

# Spin-Crossover und Valenztautomerie im selben Komplex: Sind [FeCo]-Dyaden hierfür eine glückliche Kombination?

vorgelegt von

Diplom-Chemikerin

Anika Stritt

geb. in Berlin

Von der Fakultät II- Mathematik und Naturwissenschaften

der Technischen Universität Berlin

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Naturwissenschaften

– Dr. rer. nat –

genehmigte Dissertation

Promotionsausschuss:

Vorsitzender: Prof. Dr. rer. nat. Thomas Friedrich  
1. Berichterstatter: Prof. Dr. rer. nat. Andreas Grohmann  
2. Berichterstatter: Prof. Dr. rer. nat. Berthold Kersting

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 22. Januar 2016

Berlin 2016



## Danksagung

Während meiner Promotion haben mich einige Leute unterstützt, ohne deren Hilfe diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre.

Mein besonderer Dank gilt Prof. Dr. Andreas Grohmann für die hervorragenden Arbeitsbedingungen, die stete Hilfsbereitschaft sowie für die Freiheit, die mir gewährt wurde. Diese hat maßgeblich zu meiner persönlichen Weiterentwicklung beigetragen.

Des Weiteren danke ich Herrn Prof. Dr. Berthold Kersting für die Übernahme der zweiten Berichterstattung sowie Herrn Prof. Dr. Thomas Friedrich für den Vorsitz im Promotionsausschuss.

Allen ehemaligen und aktuellen Mitarbeitern im Arbeitskreis danke ich für das freundliche, harmonische Arbeitsklima, die zahlreichen wissenschaftlichen Diskussionen und die wertvollen Ratschläge.

Insbesondere zu nennen sind hier Jana und Alper, die mir sowohl in fachlicher als auch in privater Hinsicht immer mit Rat und Tat zur Seite standen. Danke für die unvergessliche Zeit mit euch und die daraus entstandene für mich sehr wichtige Freundschaft. Ich bin euch wirklich sehr dankbar, dass ihr es immer wieder geschafft habt mich aufzubauen und mir Mut zugesprochen habt.

Marc danke ich für viele fachliche Anregungen und die Freitagabende im Labor, an die ich mich immer wieder gerne zurück erinnere.

Gerald möchte ich für die zahlreichen Anregungen und kritischen Kommentare danken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Den vielen Mitarbeitern am Institut danke ich herzlich für die vielseitige hilfreiche Unterstützung. Frau Barbara Dunker, Frau Sigrid Imme und Frau Juana Krone danke ich für die Durchführung der Elementaranalysen, Herrn Manfred Detlaff und Dr. Heinz-Jürgen Kroth für die Aufnahme der Kernresonanzspektren, Frau Dr. Maria Schlangen-Ahl und Frau Christine Klose für die Aufnahme der Massenspektren sowie Frau Marina Borowski und Frau Paula Nixdorf für die Aufnahme der Datensätze zur Einkristall-Röntgenstrukturanalyse. Frau Dr. Elisabeth Irran und Dr. Dennis Wiedemann danke ich für die Unterstützung bei der Auswertung derselben, wenn ich nicht weiter wusste. Den beiden Glasbläsern Herrn Ralf Reichert und Frau Wiebke Matthes danke ich für das zügige Reparieren meiner Glasgeräte. Herrn Johannes Salewski danke ich für die Aufnahme der Resonanz-Raman-Spektren und Herrn Dr. Rafael Zubrzycki für das Messen der Raman-Spektren.

Jana, Marc und Alper danke ich, dass sie unermüdlich Kapitel für Kapitel dieser Arbeit Korrektur gelesen haben. Nicole, Tina und Katrin danke ich für das Lesen einzelner Abschnitte.

Abschließend bedanke mich bei meinen Freunden und meiner Familie für die liebe Unterstützung und für die entgegengebrachte Nachsicht. Ich hoffe ihr wisst, dass ich das ohne euch nicht geschafft hätte. Danke.

Und Paul, danke für den Fisch<sup>2</sup>.

## Abstract in deutscher Sprache

Die Arbeit ist in zwei Themenbereiche unterteilt. Im ersten Abschnitt wird der Einfluss des sechsten Liganden in oktaedrischen Eisen(II)-Komplexen auf tetrapodale  $N_5$ -Koordinationskappen betrachtet. Durch Umsetzung der Liganden **pyN<sub>4</sub>**, **py<sub>3</sub>N<sub>2</sub>** und **py<sub>5</sub>** mit  $Fe(OTf)_2$  in MeCN konnten die Komplexe  $[Fe(\mathbf{pyN}_4)MeCN](OTf)_2$  (**Fe1**),  $[Fe(\mathbf{py}_3\mathbf{N}_2)MeCN](OTf)_2$  (**Fe2**) und  $[Fe(\mathbf{py}_5)MeCN](OTf)_2$  (**Fe3**) dargestellt werden. **Fe1**, **Fe2** und **Fe3** wurden mit Hilfe von IR-, UV/Vis-, Raman-, NMR-spektroskopischen sowie ESI-massenspektrometrischen Messungen und Einkristall-Röntgenstrukturdaten vollständig charakterisiert. Um den Einfluss der  $\sigma$ -Donor- und  $\pi$ -Akzeptoreigenschaften der verschiedenen tetrapodalen  $N_5$ -Kappen auf den elektronischen Charakter der Komplexe zu untersuchen, wurden die dargestellten Komplexe elektrochemisch untersucht. Das  $Fe^{2+/3+}$ -Halbstufenpotential verschiebt sich zu positiveren Werten bei Ersetzen der Amin- durch Pyridindonoren (Übergang von **pyN<sub>4</sub>** nach **py<sub>5</sub>**). In diesem Zusammenhang wurden die Oxidationseigenschaften gegenüber Wasserstoffperoxid untersucht. Der elektronenreiche Komplex **Fe1** ist bereits anfällig gegenüber Luftsauerstoff und bildet einen oxoverbrückten Eisen(III)-Komplex  $[(Fe(\mathbf{pyN}_4))_2(\mu-O)](OTf)_4$  (**Fe4.2**). **Fe3** hingegen reagiert sehr langsam mit  $H_2O_2$  unter Bildung eines Eisen(III)-Komplexes. **Fe2** scheint eine Eisen(III)-Hydroperoxido-Spezies stabilisieren zu können, allerdings sprechen auch einige Indizien gegen solch eine Spezies. In MeOH ist ein Austausch des sechsten labilen MeCN-Liganden durch MeOH möglich, wodurch sich für  $[Fe(\mathbf{pyN}_4)MeOH](OTf)_2$  (**Fe4.1**) und  $[Fe(\mathbf{py}_5)MeOH](OTf)_2$  (**Fe6**) der Spinzustand des Metallions nach high-spin-Eisen(II) ändert. Mit Hilfe temperaturabhängiger UV/Vis-Spektren konnte ein Sprincrossover (SCO) für diese beiden Komplexe nachgewiesen werden.

Der zweite Abschnitt handelt von der Frage, welche Brückenliganden geeignet sind, um einen heterodinuklearen  $[FeCo]$ -Komplex herzustellen. 2,2'-(1-(1*H*-Imidazol-1-yl)propan-2,2-diyl)dipyridin (**L4**) konnte ausgehend von Dipyridylethan (**L3**) in drei Stufen und 2,2'-(1-(Pyridin-4-yl)ethan-1,1-diyl)dipyridin (**L5**) in einer Stufe hergestellt werden. Dass diese Liganden an die Eisen(II)-Komplexe pentadentater  $N_5$ -Kappen koordinieren, konnte anhand der Verbindungen  $[Fe(\mathbf{pyN}_4)\mathbf{L4}](OTf)_2$  (**Fe9**),  $[Fe(\mathbf{py}_3\mathbf{N}_2)\mathbf{X}](OTf)_2$  ( $X = \mathbf{L4}$  (**Fe10**),  $X = \mathbf{L5}$  (**Fe13**)) und  $[Fe(\mathbf{py}_5)\mathbf{X}](OTf)_2$  ( $X = \mathbf{L4}$  (**Fe11**),  $X = \mathbf{L5}$  (**Fe12**)) nachgewiesen werden. Die valenztautomeren Cobaltkomplexe  $[Co(sq)(cat)(\mathbf{L3})]$  (**Co1**),  $[Co(sq)(cat)(\mathbf{L4})]$  (**Co3**) und  $[Co(3,5-sq)(3,5-cat)(\mathbf{L5})]$  (**<sup>3,5</sup>Co10**) wurden ausgehend von Dicobaltoctacarbonyl, den redoxaktiven Dioxolen- und den jeweiligen Brückenliganden dargestellt. Die Komplexe ändern bei Temperaturerniedrigung ihre Farbe von einem grünen ls-Cobalt(III)- zu einem blauen hs-Cobalt(II)-Komplex. Dieser Schaltprozess kann durch temperaturabhängige UV/Vis-Messungen untermauert werden. Bei den Versuchen zur Darstellung eines  $[FeCo]$ -Komplexes findet Dekoordination des Eisen- und Koordination des Cobaltzentrums an die pentadentaten Kappen statt. Strukturelle Aufklärung mit Hilfe von Röntgenstrukturanalysen verschaffte einen Überblick über die entstandenen Komplexe. Für die Reaktion von **Fe3** mit **Co10** resultiert  $[Co(\mathbf{py}_5)OTf]OTf$  (**Co12**) und für die Reaktion von **Fe12** mit  $[Co(sq)_2]_4$  **Co2** wurde  $[Co(\mathbf{py}_5)MeOH](OTf)_2$  (**Co9**) erhalten. Dazu wurde bei der Verwendung von **L4** als potentieller Brückenligand die Fragmentierung desselben beobachtet. So reagiert **Fe6** mit **Co3** zu einem über Imidazolat verbrückten dimeren Cobaltkomplex  $[Co(\mathbf{py}_5)-Im-Co(\mathbf{py}_5)](OTf)_3$  (**Co5**), **Fe9** mit dem Cobalttetramer (**Co2**) zu dem analogen zweikernigen Komplex  $[(\mathbf{pyN}_4)Co-Im-Co(\mathbf{pyN}_4)](OTf)_5$  (**Co8**) mit der  $pyN_4$ -Koordinationskappe und **Fe11** mit **Co2** zu  $[Co(\mathbf{py}_5)MeOH](OTf)_2$  (**Co9**).

Ein weiteres verwendetes Ligandensystem **L6** basiert auf den Schiffbasen-ähnlichen JÄGER-Liganden. Durch Umsetzung des Vorläuferkomplexes  $[Fe(\mathbf{L6})(MeOH)_2]$  (**Fe14**) mit **L5** wird  $[Fe(\mathbf{L6})(\mathbf{L5})]$  (**Fe15**) erhalten. Anschließende Umsetzung mit **Co2** liefert  $[Co(\mathbf{L6})]$  (**Co13**).

## Abstract in englischer Sprache

This work is divided into two thematic areas. In the first section, the influence of the sixth ligand in octahedral iron(II) complexes on tetrapodal N<sub>5</sub> ligands is considered. The reaction of pyN<sub>4</sub>, py<sub>3</sub>N<sub>2</sub> and py<sub>5</sub> with Fe(OTf)<sub>2</sub> yields [Fe(pyN<sub>4</sub>)MeCN](OTf)<sub>2</sub> (**Fe1**), [Fe(py<sub>3</sub>N<sub>2</sub>)MeCN](OTf)<sub>2</sub> (**Fe2**) and [Fe(py<sub>5</sub>)MeCN](OTf)<sub>2</sub> (**Fe3**). **Fe1**, **Fe2** und **Fe3** were fully characterized using IR, UV/Vis, Raman, NMR, ESI techniques and single-crystal x-ray data. To investigate the influence of the  $\sigma$ -donor strength and the  $\pi$ -acceptor ability of the ligands, these complexes were examined using cyclic voltammetry. Fe<sup>2+/3+</sup> redox potentials are shifted to more positive potentials with increasing replacement of amine with pyridyl donors from pyN<sub>4</sub> to py<sub>5</sub>. In this context, the oxidation properties are discussed with respect to hydrogen peroxide. Electron-rich **Fe1** is prone to aerobic oxidation, leading to an oxo-bridged dimer [Fe(pyN<sub>4</sub>)( $\mu$ -O)Fe(pyN<sub>4</sub>)](OTf)<sub>4</sub> (**Fe4.2**), whereas **Fe3** reacts very slowly with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> to form an iron(III) complex. **Fe2** appears to stabilize an iron(III) hydroperoxide species, although some evidence suggests otherwise. In MeOH, replacement of the sixth labile MeCN ligand by the solvent is possible. The spin state in [Fe(pyN<sub>4</sub>)MeOH](OTf)<sub>2</sub> (**Fe4.1**) and [Fe(py<sub>5</sub>)MeOH](OTf)<sub>2</sub> (**Fe6**) is thereby changed to high-spin iron(II). Using temperature-dependent UV/Vis spectra, a spin crossover (SCO) for these complexes can be detected.

The second part of this thesis asks which bridging ligands are suitable to produce a heterodinuclear [FeCo] complex that would show both iron(II)-based SCO and cobalt-based valence tautomerism. 2,2'-(1-(1*H*-imidazol-1-yl)propane-2,2-diyl)dipyridine (**L4**) is synthesized from dipyridylethane (**L3**) over three steps, whereas 2,2'-(1-(pyridine-4-yl)ethan-1,1-diyl)dipyridine (**L5**) is formed in a one-pot procedure. The valence-tautomeric cobalt complexes [Co(sq)(cat)(**L3**)] (**Co1**), [Co(sq)(cat)(**L4**)] (**Co3**) and [Co(3,5-sq)(3,5-cat)(**L5**)] (<sup>3,5</sup>**Co10**) were derived from dicobalt octacarbonyl, the respective redoxactive dioxolene ligands and the bridging ligands. With decreasing temperature, these complexes change colour from a green ls cobalt(III) to a blue hs cobalt(II) complex. The operation of this effect is supported by temperature-dependent UV/Vis measurements. In experiments to generate an [FeCo] complex, decoordination of iron and coordination of the cobalt centre by the pentadentate ligands takes place. A structural elucidation using single-crystal X-ray analysis gives an overview of the resulting complexes. In this regard, reaction of **Fe3** with **Co10** yields [Co(py<sub>5</sub>)OTf](OTf) (**Co12**), and for the reaction of **Fe12** with [Co(sq)<sub>2</sub>]<sub>4</sub> (**Co2**) produces [Co(py<sub>5</sub>)MeOH](OTf)<sub>2</sub> (**Co9**). Using the ligand **L4**, fragmentation of the ligand is observed. Similarly, **Fe6** reacts with **Co3** to form a dinuclear, imidazolate-bridged cobalt complex [Co(py<sub>5</sub>)-Im-Co(py<sub>5</sub>)](OTf)<sub>3</sub> (**Co5**), conversion of **Fe9** with the cobalt tetramer (**Co2**) yields the analogous dinuclear complex [(pyN<sub>4</sub>)Co-Im-Co(pyN<sub>4</sub>)](OTf)<sub>5</sub> (**Co8**) containing the pyN<sub>4</sub> coordination cap, whereas **Fe11** and **Co2** generate [Co(py<sub>5</sub>)MeOH](OTf)<sub>2</sub> (**Co9**).

Another ligand system examined is based on Schiff's base-like JÄGER-type ligands (**L6**). By reacting the precursor complex [Fe(**L6**)(MeOH)<sub>2</sub>] (**Fe14**) with **L5**, [Fe(**L6**)(**L5**)] (**Fe15**) is obtained. A subsequent transformation with **Co2** provides [Co(**L6**)] (**Co13**).

## Inhaltsverzeichnis

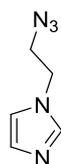
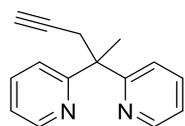
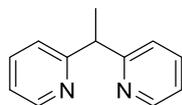
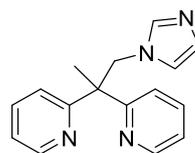
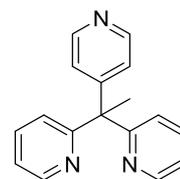
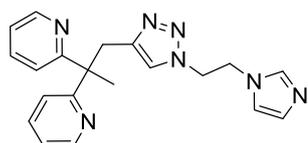
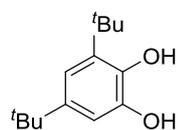
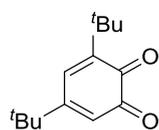
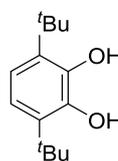
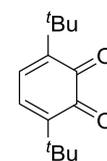
Danksagung.....	I
Abstract in deutscher Sprache.....	II
Abstract in englischer Sprache.....	III
Inhaltsverzeichnis.....	iv
Strukturverzeichnis der verwendeten Liganden.....	viii
Strukturverzeichnis der dargestellten Metallkomplexe.....	viii
<b>1 Einleitung .....</b>	<b>1</b>
<b>1.1 Einkernige Spin-Crossover-Komplexe .....</b>	<b>1</b>
<b>1.2 Valenztautomerie – einkernige Komplexe .....</b>	<b>3</b>
<b>1.3 [Co(NL)<sub>2</sub>(sq)(diox)] mit einzähnigen transständigen N-Donorliganden.....</b>	<b>7</b>
<b>1.4 Valenztautomerie – zweikernige Komplexe .....</b>	<b>8</b>
<b>1.5 Motivation.....</b>	<b>10</b>
<b>2 Allgemeiner Teil.....</b>	<b>15</b>
<b>2.1 Tetrapodale N<sub>5</sub>-Kappen und ihre Eigenschaften.....</b>	<b>15</b>
2.1.1 Steuerung des Oxidationsverhaltens durch die Ligandengestaltung .....	15
2.1.2 Eisen(II)-Komplexe.....	15
2.1.2.1 Synthese und Molekülstrukturen der Komplexe [Fe(L)MeCN](OTf) <sub>2</sub> .....	15
2.1.2.2 IR- und Raman-Spektren .....	19
2.1.2.3 Elektrochemische Untersuchungen an <b>Fe1</b> , <b>Fe2</b> und <b>Fe3</b> .....	20
2.1.2.4 Spektroskopische Untersuchung der MeCN-Komplexe.....	24
2.1.3 Austauschbarkeit des MeCN-Liganden gegen MeOH.....	25
2.1.3.1 NMR-Untersuchungen .....	25
2.1.3.2 UV/Vis-Untersuchungen an [Fe(L)MeCN](OTf) <sub>2</sub> (L = <b>pyN<sub>4</sub></b> , <b>py<sub>3</sub>N<sub>2</sub></b> , <b>py<sub>5</sub></b> ) in MeOH ..	26
2.1.4 Gezielte Synthese der Komplexe des Typs [Fe(N <sub>5</sub> )MeOH] <sup>2+</sup> (Triflat-Salze) .....	29
2.1.5 Oxidationsverhalten der Eisen(II)-Komplexe .....	31
<b>2.2 Verknüpfung von Eisen- und Cobaltkomplexen .....</b>	<b>38</b>
2.2.1 Ansatz A: Erzeugung eines Brückenliganden über [1+3]-dipolare Cycloaddition .....	38

2.2.1.1	Synthese des Fe-Komplexes mit einem Azidsubstituenten als Baueinheit.....	38
2.2.1.2	Synthese des Cobaltkomplexes mit einem Alkinsubstituenten als Brückenbaustein 42	
2.2.2	Ansatz B: Ein Brückenligand mit Pyridin- und Imidazoldonoren ( <b>L4</b> ) .....	50
2.2.2.1	Synthese des Liganden <b>L4</b> .....	51
2.2.2.2	Konzept zur Darstellung eines [FeCo]-Komplexes über den Brückenliganden <b>L4</b> .	52
2.2.2.3	Darstellung des Cobaltkomplexes ( <b>Co3</b> ) mit Brückenligand <b>L4</b> .....	53
2.2.2.4	Umsetzung von <b>Co3</b> mit [Fe(N <sub>5</sub> )L](OTf) <sub>2</sub> .....	58
2.2.2.5	[Co( <b>L4</b> ) <sub>2</sub> (sq)(cat)] ( <b>Co6</b> ) – Koordination in Wirklichkeit über das Imidazol? .....	63
2.2.2.6	Eisen(II)-Komplexe der Form [Fe(N <sub>5</sub> )( <b>L4</b> )](OTf) <sub>2</sub> .....	66
2.2.2.7	Umsetzung von [Fe(N <sub>5</sub> )( <b>L4</b> )](OTf) <sub>2</sub> mit [Co(sq) <sub>2</sub> ] <sub>4</sub> ( <b>Co2</b> ) .....	69
2.2.2.8	Bilanz: Verknüpfung über <b>L4</b> .....	74
2.2.3	Ansatz C: Ein neuer Brückenligand mit Pyridindonoren ( <b>L5</b> ).....	75
2.2.3.1	Ligandensynthese <b>L5</b> .....	75
2.2.3.2	Synthese der Eisenkomplexe <b>Fe12</b> und <b>Fe13</b> .....	76
2.2.3.3	Synthese des Cobaltkomplexes <sup>3,5</sup> <b>Co10</b> .....	79
2.2.3.4	Verknüpfung der Eisen- und Cobaltkomplexe mit <b>L5</b> als Brückenliganden .....	82
2.2.4	Ansatz D: Ein Ligand des JÄGER-Typs ( <b>L6</b> ) mit N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -Donorsatz .....	84
2.2.5	Temperaturabhängige UV/Vis-Spektren der Co-Komplexe .....	86
<b>3</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick.....</b>	<b>86</b>
<b>3.1</b>	<b>Zusammenfassung .....</b>	<b>91</b>
<b>3.2</b>	<b>Bewertung und Ausblick.....</b>	<b>98</b>
<b>4</b>	<b>Experimenteller Teil .....</b>	<b>102</b>
<b>4.1</b>	<b>Analytische Methoden .....</b>	<b>102</b>
<b>4.2</b>	<b>Allgemeine Angaben.....</b>	<b>103</b>
<b>4.3</b>	<b>Synthese der Liganden .....</b>	<b>104</b>
4.3.1	Chlorethylimidazol ( <b>L1g</b> ) .....	104
4.3.2	Azidoethylimidazol ( <b>L1</b> ) .....	104
4.3.3	2-[2-(Pyridin-2-yl)pent-4-in-2-yl]pyridin ( <b>L2</b> ) .....	105
4.3.4	2,2'-(1-(1-(2-(1H-Imidazol-1-yl)ethyl)-1H-1,2,3-triazol-4-yl)propan-2,2- diyl)dipyridin ( <b>L2a</b> ).....	105
4.3.5	2,2'-Di(pyridin-2-yl)propan-1-ol ( <b>L4a</b> ).....	106
4.3.6	2,2'-Di(pyridin-2-yl)propyl-4-methylbenzylsulfonat ( <b>L4b</b> ) .....	106
4.3.7	2,2'-(1-(1H-imidazol-1-yl)propan-2,2-diyl)dipyridin ( <b>L4</b> ).....	107

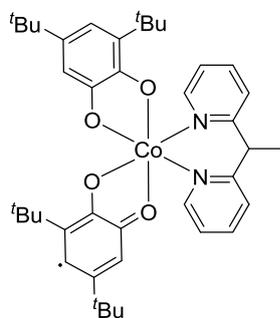
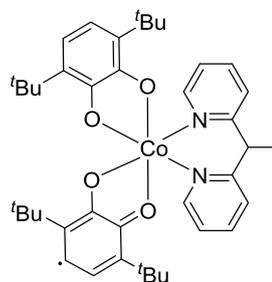
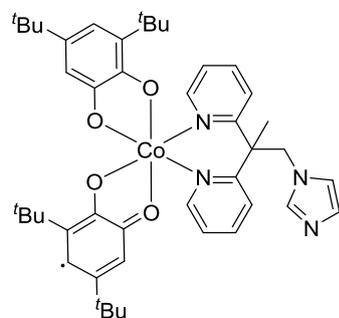
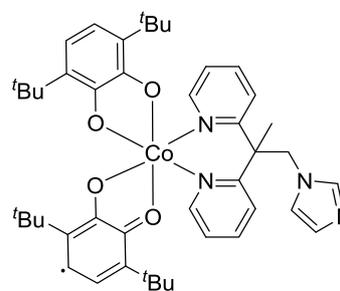
4.3.8	2,2'-(1-(Pyridin-4-yl)ethan-1,1-diyl)dipyridin ( <b>L5</b> ) .....	108
<b>4.4</b>	<b>Synthese der Kupferkomplexe .....</b>	<b>109</b>
4.4.1	[L2CuCl <sub>2</sub> ] .....	109
4.4.2	[L2aCuCl <sub>2</sub> ].....	109
<b>4.5</b>	<b>Synthese der Eisenkomplexe.....</b>	<b>109</b>
4.5.1	[Fe(pyN <sub>4</sub> )MeCN](OTf) <sub>2</sub> ( <b>Fe1</b> ) .....	110
4.5.2	[Fe(py <sub>3</sub> N <sub>2</sub> )MeCN](OTf) <sub>2</sub> ( <b>Fe2</b> ) .....	110
4.5.3	[Fe(py <sub>5</sub> )MeCN](OTf) <sub>2</sub> ( <b>Fe3</b> ).....	111
4.5.4	[Fe(pyN <sub>4</sub> )MeOH](OTf) <sub>2</sub> ( <b>Fe4.1</b> ).....	112
4.5.5	[Fe(py <sub>3</sub> N <sub>2</sub> )MeOH](OTf) <sub>2</sub> ( <b>Fe5</b> ) .....	112
4.5.6	[Fe(py <sub>5</sub> )MeOH](OTf) <sub>2</sub> ( <b>Fe6</b> ) .....	113
4.5.7	[Fe(py <sub>5</sub> )MeO](OTf) <sub>2</sub> ( <b>Fe7</b> ).....	113
4.5.8	[Fe(py <sub>5</sub> )L1](OTf) <sub>2</sub> ( <b>Fe8</b> ).....	113
4.5.9	[Fe(pyN <sub>4</sub> )L4](OTf) <sub>2</sub> ( <b>Fe9</b> ) .....	114
4.5.10	[Fe(py <sub>3</sub> N <sub>2</sub> )L4](OTf) <sub>2</sub> ( <b>Fe10</b> ) .....	115
4.5.11	[Fe(py <sub>5</sub> )L4](OTf) <sub>2</sub> ( <b>Fe11</b> ).....	115
4.5.12	[Fe(py <sub>5</sub> )L5](OTf) <sub>2</sub> ( <b>Fe12</b> ).....	116
4.5.13	[Fe(py <sub>3</sub> N <sub>2</sub> )L5](OTf) <sub>2</sub> ( <b>Fe13</b> ) .....	117
4.5.14	[Fe(L6)(L5)] ( <b>Fe15</b> ).....	117
<b>4.6</b>	<b>Synthese der Cobaltkomplexe.....</b>	<b>118</b>
4.6.1	[Co(L3)(3,5-sq)(3,5-cat)] ( <sup>3,5</sup> Co1) .....	118
4.6.2	[Co(L3)(3,6-cat)(3,6-sq)] ( <sup>3,6</sup> Co1) .....	118
4.6.3	[Co(L4)(3,5-sq)(3,5-cat)] ( <sup>3,5</sup> Co3) .....	119
4.6.4	[Co(L4)(3,6-sq)(3,6-cat)] ( <sup>3,6</sup> Co3) .....	119
4.6.5	[Co(py <sub>5</sub> )-Im-Co(py <sub>5</sub> )] <sup>3+</sup> ( <b>Co5</b> ).....	120
4.6.6	[Co(L4) <sub>6</sub> ](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ( <b>Co7</b> ) .....	120
4.6.7	[(pyN <sub>4</sub> )Co-Im-Co(pyN <sub>4</sub> )](OTf) <sub>5</sub> ( <b>Co8</b> ) .....	121
4.6.8	[Co(py <sub>5</sub> )MeOH](OTf) <sub>2</sub> ( <b>Co9</b> ) .....	121
4.6.9	[Co(L5)(3,5-sq)(3,5cat)] ( <b>Co10</b> ) .....	122
4.6.10	[Co(py <sub>5</sub> )OTf]OTf ( <b>Co12</b> ) .....	122
4.6.11	[Co(L6)] ( <b>Co13</b> ) .....	122
<b>5</b>	<b>Anhang.....</b>	<b>125</b>
<b>5.1</b>	<b>Literaturverzeichnis.....</b>	<b>125</b>
<b>5.2</b>	<b>Kristallographische Daten .....</b>	<b>134</b>

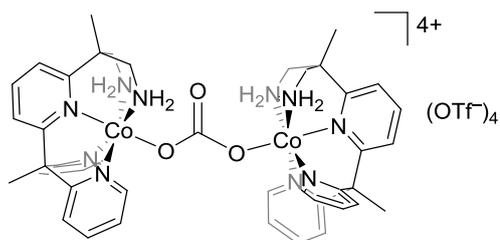
5.2.1	<b>L4b</b> .....	134
5.2.2	[Fe( <b>pyN</b> <sub>4</sub> )MeCN](OTf) <sub>2</sub> ( <b>Fe1</b> ).....	134
5.2.3	[Fe( <b>py</b> <sub>3</sub> <b>N</b> <sub>2</sub> )MeCN](OTf) <sub>2</sub> ( <b>Fe2</b> ) .....	135
5.2.4	[Fe( <b>py</b> <sub>5</sub> )MeCN](OTf) <sub>2</sub> ( <b>Fe3</b> ) .....	136
5.2.5	[Fe( <b>py</b> <sub>3</sub> <b>N</b> <sub>2</sub> )MeOH](OTf) <sub>2</sub> ( <b>Fe5</b> ) .....	137
5.2.6	[Fe( <b>py</b> <sub>5</sub> )MeOH](OTf) <sub>2</sub> ( <b>Fe6</b> ).....	138
5.2.7	[Fe( <b>py</b> <sub>5</sub> )MeO](OTf) <sub>2</sub> ( <b>Fe7</b> ) .....	139
5.2.8	[Fe( <b>py</b> <sub>5</sub> ) <b>L1</b> ](OTf) <sub>2</sub> ( <b>Fe8</b> ).....	140
5.2.9	[Fe( <b>pyN</b> <sub>4</sub> ) <b>L4</b> ](OTf) <sub>2</sub> ( <b>Fe9</b> ).....	141
5.2.10	[Fe( <b>py</b> <sub>3</sub> <b>N</b> <sub>2</sub> ) <b>L4</b> ](OTf) <sub>2</sub> ( <b>Fe10</b> ).....	141
5.2.11	[Fe( <b>py</b> <sub>5</sub> ) <b>L4</b> ](OTf) <sub>2</sub> ( <b>Fe11</b> ) .....	142
5.2.12	[Fe( <b>py</b> <sub>5</sub> ) <b>L5</b> ](OTf) <sub>2</sub> ( <b>Fe12</b> ) .....	143
5.2.13	[Co(CH <sub>3</sub> CN) <sub>6</sub> ](BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .....	144
5.2.14	[Co( <b>L3</b> )(3,6-cat)(3,6-sq)] ( <sup>3,6</sup> <b>Co1</b> ).....	145
5.2.15	[( <b>py</b> <sub>5</sub> )Co-Im-Co( <b>py</b> <sub>5</sub> )](OTf) <sub>3</sub> ( <b>Co5</b> ).....	146
5.2.16	[Co( <b>L4</b> ) <sub>2</sub> (3,5-cat)(3,5-sq)] ( <b>Co6</b> ).....	147
5.2.17	[Co( <b>L4</b> ) <sub>2</sub> (3,5-cat)(3,5-sq)] ( <b>Co6</b> ).....	148
5.2.18	[( <b>pyN</b> <sub>4</sub> )Co-Im-Co( <b>pyN</b> <sub>4</sub> )](OTf) <sub>5</sub> ( <b>Co8</b> ) .....	149
5.2.19	[Co( <b>py</b> <sub>5</sub> )MeOH](OTf) <sub>2</sub> ( <b>Co9</b> ).....	150
5.2.20	[Co <sub>2</sub> ( <b>L4</b> ) <sub>2</sub> (3,5-cat-OH)(3,5-cat)(3,5-sq)] <sub>2</sub> ( <b>Co11</b> ).....	151
5.2.21	[Co <sub>2</sub> ( <b>L4</b> ) <sub>2</sub> (3,5-cat-OH)(3,5-cat)(3,5-sq)] <sub>2</sub> ( <b>Co11</b> ).....	151
5.2.22	[Co( <b>py</b> <sub>5</sub> )OTf]OTf ( <b>Co12</b> ).....	152
<b>5.3</b>	<b>Abkürzungen und Akronyme</b> .....	<b>154</b>

## Strukturverzeichnis der verwendeten Liganden

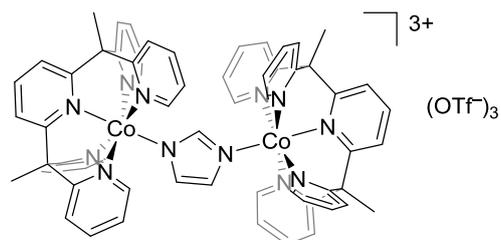
**L1****L2****L3****L4****L5****L2a****3,5-Cat****3,5-Q****3,6-Cat****3,6-Q**

## Strukturverzeichnis der dargestellten Metallkomplexe

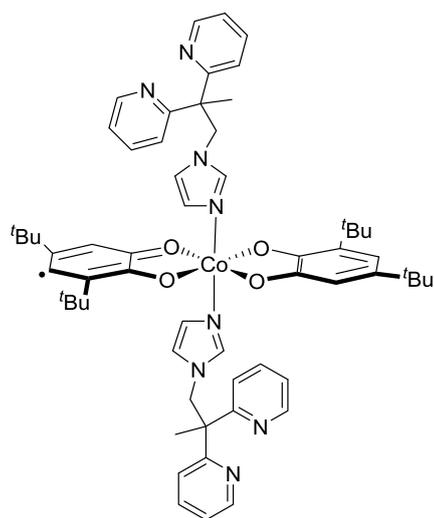
**[Co(3,5-sq)(3,5-cat)(L3)] (3,5Co1)****[Co(3,6-sq)(3,6-cat)(L3)] (3,6Co1)****Co2****[Co(3,5-sq)(3,5-cat)(L4)] (3,5Co3)****[Co(3,6-sq)(3,6-cat)(L4)] (3,6Co3)**



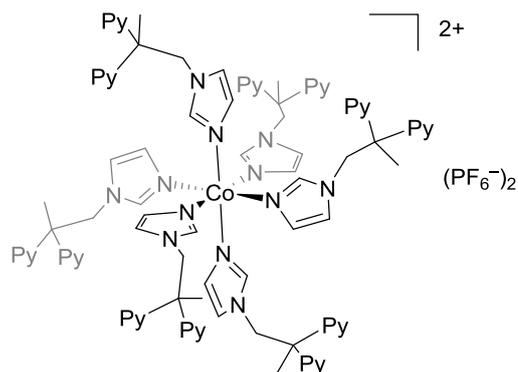
**[Co(py<sub>3</sub>N<sub>2</sub>)-CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>-Co(py<sub>3</sub>N<sub>2</sub>)](OTf)<sub>4</sub> (Co4)**



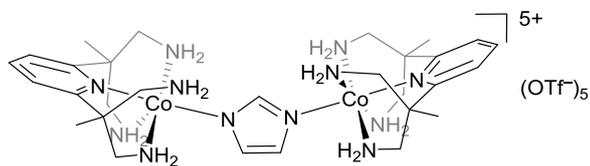
**[Co(py<sub>5</sub>)-Im-Co(py<sub>5</sub>)](OTf)<sub>3</sub> (Co5)**



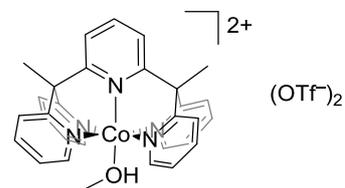
**[Co(L4)<sub>2</sub>(3,5-sq)(3,5-cat)] (Co6)**



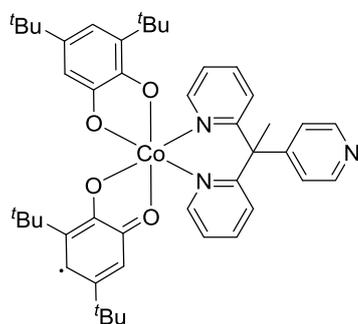
**[Co(L4)<sub>6</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> (Co7)**



