

Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Dissertationsschrift gelang es erstmals 3d-Metallionen über ein 2,2'-Bipyrimidinradikalanion zu verbrücken und zu isolieren. Der für sich betrachtet instabile Radikalbrückenligand wurde hierbei in situ durch Reduktion mit Cobaltocen generiert und durch Koordination stabilisiert. Es konnte neben verschiedenen Referenzverbindungen eine Reihe von vier unter Luftausschluss stabilen homodimetallischen Verbindungen mit dem $[\{M^{II}(L-N_4Me_2)\}_2(\mu-bpym^\bullet)]^{3+}$ -Komplekation (mit $M = Zn$ (**2**), Ni (**6**), Co (**8**) und Fe (**12**)) synthetisiert, vollständig charakterisiert und miteinander verglichen werden. Durch Gegenüberstellung der strukturellen Parameter des verbrückend koordinierten 2,2'-Bipyrimidinradikalanions in den zweikernigen Verbindungen wurden für dieses charakteristische Bindungslängenbereiche festgestellt. Weiterhin wurden IR- und UV/Vis-spektroskopisch typische Banden des verbrückend koordinierten 2,2'-Bipyrimidinradikalanions gefunden. Durch cyclovoltammetrische und NMR-spektroskopische Untersuchungen wurde der Reaktionspfad zu den dinuklearen Verbindungen aufgeklärt. An **2** wurden die intrinsischen ESR-spektroskopischen Eigenschaften der 2,2'-Bipyrimidinradikalanion-Brücke untersucht. Die Elektronendichte des Radikals in **2** ist hauptsächlich auf dem Brückenliganden verortet und es liegt ein $S = 1/2$ -System vor. SQUID-magnetometrische Messungen an **6** zeigen eine starke ferromagnetische Kopplung zwischen den Nickelionen und der Radikalbrücke, welche zu einem $S = 5/2$ -Spingrundzustand führt. Der $S = 5/2$ -Zustand wurde mittels X-Band-ESR-Spektroskopie bestätigt. Durch Hochfeld-ESR-Spektroskopie wurde ebenfalls die ferromagnetische Kopplung bestätigt und die Nullfeldaufspaltung der Nickelionen in **6** eindeutig als schwach negativ bestimmt. Röntgenkristallographische Untersuchungen an **8** zeigen bei D_{2h} -Symmetrie einen über einen weiten Temperaturbereich stabilen *low-spin/high-spin* Zustand der beiden Cobaltionen. Dies alleine ist für Cobaltionen nach bisherigem Kenntnisstand einzigartig. **8** ist zudem die erste Verbindung, in welcher diese 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 $[\{Co(L-N_4Me_2)\}_2(\mu-Ph_2bpym^\bullet)](ClO_4)_3$ (**10**) wurde eine weitere radikalverbrückte Verbindung synthetisiert, in der beide Cobaltionen bei identischer Koordinationsumgebung über einen weiten Temperaturbereich in unterschiedlichem Spinzustand vorliegen. 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 führt. Der $S = 3/2$ -Grundzustand wurde ebenfalls durch X-Band-ESR-Spektroskopie bestätigt. In **8** und **10** konnte 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. Die Spincrossovereigenschaften sind zusammen mit den anderen vorgenannten Eigenschaften dieser neuen zweikernigen Cobaltverbindungsklasse ein weiteres Alleinstellungsmerkmal. Die einkernigen Referenzverbindungen $[Co(L-N_4Me_2)(bpym)](ClO_4)_2$ (**9a**) und $[Co(L-N_4Me_2)(Ph_2bpym)](ClO_4)_2 \cdot MeCN$ (**11**) zeigen jeweils ebenfalls Spincrossovereigenschaften, was mittels SQUID-Magnetometrie und im Fall von **11** zusätzlich durch XRD-Analytik und temperaturabhängige IR-Spektroskopie nachgewiesen wurde. In **12** liegen beide Eisenionen im *low-spin* Zustand vor. Dies wurde röntgenkristallographisch und mittels Mößbauer-Spektroskopie bestätigt. X-Band-ESR-spektroskopisch wird ein Signal einer $S = 1/2$ -Spezies gefunden, welches durch das brückenligandenzentrierte Radikal hervorgerufen wird.