

Synthese und Koordination neuer cyclischer Amidat-Liganden

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. Lisa Korst

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

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 20.12.2018

Kaiserslautern 2018

Vom Fachbereich Chemie der Technischen Universität Kaiserslautern am 20.12.2018 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:

Apl. Prof. Dr. Helmut Sitzmann

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

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

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Ergebnisse und Diskussion	8
2.1	Der Ligand $\text{H}_2\text{L-Me}_2\text{TAOC}$	8
2.1.1	Synthese	8
2.2	Der Ligand $\text{HL-TAAP-}^t\text{Bu}_2$	11
2.2.1	Synthese	11
2.2.2	Struktur	13
2.2.3	Eigenschaften in Lösung	15
2.3	Komplexierung der Liganden	18
2.3.1	Komplexe mit einzähnigen Coliganden	18
2.3.2	Komplexe mit dem Coliganden 2,2'-Bipyridin	53
2.3.3	Komplexe mit dem Coliganden 2-Pyridincarboxylat	91
2.3.4	Der Komplex $[\{\text{Ni}(\text{L-Me}_2\text{TAOC})\}_2(\mu\text{-bpym})] \cdot 2 \text{ MeOH}$	125
3	Zusammenfassung und Ausblick	133
4	Experimenteller Teil	140
4.1	Analysemethoden und -geräte	140
4.2	Ausgangsverbindungen	141
4.3	Versuchsbeschreibungen	142
4.3.1	Synthese des Liganden $\text{H}_2\text{L-Me}_2\text{TAOC}$	143
4.3.2	Synthese des Liganden $\text{HL-TAAP-}^t\text{Bu}_2$	149
4.3.3	Synthese von $(\text{Et}_4\text{N})[\text{Ni}(\text{L-Me}_2\text{TAOC})\text{Cl}]$ (1)	156
4.3.4	Synthese von $(\text{Et}_4\text{N})[\text{Cu}(\text{L-Me}_2\text{TAOC})\text{Cl}]$ (2)	157
4.3.5	Synthese von $(\text{Et}_4\text{N})[\text{Co}(\text{L-Me}_2\text{TAOC})\text{Cl}]$ (3a) und $(\text{Me}_4\text{N})[\text{Co}(\text{L-Me}_2\text{TAOC})\text{Cl}]$ (3b)	158
4.3.6	Synthese von $[\text{Ni}(\text{L-TAAP-}^t\text{Bu}_2)(\text{H}_2\text{O})(\text{OAc})] \cdot \text{MeCN}$ (4) . . .	160
4.3.7	Synthese von $[\text{Cu}(\text{L-TAAP-}^t\text{Bu}_2)(\text{H}_2\text{O})(\text{OAc})] \cdot \text{MeCN}$ (5) . . .	161

4.3.8	Synthese von $[\text{Co}(\text{L-TAAP-}^t\text{Bu}_2)(\text{OAc})]$ (6)	162
4.3.9	Synthese von $[\text{Ni}(\text{L-Me}_2\text{TAOC})(\text{bipy})] \cdot \text{MeOH}$ (7)	163
4.3.10	Synthese von $[\text{Cu}(\text{L-Me}_2\text{TAOC})(\text{bipy})] \cdot \text{MeOH}$ (8)	164
4.3.11	Synthese von $[\text{Co}(\text{L-Me}_2\text{TAOC})(\text{bipy})] \cdot \text{MeOH}$ (9)	165
4.3.12	Synthese von $[\text{Ni}(\text{L-TAAP-}^t\text{Bu}_2)(\text{bipy})](\text{BPh}_4) \cdot 0,5 \text{ Et}_2\text{O}$ (10) .	166
4.3.13	Synthese von $[\text{Cu}(\text{L-TAAP-}^t\text{Bu}_2)(\text{bipy})](\text{BPh}_4) \cdot \text{MeOH}$ (11) . .	167
4.3.14	Synthese von $[\text{Co}(\text{L-TAAP-}^t\text{Bu}_2)(\text{bipy})](\text{BPh}_4) \cdot 0,5 \text{ Et}_2\text{O}$ (12) .	169
4.3.15	Synthese von $[\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bipy})](\text{PF}_6)_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (13a) und $[\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bipy})](\text{ClO}_4)_2$ (13b)	171
4.3.16	Synthese von $[\text{Cu}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bipy})](\text{ClO}_4)_2$ (14)	173
4.3.17	Synthese von $[\text{Ni}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{bipy})](\text{BPh}_4)_2 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (15) . . .	174
4.3.18	Synthese von $[\text{Cu}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{bipy})](\text{BPh}_4)_2 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (16) . . .	175
4.3.19	Synthese von $(\text{Et}_4\text{N})[\text{Ni}(\text{L-Me}_2\text{TAOC})(\text{pyc})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (17)	176
4.3.20	Synthese von $(\text{Et}_4\text{N})[\text{Cu}(\text{L-Me}_2\text{TAOC})(\text{pyc})] \cdot 0,5 \text{ EtCN}$ (18) .	177
4.3.21	Synthese von $[\text{Ni}(\text{L-TAAP-}^t\text{Bu}_2)(\text{pyc})] \cdot \text{MeOH}$ (19)	178
4.3.22	Synthese von $[\text{Cu}(\text{L-TAAP-}^t\text{Bu}_2)(\text{pyc})] \cdot \text{MeOH}$ (20)	179
4.3.23	Synthese von $[\text{Co}(\text{L-TAAP-}^t\text{Bu}_2)(\text{pyc})]$ (21)	180
4.3.24	Synthese von $[\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{pyc})](\text{ClO}_4)$ (22)	182
4.3.25	Synthese von $[\text{Cu}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{pyc})](\text{ClO}_4)$ (23)	183
4.3.26	Synthese von $[\text{Ni}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{pyc})](\text{BPh}_4)$ (24)	184
4.3.27	Synthese von $[\text{Cu}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{pyc})](\text{BPh}_4)$ (25)	185
4.3.28	Synthese von $[\{\text{Ni}(\text{L-Me}_2\text{TAOC})\}_2(\mu\text{-bpym})] \cdot 2 \text{ MeOH}$ (27) . .	186
5	Literaturverzeichnis	187
	Dank	192
	Eidesstattliche Erklärung	193
	Lebenslauf	194
A	Anhang	195
A.1	$\text{H}_2\text{L-Me}_2\text{TAOC}$	195
A.2	$\text{HL-TAAP-}^t\text{Bu}_2$	198
A.3	$(\text{Et}_4\text{N})[\text{Ni}(\text{L-Me}_2\text{TAOC})\text{Cl}]$ (1)	204
A.4	$(\text{Et}_4\text{N})[\text{Cu}(\text{L-Me}_2\text{TAOC})\text{Cl}]$ (2)	205

A.5	(Et ₄ N)[Co(L-Me ₂ TAOC)Cl] (3a)	208
A.6	(Me ₄ N)[Co(L-Me ₂ TAOC)Cl] (3b)	209
A.7	[Ni(L-TAAP- ^t Bu ₂)(H ₂ O)(OAc)] · MeCN (4)	210
A.8	[Cu(L-TAAP- ^t Bu ₂)(H ₂ O)(OAc)] · MeCN (5)	212
A.9	[Co(L-TAAP- ^t Bu ₂)(OAc)] (6)	214
A.10	[Ni(L-Me ₂ TAOC)(bipy)] · MeOH (7)	215
A.11	[Cu(L-Me ₂ TAOC)(bipy)] · MeOH (8)	218
A.12	[Co(L-Me ₂ TAOC)(bipy)] · MeOH (9)	220
A.13	[Ni(L-TAAP- ^t Bu ₂)(bipy)](BPh ₄) · 0,5 Et ₂ O (10)	223
A.14	[Cu(L-TAAP- ^t Bu ₂)(bipy)](BPh ₄) · MeOH (11)	226
A.15	[Co(L-TAAP- ^t Bu ₂)(bipy)](BPh ₄) · 0,5 Et ₂ O (12)	229
A.16	[Ni(L-N ₄ Me ₂)(bipy)](PF ₆) ₂ · Et ₂ O (13a)	232
A.17	[Ni(L-N ₄ Me ₂)(bipy)](ClO ₄) ₂ (13b)	233
A.18	[Cu(L-N ₄ Me ₂)(bipy)](ClO ₄) ₂ (14)	237
A.19	[Ni(L-N ₄ ^t Bu ₂)(bipy)](BPh ₄) ₂ · 2 MeCN (15)	238
A.20	[Cu(L-N ₄ ^t Bu ₂)(bipy)](BPh ₄) ₂ · 2 MeCN (16)	241
A.21	(Et ₄ N)[Ni(L-Me ₂ TAOC)(pyc)] · H ₂ O (17)	244
A.22	(Et ₄ N)[Cu(L-Me ₂ TAOC)(pyc)] · 0,5 EtCN (18)	247
A.23	[Ni(L-TAAP- ^t Bu ₂)(pyc)] · MeOH (19)	248
A.24	[Cu(L-TAAP- ^t Bu ₂)(pyc)] · MeOH (20)	251
A.25	[Co(L-TAAP- ^t Bu ₂)(pyc)] (21)	253
A.26	[Ni(L-N ₄ Me ₂)(pyc)](ClO ₄) (22)	255
A.27	[Cu(L-N ₄ Me ₂)(pyc)](ClO ₄) (23)	258
A.28	[Ni(L-N ₄ ^t Bu ₂)(pyc)](BPh ₄) (24)	259
A.29	[Cu(L-N ₄ ^t Bu ₂)(pyc)](BPh ₄) (25)	263
A.30	[{Ni(L-Me ₂ TAOC)} ₂ (μ-bpym)] · 2 MeOH (27)	265

B Kristallstrukturen**266**

Abkürzungsverzeichnis

abs.	absolut
bipy	2,2'-Bipyridin
bpym	2,2'-Bipyrimidin
bzw.	beziehungsweise
COSY	correlation spectroscopy
CT	Charge-Transfer
d	Dublett
dd	dublettiertes Dublett
DEPT	Distortionless Enhancement by Polarization Transfer
DMF	Dimethylformamid
DMS	Dimethylsulfat
DMSO	Dimethylsulfoxid
dt	dublettiertes Triplett
<i>engl.</i>	englisch
Et	Ethyl
H ₂ L-Me ₂ TAOC	4,14- <i>N,N</i> -Dimethyl-1,4,7,14-tetraaza[7.1]orthocyclophan-2,6-dion
HL-TAAP- ^t Bu ₂	2,8- <i>N,N</i> -Di- <i>tert</i> -butyl-2,5,8,11-tetraaza[9](2,6)pyridinophan-4-on
Hpyc	2-Pyridincarbonsäure (Picolinsäure)
HMBC	Heteronuclear Multiple Bond Correlation
HMQC	Heteronuclear Multiple Quantum Correlation)
i	irreversibel
IR	Infrarot
Kat.	Katalysator
LM	Lösungsmittel
LMCT	<i>engl.</i> Ligand-to-Metal Charge-Transfer-Übergänge
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
max.	maximal
Me	Methyl
min.	minimal

MLCT	<i>engl.</i> Metal-to-Ligand Charge-Transfer-Übergänge
MW	Molekulargewicht (<i>engl.</i> molecular weight)
NMR	Magnetische Kernresonanz (<i>engl.</i> nuclear magnetic resonance)
Py	Pyridin
pyc	2-Pyridincarboxylat (2-Picolinat)
q	Quartett
qr	quasireversibel
r	reversibel
s	Singulett
SCE	gesättigte Kalomelelektrode (<i>engl.</i> saturated calomel electrode)
sh	Schulter (<i>engl.</i> shoulder)
t	Triplett
techn.	technisch
<i>tert</i>	tertiär
TBAP	Tetrabutylammoniumperchlorat
^t Bu	<i>tert</i> -Butyl
THF	Tetrahydrofuran
UV/Vis	ultraviolett / sichtbar (<i>engl.</i> ultraviolet / visible)
vs.	versus, gegen
z.B.	zum Beispiel

1 Einleitung

In biologischen Systemen spielen Übergangsmetallkomplexe eine wichtige Rolle. Beispiele für solche Koordinationsverbindungen in der Natur sind die Metalloproteine, in denen strukturell aufwendige Liganden ein Metallion umgeben. Dabei kann das Metallion durch makrocyclische Liganden, die zu den sogenannten prosthetischen Gruppen gehören, an das Proteingerüst gebunden sein. Eine wichtige dieser prosthetischen Gruppen sind die cyclischen Tetrapyrrole, die auch Porphyrine genannt werden. Metallkomplexe mit diesen Makrocyclen bilden eine Vielzahl an biologischen Komplexverbindungen. Beispielsweise kommt die Häm-Gruppe, die aus einem Porphyrin-Eisenkomplex besteht, im Hämoglobin, Myoglobin, in Cytochromen und Peroxidasen vor. Die Metallzentren erfahren dabei durch die Makrocyclen eine enorme Stabilisierung. Diese zusätzlich Stabilisierung wird auch makrocyclischer Effekt genannt^[1]. In der Koordinationschemie sind deshalb makrocyclische Liganden wichtige Komponenten zur Stabilisierung der verschiedenen Oxidationszustände von Metallionen. Modellkomplexe mit solchen Liganden werden oft zur Aufklärung von enzymatischen Reaktionen herangezogen.

In Organismen dienen metallhaltige Proteine unter anderem zum Elektronentransfer in biologischen Redoxprozessen und katalysieren im Metabolismus die Aktivierung und Übertragung von Sauerstoff auf Substrate^[2]. In den Mechanismen dieser Hämproteine fungieren oft höherwertige Eisen-Spezies als reaktive Oxidationsmittel^[3–7]. In Peroxidasen oder Cytochrom P-450 werden beispielsweise Eisen(IV)-Zentren als reaktive Zwischenstufen beobachtet^[3, 8]. In der Natur können auch andere Übergangsmetallionen in ungewöhnlich hohen Oxidationsstufen vorkommen. So etwa hat sich Nickel als Spurenelement in Lebewesen erwiesen und kommt in vielen Enzymen mit weitgehend unterschiedlichen Funktionen vor^[9]. Dabei ist in solchen Systemen auch dreiwertiges Nickel nachgewiesen worden, so dass auch Nickel(III)-haltige Komplexe eine biologische Bedeutung haben^[10, 11]. In der Koordinationschemie sind deshalb Modellkomplexe mit Übergangsmetallionen in hohen Oxidationsstufen sehr wichtig, da sie generell als reaktive Zwischenstufen in vielen biologischen Prozessen relevant sind^[12, 13].

Die erfolgreiche synthetische Stabilisierung von hohen Oxidationsstufen gelang nicht nur

mit den in der Natur vorkommenden Porphyrinliganden^[3, 14–17], sondern auch mit anderen Ligandsystemen, wie Dithiolat-^[18–20], Oxim-^[21, 22], Thiosemicarbazid-^[23] oder acyclischen Amidat-Liganden^[24–27]. Mit makrocyclischen Aminen gelang Wieghardt und Mitarbeitern nicht nur die Synthese von Eisen(V)-Komplexen^[28, 29], sondern sogar von Eisen(VI)-Komplexen^[30].

Um Komplexe zu erhalten, die als Oxidationsmittel funktionieren und fähig sind, Metallionen in höheren Oxidationsstufen zu stabilisieren, werden im allgemeinen Liganden mit hoher Elektronendichte benötigt. Folglich sollten sie funktionelle Gruppen mit negativer Ladung enthalten, die auch gute π -Donoreigenschaften aufweisen. Des Weiteren sollten sie eine gute Polarisierbarkeit besitzen, dürfen jedoch gleichzeitig nicht selbst oxidiert werden^[2, 31]. Es ist auch notwendig, dass der Ligand ein delokalisierbares Elektronensystem besitzt. So kann das Metallion in einer niedrigeren Oxidationsstufe in den Liganden eingeführt werden und anschließend in eine höhere Oxidationsstufe überführt werden. Ein elektronisch weniger flexibles System könnte zwar höhere Oxidationsstufen stabilisieren, die Metallionen müssten jedoch direkt in der gewünschten Oxidationsstufe eingeführt werden, was sich als problematisch erweisen könnte. Das System muss also so variabel sein, dass beide Oxidationsstufen stabilisiert werden können. Realisierbar ist das zum Beispiel durch eine deprotonierte Amidbindung^[32]. In Abbildung 1.1 sind die beiden, nach einer Deprotonierung des Stickstoffatoms möglichen mesomeren Grenzstrukturen einer Amidat-Bindung dargestellt.

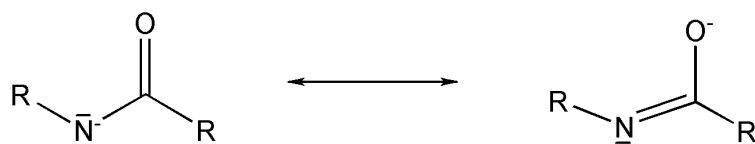


Abbildung 1.1: Mesomere Grenzstrukturen einer Amidat-Bindung

Nach der Deprotonierung können die Elektronen der Carbonyldoppelbindung delokalisiert werden. Somit kann sich der größere Ladungsanteil einmal am Stickstoffatom befinden, wodurch die Stabilisierung von dort gebundenen Metallionen mit höherer positiver Ladung möglich wird. In der rechten Form befindet sich die negative Ladung am Carbonyl-Sauerstoffatom und Metallionen mit niedrigerer Ladung können koordiniert werden. Diese deprotonierte Amid-Donor-Gruppe ist somit in der Lage, je nach Bedürfnis des Metallions, unterschiedlich viel Elektronendichte zur Verfügung zu stellen.

Die Verwendung von Amidat-Liganden zur Stabilisierung hoher Oxidationsstufen wurde erstmals von Margerum und Mitarbeitern an Nickel(III)- und Kupfer(III)-Komplexen

gezeigt, obwohl diese Liganden nicht in hohem Maße oxidationsbeständig waren^[32, 33]. Collins und Mitarbeitern gelang Anfang der 1990er Jahre mit Tetraamidmakrocyclen die Darstellung verschiedener Komplexe mit mittleren bis späten Übergangsmetall-Zentren der ersten Periode. Darunter mit Cobalt(III)-^[34], Chrom(V)-^[35], Eisen(IV)-^[12, 36], Mangan(V)-^[37–39], Nickel(III)-^[40] und intermediär auch Cobalt(IV)-Ionen^[41]. Die von Collins entworfenen Liganden sind vierzehn- und dreizehngliedrige Tetraamidmakrocyclen, die *trans*-oktaedrische oder quadratisch-planare Koordinationsumgebungen bilden. Sie sind in Abbildung 1.2 gezeigt.

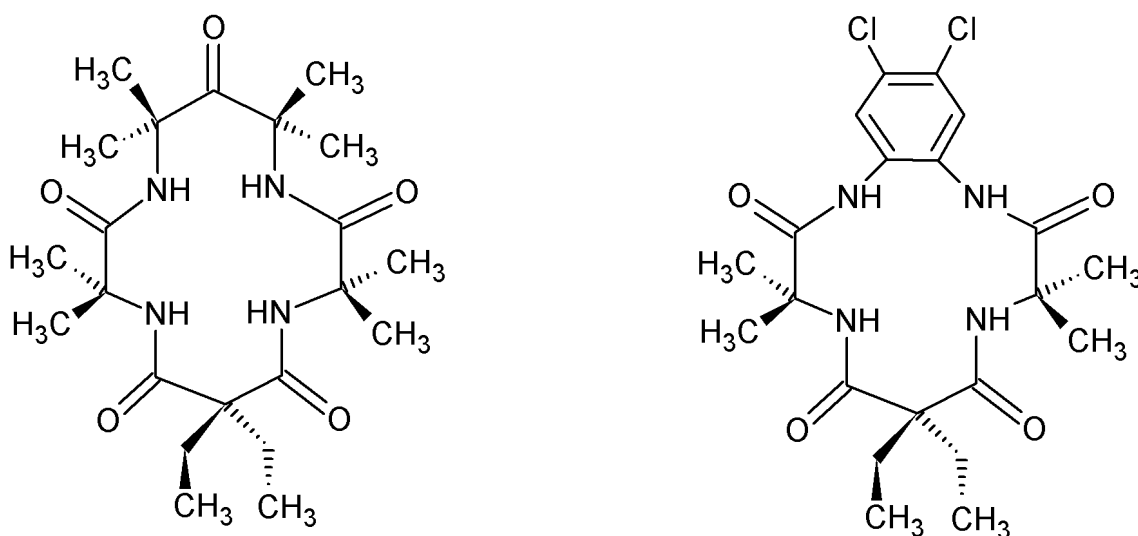


Abbildung 1.2: Makrocyclen nach [34] und [41]

Beim Design dieser Liganden wurde der Fokus nicht nur auf die starken Donoreigenschaften, sondern auch auf eine sehr hohe Oxidationsbeständigkeit dieser Liganden gelegt, damit sich hochoxidierte bzw. stark oxidierende Metallionen stabilisieren lassen. Dafür wurden verschiedene Strategien etabliert. Unter anderem sollten die Liganden kein zum Metallzentrum β -ständiges H-Atom besitzen, da das hochoxidierte Metallion sonst in der Lage wäre, die Liganden zu oxidieren. Durch Deprotonierung des β -ständigen H-Atoms könnte es dann zur Ausbildung einer Doppelbindung am Amidstickstoffatom, unter gleichzeitiger Reduktion des Metallzentrums kommen. Auch beispielsweise zum Metallzentrum γ -ständige Heteroatome sollten vermieden werden. Deren einsame Elektronenpaare könnten eine Reduktion des Metallzentrums und eine oxidative Ringöffnung verursachen^[42, 43]. Durch die Größe dieser makrocyclischen Ringe ist das Koordinationspolyeder des Ligandensystems äquatorial, so dass ausschließlich *trans*-oktaedrische, quadratisch-pyramidale oder quadratisch-planare Koordinationsumgebungen möglich sind. In Untersuchungen mit biomimetischen Modellkomplexen ist es

aber manchmal auch wünschenswert, dass für bestimmte Reaktionen zwei leicht zugängliche *cis*-ständige Koordinationsstellen vorhanden sind. Dadurch können gleichzeitig zwei Substrate, zum Beispiel ein aktiviertes Sauerstoffatom und ein anderes Substrat am Metallion zusammengeführt werden^[44]. Deshalb ist es erstrebenswert, dass durch makrocyclische Liganden auch eine *cis*-oktaedrische Koordinationsumgebung verwirklicht wird. In der Arbeitsgruppe Krüger wurde dafür eine Gruppe von vierzähligen makrocyclischen Liganden etabliert: die Gruppe der 2,11-Diaza[3.3](2,6)pyridinophane ($L-N_4R_2$) (Abbildung 1.3). Dieses Ligandsystem verfügt über vier potentielle Stickstoff-Donoratome und besitzt, unterstützt durch die Pyridingruppen, eine gewisse Starrheit. Die sp^3 -hybridisierten Amine erlauben jedoch eine Faltung entlang der $N_{Amin}-N_{Amin}$ -Achse. So können die verbleibenden *cis*-ständigen Koordinationsstellen durch eine Vielzahl unterschiedlicher, ein- oder zweizähliger Coliganden besetzt werden. Des Weiteren können die Substituenten an den Amin-Stickstoffatomen, die sich oberhalb und unterhalb der *cis*-ständigen Koordinationsstellen befinden, variiert werden. Damit können die Reaktionen an diesen Koordinationsstellen über sterische Wechselwirkungen beeinflusst werden^[45].

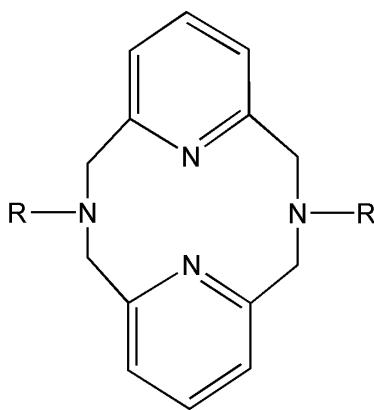


Abbildung 1.3: Der Makrocyclus ($L-N_4R_2$)

Da es sich um neutrale Liganden handelt, die nur bedingt hohe Oxidationsstufen stabilisieren können, ist es von Interesse, Liganden zu entwerfen, die mit Amid-Gruppen als Donoratome solche Voraussetzungen besser erfüllen können. Gleichzeitig sollen sie auch die *cis*-oktaedrische und nicht die übliche *trans*-oktaedrische Koordinationsumgebung verwirklichen. Dabei können viele Eigenschaften der Diazapyridinophan-Liganden übernommen werden. Dazu zählen der zwölfgliedrige makrocyclische Ring, viele sp^2 -hybridisierte Atome, die eine sterische Rigidität bedingen, und zwei *trans*-ständige,

sp^3 -hybridisierte Amin-Donoratome, die eine Faltung entlang der $N_{Amin}-N_{Amin}$ -Achse ermöglichen. Die restlichen Stickstoffdonoratome würden durch Amidat-Gruppen oder durch das Stickstoffatom eines Pyridinrings zur Verfügung gestellt werden. Die Liganden 4,14-*N,N*-Dimethyl-1,4,7,14-tetraaza[7.1]orthocyclophan-2,6-dion (H_2L-Me_2TAOC) und 2,8-*N,N*-Di-*tert*-butyl-2,5,8,11-tetraaza[9](2,6)pyridinophan-4-on ($HL-TAAP-^tBu_2$) erfüllen diese Bedingungen (Abbildung 1.4).

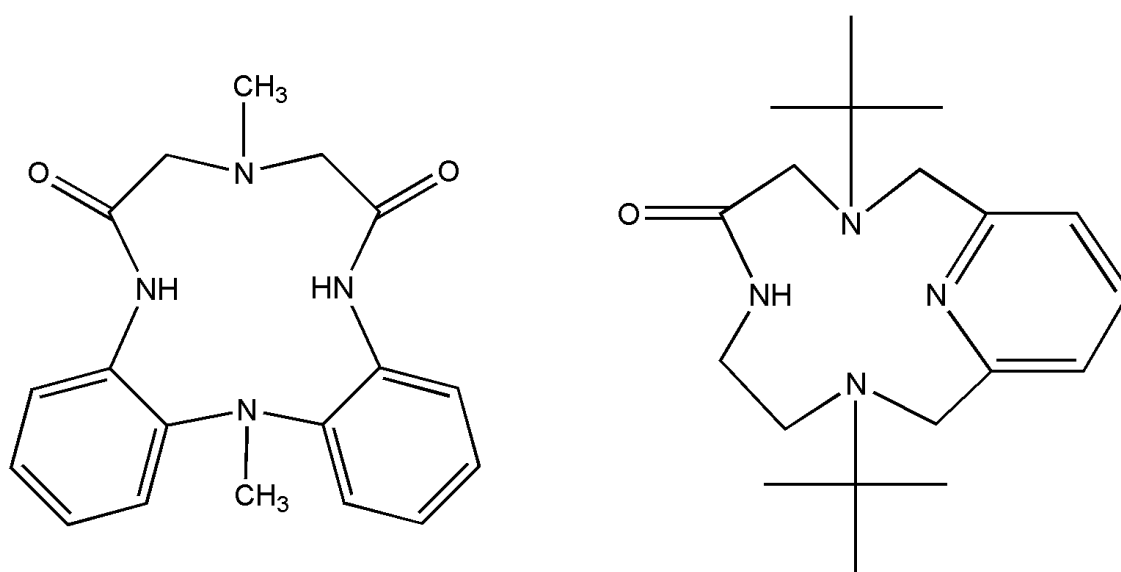


Abbildung 1.4: Die Makrocyclen H_2L-Me_2TAOC und $HL-TAAP-^tBu_2$

Die Liganden stellen zwölfgliedrige, vierzählige und amidhaltige Makrocyclen dar, die relativ viele sp^2 -hybridisierte Atome im Ring besitzen. Bei H_2L-Me_2TAOC sind das die Amid-Gruppen und die Phenylen-Kohlenstoffatome, bei $HL-TAAP-^tBu_2$ die Amid-Funktion und der Pyridinring. Letzterer Makrocyclus besitzt durch Präsenz von nur einer Amid-Gruppe etwas mehr Flexibilität. Dennoch sind beide Liganden sterisch so rigide, dass die *cis*-oktaedrische Koordinationsweise begünstigt wird. Dadurch sind bei vierzähliger Koordination, zwei Koordinationsstellen zur Bindung von weiteren Liganden in der äquatorialen Ebene vorhanden. Durch die deprotonierten Amid-Stickstoffatome könnten auch höhere Oxidationsstufen an Metallionen stabilisiert werden. Des Weiteren, auch wenn es im Rahmen dieser Arbeit nicht versucht wurde, ist es prinzipiell auch bei diesen Liganden möglich, die Substituenten an den Amin-Stickstoffatomen zu variieren.

Im Rahmen meiner Diplomarbeit war es bereits gelungen, den Liganden H_2L-Me_2TAOC erfolgreich zu synthetisieren und zu charakterisieren^[46]. In Abbildung 1.5 ist die per-

spektivische Darstellung der Molekülstruktur im Kristall in der Front- und in der Seitenansicht gezeigt.

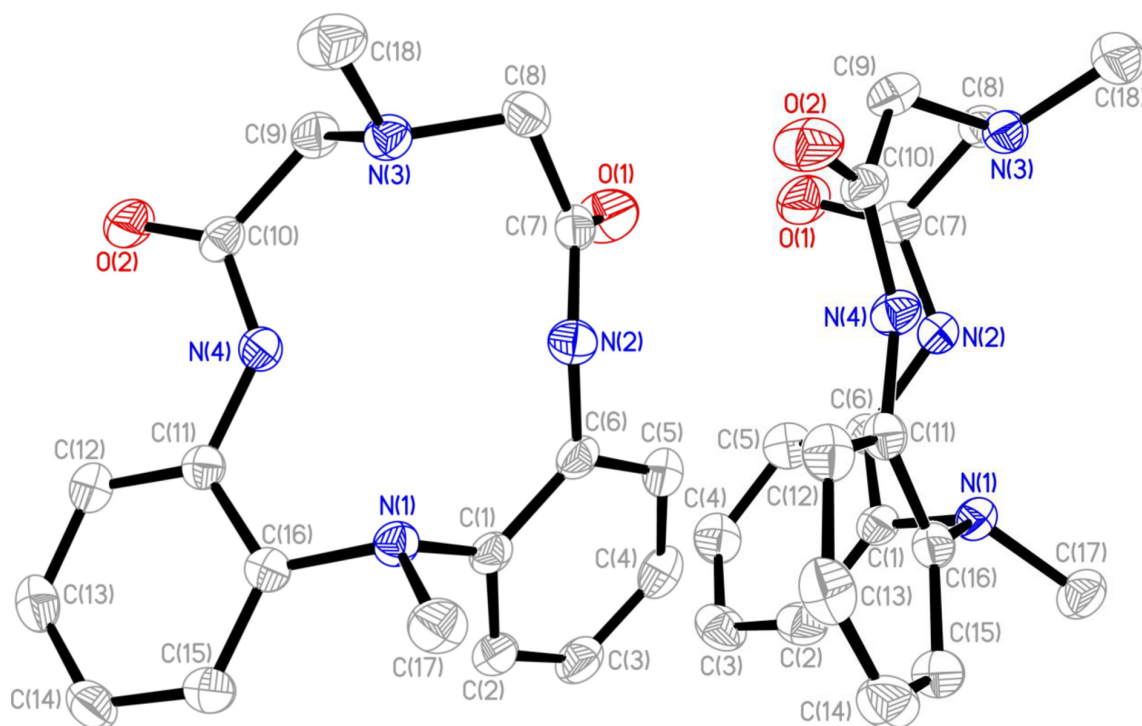


Abbildung 1.5: Perspektivische Darstellung von $\text{H}_2\text{L-Me}_2\text{TAOC}$ im Kristall^[46]

Die Kristallstruktur zeigt den vierzähligen Liganden $\text{H}_2\text{L-Me}_2\text{TAOC}$, der zwei Amid-Gruppen enthält und entlang der $\text{N}_{\text{Amin}}\text{-N}_{\text{Amin}}$ -Achse gefaltet ist. Der Makrocyclus nimmt aufgrund der Wasserstoffbrückenbindung zwischen den Amid- und den Amin-Stickstoffatomen eine Wanne-Wanne-Konformation ein. Es ist gut zu erkennen, dass der Ligand bereits im unkoordinierten Zustand die, für eine *cis*-oktaedrische Koordination an Metallionen benötigte Konformation besitzt.

Die vorliegende Arbeit wird sich mit der Synthese und Untersuchung des Koordinationsverhaltens der vorgestellten Liganden befassen. Ein Ziel bestand darin, diese mit Übergangsmetallionen zu komplexieren und diese Komplexe zu charakterisieren.

Die entstandenen Komplexe sollten außerdem mit unterschiedlich geladenen Coliganden umgesetzt werden. Um Vergleichskomplexe zu erhalten, sollten auch mit den in der Arbeitsgruppe Krüger bekannten Diazapyridinophan-Liganden die entsprechenden Metallkomplexe mit den jeweiligen Coliganden synthetisiert werden. So soll eine Reihe verschiedener Komplexe erhalten, charakterisiert und miteinander verglichen werden.

Eine weitere Aufgabe bestand darin, mit den Liganden zweikernige, über Coliganden verbrückte Komplexe zu synthetisieren und zu untersuchen, um so Verbindungen mit interessanten elektro- und magnetochemischen Eigenschaften zu erhalten.

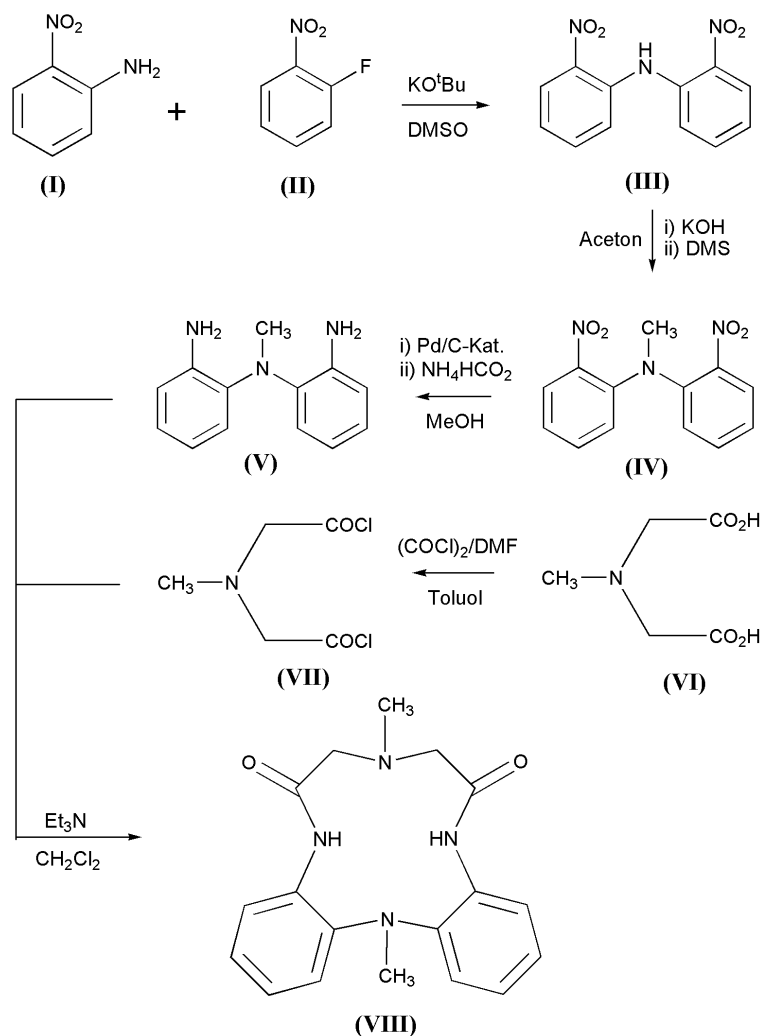
2 Ergebnisse und Diskussion

2.1 Der Ligand $\text{H}_2\text{L-Me}_2\text{TAOC}$

2.1.1 Synthese

Die für den Liganden $\text{H}_2\text{L-Me}_2\text{TAOC}$ (**VIII**) etablierte Syntheseroute wurde bereits in meiner Diplomarbeit diskutiert^[46]. Da sie aber im Rahmen der Promotion optimiert wurde, soll sie hier noch einmal verkürzt dargestellt werden. Sie ist in Abbildung 2.1 gezeigt. Die Literaturquellen der bekannten Syntheseschritte befinden sich in der Diskussion.

Nach einer nukleophilen, aromatischen Substitutionsreaktion zwischen 2-Nitroanilin (**I**) und 2-Fluornitrobenzol (**II**) mit Fluorid als Abgangsgruppe, folgte die Methylierung des entstandenen Diphenylamins (**III**) zum tertiären Amin (**IV**) und anschließend die Reduktion der Nitrogruppen (**V**). Durch die Reaktion des Diamins (**V**) mit N-Methylaminodiessigsäurechlorid (**VII**) erfolgte die Ringschlussreaktion zum makrocyclischen Liganden (**VIII**). Die Gesamtausbeute über alle Stufen bezogen auf das 2-Nitroanilin (**I**) betrug 21 %.

Abbildung 2.1: Syntheseweg des Liganden $\text{H}_2\text{L-Me}_2\text{TAOC}$ (**VIII**)

Die erste Stufe der Ligandsynthese ist die Herstellung der Verbindung Bis(2-nitrophenylamin) (**III**). Sie erfolgte, wie in der Literatur beschrieben^[47], durch die basische Umsetzung von 2-Nitroanilin (**I**) mit 2-Fluornitrobenzol (**II**).

Die Methylierung von Bis(2-nitrophenylamin) (**III**) erfolgte in Anlehnung an die Reaktionsvorschrift von Hey und Mulley^[48]. Dazu wurde die Ausgangsverbindung basisch mit Dimethylsulfat (DMS) als Methylierungsreagenz umgesetzt.

Die Reduktion der Nitrogruppen erfolgte ebenfalls in Anlehnung an eine in der Literatur beschriebene Reaktionsmethode^[49] durch Umsetzung von Bis-(2-nitrophenyl)methylamin (**IV**) mit Ammoniumformiat unter Verwendung von Palladium/Kohlenstoff als Katalysator. Als Rohprodukt wurde eine violette, harzförmige Substanz erhalten, welche schwer aufzureinigen war. Die Verunreinigung wurde anfangs bis zur Ringschlussreaktion mitgeschleppt, was auch die Aufreinigung des Makrocyclus erschwert hatte. Dies konnte aber mittels Sublimation des Produktes über eine Kugelrohrdestille optimiert

werden, welche zum analysenreinen, weiß-kristallinen Bis(2-aminophenyl)methylamin (**V**) führte.

N-Methylaminodiessigsäure (**VI**) wurde mit Oxalylchlorid bei Raumtemperatur zum entsprechenden Säurechlorid (**VII**) umgesetzt. Da das Produkt sehr empfindlich ist, sollte es frisch hergestellt werden und anschließend gleich für die Synthese des Makrocyclus verwendet werden.

Die letzte Stufe in der Ligandsynthese ist die Ringschlussreaktion des Säurechlorids (**VII**) mit dem Diamin (**V**). Die Umsetzung wurde bei Raumtemperatur und unter Luftausschluss mithilfe der Base Triethylamin in trockenem Dichlormethan durchgeführt. Das Säurechlorid muss in 1,7-facher Menge zum Diamin eingesetzt werden, da sich durch die Empfindlichkeit dieses Eduktes vermutlich ein Teil davon bereits zersetzt hat. Mit diesem Überschuss konnte das sauberste, primäre Produktgemisch erhalten werden. Zur Vermeidung der Bildung von größeren, langkettigen Molekülen muss in ausreichender Verdünnung gearbeitet werden. Der reine Ligand wurde nach Aufarbeitung durch Kristallisation aus Acetonitril gewonnen. Die ^1H -NMR-Spektren der einzelnen Zwischenstufen und des Liganden befinden sich im Anhang.

2.2 Der Ligand HL-TAAP-^tBu₂

2.2.1 Synthese

Für den bisher unbekannten Liganden HL-TAAP-^tBu₂ (**XVII**) wurde folgende Syntheseroute gewählt (Abbildung 2.2).

Nach der Reaktion von Chloracetylchlorid (**IX**) mit *tert*-Butylamin zum Acetamid (**X**), folgte dessen Umsetzung zum Azid (**XI**) und anschließend die Reduktion zum *N-tert*-Butylethyldiamin (**XII**). Dieses wurde mit Ethyl-2-(*tert*-butylamino)acetat (**XIV**) erneut zu einem Acetamid (**XV**) umgesetzt. Durch dessen Reaktion mit 2,6-Bischlor-methylpyridin (**XVI**) erfolgte die Ringschlussreaktion zum Makrozyklus (**XVII**). Die Gesamtausbeute über alle Stufen bezogen auf das Chloracetylchlorid (**IX**) betrug 31 %.

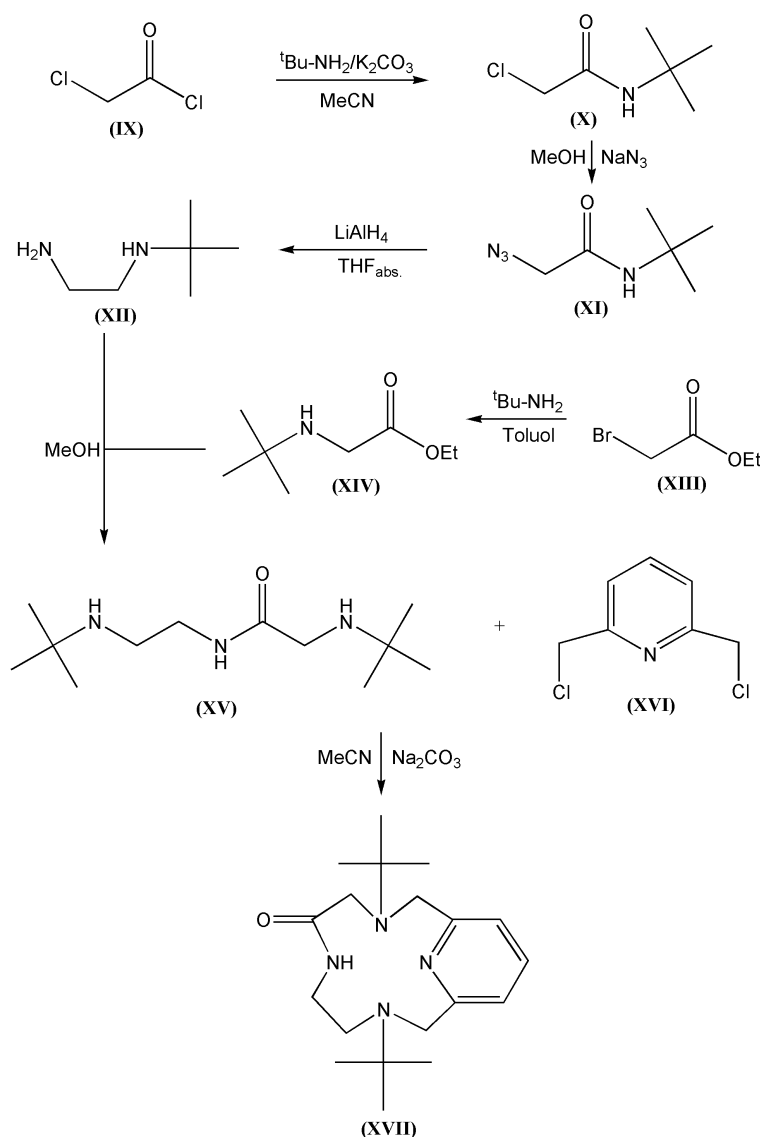


Abbildung 2.2: Syntheseweg des Liganden HL-TAAP-^tBu₂ (**XVII**)

Die erste Stufe der Ligandsynthese ist die Herstellung der Verbindung N-*tert*-Butyl-2-chloracetamid (**X**). Sie erfolgte in Anlehnung an eine in der Literatur beschriebene Methode^[50] durch die basische Umsetzung von Chloracetylchlorid (**IX**) mit *tert*-Butylamin. Anschließend wurde mit Natriumazid die Umsetzung zu 2-Azido-N-*tert*-butylacetamid (**XI**)^[51] und daraufhin mit Lithiumaluminiumhydrid die Reduktion zum N-*tert*-Butylethyldiamin (**XII**) nach einer Reaktionsvorschrift von Pacsal^[51] durchgeführt.

Die Umsetzung von Ethylbromacetat (**XIII**) erfolgte mit *tert*-Butylamin zum Ethyl-2-(*tert*-butylamino)acetat (**XIV**), ebenfalls nach der in der Literatur beschriebenen Weise^[52]. Dieses wurde danach mit dem zuvor hergestellten N-*tert*-Butylethyldiamin (**XII**) durch Aminolyse zum N-(2-(*tert*-butylamino)ethyl)-2-(*tert*-Butylamino)-acetamid (**XV**) umgesetzt. Dieses Produkt wurde nicht analysenrein erhalten. Es hatte jedoch die zur weiteren Umsetzung genügende Reinheit. Die letzte Stufe in der Ligandsynthese ist die Ringschlussreaktion des 2,6-Bischlormethylpyridins (**XVI**) mit dem Amid (**XV**). Die Umsetzung wurde unter Rückfluß mit Natriumcarbonat als Base und katalytischen Mengen Lithiumiodid in Acetonitril als Lösungsmittel durchgeführt. Dabei musste die vierfache Menge an gut pulverisierter Base hinzugesetzt werden, damit das Edukt in deprotonierter Form vorliegt und somit für die Reaktion zur Verfügung steht. Zur Vermeidung der Bildung von dem Dimer oder größeren, langkettigen Molekülen musste in starker Verdünnung gearbeitet werden. Der reine Ligand wurde nach Aufarbeitung durch Kristallisation aus Acetonitril gewonnen. Die ¹H-NMR-Spektren der einzelnen Zwischenstufen befinden sich im Anhang.

2.2.2 Struktur

Die Röntgenstrukturanalyse des Liganden HL-TAAP- t Bu₂ konnte an geeigneten Einkristallen vorgenommen werden. In Abbildung 2.3 ist die perspektivische Darstellung der Molekülstruktur im Kristall in der Front- und in der Seitenansicht gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 2.1 zusammengestellt.

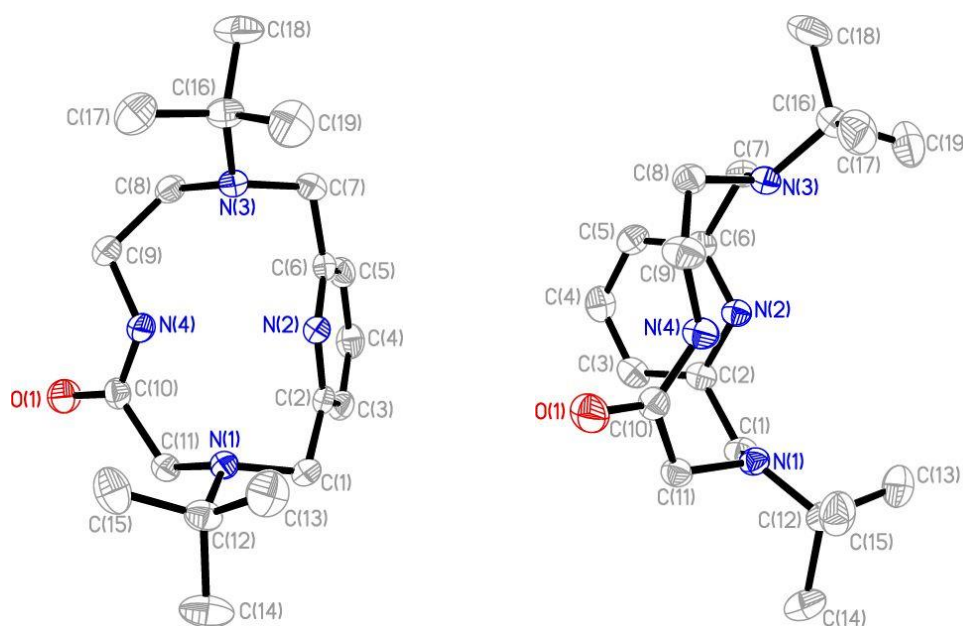


Abbildung 2.3: Perspektivische Darstellung von HL-TAAP- t Bu₂ im Kristall

Die Kristallstruktur zeigt den vierzähligen Liganden HL-TAAP- t Bu₂, der nur eine Amid-Gruppe enthält. Wie der Ligand H₂L-Me₂TAOC ist auch dieser zwölfgliedrige Makrocyclus entlang der N_{Amin}-N_{Amin}-Achse gefaltet. Die Bindungswinkel von C(7)-N(3)-C(8) bzw. C(11)-N(1)-C(1) betragen 110,1° bzw. 111,6°. Damit ist der Cyclus etwas stärker gefaltet als H₂L-Me₂TAOC (112,4° bzw. 113,2°^[46]). Die beiden *tert*-Butylsubstituenten sind zur gleichen Seite oberhalb der Ringebene ausgerichtet. Es liegt eine Wasserstoffbrückenbindung zwischen Amid- und Amin- bzw. Pyridin-Stickstoffatom vor, wodurch eine Wanne-Wanne-Konformation resultiert. Der Bindungswinkel von N(1)-C(1)-C(2) ist mit 109,4° etwa 4° kleiner als der Bindungswinkel N(1)-C(11)-C(10) (115,3°). Der Pyridinring ist somit eher senkrecht zu der abgewinkelten Raute, welche von den Stickstoffdonoratomen gebildet wird, ausgerichtet. Die Amid-Gruppe hinge-

gen ist eher in Richtung dieser Raute orientiert. Dieses Phänomen lässt sich ebenfalls durch die Wasserstoffbrückenbindung begründen, da die N-H-Bindungen so orientiert sind, dass eine optimale Wechselwirkung zu den Amin- und Pyridinstickstoffatomen gewährleistet ist. Auch dieser Ligand besitzt bereits im metallfreien Zustand die, für eine *cis*-oktaedrische Koordination an Metallionen benötigte Konformation. Die C-O-Bindungslänge der Carbonylgruppen liegt mit C(10)-O(1) = 1,23 Å im erwarteten Bereich für eine C-O-Doppelbindung^[53]. Die C-N-Bindungslänge der Amid-Gruppe ist durchschnittlich um 0,1 Å kürzer als die C-N-Bindungen der Amin-Gruppen und demonstriert den partiellen Doppelbindungs-Charakter der Amidbindung.

Tabelle 2.1: Ausgewählte Strukturdaten des Liganden HL-TAAP-^tBu₂

Ausgewählte Bindungslängen in [Å]

N(1)-C(11)	1,4622(17)	N(1)-C(1)	1,4676(17)
N(2)-C(6)	1,3399(17)	N(4)-C(9)	1,4505(17)
N(2)-C(2)	1,3386(16)	N(4)-C(10)	1,3304(17)
N(3)-C(8)	1,4754(17)	N(3)-C(7)	1,4723(17)
C(10)-O(1)	1,2337(16)		

Ausgewählte Bindungswinkel in [°]

C(11)-N(1)-C(1)	111,64(11)	C(7)-N(3)-C(8)	110,06(11)
C(11)-N(1)-C(12)	115,70(11)	C(8)-N(3)-C(16)	115,28(10)
C(1)-N(1)-C(12)	116,83(11)	C(7)-N(3)-C(16)	113,80(11)
C(2)-N(2)-C(6)	118,52(12)	C(10)-N(4)-C(9)	124,15(12)
O(1)-C(10)-N(4)	124,34(12)	O(1)-C(10)-C(11)	119,18(12)
N(2)-C(6)-C(7)	115,83(12)	N(4)-C(9)-C(8)	111,74(12)
N(1)-C(1)-C(2)	109,39(10)	N(1)-C(11)-C(10)	115,26(11)

2.2.3 Eigenschaften in Lösung

In Abbildung 2.4 ist das ^1H -NMR-Spektrum des Liganden HL-TAAP- $^t\text{Bu}_2$ gezeigt. Eine schematische Darstellung des Liganden mit Nummerierung der Atome findet sich in Abbildung 2.6. Durch weitere zweidimensionale NMR-Experimente (HMQC, ^1H ^1H -COSY, HMBC und ^{13}C -dept) konnten die Signale vollständig den entsprechenden Protonen zugeordnet werden (siehe Abbildungen A.13, A.14, A.15 und A.16 im Anhang dieser Arbeit). Die genaue Zuordnung befindet sich experimentellen Teil. Die Singulets der Methylgruppen sind bei 1,18 ppm (9H) und 1,21 ppm (9H) zu beobachten. Die Signale der Methylenprotonen erscheinen als vier breite Singulets zwischen 2,70 ppm und 3,95 ppm (10H). Die zwei der Carbonylgruppe benachbarten Methylengruppen (C(9)-H₂, C(11)-H₂) erscheinen bei der gleichen Frequenz. Im Aromatenbereich zeigen sich zwei Dubletts bei 6,92 und 6,95 ppm (C(5)-H und C(3)-H) und ein Triplett bei 7,49 ppm (C(4)-H). Das Proton der Amid-Gruppe tritt bei 10,48 ppm in Resonanz.

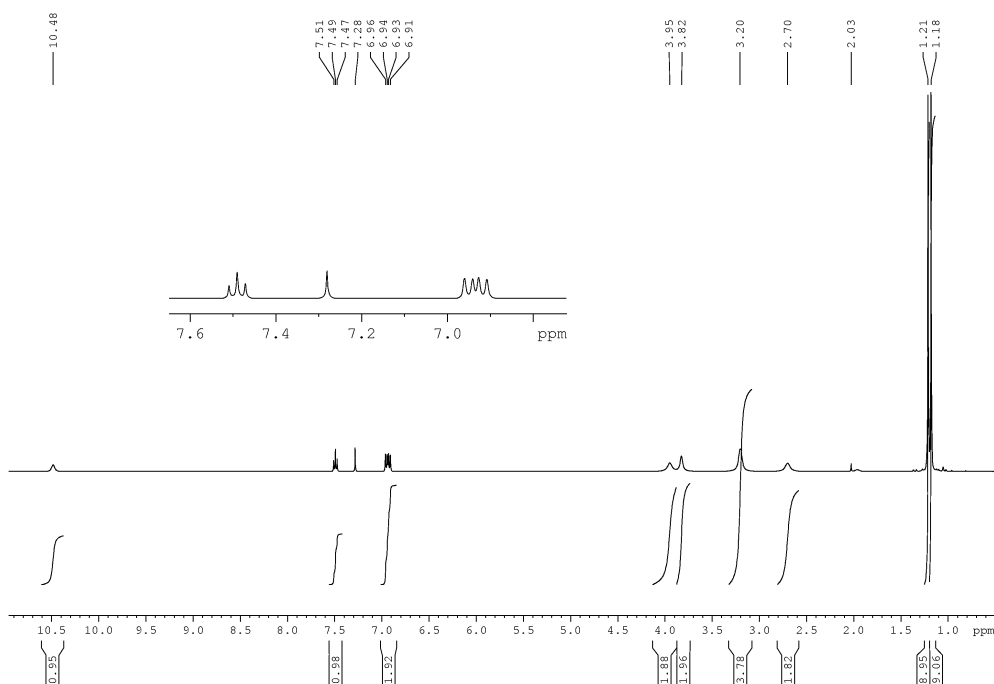


Abbildung 2.4: ^1H -NMR-Spektrum von HL-TAAP- $^t\text{Bu}_2$ in CDCl_3 (400 MHz) bei 293 K

Die diastereotopen H-Atome der Methylengruppen treten hier als breite Singulets in Erscheinung. Daran ist zu sehen, dass die Inversionen an den Amin-Stickstoffatomen und die freie Rotation um C-C-Bindungen bei diesem Liganden nur wenig gehindert

sind. Zur Bestimmung der Koaleszenztemperatur wurden Tieftemperaturspektren in deuteriertem Methanol aufgenommen. Abbildung 2.5 zeigt die Signale der Methylenprotonen bei verschiedenen Temperaturen. Bei Raumtemperatur scheint der Austausch im Vergleich zur Geschwindigkeit des NMR-Experimentes noch relativ langsam zu sein, da keines der Signale als scharfes Singulett beobachtet wird und die Peaks eher breit in Erscheinung treten. Bei abnehmender Temperatur werden die Signale zunehmend breiter, bevor die zehn einzelnen Protonen dann als separate Signale zu sehen sind. Die Koaleszenztemperatur wird dabei auf etwa 253 K geschätzt.

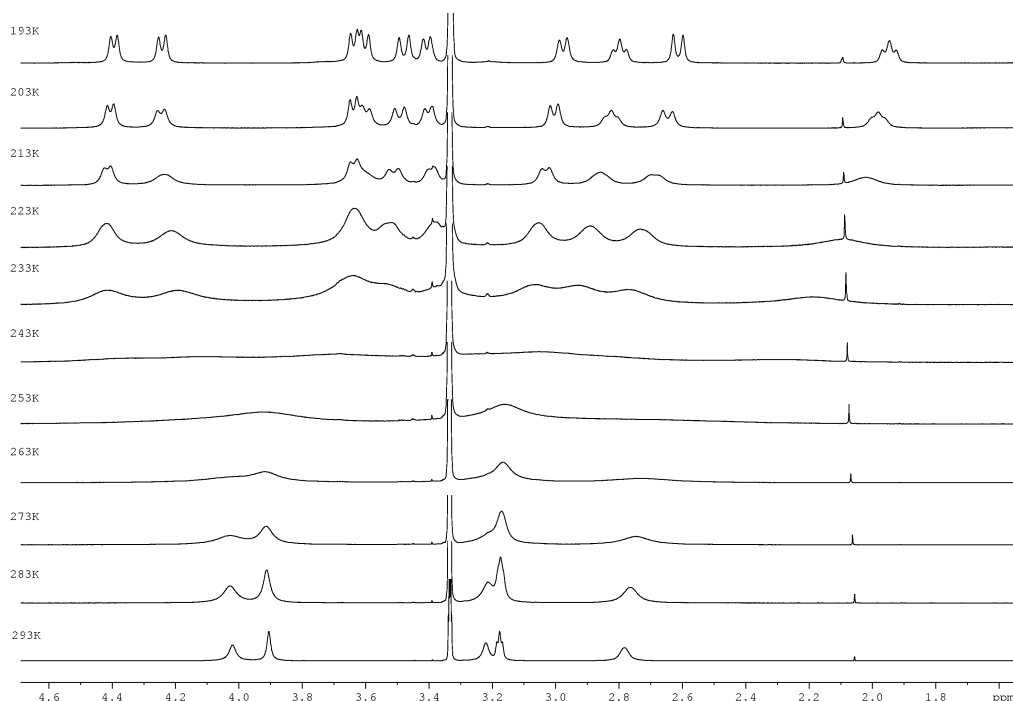


Abbildung 2.5: ^1H -NMR-Spektren der Methylenprotonen von HL-TAAP- $t\text{Bu}_2$ in MeOD (600 MHz) bei verschiedenen Temperaturen

Abbildung 2.7 zeigt das ^{13}C -NMR-Spektrum der Verbindung. Es sind fünfzehn verschiedene Signale zu beobachten. Die Signale der beiden *tert*-Butylgruppen erscheinen als Doppelpeak bei 27,06 (C(17-19)) und 27,40 (C(13-15)) ppm. Die tertiären C-Atome dieser Gruppen treten bei 55,16 (C(16)) und 55,54 ppm (C(12)) in Resonanz. Die Methylengruppen treten zwischen 40 und 60 ppm in Resonanz. Die Peaks der Kohlenstoffatome des aromatischen Rings liegen zwischen 120,1 ppm und 160,5 ppm und bei 173,6 ppm ist das Signal des Carbonyl-Kohlenstoffatoms zu sehen.

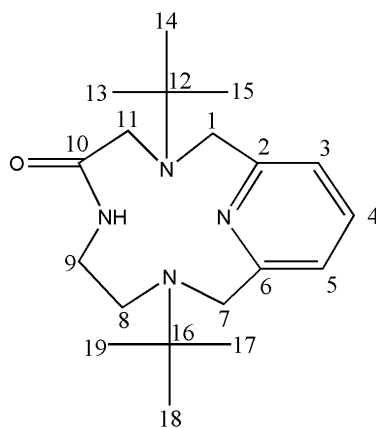


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung von HL-TAAP-*t*Bu₂

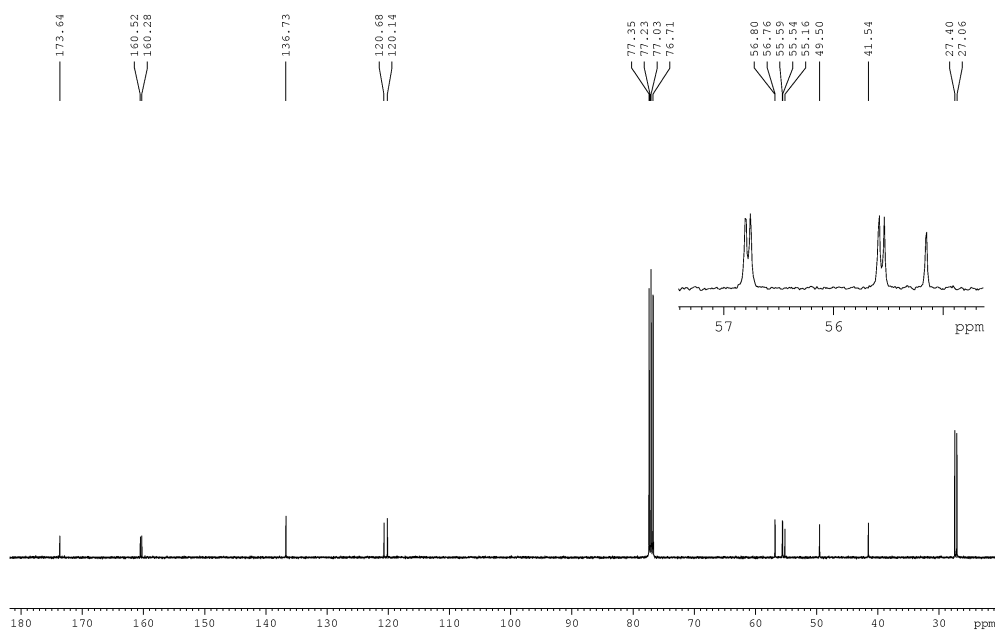


Abbildung 2.7: ¹³C-NMR-Spektrum von HL-TAAP-*t*Bu₂ in CDCl₃ (400 MHz)

2.3 Komplexierung der Liganden

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die neuen Liganden $\text{H}_2\text{L-Me}_2\text{TAOC}$ und $\text{HL-TAAP-}^t\text{Bu}_2$ mit Nickel(II)-, Kupfer(II)- und Cobalt(II)-Ionen komplexiert und charakterisiert. Zuerst erfolgte die Komplexierung ohne Zugabe eines zusätzlichen zweizähnig koordinierenden Coliganden. Dann wurden die entstandenen Komplexe mit den Coliganden 2,2'-Bipyridin und 2-Pyridincarboxylat umgesetzt, um unterschiedlich geladene Komplexionen herzustellen. Um Vergleichskomplexe zu erhalten, wurden auch mit den in der Arbeitsgruppe Krüger verwendeten Diazapyridinophan-Liganden die entsprechenden Kupfer- und Nickelkomplexe mit den jeweiligen Coliganden synthetisiert. Die entsprechenden Cobaltkomplexe dieser Liganden wurden bereits in der Dissertation von S. Reh hergestellt und diskutiert^[54]. Des Weiteren konnte mit Nickel(II)-Komplexen des Liganden $\text{H}_2\text{L-Me}_2\text{TAOC}$ und 2,2'-Bipyrimidin als verbrückenden Coliganden die zweikernige Verbindung $[\{\text{Ni}(\text{L-Me}_2\text{TAOC})\}_2(\mu\text{-bpym})] \cdot 2 \text{ MeOH}$ (**27**) hergestellt werden. Dieser Komplex soll abschließend diskutiert werden.

Es sei hier erwähnt, dass insbesondere mit dem Liganden $\text{H}_2\text{L-Me}_2\text{TAOC}$ zahlreiche weitere Komplexierungsversuche, vorwiegend mit Eisen(II)- und Eisen(III)-Ionen unternommen wurden. Trotz vieler Variationen bezüglich der Reaktionsbedingungen und der eingesetzten Metallsalze führten diese Versuche jedoch zu keinen zufriedenstellenden Ergebnissen. Die Verbindungen, die isoliert werden konnten, waren nicht reproduzierbar. Der Grund dafür konnte nicht geklärt werden. Mutmaßliche Ursachen könnten die hohe Luftempfindlichkeit der Verbindungen oder schlechte Kristallisationseigenschaften sein.

2.3.1 Komplexe mit einzähnigen Coliganden

Synthese

Zur Synthese der Nickel-, Kupfer- und Cobalt-Komplexe wurden die Liganden mit dem entsprechenden Metall(II)-acetat-Salzen in äquimolaren Mengen in Methanol umgesetzt. Die basische Wirkung des Acetats reichte dabei meist aus, um die Liganden zu deprotonieren. Nur bei den Cobalt-Komplexen musste eine der Anzahl der Amid-Protonen entsprechende Menge Natriumhydroxid als Base zugesetzt werden, um eine Komplexierung erreichen bzw. das Produkt isolieren zu können. Nach Erhitzen der Re-

aktionsmischungen und Austausch des Lösungsmittels konnten durch Eindiffundieren von Diethylether in Acetonitril jeweils analysenreine Kristalle in zufriedenstellenden Ausbeuten erhalten werden. Eine tabellarische Übersicht findet sich in Tabelle 2.2.

Der Ligand $(\text{L-Me}_2\text{TAOC})^{2-}$ bildet stets fünffach koordinierte Mono-Chloro-Komplexe des Nickels, des Kupfers, und des Cobalts ((**1**)-(**3**)). Durch die zweifach negative Ladung am makrocyclischen Liganden und das negativ geladene Chloridion als Coliganden entstehen hierbei Komplexanionen, weshalb ein positiv geladenes Gegenion zugesetzt werden muss. Vermutlich lässt sich mit dem zweifach negativ geladenen Liganden auch die fünffache Koordination begründen, da durch sechsfache Koordination zu viele Ladungen um das Metallion lokalisiert wären.

Bei dem Liganden $(\text{L-TAAP-}^t\text{Bu}_2)^-$ bilden sich die oktaedrischen Nickel- und Kupfer-Verbindungen ((**4**), (**5**)) mit einem Acetat- und einem Wasser-Molekül als Coliganden und einem Molekül Acetonitril im Kristallverband. Die entsprechende Cobalt-Verbindung (**6**) entstand ebenfalls mit einem Acetat-Ion als *cis*-ständigen Coliganden, welches im Gegensatz zu den Kupfer- und Nickelverbindungen zweifach koordiniert ist und kein Lösungsmittelmolekül im Kristallverband enthält. Aufgrund des einfach negativ geladenen Liganden und des negativ geladenen Acetations handelt es sich hierbei um Neutralkomplexe.

Die erhaltenen Verbindungen mit $(\text{L-Me}_2\text{TAOC})^{2-}$ sind in Lösung alle luftempfindlich und nehmen nach kurzer Zeit außerhalb der Stickstoffatmosphäre eine braune Farbe an. Bei HL-TAAP- $^t\text{Bu}_2$ betrifft dies nur den Cobalt-Komplex (**6**).

Aufgrund von Fehlordnungen im Kristallgitter der Verbindung $(\text{Et}_4\text{N})[\text{Co}(\text{L-Me}_2\text{TAOC})\text{-Cl}]$ (**3a**) konnte keine zufriedenstellende Röntgenstrukturanalyse erhalten werden. Daher wurde die Verbindung mit Tetramethylammoniumchlorid als Gegenion synthetisiert (**3b**). Mit Ausnahme der cyclovoltammetrischen Untersuchungen wurden alle Charakterisierungsmethoden mit letztgenannter Verbindung durchgeführt.

Tabelle 2.2: Übersicht über die synthetisierten Metall(II)-Komplexe mit einzähnigen Coliganden

Komplex		Farbe	Ausbeute
$(\text{Et}_4\text{N})[\text{Ni}(\text{L-Me}_2\text{TAOC})\text{Cl}]$	(1)	grün	78 %
$(\text{Et}_4\text{N})[\text{Cu}(\text{L-Me}_2\text{TAOC})\text{Cl}]$	(2)	dunkelgrün	68 %
$(\text{Et}_4\text{N})[\text{Co}(\text{L-Me}_2\text{TAOC})\text{Cl}]$	(3a)	violett	56 %
$(\text{Me}_4\text{N})[\text{Co}(\text{L-Me}_2\text{TAOC})\text{Cl}]$	(3b)	violett	78 %
$[\text{Ni}(\text{L-TAAP-}^t\text{Bu}_2)(\text{H}_2\text{O})(\text{OAc})] \cdot \text{MeCN}$	(4)	hellblau	84 %
$[\text{Cu}(\text{L-TAAP-}^t\text{Bu}_2)(\text{H}_2\text{O})(\text{OAc})] \cdot \text{MeCN}$	(5)	blau	52 %
$[\text{Co}(\text{L-TAAP-}^t\text{Bu}_2)(\text{OAc})]$	(6)	violett	62 %

Strukturelle Eigenschaften

Mit Ausnahme der Verbindung (**3a**) konnten von allen Komplexen Röntgenstrukturanalysen an geeigneten Einkristallen durchgeführt werden. Perspektivische Ansichten der Komplexanionen bzw. der Komplexmoleküle sind in den Abbildungen 2.8 und 2.10 gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in den Tabellen 2.4 und 2.5 zusammengestellt.

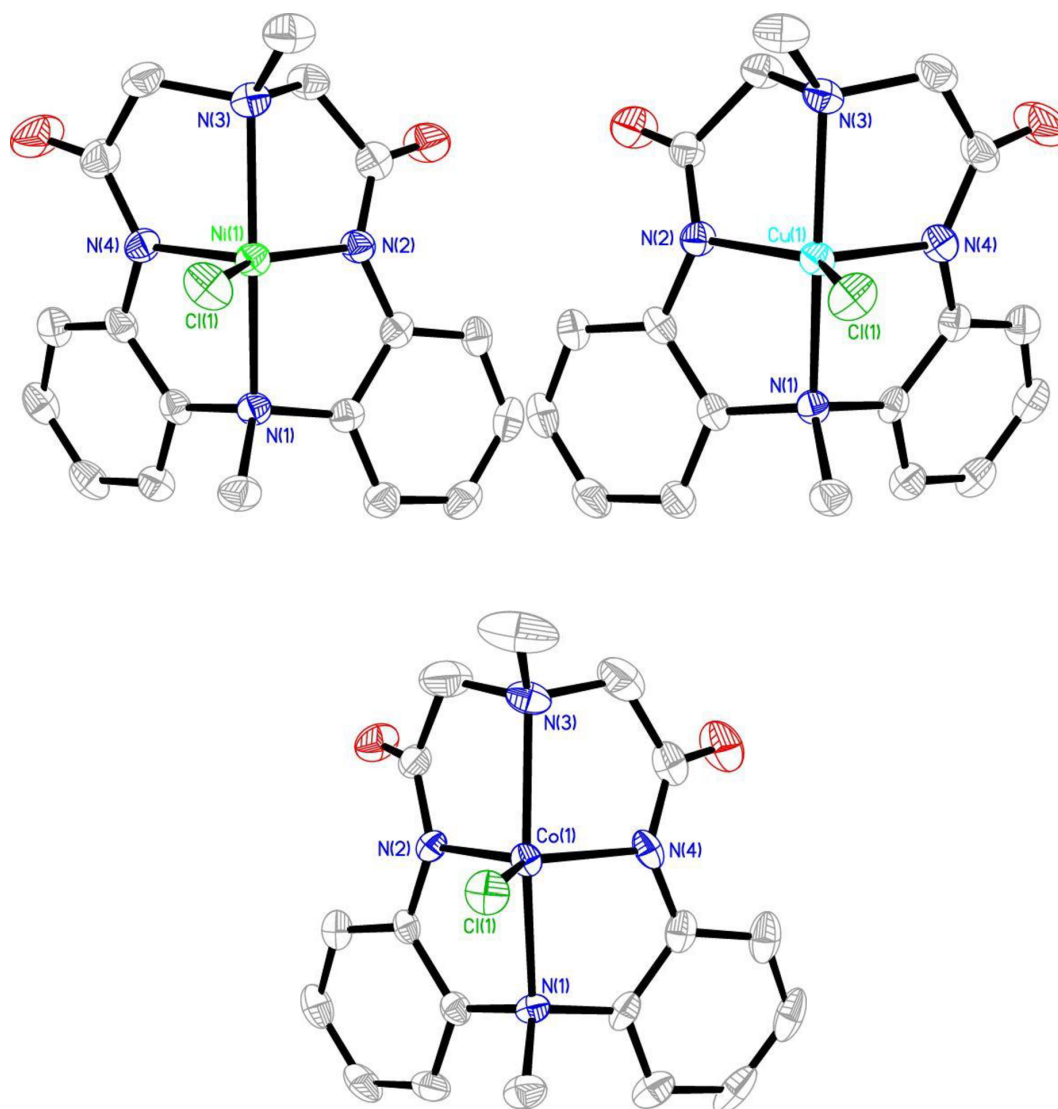


Abbildung 2.8: Perspektivische Darstellung der Komplexanionen $[\text{Ni}(\text{L-Me}_2\text{TAOC})\text{Cl}]^-$ in (**1**), $[\text{Cu}(\text{L-Me}_2\text{TAOC})\text{Cl}]^-$ in (**2**) und $[\text{Co}(\text{L-Me}_2\text{TAOC})\text{Cl}]^-$ in (**3b**)

In den Komplexen des Liganden $(\text{L-Me}_2\text{TAOC})^{2-}$ ((**1**)-(**3**)) weisen die Metall(II)-Ionen eine fünffache Koordinationsumgebung auf. Diese wird von den Stickstoffatomen des vierzählig koordinierenden Amidat-Liganden und dem Chloridion als Coligand gebildet. Die beiden Methylgruppen des Liganden befinden sich oberhalb bzw. unterhalb des

Coliganden. Der Komplex ist im Ligandenrückgrat leicht verdreht, so dass die Orientierungen der Methylsubstituenten ebenfalls gegeneinander versetzt sind.

Die Struktur von fünffach koordinierten Molekülen liegt häufig zwischen der idealisierten quadratischen Pyramide auf der einen Seite und der trigonalen Bipyramide auf der anderen Seite. Um die Formen zwischen diesen beiden Strukturen besser einzuordnen und um einen Index für den Grad an Trigonalität zu finden, wurde von Addison und Mitarbeitern^[55] der winkelbasierte Parameter τ definiert.

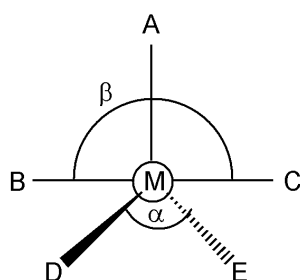


Abbildung 2.9: Schematische Darstellung einer fünffach koordinierten Spezies^[55]

Dabei wird der axiale Ligand durch das Kriterium bestimmt, dass er keinem der vier Donoratome entspricht, welche die zwei größten Winkel (α und β) definieren (siehe Abbildung 2.9). Bei einer idealen quadratisch-pyramidalen Umgebung gilt: $\alpha = \beta = 180^\circ$. Bei einer idealen trigonal-bipyramidalen Geometrie wird $\alpha = 120^\circ$, während β , der Winkel der Hauptachse, weiterhin 180° beträgt. So wurde der Parameter definiert als $\tau = (\beta - \alpha)/60$. Damit wird $\tau = 0$ für eine ideale tetragonale Struktur und $\tau = 1$ für eine trigonale Bipyramide^[55].

Bei den vorliegenden Komplexen entspricht der axiale Ligand dem N(2)-Donoratom bei der Nickel- und Kupferverbindung ((**1**) und (**2**)), während er bei der Cobaltverbindung **3** dem N(4)-Donoratom entspricht. Die berechneten Parameter τ sind in Tabelle 2.3 zusammengestellt.

Tabelle 2.3: Berechneter Parameter τ

Verbindung	τ
(Et ₄ N)[Ni(L-Me ₂ TAOC)Cl] (1)	0,23
(Et ₄ N)[Cu(L-Me ₂ TAOC)Cl] (2)	0,39
(Me ₄ N)[Co(L-Me ₂ TAOC)Cl] (3b)	0,41

Der Nickelkomplex **1** würde mit einem berechneten Wert von 0,23 eine deutliche, wenn auch verzerrte, quadratisch-pyramidale Struktur aufweisen. Der Kupfer- **2** und Co-

balktkomplex **3b** tendiert mit einem Wert von 0,39 bzw. 0,41 zwar auch in Richtung quadratische Pyramide, aber diese Werte liegen doch eher zwischen einer trigonalen Bipyramide und tetragonaler Struktur. Bei allen drei Verbindungen ragen die Zentralatome aus der Linie des gefalteten Liganden heraus, was sich unter anderem dadurch äußert, dass der N(3)-Metallion-N(1)-Winkel zwischen 156° bei Verbindung (**3a**) und $158,7^\circ$ bei Verbindung (**2**) beträgt. Dies ist bei allen Verbindungen der größte Winkel und dieser weicht sehr deutlich vom idealen Winkel (180°) ab. Weiterhin liegt der zweitgrößte Winkel in ähnlichen Bereichen, wie der größte Winkel. Somit errechnet sich mit diesen Komplexen immer eine quadratisch-pyramidale Form. Daher ist es fraglich, ob das Modell von Addison auf solch stark verzerrte Systeme überhaupt angewendet werden kann.

Aufgrund der Ergebnisse der UV/Vis-Spektroskopie (wie später der Interpretation dieser Spektren zu entnehmen ist) liegt der Nickelkomplex **1** vermutlich tatsächlich in einer quadratisch-pyramidalen Struktur vor. Das Spektrum des Kupferkomplexes **2** hingegen weist auf eine trigonal-bipyramidale Geometrie hin. Bei der Cobaltverbindung **3b** kann durch das Spektrum keine eindeutige Tendenz festgestellt werden.

Die Metall-Stickstoffbindungen zu den Amin-Stickstoffatomen sind in allen Komplexen, wie erwartet deutlich länger als diejenigen zu den Amidat-Stickstoffatomen. Im Nickelkomplex (**1**) beträgt die durchschnittliche Ni-N_{Amid}-Bindungslänge $1,937 \text{ \AA}$, während die Ni-N_{Amin}-Bindungslänge $2,148 \text{ \AA}$ misst. Dieser Bindungslängenunterschied von $0,211 \text{ \AA}$ ist im Vergleich zu dem entsprechenden Diazapyridinophan-Komplex $[\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($0,178 \text{ \AA}$)^[56] stärker ausgeprägt. Dass die Ni-N_{Amid}-Bindungslänge mit $1,937 \text{ \AA}$ signifikant kürzer als die entsprechende Ni-N_{Pyridin}-Bindungslänge ($2,021 \text{ \AA}$) im Diazapyridinophan-Komplex ist, liegt innerhalb der Erwartungen, da dies durch die negative Ladung an den Amidat-Stickstoffatomen und die somit stärkere Metall-N_{Amid}-Wechselwirkung bewirkt wird. Auch der Ni-N_{Amin}-Abstand ist um etwa $0,05 \text{ \AA}$ kürzer, als bei $[\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$, so dass das Metallion in den vorliegenden Verbindungen mehr in den Makrocyclus hineingezogen wird. Die Ni-Cl-Bindungslänge beträgt bei Komplex (**1**) $2,267 \text{ \AA}$ und ist ebenfalls kürzer als im Diazapyridinophan-Komplex ($2,383 \text{ \AA}$). Das ist auch dadurch begründet, dass hier nur ein Coligand koordiniert ist.

Tabelle 2.4: Ausgewählte Strukturdaten der Komplexe $(\text{Et}_4\text{N})[\text{Ni}(\text{L-Me}_2\text{TAOC})\text{Cl}]$ (**1**), $(\text{Et}_4\text{N})[\text{Cu}(\text{L-Me}_2\text{TAOC})\text{Cl}]$ (**2**) und $(\text{Me}_4\text{N})[\text{Co}(\text{L-Me}_2\text{TAOC})\text{Cl}]$ (**3b**)

Ausgewählte Bindungslängen in [Å]		
(1)	(2)	(3b)
Ni(1)-N(4)	Cu(1)-N(4)	Co(1)-N(4)
1,9362(18)	1,985(3)	1,968(2)
Ni(1)-N(2)	Cu(1)-N(2)	Co(1)-N(2)
1,9373(18)	1,943(3)	1,967(3)
Ni(1)-N(3)	Cu(1)-N(3)	Co(1)-N(3)
2,1206(19)	2,069(3)	2,200(3)
Ni(1)-N(1)	Cu(1)-N(1)	Co(1)-N(1)
2,1759(18)	2,112(3)	2,244(3)
Ni(1)-Cl(1)	Cu(1)-Cl(1)	Co(1)-Cl(1)
2,2673(6)	2,2992(9)	2,2777(9)

Ausgewählte Bindungswinkel in [°]		
(1)	(2)	(3b)
N(4)-Ni(1)-N(2)	N(2)-Cu(1)-N(4)	N(2)-Co(1)-N(4)
101,85(8)	110,41(11)	104,27(12)
N(3)-Ni(1)-N(1)	N(3)-Cu(1)-N(1)	N(3)-Co(1)-N(1)
158,22(7)	158,73(10)	156,02(11)
N(2)-Ni(1)-Cl(1)	N(2)-Cu(1)-Cl(1)	N(2)-Co(1)-Cl(1)
144,47(6)	135,36(8)	124,21(8)
N(4)-Ni(1)-Cl(1)	N(4)-Cu(1)-Cl(1)	N(4)-Co(1)-Cl(1)
113,67(6)	114,21(8)	131,46(9)

Ein Vergleich der Bindungslängen mit denen des freien Liganden $\text{H}_2\text{L-Me}_2\text{TAOC}$ zeigt keine deutlichen Veränderungen, was bedeutet das die Komplexe wenig Spannung aufweisen. Nur die C-N_{Amid} -Bindungen sind mit bis zu 0,037 Å etwas kürzer sind als im freien Liganden, was durch die Amidatgruppe bedingt sein muss.

Für fünffach-koordinierte, zweifach positiv geladene Metallionen wurde ein abnehmen-

der effektiver Ionenradius in der Reihenfolge $\text{Co(II)} = \text{Cu(II)} > \text{Ni(II)}$ gefunden, der sogenannte Shannon-Radius^[57]. In den Metallion-N-Bindungslängen zu den Amidat-Stickstoffatomen spiegelt sich dieser auch wieder. Dagegen kann diese Reihenfolge für die Metallion-N-Abstände zu den Amin-Stickstoffatomen weniger bestätigt werden. Dies kann zum einen dadurch begründet sein, dass die Shannon-Radien in diesen Fällen sehr ähnlich sind und zum anderen die Metall-Amin-Stickstoff-Bindungen naturgemäß länger sind und sich dadurch der relativ schwache Unterschied nicht so sehr bemerkbar macht. Bei den Metallion-Cl-Bindungslängen findet sich die Reihenfolge $\text{Cu(II)} > \text{Co(II)} > \text{Ni(II)}$. Dies kann durch das doppelt besetzte d_{z^2} -Orbital des Kupferions begründet sein. Die Shannonradien gehen von einem kugelsymmetrischen Metallion aus^[57].

In den Komplexen des Liganden HL-TAAP-*t*Bu₂ ((**4**)-(b)) weisen die Metall(II)-Ionen eine verzerrte *cis*-oktaedrische Koordinationsumgebung auf. Diese wird von den Stickstoffatomen des vierzählig koordinierenden Amidat-Liganden und von zwei Atomen der jeweiligen *cis*-ständigen Liganden gebildet. Bei den Komplexen **4** und **5** sind dies jeweils das Sauerstoffatom eines Wassermoleküls auf der Seite der Amidatbindung und das Carbonylsauerstoffatom des Acetats auf der anderen Seite. Eine Ausnahme bildet dabei die Cobaltverbindung **6**, bei der das Acetation zweizählig über die beiden Sauerstoffatome koordiniert. Der Makrozyklus ist wiederum entlang der $N_{\text{Amin}}-N_{\text{Amin}}$ -Achse gefaltet, wobei sich die Amin-Stickstoffatome N(1) und N(3) auf den axialen Positionen befinden. Das Stickstoffatom der Amidat-Gruppe (N(4)) und das Stickstoffatom des Pyridinrings (N(2)), sowie die beiden Atome der *cis*-ständigen Coliganden besetzen die vier äquatorialen Positionen. Die beiden *tert*-Butylgruppen des Liganden befinden sich oberhalb bzw. unterhalb der Dreiecksfläche, die von den Metallionen und den beiden *cis*-ständigen Coliganden aufgespannt werden. Auch diese Komplexe sind im Ligandenrückgrat leicht verdreht, so dass die Orientierungen der *tert*-Butylsubstituenten ebenfalls gegeneinander versetzt sind. Beim Cobaltkomplex (**6**) ist dies allerdings nur schwach ausgeprägt.

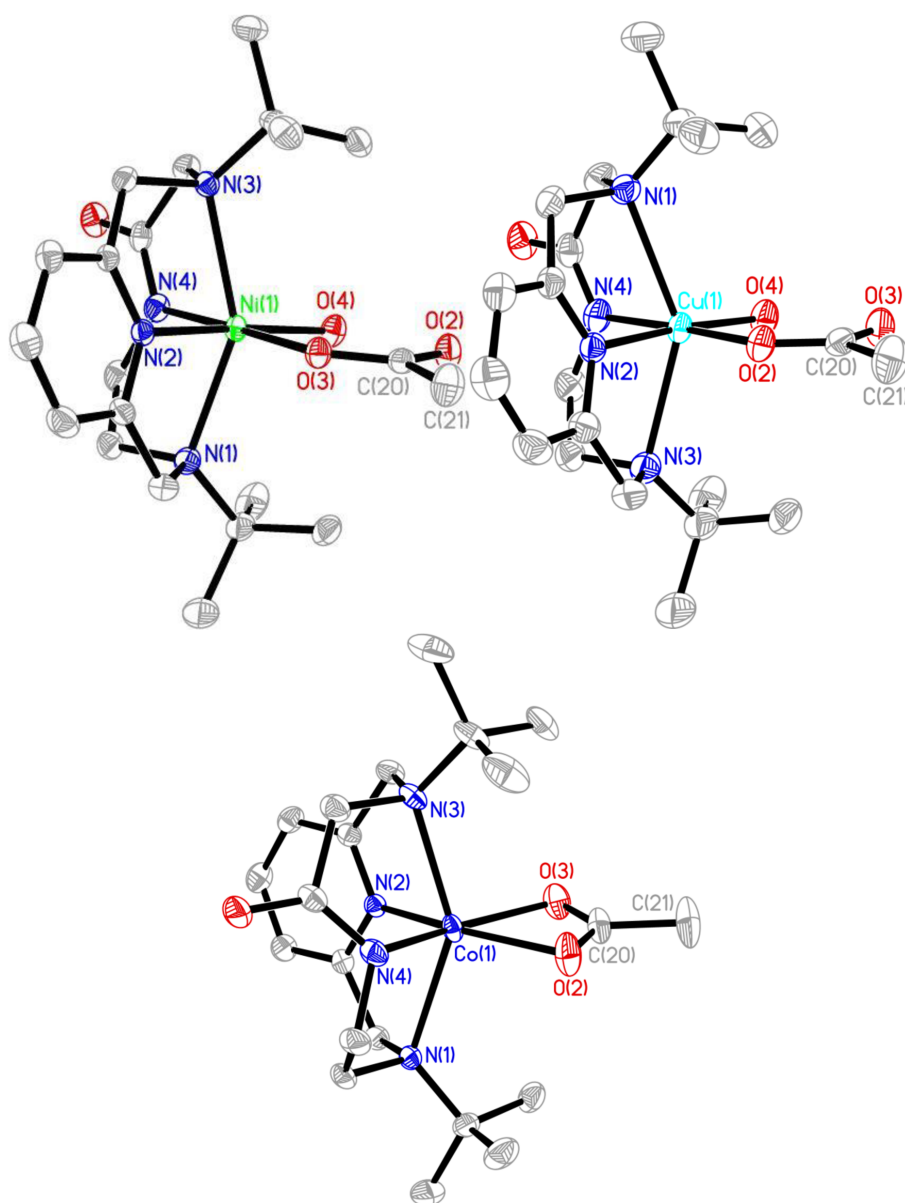


Abbildung 2.10: Perspektivische Darstellung der Komplexmoleküle
 $[\text{Ni}(\text{L-TAAP-}^t\text{Bu}_2)(\text{H}_2\text{O})(\text{OAc})]$ in (4), $[\text{Cu}(\text{L-TAAP-}^t\text{Bu}_2)(\text{H}_2\text{O})(\text{OAc})]$ in (5)
 und $[\text{Co}(\text{L-TAAP-}^t\text{Bu}_2)(\text{OAc})]$ (6)

Die Zentralatome ragen wiederum aus der axialen Linie des gefalteten Liganden heraus, was sich unter anderem dadurch äußert, dass der N(3)-Metallion-N(1)-Winkel zwischen $148,8^\circ$ bei Verbindung (4) und $144,8^\circ$ bei Verbindung (5) beträgt. Im idealen Oktaeder würde dieser 180° betragen. Dieser Winkel ist hier um etwa 10° kleiner als bei den Komplexen des Liganden $\text{H}_2\text{L-Me}_2\text{TAOC}$. Dies ist durch den sterischen Effekte zwischen den *tert*-Butylsubstituenten und den *cis*-ständigen Coliganden begründet.

Der Winkel N(4)-Metallion-N(2) liegt bei der Nickel- und Kupferverbindung bei nahezu 90° . Bei dem Cobaltkomplex 6 ist dieser etwa 10° größer. Dies ist durch die Chelati-

sierung des Acetat-Ions begründet, da der entsprechende Winkel O(3)-Co(1)-O(2) nur 60° beträgt. Der N(4)-Ni-N(2)-Winkel im Komplex $[\text{Ni}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\text{Cl}_2] \cdot \text{MeCN}$ misst etwa 87° ^[56]. Damit sind die hier vorliegenden Verbindungen weniger stark gefaltet, als die Diazapyridinophan-Komplexe, aber insgesamt stärker gefaltet, als die des Liganden $\text{H}_2\text{L-Me}_2\text{TAOC}$.

Das Nickel(II)-Ion ragt um $0,017 \text{ \AA}$ aus der Ebene heraus, die von den äquatorialen Donoratomen aufgespannt wird. Während das Kupfer(II)-Ion um $0,034 \text{ \AA}$ und das Cobalt(II)-Ion um $0,022 \text{ \AA}$ herausragen.

Die unterschiedlichen Stickstoffdonoratome spiegeln sich erwartungsgemäß auch in den Bindungslängen wider. So ist die Metallion- N_{Amid} -Bindungslänge deutlich kürzer als die Metallion- $\text{N}_{\text{Pyridin}}$ -Bindungslänge. Dies ist durch die negative Ladung an den Amidat-Stickstoffatomen und die somit stärkere Metall- N_{Amid} -Wechselwirkung bedingt. Der Unterschied reicht von nur $0,02 \text{ \AA}$ im Nickelkomplex **(4)** bis zu $0,1 \text{ \AA}$ im Cobaltkomplex **(6)**. Die $\text{Ni-N}_{\text{Amid}}$ -Bindungslänge ist um etwa $0,04 \text{ \AA}$ länger als die entsprechende durchschnittliche Bindungslänge im Komplex $(\text{Et}_4\text{N})[\text{Ni}(\text{L-Me}_2\text{TAOC})\text{Cl}]$ **(1)**, was dadurch begründet sein kann, dass es sich hier um einen sechsfach koordinierten Komplex handelt. Die $\text{Ni-N}_{\text{Pyridin}}$ -Bindungslänge beträgt $1,999 \text{ \AA}$. Verglichen mit der durchschnittlichen $\text{Ni-N}_{\text{Pyridin}}$ -Bindungslänge von $2,0015 \text{ \AA}$ im Diazapyridinophan-Komplex $[\text{Ni}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\text{Cl}_2] \cdot \text{MeCN}$ liegt sie in einem ähnlichen Bereich^[56]. Die Metall-Stickstoffbindungen zu den axialen Amin-Stickstoffatomen sind in allen Verbindungen, wie erwartet deutlich länger als zu den äquatorialen Stickstoffdonoratomen, was auch bei diesem Liganden durch die kleine Ringgröße bewirkt wird. Im Nickelkomplex **(4)** beträgt die $\text{Ni-N}_{\text{Amidat}}$ -Bindungslänge $1,98 \text{ \AA}$, während die durchschnittliche $\text{Ni-N}_{\text{Amin}}$ -Bindungslänge $2,31 \text{ \AA}$ misst. Dieser Bindungslängenunterschied von $0,33 \text{ \AA}$ ist im Vergleich zu $(\text{Et}_4\text{N})[\text{Ni}(\text{L-Me}_2\text{TAOC})\text{Cl}]$ **(1)** ($0,21 \text{ \AA}$) wesentlich stärker ausgeprägt und beruht auf der Natur der *tert*-butylsubstituierten Liganden, das Metallion stärker in den Makrocyclus hineinzuziehen bzw. dem sterischen Anspruch der *tert*-Butylgruppen, die somit längere axiale Bindungen verursachen.

Die Metallion-O-Bindungslänge zum koordinierten Wassermolekül sind um etwa $0,1 \text{ \AA}$ kürzer, als die entsprechende Bindungslänge bei dem Diazapyridinophan-Komplex $[\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ^[56]. Das kann daran liegen, dass eine Wasserstoffbrückenbindung zum benachbarten Carbonyl-Sauerstoffatom ausgebildet wird.

Tabelle 2.5: Ausgewählte Strukturdaten der Komplexe
 $[\text{Ni}(\text{L-TAAP-}^t\text{Bu}_2)(\text{H}_2\text{O})(\text{OAc})] \cdot \text{MeCN}$ (**4**),
 $[\text{Cu}(\text{L-TAAP-}^t\text{Bu}_2)(\text{H}_2\text{O})(\text{OAc})] \cdot \text{MeCN}$ (**5**) und $[\text{Co}(\text{L-TAAP-}^t\text{Bu}_2)(\text{OAc})]$ (**6**)

Ausgewählte Bindungslängen in [Å]		
(4)	(5)	(6)
Ni(1)-N(4)	Cu(1)-N(4)	Co(1)-N(4)
1,9771(11)	1,9516(18)	1,9490(10)
Ni(1)-N(2)	Cu(1)-N(2)	Co(1)-N(2)
1,9985(11)	2,0251(17)	2,0513(10)
Ni(1)-N(3)	Cu(1)-N(3)	Co(1)-N(3)
2,3479(10)	2,4214(19)	2,3317(12)
Ni(1)-N(1)	Cu(1)-N(1)	Co(1)-N(1)
2,2719(11)	2,4813(17)	2,4502(12)
Ni(1)-O(3)	Cu(1)-O(2)	Co(1)-O(2)
2,0583(9)	1,9792(14)	2,0911(10)
Ni(1)-O(4)	Cu(1)-O(4)	Co(1)-O(3)
2,0498(10)	1,9979(16)	2,2368(9)

Ausgewählte Bindungswinkel in [°]		
(4)	(5)	(6)
N(4)-Ni(1)-N(2)	N(2)-Cu(1)-N(4)	N(2)-Co(1)-N(4)
92,52(4)	90,12(7)	98,34(4)
N(3)-Ni(1)-N(1)	N(3)-Cu(1)-N(1)	N(3)-Co(1)-N(1)
148,76(4)	144,78(6)	146,26(4)
N(2)-Ni(1)-O(3)	N(2)-Cu(1)-O(2)	N(2)-Co(1)-O(3)
83,24(4)	83,56(6)	96,33(4)
N(4)-Ni(1)-O(4)	N(4)-Cu(1)-O(4)	N(4)-Co(1)-O(2)
94,42(4)	93,98(7)	105,53(4)
O(4)-Ni(1)-O(3)	O(2)-Cu(1)-O(4)	O(2)-Co(1)-O(3)
89,81(4)	92,32(6)	60,32(4)

In dem Komplex $[\text{Co}(\text{L-TAAP-}^t\text{Bu}_2)(\text{OAc})]$ (**6**) ist die Bindung vom Metallion zu dem Sauerstoffatom des Coliganden, welche sich *trans*-ständig zur Amidatgruppe befindet, mit 2,237 Å wesentlich länger als die entsprechende Bindung, die *trans*-ständig zum Pyridinring (2,091 Å) ist. Dies kann durch den sogenannten *Trans*-Einfluß der Amidatgruppe erklärt werden. Durch die σ -Donoreigenschaften dieser Gruppe wird mehr

negative Ladung auf das Metallzentrum übertragen. Dadurch wird es für die *trans*-ständigen Donoratome weniger positiv, was zu einer Schwächung und damit Elongation der Bindung zum Sauerstoffatom des Acetations führt.

Ein Vergleich der Bindungslängen mit denen des freien Liganden HL-TAAP- t Bu₂ zeigt auch bei diesen Komplexen keine wesentlichen Veränderungen, d.h. auch in diesen Verbindungen scheint durch die Koordination kaum Spannung zu entstehen. Erwähnenswert ist allerdings, dass die C-O-Bindungslängen im Durchschnitt um etwa 0,03 Å länger sind, während die C-N_{Amid}-Bindungen um etwa 0,02 Å kürzer sind als im freien Liganden. Durch die Deprotonierung und Koordination der Amidgruppe verliert die Carbonylbindung ihren Doppelbindungscharakter an die C-N_{Amid}-Bindung. Das heißt aber auch, dass trotz des koordinierten positiv geladenen Metallions der Beitrag der mesomeren Grenzstruktur größer ist, in der sich die negative Ladung am Sauerstoffatom befindet. Die positive Ladung des Metallions wird aber auch durch die anderen Donoratome kompensiert. Des Weiteren sind die C-N_{Amin}-Bindungen im koordinierten Zustand um etwa 0,075 Å länger, als im freien Liganden, was aber dadurch zu erklären ist, dass das Amin-Stickstoffatom sein freies Elektronenpaar zur Koordination zur Verfügung stellt.

Die Co-N_{Pyridin}-Bindungslänge im Cobaltkomplex **6** befindet sich mit 2,05 Å etwa in dem Bereich der bekannten *high-spin*-Komplexe [Co(L-N₄ t Bu₂)Cl₂] · MeCN und [Co(L-N₄ t Bu₂)Cl₂]₃ · 4 H₂O (2,09 Å)^[54, 58]. Auch die durchschnittliche Co-N_{Amin}-Bindungslänge von 2,39 Å entspricht denjenigen der letztgenannten Verbindungen^[54, 58]. Dies spricht für eine *high-spin*-Verbindung. Die Co-N_{Amid}-Bindung ist 1,95 Å lang und damit durch die negative Ladung naturgemäß etwas kürzer. Die durchschnittlichen Co-N_{Amid}- und Co-N_{Amin}-Bindungslängen im Cobaltkomplex des Liganden H₂L-Me₂TAOC (**3b**) sind mit 1,97 Å bzw. 2,22 Å etwa auch in diesem Bereich. Dies spricht ebenfalls für eine *high-spin*-Verbindung.

IR-spektroskopische Eigenschaften

Ein Vergleich der IR-Banden der Verbindungen **1** bis **3b** bzw. **4** bis **6** mit denen der freien Liganden $\text{H}_2\text{L-Me}_2\text{TAOC}$ bzw. $\text{HL-TAAP-}^t\text{Bu}_2$ ist in Tabelle 2.6 bzw. 2.7 wiedergegeben. Die Abbildungen der einzelnen Spektren befinden sich im Anhang.

Tabelle 2.6: Vergleich einiger IR-Daten der Verbindungen $(\text{Et}_4\text{N})[\text{Ni}(\text{L-Me}_2\text{TAOC})\text{Cl}]$ (**1**), $(\text{Et}_4\text{N})[\text{Cu}(\text{L-Me}_2\text{TAOC})\text{Cl}]$ (**2**), $(\text{Et}_4\text{N})[\text{Co}(\text{L-Me}_2\text{TAOC})\text{Cl}]$ (**3a**), $(\text{Me}_4\text{N})[\text{Co}(\text{L-Me}_2\text{TAOC})\text{Cl}]$ (**3b**) und $\text{H}_2\text{L-Me}_2\text{TAOC}$

$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$				
$\text{H}_2\text{L-Me}_2\text{TAOC}$	1	2	3a	3b
3308				
2986	2987	2984	2990	2992
2954				
	2931	2936	2928	2915
2898				
1698				
1672				
	1606	1614	1611	1611
1589				
	1576	1580	1580	1581
1526				
	1487	1487	1486	1486
1455	1450	1451	1449	1444
1442				
	1394	1395	1389	1381
1298				
1250				
	1172	1172	1173	
				950
	785	783	785	784
756	765	765	762	771
746				
	558	562	551	551
509				

Im IR-Spektrum des freien Liganden $\text{H}_2\text{L-Me}_2\text{TAOC}$ wird eine scharfe Bande bei 3308 cm^{-1} detektiert, die der N-H-Valenzschwingung zugeordnet werden kann. In keinem der Komplexe gibt es eine entsprechende Bande, was eindeutig die Deprotonierung des Liganden zeigt. Etwa um 2900 cm^{-1} liegen die Absorptionsbanden der C-H-Valenzschwingungen, die von den Methyl- und Methylengruppen im Liganden kommen. Die Banden im Bereich von etwa 1400 bis 1700 cm^{-1} sind in allen Verbindungen sehr

stark ausgeprägt. In dieses Areal fallen die C-O-Streckschwingungen und die N-H-Deformationsschwingungen der Amidgruppe. Erstgenannte liegen meist bei etwa 1680 bis 1610 cm^{-1} , während letztgenannte meist bei 1570 bis 1515 cm^{-1} in Erscheinung treten. Die C-C-Valenzschwingungen der Aromaten finden sich auch in diesem Bereich bei etwa 1600 cm^{-1} ^[59, 60]. Vermutlich lässt sich eine der beiden Banden des freien Liganden bei 1698 und 1672 cm^{-1} der C-O-Streckschwingung der Amidgruppe zuordnen. Die Schwingung mit der höchsten Frequenz in diesem Bereich erscheint bei den Komplexen erst bei etwa 1610 cm^{-1} . Dies zeigt die verminderte Energie der C-O-Streckschwingung, wie sie bei Deprotonierung der Amidgruppe und Koordination über das Stickstoffatom in Erscheinung tritt^[60]. Die Bande bei 1172 cm^{-1} kann dem Tetraethylammonium-Kation zugeordnet werden, da sie weder im freien Liganden, noch bei dem Komplex $(\text{Me}_4\text{N})[\text{Co}(\text{L-Me}_2\text{TAOC})\text{Cl}]$ (**3b**) zu finden ist. Ebenso kann die Bande bei 950 cm^{-1} dem Tetramethylammonium-Kation zugeordnet werden.

Generell werden für Komplexe des Liganden $(\text{L-Me}_2\text{TAOC})^{2-}$ die folgenden typischen Banden detektiert: 2990, 2930, 1610, 1580, 1485, 1450, 1390 und 760 cm^{-1} .

Tabelle 2.7: Vergleich einiger IR-Daten der Verbindungen
 $[\text{Ni}(\text{L-TAAP-}^t\text{Bu}_2)(\text{H}_2\text{O})(\text{OAc})] \cdot \text{MeCN}$ (**4**),
 $[\text{Cu}(\text{L-TAAP-}^t\text{Bu}_2)(\text{H}_2\text{O})(\text{OAc})] \cdot \text{MeCN}$ (**5**), $[\text{Co}(\text{L-TAAP-}^t\text{Bu}_2)(\text{OAc})]$ (**6**) und
 $\text{HL-TAAP-}^t\text{Bu}_2$

$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$			
HL-TAAP-$^t\text{Bu}_2$	4	5	6
3269			
	2969	2968	2958
2959			
	2925	2922	2924
2899			
1650			
	1617	1589	1605
1588			
1577	1562		1563
1525			
1467	1470	1464	1471
1444	1444	1441	1448
	1407	1406	1397
	1321	1323	
1253			
1203	1195	1198	1196
994			
	873	873	873
815	803	804	810
750	754	754	752
	658	663	678

Im IR-Spektrum des freien Liganden $\text{HL-TAAP-}^t\text{Bu}_2$ wird ebenfalls eine scharfe Bande bei 3269 cm^{-1} detektiert, die der N-H-Valenzschwingung zugeordnet werden kann. Auch hier findet sich diese in keinem der Komplexe wieder, was wiederum die Deprotonierung des Liganden zeigt. Etwa um 2900 cm^{-1} liegen die Absorptionsbanden der C-H-Valenzschwingungen, die hier von den *tert*-Butyl- und Methylengruppen im Liganden kommen. Durch das koordinierte Wassermolekül bei den Verbindungen **4** und **5** fällt der Bereich von 2900 cm^{-1} bis 3500 cm^{-1} meist wesentlich breiter aus, als bei den Komplexen des Liganden $\text{H}_2\text{L-Me}_2\text{TAOC}$. Die Banden im Bereich von etwa 1400 bis 1700 cm^{-1} sind auch hier in allen Verbindungen stark ausgeprägt. Dort finden sich die C=O-Valenzschwingungen der Amid- und der Carboxylatgruppe und auch die C=C- und C=N-Schwingungen des Pyridinrings^[59, 60]. Bei dem freien Liganden wird die erste starke Bande in diesem Areal bei 1650 cm^{-1} detektiert. Sie ist wahrscheinlich der

C=O-Streckschwingung der Amidgruppe geschuldet. Die Schwingung mit der höchsten Frequenz in diesem Bereich erscheint bei den Komplexen erst bei etwa 1600 cm^{-1} . Wie schon bei den Komplexen des Liganden $(\text{L-Me}_2\text{TAOC})^{2-}$ zeigt dieses Phänomen die verminderte Energie der C=O-Streckschwingung, wie sie bei Deprotonierung der Amidgruppe und Koordination über das Stickstoffatom in Erscheinung tritt^[60].