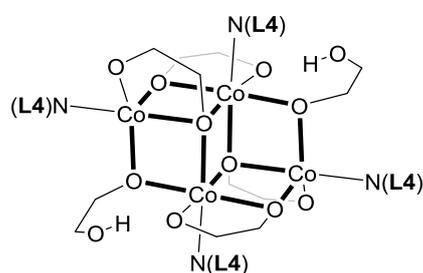
**[(pyN<sub>4</sub>)Co-Im-Co(pyN<sub>4</sub>)](OTf)<sub>5</sub> (Co8)**



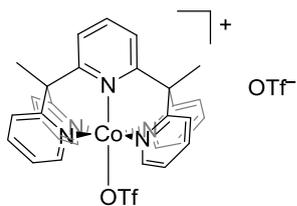
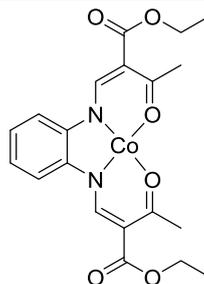
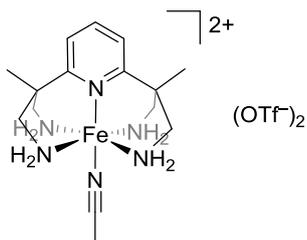
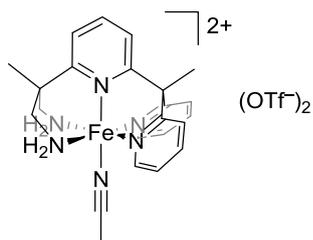
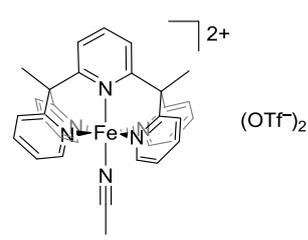
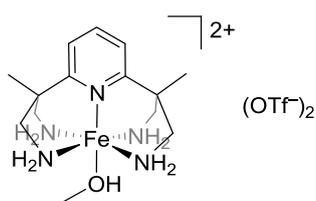
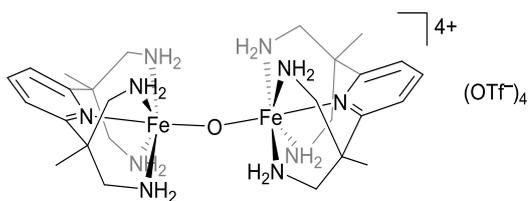
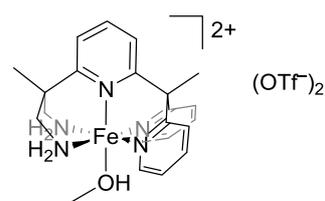
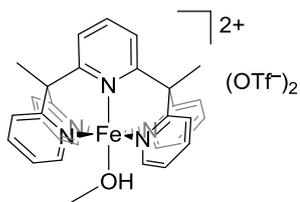
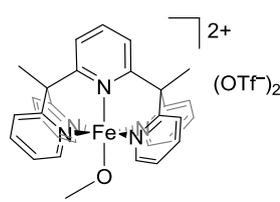
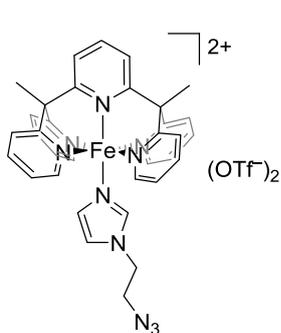
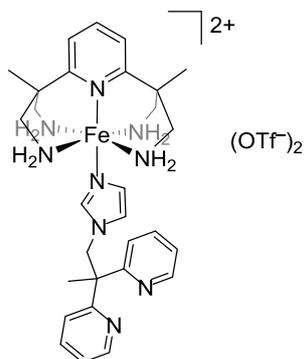
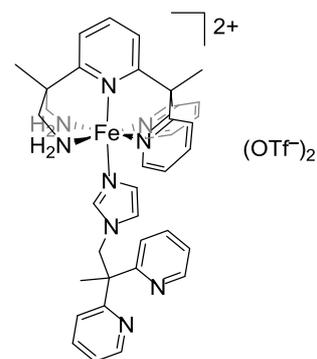
**[Co(py<sub>5</sub>)MeOH](OTf)<sub>2</sub> (Co9)**

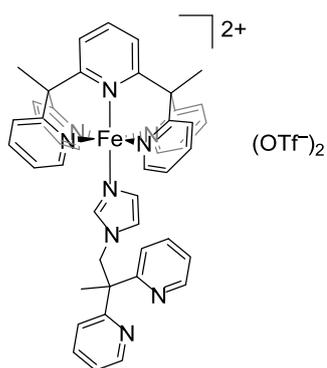


**[Co(3,5-sq)(3,5-cat)(L5)] (3,5Co10)**

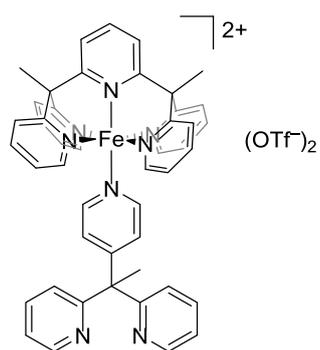


**[Co<sub>2</sub>(L4)<sub>2</sub>(3,5-cat-OH)(3,5-cat)(3,5-sq)]<sub>2</sub> (Co11)**

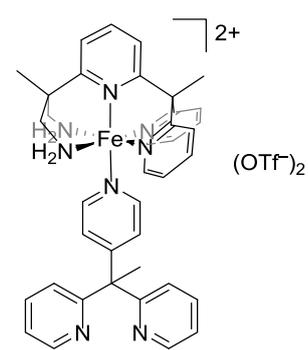
[Co(py<sub>5</sub>)OTf](OTf) (**Co12**)[Co(L6)] (**Co13**)[Fe(pyN<sub>4</sub>)MeCN](OTf)<sub>2</sub> (**Fe1**)[Fe(py<sub>3</sub>N<sub>2</sub>)MeCN](OTf)<sub>2</sub> (**Fe2**)[Fe(py<sub>5</sub>)MeCN](OTf)<sub>2</sub> (**Fe3**)[Fe(pyN<sub>4</sub>)MeOH](OTf)<sub>2</sub>  
(**Fe4.1**)[Fe(pyN<sub>4</sub>)μ-O(pyN<sub>4</sub>)Fe](OTf)<sub>4</sub>  
(**Fe4.2**)[Fe(py<sub>3</sub>N<sub>2</sub>)MeOH](OTf)<sub>2</sub>  
(**Fe5**)[Fe(py<sub>5</sub>)MeOH](OTf)<sub>2</sub> (**Fe6**)[Fe(py<sub>5</sub>)MeO](OTf)<sub>2</sub> (**Fe7**)[Fe(py<sub>5</sub>)L1](OTf)<sub>2</sub> (**Fe8**)[Fe(pyN<sub>4</sub>)L4](OTf)<sub>2</sub> (**Fe9**)[Fe(py<sub>3</sub>N<sub>2</sub>)L4](OTf)<sub>2</sub> (**Fe10**)



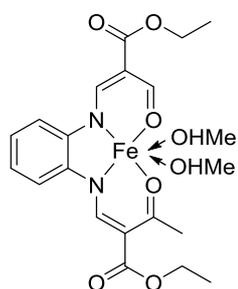
**[Fe(py<sub>5</sub>)L<sub>4</sub>](OTf)<sub>2</sub> (Fe11)**



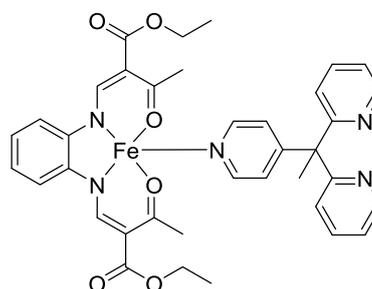
**[Fe(py<sub>5</sub>)L<sub>5</sub>](OTf)<sub>2</sub> (Fe12)**



**[Fe(py<sub>3</sub>N<sub>2</sub>)L<sub>5</sub>](OTf)<sub>2</sub> (Fe13)**



**[FeL<sub>6</sub>(MeOH)<sub>2</sub>] (Fe14)**



**[Fe(L<sub>6</sub>)(L<sub>5</sub>)] (Fe15)**

# **1. EINLEITUNG**

## 1 Einleitung

Im Zuge der digitalen Revolution steigen die anfallenden Datenmengen rasant an. Im gleichen Maße wachsen die Anforderungen an die Aufnahmekapazitäten moderner Datenspeicher – diese sollen dabei aber möglichst kompakt und leicht bedienbar sein.

Bei Disketten und Festplatten erfolgt die Speicherung von Information auf magnetisierbarem Material. Um eine im Vergleich zu heutigen Systemen noch stärkere Miniaturisierung zu erreichen, ist es wünschenswert, in einem System Einzelmoleküle als Elementarspeicher verwenden zu können. Der Vorteil ist, dass ein einzelnes Molekül Dimensionen im Nanometerbereich besitzt und folglich viel mehr Daten auf engstem Raum gespeichert werden können als es heutige Datenspeicher erlauben. Eine denkbare Möglichkeit für solche Moleküle sind Metallkomplexe, deren magnetische Eigenschaften schaltbar sind.

Eine Voraussetzung für die Verwendung von Molekülen in Datenspeichern ist, dass sie in Abhängigkeit von externen Parametern wie Temperatur, Druck oder Lichteinstrahlung in zwei verschiedenen Zuständen existieren können („0“ oder „1“) – und somit mit dem Binärcode, der die Grundlage aller Datenverarbeitungssysteme darstellt, kompatibel sind.

Zwei Klassen von Verbindungen, die diese Voraussetzung erfüllen, sind valenztautomere (VT) und Spin-Crossover (SCO)-Komplexe. Beide durchlaufen infolge eines physikalischen Stimulus eine elektronische Umwandlung von einem high-spin-Zustand zu einem low-spin-Zustand und umgekehrt. Während bei einem SCO-Übergang die Oxidationsstufe des Metallzentrums unverändert bleibt, führt bei valenztautomeren Komplexen ein intramolekularer Elektronentransfer zwischen dem Metall und einem koordinierten Liganden nicht nur zu einer Änderung des Spinzustandes, sondern auch zur einer Änderung der Oxidationsstufe des Metallzentrums.

Solche Spinübergänge führen unweigerlich zur Änderung des magnetischen Momentes, was im günstigsten Fall einer „on-off“ Situation entspricht (Paramagnetismus/ Diamagnetismus).<sup>[1]</sup>

Wegen der beschriebenen Bistabilität stellen solche Komplexe auch jenseits ihrer potentiellen Anwendung in Speichermedien ein interessantes Forschungsgebiet dar.

### 1.1 Einkernige Spin-Crossover-Komplexe

SCO-Verbindungen sind als Spinübergangsverbindungen eines der Beispiele molekularer Bistabilität und am weitesten verbreitet.<sup>[2]</sup> Durch äußere Einflüsse wie die Änderung der Temperatur, des Drucks oder durch Lichteinstrahlung können diese Systeme zwischen einem low-spin- ( $l_s \triangleq$  maximale Anzahl gepaarter Elektronen) und einem high-spin-Zustand ( $h_s \triangleq$  maximale Anzahl ungepaarter Elektronen) geschaltet werden (Abb. 1.1).

Dieser Schaltprozess ist begleitet von einer Änderung der Moleküleigenschaften wie z. B. des Magnetismus<sup>[1]</sup>, der Farbe der Komplexe, der strukturellen Eigenschaften, und teilweise sogar der elektrischen Leitfähigkeit.<sup>[3,4]</sup>

In diesem Zusammenhang werden vorwiegend d<sup>6</sup>-Ionen (z. B. Fe<sup>II</sup>) untersucht. Da der ls-Zustand eines d<sup>6</sup>-Ions diamagnetisch und der hs-Zustand paramagnetisch ist, entsteht durch den SCO eine mögliche schaltbare „on-off“-Situation.

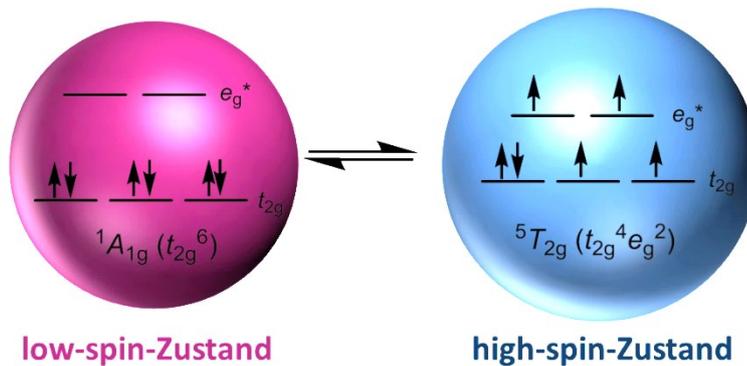


Abb. 1.1. Darstellung eines SCO für ein d<sup>6</sup>-Ion in einem oktaedrischen Ligandenfeld. Der Übergang vom high-spin-Zustand in den low-spin-Zustand kann durch verschiedene äußere Parameter wie Änderung der Temperatur, des Druckes oder durch elektromagnetische Strahlung induziert werden.

Des Weiteren durchlaufen die Eisen(II)-SCO-Komplexe eine sehr starke strukturelle Änderung im Gegensatz zu anderen Übergangsmetallkomplexen wie z. B. mit Eisen(III)-<sup>[5]</sup> oder Cobalt(II)-Zentren<sup>[6-9]</sup>, weshalb die beiden letztgenannten Verbindungsklassen weniger intensiv untersucht worden sind. Bei Cobalt(II)-Ionen beispielsweise ist die Änderung der Anzahl an ungepaarten Elektronen geringer. Hier findet beim SCO ein Wechsel vom ls-Zustand mit 1 ungepaarten Elektron in den hs-Zustand mit 3 ungepaarten Elektronen statt. Hier ist für den ls-Zustand eine Jahn-Teller-Verzerrung zu erwarten. Beim Wechsel des Spinzustandes von einem hs- in einen ls-Zustand ist die Änderung der Cobalt-Liganddonoratom-Bindungslängen daher weniger isotrop als für vergleichbare Eisen(II)-Komplexe.

Neben den gut untersuchten und etablierten Eisen(II)-SCO-Komplexen mit einer N<sub>6</sub>-Koordinationssphäre<sup>[10-12]</sup> sind auch Komplexe mit N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>-<sup>[13-17]</sup>, N<sub>4</sub>S<sub>2</sub>-<sup>[18]</sup> oder N<sub>4</sub>C<sub>2</sub>-<sup>[19]</sup>-Koordination bekannt, aber noch unüblich.

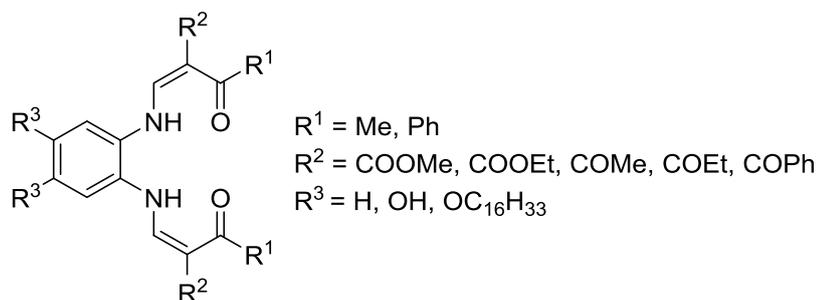


Abb. 1.2. Allgemeine Struktur der Schiff'schen Basen enthaltenden Liganden mit N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Donorsatz.

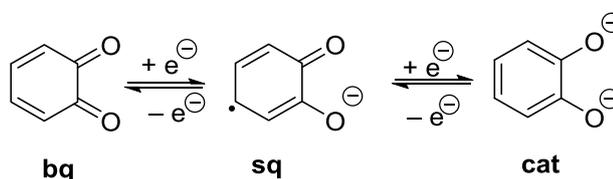
SCHIFF'sche Basen enthaltende Liganden (siehe Abb. 1.2) ziehen in den letzten Jahren immer mehr Aufmerksamkeit auf sich. Bei Umsetzung mit Pyridinen oder Imidazolen als axiale Liganden sind sie exzellente Kandidaten für die Synthese von Eisen(II)-SCO-Komplexen.<sup>[20-22]</sup>

Das Phänomen des SCO wurde seit seiner Entdeckung durch CAMBI und SZEGŐ 1931<sup>[23]</sup> in einer kaum überschaubaren Anzahl von Artikeln behandelt. Aus diesem Grund wird nur auf einige Übersichtartikel verwiesen.<sup>[21,24-30]</sup>

## 1.2 Valenztautomerie – einkernige Komplexe

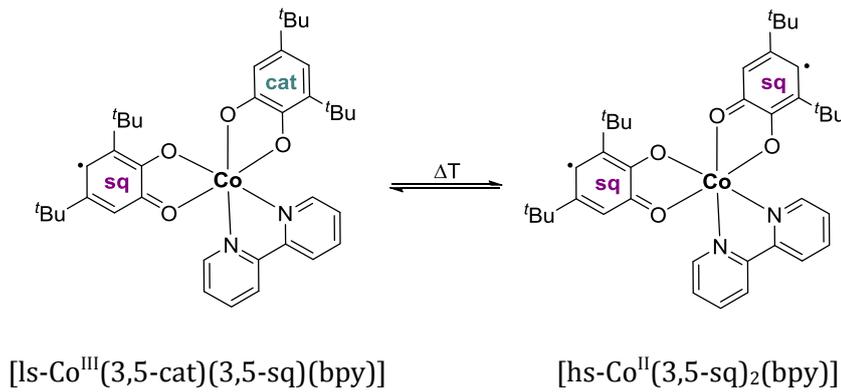
Eine andere Klasse schaltbarer Verbindungen sind sogenannte valenztautomere Komplexe. Diese besitzen redoxaktive Liganden.

JØRGENSEN bezeichnete 1966 Liganden, die eine eindeutige Bestimmung der Oxidationsstufe des komplexierten Metallzentrums erlauben, als unschuldig (*innocent*).<sup>[31]</sup> „Nicht-unschuldige“ Liganden (*non-innocent ligands*) sind in diesem Sinne selbst redoxaktiv.<sup>[32]</sup> Schema 1.1 zeigt die Reduktion des nicht-unschuldigen Liganden *o*-Benzochinon. Dieser kann als unreduziertes *o*-Benzochinon (**bq**), partiell reduziert als *o*-Semichinonat-Anion (**sq**) oder vollständig reduziert als Catechol-Dianion (**cat**) vorliegen.<sup>[33]</sup> Allgemein werden die OO-Donorliganden eines *o*-Phenylenderivates auch als Dioxolene bezeichnet.



Schema 1.1. Redoxsystem: Benzochinon (**bq**), Semichinonat-Anion (**sq**) und Catechol-Dianion (**cat**).

Solche redoxaktiven Liganden werden unter anderem in schaltbaren valenztautomeren Komplexen verwendet. Ein erster Bericht über das Phänomen der Valenztautomerie erschien im Jahre 1980. BUCHANAN *et al.* beschreiben darin einen Cobaltkomplex der Form  $[\text{Co}^{\text{II-hs}}(\text{3,5-sq})_2(\text{bpy})]$  (3,5-sq = 3,5-Di-*tert*-butyl-1,2-benzosemichinonato; bpy = 2,2'-Bipyridin), der in Lösung einen thermisch induzierten Elektronentransfer zwischen einem Semichinonato-Liganden und dem Cobaltion eingeht. Aus der Temperaturabhängigkeit der magnetischen und spektralen Eigenschaften wurde auf das in Schema 1.2 skizzierte Gleichgewicht geschlossen.<sup>[33]</sup>



Schema 1.2. Erster in der Literatur belegter valenztautomerer Komplex, vorgestellt von BUCHANAN und PIERPONT (3,5-cat = 3,5-Di-*tert*-butyl-catecholato; 3,5-sq = 3,5-Di-*tert*-butyl-1,2-benzosemichinonato; bpy = 2,2'-Bipyridin).<sup>[33]</sup>

Die zwei Tautomere stehen durch einen intramolekularen Elektronentransfer zwischen dem Metallion und den  $\pi^*$ -Orbitalen des Dioxolen-Liganden miteinander in Beziehung. Die Orbitale des Liganden liegen energetisch nahe an den Orbitalen des Metallions, so dass Elektronen an dieses abgegeben oder vom Metallion auf den Liganden zurück übertragen werden können (Abb. 1.3). Beide tautomere Formen besitzen verschiedene Ladungsverteilungen. Das ls-Cobalt(III)-Tautomer weist gemischtvalente Liganden auf, nämlich einen monoanionischen Semichinonato-Liganden (mit einem ungepaarten Elektron) und einen dianionischen Catecholato-Liganden. Durch einen externen Stimulus, in diesem Fall durch Erwärmen, wird ein Elektron von einem diamagnetischen Catecholato-Ligand auf das Cobaltzentrum übertragen, wodurch das ls- $\text{Co}^{\text{III}}$ -Ion zum hs- $\text{Co}^{\text{II}}$ -Ion reduziert wird bei gleichzeitiger Oxidation eines Catecholato- zum Semichinonato-Liganden. Die Besetzung des antibindenden  $e_g^*$ -Orbitals im hs- $\text{Co}^{\text{II}}$ -Zustand führt zu einer um ca. 0.18 Å längeren Co–O/N-Bindung als im ls- $\text{Co}^{\text{III}}$ -Komplex.<sup>[34]</sup>

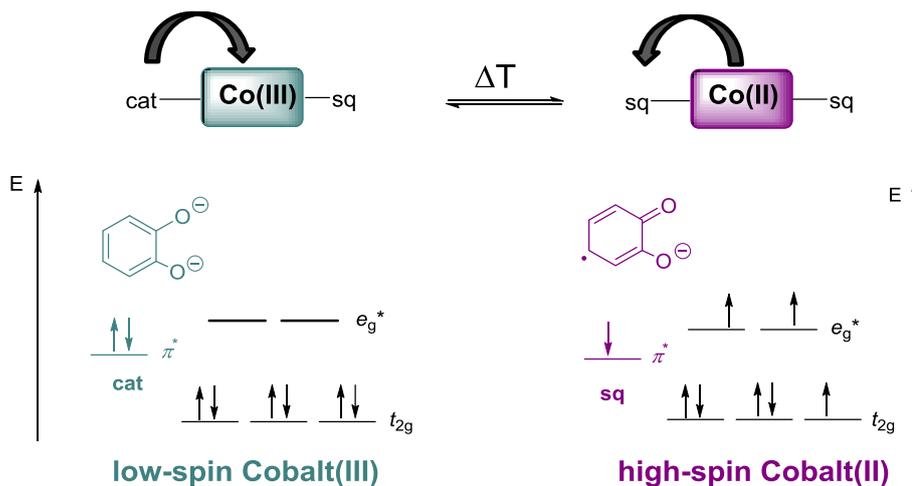


Abb. 1.3. Schematische Darstellung des valenztautomeren Verhaltens und der vereinfachten Orbitalbesetzung in Cobalt-Dioxolen-Komplexen (cat = Catecholato-Ligand; sq = Semichinonato-Ligand).

In Lösung kann die temperaturabhängige Umwandlung mit Hilfe von UV/Vis-, NMR- oder EPR-Spektroskopie nachgewiesen werden. Zum Beispiel zeigt der  $\text{Co}^{\text{III}}$ -Komplex

[Co(3,5-cat)(3,5-sq)(bpy)] in Lösung im UV/Vis-Spektrum eine Absorptionsbande bei 600 nm. Temperaturerhöhung bewirkt einen intramolekularen Elektronentransfer, so dass das Co<sup>III</sup>-Zentrum zu einem Co<sup>II</sup>-Zentrum reduziert wird unter gleichzeitiger Oxidation eines Catecholato- zu einem Semichinonato-Liganden. Durch die Umwandlung ist eine Abnahme der Ligand-Metall-Charge-Transfer (LMCT)-Absorptionsbande bei 600 nm zu erkennen und durch das neu entstandene hs-Co<sup>II</sup>-Tautomer mit zwei Semichinonato-Liganden bildet sich eine neue charakteristische Absorptionsbande bei 770 nm, welche einem MLCT-Übergang zuzuordnen ist.

Neben der Stimulation durch Temperaturänderungen<sup>[35–40]</sup> kann die VT-Umwandlung auch durch externe Parameter wie Druck<sup>[41,42]</sup> oder Licht<sup>[35,39,40,43–49]</sup> induziert werden. Valenztautomeres Verhalten wurde bisher sowohl in Lösung als auch im Festkörper beobachtet für Komplexe mit Metallen wie Vanadium<sup>[50,51]</sup>, Mangan<sup>[39,52–54]</sup>, Eisen<sup>[39,54,55]</sup>, Cobalt<sup>[56]</sup>, Nickel<sup>[57,58]</sup>, Kupfer<sup>[39,59,60]</sup>, Ruthenium<sup>[61–64]</sup>, Osmium<sup>[62]</sup>, Zinn<sup>[65]</sup> und Ytterbium.<sup>[66]</sup>

Damit eine valenztautomere Umwandlung stattfinden kann, müssen 2 Kriterien erfüllt werden: (i) der Grad der Kovalenz in der Wechselwirkung des Metall-Ions mit den redoxaktiven Liganden muss klein sein; (ii) die Grenzorbitale müssen eine ähnliche Energie aufweisen.<sup>[56,67]</sup> Diese Kriterien können durch die Verwendung verschieden substituierter Dioxolen-Liganden wie 3,5-, 3,6-Di-*tert*-butyl-benzochinon oder 9,10-Phenanthrenchinon erreicht werden (Abb. 1.4). Die elektronenschiebenden Substituenten dieser Liganden stabilisieren die Komplexe, indem sie die Oxidation des Catecholato-Dianions- zum Semichinonato-Liganden begünstigen.

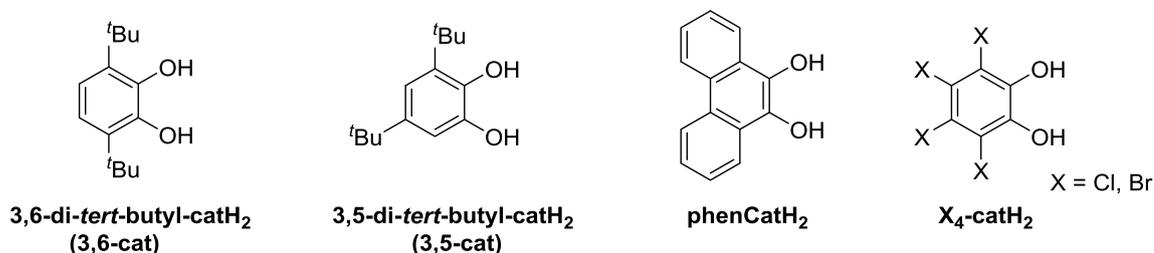


Abb. 1.4. Dioxolen-basierte redoxaktive Liganden, die für mononukleare VT-Cobaltkomplexe verwendet wurden.

Hingegen sind Dioxolen-Liganden mit elektronenziehenden Substituenten wie X<sub>4</sub>-cathH<sub>2</sub> (X = Cl, Br) nicht sehr verbreitet. Sie sind zwar vorteilhaft, da die Komplexe im Gegensatz zu den analogen Di-*tert*-butyl-substituierten Dioxolen-Liganden nicht anfällig gegenüber der Oxidation mit Luft-sauerstoff sind, allerdings destabilisieren die elektronenziehenden Halogensubstituenten die Komplexe oder verhindern eine Oxidation der Catecholato- zu den Semichinonato-Liganden.<sup>[68,69]</sup>

Die Änderung der magnetischen Eigenschaften ist mit den Verhältnissen beim Spin-Crossover vergleichbar. In der Regel besitzen beide Tautomere unterschiedliche optische Eigenschaften und die unterschiedlichen Spinzustände des Cobalt-Ions, d. h. die unterschiedliche Besetzung der antibindenden Orbitale, haben Änderungen der Metall-Ligand-Abstände zur Folge. Wird der Übergang vom Semichinonato- zum Catecholato-Liganden betrachtet, kann man zwei signifikante

Veränderungen feststellen: Erstens werden die C–O-Bindungen elongiert und zweitens findet bei den C–C-Bindungen ein Übergang von alternierenden Abständen zu nahezu gleich langen, für Aromaten typischen Bindungslängen statt. Es ist somit möglich, in den meisten Komplexen anhand von Kristallstrukturdaten die Liganden entweder als Catecholato- oder als Semichinonato-Liganden zu klassifizieren.

Gegenwärtig ist die Forschung auf 1 : 2-Cobalt : Dioxolen-Komplexe mit bidentaten N-Donor-Liganden  $[\text{Co}(\text{N}_2\text{L})(\text{sq})(\text{diox})]$  (diox = allgemein für cat oder sq), monodentaten N-Donor-Liganden, die transständig angeordnet sind  $[\text{Co}(\text{NL})_2(\text{sq})(\text{diox})]$  und 1 : 1-Cobalt : Dioxolen-Komplexe  $[\text{Co}(\text{N}_4\text{L})(\text{diox})]^+$  mit tetradentaten N-Donor-Liganden (Abb. 1.5) fokussiert.

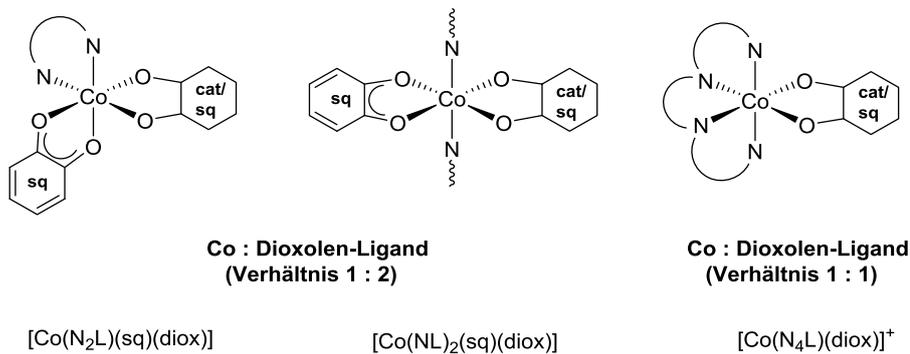


Abb. 1.5. Darstellung der valenztautomeren 1 : 2- und 1 : 1-Cobalt : Dioxolen-Komplexe (diox = allgemein für cat oder sq).

Die Umwandlungstemperatur für den Übergang von Cobalt(II)- zu Cobalt(III)-Komplexen ist nicht nur abhängig von der Art der Dioxolen-Liganden, sondern auch von der Natur des Stickstoff-Coliganden. Änderungen der Donorstärke des Coliganden bzw. der Bindungseffekte können das valenztautomere Verhalten stark beeinflussen oder ganz unterdrücken. So kann sich die Umwandlungstemperatur  $T_{1/2}$ , bei der die Konzentration beider Redoxisomere gleich ist, drastisch ändern.

$[\text{Co}(3,6\text{-cat})(3,6\text{-sq})(\text{tmeda})]$  (tmeda = *N,N,N',N'*-Tetramethylethyldiamin) beispielsweise stabilisiert mit tmeda als hartem Donorliganden das  $\text{Co}^{\text{III}}$ -Isomer und der *N,N*-Chelator ist verantwortlich für die hohe Übergangstemperatur von 310 K in Toluol.<sup>[70]</sup> Im Vergleich dazu liegt die Übergangstemperatur für den entsprechenden Bipyridin-Komplex bei 275 K.<sup>[71]</sup>

JUNG und PIERPONT verglichen die Umwandlungstemperatur im Festkörper von Komplexen zweizähliger tertiärer Amin-Donoren mit unterschiedlich langen Kohlenstoffketten zwischen den N-Donor-Zentren und stellten einen drastischen Einfluss fest (Abb. 1.6).

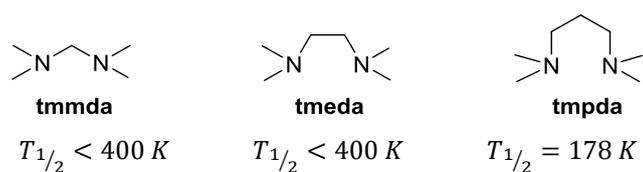


Abb. 1.6. Beispiele für zweizählige N-Donorliganden mit unterschiedlich langen Kohlenstoffketten zwischen den N-Donor-Zentren (s. Text).

So liegen die Komplexe  $[\text{Co}(3,6\text{-cat})(3,6\text{-sq})(\text{N}_2\text{L})]$  mit  $\text{N}_2\text{L} = \text{tmeda}, \text{tmmda}$  unter 350 K in Form von  $\text{ls-Co}^{\text{III}}$ -Komplexen vor. Die Umwandlungstemperatur  $T_{1/2}$  liegt deutlich über 400 K. Das Einführen einer weiteren Methylengruppe ( $\text{tmpda}$ ) führt zu einem deutlichen Abfall der Übergangstemperatur auf 178 K. Begründet wird dies durch die Bildung eines sechsgliedrigen Chelatringes, der eine größere Flexibilität ermöglicht und sich günstig auf den N–Co–N-Bindungswinkel auswirken kann.<sup>[70,72]</sup>

Dass valenztautomere Komplexe ein hochaktuelles und interessantes Thema darstellen, zeigt sich an der Anzahl der in den letzten Jahren veröffentlichten Übersichtsartikel. Einer der ersten Reviews zum Thema stammt von PIERPONT und BUCHANAN von 1981.<sup>[73]</sup> Die thermodynamischen Ursprünge valenztautomerer Komplexe mit der allgemeinen Formel  $[\text{Co}(\text{N}_2\text{L})(\text{diox})(\text{sq})]$  beschreiben HENDRICKSON und PIERPONT.<sup>[35]</sup> Ein Review von DEI diskutiert das Potential solcher Komplexe als molekulare Schalter<sup>[36]</sup>, ein anderer von EVANGELIO und RUIZ-MOLINA beschreibt neben dem Einfluss des redoxaktiven Metalls und der Dioxolen-Liganden auch die Auswirkung der Variation der Gegenionen<sup>[38]</sup>. Ein weiteres Mircoreview der Autoren fokussiert sich auf eine Alternative für redoxaktive Dioxolen-Liganden.<sup>[39]</sup> SATO stellt die Kontrolle der magnetischen Eigenschaften durch externe Stimuli in der Vordergrund<sup>[40,74]</sup> und spezialisiert sich in einem weiteren Review auf die photoinduzierte VT.<sup>[48]</sup> DEI und SORACE stellen in ihrem Review die Frage, ob VT-Komplexe in Spintronik-Geräten Anwendung finden können.<sup>[37]</sup> Der aktuellste Review (aus der Gruppe um BOSKOVIC) gibt sowohl eine Übersicht über alternative redoxaktive Dioxolen-Liganden als auch über alternative Metalle zu Cobalt.<sup>[67]</sup>

### 1.3 $[\text{Co}(\text{NL})_2(\text{sq})(\text{diox})]$ mit einzähnigen transständigen N-Donorliganden

Valenztautomere Cobaltkomplexe mit monodentaten transständigen N-Donorliganden wie Pyridyl-<sup>[75–83]</sup> und Imidazolyl-N-Liganden<sup>[84,85]</sup> sind seltener untersucht. In diesen Komplexen mit der allgemeinen Formel  $[\text{Co}(\text{NL})_2(\text{diox})_2]$  (NL = monodentater N-Donor) stehen die monodentaten Pyridyl- oder Imidazolyl-N-Liganden Liganden *trans* statt wie bei den chelatisierenden zweizähnigen Liganden *cis* zueinander (Abb. 1.5). Das scheint einen kleinen Einfluss auf das valenztautomere Verhalten zu haben, jedoch sind die Komplexe hinsichtlich ihrer thermisch und lichtinduzierten VT vergleichbar mit den Komplexen bidentater Liganden  $[\text{Co}(\text{N}_2\text{L})(\text{diox})_2]$ .

Ein detaillierter Vergleich verschieden substituierter Pyridylliganden von SCHULTZ und Mitarbeitern zeigt, dass das valenztautomere Verhalten neben den NN-Hilfsliganden auch stark von einem umfangreichen Netzwerk von intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen direkt zwischen den Metallkomplexen abhängt. Diese sind präsent in den Komplexen  $[\text{Co}(\text{NL})_2(\text{diox})_2]$  mit NL = 4-Cyano-, 4-Bromo- und 4-Nitropyridin, welche unter 250 K eine thermische Umwandlung mit einer Hysterese von 5 K aufweisen. Ist der Pyridinligand jedoch unsubstituiert oder trägt einen Methyl- oder Methoxysubstituenten in 4-Position,  $[\text{Co}(\text{NL})_2(\text{diox})_2]$  mit NL = Pyridin,

4-Methylpyridin, 4-Methoxypyridin, zeigt sich dieses Verhalten nicht. Diese Komplexe liegen über einen Temperaturbereich von 0–300 K als  $ls\text{-}Co^{III}$ -Tautomere vor. Eine weitere Untersuchung verschiedener Solvate der Komplexe zeigt, dass eine Einlagerung von Solvens-Molekülen das beobachtete VT-Verhalten herabsetzt oder sogar durch Verhindern eines kooperativen Effektes beseitigt.<sup>[81,82]</sup>

## 1.4 Valenztautomerie – zweikernige Komplexe

In letzter Zeit wurde von immer mehr Arbeitsgruppen in Anlehnung an zweikernige SCO-fähige Eisenkomplexe das Ziel verfolgt, zwei potentielle VT-Einheiten zu verknüpfen. Solche Komplexe können in drei voneinander unterscheidbaren Zuständen existieren ( $ls\text{-}ls$ ,  $hs\text{-}ls$ ,  $hs\text{-}hs$ ). Aufgrund intramolekularer Kooperativitätseffekte und begleitet von elektronischen, magnetischen oder elastischen Wechselwirkungen können solche Komplexe zu einem ungewöhnlichen Spinverhalten führen und dadurch stärkere Hysterese zeigen. Die Bedingung der Bistabilität wäre folglich erfüllt und die schaltbaren Eigenschaften solcher Verbindungen könnten für praktische Anwendungen nutzbar gemacht werden.

Generell gibt es zwei verschiedene Ansatzmöglichkeiten zur Verknüpfung von zwei VT-Einheiten: Entweder durch einen verbrückenden  $N_2LN_2$ -Donorliganden<sup>[86,87]</sup> (Abb. 1.7a) oder über redoxaktive bis-bidentate-Dioxolen- oder Tetraoxolen-Liganden (Abb. 1.7b)<sup>[43,88–96]</sup>.

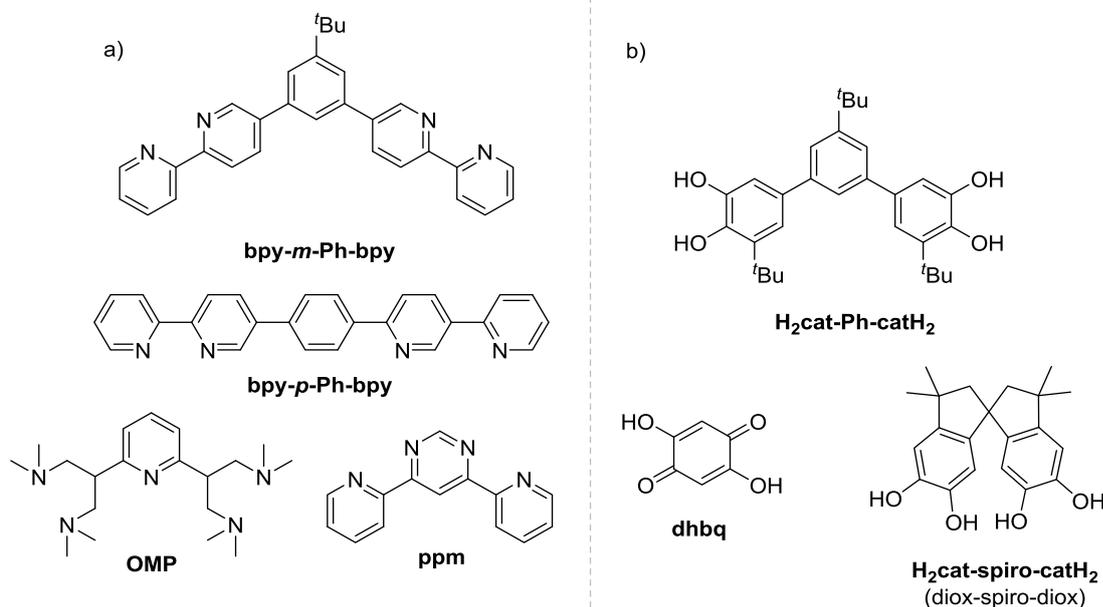


Abb. 1.7. Ausgewählte verwendete Brückenliganden zur Synthese mehrkerniger VT-Komplexe basierend auf: a)  $N_2LN_2$ -Donorliganden<sup>[86,87,97]</sup> und b) redoxaktiven bis-bidentaten-Dioxolen-<sup>[88–90,95]</sup> und Tetraoxolen-Liganden.<sup>[43,93,94,96]</sup>

Als Beispiele für die erstgenannte Klasse seien hier der **OMP**- (OMP = 2,2'-(Pyridin-2,6-diyl)bis(*N,N,N',N'*-tetramethylpropan-1,3-diamin)), der **ppm**-Ligand (ppm = 4,6-Di-2'-pyridyl-

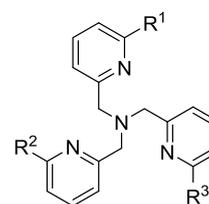
pyrimidin) und die auf *para*- oder *meta*-phenylen-verbrückten-2,2'-Bipyridin-Einheiten basierenden Liganden, **bpy-*m*-Ph-bpy** bzw. **bpy-*p*-Ph-bpy**, genannt. Der Schaltprozess für den zweikernigen Cobaltkomplex  $\{[\text{Co}(\text{sq})(\text{diox})]_2(\text{OMP})\}$  von einem  $\text{ls-Co}^{\text{III}}$ -Zustand mit jeweils einem Semichinonato- und einem Catecholato-Liganden pro Cobaltzentrum zu einen  $\text{hs-Co}^{\text{II}}$ -Komplex mit je zwei Semichinonato-Liganden kann im Festkörper thermisch induziert werden.  $T_{1/2}$  liegt bei 196 K. Allerdings konnte der Zustand gemischtvalenter Cobaltzentren nicht detektiert werden.<sup>[97]</sup> Der Komplex  $\{[\text{Co}(3,5\text{-diox})]_2(\text{ppm})\}$  weist eine thermisch induzierte Umwandlung im Temperaturbereich von 88–428 K auf. Die folgende Umwandlung



konnte mit Nahinfrarotspektroskopie an einem dünnen amorphen Film nachgewiesen werden. Der  $[\text{ls-Co}^{\text{III}}\text{-cat}]_2$ -Zustand wurde allerdings unterhalb von 88 K nicht vollständig erreicht. Magnetische Suszeptibilitätsmessungen an einem amorphen Pulver in einem Temperaturbereich von 2–300 K hingegen zeigen den Beginn der Umwandlung des gemischtvalenten  $[\text{ls-Co}^{\text{III}}\text{-cat}][\text{hs-Co}^{\text{II}}\text{-sq}]$ -Komplexes zum  $[\text{hs-Co}^{\text{II}}\text{-sq}]_2$ -Komplex. EPR-Studien am selben Material legen nahe, dass auch bei 360 K kein  $[\text{hs-Co}^{\text{II}}\text{-sq}]_2$ -Zustand erreicht wird. Für verdünnte Toluollösung belegen spektroskopische Daten allerdings das Vorliegen genau dieses Tautomeren bei 345 K. Abkühlen der Reaktionslösung führt zur Bildung des gemischtvalenten  $[\text{ls-Co}^{\text{III}}\text{-cat}][\text{hs-Co}^{\text{II}}\text{-sq}]$ -Komplexes.<sup>[87]</sup> Obwohl für alle drei Phasen des Komplexes lediglich ein partieller Übergang erfolgt, ist das beobachtete Verhalten stark abhängig von der Umgebung des Cobalt-Ions. Diese Aussage unterstreicht frühere Arbeiten, in denen die Auswirkungen des Phasenverhaltens auf die VT-Umwandlung untersucht wurde.<sup>[86]</sup> So zeigen die Komplexe  $\{[\text{Co}(3,5\text{-diox})]_2(\text{N}_2\text{LN}_2)\}$  ( $\text{N}_2\text{LN}_2 = \text{bpy-}m\text{-Ph-bpy}$  bzw. **bpy-*p*-Ph-bpy**) ebenfalls die Existenz aller drei Zustände unter 400 K. Das beobachtete VT-Verhalten ist jedoch auch hier unterschiedlich für verschieden solvatisierte mikrokristalline Proben und stark beeinflusst von den Phaseneigenschaften.

Eine Alternative zu verbrückenden  $\text{N}_2\text{LN}_2$ -Donoren für die Darstellung zweikerniger VT-Komplexe sind bis-bidentate Dioxolen-Liganden wie z. B. **H<sub>2</sub>cat-Ph-catH<sub>2</sub>** oder **H<sub>2</sub>cat-spiro-catH<sub>2</sub>**, die zwei  $[\text{Co}(\text{N}_4\text{L})]$ -Einheiten verbrücken. Mehrfach finden hier  $\text{N}_4\text{L}$ -Liganden mit einem Trispyridylmethylamin-Grundgerüst Verwendung (Abb. 1.8).

BOSKOVIC und Mitarbeiter benutzen als Brückenliganden 3,3',3'-Tetramethyl-1,1'-spirobis(indan-5,5',6,6'-tetrol) (**H<sub>2</sub>cat-spiro-catH<sub>2</sub>**, Abb. 1.7). Sie haben gezeigt, dass die Verwendung unterschiedlich substituierter tpa-Liganden eine Kontrolle des Redoxzustandes des zweikernigen Komplexes der Formel  $\{[\text{Co}(\text{Me}_n\text{tpa})]_2(\text{diox-spiro-diox})\}^{2+}$



<b>tpa</b>	( $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{H}$ )
<b>Metpa</b>	( $\text{R}^1 = \text{Me}, \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{H}$ )
<b>Me<sub>2</sub>tpa</b>	( $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Me}, \text{R}^3 = \text{H}$ )
<b>Me<sub>3</sub>tpa</b>	( $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{Me}$ )

Abb. 1.8. Oft verwendete  $\text{N}_4\text{L}$ -Liganden zur Darstellung von zweikernigen Co-Komplexen mit Tetraoxolen oder Bis-bidentaten-Dioxolen-Liganden als Brückenliganden.

( $n = 0-3$ ) ermöglicht<sup>[88]</sup>, wie es schon vorher für die einkernigen Komplexe  $[\text{Co}(\text{Me}_n\text{tpa})(3,5\text{-diox})]^{2+}$  ( $n = 0, 1, 2, 3$ ) gezeigt werden konnte.<sup>[98,99]</sup> Hier zeigt sich, dass durch die Anzahl der Methylsubstitutionen in der 6-Position der Pyridin-Ringe die Redoxeigenschaften dahingehend beeinflusst werden können, dass mit steigender Anzahl der eingeführten Methylgruppen der paramagnetische  $\text{hs-Co}^{\text{II}}$ -Komplex mit einem Semichinonato-Liganden bevorzugt wird.

Als weiterer verbrückender Tetraoxolenligand soll hier **dhbq** (2,5-Dihydroxy-1,4-benzochinon) genannt werden (Abb. 1.7). Der zweikernige Komplex  $\{[\text{Co}(\text{tpa})]_2(\text{dhbq})\}(\text{PF}_6)_3$  zeigt eine valenztautomere Umwandlung an einem der beiden Cobaltzentren mit einer ausgeprägten Hysterese. Die Umwandlung kann als  $[\text{ls-Co}^{\text{III}}-(\text{dhbq}^{\text{sq-cat}})^3-\text{ls-Co}^{\text{III}}]^{3+} \rightleftharpoons [\text{ls-Co}^{\text{III}}-(\text{dhbq}^{\text{sq-sq}})^2-\text{hs-Co}^{\text{II}}]^{3+}$  formuliert werden. Außergewöhnlich ist, dass die Hysterese von 13 K nicht wie üblich bei tiefen Temperaturen, sondern bei Raumtemperatur auftritt. TAO, MARUYAMA und SATO führen dies auf kooperative Effekte, begleitet durch intramolekulare Wechselwirkungen, zurück.<sup>[96]</sup> Ein Ersetzen der  $\text{PF}_6^-$ -Gegenionen durch  $\text{BF}_4^-$ - oder  $\text{ClO}_4^-$ -Ionen wirkt sich deutlich auf die Umwandlungstemperatur und die Hystereseweite aus. So verschiebt sich  $T_{1/2}$  von 300 K ( $\text{PF}_6^-$ ) nach 370 K ( $\text{BF}_4^-$ ). Während der  $\text{BF}_4^-$ -Komplex keine Hysterese aufweist, liegt die Hystereseweite beim Komplex mit  $\text{ClO}_4^-$ -Gegenionen bei 20 K.<sup>[94]</sup>

## 1.5 Motivation

Wie bereits dargestellt, wird abrupte und ausgeprägte Hysterese vor allem in Systemen beobachtet, die kooperatives Verhalten aufweisen. Ein schaltbares Metallzentrum muss dementsprechend mit den anderen effektiv kommunizieren – das geschieht entweder über einen kovalenten Brückenliganden<sup>[100,101]</sup> oder über starke intermolekulare Wechselwirkungen<sup>[102,103]</sup>. Ziel ist ein abrupter, vollständiger und reproduzierbarer Schaltprozess mit einer weiten Hystereseschleife. Dieser sollte vorzugsweise bei Raumtemperatur stattfinden, um für eine Anwendung als Speichermedium nutzbar zu sein.

In dieser Arbeit wurde ein neuer, bisher unbekannter Ansatz zur Darstellung zweikerniger Komplexe gewählt. Ziel ist die Verknüpfung eines Spin-Crossover-aktiven Eisen(II)-Komplexes mit einem valenztautomeren Cobaltkomplex in der Hoffnung, eine neue Klasse molekularer Verbindungen („[FeCo]-Dyaden“) mit interessanten magnetischen Eigenschaften herzustellen.

Allein die Kombination der redoxaktiven Liganden mit dem redoxaktiven Cobaltzentrum eröffnet dabei die Möglichkeit, bistabile Systeme darzustellen, um damit valenztautomeres Verhalten zugänglich zu machen. Durch die Verknüpfung solcher valenztautomeren Co-Komplexe mit Eisen(II)-Komplexen soll der Einfluss des Eisenkomplexes auf das valenztautomere Verhalten der Co-Einheit erforscht werden. Dabei sollen insbesondere die magnetischen Wechselwirkungen der

beiden Metallzentren untersucht werden, da der gegenseitige Einfluss der Untereinheiten aufeinander interessante magnetische Eigenschaften zur Folge haben könnte.

Abb. 1.9 zeigt eine schematische Darstellung des Konzepts. Für die Synthese des Eisenkomplexes bieten sich tetrapodal pentadentate Kappen ( $N_5$ ) an (Abb. 1.10). Sie erlauben eine strukturelle Kontrolle, indem sie in Metallkomplexen die Reaktivität auf *eine* freie Koordinationsstelle beschränken.

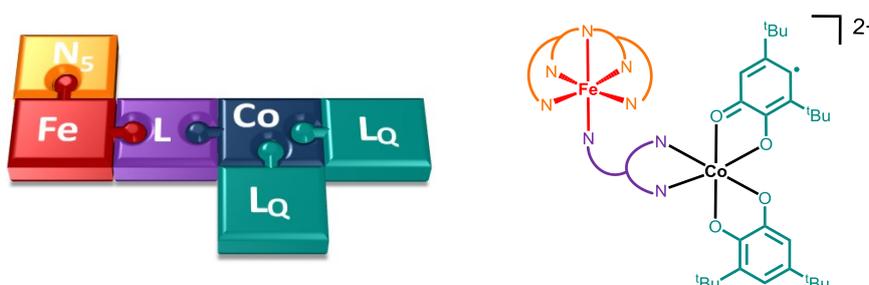


Abb. 1.9. Schematisch dargestelltes Konzept zur Verknüpfung eines Eisenkomplexes mit pentadentater Koordinationskappe  $N_5$  und eines Cobaltkomplexes mit redoxaktivem Dioxolen-Liganden ( $L_Q$ ) über einen Brückenliganden  $L$ .

Während die vier primären Amindonoren des Liganden  $pyN_4$  als reine  $\sigma$ -Donoren fungieren, können die fünf Pyridindonoren im Liganden  $py_5^{OMe}$  neben ihrer  $\sigma$ -Donorfähigkeit auch als  $\pi$ -Akzeptoren wirken. Die Metallkomplexe beider Liganden unterscheiden sich dadurch stark hinsichtlich ihres Elektronenreichtums und ihrer Reaktivität. So sind im Fall von  $pyN_4$  sowohl Eisen(II)- als auch Eisen(III)-Komplexe leicht zugänglich, während im Fall von  $py_5^{OMe}$  Eisen(III)-Komplexe nur bei Verwendung starker Oxidationsmittel zugänglich sind. Bei Einsatz eines Eisen(III)-Salzes zur Komplexbildung entsteht hier ebenfalls ein Eisen(II)-Komplex, vermutlich unter Oxidation des Lösemittels.<sup>[104,105]</sup> Einer der zugänglichen  $Fe^{III}$ -Komplexe des Liganden  $py_5^{OMe}$  ist der Komplex  $[Fe(py_5^{OMe})(OMe)](OTf)_2$ , der durch Umsetzung des Eisen(II)-Methanol-Komplexes mit  $H_2O_2$ /Iodosylbenzol herstellbar ist.<sup>[106]</sup>

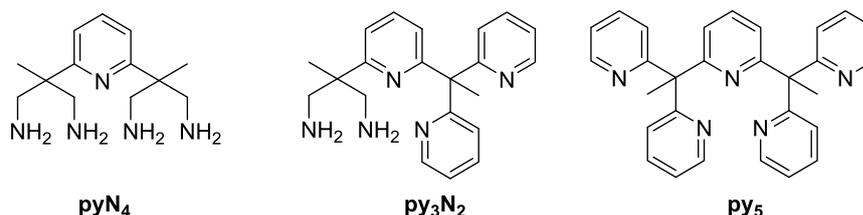


Abb. 1.10. Die in dieser Arbeit verwendeten pentadentaten  $N_5$ -Koordinationskappen.

A. ÜNAL widmete sich der besonderen Herausforderung, einen Liganden herzustellen, der die Eigenschaften des  $pyN_4$ - und des  $py_5$ -Liganden vereint, die quadratisch pyramidale Koordinationsgeometrie beibehält und folglich eine unsymmetrische Substitution des zentralen Pyridindonors aufweist. Der Ligand  $py_3N_2$  weist einen gemischten Amin/Imin-Donorsatz auf und sollte somit einen „Mittelweg“ zwischen beiden „Extremen“ darstellen.<sup>[107]</sup>

Dass dem so ist, zeigt sich einerseits an der Bereitwilligkeit, mit der der Ligand **py<sub>3</sub>N<sub>2</sub>** sowohl Eisen(II) als auch Eisen(III) komplexiert und andererseits an der Reaktivität der Komplexe gegenüber CO. Während  $[\text{Fe}(\text{pyN}_4)\text{Br}]\text{Br}$  bei Einleiten von CO den Carbonylkomplex  $[\text{Fe}(\text{pyN}_4)\text{CO}]\text{Br}_2$  ( $\tilde{\nu}_{\text{CO}} = 1960 \text{ cm}^{-1}$ ) bildet, ist das Eisenzentrum des **py<sub>5</sub><sup>OMe</sup>**-Liganden offenbar zu elektronenarm, um die erforderliche  $\pi$ -Rückbindung zum Carbonyl-Liganden auszubilden; die Bildung des CO-Komplexes unter analogen Bedingungen wird folglich nicht beobachtet. Koordiniertes Bromid in  $[\text{Fe}(\text{py}_3\text{N}_2)\text{Br}]\text{Br}$  kann nicht durch Einleiten von CO verdrängt werden. Erst wenn ein zweites Äquivalent  $\text{FeBr}_2$  zur Verfügung gestellt wird, koordiniert CO unter Bildung eines Tetrabromidoferrat(II)-Anions als Gegenion.<sup>[107,108]</sup> In  $[\text{Fe}(\text{py}_3\text{N}_2)\text{CO}][\text{FeBr}_4]$  liegt die Infrarot-Streckschwingung bei  $\tilde{\nu}_{\text{CO}} = 1995 \text{ cm}^{-1}$ . Die Lage der Carbonyl-Streckschwingung zeigt deutlich den veränderten Elektronenreichtum des Zentralmetalls auf. In  $[\text{Fe}(\text{pyN}_4)\text{CO}]\text{Br}_2$  mit seinem elektronenreicheren Metallzentrum ist die  $\pi$ -Rückbindung zum Carbonylliganden stärker, wodurch die C-O-Bindung geschwächt wird.

Anknüpfend an die bisher gewonnen Erkenntnisse war im ersten Teil dieser Arbeit mit Hilfe cyclovoltammetrischer Messungen zu untersuchen, wie die elektronische Struktur dieser Eisen(II)-Komplexe infolge Variation der Amin/Imin-Donoreigenschaften der Liganden bei gleichbleibender Koordinationsgeometrie beeinflusst wird.

Darüber hinaus sollte analysiert werden, welche Auswirkungen der Elektronenreichtum auf die Reaktivität gegenüber Oxidationsmitteln hat und inwieweit sich der Spinzustand des Metallzentrums nicht nur durch Variation der Koordinationskappen, sondern auch durch einen Austausch des sechsten Liganden **L** beeinflussen lässt und ob diese Komplexe Spin-Crossover Verhalten zeigen (Abb. 1.11).

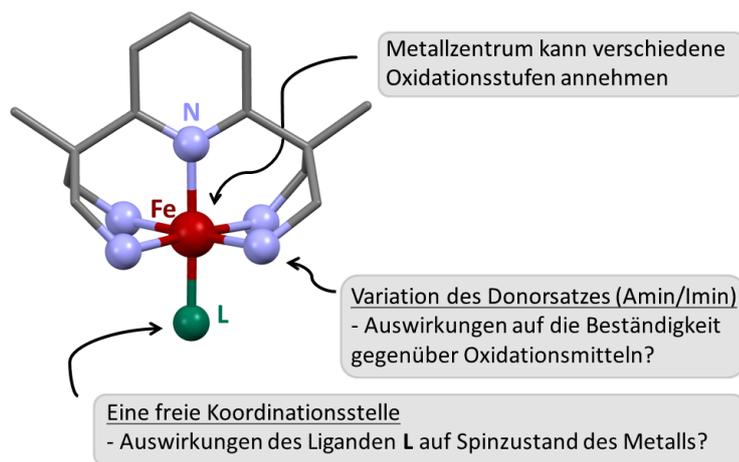


Abb. 1.11. Schematisch dargestellter Eisenkomplex am Beispiel des **pyN<sub>4</sub>**-Liganden.

Im zweiten Teil dieser Arbeit war zu eruieren, ob es möglich ist, an die freie Koordinationsstelle der Eisenkomplexe einen Brückenliganden zu koordinieren mit dem Ziel, diesen anschließend mit

einem valenztautomerem Cobaltkomplex zu verknüpfen, um so einen zweikernigen [FeCo]-Komplex zu erhalten.

Valenztautomere Cobaltkomplexe mit N-Donorliganden (allgemeine Formel  $[\text{Co}(\text{N}_2\text{L})(\text{sq})_2]$ ) sind bereits gut untersucht. Daher sollten derartige Komplexe als weiterer molekularer Grundbaustein verwendet werden. Werden zwei redoxaktive Dioxolen-Liganden koordiniert, sind zwei Koordinationsstellen am Cobaltzentrum frei, die durch den Brückenliganden koordinativ abgesättigt werden müssen. Es ergeben sich hiermit zwei Anforderungen an den zu synthetisierenden Brückenliganden: Es müssen vorliegen *i)* ein einzähniger Donor für die Bindung an die freie Koordinationsstelle im Eisenkomplex; *ii)* ein zweizähniger Donor für die Koordination am Cobaltzentrum.

In dieser Arbeit werden zwei Wege zur Darstellung dinuklearer [FeCo]-Komplexe untersucht (Abb. 1.12). Ansatz A ist gekennzeichnet durch eine [1+3]-dipolare Cycloaddition (Klickreaktion) als Schlüsselreaktion zur Verknüpfung des Eisenzentrums mit dem Cobaltzentrum. Hierbei trägt das Eisenzentrum neben der pentadentaten Kappe einen einzähnigen Donor mit einem peripheren Azidsubstituenten. Der Cobaltkomplex trägt das alkinfunktionalisierte Gegenstück und beide sollen über eine kupferkatalysierte [1+3]-dipolare Cycloaddition verknüpft werden. Ansatz B verfolgt die direkte Synthese eines Brückenliganden, der beiden Anforderungen entspricht. Durch schrittweises Einführen der beiden Metallzentren soll auf diesem Weg ein zweikerniger [FeCo]-Komplex erhalten werden. Die auf beiden Wegen erhaltenen Resultate Wege werden im Folgenden diskutiert.

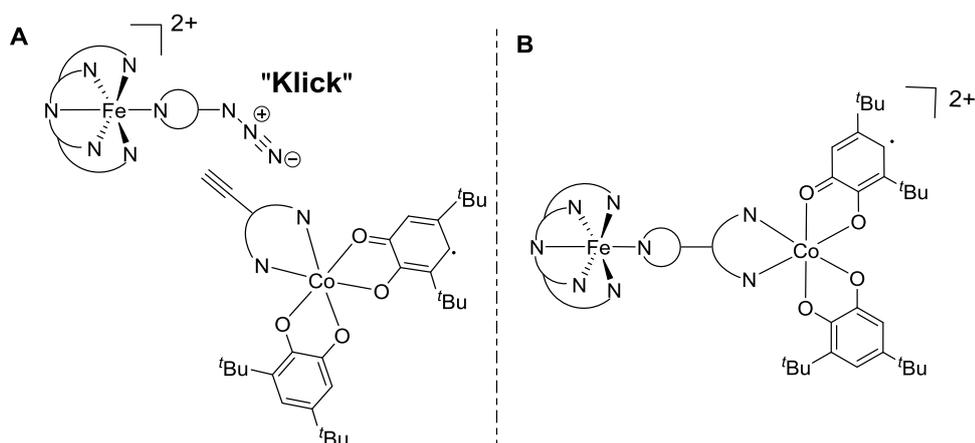


Abb. 1.12. Zwei Möglichkeiten zur Synthese eines dinuklearen Eisen-Cobaltkomplexes durch **A)** [1+3]-dipolare Cycloaddition oder **B)** einen Liganden, der einen einzähnigen N-Donor für die Koordination an Eisen und einen zweizähnigen N-Donor für die Koordination an Co trägt.

## **2. ALLGEMEINER TEIL**

## 2 Allgemeiner Teil

### 2.1 Tetrapodale N<sub>5</sub>-Kappen und ihre Eigenschaften

#### 2.1.1 Steuerung des Oxidationsverhaltens durch die Ligandengestaltung

In Rahmen dieser Arbeit werden die Eisen(II)-Komplexe des **pyN<sub>4</sub>**-Liganden mit 4 Amin-Donoren, des **py<sub>5</sub>**-Liganden mit fünf Pyridin-Donoren und des **py<sub>3</sub>N<sub>2</sub>**-Liganden mit variiertem Amin/Imin-Donorsatz verglichen (Abb. 2.1).

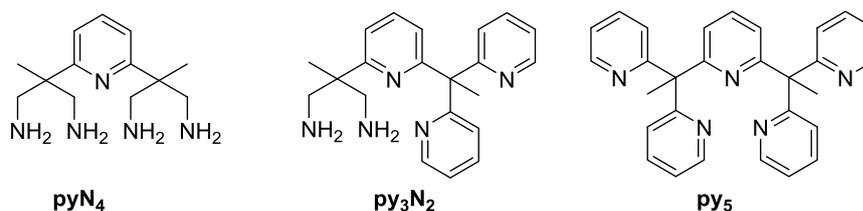


Abb. 2.1. Die in dieser Arbeit verwendeten fünfzähligen Stickstoffliganden.

Die Synthesen der Liganden **pyN<sub>4</sub>**, **py<sub>3</sub>N<sub>2</sub>** und **py<sub>5</sub>** sind literaturbeschrieben.<sup>[107,109,110]</sup> Die tetrapodalen Kappen wurden in der Erwartung konzipiert, dass sich mit Metallsalzen oktaedrische Komplexe bilden, bei denen die vier variablen Amin/Imin-Donoren die äquatoriale Koordinationsebene aufspannen und der zentrale Pyridin-Ring eine axiale Position besetzt. Die sechste Koordinationsstelle ist variabel und kann durch Lösemittelmoleküle oder andere einzählige Liganden (Moleküle, Ionen) besetzt werden.

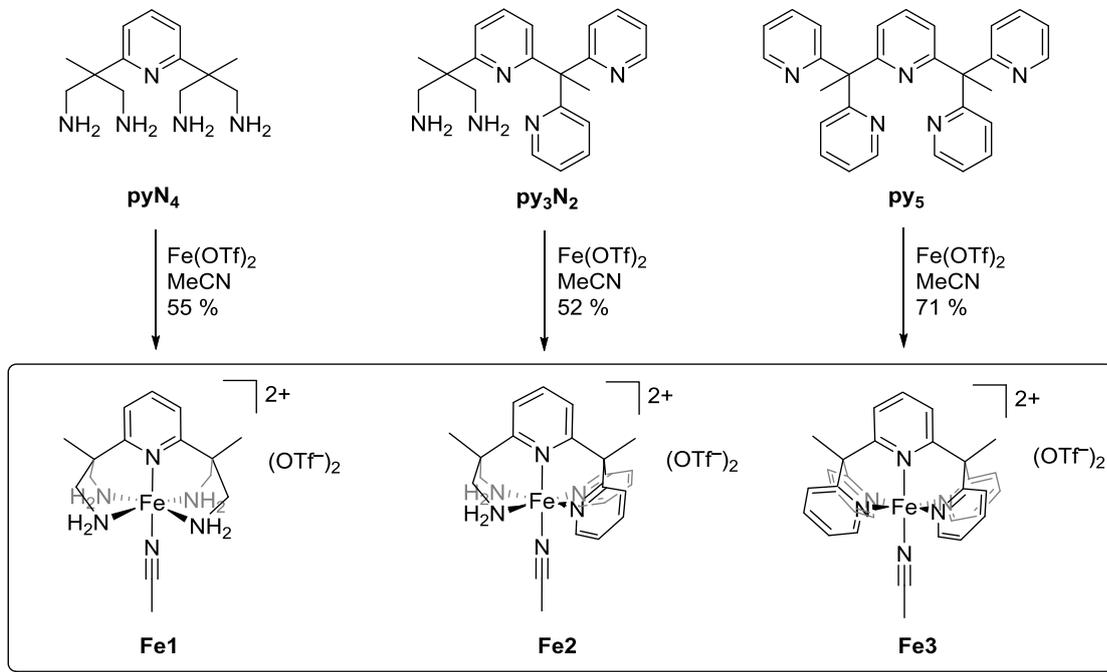
#### 2.1.2 Eisen(II)-Komplexe

##### 2.1.2.1 Synthese und Molekülstrukturen der Komplexe [Fe(L)MeCN](OTf)<sub>2</sub>

Die Umsetzung der Liganden mit Eisen(II)triflat erfolgte in Acetonitril bei Raumtemperatur und ist in Schema 2.1 skizziert. Bei allen drei Komplexansätzen war bei Zugabe des Eisensalzes ein Farbumschlag von farblos/leicht gelb nach tiefrot zu beobachten. Durch Zugabe von Diethylether in die Reaktionslösung, Lagerung bei -30 °C und anschließende Filtration konnten die Komplexe **Fe1**, **Fe2** und **Fe3** in moderaten Ausbeuten gewonnen werden.

Der Erfolg der Synthese wurde mit analytischen Methoden zweifelsfrei bestätigt. So zeigen ESI-Massenspektren der Komplexe in MeCN das Dikation  $[M]^{2+}$  sowie das Komplexkation mit einem koordinierten Triflatanion  $[M+OTf]^+$ . Durch Diffusion von Diethyletherdampf in Lösungen der Komplexe in MeCN konnten Einkristalle gewonnen werden. Die Strukturen der Kationen sind in Abb. 2.2 dargestellt, ausgewählte Bindungslängen und -winkel zeigt Tabelle 2.1. Alle drei Liganden geben eine quadratisch-pyramidale Umgebung vor. Die sechste Koordinationsstelle ist in den

Komplexen mit einem Acetonitril-Molekül besetzt. Die Synthese von **Fe1** ist unter striktem Wasser- und Luftausschluss durchzuführen. Geschieht dies nicht, kann neben dem gewünschten Produkt auch der Dieisen(III)-oxo-Komplex (**Fe4.2**) isoliert werden (Kapitel 2.1.4).



Schema 2.1. Syntheseroute für die Komplexe  $[\text{Fe}(\text{pyN}_4)\text{MeCN}](\text{OTf})_2$  (**Fe1**),  $[\text{Fe}(\text{py}_3\text{N}_2)\text{MeCN}](\text{OTf})_2$  (**Fe2**) und  $[\text{Fe}(\text{py}_5)\text{MeCN}](\text{OTf})_2$  (**Fe3**).

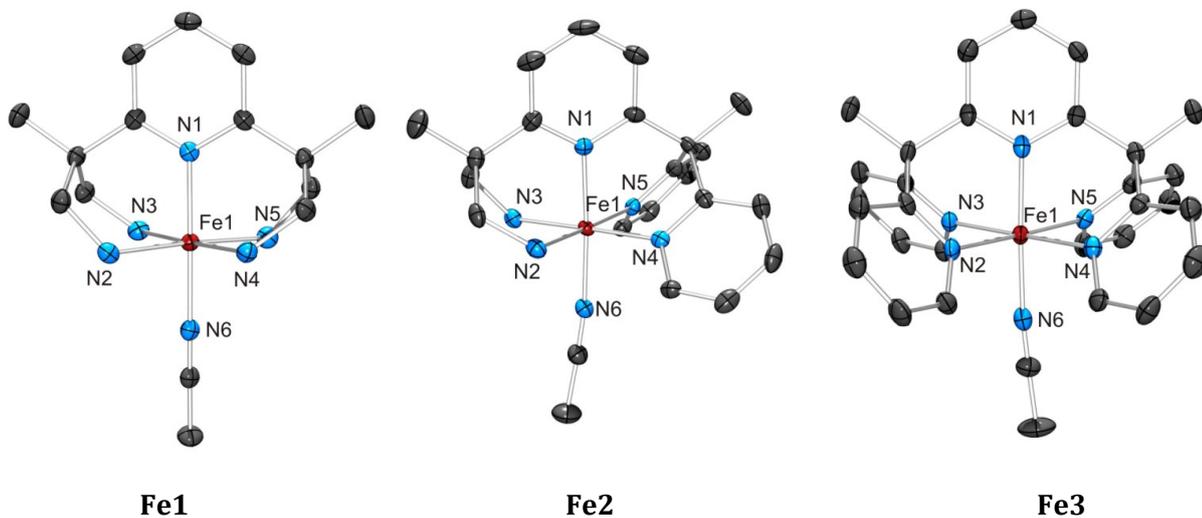


Abb. 2.2. ORTEP-Abbildung der Dikationen in den Komplexen **Fe1**, **Fe2** und **Fe3** bei 150 K. Gegenionen, Wasserstoffatome und nicht koordinierte Lösemittelmoleküle sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Thermische Ellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeit.

$[\text{Fe}(\text{pyN}_4)\text{MeCN}](\text{OTf})_2$  (**Fe1**) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $C2/c$  mit  $Z = 8$  und einem zusätzlichen Äquivalent Acetonitril als Solvatmolekül, das Wasserstoffbrückenbindungen (WSB) zu den Amin-Protonen von N2 und N4 ausbildet. Neben diesen liegen noch weitere WSB zwischen den O-Atomen der Triflat-Gegenionen und den Aminprotonen vor.