Dieses Areal wird auch durch die breiten Carboxylatvalenzschwingungen des Acetats überlagert, wodurch die Banden meist etwas breiter und unschärfer sind. Die entsprechende C=O-Valenzschwingung liegt bei einzähniger Koordination des Acetations meist bei etwa 1600 cm^{-1} , während sie bei zweizähniger Koordination bei etwa 1550 cm^{-1} zu finden ist. Die C-O-Valenzschwingung der Carboxylatgruppe wird bei einzähniger Koordination etwa bei 1300 bis 1370 cm^{-1} detektiert und bei zweizähniger Koordination bei etwa 1450 cm^{-1} ^[60]. Wahrscheinlich kann in allen drei Komplexen die Bande bei 1560 cm^{-1} der C=O-Valenzschwingung zugeordnet werden, da sie weder im freien Liganden, noch in den später diskutierten Komplexen ohne Acetation zu finden ist. Oftmals scheint diese Bande auch nur die entsprechende Absorption der Amidatgruppe zu verbreitern. Daher ist sie bei dem Komplex **5** nicht aufgelöst und erscheint nur als Schulter der Bande bei 1590 cm^{-1} , während sie in Verbindung **6** nur schwach aufgelöst ist. Die C-O-Valenzschwingung ist bei den Komplexen **4** und **5** vermutlich der Bande bei etwa 1320 cm^{-1} zuzuordnen. Im Spektrum der Verbindung $[\text{Co}(\text{L-TAAP-}^t\text{Bu}_2)(\text{OAc})]$ (**6**), in der das Acetation zweizähnig gebunden ist, ist diese Absorption nicht zu beobachten. Stattdessen ist dort die Bande bei 1448 cm^{-1} auffallend ausgeprägt und daher vermutlich durch diese Schwingung verursacht. Dies zeigt eine deutliche Verschiebung der Absorption dieser C-O-Valenzschwingung zu höherer Energie bei zweizähniger Koordination des Acetations.

Generell werden für Komplexe des Liganden $(\text{L-TAAP-}^t\text{Bu}_2)^-$ die folgenden typischen Banden detektiert: 2970 , 2925 , 1600 , 1470 , 1445 , 1400 , 1195 und 873 cm^{-1} .

UV/Vis-spektroskopische Eigenschaften

Mit Ausnahme der Verbindung **3a** konnten von allen Komplexen (**1-6**) UV/Vis-Spektren aufgenommen werden. Sie werden im folgenden nach Metallionen-Art getrennt beschrieben. Die Spektren wurden mit Gauß-Kurven angepasst. Die hier genannten molaren Extinktionskoeffizienten entsprechen daher nicht den in den Spektren abgelesenen Werten, sondern den Werten der resultierenden Gauß-Kurven. Die real abgelesenen Extinktionskoeffizienten befinden sich im experimentellen Teil.

Nickelkomplexe

Die Lösungs-Spektren der Komplexe **1** und **4** wurden in Acetonitril als Lösungsmittel aufgenommen. Tabelle 2.8 zeigt die d-d- und Charge-Transfer-Banden der Verbindungen. Die UV/Vis-Spektren im Bereich der d-d-Banden sind in den Abbildungen 2.12 und 2.13 gezeigt. Die Abbildungen der Charge-Transfer-Banden befinden sich im Anhang (A.28, A.29, A.18 und A.19).

Tabelle 2.8: d-d- und Charge-Transfer-Banden von Nickel(II)-Komplexen mit den Liganden $\text{H}_2\text{L-Me}_2\text{TAOC}$ und $\text{HL-TAAP-}^t\text{Bu}_2$

Verbindung	LM	$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ ($\epsilon_M / \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)
$[\text{Ni}(\text{L-Me}_2\text{TAOC})\text{Cl}]^-$ (1)	MeCN	4909 ($\cong 15$), 9261 (30), 10511 (20), 11618 (11), 14220 (31), 16003 (8,4), 22586 (8,8), 24869 (31), 26904 (82), 28054 (167), 28876 (176), 29515 (171), 29977 (143), 30318 (102), 30563 (55), 32782 (4572), 34772 (7059), 37050 (21979), 39662 (2150), 41921 (13009), 45101 (9467)
$[\text{Ni}(\text{L-TAAP-}^t\text{Bu}_2)(\text{H}_2\text{O})(\text{OAc})]$ (4)	MeCN	8080 (33), 10085 (8,0), 12229 (7,5), 15445 (6,4), 20291 (1,6), 28101 (154), 31565 (262), 33282 (326), 34266 (200), 41662 (4812), 37797 (3487), 48543 (20200)

Durch eine tetragonale Verzerrung entlang der $\text{N}_{\text{Amin}}\text{-N}_{\text{Amin}}$ -Achse, wie sie bei Verbindung **4** durch den *tert*-butylsubstituierten Liganden gegeben ist, kommt es zu einer Symmetrierniedrigung im Vergleich zu einem idealen Oktaeder (O_h). Durch diesen

Übergang in eine idealisierte D_{4h} -Ligandenfeldsymmetrie werden die Zustände eines Oktaeders aufgespalten und es sind prinzipiell sechs spin-erlaubte Übergänge möglich (siehe Abbildung 2.11^[61]). Dabei sind die vier Übergänge mit niedriger Energie meist zwischen 7000 und 20000 cm^{-1} zu finden^[61].

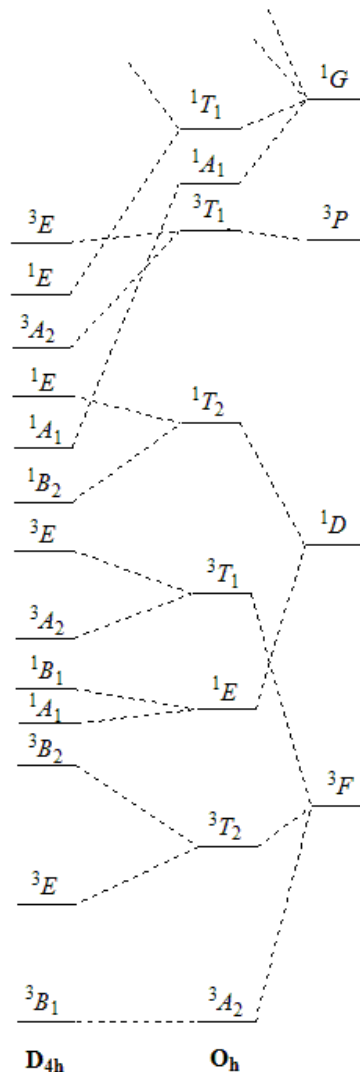


Abbildung 2.11: Qualitatives Aufspaltungsschema für den d^8 -Zustand bei D_{4h} -Symmetrie^[61].

In dem Spektrum sind in diesem Bereich drei Absorptionsbanden zu sehen. Durch die Kurvenanpassung ist aber zu erkennen, dass es sich vermutlich um fünf Übergänge handelt. Die Bande bei 8080 cm^{-1} wird dem Übergang ${}^3B_{1g} \rightarrow {}^3E_g$ zugeordnet. Der zweite Übergang (10085 cm^{-1}), der im realen Spektrum nur als Schulter zu erkennen ist, kann vermutlich dem Übergang ${}^3B_{1g} \rightarrow {}^3B_{2g}$ zugeordnet werden. Die Bande bei 12229 cm^{-1} stammt wahrscheinlich von den spin-verbotenen Übergängen ${}^3B_{1g} \rightarrow {}^1A_{1g}$, ${}^1B_{1g}$ (D). Die Bande bei 15445 cm^{-1} könnte den ${}^3B_{1g} \rightarrow {}^3A_{2g}$ - und ${}^3B_{1g} \rightarrow {}^3E_g$ -Übergängen entsprechen. Eine schwache Bande bei 20291 cm^{-1} ist wahrscheinlich den spin-verbotenen Übergängen

gen ${}^3B_{1g} \rightarrow {}^1B_{2g}$, 1E_g (D) oder ${}^3B_{1g} \rightarrow {}^1A_{1g}$ (G) geschuldet. Die Übergänge ${}^3B_{1g} \rightarrow {}^3A_{2g}$, 3E_g (P) werden meist in einem Bereich gefunden, der schon von Charge-Transfer-Übergängen überlagert wird^[61]. Die Schultern bzw. Banden bei 28101 oder 31565 cm^{-1} könnten vermutlich auf einen dieser Übergänge, verbunden mit einem Charge-Transfer-Übergang (CT-Übergang) zurückzuführen sein. Solche Übergänge werden erwartet, wenn Liganden leere, energetisch niedrig liegende, anti-bindende π^* -Orbitale besitzen, wie es beim Pyridinring gegeben ist. Die Bande bei 37797 cm^{-1} ist vermutlich durch einen Intra-Ligand-Elektronenübergang verursacht. Dabei handelt es sich eventuell um $\pi \rightarrow \pi^*$ - bzw. $n \rightarrow \pi^*$ -Übergänge des Makrocyclus oder eine Kombination aus diesem und einem Charge-Transfer-Übergang^[61].

Die scharfe Bande bei etwa 6000 cm^{-1} ist auf den Oberton einer O-H-Schwingung des Wassers zurückzuführen.

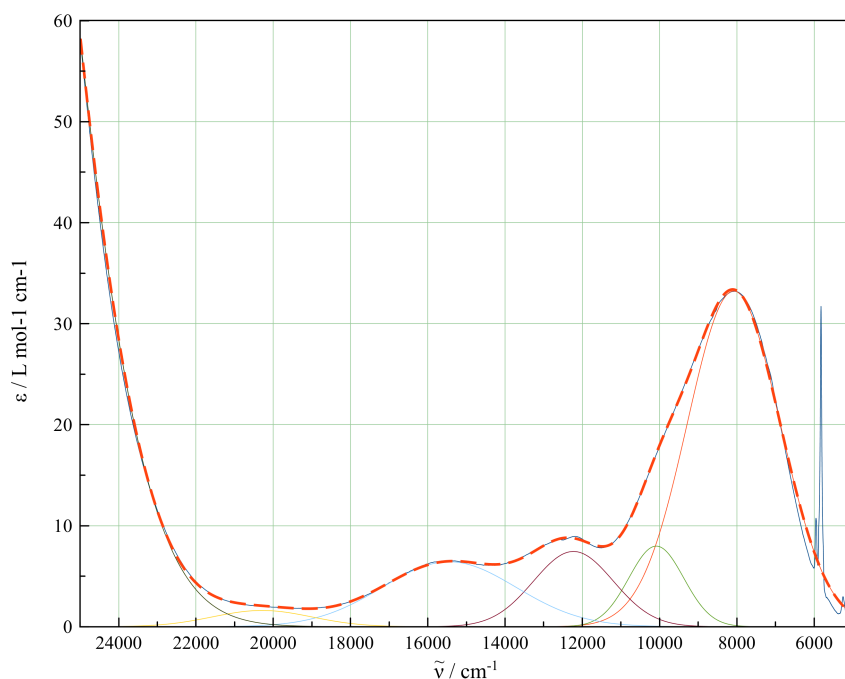


Abbildung 2.12: UV/Vis-Spektrum des Komplexes $[\text{Ni}(\text{L-TAAP-}^t\text{Bu}_2)(\text{H}_2\text{O})(\text{OAc})]$ (**4**) mit Kurvenanpassung von 5000 bis 25000 cm^{-1}

Quadratisch-pyramidalen Nickelverbindungen wird eine C_{4v} -Ligandenfeldsymmetrie zugrunde gelegt. Diese Verbindungen und ihre Spektren sind oktaedrischen Komplexen relativ ähnlich, da prinzipiell nur ein Ligand aus dem tetragonal verzerrten Oktaeder entfernt wird. Somit ist die axiale Verzerrung größer als bei einem oktaedrisch verzerrten Komplex und führt zu einer größeren Aufspaltung der Zustände. Daher wird der erste Übergang meist im nahen Infrarotbereich gefunden^[61]. Dies ist auch bei Verbindung **1** der Fall (Abbildung 2.13). Hier ist eine Bande zu sehen mit einem Absorptionsma-

ximum bei etwa 4900 cm^{-1} . Das Spektrum im Bereich noch niedrigerer Wellenzahlen wies zu starke Absorptionen der Baseline auf, um genauere Werte ablesen zu können. Diese Bande lässt sich folglich dem Übergang ${}^3B_{1g} \rightarrow {}^3E_g$ zuordnen. Die Aufspaltung der Zustände kann so stark sein, dass der Term ${}^3A_{2g}$ energetisch ähnlich oder noch unter dem Term ${}^3B_{2g}$ liegt. Das heißt, dass die Bande bei 9261 cm^{-1} wahrscheinlich dem Übergang ${}^3B_{1g} \rightarrow {}^3A_{2g}$ und die Schulter bei 10511 cm^{-1} dem Übergang nach ${}^3B_{2g}$ zugeordnet werden kann. Die Absorption bei 14220 cm^{-1} wird vermutlich durch den Übergang nach 3E_g verursacht. Die beiden spin-verbotenen Übergänge ${}^3B_{1g} \rightarrow {}^1A_{1g}$, ${}^1B_{1g}$ (D) sind vermutlich von den spin-erlaubten in diesem Bereich überlagert. Das Spektrum weist darauf hin, dass der Komplex eher als quadratische Pyramide vorliegt, da bei trigonal-bipyramidalen Verbindungen die erste Absorption meist nicht bei so niedrigen Wellenzahlen zu finden ist und oft auch mehr Übergänge zu beobachten sind. Die Schulter bei etwa 25000 cm^{-1} ist vermutlich durch einen der Übergänge ${}^3B_{1g} \rightarrow {}^3A_{2g}$, 3E_g (P) begründet. Der Bereich zwischen 25000 und 50000 cm^{-1} ist wiederum durch Charge-Transfer-Übergänge und Intra-Ligand-Elektronenübergänge verursacht.

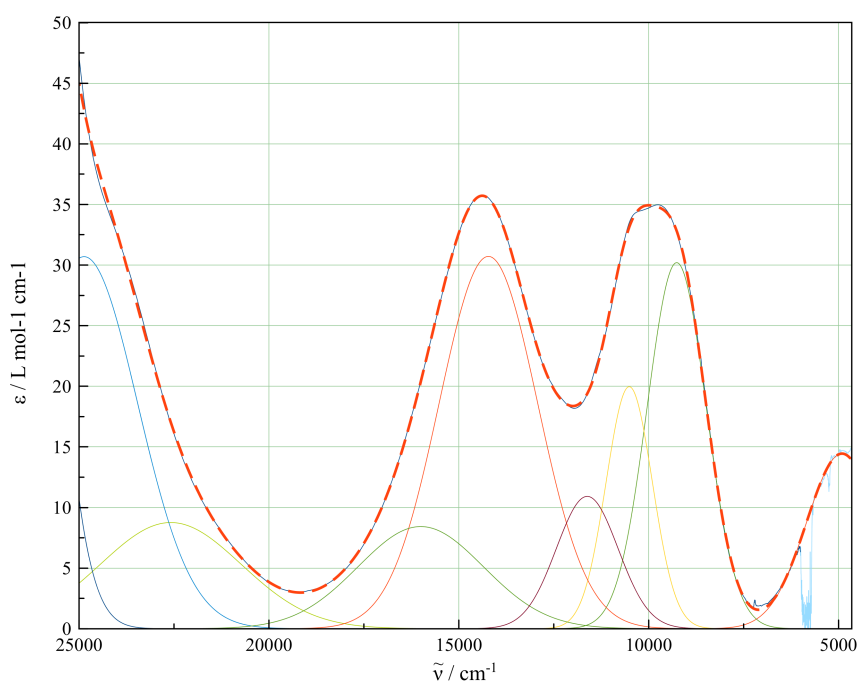


Abbildung 2.13: UV/Vis-Spektrum des Komplexes $[\text{Ni}(\text{L-Me}_2\text{TAOC})\text{Cl}]^-$ (**1**) mit Kurvenanpassung von 4650 bis 25000 cm^{-1}

Kupferkomplexe

Die Spektren der Komplexe **2** und **5** wurden ebenfalls mit Acetonitril als Lösungsmittel aufgenommen. Eine Übersicht über die d-d- und der Charge-Transfer-Banden der Verbindungen befindet sich in Tabelle 2.9. Die UV/Vis-Spektren sind in den Abbildungen 2.14 und 2.15 und im Anhang in den Abbildungen A.32 und A.23 gezeigt.

Tabelle 2.9: d-d- und Charge-Transfer-Banden von Kupfer(II)-Komplexen mit den Liganden $\text{H}_2\text{L-Me}_2\text{TAOC}$ und $\text{HL-TAAP-}^t\text{Bu}_2$

Verbindung	LM	$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ ($\epsilon_M / \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)
$[\text{Cu}(\text{L-Me}_2\text{TAOC})\text{Cl}]^-$ (2)	MeCN	6501 (70), 9307 (47), 12817 (110), 21551 (33), 26324 (136), 30332 (668), 33155 (4493), 34947 (5581), 37960 (24314), 41978 (11871), 46200 (13116)
$[\text{Cu}(\text{L-TAAP-}^t\text{Bu}_2)(\text{H}_2\text{O})(\text{OAc})]$ (5)	MeCN	8548 (37), 10840 (52), 14252 (42), 20110 (1,11), 27430 (859), 31455 (1157), 33630 (619), 37293 (6062), 41073 (3971), 44254 (1005), 46906 (5665)

Für oktaedrisch koordinierte Kupfer(II)-Ionen wird, aufgrund der Jahn-Teller-Verzerrung, eine idealisierte D_{4h} -Symmetrie angenommen. Dadurch sind prinzipiell drei Übergänge möglich: $d_{z^2} \rightarrow d_{x^2-y^2}$, $d_{xy} \rightarrow d_{x^2-y^2}$ und $d_{xz}, d_{yz} \rightarrow d_{x^2-y^2}$ ^[61]. Die Absorption im Spektrum von Verbindung **5** mit der niedrigsten Energie bei 8559 cm^{-1} ist dabei dem erstgenannten Übergang zuzuordnen. Die Bande selbst ist nicht ganz aufgelöst und eher als Schulter zu beobachten. Es folgen zwei weitere Übergänge bei 10841 und 14240 cm^{-1} , die den beiden letztgenannten Übergängen entsprechen.

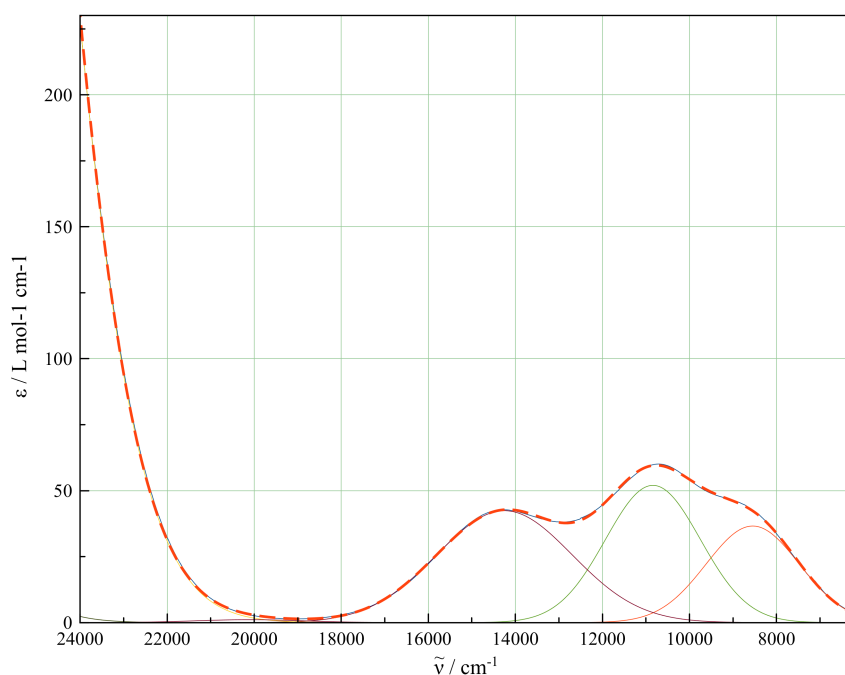


Abbildung 2.14: UV/Vis-Spektrum des Komplexes $[\text{Cu}(\text{L-TAAP-}^t\text{Bu}_2)(\text{H}_2\text{O})(\text{OAc})]$ (**5**) mit Kurvenanpassung von 6250 bis 24000 cm^{-1}

Auch fünffach-koordinierte Kupferverbindungen und ihre Spektren sind oktaedrischen Komplexen relativ ähnlich, unter der Annahme, dass die axiale Verzerrung durch einen Coliganden größer ist als durch zwei. In dem Spektrum von Verbindung **2** ist eine breite Bande zu sehen mit einem Absorptionsmaximum bei etwa 6500 cm^{-1} , gefolgt von einer Schulter (Übergang bei etwa 9300 cm^{-1}) und einer weiteren Bande bei etwa 12817 cm^{-1} . Diese Banden könnten den oben bereits genannten Übergängen zugeordnet werden. Diese sind aber im Vergleich zu der sechsfach-koordinierten Verbindung **5** bei niedrigerer Energie zu finden. Trigonal-bipyramidale Komplexe können bisweilen eine starke Absorption bei relativ niedrigen Energien aufweisen^[61]. Dies deutet darauf hin, dass der Kupferkomplex eher eine solche Koordinationsumgebung, statt einer quadratisch-pyramidalen Umgebung annimmt. Das ist jedoch mit Vorsicht zu interpretieren, da es nicht immer der Fall sein muss^[61]. Des Weiteren liegt der Komplex hier im gelösten Zustand vor und könnte zwischen trigonal-bipyramidaler und quadratisch-pyramidaler Struktur fluktuieren. Auch kann in Lösung ein Ligandenaustausch stattfinden, so dass die Lagen der Banden generell verändert werden können.

Im Spektrum ist noch eine Schulter bei etwa 21600 cm^{-1} zu sehen, welche vermutlich auch von einem d-d-Übergang verursacht wird. Dieser könnte durch die Aufspaltung der d_{xz} - und d_{yz} -Zustände begründet sein.

Im Bereich von etwa 25000 bis 50000 cm^{-1} sind in beiden Spektren wiederum diver-

se Charge-Transfer- und Intra-Ligand-Elektronenübergänge zu sehen. Bei Kupfer(II)-Verbindungen können durch die relativ leichte Reduzierbarkeit des Kupferions auch Ligand-Metall-Charge-Transfer-Übergänge (LMCT-Übergänge) eine Rolle spielen^[61].

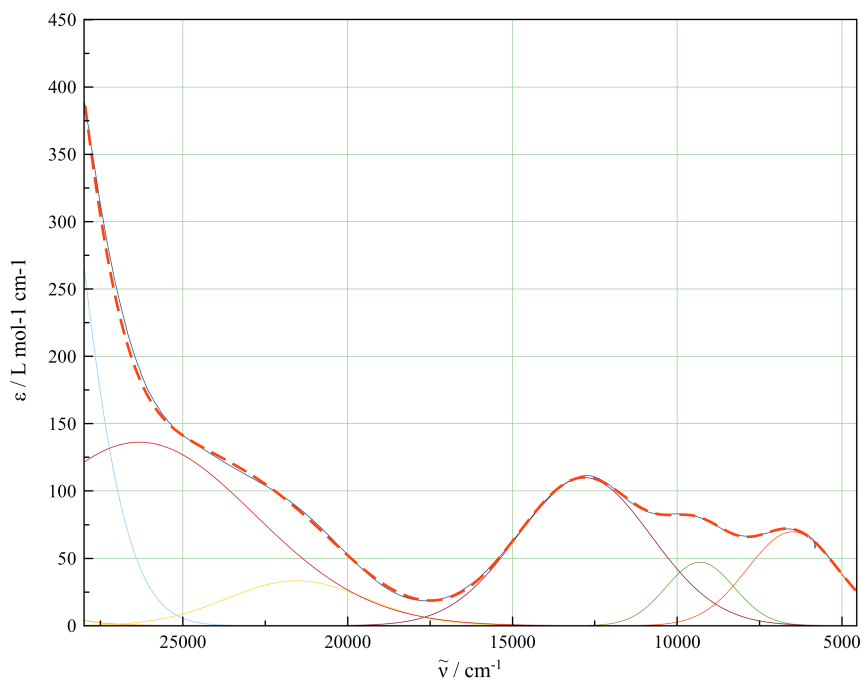


Abbildung 2.15: UV/Vis-Spektrum des Komplexes $[\text{Cu}(\text{L-Me}_2\text{TAOC})\text{Cl}]^-$ (**2**) mit Kurvenanpassung von 4550 bis 28000 cm^{-1}

Cobaltkomplexe

Die Spektren der Komplexe **3b** und **6** wurden ebenfalls mit Acetonitril als Lösungsmittel aufgenommen. Wegen Fehlern in der Verdünnungsreihe und die dadurch erkennbaren Ungenauigkeiten im Gesamtspektrum von Verbindung **3b** sollen die molaren Extinktionskoeffizienten nur qualitativ betrachtet werden. Tabelle 2.10 zeigt die d-d- und Charge-Transfer-Banden der Verbindungen. Die UV/Vis-Spektren sind in den Abbildungen 2.17, 2.18, 2.19 und 2.20 zu sehen.

Tabelle 2.10: d-d- und Charge-Transfer-Banden von Cobalt(II)-Komplexen mit den Liganden $\text{H}_2\text{L-Me}_2\text{TAOC}$ und $\text{HL-TAAP-}^t\text{Bu}_2$

Verbindung	LM	$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ ($\epsilon_M / \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)
$[\text{Co}(\text{L-Me}_2\text{TAOC})\text{Cl}]^-$ (3b)	MeCN	5942 (2,96), 7279 (20,9), 7568 (15,6), 12438 (5,55), 14091 (1,34), 15141 (3,12), 18474 (38,9), 20347 (5,11), 21437 (5,48), 24287 (6,25), 26695 (76,8), 29627 (468), 31233 (443), 33658 (5347), 35485 (478), 38092 (21635), 42109 (8959), 45613 (24018)
$[\text{Co}(\text{L-TAAP-}^t\text{Bu}_2)(\text{OAc})]$ (6)	MeCN	7487 (14), 9250 (13,7), 10592 (2,82), 13299 (1,07), 14496 (1,53), 17007 (19), 18815 (11,9), 19034 (1,61), 19924 (8,26), 22291 (22,4), 24228 (7,19), 28025 (112), 31408 (1083), 33133 (845), 34414 (351), 36832 (1817), 38060 (2189), 43858 (4776)

Unter der Annahme, dass die Cobaltverbindungen im *high-spin*-Zustand vorliegen, würde man im Falle des sechsfach koordinierten Komplexes (**6**) für eine O_h -Symmetrie drei Übergänge erwarten: ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g}$, ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4A_{2g}$ und ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$. Bei tetragonaler Verzerrung und damit Übergang in eine idealisierte D_{4h} -Symmetrie spaltet der Zustand ${}^4T_{2g}$ in die Zustände 4E_g und ${}^4B_{2g}$ auf und der Zustand ${}^4T_{1g}(P)$ spaltet in 4E_g und ${}^4A_{2g}$ auf (siehe Abbildung 2.16)^[61, 62]. Die Aufspaltung des Grundzustandes ${}^4T_{1g}(F)$ in 4E_g und ${}^4A_{2g}$ ist sehr klein, so dass sie nicht aufgelöst wird. Deshalb wird ${}^4T_{1g}$ als Grundzustand angenommen. Im Spektrum der Verbindung **6** sind im Bereich zwischen 6000 und 25000 cm^{-1} insgesamt acht Banden bzw. Schultern zu beobachten. Durch die Kurvenanpassung ist zu sehen, dass es sich vermutlich um elf Übergänge handeln könnte. Fünf dieser Absorptionen sind spinerlaubten d-d-Übergängen zuzuordnen. Die

energetisch niedrigste Absorption (Schulter) ist dem Übergang ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4E_g$ zuzuordnen. Die darauf folgende Bande kommt wahrscheinlich vom Übergang ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4B_{2g}$. Der Übergang ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4A_{2g}$ (entspricht ${}^4B_{1g}$ bei tetragonaler Verzerrung) erscheint oft als Schulter an der niederenergetischen Seite der darauffolgenden Absorption^[62]. So sind auch hier Schultern zwischen 14500 und 18500 cm^{-1} zu beobachten, von welchen die Bande bzw. Schulter bei etwa 17000 cm^{-1} vermutlich diesem Übergang zugeordnet werden kann. Zwei der drei weiteren Banden bzw. Schultern wären somit den Übergängen ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4E_g(P)$ und ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4A_{2g}(P)$ zuzuordnen. Weitere Banden in diesem Bereich können von *spin*-verbotenen Übergängen in die Dublett-Zustände 2G und 2H verursacht werden^[61].

Um mit Hilfe eines Tanabe-Sugano-Diagramms^[63, 64] einen ungefähren Wert für den Racah-Parameter B und die Ligandenfeldaufspaltung Δ_{Okt} im oktaedrischen Feld abschätzen zu können, wurde das Absorptionsmaximum der ersten beiden Banden, entsprechend des Schwerpunktsatzes zu einem Wert von etwa 8700 cm^{-1} ins Verhältnis gesetzt. Dies geschah unter der Annahme, dass diese beiden Banden durch die Aufspaltung bei tetragonaler Verzerrung zustande kommen und ein Drittel dieser Aufspaltung dem Übergang ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g}$ bei O_h -Symmetrie entsprechen würde. Berechnet man nun die Verhältnisse zwischen dieser und den beiden folgenden intensivsten Absorptionen im d-d-Bereich (etwa 17000 und 22300 cm^{-1}) und gleicht diese Verhältnisse im entsprechenden Tanabe-Sugano-Diagramm ab, findet man für $\Delta_{Okt}/B \approx 9,74$. Damit findet sich als Mittelwert für $B \approx 968 \text{ cm}^{-1}$ und es ergibt sich ein Wert von $\Delta_{Okt} \approx 9430 \text{ cm}^{-1}$.

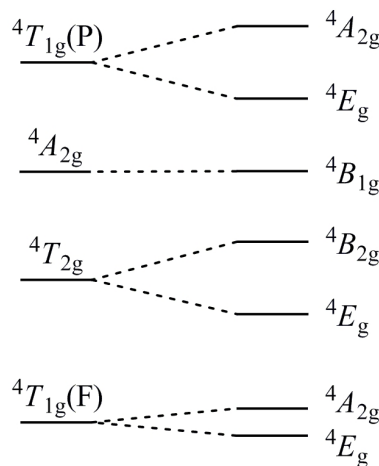


Abbildung 2.16: Qualitatives Aufspaltungsschema für den *high-spin*- d^7 -Zustand bei D_{4h} -Symmetrie^{[61], [62]}.

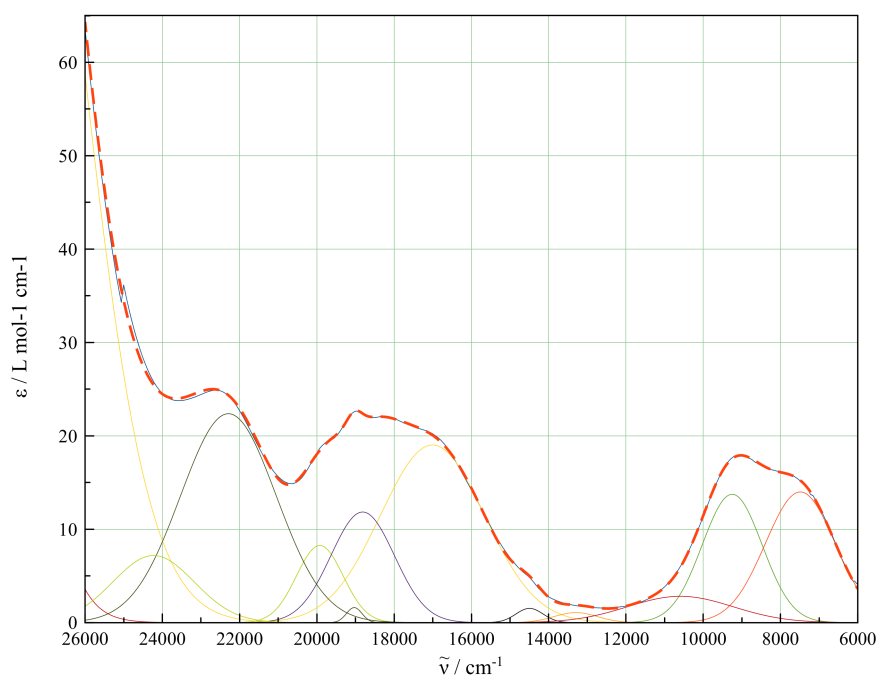


Abbildung 2.17: UV/Vis-Spektrum des Komplexes $[\text{Co}(\text{L-TAAP-}^t\text{Bu}_2)(\text{OAc})]$ (6) von 6000 bis 26000 cm^{-1}

Im Bereich von 25000 bis 50000 cm^{-1} folgen zwei weitere Absorptionsmaxima, die von MLCT- und Intra-Ligandübergängen stammen. Die MLCT-Übergänge werden in diesem Fall zusätzlich durch die leichte Oxidierbarkeit des Cobalt(II)-Ions begünstigt.

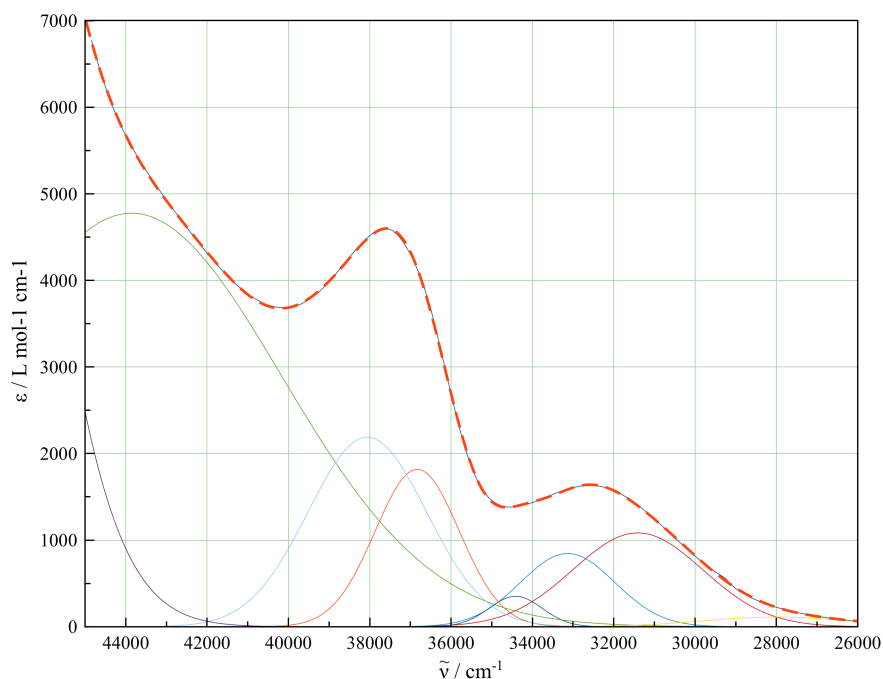


Abbildung 2.18: UV/Vis-Spektrum des Komplexes $[\text{Co}(\text{L-TAAP-}^t\text{Bu}_2)(\text{OAc})]$ (6) von 26000 bis 45000 cm^{-1}

Quadratisch-pyramidale, *high-spin*-Cobalt(II)-Verbindungen und ihre Spektren ähneln oft den tetragonal verzerrten, sechsfach-koordinierten und trigonal bipyramidalen Spezies^[61]. Im Spektrum von Verbindung **3b** befindet sich eine Absorptionsbande bei 7400 cm⁻¹. Durch die Kurvenanpassung ist zu sehen, dass sich darunter vermutlich drei Übergänge befinden. Die zwei intensivsten Banden könnten den Übergängen ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4E_g$ und ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4B_{2g}$ zugeordnet werden, eine quadratisch pyramidale Struktur vorausgesetzt. Die Absorption bei etwa 12000 cm⁻¹ ist vermutlich dem Übergang ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4B_{1g}$ geschuldet. Die kleine Absorption bei 14126 cm⁻¹ kann von einem Spin-Flip verursacht sein. Darauf folgen noch eine Bande und eine Schulter bei 18400 und 20300 cm⁻¹, die den Übergängen ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4E_g(P)$ und ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4A_{2g}(P)$ entsprechen könnten. Die Zuordnung zu einer quadratisch-pyramidalen oder trigonal bipyramidalen Umgebung gestaltet sich auf hier schwierig, da beide Spezies prinzipiell sehr ähnliche Spektren haben können. Für eine quadratisch-pyramidale Struktur würde sprechen, dass solche Systeme oftmals weniger intensive Absorptionen aufweisen als trigonal-bipyramidale Systeme. Meist sind diese kleiner als 100 l · mol⁻¹ · cm⁻¹^[61]. Dies trifft auch auf das vorliegende Spektrum zu. Dennoch muss man bei der Interpretation vorsichtig sein, da in gelöstem Zustand auch Fluktuationen möglich sind.

Die Banden und Schultern zwischen 25000 und 50000 cm⁻¹ sind wiederum durch Charge-Transfer-Übergänge und Intra-Ligand-Elektronenübergänge verursacht.

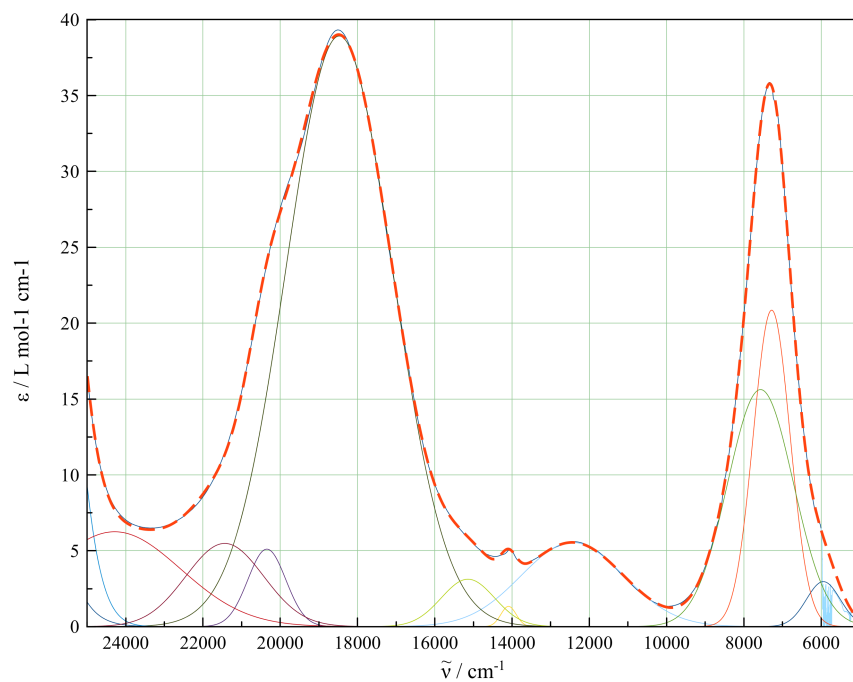


Abbildung 2.19: UV/Vis-Spektrum des Komplexes $[\text{Co}(\text{L-Me}_2\text{TAOC})\text{Cl}]^-$ (3b) von 5000 bis 25000 cm^{-1} .

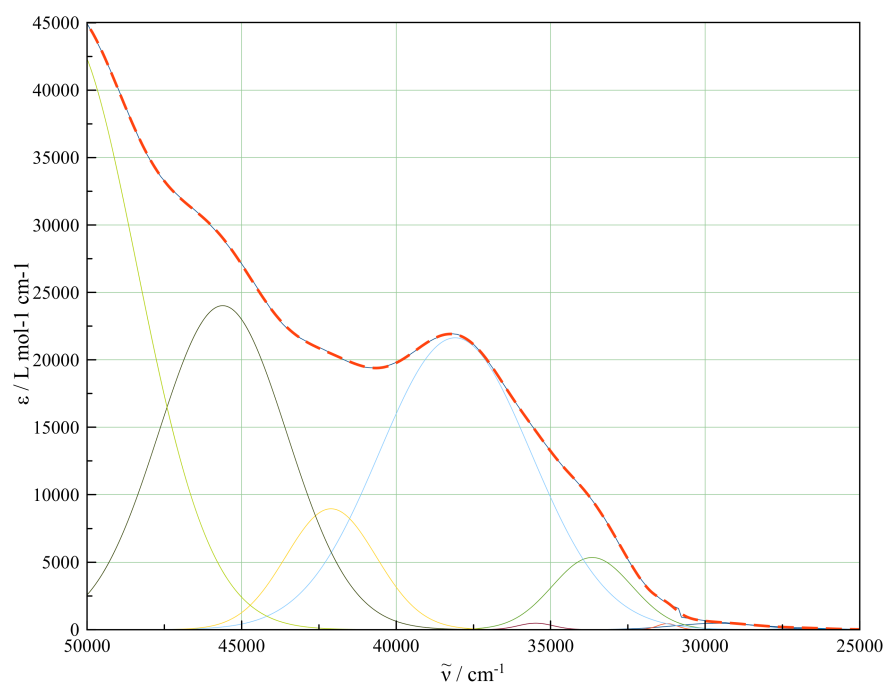


Abbildung 2.20: UV/Vis-Spektrum des Komplexes $[\text{Co}(\text{L-Me}_2\text{TAOC})\text{Cl}]^-$ (3b) von 25000 bis 50000 cm^{-1} .

Elektrochemische Untersuchungen

Alle Komplexe wurden elektrochemisch im jeweils angegebenen Lösungsmittel untersucht. Sie werden im folgenden nach Metallionen getrennt beschrieben. Die nicht abgebildeten Cyclovoltammogramme befinden sich im Anhang.

Nickelkomplexe

Die Oxidations- und Reduktionspotentiale der Nickelverbindungen sind in Tabelle 2.11 dargestellt. Exemplarisch ist das Cyclovoltammogramm von Komplex **1** in Abbildung 2.21 gezeigt.

Tabelle 2.11: Oxidationspotentiale (E_{pa} , E_{pc} bzw. $E_{1/2}/mV$ vs. SCE) von Nickel(II)-Komplexen (Lösungsmittel mit 0.2 molarem TBAP)

Verbindung	LM	Oxidationen			
(Et ₄ N)[Ni(L-Me ₂ TAOC)Cl] (1)	MeCN	611 (i)	1079 (i)	1263 (i)	1460 (i)
[Ni(L-TAAP- ^t Bu ₂)(H ₂ O)(OAc)] (4)	MeCN	940 (i)	1195 (i)		

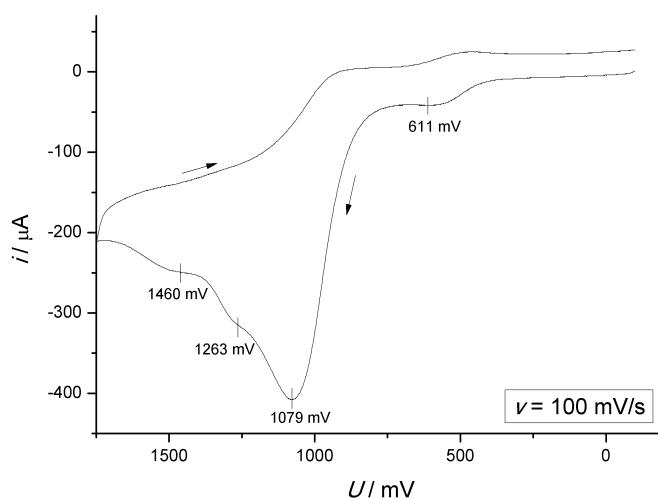


Abbildung 2.21: Cyclovoltammogramm des Komplexes (Et₄N)[Ni(L-Me₂TAOC)Cl] (**1**) in Acetonitril

Das Cyclovoltammogramm des Komplexes (Et₄N)[Ni(L-Me₂TAOC)Cl] (**1**) zeigt vier irreversible Oxidationen bei den Peakpotentialen 611 mV, 1079 mV, 1263 mV und 1460

mV. Vermutlich lässt sich die Oxidation bei 1079 mV auf die $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ -Redoxreaktion zurückführen. Auf der Reduktionsseite wurden keine Reaktionen beobachtet. Der Komplex $[\text{Ni}(\text{L-TAAP-}^t\text{Bu}_2)(\text{H}_2\text{O})(\text{OAc})] \cdot \text{MeCN}$ (**4**) zeigt im Cyclovoltammogramm zwei irreversible Oxidationen bei den Peakpotentialen 940 mV und 1195 mV. Auch hier lässt sich vermutlich eine davon auf die $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ -Redoxreaktion zurückführen. Auf der Reduktionsseite wurden ebenfalls keine Reaktionen beobachtet.

Kupferkomplexe

Die Oxidations- und Reduktionspotentiale der Kupferverbindungen sind in Tabelle 2.12 dargestellt. Exemplarisch sind die Cyclovoltammogramme von Komplex **5** in Abbildung 2.22 und in Abbildung 2.23 gezeigt.

Tabelle 2.12: Oxidationspotentiale (E_{pa} , E_{pc} bzw. $E_{1/2}/\text{mV}$ vs. SCE) von Kupfer(II)-Komplexen (Lösungsmittel mit 0.2 molarem TBAP)

Verbindung	LM	Oxidationen	Reduktionen
$(\text{Et}_4\text{N})[\text{Cu}(\text{L-Me}_2\text{TAOC})\text{Cl}]$ (2)	MeCN	1040 (i) 1300 (i)	-1248(i)
$[\text{Cu}(\text{L-TAAP-}^t\text{Bu}_2)(\text{H}_2\text{O})(\text{OAc})]$ (5)	MeCN	1330 (i) 1720 (i)	-1146(i)

Der Komplex $(\text{Et}_4\text{N})[\text{Cu}(\text{L-Me}_2\text{TAOC})\text{Cl}]$ (**2**) zeigt im Cyclovoltammogramm zwei irreversible Oxidationen bei den Peakpotentialen 1040 mV und 1300 mV. Der Komplex $[\text{Cu}(\text{L-TAAP-}^t\text{Bu}_2)(\text{H}_2\text{O})(\text{OAc})] \cdot \text{MeCN}$ (**5**) zeigt ebenfalls zwei irreversible Oxidationen bei den Peakpotentialen 1330 mV und 1720 mV (Abbildung 2.22). Eine dieser Oxidationen ist vermutlich der $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{3+}$ -Redoxreaktion zuzuordnen.

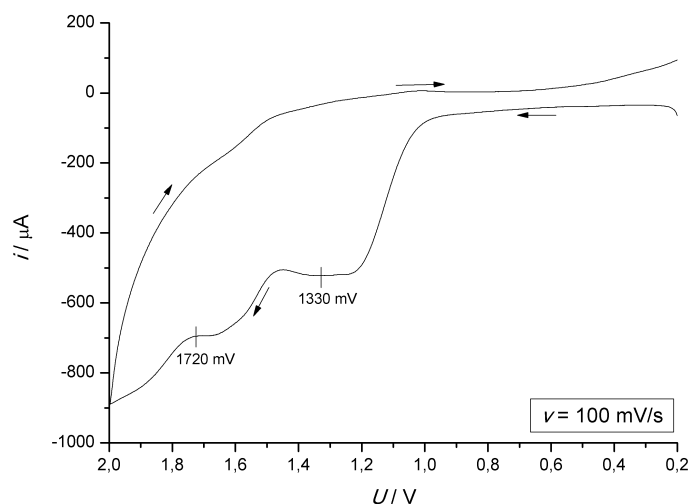


Abbildung 2.22: Cyclovoltammogramm der Oxidationen des Komplexes $[\text{Cu}(\text{L-TAAP-}^t\text{Bu}_2)(\text{H}_2\text{O})(\text{OAc})] \cdot \text{MeCN}$ (**5**) in Acetonitril

Auf der Reduktionsseite ist für Komplex **2** eine irreversible Reduktion bei -1248 mV zu beobachten. Bei Verbindung **5** zeigt sich eine irreversible Reduktion bei -1146 mV (Abbildung 2.23). Es könnte sich bei diesen Reduktionen eventuell um die $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{1+}$ -Redoxreaktion handeln.

Obwohl sich die bisher detektierten Redoxreaktionen als irreversibel erwiesen, kann bei diesen Komplexen möglicherweise bereits eine Tendenz im elektrochemischen Verhalten ausgemacht werden. So wird die Verbindung des zweifach negativ geladenen Amidat-Liganden (**2**) bei niedrigeren Potentialen oxidiert und bei höheren negativen Potentialen reduziert, als der Komplex des einfach negativ geladenen Amidat-Liganden (**5**).

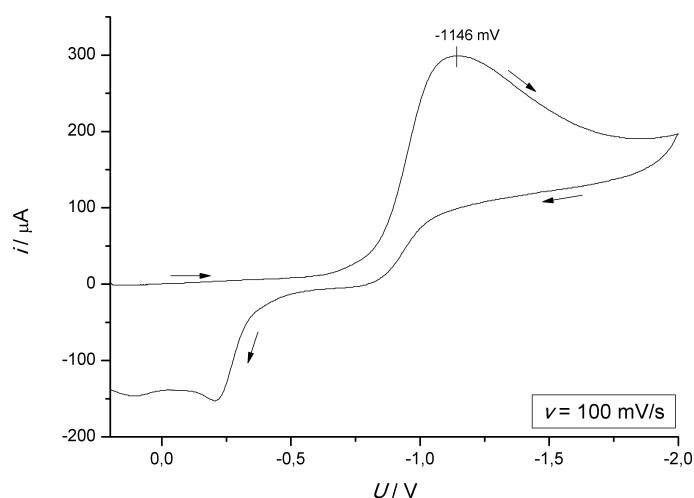


Abbildung 2.23: Cyclovoltammogramm der Reduktion des Komplexes $[\text{Cu}(\text{L-TAAP-}^t\text{Bu}_2)(\text{H}_2\text{O})(\text{OAc})] \cdot \text{MeCN}$ (**5**) in Acetonitril

Cobaltkomplexe

Die Oxidations- und Reduktionspotentiale der Cobaltverbindungen sind in den Tabellen 2.13 und 2.14 dargestellt. Exemplarisch werden die Cyclovoltammogramme von Komplex **6** in den Abbildungen 2.24, 2.25 und 2.26 gezeigt.

Tabelle 2.13: Oxidationspotentiale (E_{pa} , E_{pc} bzw. $E_{1/2}/mV$ vs. SCE) von Cobalt(II)-Komplexen (Lösungsmittel mit 0.2 molarem TBAP)

Verbindung	LM	Oxidationen		
$(\text{Et}_4\text{N})[\text{Co}(\text{L-Me}_2\text{TAOC})\text{Cl}]$ (3a)	MeCN	220 (i)	1330 (i)	1660 (i)
$[\text{Co}(\text{L-TAAP-}^t\text{Bu}_2)(\text{OAc})]$ (6)	MeCN	330 (qr)	1688 (i)	1980(i)

Der Komplex $(\text{Et}_4\text{N})[\text{Co}(\text{L-Me}_2\text{TAOC})\text{Cl}]$ (**3a**) zeigt im Cyclovoltammogramm drei irreversible Oxidationen bei den Peakpotentialen 220 mV, 1330 mV und 1660 mV. Erst genannte lässt sich wahrscheinlich auf die $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ -Redoxreaktion zurückführen. Die Irreversibilität dieser $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ -Redoxreaktion wird vermutlich durch die fünffache Koordination des Komplexes bewirkt, da dieser nach der Oxidation zum Cobalt(III)-

Komplex seine Koordinationsumgebung ändern müsste.

Auf der Reduktionsseite wurden keine Reaktionen beobachtet.

Der Komplex $[\text{Co}(\text{L-TAAP-}^t\text{Bu}_2)(\text{OAc})]$ (**6**) zeigt im Cyclovoltammogramm zwei irreversible Oxidationen bei den Peakpotentialen 1688 mV und 1980 mV (Abbildung 2.24). Des Weiteren weist er eine Oxidation bei $E_{1/2} = 330$ mV vs. SCE auf. Sie wurde bei verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten aufgenommen (Abbildung 2.25). Die Auswertung ergibt, dass es sich dabei um einen quasireversiblen elektrochemischen Elektronentransfer handelt. Der Transfer stammt vermutlich von der $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ -Redoxreaktion. Dass dieser reversibler ist als der entsprechende Übergang bei dem Komplex $(\text{Et}_4\text{N})[\text{Co}(\text{L-Me}_2\text{TAOC})\text{Cl}]$ (**3a**), lässt sich wahrscheinlich auf die sechsfache, bei einer Oxidation unveränderte Koordinationsumgebung des Metalls zurückführen.

Auch hier kann die Tendenz der leichteren Oxidierbarkeit des Komplexes $(\text{Et}_4\text{N})[\text{Co}(\text{L-Me}_2\text{TAOC})\text{Cl}]$ (**3a**) im Vergleich zu dem Komplex $[\text{Co}(\text{L-TAAP-}^t\text{Bu}_2)(\text{OAc})]$ (**6**) beobachtet werden.

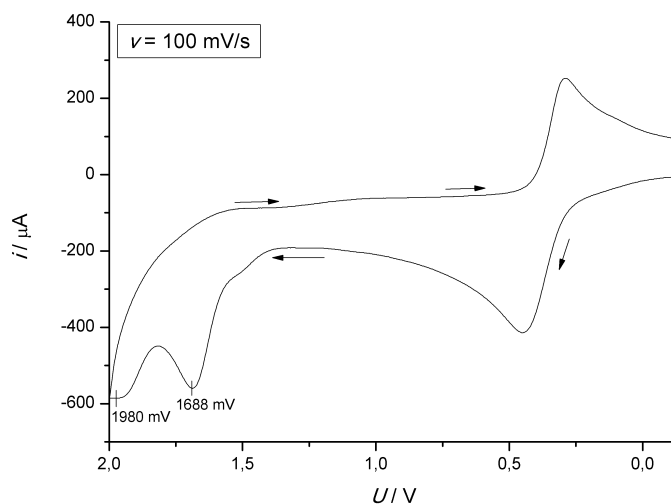


Abbildung 2.24: Cyclovoltammogramm der Oxidationen des Komplexes $[\text{Co}(\text{L-TAAP-}^t\text{Bu}_2)(\text{OAc})]$ (**6**) in Acetonitril

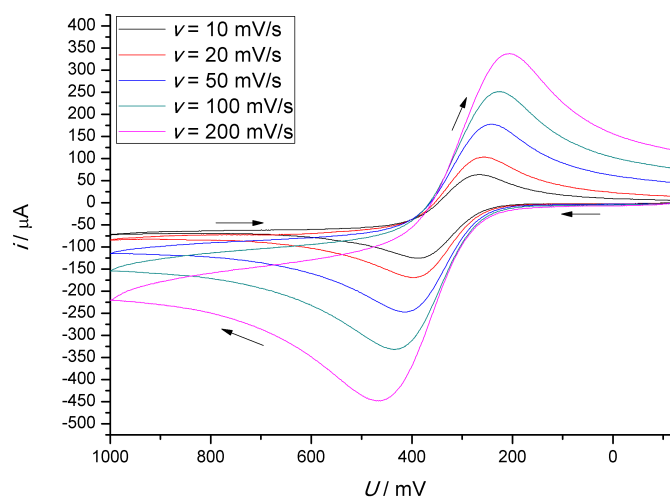


Abbildung 2.25: Cyclovoltammogramm der ersten Oxidation des Komplexes $[\text{Co}(\text{L-TAAP-}^t\text{Bu}_2)(\text{OAc})]$ (**6**) bei verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten in Acetonitril

Auf der Reduktionsseite zeigen sich zwei dicht aufeinander folgende irreversible Reduktionen bei -1902 mV (E_{pa}) und bei $E_{1/2} = -1918 \text{ mV}$ vs. SCE (Abbildung 2.26). Durch die vorgelagerte Reduktion konnte das Stromstärkeverhältnis nicht ausgewertet werden. Es handelt sich aber sehr wahrscheinlich um irreversible Reduktionen.

Tabelle 2.14: Reduktionsspotentiale (E_{pa} , E_{pc} bzw. $E_{1/2}/\text{mV}$ vs. SCE) von Cobalt(II)-Komplexen (Lösungsmittel mit 0.2 molarem TBAP)

Verbindung	LM	Reduktionen
$(\text{Et}_4\text{N})[\text{Co}(\text{L-Me}_2\text{TAOC})\text{Cl}]$ (3a)	MeCN	-
$[\text{Co}(\text{L-TAAP-}^t\text{Bu}_2)(\text{OAc})]$ (6)	MeCN	$-1902(\text{i})$ $-1918(\text{i})$

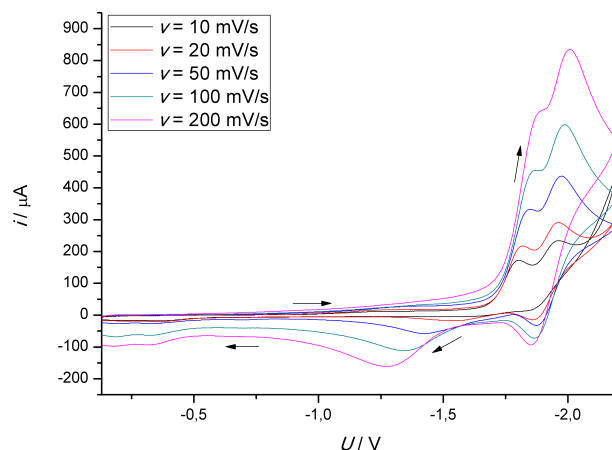


Abbildung 2.26: Cyclovoltammogramm der Reduktionen des Komplexes $[\text{Co}(\text{L-TAAP-}^t\text{Bu}_2)(\text{OAc})]$ (**6**) bei verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten in Acetonitril

Generell ist die Irreversibilität der meisten der bisher gezeigten elektrochemischen Reaktionen darauf zurückzuführen, dass nach der Oxidation bzw. Reduktion Dissoziationsreaktionen bzw. Folgereaktionen der entstandenen Spezies vorherrschend sind. Diese können sowohl die Reversibilität beeinflussen, als auch zu Überlagerungen führen.

2.3.2 Komplexe mit dem Coliganden 2,2'-Bipyridin

Synthese

Zur Synthese der Verbindungen mit dem Liganden $\text{H}_2\text{L-Me}_2\text{TAOC}$ wurden jeweils die Ausgangskomplexe **1**, **2** und **3** in einer methanolischen Lösung mit einer äquimolaren Menge 2,2'-Bipyridin versetzt und kurz zum Sieden erhitzt. Die entstandenen Komplexe sind Neutral-Komplexe. Deshalb konnten bereits durch anschließendes Einengen zu den gesättigten Lösungen analysenreine Kristalle der Komplexverbindungen erhalten werden ((**7**)-(**9**)).

Bei den Verbindungen des Liganden $\text{HL-TAAP-}^t\text{Bu}_2$ wurden entweder ebenfalls die Ausgangsverbindungen **4**, **5** und **6** in der oben beschriebenen Weise umgesetzt oder der Ligand wurde in situ mit dem entsprechenden Metall(II)-acetat-Salz und dem Coliganden zur Reaktion gebracht. Bei diesen Verbindungen handelt es sich um kationische Komplexe. Daher wurde die Reaktionsmischung noch mit einer äquimolaren Menge Natriumtetraphenylborat in Methanol versetzt. Die entstandenen Komplexe fielen in Methanol aus. Das Lösungsmittel wurde gegen Acetonitril getauscht und das Natriumacetat abfiltriert. Durch Eindiffundieren von Diethylether konnten jeweils analysenreine Kristalle erhalten werden ((**10**)-(**12**)).

Die Nickel- und Kupferkomplexe mit dem Liganden $\text{L-N}_4\text{Me}_2$ wurden in situ hergestellt durch die Reaktion des Liganden mit den entsprechenden Metall(II)-Salzen, 2,2'-Bipyridin und den Gegenionen. Durch Eindiffundieren von Diethylether konnten so analysenreine Kristalle erhalten werden ((**13**) und (**14**)).

Bei den Nickel- und Kupferkomplexen mit dem Liganden $\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2$ wurden die Ausgangsverbindungen $[\text{Ni}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\text{Cl}_2] \cdot \text{MeCN}$ und $[\text{Cu}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\text{Cl}_2]$ zuvor isoliert, da erfahrungsgemäß bei diesem Liganden auf diese Weise höhere Ausbeuten erzielt werden können.

Die Verbindung $[\text{Co}(\text{L-Me}_2\text{TAOC})(\text{bipy})] \cdot \text{MeOH}$ (**9**) ist in Lösung luftempfindlich und nimmt nach kurzer Zeit außerhalb der Stickstoffatmosphäre eine rot-violette Farbe an. Aufgrund von Fehlordnungen konnte bei Verbindung $[\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bipy})](\text{PF}_6)_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (**13a**) keine zufriedenstellende Röntgenstrukturanalyse erhalten werden. Daher wurde die Verbindung noch mit Perchlorat als Gegenion synthetisiert (**13b**), um alle Charakterisierungsmethoden durchführen zu können. Die cyclovoltammetrischen Untersuchungen wurden aber ausschließlich mit Verbindung (**13a**) durchgeführt. Eine Übersicht über die Komplexverbindungen befindet sich in Tabelle 2.15.

Tabelle 2.15: Übersicht über die synthetisierten Komplexe mit dem Coliganden 2,2'-Bipyridin

Komplex		Farbe	Ausbeute
$[\text{Ni}(\text{L-Me}_2\text{TAOC})(\text{bipy})] \cdot \text{MeOH}$	(7)	orange-braun	85 %
$[\text{Cu}(\text{L-Me}_2\text{TAOC})(\text{bipy})] \cdot \text{MeOH}$	(8)	grün	88 %
$[\text{Co}(\text{L-Me}_2\text{TAOC})(\text{bipy})] \cdot \text{MeOH}$	(9)	blau-schwarz	84 %
$[\text{Ni}(\text{L-TAAP-}^t\text{Bu}_2)(\text{bipy})](\text{BPh}_4) \cdot 0,5 \text{ Et}_2\text{O}$	(10)	orange	78 %
$[\text{Cu}(\text{L-TAAP-}^t\text{Bu}_2)(\text{bipy})](\text{BPh}_4) \cdot \text{MeOH}$	(11)	petrol-blau	58 %
$[\text{Co}(\text{L-TAAP-}^t\text{Bu}_2)(\text{bipy})](\text{BPh}_4) \cdot 0,5 \text{ Et}_2\text{O}$	(12)	dunkelrot-schwarz	86 %
$[\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bipy})](\text{PF}_6)_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$	(13a)	braun	72 %
$[\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bipy})](\text{ClO}_4)_2$	(13b)	braun	68 %
$[\text{Cu}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bipy})](\text{ClO}_4)_2$	(14)	blau	78 %
$[\text{Ni}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{bipy})](\text{BPh}_4)_2 \cdot 2 \text{ MeCN}$	(15)	goldgelb	82 %
$[\text{Cu}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{bipy})](\text{BPh}_4)_2 \cdot 2 \text{ MeCN}$	(16)	blau	82 %

Strukturelle Eigenschaften

Mit Ausnahme der Verbindung (**13a**) konnten von allen Komplexen Röntgenstrukturanalysen an geeigneten Einkristallen vorgenommen werden. Bei den Strukturdaten der Verbindungen $[\text{Cu}(\text{L-TAAP-}^t\text{Bu}_2)(\text{bipy})](\text{BPh}_4) \cdot \text{MeOH}$ (**11**) und $[\text{Co}(\text{L-TAAP-}^t\text{Bu}_2)(\text{bipy})](\text{BPh}_4) \cdot 0,5 \text{ Et}_2\text{O}$ (**12**) konnten die im Kristallverband enthaltenen Lösungsmittelmoleküle nicht eindeutig bestimmt werden, weshalb die Elektronendichte mit der Option SQUEEZE herausgerechnet wurde. Die Daten beziehen sich in diesen Fällen auf die lösungsmittelfreie Substanz.

Bei den Verbindungen $[\text{Ni}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{bipy})](\text{BPh}_4)_2 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (**15**) und $[\text{Cu}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{bipy})](\text{BPh}_4)_2 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (**16**) entfallen auf ein Komplexion zwei Moleküle Acetonitril im Kristallverband. Eines davon ist fehlgeordnet, weshalb auch hier die Elektronendichte mit der Option SQUEEZE herausgerechnet wurde. Die Daten beziehen sich daher auf die Substanz mit nur einem Molekül Acetonitril.

Perspektivische Ansichten der Komplexmoleküle bzw. der Komplexkationen sind in den Abbildungen 2.27 bis 2.29 gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel befinden sich in den Tabellen 2.16 bis 2.18.

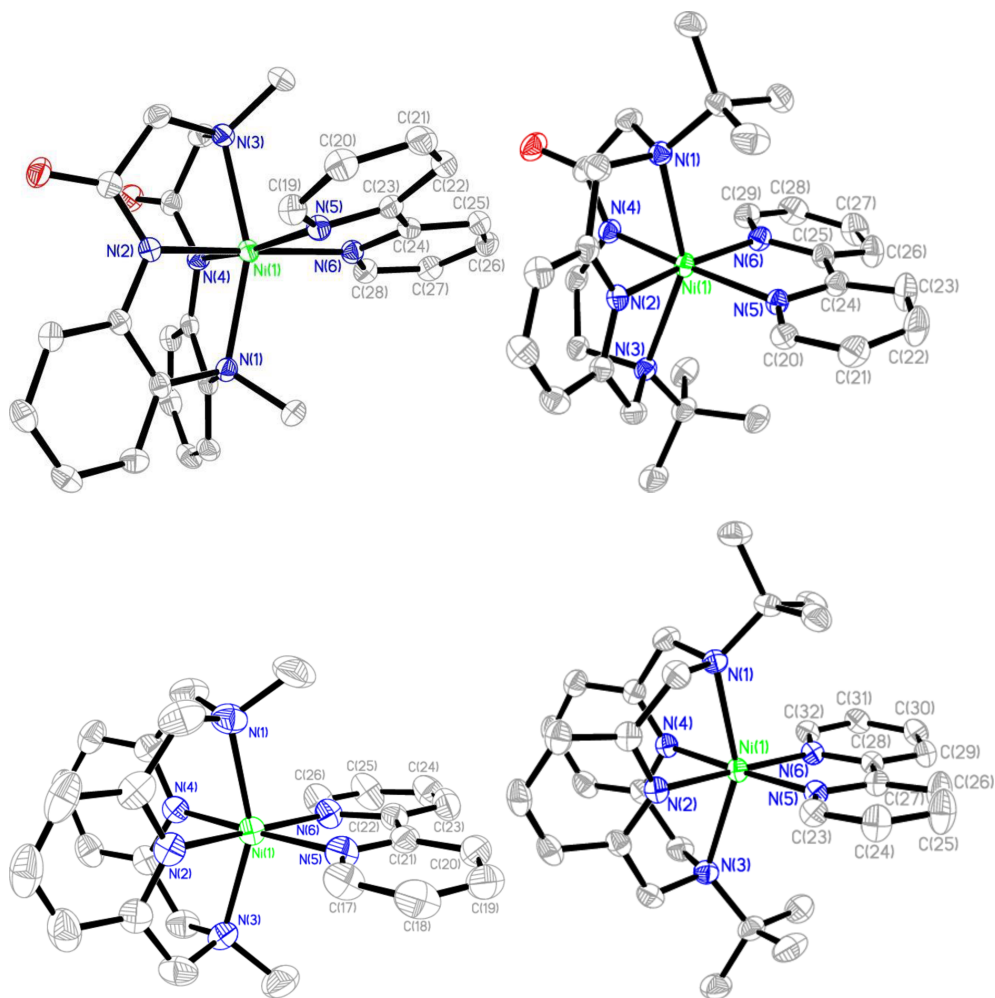


Abbildung 2.27: Perspektivische Darstellung der Komplexmoleküle bzw. -kationen $[\text{Ni}(\text{L-Me}_2\text{TAOC})(\text{bipy})]$ in **(7)**, $[\text{Ni}(\text{L-TAAP-}^t\text{Bu}_2)(\text{bipy})]^+$ in **(10)**, $[\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bipy})]^{2+}$ in **(13b)** und $[\text{Ni}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{bipy})]^{2+}$ in **(15)**

In allen Komplexen weisen die Metall(II)-Ionen eine verzerrte *cis*-oktaedrische Koordinationsumgebung auf. Diese wird von den Stickstoffatomen des jeweiligen vierzählig koordinierenden makrocyclischen Liganden und von den zwei Stickstoffatomen des *cis*-ständigen Coliganden 2,2'-Bipyridin gebildet. Die Makrocyclen sind entlang der $\text{N}_{\text{Amin}}\text{-N}_{\text{Amin}}$ -Achse gefaltet, wobei sich die Amin-Stickstoffatome N(1) und N(3) auf den axialen Positionen befinden. Die Stickstoffatome der deprotonierten Amid-Gruppen bzw. des Pyridinrings (N(2) und N(4)), sowie die beiden Atome des 2,2'-Bipyridins besetzen die vier äquatorialen Positionen. Die beiden *tert*-Butylgruppen bzw. Methylgruppen der Liganden befinden sich oberhalb bzw. unterhalb der Dreiecksfläche, die vom Coliganden aufgespannt wird. Die Komplexe der Diazapyridinophanliganden **(13b-16)** besitzen eine idealisierte C_{2v} -Symmetrie. Im Vergleich dazu liegen die Verbindungen des Liganden $\text{H}_2\text{L-Me}_2\text{TAOC}$ **(7-9)** in einer idealisierten C_s -Symmetrie vor, während die Komplexe des Liganden $\text{HL-TAAP-}^t\text{Bu}_2$ **(10-12)** eine C_1 -Symmetrie besitzen.

Im Gesamtbild der Strukturen ist gut zu erkennen, dass sich der Coligand in den Komplexen des Liganden $\text{H}_2\text{L-Me}_2\text{TAOC}$ (**7-9**) nicht in der Ebene der äquatorialen Donoratome befindet, sondern in Richtung der Amidgruppen aus der Fläche herausgewölbt ist. Bei den Komplexen des Liganden $\text{HL-TAAP-}^t\text{Bu}_2$ (**10-12**) sind die Ringebenen des Coliganden eher alternierend zu äquatorialen Ebene des Komplexes orientiert. Durch die sterischen Wechselwirkungen der *tert*-Butylgruppen mit den Pyridinringen und die unterschiedlichen äquatorialen Bindungslängen des Makrocyclus ist dieser im Ligandenrückgrat stärker verdrillt. Dies führt zur Anhebung bzw. Absenkung der Ringebenen des 2,2'-Bipyridins. In den Komplexen der Liganden $\text{L-N}_4\text{Me}_2$ (**13b**, **14**) und $\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2$ (**15**, **16**) befinden sich die Coliganden nahezu in der Ebene der äquatorialen Donoratome. Der Makrocyclus $[\text{Ni}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{bipy})](\text{BPh}_4)_2 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (**15**) ist allerdings durch die *tert*-Butylgruppen auch stärker verdrillt als $[\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bipy})](\text{ClO}_4)_2$ (**13b**), was naturgemäß auch eine Verdrillung der Coligandringe bewirkt.

Tabelle 2.16: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der Komplexe $[\text{Ni}(\text{L-Me}_2\text{TAOC})(\text{bipy})] \cdot \text{MeOH}$ (**7**), $[\text{Ni}(\text{L-TAAP-}^t\text{Bu}_2)(\text{bipy})](\text{BPh}_4)_2 \cdot 0,5 \text{ Et}_2\text{O}$ (**10**), $[\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bipy})](\text{ClO}_4)_2$ (**13b**), $[\text{Ni}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{bipy})](\text{BPh}_4)_2 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (**15**).

	(7)	(10)	(13b)	(15)
Ni(1)-N(2)	2,0012(13)	2,0114(14)	2,0103(13)	2,0231(13)
Ni(1)-N(4)	2,0020(13)	1,9709(14)	2,0094(11)	2,0308(13)
Ni(1)-N(6)	2,0902(13)	2,0776(14)	2,0497(13)	2,0366(13)
Ni(1)-N(5)	2,1108(13)	2,1038(13)	2,0555(12)	2,0503(12)
Ni(1)-N(3)	2,1775(13)	2,3257(14)	2,1808(12)	2,3710(13)
Ni(1)-N(1)	2,1847(13)	2,3722(13)	2,1935(14)	2,3364(13)
N(2)-Ni(1)-N(4)	92,37(5)	93,00(6)	84,54(5)	81,13(5)
N(4)-Ni(1)-N(6)	96,26(5)	95,61(6)	97,10(5)	98,70(5)
N(2)-Ni(1)-N(5)	93,94(5)	93,03(5)	98,78(5)	99,83(5)
N(6)-Ni(1)-N(5)	77,55(5)	78,37(5)	79,58(5)	80,38(5)
N(3)-Ni(1)-N(1)	156,24(5)	148,95(5)	154,36(5)	153,04(5)

Tabelle 2.17: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der Komplexe
 $[\text{Cu}(\text{L-Me}_2\text{TAOC})(\text{bipy})] \cdot \text{MeOH}$ (**8**),
 $[\text{Cu}(\text{L-TAAP-}^t\text{Bu}_2)(\text{bipy})](\text{BPh}_4) \cdot \text{MeOH}$ (**11**), $[\text{Cu}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bipy})](\text{ClO}_4)_2$ (**14**),
 $[\text{Cu}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{bipy})](\text{BPh}_4)_2 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (**16**)

	(8)	(11)	(14)	(16)
Cu(1)-N(2)	1,9931(13)	2,070(2)	2,0160(12)	2,0187(12)
Cu(1)-N(4)	2,0105(12)	1,934(2)	2,0187(12)	2,0204(12)
Cu(1)-N(6)	2,0330(13)	2,048(2)	2,0039(12)	1,9946(12)
Cu(1)-N(5)	2,0571(13)	2,024(2)	2,0009(12)	2,0042(12)
Cu(1)-N(3)	2,3352(13)	2,588(2)	2,3451(13)	2,4838(13)
Cu(1)-N(1)	2,3435(13)	2,472(2)	2,3411(13)	2,4595(13)
N(2)-Cu(1)-N(4)	90,88(5)	91,24(9)	82,74(5)	80,27(5)
N(4)-Cu(1)-N(6)	96,07(5)	95,31(9)	98,50(5)	98,32(5)
N(2)-Cu(1)-N(5)	93,80(5)	93,68(9)	97,38(5)	99,48(5)
N(6)-Cu(1)-N(5)	79,43(5)	79,75(9)	81,43(5)	81,93(5)
N(3)-Cu(1)-N(1)	151,20(5)	141,83(7)	150,42(4)	150,91(4)

Die Faltung der Makrocyclen nimmt in der Reihenfolge der Liganden $\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2 > \text{L-N}_4\text{Me}_2 > \text{H}_2\text{L-Me}_2\text{TAOC} \cong \text{HL-TAAP-}^t\text{Bu}_2$ ab, was sich in der Zunahme des äquatorialen Winkels N(2)-M(1)-N(4) widerspiegelt. Die Größe dieses Winkels ist durch die sterische Rigidität der Makrocyclen bedingt. Das zeigt, dass die Amidat-Liganden flexibler sind, als die Diazapyridinophan-Liganden. Durch die stärkere Faltung der Diazapyridinophan-Komplexe weichen die äquatorialen Winkel in diesen Verbindungen auch stärker vom idealen Oktaederwinkel (90°) ab als bei den Amidat-Komplexen. Letztere weichen im Schnitt nur um etwa drei Grad von diesem Winkel ab.

Der Winkel zwischen den axialen Aminstickstoffatomen (N(3)-M(1)-N(1)) nimmt in der Reihenfolge $\text{H}_2\text{L-Me}_2\text{TAOC} \cong \text{L-N}_4\text{Me}_2 \cong \text{L-N}_4^t\text{Bu}_2 > \text{HL-TAAP-}^t\text{Bu}_2$ ab. Dieser Effekt wird wesentlich von dem sterischen Aufwand der Aminsубstituenten dirigiert. Somit besitzen die Komplexe mit *tert*-butylsubstituierten Liganden auch längere Metall-N_{Amin}-Bindungen.

Die Ligand-Metallion-Bindungslänge (M(1)-N(2)) in der äquatorialen Ebene der Nickelverbindungen nimmt in der Reihenfolge der primären Liganden $\text{H}_2\text{L-Me}_2\text{TAOC} \cong \text{L-N}_4\text{Me}_2 \cong \text{HL-TAAP-}^t\text{Bu}_2 \cong \text{L-N}_4^t\text{Bu}_2$ zu. Bei den Kupferverbindungen findet sich die Reihenfolge $\text{H}_2\text{L-Me}_2\text{TAOC} < \text{L-N}_4\text{Me}_2 \cong \text{L-N}_4^t\text{Bu}_2 < \text{HL-TAAP-}^t\text{Bu}_2$. Bei den Komplexen des Liganden HL-TAAP-*t*Bu₂ entspricht dies der Seite des Pyridinrings. Die Ligand-Metallion-Bindungslänge (M(1)-N(4)) in der äquatorialen Ebene nimmt, sowohl bei den Nickel- als auch bei den Kupfer-Komplexen in der Reihenfolge der pri-

mären Liganden $\text{HL-TAAP-}^t\text{Bu}_2 < \text{H}_2\text{L-Me}_2\text{TAOC} \cong \text{L-N}_4\text{Me}_2 < \text{L-N}_4^t\text{Bu}_2$ zu. Bei den Komplexen des Liganden $\text{HL-TAAP-}^t\text{Bu}_2$ entspricht dies der Seite der Amidatgruppe. Dies verdeutlicht den Effekt der Amidatgruppen, die als bessere σ -Donoratome kürzere Bindungen verursachen. Dass die Bindungslänge der $(\text{L-TAAP-}^t\text{Bu}_2)^-$ -Komplexe auf der Seite der Amidatgruppe kürzer ist, als bei den $(\text{L-Me}_2\text{TAOC})^{2-}$ -Komplexen liegt daran, dass dieser Ligand nur eine Amidatgruppe besitzt. Durch zwei Amidatgruppen beim Liganden $(\text{L-Me}_2\text{TAOC})^{2-}$ ist das Metallion in diesen Verbindungen elektronenreicher, weshalb die Bindungen länger sind als die entsprechende Amidatbindung in den $(\text{L-TAAP-}^t\text{Bu}_2)^-$ -Komplexen.

Konsequenterweise zeigt sich bei den Nickelverbindungen das umgekehrte Phänomen dieser Reihenfolgen bei den Metall-Coligand-Bindungslängen ($\text{M}(1)\text{-N}(5)$). Diese Bindung ist für die Komplexe des Liganden $(\text{L-TAAP-}^t\text{Bu}_2)^-$ *trans*-ständig zur Amidatgruppe. Hier ergibt sich folgende Reihenfolge der Makrocyclen für die Bindungslängen: $\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2 \cong \text{L-N}_4\text{Me}_2 < \text{HL-TAAP-}^t\text{Bu}_2 \cong \text{H}_2\text{L-Me}_2\text{TAOC}$. Bei den Kupferverbindungen ergibt sich die Reihenfolge: $\text{L-N}_4\text{Me}_2 \cong \text{L-N}_4^t\text{Bu}_2 < \text{HL-TAAP-}^t\text{Bu}_2 < \text{H}_2\text{L-Me}_2\text{TAOC}$. Dieser sogenannte *Trans*-Einfluss wird durch die starken σ -Donoreigenschaften der Amidatgruppen hervorgerufen. Durch diese wird mehr negative Ladung auf das Metallzentrum übertragen. Dadurch wird es für die *trans*-ständigen Donoratome weniger positiv, was zu einer Schwächung und damit Elongation der Bindungen zum 2,2'-Bipyridin führt^[1].

Für die Metall-Coligand-Bindungslängen ($\text{M}(1)\text{-N}(6)$; bei $(\text{L-TAAP-}^t\text{Bu}_2)^-$ *trans*-ständig zum Pyridindonoratom des Makrocyclus) würde man auf der Grundlage des *Trans*-Einflusses der σ -Donoratom-Stärke folgende Reihenfolge der makrocyclischen Liganden postulieren: $\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2 \cong \text{HL-TAAP-}^t\text{Bu}_2 < \text{L-N}_4\text{Me}_2 < \text{H}_2\text{L-Me}_2\text{TAOC}$. Tatsächlich findet man für die Nickelverbindungen die Reihenfolge $\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2 \cong \text{L-N}_4\text{Me}_2 < \text{HL-TAAP-}^t\text{Bu}_2 < \text{H}_2\text{L-Me}_2\text{TAOC}$, während sich für die Kupferkomplexe die Reihenfolge $\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2 \cong \text{L-N}_4\text{Me}_2 < \text{H}_2\text{L-Me}_2\text{TAOC} < \text{HL-TAAP-}^t\text{Bu}_2$ zeigt. Damit ist die Bindung in den Komplexen von $(\text{L-TAAP-}^t\text{Bu}_2)^-$ im Vergleich länger als erwartet. Dies kann durch die negative Ladung dieses Liganden erklärt werden, da ein geladener Makrocyclus eine Schwächung der Bindung zum neutralen Coliganden 2,2'-Bipyridin bewirkt. Die oben genannte Reihenfolge belegt dennoch den starken *Trans*-Einfluß der Amidatgruppe des Liganden $(\text{L-Me}_2\text{TAOC})^{2-}$ als guter σ -Donor auf die *trans*-ständigen Bindungen im Vergleich zu den Pyridineinheiten.

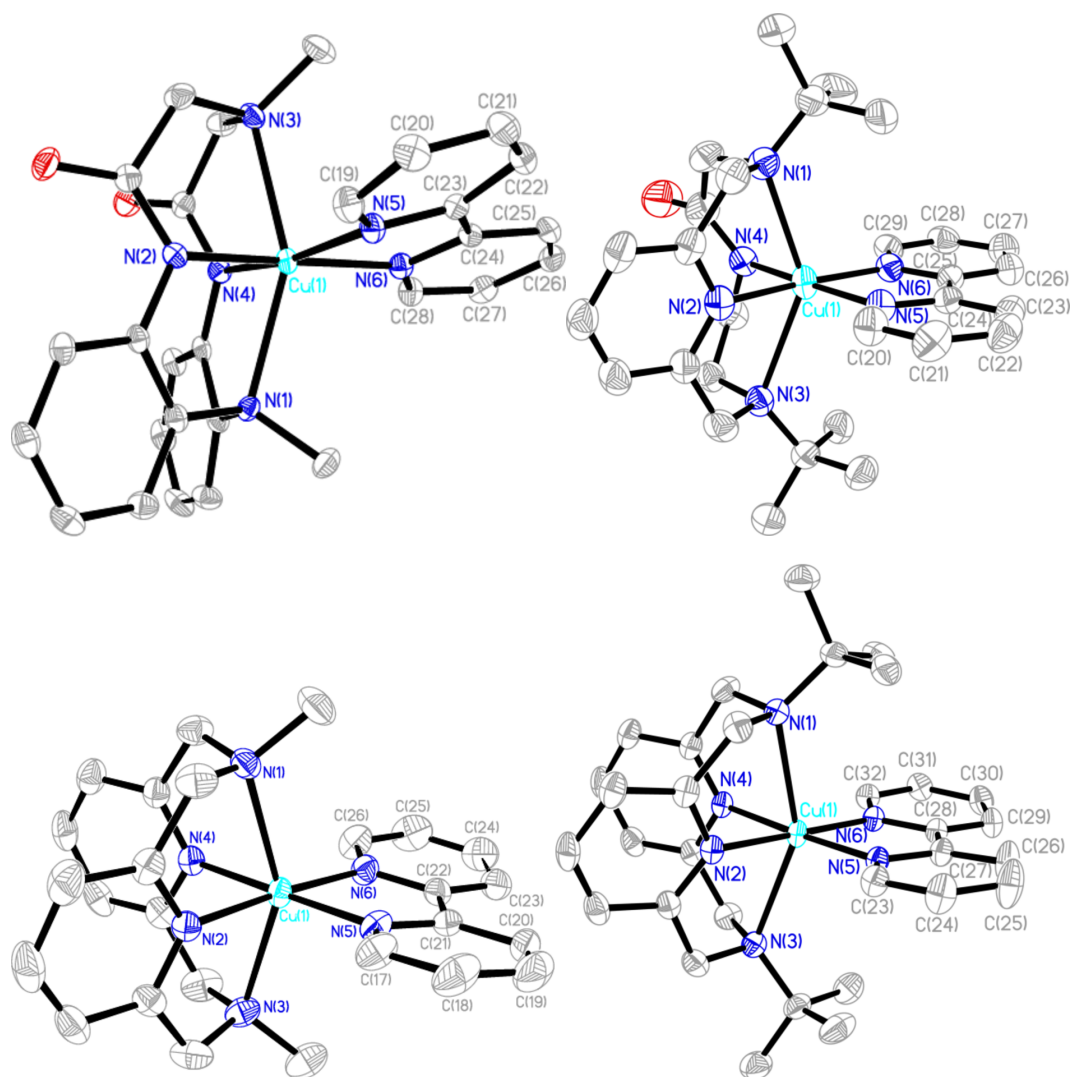


Abbildung 2.28: Perspektivische Darstellung der Komplexmoleküle bzw. -kationen
 $[\text{Cu}(\text{L-Me}_2\text{TAOC})(\text{bipy})]$ in **(8)**, $[\text{Cu}(\text{L-TAAP-}^t\text{Bu}_2)(\text{bipy})]^+$ in **(11)**,
 $[\text{Cu}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bipy})]^{2+}$ in **(14)** und $[\text{Cu}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{bipy})]^{2+}$ in **(16)**

Ein Vergleich der Komplexe mit unterschiedlichen Metallionen zeigt, dass die Stärke der Faltung in der Reihenfolge der Metallionen $\text{Ni(II)} < \text{Cu(II)} < \text{Co(II)}$ zunimmt (Abnahme des äquatorialen Winkels $\text{N}(2)\text{-M}(1)\text{-N}(4)$). Beim axialen Winkel $\text{N}(1)\text{-M}(1)\text{-N}(3)$ kann keine regelmäßige Reihenfolge beobachtet werden. Auffallend ist jedoch auch bei diesen Komplexen, dass die Cobaltverbindungen dem idealen Oktaeder am nächsten kommen. Hier weichen die Winkel in der äquatorialen Ebene durchschnittlich nur um etwa 4° vom idealen Oktaederwinkel (90°) ab.

Tabelle 2.18: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der Komplexe $[\text{Co}(\text{L-Me}_2\text{TAOC})(\text{bipy})] \cdot \text{MeOH}$ (**9**) und $[\text{Co}(\text{L-TAAP-}^t\text{Bu}_2)(\text{bipy})](\text{BPh}_4) \cdot 0,5 \text{Et}_2\text{O}$ (**12**) verglichen mit den entsprechenden durchschnittlichen Bindungslängen der Komplexe $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bipy})]^{2+}$ (**28**)^[54] und $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{bipy})]^{2+}$ (**29**)^[54]

	(9)	(12)	(28)	(29)	
Co(1)-N(2)	1,9514(18)	1,9355(17)	1,929	1,938	Co-N(2/4)
Co(1)-N(4)	1,9508(18)	1,9176(17)			
Co(1)-N(6)	1,9615(18)	1,9495(17)	1,936	1,935	Co-N(5/6)
Co(1)-N(5)	1,9724(18)	1,9656(16)			
Co(1)-N(3)	2,2405(18)	2,4269(17)	2,243	2,388	Co-N(1/3)
Co(1)-N(1)	2,2447(18)	2,3885(17)			
N(2)-Co(1)-N(4)	89,70(7)	89,96(7)			
N(4)-Co(1)-N(6)	95,16(7)	94,29(7)			
N(2)-Co(1)-N(5)	93,66(7)	93,37(7)			
N(6)-Co(1)-N(5)	81,59(7)	82,38(7)			
N(3)-Co(1)-N(1)	156,19(7)	150,31(6)			

Die Co-N_{Amid}-Bindungen im Komplex **9** sind etwa 0,02 Å länger als die entsprechenden durchschnittlichen Co-N_{Pyridin}-Bindungen bei dem bekannten *low-spin*-Komplex $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bipy})](\text{PF}_6)_2$ (**28**) (siehe Tabelle 2.18)^[54]. Die durchschnittliche Bindungslänge vom Cobaltion zum Coliganden ist um etwa 0,03 Å größer als die der entsprechenden Bindung in Komplex **28**. Dabei ist allerdings zu beachten, dass sich der *Trans*-Einfluss der Amidatgruppen auf diese Bindungen elongierend auswirkt. Weiterhin liegen diese Bindungslängen noch unter 2 Å, was im Allgemeinen für die äquatorialen Bindungslängen in derartigen Cobalt(II)-*low-spin*-Komplexen der Liganden L-N₄Me₂ und L-N₄^tBu₂ von S. Reh gefunden wurde^[54]. Deshalb liegt dieser Komplex wahrscheinlich überwiegend im *low-spin*-Zustand vor.

In Verbindung **12** liegen sowohl die Co-N_{Amid}-Bindung mit 1,92 Å, als auch die Co-N_{Pyridin}-Bindung mit 1,94 Å in einem ähnlichen Bereich, wie die durchschnittliche Co-N_{Pyridin}-Bindungslänge bei den bekannten *low-spin*-Komplexen $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bipy})](\text{PF}_6)_2$ (**28**) und $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{bipy})](\text{BPh}_4)_2$ (**29**)^[54]. Des Weiteren sind diese Bindungen deutlich kürzer, als bei der Verbindung $[\text{Co}(\text{L-TAAP-}^t\text{Bu}_2)(\text{OAc})]$ (**6**). Die Metall-Coligand-Bindungslängen (Co(1)-N(5) und Co(1)-N(6)) sind zwar etwas größer als in den Verbindungen **28** und **29**. Sie liegen aber deutlich unter 2 Å, was auf einen *low-spin*-Zustand hindeutet.

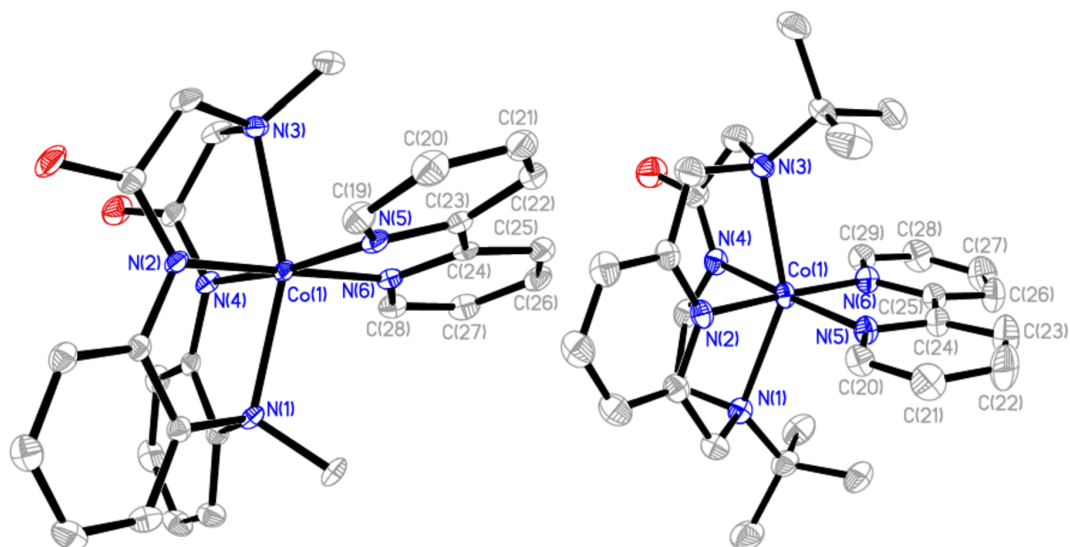


Abbildung 2.29: Perspektivische Darstellung der Komplexmoleküle bzw. -kationen $[\text{Co}(\text{L-Me}_2\text{TAOC})(\text{bipy})]$ in (9) und $[\text{Co}(\text{L-TAAP-}^t\text{Bu}_2)(\text{bipy})]^+$ in (12)

IR-spektroskopische Eigenschaften

Tabelle 2.19 zeigt exemplarisch einen Vergleich der Banden der Verbindungen $[\text{Cu}(\text{L-Me}_2\text{TAOC})(\text{bipy})] \cdot \text{MeOH}$ (**8**) und $[\text{Cu}(\text{L-TAAP-}^t\text{Bu}_2)(\text{bipy})](\text{BPh}_4) \cdot \text{MeOH}$ (**11**) mit denen der Diazapyridinophan-Komplexe $[\text{Cu}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bipy})](\text{ClO}_4)_2$ (**14**) und $[\text{Cu}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{bipy})](\text{BPh}_4)_2 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (**16**). Die Abbildungen der einzelnen Spektren befinden sich im Anhang.

Tabelle 2.19: Vergleich einiger IR-Daten der Verbindungen **8** mit **14** und **11** mit **16**

$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$		$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$	
8	14	11	16
2947	2953	3052	3054
2906	2877	2981	2981
1605	1603	1591	1602
1573	1580		1578
1487	1472	1471	1474
1444	1446	1444	1444
1389		1399	1426
1348		1192	1186
	1085		1030
1038	1028	768	
974		734	734
	795	706	706
769	770	612	612
	623		

Es finden sich die für die gebundenen Liganden $(\text{L-Me}_2\text{TAOC})^{2-}$, $\text{L-N}_4\text{Me}_2$ ^[65], $(\text{L-TAAP-}^t\text{Bu}_2)^-$ und $\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2$ ^[65] typischen Banden wieder. Der Bereich der C=N- und C=O-Schwingungen um 1350 bis 1600 cm^{-1} ist bei den Amidat-Verbindungen durch die Amid-Gruppe wesentlich stärker ausgepägt, als bei den Diazapyridinophan-Komplexen. Dieser Bereich ist auch stark von den C=C- und C=N-Schwingungen beeinflusst, was eine genaue Zuordnung schwierig macht. Dennoch sind bei den Amidat-Verbindungen **8** zwei scharfe Banden bei 1605 und 1573 cm^{-1} und bei Komplex **11** eine scharfe Bande bei 1591 zu beobachten, die wahrscheinlich der C=O-Valenzschwingung zugeordnet werden können. Neben diesen Banden werden für die Komplexe $[\text{Cu}(\text{L-TAAP-}^t\text{Bu}_2)(\text{bipy})](\text{BPh}_4) \cdot \text{MeOH}$ (**11**) und $[\text{Cu}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{bipy})](\text{BPh}_4)_2 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (**16**) drei schwache Banden im Bereich von 1800 cm^{-1} bis 1950 cm^{-1} und drei Banden bei 612, 706 und 735 cm^{-1} detektiert. Diese können dem Tetraphenylboratanion zugeord-

net werden^[66]. Das Perchloratanion in Verbindung **14** wird durch ausgeprägte Banden bei 1085 cm^{-1} und 623 cm^{-1} detektiert^[66, 67].

UV/Vis-spektroskopische Eigenschaften

Mit Ausnahme der Verbindung **13a** konnten von allen Komplexen (**7-16**) UV/Vis-Spektren aufgenommen werden. Sie werden im folgenden nach Art der Metallionen getrennt beschrieben.

Nickelkomplexe

Die Spektren der Komplexe **10** und **13b** wurden mit Acetonitril als Lösungsmittel aufgenommen. Wegen der geringen Löslichkeit in anderen Lösungsmitteln wurde Verbindung **7** in Chloroform und Verbindung **15** in Dimethylformamid gelöst. Die Spektren dieser Verbindungen wurden wegen den intensiven Eigenabsorptionen der Lösungsmittel nur bis 40486 bzw. 37594 cm^{-1} aufgenommen. Tabelle 2.20 listet die d-d- und Charge-Transfer-Übergänge der Komplexe auf. Die UV/Vis-Spektren sind in Abbildung 2.30 und 2.31 gezeigt. Die Spektren mit Kurvenanpassung befinden sich im Anhang.

Tabelle 2.20: d-d- und Charge-Transfer-Übergänge von Nickel(II)-Komplexen mit dem Coligand 2,2'-Bipyridin

primärer Ligand	LM	$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ ($\epsilon_M / \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)
$\text{H}_2\text{L-Me}_2\text{TAOC}$ (7)	CHCl_3	11097 (28,6), 12252 (7,26), 12990 (12,0), 15397 (5,54), 16424 (32,0), 18500 (57,2), 22037 (102), 24077 (63,7), 25030 (37,1), 27551 (1575), 29475 (1149), 30497 (620), 31085 (310), 31099 (306), 32650 (8665), 33503 (6991), 33757 (14366), 35910 (23590)
$\text{HL-TAAP-}^t\text{Bu}_2$ (10)	MeCN	8289 (24,7), 11482 (8,08), 11776 (1,35), 13421 (7,66), 19185 (29,0), 21130 (22,4), 24431 (81,2), 26278 (210), 27428 (213), 28278 (103), 30206 (1812), 32283 (7082), 33506 (17009), 35083 (4257), 36325 (8137), 37417 (3601), 38413 (3925), 41781 (31038), 46498 (2867)
$\text{L-N}_4\text{Me}_2$ (13a)	MeCN	10636 (25,4), 12123 (3,71), 12356 (3,37), 13166 (6,90), 19918 (3,93), 22431 (20,9), 26019 (212), 27410 (162), 28713 (154), 29701 (182), 30428 (286), 31046 (289), 32226 (6374), 33256 (16178), 34891 (7065), 36162 (2882), 37883 (599), 39221 (11022), 41735 (8585), 48847 (6515), 49157 (33496)
$\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2$ (15)	DMF	8698 (26,0), 9825 (5,83), 11924 (3,54), 14772 (6,96), 20091 (10,6), 26236 (79,4), 30010 (833), 31666 (4709), 31783 (963), 32637 (14182), 34157 (4138), 36185 (10138), 36299 (3278)

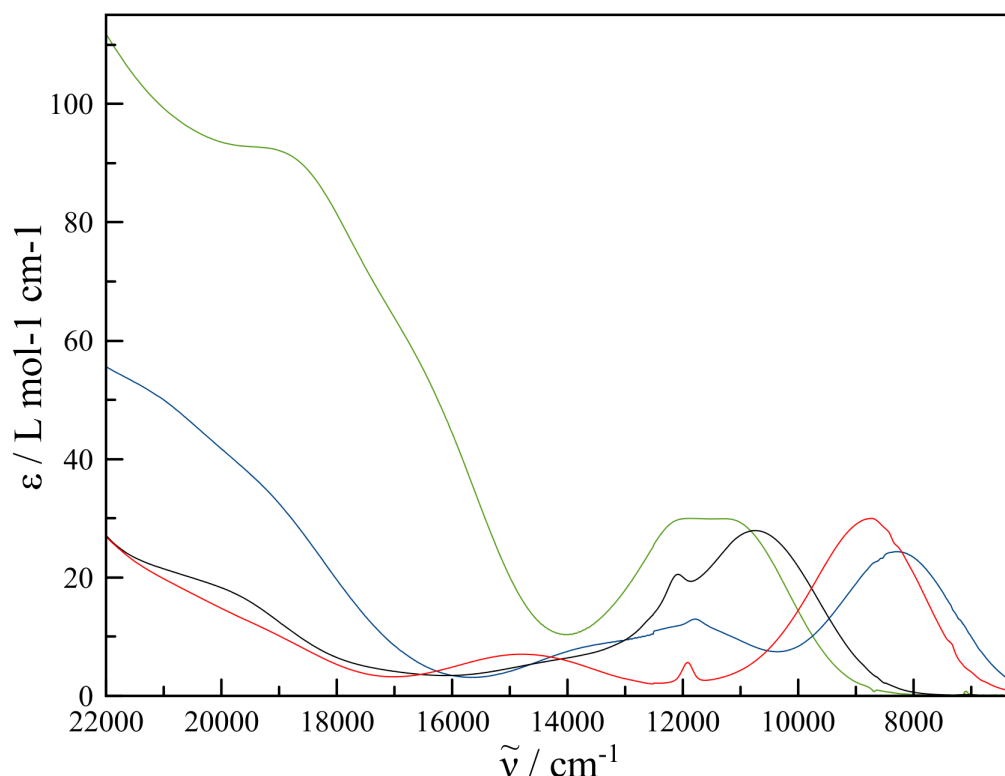


Abbildung 2.30: UV/Vis-Spektren der Komplexe $[\text{Ni}(\text{L-Me}_2\text{TAOC})(\text{bipy})]$ (**7**) (—), $[\text{Ni}(\text{L-TAAP-}^t\text{Bu}_2)(\text{bipy})]^+$ (**10**) (—), $[\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bipy})]^{2+}$ (**13b**) (—) und $[\text{Ni}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{bipy})]^{2+}$ (**15**) (—).

Die erste Absorptionsbande ist zwischen 8289 cm^{-1} für die Verbindung $[\text{Ni}(\text{L-TAAP-}^t\text{Bu}_2)(\text{bipy})]^+$ (**10**) und 11097 cm^{-1} für $[\text{Ni}(\text{L-Me}_2\text{TAOC})(\text{bipy})]$ (**7**) zu finden. Sie ist damit bei den *tert*-butylsubstituierten Komplexen zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben. Dieses Phänomen korreliert mit den axialen Bindungslängen, da das d_{z^2} -Orbital niedriger liegt, je länger diese Bindung ist. Die Banden entsprechen dem d-d-Übergang ${}^3B_{1g} \rightarrow {}^3E_g$. Bei den *tert*-butylsubstituierten Komplexen **10** und **15** können bei 13421 bzw. 14772 cm^{-1} noch Übergänge beobachtet werden. Durch die Blau-Verschiebung der methylsubstituierten Verbindungen ist der zweite d-d-Übergang nicht zu sehen bzw. durch Charge-Transfer-Übergänge überlagert. Trotz Kurvenanpassung gestaltet sich hier eine genaue Zuordnung der weiteren d-d-Banden schwierig. Es handelt sich im Bereich bis etwa 22000 cm^{-1} um vier bis fünf Übergänge. Die Banden mit einem molaren Extinktionskoeffizienten unter $8 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ kommen wahrscheinlich von spinverbotenen Übergängen. Trotzdem ist eine genaue Zuordnung der zweiten Anregung sehr unsicher. Die Aufspaltung der ersten Bande durch tetragonale Verzerrung würde etwa der Differenz zwischen den Zuständen $d_{z^2} \rightarrow d_{x^2-y^2}$ entsprechen. Wenn d_{z^2} umso

weniger Energie hat, je länger die axiale Bindung ist und $d_{x^2-y^2}$ umso energiereicher ist, je stärker die σ -Donoreigenschaften der äquatorialen Donoratome sind, erwartet man für die Amidatliganden die größte Differenz zwischen der ersten und der zweiten Anregung. Tatsächlich kann relativ sicher herausgehoben werden, dass diese Differenz bei dem Komplex $[\text{Ni}(\text{L-TAAP-}^t\text{Bu}_2)(\text{bipy})]^+$ am größten ist. Für die anderen Verbindungen kann dies, wegen der unsicheren Zuordnung des zweiten Übergangs nicht festgelegt werden.

Die Schultern und Banden zwischen 20000 und ca. 30000 cm^{-1} lassen sich hier vermutlich Metall-Ligand-Charge-Transfer-Übergängen (MLCT-Übergänge) zuordnen. Solche Absorptionen werden erwartet, wenn Liganden leere, energetisch niedrig liegende, antibindende π^* -Orbitale besitzen. Dies ist häufig bei ungesättigten Liganden der Fall. So trifft dies auch auf den Coliganden 2,2'-Bipyridin und die primären Liganden zu. Die sehr intensiven Banden im Bereich von etwa 30000 bis 50000 cm^{-1} können evtl. Intra-Ligand-Elektronenübergängen zugeordnet werden. Dabei würde es sich vermutlich um $\pi \rightarrow \pi^*$ - bzw. $n \rightarrow \pi^*$ -Übergänge der Makrocyclen oder des Coliganden handeln oder eine Kombination aus diesen und Charge-Transfer-Übergängen^[61]. Während diese Übergänge für die Verbindungen **10**, **13a** und **15** relativ ähnlich sind, weicht dieser Bereich bei Verbindung **7** vor allem in der Intensität stark ab. Da solche Charge-Transfer-Übergänge aber je nach Dipolmoment des Lösungsmittels auch davon abhängig sein können und die Spektren nicht in einem einheitlichen Lösungsmittel aufgenommen werden konnten, lässt sich dieses Phänomen hier nicht genauer zuordnen.

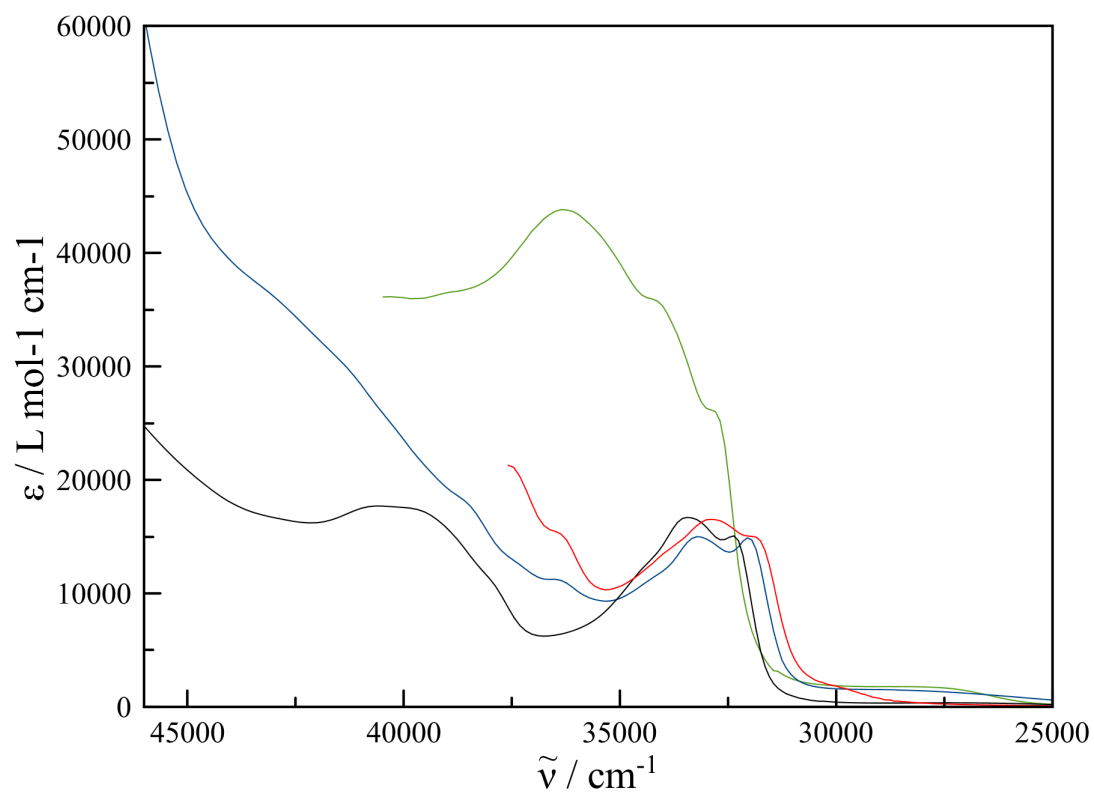


Abbildung 2.31: UV/Vis-Spektren der Komplexe $[\text{Ni}(\text{L-Me}_2\text{TAOC})(\text{bipy})]$ (**7**) (—), $[\text{Ni}(\text{L-TAAP-}^t\text{Bu}_2)(\text{bipy})]^+$ (**10**) (—), $[\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bipy})]^{2+}$ (**13b**) (—) und $[\text{Ni}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{bipy})]^{2+}$ (**15**) (—).