[Fe(**py**<sub>3</sub>N<sub>2</sub>)MeCN] (**Fe2**) kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit  $Z = 2$ . Beide Aminfunktionen bilden Wasserstoffbrückenbindungen zu den eingelagerten MeCN-Lösemittelmolekülen und den Triflat-Gegenionen aus. **Fe2** gewonnen aus einer Lösung in Methanol kristallisiert hingegen in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$ .<sup>[107]</sup> [Fe(**py**<sub>5</sub>)MeCN](OTf)<sub>2</sub> (**Fe3**) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  mit  $Z = 4$ . Neben dem koordinierten Acetonitril sind zwei Äquivalente Acetonitril als Solvatlösemittel eingelagert. Intermolekulare  $\pi$ -Stapelwechselwirkungen zwischen Pyridylresten benachbarter symmetriegleicher Ringe sind ebenfalls vorzufinden.

Tabelle 2.1. Verzerrungsparameter, ausgewählte Fe–N-Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der [Fe(L)MeCN]<sup>2+</sup>-Komplexe **Fe1** (L = **py**N<sub>4</sub>), **Fe2** (L = **py**<sub>3</sub>N<sub>2</sub>) und **Fe3** (L = **py**<sub>5</sub>; Triflat-Salze).

	<b>Fe1</b>	<b>Fe2</b>	<b>Fe3</b>
<b>N1–Fe/Å</b>	1.958(2)	1.942(2)	1.972(4)
<b>N2–Fe/Å</b>	2.024(2)	2.024(2)	2.020(4)
<b>N3–Fe/Å</b>	2.010(2)	2.025(2)	2.021(3)
<b>N4–Fe/Å</b>	2.023(2)	1.955(2)	2.009(4)
<b>N5–Fe/Å</b>	2.022(2)	1.955(2)	2.035(4)
<b>N6–Fe/Å</b>	1.945(2)	1.944(2)	1.936(4)
$\sphericalangle$ <b>N1–Fe–N2/°</b>	91.35(7)	87.56(11)	90.4(2)
$\sphericalangle$ <b>N2–Fe–N3/°</b>	88.05(8)	87.15(11)	82.7(2)
$\sphericalangle$ <b>N4–Fe–N5/°</b>	87.66(8)	87.25(10)	84.9(2)
$\sphericalangle$ <b>N2–Fe–N4/°</b>	92.23(8)	91.04(11)	94.6(2)
$\sphericalangle$ <b>N3–Fe–N5/°</b>	92.16(8)	94.59(11)	97.5(2)
$\Sigma$ /° <sup>[a]</sup>	22.4	24.9	31.9
$S(O_h)$ <sup>[b]</sup>	0.11	0.11	0.26

Die Fe–N-Bindungslängen der drei Komplexe liegen nahe 2 Å und somit im Bereich für low-spin-Eisen(II)-Komplexe bei einer Messtemperatur von 150 K. Ein Vergleich von **Fe3** mit der bereits publizierten Kristallstruktur des Komplexes [Fe(**py**<sub>5</sub><sup>OMe</sup>)MeCN](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> mit Perchlorat- statt Triflat-Gegenionen zeigt ähnliche Bindungslängen für die Metall–Stickstoff-Bindungen.<sup>[104]</sup> Allerdings weisen zwei der äquatorialen Fe–N-Bindungen in [Fe(**py**<sub>5</sub><sup>OMe</sup>)MeCN](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> eine Bindungsaufweitung auf und sind mit  $d[\text{Fe–N} = 2.08 \text{ Å}]$  untypisch lang für einen ls-Fe<sup>II</sup>-Komplex. Begründet wird dies durch den sterischen Anspruch der vier äquatorialen Pyridinringe. In **Fe3** mit Methyl- statt Methoxysubstituenten findet sich kein großer Unterschied in den äquatorialen Fe–N-Bindungen, wie es auch in den Gruppen um LONG und CHANG bestätigt wurde. Sie publizierten während des Schreibprozesses dieser Arbeit die gleiche Verbindung. Zellkonstanten, Gitterparameter und Bindungslängen stimmen mit **Fe3** überein.<sup>[111]</sup>

<sup>a</sup> Oktaedrischer Verzerrungsparameter  $\Sigma = \sum_{i=1}^{12} (|90^\circ - \varphi_i|)$ ;  $\varphi_i$  sind die 12 cis-Winkel des Oktaeders,  $\Sigma = 0^\circ$  für einen idealen Oktaeder. <sup>b</sup> Kontinuierliches Symmetriemaß (s. Text)

Ein Vergleich der Fe–N-Bindungslängen des gleichen Typs in **Fe1** und **Fe3** (äquatorial Fe–N<sub>py</sub> und äquatorial Fe–N<sub>1<sup>amin</sup></sub>) zeigt nur geringe Unterschiede. Wie bereits von A. ÜNAL beobachtet wurde, sind in **Fe2** mit gemischtem Amin/Imin-Donorsatz die äquatorialen Fe–N<sub>py</sub>-Bindungen (Durchschnitt 1.96 Å) deutlich kürzer als die Fe–N<sub>1<sup>amin</sup></sub>-Bindungen (Durchschnitt 2.02 Å).<sup>[107]</sup> Hier zeigt sich ein *trans*-Einfluss. Die Aminfunktionen können als reine  $\sigma$ -Donoren Elektronendichte auf das Eisenatom übertragen. Die *trans*-ständigen Pyridinringe können als  $\pi$ -Akzeptoren die Elektronendichte vom Metallzentrum aufnehmen, so dass sich die Bindungslänge zwischen dem Eisenatom und den Pyridinringen verkürzt.

Das Eisenatom ist in den drei Komplexen oktaedrisch koordiniert. Die geringsten Abweichungen liegen in **Fe3** vor. Als Indikatoren für solche Abweichungen wurden das kontinuierliche Symmetriemaß  $S$ <sup>[112]</sup> und die tetragonale Verzerrung  $\Sigma$  bestimmt.<sup>[113]</sup> Das kontinuierliche Symmetriemaß  $S$  kann Werte zwischen 0 (ideale Symmetrie) und 100 (kleinstmögliche Übereinstimmung) annehmen.  $\Sigma$  ergibt sich aus der Summe der Abweichungen der 12 *cis*-Winkel von 90°. Für einen idealen Oktaeder gilt  $\Sigma = 0^\circ$  und  $S(O_h) = 0$ . Aufgrund der sehr geringen Abweichungen des kontinuierlichen Symmetriemaßes  $S$  und der tetragonalen Verzerrung  $\Sigma$  sind alle drei Komplexe als nahezu ideale Oktaeder einzustufen. Die minimal zunehmende Verzerrung des Koordinationspolyeders von **Fe1** hin zu **Fe3** ist erklärbar durch den großen sterischen Anspruch der Pyridinringe.

Das Zentralatom liegt geringfügig außerhalb der Basisfläche, die von N2–N3–N4–N5 aufgespannt wird. Die vertikale Auslenkung relativ zur Ausgleichsfläche beträgt für **Fe1**, **Fe2** und **Fe3** –0.015(1) Å bzw. 0.007(1) Å bzw. –0.022(1) Å.

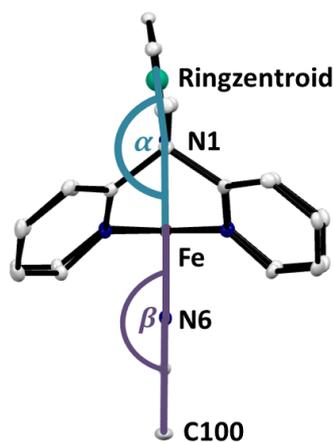


Tabelle 2.2. Winkel [°]  $\alpha$  und  $\beta$  in den Strukturen von **Fe1**, **Fe2** und **Fe3**.

	$\alpha/^\circ$	$\beta/^\circ$
<b>Fe1</b>	179.66	169.15
<b>Fe2</b>	176.64	172.56
<b>Fe3</b>	174.00	174.67

Abb. 2.3. Veranschaulichung der Winkel  $\alpha$  ( $\sphericalangle$  Ringzentroid des apikalen Pyridinringes–N1–Fe) und  $\beta$  ( $\sphericalangle$  Fe–N6–C100) am Beispiel von  $[\text{Fe}(\text{py}_5)\text{MeCN}](\text{OTf})_2$ .

Die Ringverkipfung des axialen Pyridinliganden lässt sich durch den Winkel  $\alpha$  beschreiben. Dies ist der vom Ringzentrum des apikalen Pyridinringes, dem Eisen- und dem Stickstoffatom N6 aufgespannte Winkel (Abb. 2.3). Während in **Fe1** die Anordnung streng linear ist, ist der apikale Pyridin(N1)-Ring in **Fe3** um 6° gekippt (Tabelle 2.2). Dies hat gewiss eine Auswirkung auf den Rest des Moleküls. Je stärker der apikale Pyridinring abgewinkelt ist, desto „linearer“ koordiniert der

*trans*-ständige Acetonitril-Ligand. Das ist am Winkel  $\angle\text{Fe1-N6-C100}$  abzulesen. **Fe1** zeigt mit  $10^\circ$  die größte Abweichung von einer linearen Koordination des  $\text{CH}_3\text{CN}$ -Liganden, der zentrale Pyridinring hingegen koordiniert ohne Verkippung. Diese minimalen strukturellen Unterschiede sind offenbar auf Packungseffekte in den Kristallstrukturen zurückzuführen.<sup>[114]</sup>

### 2.1.2.2 IR- und Raman-Spektren

Beim Vergleich der IR-Spektren der drei Verbindungen **Fe1**, **Fe2** und **Fe3** fällt auf, dass in dem für Nitrilbanden typischen Bereich zwischen  $2270\text{ cm}^{-1}$  und  $2210\text{ cm}^{-1}$  keine Banden zu erkennen sind (Abb. 2.4). In den jeweiligen Raman-Spektren hingegen ist eine markante Bande bei  $\tilde{\nu} = 2266\text{ cm}^{-1}$  für  $[\text{Fe}(\text{py}_3\text{N}_2)\text{MeCN}](\text{OTf})_2$  (**Fe2**) und eine bei  $\tilde{\nu} = 2270\text{ cm}^{-1}$  für  $[\text{Fe}(\text{py}_5)\text{MeCN}](\text{OTf})_2$  (**Fe3**) zu erkennen. Ein Raman-Spektrum von  $[\text{Fe}(\text{pyN}_4)\text{MeCN}](\text{OTf})_2$  (**Fe1**) konnte auf Grund der intensiven Farbigkeit des Komplexes nicht gemessen werden.

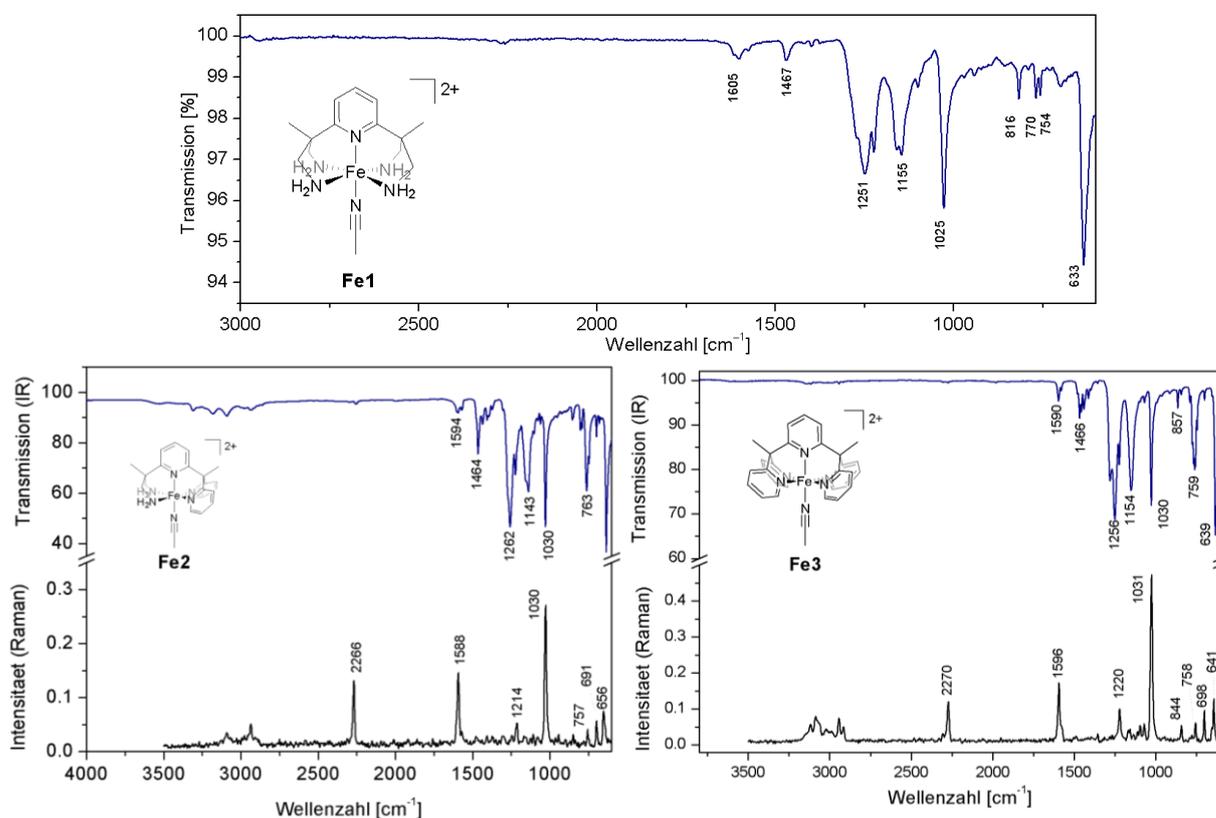


Abb. 2.4. *Oben*) ATR-IR-Spektrum von **Fe1**. *Unten*) Vergleich der Raman- (unten) und ATR-IR-Spektren (oben) der MeCN-Komplexe **Fe2** und **Fe3**.

Ein Blick in die Literatur zeigt, dass in der IR-Spektroskopie die geringe Intensität oder sogar Abwesenheit der  $\text{C}\equiv\text{N}$ -Bande in Eisen(II)-Komplexen mit einem oder mehreren Acetonitril-Liganden bereits beobachtet wurde. Eine Begründung dafür findet sich nicht.<sup>[115–118]</sup> In der Regel kann die Intensität von  $\text{C}\equiv\text{N}$ -Banden durch benachbarte elektronenziehende Gruppen oder Atome reduziert werden, was zu kleinen oder nicht detektierbaren Banden in der IR-Spektroskopie führt.<sup>[119]</sup> Ein Vergleich der Komplexe **Fe1**, **Fe2** und **Fe3** zeigt die Gemeinsamkeit eines Pyridin-

Donors in *trans*-Position zu dem koordinierten MeCN-Liganden. Der  $\sigma$ -Donor- und  $\pi$ -Akzeptor-Charakter dieses *trans*-ständigen Pyridin-Donors liefert eine mögliche Erklärung für die Abwesenheit der  $\tilde{\nu}(\text{C}\equiv\text{N})$ -Bande. Der  $\sigma$ -Donor-Charakter des N-Atoms im MeCN-Liganden führt zu einer Erhöhung der Elektronendichte am Fe<sup>II</sup>-Zentrum. Dadurch erhöht sich die Fähigkeit des Metallzentrums, eine  $\pi$ -Rückbindung zum *trans*-ständigen Pyridinring auszubilden. Eine im Zuge der Valenzschwingung aufgeweitete C $\equiv$ N-Bindung kann so mit einer Verkürzung der axialen Fe–N1-Bindung zum *trans*-ständigen Pyridinring korrelieren. Infolgedessen findet keine Änderung des Dipolmomentes entlang der Achse MeCN–Fe–N1 statt und folglich ist die Intensität der IR-Bande im IR-Spektrum merklich reduziert.

### 2.1.2.3 Elektrochemische Untersuchungen an Fe1, Fe2 und Fe3

Wie bereits bei der Synthese von **Fe1**, **Fe2** und **Fe3** beobachtet werden konnte, zeigen alle drei Komplexe unterschiedliches Verhalten gegenüber der Oxidation mit Luftsauerstoff. Während die Fe<sup>II</sup>-Komplexe des **pyN**<sub>4</sub>-Liganden zur Oxidation neigen und so der in Kap. 2.1.4 beschriebene dimere oxoverbrückte Eisen(III)-Komplex entstehen kann, ist der Fe<sup>II</sup>-Komplex des **py**<sub>5</sub>-Liganden inert gegenüber einer Oxidation mit Luftsauerstoff.

Um tiefere Aussagen über den unterschiedlichen Elektronenreichtum und das Redoxverhalten der Systeme zu erlangen, wurden cyclovoltammetrische Untersuchungen durchgeführt. Die elektrochemischen Messungen wurden in einer 0.1 M [*n*Bu<sub>4</sub>N]PF<sub>6</sub>-Leitsalzlösung in Acetonitril mit einer Komplexkonzentration von ca. 2 mM bei verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten vorgenommen. Nach jeder Messung wurde gegen das Redoxpaar Ferrocen/Ferrocenium referenziert.<sup>[120]</sup> Acetonitril wurde als Lösemittel verwendet, um gewährleisten zu können, dass in Lösung ein Acetonitril-Komplex vorliegt und keine anderen konkurrierenden Lösemittelmoleküle dieses verdrängen.

Die Cyclovoltammogramme sind in Abb. 2.5 zu sehen, die cyclovoltammetrischen Daten sind in Tabelle 2.3 aufgelistet. In dem untersuchten Potentialbereich von -1.5 mV bis 1.5 mV treten keine weiteren Redoxereignisse auf. Alle gemessenen Potentiale konnten innerhalb weniger Millivolt reproduziert werden. Die elektrochemischen Untersuchungen zeigen für jede Vorschubgeschwindigkeit, dass es sich um einen Einelektronenprozess handelt.

Die wichtigsten charakteristischen Größen zur Beschreibung von Cyclovoltammogrammen sind das Halbstufenpotential  $E_{1/2}$ , der Abstand des anodischen und kathodischen Peakpotentials  $\Delta E$  und das Verhältnis des anodischen und kathodischen Spitzenstromes  $i_{pa}/i_{pc}$ . Die Peakhöhe und Peakform geben Informationen über die Konzentration der Reaktanden bzw. die Zahl der Elektronen, die am Ladungstransferprozess beteiligt sind.

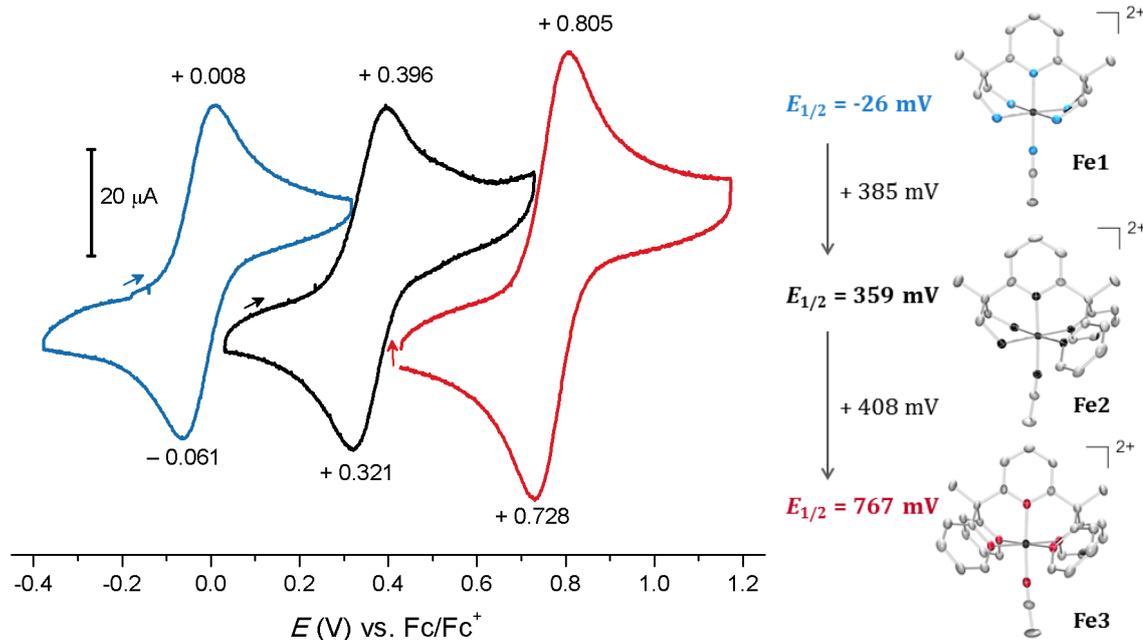


Abb. 2.5. Cyclovoltammogramme (CV-s) einer 2 mM Lösung von **Fe1** (links), **Fe2** (mittig) und **Fe3** (rechts) in einer 0.1 M  $[n\text{Bu}_4\text{N}]\text{PF}_6$ -Leitsalz-Lösung in  $\text{CH}_3\text{CN}$  (Vorschubgeschwindigkeit 100 mV/s, gegen  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ ). Differenzen in den Peakstromhöhen sind auf Variationen in der Konzentration zurückzuführen. Die Pfeile markieren den Beginn jeder Messung.

Tabelle 2.3. Cyclovoltammetrische Daten (MeCN-Lösung, 0.1 M  $[n\text{Bu}_4\text{N}]\text{PF}_6$  als Leitsalz, Vorschubgeschwindigkeit 100 mV/s, gegen  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ ).

	$E_{1/2}$ [mV]	$\Delta E$ [mV]	$i_{pa}/i_{pc}$
$[\text{Fe}(\text{pyN}_4)\text{MeCN}](\text{OTf})_2$ ( <b>Fe1</b> )	-26	69	1.01
$[\text{Fe}(\text{py}_3\text{N}_2)\text{MeCN}](\text{OTf})_2$ ( <b>Fe2</b> )	359	75	1.08
$[\text{Fe}(\text{py}_5)\text{MeCN}](\text{OTf})_2$ ( <b>Fe3</b> )	767	73	0.98

In Verbindung **Fe1** liegt das Redoxereignis  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  bei  $E_{1/2} = -26$  mV. Der analoge auf Pyridin-Donorenbasierende Komplex **Fe3** zeigt ein Halbstufenpotential von  $E_{1/2} = 767$  mV. Das Halbstufenpotential des  $\text{Fe}^{\text{II}}$ -Komplexes **Fe2** mit gemischtem Amin/Imin Donorsatz liegt mittig zwischen den Halbstufenpotentialen der anderen beiden Komplexe ( $E_{1/2} = 359$  mV), mit einer leichten Verschiebung zum kathodischen Potential, in diesem Fall zu **Fe1**.

Die Cyclovoltammogramme bestätigen, dass die elektronische Struktur des Liganden das Redoxpotential des jeweiligen Komplexes direkt beeinflusst. Die eisenbasierten  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Redoxpotentiale verschieben sich zu positiveren Werten mit zunehmendem Austausch der Amin- gegen Pyridin-Donoren (Gang von **Fe1** nach **Fe3**). Die Ursache liegt in der Anzahl der Pyridineinheiten. **Fe1** ist charakterisiert durch seine vier Amin-Donoren, die als reine  $\sigma$ -Donoren fungieren, und einen zentralen Pyridinring als  $\pi$ -Akzeptor. Die vier Aminfunktionen erhöhen durch ihren  $\sigma$ -Donorcharakter die Elektronendichte an Eisen signifikant, so dass das Redoxereignis bei niedrigem Potential eintritt. Auf der anderen Seite enthält **Fe3** ausschließlich  $\pi$ -Akzeptoren als Liganden, nämlich die fünf Pyridinringe. Diese können Elektronendichte von Eisen übernehmen, und das analoge Redoxpaar liegt bei höherem Potential im Vergleich zu **Fe1**. Das Halbstufenpotential von

**Fe2** mit gemischtem Donorsatz liegt dementsprechend in der Mitte zwischen den beiden anderen Halbstufenpotentialen.

Es wurde nun untersucht, ob das Redox-Verhalten reversibel ist. In diesem Zusammenhang müssen folgende Kriterien erfüllt sein<sup>[121]</sup>:

i) Das Halbstufenpotential  $E_{1/2}$  ist unabhängig von der Vorschubgeschwindigkeit  $v$

ii) Die Differenz des anodischen und kathodischen Peakpotentials  $\Delta E$  beträgt für einen Ein-Elektronenübergang 59 mV

iii) Anodischer und kathodischer Spitzenstrom müssen ungefähr gleich sein, d. h.  $\frac{i_{pa}}{i_{pc}} \cong 1$

iv) Der Spitzenstrom  $i_p$  skaliert nach der RANDLES-SEVCIK-Gleichung linear mit der Wurzel der Vorschubgeschwindigkeit:  $i_p \sim \sqrt{v}$

$$i_p = -2.69 \cdot 10^5 \cdot n^{3/2} \cdot A \cdot D_{ox}^{1/2} \cdot v^{1/2} \cdot c_{ox} \quad (\text{Gl. 1})$$

$i_p$ : Spitzenstrom (A)

$n$ : Anzahl der beteiligten Elektronen

$A$ : Größe der Elektrode (m<sup>2</sup>)

$D_{ox}$ : Diffusionskoeffizient (m<sup>2</sup> · s<sup>-1</sup>)

$v$ : Vorschubgeschwindigkeit (V · s<sup>-1</sup>)

$c_{ox}$ : Konzentration (mol · l<sup>-1</sup>)

Um diese Kriterien zu überprüfen, wurden der kathodische ( $i_{pc}$ ) und der anodische Spitzenstrom ( $i_{pa}$ ) in Abhängigkeit von der Wurzel der Vorschubgeschwindigkeit aufgetragen (Abb. 2.6). Es ergeben sich Korrelationskoeffizienten mit Werten von  $R^2 = 0.999$ . Ein Wert nahe 1 zeigt an, dass es sich um einen linearen Zusammenhang handelt. Somit ist ein Kriterium für Reversibilität erfüllt. Darüber hinaus wurde für alle drei Komplexe bei verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten innerhalb des Fehlerbereiches jeweils dasselbe Halbstufenpotential ermittelt.

Die anderen Kriterien, wie das Verhältnis des anodischen und kathodischen Spitzenstroms,  $i_{pa}/i_{pc}$ , und die Differenz des anodischen und kathodischen Peakpotentials  $\Delta E$ , sind Tabelle 2.3 zu entnehmen.

Das Verhältnis des anodischen und kathodischen Spitzenstroms,  $i_{pa}/i_{pc}$ , ist ungefähr 1 für die Komplexe **Fe1**, **Fe2** und **Fe3**. Die Differenz des anodischen und kathodischen Peakpotentials liegt mit 70 mV innerhalb des Fehlerbereichs und ist ein weiterer Beleg dafür, dass es sich bei den gemessenen Redoxereignissen jeweils um reversible Ein-Elektronen-Prozesse handelt.

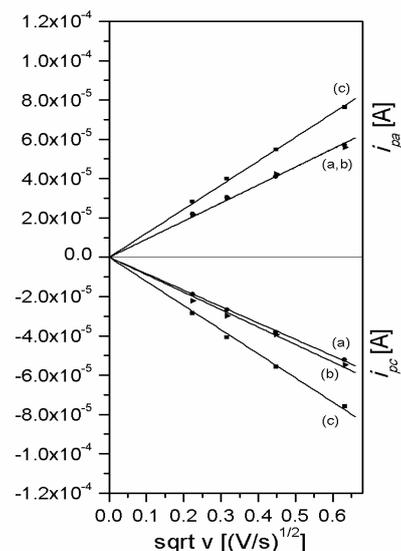


Abb. 2.6. Auftragung der aus dem CV ermittelten Peakstromdichten  $i_{pa}/i_{pc}$  von **Fe1** (a), **Fe2** (b) und **Fe3** (c) gegen die Wurzel der Vorschubgeschwindigkeit (RANDLES-SEVCIK-Plot).

Aus der Auftragung von  $i_{pc}$  und  $i_{pa}$  gegen die Wurzel der Vorschubgeschwindigkeit kann nach Gl. 1 der Diffusionskoeffizient berechnet werden. Da alle drei Komplexe in etwa die gleiche Steigung ergeben, kann davon ausgegangen werden, dass die drei Komplexe den gleichen Diffusionskoeffizienten haben. Dies ist überraschend im Anbetracht ihres unterschiedlichen Molekülbaus.

Ein Vergleich der erhaltenen Daten mit Literaturdaten ist schwierig, da in den einzelnen Messungen einerseits verschiedene Leitsalze und andererseits unterschiedliche Elektroden verwendet wurden. Vor allem bei ionischen Komplexen besteht die Möglichkeit, dass Oxidations- oder Reduktionsprozesse durch andere Leitsalze besser stabilisiert werden und demzufolge andere Redoxereignisse auftreten können.

Um jedoch annäherungsweise eine Vorstellung von der Größe der Halbstufenpotentiale ähnlicher Eisen(II)-Komplexe mit pentadentaten Kappen zu erlangen, wurde Abb. 2.7 erstellt.

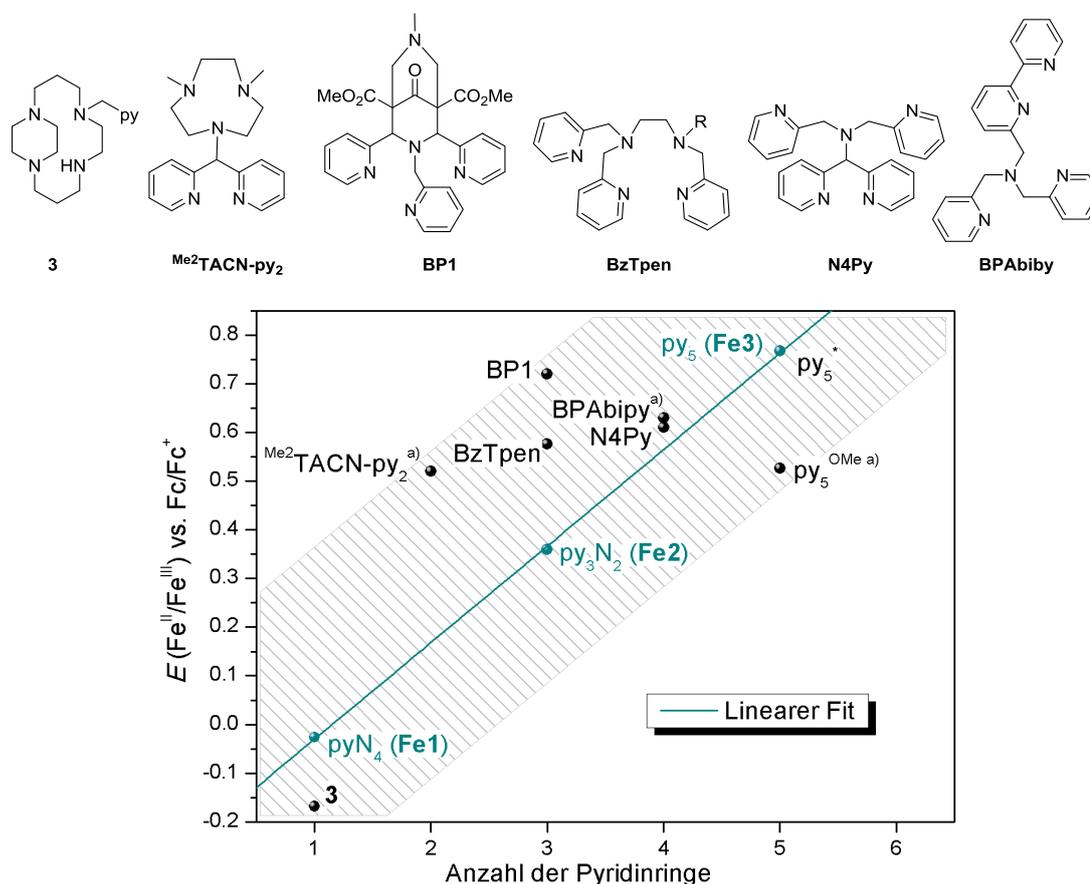


Abb. 2.7. Vergleich der Halbstufenpotentiale des Redoxpaares  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  von  $[\text{Fe}(\text{L})\text{MeCN}]^{2+}$ , gemessen in MeCN und referenziert gegen  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ . Die türkis dargestellten Werte für  $\text{L} = \text{pyN}_4$ ,  $\text{py}_3\text{N}_2$ ,  $\text{py}_5$  wurden in dieser Arbeit ermittelt und linear gefittet. Die Werte für  $\text{L} = \mathbf{3}$ <sup>[122]</sup>,  $\text{Me}_2\text{TACN-py}_2$ <sup>[123]</sup>,  $\text{BzTPen}$ <sup>[124]</sup>,  $\text{BP1}$ <sup>[125]</sup>,  $\text{BPAbipy}$ <sup>[126]</sup>,  $\text{N4Py}$ <sup>[127]</sup>,  $\text{py}_5^*$ <sup>[111]</sup> und  $\text{py}_5^{\text{OMe}}$ <sup>[105]</sup> entstammen der Literatur. <sup>a)</sup> Die Originaldaten sind gegen SCE bzw. SHE referenziert und wurden umgerechnet (mit  $\Delta E(\text{SCE vs. Fc}/\text{Fc}^+) = -380 \text{ mV}$  und  $\Delta E(\text{SHE vs. Fc}/\text{Fc}^+) = -624 \text{ mV}$ ).<sup>[128]</sup>

Hier wurden sowohl die Halbstufenpotentiale von **Fe1**, **Fe2** und **Fe3** als auch die Potentiale der literaturbekannten Komplexe  $[\text{Fe}(\text{L})\text{MeCN}]^{2+}$  ( $\text{L} = \mathbf{3}^{[122]}$ ,  $\text{Me2TACN-py}_2^{[123]}$ ,  $\text{BzTPen}^{[124]}$ ,  $\text{BP1}^{[125]}$ ,  $\text{BPAbipy}^{[126]}$ ,  $\text{N4Py}^{[127]}$ ,  $\text{py}_5^*^{[111]}$  und  $\text{py}_5^{\text{OMe}^{[105]}}$ ) in Abhängigkeit von der Anzahl der Pyridinringe dargestellt.

Generell ist eine Tendenz zu erkennen: Je höher die Anzahl der Pyridinringe und somit die Anzahl an  $\pi$ -Akzeptoren ist, desto größer ist das Halbstufenpotential für das Redoxereignis  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ . Dieser Befund wird durch die strukturverwandten Komplexe **Fe1**, **Fe2** und **Fe3** untermauert. Die drei Komplexe zeigen, unter den gleichen Bedingungen gemessen, einen linearen Zusammenhang ( $R^2 = 0.999$ ). Das positivste Potential weist der Komplex mit  $\text{L} = \text{py}_5$  auf. Eine abnehmende Zahl Pyridindonoren geht einher mit abnehmendem Oxidationspotential. Die Komplexe der Liganden **BPAbipy** und **N4Py** mit vier Pyridindonoren liegen zwischen  $\text{py}_3\text{N}_2$  und  $\text{py}_5$ . Das niedrigste Halbstufenpotential weisen die Komplexe mit einem Pyridindonor im Liganden ( $\text{L} = \text{pyN}_4$ , **3**) auf. Eine mögliche Abweichung der literaturbekannten Komplexe von dem linearen Verhalten könnte entweder an den verschiedenen Messbedingungen/Leitsalzen liegen oder an einer verzerrt oktaedrischen Koordination der Komplexe.

#### 2.1.2.4 Spektroskopische Untersuchung der MeCN-Komplexe

Abb. 2.8 zeigt einen Vergleich der UV/Vis-Spektren von  $[\text{Fe}(\text{L})\text{MeCN}](\text{OTf})_2$  ( $\text{L} = \text{pyN}_4$ ,  $\text{py}_3\text{N}_2$ ,  $\text{py}_5$ ) in MeCN. Die beobachteten Absorptionsmaxima mit den dazugehörigen molaren Extinktionskoeffizienten sind in Tabelle 2.4 dargestellt.

Ersatz der Pyridin- durch Amindonoren beim Gang von **Fe3** nach **Fe1** hat eine bathochrome Verschiebung des MLCT-Überganges zur Folge. Mit steigender  $\sigma$ -Donorfähigkeit verschiebt sich dieser folglich zu größeren Wellenlängen. Lage und Intensität der Banden von **Fe3** sind in guter Übereinstimmung mit dem bereits publizierten Komplex  $[\text{Fe}(\text{py}_5)\text{MeCN}](\text{ClO}_4)_2$  mit Perchlorat- statt Triflatanionen (Arbeitsgruppe um XIANG und WU).<sup>[118]</sup>

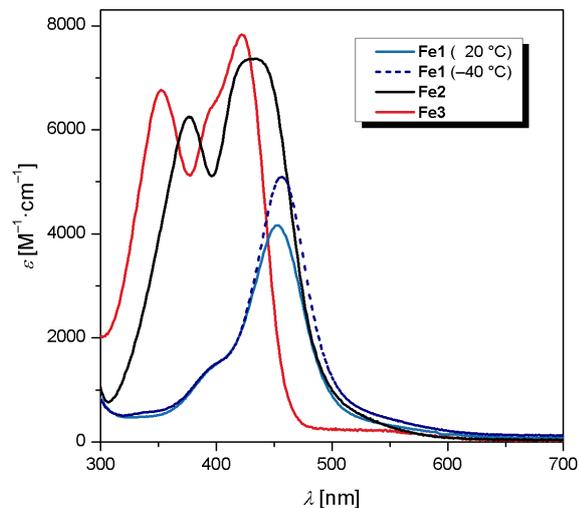


Abb. 2.8. Vergleich der UV/Vis-Spektren von **Fe1** (—RT und — -40 °C), —**Fe2** und —**Fe3** in MeCN.

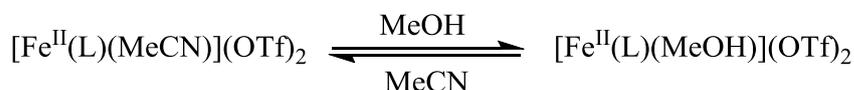
Tabelle 2.4. Absorptionsmaxima und Molare Extinktionskoeffizienten für die Charge-Transfer (CT)-Banden von  $[\text{Fe}(\text{L})\text{MeCN}](\text{OTf})_2$ ,  $\text{L} = \text{pyN}_4$ ,  $\text{py}_3\text{N}_2$  und  $\text{py}_5$ . Gemessen in MeCN bei 25 °C.

Verbindung	$\lambda_{\text{max}}$ (nm)	$\epsilon$ ( $\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ )
$[\text{Fe}(\text{pyN}_4)\text{MeCN}](\text{OTf})_2$ ( <b>Fe1</b> )	398 (Schulter), 457	1400, 4100
$[\text{Fe}(\text{py}_3\text{N}_2)\text{MeCN}](\text{OTf})_2$ ( <b>Fe2</b> )	376, 431	6300, 7400
$[\text{Fe}(\text{py}_5)\text{MeCN}](\text{OTf})_2$ ( <b>Fe3</b> )	352, 393 (Schulter), 422	6800, 6400, 7900

**Fe1** zeigt beim Abkühlen auf  $-40\text{ °C}$  in MeCN einen linearen Anstieg der Absorption. Die CT-Bande bei  $\lambda = 457\text{ nm}$  wird intensiver und der Extinktionskoeffizient steigt auf einen Wert von  $\varepsilon = 5200\text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  an. Messungen bei tieferen Temperaturen waren wegen des Gefrierens von MeCN nicht möglich.

### 2.1.3 Austauschbarkeit des MeCN-Liganden gegen MeOH

Wie schon für  $[\text{Fe}(\text{py}_5^{\text{OMe}})\text{X}]^{2+}$  beschrieben, ist es möglich, durch Variation des sechsten Liganden den Spinzustand des Metallzentrums zu ändern. Ist X ein  $\pi$ -Akzeptorligand (wie z. B. MeCN), bildet sich ein ls-Spin-Komplex aus. Mit einem mittelstarken Liganden wie z. B. MeOH (der überdies ein  $\pi$ -Donor ist), liegt bei Raumtemperatur ein hs- $\text{Fe}^{\text{II}}$ -Zentrum vor, das durch Temperaturniedrigung eine Änderung des Spinzustandes erfährt.<sup>[105,129]</sup>



Schema 2.2. Mögliche Austauschreaktion des sechsten Liganden (L =  $\text{pyN}_4$ ,  $\text{py}_3\text{N}_2$ ,  $\text{py}_5$ ).

Da der Spinzustand des Eisenzentrums in  $[\text{Fe}(\text{pyN}_4)\text{X}]^{+/2+}$  ebenfalls von dem sechsten Liganden abhängt (X = Br, hs; X = CO, ls)<sup>[108]</sup>, wurde für  $[\text{Fe}(\text{L})\text{MeCN}](\text{OTf})_2$  (L =  $\text{pyN}_4$  (**Fe1**),  $\text{py}_3\text{N}_2$  (**Fe2**),  $\text{py}_5$  (**Fe3**)) untersucht, ob es möglich ist, den MeCN-Liganden gegen MeOH auszutauschen (Schema 2.2). Ziel ist eine Änderung des Spinzustandes und somit Feinabstimmung der Komplexe gegenüber möglichen Oxidationsprozessen.

Demzufolge wurden die Komplexe **Fe1**, **Fe2** und **Fe3** in MeOH gelöst und mit Hilfe der NMR- und der UV/Vis-Spektroskopie untersucht.

#### 2.1.3.1 NMR-Untersuchungen

Bei Raumtemperatur liegen **Fe1**, **Fe2** und **Fe3** in  $d_3$ -MeCN gelöst ausweislich ihrer  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren als diamagnetische Komplexe vor. In MeOD gelöst zeigen sich jedoch Unterschiede. **Fe1** und **Fe3** weisen neben dem Vorliegen der gleichen Signale wie beim MeCN-Komplex weitere Signale auf, die einer paramagnetischen Verbindung zuzuschreiben sind. Bei **Fe2** hingegen zeigt sich eine Verschiebung der Signale, ohne dass ein paramagnetischer Anteil neu hinzutritt.

Obwohl die CV-Messungen in MeCN darauf hinweisen, dass  $\text{py}_3\text{N}_2$  die Eigenschaften von  $\text{pyN}_4$  und  $\text{py}_5$  vereint, zeigt sich hier doch ein deutlicher Unterschied. Wie aus den paramagnetischen NMR-Daten ersichtlich, liegen  $[\text{Fe}(\text{py}_5)\text{MeOH}](\text{OTf})_2$  und  $[\text{Fe}(\text{pyN}_4)\text{MeOH}](\text{OTf})_2$  bei Raumtemperatur als high-spin-Eisen(II)-Komplexe vor. Der Komplex  $[\text{Fe}(\text{py}_3\text{N}_2)\text{MeOH}](\text{OTf})_2$  hingegen ist diamagnetisch und liegt als ein ls- $\text{Fe}^{\text{II}}$ -Komplex vor. Die NMR-spektroskopischen Daten deuten für **Fe1** und **Fe3** somit nicht nur auf einen Austausch des sechsten Liganden, sondern auch auf einen Spinwechsel des Eisenzentrums hin.

### 2.1.3.2 UV/Vis-Untersuchungen an [Fe(L)MeCN](OTf)<sub>2</sub> (L = pyN<sub>4</sub>, py<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, py<sub>5</sub>) in MeOH

Um die NMR-spektroskopischen Daten zu stützen, wurden **Fe1**, **Fe2** und **Fe3** in MeOH gelöst und UV/Vis-Spektren aufgenommen. Die Messung von **Fe1** und **Fe3** erfolgte unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss. Die in Abb. 2.9 dargestellten Spektren wurden normiert, da sie nur die Änderung der Bandenlage beim Lösen der Komplexe in MeOH und MeCN verdeutlichen sollen. Da nicht gesagt werden kann, ob und zu wie viel Prozent ein Austausch des sechsten Liganden stattfindet, konnten die genauen Konzentrationen nicht eingestellt werden.

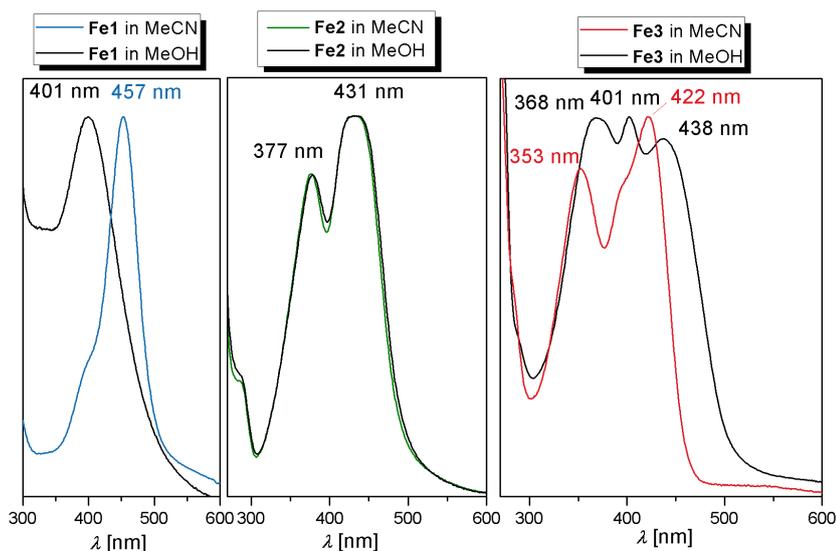


Abb. 2.9. Normierte UV/Vis Spektren von **Fe1**, **Fe2** und **Fe3** gelöst in MeOH und MeCN zur Verdeutlichung des Austausches des Koliganden.

**Fe1** als Lösung in MeOH weist ein Absorptionsmaximum bei  $\lambda = 401$  nm auf. Dieses ist im Gegensatz zu **Fe1** in MeCN stark hypsochrom verschoben und liegt jetzt in dem Bereich, in dem **Fe1** in MeCN eine Schulter aufweist. Da aus den paramagnetischen <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopischen Daten ersichtlich wird, dass **Fe1** in MeOH als ein hs-Komplex vorliegt, ist anzunehmen, dass hier ein vollständiger Austausch des koordinierten MeCN-Liganden gegen MeOH stattgefunden hat und das Komplexion high-spin-[Fe(pyN<sub>4</sub>)MeOH]<sup>2+</sup> vorliegt.

Wird **Fe2** in MeOH anstatt in CH<sub>3</sub>CN gelöst, so verändert sich die Lage der Absorptionsmaxima im UV/Vis-Spektrum nicht und die hergestellte Komplexlösung zeigt selbst nach Tagen die gleiche Bandenlage wie für **Fe2** in MeCN. A. ÜNAL beschreibt in seiner Dissertation, dass es ihm sogar gelungen ist, **Fe2** mit koordiniertem MeCN-Liganden aus einer methanolischen Lösung zu kristallisieren. Des Weiteren ist es ihm nicht gelungen, das koordinierte MeCN durch Einleiten von Kohlenstoffmonoxid zu verdrängen.<sup>[107]</sup> Im NMR-Spektrum von **Fe2** in MeOH hingegen konnte nach Tagen eine geringe Tieffeldverschiebung der aromatischen Protonen beobachtet werden. Ein sehr langsamer Austausch von koordiniertem MeCN gegen MeOH scheint folglich stattzufinden, jedoch haben beide Komplexe offenbar das gleiche Absorptionsmaximum.

Das Spektrum von **Fe3** in MeOH hingegen weist drei neue Banden auf, die sich in der Intensität von

den Banden von **Fe3** in MeCN unterscheiden. Die Banden bei  $\lambda = 368 \text{ nm}$  und  $\lambda = 401 \text{ nm}$  sind in der Literatur dem reinen  $[\text{Fe}(\text{py}_5^{\text{OMe}})\text{MeOH}](\text{OTf})_2$ -Komplex zugeordnet.<sup>[129]</sup>

Da **Fe1** und **Fe3** bei RT in Methanol als high-spin-Komplexe vorliegen und der literaturbekannte Komplex  $[\text{Fe}(\text{py}_5^{\text{OMe}})\text{MeOH}]^{2+}$  mit dem methoxysubstituierten **py**<sub>5</sub>-Liganden bei Temperaturänderung Spin-Crossover-Verhalten zeigt<sup>[105,129]</sup>, wurden die Lösungen von **Fe1** und **Fe3** in MeOH abgekühlt und alle 10 °C ein neues UV/Vis-Spektrum aufgenommen. Sollten die Komplexe beim Abkühlen einen Anstieg der Absorption bei  $\lambda = 400 \text{ nm}$ – $600 \text{ nm}$  zeigen, ist dies ein starkes Indiz für einen graduellen Übergang aus dem high-spin- in den low-Spin-Zustand.

Abb. 2.10 zeigt den temperaturabhängigen Verlauf der Absorption der in MeOH gelösten Komplexe **Fe1** und **Fe3**.

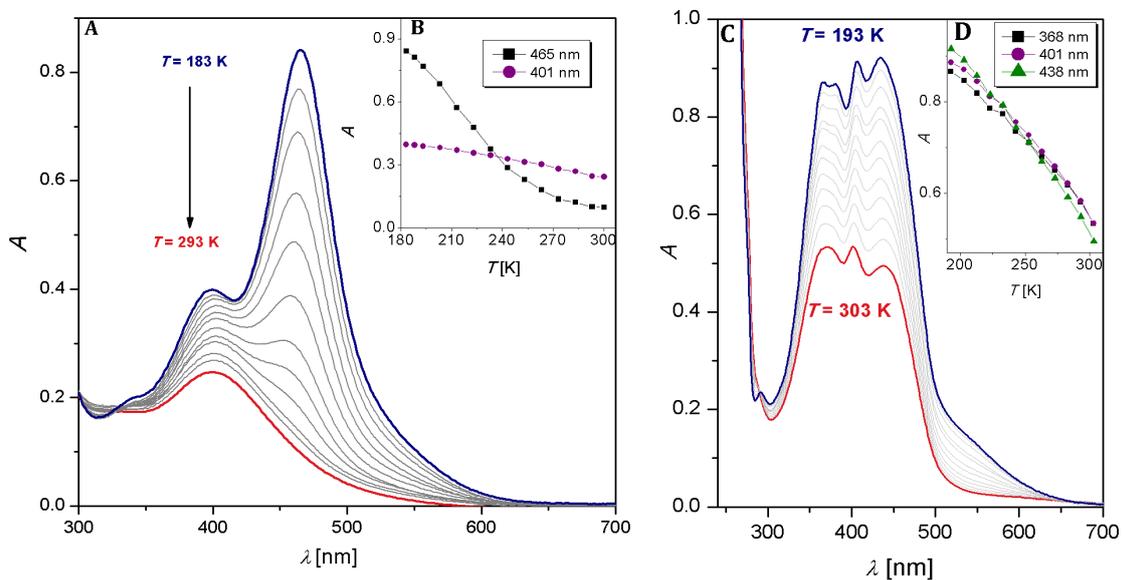


Abb. 2.10. **A**) Temperaturabhängige UV/Vis-Spektren von  $[\text{Fe}(\text{pyN}_4)\text{MeCN}](\text{OTf})_2$  (**Fe1**) in MeOH bei 293 K (—) und 183 K (—) ( $c = 2 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$ ); **B**) Auftragung der Absorption gegen die Temperatur; **C**) UV/Vis-Spektren von  $[\text{Fe}(\text{py}_5)\text{MeCN}](\text{OTf})_2$  (**Fe3**) in MeOH bei 333 K (—) und 183 K (—) ( $c = 2 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) **D**) Auftragung der Absorption gegen T.

Die roten Kurven zeigen das Verhalten der Komplexe bei Raumtemperatur. Werden die Lösungen der Komplexe **Fe1** und **Fe3** in Methanol auf  $-80 \text{ °C}$  bzw.  $-90 \text{ °C}$  abgekühlt, ist eine Farbvertiefung zu erkennen. Bei  $[\text{Fe}(\text{pyN}_4)\text{MeOH}](\text{OTf})_2$  bildet sich neben der Bande bei  $\lambda = 401 \text{ nm}$  beim Abkühlen eine neue Bande bei  $\lambda = 465 \text{ nm}$  aus, die mit sinkender Temperatur an Intensität gewinnt. Es tritt ein isobestischer Punkt bei  $\lambda = 329 \text{ nm}$  auf, d. h. hier schneiden sich alle Spektren der Spektrenschar. Das beobachtete Verhalten ist vollständig reversibel. Bei  $[\text{Fe}(\text{py}_5)\text{X}](\text{OTf})_2$  ( $X = \text{MeOH}, \text{MeCN}$ ) gewinnen alle drei Banden beim Abkühlen an Intensität und das Absorptionsmaximum verschiebt sich leicht zu kleineren Wellenlängen. Ein isobestischer Punkt tritt bei  $\lambda = 290 \text{ nm}$  auf.

Die Auftragung der Absorption von **Fe4.1** bei  $\lambda = 465$  nm gegen die Temperatur zeigt einen sigmoidalen Verlauf, wie es für eine SCO-Verbindung zu erwarten ist. Beim Komplex  $[\text{Fe}(\text{py}_5\text{X})(\text{OTf})_2]$  ( $\text{X} = \text{MeOH}, \text{MeCN}$ ) hingegen ist bei Temperaturerhöhung ein langsamer Abfall der Absorption zu erkennen. Evans- Messungen des literaturbekannten Komplexes  $[\text{Fe}(\text{py}_5^{\text{OMe}})\text{MeOH}](\text{OTf})_2$  in  $d_3$ -MeOD zeigen, dass bei diesem Komplex bei Raumtemperatur ein Gleichgewicht zwischen hs- und ls-Form vorliegt<sup>[105]</sup>. Bei 203 K befinden sich noch 68 % der Moleküle im hs-Zustand.  $T_{1/2}$  wird mit 192 K angegeben.<sup>[129]</sup> Um einen vollständigeren Spinübergang zu erhalten, müsste die Lösung daher noch weiter abgekühlt werden, was wegen des

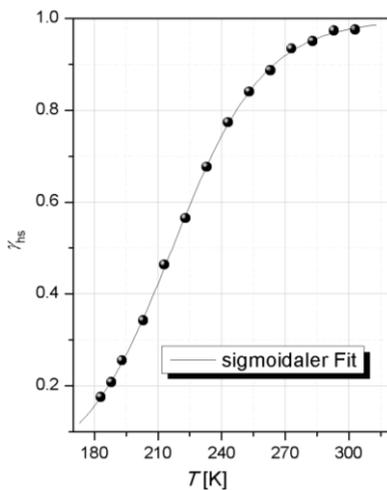


Abb. 2.11. Abgeleiteter High-Spin-Anteil ( $\gamma_{\text{HS}}$ ) von  $[\text{Fe}(\text{pyN}_4)\text{MeOH}](\text{OTf})_2$  (**Fe 4.1**) in Abhängigkeit von der Temperatur.

Gefrierpunkts von Methanol bei  $T = 175$  K nur bedingt möglich ist.

Um eine Spinübergangskurve für **Fe4.1** zu erhalten (Abb. 2.11), wurde die Auftragung der Absorption bei  $\lambda = 465$  nm in Abhängigkeit von der Temperatur nach dem Boltzmann-Modell sigmoidal gefittet, wodurch sowohl die maximale als auch die minimale Absorptionsgrenze bestimmt werden kann. Mit Hilfe der daraus resultierenden Grenzwerte wurde die Auftragung normiert und zwar unter der Annahme, dass bei dem niedrigen Grenzwert alle und bei dem hohen Grenzwert keine Moleküle im hs-Zustand vorliegen. Für **Fe3** in MeOH ist solch eine Berechnung nicht sinnvoll, da der Messbereich um  $T_{1/2}$  liegt und es daher nicht möglich ist, Grenzwerte anzugeben.

Aus  $\gamma_{\text{HS}}$  kann eine scheinbare Gleichgewichtskonstante  $K$  berechnet werden. Diese ergibt sich aus dem Verhältnis des high-spin- und des low-spin-Anteils.

$$K = \frac{[\text{HS}]}{[\text{LS}]} = \frac{\gamma[\text{HS}]}{\gamma[\text{LS}]} = \frac{1-\gamma[\text{LS}]}{\gamma[\text{LS}]} \quad (\text{Gl. 2})$$

Die GIBBS-Energie  $\Delta G$  wird durch die VAN'T-HOFF'sche Gleichung  $\Delta G = -RT \cdot \ln K$  beschrieben. Die SCO-Entropie  $\Delta S$  und die SCO-Enthalpie  $\Delta H$  werden durch die GIBBS-HELMHOLTZ-Gleichung in Zusammenhang gebracht:  $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$ . Nach Umstellen und Einsetzen ergibt sich:

$$\ln K = -\frac{\Delta G}{RT} = -\frac{\Delta H}{R} \cdot \frac{1}{T} + \frac{\Delta S}{R} \quad (\text{Gl. 3})$$

Aus der Auftragung von  $\ln K$  in Abhängigkeit von der reziproken Temperatur können die thermodynamischen Parameter  $\Delta S$  und  $\Delta H$  ermittelt werden (Tabelle 2.5). Da für den Fit verschiedene Grenzwerte festgelegt werden können, liegen die Parameter zwischen  $\Delta S = 93.5 \dots 97.1 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  und  $\Delta H = 19.8 \dots 20.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  und sind vergleichbar mit den Werten von  $[\text{Fe}(\text{py}_5^{\text{OMe}})\text{MeOH}](\text{OTf})_2$ .<sup>[129]</sup>

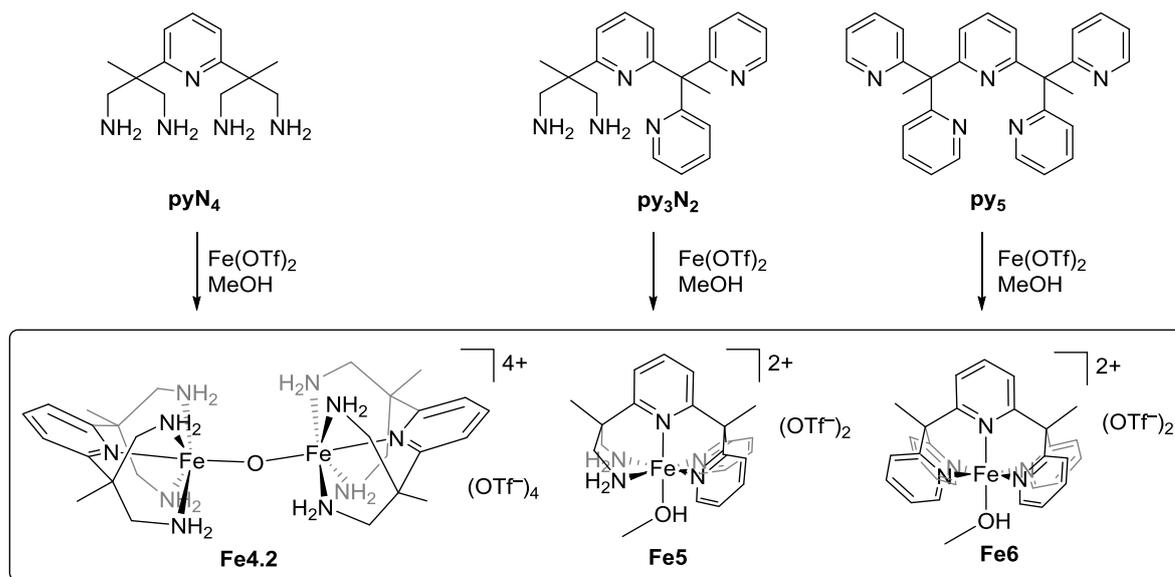
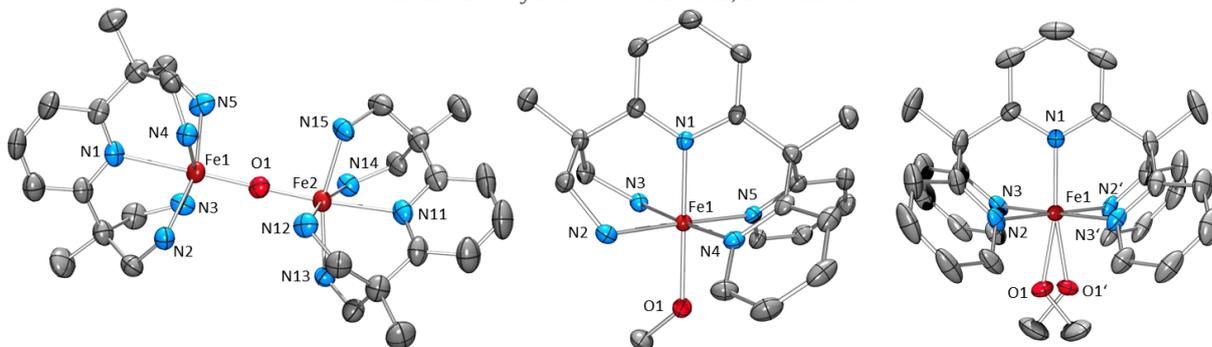
Tabelle 2.5. Ermittelte thermodynamische Parameter für einen hs-ls-Übergang von  $[\text{Fe}(\text{pyN}_4)\text{MeOH}](\text{OTf})_2$  (**Fe4.1**) und des literaturbekannten Komplexes  $[\text{Fe}(\text{py}_5^{\text{OMe}})\text{MeOH}](\text{OTf})_2$ .

Verbindung	$\Delta S$ [ $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ]	$\Delta H$ [ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ]	$T_{1/2}$ [K]
$[\text{Fe}(\text{pyN}_4)\text{MeOH}]^{2+}$ ( <b>Fe4.1</b> )	93.5...97.1	19.8...20.6	212(5)
$[\text{Fe}(\text{py}_5^{\text{OMe}})\text{MeOH}]^{2+}$	94	18	192

Ein Vergleich der beiden Komplexe zeigt, dass sich die Halbstufentemperatur von  $[\text{Fe}(\text{pyN}_4)\text{MeOH}](\text{OTf})_2$  und  $[\text{Fe}(\text{py}_5^{\text{OMe}})\text{MeOH}](\text{OTf})_2$  um ungefähr 20 K unterscheidet.

#### 2.1.4 Gezielte Synthese der Komplexe des Typs $[\text{Fe}(\text{N}_5)\text{MeOH}]^{2+}$ (Triflat-Salze)

Die Synthesen der Komplexe mit koordiniertem MeOH statt MeCN an sechster Stelle erfolgen analog den Synthesen der Acetonitrilkomplexe (Schema 2.3). Die Komplexe  $[\text{Fe}(\text{py}_3\text{N}_2)\text{MeOH}](\text{OTf})_2$  (**Fe5**) und  $[\text{Fe}(\text{py}_5)\text{MeOH}](\text{OTf})_2$  (**Fe6**) können in guten Ausbeuten isoliert werden. Einkristalle konnten durch isothermale Diffusion von Diethyletherdampf in eine Komplexlösung in MeOH gewonnen werden (Abb. 2.12). Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 2.6 zusammengefasst.

Schema 2.3. Synthese von **Fe4.2**, **Fe5** und **Fe6**.Abb. 2.12. ORTEP-Darstellung der Dikationen von **Fe4.2** (links), **Fe5** (Mitte) und **Fe6** (rechts). Gegenionen, Wasserstoffatome und Solvensmoleküle sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Die Stabilität von [Fe(**pyN**<sub>4</sub>)MeOH](OTf)<sub>2</sub> (**Fe4.1**) in Lösung ist recht begrenzt. Selbst unter strengstem Ausschluss von Luftsauerstoff und Wasser ergaben Versuche, den Komplex aus einer methanolischen Lösung durch Dampfdiffusion von Diethylether zu erzeugen, einzig einen dinuklearen oxoverbrückten Fe<sup>III</sup>-Komplex (**Fe4.2**). Dieser entsteht vermutlich durch Ligandenaustausch von MeOH gegen das im Lösemittel enthaltene Wasser (Schema 2.4). Durch anschließende Luftoxidation dürfte sich zunächst ein Aqua-Fe<sup>III</sup>-Komplex bilden. Dieser kationensaure Komplex wird ein Proton abgeben, und zwei Äquivalente des so entstandenen Hydroxido-Eisen(III)-Komplexes kondensieren zum Dieisen(III)-oxo-Komplex **Fe4.2**.<sup>[130]</sup>



Schema 2.4. Möglicher Mechanismus der Bildung des zweikernigen  $\mu$ -oxo-verbrückten-Fe<sup>III</sup>-Komplexes **Fe4.2**.

Einkristalle von [(**pyN**<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>( $\mu_2$ -O)](OTf)<sub>4</sub> · MeOH konnten durch isothermale Diffusion von Diethyletherdampf innerhalb von Wochen in eine Lösung des Komplexes in MeOH gewonnen werden.<sup>c</sup> Bindungslängen und -winkel des Molekülkations entsprechen der bereits publizierten Kristallstruktur [(**pyN**<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>( $\mu_2$ -O)]Br<sub>4</sub> · 4 DMSO mit Bromid als Gegenion.<sup>[130]</sup>

**Fe5** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit  $Z = 2$ . Neben dem koordinierten Methanolmolekül sind zwei weitere Solvensmoleküle eingelagert, die WSB zu den Triflat-Anionen und den Aminprotonen von N3 ausbilden. Die axialen Pyridinringe benachbarter Moleküle bilden  $\pi$ -Stapel aus (Interebenenabstand: 3.640(3) Å). Die Fe-N-Bindungslängen mit ungefähr 2 Å sprechen für einen ls-Fe<sup>II</sup>-Komplex. Ähnlich wie bei **Fe2** sind die äquatorialen Fe-N<sub>py</sub>-Bindungen (Durchschnitt 1.96 Å) deutlich kürzer als die Fe-N<sub>1°amin</sub>-Bindungen (Durchschnitt 2.02 Å).

**Fe6** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit  $Z = 4$  ohne Lösemittelinlagerung. Die Bindungslängen der Koordinationssphäre betragen bei einer Messtemperatur von 150 K durchschnittlich 1.99 Å und liegen damit im Bereich ähnlicher bereits bekannter ls-Fe<sup>II</sup>-Komplexe. Auffällig ist der geringe Abstand ( $d_{HH} = 1.89$  Å) zwischen den ortho-Wasserstoffatomen der Pyridinringe mit N2 und N3' sowie N2' und N3. Wie die temperaturabhängigen UV/Vis-Spektren zeigen, liegt **Fe6** in Lösung bei 150 K ebenfalls als ein ls-Komplex vor. Der Komplex mit methoxy-substituiertem N<sub>5</sub>-Liganden, [Fe(**py5**<sup>OMe</sup>)MeOH](OTf)<sub>2</sub>, hingegen liegt bei einer Messtemperatur von 203 K als hs-Fe<sup>II</sup>-Komplex vor, und erst bei  $T = 90$  K findet im Festkörper ein Übergang zu dem entsprechenden ls-Komplex statt. Allerdings wird beschrieben, dass der Spinübergang abhängig von der Probenart ist. Wird die kristalline Probe gemörsert, so verringert sich der Anteil der Moleküle, die einen SCO durchlaufen.<sup>[129]</sup> Obwohl sich der Methoxysubstituent im **py5**-Liganden in der Peripherie befindet, scheint er demnach einen markanten Einfluss auf das Spin-Verhalten des Komplexes zu haben.

<sup>c</sup>  $a = 14.2370(5)$  Å,  $b = 15.3819(5)$  Å,  $c = 16.0511(7)$  Å,  $\alpha = 117.401(4)^\circ$ ,  $\beta = 91.221(3)^\circ$ ,  $\gamma = 117.080(4)^\circ$ ,  $Z = 8$ ,  $P\bar{1}$ .

Tabelle 2.6. Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ] der MeOH-Komplexe (Triflat-Gegenionen) bei einer Messtemperatur von 150 K.

	$[\text{Fe}(\text{py}_3\text{N}_2)\text{MeOH}](\text{OTf})_2$ (Fe5)	$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{py}_5)\text{MeOH}](\text{OTf})_2$ (Fe6)	$[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{py}_5)\text{OMe}](\text{OTf})_2$ (Fe7)
N1–Fe1/ $\text{\AA}$	1.924(2)	1.946(3)	2.013(2)
N2–Fe1/ $\text{\AA}$	2.019(2)	2.007(3) <sup>a)</sup>	2.028(2)
N3–Fe1/ $\text{\AA}$	2.022(2)	2.015(3) <sup>a)</sup>	2.040(2)
N4–Fe1/ $\text{\AA}$	1.957(2)	2.007(3) <sup>a)</sup>	2.001(2)
N5–Fe1/ $\text{\AA}$	1.960(2)	2.015(3) <sup>a)</sup>	1.988(2)
O1–Fe1/ $\text{\AA}$	2.034(2)	2.032(4)	1.804(2)
O1–C99/ $\text{\AA}$	1.423(3)	1.413(8)	1.412(3)
Fe–O–C90	131.25(18)	132.2(5)	126.81(16)

<sup>a)</sup> N2 und N4 (in Abb. 2.12: N2, N3') bzw. N3 und N5 (in Abb. 2.12: N3, N2') sind symmetrieäquivalent.

Im Widerspruch zur Literatur konnte aus  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{py}_5)\text{MeOH}](\text{OTf})_2$  (Fe6) durch Lagerung an Luft der  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Methoxid-Komplex  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{py}_5)\text{OMe}](\text{OTf})_2$  (Fe7) isoliert werden (Abb. 2.13). Laut Literatur sind solche Eisen(III)-Komplexe des  $\text{py}_5$ -Liganden nur mit Oxidationsmitteln wie Wasserstoffperoxid oder Iodosylbenzol zugänglich.<sup>[105,106]</sup> Bindungslängen und -winkel sind ähnlich denen des  $[\text{Fe}(\text{py}_5^{\text{OMe}})\text{OMe}](\text{OTf})_2$ -Komplexes.<sup>[131,132]</sup> Sie werden daher hier nicht näher diskutiert, sind aber zum Vergleich in Tabelle 2.6 aufgeführt.

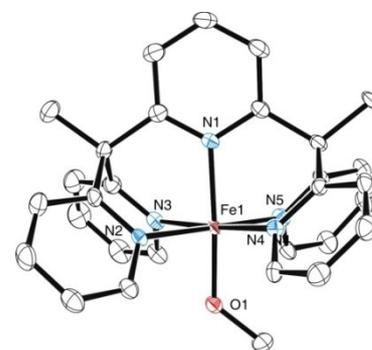
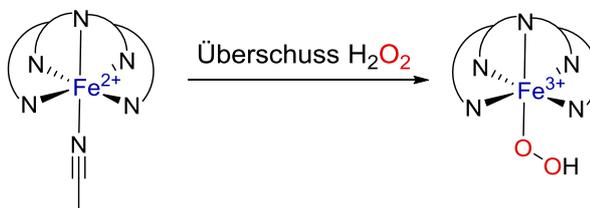


Abb. 2.13. Kristallstruktur des durch Luftoxidation aus Fe6 entstandenen Eisen(III)-Methoxid-Komplexes Fe7.

### 2.1.5 Oxidationsverhalten der Eisen(II)-Komplexe

Die Eisen(II)-Komplexe wurden hergestellt, um zu untersuchen, ob sich an derartigen Fragmenten kleine, von  $\text{O}_2$  abgeleitete Bindungspartner unter Bildung der entsprechenden Eisen(III)-Hydroperoxido-Spezies oder Peroxido-Spezies stabilisieren lassen (Schema 2.5).



Schema 2.5. Bildung einer  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Hydroperoxido-Spezies durch Umsetzung mit Wasserstoffperoxid (schematisch).

Durch Umsetzung von  $\text{Fe}^{\text{II}}$ -Komplexen mit Wasserstoffperoxid ist es möglich, sogenannte Hydroperoxido-Spezies zu stabilisieren, die sich durch ihre charakteristische violette Farbe bemerkbar machen. Nachweisbar sind diese anhand eines LMCT-Übergangs im Bereich von  $\lambda = 510 - 550 \text{ nm}$

mit Extinktionskoeffizienten von  $\varepsilon = 900 - 1200 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ . Da die röntgenstrukturanalytische Untersuchung auf Grund der hohen Reaktivität solcher Intermediate in der Regel schwierig ist, werden nur indirekte Methoden zur Charakterisierung angewendet. Die experimentellen Daten zur Identifizierung solcher Spezies stammen aus Methoden wie der UV/Vis-, EPR-, Resonanz-Raman-Spektroskopie oder der ESI-MS-Spektrometrie.