Kupferkomplexe

Die Spektren der Komplexe **11** und **14** wurden mit Acetonitril als Lösungsmittel aufgenommen. Wegen der geringen Löslichkeit in anderen Lösungsmitteln wurde Verbindung **8** zunächst in Chloroform gelöst. Da sich dabei aber die Farbe von grün zu orange änderte, wurden andere Lösungsmittel getestet. Schließlich konnte in Methanol eine gerade so hinreichende Menge gelöst werden und die Lösung für das UV/Vis-Spektrum verwendet werden. Verbindung **16** wurde in Dimethylformamid gelöst. Tabelle 2.21 zeigt eine Darstellung der d-d- und der Charge-Transfer-Banden der Kupferverbindungen mit dem Coliganden 2,2'-Bipyridin. Die UV/Vis-Spektren sind in Abbildung 2.32 und 2.33 zu sehen.

Tabelle 2.21: d-d- und Charge-Transfer-Banden von Kupfer(II)-Komplexen mit dem Coligand 2,2'-Bipyridin

primärer Ligand	LM	$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ ($\epsilon_M / \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)
H ₂ L-Me ₂ TAOC (8)	MeOH	7739 (9,45), 9079 (18,4), 14075 (20,3), 16844 (40,6), 22845 (169), 26859 (446), 32218 (8692), 32702 (801), 32980 (5125), 33645 (2824), 34308 (16596), 36260 (5306), 38334 (1737), 38856 (23755), 43992 (32453), 48709 (32004)
HL-TAAP- ^t Bu ₂ (11)	MeCN	10893 (32,3), 13683 (60,7), 17086 (46,9), 21472 (13,6), 27021 (958), 28388 (379), 29365 (321), 30080 (187), 31903 (7297), 32762 (4090), 33369 (833), 33402 (8730), 36259 (1412), 38492 (1018), 41213 (381), 45532 (40435)
L-N ₄ Me ₂ (14)	MeCN	7805 (10,0), 10302 (1,03), 16068 (33,4), 19547 (1,22), 24066 (4,28), 26354 (32,0), 29527 (668), 29798 (79,9), 32038 (7344), 33083 (5090), 33927 (9735); 36301 (662), 38166 (2276), 39074 (2024), 40333 (20566), 45276 (11157)
L-N ₄ ^t Bu ₂ (16)	DMF	9181 (3,68), 10607 (11,0), 17242 (31,5), 28464 (177), 29235 (590), 29657 (230), 31452 (5982), 32482 (14044), 32904 (1286), 34071 (2813), 36305 (3565), 36221 (11046)

In den Spektren sind bei den Diazapyridinophan-basierten Komplexen **14** und **16** im Bereich von 7000 und bis etwa 20000 cm⁻¹ zwei deutlich separierte Banden zu erkennen, die durch d-d-Übergänge verursacht werden. Bei den Verbindungen **8** und **11** sind drei Übergänge zu erkennen, zwei davon in Form von Schultern. Um die Übergänge den

Banden zuordnen zu können, wurde für das Kupfer(II)-Ion, aufgrund der Jahn-Teller-Verzerrung eine idealisierte D_{4h} -Symmetrie angenommen. Dadurch sind prinzipiell drei Übergänge möglich: $d_{z^2} \rightarrow d_{x^2-y^2}$, $d_{xy} \rightarrow d_{x^2-y^2}$ und $d_{xz}, d_{yz} \rightarrow d_{x^2-y^2}$. Die detektierten Banden und Schultern bei den Verbindungen **8** und **11** sind dabei diesen Übergängen zuzuordnen. Der dritte Übergang ist bei den Diazapyridinophan-basierten Verbindungen nicht mehr sichtbar, da er bei höheren Wellenzahlen liegt und wahrscheinlich durch Charge-Transfer-Banden überlagert wird. Wenn es zur Aufspaltung der d_{xz} - und d_{yz} -Zustände kommt, kann manchmal auch ein vierter Übergang beobachtet werden. So ist vermutlich die Bande bei etwa 21500 cm^{-1} im angepassten Spektrum von Verbindung **11** diesem Übergang geschuldet (Abbildung A.49).

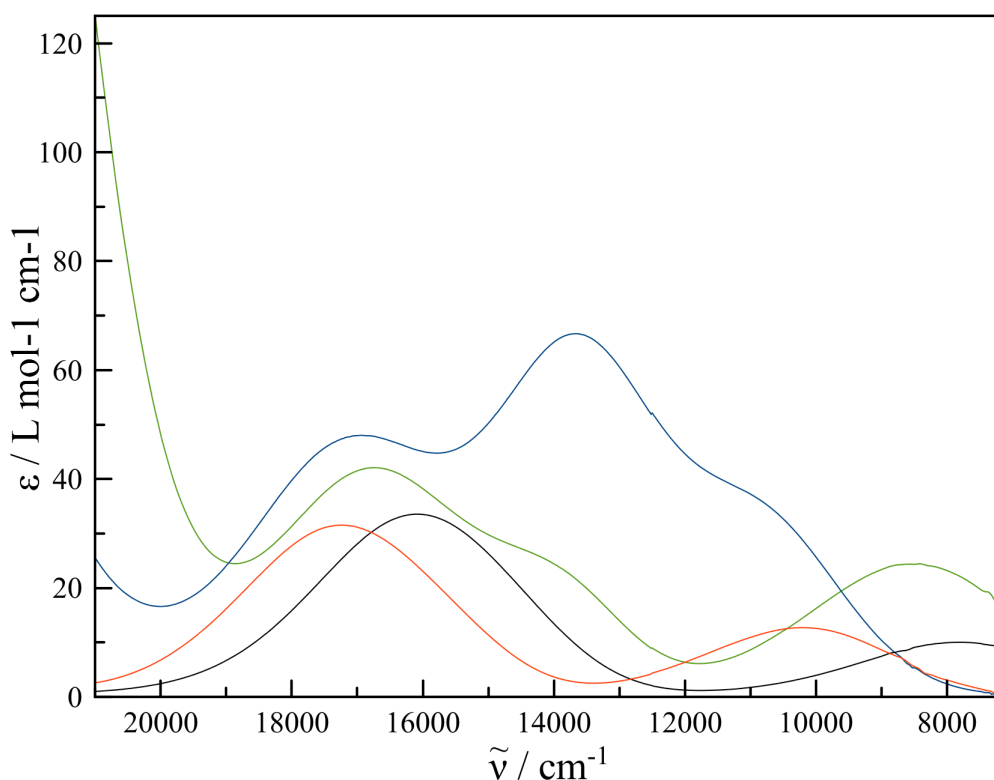


Abbildung 2.32: UV/Vis-Spektren der Komplexe $[\text{Cu}(\text{L-Me}_2\text{TAOC})(\text{bipy})]$ (**8**) (—), $[\text{Cu}(\text{L-TAAP-}^t\text{Bu}_2)(\text{bipy})]^+$ (**11**) (—), $[\text{Cu}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bipy})]^{2+}$ (**14**) (—) und $[\text{Cu}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{bipy})]^{2+}$ (**16**) (—) im Bereich der d-d-Banden

Das erste Absorptionsmaximum ist bei den *tert*-butylsubstituierten Verbindungen deutlich zu höheren Energien verschoben, was durch die stärkere Jahn-Teller-Verzerrung verursacht wird. Dies korreliert auch mit der Reihenfolge der axialen Bindungslängen, welche in der Reihe $\text{HL-TAAP-}^t\text{Bu}_2 \cong \text{L-N}_4^t\text{Bu}_2 > \text{L-N}_4\text{Me}_2 \cong \text{H}_2\text{L-Me}_2\text{TAOC}$ abneh-

men. Im Spektrum ist noch eine Schulter bei etwa 21600 zu sehen, welche vermutlich auch von einem d-d-Übergang verursacht wird.

Im Bereich von etwa 20000 bis 50000 cm^{-1} sind wieder diverse Charge-Transfer- und Intra-Ligand-Elektronenübergänge zu sehen. Wie schon bei den Nickelverbindungen finden sich bei den Komplexen mit Amidat-Liganden stärkere Schultern im Bereich von etwa 25000 cm^{-1} , die wahrscheinlich von MLCT-Übergängen stammen. Der Bereich ab etwa 30000 bis 50000 cm^{-1} ist, im Rahmen der unterschiedlichen Lösungsmittel, relativ ähnlich, wobei auch hier Verbindung **8** eine deutlich intensivere Absorption zeigt.

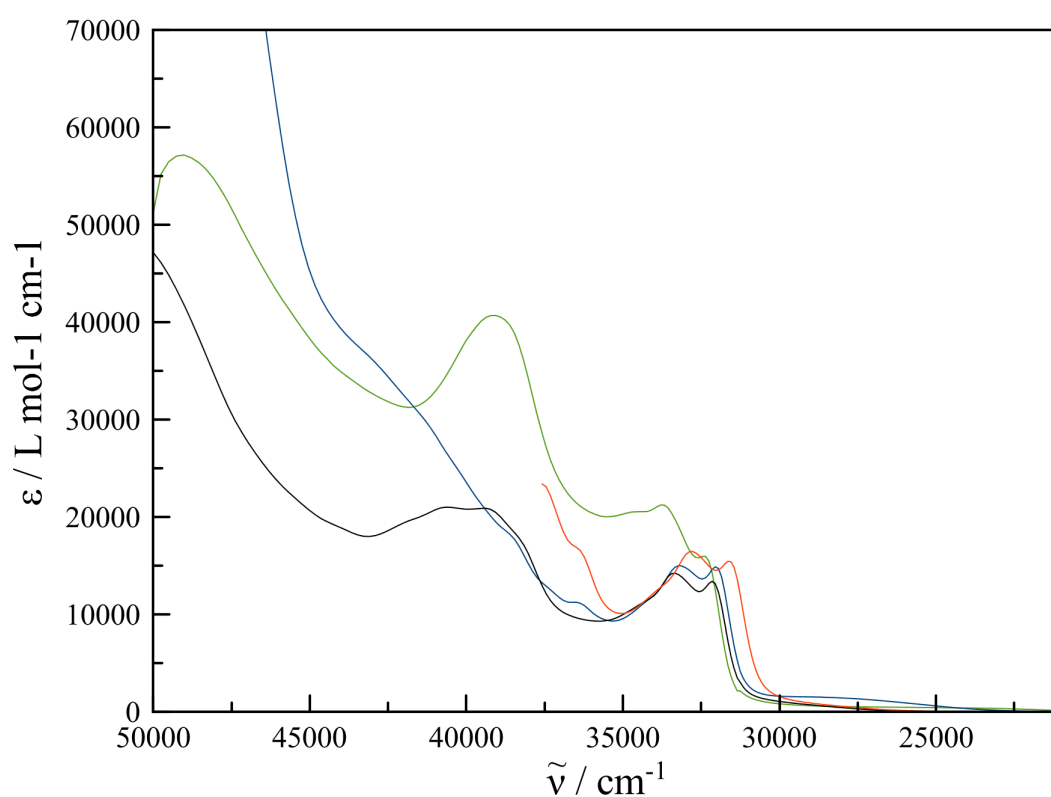


Abbildung 2.33: UV/Vis-Spektren der Komplexe $[\text{Cu}(\text{L-Me}_2\text{TAOC})(\text{bipy})]$ (**8**) (—), $[\text{Cu}(\text{L-TAAP-}^t\text{Bu}_2)(\text{bipy})]^+$ (**11**) (—), $[\text{Cu}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bipy})]^{2+}$ (**14**) (—) und $[\text{Cu}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{bipy})]^{2+}$ (**16**). (—) im Bereich der Charge-Transfer-Übergänge

Cobaltkomplexe

Das Spektrum des Komplexes $[\text{Co}(\text{L-TAAP-}^t\text{Bu}_2)(\text{bipy})]^+$ (**12**) wurde mit Acetonitril als Lösungsmittel aufgenommen. Wegen der geringen Löslichkeit in anderen Lösungsmitteln wurde Verbindung $[\text{Co}(\text{L-Me}_2\text{TAOC})(\text{bipy})]$ (**9**) in Chloroform gelöst. Deshalb wurde das Spektren dieser Verbindung wegen den intensiven Absorptionen des Lösungsmittels nur bis etwa 41000 cm^{-1} aufgenommen. Tabelle 2.22 zeigt die d-d- und Charge-Transfer-Banden der beiden Cobaltverbindungen. Zum Vergleich wurden noch die Banden der Verbindungen $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bipy})]^{2+}$ (**28**) und $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{bipy})]^{2+}$ (**29**) aus der Arbeit von S. Reh^[54] gegenübergestellt. Die UV/Vis-Spektren sind in den Abbildungen 2.35 und 2.36 gezeigt.

Tabelle 2.22: d-d- und Charge-Transfer-Banden von Cobalt(II)-Komplexen mit dem Coligand 2,2'-Bipyridin

primärer Ligand	LM	$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ ($\epsilon_M / \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)
$\text{H}_2\text{L-Me}_2\text{TAOC}$ (9)	CHCl_3	10044 (41,6), 13614 (210), 15381 (1742), 16607 (667), 18206 (1168), 19986 (360), 21797 (450), 24783 (3203), 30287 (3470), 31449 (2154), 33057 (3572), 33811 (14437), 39227 (30543)
$\text{HL-TAAP-}^t\text{Bu}_2$ (12)	MeCN	9899 (26,7), 12134 (18,1), 13798 (13,8), 15581 (330), 17557 (548), 17604 (55,2), 19056 (3172), 20537 (1553), 22084 (752), 26799 (2980), 29386 (1974), 32354 (6483), 33769 (17896), 36321 (732), 37105 (9351), 38881 (951), 40901 (15734)
$\text{L-N}_4\text{Me}_2$ (28) ^[54]	MeCN	9270 (5,53), 13741 (52), 16156 (56,2), 17276 (59,4), 17842 (17,6), 20183 (1409), 22135 (1783), 23898 (1209), 27381 (1134), 29646 (2946), 33100 (7082), 34123 (1983), 34450 (10939), 37162 (6006), 38956 (3177), 39385 (3578), 40821 (13063), 44903 (4492), 48575 (38996)
$\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2$ (29) ^[54]	MeCN	8604 (3,36), 9854 (15,2), 10901 (16,5), 12318 (14,1), 15523 (10,9), 17644 (108), 19821 (21,5), 19937 (410), 21249 (1852), 23000 (1774), 25045 (631), 28434 (2466), 30449 (2625), 32831 (5226), 33774 (15721), 36514 (10131), 37493 (2352), 38807 (8812), 41403 (39486), 43769 (8884)

Unter der Annahme eines *low-spin*-Zustandes für die Komplexe **9** und **12**, liegt die Elektronenkonfiguration $(t_{2g})^6(e_g)^1$ vor und damit eine Jahn-Teller-Verzerrung^[61]. Das

Aufspaltungsschema ist in Abbildung 2.34 gezeigt^{[61],[68]}. Im Spektrum von Verbindung **9** ist nur ein d-d-Übergang als Schulter bei etwa 10000 cm⁻¹ zu beobachten. Es folgen fünf weitere Banden und Schultern im Bereich bis 25000 cm⁻¹. Aufgrund des relativ hohen molaren Extinktionskoeffizienten (1852 bis 3185 L · mol⁻¹ · cm⁻¹) handelt es sich dabei aber eher um Charge-Transfer-Banden bzw. die potentiellen weiteren d-d-Banden sind von diesen überlagert. Die CT-Banden der Verbindung **9** sind im Vergleich zu denjenigen des Komplexes **12** rotverschoben, was durch die leichte Oxidierbarkeit des Cobalt(II)-Ions in Verbindung mit dem zweifach negativ geladenen Amidat-Liganden interpretiert werden kann. Dadurch können MLCT-Übergänge leichter stattfinden.

Das Spektrum der Verbindung **12** zeigt eine Bande bei etwa 9900 cm⁻¹, die von einem d-d-Übergang herrühren muss. Eventuell kann diese dem ersten Übergang zwischen den Aufspaltungskomponenten von ²E_g bei kleinerer axialer Verzerrung zugeordnet werden: ²A_{1g} → ²B_{1g}. Generell muss eine Zuordnung der d-d-Banden für *low-spin*-Cobalt(II)-Verbindungen jedoch mit Vorsicht erfolgen, wegen der großen Anzahl möglicher Übergänge^[61]. Auch die Schulter bei etwa 15500 cm⁻¹ könnte von einem d-d-Übergang stammen. Durch die Kurvenanpassung (siehe A.42) ist zu erkennen, dass vermutlich noch weitere d-d-Übergänge bei 12100 und 13800 cm⁻¹ zu finden sind. Im weiteren Bereich bis 50000 cm⁻¹ folgen vier Absorptionsmaxima und drei Schultern, die von MLCT- und Intra-Ligandübergängen stammen. Tetragonal verzerrte *low-spin*-Cobalt(II)-Komplexe besitzen ein ungepaartes Elektron im d_{z²}-Orbital. Der erste Übergang entspricht somit d_{z²} → d_{x²-y²}. Für die Energie dieses Übergangs spielen generell zwei Faktoren eine entscheidende Rolle. Zum einen ist d_{z²} umso energieärmer, je länger die axiale Bindung ist, während d_{x²-y²} umso energiereicher ist, je stärker die σ-Donoreigenschaften der äquatorialen Donoratome sind. Die Absenkung von d_{z²} durch die längere axiale Bindung ist dabei vermutlich stärker, als die Anhebung von d_{x²-y²} durch die besseren σ-Donoreigenschaften der äquatorialen Atome. Damit würde man folgende Reihenfolge der Makrocyclen für die Energie des ersten Übergangs postulieren: HL-TAAP-^tBu₂ > H₂L-Me₂TAOC > L-N₄^tBu₂ > L-N₄Me₂. Unter der Annahme, dass der erste Übergang im Spektrum von Verbindung **29** wegen der geringen Intensität nicht berücksichtigt wird, beobachtet man die folgende Reihe: H₂L-Me₂TAOC ≅ HL-TAAP-^tBu₂ ≅ L-N₄^tBu₂ > L-N₄Me₂. Dabei ist zu erkennen, dass die Energie dieses Übergangs für die Komplexe **9**, **12** und **29** relativ ähnlich ist. Der Übergang für die Verbindung des Liganden L-N₄Me₂ (**28**) ist jedoch deutlich energieärmer.

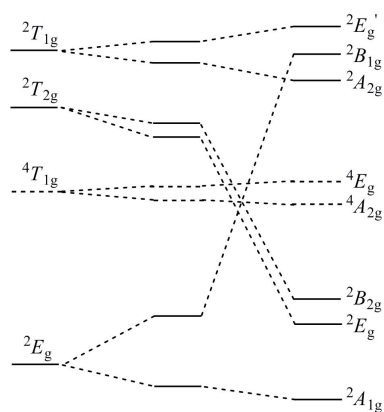


Abbildung 2.34: Qualitatives Energieniveau-Diagramm für den *low-spin*- d^7 -Zustand bei D_{4h} -Symmetrie mit kleiner und großer axialer Verzerrung^{[61],[68]}.

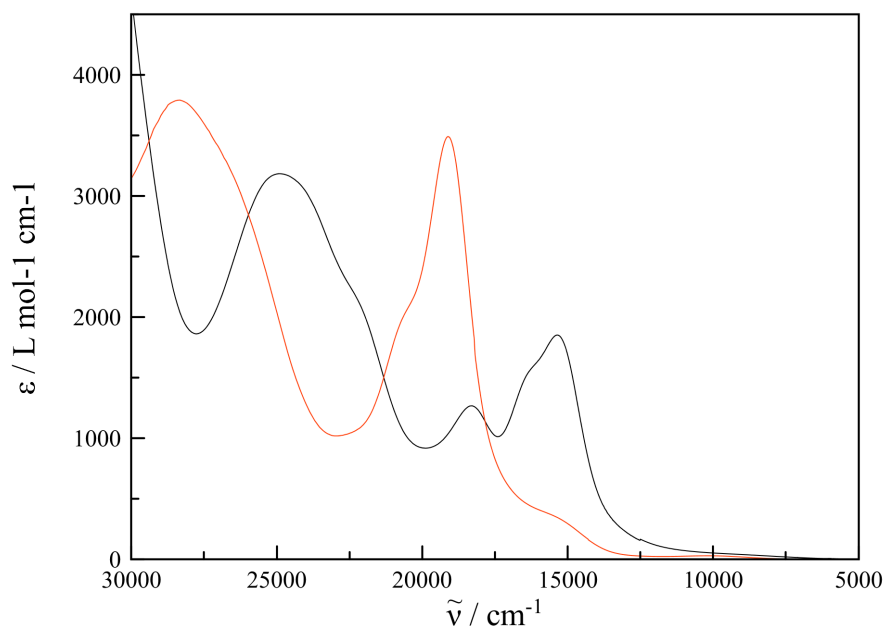


Abbildung 2.35: UV/Vis-Spektren der Komplexe $[\text{Co}(\text{L-Me}_2\text{TAOC})(\text{bipy})]$ (**9**) (—), $[\text{Co}(\text{L-TAAP-}^t\text{Bu}_2)(\text{bipy})]^+$ (**12**) (—) bis 30000 cm^{-1} .

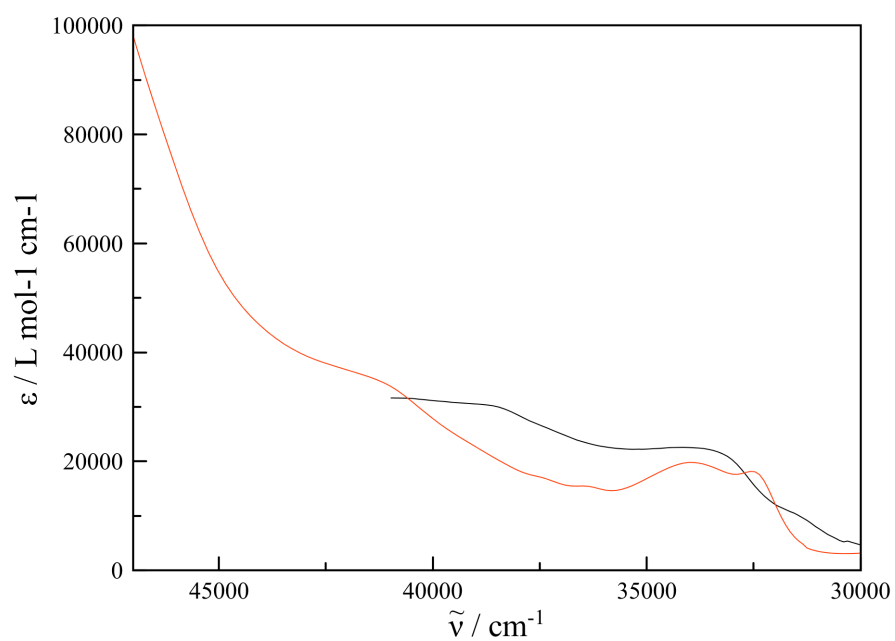


Abbildung 2.36: UV/Vis-Spektren der Komplexe $[\text{Co}(\text{L-Me}_2\text{TAOC})(\text{bipy})]$ (**9**) (—), $[\text{Co}(\text{L-TAAP-}^t\text{Bu}_2)(\text{bipy})]^+$ (**12**) (—) von 30000 bis 50000 cm^{-1}

Elektrochemische Untersuchungen

Alle Komplexe wurden elektrochemisch im jeweils angegebenen Lösungsmittel untersucht. Sie werden im folgenden nach Metallionen getrennt beschrieben.

Nickelkomplexe

Die Oxidations- und Reduktionspotentiale der Nickelverbindungen mit dem Coliganden 2,2'-Bipyridin sind in Tabelle 2.23 dargestellt. Exemplarisch werden nur die Cyclovoltammogramme der reversiblen bzw. quasireversiblen Oxidationen und Reduktionen in den Abbildungen 2.37 bis 2.43 gezeigt. Die nicht abgebildeten Cyclovoltammogramme, sowie die Tabellen zu den berechneten Stromstärkeverhältnissen befinden sich im Anhang. Da Tetraphenylborat redoxaktiv ist, wurde die Verbindung $[\text{Ni}(\text{L-TAAP-}^t\text{Bu}_2)(\text{bipy})]^+$ (**10**) für die cyclovoltametrischen Untersuchungen mit Perchlorat als Gegenion hergestellt. Die Synthese erfolgte analog zur entsprechenden Synthese mit Tetraphenylborat.

Tabelle 2.23: Oxidations- und Reduktionspotentiale (E_{pa} , E_{pc} bzw. $E_{1/2}$ / mV vs. SCE) von Nickel(II)-Komplexen mit dem Coligand 2,2'-Bipyridin (Lösungsmittel mit 0.2 molarem TBAP)

primärer Ligand	LM	Oxidationen			Reduktionen	
$\text{H}_2\text{L-Me}_2\text{TAOC}$ (7)	MeCN	566 (qr)	1490 (i)	1770 (i)	-1587 (qr)	
$\text{HL-TAAP-}^t\text{Bu}_2$ (10)	MeCN	907 (i)	1435 (i)	1517 (i)	-1404 (r)	
$\text{L-N}_4\text{Me}_2$ (13a)	MeCN	1459 (r)			-1383 (r)	-1926 (i)
$\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2$ (15)	DMF	1088 (i)*	1633 (i)		-1115 (qr)	-1780 (i)

* = irreversible Oxidation des Tetraphenylboratanions

Alle Komplexe können sowohl oxidiert als auch reduziert werden. Die erste Oxidation der Verbindungen liegt bei einem Halbstufenpotential zwischen $E_{1/2} = 565$ und 1633 mV vs. SCE. Vermutlich handelt es sich dabei um die $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ -Redoxreaktion. Für die Verbindungen mit den *tert*-butylsubstituierten Liganden (**10**, **15**) ist sie irreversibel. Bei dem Komplex $[\text{Ni}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{bipy})](\text{BPh}_4)_2 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (**15**) ist dieser Reaktion noch eine Oxidation bei dem Potential $E_{pa} = 1088$ mV vorgelagert, welche von der irreversiblen Oxidation des Tetraphenylboratanions stammt. Bei den methyl-substituierten Liganden ist die Oxidation reversibel bzw. quasireversibel (Abbildungen 2.37, 2.38 und

2.39). Die Auswertung ergab, dass es sich bei $[\text{Ni}(\text{L-Me}_2\text{TAOC})(\text{bipy})] \cdot \text{MeOH}$ (**7**) um einen mit abnehmender Vorschubgeschwindigkeit zunehmend irreversiblen elektrochemischen Elektronentransfer handelt. ΔE ist erheblich größer als 60 mV, welche für einen idealen elektrochemisch reversiblen Elektronentransfer beobachtet werden. Daher besitzt der Elektronentransfer bei hohen Vorschubgeschwindigkeiten einen quasireversiblen Charakter. Bei dem Komplex $[\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bipy})](\text{PF}_6)_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (**13a**) ist ΔE zwar etwas größer als 60 mV für einen idealen elektrochemisch reversiblen Elektronentransfer, aber dennoch in einem Bereich, der als reversibel angesehen werden kann. Bei den Komplexen der negativ geladenen Makrocyclen (**7**, **10**) werden noch zwei weitere Oxidationswellen detektiert (Abbildung 2.37 und Tabelle 2.23).

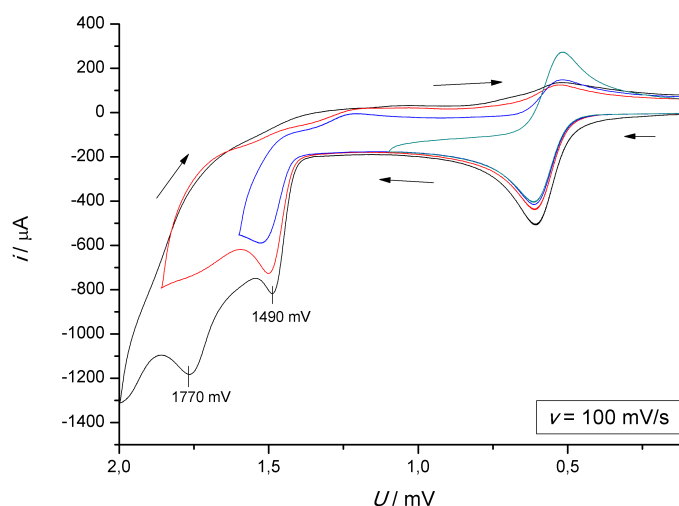


Abbildung 2.37: Cyclovoltammogramm der Oxidationen des Komplexes $[\text{Ni}(\text{L-Me}_2\text{TAOC})(\text{bipy})] \cdot \text{MeOH}$ (**7**) in Acetonitril

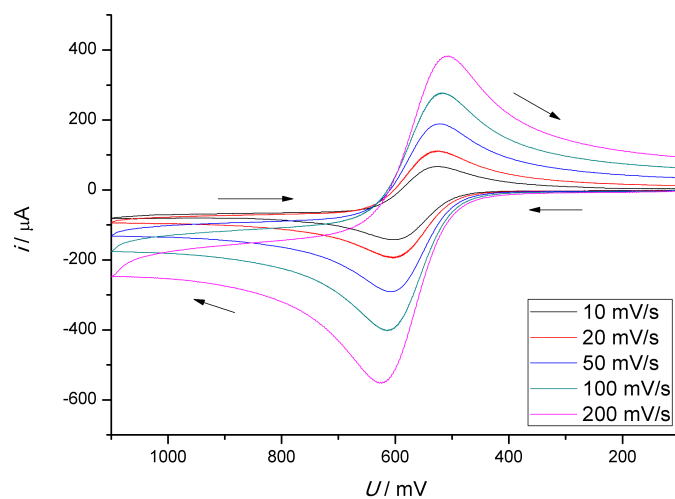


Abbildung 2.38: Cyclovoltammogramm der ersten Oxidation des Komplexes $[\text{Ni}(\text{L-Me}_2\text{TAOC})(\text{bipy})] \cdot \text{MeOH}$ (**7**) in Acetonitril bei verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten

Das Potential der ersten Oxidationswelle liegt bei dem Komplex mit dem zweifach negativ geladenen Makrocyclus (**7**) bei einem deutlich niedrigeren Wert als bei dem Komplex mit dem einfach negativ geladenen Makrocyclus (**10**). Letzteres wiederum liegt deutlich niedriger als bei den Komplexen mit den neutralen Makrocyclen **13a** und **15**. Dies bestätigt den gewünschten Effekt, mit den negativ geladenen Makrocyclen deutlich niedrigere Oxidationspotentiale zu erhalten.

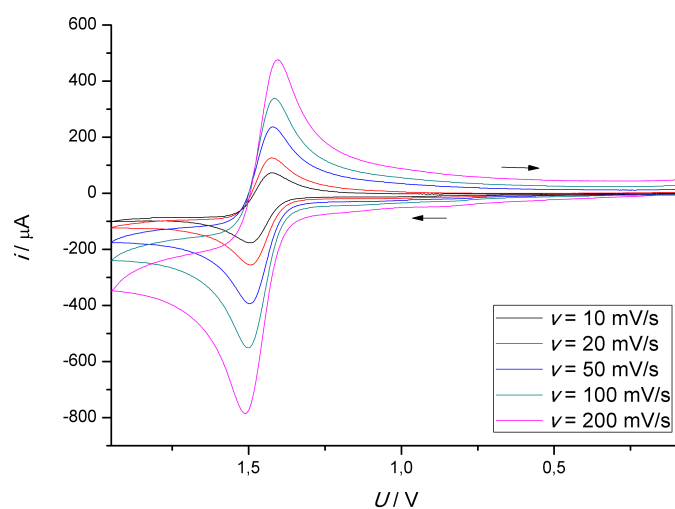


Abbildung 2.39: Cyclovoltammogramm der Oxidation des Komplexes $[\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bipy})](\text{PF}_6)_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (**13a**) in Acetonitril

Auf der Reduktionsseite zeigen alle Verbindungen mindestens eine Reduktion. Die erste

Reduktionswelle ist bei allen Komplexen reversibel bzw. quasireversibel (Abbildungen 2.40, 2.41, 2.42 und 2.43). Sie stammt von der Reduktion zum Bipyridin-Radikalanion.

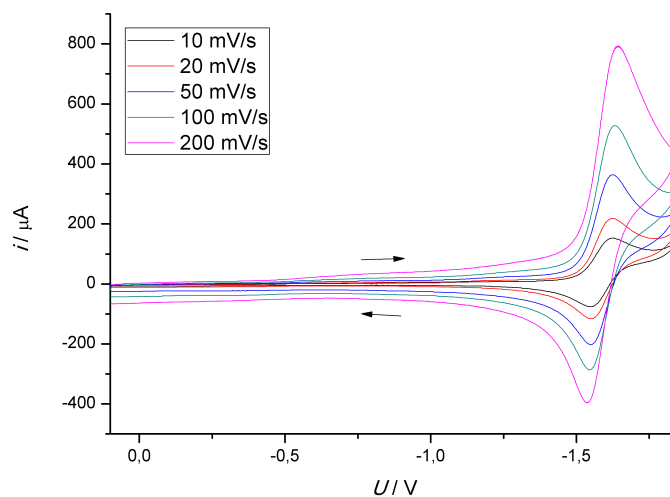


Abbildung 2.40: Cyclovoltammogramm der Reduktion des Komplexes $[\text{Ni}(\text{L-Me}_2\text{TAOC})(\text{bipy})] \cdot \text{MeOH}$ (**7**) in Acetonitril

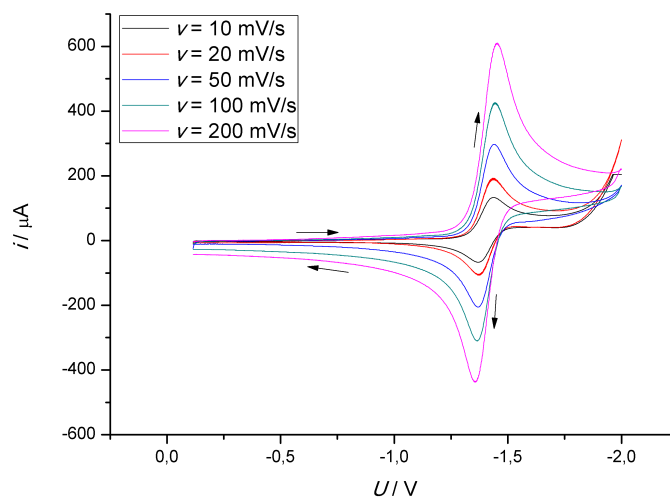


Abbildung 2.41: Cyclovoltammogramm der Reduktion des Komplexes $[\text{Ni}(\text{L-TAAP-}^t\text{Bu}_2)(\text{bipy})](\text{BPh}_4) \cdot 0,5 \text{ Et}_2\text{O}$ (**10**) in Acetonitril

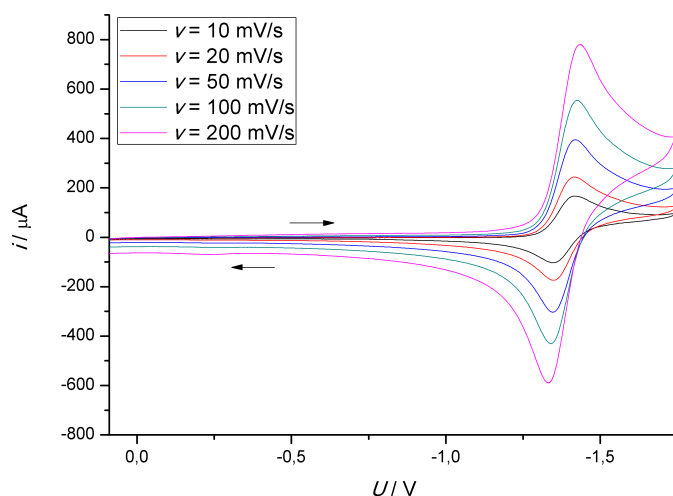


Abbildung 2.42: Cyclovoltammogramm der ersten Reduktion des Komplexes $[\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bipy})](\text{PF}_6)_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (**13a**) in Acetonitril

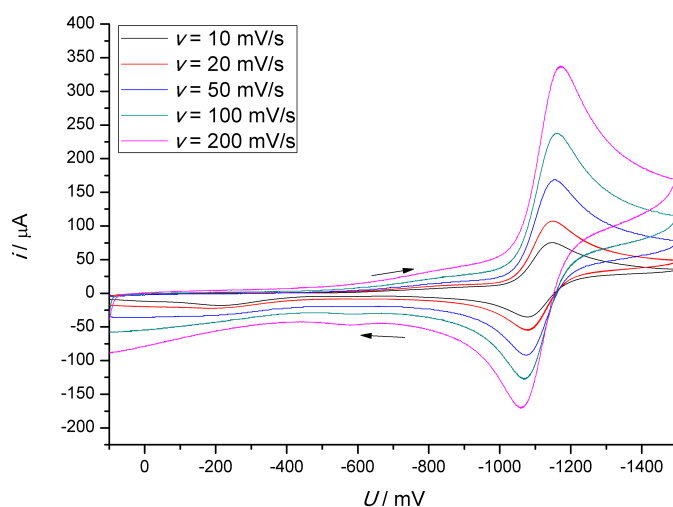


Abbildung 2.43: Cyclovoltammogramm der ersten Reduktion des Komplexes $[\text{Ni}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{bipy})](\text{BPh}_4)_2 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (**15**) in Acetonitril

Bei den Verbindungen $[\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bipy})](\text{PF}_6)_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (**13a**) und $[\text{Ni}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{bipy})](\text{BPh}_4)_2 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (**15**) wird bei sehr hohem negativen Potential eine zweite Reduktionswelle gefunden, die von der anschließenden Reduktion des Bipyridin-Radikalanion zum Dianion stammt (Abbildungen 2.44 und 2.45). Da sie sehr dicht auf den ersten Elektronentransfer folgt, ist eine genaue Auswertung nicht möglich, aber vermutlich sind beide irreversibel geartet.

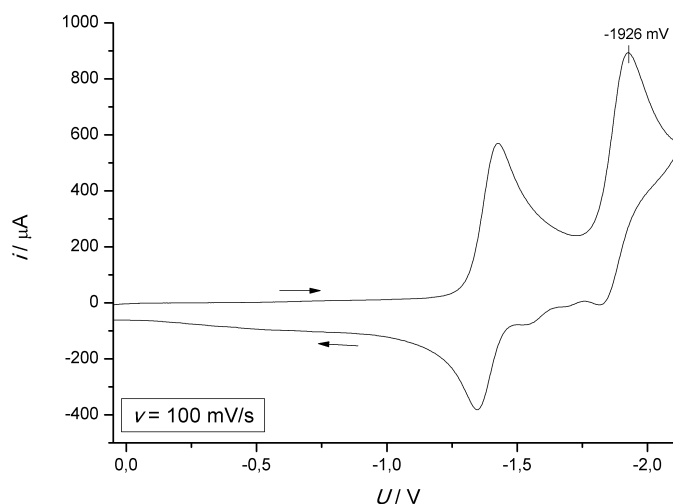


Abbildung 2.44: Cyclovoltammogramm der Reduktionen des Komplexes $[\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bipy})](\text{PF}_6)_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (**13a**) in Acetonitril

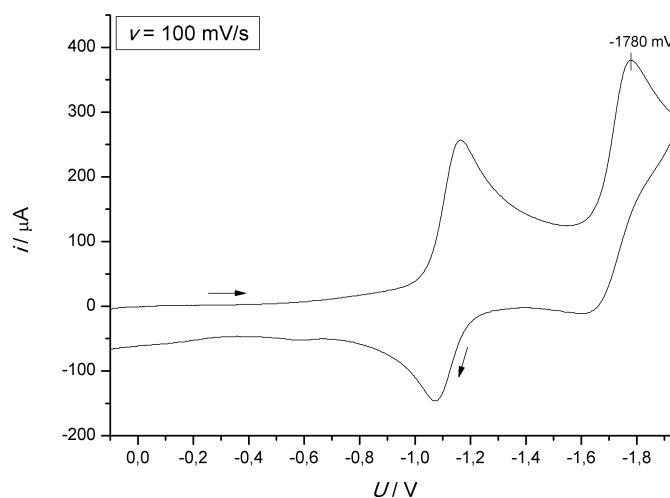


Abbildung 2.45: Cyclovoltammogramm der Reduktionen des Komplexes $[\text{Ni}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{bipy})](\text{BPh}_4)_2 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (**15**) in Dimethylformamid

Deutlich zu erkennen ist auch auf der Reduktionsseite, dass das Reduktionspotential in der Reihenfolge der primären Liganden $\text{H}_2\text{L-Me}_2\text{TAOC} > \text{HL-TAAP-}^t\text{Bu}_2 > \text{L-N}_4\text{Me}_2 > \text{L-N}_4^t\text{Bu}_2$ abnimmt, was wiederum belegt, dass die Komplexe der negativ geladenen Liganden schwerer zu reduzieren sind. Dies ist vermutlich auch der Grund, dass die zweite Reduktionswelle bei diesen in dem entsprechenden Potentialbereich nicht mehr zu beobachten ist, da sie vermutlich bei zu hohen negativen Potentialen liegen würden. Die Differenz zwischen den ersten Reduktionen des Komplexes $[\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bipy})]$ -

(PF₆)₂ · Et₂O (**13a**) und [Ni(L-N₄^tBu₂)(bipy)](BPh₄)₂ · 2 MeCN (**15**) ist auffallend hoch im Vergleich zu den Differenzen zwischen den übrigen Verbindungen (**13a**, **10** und **7**). Vermutlich kann der methylsubstituierte Ligand durch kürzere axiale Bindungen mehr Elektronendichte vom Nickelion an das 2,2'-Bipyridin weiterreichen. Dadurch könnte diese Verbindung schwerer zu reduzieren sein, als der *tert*-butylsubstituierte Komplex (**15**).

Kupferkomplexe

Die Oxidations- und Reduktionspotentiale der Kupferverbindungen mit dem Coliganden 2,2'-Bipyridin sind in Tabelle 2.24 dargestellt. Exemplarisch werden nur die Cyclovoltammogramme der Oxidationen und Reduktionen der methyl-substituierten Liganden gezeigt (Abbildungen 2.46 bis 2.50). Die nicht abgebildeten Cyclovoltammogramme befinden sich im Anhang. Der Komplex [Cu(L-TAAP-^tBu₂)(bipy)]⁺ (**11**) wurde für die cyclovoltametrischen Untersuchungen mit Perchlorat als Gegenion hergestellt. Die Synthese erfolgte analog zur entsprechenden Synthese mit Tetraphenylborat.

Tabelle 2.24: Oxidations- und Reduktionspotentiale (E_{pa} , E_{pc} bzw. $E_{1/2}$ / mV vs. SCE) von Kupfer(II)-Komplexen mit dem Coligand 2,2'-Bipyridin (Lösungsmittel mit 0.2 molarem TBAP)

primärer Ligand	LM	Oxidationen		Reduktionen	
H ₂ L-Me ₂ TAOC (8)	MeCN	976 (i)	1400 (i)	-1263 (i)	
HL-TAAP- ^t Bu ₂ (11)	MeCN	1429 (i)	1917 (i)	-863 (i)	-1779 (i)
L-N ₄ Me ₂ (14)	MeCN	1940(i)		-473 (i)	-1660 (i)
L-N ₄ ^t Bu ₂ (16)	DMF	1039 (i)*		-388 (i)	-1680 (i)

* = irreversible Oxidation des Tetraphenylboratanions

Auch alle Kupferkomplexe können sowohl oxidiert als auch reduziert werden. Die erste Oxidation der Verbindungen liegt bei einem Halbstufenpotential zwischen $E_{1/2} = 976$ und 1940 mV vs. SCE. Vermutlich handelt es sich dabei, mit Ausnahme des Komplexes [Cu(L-N₄^tBu₂)(bipy)](BPh₄)₂ · 2 MeCN (**16**) um die Cu²⁺/Cu³⁺-Redoxreaktion. Für alle Verbindungen ist sie irreversibel. Dies deutet darauf hin, dass die Verbindungen nach der Oxidation nicht stabil bleiben und nachfolgende Zersetzungsreaktionen statt-

finden. Bei den Komplexen der negativ geladenen primären Liganden ist eine weitere irreversible Oxidation zu beobachten, die vermutlich von undefinierten Zersetzungsprodukten herrührt.

Bei der Verbindung $[\text{Cu}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{bipy})](\text{BPh}_4)_2 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (**16**) ist ebenfalls eine Oxidation bei dem Potential $E_{pa} = 1039 \text{ mV}$ zu sehen, welche von der irreversiblen Oxidation des Tetraphenylboratanions stammt.

Auch hier steigt das Potential deutlich in der Reihenfolge der primären Liganden $\text{H}_2\text{L-Me}_2\text{TAOC} > \text{HL-TAAP-}^t\text{Bu}_2 > \text{L-N}_4\text{Me}_2$ an, was wiederum die leichtere Oxidierbarkeit der Komplexe mit den negativ geladenen Liganden belegt.

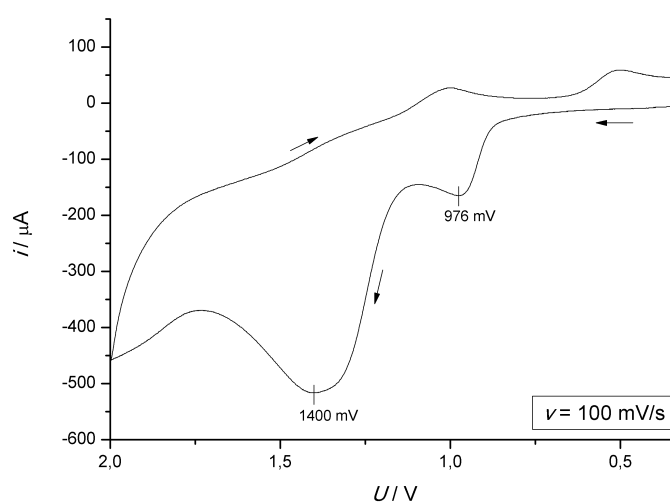


Abbildung 2.46: Cyclovoltammogramm der Oxidationen des Komplexes $[\text{Cu}(\text{L-Me}_2\text{TAOC})(\text{bipy})] \cdot \text{MeOH}$ (**8**) in Acetonitril

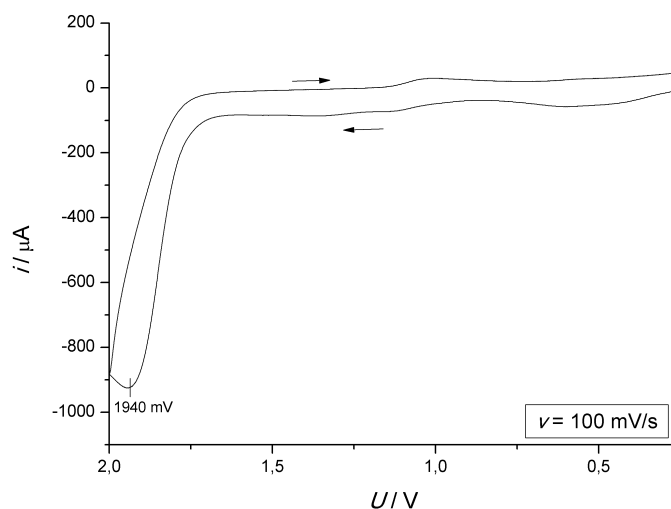


Abbildung 2.47: Cyclovoltammogramm der Oxidation des Komplexes $[\text{Cu}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bipy})](\text{ClO}_4)_2$ (**14**) in Acetonitril

Auf der Reduktionsseite zeigt die Verbindung $[\text{Cu}(\text{L-Me}_2\text{TAOC})(\text{bipy})] \cdot \text{MeOH}$ (**8**) eine irreversible Reduktion bei einem Potential von $E_{1/2} = 1263 \text{ mV}$ (Abbildung 2.48). Alle übrigen Komplexe zeigen zwei irreversible Reduktionen. Bei Verbindung $[\text{Cu}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bipy})](\text{ClO}_4)_2$ (**14**) ist noch eine durch Adsorption von Kupfer auf der Elektrodenoberfläche zustande kommende Peak zu beobachten (siehe Abbildung 2.49 und 2.50).

Aufgrund der Ähnlichkeit zu den entsprechenden Kupferverbindungen mit dem Coliganden 2-Pyridincarboxylat (siehe Abbildungen 2.77 bis Abbildung 2.76 in Kapitel 2.3.3.) sind sie vermutlich unabhängig vom Coliganden und sind hier nicht sicher der Reduktion zum Bipyridin-Radikalanion und anschließend zum Dianion zuzuordnen. Die Lage der Potentiale im Vergleich zu den Nickel(II)-Verbindungen (Tabelle 2.23) deutet eher darauf hin, dass es sich bei der ersten Reduktion um die $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{1+}$ -Redoxreaktion handelt. Die Irreversibilität aller Reduktionen und das Auftreten mehrerer nicht definierbaren Wellen im Bereich der Rückreaktionen legt, wie schon bei den Oxidationen, den Schluss nahe, dass die Verbindungen nach der Reduktion nicht stabil zu sein scheinen und vermutlich Folgereaktionen auftreten.

Aber auch hier ist bei der ersten Reduktionswelle eine Abnahme des Potentials in der Reihenfolge der primären Liganden $\text{H}_2\text{L-Me}_2\text{TAOC} > \text{HL-TAAP-}^t\text{Bu}_2 > \text{L-N}_4\text{Me}_2 > \text{L-N}_4^t\text{Bu}_2$ gut zu erkennen.

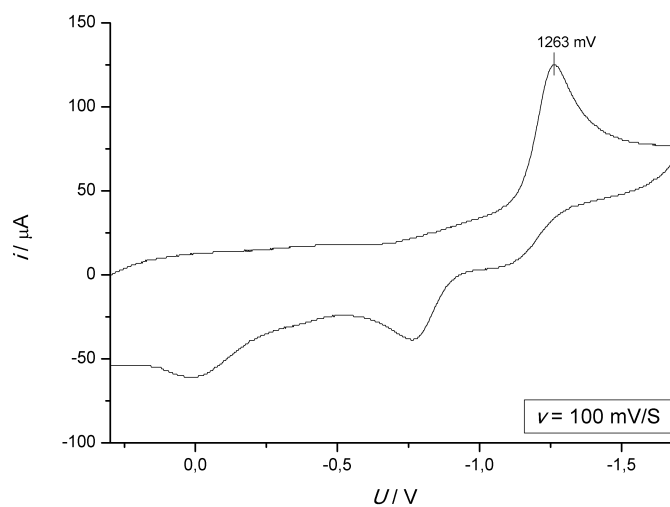


Abbildung 2.48: Cyclovoltammogramm der Reduktion des Komplexes $[\text{Cu}(\text{L-Me}_2\text{TAOC})(\text{bipy})] \cdot \text{MeOH}$ (**8**) in Acetonitril

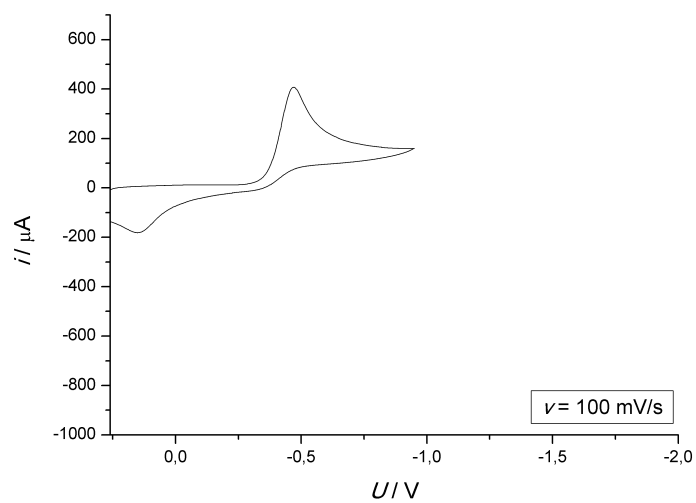


Abbildung 2.49: Cyclovoltammogramm der Reduktionen des Komplexes $[\text{Cu}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bipy})](\text{ClO}_4)_2$ (**14**) in Acetonitril

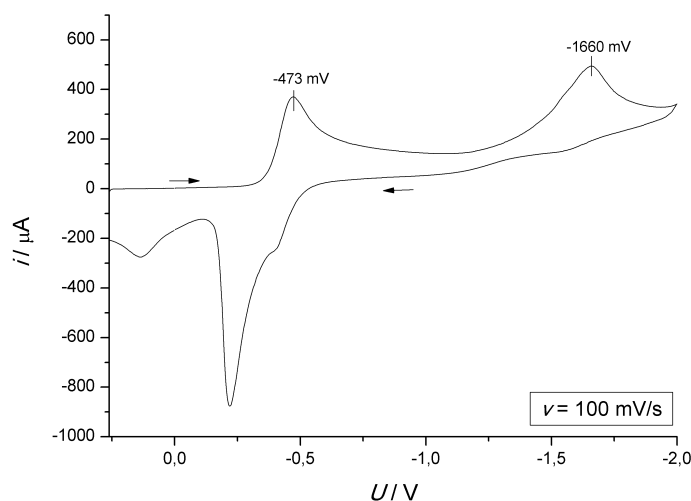


Abbildung 2.50: Cyclovoltammogramm der Reduktionen des Komplexes $[\text{Cu}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bipy})](\text{ClO}_4)_2$ (**14**) in Acetonitril

Cobaltkomplexe

Die Oxidations- und Reduktionspotentiale der Cobaltverbindungen mit dem Coliganden 2,2'-Bipyridin sind in Tabelle 2.25 dargestellt. Die Verbindungen $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bipy})](\text{PF}_6)_2$ (**28**) und $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{bipy})](\text{BPh}_4)_2$ (**29**) wurden in der Dissertation von S. Reh synthetisiert und untersucht^[54]. Es werden die Cyclovoltammogramme der selbst hergestellten Komplexe in den Abbildungen 2.51 bis 2.56 gezeigt. Die Tabellen zu den berechneten Stromstärkeverhältnissen befinden sich im Anhang.

Tabelle 2.25: Oxidations- und Reduktionspotentiale (E_{pa} , E_{pc} bzw. $E_{1/2}/mV$ vs. SCE) von Cobalt(II)-Komplexen mit dem Coligand 2,2'-Bipyridin (Lösungsmittel mit 0.2 molarem TBAP)

primärer Ligand	LM	Oxidationen			Reduktionen	
H ₂ L-Me ₂ TAOC (9)	MeCN	-460 (i)	1520 (i)	1738 (i)	-1539 (qr)	
HL-TAAP- ^t Bu ₂ (12)	MeCN	403 (i)	921 (i)*		-1337 (qr)	
L-N ₄ Me ₂ (28) ^[54]	MeCN	285 (r)			-1047 (r)	-1837 (i)
L-N ₄ ^t Bu ₂ (29) ^[54]	MeCN	949 (i)*			-1050 (r)	-1806 (i)

* = irreversible Oxidation des Tetraphenylboratanions

Auch alle Cobaltkomplexe können sowohl oxidiert als auch reduziert werden. Die Verbindung [Co(L-Me₂TAOC)(bipy)] · MeOH (**9**) zeigt eine Welle im negativen Bereich bei $E_{1/2} = -460$ mV. Da das Ruhepotential bei -570 mV lag, handelt es sich um eine Oxidationsreaktion und ist auf die Co²⁺/Co³⁺-Redoxreaktion zurückzuführen. Sie sieht auf den ersten Blick zwar quasireversibel aus, eine genaue Auswertung ergab jedoch Irreversibilität (Abbildung 2.52). Darauf folgen zwei weitere irreversible Oxidationswellen (Abbildung 2.51). Sie sind vermutlich auf Folgereaktionen der entstandenen Cobalt(III)-Spezies zurückzuführen.

Der Komplex [Co(L-TAAP-^tBu₂)(bipy)](BPh₄) · 0,5 Et₂O (**12**) zeigt ebenfalls zwei Oxidationswellen (Abbildung 2.53). Die Auswertung ergab, dass es sich bei der ersten Oxidation um einen irreversiblen elektrochemischen Elektronentransfer handelt (Abbildung 2.54 und Tabelle A.7). Die zweite Reaktion stammt von der irreversiblen Oxidation des Tetraphenylboratanions. Bei dem Komplex [Co(L-N₄Me₂)(bipy)](PF₆)₂ (**28**) liegt die Co²⁺/Co³⁺-Redoxreaktion bei $E_{1/2} = 285$ mV und ist reversibel^[54]. Überraschend ist, dass Potentiale der ersten Oxidation hier nicht in der erwarteten Reihenfolge der primären Liganden erscheinen. Der Komplex [Co(L-TAAP-^tBu₂)(bipy)](BPh₄) · 0,5 Et₂O (**12**) hat ein höheres Oxidationspotential als der Komplex [Co(L-N₄Me₂)(bipy)](PF₆)₂ (**28**). Er zeigte auch keine sichtbare Farbänderung durch Lufteinwirkung, was bedeuten könnte, dass die Verbindung nicht so sauerstoffempfindlich reagiert, wie es für die meisten Cobalt(II)-Komplexe mit den hier vorgestellten Amidatliganden der Fall ist.

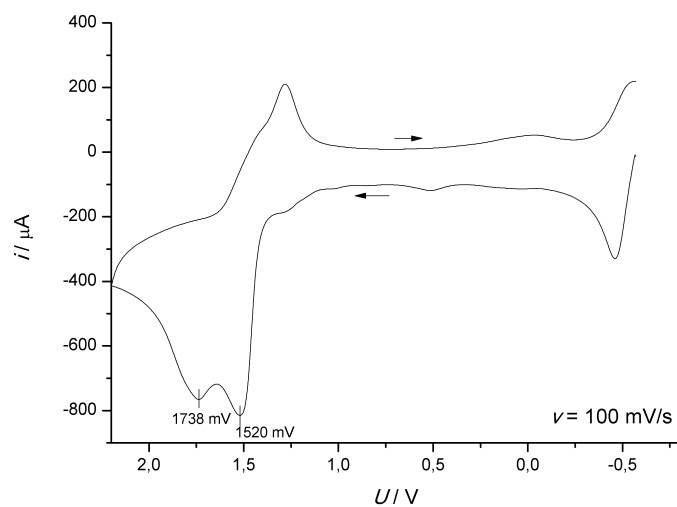


Abbildung 2.51: Cyclovoltammogramm der Oxidationen des Komplexes $[\text{Co}(\text{L-Me}_2\text{TAOC})(\text{bipy})] \cdot \text{MeOH}$ (**9**) in Acetonitril

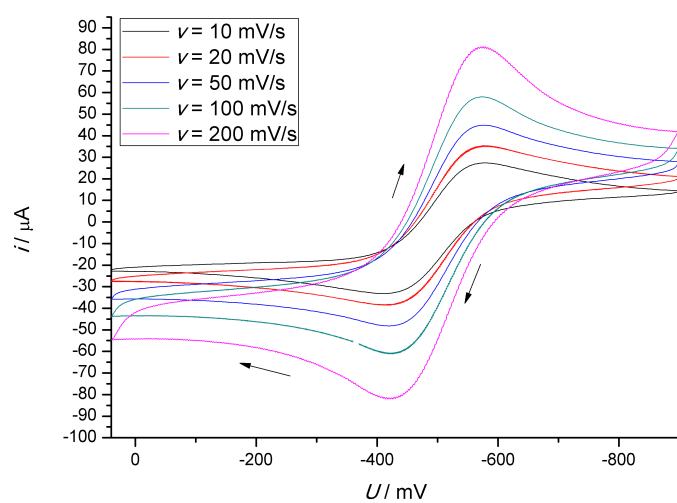


Abbildung 2.52: Cyclovoltammogramm der ersten Oxidation des Komplexes $[\text{Co}(\text{L-Me}_2\text{TAOC})(\text{bipy})] \cdot \text{MeOH}$ (**9**) in Acetonitril bei verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten

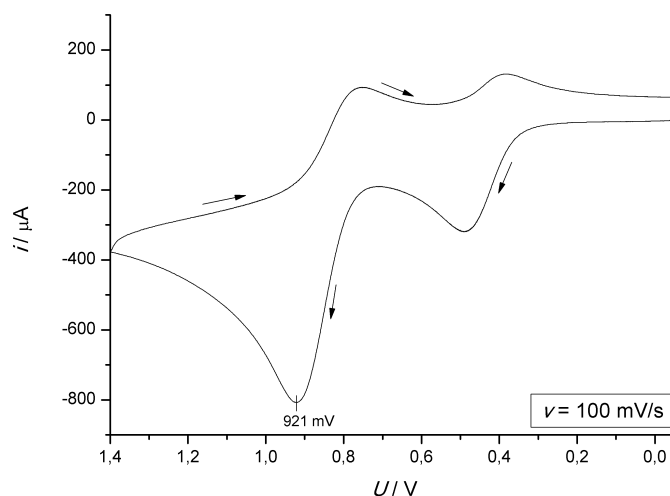


Abbildung 2.53: Cyclovoltammogramm der Oxidationen des Komplexes $[\text{Co}(\text{L-TAAP-}^t\text{Bu}_2)(\text{bipy})](\text{BPh}_4) \cdot 0,5 \text{ Et}_2\text{O}$ (**12**) in Acetonitril

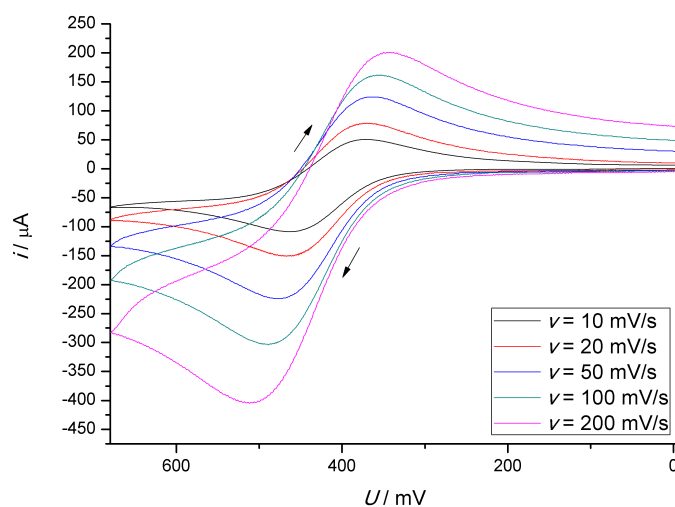


Abbildung 2.54: Cyclovoltammogramm der ersten Oxidation des Komplexes $[\text{Co}(\text{L-TAAP-}^t\text{Bu}_2)(\text{bipy})](\text{BPh}_4) \cdot 0,5 \text{ Et}_2\text{O}$ (**12**) in Acetonitril bei verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten

Auf der Reduktionsseite zeigen alle Verbindungen eine quasireversible bzw. reversible Reduktion. Die Cyclovoltammogramme bei verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten für die Komplexe $[\text{Co}(\text{L-Me}_2\text{TAOC})(\text{bipy})] \cdot \text{MeOH}$ (**9**) und $[\text{Co}(\text{L-TAAP-}^t\text{Bu}_2)(\text{bipy})](\text{BPh}_4) \cdot 0,5 \text{ Et}_2\text{O}$ (**12**) sind in den Abbildungen 2.55 und 2.56 dargestellt. Die Auswertungen sind in den Tabellen A.5 und A.8 gezeigt. Sie stammen von der Reduktion zum Bipyridin-Radikalanion. Bei den Verbindungen $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bipy})](\text{PF}_6)_2$ (**28**) und $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{bipy})](\text{BPh}_4)_2$ (**29**) wird bei sehr hohem negativen Potential eine

zweite Reduktionswelle gefunden, die von der anschließenden Reduktion des Bipyridin-Radikalanion zum Dianion stammt^[54].

Im Gegensatz zu den Oxidationsreaktionen kann hier wiederum das abnehmende Reduktionspotential in der Reihenfolge der makrocyclischen Liganden $\text{H}_2\text{L-Me}_2\text{TAOC} > \text{HL-TAAP-}^t\text{Bu}_2 > \text{L-N}_4\text{Me}_2 \cong \text{L-N}_4^t\text{Bu}_2$ gezeigt werden.

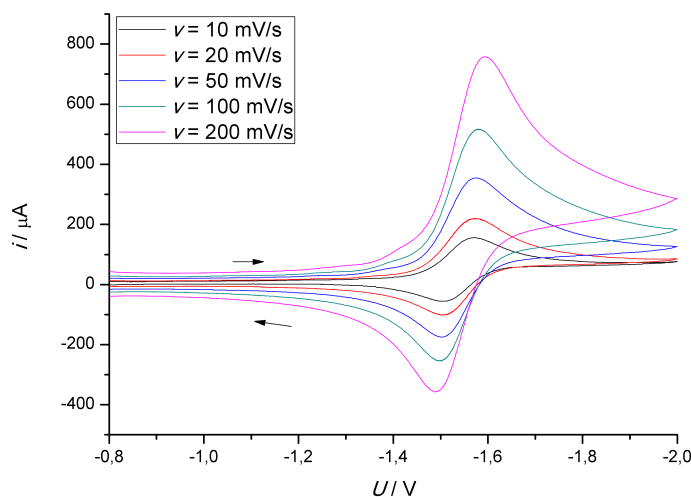


Abbildung 2.55: Cyclovoltammogramm der Reduktion des Komplexes $[\text{Co}(\text{L-Me}_2\text{TAOC})(\text{bipy})] \cdot \text{MeOH}$ (**9**) in Acetonitril

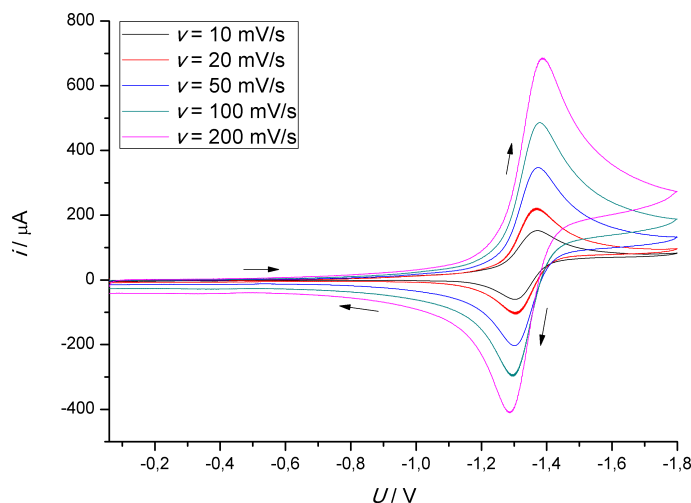


Abbildung 2.56: Cyclovoltammogramm der Reduktion des Komplexes $[\text{Co}(\text{L-TAAP-}^t\text{Bu}_2)(\text{bipy})](\text{BPh}_4) \cdot 0,5 \text{ Et}_2\text{O}$ (**12**) in Acetonitril

2.3.3 Komplexe mit dem Coliganden 2-Pyridincarboxylat

Synthese

Zur Synthese wurden jeweils die Ausgangskomplexe **(1)**, **(2)**, **(3a)**, **(4)**, **(5)** und **(6)** mit einer äquimolaren Menge 2-Pyridincarbonsäure und Natriumhydroxid in Methanol versetzt und kurz zum Sieden erhitzt. Eine Übersicht findet sich in Tabelle 2.26. Die Kristalle der Nickel- und Kupferverbindungen des Liganden $\text{H}_2\text{L-Me}_2\text{TAOC}$ konnten durch Eindiffundieren von Diethylether in Propionitril erhalten werden. Es handelt sich hierbei um anionische Komplexe. Der Kupfer(II)-Komplex **(18)** konnte weder reproduziert, noch analysenrein erhalten werden, weshalb hier auf eine UV-Vis-spektroskopische Charakterisierung verzichtet werden musste. Die Herstellung der entsprechenden Cobaltverbindung als kristalline, reine Substanz wurde ebenfalls mehrfach vergeblich versucht. Vermutlich gestaltet sich hier die Synthese durch den zweifach negativ geladenen, primären Liganden und den negativ geladenen Coliganden schwieriger.

Bei den entstandenen Neutral-Komplexen des Liganden $\text{HL-TAAP-}^t\text{Bu}_2$ wurde das Lösungsmittel gegen Acetonitril getauscht, um das entstandene Natriumacetat zu entfernen. Die Nickel- und die Kupferverbindungen konnten durch Eindiffundieren von Diethylether in Methanol analysenrein erhalten werden (**(19)**, **(20)**), während die Cobaltverbindung durch Etherdiffusion in Acetonitril auskristallisierte **(21)**.

Die Nickel- und Kupferkomplexe mit dem Liganden $\text{L-N}_4\text{Me}_2$ wurden in situ hergestellt durch Reaktion des Liganden mit den entsprechenden Metall(II)-Perchlorat-Salzen. Das Perchlorat-Ion fungierte hierbei auch als Gegenion. Durch Eindiffundieren von Diethylether in Acetonitril konnten analysenreine Kristalle erhalten werden (**(22)** und **(23)**). Bei den Nickel- und Kupferkomplexen mit dem Liganden $\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2$ wurden auch hier die Ausgangsverbindungen zuvor isoliert und die Synthese mit den Komplexen $[\text{Ni}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\text{Cl}_2] \cdot \text{MeCN}$ und $[\text{Cu}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\text{Cl}_2]$ begonnen, da erfahrungsgemäß bei diesem Liganden so höhere Ausbeuten erzielt werden konnten. Als Gegenion diente Natrium-tetraphenylborat und die Kristallisation erfolgte durch Etherdiffusion in Acetonitril.

Tabelle 2.26: Übersicht über die synthetisierten Komplexe mit dem Coliganden 2-Pyridincarboxylat

Komplex		Farbe	Ausbeute
$(\text{Et}_4\text{N})[\text{Ni}(\text{L-Me}_2\text{TAOC})(\text{pyc})] \cdot \text{H}_2\text{O}$	(17)	grün-braun	87 %
$(\text{Et}_4\text{N})[\text{Cu}(\text{L-Me}_2\text{TAOC})(\text{pyc})] \cdot 0,5 \text{ EtCN}$	(18)	grün	30 %
$[\text{Ni}(\text{L-TAAP-}^t\text{Bu}_2)(\text{pyc})] \cdot \text{MeOH}$	(19)	hellbraun	70 %
$[\text{Cu}(\text{L-TAAP-}^t\text{Bu}_2)(\text{pyc})] \cdot \text{MeOH}$	(20)	blau	72 %
$[\text{Co}(\text{L-TAAP-}^t\text{Bu}_2)(\text{pyc})]$	(21)	orange	40 %
$[\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{pyc})](\text{ClO}_4)$	(22)	rosa-braun	44 %
$[\text{Cu}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{pyc})](\text{ClO}_4)$	(23)	blau	70 %
$[\text{Ni}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{pyc})](\text{BPh}_4)$	(24)	rosa	86 %
$[\text{Cu}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{pyc})](\text{BPh}_4)$	(25)	blau	91 %

Strukturelle Eigenschaften

Von allen Komplexen konnten Röntgenstrukturanalysen an geeigneten Einkristallen vorgenommen werden. Perspektivische Ansichten der Komplexmoleküle bzw. der Komplexkationen und -anionen sind in den Abbildungen 2.57 bis 2.59 gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel befinden sich in den Tabellen 2.27 und 2.28.

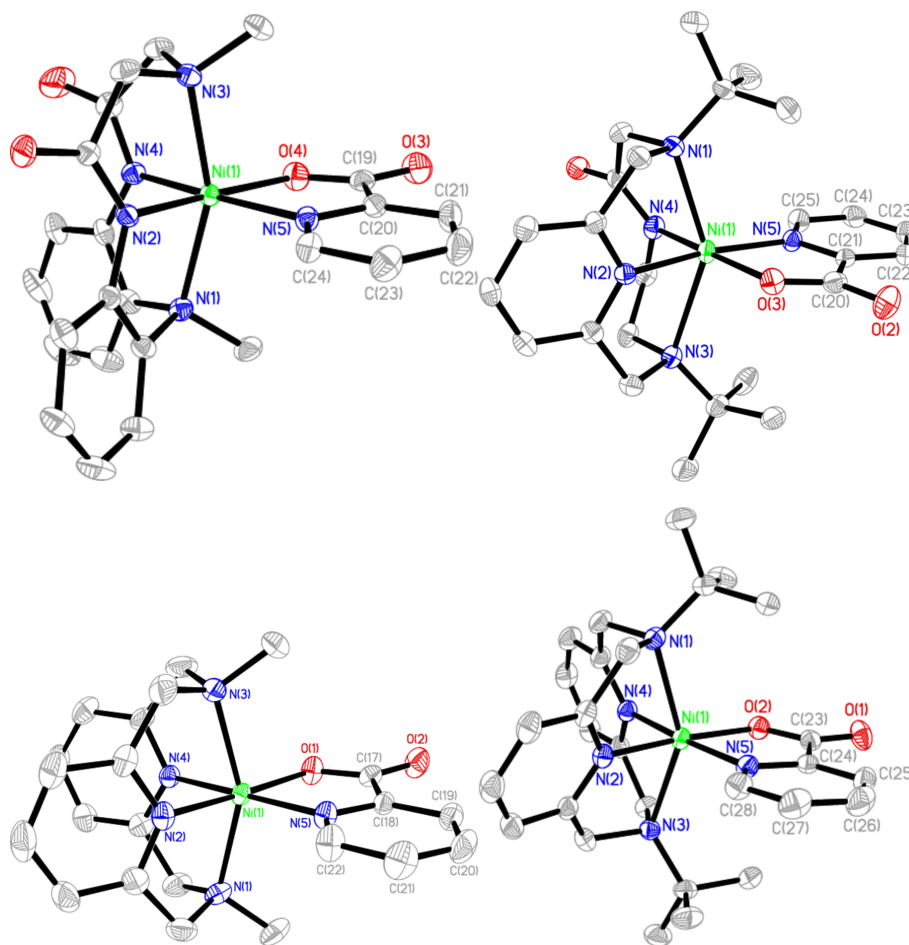


Abbildung 2.57: Perspektivische Darstellung der Komplexmoleküle bzw. -kationen und -anionen $[\text{Ni}(\text{L-Me}_2\text{TAOC})(\text{pyc})]^-$ in (17), $[\text{Ni}(\text{L-TAAP-}^t\text{Bu}_2)(\text{pyc})]$ in (19), $[\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{pyc})]^+$ in (22) und $[\text{Ni}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{pyc})]^+$ in (24)

Die Metall(II)-Ionen weisen wieder die gewohnte verzerrte *cis*-oktaedrischen Koordinationsumgebung auf, die von den Stickstoffatomen des jeweiligen vierzählig koordinierenden makrocyclischen Liganden, sowie von einem Stickstoffatom und einem Carbonylsauerstoffatom des *cis*-ständigen Coliganden 2-Pyridincarboxylat gebildet wird. Die Makrocyclen sind entlang der $\text{N}_{\text{Amin}}\text{-N}_{\text{Amin}}$ -Achse gefaltet, wobei sich die Amin-Stickstoffatome N(1) und N(3) auf den axialen Positionen befinden. Die Stickstoffatome der deprotonierten Amid-Gruppen bzw. des Pyridinrings (N(2) und N(4)), sowie die bei-

den Atome des 2-Pyridincarboxylats besetzen die vier äquatorialen Positionen.

Tabelle 2.27: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der Komplexe
(Et₄N)[Ni(L-Me₂TAOC)(pyc)] · H₂O (**17**), [Ni(L-TAAP-^tBu₂)(pyc)] · MeOH (**19**),
[Ni(L-N₄Me₂)(pyc)](ClO₄) (**22**), [Ni(L-N₄^tBu₂)(pyc)](BPh₄) (**24**)

	(17)	(19)	(22)	(24)
Ni(1)-N(<i>trans</i> -O _{Py} c)	1,989(1)	1,980(1)	2,011(2)	1,9785(9)
Ni(1)-N(<i>trans</i> -N _{Py} c)	1,998(1)	2,022(1)	2,025(2)	1,9997(9)
Ni(1)-O _{Py} c)	2,073(1)	2,032(1)	2,018(2)	2,0106(8)
Ni(1)-N(5)	2,082(1)	2,067(1)	2,050(2)	2,0715(9)
Ni(1)-N(3)	2,148(2)	2,475(1)	2,189(2)	2,327(1)
Ni(1)-N(1)	2,164(2)	2,301(1)	2,182(2)	2,292(1)
N(2)-Ni(1)-N(4)	92,44(6)	93,17(6)	84,42(8)	89,06(4)
N _{Amid/Py} -Ni(1)-O(X)	94,12(5)	91,17(5)	96,36(7)	95,37(3)
N _{Amid/Py} -Ni(1)-N(5)	94,96(6)	95,49(6)	98,70(8)	94,72(4)
O(X)-Ni(1)-N(5)	78,50(5)	80,02(5)	80,58(7)	80,92(3)
N(3)-Ni(1)-N(1)	156,71(5)	145,97(5)	153,60(8)	148,60(3)

Im Gesamtbild der Strukturen fällt auf, dass bei den Verbindungen (Et₄N)[Cu(L-Me₂TAOC)(pyc)] · 0,5 EtCN (**18**) und [Co(L-TAAP-^tBu₂)(pyc)] (**21**) der Coliganden nach unten bzw. oben aus der äquatorialen Ebene der Donoratome des Makrocyclus heraus gewölbt ist. Dies ist vermutlich auf Packungseffekte im Kristallgitter zurückzuführen.

Des Weiteren ist die Ebene der Dreiecksfläche Metall-Coligand-Bindungen zur entsprechenden äquatorialen Ebene des primären Liganden generell leicht verdrillt (meist um 2 bis 3°). Aufgrund der sterischen Wechselwirkungen der *tert*-Butylgruppen mit den Pyridinringen und die unterschiedlichen äquatorialen Bindungslängen des Makrocyclus zeigt sich diese Verdrillung naturgemäß am stärksten bei den Verbindungen des Liganden HL-TAAP-^tBu₂ (ca. 4°). Bei diesem Liganden wird der Coligand stets in der Weise koordiniert, dass die Carboxylatgruppe *trans*-ständig zur Amidatgruppe zu finden ist.

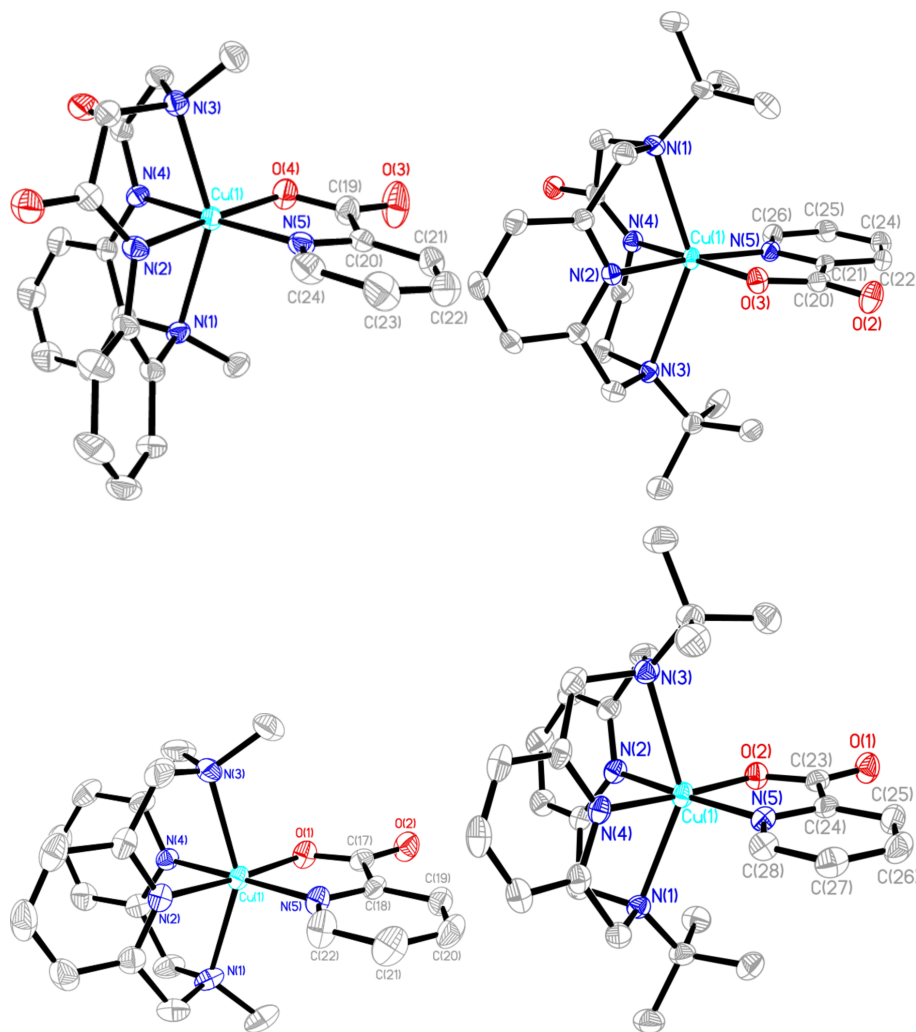


Abbildung 2.58: Perspektivische Darstellung der Komplexmoleküle bzw. -kationen und -anionen $[\text{Cu}(\text{L-Me}_2\text{TAOC})(\text{pyc})]^-$ in **(18)**, $[\text{Cu}(\text{L-TAAP-}^t\text{Bu}_2)(\text{pyc})]$ in **(20)**, $[\text{Cu}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{pyc})]^+$ in **(23)** und $[\text{Cu}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{pyc})]^+$ in **(25)**

Die Faltung der Makrocyclen nimmt in der Reihenfolge der primären Liganden $\text{L-N}_4\text{Me}_2 > \text{L-N}_4^t\text{Bu}_2 > \text{H}_2\text{L-Me}_2\text{TAOC} \cong \text{HL-TAAP-}^t\text{Bu}_2$ ab, was sich in der Zunahme des äquatorialen Winkels $\text{N}(2)\text{-M}(1)\text{-N}(4)$ widerspiegelt. Im Zuge der stärkeren Faltung der Diazapyridinophan-Liganden weichen die äquatorialen Winkel in diesen Verbindungen auch stärker vom idealen Oktaederwinkel (90°) ab als bei den Amidat-Liganden.

Der Winkel zwischen den axialen Aminstickstoffatomen ($\text{N}(3)\text{-M}(1)\text{-N}(1)$) nimmt, wie schon bei den Komplexen mit dem Coliganden 2,2'-Bipyridin, in der Reihenfolge $\text{H}_2\text{L-Me}_2\text{TAOC} > \text{L-N}_4\text{Me}_2 > \text{L-N}_4^t\text{Bu}_2 > \text{HL-TAAP-}^t\text{Bu}_2$ ab. Somit wird dieser Effekt wiederum von dem sterischen Aufwand der Amins substituenten dirigiert und die Komplexe mit *tert*-butylsubstituierten Liganden haben in Richtung horizontaler Ebene eine größere Elongation. Der Verbindungen des Liganden $(\text{L-TAAP-}^t\text{Bu}_2)^-$ haben stets einen kleineren axialen Winkel als die Komplexe des Liganden $\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2$, was vermutlich auf

die höhere Flexibilität des erstgenannten Makrocyclus zurückzuführen ist.

Bei den äquatorialen Bindungen sollen zuerst die Bindungslängen zwischen den Stickstoffdonoratomen der Makrocyclen und dem Zentralion betrachtet werden, die sich *trans*-ständig zur Pyridineinheit des Coliganden befinden (bei dem Liganden HL-TAAP- $t\text{Bu}_2$ die Seite des Pyridinrings). Hier findet man die kürzesten Bindungen bei den Komplexen der Liganden $(\text{L-Me}_2\text{TAOC})^{2-}$ und $\text{L-N}_4t\text{Bu}_2$. Die relativ kurze Bindung des Liganden $(\text{L-Me}_2\text{TAOC})^{2-}$ ist auf die besseren σ -Donoreigenschaften der Amidatgruppe des Liganden zurückzuführen. Der Grund für die nahezu gleich kurze Bindung bei dem Liganden $\text{L-N}_4t\text{Bu}_2$ liegt in der Natur der *tert*-butylsubstituierten Liganden. Bedingt durch die sterischen Wechselwirkungen der *tert*-Butylgruppen wird das System geöffnet, wodurch das Metall mehr in den Makrocyclus hineingezogen wird. Dass dies nicht in gleichem Maße für die Verbindungen des Liganden $(\text{L-TAAP-}t\text{Bu}_2)^-$ zutrifft, liegt wahrscheinlich an der Flexibilität dieses Liganden.

Bei Ni-N-Bindungslängen, die sich *trans*-ständig zum Carbonylsauerstoffatom des Coliganden befinden (bei dem Liganden HL-TAAP- $t\text{Bu}_2$ die Seite der Amidatgruppe), besitzen sowohl die Komplexe der Liganden $(\text{L-Me}_2\text{TAOC})^{2-}$ und $\text{L-N}_4t\text{Bu}_2$, als auch die des Liganden $(\text{L-TAAP-}t\text{Bu}_2)^-$ ähnlich kurze Bindungen. Letztere ist durch die σ -Donoreigenschaften der Amidatgruppe des Liganden bedingt. Diese Bindung ist auch jeweils etwas kürzer als die entsprechenden Amidatbindungen des Makrocyclus $(\text{L-Me}_2\text{TAOC})^{2-}$, da zwei Gruppen mit starken σ -Donoreigenschaften eher konkurrieren und somit eine Gruppe mit diesen Eigenschaften eine kürzere Bindung haben kann.

Bei den Bindungslängen zwischen dem Metallion und dem Carbonylsauerstoffatom zeigt sich, sowohl bei den Kupfer-, als auch bei den Nickelverbindungen, die Reihenfolge der zunehmenden Bindungslänge in den Makrocyclen: $\text{L-N}_4t\text{Bu}_2 < \text{L-N}_4\text{Me}_2 < \text{HL-TAAP-}t\text{Bu}_2 < \text{H}_2\text{L-Me}_2\text{TAOC}$. Diese Tatsache kann dadurch erklärt werden, dass das Metallion durch die negativ geladenen Amidat-Liganden an positiver Ladung verliert und somit das Sauerstoffatom des Coliganden schwächer gebunden wird. Bei den neutralen Makrocyclen ist weniger negative Ladung am Metallion lokalisiert. Dadurch verkürzt sich diese Bindung, da weniger Konkurrenz um das positiv geladene Metallion besteht. Die Bindungen vom Metallion zur Pyridineinheit des Coliganden (M(1)-N(5)) haben generell relativ wenig Abweichungen. Die Komplexe des Liganden $(\text{L-Me}_2\text{TAOC})^{2-}$ besitzen hier die jeweils längsten Bindungen. Dieses Phänomen ist durch den *Trans*-Einfluss der Amidatgruppen begründet, die durch die σ -Donoreigenschaften mehr negative La-

dung auf das Metallzentrum übertragen.

Bei den Bindungen vom Metallion zu den axialen Stickstoffdonoratomen finden sich, wie erwartet, bei den *tert*-butylsubstituierten Komplexen die größten Bindungslängen. Weiterhin kann man bei diesen Verbindungen beobachten, dass eine dieser axialen Bindungen deutlich länger ist als die andere. Vorallem beim Cobaltkomplex (**21**) ist diese Differenz mit etwa 0,23 Å sehr groß. Vermutlich entstehen durch das stärker geöffnete System der *tert*-Butylsubstituenten gewisse Spannungen im Makrocyclus, was zu diesen unterschiedlichen Bindungslängen führt.

Tabelle 2.28: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der Komplexe (Et₄N)[Cu(L-Me₂TAOC)(pyc)] · 0,5 EtCN (**18**), [Cu(L-TAAP-*t*Bu₂)(pyc)] · MeOH (**20**), [Cu(L-N₄Me₂)(pyc)](ClO₄) (**23**), [Cu(L-N₄*t*Bu₂)(pyc)](BPh₄) (**25**) und [Co(L-TAAP-*t*Bu₂)(pyc)] (**21**)

	(18)	(20)	(23)	(25)	(21)
M(1)-N(<i>trans</i> -O _{PyC})	1,997(1)	1,970(1)	2,028(2)	1,9996(1)	1,966(2)
M(1)-N(<i>trans</i> -N _{PyC})	1,997(1)	2,046(1)	2,043(1)	1,996(1)	2,066(2)
M(1)-O(X)	2,003(1)	1,963(1)	1,956(1)	1,948(1)	2,039(2)
M(1)-N(5)	2,029(1)	2,023(1)	2,004(2)	2,018(1)	2,108(2)
M(1)-N(3)	2,303(1)	2,605(1)	2,331(1)	2,510(1)	2,543(2)
M(1)-N(1)	2,360(1)	2,457(1)	2,324(2)	2,437(1)	2,309(2)
N(2)-M(1)-N(4)	92,39(5)	90,16(5)	82,32(6)	86,71(5)	94,08(7)
N _{Amid/Py} -M(1)-O(X)	91,81(4)	91,70(5)	78,56(6)	92,22(5)	91,31(7)
N _{Amid/Py} -M(1)-N(5)	95,14(5)	96,19(5)	99,13(6)	98,63(5)	96,06(7)
O(X)-M(1)-N(5)	80,64(5)	81,84(5)	82,70(6)	82,44(5)	78,47(7)
N(3)-M(1)-N(1)	148,80(4)	142,41(4)	149,75(6)	143,45(4)	144,67(6)

Ein Vergleich der Komplexe mit unterschiedlichen Metallionen untereinander zeigt auch hier, dass die Stärke der Faltung in der Reihenfolge der Metallionen Ni(II) < Cu(II) zunimmt (Abnahme des äquatorialen Winkels N(2)-M(1)-N(4)). Die gleiche Tendenz lässt sich beim axialen Winkel N(1)-M(1)-N(3) beobachten. Die axialen Bindungslängen hingegen nehmen in der Reihe Cu(II) > Ni(II) ab. Dies bestätigt in etwa den für sechsfach-koordinierte, zweifach positiv geladene Metallionen gefundenen, abnehmenden effektiven Ionenradius in der Reihenfolge Cu(II) > Ni(II)^[57]. Das ist auch auf das doppelt besetzte d_{z²}-Orbital bei den Kupferionen zurückzuführen, was schwächere und somit längere Bindungen verursacht.

Die Co-N_{Pyridin}-Bindung im Komplex [Co(L-TAAP-*t*Bu₂)(pyc)] (**21**) beträgt 2,066 Å. Diese liegt in einem ähnlichen Bereich wie bei den *high-spin*-Komplexen [Co(L-

$\text{N}_4\text{Me}_2(\text{pyc})](\text{ClO}_4)$ (2,085 Å)^[54] und $[\text{Co}(\text{L-TAAP-}^t\text{Bu}_2)(\text{OAc})]$ (**6**) (2,051 Å) und ist signifikant länger als in dem Komplex $[\text{Co}(\text{L-TAAP-}^t\text{Bu}_2)(\text{bipy})](\text{BPh}_4) \cdot 0,5 \text{ Et}_2\text{O}$ (**12**) (1,936 Å), der wahrscheinlich im *low-spin*-Zustand vorliegt. Des Weiteren sind die Bindungen zum Coliganden 2-Pyridincarboxylat mit 2,039 bzw. 2,108 Å ähnlich lang wie bei dem Komplex $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{pyc})](\text{ClO}_4)$ (2,008 bzw. 2,101 Å)^[54] und sind damit auch größer als 2 Å, was für die äquatorialen Bindungslängen in derartigen Cobalt(II)-*high-spin*-Komplexen gefunden wurde^[54]. Auch die $\text{Co-N}_{\text{Amid}}$ -Bindung ist mit 1,966 Å länger als in der *low-spin*-Verbindung $[\text{Co}(\text{L-TAAP-}^t\text{Bu}_2)(\text{bipy})](\text{BPh}_4) \cdot 0,5 \text{ Et}_2\text{O}$ (**12**) (1,918 Å) und nahezu gleich lang wie in dem *high-spin*-Komplex $[\text{Co}(\text{L-TAAP-}^t\text{Bu}_2)(\text{OAc})]$ (**6**) (1,949 Å).

Der bekannte Spincrossover-Komplex $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{pyc})](\text{BPh}_4)$ ^[54] der bei 150 K vollständig im *low-spin*-Zustand vorliegt, besitzt bei dieser Temperatur mit 1,919 Å eine signifikant kürzere $\text{Co-N}_{\text{Pyridin}}$ -Bindung^[54]. Die Bindungen zum Coliganden betragen dort 1,954 Å (Co-N_{pyc})^[54] und 1,921 Å (Co-O_{pyc})^[54] und sind damit kleiner als 2 Å. Bei gleicher Temperatur und Vernachlässigung von Packungseffekten erzeugt der Ligand $(\text{L-TAAP-}^t\text{Bu}_2)^-$ folglich ein schwächeres Ligandenfeld als $\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2$ und der Komplex $[\text{Co}(\text{L-TAAP-}^t\text{Bu}_2)(\text{pyc})]$ (**21**) liegt im *high-spin*-Zustand vor.

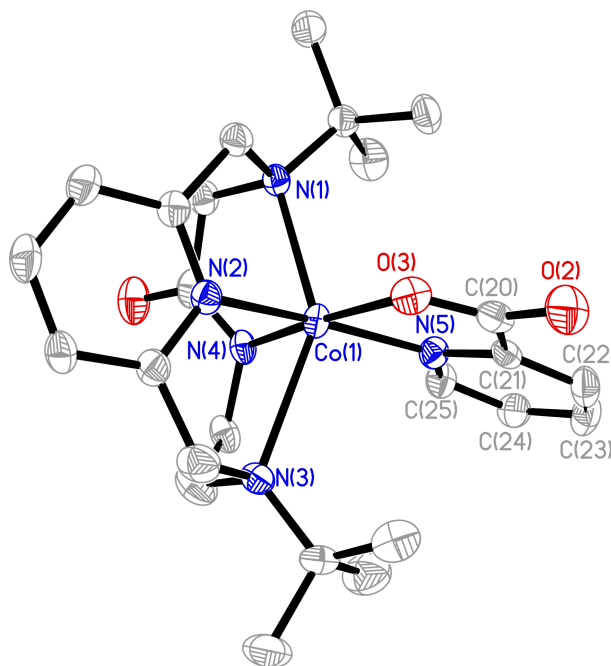


Abbildung 2.59: Perspektivische Darstellung des Komplexmoleküls $[\text{Co}(\text{L-TAAP-}^t\text{Bu}_2)(\text{pyc})]$ (**21**)

IR-spektroskopische Eigenschaften

Tabelle 2.29 zeigt exemplarisch einen Vergleich der Komplexe $[\text{Ni}(\text{L-Me}_2\text{TAOC})(\text{bipy})] \cdot \text{MeOH}$ (**7**) und $[\text{Ni}(\text{L-TAAP-}^t\text{Bu}_2)(\text{bipy})](\text{BPh}_4) \cdot 0,5 \text{ Et}_2\text{O}$ (**10**) mit den Verbindungen $(\text{Et}_4\text{N})[\text{Ni}(\text{L-Me}_2\text{TAOC})(\text{pyc})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**17**) und $[\text{Ni}(\text{L-TAAP-}^t\text{Bu}_2)(\text{pyc})] \cdot \text{MeOH}$ (**19**). Die Abbildungen der einzelnen Spektren befinden sich im Anhang.

Tabelle 2.29: Vergleich einiger IR-Daten der Verbindungen **7** und **17** bzw. **10** und **19**

$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$		$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$	
7	17	10	19
3062	3060		3090
2994	2986	3052	3060
2965	2959	2980	2973
2921	2924		1653
	2904	1608	1609
	1632		1596
1609	1608	1473	1466
1578	1578	1444	1442
1488	1487	1401	1405
1444	1448		1352
1403	1402	1187	1192
	1367	776	774
	1173	735	
1039		708	703
1030	1030	612	
973	979		
769	763		
	703		

Es finden sich die für die gebundenen Liganden $(\text{L-Me}_2\text{TAOC})^{2-}$ und $(\text{L-TAAP-}^t\text{Bu}_2)^{-}$ typischen Banden wieder. Neben diesen Banden werden für die Komplexe $(\text{Et}_4\text{N})[\text{Ni}(\text{L-Me}_2\text{TAOC})(\text{pyc})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**17**) und $[\text{Ni}(\text{L-TAAP-}^t\text{Bu}_2)(\text{pyc})] \cdot \text{MeOH}$ (**19**) zwei signifikante Banden bei 1632 bzw. 1653 cm^{-1} detektiert. Sie sind durch die C=O-Valenzschwingung der Carboxylatgruppe von 2-Pyridincarboxylat verursacht. Die C–O-Valenzschwingung dieses Coliganden findet sich bei diesen Verbindungen bei 1367 bzw. 1352 cm^{-1} ^[67]. Die C=O-Schwingungen der Amidatgruppen von Komplex **7** und **17** können den Absorptionen bei etwa 1610 cm^{-1} zugeordnet werden. Bei den Komplexen des Liganden $(\text{L-TAAP-}^t\text{Bu}_2)^{-}$ findet sie sich bei 1608 cm^{-1} (Verbindung **10**) bzw. bei Verbindung **19** entspricht sie der Doppelbande bei 1609 bzw. 1596 cm^{-1} . Die Bande

bei 1172 cm^{-1} im Spektrum des Komplexes **17** kann dem Tetraethylammonium-Kation zugeordnet werden^[66]. Für die Verbindung $[\text{Ni}(\text{L-TAAP-}^t\text{Bu}_2)(\text{bipy})](\text{BPh}_4) \cdot 0,5\text{ Et}_2\text{O}$ (**10**) finden sich drei schwache Banden im Bereich von 1800 cm^{-1} bis 1950 cm^{-1} und drei starke Banden bei 612 , 708 und 735 cm^{-1} . Diese können dem Tetraphenylboratanion zugewiesen werden^[66].

UV/Vis-spektroskopische Eigenschaften

Mit Ausnahme der Verbindung **18** konnten von allen Komplexen (**17-25**) UV/Vis-Spektren aufgenommen werden. Sie werden im folgenden nach Metallionen getrennt beschrieben.

Nickelkomplexe

Die Spektren der Komplexe **17**, **19**, **22** und **24** wurden alle mit Acetonitril als Lösungsmittel aufgenommen. Tabelle 2.30 zeigt die d-d- und Charge-Transfer-Übergänge der Verbindungen. Die dazugehörigen Spektren sind in Abbildung 2.60 und 2.61 gezeigt. Die Spektren mit Kurvenanpassung befinden sich im Anhang.

Tabelle 2.30: d-d- und Charge-Transfer-Banden von Nickel(II)-Komplexen mit dem Coligand 2-Pyridincarboxylat

primärer Ligand	LM	$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ ($\epsilon_M / \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)
H ₂ L-Me ₂ TAOC (17)	MeCN	9877 (15,6), 11281 (19,6), 12585 (2,38), 15675 (13,1), 19799 (14,3); 22673 (26,6), 24503 (18,1), 28131 (113), 29351 (341), 32388 (4428), 34981 (16145), 37464 (14368), 40043 (4882), 44568 (1260)
HL-TAAP- ^t Bu ₂ (19)	MeCN	7528 (8,85), 7993 (19,0), 11187 (7,06), 12132 (1,10), 13155 (8,65), 32253 (1110), 34067 (1126), 36292 (715), 37263 (3497), 47000 (6754)
L-N ₄ Me ₂ (22)	MeCN	8996 (5,44), 12241 (2,60), 12838 (8,81), 17863 (6,40), 25878 (43,9), 26896 (308), 27837 (160), 38024 (7213), 38634 (770), 39276 (6992), 41964 (2844), 45758 (3031), 1018 (27,4)
L-N ₄ ^t Bu ₂ (24)	MeCN	7653 (17,3), 8647 (18,8), 9941 (23,1), 12182 (2,64), 16501 (2,03), 14305 (8,64), 19079 (7,34), 19147 (11,0), 24816 (35,5), 25441 (6,93), 28628 (166), 32455 (298), 33327 (361), 35031 (1500), 36310 (5055), 37017 (5463), 37867 (1307), 38138 (10816), 41787 (19271), 43773 (1395), 46466 (7953)

Im Gegensatz zu den Nickelverbindungen mit dem Coliganden 2,2'-Bipyridin sind hier wesentlich mehr d-d-Banden zu detektieren, da sie nicht so sehr durch Charge-Transfer-Übergänge überlagert sind. Der jeweils erste Übergang zwischen 7500 und 9900 cm⁻¹ kann dem d-d-Übergang ³B_{1g}→³E_g zugeordnet werden. Die weniger intensiven Banden und Schultern zwischen 13000 und 20000 cm⁻¹ können tendenziell den Übergängen

${}^3B_{1g} \rightarrow {}^3B_{2g}$, ${}^3B_{1g} \rightarrow {}^3A_{2g}$ und ${}^3B_{1g} \rightarrow {}^3E_g$ zugewiesen werden^[61]. Eine genaue Zuordnung ist jedoch schwierig, da auch Überlagerungen mit spinverbotenen Übergängen wahrscheinlich sind. Die scharfe Bande bzw. Schulter um etwa 12000 cm^{-1} könnte vermutlich von einem der spinverbotenen Übergänge ${}^3B_{1g} \rightarrow {}^1A_{1g}$ bzw. ${}^3B_{1g} \rightarrow {}^1B_{1g}$ stammen^[61].

Auch hier ist die erste starke Absorptionsbande bei den *tert*-butylsubstituierten Komplexen **19** und **24** zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben, als bei den Verbindungen mit den Methylsubstituenten, was durch die längeren axialen Bindungen verursacht ist.

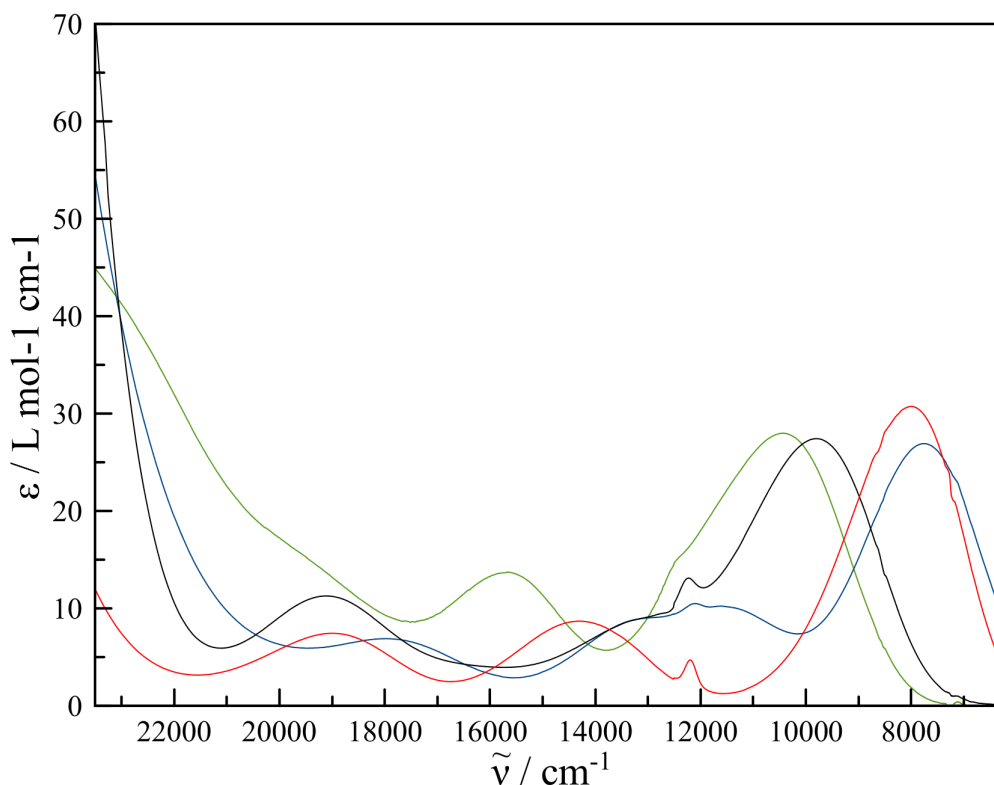


Abbildung 2.60: UV/Vis-Spektren der Komplexe $[\text{Ni}(\text{L-Me}_2\text{TAOC})(\text{pyc})]^-$ (**17**) (—), $[\text{Ni}(\text{L-TAAP-}^t\text{Bu}_2)(\text{pyc})]$ (**19**) (—), $[\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{pyc})]^+$ (**22**) (—) und $[\text{Ni}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{pyc})]^+$ (**24**) (—).

Verglichen mit den Nickel(II)-Komplexen mit dem Coliganden 2,2'-Bipyridin ist die erste Absorption hier zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben, da 2-Pyridincarboxylat ein schwächerer Ligand ist. Dass in dem Bereich zwischen 20000 und etwa 30000 cm^{-1} weniger Charge-Transfer-Übergänge zu beobachten sind liegt wahrscheinlich auch in der Natur des Liganden bzw. dessen anti-bindenden π^* -Orbitalen. Dennoch finden sich im Bereich zwischen 30000 und 50000 cm^{-1} Übergänge, die vermutlich MLCT- und Intra-

Ligand-Elektronenübergängen zugeordnet werden können. Bei letzteren würde es sich vermutlich um $\pi \rightarrow \pi^*$ - bzw. $n \rightarrow \pi^*$ -Übergänge der Makrocyclen oder des Coliganden oder um eine Kombination aus diesen und Charge-Transfer-Übergängen handeln^[61].