**Fe1**, **Fe2** und **Fe3** wurden jeweils in MeCN gelöst, mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> versetzt und sofort UV/Vis-spektroskopisch vermessen (Abb. 2.14). Da **Fe1** innerhalb von Sekunden bereits mit Luftsauerstoff reagiert und **Fe4.2** bildet, sollte die Umsetzung von **Fe1** mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> bei niedrigen Temperaturen erfolgen. Dazu wurde eine Lösung des Komplexes in MeCN mittels einer thermostatisierten eigens gebauten externen Messzelle auf  $-40 \text{ }^\circ\text{C}$  gekühlt. Der Gefrierpunkt von MeCN setzt hier die Grenze für die minimal erreichbare Temperatur. Während die Umsetzung von **Fe1** mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> innerhalb von 1 s bereits abgelaufen ist und sich somit die Reaktion innerhalb der Totzeit des verwendeten UV/Vis-Spektrometers befindet, kann bei **Fe3** über einen Messzeitraum von 80 h einzig die Oxidation zu einem Eisen(III)-Komplex beobachtet werden.

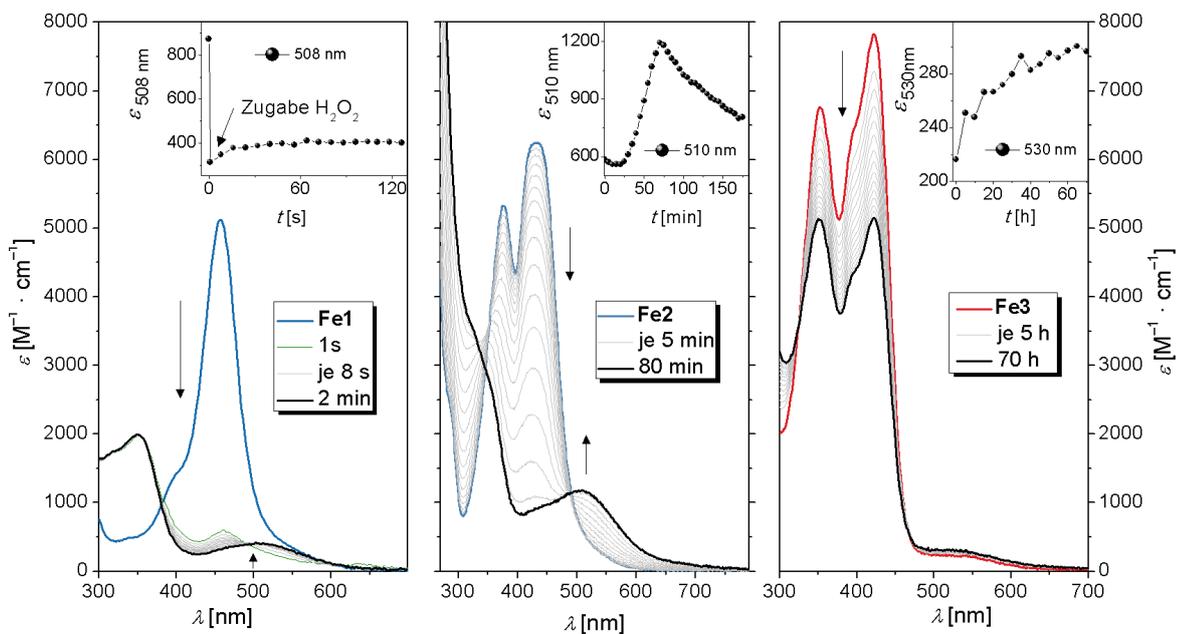


Abb. 2.14. UV/Vis-Spektren der Umsetzung von **Fe1** (—links), **Fe2** (—Mitte) und **Fe3** (—rechts) mit 200 Äquivalenten H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in MeCN bei  $-40 \text{ }^\circ\text{C}$  (**Fe1**) und RT (**Fe2**, **Fe3**). —  $t$  (je nach Reaktion Sekunden, Minuten oder Stunden, wie angegeben). Inset: Zeitlicher Verlauf der Absorptionsbande bei  $\lambda = 508 \text{ nm}$  (**Fe1**),  $\lambda = 510 \text{ nm}$  (**Fe2**) und  $\lambda = 530 \text{ nm}$  (**Fe3**).

Für den analogen Komplex  $[\text{Fe}(\text{py}_5^{\text{OMe}})\text{MeCN}](\text{ClO}_4)_2$  wurde bei Umsetzung mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in MeOH eine blaue Spezies mit einem Absorptionsmaximum bei  $\lambda = 592 \text{ nm}$  beschrieben. Zugeordnet wurde diese Bande dem Komplex  $[\text{Fe}(\text{py}_5^{\text{OMe}})\text{OOH}](\text{ClO}_4)_2$ .<sup>[104,131]</sup> Bei der Umsetzung von **Fe3** mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konnte keine Bande bei oder nahe  $\lambda = 592 \text{ nm}$  beobachtet werden. Es ist möglich, dass, falls bei Umsetzung von **Fe3** mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> eine Eisen(III)-Hydroperoxido-Spezies gebildet werden sollte, diese schneller zerfällt als sie gebildet wird. Das würde erklären, warum bei  $\lambda = 592 \text{ nm}$  keine Bande an Intensität gewinnt. Allerdings wird dieser Wert auch von der Gruppe um LI und WU in Frage

gestellt. Sie konnten den Wert nicht reproduzieren und postulierten, dass nicht wie behauptet eine  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OOH}$ -Spezies, sondern eine  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OH}$ -Spezies die aktive Spezies für die CH-Aktivierung organischer Substrate ist.<sup>[118]</sup>

Nach Zugabe von 200 Äquivalenten  $\text{H}_2\text{O}_2$  zu **Fe2** verlieren die für **Fe2** typischen MLCT-Banden an Intensität, begleitet von einem Wachstum einer Bande bei  $\lambda = 510$  nm. Farbeindruck, Bandenlage und Intensität sind vereinbar mit Bildung einer  $[\text{Fe}(\text{py}_3\text{N}_2)\text{OOH}]^{2+}$ -Spezies und vergleichbar mit Literaturdaten für Komplexe verwandter Chelat-Liganden. Die violette Farbe könnte einem LMCT-Übergang eines Hydroperoxido-Liganden zum Eisen zugeordnet werden.<sup>[133-138]</sup> Unter der Annahme, dass **Fe2** aufgrund des großen Überschusses an  $\text{H}_2\text{O}_2$  vollständig zu  $[\text{Fe}(\text{py}_3\text{N}_2)\text{OOH}]^{2+}$  umgesetzt wurde, kann der Extinktionskoeffizient mit  $\epsilon = 1100 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  berechnet werden. Wie die Inset-Grafik zeigt, wird das Maximum nach ca. 80 min erreicht. Danach verringert sich die Intensität langsam und erreicht nach 2.5 h die Hälfte ihres Maximalwertes. In MeOH wird keine Bildung einer Absorptionsbande bei  $\lambda = 510$  nm beobachtet. Folglich zerfällt die  $[\text{Fe}(\text{py}_3\text{N}_2)\text{OOH}]^{2+}$ -Spezies in MeOH schneller als sie gebildet wird oder es findet keine Bildung solch einer Spezies statt.

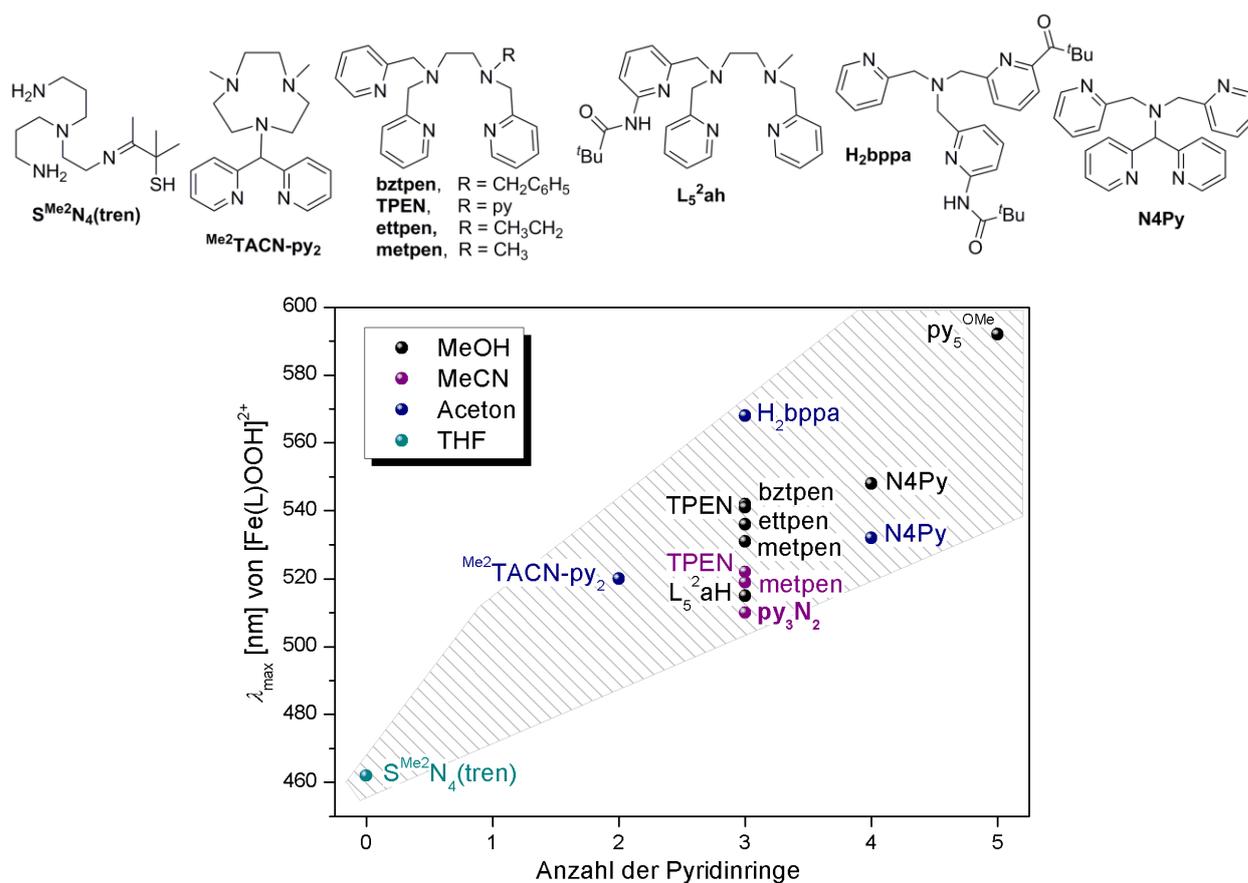
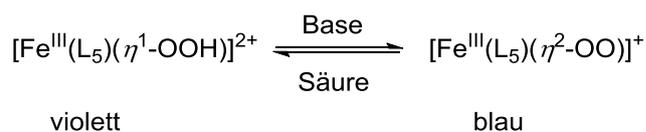


Abb. 2.15. Auftragung der Lage des Absorptionsmaximums verschiedener  $[\text{Fe}(\text{L})\text{OOH}]^{2+}$ -Spezies gegen die Anzahl der enthaltenen Pyridinringe. Der Wert für  $[\text{Fe}(\text{L})\text{OOH}]^{2+}$  ( $\text{L} = \text{py}_3\text{N}_2$ ) wurde in der vorliegenden Arbeit bestimmt, die anderen Werte entstammen der Literatur ( $\text{L}$ :  $\text{S}^{\text{Me}_2}\text{N}_4(\text{tren})$ <sup>[139]</sup>,  $\text{Me}_2\text{TACN-py}_2$ <sup>[123]</sup>,  $\text{L}_5^2\text{aH}$ <sup>[135]</sup>,  $\text{H}_2\text{bppa}$ <sup>[140]</sup>,  $\text{bztpen}$ <sup>[141]</sup>,  $\text{TPEN}$ <sup>[136,137]</sup>,  $\text{ettpen}$ <sup>[133]</sup>,  $\text{metpen}$ <sup>[133,138]</sup>,  $\text{N4Py}$ <sup>[142,143]</sup>,  $\text{py}_5^{\text{OMe}}$ <sup>[104]</sup>.

Wie Abb. 2.15 zeigt, liegt die vermeintliche [Fe(**py**<sub>3</sub>**N**<sub>2</sub>)OOH]<sup>2+</sup>-Spezies mit ihrem Absorptionsmaximum durchaus im Bereich anderer Hydroperoxido-Spezies. Die im Vergleich zu anderen [Fe(L)OOH]<sup>2+</sup>-Spezies leicht hypsochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums könnte durch Ausbildung von WSB zwischen den Aminprotonen und dem Hydroperoxidoliganden erklärt werden.<sup>[133]</sup> **S**<sup>Me</sup><sub>2</sub>**N**<sub>4</sub>(**tren**) passt aufgrund eines abweichenden Schwefel-Donors zwar nicht in die Riege der N<sub>5</sub>-Koordinationskappen, allerdings stabilisiert dieser Ligand trotz primärer Aminfunktionen eine Hydroperoxido-Spezies, die in diesem Fall durch Umsetzung des entsprechenden Eisen(II)-Komplexes mit Superoxid (O<sub>2</sub><sup>-</sup>) und einem Protonendonator gebildet wurde.<sup>[139]</sup>

Obwohl das UV/Vis-Spektrum darauf hindeutet, dass **Fe2** bei Umsetzung mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in MeCN eine Eisen(III)-Hydroperoxido-Spezies bildet, soll im Folgenden diskutiert werden, warum diese Aussage anzweifelbar ist: So reagiert der Ligand alleine bereits mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> und bildet ebenfalls eine violettfarbene Spezies mit einem Absorptionsmaximum bei λ = 586 nm. Durch Koordination eines Eisenzentrums könnte sich das Absorptionsmaximum durchaus verschieben und die Absorptionsbande bei λ = 510 nm erklären. <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-spektroskopische Untersuchungen sowie ESI(+)-Massenspektren nach der Umsetzung des Liganden mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> deuten auf eine Vielzahl entstandener Produkten hin.

Zudem ist es nicht möglich, die vermeintliche Fe<sup>III</sup>-Hydroperoxido-Spezies zu deprotonieren, wie es in der Literatur für analoge Fe<sup>III</sup>-OOH-Spezies beschrieben wurde. Die Zugabe von Basen wie NH<sub>3</sub>, Et<sub>3</sub>N oder Pyridin bewirkt laut Literatur Deprotonierung, was sich durch eine Blauverfärbung der vorher violetten Lösung bemerkbar mache (Schema 2.6).<sup>[133,144]</sup> Die sich bildende Fe<sup>III</sup>-Peroxido-Spezies ist durch eine Absorptionsbande im Bereich von λ = 710 – 770 nm gekennzeichnet. Bei Zugabe einer Säure wie z. B. HCl kann die Fe<sup>III</sup>-Hydroperoxido-Spezies zurückerhalten werden.



Schema 2.6. Deprotonierung einer Fe<sup>III</sup>-Hydroperoxido-Spezies durch Basenzugabe und Reprotonierung der Fe<sup>III</sup>-Peroxido-Spezies durch Säurezusatz.

Um zu überprüfen, ob es sich wirklich um eine [Fe(**py**<sub>3</sub>**N**<sub>2</sub>)OOH]<sup>2+</sup>-Spezies handelt, wurde versucht, diese Spezies mit Basen zu deprotonieren. Dazu wurde **Fe2** mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in MeCN umgesetzt und die entstandene Spezies nach dem Erreichen des Absorptionsmaximums bei λ = 510 nm mit verschiedenen Basen wie z. B. Et<sub>3</sub>N, DIPEA und Et<sub>4</sub>NOH in MeCN umgesetzt. Nach sofortiger Zugabe der Base wächst bei allen Umsetzungen im UV/Vis-Spektrum eine Bande bei ungefähr λ = 460 nm, die mit der Zeit wieder an Intensität abnimmt. Es ist jedoch kein Absorptionsmaximum im Bereich 710 nm < λ < 770 nm entstanden. Es liegt die Vermutung nahe, dass durch Basenzugabe ein anderer Prozess induziert wird. Begründet wird dies dadurch, dass **Fe2** alleine schon mit Basen reagiert, wie durch UV/Vis-spektroskopische Messungen nachgewiesen werden kann. Ein möglicher

Angriffspunkt für die Base sind die primären Aminofunktionen. Erneute Umsetzung des Reaktionsgemisches mit der gleichen Äquivalentzahl  $\text{HClO}_4$  führt zu dem Ausgangsspektrum des Komplexes zurück und stützt die These einer möglichen Deprotonierung und anschließenden Reprotonierung durch die Säure.

Weitere in der Literatur verwendeten Messmethoden zum Nachweis solcher Eisen(III)-Hydroperoxido-Spezies sind Resonanz-Raman-Messungen. Die Messung der Resonanz-Raman-Spektren erfolgte in MeCN mit einer Anregungswellenlänge von  $\lambda = 514 \text{ nm}$  in einer rotierenden Scheibenküvette. Es fanden sich jedoch keine Hinweise auf  $\nu(\text{Fe-O})$ - oder  $\nu(\text{O-O})$ -Schwingungen im Bereich von  $\tilde{\nu} = 600 \text{ cm}^{-1}$ – $800 \text{ cm}^{-1}$ , wie sie für  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Hydroperoxido-Spezies typisch sind.<sup>[123,134,145]</sup>

ESI(+)-Massenspektren zeigen keine Signale für eine  $[\text{Fe}(\text{py}_3\text{N}_2)\text{OOH}]^{2+}$ - oder  $[\text{Fe}(\text{py}_3\text{N}_2)(\text{OOH})(\text{OTf})]^+$ -Spezies, wie sie für vereinzelte vergleichbare  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Hydroperoxido-Spezies detektiert werden konnten.<sup>[142]</sup> Es konnte allerdings ein Signal bei  $m/z = 566.0761$  (ber.  $m/z = 566.0767$ ) gefunden werden, welches formal einer Spezies  $[\text{Fe}^{\text{IV}}\text{O}(\text{py}_3\text{N}_2-2\text{H})(\text{OTf})]^+$  zugeordnet werden könnte. Das zugehörige Dikation  $[\text{Fe}^{\text{IV}}\text{O}(\text{py}_3\text{N}_2-2\text{H})]^{2+}$  wird bei  $m/z = 208.5620$  (ber.  $m/z = 208.5621$ ) detektiert. Messungen der Ionenmobilität deuten darauf hin, dass in beiden Fällen dasselbe Oxoferryl-Fragment vorliegt. Erklärbar wäre solch eine Eisen(IV)-Oxo-Spezies durch den Zerfall einer  $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{OOH}]$ -Spezies. Allerdings reagiert die vermeintliche Eisen(IV)-Spezies in Stoßexperimenten unter ESI-massenspektrometrischen Bedingungen nicht, wie es zu erwarten wäre, mit  $\text{PPh}_3$ . Eine Eisen(IV)-Spezies sollte dieses Substrat leicht oxidieren können und  $\text{O=PPh}_3$  bilden.

In CID-Experimenten (CID = *collision induced decay*, kollisionsinduzierte Dissoziation) kann schon bei geringen Stoßenergien eine Abspaltung von  $\text{NO}$  und  $\text{CH}_2\text{NO}$  detektiert werden. Somit liegt die Vermutung nahe, dass die Summenformel zwar mit einer  $[\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}]$ -Spezies kompatibel ist, es sich in Wirklichkeit aber nicht um eine solche handelt. Unterstützt werden kann dieser Befund letztendlich auch durch UV/Vis-spektroskopische Untersuchungen.  $[\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}]$ -Spezies können bei Umsetzung mit 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenol (TBP) ein H-Atom abstrahieren (Abb. 2.16). Das dadurch entstehende Radikal ist stabil an Luft und mittels UV/Vis-Spektroskopie detektierbar.<sup>[146]</sup> Bei Umsetzung von **Fe2** mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  und TBP konnte jedoch keine Bildung eines solchen Phenoxyradikals beobachtet werden.

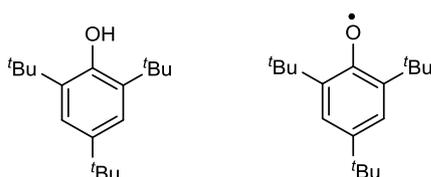


Abb. 2.16. Strukturen von 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenol (TBP) und dessen Phenoxyradikal.

Aus diesen Gründen ist anzunehmen, dass trotz der scheinbaren Übereinstimmung mit Signaturen einer [Fe<sup>IV</sup>=O]-Spezies in Wirklichkeit der koordinierte Ligand mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> reagiert und einen neuen Liganden bildet, dem es möglich ist, NO und CH<sub>2</sub>NO abzuspalten.

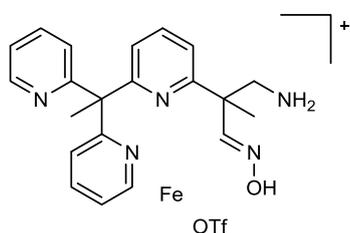


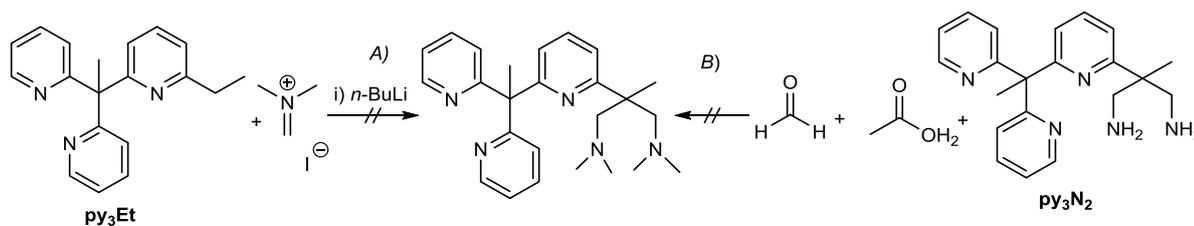
Abb. 2.17. Strukturvorschlag für den im ESI(+)-Massenspektrum detektierten Komplex bei  $m/z = 566.0761$ .

Einen möglichen Strukturvorschlag für den entstandenen Eisenkomplex zeigt Abb. 2.17. Das Aldoxim könnte durch Umsetzung der primären Amine mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> entstehen. Allerdings konnte bei der Umsetzung nur des Liganden mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> keine solche Aldoximbildung beobachtet werden. Das wiederum spricht für eine reaktive Eisen-Spezies, sei es nun eine Eisen(III)-Hydroperoxido-Spezies oder eine andere. Diese könnte durch eine Übertragung eines Sauerstoffatoms auf den Liganden das Aldoxim

bilden.

Vermutlich kann **Fe2** infolge der erhöhten Reaktivität der Aminfunktionen keine Eisen(III)-Hydroperoxido-Spezies stabilisieren. Um eine abschließende Aussage zu treffen, ob nicht doch kurzfristig eine solche oder eine andere reaktive Eisenspezies vorliegt, könnten EPR-Messungen hilfreich sein.

Um im Liganden einen möglichen Angriffspunkt für H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> auszuschalten, wurde versucht, die primären Aminfunktionen zu methylieren (Schema 2.7). Das geschah durch Lithiierung von **py<sub>3</sub>Et**, einem Zwischenprodukt der Synthese des **py<sub>3</sub>N<sub>2</sub>**-Liganden<sup>[107,110]</sup>, und anschließender Umsetzung mit dem ESCHENMOSER-Salz (*N*-Methyl-*N*-methylen-methanaminiumiodid). Statt wie gewünscht eine doppelte konnte jedoch nur die einfache Dimethylaminomethylierung des Liganden beobachtet werden.



Schema 2.7. Versuchte Synthese des methylierten **py<sub>3</sub>N<sub>2</sub>**-Liganden durch Umsetzung von **py<sub>3</sub>Et** mit *n*-BuLi und dem ESCHENMOSER-Salz (Iodid als Gegenion) (Variante A) oder durch ESCHWEILER-CLARKE-Methylierung (Variante B).

Alternativ wurde eine Methylierung nach ESCHWEILER und CLARKE versucht. Hierbei dient Formaldehyd als Methylierungsmittel und Ameisensäure als Reduktionsmittel. Wie die folgende Abb. 2.18 zeigt, ist auch hier der Zielligand nicht entstanden.

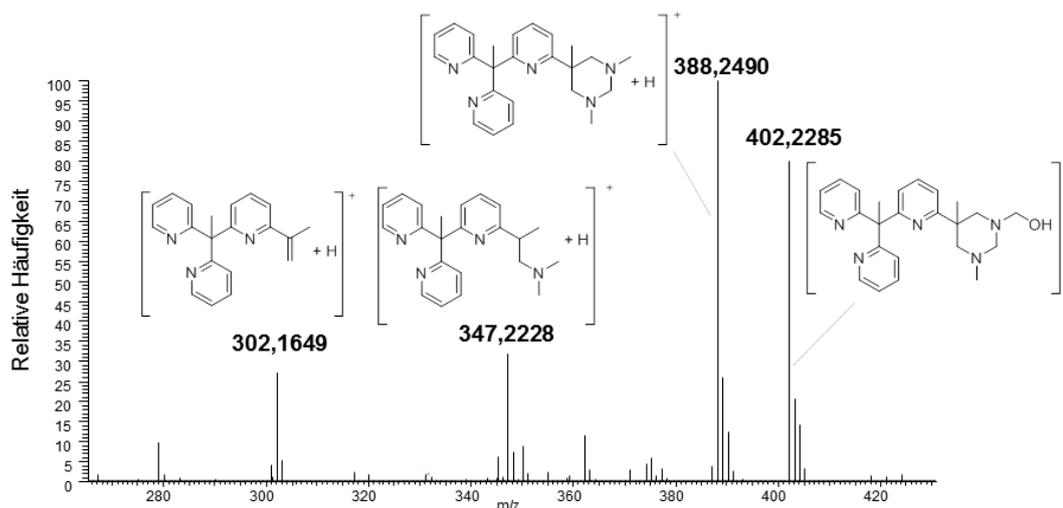


Abb. 2.18. Ausschnitt aus dem ESI(+)-Massenspektrum des erhaltenen Produktgemisches nach der Umsetzung von  $\text{py}_3\text{N}_2$  mit Ameisensäure und Formaldehyd.

Obwohl nach Stand der Dinge keine eindeutige Aussage zu treffen ist, ob **Fe2** in MeCN oder MeOH eine Eisen(III)-Hydroperoxido-Spezies generiert, zeigt sich doch deutlich der Einfluss der jeweiligen pentadentaten  $\text{N}_5$ -Kappe auf die Reaktivität der Komplexe **Fe1**, **Fe2** und **Fe3**. Im Folgenden wird der Frage nachgegangen, inwieweit der je unterschiedliche elektronische Charakter der [Fe]-Komplexfragmente Einfluss auf die Bildung heterodinuklearer [FeCo]-Konstrukte hat.

## 2.2 Verknüpfung von Eisen- und Cobaltkomplexen

### 2.2.1 Ansatz A: Erzeugung eines Brückenliganden über [1+3]-dipolare Cycloaddition

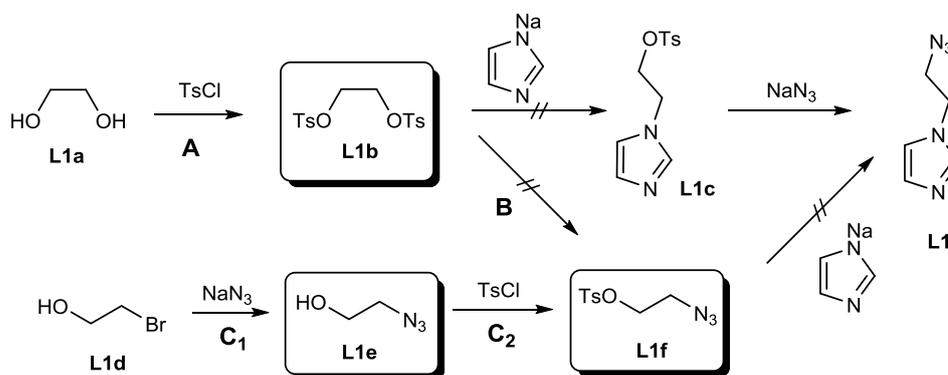
Zur Darstellung eines dinuklearen [FeCo]-Komplexes mittels [1+3]-dipolarer Cycloaddition („Klickreaktion“) zum Aufbau des Brückenliganden (vgl. Kap. 1.5) bedarf es sowohl eines Liganden mit 1 Donoratom und Azidfunktion (Brückenbaustein 1), als auch eines Liganden mit 2 Donor-Atomen und Alkinfunktionalisierung (Brückenbaustein 2). Die Synthesen beider Brückenbausteine und die dazugehörigen Komplexdarstellungen werden in den folgenden Unterkapiteln erläutert.

#### 2.2.1.1 Synthese des Fe-Komplexes mit einem Azidsubstituenten als Baueinheit

##### 2.2.1.1.1 Synthese des Liganden (Brückenbaustein L1)

Als einzähniger Donor für die Koordination an einem Eisenzentrum bietet sich ein Imidazoligand an, da substituierte Imidazole gut zugänglich und leicht verfügbar sind.

Zur Darstellung des Azidoethylimidazols (**L1**) wurden verschiedene Reaktionspfade untersucht, die in Schema 2.8 gezeigt sind. Geplant war die Ditosylierung des Ethylenglykols (**L1a**) mit anschließender Substitution eines der beiden Tosylatreste gegen eine Imidazol-Einheit (zur Darstellung von **L1c**). Als Ergebnis einer weiteren nukleophilen Substitution des verbliebenen Tosylatrestes mit Natriumazid sollte das Zielmolekül **L1** erhalten werden.



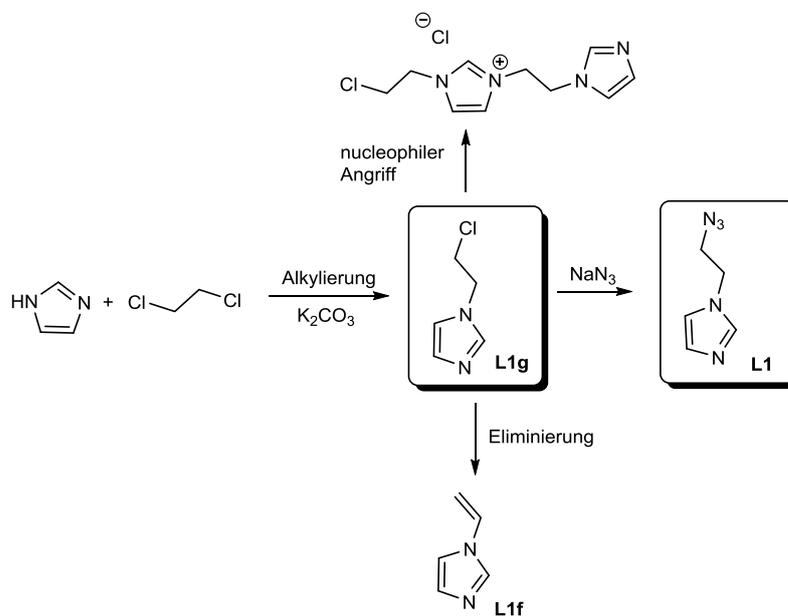
Schema 2.8. Versuchte Darstellung des Azidoethylimidazols (**L1**) auf verschiedenen Reaktionswegen (A, B und C). Die Kästchen markieren isolierte Verbindungen. **A**) 2.1 eq Tosylchlorid, KOH, DCM, 0 °C, 3 h; **B**) 1.1 eq NaN<sub>3</sub>, DMSO, 14 h, 70 °C **C**) 1.5 eq NaN<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O; **C**<sub>2</sub>) 1.1 eq Tosylchlorid, KOH, DCM, 0 °C, 2 h.

Die Synthese des Ethylenglykolditosylats (**L1b**) erfolgte nach Literaturvorschrift.<sup>[147]</sup> Eine versuchte Deprotonierung von Imidazol mit Kalium- oder Natriumhydroxid und anschließender Umsetzung mit dem Ditosylat **L1b** führte zu einem Produktgemisch aus dem Edukt **L1b**, dem gewünschten Produkt **L1c** und 1,2-Di(1*H*-imidazol-1-yl)ethan. Da die Auftrennung nicht gelang, wurde versucht, **L1b** einseitig mit Azid zu substituieren (Reaktionsweg B). In Anlehnung an eine Literaturvorschrift wurde **L1b** in DMSO gelöst und ein Überschuss Natriumazid zugegeben.<sup>[148]</sup> Allerdings zeigt das

ESI(+)-Massenspektrum des isolierten Materials nach der Reaktion lediglich Edukt und keine Indizien für die Bildung des Produktes **L1f**. Auch 1,2-Diazoethan konnte nicht detektiert werden.

Infolgedessen wurde ein neuer Reaktionsweg angestrebt, der von Bromethanol (**L1d**) ausgeht. **L1d** wurde nach einer Literaturvorschrift zum Azidoethanol (**L1e**) umgesetzt (Reaktionsweg C).<sup>[149]</sup> Die sich anschließende Tosylierung zu **L1f** erfolgte nach einer Vorschrift von SHARPLESS *et al.*<sup>[150]</sup> Für den letzten Syntheseschritt zur Darstellung von **L1** wurde Imidazol in verschiedenen Ansätzen mit NaOH, KOH oder Natriumhydrid deprotoniert und **L1f** als Feststoff zu dem Reaktionsgemisch gegeben. Das ESI(+)-Massenspektrum deutet auf gelungene Umsetzung hin, jedoch blieb die Isolierung des Zielmoleküls in handhabbarer Menge erfolglos.

Daraufhin wurde eine neue Synthesestrategie entworfen, die es ermöglicht, das Zielmolekül weniger aufwendig und in größeren Mengen zur Verfügung zu stellen. Hierzu wurde Chlorethylimidazol (**L1g**) in Anlehnung an eine Literaturvorschrift hergestellt (Schema 2.9).<sup>[151]</sup>



Schema 2.9. Alternative Syntheseroute zur Darstellung des Liganden **L1** und die aus der weiteren Umsetzung von Chlorethylimidazol (**L1g**) entstehenden Nebenprodukte.

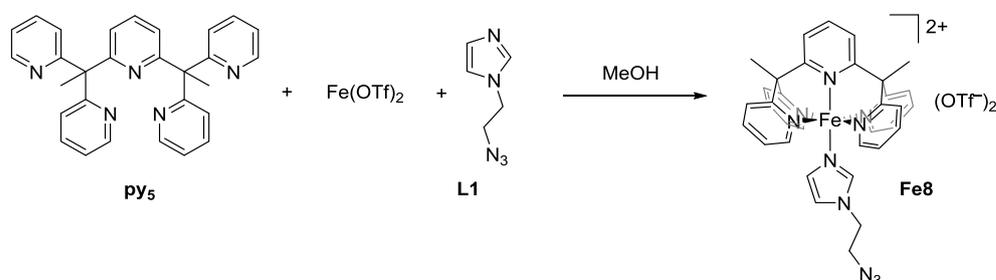
Dazu wurde Imidazol in Gegenwart von Kaliumcarbonat in siedendem Dichlorethan zur Reaktion gebracht. Eine Reaktionsdauer länger als 14 h sollte vermieden werden, da es sonst durch Eliminierung von  $\text{HCl}$  zur Bildung von Vinylimidazol (**L1f**) kommt. Auch die Verwendung eines Basengemisches aus KOH und Kaliumcarbonat (wie es in der Literatur beschrieben ist) verstärkte die Bildung von Vinylimidazol. Wurde hingegen  $\text{K}_2\text{CO}_3$  als einzige Base verwendet, ergibt sich **L1g** in mäßigen Ausbeuten. **L1g** ist jedoch nur begrenzt lagerbar, da es unter Bildung eines Iminiumsalses mit sich selbst reagiert (selbst über Nacht bei  $T = -30\text{ }^\circ\text{C}$ ).

Vor einer weiteren Umsetzung wurde **L1g** daher in DCM suspendiert und die organische Phase mehrmals mit Wasser gewaschen. Nach Entfernen des Lösemittels und Trocknen im Feinvakuum

wurde **L1g** zur Synthese des azidfunktionalisierten Liganden **L1** in DMSO gelöst und mit Natriumazid versetzt. Nach Rühren bei 70 °C während 20 h wurde das Reaktionsgemisch auf Eiswasser gegossen und die wässrige Phase mit DCM extrahiert. Azidoethylimidazol fällt als ein gelbes Öl an. Spektroskopische Daten belegen das Vorliegen der Zielverbindung **L1**.

### 2.2.1.1.2 Synthese des Komplexes $[\text{Fe}(\text{py}_5)(\text{L1})](\text{OTf})_2$ (**Fe8**)

Da die **py**<sub>5</sub>-Kappe synthetisch am leichtesten zugänglich ist und die daraus entstehenden Komplexe luftstabil sind, wurde mit der Synthese von  $[\text{Fe}(\text{py}_5)\text{L1}](\text{OTf})_2$  begonnen. Dazu wurde **py**<sub>5</sub> in wenig MeOH gelöst und 1 eq  $\text{Fe}(\text{OTf})_2$  gelöst in MeOH dazugegeben (Schema 2.10). Die grüne Lösung wurde bei Zugabe von **L1** schlagartig rot. Nach Aufarbeitung wurde **Fe8** als rotes Pulver erhalten. Einkristalle konnten durch isothermale Diffusion von Diethyletherdampf in eine Lösung des Komplexes in MeOH erhalten werden (Abb. 2.19).



Schema 2.10. Darstellung von  $[\text{Fe}(\text{py}_5)\text{L1}]^{2+}$  (**Fe8**, Triflatsalz).

Tabelle 2.7. Verzerrungsparameter und ausgewählte Fe–N-Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] von **Fe8**.

Abstand	
Fe–N1/ $\text{\AA}$	1.985(2)
Fe–N2/ $\text{\AA}$	2.015(3)
Fe–N3/ $\text{\AA}$	2.039(3)
Fe–N4/ $\text{\AA}$	2.017(2)
Fe–N5/ $\text{\AA}$	2.010(3)
Fe–N6/ $\text{\AA}$	2.009(3)
Verzerrungsparameter	
$\Sigma/\text{\circ}$	41.58
$S(O_h)$	0.31

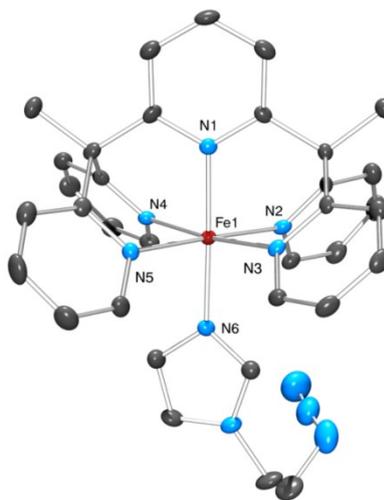


Abb. 2.19. ORTEP-Darstellung des Dikations in  $[\text{Fe}(\text{py}_5)\text{L1}](\text{OTf})_2$  (**Fe8**). Wasserstoffatome, Gegenionen und Solvensmoleküle sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Thermische Ellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeit.

**Fe8** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  als Methanolsolvat mit  $Z = 4$ . Das Koordinationspolyeder entspricht einem Oktaeder ( $S[O_h] = 0.3$ ). Die Fe–N-Bindungslängen liegen

im Bereich für einen  $1s\text{-Fe}^{\text{II}}$ -Komplex (Messtemperatur 150 K). Das eingelagerte Methanolmolekül bildet WSB zu einem der Triflat-Ionen aus. Der Pyridinring (N1) und der Imidazolring (N6/N7) sind nicht koplanar; der Imidazolring ist gegen den Pyridinring um  $20^\circ$  verdreht. Zwischen den Pyridinringen (N1) benachbarter Moleküle liegen  $\pi$ -Stapel vor (Interebenenabstand  $3.346(3) \text{ \AA}$ ). Der Azidsubstituent kann auch im IR-Spektrum nachgewiesen werden ( $\tilde{\nu} = 2099 \text{ cm}^{-1}$ ).

### 2.2.1.1.3 Elektrochemische Untersuchung von $[\text{Fe}(\text{py}_5)\text{L1}](\text{OTf})_2$ (**Fe8**)

Um detailliertere Aussagen über den Elektronenreichtum machen zu können, wurden elektrochemische Messungen durchgeführt. Diese wurden in Acetonitril in einer  $0.1 \text{ M } [n\text{Bu}_4\text{N}]\text{PF}_6$  Leitsalzlösung bei verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten durchgeführt und sind in Abb. 2.20 illustriert.

Das Cyclovoltammogramm von **Fe8** weist zwei Oxidations- und zwei Reduktionswellen auf. Die Halbstufenpotentiale der gezeigten Redoxereignisse sind in Tabelle 2.8 gelistet. Ein metallbasiertes Redoxereignis tritt bei einem Halbstufenpotential von  $E_{1/2} = 485 \text{ mV}$  auf und das andere bei  $E_{1/2} = 767 \text{ mV}$ .

Der zweite Wert ist identisch mit dem Halbstufenpotential des reinen Acetonitrilkomplexes

$[\text{Fe}(\text{py}_5)\text{MeCN}](\text{OTf})_2$  (**Fe3**) mit

$E_{1/2} = 767 \text{ mV}$ . Zur Verdeutlichung ist das CV dieses Komplexes in der Abb. 2.20 als rote Kurve dargestellt. Es liegt die Vermutung nahe, dass in Lösung **L1** zum Teil verdrängt wird und MeCN koordiniert:



Es handelt sich hier folglich nicht um eine Mehrelektronenübertragung, sondern um zwei getrennt voneinander vorliegende Einelektronenübertragungen bei verschiedenen Komplexen. Dadurch ergeben sich zwei verschiedene metallbasierte Redoxprozesse. Das Redoxereignis bei  $E_{1/2} = 485 \text{ mV}$  ist Komplex **Fe8** mit koordiniertem **L1** zuzuordnen, das bei  $E_{1/2} = 767 \text{ mV}$  dem Komplex mit einem MeCN-Liganden,  $[\text{Fe}(\text{py}_5)\text{MeCN}](\text{OTf})_2$  (**Fe3**).

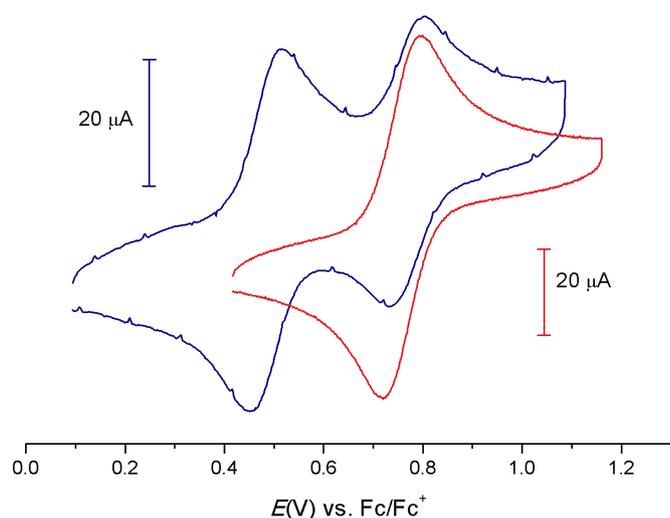


Abb. 2.20. Cyclovoltammogramm einer  $2 \text{ mM}$  Lösung von  $[\text{Fe}(\text{py}_5)\text{L1}](\text{OTf})_2$  (**Fe8**) (blau) und der Vergleichssubstanz  $[\text{Fe}(\text{py}_5)\text{MeCN}](\text{OTf})_2$  (**Fe3**) in Acetonitril ( $0.1 \text{ M } [n\text{Bu}_4\text{N}]\text{PF}_6$ , Vorschubgeschwindigkeiten  $100 \text{ mV/s}$ ).

Tabelle 2.8. CV-Daten von  $[\text{Fe}(\text{py}_5)\text{L1}](\text{OTf})_2$  (**Fe8**) und  $[\text{Fe}(\text{py}_5)\text{MeCN}](\text{OTf})_2$  (**Fe3**) in MeCN (2 mM). 0.1 M  $[\text{nBu}_4\text{N}]\text{PF}_6$  als Leitsalz. Referenziert gegen  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ .

Verbindung	$E_{1/2}$ [mV]	$\Delta E$ [mV]	$i_{\text{pa}}/i_{\text{pc}}$
$[\text{Fe}(\text{py}_5)\text{L1}](\text{OTf})_2$ ( <b>Fe8</b> )	485	64	1.23
$[\text{Fe}(\text{py}_5)\text{MeCN}](\text{OTf})_2$ ( <b>Fe3</b> )	767	71	0.81

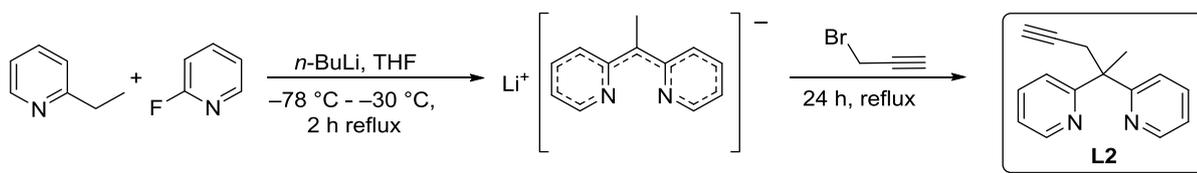
Der Austausch von **L1** gegen MeCN konnte auch in dem in  $\text{d}_3[\text{MeCN}]$  gemessenen NMR-Spektrum nachgewiesen werden. So sind neben den Signalen von **Fe8** auch Signale für koordiniertes MeCN zu detektieren. Die Einführung eines Imidazolidonors hat die Absenkung des Halbstufenpotentials zur Folge (Elektronendichteerhöhung am Metall infolge des stärkeren  $\sigma$ -Donor-Charakters von Imidazol).<sup>[152,153]</sup> Bei beiden Redoxprozessen handelt es sich um reversible Einelektronenprozesse.<sup>[121,154]</sup>

Der erste Baustein zur Verknüpfung eines Eisen- mit einem Cobaltkomplex konnte somit erfolgreich hergestellt werden; im folgenden Kapitel wird die Synthese des alkinfunktionalisierten Liganden und des entsprechenden Cobaltkomplexes erläutert.

### 2.2.1.2 Synthese des Cobaltkomplexes mit einem Alkin substituenten als Brückenbaustein

#### 2.2.1.2.1 Synthese des alkinfunktionalisierten Liganden (Brückenbaustein L2)

Die Synthese des chelatisierenden Stickstoffliganden **L2** erfolgte in Anlehnung an eine Literaturvorschrift von CANTY und ist in Schema 2.11 skizziert.<sup>[155]</sup>



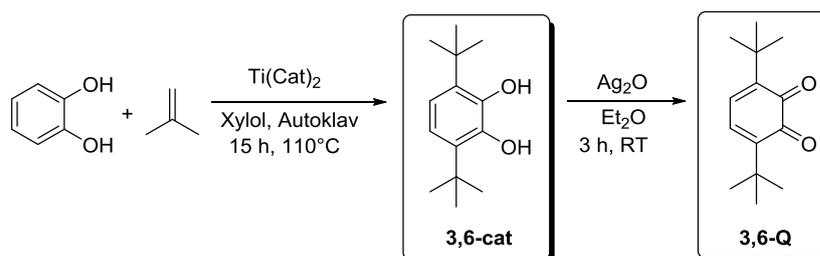
Schema 2.11. Synthese von 2-[2-(Pyridin-2-yl)pent-4-in-2-yl]pyridin (**L2**).

2-Ethylpyridin wurde in trockenem THF in  $\alpha$ -Position mit  $n\text{-BuLi}$  lithiiert und anschließend mit 0.5 Äquivalenten 2-Fluorpyridin versetzt, wobei Lithiumfluorid ausfiel und lithiiertes 1,1-Dipyridylethan entstand. Bei dieser Reaktion ist es entscheidend, mit der doppelten Äquivalentzahl 2-Ethylpyridin und  $n\text{-BuLi}$  in Bezug auf 2-Fluorpyridin zu arbeiten, da der Überschuss an lithiiertem Ethylpyridin als stärkere Base das entstandene Dipyridylethan deprotoniert. Damit die Deprotonierung vollständig ablaufen kann, wurde das Reaktionsgemisch 2 h lang unter Rückfluss erhitzt. Danach wurde Propargylbromid zugegeben und weitere 24 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Hydrolyse und anschließender säulenchromatographischer Aufarbeitung wurde **L2** als gelbes Öl in einer Ausbeute von 78 % gewonnen. Die Substanz verfärbt sich unter Lichteinwirkung braun, doch ergaben weder die  $^1\text{H-NMR}$ - noch die  $\text{ESI}(+)$ -Massenspektren

Hinweise auf eine strukturelle Veränderung des Liganden. **L2** ist in allen gängigen Lösemitteln (DCM, THF, Diethylether, Ethylacetat und Hexan) löslich.

#### 2.2.1.2.2 Synthese der redoxaktiven *OO*-Liganden (diox)

Für die Synthese des redoxaktiven Dioxolen-Liganden 3,6-Di-*tert*-butyl-1,2-benzochinon (**3,6-Q**) muss zuerst das 3,6-Di-*tert*-butyl-catechol (**3,6-cat**) hergestellt werden (Schema 2.12). Die Synthese erfolgt in Anlehnung an eine Literaturvorschrift ausgehend von dem kommerziell erhältlichen Catechol (1,2-Dihydroxybenzol)<sup>[156]</sup>, jedoch mit folgenden Änderungen: (i) die Ansatzgröße wurde dem Autoklaven angepasst (um 1/3 verkleinert) und es wurde nicht, wie in der Literatur beschrieben, ein Druck von 16 atm erreicht, sondern nur 10 atm (ii) die Reaktion erfolgte bei 110 °C anstatt 100 °C und die Reaktionszeit wurde von 1.5 h auf 15 h erhöht, da nach 1.5 h immer noch ein Druckaufbau stattgefunden hatte, (iii) die Aufreinigung erfolgt nicht wie in der Literatur beschrieben durch eine Vakuumdestillation, sondern säulenchromatographisch (Pentan/Diethylether = 5 : 1). Die Synthese verläuft wesentlich weniger effizient als angegeben. **3,6-Cat** konnte als ein hellgrüner mikrokristalliner Feststoff in einer im Vergleich zur Literatur (91 %) schlechten Ausbeute von 21 % isoliert werden.



Schema 2.12. Synthese von 3,6-Di-*tert*-butyl-catechol (**3,6-cat**) und 3,6-Di-*tert*-butyl-1,2-benzochinon (**3,6-Q**).

Die anschließende Oxidation zu **3,6-Q** erfolgte quantitativ nach einer bekannten Literaturvorschrift von MORRIS *et al.* mit Silber(I)oxid in Diethylether.<sup>[51]</sup> Das analoge 3,5-disubstituierte 3,5-Di-*tert*-butyl-1,2-benzochinon (**3,5-Q**) ist kommerziell erhältlich. Die Vorstufe, das 3,5-Di-*tert*-butyl-1,2-catechol (**3,5-Cat**), wurde nach einer Literaturvorschrift synthetisiert.<sup>[157]</sup>

#### 2.2.1.2.3 Darstellung des valenztautomeren Komplexes mit **L3** als Testreaktion

Um die optimalen Reaktionsbedingungen zur Darstellung valenztaomerer Komplexe mit zweizähligen N-Donorliganden herauszufinden, wurde 1,1-Dipyridylethan (**L3**) als Testsubstanz hergestellt (Abb. 2.21).<sup>[155]</sup> **L3** weist den gleichen Donorsatz wie **L2** auf und ist neben der kostengünstigeren Herstellung auch leichter zugänglich, da eine säulenchromatographische Aufreinigung nicht notwendig ist.

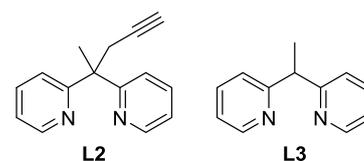
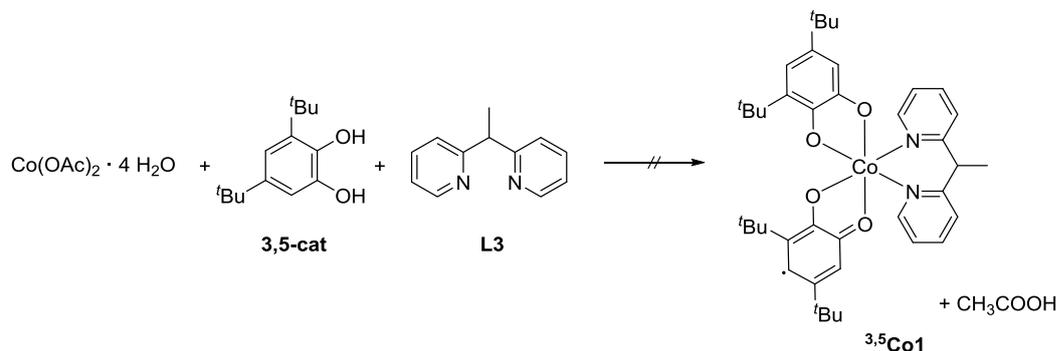


Abb. 2.21. Vergleich von **L2** und **L3**.

Zur Darstellung valenztaomerer Komplexe finden sich in der Literatur Synthesevorschriften ausgehend von  $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  und der Umsetzung mit dem Catechol (**3,5-cat**).<sup>[75,80]</sup>

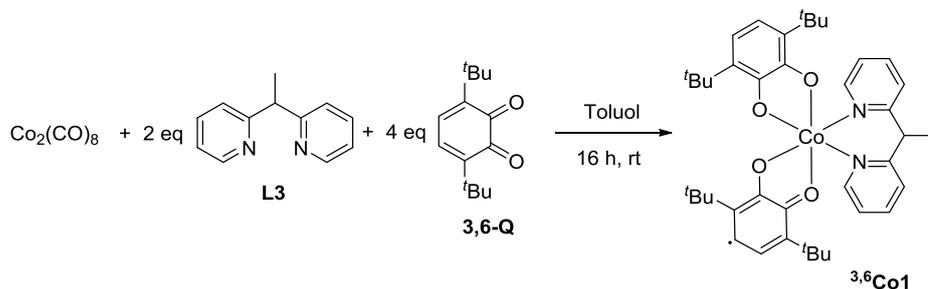


Schema 2.13. Versuchte Darstellung von  $^{3,5}\text{Co1}$  ausgehend von  $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  und dem Catechol (**3,5-cat**).

Es gelang jedoch nicht, diese Vorgehensweise zur Darstellung der Komplexe  $^{3,5}\text{Co1}$  und  $^{3,6}\text{Co1}$  auf den Liganden **L3** zu übertragen (Schema 2.13). Zwar färbte sich die Reaktionslösung bei Zugabe der Liganden zu Cobaltacetat-Tetrahydrat blaugrün, jedoch trat nach kürzester Zeit an Luft eine Zersetzung des Komplexes ein. Auch eine Variation der eingesetzten Äquivalente von  $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O} : \text{3,5-cat} : \text{L3}$  von 1 : 2 : 1 zu 1 : 1 : 1 wie von RUIZ-MOLINA *et al.* beschrieben, führte nicht zum gewünschten Erfolg.<sup>[80]</sup>

Auch unter Luftausschluss gelang keine Isolierung der Komplexe. Zum jetzigen Zeitpunkt konnte nicht geklärt werden, ob die Darstellung der Komplexe  $^{3,5}\text{Co1}$  und  $^{3,6}\text{Co1}$  an der Hydrolyseempfindlichkeit derselben scheiterte oder ob möglicherweise die entstehende Essigsäure den Komplex zersetzt.

Folglich wurde eine andere Methode zur Darstellung valenztaomerer Komplexe versucht. Hier soll ausgehend von Dicobaltoctacarbonyl, den jeweiligen Chinonen und **L3** der Zielkomplex  $^{3,6}\text{Co1}$  hergestellt werden (Schema 2.14).



Schema 2.14. Darstellung von  $^{3,6}\text{Co1}$  ausgehend von  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  und dem Chinon (**3,6-Q**).

Die Redoxäquivalente für die Oxidation des Cobalt-Atoms liefert das Chinon (**3,6-Q**), das demzufolge zum Semichinonato- bzw. Catecholato-Liganden reduziert wird. Aus diesem Grund kann das Cobaltzentrum nach der Reaktion als Cobalt(III)-Ion mit einem Catecholato-Dianion und

einem Semichinonato-Liganden oder als  $\text{Co}^{\text{II}}$ -Ion mit zwei koordinierenden Semichinonato-Monoanionen vorliegen.

Zur Synthese wurde Dicobaltoctacarbonyl unter  $\text{N}_2$ -Schutzgas-Atmosphäre in absolutem Toluol gelöst und **L3** zugesetzt. Nach kurzer Zeit setzte Gasentwicklung ein, was auf die Abspaltung von CO und somit auf Koordination von **L3** an das Cobaltzentrum hindeutete. Nach kurzem Rühren (5 min) wurde **3,6-Q** in Lösung hinzugegeben. Nach Rühren der Reaktionslösung für 16 h wurde die Lösung eingengt und der entstandene Feststoff anschließend filtriert. Der zurückgebliebene Feststoff stellte sich jedoch als nicht umgesetztes **3,6-Q** heraus. Die Zielverbindung fand sich im Filtrat der Reaktionslösung wieder, aus dem nach langsamem Verdampfen des Lösemittels dunkelgrüne Einkristalle des gewünschten Komplexes  $[\text{Co}(3,6\text{-cat})(3,6\text{-sq})(\text{L3})]$  (**<sup>3,6</sup>Co1**) erhalten wurden.

Die Struktur des Komplexes ist in Abb. 2.22 dargestellt, ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tab. 2.9 dargestellt.

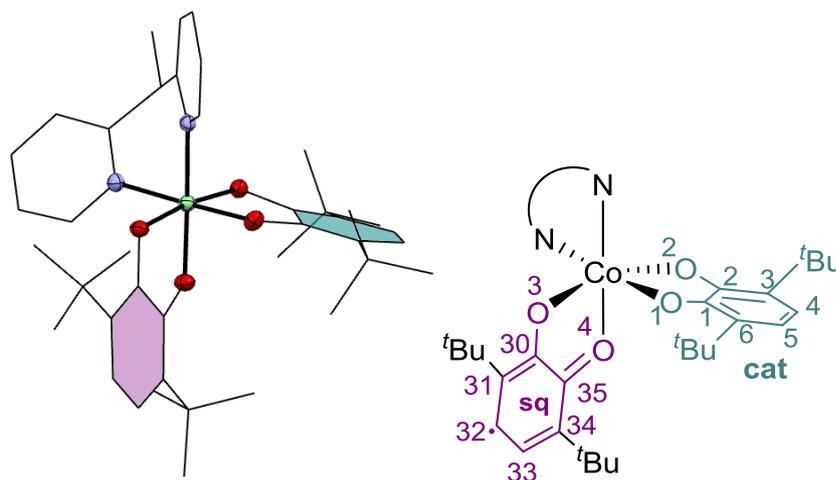


Abb. 2.22. MERCURY- und CHEMDRAW-Darstellung mit Nummerierung der Atome von  $[\text{Co}(3,6\text{-cat})(3,6\text{-sq})(\text{L3})]$  (**<sup>3,6</sup>Co1**). Die Messtemperatur war 150 K. Thermische Ellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeit. Eingelagerte Toluolmoleküle und H-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Wie den Bindungslängen zu entnehmen ist, sind beide OO-Liganden nicht strukturäquivalent. So ist eine der Cobalt-Sauerstoff-Bindungslängen ( $d[\text{Co1-O3}] = 1.91 \text{ \AA}$ ) im Vergleich zu den anderen aufgeweitet und auch die C-O-Bindungen zeigen merkbare Unterschiede. Während einer der beiden Liganden C-O-Bindungslängen von  $d[\text{C1-O1}] = 1.35 \text{ \AA}$  und  $d[\text{C2-O2}] = 1.36 \text{ \AA}$  aufweist, fallen diese bei dem anderen Liganden deutlich kürzer aus ( $d[\text{C30-O3}] = 1.30 \text{ \AA}$ ;  $d[\text{C35-O4}] = 1.31 \text{ \AA}$ ). Die Werte für diese Bindungslängen spiegeln die Ligand-Oxidationsstufe wider; typischerweise werden für einen anionischen Semichinonato-Liganden  $1.29 \text{ \AA}$  beobachtet und für einen Catecholato-Liganden  $1.35 \text{ \AA}$ .<sup>[73]</sup> Der Ligand mit den O-Atomen O1 und O2 liegt folglich als ein Catecholato-, derjenige mit den Atomen O3 und O4 als ein Semichinonato-Ligand vor. Unterstützend für diese Hypothese wirken die für die C-C-Bindungsabstände innerhalb der OO-Liganden gefundenen Werte. Diese sind innerhalb des Catecholato-Liganden annähernd gleich, was das Vorliegen eines

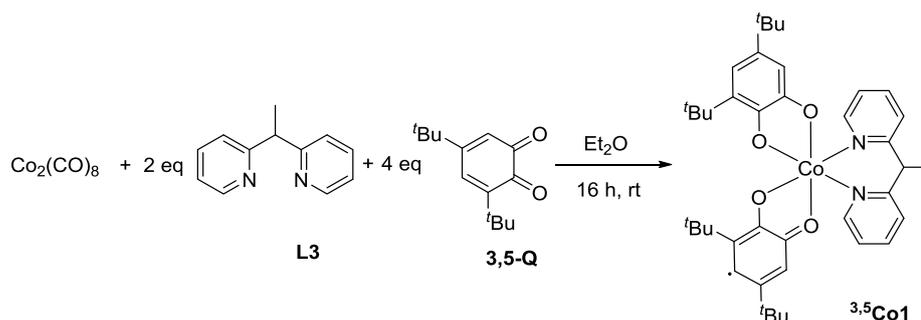
aromatischen, delokalisierten  $\pi$ -Bindungssysteme belegt. Der Semichinonato-Ligand hingegen zeigt alternierende Bindungsabstände.  $^{3,6}\text{Co1}$  liegt folglich bei 150 K im Festkörper als Komplex des Typs  $[\text{Co}^{\text{III}}(3,6\text{-cat})(3,6\text{-sq})(\text{L3})]$  vor. Die Bestimmung des Datensatzes bei 298 K ergibt eine nur geringfügige Änderung der Zellkonstanten.<sup>d</sup> Bindungslängen und -winkel liegen im gleichen Bereich.

Tab. 2.9. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von  $[\text{Co}(3,6\text{-cat})(3,6\text{-sq})(\text{L3})]$  ( $^{3,6}\text{Co1}$ ). Die Messung erfolgte bei 150 K.

Koordinationssphäre			
Bindung	Bindungslänge/Å	Bindung	Bindungswinkel/°
Co1-O1	1.8690(11)	O(1)-Co(1)-O(2)	87.52(5)
Co1-O2	1.8784(11)	O(4)-Co(1)-O(3)	85.48(5)
Co1-O3	1.9144(11)	O(1)-Co(1)-O(4)	89.18(5)
Co1-O4	1.8811(11)	O(2)-Co(1)-N(1)	95.56(5)
Co1-N1	1.9598(14)	O(4)-Co(1)-N(2)	92.91(5)
Co1-N2	1.9834(13)	N(1)-Co(1)-N(2)	88.07(5)

Catecholato-Ligand (cat)		Semichinonato-Ligand (sq)	
Bindung	Bindungslänge/Å	Bindung	Bindungslänge/Å
C1-O1	1.3502(19)	C30-O3	1.303(2)
C2-O2	1.3614(18)	C35-O4	1.305(2)
C1-C2	1.417(2)	C30-C31	1.429(2)
C2-C3	1.404(2)	C31-C32	1.378(2)
C3-C4	1.400(2)	C32-C33	1.425(3)
C4-C5	1.391(3)	C33-C34	1.374(2)
C5-C6	1.400(2)	C34-C35	1.433(2)
C6-C1	1.410(2)	C35-C30	1.460(2)



Schema 2.15. Darstellung von  $^{3,5}\text{Co1}$  ausgehend von dem 3,5-disubstituierten Dioxolen-Ligand **3,5-Q** und dem Hilfsliganden **L3**.

Die Synthese des gleichartigen 3,5-substituierten Komplexes  $^{3,5}\text{Co1}$  erfolgte analog zu der oben beschriebenen Vorschrift, jedoch in Diethylether (Schema 2.15). Elementaranalyse und

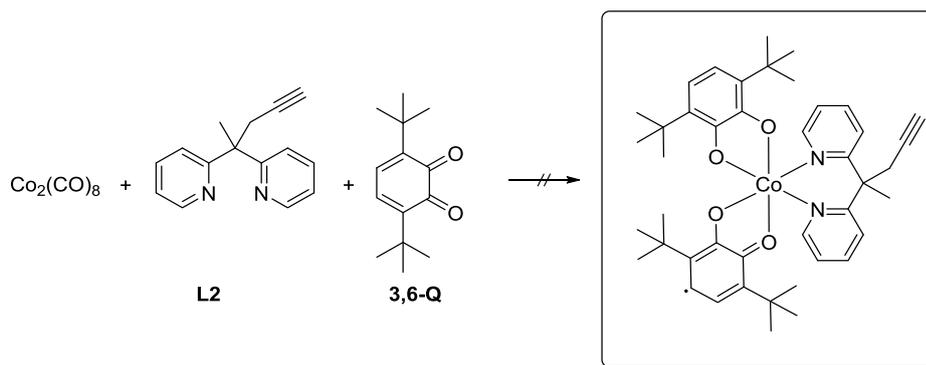
<sup>d</sup> 150 K:  $a = 10.8579(8)$  Å,  $b = 11.1045(8)$  Å,  $c = 18.0546(8)$  Å,  $\alpha = 84.353(5)^\circ$ ,  $\beta = 75.866(5)^\circ$ ,  $\gamma = 83.376(6)^\circ$ ,  $Z = 2$   
 300 K:  $a = 11.0211(9)$  Å,  $b = 11.2341(6)$  Å,  $c = 18.2137(16)$  Å,  $\alpha = 84.517(6)^\circ$ ,  $\beta = 75.627(7)^\circ$ ,  $\gamma = 83.205(6)^\circ$ ,  $Z = 2$ .

temperaturabhängige UV/Vis-Spektren belegen das Vorliegen dieser Substanz. Bisher wurden keine Einkristalle zur strukturellen Analyse von  $^{3,5}\text{Co1}$  erhalten.

Sowohl  $^{3,5}\text{Co1}$  als auch  $^{3,6}\text{Co1}$  ändern in Lösung beim Abkühlen ihre Farbe von grün nach blau. Die temperaturabhängigen UV/Vis-Spektren werden in Kapitel 2.2.5 diskutiert.

#### 2.2.1.2.4 Versuche zur Synthese des valenztautomeren Co-Komplexes mit L2

Die erfolgreiche Komplexbildung mit **L3** gab den Ausschlag, die Reaktionsbedingungen auf die Umsetzung von Dicobaltoctacarbonyl mit **L2** und **3,6-Q** zu übertragen (Schema 2.16). Allerdings wurden die Liganden in inverser Reihenfolge zum Reaktionsgemisch gegeben, um eine Reaktion der Alkinfunktion mit Dicobaltoctacarbonyl, wie es z. B. für eine NICHOLAS-Reaktion typisch ist, zu vermeiden. Folglich wurde zuerst Dicobaltoctacarbonyl in absolutem Toluol vorgelegt und mit **3,6-Q** versetzt. Nach kurzem Rühren (5 min) wurde **L2** zur Reaktionslösung gegeben und 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Einengen des Lösemittels unter vermindertem Druck, Filtration und Waschen des Rückstandes mit Hexan fiel stets ein schwarzer Feststoff an.



Schema 2.16. Versuchte Darstellung des valenztautomeren Komplexes mit **L2**.

Auch nach mehrmaligen Versuchen stimmen die Daten der Elementaranalyse nicht mit den berechneten Zielwerten überein. Darüber hinaus brachte ein Wechsel des Lösemittels von Toluol zu einem Lösemittelgemisch aus Toluol/Hexan oder DCM/Hexan ebenfalls nicht den gewünschten Erfolg. Die isolierten Feststoffe sind stets intensiv dunkel, die Elementaranalysen sind uneinheitlich, und Temperaturänderung bewirkt keine Farbänderung der Materialien (gelöst in verschiedenen Lösemitteln). Eine Anlagerung von verschiedenen Cobaltcarbonylen an die Alkinfunktion in Folge einer NICHOLAS-Reaktion kann durch die Abwesenheit von für CO typischen IR-Banden zwischen  $2180\text{ cm}^{-1}$  und  $1800\text{ cm}^{-1}$  ausgeschlossen werden.<sup>[119]</sup> Einkristalle konnten bisher nicht erhalten werden. An Luft tritt in Lösung innerhalb von Sekunden Zersetzung ein, was sich durch eine Braunfärbung bemerkbar macht. Auch unter Luftausschluss scheint das isolierte Material in Lösung nicht lange stabil zu sein, wie es auch von der Gruppe um LEMAIRE beobachtet werden konnte. Sie verwendeten einen alkinfunktionalisierten Bipyridinliganden, den sie mit dem

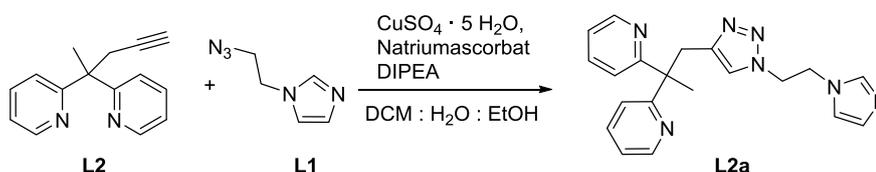
Cobalttetramer  $[\text{Co}(\text{sq})_2]_4$  (**Co2**) umsetzen. Das von ihnen erhaltene Material zersetzt sich in Lösung über einen Zeitraum von mehreren Stunden, selbst unter Luft- und Wasserausschluss.<sup>[158]</sup>

### 2.2.1.2.5 Klickreaktion

Da sich eine direkte Komplexierung von **L2** als schwierig gestaltet bzw. der gewünschte valenztautomere Co-Komplex nicht nachgewiesen werden konnte, sollten der Ligand **L2** und das azidfunktionalisierte Gegenstück **L1** vor der Komplexierung im Sinne einer Klickreaktion umgesetzt („geklickt“) werden.

Damit Klickreaktionen einfach, schnell und effizient ablaufen können, werden sie meist kupferkatalysiert durchgeführt. Die in der Literatur am häufigsten verwendete Kupferionenquelle ist  $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ , das *in situ* mit Natriumascorbat zu katalytisch aktivem Kupfer(I) reduziert wird.<sup>[159]</sup>

Da sich das zugesetzte Kupfersulfat nur sehr langsam in organischen Lösemitteln löst, wurde für die Reaktion ein wässrig-organisches Lösemittelgemisch verwendet. Die Reaktion erfolgte in einer DCM :  $\text{H}_2\text{O}$  : EtOH-Mischung (10 : 2 : 1) mit DIPEA als Base (Schema 2.17). Natriumascorbat wurde im Überschuss zugegeben, um vollständige Reduktion der  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -Ionen zu gewährleisten. Der Einsatz der Kupferionenquelle lag im Bereich von 1 mol% - 10 mol%.



Schema 2.17. Kupferkatalysierte Synthese eines 1,2,3-Triazolderivates **L2a** aus der Reaktion von **L2** mit **L1**.

Der Ligand **L2a** weist im IR-Spektrum im Gegensatz zum Edukt **L1** keine Azidbande bei  $\tilde{\nu}(\text{N}_3) = 2099 \text{ cm}^{-1}$  auf (Abb. 2.23). Das Molekülion ist in protonierter Form im ESI(+)-Massenspektrum bei  $m/z = 360.1931$  als Basispeak detektierbar.