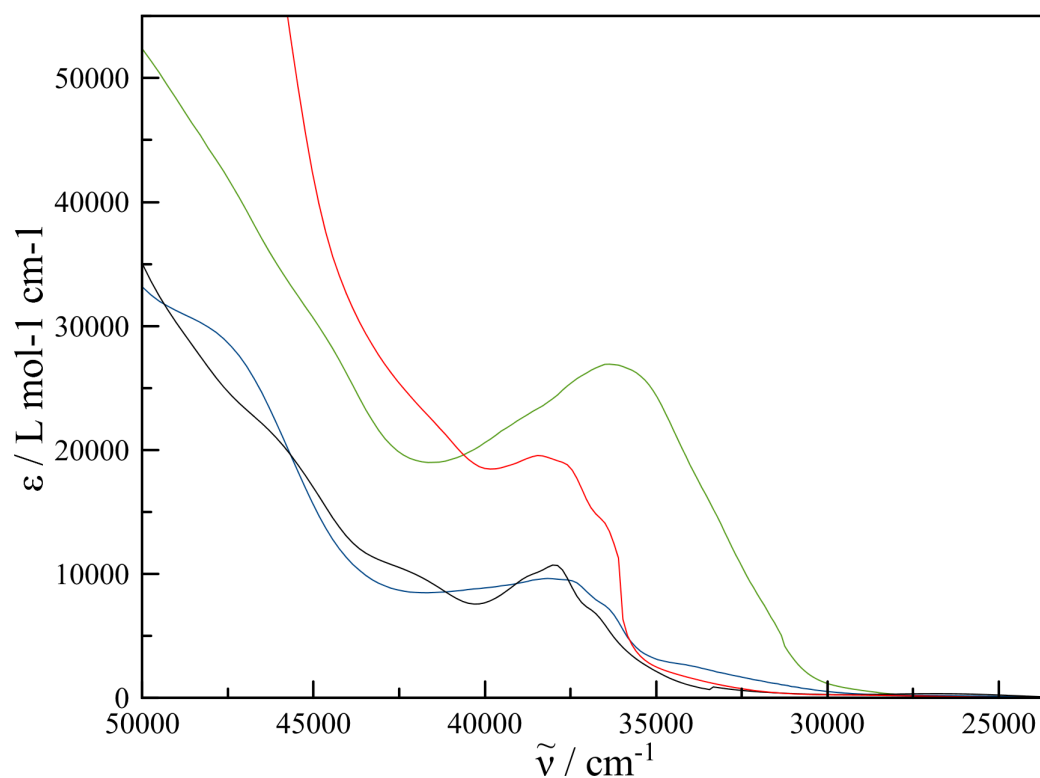


Abbildung 2.61: UV/Vis-Spektren der Komplexe $[\text{Ni}(\text{L-Me}_2\text{TAOC})(\text{pyc})]^-$ (**17**) (—), $[\text{Ni}(\text{L-TAAP-}^t\text{Bu}_2)(\text{pyc})]$ (**19**) (—), $[\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{pyc})]^+$ (**22**) (—) und $[\text{Ni}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{pyc})]^+$ (**24**) (—).

Kupferkomplexe

Die Spektren der Komplexe **20**, **23** und **25** wurden alle mit Acetonitril als Lösungsmittel aufgenommen. Tabelle 2.31 zeigt die d-d- und der Charge-Transfer-Banden der Kupferverbindungen mit dem Coliganden 2-Pyridincarboxylat. Die UV/Vis-Spektren befinden sich in den Abbildungen 2.62 und 2.63.

Tabelle 2.31: d-d- und Charge-Transfer-Banden von Kupfer(II)-Komplexen mit dem Coligand 2-Pyridincarboxylat

primärer Ligand	LM	$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ ($\epsilon_M / \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)
HL-TAAP- <i>t</i> Bu ₂ (20)	MeCN	11041 (31,2), 13143 (32,9), 16363 (35,1) 21608 (1,22), 29470 (862), 32695 (959), 34234 (543), 36678 (413), 37573 (5684), 40249 (8415), 46979 (3147)
L-N ₄ Me ₂ (23)	MeCN	8140 (11,5), 14118 (3,70), 15334 (29,5), 19880 (0,79), 23259 (0,70), 29141 (144), 33608 (1142), 35935 (276), 36706 (1377), 38012 (1252), 38600 (5523), 39670 (12150), 45358 (10014)
L-N ₄ <i>t</i> Bu ₂ (25)	MeCN	10459 (16,6), 14930 (2,67), 16540 (23,9), 24279 (0,73), 26431 (9,68), 31525 (431), 33314 (772), 34446 (654), 36348 (1253), 37714 (12636), 41781 (22777), 43954 (2622), 46296 (11305)

Auch in den Spektren der Kupfer(II)-Komplexe sind bei den Verbindungen mit den Diazapyridinophan-Liganden (**23** und **25**) im Bereich von 8000 bis etwa 20000 cm^{-1} zwei deutlich separierte Banden zu erkennen, die durch d-d-Übergänge verursacht werden. Bei Verbindung **20** sind erneut drei Übergänge zu erkennen, der erste in Form einer Schulter bei etwa 11500 cm^{-1} . Diese Übergänge können, wie schon bei den vorher diskutierten Verbindungen den Übergängen $d_{z^2} \rightarrow d_{x^2-y^2}$, $d_{xy} \rightarrow d_{x^2-y^2}$ und $d_{xz}, d_{yz} \rightarrow d_{x^2-y^2}$ zugeordnet werden. Das erste Absorptionsmaximum ist bei den *tert*-butylsubstituierten Verbindungen, wie erwartet, deutlich zu höheren Energien verschoben, was durch die stärkere Jahn-Teller-Verzerrung verursacht wird. Dies bestätigt die Reihenfolge der abnehmenden axialen Bindungslängen: HL-TAAP-*t*Bu₂ \cong L-N₄*t*Bu₂ > L-N₄Me₂ \cong H₂L-Me₂TAOC.

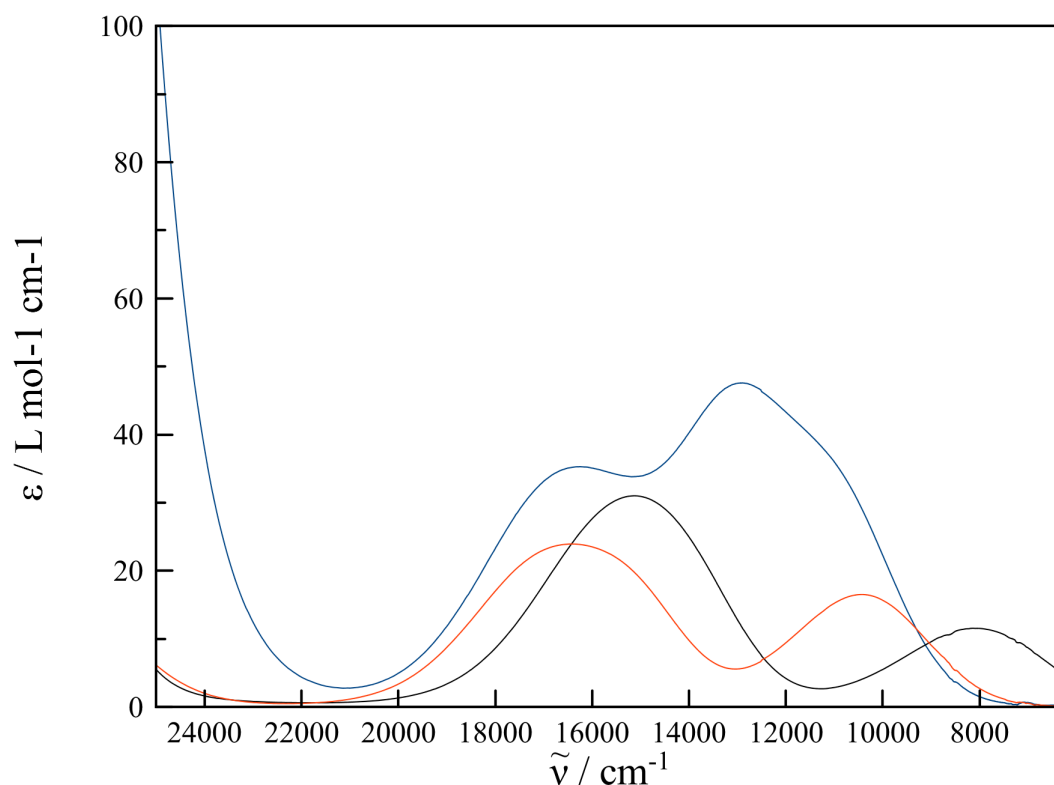


Abbildung 2.62: UV/Vis-Spektren der Komplexe $[\text{Cu}(\text{L-TAAP-}^t\text{Bu}_2)(\text{pyc})]$ (**20**) (—), $[\text{Cu}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{pyc})]^+$ (**23**) (—) und $[\text{Cu}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{pyc})]^+$ (**25**) (—).

Im Bereich von etwa 20000 bis 50000 cm^{-1} sind wieder diverse Charge-Transfer- und Intra-Ligand-Elektronenübergänge zu sehen. Wie schon bei den Nickelverbindungen finden sich bei Komplex **20** stärkere Schultern im Bereich von etwa 30000 cm^{-1} , die wahrscheinlich von MLCT-Übergängen stammen.

Im Vergleich zu den Kupfer(II)-Komplexen mit dem Coliganden 2,2'-Bipyridin ist die erste Absorption hier zu höheren Wellenzahlen verschoben, da 2-Pyridincarboxylat durch die negative Ladung bessere σ -Donoreigenschaften besitzt. Somit wird die Energie des $d_{x^2-y^2}$ -Zustandes im Vergleich zum 2,2'-Bipyridin angehoben.

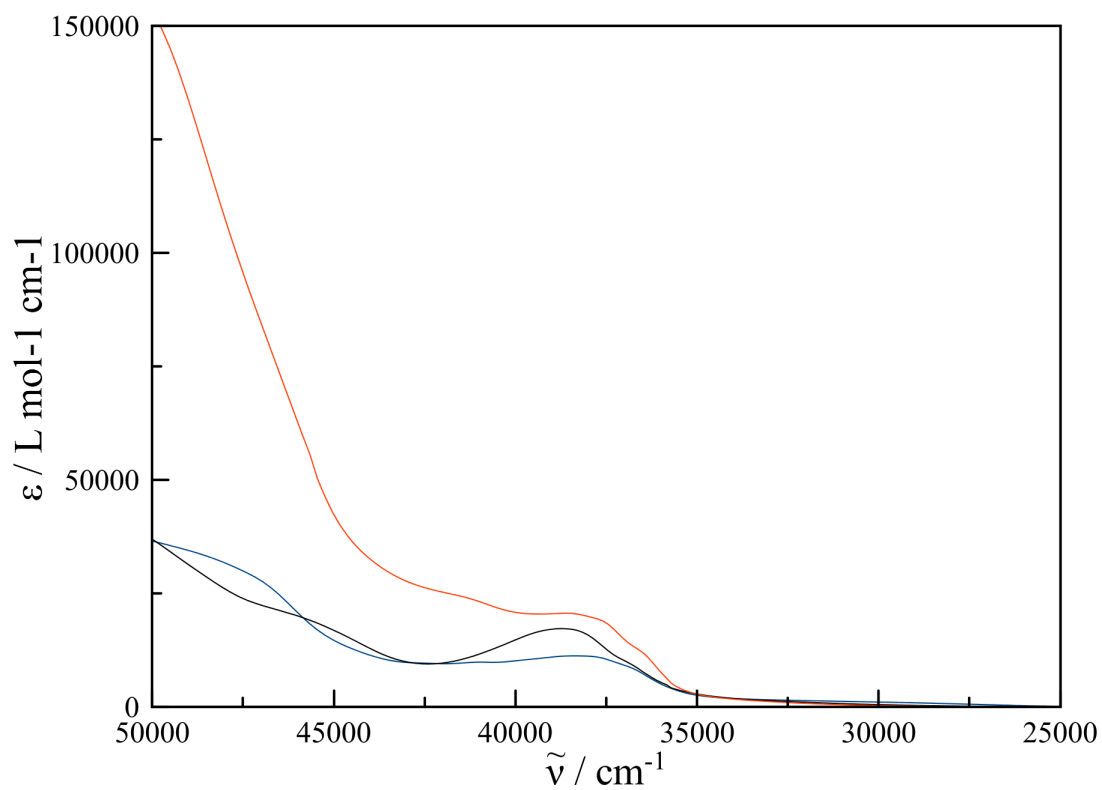


Abbildung 2.63: UV/Vis-Spektren der Komplexe $[\text{Cu}(\text{L-TAAP-}^t\text{Bu}_2)(\text{pyc})]$ (**20**) (—), $[\text{Cu}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{pyc})]^+$ (**23**) (—) und $[\text{Cu}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{pyc})]^+$ (**25**) (—).

Cobaltkomplexe

Das Spektrum des Komplexes $[\text{Co}(\text{L-TAAP-}^t\text{Bu}_2)(\text{pyc})]$ (**21**) wurde mit Acetonitril als Lösungsmittel aufgenommen. Durch das Zusammenstellen des Spektrums sind Ungenauigkeiten in der Verdünnungsreihe zu erkennen. Daher sind die molaren Extinktionskoeffizienten hier nicht optimal vermessen. Tabelle 2.32 zeigt eine Darstellung der d-d- und der Charge-Transfer-Banden des Komplexes und die Banden der Verbindungen $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{pyc})]^+$ (**30**) und $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{pyc})]^+$ (**31**) aus der Arbeit von Reh^[54]. Die UV/Vis-Spektren sind in den Abbildungen 2.64, 2.65 und A.88 gezeigt.

Tabelle 2.32: d-d- und Charge-Transfer-Banden von Cobalt(II)-Komplexen mit dem Coligand 2-Pyridincarboxylat

primärer Ligand	LM	$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ ($\epsilon_M / \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)
HL-TAAP- $^t\text{Bu}_2$ (21)	MeCN	8592 (6,33), 9849 (12,3), 11456 (3,56), 13539 (1,49), 14446 (3,38), 15808 (7,75), 17165 (9,08), 19309 (7,87), 20915 (153), 25072 (532), 27519 (911), 29569 (1098), 33405 (3557), 38217 (3137), 40211 (9732), 48547 (30091)
L-N ₄ Me ₂ (30) ^[54]	MeCN	7101 (1,30), 8150 (2,67), 11049 (12,2), 13710 (1,47), 15956 (4,67), 20430 (111), 22698 (96,2), 24549 (81,2), 25653 (42,4), 28668 (340), 30084 (163), 32176 (1117), 36816 (866), 37779 (1927), 39137 (12462), 43984 (2338), 45619 (17435)
L-N ₄ $^t\text{Bu}_2$ (31) ^[54]	MeCN	6896 (1,77), 8071 (7,37), 8886 (3,65), 9930 (20,9), 11987 (11,3), 13361 (6,19), 15631 (7,54), 17765 (52,5), 19810 (86,8), 21970 (794), 23642 (533), 25037 (852), 28487 (2336), 30644 (207), 32384 (1007), 34054 (395), 38438 (6012), 44100 (29743), 47140 (42735), 49442 (50479)

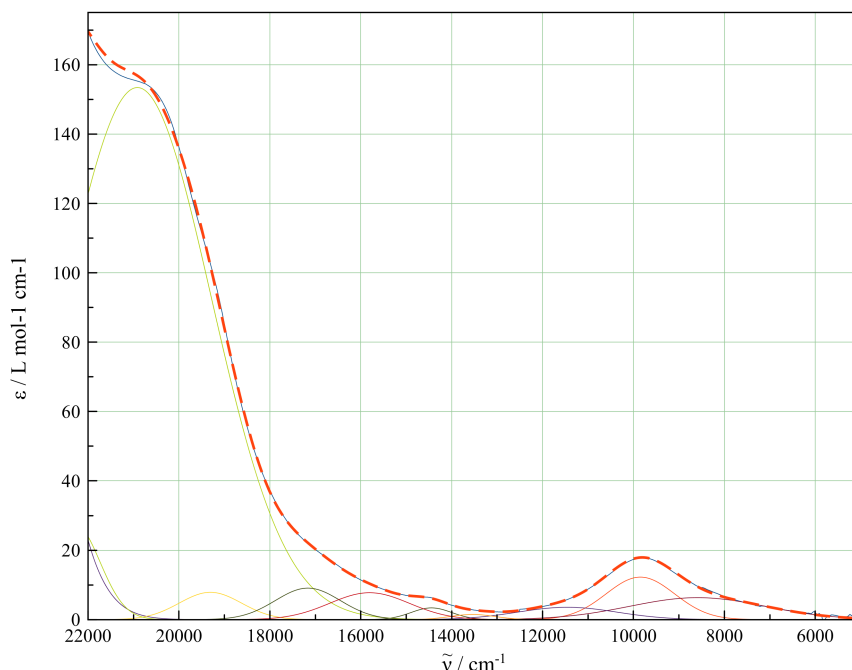


Abbildung 2.64: UV/Vis-Spektrum des Komplexes $[\text{Co}(\text{L-TAAP-}^t\text{Bu}_2)(\text{pyc})]$ (**21**) mit Kurvenanpassung von 5000 bis 22000 cm^{-1}

Unter der Annahme, dass auch für diese Cobaltverbindung ein *high-spin*-Zustand sehr wahrscheinlich ist, würde man für eine O_h -Symmetrie drei Übergänge erwarten: ${}^4\text{T}_{1g} \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}$, ${}^4\text{T}_{1g} \rightarrow {}^4\text{A}_{2g}$ und ${}^4\text{T}_{1g} \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{P})$ bzw. diese spalten bei axialer Verzerrung in fünf Übergänge auf (siehe Abbildung 2.16)^[61, 62]. Durch die Kurvenanpassung ist zu erkennen, dass es sich um mehrere d-d-Banden handelt, die zu einer Verbreiterung der sichtbaren Banden führen. Der erste Übergang bei etwa 8600 cm^{-1} entspricht wahrscheinlich dem Übergang ${}^4\text{T}_{1g} \rightarrow {}^4\text{E}_g$. Er liegt als Schulter an der niederenergetischen Seite der ersten sichtbaren Bande bei etwa 9900 cm^{-1} . Diese kann vermutlich dem Übergang ${}^4\text{T}_{1g} \rightarrow {}^4\text{B}_{2g}$ zugeordnet werden. Um die berechneten Verhältnisse zwischen den spinerlaubten Übergängen mit einem Tanabe-Sugano-Diagramms^[63, 64] abzugleichen, wurde das Absorptionsmaximum der ersten beiden Banden, entsprechend des Schwerpunktsatzes zu einem Wert von etwa 9430 cm^{-1} ins Verhältnis gesetzt. Das Verhältnis zwischen den ersten beiden spinerlaubten Übergängen passt dann annähernd nur zu Werten von Δ_{Okt}/B größer als 18. In diesem Bereich liegt der ${}^4\text{A}_{2g}$ -Term energetisch bereits über ${}^4\text{T}_{1g}(\text{P})$. Daher wurden die nächsten beiden spinerlaubten Übergänge zu einem Wert von etwa 16710 ins Verhältnis gesetzt, unter der Annahme, dass diese den Übergängen ${}^4\text{T}_{1g} \rightarrow {}^4\text{E}_g(\text{P})$ und ${}^4\text{T}_{1g} \rightarrow {}^4\text{A}_{2g}(\text{P})$ entsprechen. Der Übergang bei 19309 cm^{-1} wäre dann dem Übergang ${}^4\text{T}_{1g} \rightarrow {}^4\text{B}_{1g}$ zuzuordnen. So wird theoretisch ein Wert für $\Delta_{\text{Okt}}/B \approx 18,26$ am wahrscheinlichsten. Damit würde sich als Mittelwert für $B \approx$

562 cm^{-1} ergeben und es errechnet sich ein Wert von $\Delta_{Okt} \approx 10260 \text{ cm}^{-1}$. Generell ähnelt das Spektrum sehr dem Spektrum des *high-spin*-Komplexes $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{pyc})](\text{ClO}_4)$ (**30**)^[54]. Für diesen würde sich bei gleicher Vorgehensweise ein Wert für $\Delta_{Okt} \approx 10660 \text{ cm}^{-1}$ berechnen.

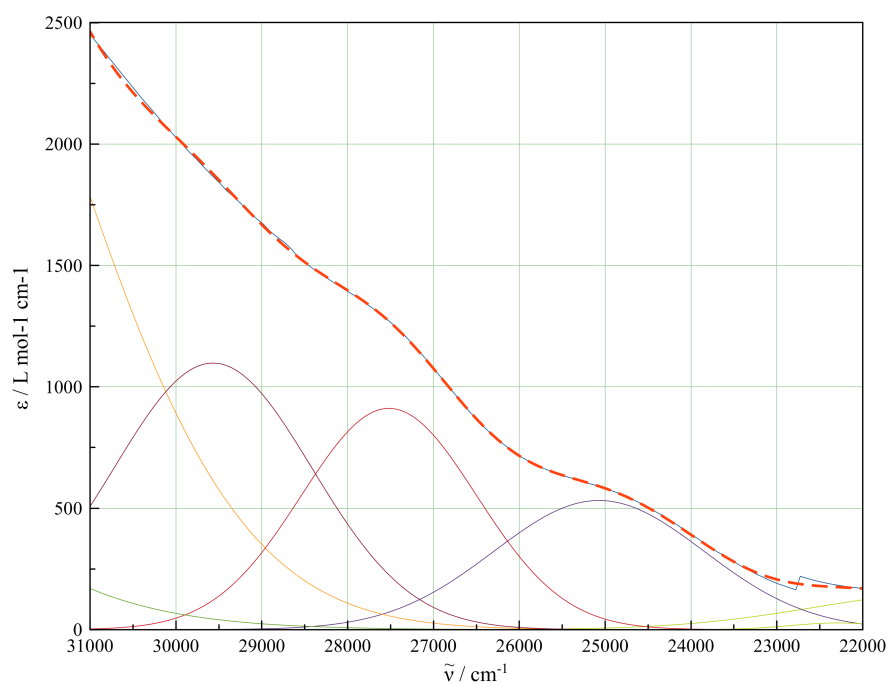


Abbildung 2.65: UV/Vis-Spektrum des Komplexes $[\text{Co}(\text{L-TAAP-}^t\text{Bu}_2)(\text{pyc})]$ (**21**) mit Kurvenanpassung von 22000 bis 31000 cm^{-1}

Elektrochemische Untersuchungen

Alle Komplexe wurden elektrochemisch im jeweils angegebenen Lösungsmittel untersucht. Sie werden im folgenden nach Metallionen getrennt beschrieben.

Nickelkomplexe

Die Oxidations- und Reduktionspotentiale der Nickelverbindungen mit dem Coliganden 2-Pyridincarboxylat sind in Tabelle 2.33 dargestellt. Die Oxidationen sind in den Abbildungen 2.66 bis 2.71 dargestellt. Auf der Reduktionsseite wird exemplarisch nur das Cyclovoltammogramm des Komplexes $[\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{pyc})](\text{ClO}_4)$ (**22**) in Abbildung 2.72 gezeigt. Die nicht abgebildeten Cyclovoltammogramme befinden sich im Anhang.

Tabelle 2.33: Oxidations- und Reduktionspotentiale von Nickel(II)-Komplexen mit dem Coligand 2-Pyridincarboxylat (Lösungsmittel mit 0.2 molarem TBAP)

primärer Ligand	LM	Oxidationen (E_{pa} bzw. $E_{1/2}/\text{mV}$ vs. SCE)			
$\text{H}_2\text{L-Me}_2\text{TAOC}$ (17)	MeCN	357 (qr)	1330 (i)	1710 (i)	1920 (i)
$\text{HL-TAAP-}^t\text{Bu}_2$ (19)	MeCN	684 (i)	1600 (i)	1864 (i)	
$\text{L-N}_4\text{Me}_2$ (22)	MeCN	1196 (r)			
$\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2$ (24)	MeCN	915 (i)*	1234 (i)		

primärer Ligand	LM	Reduktionen (E_{pa} bzw. $E_{1/2}/\text{mV}$ vs. SCE)	
$\text{H}_2\text{L-Me}_2\text{TAOC}$ (17)	MeCN	-820 (i)	-1470 (i)
$\text{HL-TAAP-}^t\text{Bu}_2$ (19)	MeCN	-	
$\text{L-N}_4\text{Me}_2$ (22)	MeCN	-1840 (i)	
$\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2$ (24)	MeCN	-1450 (i)	-1744 (i)

* = irreversible Oxidation des Tetraphenylboratanions

Alle Verbindungen zeigen mindestens eine Oxidation. Die erste Oxidation der Verbindungen liegt bei einem Halbstufenpotential zwischen $E_{1/2} = 357$ und 1234 mV vs. SCE. Vermutlich handelt es sich auch hier um die $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ -Redoxreaktion.

Der Komplex $(\text{Et}_4\text{N})[\text{Ni}(\text{L-Me}_2\text{TAOC})(\text{pyc})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**17**) hat eine Oxidation bei $E_{1/2} = 357$ mV vs. SCE, die bei genauerer Auswertung als quasireversibel angesehen werden kann. Der Transfer liegt im Ruhepotential und somit auch im Startpotential der Messung. Daher wurden zwei Zyklen durchlaufen. Es folgen noch drei weitere irreversible Oxidationen, die auf anschließende Zerfallsreaktionen der entstandenen oxidierten Spezies zurückzuführen sind (Abbildung 2.66).

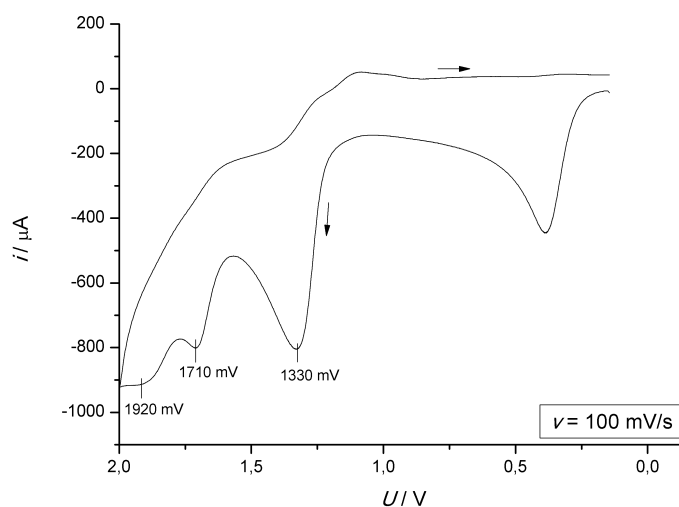


Abbildung 2.66: Cyclovoltammogramm der Oxidationen des Komplexes $(\text{Et}_4\text{N})[\text{Ni}(\text{L-Me}_2\text{TAOC})(\text{pyc})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**17**) in Acetonitril

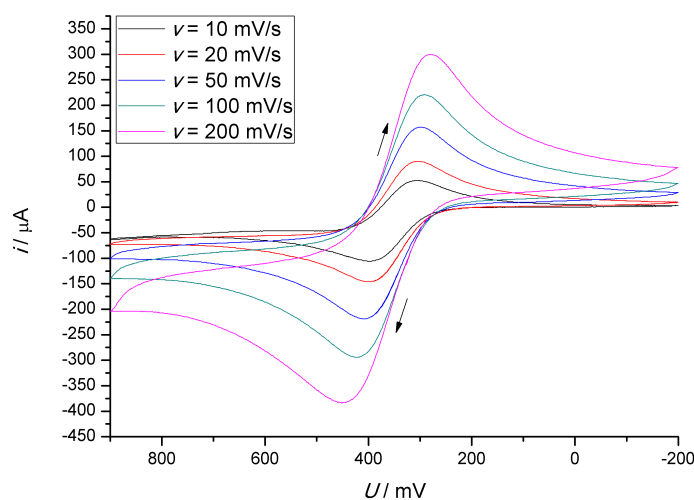


Abbildung 2.67: Cyclovoltammogramm der ersten Oxidation des Komplexes $(\text{Et}_4\text{N})[\text{Ni}(\text{L-Me}_2\text{TAOC})(\text{pyc})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**17**) in Acetonitril bei verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten mit einem Startpotential von 145 mV

Die Verbindung $[\text{Ni}(\text{L-TAAP-}^t\text{Bu}_2)(\text{pyc})] \cdot \text{MeOH}$ (**19**) zeigt eine Oxidation bei $E_{1/2} = 684 \text{ mV vs. SCE}$, die sich bei genauerer Auswertung als irreversibel erweist. ΔE ist zwar nicht erheblich größer als 60 mV, aber das Stromstärkeverhältnis liegt bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 10 mV/s nur bei 0,45 (Abbildung 2.69 und Tabelle A.13). Es folgen noch zwei weitere irreversible Oxidationen (Abbildung 2.68).

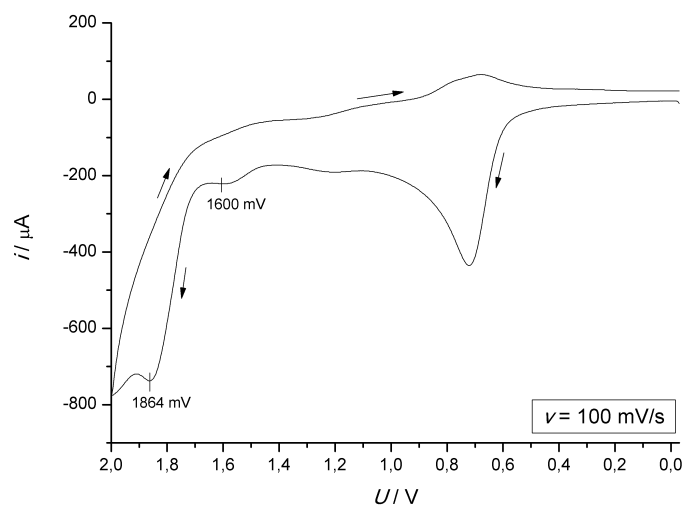


Abbildung 2.68: Cyclovoltammogramm der Oxidationen des Komplexes $[\text{Ni}(\text{L-TAAP-}^t\text{Bu}_2)(\text{pyc})] \cdot \text{MeOH}$ (**19**) in Acetonitril

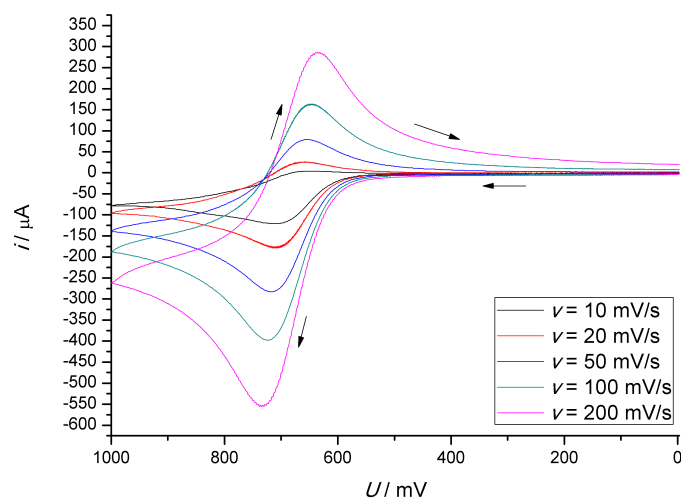


Abbildung 2.69: Cyclovoltammogramm der ersten Oxidation des Komplexes $[\text{Ni}(\text{L-TAAP-}^t\text{Bu}_2)(\text{pyc})] \cdot \text{MeOH}$ (**19**) in Acetonitril bei verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten

Bei dem Komplex $[\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{pyc})](\text{ClO}_4)$ (**22**) erweist sich die Oxidation bei $E_{1/2} = 1196 \text{ mV vs. SCE}$ als reversibel (Abbildung 2.70 und Tabelle A.15).

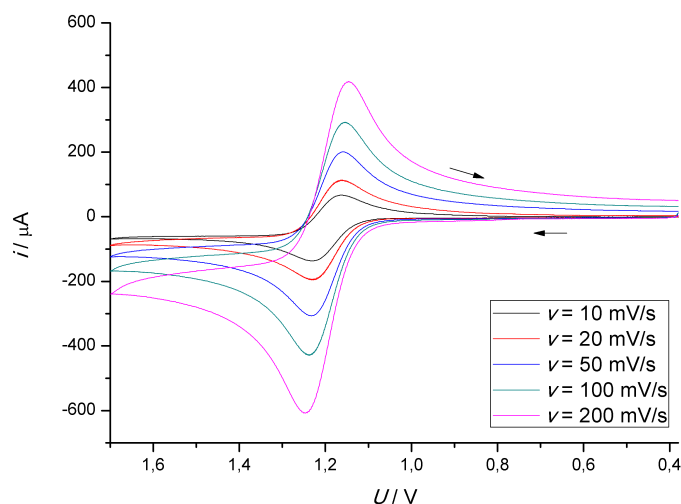


Abbildung 2.70: Cyclovoltammogramm der Oxidation des Komplexes $[\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{pyc})](\text{ClO}_4)$ (**22**) in Acetonitril bei verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten

Bei der Verbindung $[\text{Ni}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{pyc})](\text{BPh}_4)$ (**24**) ist dem zweiten Transfer noch eine Oxidation bei dem Potential $E_{pa} = 915 \text{ mV}$ vorgelagert, welche von der irreversiblen Oxidation des Tetraphenylboratanions stammt (Abbildung 2.71). Dadurch konnte für die zweite Oxidation kein Stromstärkeverhältnis berechnet werden. Im Cyclovoltammogramm ist zu sehen, dass die Rückreaktion sehr schwach ausgeprägt ist (Abbildung 2.71). Allerdings könnte das durch die vorgelagerte Oxidation auch verfälscht sein und ein möglicher quasireversibler Transfer kann nicht ausgeschlossen werden.

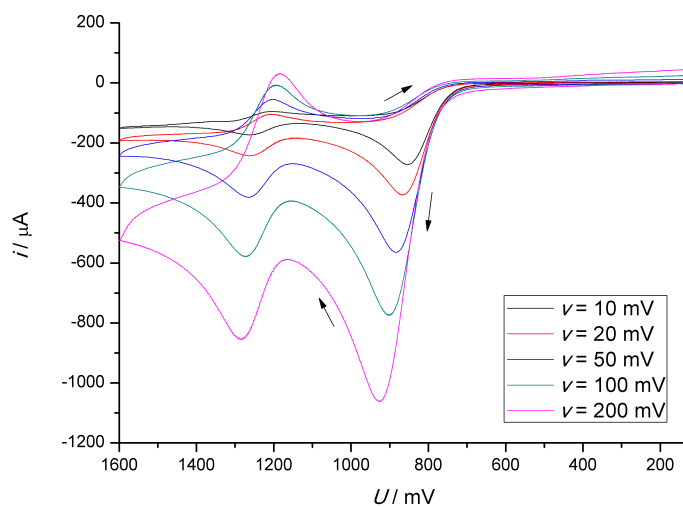


Abbildung 2.71: Cyclovoltammogramm der Oxidationen des Komplexes $[\text{Ni}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{pyc})](\text{BPh}_4)$ (**24**) in Acetonitril bei verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten

Auch hier zeigt sich, dass das Potential deutlich in der Reihenfolge der primären Liganden $\text{H}_2\text{L-Me}_2\text{TAOC} < \text{HL-TAAP-}^t\text{Bu}_2 < \text{L-N}_4\text{Me}_2 \cong \text{L-N}_4^t\text{Bu}_2$ ansteigt, was wiederum die leichtere Oxidierbarkeit der Komplexe mit den negativ geladenen Liganden belegt.

Auf der Reduktionsseite zeigen alle Komplexe, mit Ausnahme der Verbindung $[\text{Ni}(\text{L-TAAP-}^t\text{Bu}_2)(\text{pyc})] \cdot \text{MeOH}$, ein bis zwei irreversible Reduktionen. Diese sind vermutlich auf das Metall zurückzuführen.

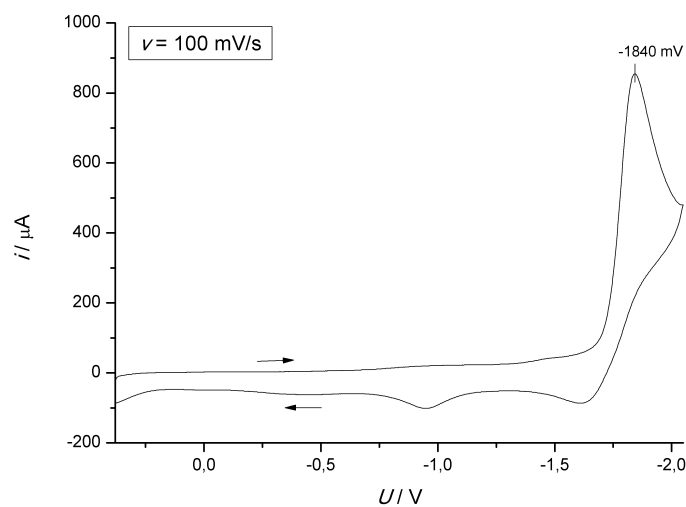


Abbildung 2.72: Cyclovoltammogramm der Reduktion des Komplexes $[\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{pyc})](\text{ClO}_4)$ (**22**) in Acetonitril

Kupferkomplexe

Die Oxidations- und Reduktionspotentiale der Kupferverbindungen mit dem Coliganden 2-Pyridincarboxylat sind in Tabelle 2.34 aufgeführt. Exemplarisch werden nur die Cyclovoltammogramme der Oxidationen und Reduktionen der methyl-substituierten Liganden gezeigt (Abbildungen 2.73 bis 2.76). Die nicht abgebildeten Cyclovoltammogramme befinden sich im Anhang.

Tabelle 2.34: Oxidations- und Reduktionspotentiale von Kupfer(II)-Komplexen mit dem Coligand 2-Pyridincarboxylat (Lösungsmittel mit 0.2 molarem TBAP)

primärer Ligand	LM	Oxidationen (E_{pa} bzw. $E_{1/2}/mV$ vs. SCE)		
H ₂ L-Me ₂ TAOC (18)	MeCN	815 (i)	1100 (i)	1500 (i)
HL-TAAP- ^t Bu ₂ (20)	MeCN	1395(i)	1935 (i)	
L-N ₄ Me ₂ (23)	MeCN	1735(i)	2147 (i)	
L-N ₄ ^t Bu ₂ (25)	MeCN	946 (i)*		

primärer Ligand	LM	Reduktionen (E_{pa} bzw. $E_{1/2}/mV$ vs. SCE)	
H ₂ L-Me ₂ TAOC (18)	MeCN	-1984 (i)	
HL-TAAP- ^t Bu ₂ (20)	MeCN	-626 (i)	-1660 (i)
L-N ₄ Me ₂ (23)	MeCN	-814 (i)	-1700 (i)
L-N ₄ ^t Bu ₂ (25)	MeCN	-800 (i)	-1742 (i)

* = irreversible Oxidation des Tetraphenylboratanions

Auch alle Kupferkomplexe können sowohl oxidiert als auch reduziert werden. Generell ist das Redoxverhalten dieser Komplexe durch mehrere irreversible Reaktionen geprägt. Die Verbindungen der negativ geladenen Makrocyclen zeigen auf der Oxidationsseite besonders breite Wellen, die wahrscheinlich durch Überlagerungen mehrerer Oxidationen auftreten. Die Cyclovoltammogramme ähneln sehr denen der entsprechenden Verbindungen mit dem Coliganden 2,2'-Bipyridin, d.h. sie sind wahrscheinlich unabhängig vom Coliganden. Die erste Oxidation der Verbindungen liegt bei einem Halbstufenpotential zwischen $E_{1/2} = 815$ und 1735 mV vs. SCE.

Bei der Verbindung [Cu(L-N₄^tBu₂)(pyc)](BPh₄) (**25**) ist ausschließlich die irreversible Oxidation des Tetraphenylboratanions bei einem Potential von $E_{pa} = 946$ mV zu beobachten.

Trotz des irreversiblen Redoxverhaltens steigt das Potential wiederum deutlich in der Reihenfolge der primären Liganden H₂L-Me₂TAOC < HL-TAAP-^tBu₂ < L-N₄Me₂ an, was wiederum die leichtere Oxidierbarkeit der Komplexe mit den negativ geladenen Liganden belegt.

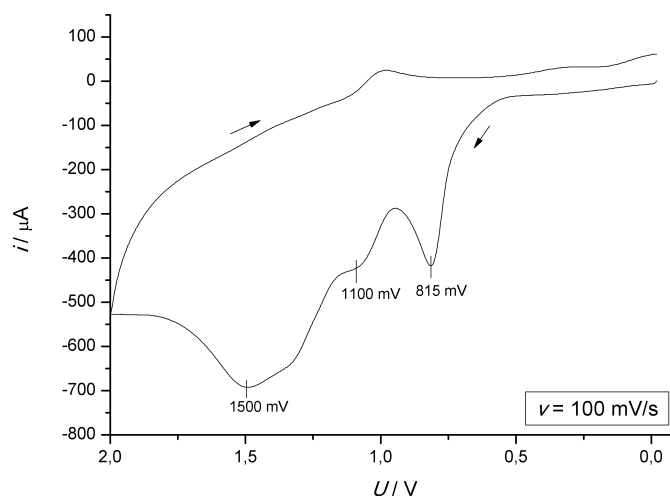


Abbildung 2.73: Cyclovoltammogramm der Oxidationen des Komplexes $(\text{Et}_4\text{N})[\text{Cu}(\text{L-Me}_2\text{TAOC})(\text{pyc})] \cdot 0,5 \text{ EtCN}$ (**18**) in Acetonitril

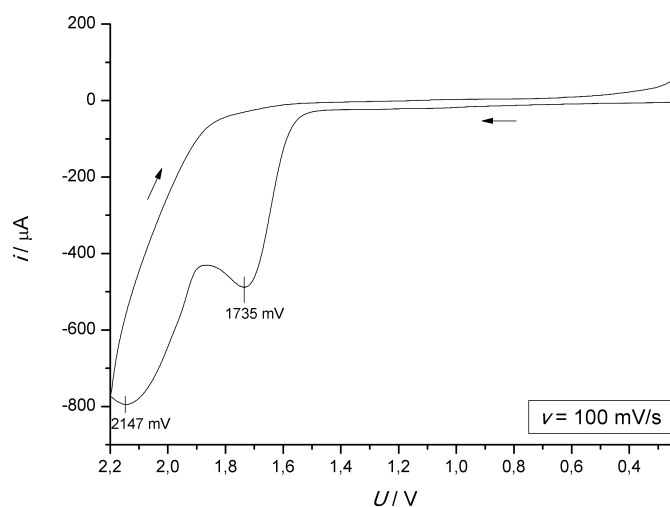


Abbildung 2.74: Cyclovoltammogramm der Oxidationen des Komplexes $[\text{Cu}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{pyc})](\text{ClO}_4)$ (**23**) in Acetonitril

Auf der Reduktionsseite zeigt die Verbindung $(\text{Et}_4\text{N})[\text{Cu}(\text{L-Me}_2\text{TAOC})(\text{pyc})] \cdot 0,5 \text{ EtCN}$ (**18**) eine irreversible Reduktion bei einem Potential von $E_{1/2} = 1984 \text{ mV}$. Alle übrigen Komplexe zeigen zwei mehr oder weniger kleine irreversible Reduktionswellen. Bei Verbindung $[\text{Cu}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{pyc})](\text{ClO}_4)$ (**23**) ist noch eine durch Adsorption von Kupfer auf der Elektrodenoberfläche zustande kommende Peak zu beobachten (siehe Abbildung 2.76).

Aufgrund der Ähnlichkeit zu den Kupferverbindungen des Coliganden 2,2'-Bipyridin

sind die Reduktionen wahrscheinlich dem Metall zuzuordnen und stammen vermutlich von der $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{1+}$ -Redoxreaktion. Die Irreversibilität aller Reduktionen und das Auftreten mehrerer Wellen im Bereich der Rückreaktionen legt, wie schon bei den Oxidationen, den Schluss nahe, dass die Verbindungen nach der Reduktion nicht stabil zu sein scheinen und vermutlich Folgereaktionen auftreten.

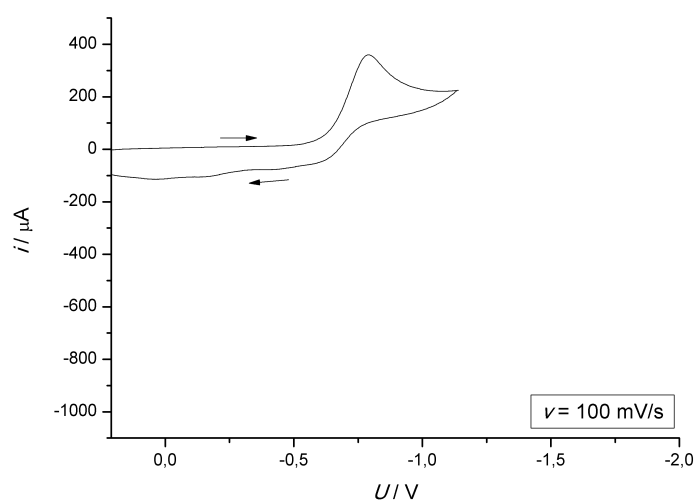


Abbildung 2.75: Cyclovoltammogramm der ersten Reduktion des Komplexes $[\text{Cu}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{pyc})](\text{ClO}_4)$ (**23**) in Acetonitril

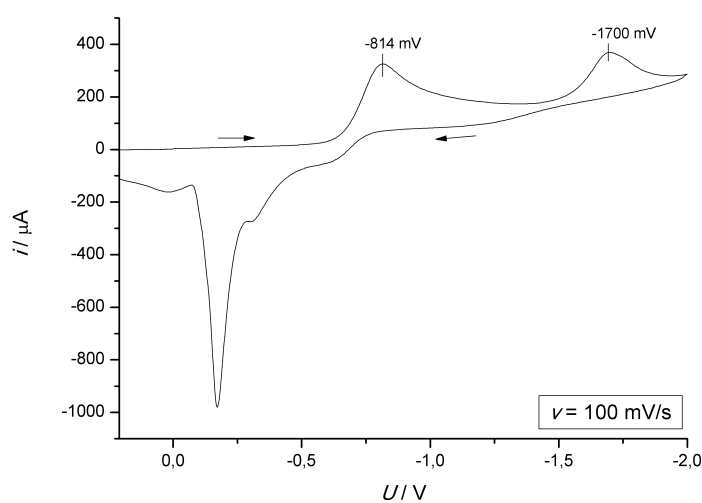


Abbildung 2.76: Cyclovoltammogramm der Reduktionen des Komplexes $[\text{Cu}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{pyc})](\text{ClO}_4)$ (**23**) in Acetonitril

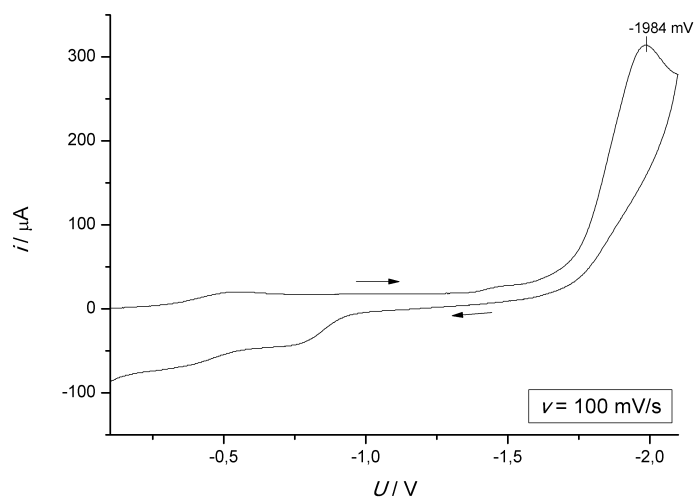


Abbildung 2.77: Cyclovoltammogramm der Reduktion des Komplexes $(\text{Et}_4\text{N})[\text{Cu}(\text{L-Me}_2\text{TAOC})(\text{pyc})] \cdot 0,5 \text{ EtCN}$ (**18**) in Acetonitril

Cobaltkomplexe

Die Oxidations- und Reduktionspotentiale der Cobaltverbindungen mit dem Coliganden 2-Pyridincarboxylat sind in Tabelle 2.35 dargestellt. Die Verbindungen $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{pyc})](\text{ClO}_4)$ (**30**) und $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{pyc})](\text{BPh}_4)$ (**31**) wurden in der Arbeit von S. Reh synthetisiert und untersucht^[54]. Es werden die Cyclovoltammogramme des Komplexes $[\text{Co}(\text{L-TAAP-}^t\text{Bu}_2)(\text{pyc})]$ (**21**) in den Abbildungen 2.78 bis 2.80 gezeigt.

Tabelle 2.35: Oxidations- und Reduktionspotentiale von Cobalt(II)-Komplexen mit dem Coligand 2-Pyridincarboxylat (Lösungsmittel mit 0.2 molarem TBAP)

primärer Ligand	LM	Oxidationen (E_{pa} bzw. $E_{1/2}/mV$ vs. SCE)	
HL-TAAP- t Bu ₂ (21)	MeCN	104 (r)	1738 (i)
L-N ₄ Me ₂ (30) ^[54]	MeCN	31 (r)	
L-N ₄ t Bu ₂ (31) ^[54]	MeCN	477 (r)	949 (i)*

primärer Ligand	LM	Reduktionen (E_{pa} bzw. $E_{1/2}/mV$ vs. SCE)	
HL-TAAP- t Bu ₂ (21)	MeCN	-1905 (i)	
L-N ₄ Me ₂ (30) ^[54]	MeCN	-1399 (r)	
L-N ₄ t Bu ₂ (31) ^[54]	MeCN	-1423 (r)	

* = irreversible Oxidation des Tetraphenylboratanions

Auch alle Cobaltkomplexe können sowohl oxidiert als auch reduziert werden. Die erste Oxidationsreaktion liegt bei $E_{1/2} = 104$ mV und ist reversibel (Abbildung 2.79 und Tabelle A.14). Diese ist auf die Co^{2+}/Co^{3+} -Redoxreaktion zurückzuführen. Beim Komplex $[Co(L-N_4Me_2)(pyc)](ClO_4)$ (**30**) liegt die Co^{2+}/Co^{3+} -Redoxreaktion bei $E_{1/2} = 31$ mV und ist ebenfalls reversibel^[54]. Die Verbindung $[Co(L-TAAP- t Bu_2)(pyc)]$ (**21**) zeigt noch eine weitere irreversible Oxidationswelle bei $E_{pa} = 1738$ mV (Abbildung 2.78). Wie schon bei den Komplexen mit dem Coliganden 2,2'-Bipyridin ist es auch hier überraschend, dass die Potentiale der ersten Oxidation hier nicht in der erwarteten Reihenfolge der primären Liganden erscheinen. Der Komplex $[Co(L-TAAP- t Bu_2)(pyc)]$ (**21**) hat ein höheres Oxidationspotential als der Komplex $[Co(L-N_4Me_2)(pyc)](ClO_4)$ (**30**). Obwohl es aber um etwa 300 mV niedriger ist, als das Oxidationspotential der Verbindung $[Co(L-TAAP- t Bu_2)(bipy)](BPh_4) \cdot 0,5 Et_2O$ (**12**) zeigt auch diese Verbindung keine sichtbare Farbänderung durch Luftwirkung, was bedeuten könnte, dass die Verbindung nicht so sauerstoffempfindlich reagiert, wie es für die meisten Cobalt(II)-Komplexe mit den hier vorgestellten Amidatliganden der Fall ist. Dies könnte darauf zurückzuführen sein, dass die methylsubstituierten Liganden ein Co^{3+} -Ion durch gute σ -Donoreigenschaften besser stabilisieren können.

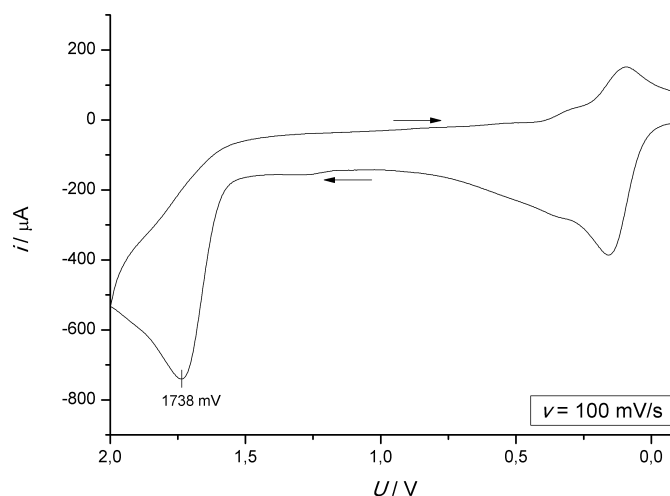


Abbildung 2.78: Cyclovoltammogramm der Oxidationen des Komplexes $[\text{Co}(\text{L-TAAP-}^t\text{Bu}_2)(\text{pyc})]$ (**21**) in Acetonitril

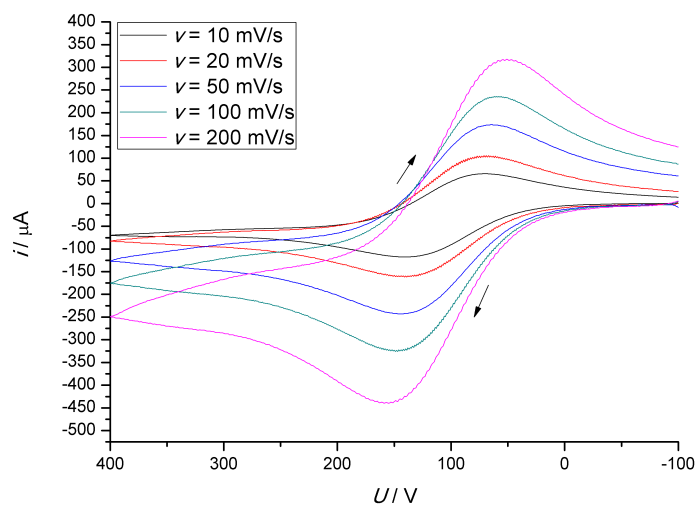


Abbildung 2.79: Cyclovoltammogramm der ersten Oxidation des Komplexes $[\text{Co}(\text{L-TAAP-}^t\text{Bu}_2)(\text{pyc})]$ (**21**) in Acetonitril bei verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten

Auf der Reduktionsseite zeigen alle Verbindungen eine Reduktion. Das Cyclovoltammogramm bei verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten für den Komplex $[\text{Co}(\text{L-TAAP-}^t\text{Bu}_2)(\text{pyc})]$ (**21**) ist in Abbildung 2.80 dargestellt. Wegen einer vorgelagerten kleinen Reduktionswelle konnte das Stromstärkeverhältnis nicht bestimmt werden. Vermutlich ist sie irreversibel. Bei solch hohen Potentialen ist eine genaue Aussage nicht mehr möglich, da in diesen Bereichen z.T. auch das Lösungsmittel reduziert wird. Bei den Verbindungen $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{pyc})](\text{ClO}_4)$ (**30**) und $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{pyc})](\text{BPh}_4)$ (**31**)

ist die Reduktion reversibel und bei deutlich niedrigerem Potential zu finden^[54]. Die Reduktionen sind vermutlich auf das Metall zurückzuführen.

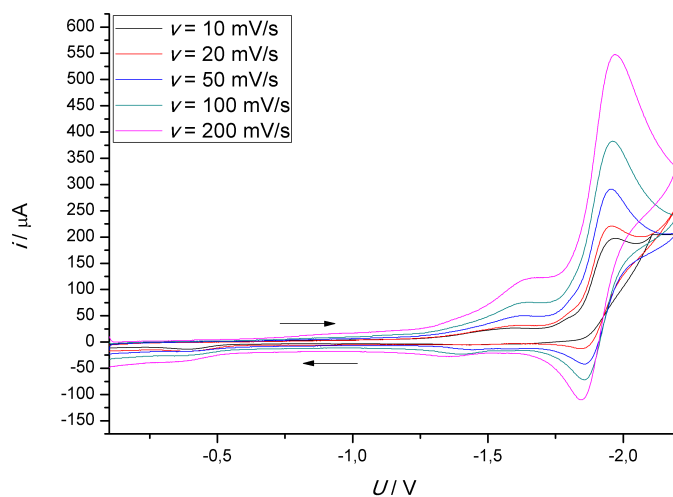


Abbildung 2.80: Cyclovoltammogramm der Reduktion des Komplexes $[\text{Co}(\text{L-TAAP-}^t\text{Bu}_2)(\text{pyc})]$ (**21**) in Acetonitril

Im Gegensatz zu den Oxidationsreaktionen ist hier wiederum das abnehmende Reduktionspotential in der Reihenfolge der primären Liganden $\text{HL-TAAP-}^t\text{Bu}_2 > \text{L-N}_4\text{Me}_2 \cong \text{L-N}_4^t\text{Bu}_2$ sehr gut zu erkennen.

Vergleich der Redoxpotentiale der Komplexe mit dem Coliganden 2,2'-Bipyridin mit den Komplexen des Coliganden 2-Pyridincarboxylat

Abschließend soll hier noch das elektrochemische Verhalten der Nickel(II)- und Kupfer(II)-Komplexe des Coliganden 2,2'-Bipyridin mit dem der entsprechenden 2-Pyridincarboxylat-Komplexe verglichen werden (Tabelle 2.36 bis 2.39).

Tabelle 2.36: Oxidations- und Reduktionspotentiale (E_{pa} , E_{pc} bzw. $E_{1/2}/mV$ vs. SCE) von Nickel(II)-Komplexen mit dem Coligand 2,2'-Bipyridin (Lösungsmittel mit 0.2 molarem TBAP)

primärer Ligand	LM	Oxidationen			Reduktionen	
H ₂ L-Me ₂ TAOC (7)	MeCN	566 (qr)	1490 (i)	1770 (i)	-1587 (qr)	
HL-TAAP- ^t Bu ₂ (10)	MeCN	907 (i)	1435 (i)	1517 (i)	-1404 (r)	
L-N ₄ Me ₂ (13a)	MeCN	1459 (r)			-1383 (r)	-1926 (i)
L-N ₄ ^t Bu ₂ (15)	DMF	1088 (i)*	1633 (i)		-1115 (qr)	-1780 (i)

* = irreversible Oxidation des Tetraphenylboratanions

Tabelle 2.37: Oxidations- und Reduktionspotentiale von Nickel(II)-Komplexen mit dem Coligand 2-Pyridincarboxylat (Lösungsmittel mit 0.2 molarem TBAP)

primärer Ligand	LM	Oxidationen (E_{pa} bzw. $E_{1/2}/mV$ vs. SCE)			
H ₂ L-Me ₂ TAOC (17)	MeCN	357 (qr)	1330 (i)	1710 (i)	1920 (i)
HL-TAAP- ^t Bu ₂ (19)	MeCN	684 (i)	1600 (i)	1864 (i)	
L-N ₄ Me ₂ (22)	MeCN	1196 (r)			
L-N ₄ ^t Bu ₂ (24)	MeCN	915 (i)*	1234 (i)		

primärer Ligand	LM	Reduktionen (E_{pa} bzw. $E_{1/2}/mV$ vs. SCE)	
H ₂ L-Me ₂ TAOC (17)	MeCN	-820 (i)	-1470 (i)
HL-TAAP- ^t Bu ₂ (19)	MeCN	-	
L-N ₄ Me ₂ (22)	MeCN	-1840 (i)	
L-N ₄ ^t Bu ₂ (24)	MeCN	-1450 (i)	-1744 (i)

* = irreversible Oxidation des Tetraphenylboratanions

Es ist bei den Nickelkomplexen sehr deutlich zu erkennen, dass der negativ geladene Coligand 2-Pyridincarboxylat das Oxidationspotential bei allen Verbindungen noch weiter erniedrigt als das, dieses durch den neutralen Liganden 2,2'-Bipyridin geschieht. Die Reduktionspotentiale zeigen diesen Effekt konsequenterweise nicht, da diese bei der ersten Verbindungsgruppe dem Coliganden 2,2'-Bipyridin zuzuordnen sind.

Bei den Kupfer(II)-Komplexen ist diese Auswirkung sowohl auf der Oxidations-, als auch auf der Reduktionsseite zu beobachten. Einzig der Komplex $[\text{Cu}(\text{L-TAAP-}^t\text{Bu}_2)(\text{pyc})] \cdot \text{MeOH}$ (**20**) zeigt eine Abweichung davon bei der Reduktion. Das zeigt, dass diese Redoxreaktionen vorwiegend am Kupfer(II)-Ion stattfinden und der negative Coligand positivere Ladungen des Metalls besser stabilisiert.

Tabelle 2.38: Oxidations- und Reduktionspotentiale (E_{pa} , E_{pc} bzw. $E_{1/2}/mV$ vs. SCE) von Kupfer(II)-Komplexen mit dem Coligand 2,2'-Bipyridin (Lösungsmittel mit 0.2 molarem TBAP)

primärer Ligand	LM	Oxidationen		Reduktionen	
$\text{H}_2\text{L-Me}_2\text{TAOC}$ (8)	MeCN	976 (i)	1400 (i)	-1260 (i)	
$\text{HL-TAAP-}^t\text{Bu}_2$ (11)	MeCN	1429 (i)	1917 (i)	-863 (i)	-1779 (i)
$\text{L-N}_4\text{Me}_2$ (14)	MeCN	1940(i)		-473 (i)	-1660 (i)
$\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2$ (16)	DMF	1039 (i)*		-388 (i)	-1680 (i)

* = irreversible Oxidation des Tetraphenylboratanions

Tabelle 2.39: Oxidations- und Reduktionspotentiale von Kupfer(II)-Komplexen mit dem Coligand 2-Pyridincarboxylat (Lösungsmittel mit 0.2 molarem TBAP)

primärer Ligand	LM	Oxidationen (E_{pa} bzw. $E_{1/2}/mV$ vs. SCE)		
H ₂ L-Me ₂ TAOC (18)	MeCN	815 (i)	1100 (i)	1500 (i)
HL-TAAP- ^t Bu ₂ (20)	MeCN	1395(i)	1935 (i)	
L-N ₄ Me ₂ (23)	MeCN	1735(i)	2147 (i)	
L-N ₄ ^t Bu ₂ (25)	MeCN	946 (i)*		

primärer Ligand	LM	Reduktionen (E_{pa} bzw. $E_{1/2}/mV$ vs. SCE)	
$\text{H}_2\text{L-Me}_2\text{TAOC}$ (18)	MeCN	-1984 (i)	
$\text{HL-TAAP-}^t\text{Bu}_2$ (20)	MeCN	-626 (i)	-1660 (i)
$\text{L-N}_4\text{Me}_2$ (23)	MeCN	-814 (i)	-1700 (i)
$\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2$ (25)	MeCN	-800 (i)	-1742 (i)

* = irreversible Oxidation des Tetraphenylboratanions

2.3.4 Der Komplex $[\{\text{Ni}(\text{L-Me}_2\text{TAOC})\}_2(\mu\text{-bpym})] \cdot 2 \text{ MeOH}$

Synthese und Struktur

Im Rahmen dieser Arbeit wurden mehrere Versuche unternommen, den Komplex $(\text{Et}_4\text{N})\text{-}[\text{Ni}(\text{L-Me}_2\text{TAOC})\text{Cl}]$ (**1**) mit verschiedenen Brückenliganden zu koordinieren, um so zweikernige Komplexe herzustellen. Diese Versuche waren bisher nur mit dem verbrückenden Liganden 2,2'-Bipyrimidin erfolgreich. Da auch verbrückte Verbindungen mit unterschiedlichen Makrocyclen interessant erschienen, wie z.B. ein Komplex des Liganden $\text{H}_2\text{L-Me}_2\text{TAOC}$ verbrückt mit dem Komplex des Liganden $\text{L-N}_4\text{Me}_2$ wurde zuerst versucht, den einkernigen Nickelkomplex mit 2,2'-Bipyrimidin als Coliganden herzustellen. Bei diesem Versuch zeigte sich jedoch, dass in der Lösung zunehmend die zweikernige Verbindung ausfiel. Es war zwar möglich, wenige für die Röntgenstrukturanalyse taugliche Kristalle der einkernigen Verbindung zu isolieren, während der Aufarbeitung bildeten sich allerdings immer wieder Fraktionen des braunen Niederschlages der zweikernigen Verbindung und so war die Herstellung nicht reproduzierbar. Auch bei Versuchen einen Überschuss des Coliganden vorzulegen, bildete sich stets die zweikernige Verbindung des Liganden $\text{H}_2\text{L-Me}_2\text{TAOC}$. Ursache hierfür ist vermutlich die geringe Löslichkeit des Neutralkomplexes.

Zur gezielten Synthese des zweikernigen Komplexes $[\{\text{Ni}(\text{L-Me}_2\text{TAOC})\}_2(\mu\text{-bpym})] \cdot 2 \text{ MeOH}$ (**27**) wurde zu einer methanolischen Lösung des Ausgangskomplexes $(\text{Et}_4\text{N})\text{-}[\text{Ni}(\text{L-Me}_2\text{TAOC})\text{Cl}]$ (**1**) eine methanolische Lösung mit der halbmolaren Menge des Coliganden 2,2'-Bipyrimidin zugetropft. In der ruhenden Lösung bildeten sich dann nach einigen Stunden feine braune Mikrokristalle aus. Die Verbindung ist nahezu in jedem gängigen Lösungsmittel unlöslich. Lediglich in Dimethylsulfoxid zeigte sich nach mehrfachem Erhitzen eine leichte Färbung des Lösungsmittels, jedoch war die gelöste Menge derart gering, dass die Verbindung auch in diesem Lösungsmittel als schwerlöslich zu bezeichnen ist. Dadurch musste auf spektroskopische Untersuchungen in Lösung verzichtet werden.

Die erhaltenen Kristalle waren nicht analysenrein. Die CHN-Analyse der Kristalle zeigte beim gemessenen Kohlenstoffgehalt stetig eine Abweichung von bis zu einem Prozent gegenüber dem berechneten Kohlenstoffgehalt. Das bestätigt auch das inhomogene Aussehen der Kristalle unter dem Mikroskop. Sowohl die Form als auch die Farbe deuten auf mindestens zwei unterschiedliche Spezies hin. Vermutlich handelt es sich dabei um unterschiedliche Kristallisationsformen mit verschiedenen eingelagerten Lösungsmittel-

molekülen oder es könnten auch Anteile der einkernigen Verbindung enthalten sein. Die Röntgenstrukturanalyse konnte an geeigneten Einkristallen vorgenommen werden. Die perspektivische Ansicht des Komplexmoleküls der einkernigen Verbindung $[\text{Ni}(\text{L-Me}_2\text{TAOC})(\text{bpym})]$ (**26**) ist in Abbildung 2.81 dargestellt. Die zweikernige Verbindung ist in Abbildung 2.82 gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 2.40 zusammengestellt, im Vergleich mit dem Komplex $[\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bpym})](\text{PF}_6)_2$ (**32**) und dem 2,2'-Bipyrimidinradikalanion verbrückten Komplex $[\{\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-bpym})](\text{ClO}_4)_3 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (**33**) aus der Arbeit von M. Reh^[69].

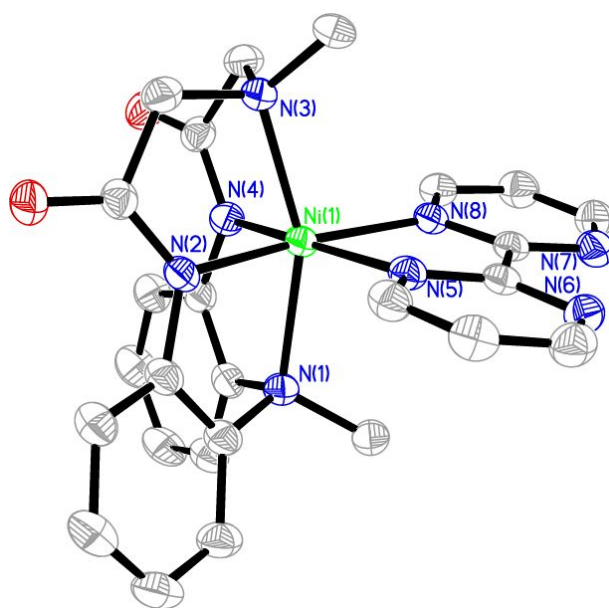


Abbildung 2.81: Perspektivische Darstellung des Komplexmoleküls $[\text{Ni}(\text{L-Me}_2\text{TAOC})(\text{bpym})]$ in (**26**)

Die Kristallstrukturanalyse ergab, dass in beiden Verbindungen die Nickel(II)-Ionen in der üblichen verzerrten *cis*-oktaedrischen Koordinationsumgebung vorliegen. Diese wird von den Stickstoffatomen des vierzählig koordinierenden Amidat-Liganden und von zwei Stickstoffatomen des 2,2'-Bipyrimidin gebildet. Der Makrozyklus ist wiederum entlang der $\text{N}_{\text{Amin}}\text{-N}_{\text{Amin}}$ -Achse gefaltet, wobei sich die Amin-Stickstoffatome N(1) und N(3) auf den axialen Positionen befinden. Die beiden Stickstoffatome der deprotonierten Amid-Gruppen, sowie die beiden koordinierenden Stickstoffatome des 2,2'-Bipyrimidin besetzen die vier äquatorialen Positionen. Der Komplex $[\text{Ni}(\text{L-Me}_2\text{TAOC})(\text{bpym})]$ (**26**) ist im Ligandenrückgrat leicht verdreht. Dadurch ist auch die $\text{Ni-N}_{\text{bpym}}$ -Ebene im Vergleich zu der $\text{Ni-N}_{\text{Amid}}$ -Ebene leicht verdreht, so dass der Komplex keine idealisierte C_s -Symmetrie mehr aufweist. Der Winkel zwischen den beiden Ebenen beträgt etwa

4,3°. Im Vergleich zum dem Komplex $[\text{Ni}(\text{L-Me}_2\text{TAOC})(\text{bipy})] \cdot \text{MeOH}$ (**7**) ist diese Verdrillung deutlich schwächer. Dort beträgt der entsprechende Winkel etwa 6,6°. Das Nickel(II)-Ion liegt 0,054 Å außerhalb der Ebene, die durch die Amidstickstoffatome und die Stickstoffatome des 2,2'-Bipyrimidin aufgespannt wird. Ein Vergleich der Abstände zwischen den beiden Stickstoffatomen N(5) und N(8) (2,613 Å) bzw. N(6) und N(7) (2,790 Å) im Bipyrimidin-Liganden zeigt, dass der Ligand in Richtung zum Nickel(II)-Ion leicht verbogen ist.

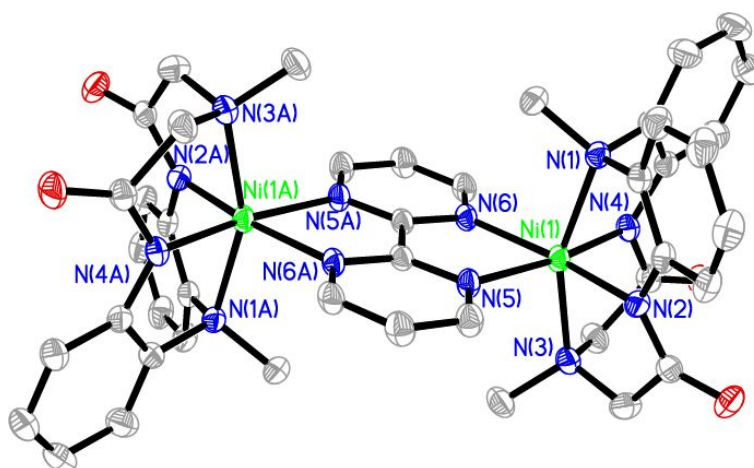


Abbildung 2.82: Perspektivische Darstellung des Komplexmoleküls $[\{\text{Ni}(\text{L-Me}_2\text{TAOC})\}_2(\mu\text{-bpym})]$ in (**27**)

Das Komplexmolekül der zweikernigen Verbindung $[\{\text{Ni}(\text{L-Me}_2\text{TAOC})\}_2(\mu\text{-bpym})] \cdot 2 \text{ MeOH}$ (**27**) weist eine kristallographisch bedingte Inversionssymmetrie auf. Die Verdrillung im Ligandenrückgrat ist schwächer ausgeprägt als bei der einkernigen Verbindung. Der Winkel zwischen der Ebene, die durch das Zentralion und den beiden N_{bpym} -Donoratome aufgespannt wird und der entsprechenden $\text{Ni-N}_{\text{Amid}}$ -Ebene beträgt nur etwa 2,5°. Das Nickel(II)-Ion liegt 0,029 Å außerhalb der Ebene, die durch die vier äquatorialen Stickstoffatome aufgespannt wird.

Der Abstand zwischen den beiden Stickstoffatomen N(5) und N(6) bzw. N(5A) und N(6A) im Bipyrimidin-Liganden liegt hier mit 2,683 Å relativ genau zwischen den entsprechenden Abständen der einkernigen Verbindung. Der Abstand der beiden Nickel(II)-Ionen zueinander beträgt 5,706 Å.

Tabelle 2.40: Ausgewählte Strukturdaten der Komplexe $[\text{Ni}(\text{L-Me}_2\text{TAOC})(\text{bpym})] \cdot 2 \text{ MeCN}$ (**26**), $[\{\text{Ni}(\text{L-Me}_2\text{TAOC})\}_2(\mu\text{-bpym})] \cdot 2 \text{ MeOH}$ (**27**), $[\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bpym})](\text{PF}_6)_2$ (**32**)^[69] und $[\{\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-bpym})](\text{ClO}_4)_3 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (**33**)^[69]

Ausgewählte, gemittelte Bindungslängen in [Å]

	(26)	(27)	(32) ^[69]	(33) ^[69]
Ni-N _{Amid/Pyridin}	1,993	1,988	2,003	2,032
Ni-N _{Pyrimidin}	2,113	2,137	2,073	2,050
Ni-N _{Amin}	2,160	2,158	2,193	2,193

Ausgewählte Bindungswinkel in [°]

	(26)	(27)	(32) ^[69]	(33) ^[69]
N _{Amid/Pyridin} -Ni-N _{Amid/Pyridin}	93,54	95,48	84,71	83,48
N _{Pyrimidin} -Ni-N _{Pyrimidin}	76,45	77,75	79,06	82,01
N _{Amin} -Ni-N _{Amin}	156,69	156,99	154,93	154,28

Im direkten Vergleich der einkernigen mit der zweikernigen Verbindung fällt auf, dass der Komplex $[\text{Ni}(\text{L-Me}_2\text{TAOC})(\text{bpym})] \cdot 2 \text{ MeCN}$ (**26**) in der äquatorialen Ebene stärker gefaltet ist, da der Winkel $\text{N}_{\text{Pyrimidin}}\text{-Ni-N}_{\text{Pyrimidin}}$ etwa 2° kleiner ist als der entsprechende Winkel der zweikernigen Verbindung. Auch der gegenüberliegende Winkel $\text{N}_{\text{Pyrimidin}}\text{-Ni-N}_{\text{Pyrimidin}}$ ist etwa 1° kleiner als bei Verbindung $[\{\text{Ni}(\text{L-Me}_2\text{TAOC})\}_2(\mu\text{-bpym})] \cdot 2 \text{ MeOH}$ (**27**). Das erklärt auch die Krümmung des Coliganden in Richtung des Zentralions der einkernigen Verbindung.

Im Vergleich zu den entsprechenden Komplexen der Diazapyridinophan-Liganden **32**^[69] und **33**^[69] sind in den vorliegenden Makrocyclen die äquatorialen Ni-N_{Amid}-Bindungen kürzer als die entsprechenden Bindungen zu den Pyridin-Stickstoffatomen, was durch die negative Ladung an den Amidat-Stickstoffatomen und die Ni-N_{Amid}-Wechselwirkung bewirkt wird. Durch den *Trans*-Einfluß der starken σ -Donoratome sind die gegenüberliegenden Ni-N_{Pyrimidin}-Bindungen entsprechend länger als bei den Diazapyridinophan-Komplexen. Letztere besitzen auch bessere π -Akzeptoreigenschaften. Dadurch wird die π -Rückbindung zum Coliganden gestärkt. Im Vergleich zwischen den beiden Diazapyridinophankomplexen ist die Ni-N_{Pyrimidin}-Bindung im verbrückten Komplex kürzer als in der einkernigen Verbindung. In diesen Verbindungen erhält das Metallion weniger Elektronendichte vom Makrocyclus als in den Amidat-Komplexen. Dadurch wird mehr Elektronendichte von dem Coliganden eingefordert, wodurch dieser elektronenärmer wird. Das verursacht kürzere Bindungen im verbrückten System. Durch den entsprechenden *Trans*-Einfluss des verbrückenden Coliganden werden dort auch längere

Bindungen zum Makrocyclus beobachtet als in der einkernigen Verbindung. Zwischen den beiden Amidat-Komplexen ist deshalb genau der gegenläufige Trend feststellbar. Der Coligand ist in diesen Systemen elektronenreicher. Das bewirkt eine Verlängerung der Ni-N_{Pyrimidin}- und eine Verkürzung der Ni-N_{Amid}-Bindung im verbrückten Komplex (**27**).

Elektrochemische Untersuchungen

Wegen der Schwerlöslichkeit wurde mittels Coulometrie versucht, den Komplex $[\{\text{Ni}(\text{L-Me}_2\text{TAOC})\}_2(\mu\text{-bpym})] \cdot 2 \text{ MeOH}$ (**27**) zu reduzieren. Dies konnte auch umgesetzt werden und die Verbindung damit für weitere cyclovoltammetrische Untersuchungen in Lösung gebracht werden. Dazu wurde eine Substanzmenge eingewogen, die einer Ladungsmenge von 1,67 C entspricht und das Potential beginnend mit -1000 mV vs. SCE in 200 mV Schritten gesteigert. Die Reduktion begann bei -1400 mV, indem sich die Lösung gelb-braun färbte. Bei -1800 mV war nach 200 Sekunden 110 % der eingewogenen 1,7 C erreicht und nach 1000 Sekunden hatte die Stromstärke auf 5 % abgenommen, während eine Ladungsmenge von 3,2 C geflossen war. Damit wurde die Verbindung zweifach reduziert. Das Halbstufenpotential der ersten Reduktion wird auf etwa -1600 mV geschätzt. Die Lösung war nach vollständiger Reduktion braun-rot.

Nach der Reduktion wurde die Lösung cyclovoltammetrisch untersucht. Das Startpotential lag bei -1540 mV vs. SCE. Auf der Reduktionsseite wurden erwartungsgemäß keine signifikanten Reaktionen beobachtet. Auf der Oxidationsseite zeigt die Verbindung ein elektrochemisches Verhalten mit sehr vielen Ladungstransferschritten. Insgesamt konnten neun signifikante Oxidationswellen detektiert werden. Dazwischen finden sich noch wenige kleine, kaum detektierbare Wellen. Durch die schrittweise Verringerung des Umkehrpotentials auf die Potentiale zwischen den Oxidationswellen erschienen einige der Oxidationen zunehmend reversibler. Es wurden drei Oxidationswellen ($E_{1/2} = 367, -191$ und -702 mV vs. SCE) bei verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten aufgenommen. Sie sind in den Abbildungen 2.83, 2.84 und 2.85 dargestellt. Aufgrund der vorgelagerten Oxidationen konnte das Stromstärkeverhältnis nicht aussagekräftig bestimmt werden. Jedoch sind die Oxidationen bei den Halbstufenpotentialen $E_{1/2} = 367$ und -191 mV vs. SCE wegen der schwachen Wellen für die Rückreaktion eher als irreversibel zu bezeichnen. Nur die Oxidation bei dem Halbstufenpotential $E_{1/2} = -702$ mV könnte sich als quasireversibel erweisen, wenn eine genaue Auswertung möglich wäre. Aber bei genauer Betrachtung des Cyclovoltammogramms könnte man vermuten, dass es eine zweite Oxidation gibt, die von der erst genannten Welle überlagert wird. Die Oxidation im Ruhepotential hat ein Halbstufenpotential von $E_{1/2} = -1560$ mV.

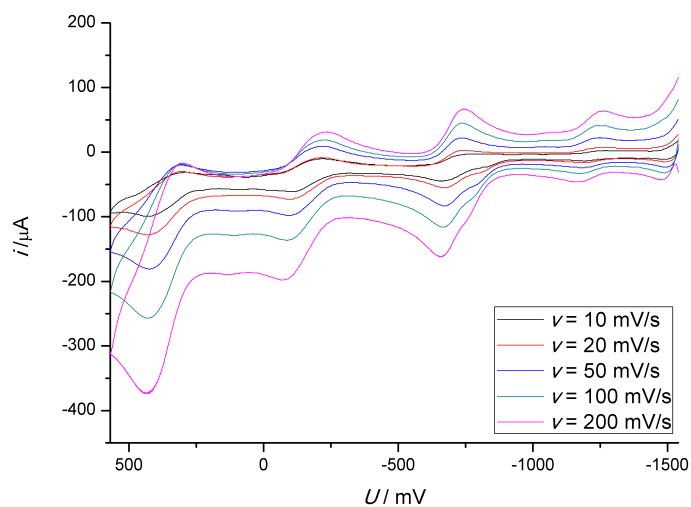


Abbildung 2.83: Cyclovoltammogramm der Oxidationen des Komplexes $[\{\text{Ni}(\text{L-Me}_2\text{TAOC})\}_2(\mu\text{-bpym})] \cdot 2 \text{ MeOH}$ (**27**) in Acetonitril bei verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten

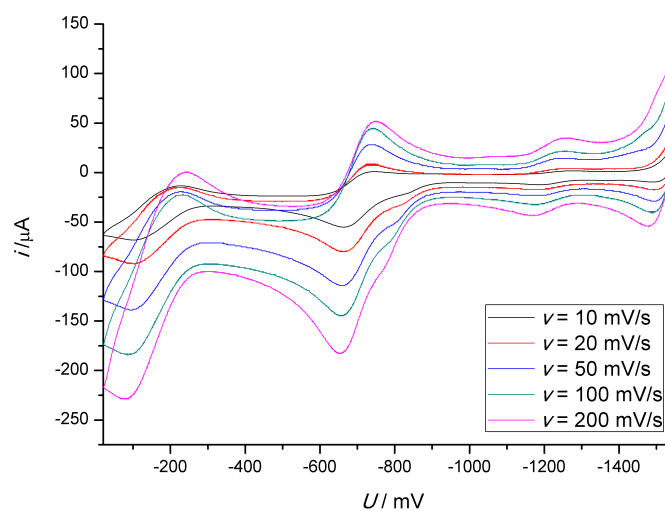


Abbildung 2.84: Cyclovoltammogramm der Oxidationen des Komplexes $[\{\text{Ni}(\text{L-Me}_2\text{TAOC})\}_2(\mu\text{-bpym})] \cdot 2 \text{ MeOH}$ (**27**) in Acetonitril bei verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten

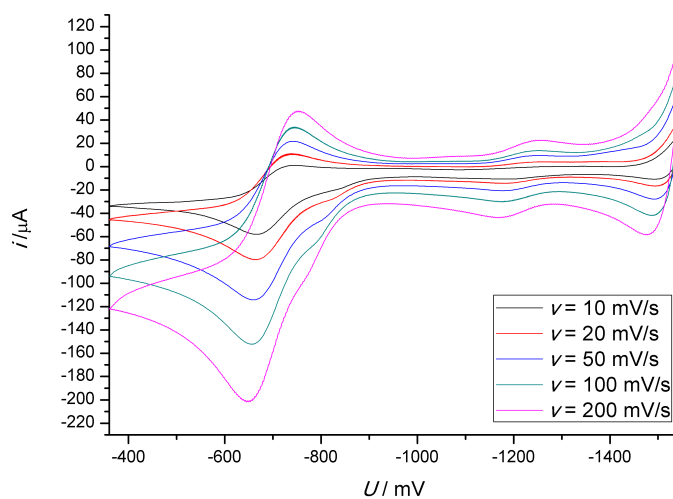


Abbildung 2.85: Cyclovoltammogramm der Oxidationen des Komplexes $[\{\text{Ni}(\text{L-Me}_2\text{TAOC})\}_2(\mu\text{-bpym})] \cdot 2 \text{ MeOH}$ (**27**) in Acetonitril bei verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten

Aufgrund der zahlreichen vorstellbaren Elektronentransferreaktionen, auch zwischen den entstandenen Folgeprodukten ist eine Zuordnung der Wellen nicht möglich. Es ist auch nicht sicher, ob die durch die Reduktion entstandene Verbindung überhaupt stabil ist. Wegen zeitlicher Begrenzung konnten hierzu keine weiteren Versuche durchgeführt werden. Zukünftig könnte es jedoch einen Versuch wert sein, die einzelnen Stufen elektrochemisch herzustellen und zu isolieren, um die detektierten Ladungstransferschritte zu verstehen.

3 Zusammenfassung und Ausblick

Diese Arbeit beinhaltet die Synthese zweier neuer cyclischer Amidat-Liganden und die Untersuchung des Koordinationsverhaltens dieser Makrocyclen. Dabei wurden die strukturellen, elektrochemischen und spektroskopischen Eigenschaften der entstandenen Komplexverbindungen untersucht.

In der Arbeitsgruppe Krüger wurden bereits diverse 2,11-Diaza[3.3](2,6)pyridinophane ($L-N_4R_2$) als Liganden eingesetzt. Es handelt sich dabei um vierzählige makrocyclische Liganden, welche über vier Stickstoffdonoratome verfügen. Durch die Rigidität der Pyridingruppen und die sp^3 -hybridisierten Amine können sie sich entlang der N_{Amin} - N_{Amin} -Achse falten und die verbleibenden *cis*-ständigen Koordinationsstellen werden für die Besetzung mit Coliganden verfügbar^[45]. Diese sind allerdings neutrale Liganden, die nur bedingt hohe Oxidationsstufen am Metallion stabilisieren können. Daher war das Ziel, Liganden zu entwerfen, die über deprotonierte Amidgruppen statt neutraler Pyridin-Donoratome verfügen und somit besser zur Stabilisierung hoher Oxidationsstufen geeignet sind. Zu diesem Zwecke wurden die Liganden H_2L-Me_2TAOC und $HL-TAAP-^tBu_2$ entworfen und hergestellt (Abbildung 3.1).

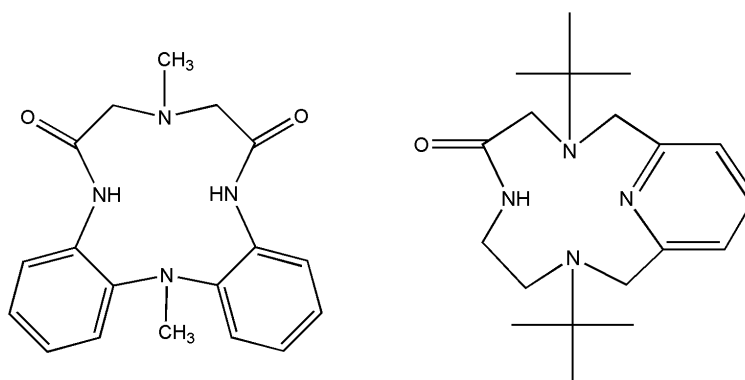


Abbildung 3.1: Die Makrocyclen H_2L-Me_2TAOC und $HL-TAAP-^tBu_2$

Wie die Diazapyridinophan-Liganden sind es zwölfgliedrige makrocyclische Ringe mit vielen sp^2 -hybridisierten Atomen, die eine sterische Rigidität bedingen. Gleichzeitig besitzen sie zwei *trans*-ständige, sp^3 -hybridisierte Amin-Donoratome, die eine Faltung

entlang der $N_{Amin}-N_{Amin}$ -Achse ermöglichen. Die äquatorialen Stickstoffdonoratome werden durch Amidat-Gruppen bzw. durch das Stickstoffatom eines Pyridinrings zur Verfügung gestellt.

Für beide Liganden konnte eine zufriedenstellende Syntheseroute, mit passablen Ausbeuten etabliert werden. In der Kristallstruktur des Makrocyclus HL-TAAP- t Bu₂ wird analog zum Liganden H₂L-Me₂TAOC^[46] eine Wanne-Wanne-Konformation beobachtet. Die für eine *cis*-oktaedrische Koordination an Metallionen benötigte Konformation wird bereits im metallfreien Zustand des Liganden wegen der intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen verwirklicht. Die freie Rotation um die C-C-Bindungen sind bei diesem Liganden nur leicht gehindert, da die diastereotopen H-Atome der Methylengruppen im ¹H-NMR-Spektrum als breite Singulets in Erscheinung treten. Diese Hinderung der Rotation ist etwas ausgeprägter als bei dem Diazapyridinophan-Liganden L-N₄Me₂^[56], jedoch weit weniger stark im Vergleich zu H₂L-Me₂TAOC^[46].

Eine zukünftige Aufgabe könnte hier beispielsweise die Synthese weiterer Liganden durch Variation der Substituenten an den Aminstickstoffatomen beinhalten. Bei dem Liganden H₂L-Me₂TAOC wäre es möglicherweise auch einen Versuch wert, das Syntheseäquivalent N-Methylaminodiessigsäurechlorid (**VII**) als eine, über das Aminstickstoffatom, Ethylen-verbrückte Komponente herzustellen. Mit einer anschließenden Ringschlussreaktion könnte so ein verbrückter Ligand entstehen, mit welchem eventuell interessante zweikernige Koordinationsverbindungen untersucht werden könnten. Möglich wäre auch das Design weiterer Liganden mit verschiedenen Donorgruppen, wie zum Beispiel Pyrazol- oder Phosphangruppen.

In dieser Arbeit bestand ein weiteres Ziel darin, mit diesen Liganden Komplexe herzustellen, um das Koordinationsverhalten der Makrocyclen zu verstehen. Die Liganden konnten erfolgreich mit Nickel(II)-, Kupfer(II)- und Cobalt(II)-Ionen komplexiert und kristallisiert werden. Dabei wurden zufriedenstellende Ausbeuten erhalten.

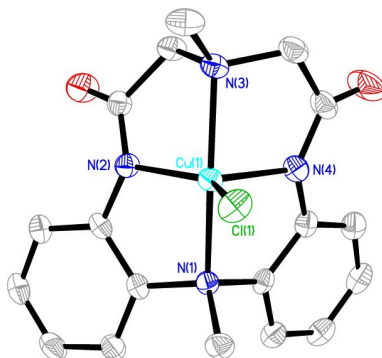


Abbildung 3.2: Perspektivische Ansicht von $[Cu(L-Me_2TAOC)Cl]^-$ in (2)

Ohne weiteren zweifach koordinierenden Coliganden bildet der Ligand $\text{H}_2\text{L-Me}_2\text{TAOC}$ stets fünffach koordinierte Mono-chloro-Komplexe (Abbildung 3.2). Die Systeme sind stark verzerrt. Daher konnte anhand der Strukturdaten nicht zweifelsfrei geklärt werden, ob sich die Elektronenstruktur eher durch eine quadratisch-pyramidale oder eine trigonal-bipyramidale Koordinationsumgebung beschreiben lässt.

Die Verbindungen erwiesen sich als stark sauerstoffempfindlich. Es wäre sicherlich einen Versuch wert, die Reaktionsprodukte dieser Spezies mit Sauerstoff zu isolieren, um eventuell mögliche Super- oder Peroxokomplexe zu erhalten.

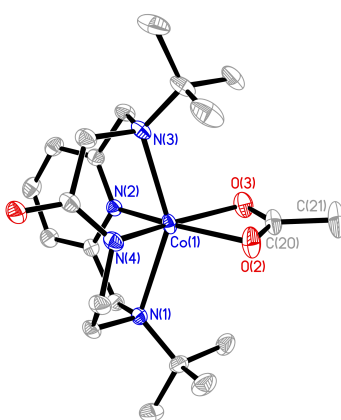


Abbildung 3.3: Perspektivische Ansicht von $[\text{Co}(\text{L-TAAP-}^t\text{Bu}_2)(\text{OAc})]$ (6)

Der Ligand $\text{HL-TAAP-}^t\text{Bu}_2$ bildet sechsfach koordinierte Verbindungen. Dabei entstanden die Kupfer- und die Nickel-Verbindung mit einem Acetat- und einem Wasser-Molekül als *cis*-ständigen Coliganden. Die entsprechende Cobalt-Verbindung entstand mit nur einem Acetat-Ion als Coliganden (Abbildung 3.3). Generell zeigten sich im Vergleich zu den freien Liganden keine deutlichen Veränderungen in den Strukturdaten.

Durch die Verwendung von zweizähligen Coliganden wurde für den Makrocyclen $\text{H}_2\text{L-Me}_2\text{TAOC}$ eine sechsfache Koordination erzwungen (Abbildung 3.4). Wie alle sechsfach koordinierte Verbindungen in dieser Arbeit liegen sie in einer *cis*-oktaedrischen Koordinationsumgebung vor. Mit 2,2'-Bipyridin als Coligand konnten alle Komplexe erfolgreich hergestellt werden. Die Herstellung der Cobaltverbindung für den Makrocyclen $\text{H}_2\text{L-Me}_2\text{TAOC}$ mit dem zweizähligen Liganden 2-Pyridincarboxylat ist nicht gelungen. Vermutlich gestaltet sich hier die Synthese durch den zweifach negativ geladenen Makrocyclen und den negativ geladenen Coliganden schwieriger. Komplexe des Liganden $\text{H}_2\text{L-Me}_2\text{TAOC}$ zeigen im Allgemeinen schlechtere Kristallisationseigenschaften als die der anderen Makrocyclen.

In den Kristallstrukturen sind die entsprechenden Verbindungen der Diazapyridinophan-Liganden generell stärker gefaltet als die der Amidat-Liganden. Der Winkel zwischen den axialen Aminstickstoffatomen ist, bedingt durch den sterischen Aufwand der Aminsubstituenten bei den *tert*-butylsubstituierten Komplexen größer. Durch die starken σ -Donoreigenschaften der Amidatgruppen werden im allgemeinen kürzere äquatoriale Bindungen zu den Metallionen verursacht. Durch den *Trans*-Einfluß sind die entsprechenden zur Metall-Amidat-Bindung *trans*-ständigen Bindungen zum Coliganden elongiert.

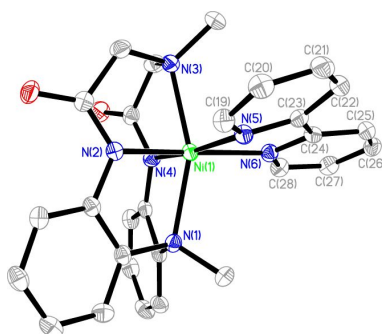


Abbildung 3.4: Perspektivische Ansicht von $[\text{Ni}(\text{L-Me}_2\text{TAOC})(\text{bipy})]$ in (7)

Durch den Vergleich der Bindungslängen mit ähnlichen bekannten *high*- und *low-spin*-Cobalt(II)-Komplexen hat sich gezeigt, dass für die Länge der $\text{Co-N}_{\text{Amid}}$ -Bindung im *high-spin*-Zustand Werte von 1,95 bis 1,97 Å gefunden werden. Für den *low-spin*-Zustand werden Werte zwischen 1,92 und 1,95 Å gefunden. Die Komplexe $(\text{Me}_4\text{N})[\text{Co}(\text{L-Me}_2\text{TAOC})\text{Cl}]$ (3b), $[\text{Co}(\text{L-TAAP-}^t\text{Bu}_2)(\text{OAc})]$ (6) und $[\text{Co}(\text{L-TAAP-}^t\text{Bu}_2)(\text{pyc})]$ (21) liegen im *high-spin*-Zustand vor. Dagegen handelt es bei den Verbindungen $[\text{Co}(\text{L-Me}_2\text{TAOC})(\text{bipy})] \cdot \text{MeOH}$ (9) und $[\text{Co}(\text{L-TAAP-}^t\text{Bu}_2)(\text{bipy})](\text{BPh}_4) \cdot 0,5 \text{ Et}_2\text{O}$ (12) um einen *low-spin*-Zustand.

Eine zukünftige Herausforderung stellt die Synthese von Komplexen mit weiteren Coliganden dar. Durch Kombination der Makrocyclen mit verschiedenen Coliganden unterschiedlicher Ligandenfeldstärke wären auch Verbindungen denkbar, die möglicherweise einen Spinübergang aufweisen.

Bei den elektrochemischen Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass beim überwiegenden Teil der Verbindungen das Potential der Oxidationen deutlich in der Reihenfolge der Makrocyclen $\text{H}_2\text{L-Me}_2\text{TAOC} < \text{HL-TAAP-}^t\text{Bu}_2 < \text{L-N}_4\text{Me}_2 < \text{L-N}_4^t\text{Bu}_2$ ansteigt. Das Reduktionspotential nimmt in dieser Reihenfolge entsprechend ab. Das belegt eindeutig die leichtere Oxidierbarkeit der Komplexe mit den negativ gelade-

nen Liganden. Auch die methylsubstituierten Verbindungen zeigen im Vergleich zu den *tert*-butylsubstituierten Komplexen ein vermindertes Oxidationspotential. Das kann auf die besseren σ -Donoreigenschaften der methylsubstituierten Makrocyclen zurückgeführt werden, die damit höhere Oxidationsstufen besser stabilisieren. Für die Nickel(II)-Verbindungen entspricht die erste Oxidation wahrscheinlich der $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ -Redoxreaktion. Für die Verbindung $[\text{Ni}(\text{L-Me}_2\text{TAOC})(\text{pyc})]^-$ (**17**) ist sie im Vergleich zur Verbindung $[\text{Ni}(\text{L-TAAP-}^t\text{Bu}_2)(\text{pyc})]$ (**19**) um etwa 330 mV zu niedrigerem Potential verschoben. Das bedeutet eine Stabilisierung des Ni(III)-Zustandes um etwa 32 kJ/mol durch den zweifach negativ geladenen Liganden im Vergleich zum dem einfach negativ geladenen Liganden. Der Komplex mit dem einfach negativ geladenen Liganden $[\text{Ni}(\text{L-TAAP-}^t\text{Bu}_2)(\text{pyc})]$ (**19**) hat im Vergleich zu dem Komplex mit dem neutralen Liganden $[\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{pyc})]^+$ (**22**) eine Verschiebung von etwa 500 mV zu niedrigerem Potential. Diese Stabilisierung des Ni(III)-Zustand beträgt somit etwa 48 kJ/mol. Des Weiteren konnte durch einen Vergleich der Nickel(II)- und Kupfer(II)-Komplexe des Coliganden 2,2'-Bipyridin mit den entsprechenden 2-Pyridincarboxylat-Komplexen bezüglich des elektrochemischen Verhaltens gezeigt werden, dass der negativ geladene Coligand 2-Pyridincarboxylat das Oxidationspotential bei allen Verbindungen noch weiter zu niedrigeren Potentialen verschiebt, als das durch den neutralen Liganden 2,2'-Bipyridin geschieht.

Zukünftig könnte versucht werden, die Nickel(II)-Komplexe zu oxidieren und die Reaktionsprodukte zu isolieren, um damit weitere Erkenntnisse über die oxidierten Verbindungen zu erhalten.

Die UV/Vis-spektroskopischen Untersuchungen zeigten für den fünffach koordinierten Nickelkomplex $[\text{Ni}(\text{L-Me}_2\text{TAOC})\text{Cl}]^-$ (**1**) einen d-d-Übergang im nahen Infrarotbereich, welche bei dem sechsfach-koordinierten Komplex $[\text{Ni}(\text{L-TAAP-}^t\text{Bu}_2)(\text{H}_2\text{O})(\text{OAc})]$ (**4**) nicht zu finden ist. Dies deutet auf eine quadratisch-pyramidale Koordination hin^[61]. Im UV/Vis-Spektrum des fünffach-koordinierten Komplexes $[\text{Cu}(\text{L-Me}_2\text{TAOC})\text{Cl}]^-$ (**2**) findet man eine Rotverschiebung im Vergleich zu dem sechsfach-koordinierten Komplex des Liganden HL-TAAP-*t*Bu₂. Dieses Phänomen könnte auf eine eher trigonal-bipyramidale Form des Komplexes hinweisen^[61]. Für den Komplex $[\text{Co}(\text{L-Me}_2\text{TAOC})\text{Cl}]^-$ (**3b**) konnte mittels des UV/Vis-Spektrums keine eindeutige Tendenz für die Koordinationsumgebung festgestellt werden.

In den UV/Vis-Spektren der Nickel(II)-Komplexe mit den Coliganden 2,2'-Bipyridin

und 2-Pyridincarboxylat findet sich der erste Übergang, bedingt durch die längere axiale Bindung bei niedrigerer Energie für die *tert*-butylsubstituierten Verbindungen. Durch die Energie der ersten Anregung in diesen Spektren ergibt sich die Ligandenfeldstärke der makrocyclischen Liganden etwa in der Reihenfolge $\text{H}_2\text{L-Me}_2\text{TAOC} \cong \text{L-N}_4\text{Me}_2 > \text{L-N}_4^t\text{Bu}_2 \cong \text{HL-TAAP-}^t\text{Bu}_2$. Für die Komplexe mit dem Coliganden 2,2'-Bipyridin konnte durch die schwierige Zuordnung der zweiten Anregung für die Aufspaltung der ersten Bande durch tetragonale Verzerrung keine eindeutige Reihenfolge festgelegt werden. Diese Aufspaltung würde etwa der Differenz zwischen den Zuständen $d_{z^2} \rightarrow d_{x^2-y^2}$ entsprechen. Es konnte jedoch gezeigt werden, dass der Komplex $[\text{Ni}(\text{L-TAAP-}^t\text{Bu}_2)(\text{bipy})]^+$ die größte Energiedifferenz hat. Im direkten Vergleich zwischen den Nickel(II)-Komplexen mit dem Coliganden 2-Pyridincarboxylat und den entsprechenden mit dem Coliganden 2,2'-Bipyridin ist die erste Absorption zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben, da 2-Pyridincarboxylat ein schwächerer Ligand ist.

Bei den Kupfer(II)-Komplexen zeigt sich, bedingt durch die schwächere Jahn-Teller-Verzerrung, eine Rotverschiebung des ersten d-d-Übergangs der methylsubstituierten Verbindungen im Vergleich zu den *tert*-butylsubstituierten Komplexen. Im Vergleich zu den Kupfer(II)-Komplexen mit dem Coliganden 2,2'-Bipyridin ist die erste Absorption zu höheren Wellenzahlen verschoben, da 2-Pyridincarboxylat durch die negative Ladung bessere σ -Donoreigenschaften besitzt. Dadurch wird die Energie des $d_{x^2-y^2}$ -Zustandes angehoben.

Für *low-spin*-Cobalt(II)-Komplexe entspricht die erste Anregung dem Übergang von d_{z^2} nach $d_{x^2-y^2}$. Die Energie der ersten Anregung korreliert also mit der axialen Bindungslänge und den σ -Donoreigenschaften der äquatorialen Donoratome. Je länger die axiale Bindung ist, desto weniger Energie hat d_{z^2} . Dagegen ist $d_{x^2-y^2}$ umso energiereicher, je stärker die σ -Donoreigenschaften der äquatorialen Donoratome sind. Die Anhebung der Energie von $d_{x^2-y^2}$ ist dabei vermutlich stärker als die Absenkung von d_{z^2} durch die axiale Bindungslänge. Demnach wird für die Amidat-Komplexe eine Verschiebung zu höheren Wellenzahlen erwartet als für die Diazapyridinophan-Liganden. Diese postulierte Reihenfolge konnte näherungsweise gefunden werden.

Für die *high-spin*-Verbindung $[\text{Co}(\text{L-TAAP-}^t\text{Bu}_2)(\text{OAc})]$ (**6**) wurde für die Ligandenfeldaufspaltung ein Wert von $\Delta_{\text{Okt}} \approx 9430 \text{ cm}^{-1}$ gefunden. Für die Verbindung $[\text{Co}(\text{L-TAAP-}^t\text{Bu}_2)(\text{bipy})](\text{BPh}_4) \cdot 0,5 \text{ Et}_2\text{O}$ (**12**) wurde ein Wert von $\Delta_{\text{Okt}} \approx 10000 \text{ cm}^{-1}$ berechnet.

Eine zukünftig Aufgabe könnte die Synthese von Komplexen mit weiteren Übergangsmetallionen sein. Dabei vor allem mit Eisen-Ionen, die in hohen Oxidationsstufen interessante bioanorganische Modellverbindungen darstellen und zur Aufklärung von enzymatischen Reaktionen herangezogen werden könnten. Mit der Verwendung von $4d$ - und $5d$ -Übergangsmetallionen wäre auch die Herstellung von Oxidationskatalysatoren denkbar. Insbesondere die Handhabung des Liganden H_2L-Me_2TAOC gestaltet sich aufgrund der meist sauerstoffempfindlichen Komplexe und den schlechten Kristallisationseigenschaften der Verbindungen oft schwierig. Eine Etablierung dieses Liganden ist daher fraglich. Insgesamt konnte jedoch gezeigt werden, dass diese neuen Liganden relativ gut geeignet sind, um das breite Feld der Diazapyridinophan-Liganden durch ihre spezifischen Eigenschaften und ihr Koordinationsverhalten zu ergänzen.

4 Experimenteller Teil

4.1 Analysemethoden und -geräte

Die Kernresonanzspektren wurden mit den FT-NMR-Geräten DPX 200, DPX 400 und Avance 600 der Firma Bruker in den jeweils angegebenen Lösungsmitteln aufgenommen. Die Angabe der chemischen Verschiebung erfolgte nach der δ -Skala in ppm. Als interner Standard wurden die Signale der Restprotonen bzw. der ^{13}C -Atome in den deuterierten Lösungsmitteln verwendet^[70]. Die Auswertung der Spektren erfolgte mit den Programmen TopSpin 3.0 oder 3.1 der Firma Bruker.

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

Die Aufnahme der Infrarot-Spektren erfolgte an KBr-Presslingen der jeweiligen Substanz mit IR-Spektrometern des Typs FT/IR-6100 oder FT/IR-4100 der Firma JASCO.

Die Elektronenanregungsspektren wurden mit dem UV/Vis/NIR-Spektrophotometer Cary 5000 der Firma Varian im jeweils angegebenen Lösungsmittel aufgenommen. Die Anpassung der Spektren erfolgte mit dem Programm MagicPlotStudent.

Elektrochemische Untersuchungen wurden in 0,2 molaren TBAP-Lösungen im jeweils angegebenen Lösungsmittel mit einem Potentiostat/Galvanostat Modell 273 A der Firma Princeton Applied Research durchgeführt. Es wurde eine Dreielektrodenanordnung benutzt. Als Arbeits- und Gegenelektrode fungierte ein Platinblech bzw. -netz, während eine gesättigte Kalomelektrode als Referenzelektrode diente. Die Messungen fanden unter einer Stickstoffatmosphäre in einer Glovebox statt. Das Stromstärkenverhältnis wurde nach der Nicholson-Methode bestimmt^[71].

Die Röntgenstrukturanalysen wurden von Herrn Dr. H. Kelm von der Fachrichtung Anorganische Chemie des Fachbereichs Chemie der Technischen Universität Kaiserslautern mit den Geräten Stoe IPDS und Oxford Diffraction Gemini S Ultra durchgeführt. Zur

Lösung der Datensätze wurde das Programm SHELXS-97 (Sheldrick, 1990) verwendet. Strukturverfeinerungen erfolgten mit Hilfe des Programms SHELXL-97 (Sheldrick, 1997).

Die Abbildungen der Röntgenstrukturanalysen geben jeweils die Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit wieder. Die Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit wegen nicht mit abgebildet.

4.2 Ausgangsverbindungen

Die Ausgangsverbindungen zu den Synthesen waren bereits im Labor vorrätig oder wurden käuflich von folgenden Firmen bezogen:

ABCR: Kupfer(II)-perchlorat-Hexahydrat, Nickel(II)-perchlorat-Hexahydrat

Acros Organics: Ammoniumformiat (wasserfrei), *tert*-Butylamin, Chloracetylchlorid, Dimethylformamid, Dimethylsulfat, 2-Fluornitrobenzol, Kaliumhydroxid, Kalium-*tert*-butanolat, Lithiumaluminiumhydrid, N-Methylaminodiessigsäure, Natriumcarbonat, Natriumhydroxid, Natriumperchlorat, 2-Nitroanilin, Oxalylchlorid, Triethylamin

Deutero GmbH: Chloroform-d

euriso-top: Chloroform-d

Fisher Scientific: Acetonitril, Chloroform, Dichlormethan, Methanol, Toluol

Fluka: 3,5-Di-*tert*-butyl-o-benzochinon, Kupfer(II)-chlorid, Palladium/Aktivkohle-Hydrierkatalysator

J. T. Baker: Tetrahydrofuran

Merck: 2,2'-Bipyridin, Cobalt(III)-acetylacetonat, Dimethylsulfoxid, Kaliumhexafluorophosphat, Nickel(II)-chlorid-Hexahydrat, Natriumtetraphenylborat

Merck-Schuchardt: Ethylbromacetat, Lithiumiodid, Tetramethylammoniumchlorid

Riedel De Haën: Nickel(II)-acetat-Tetrahydrat,

Sigma-Aldrich: Natriumsulfat, Propionitril, Tetraethylammoniumchlorid

VWR Prolabo: Dichlormethan (stabilisiert mit 0,2 % Ethanol)

Im Labor vorrätig ohne nähere Herstellerangabe (bezogen aus der Chemikalienausgabe des Fachbereichs Chemie der Technischen Universität Kaiserslautern) waren:

Aceton, Cobalt(II)-chlorid-Hexahydrat, Diethylether, Ethanol (vergällt mit 1 % Petrol-ether), Kupfer(II)-acetat-Monohydrat, Methanol (technisch), Natriumazid, Salzsäure (rauchend, 36 %)

Im Labor vorrätig ohne nähere Herstellerangabe waren:

2-Pyridincarbonsäure, Cobalt(II)-acetat-Tetrahydrat, Kaliumcarbonat (wasserfrei), Wasser (entionisiert), Natriumhydrid (80 % Suspension in Parafinöl), Ruthenium(III)-acetylacetonat.

Daneben wurden folgende Ausgangsverbindungen nach den angegebenen Literaturvorschriften synthetisiert:

2,6-Bischlormethylpyridin und $[\text{Ni}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\text{Cl}_2] \cdot \text{MeCN}$: [56]

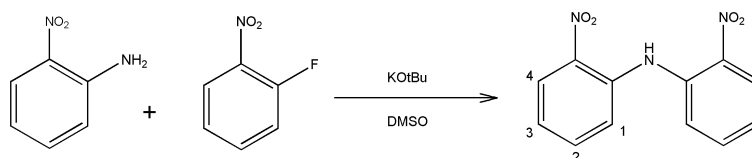
$[\text{Cu}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\text{Cl}_2]$: [72]

4.3 Versuchsbeschreibungen

Alle beschriebenen Versuche, bei denen der Ausschluss von Luftsauerstoff erforderlich war, wurden mit Hilfe der Septen- und Kanülentechnik unter Inertgasatmosphäre (Stickstoff 5.0) in mehrfach evakuierten und mit Stickstoff gespülten Reaktionsgefäßen durchgeführt. Die verwendeten absoluten Lösungsmittel wurden vor Gebrauch nach Standardmethoden getrocknet. Sauerstofffreie Lösungsmittel wurden durch abwechselnde Intervalle von Evakuieren und Belüften mit Stickstoff hergestellt und unter einer Stickstoffatmosphäre aufbewahrt.

4.3.1 Synthese des Liganden H₂L-Me₂TAOC

Synthese von Bis(2-nitrophenyl)amin^[47]



Bei Raumtemperatur wurden 2-Nitroanilin (6,9 g, 50 mmol) und 2-Fluornitrobenzol (7,1 g, 5,3 ml, 50 mmol) in Dimethylsulfoxid (160 ml) gelöst. Nach Zugabe von Kalium-*tert*-butanolat (11,8 g, 105 mmol) resultierte ein Farbumschlag von orange nach dunkelviolet. Die Reaktionsmischung wurde für weitere 24 Stunden gerührt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch in 1 l destilliertes Wasser gegossen, wobei eine leichte Erwärmung und ein Farbwechsel nach orange zu beobachten war. Nachdem die Mischung abgekühlt war, wurde der entstandene Feststoff abfiltriert, mit verdünnter Salzsäure und destilliertem Wasser gewaschen und aus Methanol (technisch) umkristallisiert. So konnten in mehreren Fraktionen orangene, nadelförmige Kristalle isoliert werden.

Ansatz: 6,9 g (50 mmol) 2-Nitroanilin
 5,3 ml (7,1 g, 50 mmol) 2-Fluornitrobenzol
 11,8 g (105 mmol) Kalium-*tert*-butanolat

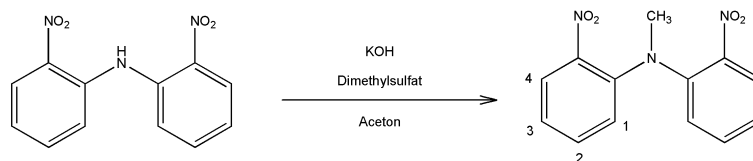
Ausbeute: 7,7 g (29,5 mmol) Bis(2-nitrophenyl)amin = 59 % bezogen auf 2-Nitroanilin
 MW (C₁₂H₉N₃O₄) = 259,22 g/mol

Charakterisierung:

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz)

δ = 7,12 (dt, ³J_{H,H} = 8,44 Hz, ⁴J_{H,H} = 1,36 Hz, C(3)-H, 2H), 7,55 (dt, ³J_{H,H} = 8,42 Hz, ⁴J_{H,H} = 1,4 Hz, C(2)-H, 2H), 7,61 (dd, ³J_{H,H} = 8,40 Hz, ⁴J_{H,H} = 1,34 Hz, C(1)-H, 2H), 8,24 (dd, ³J_{H,H} = 8,44 Hz, ⁴J_{H,H} = 1,44 Hz, C(4)-H, 2H), 11,03 (s, NH, 1H) ppm.

Synthese von Bis(2-nitrophenyl)methylamin^[48]



Zu einer Lösung von Bis(2-nitrophenyl)amin (6,5 g, 25 mmol) in Aceton (200 ml) wurde unter Rühren pulverisiertes Kaliumhydroxid (6,2 g, 111 mmol) gegeben, woraus ein Farbwechsel nach dunkelviolett resultierte. Anschließend wurde vorsichtig Dimethylsulfat (10,6 ml, 14 g, 111 mmol) hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wurde für weitere 24 Stunden gerührt, wobei die violette Farbe langsam wieder verschwand. Danach wurde die Suspension in destilliertes Wasser (1 l) geschüttet, wobei eine leichte Erwärmung zu beobachten war. Nach dem Abkühlen wurde der orangene Niederschlag abfiltriert und aus Ethanol umkristallisiert. So konnte das Produkt als orangene, blättchenförmige Kristalle erhalten werden.

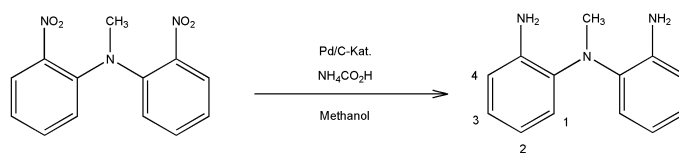
Ansatz: 6,5 g (25 mmol) Bis(2-nitrophenyl)amin
 6,2 g (111 mmol) Kaliumhydroxid
 10,6 ml (14 g, 111 mmol) Dimethylsulfat

Ausbeute: 6,3 g (23 mmol) Bis(2-nitrophenyl)methylamin = 92 % bezogen auf
 Bis(2-nitrophenyl)amin
 MW ($\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_4$) = 273,25 g/mol

Charakterisierung:

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

δ = 3,42 (s, CH_3 , 3H), 7,18 (dt, $^3\text{J}_{\text{H,H}} = 8,17$ Hz, $^4\text{J}_{\text{H,H}} = 1,08$ Hz, C(3)-H, 2H),
 7,26 (dd, $^3\text{J}_{\text{H,H}} = 8,26$ Hz, $^4\text{J}_{\text{H,H}} = 1,10$ Hz, C(1)-H, 2H), 7,55 (dt, $^3\text{J}_{\text{H,H}} = 8,36$
 Hz, $^4\text{J}_{\text{H,H}} = 1,58$ Hz, C(2)-H, 2H), 7,79 (dd, $^3\text{J}_{\text{H,H}} = 8,14$ Hz, $^4\text{J}_{\text{H,H}} = 1,52$ Hz,
 C(4)-H, 2H) ppm.

Synthese von Bis(2-aminophenyl)methylamin^[49]

Unter Sauerstoffausschluss wurde Bis(2-nitrophenyl)methylamin (5 g, 18,3 mmol) wurde in Methanol (100 ml) gelöst. Zu dieser Lösung wurde zuerst 10 % Palladium/Aktivkohle-Hydrierkatalysator (0,46 g, 4,6 mmol) in kleinen Portionen zugegeben und anschließend wasserfreies Ammoniumformiat (16,2 g, 256,2 mmol). Die Suspension wurde so lange gerührt, bis die Gasentwicklung abgeschlossen und die Lösung annähernd farblos war. Danach wurde der Katalysator abgetrennt, mit Methanol gewaschen und das Lösungsmittel der vereinigten Filtrate am Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohprodukt wurde in Chloroform aufgenommen und der nichtlösliche Feststoff abfiltriert. Die Lösung wurde bis zur Trockene eingengt und als Rohprodukt wurde ein dunkelvioletter Feststoff erhalten. Dieser wurde mit Hilfe einer Kugelrohr-Sublimationsapparatur bei 120-130 °C im Ölpumpenvakuum sublimiert. So konnte das Produkt als weißer, kristalliner Feststoff isoliert werden, der unter einer Stickstoffatmosphäre aufbewahrt wurde. Es sei hier angemerkt, dass besonders auf die Aktivität des Katalysators zu achten ist. Es ist wahrscheinlich, dass dieser nach längerer Lagerung soweit inaktiv ist, dass die Reaktionszeit verlängert wird oder Katalysator bzw. Ammoniumformiat bis zur vollständigen Umsetzung nachgegeben werden muss.

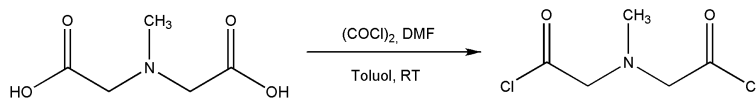
Ansatz: 5 g (18,3 mmol) Bis(2-nitrophenyl)methylamin
 0,46 g (4,6 mmol) Pd/C
 16,2 g (256,2 mmol) Ammoniumformiat (wasserfrei)

Ausbeute: 2,2 g (10,3 mmol) Bis(2-aminophenyl)methylamin = 57 % bezogen auf
 Bis(2-nitrophenyl)methylamin
 MW (C₁₃H₁₅N₃) = 213,28 g/mol

Charakterisierung:

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz)

δ = 3,09 (s, CH₃, 3H), 3,77 (s, NH₂, 4H), 6,77 (m, C(1)-H, C(3)-H, 4H), 6,98 (dt, ³J_{H,H} = 7,61 Hz, ⁴J_{H,H} = 1,43 Hz, C(2)-H, 2H), 7,02 (dd, ³J_{H,H} = 7,76 Hz, ⁴J_{H,H} = 1,34 Hz, C(4)-H, 2H) ppm.

Synthese von N-Methylaminodiessigsäurechlorid

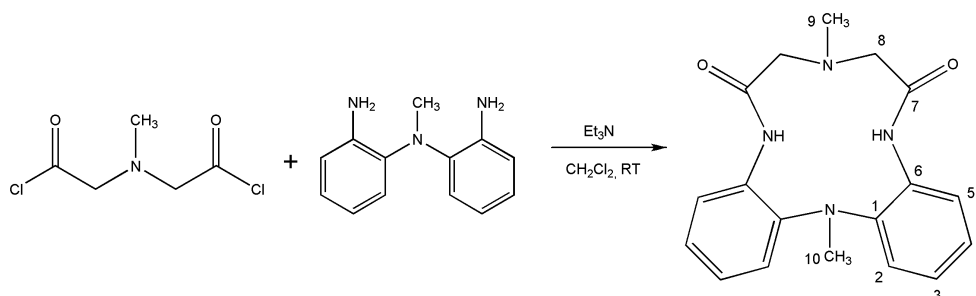
Zu einer Suspension von N-Methylaminodiessigsäure (6,2 g, 42,1 mmol) in Toluol (190 ml) wurde unter einer Stickstoffatmosphäre Oxalylchlorid (9 ml, 13,3 g, 105 mmol) und 3-5 Tropfen Dimethylformamid (DMF) hinzugegeben. Die Suspension wurde so lange bei Raumtemperatur gerührt, bis die Gasentwicklung abgeschlossen war. Danach wurde das überschüssige Oxalylchlorid und das Toluol bei Raumtemperatur im Membranpumpenvakuum entfernt und der Rückstand im Ölpumpenvakuum getrocknet. Das Produkt wurde in Form eines beigen Pulvers erhalten.

Wegen der Empfindlichkeit des Produktes wurde es ohne Charakterisierung weiter umgesetzt.

Ansatz: 6,2 g (42,1 mmol) N-Methylaminodiessigsäure
9 ml (13,3 g, 105 mmol) Oxalylchlorid
Dimethylformamid (3-5 Tropfen)

Ausbeute: nicht bestimmt
MW (C₅H₇Cl₂N₁O₂) = 184,02 g/mol

Synthese von 4,14-*N,N*-Dimethyl-1,4,7,14-tetraaza[7.1]orthocyclophan-2,6-dion (H₂L-Me₂TAOC)



Zu einer Lösung von Bis(2-aminophenyl)methylamin (5,6 g, 26 mmol) in trockenem Dichlormethan (500 ml) wurden unter einer Stickstoffatmosphäre zuerst Triethylamin (11 ml, 8 g, 79 mmol) und dann *N*-Methylaminodiessigsäurechlorid (8,3 g, 45 mmol) zugegeben. Die Lösung wurde bei Raumtemperatur noch weitere 24 Stunden lang gerührt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung mit Wasser gewaschen, die organische Phase von der wässrigen Phase abgetrennt und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen der Lösungsmittel wurde ein beiger Feststoff als Rohprodukt erhalten. Der analysenreine Ligand H₂L-Me₂TAOC wurde durch Kristallisation aus Acetonitril als farblose bis beige-braune Kristalle erhalten.

Ansatz: 5,6 g (26 mmol) Bis(2-aminophenyl)methylamin
 11 ml (8 g, 79 mmol) Triethylamin
 8,3 g (45 mmol) *N*-Methylaminodiessigsäurechlorid

Ausbeute: 5,8 g (18 mmol) H₂L-Me₂TAOC = 69 % bezogen auf
 Bis(2-aminophenyl)methylamin
 MW (C₁₈H₂₀N₄O₂) = 324,38 g/mol

Charakterisierung:

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz)

δ = 2,71 (s, C(9)-H₃, 3H), 3,16 (s, C(10)-H₃, 3H), 3,30 (d, ²J_{H,H} = 15,9 Hz, CH₂, 2H), 3,41 (d, ²J_{H,H} = 15,9 Hz, CH₂, 2H), 7,15 (dt, ³J_{H,H} = 7,7 Hz, ⁴J_{H,H} = 1,15 Hz, C(4)-H, 2H), 7,23 (dt, ³J_{H,H} = 7,73 Hz, ⁴J_{H,H} = 1,25 Hz, C(3)-H, 2H), 7,55 (d, ³J_{H,H} = 7,8 Hz, C(2)-H, 2H), 8,19 (d, ³J_{H,H} = 7,88 Hz, C(5)-H, 2H), 9,83 (s, NH, 2H) ppm.

^{13}C -NMR (CDCl_3 , 400 MHz)

$\delta = 45,55$ (C(10)), $45,64$ (C(9)), $63,1$ (C(8)), $120,9$ (C(4)), $124,7$ (C(2)), $125,3$ (C(5)),
 $126,8$ (C(3)), 134 (C(6)), $140,8$ (C(1)), $168,1$ (C(7)) ppm.

Elementaranalyse

Berechnet: C = 66,65 % H = 6,21 % N = 17,27 %

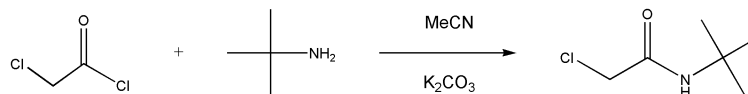
Gefunden: C = 66,57 % H = 6,09 % N = 17,18 %

IR (KBr)

$\tilde{\nu} = 3308, 2986, 2954, 2898, 1698, 1672, 1589, 1526, 1455, 1442, 1298, 1250, 1113, 1041,$
 $756, 746, 509 \text{ cm}^{-1}$ (nur intensivste Banden).

4.3.2 Synthese des Liganden HL-TAAP-^tBu₂

Synthese von N-*tert*-Butyl-2-chloracetamid^[50]



Zu einer Suspension von Chloracetylchlorid (22 ml, 30,5 g, 270 mmol) und Kaliumcarbonat (62,2 g, 450 mmol) in Acetonitril (700 ml) wurde unter Eisbadkühlung eine Lösung von *tert*-Butylamin (24 ml, 16,5 g, 225 mmol) in 60 ml Acetonitril tropfenweise zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde anschließend für 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde der entstandene Feststoff abfiltriert und mit Acetonitril gewaschen. Das Lösungsmittel des Filtrats wurde am Rotationsverdampfer entfernt, um so einen hellen Feststoff zu erhalten.

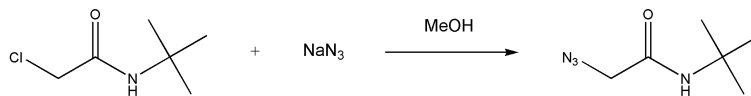
Ansatz: 22 ml (30,5 g, 270 mmol) Chloracetylchlorid
 62,2 g (450 mmol) wasserfreies Kaliumcarbonat
 24 ml (16,5 g, 225 mmol) *tert*-Butylamin

Ausbeute: 27 g (180,5 mmol) N-*tert*-Butyl-2-chloracetamid = 80 % bezogen auf
 tert-Butylamin
 MW (C₆H₁₂ClNO) = 149,62 g/mol

Charakterisierung:

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz)

δ = 1,41 (s, CH₃, 9H), 3,97 (s, CH₂, 2H), 6,38 (bs, NH, 1H) ppm.

Synthese von 2-Azido-N-*tert*-butylacetamid^[51]

N-*tert*-Butyl-2-chloroacetamid (27 g, 180,5 mmol) wurde in Methanol (600 ml) gelöst. Zu dieser Lösung wurde portionsweise festes Natriumazid (23,5 g, 361 mmol) gegeben. Die Reaktionsmischung wurde anschließend 24 Stunden lang unter Rückfluss erhitzt. Danach wurde das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand mit Dichlormethan extrahiert. Der nichtorganische Rückstand wurde abfiltriert und das Lösungsmittel des Filtrats am Rotationsverdampfer entfernt, um so einen beige-gelben Feststoff zu erhalten.

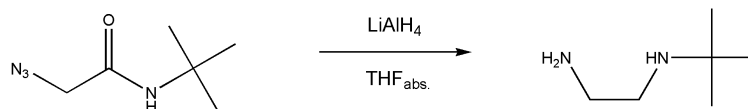
Ansatz: 27 g (180,5 mmol) N-*tert*-Butyl-2-chloroacetamid
 23,5 g (361 mmol) Natriumazid

Ausbeute: 27,6 g (176,7 mmol) 2-Azido-N-*tert*-butylacetamid = 98 % bezogen auf
 N-*tert*-Butyl-2-chloroacetamid
 MW (C₆H₁₂N₄O) = 156,19 g/mol

Charakterisierung:

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz)

δ = 1,39 (s, CH₃, 9H), 3,90 (s, CH₂, 2H), 6,08 (bs, NH, 1H) ppm.

Synthese von N-*tert*-Butylethyldiamin^[51]

Unter einer Stickstoffatmosphäre wurde 2-Azido-N-*tert*-butylacetamid (8,6 g, 55 mmol) in absolutem Tetrahydrofuran (125 ml) gelöst. Zu dieser Lösung wurde unter Eisbadkühlung langsam und in kleinen Portionen festes Lithiumaluminiumhydrid (10,4 g, 275 mmol) zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde anschließend 24 Stunden lang unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Suspension mit einem Eisbad gekühlt und anschließend wurden 300 ml THF zugegeben. Unter fortdauernder Eisbadkühlung wurde dann das überschüssige Lithiumaluminiumhydrid durch tropfenweise Zugabe von 10 ml destilliertem Wasser abreagieren lassen. Anschließend wurde die Lösung tropfenweise mit einer wässrigen Lösung von Natriumhydroxid (200 mg, 10 ml) versetzt. Danach wurde die Reaktionsmischung über Natriumsulfat getrocknet, der Feststoff abfiltriert und mit THF (3 x 50 ml) gewaschen. Das Lösungsmittel des Filtrats wurde bei Raumtemperatur am Rotationsverdampfer entfernt. Anschließend wurde das Produkt bei Raumtemperatur im Ölpumpenvakuum und unter Kühlung mit flüssigem Stickstoff über mehrere Stunden destilliert. Das Produkt wurde so als farblose Flüssigkeit erhalten und unter einer Stickstoffatmosphäre aufbewahrt.

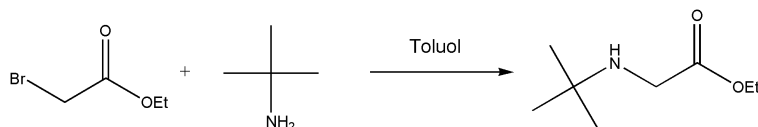
Ansatz: 8,6 g (55 mmol) 2-Azido-N-*tert*-butylacetamid
10,4 g (275 mmol) Lithiumaluminiumhydrid

Ausbeute: 4,7 g (40,5 mmol) N-*tert*-Butylethyldiamin = 74 % bezogen auf
2-Azido-N-*tert*-butylacetamid
MW (C₆H₁₂N₂) = 116,21 g/mol

Charakterisierung:

¹H-NMR (CDCl₃, 600 MHz)

δ = 1,09 (s, CH₃, 9H), 1,36 (s, NH, NH₂, 3H), 2,60 (t, ³J_{H,H} = 6,0 Hz, C(1)-H₂, 2H),
2,78 (t, ³J_{H,H} = 6,0 Hz, C(2)-H₂, 2H) ppm.

Synthese von Ethyl-2-(*tert*-butylamino)acetat^[52]

Zu einer Lösung von *tert*-Butylamin (24,2 ml, 16,8 g, 230 mmol) in Toluol (100 ml) wurde bei einer Temperatur von 25-30°C Ethylbromacetat (11,1 ml, 16,7 g, 100 mmol) innerhalb einer Stunde zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde anschließend für zwei Stunden unter Rückfluss erhitzt. Danach wurde mit einer konzentrierten, wässrigen Lösung von Natriumhydroxid basisch gestellt, wodurch sich der zuvor entstandene Niederschlag nahezu auflöste. Anschließend wurde die organische Phase abgetrennt und deren Lösungsmittel entfernt. Durch Destillation unter Membranpumpenvakuum (10 mbar, Siedepunkt: 60-63 °C) wurde das Produkt als farblose Flüssigkeit erhalten.

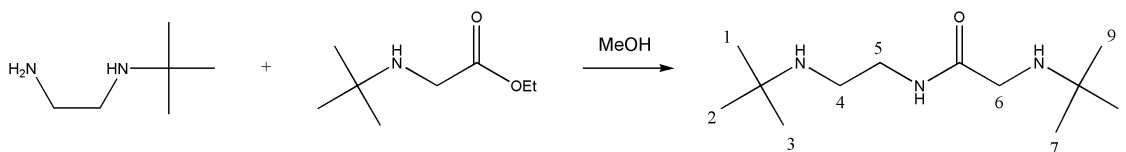
Ansatz: 24,2 ml (16,8 g, 230 mmol) *tert*-Butylamin
 11,1 ml (16,7 g, 100 mmol) Ethylbromacetat

Ausbeute: 11,6 g (73 mmol) Ethyl-2-(*tert*-butylamino)acetat = 73 % bezogen auf Ethylbromacetat
 MW (C₈H₁₇NO₂) = 159,23 g/mol

Charakterisierung:

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz)

δ = 1,11 (s, CH₃, 9H), 1,28 (t, ³J_{H,H} = 7,1 Hz, CH₃, 3H), 1,52 (bs, NH, 1H), 3,39 (s, CH₂, 2H), 4,19 (q, ³J_{H,H} = 7,1 Hz, CH₂, 2H) ppm.

Synthese von 2-(*tert*-Butylamino)-N-(2-(*tert*-butylamino)ethyl)acetamid

Unter einer Stickstoffatmosphäre wurden N-*tert*-Butylethyldiamin (4,1 g, 35 mmol) und Ethyl-2-(*tert*-butylamino)acetat (5,6 g, 35 mmol) in Methanol (50 ml) gelöst. Die Reaktionsmischung wurde anschließend über drei Tage unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und das so erhaltene beige-braune, harzförmige Rohprodukt wurde mehrere Stunden lang im Ölpumpenvakuum getrocknet. Dieses kristallisierte nach längerem Stehen aus und wurde unter einer Stickstoffatmosphäre aufbewahrt. Das Produkt konnte nicht analysenrein erhalten werden, es hatte jedoch die zur erfolgreichen weiteren Umsetzung erforderliche Reinheit.

Ansatz: 4,1 g (35 mmol) N-*tert*-Butylethyldiamin
5,6 g (100 mmol) Ethyl-2-(*tert*-butylamino)acetat

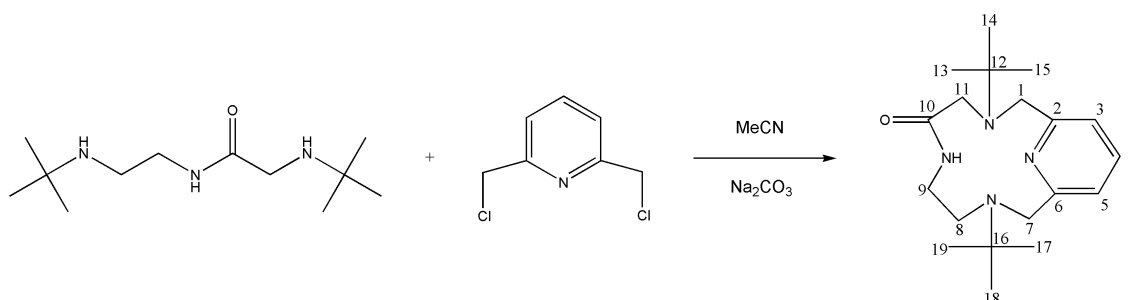
Ausbeute: 6,6 g (28,8 mmol) 2-(*tert*-Butylamino)-N-(2-(*tert*-butylamino)ethyl)-acetamid = 82 % bezogen auf N-*tert*-Butylethyldiamin
MW (C₁₂H₂₇N₃O) = 229,37 g/mol

Charakterisierung:

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz)

δ = 1,10 (s, C(1-3)-H₃, 9H), 1,11 (s, C(7-9)-H₃, 9H), 2,71 (m, C(4)-H₂, 2H), 3,23 (s, C(6)-H₂, 2H), 3,34 (q, ³J_{H,H} = 5,9 Hz, C(5)-H₂, 2H), 7,85 (bs, NH, 1H) ppm.

Synthese von 2,8-*N,N*-Di-*tert*-butyl-2,5,8,11-tetraaza[9](2,6)pyridinophan-4-on (HL-TAAP-*t*Bu₂)



Zu einer Lösung von 2-(*tert*-Butylamino)-*N*-(2-(*tert*-butylamino)ethyl)acetamid (4,6 g, 20 mmol) in Acetonitril (800 ml) wurde fein pulverisiertes Natriumcarbonat hinzugegeben (8,5 g, 80 mmol). Unter kräftigem Rühren wurde zu dieser Suspension eine Lösung von 2,6-Bischlormethylpyridin (3,5 g, 20 mmol) in Acetonitril (800 ml) zugegeben. Danach wurde eine katalytische Menge Lithiumiodid (174 mg, 1,3 mmol) hinzugefügt. Die Reaktionsmischung wurde anschließend 63 Stunden lang unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Natriumcarbonat abfiltriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Aus dem Rohprodukt wurde durch Kristallisation aus Acetonitril das Produkt in mehreren Chargen als weiß-beige Kristalle erhalten.

Ansatz: 4,6 g (20 mmol) 2-(*tert*-Butylamino)-*N*-(2-(*tert*-butylamino)ethyl)acetamid
 8,5 g (80 mmol) Natriumcarbonat
 3,5 g (20 mmol) 2,6-Bischlormethylpyridin
 174 mg (1,3 mmol) Lithiumiodid

Ausbeute: 4,3 g (13 mmol) HL-TAAP-*t*Bu₂ = 65 % bezogen auf 2-(*tert*-Butylamino)-*N*-(2-(*tert*-butylamino)ethyl)acetamid
 MW (C₁₉H₃₂N₄O) = 332,49 g/mol

Charakterisierung:

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz)

δ = 1,18 (s, C(17-19)-H₃, 9H), 1,21 (s, C(13-15)-H₃, 9H), 2,70 (bs, C(8)-H₂, 2H), 3,20 (bs, C(9)-H₂, C(11)-H₂, 4H), 3,82 (bs, C(7)-H₂, 2H), 3,95 (bs, C(1)-H₂, 2H), 6,92 (d, ³J_{H,H} = 7,6 Hz, C(5)-H, 1H), 6,95 (d, ³J_{H,H} = 7,6 Hz, C(3)-H, 1H), 7,49 (t, ³J_{H,H} = 7,6 Hz, C(4)-H, 1H), 10,48 (bs, NH, 1H) ppm.

^{13}C -NMR (CDCl_3 , 400 MHz)

$\delta = 27,06$ (C(17-19)), $27,40$ (C(13-15)), $41,54$ (C(9)), $49,50$ (C(8)), $55,16$ (C(16)), $55,54$ (C(12)), $55,59$ (C(11)), $56,76$ (C(7)), $56,80$ (C(1)), $120,14$ (C(5)), $120,68$ (C(3)), $136,73$ (C(4)), $160,28$ (C(6)), $160,52$ (C(2)), $173,64$ (C(10)) ppm.

Elementaranalyse

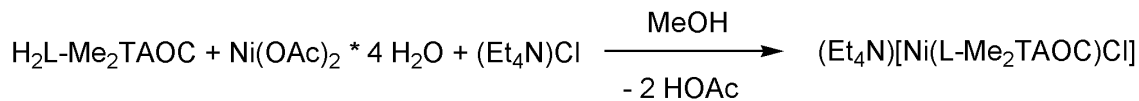
Berechnet: C = 68,64 % H = 9,70 % N = 16,85 %

Gefunden: C = 68,59 % H = 9,34 % N = 16,69 %

IR (KBr)

$\tilde{\nu} = 3269, 2959, 2899, 2822, 1650, 1588, 1577, 1525, 1467, 1444, 1390, 1368, 1361, 1297, 1253, 1203, 1190, 994, 815, 750 \text{ cm}^{-1}$ (nur intensivste Banden).

4.3.3 Synthese von $(\text{Et}_4\text{N})[\text{Ni}(\text{L-Me}_2\text{TAOC})\text{Cl}]$ (1)



Unter einer Stickstoffatmosphäre wurden $\text{H}_2\text{L-Me}_2\text{TAOC}$ (162,2 mg, 0,5 mmol) und Tetraethylammoniumchlorid (82,9 mg, 0,5 mmol) in Methanol (20 ml) gelöst. Zu dieser Lösung wurde eine Lösung von $\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (124,4 mg, 0,5 mmol) in Methanol (10 ml) hinzugegeben. Die hellgrüne Reaktionsmischung wurde anschließend eine halbe Stunde lang unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Lösungsmittel entfernt und der zurückbleibende Feststoff in Acetonitril aufgenommen. Der ungelöste weiße Feststoff wurde von der Lösung abfiltriert und das Filtrat nach Einengen einer Etherdiffusion unterworfen. Die so erhaltenen grünen, hygroskopischen Kristalle wurden mit Diethylether gewaschen, im Stickstoffstrom getrocknet und unter einer Stickstoffatmosphäre aufbewahrt.

Ansatz: 162,2 mg, (0,5 mmol) $\text{H}_2\text{L-Me}_2\text{TAOC}$
 82,9 mg (0,5 mmol) Tetraethylammoniumchlorid
 124,4 mg, (0,5 mmol) $\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$

Ausbeute: 214 mg (0,39 mmol) $(\text{Et}_4\text{N})[\text{Ni}(\text{L-Me}_2\text{TAOC})\text{Cl}] = 78 \%$
 MW ($\text{C}_{26}\text{H}_{38}\text{ClN}_5\text{NiO}_2$) = 546,76 g/mol

Charakterisierung:

Elementaranalyse

Berechnet: C = 57,12 % H = 7,01 % N = 12,81 %

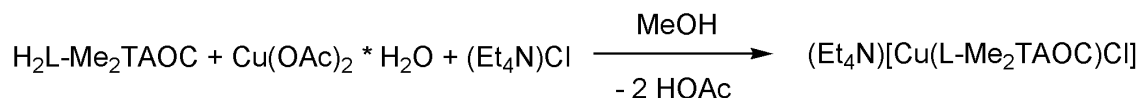
Gefunden: C = 56,96 % H = 6,94 % N = 12,73 %

IR (KBr)

$\tilde{\nu} = 3510, 3414, 2987, 2931, 1606, 1576, 1487, 1450, 1394, 1330, 1276, 1172, 1145, 1093, 1028, 999, 981, 785, 765, 558 \text{ cm}^{-1}$ (nur intensivste Banden).

Elektronenanregungsspektroskopie (Acetonitril)

$\lambda_{\text{max}} (\epsilon_M / l \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}) = 215 \text{ (sh; 27425), 272 (24650), 340 (sh; 327), 406 (sh; 34), 694 (36), 976 (sh; 35), 1021 (35), 2153 (\cong 15) \text{ nm.}$

4.3.4 Synthese von (Et₄N)[Cu(L-Me₂TAOC)Cl] (2)

Unter einer Stickstoffatmosphäre wurden H₂L-Me₂TAOC (162,2 mg, 0,5 mmol) und Tetraethylammoniumchlorid (82,9 mg, 0,5 mmol) in Methanol (20 ml) gelöst. Zu dieser Lösung wurde eine Lösung von Cu(OAc)₂ · H₂O (100 mg, 0,5 mmol) in Methanol (30 ml) hinzugegeben. Die dunkelgrüne Reaktionsmischung wurde anschließend eine halbe Stunde lang unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Lösungsmittel entfernt und der zurückbleibende Feststoff in Acetonitril (20 ml) aufgenommen. Anschließend wurde die Lösung einer Etherdiffusion unterworfen. Die so erhaltenen dunkelgrünen, hygroskopischen Kristalle wurden mit Diethylether gewaschen, im Stickstoffstrom getrocknet und unter einer Stickstoffatmosphäre aufbewahrt.

Ansatz: 162,2 mg, (0,5 mmol) H₂L-Me₂TAOC
 82,9 mg (0,5 mmol) Tetraethylammoniumchlorid
 100 mg, (0,5 mmol) Cu(OAc)₂ · H₂O

Ausbeute: 188 mg (0,34 mmol) (Et₄N)[Cu(L-Me₂TAOC)Cl] = 68 %
 MW (C₂₆H₃₈ClCuN₅O₂) = 551,60 g/mol

Charakterisierung:

Elementaranalyse

Berechnet: C = 56,61 % H = 6,94 % N = 12,70 %
 Gefunden: C = 56,44 % H = 7,11 % N = 12,75 %

IR (KBr)

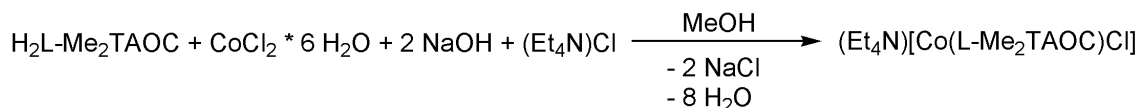
$\tilde{\nu}$ = 3496, 3425, 2984, 2936, 1614, 1580, 1487, 1451, 1395, 1327, 1278, 1172, 1143, 1088, 1038, 1018, 997, 975, 899, 783, 765, 562 cm⁻¹ (nur intensivste Banden).

Elektronenanregungsspektroskopie (Acetonitril)

λ_{max} (ϵ_M / l · mol⁻¹ · cm⁻¹) = 210 (sh; 30100), 262 (30800), 289 (sh; 11700), 293 (sh; 11200), 329 (sh; 904), 400 (sh; 141), 784 (112), 1008 (sh; 83), 1508 (72) nm.

4.3.5 Synthese von $(\text{Et}_4\text{N})[\text{Co}(\text{L-Me}_2\text{TAOC})\text{Cl}]$ (3a) und $(\text{Me}_4\text{N})[\text{Co}(\text{L-Me}_2\text{TAOC})\text{Cl}]$ (3b)

(1) Synthese von $(\text{Et}_4\text{N})[\text{Co}(\text{L-Me}_2\text{TAOC})\text{Cl}]$ (3a)



Unter einer Stickstoffatmosphäre wurden $\text{H}_2\text{L-Me}_2\text{TAOC}$ (162,2 mg, 0,5 mmol), Tetraethylammoniumchlorid (82,9 mg, 0,5 mmol) und Natriumhydroxid (40 mg, 1 mmol) in Methanol (20 ml) gelöst. Zu dieser Lösung wurde eine Lösung von $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (119 mg, 0,5 mmol) in Methanol (10 ml) hinzugegeben. Die blass-lilafarbene Reaktionsmischung wurde anschließend eine Stunde lang unter Rückfluss erhitzt, wobei die Lösung dunkler wurde. Nach dem Abkühlen wurde das Lösungsmittel entfernt und der zurückbleibende Feststoff in Acetonitril (20 ml) aufgenommen. Der ungelöste weiße Feststoff wurde von der Lösung abfiltriert und das Filtrat nach Einengen einer Etherdiffusion unterworfen. Die violetten Kristalle wurden nochmals mittels Etherdiffusion in Methanol umkristallisiert. Die so erhaltenen Kristalle wurden mit Diethylether gewaschen, im Stickstoffstrom getrocknet und unter einer Stickstoffatmosphäre aufbewahrt.

Ansatz: 162,2 mg, (0,5 mmol) $\text{H}_2\text{L-Me}_2\text{TAOC}$
 82,9 mg (0,5 mmol) Tetraethylammoniumchlorid
 40 mg, (1 mmol) Natriumhydroxid
 119 mg, (0,5 mmol) $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$

Ausbeute: 162 mg (0,28 mmol) $(\text{Et}_4\text{N})[\text{Co}(\text{L-Me}_2\text{TAOC})\text{Cl}] = 56\%$
 MW ($\text{C}_{27}\text{H}_{42}\text{ClCoN}_5\text{O}_3$) = 579,05 g/mol

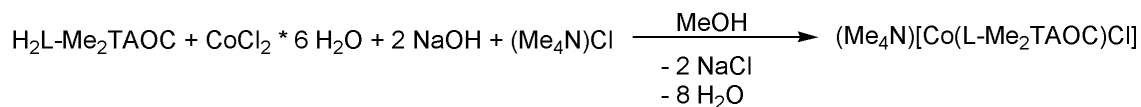
Charakterisierung:

Elementaranalyse

Berechnet: C = 56,01 % H = 7,31 % N = 12,09 %
 Gefunden: C = 55,55 % H = 7,25 % N = 12,54 %

IR (KBr)

$\tilde{\nu} = 3413, 2990, 2928, 1611, 1580, 1486, 1449, 1389, 1335, 1309, 1243, 1173, 1144, 1109, 1093, 1029, 999, 980, 785, 762, 551 \text{ cm}^{-1}$ (nur intensivste Banden).

(2) Synthese von (Me₄N)[Co(L-Me₂TAOC)Cl] (3b)

Unter einer Stickstoffatmosphäre wurden H₂L-Me₂TAOC (162,2 mg, 0,5 mmol), Tetramethylammoniumchlorid (54,8 mg, 0,5 mmol) und Natriumhydroxid (40 mg, 1 mmol) in Methanol (20 ml) gelöst. Zu dieser Lösung wurde eine Lösung von CoCl₂ · 6 H₂O (119 mg, 0,5 mmol) in Methanol (10 ml) hinzugegeben. Die blass-lilafarbene Reaktionsmischung wurde anschließend eine Stunde lang unter Rückfluss erhitzt, wobei die Lösung dunkler wurde. Nach dem Abkühlen wurde das Lösungsmittel entfernt und der zurückbleibende Feststoff in Acetonitril (20 ml) aufgenommen. Der ungelöste weiße Feststoff wurde von der Lösung abfiltriert und das Filtrat nach Einengen einer Etherdiffusion unterworfen. Die so erhaltenen violetten Kristalle wurden mit Diethylether gewaschen, im Stickstoffstrom getrocknet und unter einer Stickstoffatmosphäre aufbewahrt.

Ansatz: 162,2 mg, (0,5 mmol) H₂L-Me₂TAOC
 54,8 mg (0,5 mmol) Tetramethylammoniumchlorid
 40 mg, (1 mmol) Natriumhydroxid
 119 mg, (0,5 mmol) CoCl₂ · 6 H₂O

Ausbeute: 191 mg (0,39 mmol) (Me₄N)[Co(L-Me₂TAOC)Cl] = 78 %
 MW (C₂₂H₃₀ClCoN₅O₂) = 490,89 g/mol

Charakterisierung:

Elementaranalyse

Berechnet: C = 53,83 % H = 6,16 % N = 14,27 %

Gefunden: C = 53,75 % H = 6,18 % N = 14,31 %

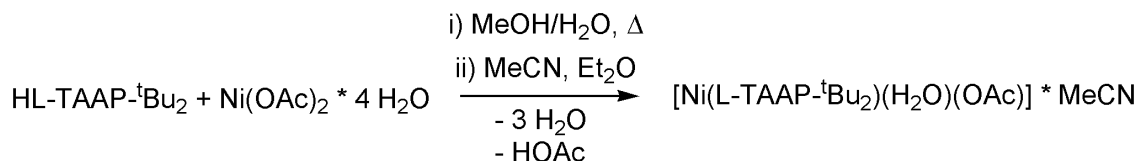
IR (KBr)

$\tilde{\nu}$ = 3421, 3024, 2992, 2915, 1611, 1581, 1486, 1444, 1381, 1344, 1277, 1228, 1144, 1094, 1033, 1023, 971, 950, 784, 771, 551 cm⁻¹ (nur intensivste Banden).

Elektronenanregungsspektroskopie (Acetonitril)

λ_{max} (ϵ_M / l · mol⁻¹ · cm⁻¹) = 211 (sh; 33000), 231 (sh; 21900), 262 (21930), 290 (sh; 11790), 384 (sh; 76,2), 514 (sh; 31,7), 540 (39,3), 712 (5,1), 803 (5,6), 1182 (sh; 10,1), 1364 (35,9) nm.

4.3.6 Synthese von $[\text{Ni}(\text{L-TAAP-}^t\text{Bu}_2)(\text{H}_2\text{O})(\text{OAc})] \cdot \text{MeCN}$ (4)



HL-TAAP- $^t\text{Bu}_2$ (166,3 mg, 0,5 mmol) wurde in Methanol (10 ml) gelöst. Zu dieser Lösung wurden 10 Tropfen destilliertes Wasser gegeben. Nach Zugabe einer Lösung von $\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (124,4 mg, 0,5 mmol) in Methanol (20 ml) wurde die Reaktionsmischung drei Mal kurz zum Sieden erhitzt. Danach wurde das Lösungsmittel entfernt und der zurückbleibende hellblau-grüne Feststoff in Acetonitril (ca. 20 ml) aufgenommen. Zu dieser Lösung wurden wiederum 10 Tropfen destilliertes Wasser gegeben und das Volumen anschließend auf etwa die Hälfte reduziert. Die Lösung wurde danach einer Etherdiffusion unterworfen. So wurde das Produkt als hellblaue bis blaue Kristalle isoliert, die mit Diethylether gewaschen und an Luft getrocknet wurden.

Ansatz: 166,3 mg, (0,5 mmol) HL-TAAP- $^t\text{Bu}_2$
124,4 mg, (0,5 mmol) $\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$

Ausbeute: 213 mg (0,42 mmol) $[\text{Ni}(\text{L-TAAP-}^t\text{Bu}_2)(\text{H}_2\text{O})(\text{OAc})] \cdot \text{MeCN} = 84 \%$
MW ($\text{C}_{23}\text{H}_{39}\text{N}_5\text{NiO}_4$) = 508,3 g/mol

Charakterisierung:

Elementaranalyse

Berechnet: C = 54,35 % H = 7,73 % N = 13,78 %

Gefunden: C = 53,98 % H = 7,59 % N = 13,55 %

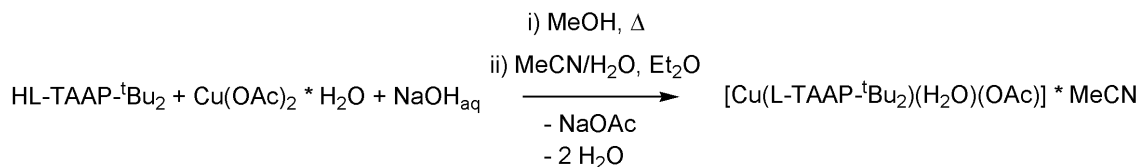
IR (KBr)

$\tilde{\nu} = 3385, 3212, 2969, 2925, 1617, 1562, 1470, 1444, 1407, 1375, 1335, 1321, 1248, 1226, 1195, 1085, 921, 873, 803, 790, 754, 705, 681 \text{ cm}^{-1}$ (nur intensivste Banden).

Elektronenanregungsspektroskopie (Acetonitril)

$\lambda_{\text{max}} (\epsilon_M / \text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}) = 257 (5680), 350 (\text{sh}; 163), 645 (6,5), 817 (8,9), 1242 (33) \text{ nm}.$

4.3.7 Synthese von $[\text{Cu}(\text{L-TAAP-}^t\text{Bu}_2)(\text{H}_2\text{O})(\text{OAc})] \cdot \text{MeCN}$ (5)



HL-TAAP- $^t\text{Bu}_2$ (166,3 mg, 0,5 mmol) wurde in Methanol (10 ml) gelöst. Zu dieser Lösung wurden 2 ml einer 0,25 molaren wässrigen Natriumhydroxidlösung gegeben. Nach Zugabe einer Lösung von $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (99,8 mg, 0,5 mmol) in Methanol (30 ml) wurde die Reaktionsmischung drei Mal kurz zum Sieden erhitzt. Danach wurde das Lösungsmittel entfernt und der zurückbleibende grüne Feststoff in Acetonitril (ca. 20 ml) aufgenommen. Der ungelöste weiße Feststoff wurde abfiltriert und das Volumen der Lösung auf etwa die Hälfte reduziert. Zu dieser Lösung wurden wiederum 10 Tropfen destilliertes Wasser gegeben und noch einmal kurz erhitzt. Durch anschließendes Eindiffundieren von Diethylether wurden blaue Kristalle erhalten. Diese wurden mit Diethylether gewaschen und an Luft getrocknet.

Ansatz: 166,3 mg, (0,5 mmol) HL-TAAP- $^t\text{Bu}_2$
 20 mg, (0,5 mmol) Natriumhydroxid
 99,8 mg, (0,5 mmol) $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Ausbeute: 133 mg (0,26 mmol) $[\text{Cu}(\text{L-TAAP-}^t\text{Bu}_2)(\text{H}_2\text{O})(\text{OAc})] \cdot \text{MeCN} = 52 \%$
 MW ($\text{C}_{23}\text{H}_{39}\text{CuN}_5\text{O}_4$) = 513,13 g/mol

Charakterisierung:

Elementaranalyse

Berechnet: C = 53,84 % H = 7,66 % N = 13,65 %

Gefunden: C = 53,67 % H = 7,40 % N = 13,52 %

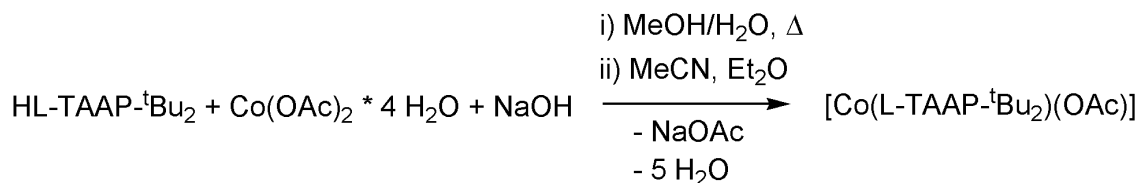
IR (KBr)

$\tilde{\nu} = 3413, 3074, 2968, 2922, 1589, 1464, 1441, 1406, 1379, 1323, 1252, 1223, 1198, 1024, 1003, 874, 804, 754, 689, 663 \text{ cm}^{-1}$ (nur intensivste Banden).

Elektronenanregungsspektroskopie (Acetonitril)

$\lambda_{\text{max}} (\epsilon_M / l \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}) = 212 \text{ (sh; 15000)}, 245 \text{ (sh; 4600)}, 266 \text{ (7550)}, 335 \text{ (sh; 1310)}, 699 \text{ (43)}, 933 \text{ (60)}, 1105 \text{ (sh; 47) nm.}$

4.3.8 Synthese von [Co(L-TAAP-^tBu₂)(OAc)] (6)



Unter einer Stickstoffatmosphäre wurden HL-TAAP-^tBu₂ (166,3 mg, 0,5 mmol) und Natriumhydroxid (20 mg, 0,5 mmol) in Methanol (20 ml) gelöst. Zu dieser Lösung wurde eine Lösung von Co(OAc)₂ · 4 H₂O (124,5 mg, 0,5 mmol) in Methanol (10 ml) hinzugegeben. Anschließend wurde die Reaktionsmischung drei Mal kurz zum Sieden erhitzt. Danach wurde das Lösungsmittel entfernt und der zurückbleibende Feststoff in Acetonitril (20 ml) aufgenommen. Die Lösung wurde kurz erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde der ungelöste weiße Feststoff abfiltriert und das Filtrat eingengt. Mittels Etherdiffusion wurden violette, rautenförmige Kristalle erhalten, die mit Diethylether gewaschen, im Stickstoffstrom getrocknet und unter einer Stickstoffatmosphäre aufbewahrt wurden.

Ansatz: 166,3 mg, (0,5 mmol) HL-TAAP-^tBu₂
 20 mg, (0,5 mmol) Natriumhydroxid
 124,5 mg, (0,5 mmol) Co(OAc)₂ · 4 H₂O

Ausbeute: 139 mg (0,31 mmol) [Co(L-TAAP-^tBu₂)(OAc)] = 62 %
 MW (C₂₁H₃₄CoN₄O₃) = 449,46 g/mol

Charakterisierung:

Elementaranalyse

Berechnet: C = 56,12 % H = 7,62 % N = 12,47 %

Gefunden: C = 56,11 % H = 7,65 % N = 12,46 %

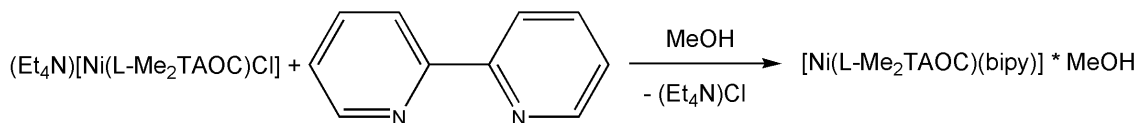
IR (KBr)

$\tilde{\nu}$ = 3428, 2958, 2924, 1605, 1579, 1563, 1471, 1448, 1397, 1361, 1334, 1320, 1247, 1222, 1196, 1027, 874, 859, 810, 752, 678, 411 cm⁻¹ (nur intensivste Banden).

Elektronenanregungsspektroskopie (Acetonitril)

λ_{max} (ϵ_M / l · mol⁻¹ · cm⁻¹) = 266 (4600), 307 (1630), 442 (24,9), 510 (sh; 19,6), 527 (22,7), 549 (22,1), 575 (sh; 20), 1104 (18), 1265 (sh; 16,1) nm.

4.3.9 Synthese von $[\text{Ni}(\text{L-Me}_2\text{TAOC})(\text{bipy})] \cdot \text{MeOH}$ (7)



Unter einer Stickstoffatmosphäre wurde $(\text{Et}_4\text{N})[\text{Ni}(\text{L-Me}_2\text{TAOC})\text{Cl}]$ (136,7 mg, 0,25 mmol) in Methanol (20 ml) gelöst. Zu dieser hellblauen Lösung wurde eine Lösung von 2,2'-Bipyridin (bipy) (39,1 mg, 0,25 mmol) in Methanol (20 ml) hinzu gegeben, wobei ein Farbwechsel nach orange-braun stattfand. Die Lösung wurde anschließend einmal kurz zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde sie bis zum Kristallisationspunkt eingengt, der entstandene feinkristalline Niederschlag durch Erhitzen wieder in Lösung gebracht. Anschließend wurde die Lösung abgekühlt. So wurden in mehreren Fraktionen orange-braune Kristalle erhalten.

Ansatz: 136,7 mg, (0,25 mmol) $(\text{Et}_4\text{N})[\text{Ni}(\text{L-Me}_2\text{TAOC})\text{Cl}]$
 39,1 mg (0,25 mmol) 2,2'-Bipyridin

Ausbeute: 114 mg (0,2 mmol) $[\text{Ni}(\text{L-Me}_2\text{TAOC})(\text{bipy})] \cdot \text{MeOH} = 85 \%$
 MW ($\text{C}_{29}\text{H}_{30}\text{N}_6\text{NiO}_3$) = 569,30 g/mol

Charakterisierung:

Elementaranalyse

Berechnet: C = 61,19 % H = 5,31 % N = 14,76 %

Gefunden: C = 60,85 % H = 5,34 % N = 14,84 %

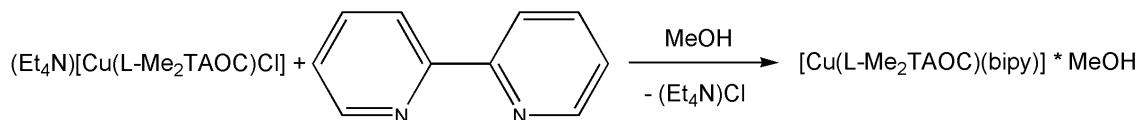
IR (KBr)

$\tilde{\nu} = 3392, 3270, 3108, 3062, 2994, 2965, 2921, 2878, 1609, 1578, 1488, 1444, 1403, 1344, 1310, 1277, 1093, 1039, 1030, 1018, 973, 769 \text{ cm}^{-1}$ (nur intensivste Banden).

Elektronenanregungsspektroskopie (Chloroform)

$\lambda_{\text{max}} (\epsilon_M / \text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}) = 260 (\text{sh; } 36734), 276 (43824), 291 (\text{sh; } 36270), 305 (\text{sh; } 26170), 349 (\text{sh; } 1787), 514 (\text{sh; } 92,8), 875 (29,9) \text{ nm}.$

4.3.10 Synthese von $[\text{Cu}(\text{L-Me}_2\text{TAOC})(\text{bipy})] \cdot \text{MeOH}$ (8)



Unter einer Stickstoffatmosphäre wurde $(\text{Et}_4\text{N})[\text{Cu}(\text{L-Me}_2\text{TAOC})\text{Cl}]$ (137,9 mg, 0,25 mmol) in Methanol (20 ml) gelöst. Zu dieser dunkelgrünen Lösung wurde eine Lösung von 2,2'-Bipyridin (bipy) (39,1 mg, 0,25 mmol) in Methanol (20 ml) hinzugegeben, wobei die Farbe der Lösung in ein helleres Grün wechselte. Die Lösung wurde anschließend einmal kurz zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde sie bis zum Kristallisationspunkt eingengt und der entstandene feinkristalline Niederschlag durch Erhitzen wieder in Lösung gebracht. Anschließend wurde die Lösung abgekühlt. So erhielt man in mehreren Fraktionen grüne Kristalle.

Ansatz: 137,9 mg, (0,25 mmol) $(\text{Et}_4\text{N})[\text{Cu}(\text{L-Me}_2\text{TAOC})\text{Cl}]$
 39,1 mg (0,25 mmol) 2,2'-Bipyridin

Ausbeute: 126 mg (0,22 mmol) $[\text{Cu}(\text{L-Me}_2\text{TAOC})(\text{bipy})] \cdot \text{MeOH} = 88 \%$
 MW ($\text{C}_{29}\text{H}_{30}\text{CuN}_6\text{O}_3$) = 574,13 g/mol

Charakterisierung:

Elementaranalyse

Berechnet: C = 60,67 % H = 5,27 % N = 14,64 %

Gefunden: C = 60,55 % H = 5,35 % N = 14,60 %

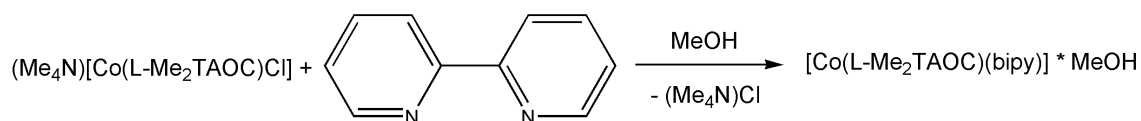
IR (KBr)

$\tilde{\nu} = 3410, 3268, 3106, 3054, 2979, 2947, 2906, 2871, 1605, 1573, 1487, 1444, 1389,$
 1348, 1310, 1273, 1236, 1038, 1024, 974, 769 cm^{-1} (nur intensivste Banden).

Elektronenanregungsspektroskopie (Methanol)

$\lambda_{\text{max}} (\epsilon_M / \text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}) = 204 (57180), 256 (40695), 290 (\text{sh}; 20551), 296$
 (21241), 309 (15963), 355 (sh; 546), 400 (sh; 425),
 597 (42,1), 685 (sh; 27,7), 1188 (24,4) nm.

4.3.11 Synthese von $[\text{Co}(\text{L-Me}_2\text{TAOC})(\text{bipy})] \cdot \text{MeOH}$ (9)



Unter einer Stickstoffatmosphäre wurde $(\text{Me}_4\text{N})[\text{Co}(\text{L-Me}_2\text{TAOC})\text{Cl}]$ (122,7 mg, 0,25 mmol) in Methanol (20 ml) gelöst. Zu dieser violetten Lösung wurde eine Lösung von 2,2'-Bipyridin (bipy) (39,1 mg, 0,25 mmol) in Methanol (20 ml) hinzugegeben, wobei ein Farbwechsel nach blau-schwarz stattfand. Die Lösung wurde anschließend einmal kurz zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde sie bis zum Kristallisationspunkt eingengt und der entstandene feinkristalline Niederschlag durch Erhitzen wieder in Lösung gebracht. Anschließend wurde die Lösung abgekühlt. So wurden in mehreren Fraktionen blau-schwarze Kristalle erhalten.

Ansatz: 122,7 mg, (0,25 mmol) $(\text{Me}_4\text{N})[\text{Co}(\text{L-Me}_2\text{TAOC})\text{Cl}]$
 39,1 mg (0,25 mmol) 2,2'-Bipyridin

Ausbeute: 120 mg (0,21 mmol) $[\text{Co}(\text{L-Me}_2\text{TAOC})(\text{bipy})] \cdot \text{MeOH} = 84\%$
 MW ($\text{C}_{29}\text{H}_{30}\text{CoN}_6\text{O}_3$) = 569,53 g/mol

Charakterisierung:

Elementaranalyse

Berechnet: C = 61,16 % H = 5,31 % N = 14,76 %

Gefunden: C = 60,78 % H = 5,42 % N = 14,73 %

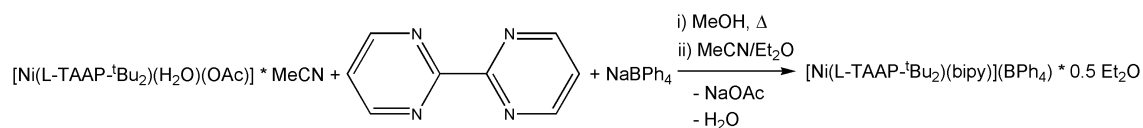
IR (KBr)

$\tilde{\nu} = 3409, 3274, 3107, 3056, 2988, 2958, 2916, 2873, 2806, 1608, 1576, 1487, 1461, 1443, 1394, 1344, 1229, 1039, 973, 767 \text{ cm}^{-1}$ (nur intensivste Banden).

Elektronenanregungsspektroskopie (Chloroform)

$\lambda_{\text{max}} (\epsilon_M / l \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}) = 253 (\text{sh; } 30803), 293 (22565), 313 (\text{sh; } 11845), 401 (3185), 441 (\text{sh; } 2333), 547 (1268), 620 (\text{sh; } 1609), 651 (1852), 999 (\text{sh; } 52,1) \text{ nm}.$

4.3.12 Synthese von $[\text{Ni}(\text{L-TAAP-}^t\text{Bu}_2)(\text{bipy})](\text{BPh}_4) \cdot 0,5 \text{ Et}_2\text{O}$ (10)



$[\text{Ni}(\text{L-TAAP-}^t\text{Bu}_2)(\text{H}_2\text{O})(\text{OAc})] \cdot \text{MeCN}$ (127,1 mg, 0,25 mmol) wurde in Methanol (10 ml) gelöst. Zu dieser Lösung wurde eine Lösung von 2,2'-Bipyridin (bipy) (39,1 mg, 0,25 mmol) in Methanol (10 ml) hinzugegeben. Nach anschließendem Erhitzen fand ein Farbwechsel nach gelb-orange statt. Bei der Zugabe einer methanolischen Lösung (10 ml) von Natriumtetraphenylborat (85,6 mg, 0,25 mmol) fiel ein orangefarbener Feststoff aus. Danach wurde das Lösungsmittel gegen Acetonitril getauscht, wobei das entstandene Natriumacetat unlöslich blieb und abfiltriert wurde. Anschließend wurde die Lösung einer Etherdiffusion unterworfen. So wurden orangefarbene Kristalle isoliert, die mit Diethylether gewaschen und an Luft getrocknet wurden.

Ansatz: 127,1 mg, (0,25 mmol) $[\text{Ni}(\text{L-TAAP-}^t\text{Bu}_2)(\text{H}_2\text{O})(\text{OAc})] \cdot \text{MeCN}$
 39,1 mg (0,25 mmol) 2,2'-Bipyridin
 85,6 mg, (0,25 mmol) Natriumtetraphenylborat

Ausbeute: 176 mg (0,195 mmol) $[\text{Ni}(\text{L-TAAP-}^t\text{Bu}_2)(\text{bipy})](\text{BPh}_4) \cdot 0,5 \text{ Et}_2\text{O} = 78 \%$
 MW ($\text{C}_{53}\text{H}_{64}\text{BN}_6\text{NiO}_{1,5}$) = 902,65 g/mol

Charakterisierung:

Elementaranalyse

Berechnet: C = 73,18 % H = 7,15 % N = 9,31 %

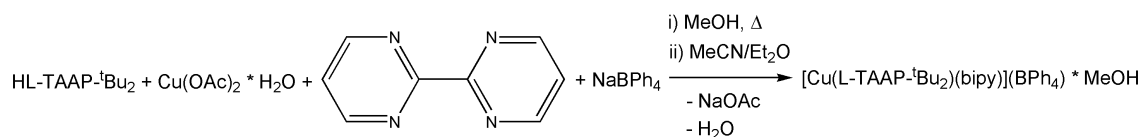
Gefunden: C = 73,06 % H = 7,05 % N = 9,50 %

IR (KBr)

$\tilde{\nu} = 3428, 3011, 2980, 2931, 2908, 2864, 1608, 1581, 1473, 1444, 1426, 1401, 1372, 1187, 1118, 776, 735, 708, 612, 469 \text{ cm}^{-1}$ (nur intensivste Banden).

Elektronenanregungsspektroskopie (Acetonitril)

$\lambda_{\text{max}} (\epsilon_M / l \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}) = 235 \text{ (sh; } 32737), 253 \text{ (sh; } 25861), 266 \text{ (sh; } 20501), 273 \text{ (sh; } 17883), 291 \text{ (sh; } 16588), 298 \text{ (18944), } 308 \text{ (17848), } 329 \text{ (sh; } 2180,5), 457 \text{ (sh; } 54,92), 848 \text{ (12,98), } 1210 \text{ (24,37) nm.}$

4.3.13 Synthese von $[\text{Cu}(\text{L-TAAP-}^t\text{Bu}_2)(\text{bipy})](\text{BPh}_4) \cdot \text{MeOH}$ (11)

Eine methanolische Lösung (20 ml) von $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (50 mg, 0,25 mmol) und $\text{HL-TAAP-}^t\text{Bu}_2$ (83,1 mg, 0,25 mmol) wurde drei Mal kurz zum Sieden erhitzt, wobei eine grüne Lösung entstand. Zu dieser Lösung wurde eine Lösung von 2,2'-Bipyridin (bipy) (39,1 mg, 0,25 mmol) in Methanol (10 ml) hinzugegeben, wobei ein Farbwechsel nach blau-grün stattfand. Die Reaktionsmischung wurde anschließend noch einmal kurz zum Sieden erhitzt. Bei der Zugabe einer methanolischen Lösung (10 ml) von Natriumtetraphenylborat (85,6 mg, 0,25 mmol) fiel ein blau-grüner Feststoff aus. Danach wurde das Lösungsmittel gegen Acetonitril getauscht, wobei das entstandene Natriumacetat unlöslich blieb und abfiltriert wurde. Durch Eindiffundieren von Diethylether wurden grüne Kristalle erhalten, die mit Diethylether gewaschen und an Luft getrocknet wurden.

Ansatz: 83,1 mg, (0,25 mmol) $\text{HL-TAAP-}^t\text{Bu}_2$
 50 mg, (0,25 mmol) $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
 39,1 mg, (0,25 mmol) 2,2'-Bipyridin
 85,6 mg, (0,25 mmol) Natriumtetraphenylborat

Ausbeute: 131 mg (0,145 mmol) $[\text{Cu}(\text{L-TAAP-}^t\text{Bu}_2)(\text{bipy})](\text{BPh}_4) \cdot \text{MeOH} = 58 \%$
 MW ($\text{C}_{54}\text{H}_{63}\text{BCuN}_6\text{O}_2$) = 902,49 g/mol

Charakterisierung:

Elementaranalyse

Berechnet: C = 71,87 % H = 7,04 % N = 9,31 %

Gefunden: C = 71,46 % H = 6,94 % N = 9,70 %

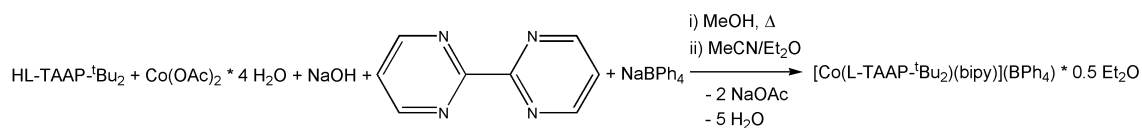
IR (KBr)

$\tilde{\nu} = 3419, 3052, 3030, 2981, 2869, 1591, 1471, 1444, 1429, 1399, 1362, 1309, 1250, 1222, 1192, 1173, 1100, 1024, 768, 749, 734, 706, 612 \text{ cm}^{-1}$ (nur intensivste Banden).

Elektronenanregungsspektroskopie (Acetonitril)

$$\lambda_{max} (\varepsilon_M / l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}) = 228 \text{ (sh; 38802)}, 256 \text{ (sh; 19500)}, 271 \text{ (sh; 11440)}, \\ 301 \text{ (15003)}, 312 \text{ (14895)}, 340 \text{ (sh; 1542,7)}, 591 \\ (48,03), 732 \text{ (66,68)}, 869 \text{ (sh; 40,33) nm.}$$

4.3.14 Synthese von $[\text{Co}(\text{L-TAAP-}^t\text{Bu}_2)(\text{bipy})](\text{BPh}_4) \cdot 0,5 \text{ Et}_2\text{O}$ (12)



Unter einer Stickstoffatmosphäre wurden HL-TAAP- $^t\text{Bu}_2$ (83,1 mg, 0,25 mmol), Natriumhydroxid (10 mg, 0,25 mmol) und $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$ (62,3 mg, 0,25 mmol) in Methanol (20 ml) gelöst und die Lösung wurde drei Mal kurz zum Sieden erhitzt. Danach wurde eine Lösung von 2,2'-Bipyridin (bipy) (39,1 mg, 0,25 mmol) in Methanol (10 ml) zu der Reaktionsmischung hinzugefügt und die Lösung noch einmal kurz zum Sieden erhitzt, wobei ein Farbwechsel nach dunkelrot stattfand. Bei der Zugabe einer methanolischen Lösung von Natriumtetraphenylborat (85,6 mg, 0,25 mmol) (10 ml) fiel ein dunkelroter Feststoff aus. Danach wurde das Lösungsmittel gegen Acetonitril getauscht, wobei das entstandene Natriumacetat unlöslich blieb und abfiltriert wurde. Anschließend wurde die Lösung einer Etherdiffusion unterworfen. So wurden dunkelrot-schwarze Kristalle erhalten, die mit Diethylether gewaschen, im Stickstoffstrom getrocknet und unter einer Stickstoffatmosphäre aufbewahrt wurden.

Ansatz:

- 83,1 mg, (0,25 mmol) HL-TAAP- $^t\text{Bu}_2$
- 10 mg, (0,25 mmol) Natriumhydroxid
- 62,3 mg, (0,25 mmol) $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$
- 39,1 mg, (0,25 mmol) 2,2'-Bipyridin
- 85,6 mg, (0,25 mmol) Natriumtetraphenylborat

Ausbeute: 194 mg (0,215 mmol) $[\text{Co}(\text{L-TAAP-}^t\text{Bu}_2)(\text{bipy})](\text{BPh}_4) \cdot 0,5 \text{ Et}_2\text{O} = 86 \%$
 MW ($\text{C}_{55}\text{H}_{64}\text{BCoN}_6\text{O}_{1,5}$) = 902,9 g/mol

Charakterisierung:

Elementaranalyse

Berechnet: C = 73,17 % H = 7,14 % N = 9,31 %

Gefunden: C = 73,12 % H = 7,26 % N = 9,58 %

IR (KBr)

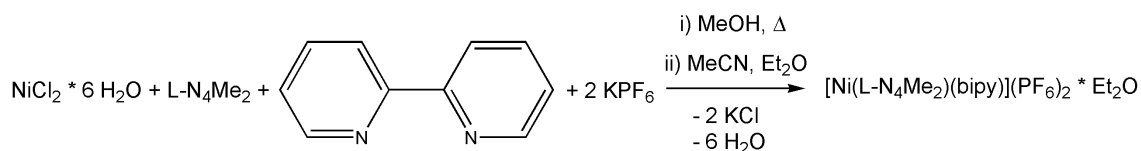
$\tilde{\nu} = 3615, 3432, 3053, 2978, 2900, 2864, 1597, 1468, 1446, 1425, 1407, 1398, 1370, 1189, 775, 734, 708, 612 \text{ cm}^{-1}$ (nur intensivste Banden).

Elektronenanregungsspektroskopie (Acetonitril)

$$\lambda_{max} (\varepsilon_M / l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}) = 233 \text{ (sh; 39200)}, 270 \text{ (sh; 15916)}, 294 \text{ (19794)}, 307 \text{ (18149)}, 353 \text{ (3793)}, 373 \text{ (sh; 3314)}, 493 \text{ (sh; 2171)}, 523 \text{ (3492)}, 618 \text{ (sh; 429)}, 983 \text{ (28,8) nm}.$$

4.3.15 Synthese von $[\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bipy})](\text{PF}_6)_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (13a) und $[\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bipy})](\text{ClO}_4)_2$ (13b)

(1) Synthese von $[\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bipy})](\text{PF}_6)_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (13a)



$\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (118,9 mg, 0,5 mmol) und $\text{L-N}_4\text{Me}_2$ (134,2 mg, 0,5 mmol) wurden zusammen in Methanol (25 ml) gelöst und die Lösung wurde drei Mal kurz zum Sieden erhitzt. Zu dieser blauen Lösung wurde eine Lösung von 2,2'-Bipyridin (bipy) (78,1 mg, 0,5 mmol) in Methanol (10 ml) hinzugegeben, wobei ein Farbwechsel nach gold-orange stattfand. Bei der anschließenden Zugabe einer methanolischen Lösung (15 ml) von Kaliumhexafluorophosphat (184,1 mg, 1 mmol) fiel ein heller Feststoff aus. Nach Austausch des Lösungsmittels gegen Acetonitril (20 ml) blieb das entstandene Kaliumchlorid als weißer Feststoff zurück und wurde abfiltriert. Nach dem Einengen wurden durch Eindiffundieren von Diethylether braune, nadelförmige Kristalle erhalten. Zur Messung der Elementaranalyse wurde der ins Kristallgitter eingebaute Diethylether im Ölpumpenvakuum entfernt, da er sich bei Lagerung aus dem Kristallgitter verflüchtigte.

Ansatz: 118,9 mg, (0,5 mmol) $\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$
 134,2 mg (0,5 mmol) $\text{L-N}_4\text{Me}_2$
 78,1 mg (0,5 mmol) 2,2'-Bipyridin
 184,1 mg (1 mmol) Kaliumhexafluorophosphat

Ausbeute: 301 mg (0,36 mmol) $[\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bipy})](\text{PF}_6)_2 \cdot \text{Et}_2\text{O} = 72 \%$
 MW ($\text{C}_{30}\text{H}_{38}\text{F}_{12}\text{N}_6\text{NiOP}_2$) = 847,29 g/mol

Charakterisierung:

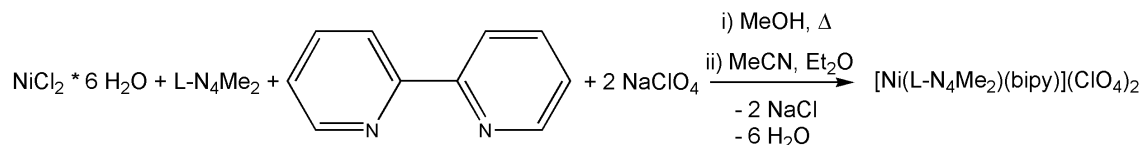
Elementaranalyse (MW ($\text{C}_{26}\text{H}_{28}\text{F}_{12}\text{N}_6\text{NiP}_2$) = 773,17 g/mol)

Berechnet: C = 40,39 % H = 3,65 % N = 10,87 %

Gefunden: C = 40,76 % H = 4,02 % N = 10,97 %

IR (KBr)

$\tilde{\nu} = 2983, 2923, 1606, 1584, 1494, 1471, 1456, 1445, 1380, 1316, 1221, 1167, 1107, 1086, 1065, 1026, 1007, 978, 951, 909, 878, 837, 767, 737, 557, 417 \text{ cm}^{-1}$ (nur intensivste Banden).

(2) Synthese von $[\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bipy})](\text{ClO}_4)_2$ (13b)

$\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (118,9 mg, 0,5 mmol) und $\text{L-N}_4\text{Me}_2$ (134,2 mg, 0,5 mmol) wurden zusammen in Methanol (25 ml) gelöst und die Lösung wurde drei Mal kurz zum Sieden erhitzt. Zu dieser blauen Lösung wurde eine Lösung von 2,2'-Bipyridin (bipy) (78,1 mg, 0,5 mmol) in Methanol (10 ml) hinzugegeben, wobei ein Farbwechsel nach gold-orange stattfand. Bei der anschließenden Zugabe einer methanolischen Lösung (10 ml) von Natriumperchlorat (122,5 mg, 1 mmol) fiel ein heller Feststoff aus. Nach Austausch des Lösungsmittels gegen Acetonitril (20 ml) blieb das entstandene Natriumchlorid als weißer Feststoff zurück und wurde abfiltriert. Nach dem Einengen wurden durch Eindiffundieren von Diethylether braune, rautenförmige Kristalle erhalten.

Ansatz: 118,9 mg, (0,5 mmol) $\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$
 134,2 mg (0,5 mmol) $\text{L-N}_4\text{Me}_2$
 78,1 mg (0,5 mmol) 2,2'-Bipyridin
 122,5 mg (1 mmol) Natriumperchlorat

Ausbeute: 224 mg (0,34 mmol) $[\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bipy})](\text{ClO}_4)_2 = 68 \%$
 MW ($\text{C}_{26}\text{H}_{28}\text{Cl}_2\text{N}_6\text{NiO}_8$) = 682,14 g/mol

Charakterisierung:

Elementaranalyse

Berechnet: C = 45,78 % H = 4,14 % N = 12,32 %

Gefunden: C = 45,89 % H = 4,38 % N = 12,47 %

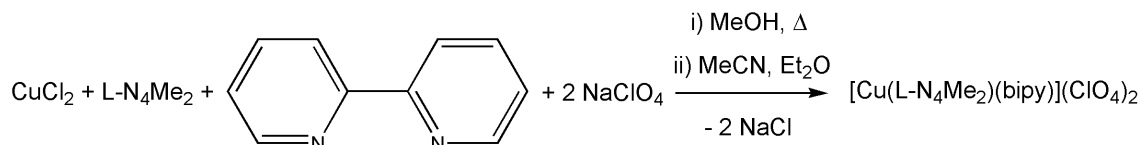
IR (KBr)

$\tilde{\nu} = 3433, 3080, 2960, 2914, 1606, 1582, 1493, 1474, 1444, 1380, 1314, 1166, 1093, 1025, 1005, 979, 959, 871, 798, 771, 737, 655, 623, 430, 420 \text{ cm}^{-1}$ (nur intensivste Banden).

Elektronenanregungsspektroskopie (Acetonitril)

$\lambda_{\text{max}} (\epsilon_M / \text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}) = 246 (17703), 299 (16704), 309 (15069), 364 (356), 470 (\text{sh}; 22,4), 828 (20,5), 931 (27,9) \text{ nm}.$

4.3.16 Synthese von $[\text{Cu}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bipy})](\text{ClO}_4)_2$ (14)



CuCl_2 (67,3 mg, 0,5 mmol) und $\text{L-N}_4\text{Me}_2$ (134,2 mg, 0,5 mmol) wurden zusammen in Methanol (25 ml) gelöst und die Lösung wurde drei Mal kurz zum Sieden erhitzt. Zu dieser türkisfarbenen Lösung wurde eine Lösung von 2,2'-Bipyridin (bipy) (78,1 mg, 0,5 mmol) in Methanol (10 ml) hinzugegeben, wobei ein Farbwechsel nach blau stattfand. Bei der anschließenden Zugabe einer methanolischen Lösung (10 ml) von Natriumperchlorat (122,5 mg, 1 mmol) fiel ein heller Feststoff aus. Nach Austausch des Lösungsmittels gegen Acetonitril (20 ml) blieb das entstandene Natriumchlorid als weißer Feststoff zurück und wurde abfiltriert. Nach dem Einengen wurden durch Eindiffundieren von Diethylether blaue Kristalle erhalten.

Ansatz: 67,3 mg, (0,5 mmol) CuCl_2
 134,2 mg (0,5 mmol) $\text{L-N}_4\text{Me}_2$
 78,1 mg (0,5 mmol) 2,2'-Bipyridin
 122,5 mg (1 mmol) Natriumperchlorat

Ausbeute: 267 mg (0,39 mmol) $[\text{Cu}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bipy})](\text{ClO}_4)_2 = 78 \%$
 MW ($\text{C}_{26}\text{H}_{28}\text{Cl}_2\text{CuN}_6\text{O}_8$) = 686,98 g/mol

Charakterisierung:

Elementaranalyse

Berechnet: C = 45,46 % H = 4,11 % N = 12,23 %

Gefunden: C = 45,47 % H = 4,29 % N = 12,30 %

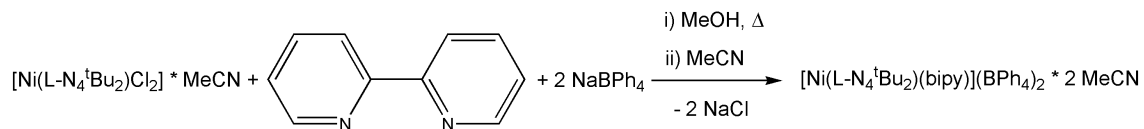
IR (KBr)

$\tilde{\nu} = 3434, 3084, 2953, 2877, 1603, 1580, 1494, 1472, 1446, 1383, 1316, 1251, 1214, 1166, 1085, 1028, 975, 959, 909, 879, 794, 770, 732, 623, 417 \text{ cm}^{-1}$ (nur intensivste Banden).

Elektronenanregungsspektroskopie (Acetonitril)

$\lambda_{\text{max}} (\epsilon_M / l \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}) = 246 (21013), 254 (20899), 259 (\text{sh}; 18918), 295 (\text{sh}; 12301), 300 (14227), 311 (13399), 334 (\text{sh}; 1033), 621 (33,6), 1285 (10,0) \text{ nm}.$

4.3.17 Synthese von $[\text{Ni}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{bipy})](\text{BPh}_4)_2 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (15)



Zu einer methanolischen Lösung (20 ml) von $[\text{Ni}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\text{Cl}_2] \cdot \text{MeCN}$ (261,6 mg, 0,5 mmol) wurde eine Lösung von 2,2'-Bipyridin (bipy) (78,1 mg, 0,5 mmol) in Methanol (10 ml) hinzugegeben, wobei ein Farbwechsel von grün nach goldgelb stattfand. Die Lösung wurde danach dreimal kurz zum Sieden erhitzt. Bei der anschließenden Zugabe einer methanolischen Lösung (10 ml) von Natriumtetraphenylborat (342,2 mg, 1 mmol) fiel ein gelber Feststoff aus. Nach Austausch des Lösungsmittels gegen Acetonitril (40 ml) blieb das entstandene Natriumchlorid als weißer Feststoff zurück und wurde abfiltriert. Die Lösung wurde danach bis zum Kristallisationspunkt eingengt, der entstandene feinkristalline Niederschlag durch Erhitzen wieder in Lösung gebracht und die Lösung wurde langsam abgekühlt. So wurden in mehreren Fraktionen goldgelbe Kristalle isoliert.

Ansatz: 261,6 mg, (0,5 mmol) $[\text{Ni}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\text{Cl}_2] \cdot \text{MeCN}$

78,1 mg (0,5 mmol) 2,2'-Bipyridin

342,2 mg (1 mmol) Natriumtetraphenylborat

Ausbeute: 524 mg (0,41 mmol) $[\text{Ni}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{bipy})](\text{BPh}_4)_2 \cdot 2 \text{ MeCN} = 82 \%$

MW ($\text{C}_{84}\text{H}_{86}\text{B}_2\text{N}_8\text{Ni}$) = 1287,97 g/mol

Charakterisierung:

Elementaranalyse

Berechnet: C = 78,33 % H = 6,73 % N = 8,70 %

Gefunden: C = 78,04 % H = 6,71 % N = 8,72 %

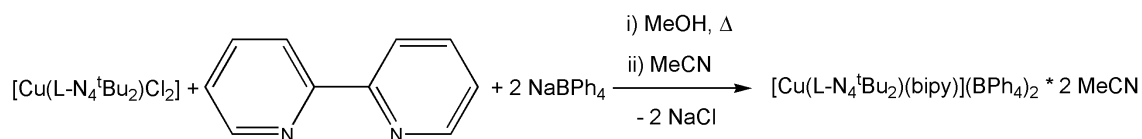
IR (KBr)

$\tilde{\nu} = 3439, 3054, 3035, 3000, 2982, 2930, 1602, 1579, 1474, 1444, 1426, 1404, 1179, 1030, 847, 770, 750, 734, 706, 612 \text{ cm}^{-1}$ (nur intensivste Banden).

Elektronenanregungsspektroskopie (Dimethylformamid)

$\lambda_{\text{max}} (\epsilon_M / \text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}) = 273 \text{ (sh; 15633)}, 304 \text{ (16524)}, 311 \text{ (sh; 15140)}, 329 \text{ (sh; 2230)}, 678 \text{ (7,04)}, 839 \text{ (5,65)}, 1147 \text{ (30,0) nm.}$

4.3.18 Synthese von $[\text{Cu}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{bipy})](\text{BPh}_4)_2 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (16)



Zu einer methanolischen Lösung (20 ml) von $[\text{Cu}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\text{Cl}_2]$ (243,5 mg, 0,5 mmol) wurde eine Lösung von 2,2'-Bipyridin (bipy) (78,1 mg, 0,5 mmol) in Methanol (10 ml) hinzugegeben. Die Lösung wurde danach drei Mal kurz zum Sieden erhitzt, wobei ein Farbwechsel von türkis-grün nach blau stattfand. Bei der anschließenden Zugabe einer methanolischen Lösung (10 ml) von Natriumtetraphenylborat (342,2 mg, 1 mmol) fiel ein blauer Feststoff aus. Nach Austausch des Lösungsmittels gegen Acetonitril (40 ml) blieb das entstandene Natriumchlorid als weißer Feststoff zurück und wurde abfiltriert. Die Lösung wurde danach bis zum Kristallisationspunkt eingeeengt, der entstandene feinkristalline Niederschlag durch Erhitzen wieder in Lösung gebracht und die Lösung wurde langsam abgekühlt. So wurden in mehreren Fraktionen blaue Kristalle isoliert.

Ansatz: 243,5 mg, (0,5 mmol) $[\text{Cu}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\text{Cl}_2]$
 78,1 mg (0,5 mmol) 2,2'-Bipyridin
 342,2 mg (1 mmol) Natriumtetraphenylborat

Ausbeute: 575 mg (0,445 mmol) $[\text{Cu}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{bipy})](\text{BPh}_4)_2 \cdot 2 \text{ MeCN} = 82 \%$
 MW ($\text{C}_{84}\text{H}_{86}\text{B}_2\text{CuN}_8$) = 1292,83 g/mol

Charakterisierung:

Elementaranalyse

Berechnet: C = 78,04 % H = 6,70 % N = 8,67 %

Gefunden: C = 77,70 % H = 6,52 % N = 8,64 %

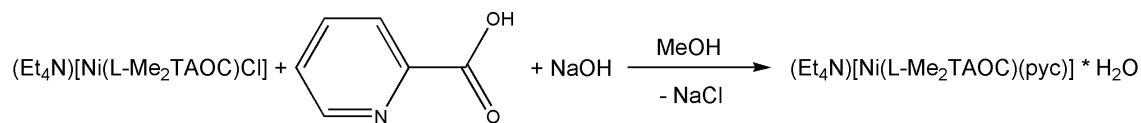
IR (KBr)

$\tilde{\nu} = 3439, 3054, 3035, 2997, 2981, 2897, 1602, 1578, 1474, 1444, 1426, 1401, 1370, 1250, 1186, 1030, 770, 749, 734, 706, 612 \text{ cm}^{-1}$ (nur intensivste Banden).

Elektronenanregungsspektroskopie (Dimethylformamid)

$\lambda_{\text{max}} (\epsilon_M / \text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}) = 272 \text{ (sh; 17627)}, 305 \text{ (16469)}, 316 \text{ (15452)}, 340 \text{ (sh; 1075)}; 580 \text{ (31,5)}, 981 \text{ (12,7) nm}.$

4.3.19 Synthese von $(\text{Et}_4\text{N})[\text{Ni}(\text{L-Me}_2\text{TAOC})(\text{pyc})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (17)



Unter einer Stickstoffatmosphäre wurde $(\text{Et}_4\text{N})[\text{Ni}(\text{L-Me}_2\text{TAOC})\text{Cl}]$ (136,7 mg, 0,25 mmol) in Methanol (10 ml) gelöst. Zu dieser hellblauen Lösung wurde eine Lösung von 2-Pyridincarbonsäure (Hpyc) (30,8 mg, 0,25 mmol) und Natriumhydroxid (10 mg, 0,25 mmol) in Methanol (10 ml) hinzugegeben, wobei ein Farbwechsel nach gelb-grün stattfand. Die Lösung wurde anschließend einmal kurz zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Lösungsmittel entfernt und der zurückbleibende Feststoff in Propionitril (10 ml) aufgenommen. Der ungelöste weiße Feststoff wurde von der Lösung abfiltriert und das Filtrat nach dem Einengen einer Etherdiffusion unterworfen. Die so erhaltenen grün-braunen Kristalle wurden mit Diethylether gewaschen und im Stickstoffstrom getrocknet.

Ansatz: 136,7 mg, (0,25 mmol) $(\text{Et}_4\text{N})[\text{Ni}(\text{L-Me}_2\text{TAOC})\text{Cl}]$
 30,8 mg (0,25 mmol) 2-Pyridincarbonsäure
 10 mg, (0,25 mmol) Natriumhydroxid

Ausbeute: 142 mg (0,218 mmol) $(\text{Et}_4\text{N})[\text{Ni}(\text{L-Me}_2\text{TAOC})(\text{pyc})] \cdot \text{H}_2\text{O} = 87 \%$
 MW ($\text{C}_{32}\text{H}_{44}\text{N}_6\text{NiO}_5$) = 651,43 g/mol

Charakterisierung:

Elementaranalyse

Berechnet: C = 59,00 % H = 6,81 % N = 12,90 %

Gefunden: C = 59,00 % H = 6,73 % N = 13,02 %

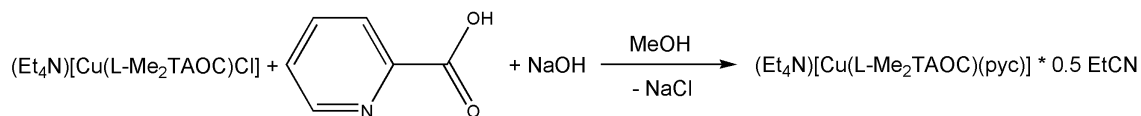
IR (KBr)

$\tilde{\nu} = 3438, 2986, 2924, 1632, 1608, 1578, 1487, 1448, 1402, 1367, 1339, 1288, 1276, 1173, 1093, 1030, 979, 785, 764, 703, 581, 554 \text{ cm}^{-1}$ (nur intensivste Banden).

Elektronenanregungsspektroskopie (Acetonitril)

$\lambda_{\text{max}} (\epsilon_M / l \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}) = 218 (\text{sh; } 34100), 261 (\text{sh; } 23600), 275 (26900), 333 (\text{sh; } 1180); 415 (\text{sh; } 49,2), 485 (\text{sh; } 20,0), 638 (13,7), 816 (\text{sh; } 16,1), 959 (28,0) \text{ nm}.$

4.3.20 Synthese von $(\text{Et}_4\text{N})[\text{Cu}(\text{L-Me}_2\text{TAOC})(\text{pyc})] \cdot 0,5 \text{ EtCN}$ (18)



Unter einer Stickstoffatmosphäre wurde $(\text{Et}_4\text{N})[\text{Cu}(\text{L-Me}_2\text{TAOC})\text{Cl}]$ (136,7 mg, 0,25 mmol) in Methanol (10 ml) gelöst. Zu dieser dunkelgrünen Lösung wurde eine Lösung von 2-Pyridincarbonsäure (Hpyc) (30,8 mg, 0,25 mmol) und Natriumhydroxid (10 mg, 0,25 mmol) in Methanol (10 ml) hinzugegeben, wobei ein Farbwechsel nach intensivgrün stattfand. Die Lösung wurde anschließend einmal kurz zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Lösungsmittel entfernt und der zurückbleibende Feststoff in Propionitril (10 ml) aufgenommen. Der ungelöste weiße Feststoff wurde von der Lösung abfiltriert und das Filtrat nach dem Einengen einer Etherdiffusion unterworfen. Die so erhaltenen grünen, nadelförmigen Kristalle wurden mit Diethylether gewaschen und im Stickstoffstrom getrocknet. Der Komplex konnte nicht analysenrein erhalten werden, weshalb auf eine UV-Vis-spektroskopische Charakterisierung verzichtet werden musste.

Ansatz: 137,9 mg, (0,25 mmol) $(\text{Et}_4\text{N})[\text{Cu}(\text{L-Me}_2\text{TAOC})\text{Cl}]$
 30,8 mg (0,25 mmol) 2-Pyridincarbonsäure
 10 mg, (0,25 mmol) Natriumhydroxid

Ausbeute: 50 mg (0,075 mmol) $(\text{Et}_4\text{N})[\text{Cu}(\text{L-Me}_2\text{TAOC})(\text{pyc})] \cdot 0,5 \text{ EtCN} = 30 \%$
 MW ($\text{C}_{33,5}\text{H}_{44,5}\text{CuN}_{6,5}\text{O}_4$) = 664,78 g/mol

Charakterisierung:

Elementaranalyse

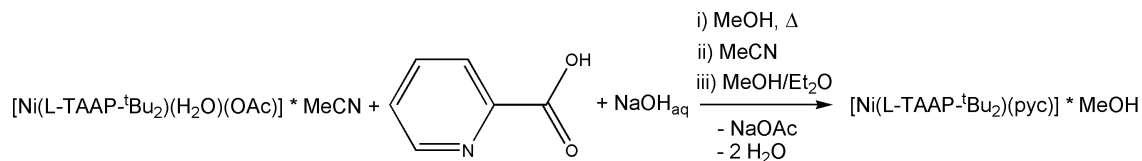
Berechnet: C = 60,47 % H = 6,75 % N = 13,69 %

Gefunden: C = 59,59 % H = 6,78 % N = 13,42 %

IR (KBr)

$\tilde{\nu} = 3444, 2975, 2945, 1645, 1599, 1568, 1485, 1475, 1442, 1386, 1365, 1353, 1287, 1269, 1242, 1172, 1135, 1097, 1043, 977, 782, 761, 698 \text{ cm}^{-1}$ (nur intensivste Banden).

4.3.21 Synthese von $[\text{Ni}(\text{L-TAAP-}^t\text{Bu}_2)(\text{pyc})] \cdot \text{MeOH}$ (19)



$[\text{Ni}(\text{L-TAAP-}^t\text{Bu}_2)(\text{H}_2\text{O})(\text{OAc})] \cdot \text{MeCN}$ (127,1 mg, 0,25 mmol) wurde in Methanol (10 ml) gelöst. Zu dieser türkis-grünen Lösung wurde eine Lösung von 2-Pyridincarbon-säure (Hpyc) (30,8 mg, 0,25 mmol), vermischt mit 1 ml einer 0,25 molaren wässrigen Natriumhydroxidlösung in Methanol (10 ml) hinzugegeben, wobei ein Farbwechsel nach hellbraun stattfand. Die Lösung wurde anschließend drei Mal kurz zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Lösungsmittel entfernt und der zurückbleibende Feststoff in Acetonitril (20 ml) aufgenommen. Der ungelöste weiße Feststoff wurde von der Lösung abfiltriert. Danach wurde das Lösungsmittel gegen Methanol getauscht und die Lösung einer Etherdiffusion unterworfen. So wurde das Produkt als hellbraune Kristalle isoliert, die mit Diethylether gewaschen und an Luft getrocknet wurden.

Ansatz: 127,1 mg, (0,25 mmol) $[\text{Ni}(\text{L-TAAP-}^t\text{Bu}_2)(\text{H}_2\text{O})(\text{OAc})] \cdot \text{MeCN}$
 30,8 mg (0,25 mmol) 2-Pyridincarbon-säure
 10 mg, (0,25 mmol) Natriumhydroxid

Ausbeute: 95 mg (0,175 mmol) $[\text{Ni}(\text{L-TAAP-}^t\text{Bu}_2)(\text{pyc})] \cdot \text{MeOH} = 70 \%$
 MW ($\text{C}_{26}\text{H}_{39}\text{N}_5\text{NiO}_4$) = 544,3 g/mol

Charakterisierung:

Elementaranalyse

Berechnet: C = 57,37 % H = 7,22 % N = 12,87 %

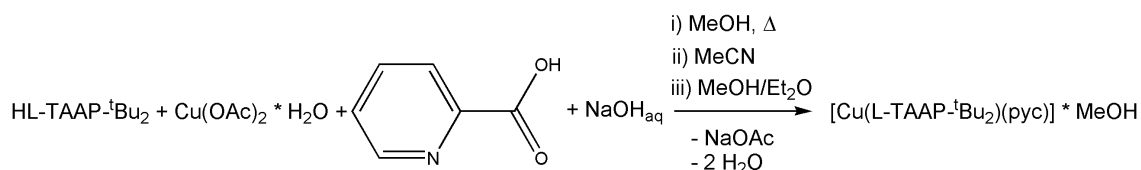
Gefunden: C = 57,42 % H = 7,22 % N = 13,32 %

IR (KBr)

$\tilde{\nu} = 3403, 3089, 2973, 2954, 2924, 2855, 1653, 1609, 1596, 1568, 1466, 1442, 1430, 1405, 1352, 1317, 1285, 1192, 840, 774, 704 \text{ cm}^{-1}$ (nur intensivste Banden).

Elektronenanregungsspektroskopie (Acetonitril)

$\lambda_{\text{max}} (\epsilon_M / l \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}) = 262 (9630), 285 (\text{sh}; 3220), 364 (\text{sh}; 199), 556 (6,9), 792 (\text{sh}; 9,2), 826 (10,5), 1288 (26,9), 1643 (\text{sh}; 7,1) \text{ nm}.$

4.3.22 Synthese von $[\text{Cu}(\text{L-TAAP-}^t\text{Bu}_2)(\text{pyc})] \cdot \text{MeOH}$ (20)

Eine methanolische Lösung (20 ml) von $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (50 mg, 0,25 mmol) und HL-TAAP- $^t\text{Bu}_2$ (83,1 mg, 0,25 mmol) wurde drei Mal kurz zum Sieden erhitzt, wobei eine grüne Lösung entstand. Zu dieser Lösung wurde eine Lösung von 2-Pyridincarbonsäure (Hpyc) (30,8 mg, 0,25 mmol) vermischt mit 1 ml einer 0,25 molaren wässrigen Natriumhydroxidlösung in Methanol (10 ml) hinzugegeben, wobei ein Farbwechsel nach blau stattfand. Die Reaktionsmischung wurde anschließend noch einmal kurz zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Lösungsmittel entfernt und der zurückbleibende Feststoff in Acetonitril aufgenommen. Der ungelöste helle Feststoff wurde von der Lösung abfiltriert und das Lösungsmittel gegen Methanol getauscht. Durch anschließendes Eindiffundieren von Diethylether wurden blaue, rautenförmige Kristalle erhalten. Diese wurden mit Diethylether gewaschen und an Luft getrocknet.

Ansatz: 83,1 mg, (0,25 mmol) HL-TAAP- $^t\text{Bu}_2$
 50 mg, (0,25 mmol) $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
 10 mg, (0,25 mmol) Natriumhydroxid
 30,8 mg, (0,25 mmol) 2-Pyridincarbonsäure

Ausbeute: 98 mg (0,18 mmol) $[\text{Cu}(\text{L-TAAP-}^t\text{Bu}_2)(\text{pyc})] \cdot \text{MeOH} = 72 \%$
 MW ($\text{C}_{26}\text{H}_{39}\text{CuN}_5\text{O}_4$) = 549,16 g/mol

Charakterisierung:

Elementaranalyse

Berechnet: C = 56,86 % H = 7,16 % N = 12,75 %
 Gefunden: C = 56,67 % H = 7,07 % N = 12,73 %

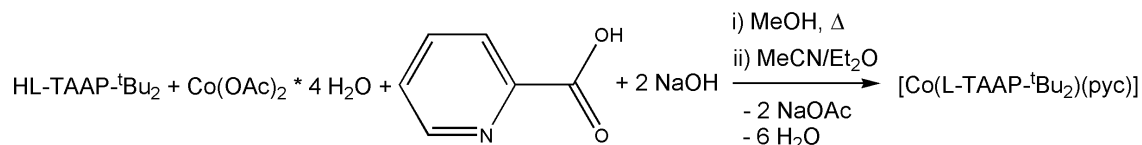
IR (KBr)

$\tilde{\nu} = 3413, 2976, 2948, 2920, 1656, 1601, 1584, 1463, 1437, 1398, 1347, 1320, 1284, 1247, 1221, 1197, 1051, 1043, 1025, 779, 702 \text{ cm}^{-1}$ (nur intensivste Banden).

Elektronenanregungsspektroskopie (Acetonitril)

$\lambda_{\text{max}} (\epsilon_M / \text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}) = 210 (\text{sh; } 31700), 244 (9860), 261 (11200), 300 (\text{sh; } 1630), 616 (35,3), 773 (47,6) 870 (\text{sh; } 40) \text{ nm}.$

4.3.23 Synthese von $[\text{Co}(\text{L-TAAP-}^t\text{Bu}_2)(\text{pyc})]$ (21)



Unter einer Stickstoffatmosphäre wurden HL-TAAP- $^t\text{Bu}_2$ (166,3 mg, 0,5 mmol) und Natriumhydroxid (20 mg, 0,5 mmol) in Methanol (20 ml) gelöst. Zu dieser Lösung wurde eine Lösung von $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (124,5 mg, 0,5 mmol) in Methanol (10 ml) hinzugegeben. Anschließend wurde die Reaktionsmischung drei Mal kurz zum Sieden erhitzt. Danach wurde eine Lösung von 2-Pyridincarbonsäure (Hpyc) (61,6 mg, 0,5 mmol) und Natriumhydroxid (20 mg, 0,5 mmol) in Methanol (10 ml) zu der Reaktionsmischung hinzugefügt, wobei ein Farbwechsel nach orange stattfand. Die Lösung wurde noch einmal kurz zum Sieden erhitzt und nach dem Abkühlen wurde das Lösungsmittel entfernt. Der zurückbleibende Feststoff wurde in Acetonitril aufgenommen und der ungelöste weiße Feststoff wurde von der Lösung abfiltriert. Durch anschließendes Eindiffundieren von Diethylether wurden orangefarbene Kristalle erhalten, die mit Diethylether gewaschen, im Stickstoffstrom getrocknet und unter einer Stickstoffatmosphäre aufbewahrt wurden.

Ansatz: 166,3 mg, (0,5 mmol) HL-TAAP- $^t\text{Bu}_2$
 40 mg, (1 mmol) Natriumhydroxid
 124,5 mg, (0,5 mmol) $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$
 61,6 mg, (0,5 mmol) 2-Pyridincarbonsäure

Ausbeute: 101 mg (0,2 mmol) $[\text{Co}(\text{L-TAAP-}^t\text{Bu}_2)(\text{OAc})] = 40 \%$
 MW ($\text{C}_{25}\text{H}_{35}\text{CoN}_5\text{O}_3$) = 512,52 g/mol

Charakterisierung:

Elementaranalyse

Berechnet: C = 58,59 % H = 6,88 % N = 13,66 %

Gefunden: C = 58,32 % H = 6,83 % N = 13,59 %

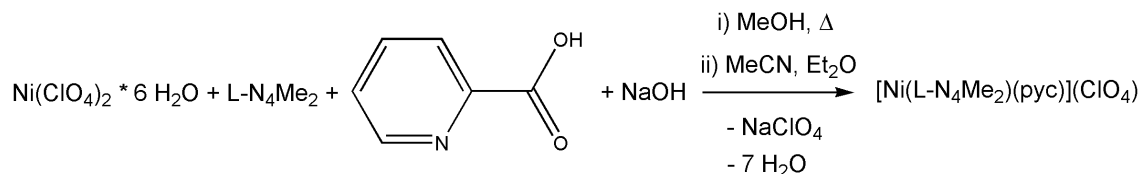
IR (KBr)

$\tilde{\nu} = 3434, 2963, 2917, 1650, 1590, 1463, 1438, 1398, 1370, 1351, 1326, 1286, 1245, 1223, 1194, 1090, 1023, 858, 840, 777, 704 \text{ cm}^{-1}$ (nur intensivste Banden).

Elektronenanregungsspektroskopie (Acetonitril)

$\lambda_{max} (\epsilon_M / l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}) = 257 (12000), 281 (sh; 5920), 355 (sh; 1430), 391$
 $(sh; 645), 475 (sh; 156), 680 (sh; 6,5), 1020 (17,9)$
nm.

4.3.24 Synthese von $[\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{pyc})](\text{ClO}_4)$ (22)



$\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (182,9 mg, 0,5 mmol) und $\text{L-N}_4\text{Me}_2$ (134,2 mg, 0,5 mmol) wurden zusammen in Methanol gelöst (25 ml) und kurz zum Sieden erhitzt. Zu dieser blass-lilafarbenen Lösung wurde eine zuvor erhitzte Lösung von 2-Pyridincarbonsäure (Hpyc) (61,6 mg, 0,5 mmol) und Natriumhydroxid (20 mg, 0,5 mmol) in Methanol (15 ml) hinzugegeben, wobei ein Farbwechsel nach bräunlich-rosa stattfand und nach einigen Minuten ein bräunlicher Niederschlag ausfiel. Anschließend wurde das Lösungsmittel gegen Acetonitril (20 ml) ausgetauscht und die Lösung einer Etherdiffusion unterworfen. Die so erhaltenen rosa-braunen Kristalle wurden nochmals in Methanol aufgenommen, die Lösung filtriert und mittels Etherdiffusion umkristallisiert.

Ansatz: 182,9 mg, (0,5 mmol) $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$

134,2 mg (0,5 mmol) $\text{L-N}_4\text{Me}_2$

61,6 mg (0,5 mmol) 2-Pyridincarbonsäure

20 mg (0,5 mmol) Natriumhydroxid

Ausbeute: 121 mg (0,22 mmol) $[\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{pyc})](\text{ClO}_4) = 44 \%$

MW ($\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{ClN}_5\text{NiO}_6$) = 548,61 g/mol

Charakterisierung:

Elementaranalyse

Berechnet: C = 48,17 % H = 4,41 % N = 12,77 %

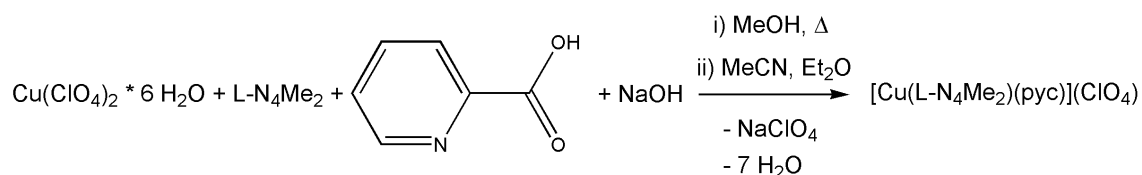
Gefunden: C = 48,22 % H = 4,69 % N = 12,77 %

IR (KBr)

$\tilde{\nu} = 2976, 2959, 2928, 1636, 1597, 1564, 1475, 1449, 1378, 1350, 1288, 1167, 1148, 1097, 1044, 1020, 1006, 979, 950, 871, 840, 800, 780, 760, 702, 624, 436 \text{ cm}^{-1}$
(nur intensivste Banden).

Elektronenanregungsspektroskopie (Acetonitril)

$\lambda_{\text{max}} (\epsilon_M / l \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}) = 230 (\text{sh; } 11700), 260 (\text{sh; } 10100), 263 (10700), 269 (\text{sh; } 7680), 372 (328), 523 (11,3), 793 (\text{sh; } 9,64), 818 (13,1), 1018 (27,4) \text{ nm}.$

4.3.25 Synthese von $[\text{Cu}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{pyc})](\text{ClO}_4)$ (23)

$\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (185,3 mg, 0,5 mmol) und $\text{L-N}_4\text{Me}_2$ (134,2 mg, 0,5 mmol) wurden zusammen in Methanol (25 ml) gelöst und kurz zum Sieden erhitzt. Zu dieser türkisfarbenen Lösung wurde eine zuvor erhitzte Lösung von 2-Pyridincarbonsäure (Hpyc) (61,6 mg, 0,5 mmol) und Natriumhydroxid (20 mg, 0,5 mmol) in Methanol (15 ml) hinzugegeben, wobei ein Farbwechsel nach blau stattfand und nach einigen Minuten ein bläulicher Niederschlag ausfiel. Anschließend wurde das Lösungsmittel gegen Acetonitril (20 ml) ausgetauscht und die Lösung einer Etherdiffusion unterworfen. So konnte das Produkt in Form von blauen Kristallen isoliert werden.

Ansatz: 185,3 mg, (0,5 mmol) $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$
 134,2 mg (0,5 mmol) $\text{L-N}_4\text{Me}_2$
 61,6 mg (0,5 mmol) 2-Pyridincarbonsäure
 20 mg (0,5 mmol) Natriumhydroxid

Ausbeute: 193 mg (0,35 mmol) $[\text{Cu}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{pyc})](\text{ClO}_4) = 70 \%$
 MW ($\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{ClCuN}_5\text{O}_6$) = 553,46 g/mol

Charakterisierung:

Elementaranalyse

Berechnet: C = 47,74 % H = 4,37 % N = 12,65 %

Gefunden: C = 47,65 % H = 4,65 % N = 12,68 %

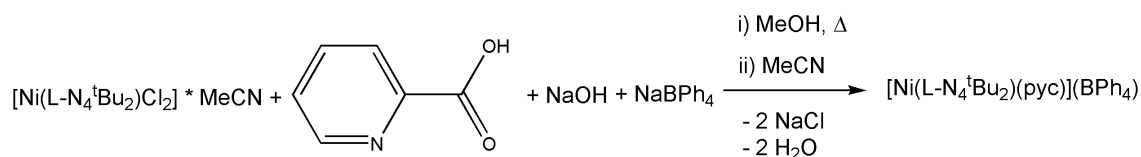
IR (KBr)

$\tilde{\nu} = 2959, 2907, 1653, 1601, 1580, 1567, 1471, 1448, 1430, 1377, 1341, 1288, 1162, 1098, 1085, 1045, 1026, 976, 878, 847, 797, 777, 759, 699, 623, 446 \text{ cm}^{-1}$ (nur intensivste Banden).

Elektronenanregungsspektroskopie (Acetonitril)

$\lambda_{\text{max}} (\epsilon_M / l \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}) = 212 (\text{sh; } 22900), 258 (17300), 268 (\text{sh; } 11600), 661 (31,0), 1229 (11,5) \text{ nm.}$

4.3.26 Synthese von $[\text{Ni}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{pyc})](\text{BPh}_4)$ (24)



Zu einer methanolischen Lösung (20 ml) von $[\text{Ni}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\text{Cl}_2] \cdot \text{MeCN}$ (261,6 mg, 0,5 mmol) wurde eine Lösung von 2-Pyridincarbonsäure (Hpyc) (61,6 mg, 0,5 mmol) und Natriumhydroxid (20 mg, 0,5 mmol) in Methanol (15 ml) gegeben, wobei ein Farbwechsel von grün nach rosa stattfand. Die Lösung wurde danach drei Mal kurz zum Sieden erhitzt. Nach anschließender Zugabe einer methanolischen Lösung (10 ml) von Natriumtetraphenylborat (171,1 mg, 0,5 mmol) wurde das Lösungsmittel gegen Acetonitril (20 ml) getauscht, wobei das entstandene Natriumchlorid als weißer Feststoff zurückblieb und abfiltriert wurde. Danach wurden durch Eindiffundieren von Diethylether rosafarbene Kristalle isoliert, die mit Diethylether gewaschen und im Stickstoffstrom getrocknet wurden.

Ansatz: 261,6 mg, (0,5 mmol) $[\text{Ni}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\text{Cl}_2] \cdot \text{MeCN}$
 61,6 mg (0,5 mmol) 2-Pyridincarbonsäure
 20 mg (0,5 mmol) Natriumhydroxid
 171,1 mg (0,5 mmol) Natriumtetraphenylborat

Ausbeute: 366 mg (0,43 mmol) $[\text{Ni}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{pyc})](\text{BPh}_4) = 86 \%$
 MW ($\text{C}_{52}\text{H}_{56}\text{BN}_5\text{NiO}_2$) = 852,54 g/mol

Charakterisierung:

Elementaranalyse

Berechnet: C = 73,26 % H = 6,62 % N = 8,21 %

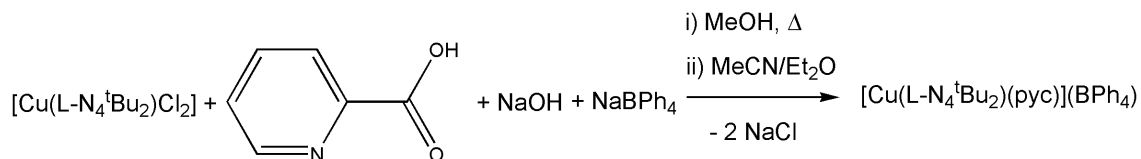
Gefunden: C = 73,33 % H = 6,82 % N = 8,23 %

IR (KBr)

$\tilde{\nu} = 3444, 3054, 3035, 3011, 2980, 2920, 1660, 1602, 1581, 1468, 1427, 1402, 1347, 1188, 847, 745, 735, 706, 613 \text{ cm}^{-1}$ (nur intensivste Banden).

Elektronenanregungsspektroskopie (Acetonitril)

$\lambda_{\text{max}} (\epsilon_M / l \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}) = 260 (19600), 263 (\text{sh}; 19300), 272 (\text{sh}; 14900), 335 (\text{sh}; 249), 526 (7,44), 700 (8,69), 820 (4,71), 1249 (30,8) \text{ nm}.$

4.3.27 Synthese von $[\text{Cu}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{pyc})](\text{BPh}_4)$ (25)

Zu einer methanolischen Lösung (20 ml) von $[\text{Cu}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\text{Cl}_2]$ (243,5 mg, 0,5 mmol) wurde eine Lösung von 2-Pyridincarbonsäure (Hpyc) (61,6 mg, 0,5 mmol) und Natriumhydroxid (20 mg, 0,5 mmol) in Methanol (15 ml) gegeben, wobei ein Farbwechsel von grün nach blau stattfand. Die Lösung wurde danach drei Mal kurz zum Sieden erhitzt. Nach anschließender Zugabe einer methanolischen Lösung (10 ml) von Natriumtetraphenylborat (171,1 mg, 0,5 mmol) wurde das Lösungsmittel gegen Acetonitril (20 ml) getauscht, wobei das entstandene Natriumchlorid als weißer Feststoff zurückblieb und abfiltriert wurde. Danach wurden durch Eindiffundieren von Diethylether blaue Kristalle isoliert, die mit Diethylether gewaschen und im Stickstoffstrom getrocknet wurden.

Ansatz: 243,5 mg, (0,5 mmol) $[\text{Cu}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\text{Cl}_2]$
 61,6 mg (0,5 mmol) 2-Pyridincarbonsäure
 20 mg (0,5 mmol) Natriumhydroxid
 171,1 mg (0,5 mmol) Natriumtetraphenylborat

Ausbeute: 391 mg (0,456 mmol) $[\text{Cu}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{pyc})](\text{BPh}_4) = 91 \%$
 MW ($\text{C}_{52}\text{H}_{56}\text{BCuN}_5\text{O}_2$) = 857,37 g/mol

Charakterisierung:

Elementaranalyse

Berechnet: C = 72,84 % H = 6,58 % N = 8,17 %
 Gefunden: C = 72,74 % H = 6,50 % N = 8,15 %

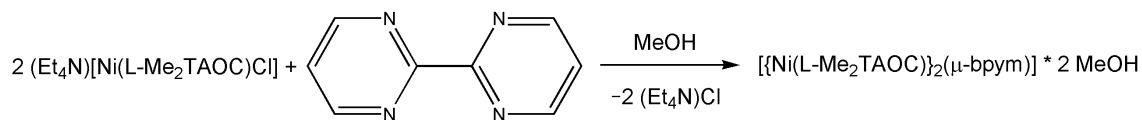
IR (KBr)

$\tilde{\nu} = 3445, 3054, 3038, 2997, 2976, 2897, 1677, 1603, 1579, 1475, 1463, 1429, 1340, 1290, 1194, 1164, 849, 735, 706, 613 \text{ cm}^{-1}$ (nur intensivste Banden).

Elektronenanregungsspektroskopie (Acetonitril)

$\lambda_{\text{max}} (\epsilon_M / l \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}) = 237 (\text{sh; } 35600), 259 (20700), 271 (\text{sh; } 14200), 609 (23,9), 959 (16,5) \text{ nm.}$

4.3.28 Synthese von $[\{\text{Ni}(\text{L-Me}_2\text{TAOC})\}_2(\mu\text{-bpym})] \cdot 2 \text{ MeOH}$ (27)



Unter einer Stickstoffatmosphäre wurde $(\text{Et}_4\text{N})[\text{Ni}(\text{L-Me}_2\text{TAOC})\text{Cl}]$ (136,7 mg, 0,25 mmol) in Methanol (10 ml) gelöst. Zu dieser hellblauen Lösung wurde eine Lösung von 2,2'-Bipyrimidin (bpym) (19,8 mg, 0,125 mmol) in Methanol (5 ml) langsam und ohne Rühren hinzu getropft, wobei ein Farbwechsel nach hellbraun stattfand. Die so erhaltene Lösung wurde über Nacht stehen gelassen, wobei sich braune Mikrokristalle bildeten. Anschließend wurde das Lösungsmittel abdekantiert und die Kristalle mit Diethylether gewaschen.

Ansatz: 136,7 mg, (0,25 mmol) $(\text{Et}_4\text{N})[\text{Ni}(\text{L-Me}_2\text{TAOC})\text{Cl}]$
 19,8 mg (0,125 mmol) 2,2'-Bipyrimidin

Ausbeute: 108 mg (0,11 mmol) $[\{\text{Ni}(\text{L-Me}_2\text{TAOC})\}_2(\mu\text{-bpym})] \cdot 2 \text{ MeOH} = 88 \%$
 MW ($\text{C}_{46}\text{H}_{50}\text{N}_{12}\text{Ni}_2\text{O}_6$) = 948,40 g/mol

Charakterisierung:

Elementaranalyse

Berechnet: C = 56,13 % H = 5,12 % N = 17,08 %

Gefunden: C = 55,20 % H = 5,42 % N = 16,84 %

IR (KBr)

$\tilde{\nu} = 3422, 3087, 3064, 2983, 2922, 2941, 1609, 1583, 1489, 1447, 1400, 1336, 1314, 1279, 1227, 1212, 1145, 1093, 1029, 978, 829, 786, 772, 758, 669, 559 \text{ cm}^{-1}$ (nur intensivste Banden).

5 Literaturverzeichnis

- [1] L. H. Gade, *Koordinationschemie*, 1. Auflage, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim **1998**.
- [2] W. Kaim, B. Schwederski, *Bioanorganische Chemie*, 3. Auflage, Teubner, Stuttgart **2004**.
- [3] J. T. Groves, R. C. Haushalter, M. Nakamura, T. E. Nemo, B. J. Evans, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 2884.
- [4] W. D. Hewson, L. P. Hager, *Porphyrins* **1979**, *7*, 295.
- [5] R. E. White, M. J. Coon, *Annu. Rev. Biochem.* **1980**, *49*, 315.
- [6] J. T. Groves, *Adv. Inorg. Biochem.* **1979**, 119.
- [7] M. Costas, M. P. Mehn, M. P. Jensen, J. L. Que, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 939.
- [8] D. Dolphin, A. Forman, D. C. Borg, J. Fajer, R. H. Felton, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **1971**, *68* (3), 614.
- [9] Y. Li, D. Zamble, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 4617.
- [10] H. Yoon, T. R. Wagler, K. J. O'Connor, C. J. Burrows, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4568.
- [11] D. P. Mack, P. B. Dervan, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4604.
- [12] T. J. Collins, K. L. Kostka, E. Münck, E. S. Uffelman, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5637.
- [13] R. H. Holm, *Chem. Rev.* **1987**, *87*, 1401.
- [14] W. Hiller, J. Strähle, A. Datz, M. Hanack, W. E. Hatfield, L. W. ter Haar, P. Güthlich, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 329.
- [15] J. T. Groves, Y. J. Watanabe, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 8443.

-
- [16] D. R. English, D. N. Hendrickson, K. S. Suslick, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 367.
- [17] W.-D. Wagner, K. J. Nakamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 4044.
- [18] H.-J. Krüger, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 3645.
- [19] H.-J. Krüger, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 1148.
- [20] D. Petridis, D. Niarchos, B. Kanellakopulos, *Inorganic Chemistry* **1979**, *18*, 505.
- [21] E. I. Baucom, R. S. Drago, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 6469.
- [22] E. I. Baucom, R. S. Drago, *Inorg. Chem.* **1972**, *11* (9), 2064.
- [23] N. V. Gerbeleu, Y. A. Simonov, V. B. Arion, V. M. Leovac, K. I. Turta, K. M. Indrichan, D. I. Gradinaru, V. E. Zavodnik, T. I. Malinovskii, *Inorganic Chemistry* **1992**, *31*, 3264.
- [24] F. C. Anson, T. J. Collins, T. G. Richmond, B. D. Santarsiero, J. E. Toth, B. G. R. T. Treco, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 2974.
- [25] C. C. Cummins, R. R. Schrock, *Inorganic Chemistry* **1994**, *18*, 395.
- [26] M. Ray, D. Ghosh, Z. Shirin, . R. Mukherjee 36, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 3568.
- [27] A. K. Patra, R. Mukherjee, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 1388.
- [28] K. Meyer, E. Bill, B. Mienert, T. Weyhermüller, K. Wieghardt, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4859.
- [29] C. A. Grapperhaus, B. Mienert, E. Billa, T. Weyhermüller, K. Wieghardt, *Inorganic Chemistry* **2000**, *39*, 5306.
- [30] J. F. Berry, E. Bill, E. Bothe, S. D. George, B. Mienert, F. Neese, K. Wieghardt, *Science* **2006**, *312*, 1937.
- [31] H.-J. Krüger, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2955.
- [32] L. L. Diaddario, W. R. Robinson, D. W. Margerum, *Inorganic Chemistry* **1983**, *22*, 1021.
- [33] D. W. Margerum, *Pure and Applied Chemistry* **1983**, *55*, 23.

-
- [34] T. J. Collins, E. S. Uffelman, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1552.
- [35] T. J. Collins, C. Slebodnick, E. S. Uffelman, *Inorganic Chemistry* **1990**, *29*, 3433.
- [36] T. J. Collins, B. G. Fox, Z. G. Hu, K. L. Kostka, E. Münck, C. E. F. Rickard, L. J. Wright, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 8724.
- [37] T. Collins, S. Gordon-Wylie, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 4511–4513.
- [38] T. J. Collins, R. D. Powell, C. Slebodnick, E. S. Uffelman, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 899.
- [39] C. Miller, S. Gordon-Wylie, C. Horwitz, S. Strazisar, D. Peraino, G. Clark, S. Weintraub, T. Collins, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11540.
- [40] T. J. Collins, T. R. Nichols, E. S. Uffelman, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4708.
- [41] T. J. Collins, R. D. Powell, C. Slebodnick, E. S. Uffelman, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8419.
- [42] T. J. Collins, *Acc. Chem. Res.* **1994**, *27*, 279.
- [43] T. J. Collins, K. L. Kostka, E. S. Uffelman, T. L. Weinberger, *Inorganic Chemistry* **1991**, *30*, 4204.
- [44] W. O. Koch, H.-J. Krüger, *Angew. Chem.* **1995**, *107* (23/24), 2928.
- [45] H.-J. Krüger, *Chem. Ber.* **1995**, *128* (6), 531.
- [46] L. Korst, *Diplomarbeit, TU Kaiserslautern* **2007**.
- [47] J. H. Gorvin, *J. Chem. Soc.* **1988**, *Perkin Trans. I*, 1331.
- [48] D. H. Hey, R. D. Mulley, *J. Chem. Soc.* **1952**, 2276.
- [49] S. Ram, R. E. Ehrenkauf, *Synthesis* **1981**, 91.
- [50] A. J. Speziale, P. C. Hamm, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78* (11), 2556.
- [51] A. Paczal, A. C. Benyei, A. Kotschy, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 5969.
- [52] P. Baret, H. Buffet, J.-L. Pierre, *Bull. Soc. Chim. France* **1972**, *6* (398), 2493.

- [53] Holleman-Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Auflage, de Gruyter, Berlin **1995**.
- [54] S. Reh, *Synthese und Charakterisierung von Cobalt(II)-, Eisen(II)- und Eisen(III)-Komplexen mit interessanten magnetischen Eigenschaften*, Dissertation, Technische Universität Kaiserslautern **2013**.
- [55] A. W. Addison, J. Reedijk, T. N. Rao, J. van Rijn, G. C. Verschoor, *J. Chem. Soc.* **1984**, *Dalton Trans.*, 1349 .
- [56] H.-J. Krüger, *2,11-Diaza[3.3](2,6) pyridinophane - A unique Class of Ligands*, Habilitationsschrift, Universität Hamburg **1997**.
- [57] R. D. Shannon, *Acta Crystallographica* **1976**, A 32, 751.
- [58] S. P. Meneghetti, P. J. Lutz, J. Fischer, J. Kress, *Polyhedron* **2001**, 20 (21), 2705.
- [59] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 4. Auflage, Thieme, Stuttgart **1991**.
- [60] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 4. Auflage, Wiley-Interscience, New York **1986**.
- [61] A. B. P. Lever, *Inorganic Electronic Spectroscopy*, second edition Auflage, Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam **1984**.
- [62] B. J. A. Kakazai, G. A. Melson, *Inorg. Chim. Acta* **1970**, 4, 360.
- [63] Y. Tanabe, S. Sugano, *J. Phys. Soc. Japan* **1954**, 9 (5), 766.
- [64] S. Sugano, Y. Tanabe, H. Kamimura, *Multiplets of Transition-Metal Ions in Crystals*; in: *Pure and Applied Physics, Volume 33*, Academic Press, New York **1970**.
- [65] M. Graf, *Untersuchungen zu Spincrossover und Valenztautomerie an Eisen(II)- bzw. Kobalt(II)-Komplexen*, Dissertation, Technische Universität Kaiserslautern **2009**.
- [66] S. Kinugasa, K. Tanabe, T. Tamura, *Spectral Database for Organic Compounds SDBS* **2007-2015**, URL <http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/>.

-
- [67] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 5. Auflage, Part B: Applications in Coordination, Organometallic, and Bioinorganic Chemistry, Wiley-Interscience, New York **1997**.
- [68] Y. Nishida, S. Kida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1972**, *45*, 461.
- [69] M. Reh, *Das 2,2'-Bipyrimidinradikalanion als Brückenligand für Komplexe mit $L-N_4Me_2$* , Dissertation, Technische Universität Kaiserslautern **2015**.
- [70] H. E. Gottlieb, V. Kotlyar, A. Nudelman, *J. Org. Chem.* **1997**, *62* (21), 7512.
- [71] J. Heinze, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 823.
- [72] C.-M. Che, Z.-Y. Li, K.-Y. Wong, C.-K. Poon, T. C. Mak, S.-M. Peng, *Polyhedron* **1994**, *13* (5), 771.

Dank

Mein Dank gilt allen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Insbesondere möchte ich mich bedanken bei:

- Dr. H. Kelm für die Anfertigung von Kristallstrukturanalysen, die zahlreichen Hilfestellungen und die stets kompetente Unterstützung während der gesamten Promotionszeit.
- C. Müller für die Aufnahme zahlreicher NMR-Spektren und die Hilfsbereitschaft.
- Frau H. Dieterich, C. Hofmann und I. Berwanger für die organisatorischen Hilfen und stetige Unterstützung.
- der Analytikabteilung der Fachrichtung Organische Chemie an der TU Kaiserslautern, insbesondere B. Dusch, E. Biehl und J. Ellmer für das Messen zahlreicher Elementaranalysen.
- den Forschungspraktikanten und HiWis für die engagierte Mitarbeit.
- Allen Mitarbeitern der Arbeitskreise Prof. Hans-Jörg Krüger, Ph.D., Prof. Dr. Helmut Sitzmann und Prof. Dr. Werner Thiel für das freundliche und hilfsbereite Arbeitsklima und die schöne Zeit der gemeinsam betreuten Praktika.
- meinen ehemaligen Kollegen des Arbeitskreises J. Barzen, R. Bischoff, T. Bonck, H. Dieterich, H. Kelm, L. Metzinger, C. Müller, M. Reh, S. Reh, E. Reyheller, S. Scherer, M. Schmitz, M. Vetter und S. Weyer.
- meinen ehemaligen Kommilitonen K. Goedel, D. Pfiffi, C. Richter und P. Schneider.
- meinen Eltern
- meinen Freunden, die mich während meiner Promotion unterstützt und begleitet haben.

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit bestätige ich, Lisa Korst, dass ich die vorliegende Arbeit gemäß der Promotionsordnung des Fachbereichs Chemie der Technischen Universität Kaiserslautern selbstständig und nur unter Verwendung der angegebenen Quellen und Hilfsmittel angefertigt habe. Die Übernahme wörtlicher Zitate aus der Literatur sowie die Verwendung der Gedanken anderer Autoren habe ich an den entsprechenden Stellen innerhalb der Arbeit gekennzeichnet. Ich erkläre außerdem, dass die vorliegende Arbeit weder in gleicher noch in ähnlicher Form bereits in einem anderen Prüfungsverfahren vorgelegen hat.

Kaiserslautern, im Dezember 2018

Lisa Korst

Lebenslauf

Persönliche Daten:

Lisa Korst

Bildung:

Seit 02/2013

Berufstätigkeit

04/2007 - 01/2013

praktischer Teil der Promotion in der Arbeitsgruppe
Prof. H.-J. Krüger, Ph.D.

Technische Universität Kaiserslautern

Thema: 'Synthese und Koordination neuer cyclischer
Amidat-Liganden'

10/1999 - 03/2007

Studium der Chemie (Diplom)

Technische Universität Kaiserslautern

Diplomarbeit in der Fachrichtung Anorganische Chemie

Thema: 'Synthese und Koordination von cyclischen
Amidat-Liganden'

Abschluss: Diplom-Chemikerin

1989 - 1998

Gymnasium Johanneum Homburg/Saar

Abschluss: Abitur

A Anhang

A.1 H₂L-Me₂TAOC

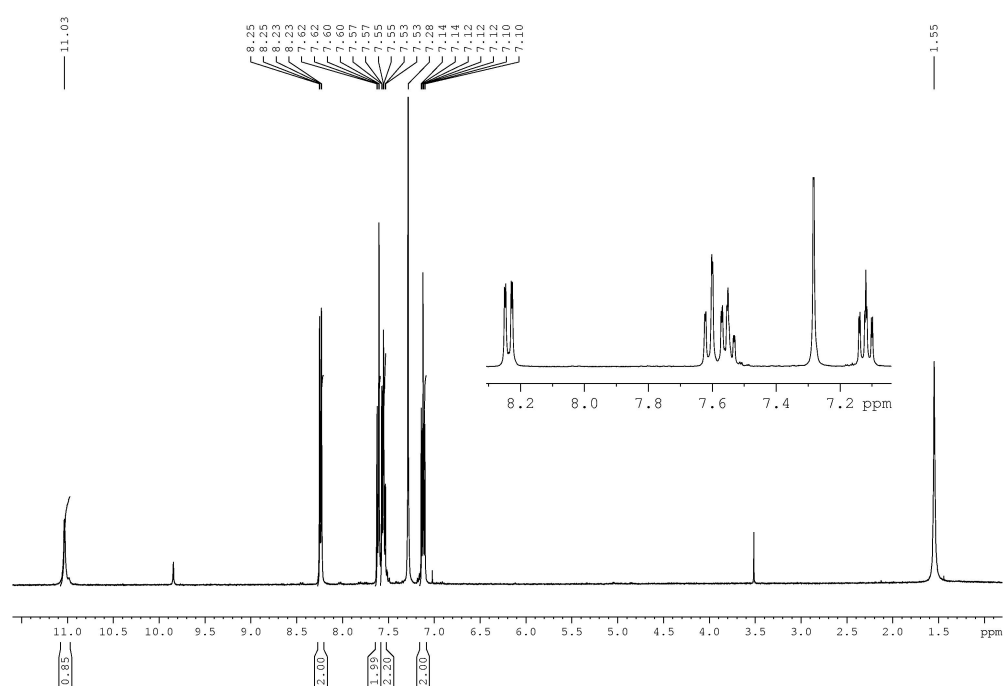


Abbildung A.1: ¹H-NMR-Spektrum von Bis(2-nitrophenylamin) (**III**) in CDCl₃ (400 MHz)

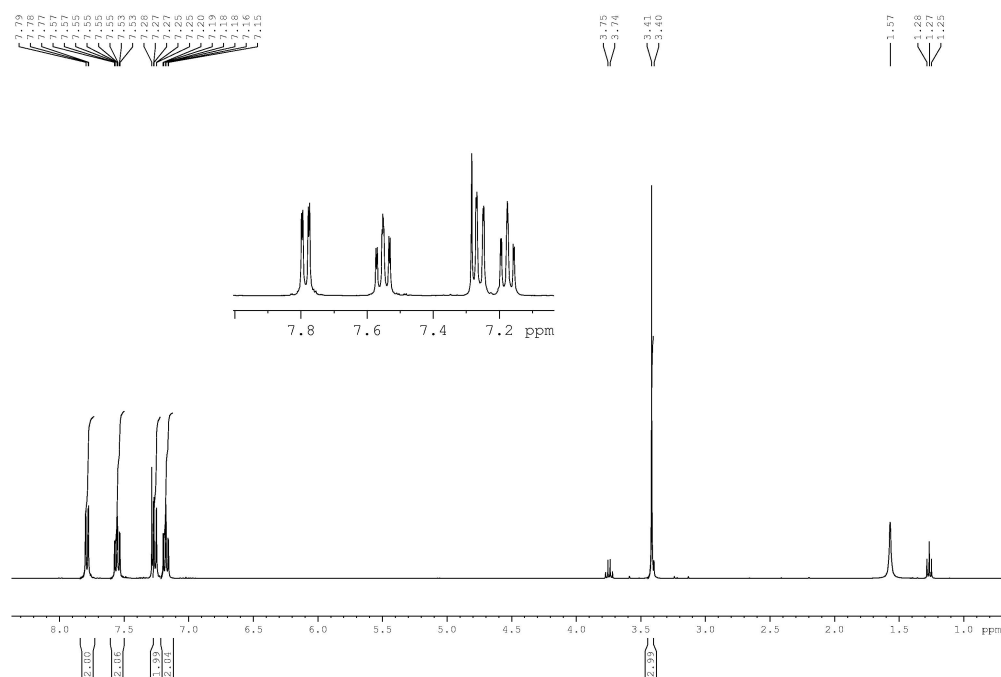


Abbildung A.2: ^1H -NMR-Spektrum von Bis-(2-nitrophenyl)methylamin (**IV**) in CDCl_3 (400 MHz)

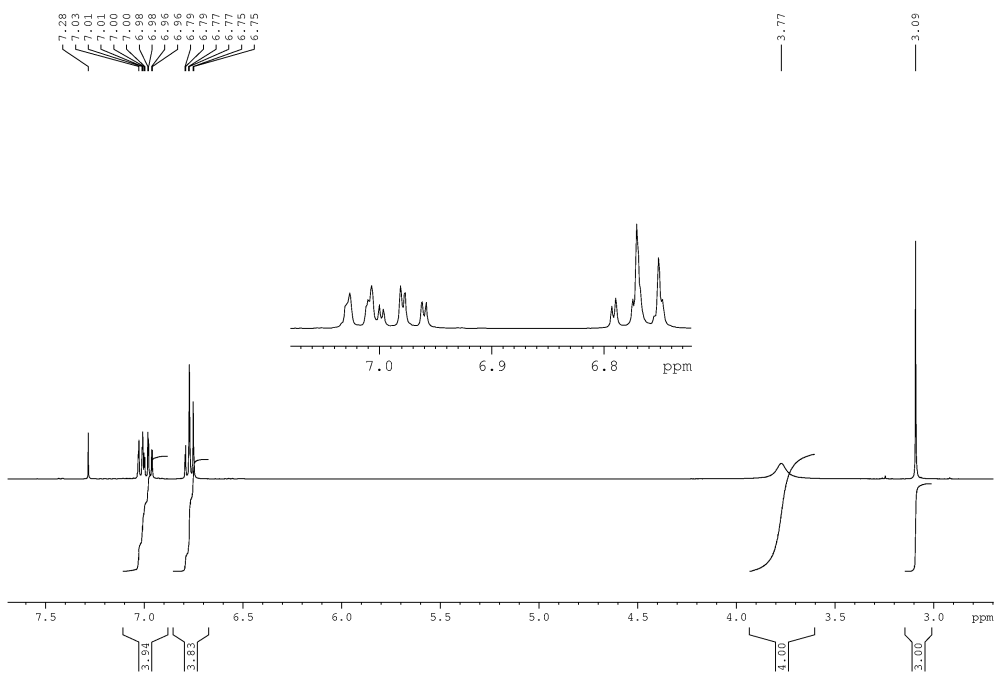


Abbildung A.3: ^1H -NMR-Spektrum von Bis(2-aminophenyl)methylamin (**V**) in CDCl_3 (400 MHz)

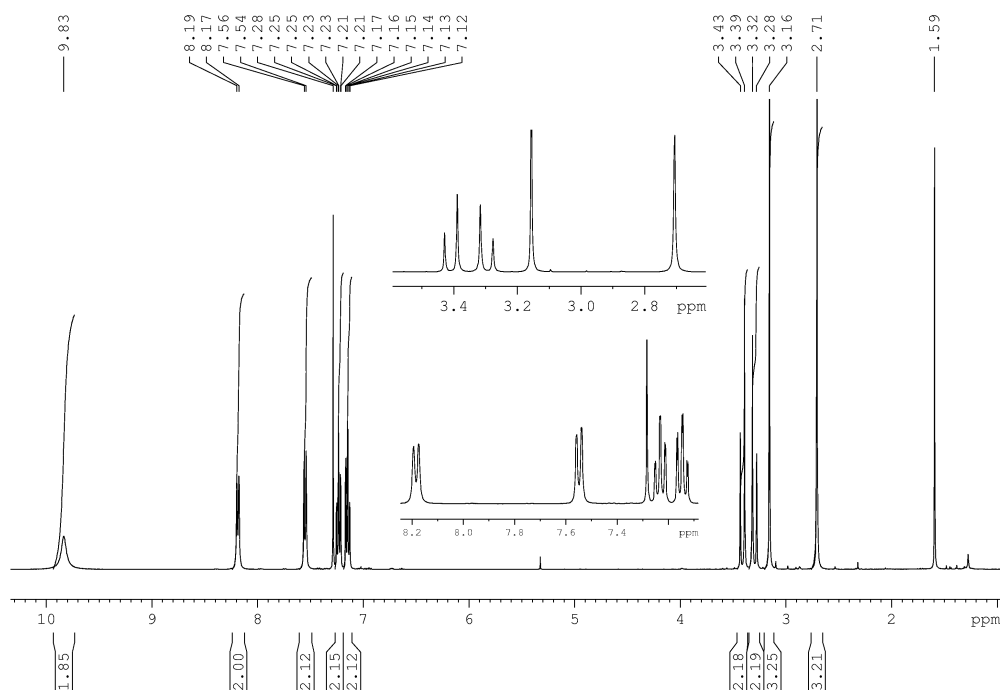


Abbildung A.4: ¹H-NMR-Spektrum von H₂L-Me₂TAOC in CDCl₃ (400 MHz)

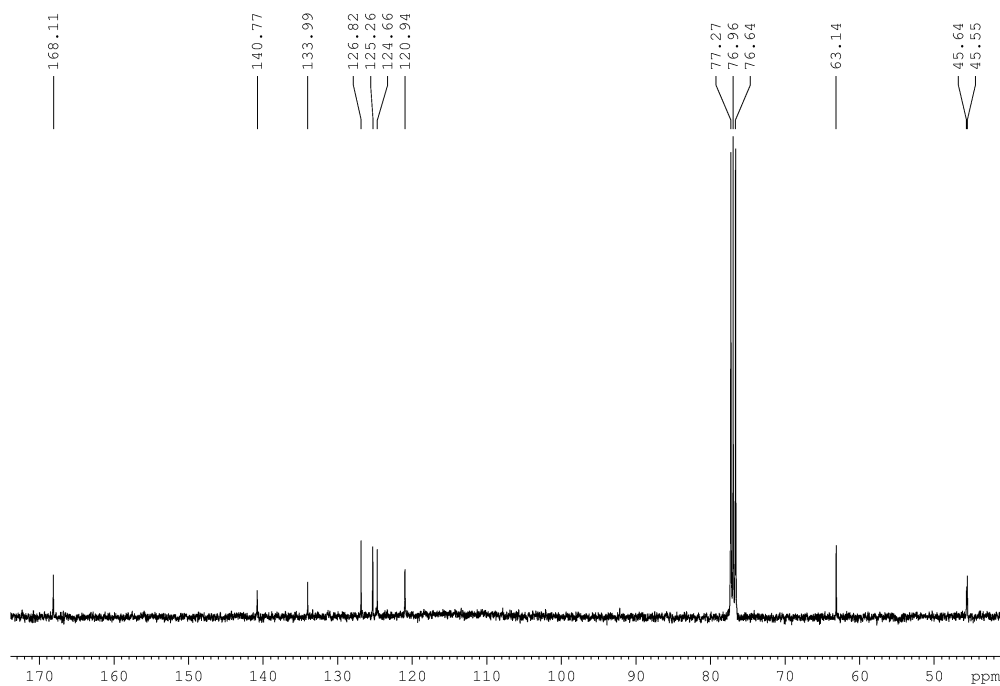


Abbildung A.5: ¹³C-NMR-Spektrum von H₂L-Me₂TAOC in CDCl₃ (400 MHz)

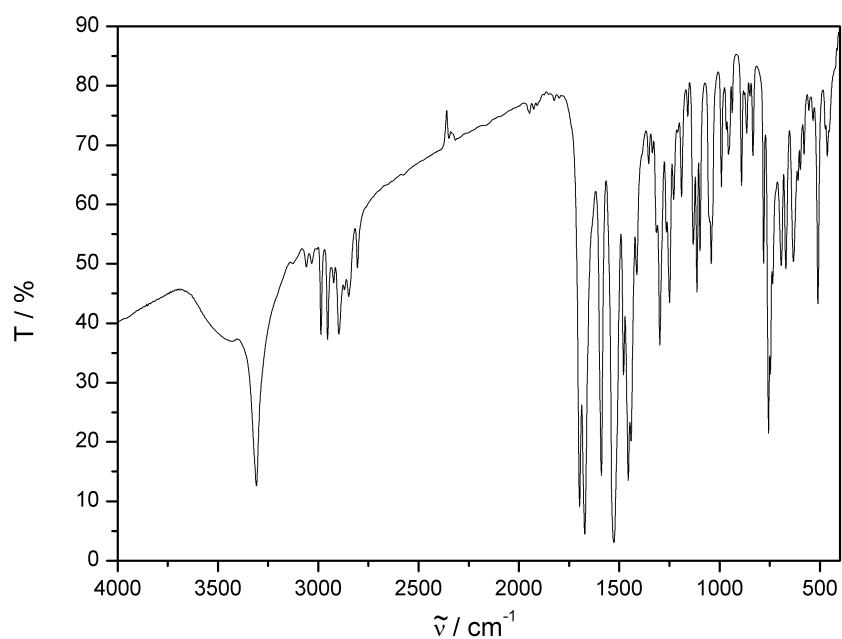


Abbildung A.6: IR-Spektrum (KBr-Pressling) von $\text{H}_2\text{L-Me}_2\text{TAOC}$

A.2 HL-TAAP- $^t\text{Bu}_2$

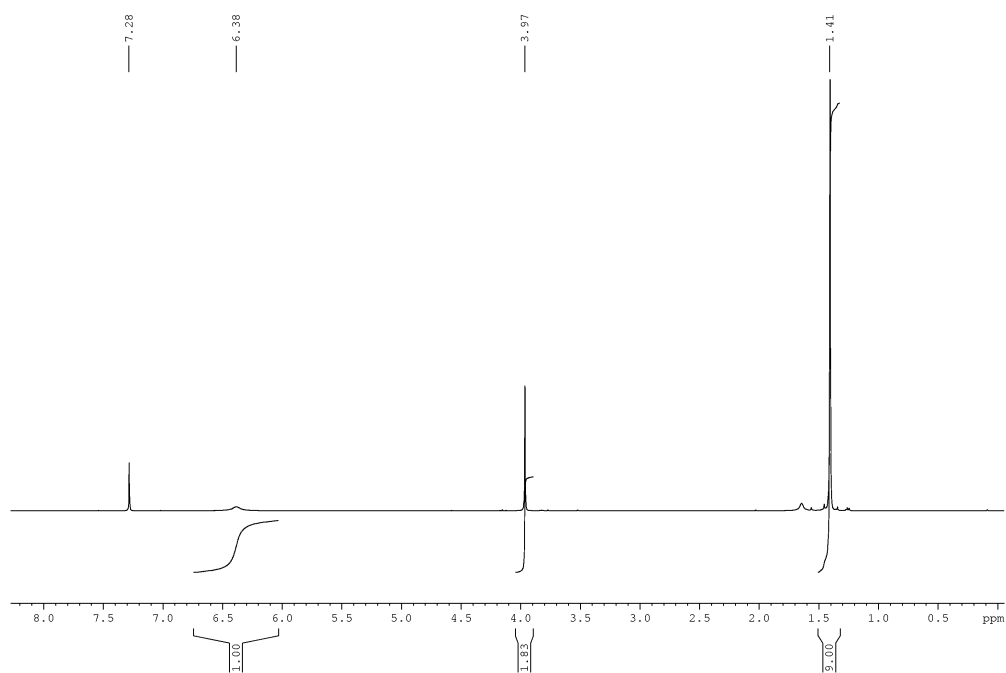


Abbildung A.7: ^1H -NMR-Spektrum von N-*tert*-Butyl-2-chloracetamid (**X**) in CDCl_3 (400 MHz)

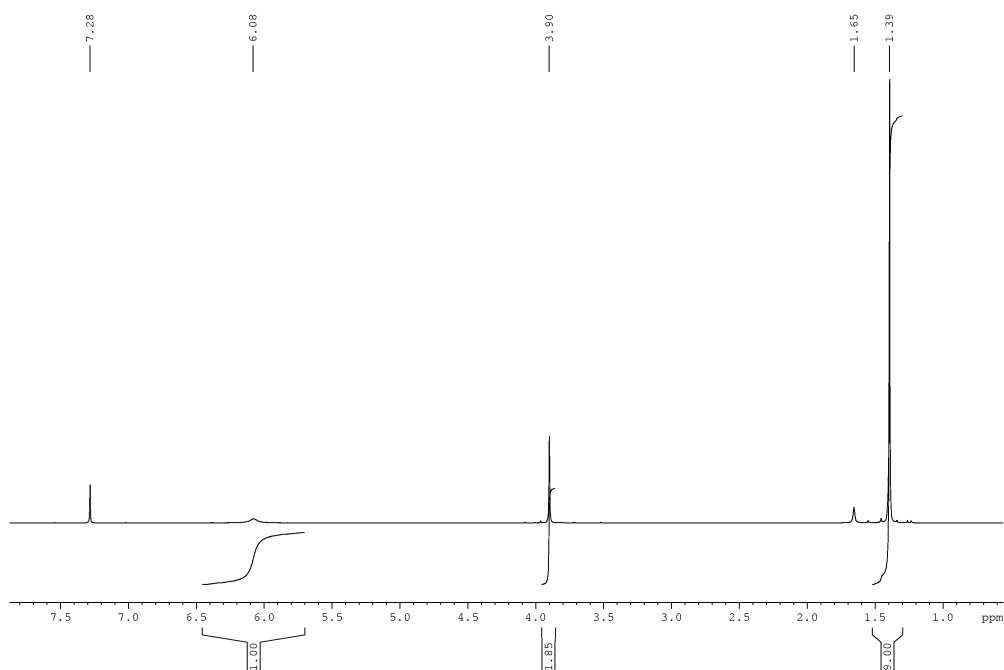


Abbildung A.8: ¹H-NMR-Spektrum von 2-Azido-N-*tert*-butylacetamid (**XI**) in CDCl₃ (400 MHz)

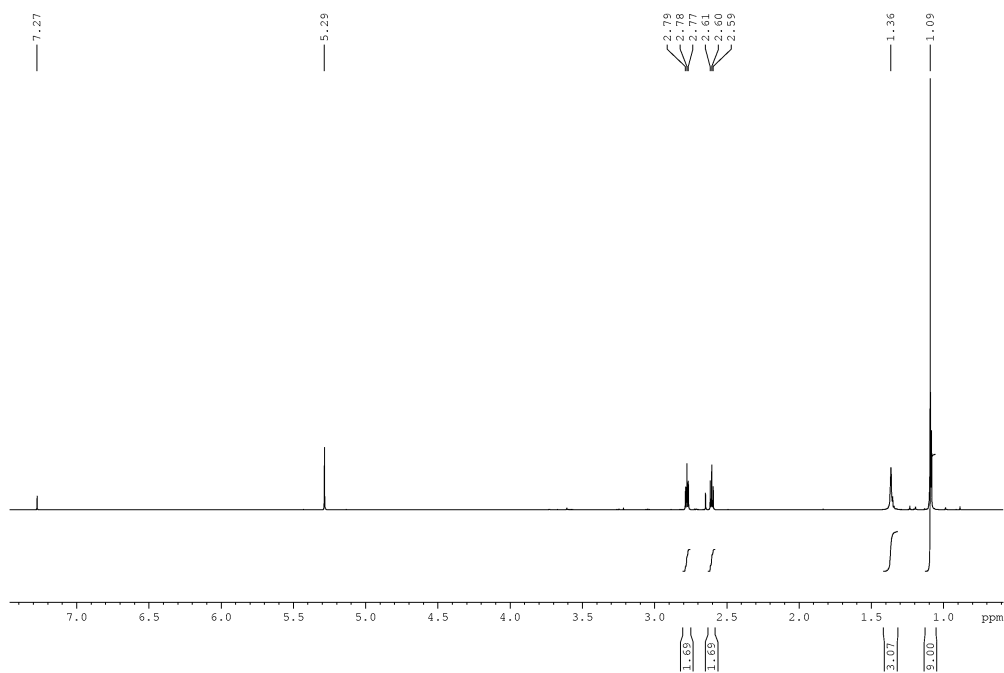


Abbildung A.9: ¹H-NMR-Spektrum von N-*tert*-Butylethyldiamin (**XII**) in CDCl₃ (600 MHz)

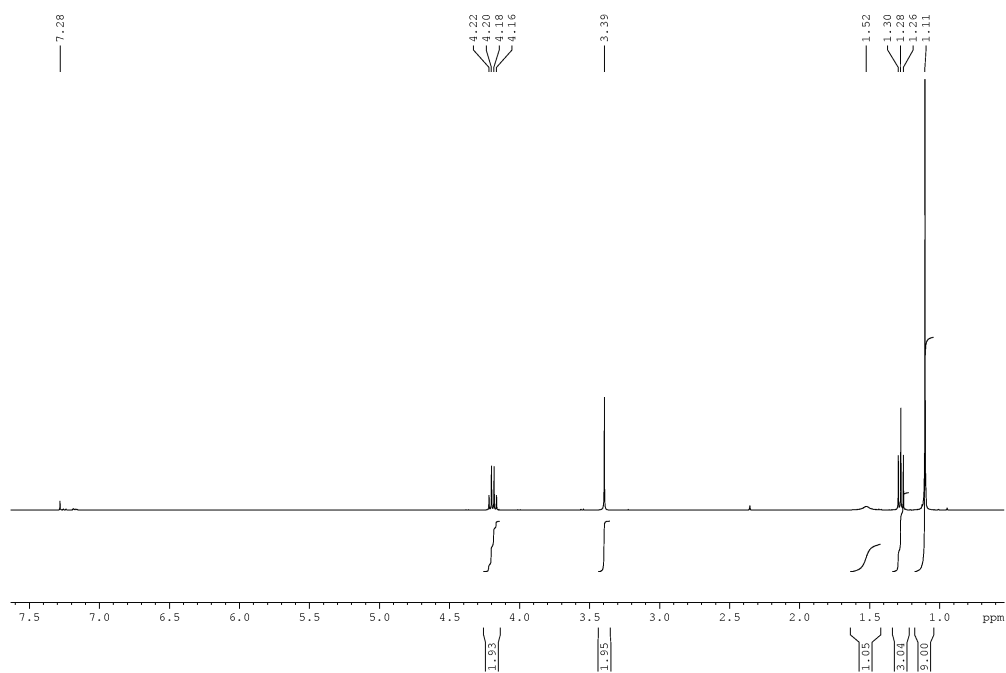


Abbildung A.10: ^1H -NMR-Spektrum von Ethyl-2-(*tert*-butylamino)acetat (XIV) in CDCl_3 (400 MHz)

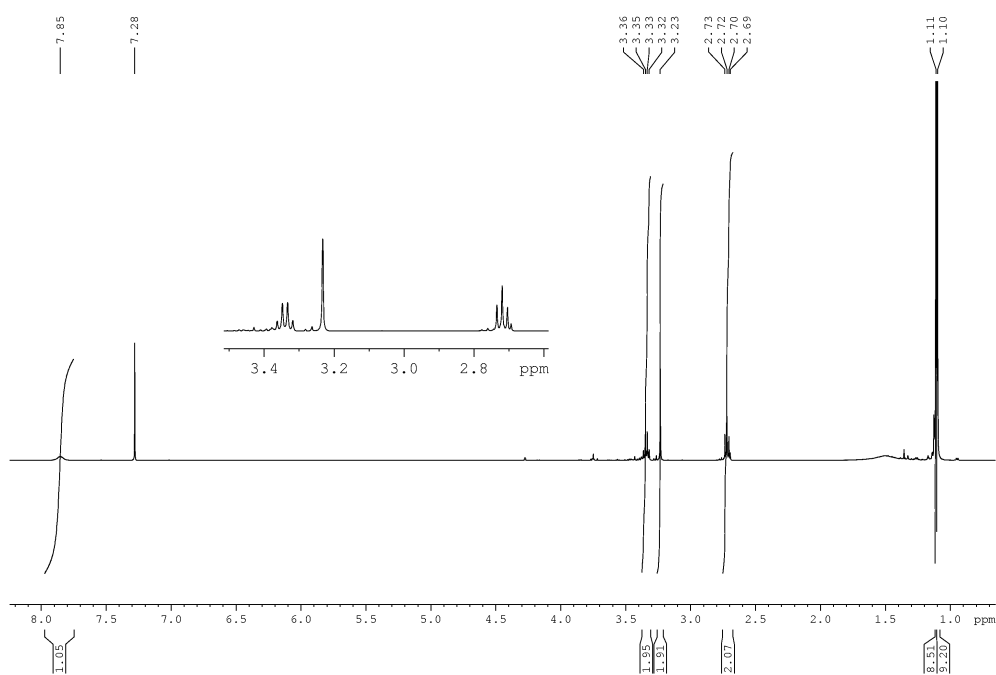


Abbildung A.11: ^1H -NMR-Spektrum von 2-(*tert*-Butylamino)-N-(2-(*tert*-butylamino)ethyl)acetamid (**XV**) in CDCl_3 (400 MHz)

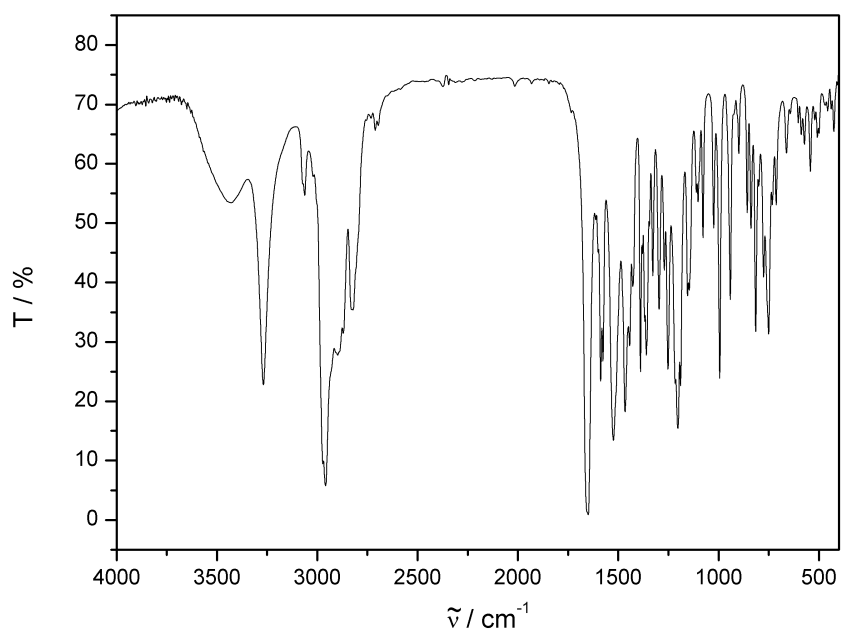


Abbildung A.12: IR-Spektrum (KBr-Pressling) von HL-TAAP-*t*Bu₂

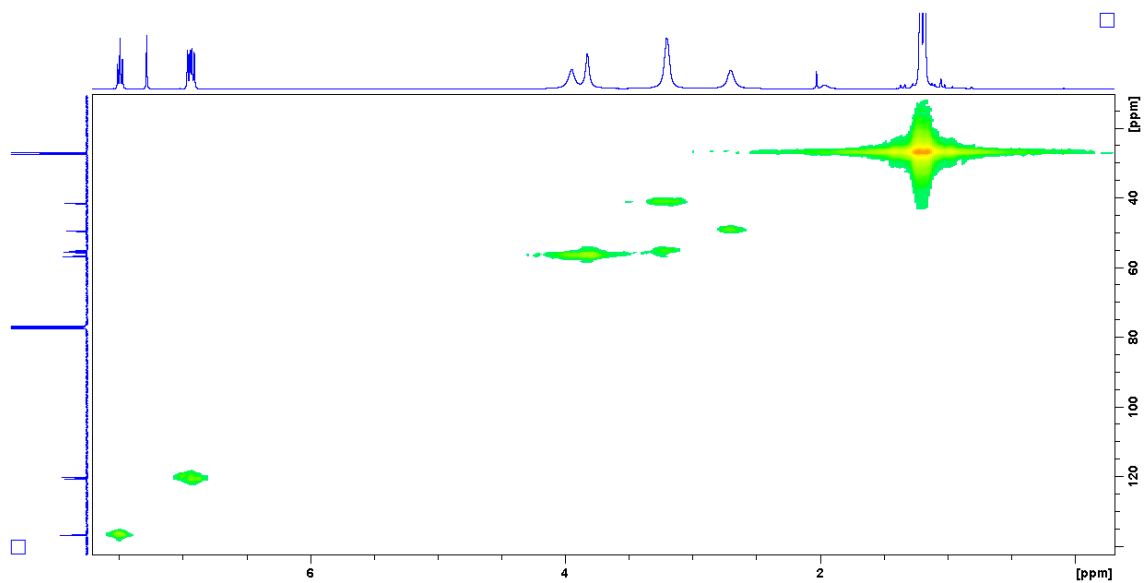


Abbildung A.13: HMQC-NMR-Spektrum von HL-TAAP- t Bu₂ in CDCl₃ (400 MHz)

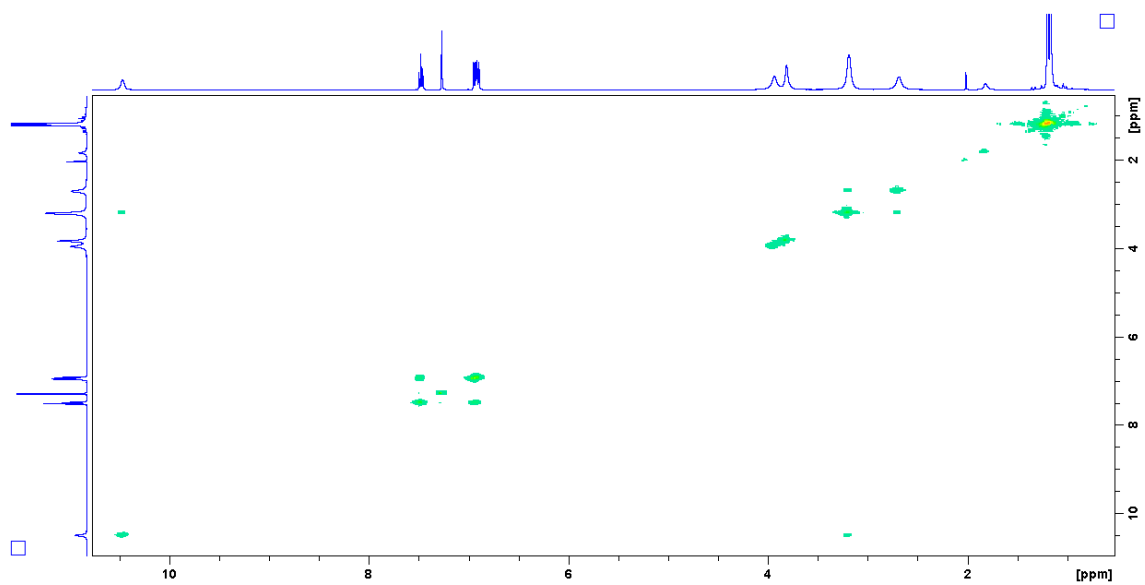


Abbildung A.14: ^1H - ^1H -COSY-NMR-Spektrum von HL-TAAP- t Bu₂ in CDCl₃ (400 MHz)

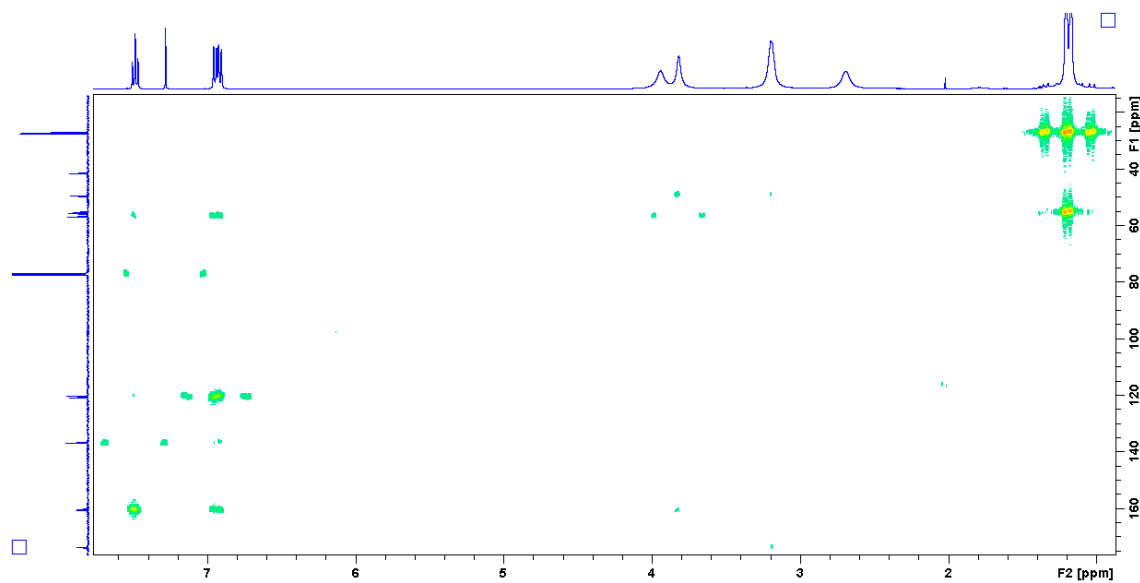


Abbildung A.15: HMBC-NMR-Spektrum von HL-TAAP- t Bu₂ in CDCl₃ (400 MHz)

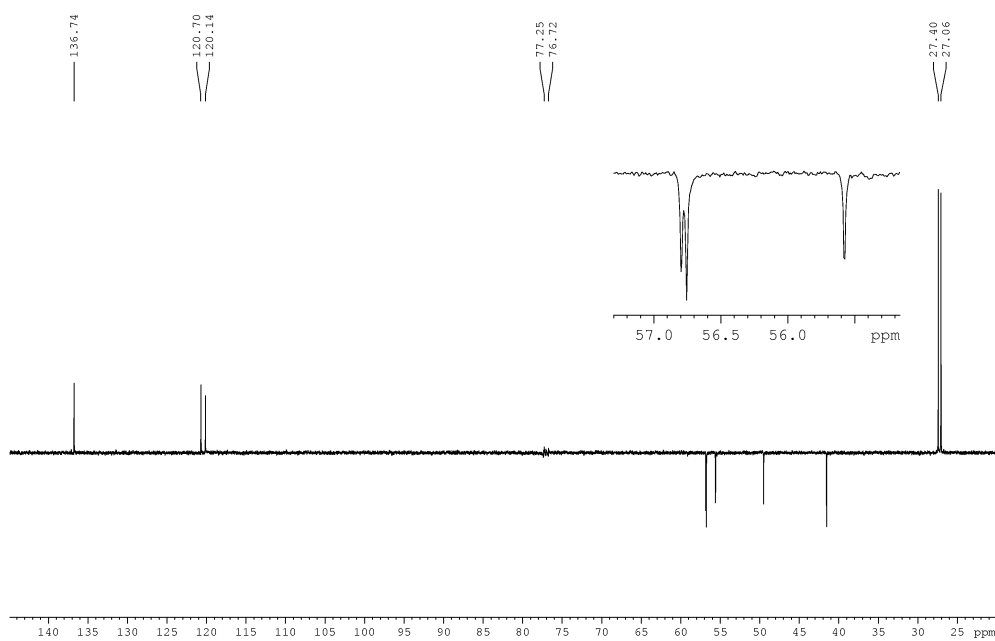


Abbildung A.16: ^{13}C -dept-NMR-Spektrum von HL-TAAP- t Bu₂ in CDCl₃ (400 MHz)

A.3 (Et₄N)[Ni(L-Me₂TAOC)Cl] (1)

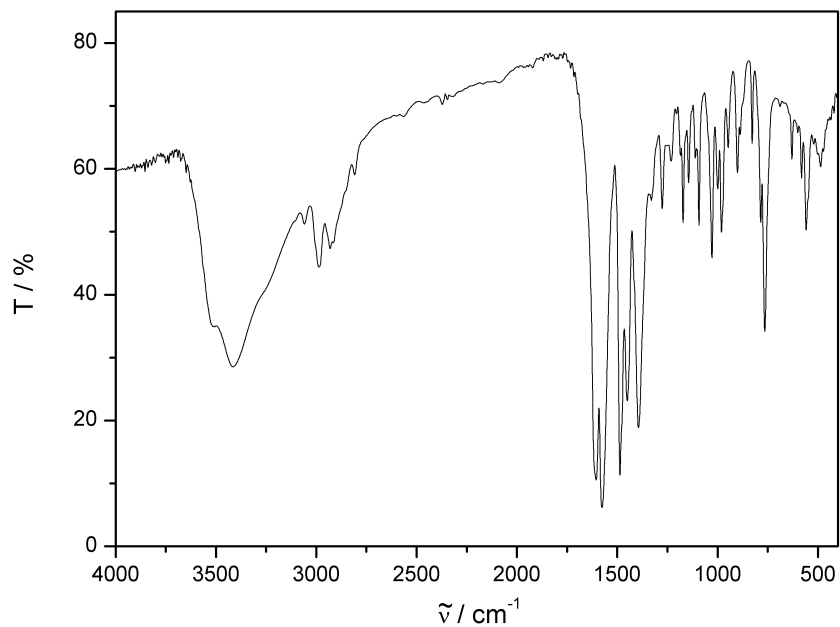


Abbildung A.17: IR-Spektrum (KBr-Pressling) von (Et₄N)[Ni(L-Me₂TAOC)Cl] (1)

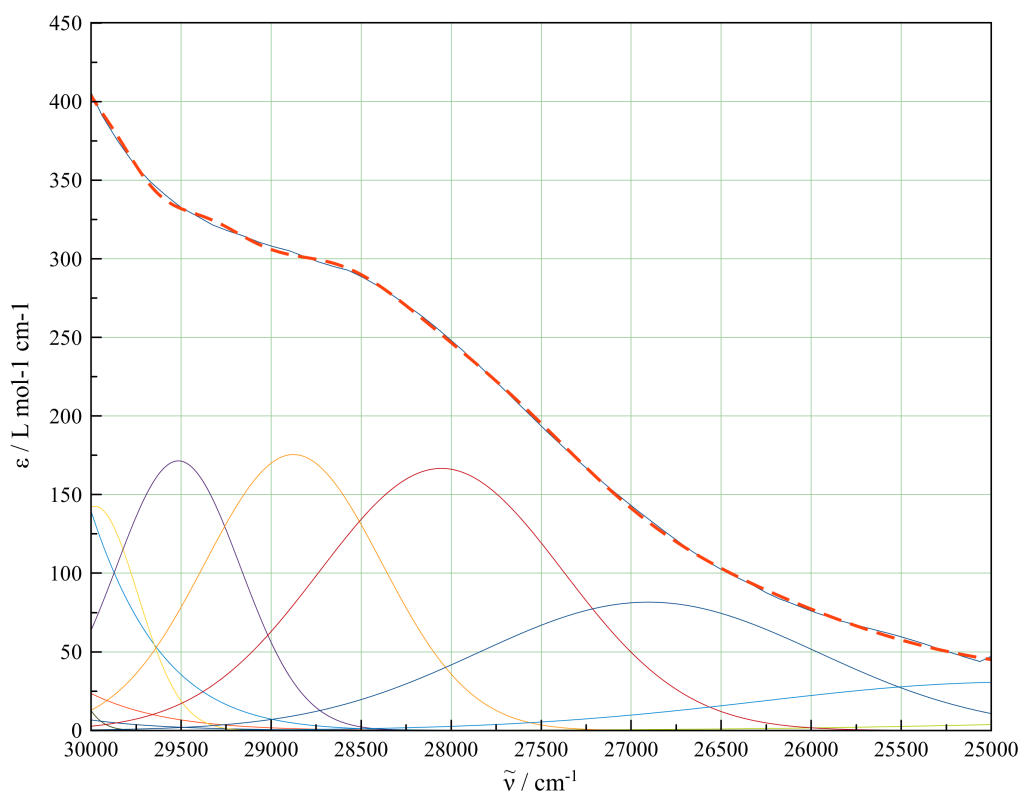


Abbildung A.18: UV/Vis-Spektrum des Komplexes [Ni(L-Me₂TAOC)Cl]⁻ (1) mit Kurvenanpassung von 25000 bis 30000 cm⁻¹

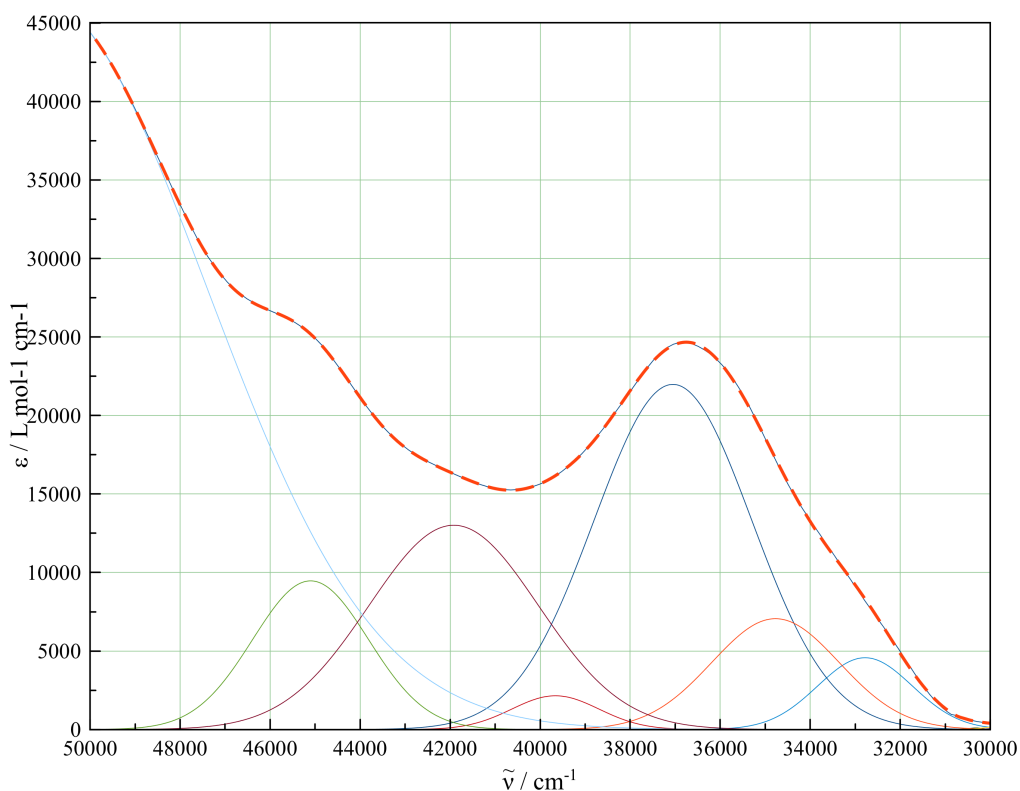


Abbildung A.19: UV/Vis-Spektrum des Komplexes $[\text{Ni}(\text{L-Me}_2\text{TAOC})\text{Cl}]^-$ (1) mit Kurvenanpassung von 30000 bis 50000 cm^{-1}

A.4 $(\text{Et}_4\text{N})[\text{Cu}(\text{L-Me}_2\text{TAOC})\text{Cl}]$ (2)

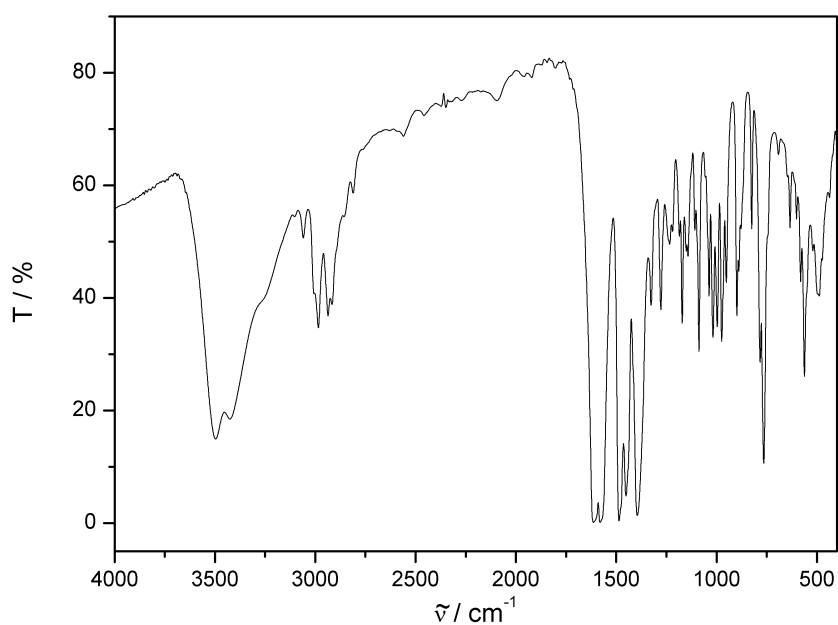


Abbildung A.20: IR-Spektrum (KBr-Pressling) von $(\text{Et}_4\text{N})[\text{Cu}(\text{L-Me}_2\text{TAOC})\text{Cl}]$ (2)

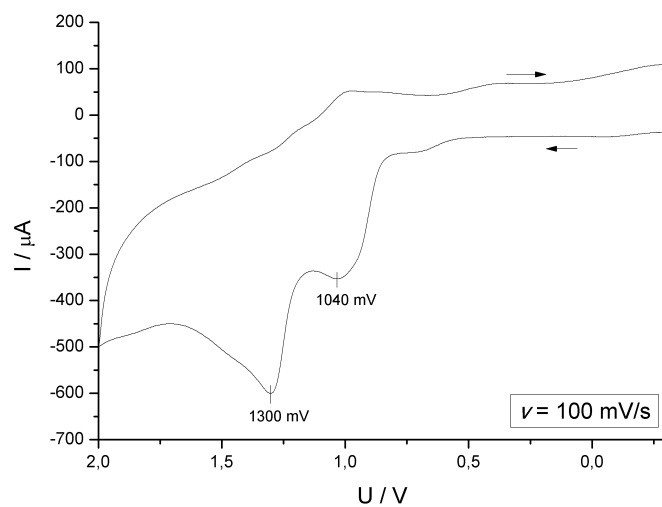


Abbildung A.21: Cyclovoltammogramm des Komplexes $(\text{Et}_4\text{N})[\text{Cu}(\text{L-Me}_2\text{TAOC})\text{Cl}]$ (**2**) in Acetonitril

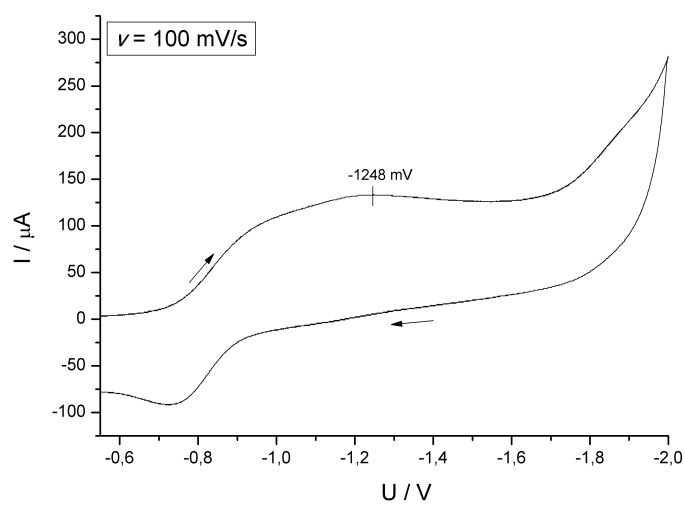


Abbildung A.22: Cyclovoltammogramm des Komplexes $(\text{Et}_4\text{N})[\text{Cu}(\text{L-Me}_2\text{TAOC})\text{Cl}]$ (**2**) in Acetonitril

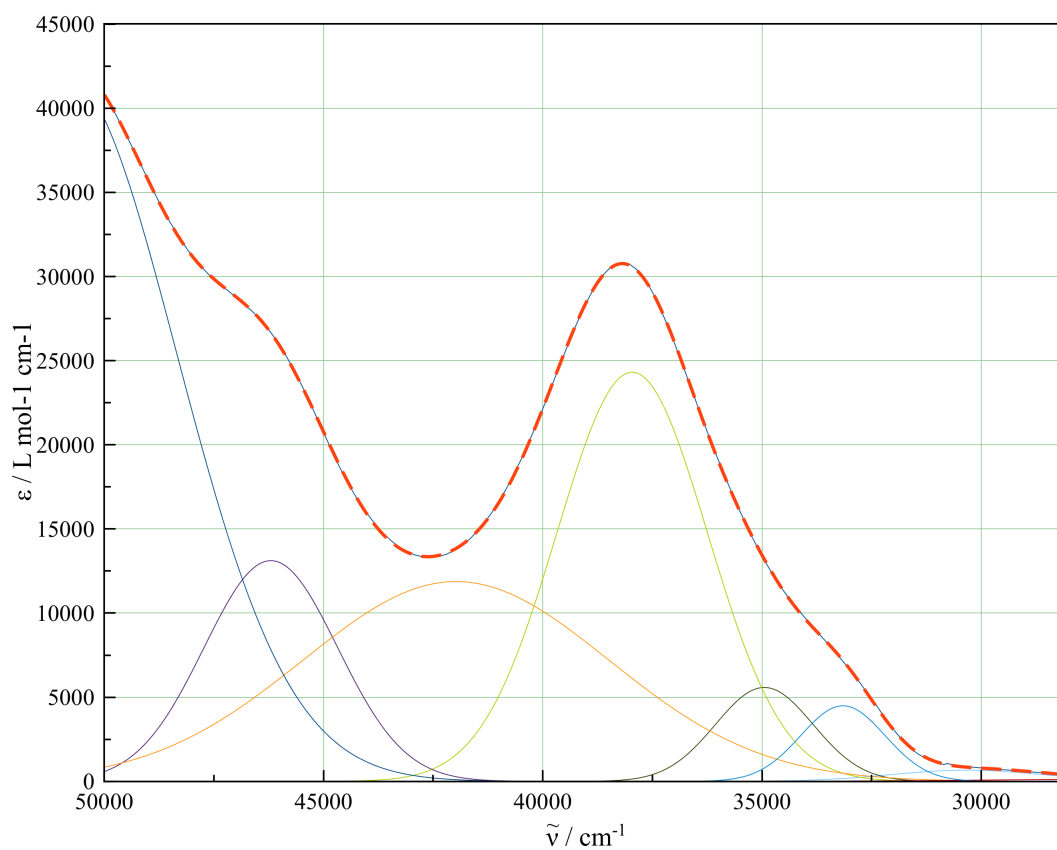


Abbildung A.23: UV/Vis-Spektrum des Komplexes $[\text{Cu}(\text{L-Me}_2\text{TAOC})\text{Cl}]^-$ (**2**) mit Kurvenanpassung von 28000 bis 50000 cm^{-1}

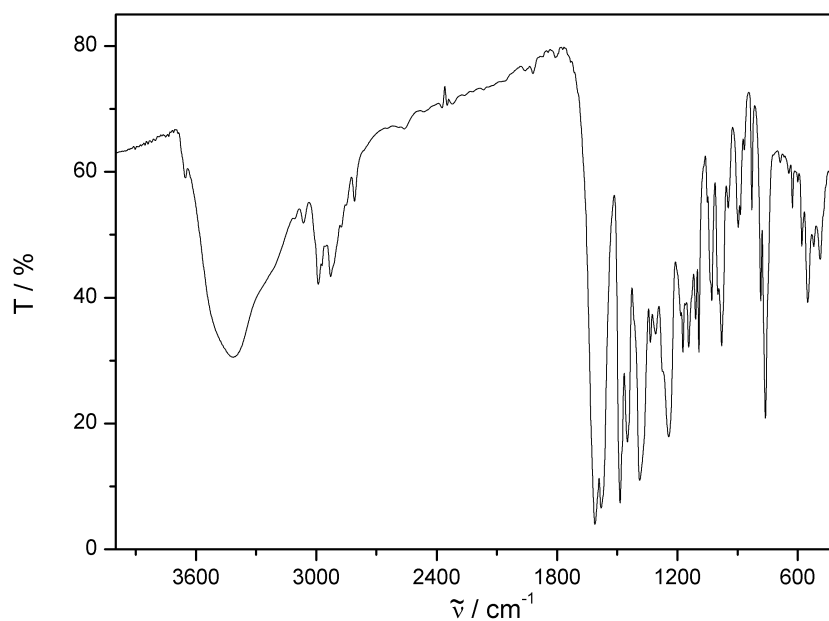
A.5 (Et₄N)[Co(L-Me₂TAOC)Cl] (3a)

Abbildung A.24: IR-Spektrum (KBr-Pressling) von (Et₄N)[Co(L-Me₂TAOC)Cl] (**3a**)

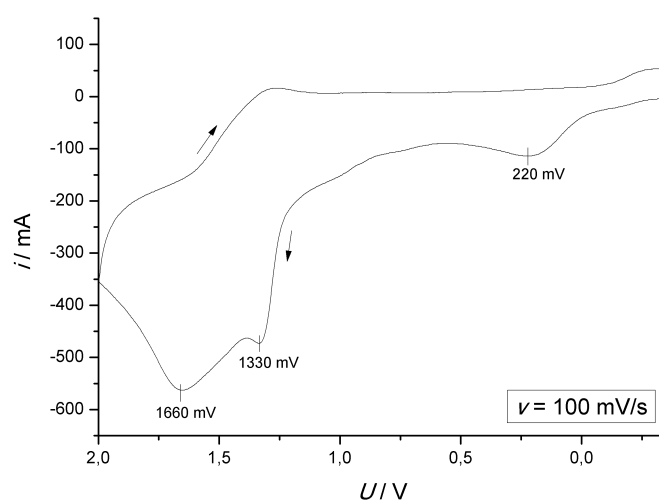


Abbildung A.25: Cyclovoltammogramm des Komplexes (Et₄N)[Co(L-Me₂TAOC)Cl] (**3a**) in Acetonitril

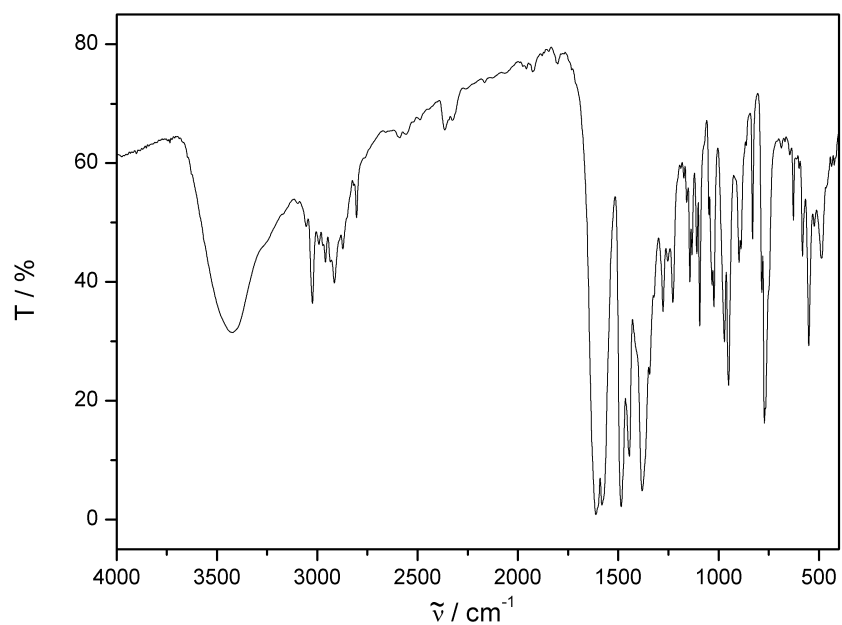
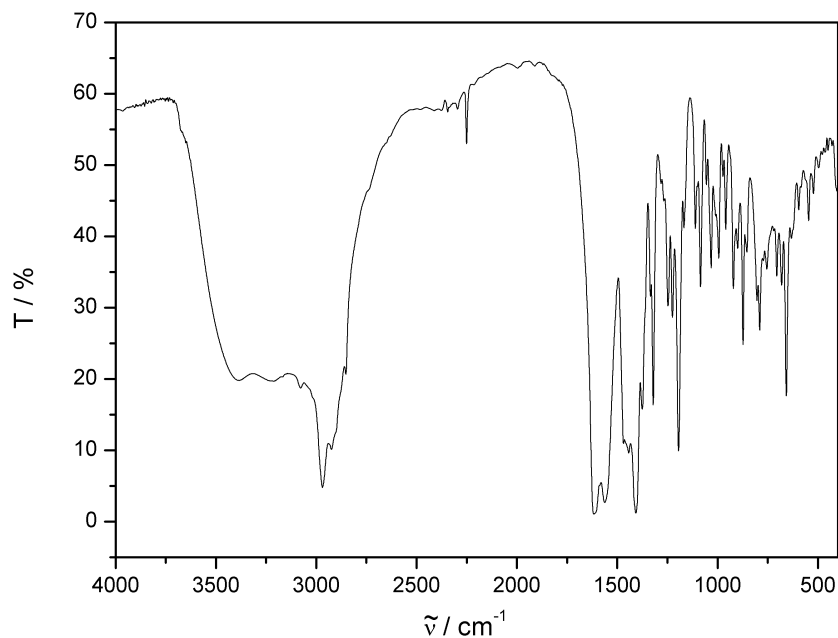
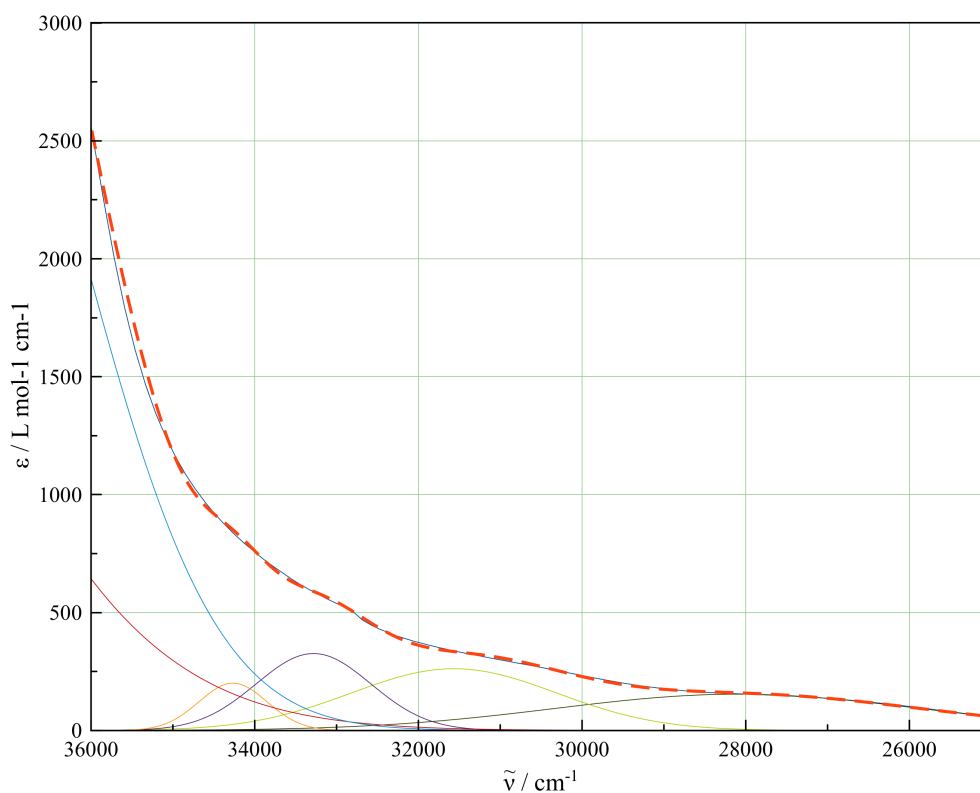
A.6 (Me₄N)[Co(L-Me₂TAOC)Cl] (3b)

Abbildung A.26: IR-Spektrum (KBr-Pressling) von (Me₄N)[Co(L-Me₂TAOC)Cl] (**3b**)

A.7 [Ni(L-TAAP-^tBu₂)(H₂O)(OAc)] · MeCN (4)**Abbildung A.27:** IR-Spektrum (KBr-Pressling) von [Ni(L-TAAP-^tBu₂)(H₂O)(OAc)] · MeCN (4)**Abbildung A.28:** UV/Vis-Spektrum des Komplexes [Ni(L-TAAP-^tBu₂)(H₂O)(OAc)] (4) mit Kurvenanpassung von 25000 bis 36000 cm⁻¹

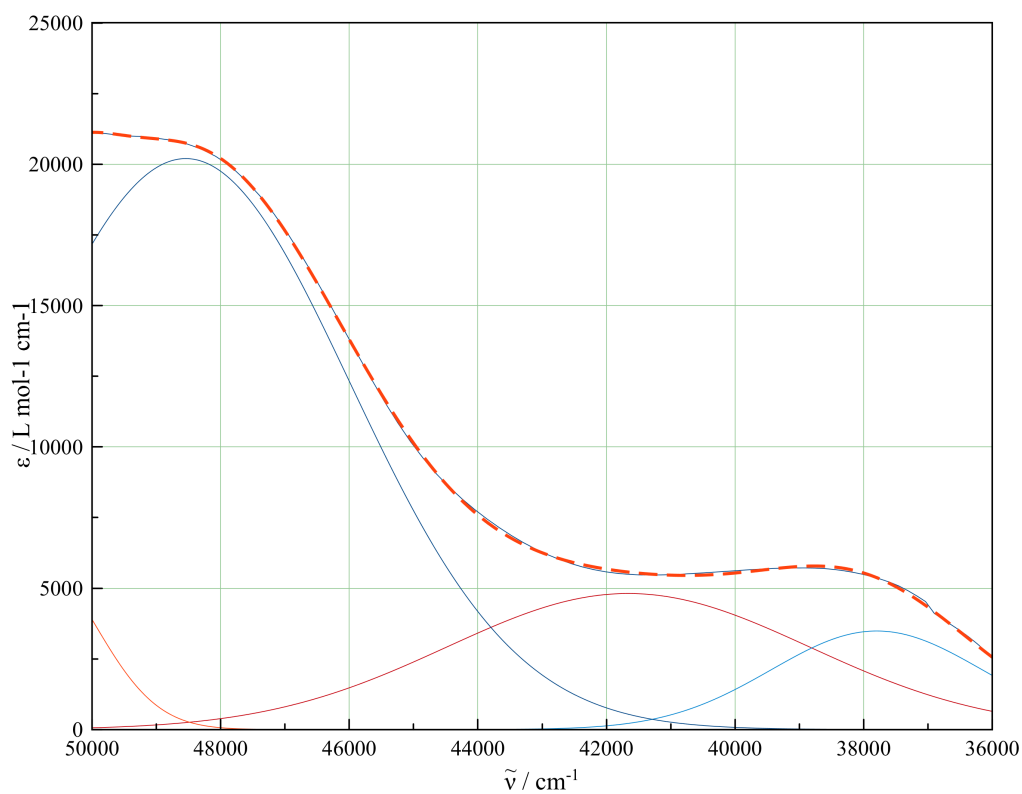


Abbildung A.29: UV/Vis-Spektrum des Komplexes $[\text{Ni}(\text{L-TAAP-}^t\text{Bu}_2)(\text{H}_2\text{O})(\text{OAc})]$ (4) mit Kurvenanpassung von 36000 bis 50000 cm^{-1}

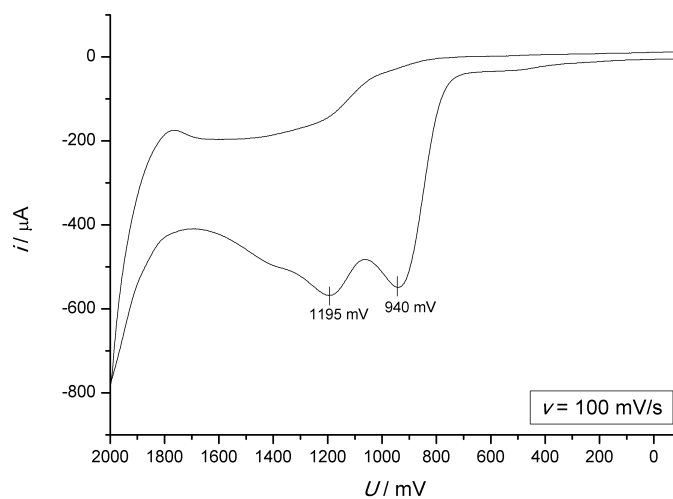


Abbildung A.30: Cyclovoltammogramm des Komplexes $[\text{Ni}(\text{L-TAAP-}^t\text{Bu}_2)(\text{H}_2\text{O})(\text{OAc})] \cdot \text{MeCN}$ (4) in Acetonitril

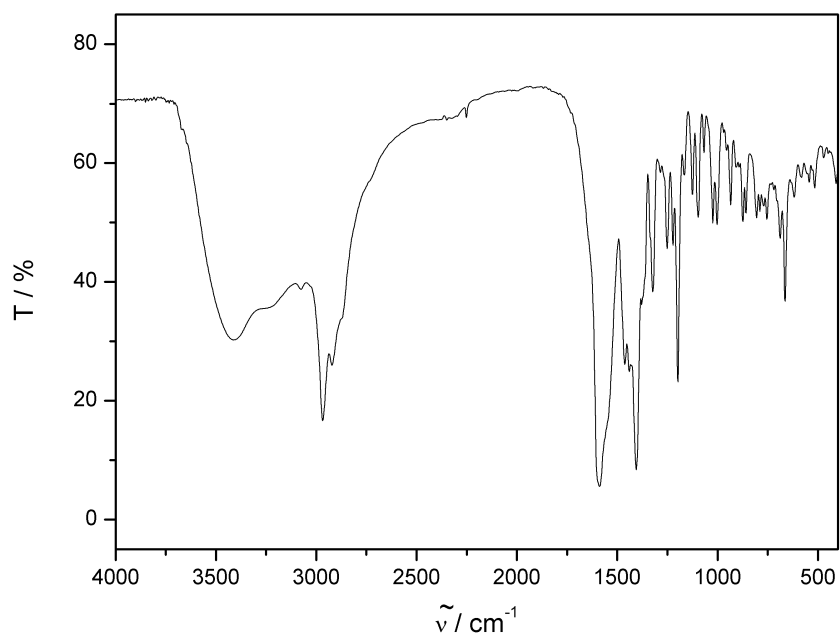
A.8 [Cu(L-TAAP-^tBu₂)(H₂O)(OAc)] · MeCN (5)

Abbildung A.31: IR-Spektrum (KBr-Pressling) von [Cu(L-TAAP-^tBu₂)(H₂O)(OAc)] · MeCN (5)

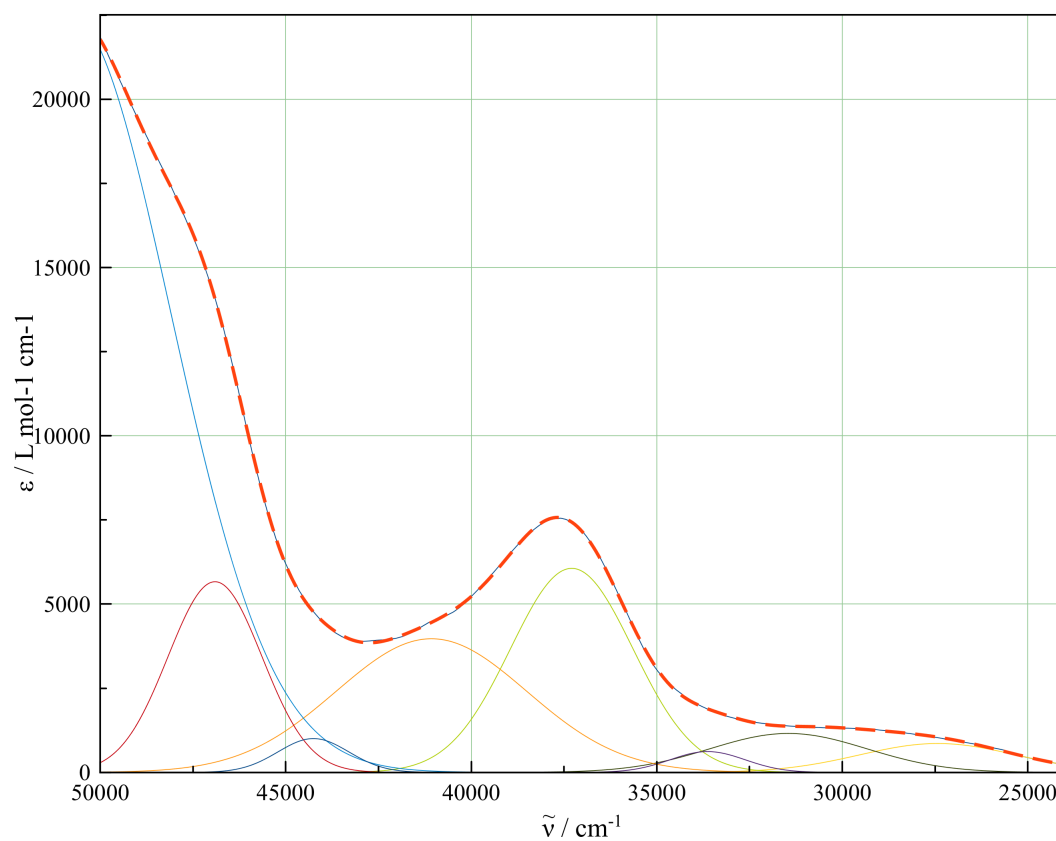


Abbildung A.32: UV/Vis-Spektrum des Komplexes $[\text{Cu}(\text{L-TAAP-}^t\text{Bu}_2)(\text{H}_2\text{O})(\text{OAc})]$ (**5**) mit Kurvenanpassung von 24000 bis 50000 cm^{-1}

A.9 [Co(L-TAAP-^tBu₂)(OAc)] (6)

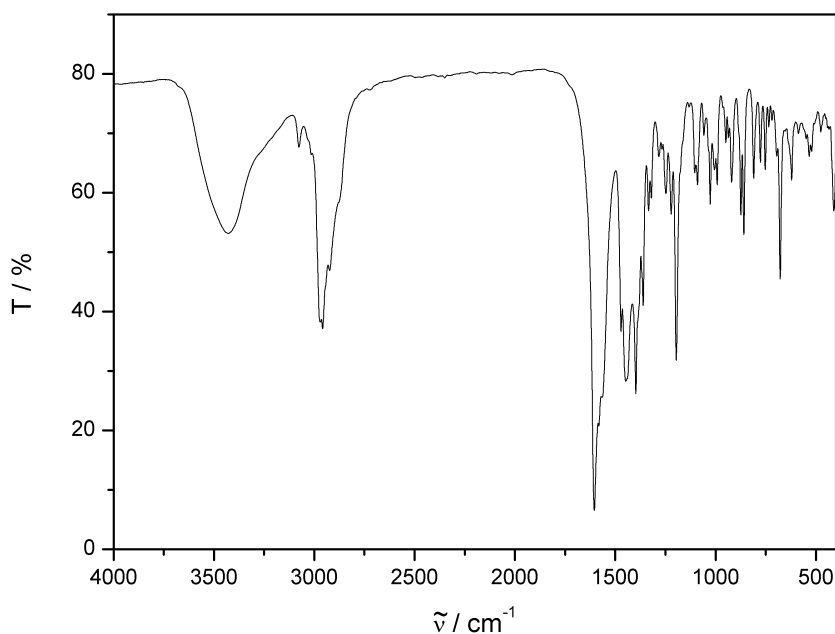


Abbildung A.33: IR-Spektrum (KBr-Pressling) von [Co(L-TAAP-^tBu₂)(OAc)] (6)

Tabelle A.1: Stromstärkeverhältnis $|i_{pa}/i_{pc}|$, anodisches Spitzenpotential E_{pa} , kathodisches Spitzenpotential E_{pc} , Halbstufenpotential $E_{1/2}$ und ΔE für die Oxidation des Komplexes [Co(L-TAAP-^tBu₂)(OAc)] (6) bei verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten v

$v/mV \cdot s^{-1}$	E_{pa}/mV	E_{pc}/mV	$ i_{pc}/i_{pa} $	$E_{1/2}/mV$	$\Delta E/mV$
200	470	205	1,10	337,5	265
100	437	228	1,08	332,5	209
50	414	241	1,04	327,5	173
20	397	255	0,95	326	142
10	388	266	0,88	327	122

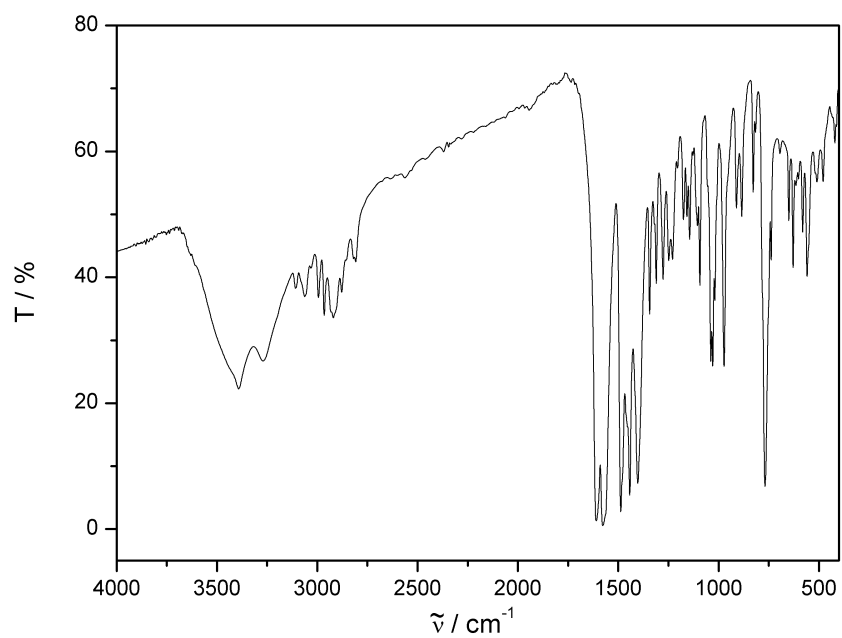
A.10 [Ni(L-Me₂TAOC)(bipy)] · MeOH (7)

Abbildung A.34: IR-Spektrum (KBr-Pressling) von [Ni(L-Me₂TAOC)(bipy)] · MeOH (**7**)

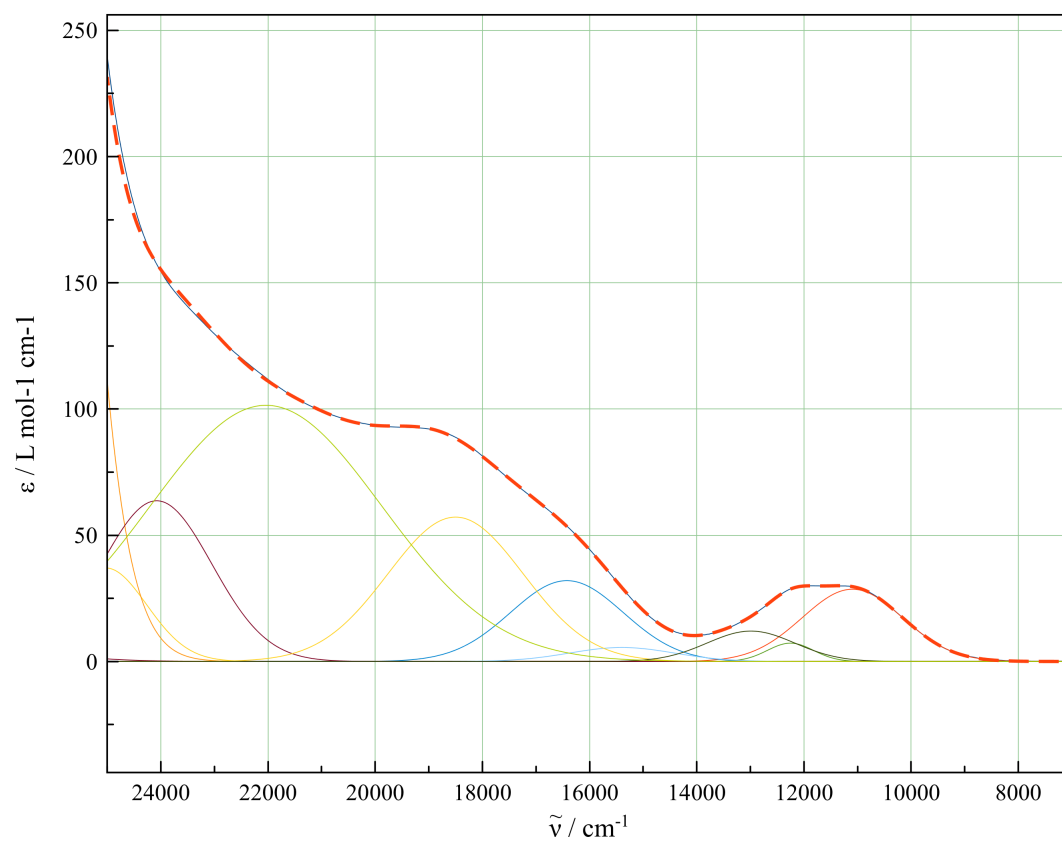


Abbildung A.35: UV/Vis-Spektrum des Komplexes $[\text{Ni}(\text{L-Me}_2\text{TAOC})(\text{bipy})]$ (**7**) mit Kurvenanpassung von 6250 bis 25000 cm^{-1}

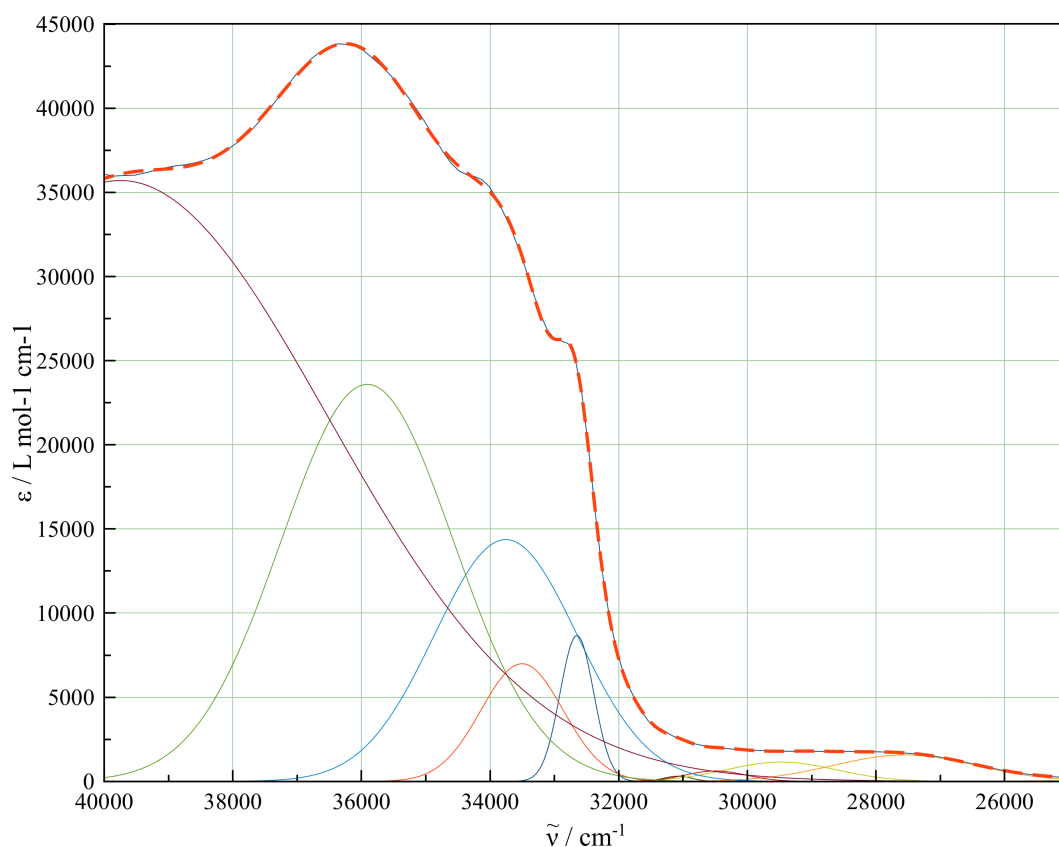


Abbildung A.36: UV/Vis-Spektrum des Komplexes $[\text{Ni}(\text{L-Me}_2\text{TAOC})(\text{bipy})]$ (**7**) mit Kurvenanpassung von 25000 bis 40000 cm^{-1}

Tabelle A.2: Stromstärkeverhältnis $|i_{pa}/i_{pc}|$, anodisches Spitzenpotential E_{pa} , kathodisches Spitzenpotential E_{pc} , Halbstufenpotential $E_{1/2}$ und ΔE für die Oxidation des Komplexes $[\text{Ni}(\text{L-Me}_2\text{TAOC})(\text{bipy})] \cdot \text{MeOH}$ (**7**) bei verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten v

$v/\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$	E_{pa}/mV	E_{pc}/mV	$ i_{pc}/i_{pa} $	$E_{1/2}/\text{mV}$	$\Delta E/\text{mV}$
200	624	509	1,04	566,5	115
100	613	517	1,01	565	96
50	608	522	0,98	565	86
20	605	526	0,92	565,5	79
10	605	526	0,86	565,5	79

Tabelle A.3: Stromstärkeverhältnis $|i_{pa}/i_{pc}|$, anodisches Spitzenpotential E_{pa} , kathodisches Spitzenpotential E_{pc} , Halbstufenpotential $E_{1/2}$ und ΔE für die Reduktion des Komplexes $[\text{Ni}(\text{L-Me}_2\text{TAOC})(\text{bipy})] \cdot \text{MeOH}$ (**7**) bei verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten v

$v/\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$	E_{pa}/mV	E_{pc}/mV	$ i_{pa}/i_{pc} $	$E_{1/2}/\text{mV}$	$\Delta E/\text{mV}$
200	-1538	-1640	1,04	-1589	102
100	-1544	-1633	1,03	-1588,5	89
50	-1550	-1624	0,97	-1587	74
20	-1550	-1624	0,92	-1587	74
10	-1546	-1625	0,86	-1585,5	79

A.11 $[\text{Cu}(\text{L-Me}_2\text{TAOC})(\text{bipy})] \cdot \text{MeOH}$ (**8**)

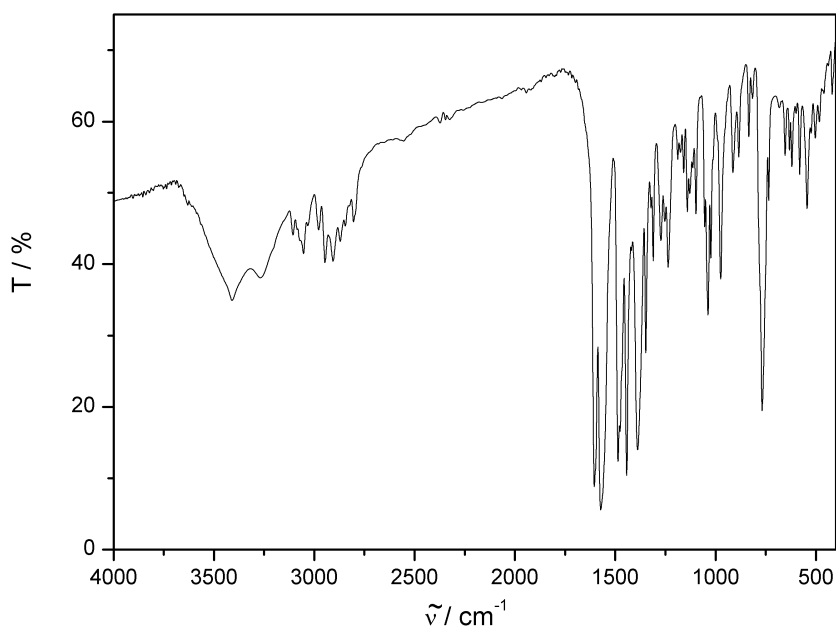


Abbildung A.37: IR-Spektrum (KBr-Pressling) von $[\text{Cu}(\text{L-Me}_2\text{TAOC})(\text{bipy})] \cdot \text{MeOH}$ (**8**)

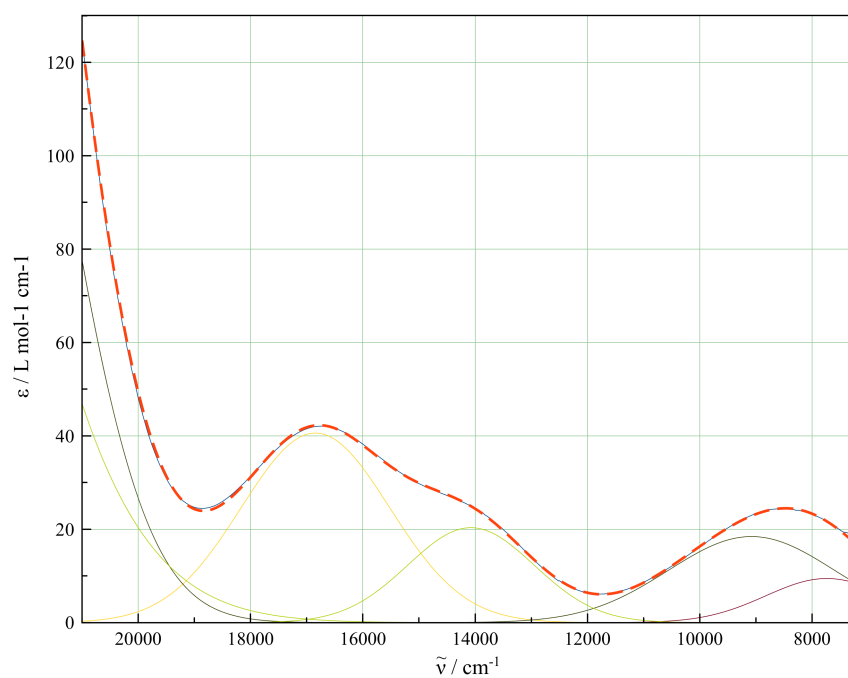


Abbildung A.38: UV/Vis-Spektrum des Komplexes [Cu(L-Me₂TAOC)(bipy)] (8) mit Kurvenanpassung von 6250 bis 21000 cm⁻¹

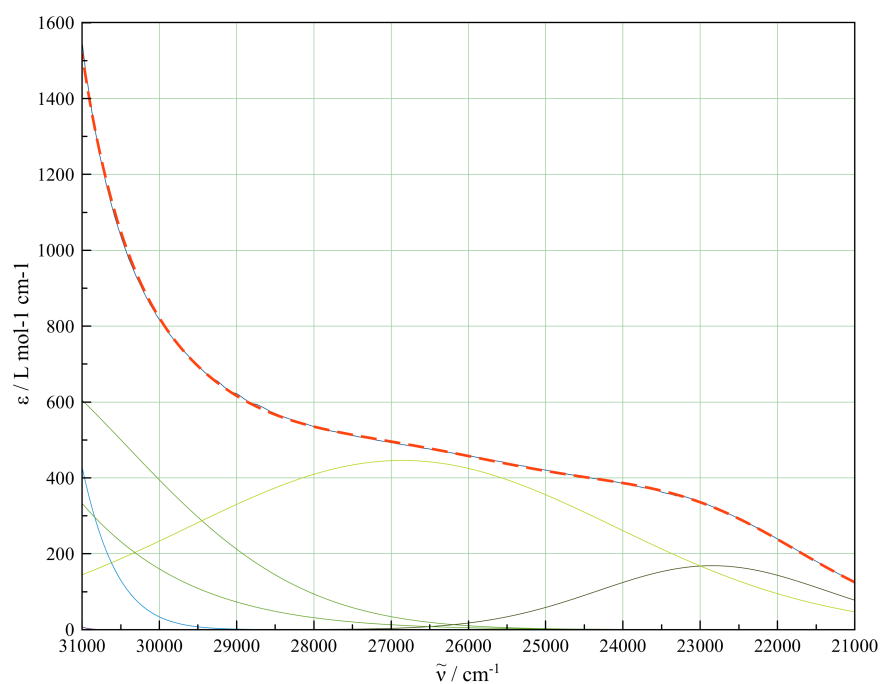


Abbildung A.39: UV/Vis-Spektrum des Komplexes [Cu(L-Me₂TAOC)(bipy)] (8) mit Kurvenanpassung von 21000 bis 31000 cm⁻¹

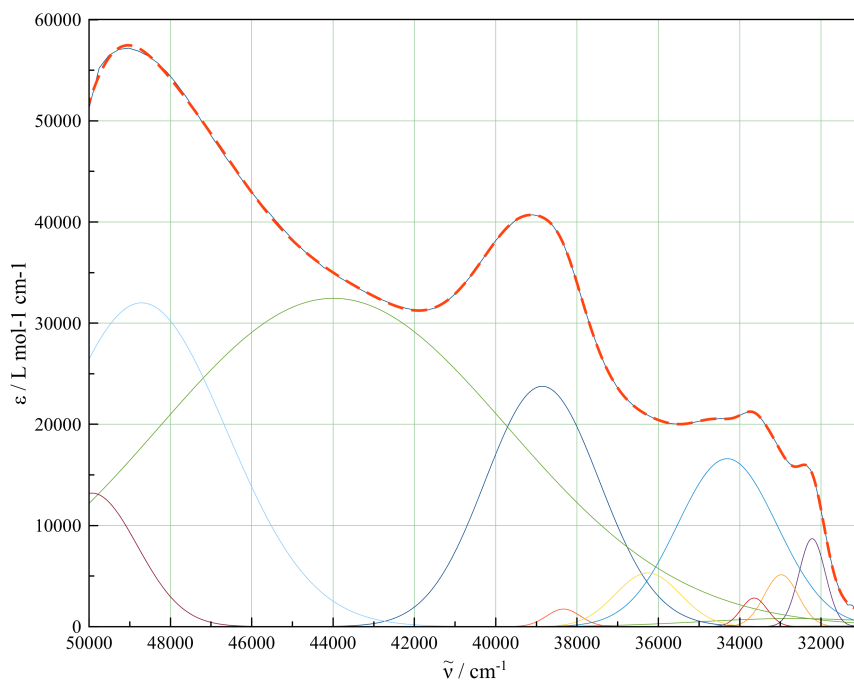


Abbildung A.40: UV/Vis-Spektrum des Komplexes $[\text{Cu}(\text{L-Me}_2\text{TAOC})(\text{bipy})]$ (8) mit Kurvenanpassung von 31000 bis 50000 cm^{-1}

A.12 $[\text{Co}(\text{L-Me}_2\text{TAOC})(\text{bipy})] \cdot \text{MeOH}$ (9)

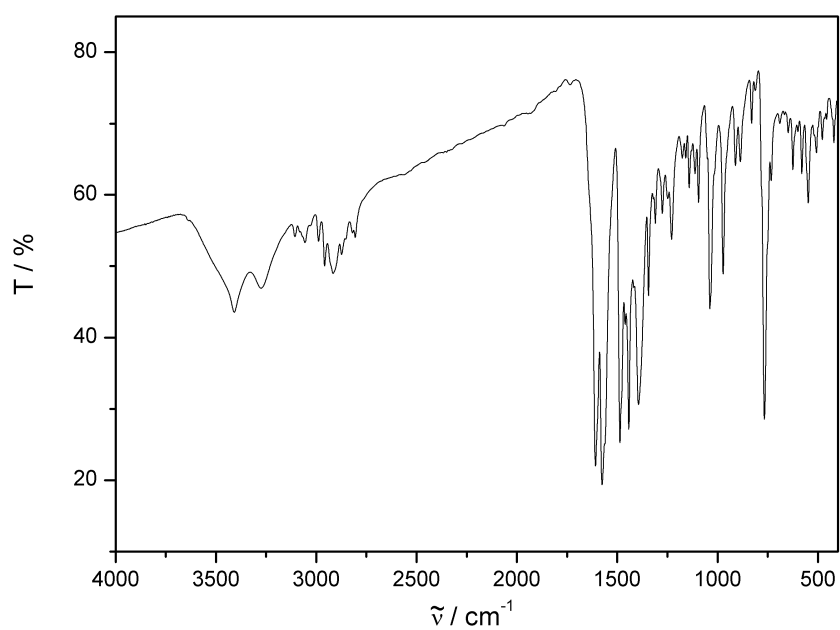


Abbildung A.41: IR-Spektrum (KBr-Pressling) von $[\text{Co}(\text{L-Me}_2\text{TAOC})(\text{bipy})] \cdot \text{MeOH}$ (9)

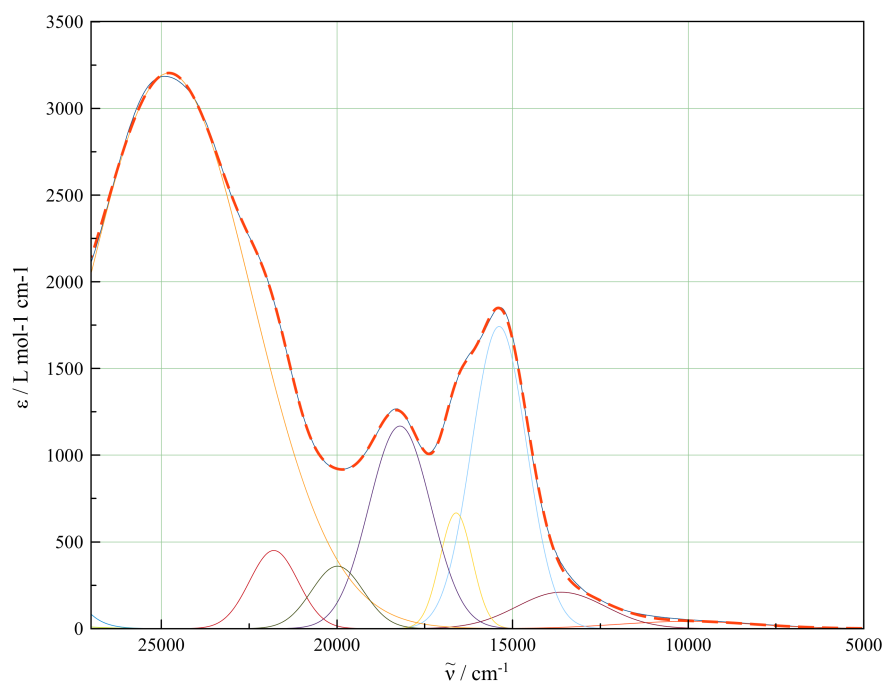


Abbildung A.42: UV/Vis-Spektrum des Komplexes [Co(L-Me₂TAOC)(bipy)] (9) mit Kurvenanpassung von 5000 bis 27000 cm⁻¹

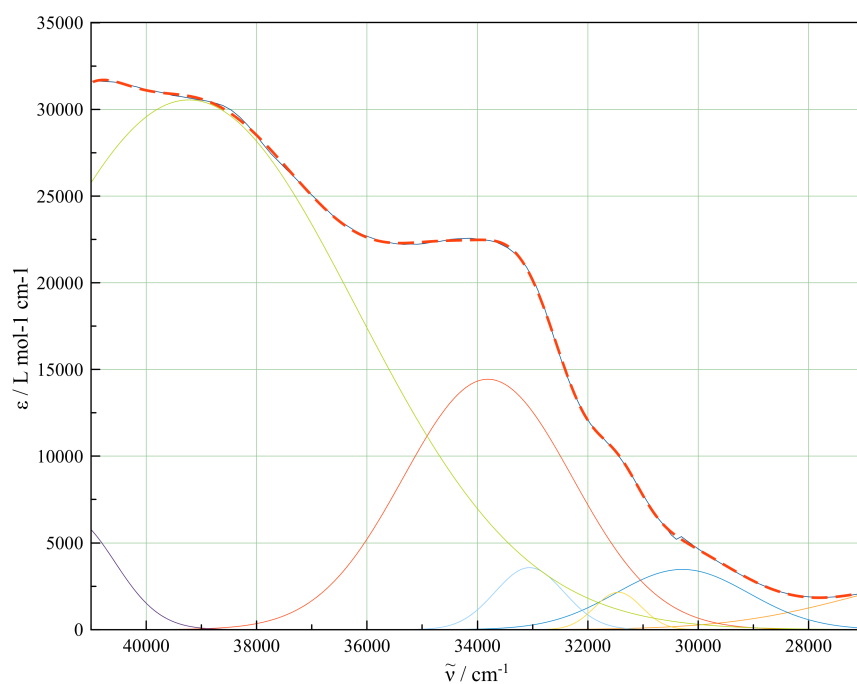


Abbildung A.43: UV/Vis-Spektrum des Komplexes [Co(L-Me₂TAOC)(bipy)] (9) mit Kurvenanpassung von 27000 bis 41000 cm⁻¹

Tabelle A.4: Stromstärkeverhältnis $|i_{pc}/i_{pa}|$, anodisches Spitzenpotential E_{pa} , kathodisches Spitzenpotential E_{pc} , Halbstufenpotential $E_{1/2}$ und ΔE für die Oxidation des Komplexes $[\text{Co}(\text{L-Me}_2\text{TAOC})(\text{bipy})] \cdot \text{MeOH}$ (**9**) bei verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten v

$v/\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$	E_{pa}/mV	E_{pc}/mV	$ i_{pc}/i_{pa} $	$E_{1/2}/\text{mV}$	$\Delta E/\text{mV}$
200	-422	-575	0,78	-498,5	153
100	-423	-572	0,74	-497,5	149
50	-420	-577	0,72	-498,5	157
20	-414	-578	0,73	-496	164
10	-409	-578	0,74	-493,5	169

Tabelle A.5: Stromstärkeverhältnis $|i_{pa}/i_{pc}|$, anodisches Spitzenpotential E_{pa} , kathodisches Spitzenpotential E_{pc} , Halbstufenpotential $E_{1/2}$ und ΔE für die Reduktion des Komplexes $[\text{Co}(\text{L-Me}_2\text{TAOC})(\text{bipy})] \cdot \text{MeOH}$ (**9**) bei verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten v

$v/\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$	E_{pa}/mV	E_{pc}/mV	$ i_{pa}/i_{pc} $	$E_{1/2}/\text{mV}$	$\Delta E/\text{mV}$
200	-1487	-1595	0,80	-1541	108
100	-1498	-1581	0,81	-1539,5	83
50	-1501	-1576	0,82	-1538,5	75
20	-1503	-1573	0,80	-1538	70
10	-1504	-1570	0,75	-1537	66

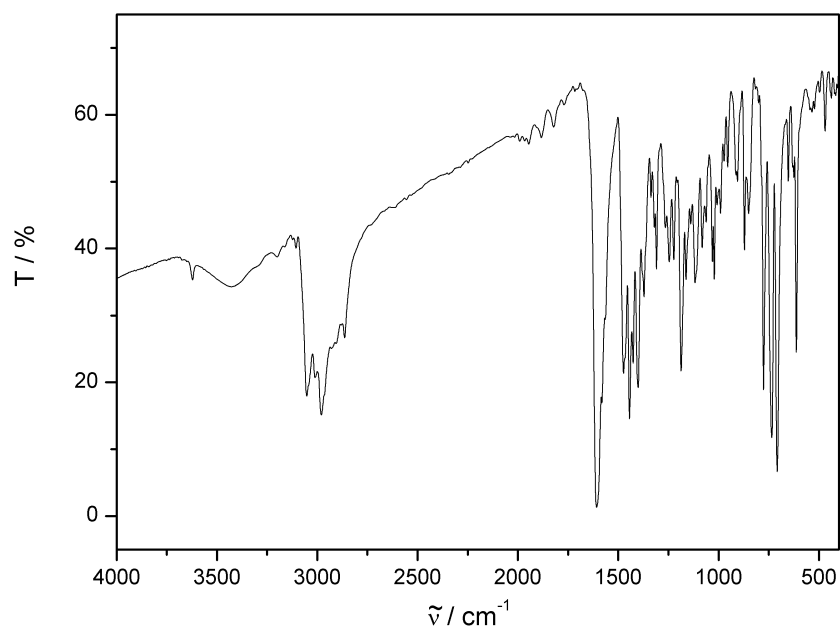
A.13 [Ni(L-TAAP-^tBu₂)(bipy)](BPh₄) · 0,5 Et₂O (10)

Abbildung A.44: IR-Spektrum (KBr-Pressling) von [Ni(L-TAAP-^tBu₂)(bipy)](BPh₄) · 0,5 Et₂O (10)

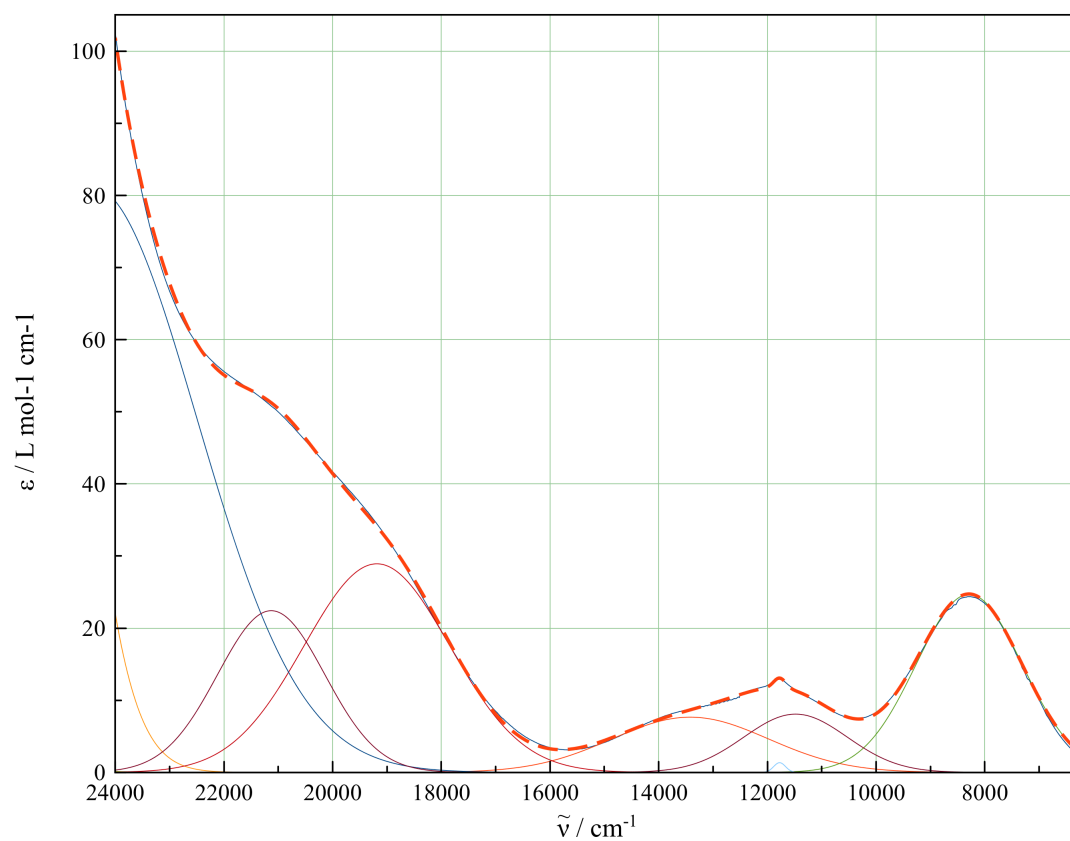


Abbildung A.45: UV/Vis-Spektrum des Komplexes $[\text{Ni}(\text{L-TAAP-}^t\text{Bu}_2)(\text{bipy})]^+$ (10) mit Kurvenanpassung von 6250 bis 24000 cm^{-1}

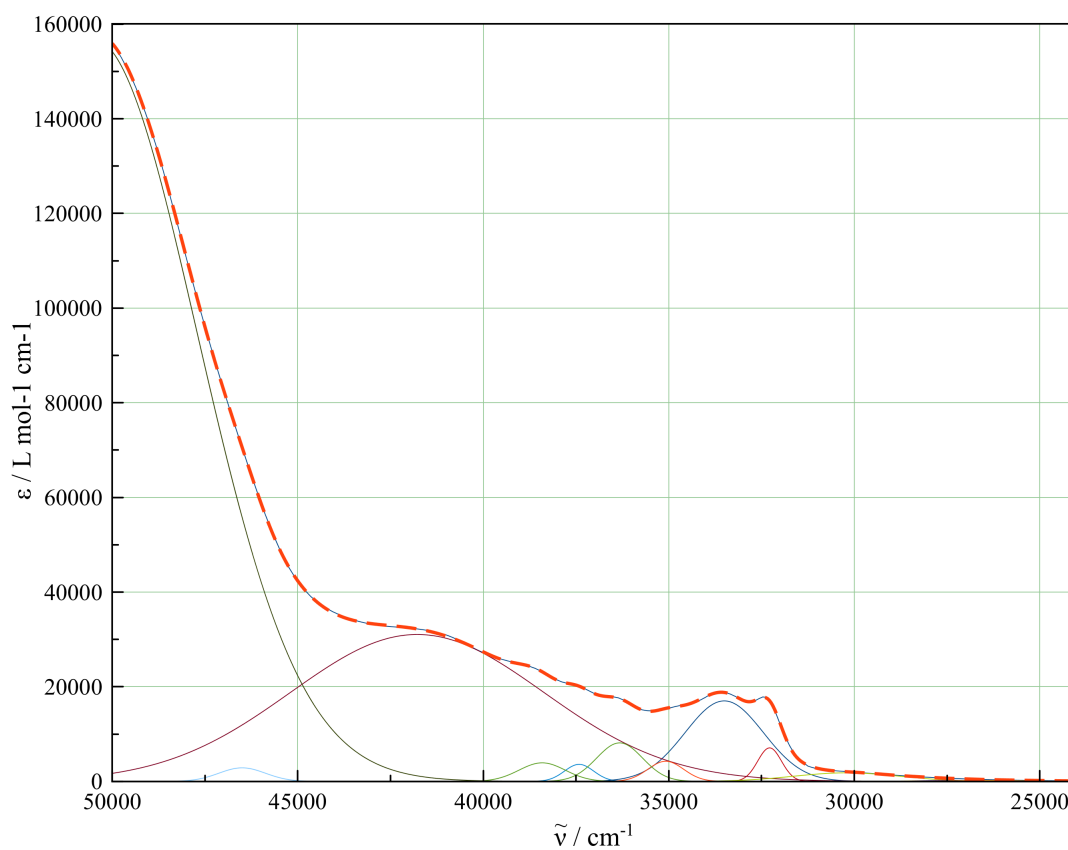


Abbildung A.46: UV/Vis-Spektrum des Komplexes $[\text{Ni}(\text{L-TAAP-}^t\text{Bu}_2)(\text{bipy})]^+$ (10) mit Kurvenanpassung von 24000 bis 50000 cm^{-1}

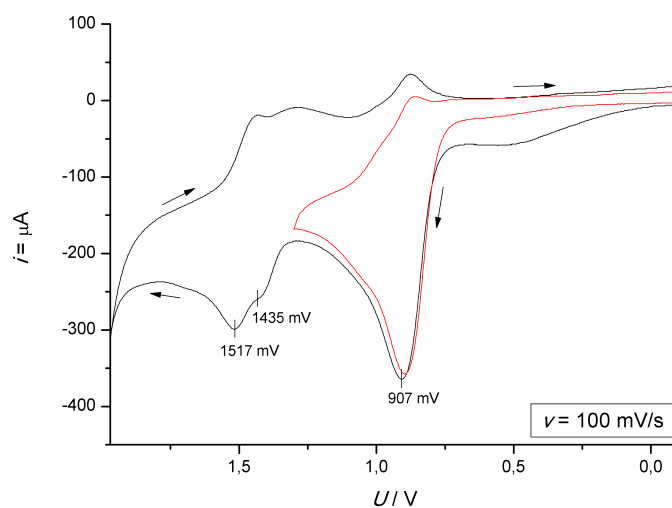


Abbildung A.47: Cyclovoltammogramm der Oxidationen des Komplexes $[\text{Ni}(\text{L-TAAP-}^t\text{Bu}_2)(\text{bipy})](\text{BPh}_4) \cdot 0,5 \text{Et}_2\text{O}$ (10) in Acetonitril

Tabelle A.6: Stromstärkeverhältnis $|i_{pa}/i_{pc}|$, anodisches Spitzenpotential E_{pa} , kathodisches Spitzenpotential E_{pc} , Halbstufenpotential $E_{1/2}$ und ΔE für die Reduktion des Komplexes $[\text{Ni}(\text{L-TAAP-}^t\text{Bu}_2)(\text{bipy})](\text{BPh}_4) \cdot 0,5 \text{ Et}_2\text{O}$ (**10**) bei verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten v

$v/\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$	E_{pa}/mV	E_{pc}/mV	$ i_{pa}/i_{pc} $	$E_{1/2}/\text{mV}$	$\Delta E/\text{mV}$
200	-1357	-1453	0,97	-1405	96
100	-1364	-1443	0,98	-1403,5	79
50	-1368	-1440	0,96	-1404	74
20	-1370	-1436	0,86	-1403	66
10	-1371	-1437	0,87	-1404	66

A.14 $[\text{Cu}(\text{L-TAAP-}^t\text{Bu}_2)(\text{bipy})](\text{BPh}_4) \cdot \text{MeOH}$ (**11**)

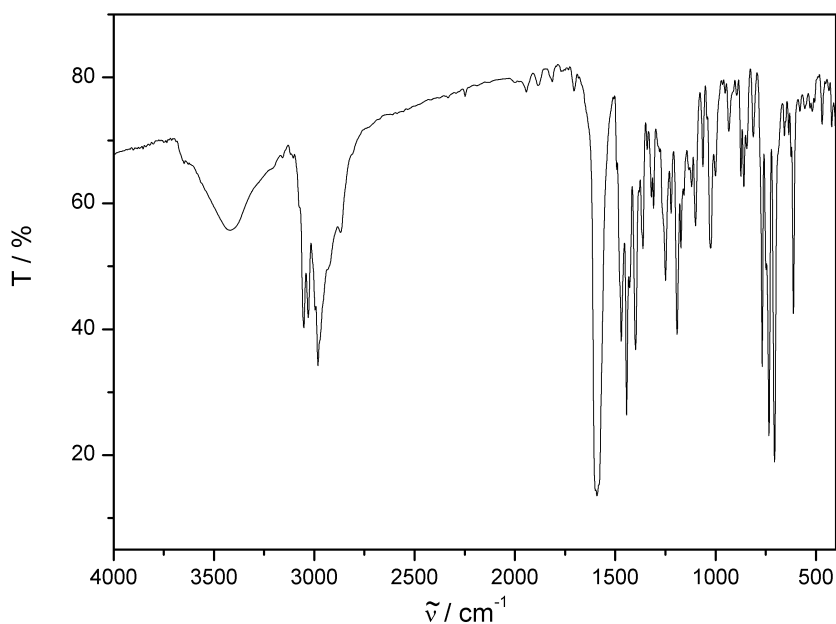


Abbildung A.48: IR-Spektrum (KBr-Pressling) von $[\text{Cu}(\text{L-TAAP-}^t\text{Bu}_2)(\text{bipy})](\text{BPh}_4) \cdot \text{MeOH}$ (**11**)

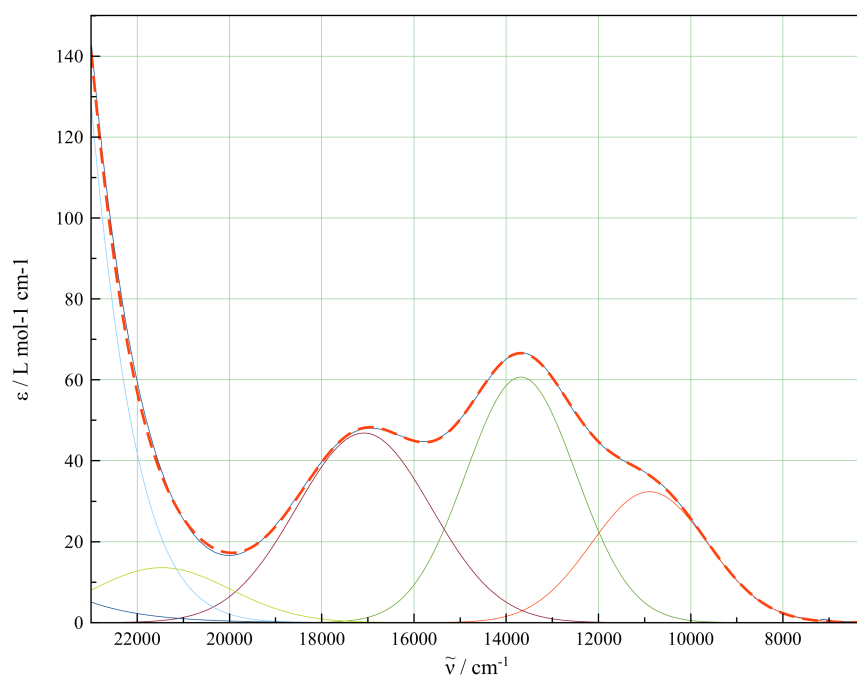


Abbildung A.49: UV/Vis-Spektrum des Komplexes $[\text{Cu}(\text{L-TAAP-}^t\text{Bu}_2)(\text{bipy})]^+$ (11) mit Kurvenanpassung von 6250 bis 21000 cm^{-1}

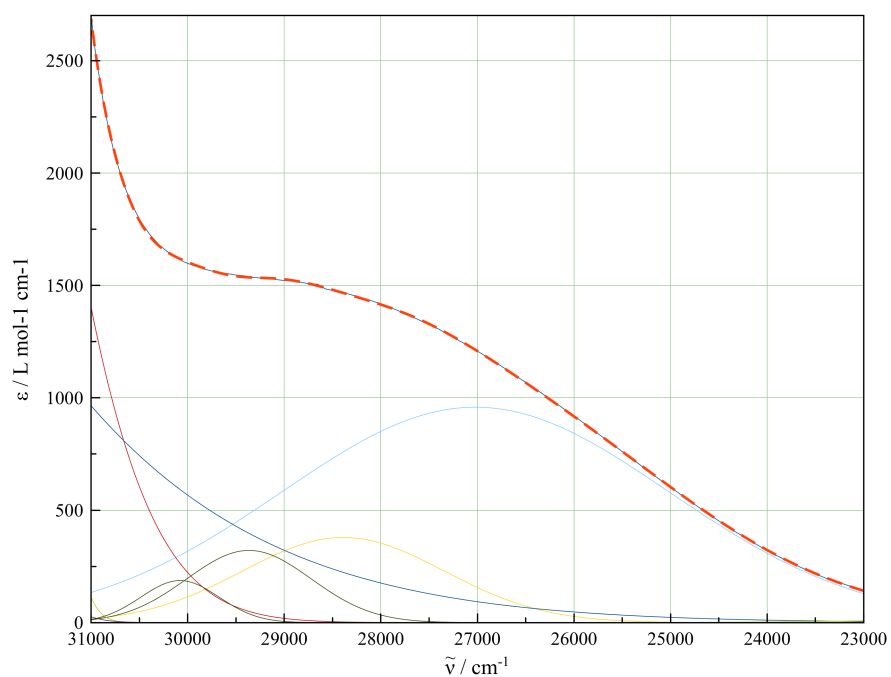


Abbildung A.50: UV/Vis-Spektrum des Komplexes $[\text{Cu}(\text{L-TAAP-}^t\text{Bu}_2)(\text{bipy})]^+$ (11) mit Kurvenanpassung von 21000 bis 31000 cm^{-1}

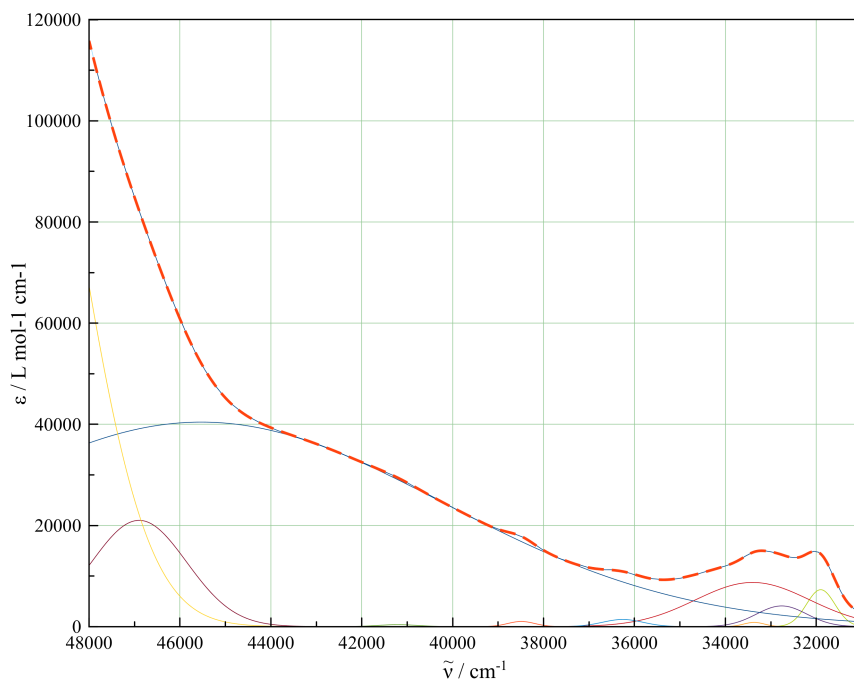


Abbildung A.51: UV/Vis-Spektrum des Komplexes $[\text{Cu}(\text{L-TAAP-}^t\text{Bu}_2)(\text{bipy})]^+$ (11) mit Kurvenanpassung von 31000 bis 48000 cm^{-1}

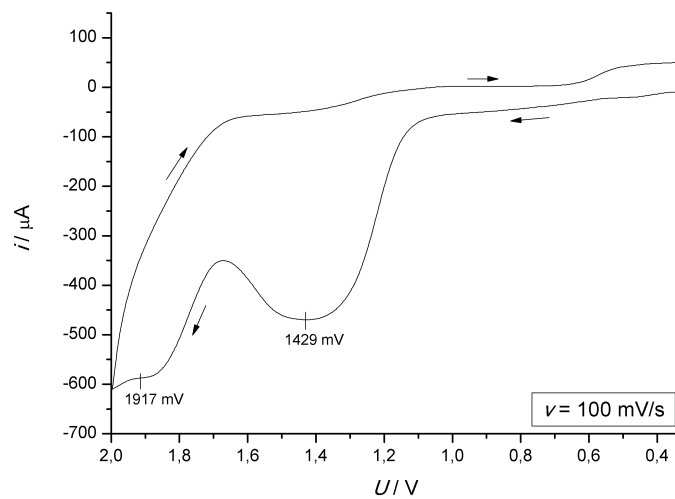


Abbildung A.52: Cyclovoltammogramm der Oxidationen des Komplexes $[\text{Cu}(\text{L-TAAP-}^t\text{Bu}_2)(\text{bipy})](\text{BPh}_4) \cdot \text{MeOH}$ (11) in Acetonitril

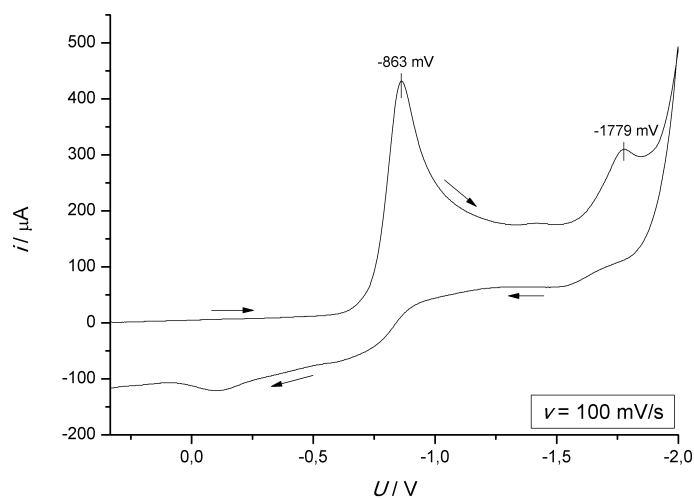


Abbildung A.53: Cyclovoltammogramm der Reduktionen des Komplexes $[\text{Cu}(\text{L-TAAP-}^t\text{Bu}_2)(\text{bipy})](\text{BPh}_4) \cdot \text{MeOH}$ (11) in Acetonitril

A.15 $[\text{Co}(\text{L-TAAP-}^t\text{Bu}_2)(\text{bipy})](\text{BPh}_4) \cdot 0,5 \text{ Et}_2\text{O}$ (12)

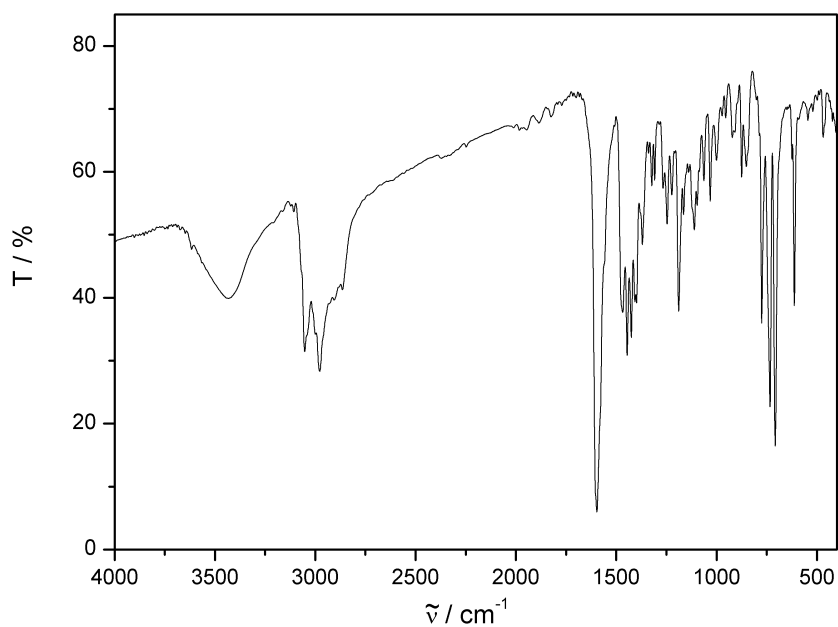


Abbildung A.54: IR-Spektrum (KBr-Pressling) von $[\text{Co}(\text{L-TAAP-}^t\text{Bu}_2)(\text{bipy})](\text{BPh}_4) \cdot 0,5 \text{ Et}_2\text{O}$ (12)

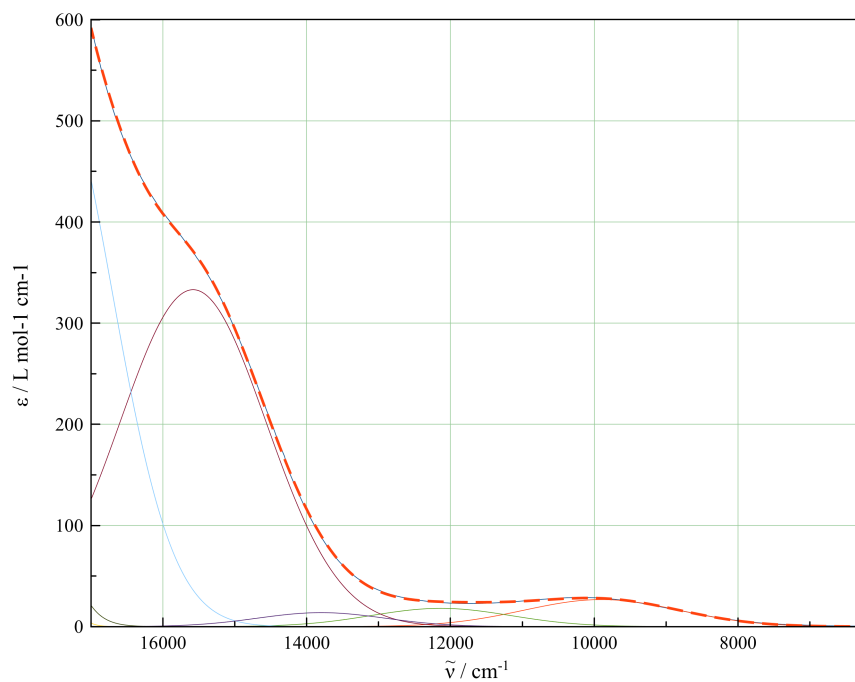


Abbildung A.55: UV/Vis-Spektrum des Komplexes $[\text{Co}(\text{L-TAAP-}^t\text{Bu}_2)(\text{bipy})]^+$ (**12**) mit Kurvenanpassung von 6250 bis 17000 cm^{-1}

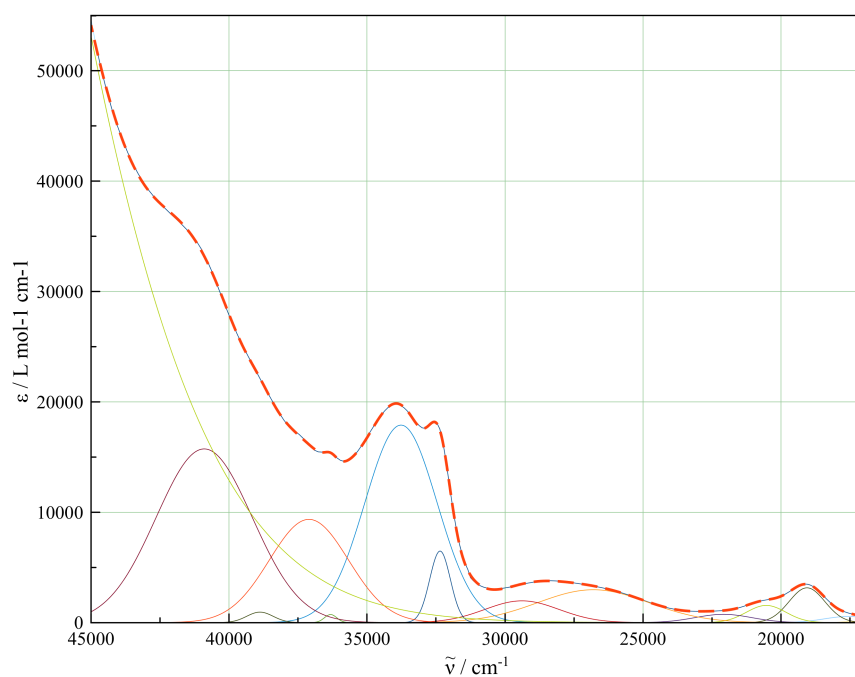


Abbildung A.56: UV/Vis-Spektrum des Komplexes $[\text{Co}(\text{L-TAAP-}^t\text{Bu}_2)(\text{bipy})]^+$ (**12**) mit Kurvenanpassung von 17000 bis 45000 cm^{-1}

Tabelle A.7: Stromstärkeverhältnis $|i_{pc}/i_{pa}|$, anodisches Spitzenpotential E_{pa} , kathodisches Spitzenpotential E_{pc} , Halbstufenpotential $E_{1/2}$ und ΔE für die Oxidation des Komplexes $[\text{Co}(\text{L-TAAP-}^t\text{Bu}_2)(\text{bipy})](\text{BPh}_4) \cdot 0,5 \text{ Et}_2\text{O}$ (**12**) bei verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten v

$v/\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$	E_{pa}/mV	E_{pc}/mV	$ i_{pc}/i_{pa} $	$E_{1/2}/\text{mV}$	$\Delta E/\text{mV}$
200	512	345	0,81	428,5	167
100	489	356	0,94	422,5	133
50	478	363	0,94	420,5	115
20	467	370	0,89	418,5	97
10	465	372	0,97	418,5	93

Tabelle A.8: Stromstärkeverhältnis $|i_{pa}/i_{pc}|$, anodisches Spitzenpotential E_{pa} , kathodisches Spitzenpotential E_{pc} , Halbstufenpotential $E_{1/2}$ und ΔE für die Reduktion des Komplexes $[\text{Co}(\text{L-TAAP-}^t\text{Bu}_2)(\text{bipy})](\text{BPh}_4) \cdot 0,5 \text{ Et}_2\text{O}$ (**12**) bei verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten v

$v/\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$	E_{pa}/mV	E_{pc}/mV	$ i_{pa}/i_{pc} $	$E_{1/2}/\text{mV}$	$\Delta E/\text{mV}$
200	-1286	-1388	0,88	-1337	102
100	-1295	-1380	0,88	-1337,5	85
50	-1300	-1373	0,85	-1336,5	73
20	-1304	-1369	0,76	-1336,5	65
10	-1304	-1373	0,74	-1338,5	69

A.16 [Ni(L-N₄Me₂)(bipy)](PF₆)₂ · Et₂O (13a)

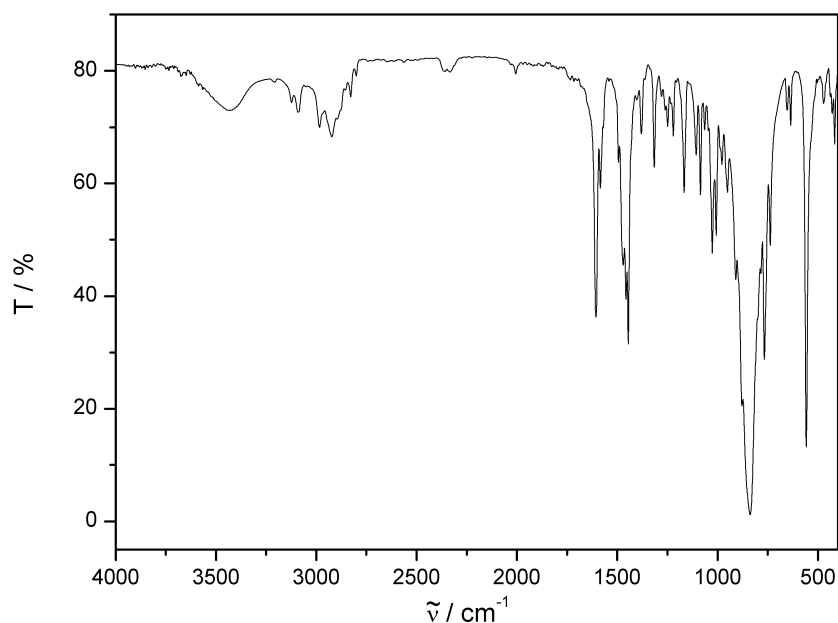


Abbildung A.57: IR-Spektrum (KBr-Pressling) von [Ni(L-N₄Me₂)(bipy)](PF₆)₂ · Et₂O (13a)

Tabelle A.9: Stromstärkeverhältnis $|i_{pa}/i_{pc}|$, anodisches Spitzenpotential E_{pa} , kathodisches Spitzenpotential E_{pc} , Halbstufenpotential $E_{1/2}$ und ΔE für die Oxidation des Komplexes [Ni(L-N₄Me₂)(bipy)](PF₆)₂ · Et₂O (13a) bei verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten v

$v/mV \cdot s^{-1}$	E_{pa}/mV	E_{pc}/mV	$ i_{pc}/i_{pa} $	$E_{1/2}/mV$	$\Delta E/mV$
200	1510	1406	0,92	1458	104
100	1502	1416	0,93	1459	86
50	1498	1420	0,92	1459	78
20	1494	1424	0,84	1459	70
10	1496	1424	0,80	1460	72

Tabelle A.10: Stromstärkeverhältnis $|i_{pa}/i_{pc}|$, anodisches Spitzenpotential E_{pa} , kathodisches Spitzenpotential E_{pc} , Halbstufenpotential $E_{1/2}$ und ΔE für die erste Reduktion des Komplexes $[\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bipy})](\text{PF}_6)_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (**13a**) bei verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten v

$v/\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$	E_{pa}/mV	E_{pc}/mV	$ i_{pa}/i_{pc} $	$E_{1/2}/\text{mV}$	$\Delta E/\text{mV}$
200	-1332	-1434	1,11	-1383	102
100	-1340	-1426	1,12	-1383	86
50	-1346	-1420	1,10	-1383	74
20	-1350	-1418	1,04	-1384	68
10	-1346	-1420	0,97	-1383	74

A.17 $[\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bipy})](\text{ClO}_4)_2$ (**13b**)

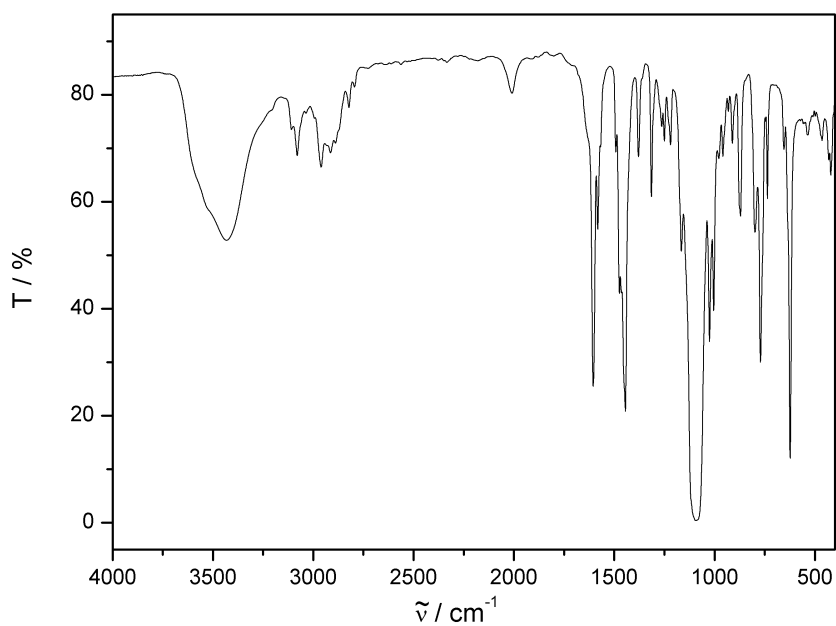


Abbildung A.58: IR-Spektrum (KBr-Pressling) von $[\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bipy})](\text{ClO}_4)_2$ (**13b**)

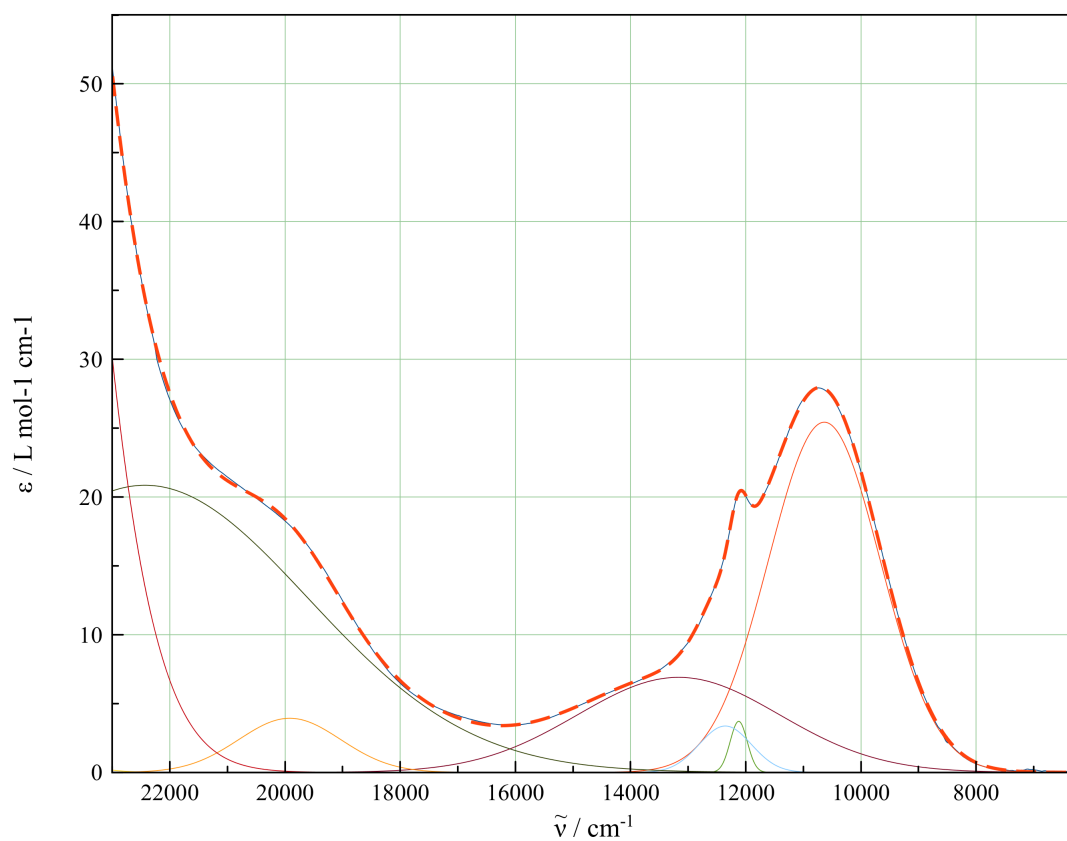


Abbildung A.59: UV/Vis-Spektrum des Komplexes $[\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bipy})]^{2+}$ (**13b**) mit Kurvenanpassung von 6250 bis 23000 cm^{-1}

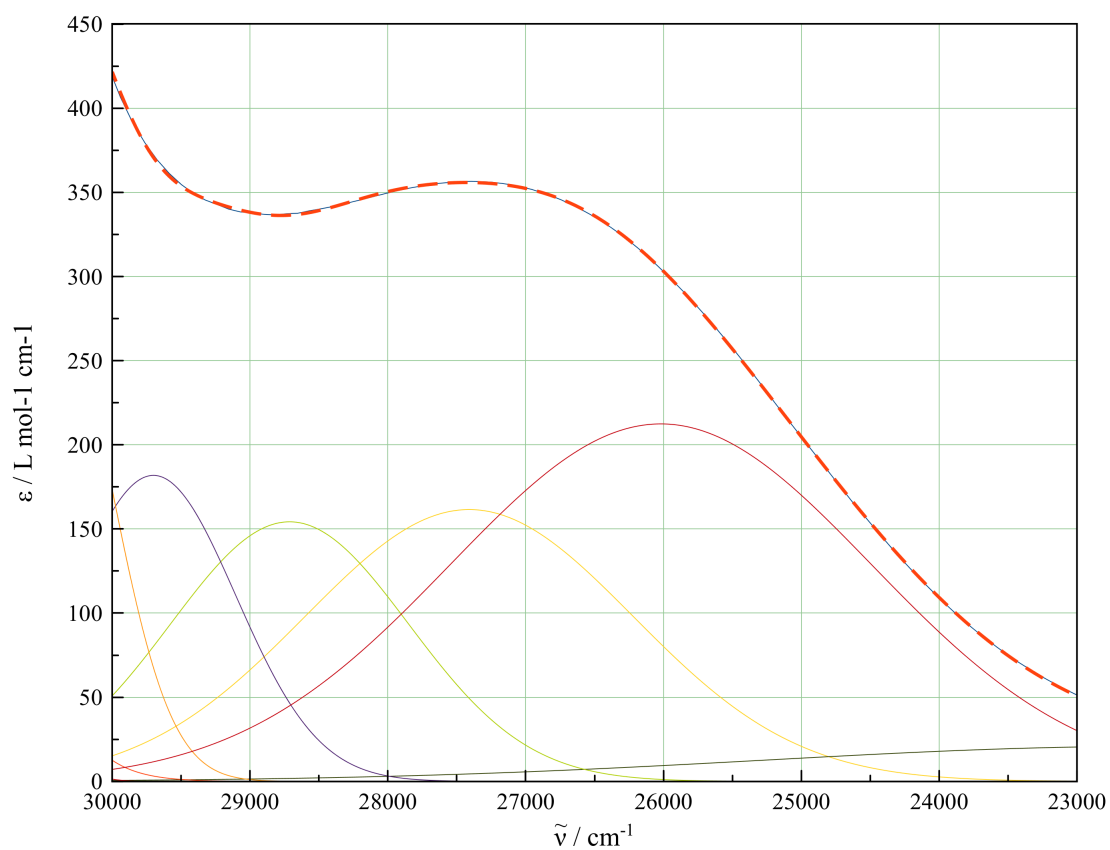


Abbildung A.60: UV/Vis-Spektrum des Komplexes $[\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bipy})]^{2+}$ (13b) mit Kurvenanpassung von 23000 bis 30000 cm^{-1}

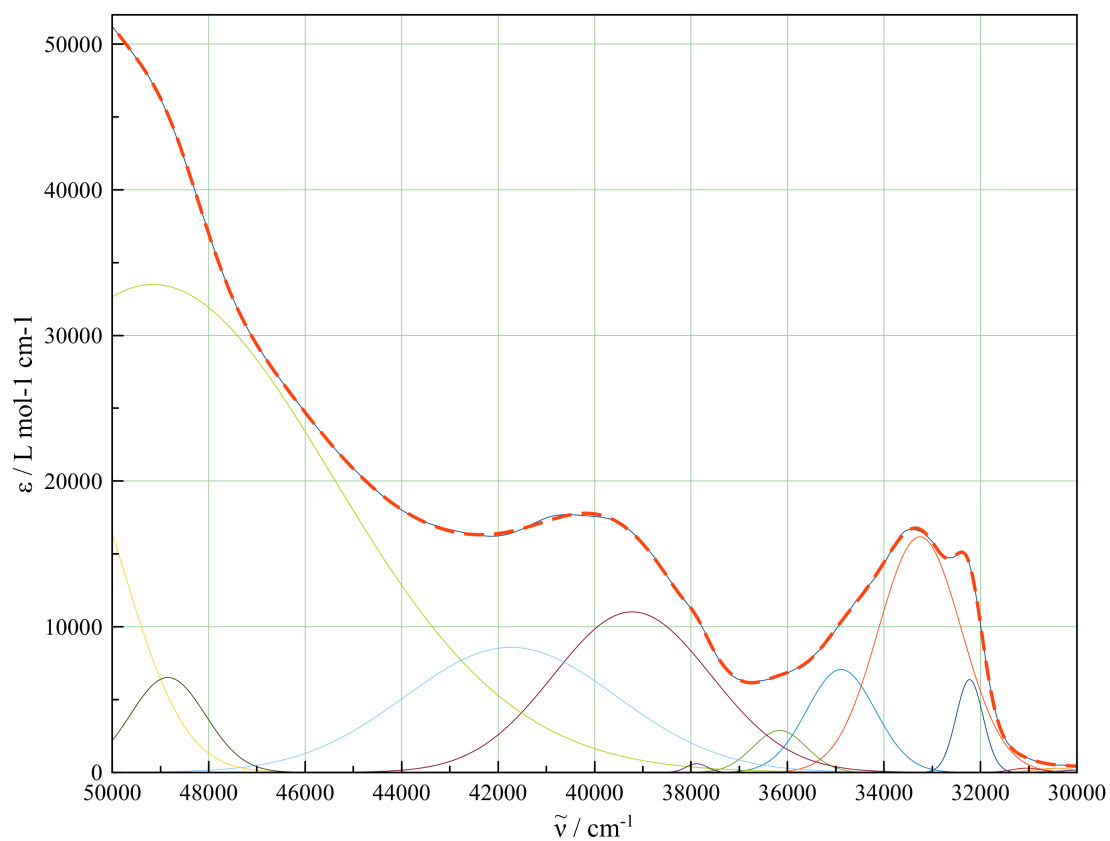


Abbildung A.61: UV/Vis-Spektrum des Komplexes $[\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bipy})]^{2+}$ (**13b**) mit Kurvenanpassung von 30000 bis 50000 cm^{-1}

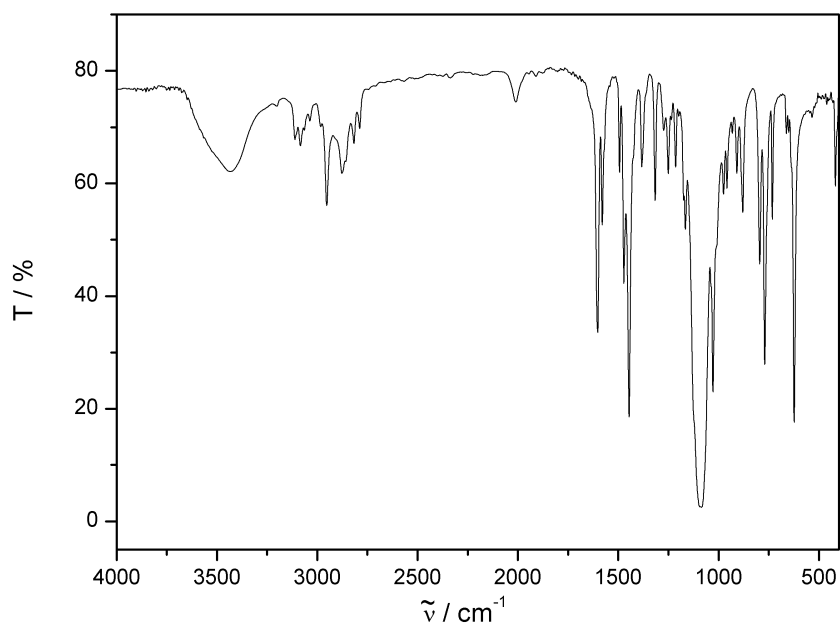
A.18 [Cu(L-N₄Me₂)(bipy)](ClO₄)₂ (14)

Abbildung A.62: IR-Spektrum (KBr-Pressling) von [Cu(L-N₄Me₂)(bipy)](ClO₄)₂ (14)

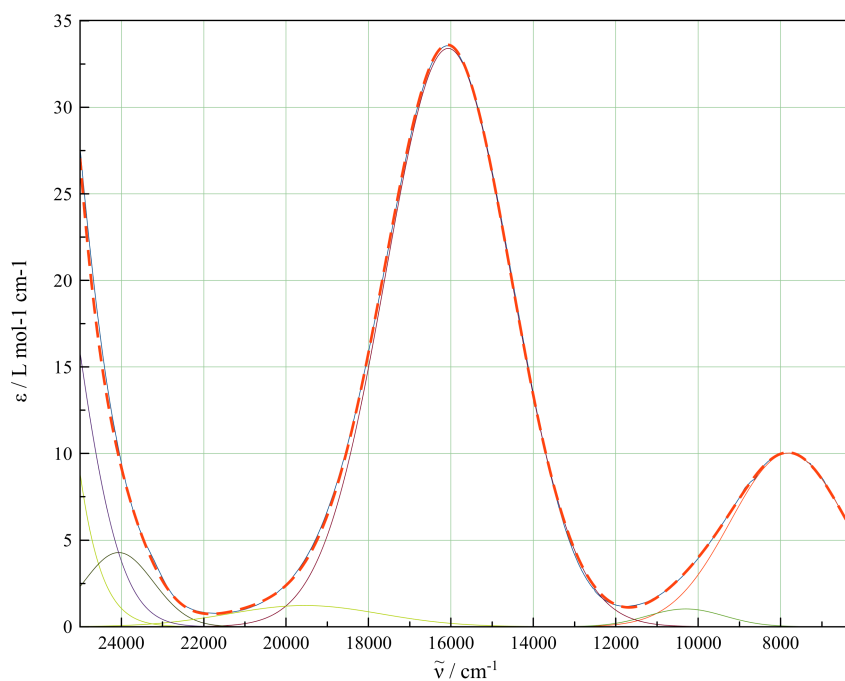


Abbildung A.63: UV/Vis-Spektrum des Komplexes [Cu(L-N₄Me₂)(bipy)]²⁺ (14) mit Kurvenanpassung von 6250 bis 25000 cm⁻¹

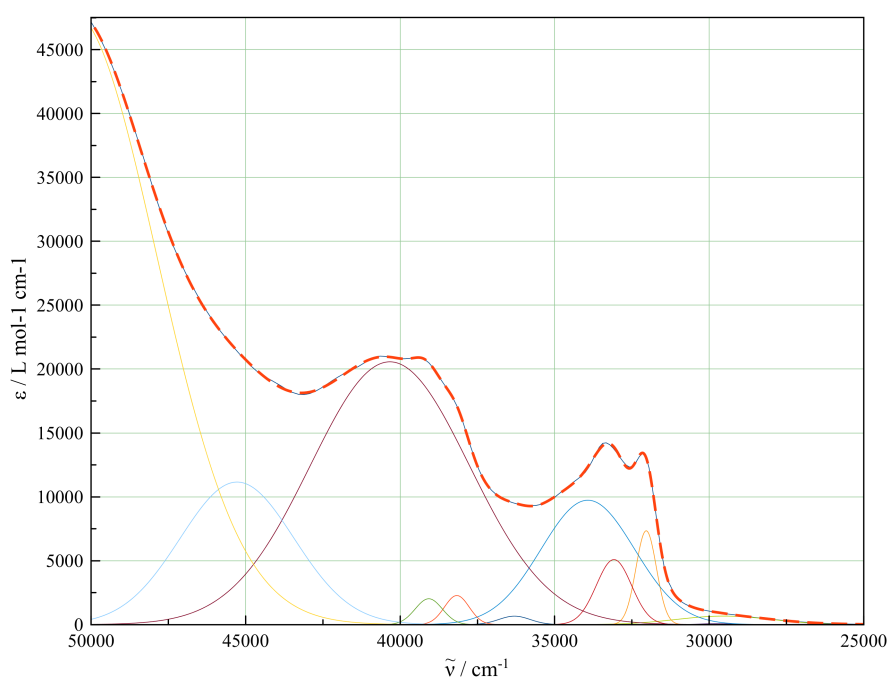


Abbildung A.64: UV/Vis-Spektrum des Komplexes $[\text{Cu}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bipy})]^{2+}$ (**14**) mit Kurvenanpassung von 25000 bis 50000 cm^{-1}

A.19 $[\text{Ni}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{bipy})](\text{BPh}_4)_2 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (**15**)

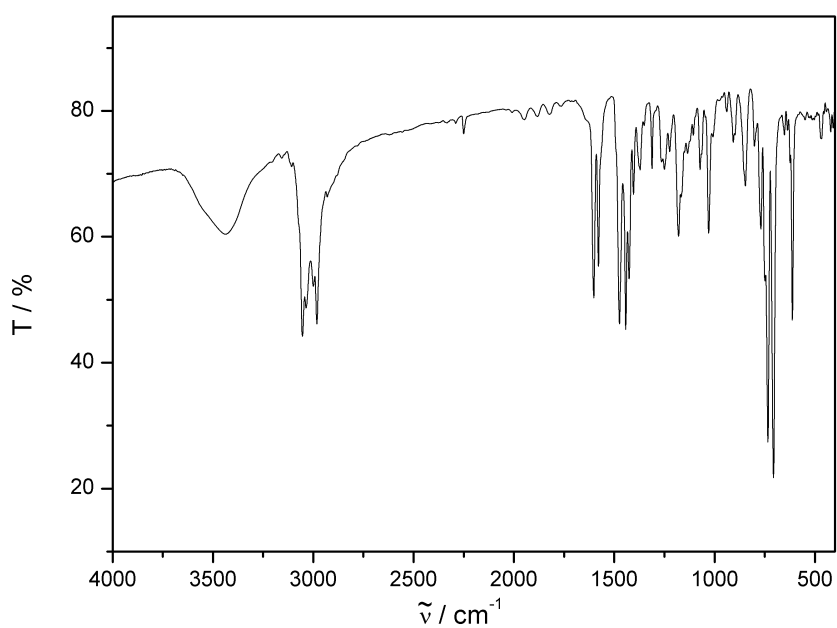


Abbildung A.65: IR-Spektrum (KBr-Pressling) von $[\text{Ni}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{bipy})](\text{BPh}_4)_2 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (**15**)

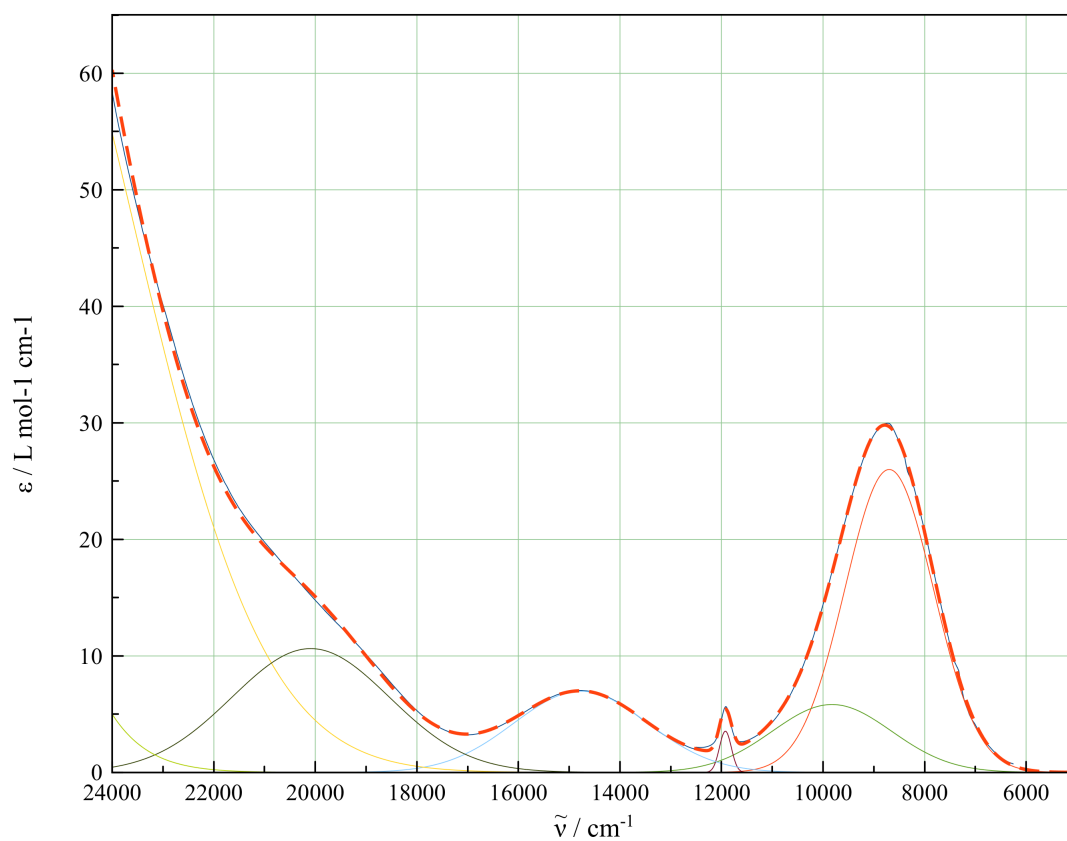


Abbildung A.66: UV/Vis-Spektrum des Komplexes $[\text{Ni}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{bipy})]^{2+}$ (15) mit Kurvenanpassung von 5000 bis 24000 cm^{-1}

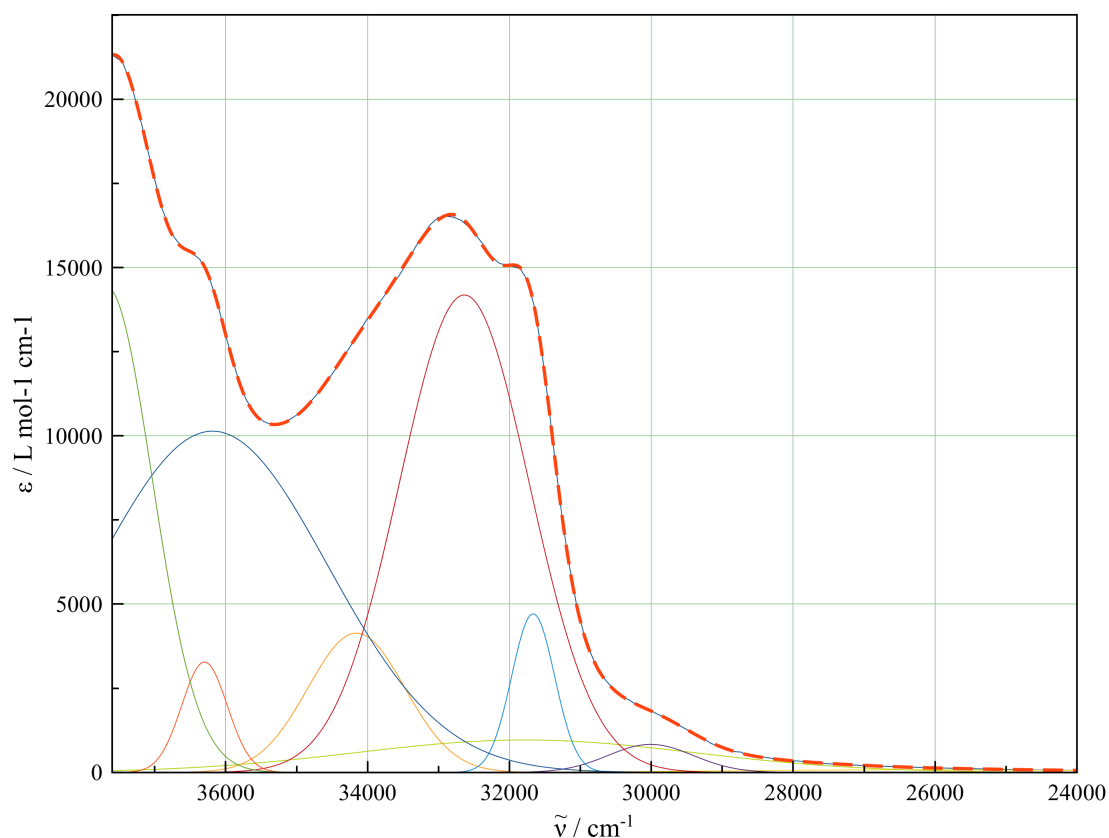


Abbildung A.67: UV/Vis-Spektrum des Komplexes $[\text{Ni}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{bipy})]^{2+}$ (**15**) mit Kurvenanpassung von 24000 bis 37600 cm^{-1}

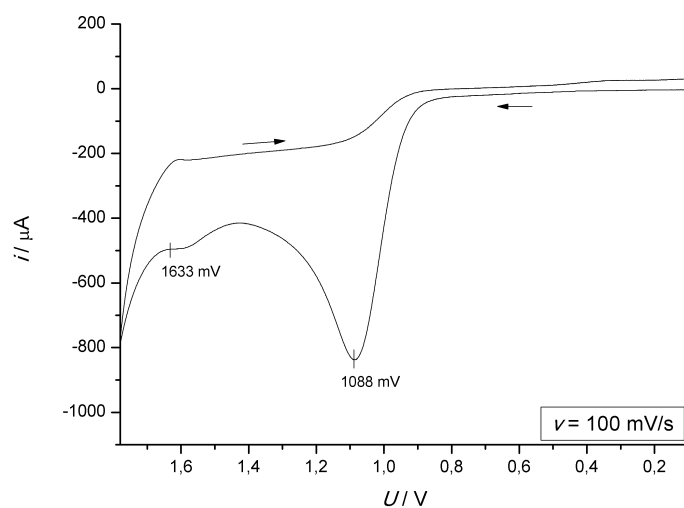


Abbildung A.68: Cyclovoltammogramm der Oxidationen des Komplexes $[\text{Ni}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{bipy})](\text{BPh}_4)_2 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (**15**) in Dimethylformamid

Tabelle A.11: Stromstärkeverhältnis $|i_{pa}/i_{pc}|$, anodisches Spitzenpotential E_{pa} , kathodisches Spitzenpotential E_{pc} , Halbstufenpotential $E_{1/2}$ und ΔE für die erste Reduktion des Komplexes $[\text{Ni}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{bipy})](\text{BPh}_4)_2 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (**15**) bei verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten v

$v/\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$	E_{pa}/mV	E_{pc}/mV	$ i_{pa}/i_{pc} $	$E_{1/2}/\text{mV}$	$\Delta E/\text{mV}$
200	-1062	-1172	0,83	-1117	110
100	-1070	-1160	0,85	-1115	90
50	-1074	-1154	0,83	-1114	80
20	-1079	-1149	0,83	-1114	70
10	-1079	-1147	0,76	-1113	68

A.20 $[\text{Cu}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{bipy})](\text{BPh}_4)_2 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (**16**)

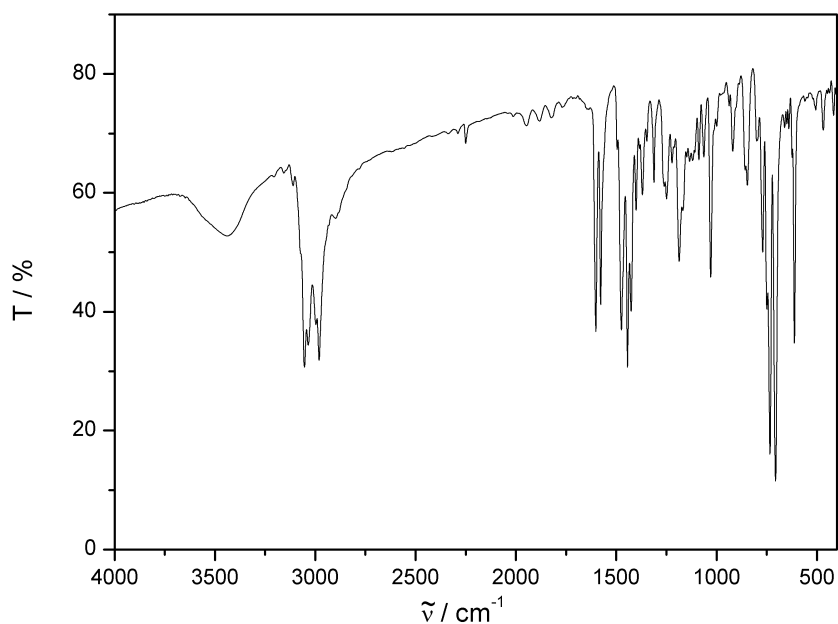


Abbildung A.69: IR-Spektrum (KBr-Pressling) von $[\text{Cu}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{bipy})](\text{BPh}_4)_2 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (**16**)

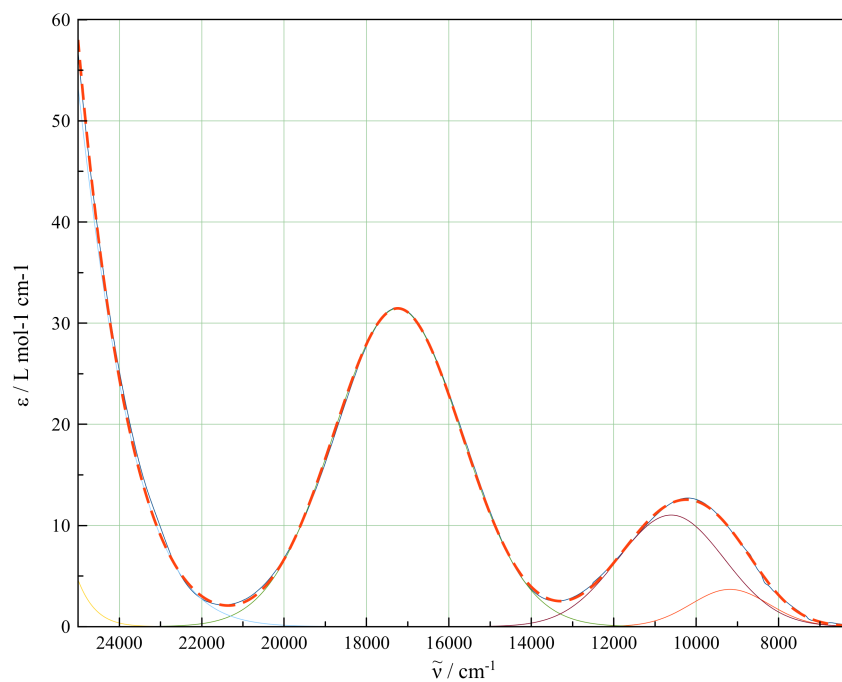


Abbildung A.70: UV/Vis-Spektrum des Komplexes $[\text{Cu}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{bipy})]^{2+}$ (16) mit Kurvenanpassung von 6250 bis 25000 cm^{-1}

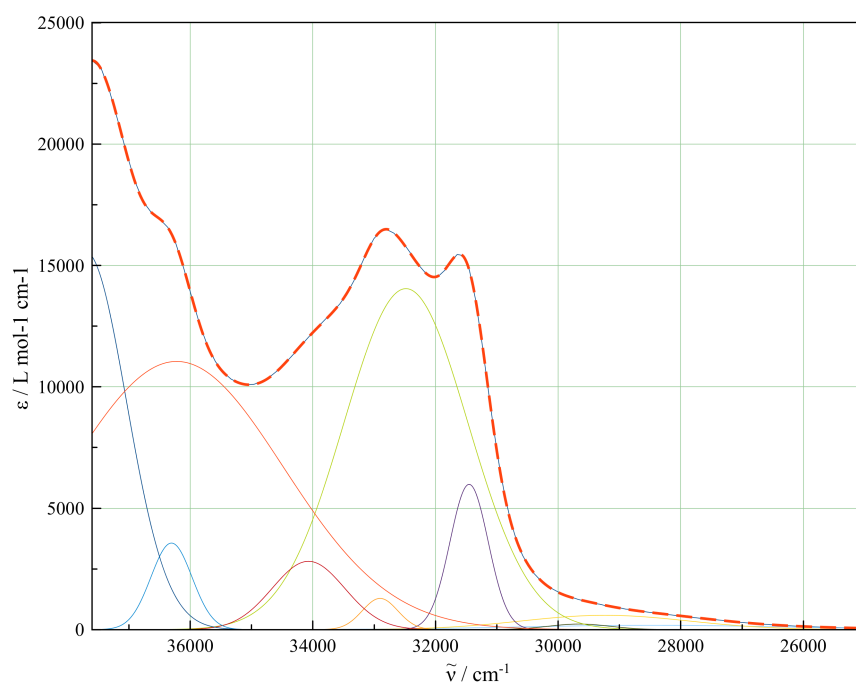


Abbildung A.71: UV/Vis-Spektrum des Komplexes $[\text{Cu}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{bipy})]^{2+}$ (16) mit Kurvenanpassung von 25000 bis 37600 cm^{-1}

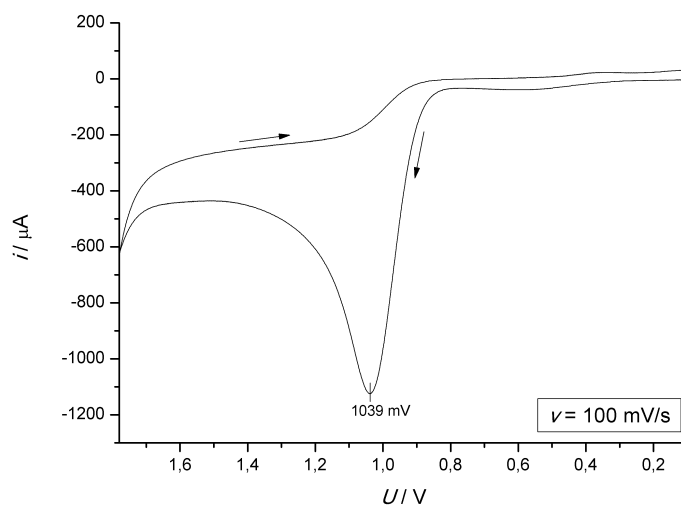


Abbildung A.72: Cyclovoltammogramm der Oxidation des Komplexes $[\text{Cu}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{bipy})](\text{BPh}_4)_2 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (**16**) in Dimethylformamid

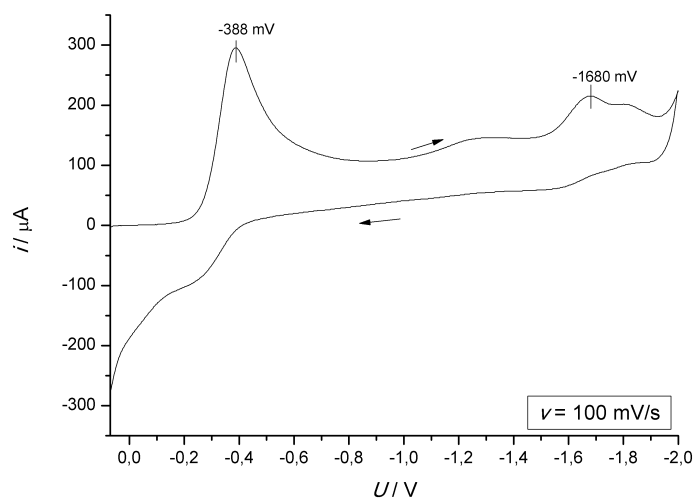


Abbildung A.73: Cyclovoltammogramm der Reduktionen des Komplexes $[\text{Cu}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{bipy})](\text{BPh}_4)_2 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (**16**) in Dimethylformamid

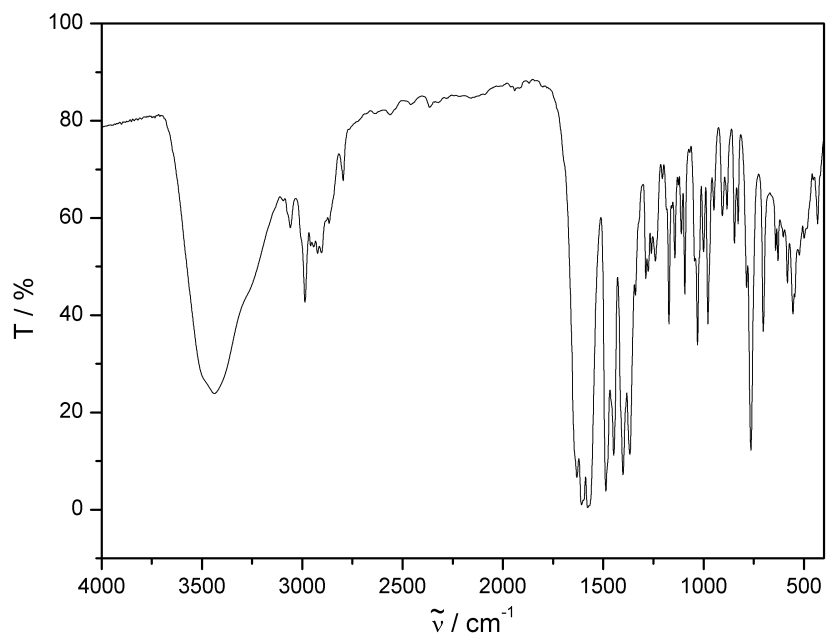
A.21 $(\text{Et}_4\text{N})[\text{Ni}(\text{L-Me}_2\text{TAOC})(\text{pyc})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (17)

Abbildung A.74: IR-Spektrum (KBr-Pressling) von $(\text{Et}_4\text{N})[\text{Ni}(\text{L-Me}_2\text{TAOC})(\text{pyc})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (17)

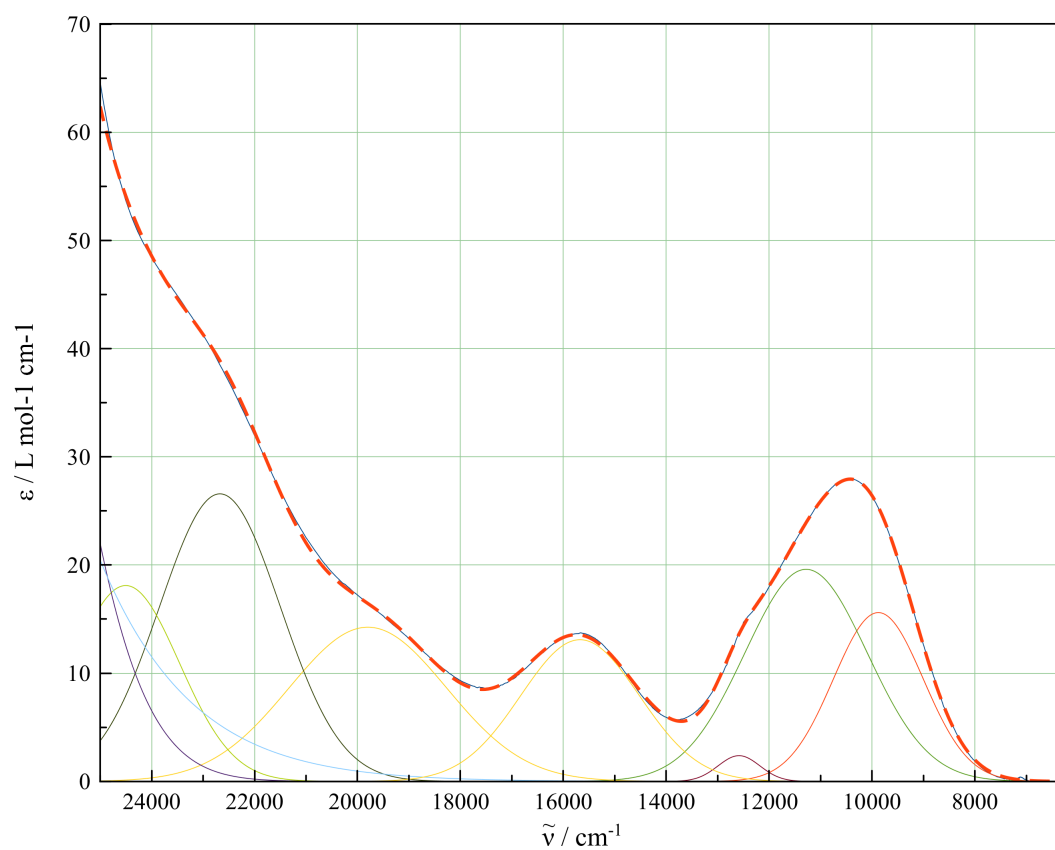


Abbildung A.75: UV/Vis-Spektrum des Komplexes $[\text{Ni}(\text{L-Me}_2\text{TAOC})(\text{pyc})]^-$ (17) mit Kurvenanpassung von 6250 bis 25000 cm^{-1}

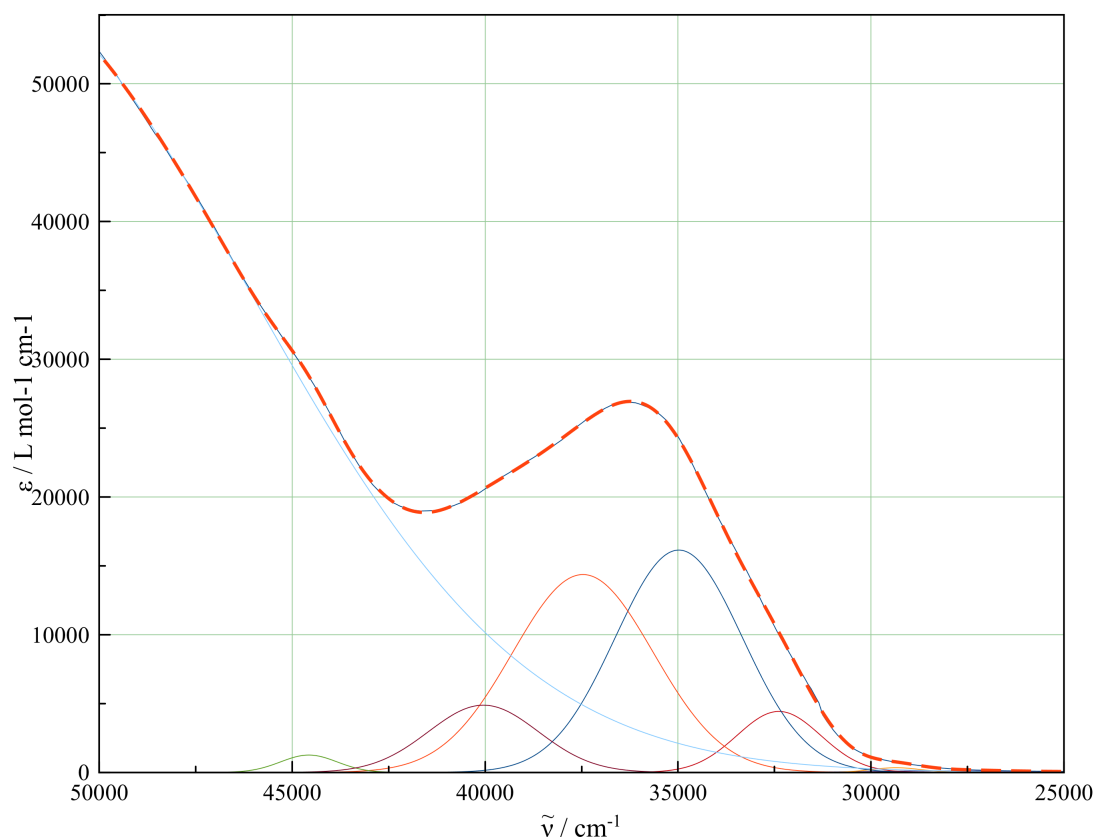


Abbildung A.76: UV/Vis-Spektrum des Komplexes $[\text{Ni}(\text{L-Me}_2\text{TAOC})(\text{pyc})]^-$ (**17**) mit Kurvenanpassung von 25000 bis 50000 cm^{-1}

Tabelle A.12: Stromstärkeverhältnis $|i_{pc}/i_{pa}|$, anodisches Spitzenpotential E_{pa} , kathodisches Spitzenpotential E_{pc} , Halbstufenpotential $E_{1/2}$ und ΔE für die erste Oxidation des Komplexes $(\text{Et}_4\text{N})[\text{Ni}(\text{L-Me}_2\text{TAOC})(\text{pyc})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**17**) bei verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten v

$v/\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$	E_{pa}/mV	E_{pc}/mV	$ i_{pc}/i_{pa} $	$E_{1/2}/\text{mV}$	$\Delta E/\text{mV}$
200	451	280	1,01	365,5	171
100	422	293	0,99	357,5	129
50	409	300	0,95	354,5	109
20	398	305	0,92	351,5	93
10	400	307	0,87	353,5	93

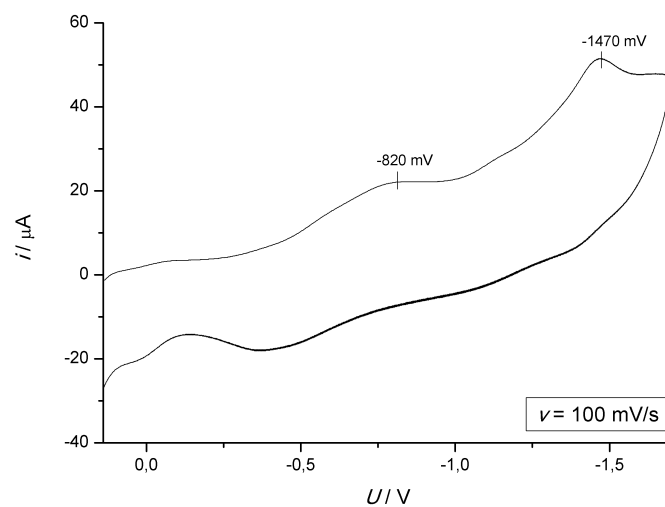


Abbildung A.77: Cyclovoltammogramm der Reduktionen des Komplexes $(\text{Et}_4\text{N})[\text{Ni}(\text{L-Me}_2\text{TAOC})(\text{pyc})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**17**) in Acetonitril

A.22 $(\text{Et}_4\text{N})[\text{Cu}(\text{L-Me}_2\text{TAOC})(\text{pyc})] \cdot 0,5 \text{ EtCN}$ (**18**)

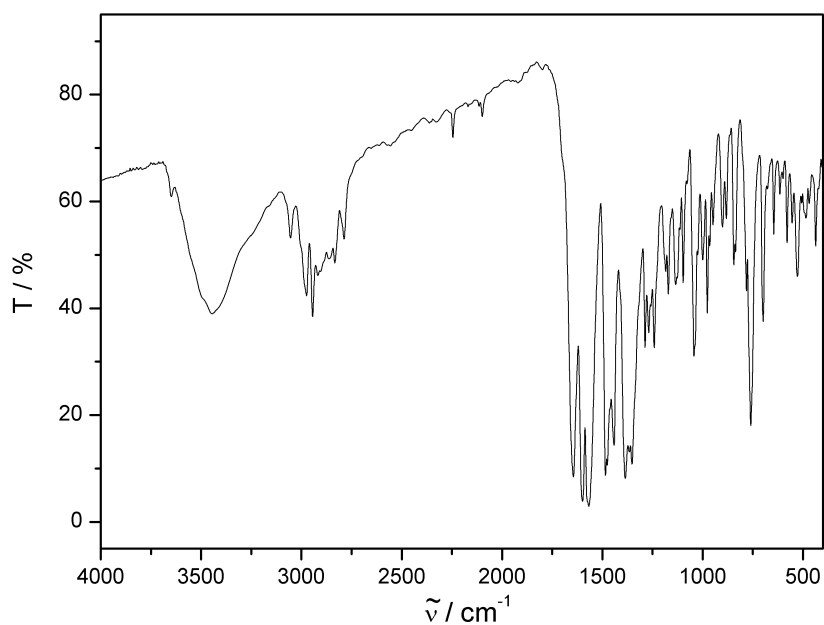


Abbildung A.78: IR-Spektrum (KBr-Pressling) von $(\text{Et}_4\text{N})[\text{Cu}(\text{L-Me}_2\text{TAOC})(\text{pyc})] \cdot 0,5 \text{ EtCN}$ (**18**)

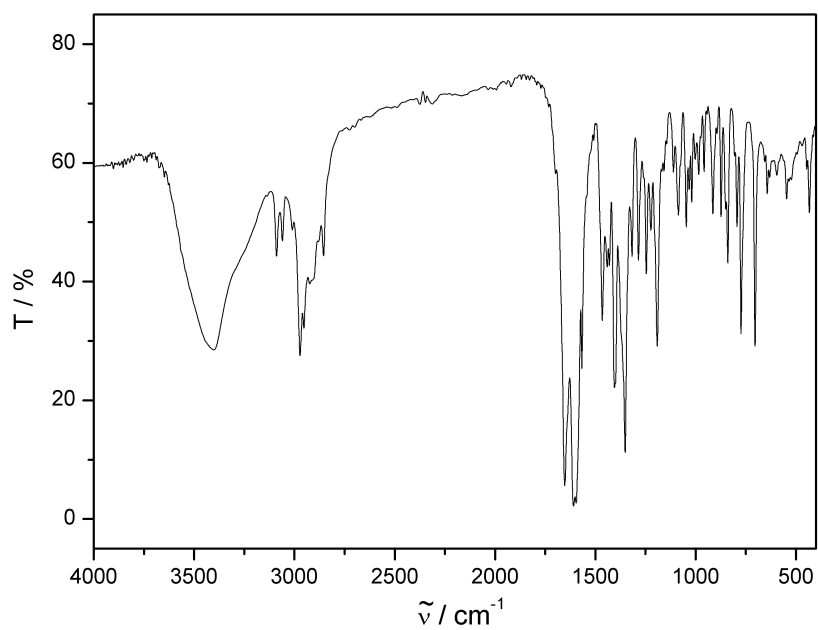
A.23 [Ni(L-TAAP-^tBu₂)(pyc)] · MeOH (19)

Abbildung A.79: IR-Spektrum (KBr-Pressling) von [Ni(L-TAAP-^tBu₂)(pyc)] · MeOH (19)

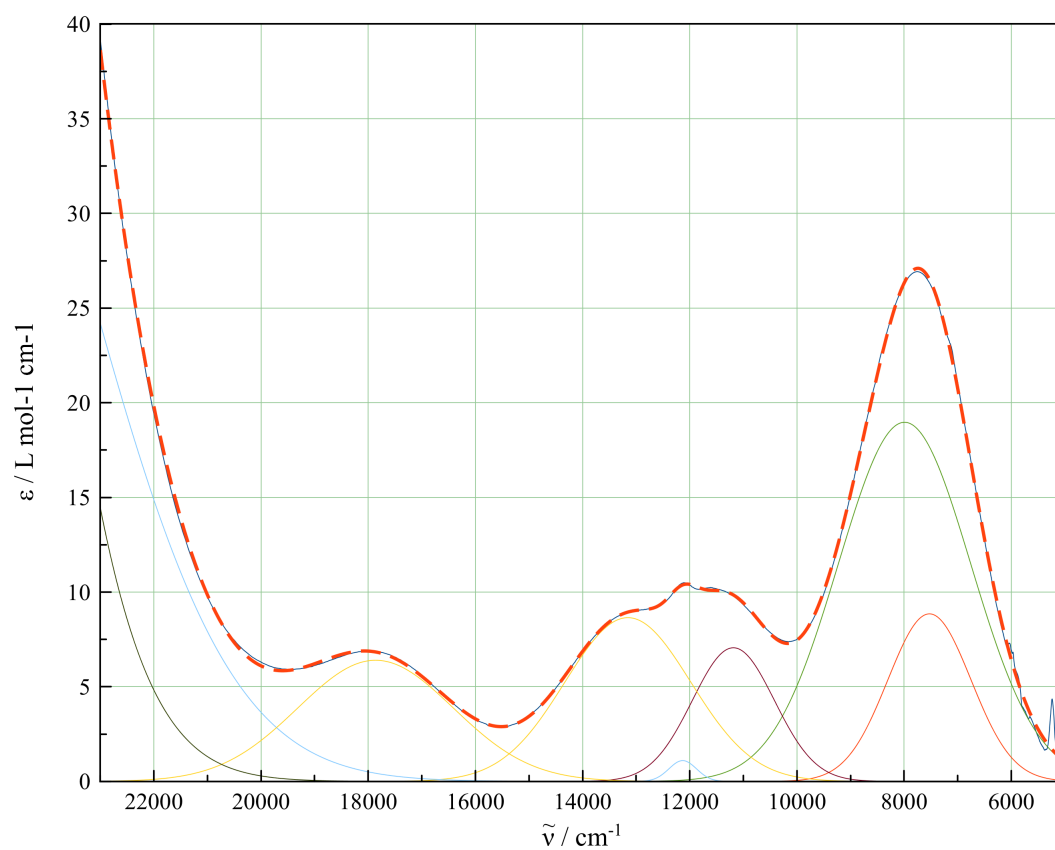


Abbildung A.80: UV/Vis-Spektrum des Komplexes [Ni(L-TAAP-*t*Bu₂)(pyc)] (19) mit Kurvenanpassung von 5000 bis 23000 cm^{-1}

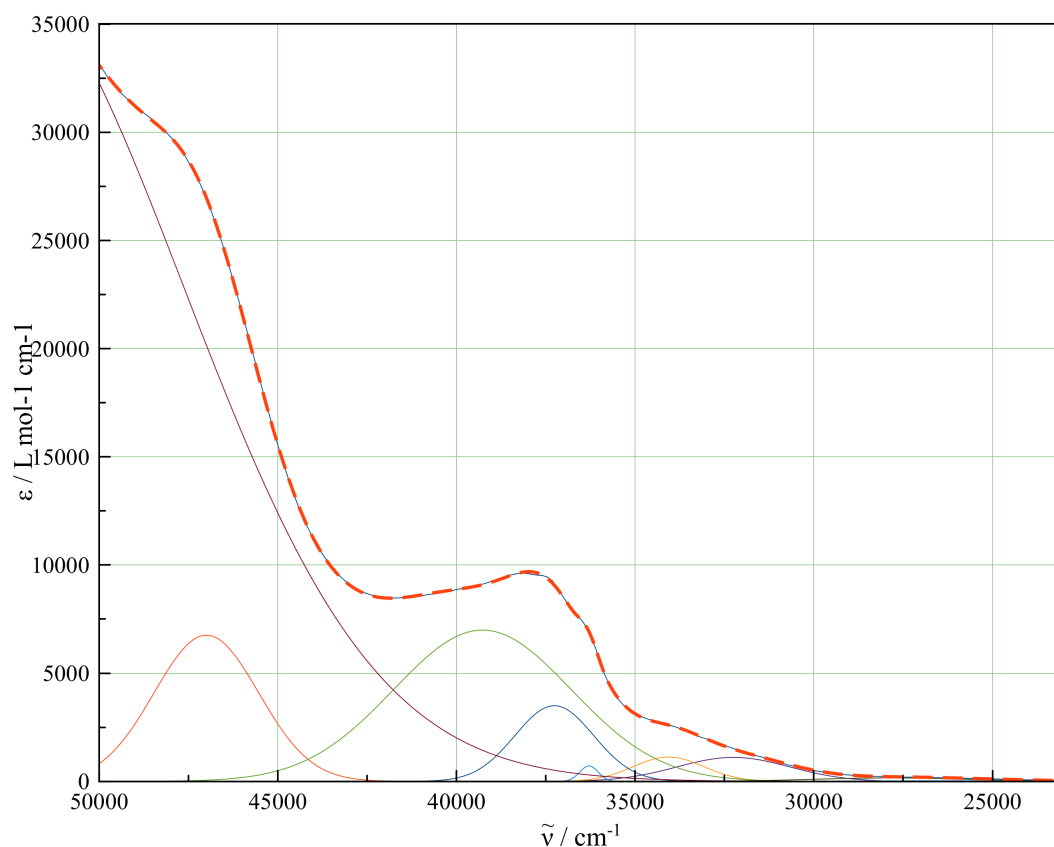


Abbildung A.81: UV/Vis-Spektrum des Komplexes $[\text{Ni}(\text{L-TAAP-}^t\text{Bu}_2)(\text{pyc})]$ (**19**) mit Kurvenanpassung von 23000 bis 50000 cm^{-1}

Tabelle A.13: Stromstärkeverhältnis $|i_{pc}/i_{pa}|$, anodisches Spitzenpotential E_{pa} , kathodisches Spitzenpotential E_{pc} , Halbstufenpotential $E_{1/2}$ und ΔE für die erste Oxidation des Komplexes $[\text{Ni}(\text{L-TAAP-}^t\text{Bu}_2)(\text{pyc})] \cdot \text{MeOH}$ (**19**) bei verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten v

$v / \text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$	E_{pa} / mV	E_{pc} / mV	$ i_{pc}/i_{pa} $	$E_{1/2} / \text{mV}$	$\Delta E / \text{mV}$
200	734	635	0,84	684,5	99
100	724	647	0,74	685,5	77
50	717	654	0,61	685,5	63
20	711	658	0,51	684,5	53
10	711	646	0,45	678,5	65

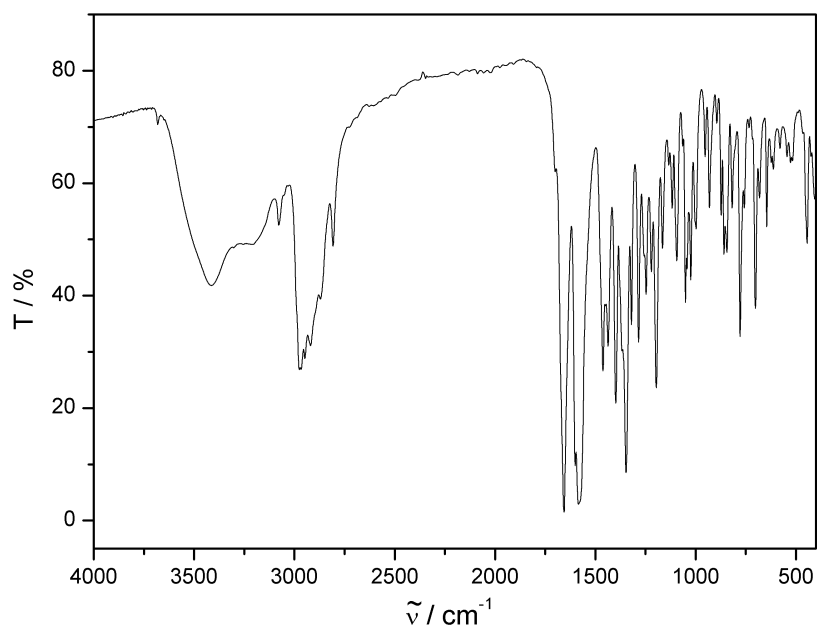
A.24 [Cu(L-TAAP-^tBu₂)(pyc)] · MeOH (20)

Abbildung A.82: IR-Spektrum (KBr-Pressling) von [Cu(L-TAAP-^tBu₂)(pyc)] · MeOH (20)

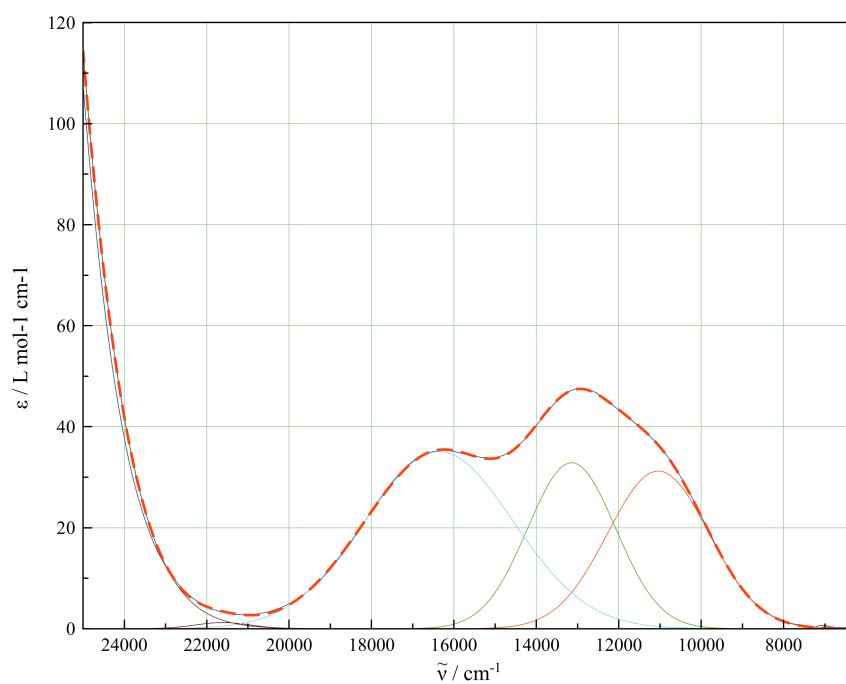


Abbildung A.83: UV/Vis-Spektrum des Komplexes [Cu(L-TAAP-^tBu₂)(pyc)] (20) mit Kurvenanpassung von 6250 bis 25000 cm⁻¹

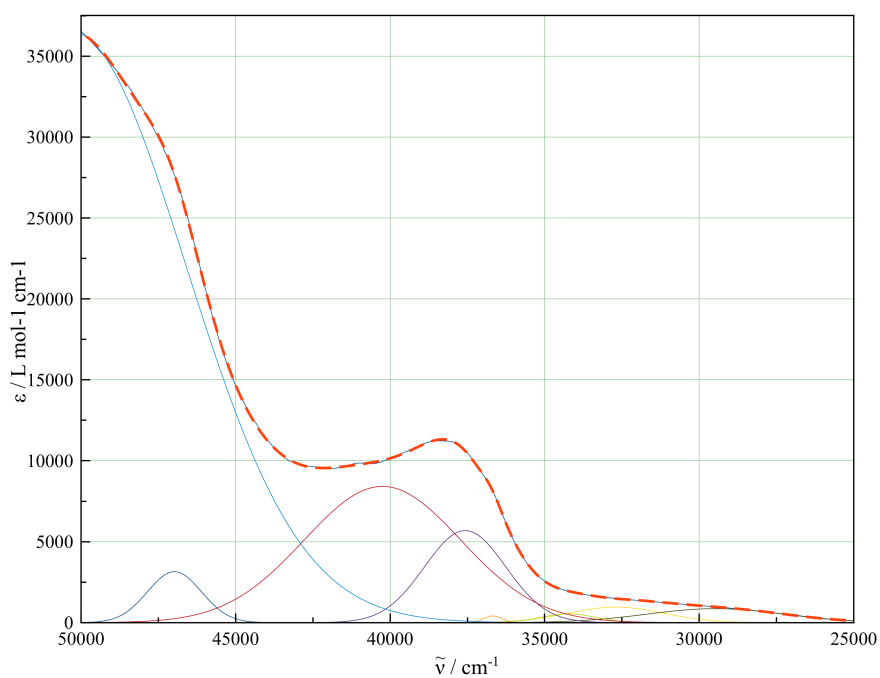


Abbildung A.84: UV/Vis-Spektrum des Komplexes $[\text{Cu}(\text{L-TAAP-}^t\text{Bu}_2)(\text{pyc})]$ (20) mit Kurvenanpassung von 25000 bis 50000 cm^{-1}

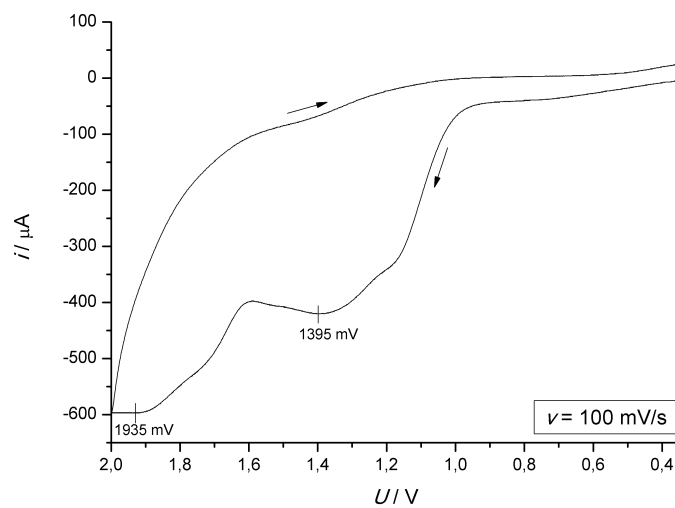


Abbildung A.85: Cyclovoltammogramm der Oxidationen des Komplexes $[\text{Cu}(\text{L-TAAP-}^t\text{Bu}_2)(\text{pyc})] \cdot \text{MeOH}$ (20) in Acetonitril

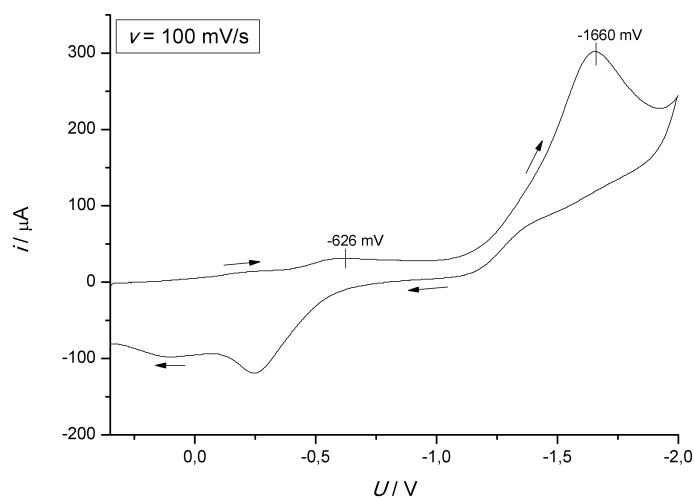


Abbildung A.86: Cyclovoltammogramm der Reduktionen des Komplexes $[\text{Cu}(\text{L-TAAP-}^t\text{Bu}_2)(\text{pyc})] \cdot \text{MeOH}$ (20) in Acetonitril

A.25 $[\text{Co}(\text{L-TAAP-}^t\text{Bu}_2)(\text{pyc})]$ (21)

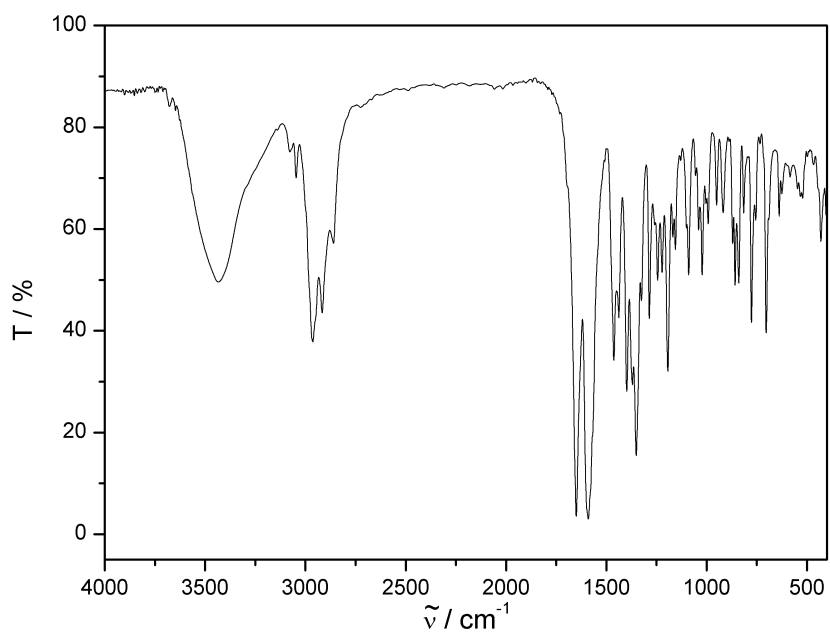


Abbildung A.87: IR-Spektrum (KBr-Pressling) von $[\text{Co}(\text{L-TAAP-}^t\text{Bu}_2)(\text{pyc})]$ (21)

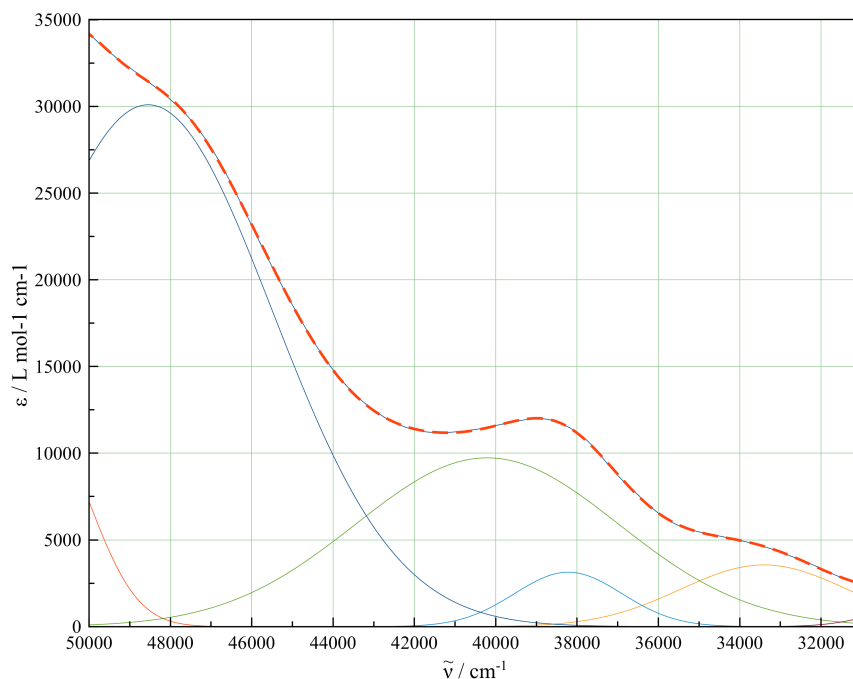


Abbildung A.88: UV/Vis-Spektrum des Komplexes $[\text{Co}(\text{L-TAAP-}^t\text{Bu}_2)(\text{pyc})]$ (**21**) mit Kurvenanpassung von 31000 bis 50000 cm^{-1}

Tabelle A.14: Stromstärkeverhältnis $|i_{pc}/i_{pa}|$, anodisches Spitzenpotential E_{pa} , kathodisches Spitzenpotential E_{pc} , Halbstufenpotential $E_{1/2}$ und ΔE für die Oxidation des Komplexes $[\text{Co}(\text{L-TAAP-}^t\text{Bu}_2)(\text{pyc})]$ (**21**) bei verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten v

$v/\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$	E_{pa}/mV	E_{pc}/mV	$ i_{pc}/i_{pa} $	$E_{1/2}/\text{mV}$	$\Delta E/\text{mV}$
200	155	51	1,10	103	104
100	147	60	1,08	103,5	87
50	143	64	1,07	103,5	79
20	139	69	1,01	104	70
10	140	70	0,93	105	70

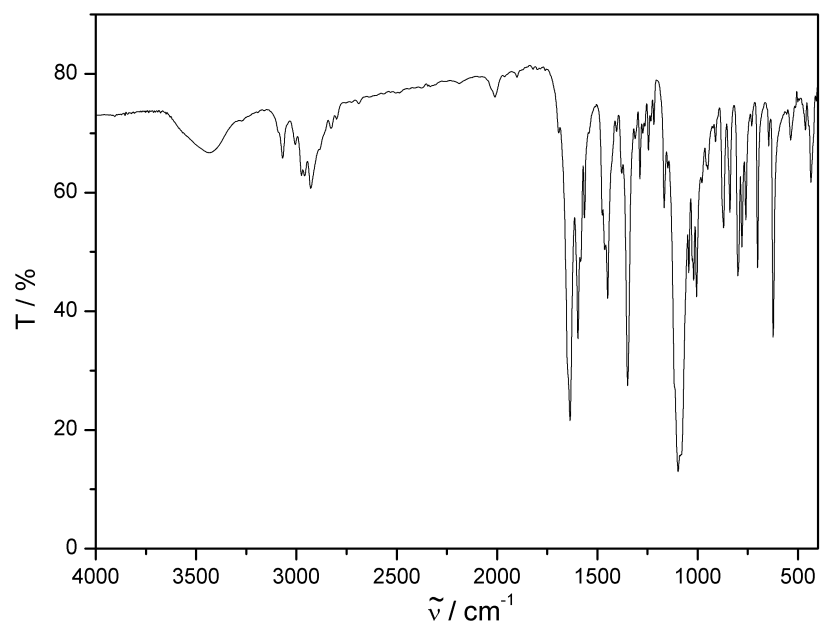
A.26 [Ni(L-N₄Me₂)(pyc)](ClO₄) (22)

Abbildung A.89: IR-Spektrum (KBr-Pressling) von [Ni(L-N₄Me₂)(pyc)](ClO₄) (22)

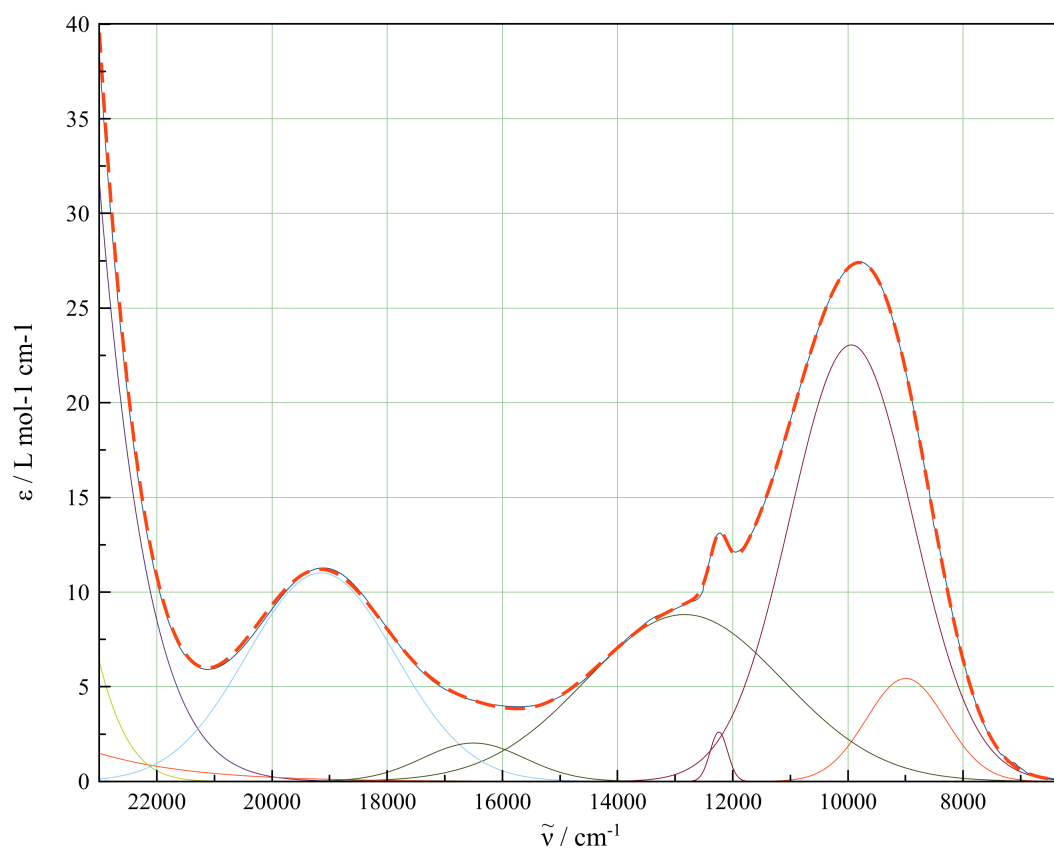


Abbildung A.90: UV/Vis-Spektrum des Komplexes $[\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{pyc})]^+$ (**22**) mit Kurvenanpassung von 6250 bis 23000 cm^{-1}

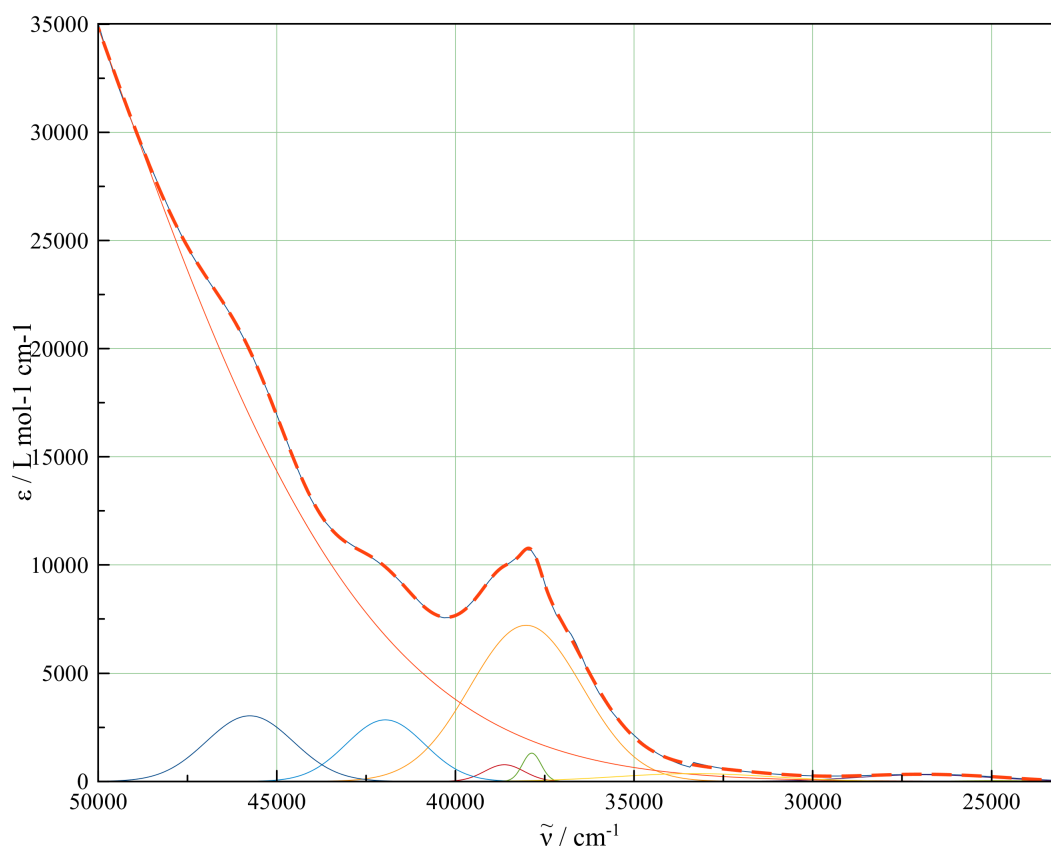


Abbildung A.91: UV/Vis-Spektrum des Komplexes $[\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{pyc})]^+$ (**22**) mit Kurvenanpassung von 23000 bis 50000 cm^{-1}

Tabelle A.15: Stromstärkeverhältnis $|i_{pc}/i_{pa}|$, anodisches Spitzenpotential E_{pa} , kathodisches Spitzenpotential E_{pc} , Halbstufenpotential $E_{1/2}$ und ΔE für die Oxidation des Komplexes $[\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{pyc})](\text{ClO}_4)$ (**22**) bei verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten v

$v/\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$	E_{pa}/mV	E_{pc}/mV	$ i_{pc}/i_{pa} $	$E_{1/2}/\text{mV}$	$\Delta E/\text{mV}$
200	1246	1147	0,98	1196,5	99
100	1240	1154	0,97	1196	86
50	1233	1159	0,95	1196	74
20	1231	1162	0,90	1196,5	69
10	1230	1163	0,84	1196,5	67

A.27 $[\text{Cu}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{pyc})](\text{ClO}_4)$ (**23**)

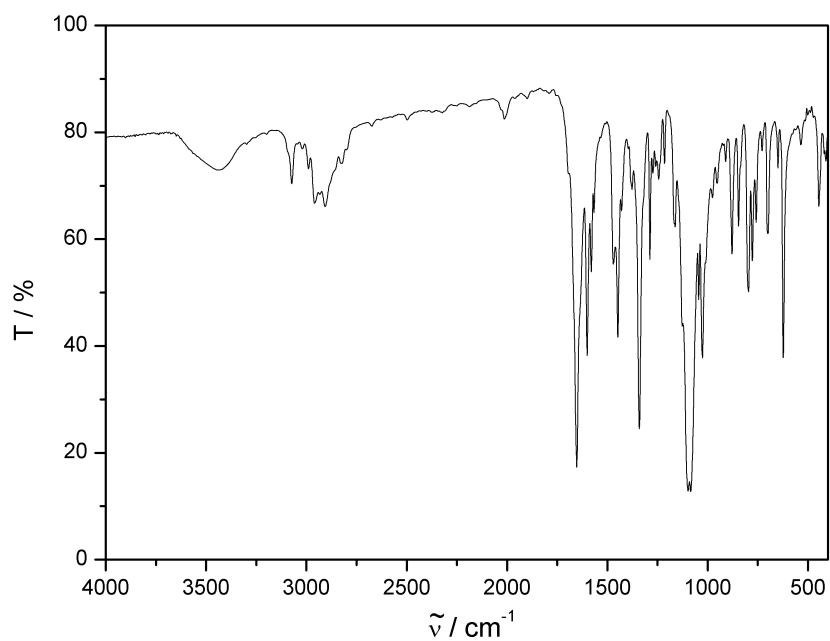


Abbildung A.92: IR-Spektrum (KBr-Pressling) von $[\text{Cu}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{pyc})](\text{ClO}_4)$ (**23**)

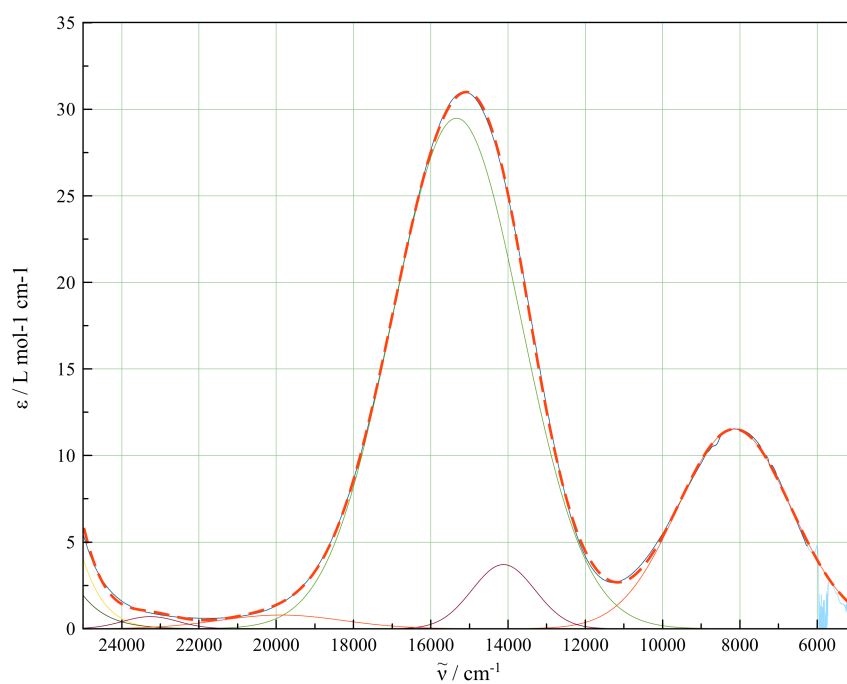


Abbildung A.93: UV/Vis-Spektrum des Komplexes $[\text{Cu}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{pyc})]^+$ (**23**) mit Kurvenanpassung von 5000 bis 25000 cm^{-1}

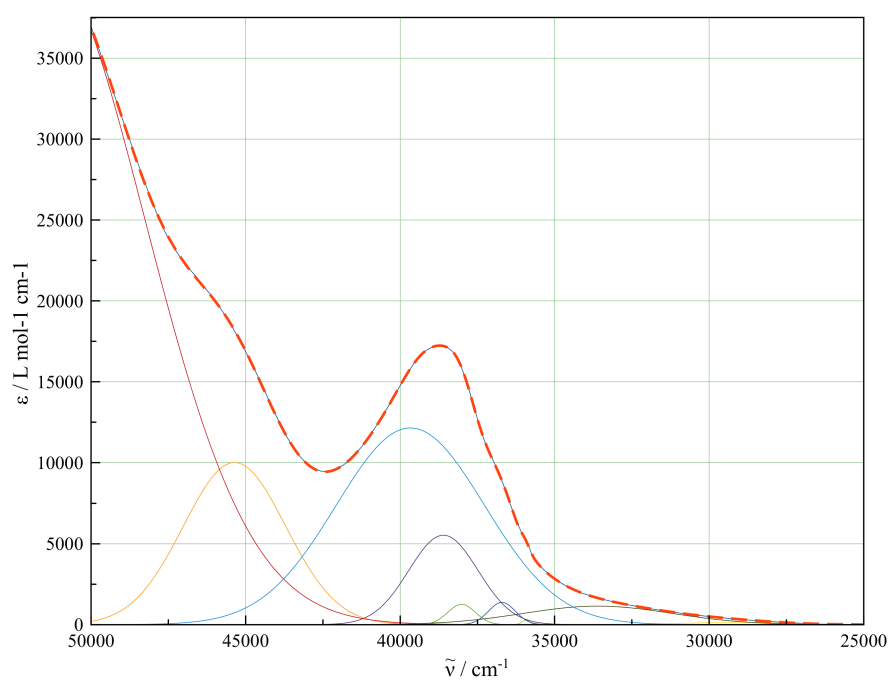


Abbildung A.94: UV/Vis-Spektrum des Komplexes $[\text{Cu}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{pyc})]^+$ (**23**) mit Kurvenanpassung von 25000 bis 50000 cm^{-1}

A.28 $[\text{Ni}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{pyc})](\text{BPh}_4)$ (**24**)

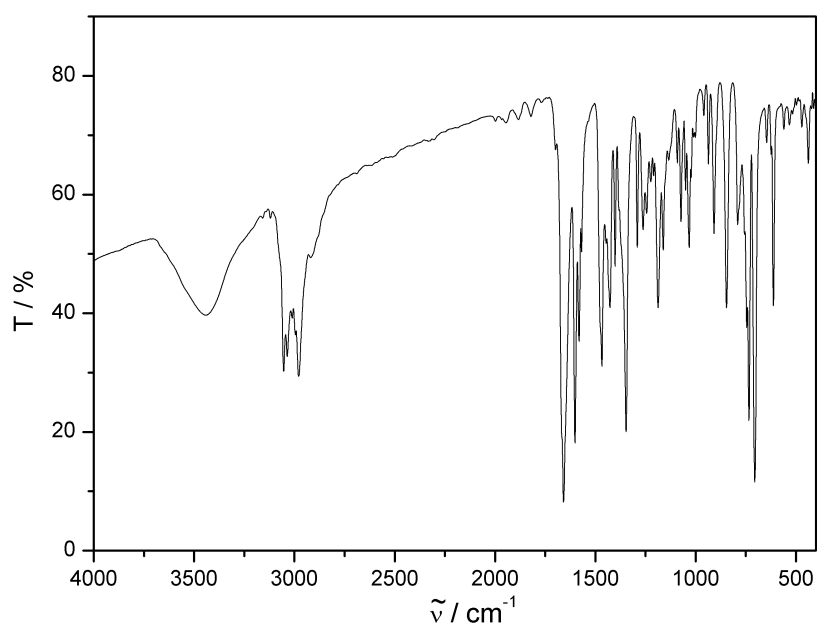


Abbildung A.95: IR-Spektrum (KBr-Pressling) von $[\text{Ni}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{pyc})](\text{BPh}_4)$ (**24**)

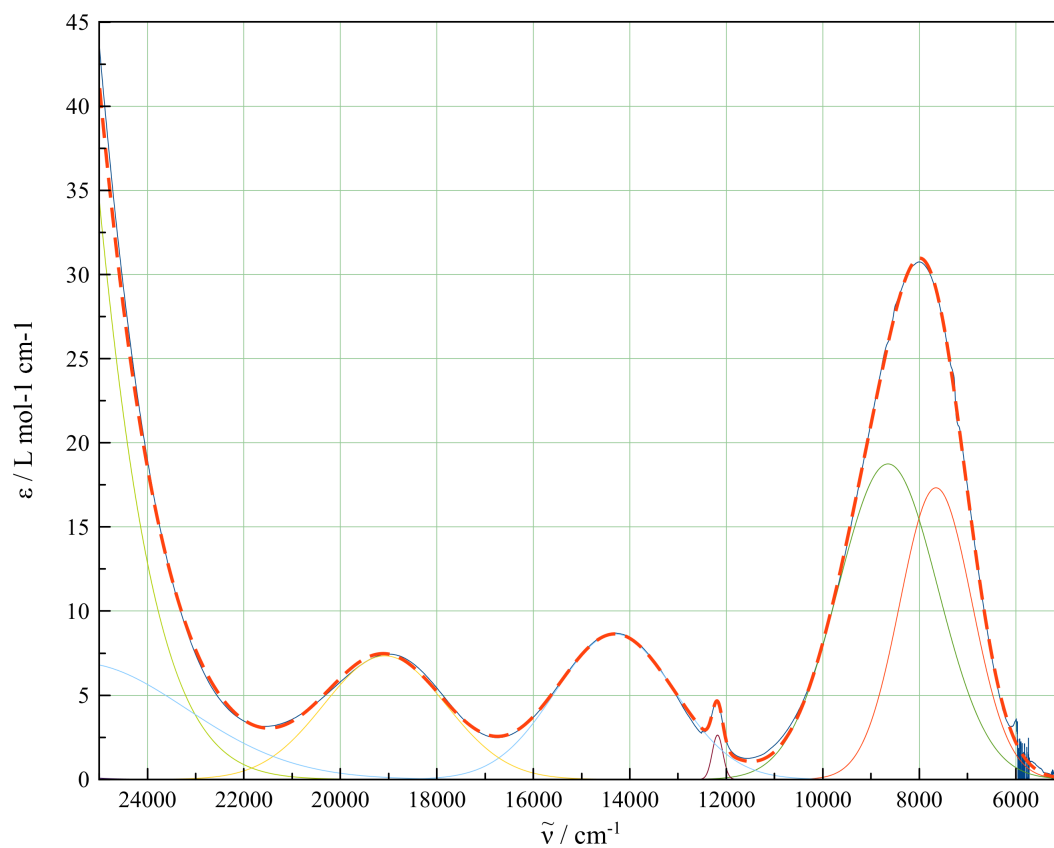


Abbildung A.96: UV/Vis-Spektrum des Komplexes $[\text{Ni}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{pyc})]^+$ (**24**) mit Kurvenanpassung von 5000 bis 25000 cm^{-1}

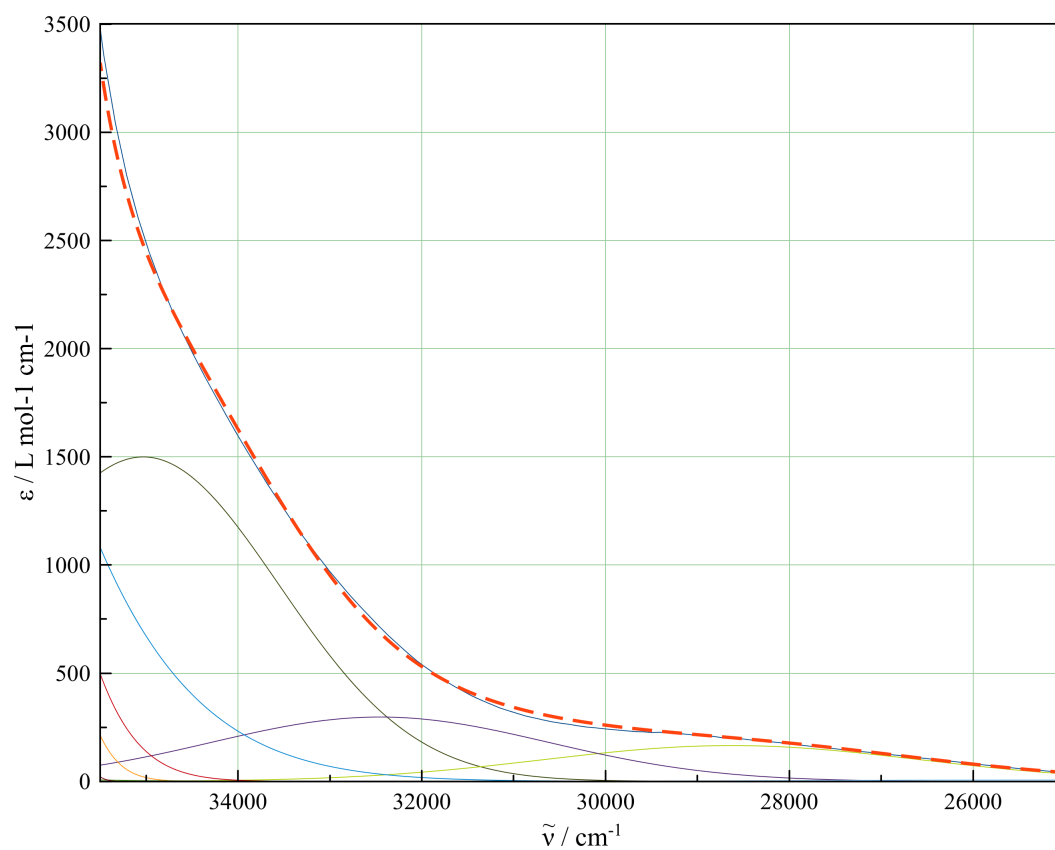


Abbildung A.97: UV/Vis-Spektrum des Komplexes $[\text{Ni}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{pyc})]^+$ (**24**) mit Kurvenanpassung von 25000 bis 35500 cm^{-1}

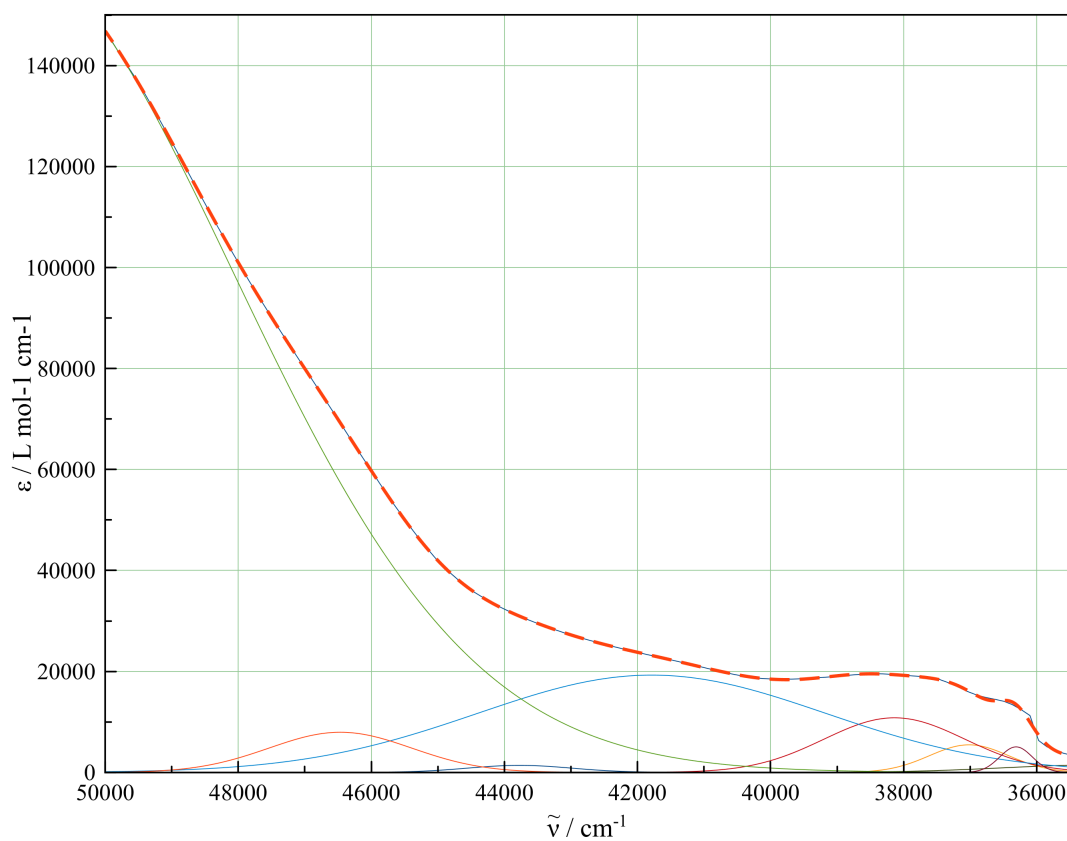


Abbildung A.98: UV/Vis-Spektrum des Komplexes $[\text{Ni}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{pyc})]^+$ (**24**) mit Kurvenanpassung von 35500 bis 50000 cm^{-1}

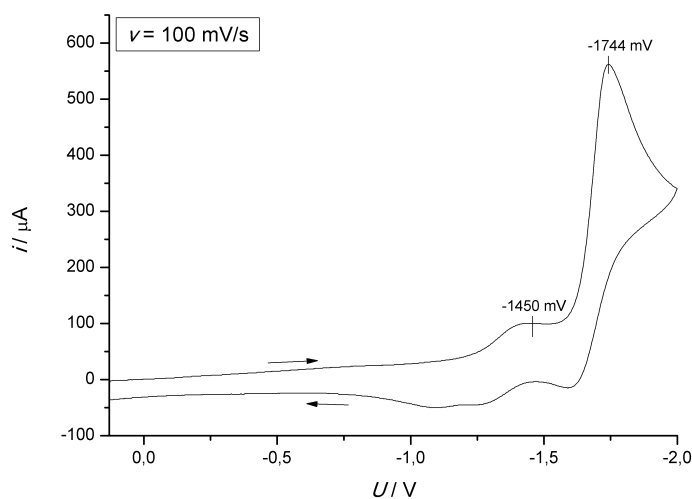


Abbildung A.99: Cyclovoltammogramm der Reduktionen des Komplexes $[\text{Ni}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{pyc})](\text{BPh}_4)$ (**24**) in Acetonitril

A.29 $[\text{Cu}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{pyc})](\text{BPh}_4)$ (25)

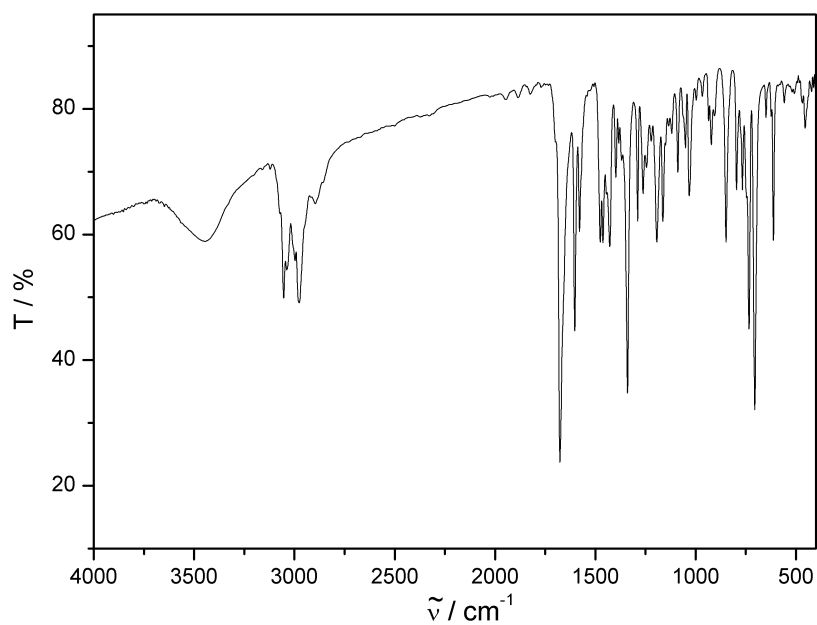


Abbildung A.100: IR-Spektrum (KBr-Pressling) von $[\text{Cu}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{pyc})](\text{BPh}_4)$ (25)

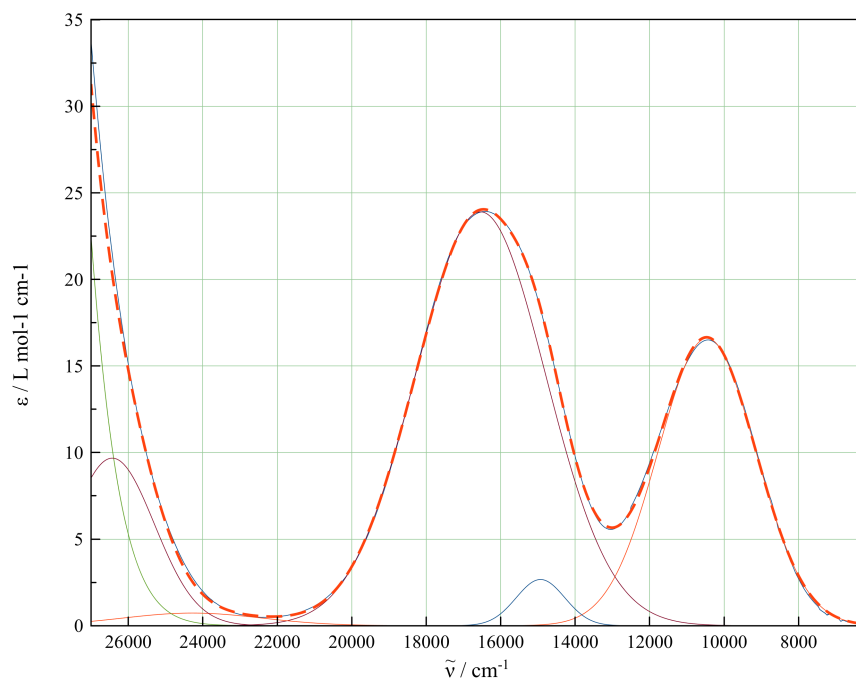


Abbildung A.101: UV/Vis-Spektrum des Komplexes $[\text{Cu}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{pyc})]^+$ (25) mit Kurvenanpassung von 6250 bis 27000 cm^{-1}

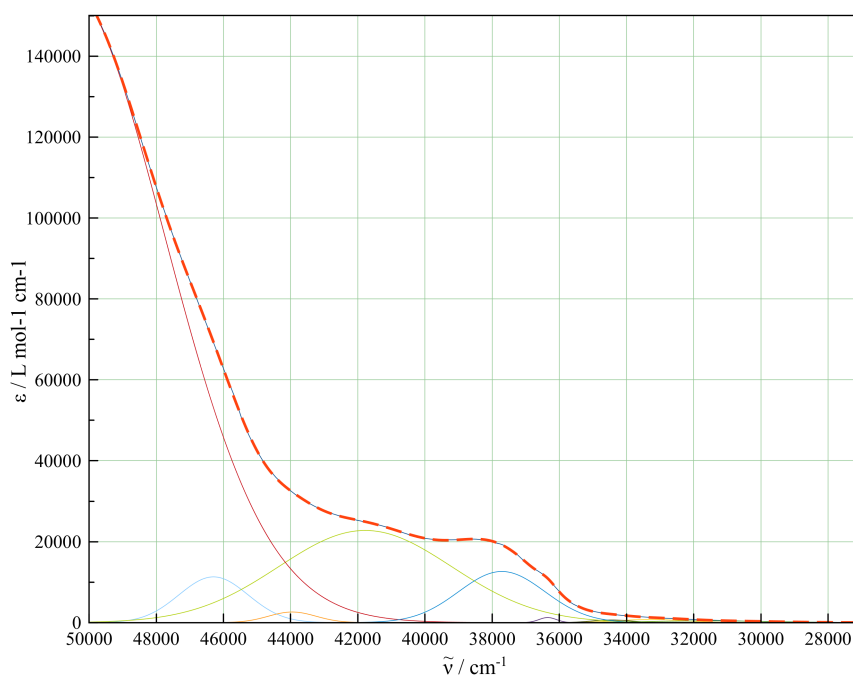


Abbildung A.102: UV/Vis-Spektrum des Komplexes $[\text{Cu}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{pyc})]^+$ (**25**) mit Kurvenanpassung von 27000 bis 50000 cm^{-1}

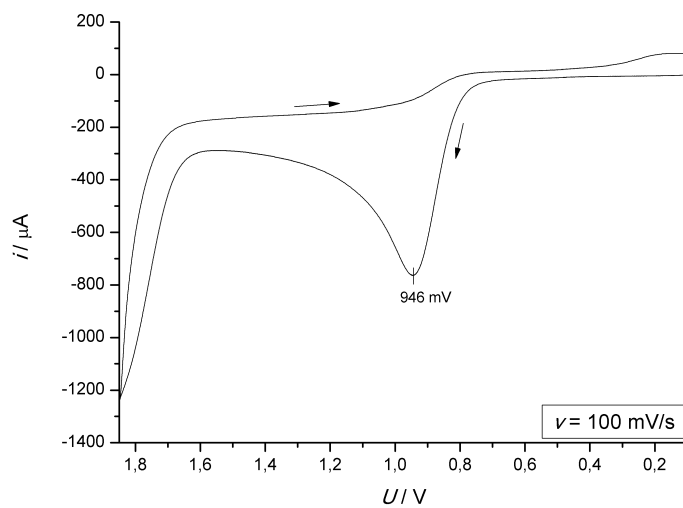


Abbildung A.103: Cyclovoltammogramm der Oxidation des Komplexes $[\text{Cu}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{pyc})](\text{BPh}_4)$ (**25**) in Acetonitril

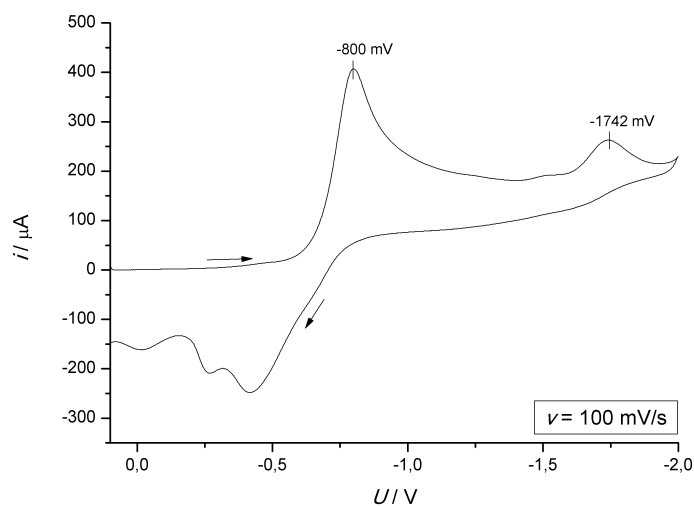


Abbildung A.104: Cyclovoltammogramm der Reduktionen des Komplexes $[\text{Cu}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{pyc})](\text{BPh}_4)$ (**25**) in Acetonitril

A.30 $[\{\text{Ni}(\text{L-Me}_2\text{TAOC})\}_2(\mu\text{-bpym})] \cdot 2 \text{ MeOH}$ (**27**)

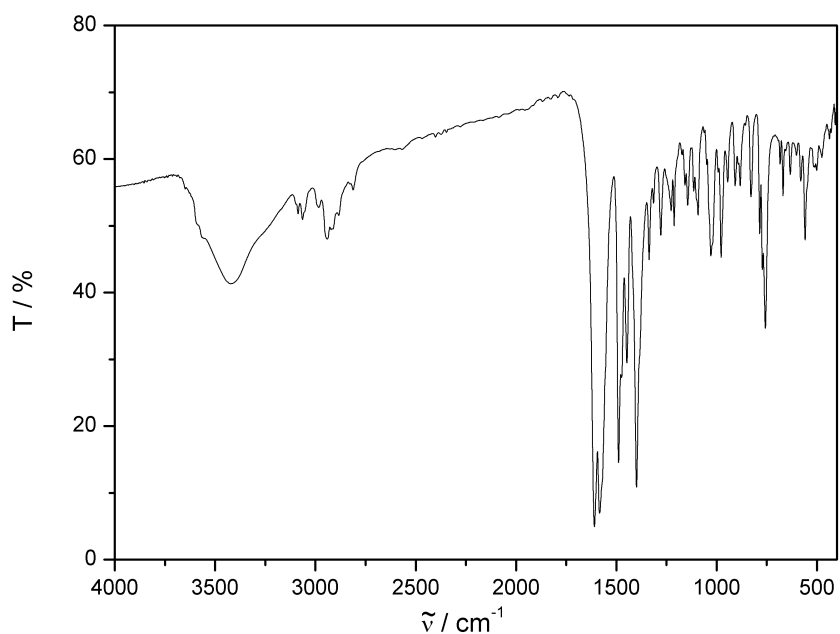


Abbildung A.105: IR-Spektrum (KBr-Pressling) von $[\{\text{Ni}(\text{L-Me}_2\text{TAOC})\}_2(\mu\text{-bpym})] \cdot 2 \text{ MeOH}$ (**27**)

B Kristallstrukturen

Tabelle B.1: Übersicht: Kristallstrukturen

Verbindung	Kristallstrukturnummer
H ₂ L-Me ₂ TAOC (VIII)	0712o
HL-TAAP- ^t Bu ₂ (XVII)	11039o
(Et ₄ N)[Ni(L-Me ₂ TAOC)Cl] (1)	0962ocu
(Et ₄ N)[Cu(L-Me ₂ TAOC)Cl] (2)	07264ocu
(Me ₄ N)[Co(L-Me ₂ TAOC)Cl] (3b)	12095ocu
[Ni(L-TAAP- ^t Bu ₂)(H ₂ O)(OAc)] · MeCN (4)	11221o
[Cu(L-TAAP- ^t Bu ₂)(H ₂ O)(OAc)] · MeCN (5)	11157ocu
[Co(L-TAAP- ^t Bu ₂)(OAc)] (6)	11197o
[Ni(L-Me ₂ TAOC)(bipy)] · MeOH (7)	11167ocu
[Cu(L-Me ₂ TAOC)(bipy)] · MeOH (8)	11194o
[Co(L-Me ₂ TAOC)(bipy)] · MeOH (9)	12010ocu
[Ni(L-TAAP- ^t Bu ₂)(bipy)](BPh ₄) · 0,5 Et ₂ O (10)	12019o
[Cu(L-TAAP- ^t Bu ₂)(bipy)](BPh ₄) · MeOH (11)	12020ocu
[Co(L-TAAP- ^t Bu ₂)(bipy)](BPh ₄) · 0,5 Et ₂ O (12)	12011ocu
[Ni(L-N ₄ Me ₂)(bipy)](ClO ₄) ₂ (13b)	12169o
[Cu(L-N ₄ Me ₂)(bipy)](ClO ₄) ₂ (14)	12173o
[Ni(L-N ₄ ^t Bu ₂)(bipy)](BPh ₄) ₂ · 2 MeCN (15)	12199ocu
[Cu(L-N ₄ ^t Bu ₂)(bipy)](BPh ₄) ₂ · 2 MeCN (16)	12228ocu
(Et ₄ N)[Ni(L-Me ₂ TAOC)(pyc)] · H ₂ O (17)	12118o
(Et ₄ N)[Cu(L-Me ₂ TAOC)(pyc)] · 0,5 EtCN (18)	12167o
[Ni(L-TAAP- ^t Bu ₂)(pyc)] · MeOH (19)	11234o
[Cu(L-TAAP- ^t Bu ₂)(pyc)] · MeOH (20)	12041o
[Co(L-TAAP- ^t Bu ₂)(pyc)] (21)	12119o
[Ni(L-N ₄ Me ₂)(pyc)](ClO ₄) (22)	12217o
[Cu(L-N ₄ Me ₂)(pyc)](ClO ₄) (23)	12216o
[Ni(L-N ₄ ^t Bu ₂)(pyc)](BPh ₄) (24)	12215o
[Cu(L-N ₄ ^t Bu ₂)(pyc)](BPh ₄) (25)	12238ocu
[Ni(L-Me ₂ TAOC)(bpym)] · 2 MeCN (26)	12054ocu
[{Ni(L-Me ₂ TAOC)} ₂ (μ-bpym)] · 2 MeOH (27)	12064ocu

Tabelle 1. Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 0712o.

Summenformel	$C_{18}H_{20}N_4O_2$	
Molmasse	324.38	
Temperatur	150(2) K	
Strahlung	CuK α	
Wellenlänge	1.54184 Å	
Scanmodus	Ω -scans	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	P2 ₁ /c	
Zelldimensionen	$a = 9.2800(2)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 14.2677(4)$ Å	$\beta = 102.359(2)^\circ$
	$c = 12.2668(3)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	$1586.54(7)$ Å ³	
Formeleinheiten pro Zelle Z	4	
Berechnete Dichte	1.358 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	0.739 mm ⁻¹	
Kristallgröße	0.44 x 0.22 x 0.18 mm	
Gemessener θ -Bereich	4.82 bis 62.65°	
Anzahl der gemessenen Reflexe	3606	
Unabhängige Reflexe	1963 (Rint = 0.0234)	
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch aus Äquivalenten	
Max. und min. Transmission	0.8663 und 0.8087	
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	1963 / 2 / 225	
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0361, wR2 = 0.0954	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0428, wR2 = 0.0981	
Wichtungsschema	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.069P)^2]$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$	
GooF (alle Daten)	1.074	
Größtes Maximum und Minimum	0.151 und -0.196 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 Lagen der Wasserstoffatome an N(2) und N(4) wurden einer Differenzmap entnommen. Alle anderen H-Atome 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

Tabelle 1. Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 11039o.

Summenformel	C ₁₉ H ₃₂ N ₄ O	
Molmasse	332.49	
Temperatur	150 K	
Strahlung	MoK α	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Scanmodus	Ω -scans	
Kristallsystem	Orthorhombisch	
Raumgruppe	Pbca	
Zelldimensionen	$a = 10.8053(3)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 14.4822(5)$ Å	$\beta = 90^\circ$
	$c = 24.6710(8)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	3860.6(2) Å ³	
Formeleinheiten pro Zelle Z	8	
Berechnete Dichte	1.144 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	0.072 mm ⁻¹	
Kristallgröße	0.42 x 0.32 x 0.29 mm	
Gemessener θ -Bereich	2.93 bis 30.00°	
Anzahl der gemessenen Reflexe	16601	
Unabhängige Reflexe	5627 (Rint = 0.0521)	
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch aus Äquivalenten	
Max. und min. Transmission	0.9793 und 0.9702	
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, 2008)	
Daten / Restraints / Parameter	5627 / 0 / 226	
Endgültige R-Werte [I > 2 σ (I)]	R1 = 0.0511, wR2 = 0.0994	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.1056, wR2 = 0.1123	
Wichtungsschema	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0534P)^2]$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$	
GooF (alle Daten)	0.908	
Größtes Maximum und Minimum	0.248 und -0.161 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 Lage des Wasserstoffatoms am Amid-Stickstoffatom wurde einer Differenzmap entnommen. Alle weiteren Wasserstoffatome wurden geometrisch lokalisiert. Für die Verfeinerung wurde ein Reitermodell angenommen. Als Temperaturfaktor wurde der 1.5-fache Wert (CH₃-Gruppen und N-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.

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]}} \quad R_1 = \frac{\sum \|F_o\| - \|F_c\|}{\sum \|F_o\|}$$

$$GooF = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]}{(n - p)}} \quad n = \text{Zahl der Reflexe; } p = \text{Zahl der verfeinerten Parameter}$$

Tabelle 1. Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 0962ocu.

Summenformel	C ₂₆ H ₃₈ ClN ₅ NiO ₂
Molmasse	546.77
Temperatur	150 (2) K
Strahlung	CuK α
Wellenlänge	1.54184 Å
Scanmodus	Ω -scans
Kristallsystem	Orthorhombisch
Raumgruppe	Pna21
Zelldimensionen	$a = 10.81190(10)$ Å $\alpha = 90^\circ$ $b = 12.54770(10)$ Å $\beta = 90^\circ$ $c = 19.4405(2)$ Å $\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	2637.39(4) Å ³
Formeleinheiten pro Zelle Z	4
Berechnete Dichte	1.377 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	2.250 mm ⁻¹
Kristallgröße	0.22 x 0.16 x 0.14 mm
Gemessener θ -Bereich	5.89 bis 62.68°
Anzahl der gemessenen Reflexe	7335
Unabhängige Reflexe	3623 (Rint = 0.0213)
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch aus Äquivalenten
Max. und min. Transmission	0.7435 und 0.6374
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	3623 / 1 / 322
Endgültige R-Werte [I>2 σ (I)]	R1 = 0.0216, wR2 = 0.0468
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0242, wR2 = 0.0472
Wichtungsschema	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0222P)^2]$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
Absolutstrukturparameter	0.026(12)
GooF (alle Daten)	0.910
Größtes Maximum und Minimum	0.154 und -0.238 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 F² > 2 σ (F²) 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

Tabelle 1. Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 07264ocu.

Summenformel	$C_{26}H_{38}ClCuN_5O_2$
Molmasse	551.60
Temperatur	150 K
Strahlung	CuK α
Wellenlänge	1.54180 Å
Scanmodus	Ω -scans
Kristallsystem	Orthorhombisch
Raumgruppe	Pna2 ₁
Zelldimensionen	$a = 10.74520(10)$ Å $\alpha = 90^\circ$ $b = 11.5733(2)$ Å $\beta = 90^\circ$ $c = 19.5442(3)$ Å $\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	2640.47(6) Å ³
Formeleinheiten pro Zelle Z	4
Berechnete Dichte	1.388 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	2.355 mm ⁻¹
Kristallgröße	0.38 x 0.37 x 0.32 mm
Gemessener θ -Bereich	5.42 bis 62.69°
Anzahl der gemessenen Reflexe	8310
Unabhängige Reflexe	3561 (Rint = 0.0352)
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch aus Äquivalenten
Max. und min. Transmission	0.5195 und 0.4681
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	3561 / 1 / 322
Absolutstrukturparameter	0.068(18)
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0336, wR2 = 0.0824
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0356, wR2 = 0.0829
Wichtungsschema	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0582P)^2]$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
GooF (alle Daten)	1.023
Größtes Maximum und Minimum	0.399 und -0.513 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

Tabelle 1. Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 12095ocu.

Summenformel	C ₂₂ H ₃₀ ClCoN ₅ O ₂	
Molmasse	490.89	
Temperatur	150 K	
Strahlung	CuK α	
Wellenlänge	1.54184 Å	
Scanmodus	Ω -scans	
Kristallsystem	Orthorhombisch	
Raumgruppe	Pna2(1)	
Zelldimensionen	$a = 10.6724(2)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 12.7837(2)$ Å	$\beta = 90^\circ$
	$c = 16.9724(3)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	2315.59(7) Å ³	
Formeleinheiten pro Zelle Z	4	
Berechnete Dichte	1.408 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	7.102 mm ⁻¹	
Kristallgröße	0.46 x 0.35 x 0.08 mm	
Gemessener θ -Bereich	4.33 bis 62.65°	
Anzahl der gemessenen Reflexe	8070	
Unabhängige Reflexe	3168 (Rint = 0.0440)	
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch aus Äquivalenten	
Max. und min. Transmission	0.6004 und 0.1386	
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	3168 / 1 / 287	
Endgültige R-Werte [I>2 σ (I)]	R1 = 0.0342, wR2 = 0.0796	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0386, wR2 = 0.0812	
Wichtungsschema	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0540P)^2]$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$	
GooF (alle Daten)	1.020	
Absolutstrukturparameter	-0.013(4)	
Extinktionskoeffizient	0.00133(17)	
Größtes Maximum und Minimum	0.412 und -0.454 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.

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]}} \quad R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$$

$$GooF = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]}{(n - p)}} \quad n = \text{Zahl der Reflexe; } p = \text{Zahl der verfeinerten Parameter}$$

Tabelle 1. Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 11221o.

Summenformel	$C_{23}H_{39}N_4NiO_4$	
Molmasse	508.30	
Temperatur	150 K	
Strahlung	MoK α	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Scanmodus	Ω -scans	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	P2 ₁ /c	
Zelldimensionen	$a = 14.2195(3)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 10.3110(2)$ Å	$\beta = 92.572(2)^\circ$
	$c = 17.4109(4)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	$2547.78(9)$ Å ³	
Formeleinheiten pro Zelle Z	4	
Berechnete Dichte	1.325 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	0.799 mm ⁻¹	
Kristallgröße	0.56 x 0.43 x 0.24 mm	
Gemessener θ -Bereich	2.87 bis 30.00°	
Anzahl der gemessenen Reflexe	15953	
Unabhängige Reflexe	7411 (Rint = 0.0322)	
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch aus Äquivalenten	
Max. und min. Transmission	0.8314 und 0.6633	
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	7411 / 2 / 312	
Endgültige R-Werte [I > 2 σ (I)]	R1 = 0.0315, wR2 = 0.0716	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0464, wR2 = 0.0741	
Wichtungsschema	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0410P)^2]$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$	
GooF (alle Daten)	0.946	
Größtes Maximum und Minimum	0.375 und -0.697 eÅ ⁻³	

Auf ein Komplexmolekül entfällt ein Molekül Acetonitril als Lösungsmittelmolekül 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 Lagen der Wasserstoffatome am Sauerstoffatom O4 wurden einer Differenzmap entnommen, isotrop verfeinert und der Abstand fixiert (DFIX). Alle weiteren 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

Tabelle 1. Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 11157ocu.

Summenformel	$C_{23}H_{39}CuN_5O_4$	
Molmasse	513.13	
Temperatur	150 K	
Strahlung	CuK α	
Wellenlänge	1.54184 Å	
Scanmodus	Ω -scans	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	P2 ₁ /c	
Zelldimensionen	$a = 14.2370(3)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 10.3250(2)$ Å	$\beta = 93.497(2)^\circ$
	$c = 17.4398(4)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	$2558.83(9)$ Å ³	
Formeleinheiten pro Zelle Z	4	
Berechnete Dichte	1.332 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	1.508 mm ⁻¹	
Kristallgröße	0.39 x 0.30 x 0.10 mm	
Gemessener θ -Bereich	3.11 bis 64.20°	
Anzahl der gemessenen Reflexe	9947	
Unabhängige Reflexe	4096 ($R_{int} = 0.0274$)	
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch aus Äquivalenten	
Max. und min. Transmission	0.8639 und 0.5909	
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	4096 / 0 / 312	
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0368$, $wR_2 = 0.1008$	
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0424$, $wR_2 = 0.1038$	
Wichtungsschema	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0667P)^2 + 0.4739P]$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$	
GooF (alle Daten)	1.065	
Größtes Maximum und Minimum	0.475 und -0.331 eÅ ⁻³	

Auf ein Komplexmolekül entfällt ein Molekül Acetonitril als Lösungsmittel im Kristallverband.

Verfeinerung nach F^2 mit ALLEN Reflexen. Die gewichteten R-Werte wR_2 und alle GooF's basieren auf F^2 . Die konventionellen R-Werte R_1 basieren auf F , wobei F für negative F^2 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 F^2 bezogene R-Werte sind statistisch etwa doppelt so groß wie die auf F basierenden. Auf ALLE Reflexe bezogene R-Werte sind noch größer.

Die Lagen der Wasserstoffatome am Sauerstoffatom O4 wurden einer Differenzmap entnommen und isotrop verfeinert. Alle weiteren Wasserstoffatome wurden geometrisch lokalisiert. Für die Verfeinerung wurde ein Reitermodell angenommen. Als Temperaturfaktor wurde der 1.5-fache Wert (CH_3 -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.

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]}} \quad R_1 = \frac{\sum \|F_o\| - \|F_c\|}{\sum \|F_o\|}$$

$$GooF = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]}{(n - p)}} \quad n = \text{Zahl der Reflexe}; p = \text{Zahl der verfeinerten Parameter}$$

Tabelle 1. Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 11197o.

Summenformel	$C_{21}H_{34}CoN_4O_3$	
Molmasse	449.45	
Temperatur	150 K	
Strahlung	MoK α	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Scanmodus	Ω -scans	
Kristallsystem	Triklin	
Raumgruppe	P-1	
Zelldimensionen	$a = 9.7386(5)$ Å	$\alpha = 69.341(4)^\circ$
	$b = 10.2725(5)$ Å	$\beta = 84.150(3)^\circ$
	$c = 13.4579(4)$ Å	$\gamma = 62.297(5)^\circ$
Zellvolumen	$1112.21(10)$ Å ³	
Formeleinheiten pro Zelle Z	2	
Berechnete Dichte	1.342 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	0.800 mm ⁻¹	
Kristallgröße	0.61 x 0.58 x 0.56 mm	
Gemessener θ -Bereich	2.970 bis 29.998°	
Anzahl der gemessenen Reflexe	11553	
Unabhängige Reflexe	6482 (Rint = 0.0354)	
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch aus Äquivalenten	
Max. und min. Transmission	1.0000 und 0.81386	
Diffraktometer	Oxford Diffraction Gemini S Ultra	
Strukturlösung	Direkte Methoden	
Strukturlösungsprogramm	SIR97 (Giacovazzo et al., 1997)	
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares gegen F ²	
Strukturverfeinerungsprogramm	SHELXL-2014 (Sheldrick, 2014)	
Daten / Restraints / Parameter	6482 / 0 / 269	
Endgültige R-Werte [I>2 σ (I)]	R1 = 0.0324, wR2 = 0.0729	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0448, wR2 = 0.0753	
Wichtungsschema	$w=1/[\sigma^2(F_o^2)+(0.0407P)^2]$ mit $P=(F_o^2+2F_c^2)/3$	
GooF (alle Daten)	0.973	
Größtes Maximum und Minimum	0.403 und -0.508 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 F² > 2 σ (F²) 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

Tabelle 1. Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 11167ocu.

Summenformel	$C_{29}H_{30}N_6NiO_3$
Molmasse	569.30
Temperatur	150 K
Strahlung	CuK α
Wellenlänge	1.54184 Å
Scanmodus	Ω -scans
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /c
Zelldimensionen	$a = 10.19770(10)$ Å $\alpha = 90^\circ$ $b = 15.6534(2)$ Å $\beta = 101.5860(10)^\circ$ $c = 16.2749(2)$ Å $\gamma = 90^\circ$ 2545.01(5) Å ³
Zellvolumen	2545.01(5) Å ³
Formeleinheiten pro Zelle Z	4
Berechnete Dichte	1.486 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	1.467 mm ⁻¹
Kristallgröße	0.27 x 0.16 x 0.09 mm
Gemessener θ -Bereich	3.96 bis 62.64°
Anzahl der gemessenen Reflexe	8893
Unabhängige Reflexe	4050 (Rint = 0.0280)
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch aus Äquivalenten
Max. und min. Transmission	0.8793 und 0.6927
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	4050 / 0 / 356
Endgültige R-Werte [I > 2 σ (I)]	R1 = 0.0264, wR2 = 0.0720
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0325, wR2 = 0.0733
Wichtungsschema	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0441P)^2 + 0.2077P]$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
GooF (alle Daten)	1.097
Größtes Maximum und Minimum	0.344 und -0.417 eÅ ⁻³

Auf ein Komplexmolekül entfällt ein Molekül Methanol als Lösungsmittelmolekül 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

Tabelle 1. Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 11194o.

Summenformel	$C_{29}H_{30}CuN_6O_3$	
Molmasse	574.13	
Temperatur	150 K	
Strahlung	MoK α	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Scanmodus	Ω -scans	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	P2 ₁ /c	
Zelldimensionen	$a = 10.1812(2)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 15.8414(3)$ Å	$\beta = 101.609(2)^\circ$
	$c = 16.1783(3)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	$2555.93(8)$ Å ³	
Formeleinheiten pro Zelle Z	4	
Berechnete Dichte	1.492 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	0.899 mm ⁻¹	
Kristallgröße	0.26 x 0.22 x 0.17 mm	
Gemessener θ -Bereich	2.87 bis 30.00°	
Anzahl der gemessenen Reflexe	17764	
Unabhängige Reflexe	7447 (Rint = 0.0337)	
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch aus Äquivalenten	
Max. und min. Transmission	0.8362 und 0.7557	
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	7447 / 0 / 356	
Endgültige R-Werte [I > 2 σ (I)]	R1 = 0.0339, wR2 = 0.0699	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0551, wR2 = 0.0728	
Wichtungsschema	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0352P)^2]$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$	
GooF (alle Daten)	0.913	
Größtes Maximum und Minimum	0.436 und -0.403 eÅ ⁻³	

Auf ein Komplexmolekül entfällt ein Molekül Methanol als Lösungsmittelmolekül 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

Tabelle 1. Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 12010ocu.

Summenformel	C ₂₉ H ₃₀ CoN ₆ O ₃	
Molmasse	569.52	
Temperatur	150 K	
Strahlung	CuK α	
Wellenlänge	1.54184 Å	
Scanmodus	Ω -scans	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	P2 ₁ /c	
Zelldimensionen	$a = 10.2186(2)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 15.6138(3)$ Å	$\beta = 102.011(2)^\circ$
	$c = 16.2780(4)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	2540.32(9) Å ³	
Formeleinheiten pro Zelle Z	4	
Berechnete Dichte	1.489 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	5.665 mm ⁻¹	
Kristallgröße	0.51 x 0.39 x 0.24 mm	
Gemessener θ -Bereich	3.97 bis 62.52°	
Anzahl der gemessenen Reflexe	9320	
Unabhängige Reflexe	4039 (Rint = 0.0325)	
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch aus Äquivalenten	
Max. und min. Transmission	0.3434 und 0.1602	
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	4039 / 0 / 357	
Endgültige R-Werte [I > 2 σ (I)]	R1 = 0.0380, wR2 = 0.0973	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0420, wR2 = 0.0986	
Wichtungsschema	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0761P)^2]$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$	
GooF (alle Daten)	1.000	
Extinktionskoeffizient	0.0032(2)	
Größtes Maximum und Minimum	0.331 und -0.741 eÅ ⁻³	

Auf Komplex-Molekül 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.

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]}} \quad R_1 = \frac{\sum \|F_o\| - \|F_c\|}{\sum \|F_o\|}$$

$$GooF = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]}{(n - p)}} \quad n = \text{Zahl der Reflexe; } p = \text{Zahl der verfeinerten Parameter}$$

Tabelle 1. Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 12019o.

Summenformel	$C_{110}H_{128}B_2N_{12}Ni_2O_3$	
Molmasse	1805.28	
Temperatur	150 K	
Strahlung	CuK α	
Wellenlänge	1.54184 Å	
Scanmodus	Ω -scans	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	C2/c	
Zelldimensionen	$a = 34.0587(5)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 13.3995(2)$ Å	$\beta = 105.569(2)^\circ$
	$c = 21.3386(4)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	$9381.0(3)$ Å ³	
Formeleinheiten pro Zelle Z	4	
Berechnete Dichte	1.278 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	0.962 mm ⁻¹	
Kristallgröße	0.51 x 0.46 x 0.13 mm	
Gemessener θ -Bereich	3.56 bis 62.67°	
Anzahl der gemessenen Reflexe	20009	
Unabhängige Reflexe	7445 (Rint = 0.0245)	
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch aus Äquivalenten	
Max. und min. Transmission	0.8851 und 0.6397	
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	7445 / 2 / 589	
Endgültige R-Werte [I>2 σ (I)]	R1 = 0.0362, wR2 = 0.0992	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0418, wR2 = 0.1018	
Wichtungsschema	$w=1/[\sigma^2(F_o^2)+(0.0683P)^2+1.7571P]$ mit $P=(F_o^2+2F_c^2)/3$	
GooF (alle Daten)	1.065	
Größtes Maximum und Minimum	0.516 und -0.500 eÅ ⁻³	

Ein Molekül Diethylether als Lösungsmittel auf einer speziellen Position entfällt auf zwei Komplex-Ionen 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.

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]}} \quad R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$$

$$GooF = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]}{(n - p)}} \quad n = \text{Zahl der Reflexe; } p = \text{Zahl der verfeinerten Parameter}$$

Tabelle 1. Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 12020ocu_sq.

Summenformel	C ₅₃ H ₅₉ BCuN ₆ O
Molmasse	870.41
Temperatur	150 K
Strahlung	CuK α
Wellenlänge	1.54184 Å
Scanmodus	Ω -scans
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /c
Zelldimensionen	$a = 19.7244(2)$ Å $\alpha = 90^\circ$ $b = 10.68180(10)$ Å $\beta = 108.2220(10)^\circ$ $c = 23.9856(3)$ Å $\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	4800.15(9) Å ³
Formeleinheiten pro Zelle Z	4
Berechnete Dichte	1.204 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0.921 mm ⁻¹
Kristallgröße	0.52 x 0.28 x 0.18 mm
Gemessener θ -Bereich	3.880 bis 62.667°
Anzahl der gemessenen Reflexe	19668
Unabhängige Reflexe	7669 (Rint = 0.0249)
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch aus Äquivalenten
Max. und min. Transmission	1.00000 und 0.63446
Diffraktometer	Oxford Diffraction Gemini S Ultra
Strukturlösung	Direkte Methoden
Strukturlösungsprogramm	SIR97 (Giacovazzo et al., 1997)
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares gegen F ²
Strukturverfeinerungsprogramm	SHELXL-2014 (Sheldrick, 2014)
Daten / Restraints / Parameter	7669 / 0 / 566
Endgültige R-Werte [I>2 σ (I)]	R1 = 0.0495, wR2 = 0.1435
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0557, wR2 = 0.1493
Wichtungsschema	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0810P)^2 + 4.4524P]$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
GooF (alle Daten)	1.062
Größtes Maximum und Minimum	1.277 und -0.529 eÅ ⁻³

Das im Kristallverband enthaltene Lösungsmittel konnte nicht eindeutig bestimmt werden. Aus diesem Grund wurde die Elektronendichte mit der Option SQUEEZE „herausgerechnet“. Die oben genannten Werte beziehen sich auf die das Lösungsmittel reduzierte Substanz.

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

Tabelle 1. Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 12011ocu_sq.

Summenformel	C ₅₃ H ₅₉ BCoN ₆ O	
Molmasse	865.80	
Temperatur	150 K	
Strahlung	CuK α	
Wellenlänge	1.54184 Å	
Scanmodus	Ω -scans	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	C2/c	
Zelldimensionen	$a = 34.0502(6)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 13.5035(2)$ Å	$\beta = 105.148(2)^\circ$
	$c = 21.1599(4)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
	9391.2(3) Å ³	
Zellvolumen	8	
Formeleinheiten pro Zelle Z	8	
Berechnete Dichte	1.225 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	3.202 mm ⁻¹	
Kristallgröße	0.52 x 0.46 x 0.23 mm	
Gemessener θ -Bereich	3.539 bis 62.582°	
Anzahl der gemessenen Reflexe	20231	
Unabhängige Reflexe	7469 ($R_{\text{int}} = 0.0327$)	
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch aus Äquivalenten	
Max. und min. Transmission	1.0000 und 0.32099	
Diffraktometer	Oxford Diffraction Gemini S Ultra	
Strukturlösung	Direkte Methoden	
Strukturlösungsprogramm	SHELXS-2014 (Sheldrick, 2014)	
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares gegen F^2	
Strukturverfeinerungsprogramm	SHELXL-2014 (Sheldrick, 2014)	
Daten / Restraints / Parameter	7469 / 0 / 565	
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0396$, $wR_2 = 0.1012$	
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0480$, $wR_2 = 0.1039$	
Wichtungsschema	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0730P)^2]$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$	
GooF (alle Daten)	0.989	
Größtes Maximum und Minimum	0.551 und -0.477 eÅ ⁻³	

Die Lagen des Lösungsmittels konnten nicht eindeutig bestimmt werden. Aus diesem Grund wurde das Lösungsmittel mit der Option SQUEEZE „herausgerechnet“. Die oben genannten Werte beziehen sich auf die lösungsmittelfreie Substanz.

Verfeinerung nach F^2 mit ALLEN Reflexen. Die gewichteten R-Werte wR_2 und alle GooF's basieren auf F^2 . Die konventionellen R-Werte R_1 basieren auf F , wobei F für negative F^2 gleich Null gesetzt wird. Das Ablehnungskriterium $F^2 > 2\sigma(F^2)$ wird nur zum Berechnen von $R(\text{obs})$ etc. verwendet. Zur Verfeinerung wurden alle Reflexe herangezogen. Grundsätzlich gilt: Auf F^2 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 (CH_3 -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.

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]}}$$

$$R_1 = \frac{\sum \|F_o\| - \|F_c\|}{\sum \|F_o\|}$$

$$\text{GooF} = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]}{(n - p)}}$$

n = Zahl der Reflexe; p = Zahl der verfeinerten Parameter

Tabelle 1. Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 12169o.

Summenformel	C ₂₆ H ₂₈ Cl ₂ N ₆ NiO ₈	
Molmasse	682.15	
Temperatur	150 K	
Strahlung	MoK α	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Scanmodus	Ω -scans	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	P2 ₁ /n	
Zelldimensionen	$a = 19.3292(8)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 8.6078(3)$ Å	$\beta = 116.402(5)^\circ$
	$c = 19.5358(7)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
	$2911.37(19)$ Å ³	
Zellvolumen		
Formeleinheiten pro Zelle Z	4	
Berechnete Dichte	1.556 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	0.910 mm ⁻¹	
Kristallgröße	0.30 x 0.24 x 0.10 mm	
Gemessener θ -Bereich	3.09 bis 30.00°	
Anzahl der gemessenen Reflexe	19364	
Unabhängige Reflexe	8470 (Rint = 0.0330)	
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch aus Äquivalenten	
Max. und min. Transmission	0.9145 und 0.7720	
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	8470 / 88 / 486	
Endgültige R-Werte [I > 2 σ (I)]	R1 = 0.0396, wR2 = 0.0772	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0813, wR2 = 0.0840	
Wichtungsschema	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0396P)^2]$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$	
GooF (alle Daten)	0.851	
Größtes Maximum und Minimum	0.558 und -0.304 eÅ ⁻³	

Beide Perchlorat-Gegenionen sind fehlgeordnet. Zur Beschreibung des Modells wurden die restraints 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.

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]}} \quad R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$$

$$GooF = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]}{(n - p)}} \quad n = \text{Zahl der Reflexe; } p = \text{Zahl der verfeinerten Parameter}$$

Tabelle 1. Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 12173o.

Summenformel	C ₂₆ H ₂₈ Cl ₂ CuN ₆ O ₈	
Molmasse	686.98	
Temperatur	150 K	
Strahlung	MoK α	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Scanmodus	Ω -scans	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	P2 ₁ /n	
Zelldimensionen	$a = 8.5251(3)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 17.5494(6)$ Å	$\beta = 92.382(3)^\circ$
	$c = 19.4932(6)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	2913.87(17) Å ³	
Formeleinheiten pro Zelle Z	4	
Berechnete Dichte	1.566 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	0.993 mm ⁻¹	
Kristallgröße	0.54 x 0.33 x 0.10 mm	
Gemessener θ -Bereich	2.89 bis 30.00°	
Anzahl der gemessenen Reflexe	17074	
Unabhängige Reflexe	8474 (Rint = 0.0308)	
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch aus Äquivalenten	
Max. und min. Transmission	0.9073 und 0.6163	
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	8474 / 24 / 463	
Endgültige R-Werte [I>2 σ (I)]	R1 = 0.0406, wR2 = 0.0951	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0643, wR2 = 0.1007	
Wichtungsschema	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0632P)^2]$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$	
GooF (alle Daten)	0.861	
Größtes Maximum und Minimum	0.606 und -0.575 eÅ ⁻³	

Ein Perchlorat-Gegenion ist fehlgeordnet. Zur Beschreibung des Modells wurden die restraints 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.

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]}} \quad R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$$

$$GooF = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]}{(n - p)}} \quad n = \text{Zahl der Reflexe; } p = \text{Zahl der verfeinerten Parameter}$$

Tabelle 1. Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 12199ocu_sq.

Summenformel	C ₈₂ H ₈₃ B ₂ N ₇ Ni	
Molmasse	1246.88	
Temperatur	150 K	
Strahlung	CuK α	
Wellenlänge	1.54184 Å	
Scanmodus	Ω -scans	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	P2 ₁ /c	
Zelldimensionen	$a = 18.6977(2)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 14.3985(2)$ Å	$\beta = 92.9500(10)^\circ$
	$c = 26.3987(2)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	7097.61(14) Å ³	
Formeleinheiten pro Zelle Z	4	
Berechnete Dichte	1.167 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	0.760 mm ⁻¹	
Kristallgröße	0.51 x 0.41 x 0.40 mm	
Gemessener θ -Bereich	4.176 bis 62.658°	
Anzahl der gemessenen Reflexe	32356	
Unabhängige Reflexe	11328 (R _{int} = 0.0267)	
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch aus Äquivalenten	
Max. und min. Transmission	1.00000 und 0.47960	
Diffraktometer	Oxford Diffraction Gemini S Ultra	
Strukturlösung	Direkte Methoden	
Strukturlösungsprogramm	SHELXS-2014 (Sheldrick, 2014)	
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares gegen F ²	
Strukturverfeinerungsprogramm	SHELXL-2014 (Sheldrick, 2014)	
Daten / Restraints / Parameter	11328 / 0 / 836	
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R ₁ = 0.0351, wR ₂ = 0.1002	
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0425, wR ₂ = 0.1025	
Wichtungsschema	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0710P)^2 + 0.0604P]$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$	
GooF (alle Daten)	1.031	
Größtes Maximum und Minimum	0.226 und -0.424 eÅ ⁻³	

Auf ein Komplex-Ion entfallen zwei Moleküle Acetonitril als Lösungsmittel im Kristallverband. Ein Acetonitril-Molekül ist über mehrere Lagen fehlgeordnet und konnte nicht „zufriedenstellend gesetzt“ werden. Aus diesem Grund wurde die Elektronendichte mit der Option SQUEEZE „herausgerechnet“. Die oben genannten Werte beziehen sich auf die um ein Acetonitril-Molekül reduzierte Substanz.

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

Tabelle 1. Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 12228ocu_sq.

Summenformel	C ₈₂ H ₈₃ B ₂ CuN ₇
Molmasse	1251.71
Temperatur	160 K
Strahlung	CuK α
Wellenlänge	1.54184 Å
Scanmodus	Ω -scans
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /c
Zelldimensionen	$a = 18.71760(10)$ Å $\alpha = 90^\circ$ $b = 14.45140(10)$ Å $\beta = 92.6500(10)^\circ$ $c = 26.3845(2)$ Å $\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	7129.26(8) Å ³
Formeleinheiten pro Zelle Z	4
Berechnete Dichte	1.166 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0.796 mm ⁻¹
Kristallgröße	0.46 x 0.42 x 0.34 mm
Gemessener θ -Bereich	4.171 bis 62.681°
Anzahl der gemessenen Reflexe	32789
Unabhängige Reflexe	11381 (R _{int} = 0.0210)
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch aus Äquivalenten
Max. und min. Transmission	1.00000 und 0.66178
Diffraktometer	Oxford Diffraction Gemini S Ultra
Strukturlösung	Direkte Methoden
Strukturlösungsprogramm	SIR97 (Giacovazzo et al., 1997)
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares gegen F ²
Strukturverfeinerungsprogramm	SHELXL-2014 (Sheldrick, 2014)
Daten / Restraints / Parameter	11381 / 0 / 836
Endgültige R-Werte [I > 2 σ (I)]	R ₁ = 0.0335, wR ₂ = 0.0947
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0379, wR ₂ = 0.0968
Wichtungsschema	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0580P)^2 + 1.7590P]$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
GooF (alle Daten)	1.050
Größtes Maximum und Minimum	0.218 und -0.537 eÅ ⁻³

Auf ein Komplex-Ion entfallen zwei Moleküle Acetonitril als Lösungsmittel im Kristallverband. Ein Acetonitril-Molekül ist über mehrere Lagen fehlgeordnet und konnte nicht „zufriedenstellend gesetzt“ werden. Aus diesem Grund wurde die Elektronendichte mit der Option SQUEEZE „herausgerechnet“. Die oben genannten Werte beziehen sich auf die um ein Acetonitril-Molekül reduzierte Substanz.

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

Tabelle 1. Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 12118o.

Summenformel	C ₃₂ H ₄₄ N ₆ NiO ₅	
Molmasse	651.44	
Temperatur	150 K	
Strahlung	MoK α	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Scanmodus	Ω -scans	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	P2 ₁ /n	
Zelldimensionen	$a = 10.5618(2)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 19.9658(3)$ Å	$\beta = 90.985(2)^\circ$
	$c = 14.6570(3)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	3090.33(10) Å ³	
Formeleinheiten pro Zelle Z	4	
Berechnete Dichte	1.400 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	0.679 mm ⁻¹	
Kristallgröße	0.52 x 0.28 x 0.18 mm	
Gemessener θ -Bereich	2.81 bis 29.00°	
Anzahl der gemessenen Reflexe	18540	
Unabhängige Reflexe	7528 (R _{int} = 0.0257)	
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch aus Äquivalenten	
Max. und min. Transmission	0.8875 und 0.7191	
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	7528 / 3 / 409	
Endgültige R-Werte [I > 2 σ (I)]	R ₁ = 0.0363, wR ₂ = 0.0953	
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0521, wR ₂ = 0.0983	
Wichtungsschema	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0608P)^2]$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$	
GooF (alle Daten)	0.966	
Größtes Maximum und Minimum	0.519 und -0.757 eÅ ⁻³	

Auf ein Komplex-Ion entfällt ein Molekül Wasser als Lösungsmittelmolekül im Kristallverband. Die Lagen der Wasserstoffatome vom Wasser-Molekül wurden einer Differenzmap entnommen und der Abstand wurde mit der Option DFIX fixiert.

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

Tabelle 1. Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 12167o.

Summenformel	C ₆₇ H ₈₉ Cu ₂ N ₁₃ O ₈	
Molmasse	1331.59	
Temperatur	150 K	
Strahlung	MoK α	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Scanmodus	Ω -scans	
Kristallsystem	Triklin	
Raumgruppe	P-1	
Zelldimensionen	$a = 11.3500(2)$ Å	$\alpha = 98.868(2)^\circ$
	$b = 14.4794(3)$ Å	$\beta = 103.173(2)^\circ$
	$c = 20.5441(4)$ Å	$\gamma = 92.479(2)^\circ$
	$3237.30(11)$ Å ³	
Zellvolumen		
Formeleinheiten pro Zelle Z	2	
Berechnete Dichte	1.366 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	0.723 mm ⁻¹	
Kristallgröße	0.64 x 0.29 x 0.26 mm	
Gemessener θ -Bereich	2.91 bis 30.00°	
Anzahl der gemessenen Reflexe	38926	
Unabhängige Reflexe	18822 (Rint = 0.0401)	
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch aus Äquivalenten	
Max. und min. Transmission	0.8343 und 0.6548	
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	18822 / 42 / 904	
Endgültige R-Werte [I>2 σ (I)]	R1 = 0.0421, wR2 = 0.0948	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0725, wR2 = 0.1005	
Wichtungsschema	$w=1/[\sigma^2(F_o^2)+(0.0537P)^2]$ mit $P=(F_o^2+2F_c^2)/3$	
GooF (alle Daten)	0.950	
Größtes Maximum und Minimum	0.707 und -0.475 eÅ ⁻³	

Auf ein Komplex-Ion entfällt ein halbes Molekül Propionitril als Lösungsmittel-Molekül im Kristallverband. Ein Tetraethylammonium-Ion ist fehlgeordnet und 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.

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]}} \quad R_1 = \frac{\sum \|F_o\| - \|F_c\|}{\sum \|F_o\|}$$

$$GooF = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]}{(n - p)}} \quad n = \text{Zahl der Reflexe}; p = \text{Zahl der verfeinerten Parameter}$$

Tabelle 1. Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 11234o.

Summenformel	$C_{26}H_{39}N_3NiO_4$	
Molmasse	544.33	
Temperatur	150 K	
Strahlung	MoK α	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Scanmodus	Ω -scans	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	P2 ₁ /c	
Zelldimensionen	$a = 10.7942(2)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 12.5672(2)$ Å	$\beta = 93.912(2)^\circ$
	$c = 19.4250(4)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	$2628.92(8)$ Å ³	
Formeleinheiten pro Zelle Z	4	
Berechnete Dichte	1.375 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	0.779 mm ⁻¹	
Kristallgröße	0.46 x 0.40 x 0.13 mm	
Gemessener θ -Bereich	3.18 bis 30.00°	
Anzahl der gemessenen Reflexe	17775	
Unabhängige Reflexe	7654 ($R_{int} = 0.0332$)	
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch aus Äquivalenten	
Max. und min. Transmission	0.9055 und 0.7157	
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	7654 / 0 / 333	
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0404$, $wR_2 = 0.0961$	
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0608$, $wR_2 = 0.1010$	
Wichtungsschema	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0611P)^2]$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$	
GooF (alle Daten)	0.953	
Größtes Maximum und Minimum	0.604 und -0.386 eÅ ⁻³	

Auf ein Komplexmolekül entfällt ein Molekül Methanol als Lösungsmittel im Kristallverband.

Verfeinerung nach F^2 mit ALLEN Reflexen. Die gewichteten R-Werte wR_2 und alle GooF's basieren auf F^2 . Die konventionellen R-Werte R_1 basieren auf F , wobei F für negative F^2 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 F^2 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 (CH_3 -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.

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]}} \quad R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$$

$$GooF = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]}{(n - p)}} \quad n = \text{Zahl der Reflexe; } p = \text{Zahl der verfeinerten Parameter}$$

Tabelle 1. Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 12041o.

Summenformel	C ₂₆ H ₃₉ CuN ₅ O ₄	
Molmasse	549.16	
Temperatur	150 K	
Strahlung	MoK α	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Scanmodus	Ω -scans	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	P2 ₁ /c	
Zelldimensionen	$a = 10.7231(2)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 12.6261(3)$ Å	$\beta = 92.913(2)^\circ$
	$c = 19.6903(4)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	2662.44(6) Å ³	
Formeleinheiten pro Zelle Z	4	
Berechnete Dichte	1.370 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	0.861 mm ⁻¹	
Kristallgröße	0.45 x 0.35 x 0.32 mm	
Gemessener θ -Bereich	3.18 bis 30.00°	
Anzahl der gemessenen Reflexe	15726	
Unabhängige Reflexe	7729 (Rint = 0.0298)	
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch aus Äquivalenten	
Max. und min. Transmission	0.7702 und 0.6979	
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	7729 / 0 / 333	
Endgültige R-Werte [I>2 σ (I)]	R1 = 0.0350, wR2 = 0.0894	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0505, wR2 = 0.0923	
Wichtungsschema	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0541P)^2]$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$	
GooF (alle Daten)	1.001	
Größtes Maximum und Minimum	0.716 und -0.423 eÅ ⁻³	

Auf ein Komplex-Molekül 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.

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]}} \quad R_1 = \frac{\sum \|F_o\| - \|F_c\|}{\sum \|F_o\|}$$

$$GooF = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]}{(n - p)}} \quad n = \text{Zahl der Reflexe; } p = \text{Zahl der verfeinerten Parameter}$$

Tabelle 1. Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 12119o.

Summenformel	C ₂₅ H ₃₅ CoN ₅ O ₃	
Molmasse	512.51	
Temperatur	150 K	
Strahlung	MoK α	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Scanmodus	Ω -scans	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	P2 ₁ /c	
Zelldimensionen	$a = 10.6987(3)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 12.4163(6)$ Å	$\beta = 92.093(4)^\circ$
	$c = 19.0513(6)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
	$2529.05(16)$ Å ³	
Zellvolumen		
Formeleinheiten pro Zelle Z	4	
Berechnete Dichte	1.346 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	0.714 mm ⁻¹	
Kristallgröße	0.38 x 0.36 x 0.09 mm	
Gemessener θ -Bereich	2.917 bis 30.00°	
Anzahl der gemessenen Reflexe	15320	
Unabhängige Reflexe	7333 (Rint = 0.0297)	
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch aus Äquivalenten	
Max. und min. Transmission	1.0000 und 0.83704	
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	7333 / 0 / 314	
Endgültige R-Werte [I>2 σ (I)]	R1 = 0.0496, wR2 = 0.1295	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0732, wR2 = 0.1363	
Wichtungsschema	$w=1/[\sigma^2(F_o^2)+(0.0829P)^2]$ mit $P=(F_o^2+2F_c^2)/3$	
GooF (alle Daten)	0.975	
Größtes Maximum und Minimum	1.496 und -0.403 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 F² > 2 σ (F²) 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

Tabelle 1. Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 12217o.

Summenformel	C ₂₂ H ₂₄ ClN ₅ NiO ₆		
Molmasse	548.62		
Temperatur	160 K		
Strahlung	MoKα		
Wellenlänge	0.71073 Å		
Scanmodus	Ω-scans		
Kristallsystem	Monoklin		
Raumgruppe	P21		
Zelldimensionen	a = 8.1883(3) Å	α = 90°	β = 91.594(3)°
	b = 14.8060(5) Å		
	c = 9.7133(3) Å	γ = 90°	
Zellvolumen	1177.15(7) Å ³		
Formeleinheiten pro Zelle Z	2		
Berechnete Dichte	1.548 Mg/m ³		
Absorptionskoeffizient	0.987 mm ⁻¹		
Kristallgröße	0.51 x 0.42 x 0.13 mm		
Gemessener θ-Bereich	2.84 bis 30.00°		
Anzahl der gemessenen Reflexe	7246		
Unabhängige Reflexe	4486 (R _{int} = 0.0334)		
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch aus Äquivalenten		
Max. und min. Transmission	0.8824 und 0.6330		
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	4486 / 49 / 366		
Endgültige R-Werte [I>2σ(I)]	R1 = 0.0316, wR2 = 0.0644		
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0395, wR2 = 0.0659		
Absolutstrukturparameter	0.007(11)		
Wichtungsschema	w=1/[σ ² (Fo ²)+(0.0347P) ²] mit P=(Fo ² +2Fc ²)/3		
GooF (alle Daten)	0.942		
Größtes Maximum und Minimum	0.573 und -0.423 eÅ ⁻³		

Das Perchlorat-Ion ist fehlgeordnet. Zur Beschreibung des Modells wurden die restraints SADI, DFIX und SIMU verwendet.

Verfeinerung nach F^2 mit ALLEN Reflexen. Die gewichteten R-Werte wR_2 und alle GooF's basieren auf F^2 . Die konventionellen R-Werte R_1 basieren auf F , wobei F für negative F^2 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 F^2 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 (CH_3 -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.

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]}} \quad R_1 = \frac{\sum \|F_o\| - \|F_c\|}{\sum \|F_o\|}$$

$$GooF = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]}{(n - p)}} \quad n = \text{Zahl der Reflexe; } p = \text{Zahl der verfeinerten Parameter}$$

Tabelle 1. Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 122160.

Summenformel	C ₂₂ H ₂₄ ClCuN ₅ O ₆		
Molmasse	553.45		
Temperatur	160 K		
Strahlung	MoKα		
Wellenlänge	0.71073 Å		
Scanmodus	Ω-scans		
Kristallsystem	Monoklin		
Raumgruppe	P21		
Zelldimensionen	a = 8.2023(2) Å	α = 90°	β = 91.699(2)°
	b = 14.7716(4) Å		
	c = 9.8399(2) Å	γ = 90°	
	Zellvolumen 1191.69(5) Å ³		
Formeleinheiten pro Zelle Z	2		
Berechnete Dichte	1.542 Mg/m ³		
Absorptionskoeffizient	1.077 mm ⁻¹		
Kristallgröße	0.52 x 0.32 x 0.19 mm		
Gemessener θ-Bereich	2.84 bis 30.00°		
Anzahl der gemessenen Reflexe	7003		
Unabhängige Reflexe	5566 (R _{int} = 0.0165)		
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch aus Äquivalenten		
Max. und min. Transmission	0.8215 und 0.6043		
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	5566 / 49 / 366		
Endgültige R-Werte [I>2σ(I)]	R1 = 0.0278, wR2 = 0.0599		
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0322, wR2 = 0.0608		
Absolutstrukturparameter	0.008(9)		
Wichtungsschema	w=1/[σ ² (Fo ²)+(0.0347P) ²] mit P=(Fo ² +2Fc ²)/3		
GooF (alle Daten)	0.949		
Größtes Maximum und Minimum	0.685 und -0.289 eÅ ⁻³		

Das Perchlorat-Ion ist fehlgeordnet. Zur Beschreibung des Modells wurden die restraints SADI, DFIX und SIMU verwendet.

Verfeinerung nach F^2 mit ALLEN Reflexen. Die gewichteten R-Werte wR_2 und alle GooF's basieren auf F^2 . Die konventionellen R-Werte R_1 basieren auf F , wobei F für negative F^2 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 F^2 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 (CH_3 -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.

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]}} \quad R_1 = \frac{\sum \|F_o\| - \|F_c\|}{\sum \|F_o\|}$$

$$GooF = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]}{(n - p)}} \quad n = \text{Zahl der Reflexe; } p = \text{Zahl der verfeinerten Parameter}$$

Tabelle 1. Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 12215o.

Summenformel	C ₅₂ H ₅₆ BN ₅ NiO ₂	
Molmasse	852.54	
Temperatur	160 K	
Strahlung	MoK α	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Scanmodus	Ω -scans	
Kristallsystem	Triklin	
Raumgruppe	P-1	
Zelldimensionen	$a = 10.8999(4)$ Å	$\alpha = 73.599(2)^\circ$
	$b = 11.9689(3)$ Å	$\beta = 83.183(2)^\circ$
	$c = 17.9451(4)$ Å	$\gamma = 85.849(2)^\circ$
Zellvolumen	2228.12(11) Å ³	
Formeleinheiten pro Zelle Z	2	
Berechnete Dichte	1.271 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	0.482 mm ⁻¹	
Kristallgröße	0.51 x 0.46 x 0.30 mm	
Gemessener θ -Bereich	2.88 bis 30.00°	
Anzahl der gemessenen Reflexe	24589	
Unabhängige Reflexe	12946 (Rint = 0.0256)	
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch aus Äquivalenten	
Max. und min. Transmission	0.8688 und 0.7910	
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	12946 / 0 / 556	
Endgültige R-Werte [I>2 σ (I)]	R1 = 0.0322, wR2 = 0.0766	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0461, wR2 = 0.0792	
Wichtungsschema	$w=1/[\sigma^2(F_o^2)+(0.0476P)^2]$ mit $P=(F_o^2+2F_c^2)/3$	
GooF (alle Daten)	0.938	
Größtes Maximum und Minimum	0.339 und -0.344 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.

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]}} \quad R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$$

$$GooF = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]}{(n - p)}} \quad n = \text{Zahl der Reflexe; } p = \text{Zahl der verfeinerten Parameter}$$

Tabelle 1. Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 12238ocu.

Summenformel	C ₅₂ H ₅₆ BCuN ₅ O ₂	
Molmasse	857.37	
Temperatur	150 K	
Strahlung	CuKα	
Wellenlänge	1.54184 Å	
Scanmodus	Ω-scans	
Kristallsystem	Triklin	
Raumgruppe	P-1	
Zelldimensionen	$a = 10.6862(4) \text{ Å}$ $b = 14.9122(6) \text{ Å}$ $c = 15.0114(6) \text{ Å}$	$\alpha = 71.203(3)^\circ$ $\beta = 85.168(3)^\circ$ $\gamma = 83.394(3)^\circ$
Zellvolumen	2246.69(15) Å ³	
Formeleinheiten pro Zelle Z	2	
Berechnete Dichte	1.267 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	1.041 mm ⁻¹	
Kristallgröße	0.40 x 0.22 x 0.18 mm	
Gemessener θ-Bereich	3.11 bis 62.88°	
Anzahl der gemessenen Reflexe	15969	
Unabhängige Reflexe	7147 (Rint = 0.0220)	
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch aus Äquivalenten	
Max. und min. Transmission	0.8347 und 0.6808	
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	7147 / 0 / 556	
Endgültige R-Werte [I>2σ(I)]	R1 = 0.0299, wR2 = 0.0810	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0343, wR2 = 0.0830	
Wichtungsschema	$w=1/[\sigma^2(F_o^2)+(0.0468P)^2+0.4226P]$ mit $P=(F_o^2+2F_c^2)/3$	
GooF (alle Daten)	1.060	
Größtes Maximum und Minimum	0.222 und -0.390 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

Tabelle 1. Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 12054ocu.

Summenformel	$\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{N}_{10}\text{NiO}_2$	
Molmasse	621.35	
Temperatur	160 K	
Strahlung	$\text{CuK}\alpha$	
Wellenlänge	1.54184 Å	
Scanmodus	Ω -scans	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	$\text{P2}_1/\text{c}$	
Zelldimensionen	$a = 10.2902(2)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 19.7114(3)$ Å	$\beta = 110.119(2)^\circ$
	$c = 14.7868(3)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	$2816.25(9)$ Å ³	
Formeleinheiten pro Zelle Z	4	
Berechnete Dichte	1.465 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	1.394 mm ⁻¹	
Kristallgröße	0.42 x 0.19 x 0.11 mm	
Gemessener θ -Bereich	3.89 bis 62.71°	
Anzahl der gemessenen Reflexe	11585	
Unabhängige Reflexe	4482 (Rint = 0.0264)	
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch aus Äquivalenten	
Max. und min. Transmission	0.8618 und 0.5921	
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	4482 / 0 / 392	
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0399$, $wR_2 = 0.1117$	
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0432$, $wR_2 = 0.1135$	
Wichtungsschema	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0847P)^2 + 0.1302P]$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$	
GooF (alle Daten)	1.073	
Größtes Maximum und Minimum	0.425 und -0.370 eÅ ⁻³	

Auf ein Komplex-Molekül entfallen zwei Moleküle Acetonitril als Lösungsmittel im Kristallverband.

Verfeinerung nach F^2 mit ALLEN Reflexen. Die gewichteten R-Werte wR_2 und alle GooF's basieren auf F^2 . Die konventionellen R-Werte R_1 basieren auf F , wobei F für negative F^2 gleich Null gesetzt wird. Das Ablehnungskriterium $F^2 > 2\sigma(F^2)$ wird nur zum Berechnen von $R(\text{obs})$ etc. verwendet. Zur Verfeinerung wurden alle Reflexe herangezogen. Grundsätzlich gilt: Auf F^2 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 (CH_3 -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.

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]}} \quad R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$$

$$\text{GooF} = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]}{(n - p)}} \quad n = \text{Zahl der Reflexe; } p = \text{Zahl der verfeinerten Parameter}$$

Tabelle 1. Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 12064ocu.

Summenformel	C ₄₆ H ₅₀ N ₁₂ Ni ₂ O ₆	
Molmasse	984.40	
Temperatur	150 K	
Strahlung	CuK α	
Wellenlänge	1.54184 Å	
Scanmodus	Ω -scans	
Kristallsystem	Orthorhombisch	
Raumgruppe	Pbca	
Zelldimensionen	$a = 13.9694(3)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 15.6190(4)$ Å	$\beta = 90^\circ$
	$c = 19.4152(4)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	4236.16(17) Å ³	
Formeleinheiten pro Zelle Z	4	
Berechnete Dichte	1.544 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	1.661 mm ⁻¹	
Kristallgröße	0.22 x 0.08 x 0.07 mm	
Gemessener θ -Bereich	4.55 bis 62.61°	
Anzahl der gemessenen Reflexe	10171	
Unabhängige Reflexe	3354 (Rint = 0.0206)	
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch aus Äquivalenten	
Max. und min. Transmission	0.8926 und 0.7114	
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	3354 / 2 / 317	
Endgültige R-Werte [I > 2 σ (I)]	R1 = 0.0324, wR2 = 0.0871	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0431, wR2 = 0.0900	
Wichtungsschema	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.042P)^2]$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$	
GooF (alle Daten)	0.955	
Größtes Maximum und Minimum	0.286 und -0.342 eÅ ⁻³	

Auf ein Komplex-Molekül entfallen zwei Moleküle 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.

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]}} \quad R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$$

$$GooF = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]}{(n - p)}} \quad n = \text{Zahl der Reflexe; } p = \text{Zahl der verfeinerten Parameter}$$