Es fällt allerdings auf, dass die Reaktionszeiten wesentlich länger als in der Literatur beschrieben und erhöhte Temperaturen notwendig sind. Durch

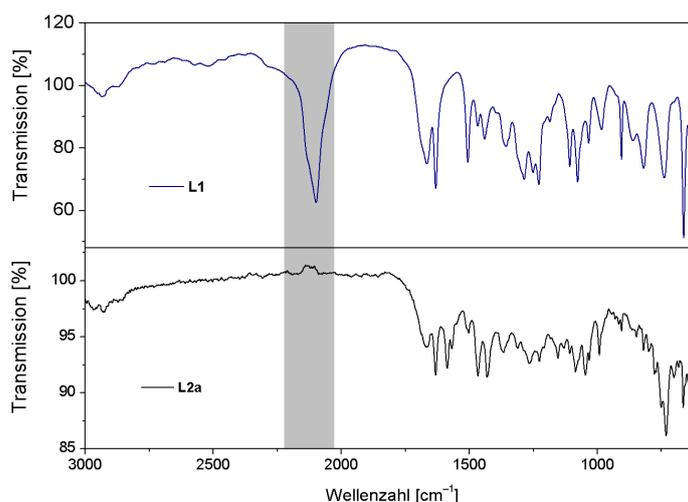
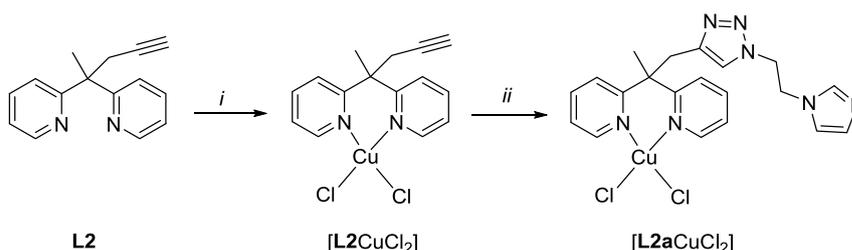


Abb. 2.23. ATR-IR-Spektren von **L1** (oben) und **L2a** (unten).

Koordination von  $\text{Cu}^{\text{I}}$  an die Pyridinringe würde weniger Kupfer zur Katalyse zur Verfügung stehen, wodurch sich die längere Reaktionszeit und die im Vergleich zur Literatur schlechtere Ausbeute

erklären ließen. Die Gruppe um CICCHI konnte ähnliches beobachten. Sie erzielten bessere Resultate bei Verwendung von  $\text{CuI} \cdot \text{P}(\text{OEt})_3$  als Katalysator und Mikrowellen-Bestrahlung.<sup>[160]</sup>

Die Gruppe um LEIGH nutzt solch eine Kupferkoordination mit  $\text{CuCl}_2$  gezielt bevor ein alkin-funktionalisierter tridentater Bis-pyridin-2-yl-methylamin-Ligand geklickt wird. Nach dem Klicken wurde das koordinierte Kupfer-Ion wieder entfernt, indem das Produkt in einer  $\text{CHCl}_3$  : Isopropanol-Mischung (3 : 1) aufgenommen und mit einer wässrigen  $\text{Na}_4\text{EDTA}$ -Lösung gewaschen wurde.<sup>[161]</sup> Die Reaktionsbedingungen wurden auf die in Schema 2.18 dargestellte Klickreaktion der Liganden **L1** und **L2** angewendet. Zuerst wurde **L2** mit 1 eq  $\text{CuCl}_2$  in MeOH umgesetzt. Es erfolgte sofort ein Farbumschlag von leicht gelb nach grün und es fällt ein Feststoff gleicher Farbe aus. Dieser wurde filtriert und mit Methanol gewaschen. Bereits hier fällt auf, dass die isolierte Verbindung in einer methanolischen Lösung oder an Luft nicht lange stabil bleibt. So verfärbte sich das grüne Reaktionsgemisch bereits nach einer Stunde braun und es fiel ein brauner Feststoff aus, dessen Elementaranalyse nicht mit der berechneten von  $[\text{L2CuCl}_2]$  übereinstimmt. Auch unter Luft- und Sauerstoffausschluss verfärbte sich  $[\text{L2CuCl}_2]$  sowohl als Lösung als auch als Feststoff über Nacht braun. Für eine weitere Umsetzung ist daher zügiges Aufarbeiten von  $[\text{L2CuCl}_2]$  und eine rasche Umsetzung notwendig.



Schema 2.18. [1+3]-dipolare Cycloaddition des monometallierten Liganden **L2** mit **L1**. *i*)  $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ , MeOH, rt, 30 min; *ii*) **L1**, 0.1 eq  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})\text{PF}_6$ , 1.1 eq DIPEA, DCM : MeOH (9 : 1), RT, 12 h.

Für die Klickreaktion von  $[\text{L2CuCl}_2]$  mit **L1** wurden die Edukte in einem DCM : MeOH-Gemisch (9 : 1) suspendiert, mit DIPEA als Base versetzt und anschließend  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{PF}_6$  als Katalysator hinzugegeben. Nach Aufarbeitung verblieb ein grüner Feststoff, dessen ESI(+)-Massenspektrum in MeOH das Molekülkation  $[\text{L2aCuCl}]^+$  als Basispeak bei  $m/z = 457.0852$  zeigt (Abb. 2.24). Darüber hinaus sind weitere bisher unbekannte Spezies mit mittlerer relativer Häufigkeit zu detektieren.

$[\text{L2aCuCl}_2]$  wurde ohne weitere Aufarbeitung

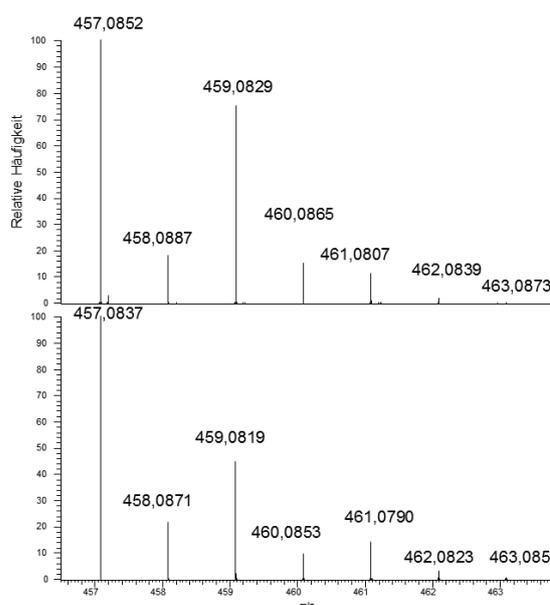


Abb. 2.24. Gemessenes (oben) und simuliertes (unten) ESI(+)-MS Spektrum von  $[\text{L2aCuCl}]^+$  in MeOH.

in einer  $\text{CHCl}_3$ : Isopropanol-Mischung (3 : 1) gelöst und mit einer wässrigen EDTA-Lösung gewaschen. Die organische Phase entfärbte sich, allerdings weist das isolierte Material selbst nach intensiver Reinigung noch Kupferspuren auf. Das ESI(+)-Massenspektrum der nach Waschen mit EDTA erhaltenen Substanz zeigt viele unbekannte Spezies mit großer relativer Häufigkeit. Bislang konnten die gemessenen Signale keiner sinnvollen Zusammensetzung zugeordnet werden. Weder der protonierte Ligand  $[\mathbf{L2a}+\text{H}^+]$  noch das Monokation  $[\mathbf{L2aCuCl}]^+$  konnten detektiert werden.

Eine Cycloaddition ohne den Einsatz eines Metallkatalysators ist schwer möglich, da Alkine nur schwache 1,3-dipolare Akzeptoren sind.<sup>[162,163]</sup> Ein Ansatz sieht die Verwendung mono- und difluorierter Alkinderivate vor. Durch die elektronenziehenden Fluorsubstituenten wird das LUMO des Alkins abgesenkt und somit die Reaktionsgeschwindigkeit erhöht. Die Reaktion findet in diesem Fall allerdings nicht regioselektiv statt.<sup>[164,165]</sup> Auch die Gruppe um JU hat Erfolge mit metallfreien Klickreaktionen zu verzeichnen. Sie setzen zahlreiche Alkine mit mindestens einem elektronenziehenden Substituenten mit Aziden um und erhalten die Triazole in mäßig bis guten Ausbeuten.<sup>[166,167]</sup>

Eine Alternative stellen aktivierte Alkine dar. Die Gruppe um SARKAR modifizierte Glas- und Siliciumoberflächen mit azidofunktionalisierten SAMS (selbstorganisierende Monolagen) und klicken diese unter einer Argonatmosphäre mit Fischer-Carbenen (wobei hier diskutabel ist, ob eine Aktivierung mit Wolfram-Fischer-Carbenen als metallfreie Klickreaktion angesehen werden kann).<sup>[168]</sup>

Eine metallfreie Klickreaktion der beiden Liganden **L1** und **L2** würde demzufolge mit synthetischem Mehraufwand verbunden sein, da der Einbau mindestens eines elektronenziehenden Substituenten am Alkin-Liganden erforderlich wäre. Da die Darstellung eines valenztautomeren Co-Komplexes mit **L2** ebenfalls wenig vielversprechend ist, wird der Ansatz einer Klickreaktion zur Darstellung eines zweikernigen  $[\text{FeCo}]$ -Komplexes verworfen.

### 2.2.2 Ansatz B: Ein Brückenligand mit Pyridin- und Imidazoldonoren (**L4**)

Ein alternativer Ansatz zur Verknüpfung eines Fe- mit einem Co-Komplex vermeidet die [1+3]-dipolare Cycloaddition und erfordert die Synthese eines Brückenliganden mit folgenden Anforderungen: *i*) einzähniger Donor für die Koordination am Eisenfragment, *ii*) zweizähniger N-Donor für die Koordination am Cobaltzentrum (Abb. 2.25). Das Bipyridylgrundgerüst für die Koordination am Cobaltzentrum soll beibehalten werden, da es leicht zugänglich ist und bereits gezeigt wurde, dass ein valenztautomerer Komplex mit Dipyridylethan (**L3**) hergestellt werden konnte.

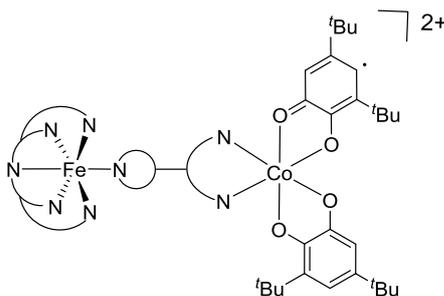
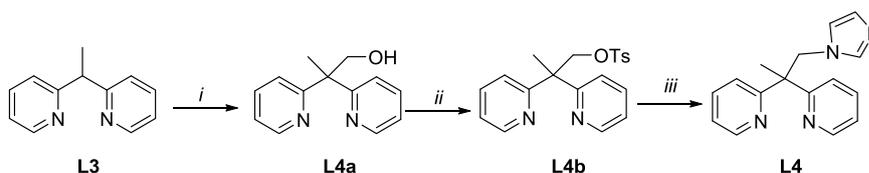


Abb. 2.25. Zweites Konzept zur Darstellung zweikerniger [FeCo]-Komplexe mit einem Brückenliganden.

### 2.2.2.1 Synthese des Liganden **L4**

Die Synthese des Brückenliganden 2,2'-(1-(1*H*-imidazol-1-yl)propan-2,2-diyl)dipyridin (**L4**) ist in Schema 2.19 skizziert. Hierzu wurde **L3** nach einer Literaturvorschrift hergestellt<sup>[155]</sup>, anschließend bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  mit *n*-BuLi deprotoniert und mit Paraformaldehyd versetzt. Nach 16 h Rühren wurde die cremefarbene Lösung mit demineralisiertem Wasser versetzt und die organische Phase mit Diethylether extrahiert. Nach Entfernen des Lösemittels wurde der Alkohol **L4a** als gelbes Öl in quantitativem Maßstab erhalten. Die Alkoholfunktion wurde anschließend mit Hilfe einer Tosylierungsreaktion in eine bessere Abgangsgruppe überführt.



Schema 2.19. Synthese des neuen Brückenliganden **L4**. *i*)  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ , *n*-BuLi, THF,  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ , *p*-[CH<sub>2</sub>O]<sub>*n*</sub>, 16 h RT, 98 %, *ii*) TsCl, DIPEA, DCM, 24 h, RT, 53 %, *iii*) ImNa, THF, 48 h, 51 %.

Hierzu wurde **L4a** mit DIPEA als Base in DCM vorgelegt und bei  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  mit Tosylchlorid gelöst in DCM versetzt. Nach 24 h Rühren bei RT wurde das Reaktionsgemisch auf Eiswasser gegossen, wobei ein cremefarbener Niederschlag ausfiel. Dieser wurde filtriert und mit Wasser gewaschen. Das Tosylat **L4b** fällt als weißer Feststoff in einer Ausbeute von 68 % an. Der nicht umgesetzte Alkohol **L4a** kann durch Extraktion der wässrigen Phase mit Chloroform zurückgewonnen und erneut in einer Tosylierungsreaktion umgesetzt werden. Neben der vollständigen Charakterisierung durch spektroskopische Methoden und Elementaranalyse konnte die Struktur von **L4b** auch röntgendiffraktometrisch gesichert werden.

Einkristalle des Tosylates **L4b** konnten durch langsames Verdampfen einer Lösung aus Aceton gewonnen werden (Abb. 2.26). **L4b** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  ohne Lösemitteleinlagerung. Die Pyridinringe benachbarter

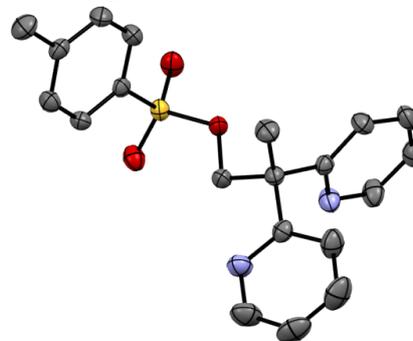


Abb. 2.26. ORTEP-Darstellung von **L4b**. Thermische Ellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

Moleküle bilden  $\pi$ -Stapel aus (Interebenenabstand: 3.724(3) Å). Die O-Atome der Tosylateinheit donieren Wasserstoffbrückenbindungen zu den Protonen benachbarter Pyridinringe.

Der Brückenligand **L4** wird durch eine nukleophile Substitution von **L4b** mit Natriumimidazolid erhalten. Um eine vollständige Deprotonierung zu erreichen, wurde Imidazol mit Natriumhydrid in THF unter Rückfluss 3 h erhitzt. Anschließend wurde das Tosylat **L4b** gelöst in THF zu dem Reaktionsgemisch gegeben und dieses weitere 2 Tage unter Rückfluss erhitzt. Zur Rückgewinnung des nicht umgesetzten Eduktes wird das Reaktionsgemisch auf Eiswasser gegeben und das ausgefallene Tosylat **L4b** filtriert. **L4** ergibt sich durch Extraktion der wässrigen Phase in guter Ausbeute. Die erfolgreiche Umsetzung lässt sich zweifelsfrei mittels EA, NMR-spektroskopischer und massenspektrometrischer Methoden belegen. Das ESI(+)-Massenspektrum zeigt **L4** in protonierter Form als Basispeak mit einer Molekülintensität von 100 % bei  $m/z = 265.1442$ .

### 2.2.2.2 Konzept zur Darstellung eines [FeCo]-Komplexes über den Brückenliganden L4

Grundsätzlich gibt es zwei Möglichkeiten, einen dinuklearen [FeCo]-Komplex darzustellen (Abb. 2.27): *i*) ausgehend von dem Cobaltkomplex  $^{3,5}\text{Co3}$ , der den Brückenliganden trägt, durch Umsetzung mit einem Eisen(II)-Komplex mit pentadentater Kappe und labilem Liganden an der sechsten Koordinationsstelle; *ii*) Umsetzung des Cobalttetramers  $[\text{Co}(\text{sq})_2]_4$  (**Co2**) mit einem Eisen(II)-Komplex, der eine pentadentate Kappe und den Brückenliganden **L4** trägt.

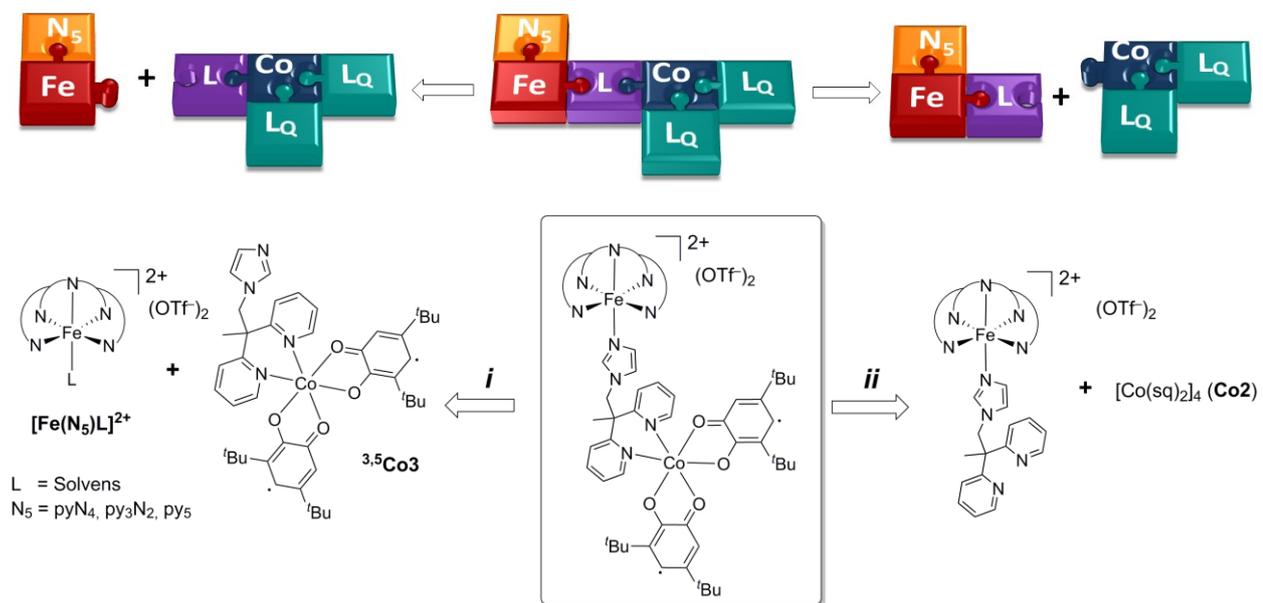
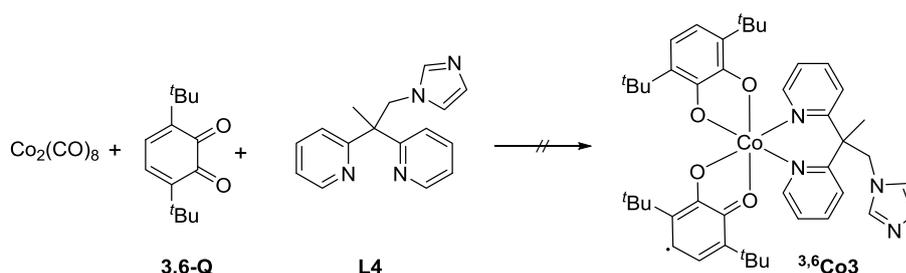


Abb. 2.27. Schematische Darstellung zweier möglicher Routen zur Synthese des gewünschten dinuklearen [FeCo]-Komplexes.

### 2.2.2.3 Darstellung des Cobaltkomplexes (**Co3**) mit Brückenligand **L4**

#### 2.2.2.3.1 $[\text{Co}(\text{3,6-sq})(\text{3,6-cat})(\text{L4})]$ ( $^{3,6}\text{Co3}$ )

Die erfolgreiche Darstellung eines valenztautomeren Komplexes mit Dipyridylethan (**L3**) als Ligand konnte schon in Kapitel 2.2.1.2.3 gezeigt werden. Da die Liganden **L3** und **L4** den gleichen koordinierenden Donorsatz aufweisen und sich nur durch den nicht koordinierenden Imidazolsubstituenten unterscheiden, wurde die Synthesevorschrift von **Co1** auf die Synthese von  $^{3,6}\text{Co3}$  übertragen (Schema 2.20).



Schema 2.20. Versuchte Darstellung des Komplexes  $[\text{Co}(\text{3,6-sq})(\text{3,6-cat})(\text{L4})]$  ausgehend von Dicobaltoctacarbonyl, dem Dioxolen-Liganden **3,6-Q** und **L4**.

Demzufolge wurde zuerst Dicobaltoctacarbonyl in Toluol vorgelegt, sodann **L4** zugegeben und der Dioxolen-Ligand **3,6-Q** in Toluol gelöst zugetropft. Allerdings ist hier keine Umsetzung zu dem gewünschten Komplex zu beobachten. Es ergibt sich nach Aufarbeitung ein intensiv grau-grünes Pulver, dessen Elementaranalyse uneinheitliches Material zeigt. In Aceton gelöst ist dieses Pulver grün und zeigt beim Abkühlen in Lösung keine Farbänderung, die auf das Vorliegen eines valenztautomeren Komplexes schließen ließe.

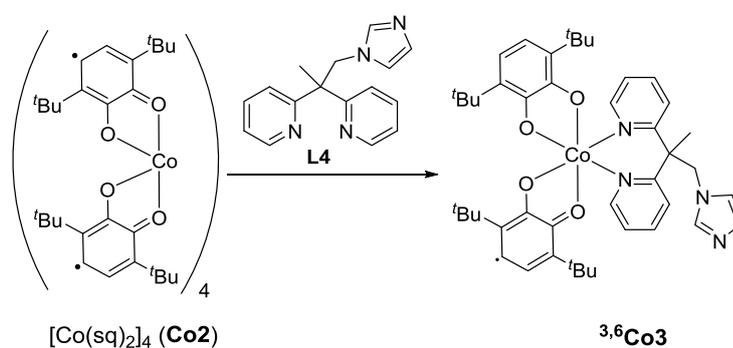
Tabelle 2.10. Übersicht ausgewählter Reaktionsbedingungen zur versuchten Darstellung von  $[\text{Co}(\text{3,6-sq})(\text{3,6-cat})(\text{L4})]$  ( $^{3,6}\text{Co3}$ ). Sofern nicht anders vermerkt, wurde  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  : **L4** : **3,6-Q** im Verhältnis 1 : 2 : 4 eingesetzt.

Nr.	Edukt	Zugabe 1	Rührzeit	Zugabe 2	Rührzeit	Lösemittel
1	$\text{Co}_2(\text{CO})_8$	2,5 eq <b>L4</b>	10 min	5,5 eq <b>3,6-Q</b>	4 d	Toluol
2	$\text{Co}_2(\text{CO})_8$	<b>L4</b>	10 min	<b>3,6-Q</b>	24 h	Toluol
3	$\text{Co}_2(\text{CO})_8$	<b>L4</b>	10 min	<b>3,6-Q</b>	24 h	Toluol
4	$\text{Co}_2(\text{CO})_8$	<b>L4</b>	5 min	<b>3,6-Q</b>	24 h	$\text{Et}_2\text{O}$
5	$\text{Co}_2(\text{CO})_8$	<b>3,6-Q</b>	1 h	<b>L4</b>	24 h	Toluol
6	$\text{Co}_2(\text{CO})_8$	<b>3,6-Q</b>	1h reflux	<b>L4</b>	2 h reflux	Hexan
7	$\text{Co}_2(\text{CO})_8$	<b>3,6-Q</b>	5 min	<b>L4</b>	5 h	Hexan/DCM
8	$[\text{Co}(\text{sq})_2]$ ( <b>Co2</b> )	<b>L4</b>	10 h reflux	-	-	Toluol

Wie Tabelle 2.10 (Einträge 1–3) zeigt, konnte trotz veränderter eingesetzter Verhältnisse, Konzentrationen und Rührzeiten keine Umsetzung zu  $^{3,6}\text{Co3}$  beobachtet werden. Auch ein Wechsel des Lösemittels von Toluol nach Diethylether zeigte keinen Erfolg (Eintrag 4).

Daher wurden die Liganden in inverser Reihenfolge (erst **3,6-Q**, dann **L4**) zu  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  gegeben und die Lösemittel von Toluol über Hexan zu einem Gemisch aus DCM/Hexan variiert (Einträge 5–7). Es konnten jedoch auch hier nur undefinierte Produktgemische erhalten werden, die in Lösung temperaturabhängig keine Farbänderung aufwiesen. Bei der Synthese in reinem Hexan konnte neben einem blau-grauen Feststoff ein farbloser, in Aceton, MeOH, Hexan und Diethylether unlöslicher Feststoff unbekannter Zusammensetzung isoliert werden. Die geringe Löslichkeit in gängigen Lösemitteln schließt aus, dass es sich dabei um nicht umgesetzten Liganden handelt.

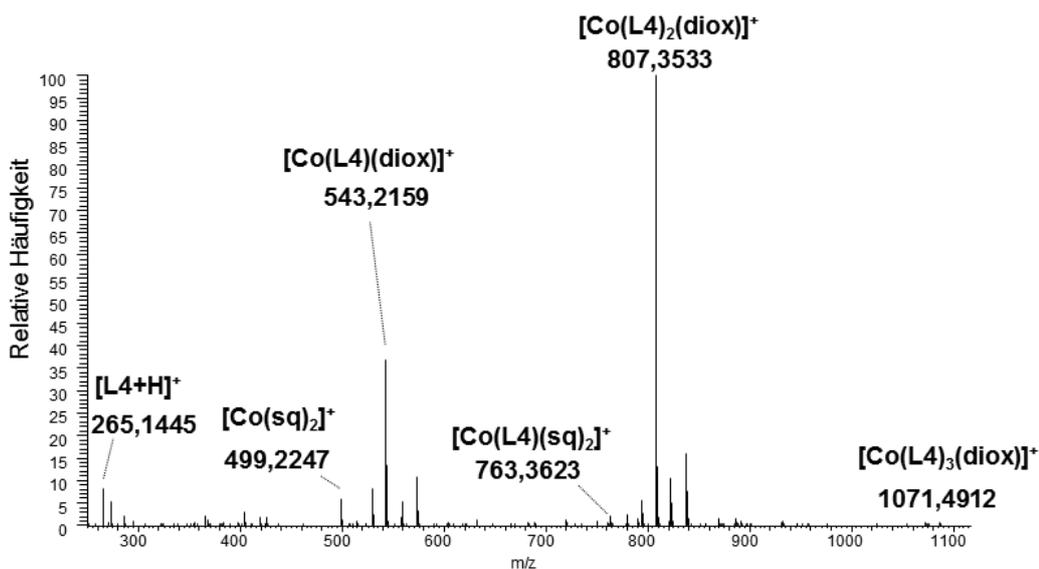
Da eine *in situ*-Reaktion nicht zum Erfolg geführt hatte, wurde versucht, den Komplex über zwei Stufen darzustellen. Zur Synthese des Zielmoleküls wurde das Cobalttetramer **Co2** in Toluol suspendiert und der NN-Ligand als Lösung in Toluol langsam zu dem Reaktionsgemisch getropft (Schema 2.21).



Schema 2.21. Darstellung von  ${}^{3,6}\text{Co3}$  ausgehend von dem Cobalttetramer **Co2**.

Bei Zugabe von **L4** erfolgte ein Farbumschlag von braun/schwarz nach grün. Es wurde 10 h unter Rückfluss erhitzt. Nach anschließender Aufarbeitung verblieb  ${}^{3,6}\text{Co3}$  als ein sehr intensiv grünes Pulver. Eine passende Elementaranalyse bestätigt das Vorliegen von  ${}^{3,6}\text{Co3}$  (Verhältnis  $\text{Co} : \text{L4} : \text{diox} = 1 : 1 : 2$ ). In Lösung ist der Komplex grün und zeigt beim Abkühlen einen Farbwechsel nach blau. Die temperaturabhängigen UV/Vis-Spektren werden in Kap. 2.2.5 beschrieben.

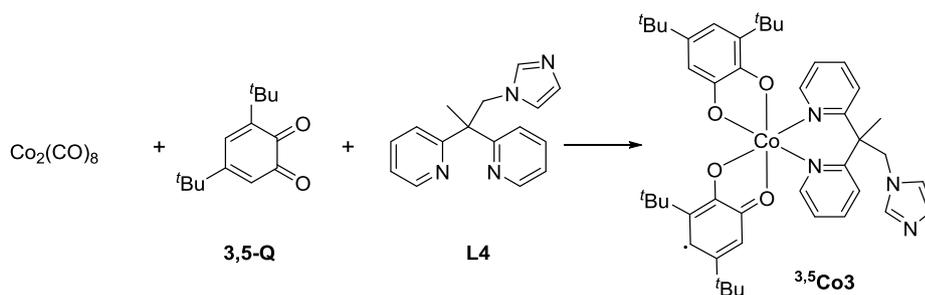
Das ESI(+)-Massenspektrum in MeOH zeigt, dass unter Elektrospray-Bedingungen eine Umkoordinationen stattfindet. Da anhand dieser Daten sowohl die Oxidationsstufe des Metallzentrums als auch der Liganden nicht zu bestimmen ist, werden die redoxaktiven Liganden hier mit diox (allgemein für Dioxolen-Liganden: cat oder sq) bezeichnet. So ist  $[\text{Co}(\text{L4})(\text{diox})]^+$  bei  $m/z = 543.2159$ ,  $[\text{Co}(\text{L4})(\text{sq})_2]^+$  bei  $m/z = 763.3623$ ,  $[\text{Co}(\text{L4})_2(\text{diox})]^+$  bei  $m/z = 807.3533$  und  $[\text{Co}(\text{L4})_3(\text{diox})]^+$  bei  $m/z = 1071.4912$  zu detektieren (Abb. 2.28).

Abb. 2.28. ESI(+)-Massenspektrum einer Lösung von  $^{3,6}\text{Co}_3$  in MeOH.

Komplex **Co3** ist auf Grund seines neutralen Charakters und der Anwesenheit der *tert*-Butyl-Gruppen in den meisten organischen Lösemitteln (selbst in Diethylether und Hexan) sehr gut löslich. Trotz umfangreicher Bemühungen gelang es daher bisher nicht, Einkristalle zu erhalten. Die einzige Analytik, die demzufolge Rückschlüsse auf die Zusammensetzung von **Co3** ermöglicht, ist die Elementaranalyse.

#### 2.2.2.3.2 [Co(3,5-cat)(3,5-sq)(L4)] ( $^{3,5}\text{Co}_3$ )

Bei der Synthese des analogen 3,5-substituierten Cobaltkomplexes  $^{3,5}\text{Co}_3$  konnte auf die Isolierung des Cobalttetramers **Co2** verzichtet werden (Schema 2.22). Wie Tabelle 2.11 zeigt, brauchte es allerdings auch hier einige Versuche, bis der gewünschte Komplex dargestellt werden konnte.

Schema 2.22. Darstellung des VT-Komplexes [Co(3,5-cat)(3,5-sq)(L4)] ( $^{3,5}\text{Co}_3$ ).

Der Grundgedanke, eine Koordination von **L4** an das Cobaltzentrum über die Imidazoleinheit zu vermeiden, war, zuerst zwei OO-Liganden und anschließend den Brückenliganden **L4** zu koordinieren. Folglich wurde zuerst Dicobaltoctacarbonyl in Toluol vorgelegt und anschließend **L4** zugegeben. Aber auch ein Wechsel des Lösemittels von Toluol zu einem Gemisch aus Toluol/Hexan über ein Gemisch aus DCM/Hexan führte nicht zum gewünschten Produkt (Tabelle 2.11, Einträge 1–3). Erst ein Wechsel des Lösemittels zu Diethylether und eine inverse Reihenfolge der Zugabe

(erst NN-Ligand, dann Chinon) führten zum Zielkomplex  $^{3,5}\text{Co}_3$ . Eine Durchführung der Synthese in THF statt Diethylether wirkte sich negativ auf die Bildung von  $^{3,5}\text{Co}_3$  aus. So zeigte die Reaktionslösung in THF beim Abkühlen zwar einen Farbwechsel von blau nach grün, allerdings zeigte der nach Aufarbeitung entstandene Feststoff einmal zur Trockne gebracht und neu gelöst in THF oder Aceton dieses Verhalten nicht mehr. In Diethylether löste sich das erhaltene Material nicht und auch die Elementaranalyse stimmt nicht mit dem Zielkomplex überein. Eine Aufreinigung des erhaltenen Materials blieb erfolglos.

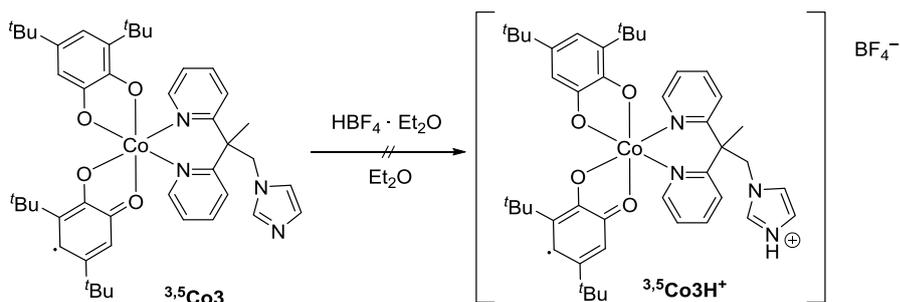
Tabelle 2.11. Übersicht über die versuchten Reaktionsbedingungen zur Darstellung von  $[\text{Co}(\text{3,5-sq})(\text{3,5-cat})(\text{L4})] (^{3,5}\text{Co}_3)$ .

Eintrag	Edukt	Zugabe 1	Zugabe 2	Lösemittel	Farbveränderung
1	$\text{Co}_2(\text{CO})_8$	3,5-Q	L4	Toluol	-
2	$\text{Co}_2(\text{CO})_8$	3,5-Q	L4	Hexan/Toluol	-
3	$\text{Co}_2(\text{CO})_8$	3,5-Q	L4	Hexan/ DCM	-
4	$\text{Co}_2(\text{CO})_8$	L4	3,5-Q	$\text{Et}_2\text{O}$	☺
5	$\text{Co}_2(\text{CO})_8$	L4	3,5-Q	THF	-

Folglich ist es notwendig, zur Darstellung von  $^{3,5}\text{Co}_3$  zuerst Dicobaltoctacarbonyl und den Stickstoffliganden L4 vorzulegen (Tabelle 2.11, Eintrag 4). Bei Zugabe von Diethylether zu den beiden Feststoffen fand sofort eine Gasentwicklung statt. 3,5-Q wurde augenblicklich gelöst in Diethylether zu dem Reaktionsgemisch gegeben, wodurch sich die Gasentwicklung verstärkte und ein Farbumschlag von braun zu einem sehr farbintensiven grün-blau stattfindet. Nach 20 h Rühren wurde filtriert und das grün-graue Pulver mit Diethylether gewaschen. Der isolierte Feststoff ist unlöslich in Aceton, Toluol und Diethylether. Die Elementaranalyse weist einen zu hohen Stickstoff- und einen zu niedrigen Kohlenstoffwert auf; der Wasserstoffwert liegt im erwarteten Bereich. Die Vermutung liegt nahe, dass es sich hierbei um polymere Ketten des Komplexes handelt. Der Zielkomplex  $^{3,5}\text{Co}_3$  fand sich im Filtrat wieder und fällt stets als definiertes  $\text{Et}_2\text{O}$ -Solvat an. Auch nach Tagen im Feinvakuum lässt sich das Solvatlösemittel nicht entfernen. In verdünnten Lösungen erscheint der Komplex bei Raumtemperatur grün, bei tiefen Temperaturen türkis. Detailliertere Beschreibungen der temperaturabhängigen UV/Vis-Spektren werden in Kapitel 2.2.5 gegeben. Wie auch schon für  $^{3,6}\text{Co}_3$  beobachtet werden konnte, findet unter Elektrospray-Bedingungen in MeOH eine Umkoordination statt.

### 2.2.2.3.3 Umsetzung von $[\text{Co}(\text{3,5-sq})(\text{3,5-Cat})(\text{L4})] (^{3,5}\text{Co}_3)$ mit $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$

Um den gewünschten valenztautomeren Komplex  $^{3,5}\text{Co}_3$  leichter isolieren und die Strukturaufklärung unterstützen zu können, wurde versucht, die nicht koordinierende Imidazoleinheit zu protonieren (Schema 2.23). Dadurch würde ein kationischer Komplex entstehen, der das sehr gute Löslichkeitsverhalten des Eduktes deutlich herabsetzen und damit leichter zu kristallisieren sein sollte.

Schema 2.23. Umsetzung des  $^{3,5}\text{Co3}$  mit  $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ .

Nach Lösen von  $^{3,5}\text{Co3}$  in  $\text{Et}_2\text{O}$  wurde in mehreren Ansätzen eine unterschiedliche Äquivalentzahl an  $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  als Lösung in  $\text{Et}_2\text{O}$  zu getropft. Die zuvor grün-blaue Lösung verfärbte sich augenblicklich rot, und es fiel ein roter Feststoff aus. Dieser wurde filtriert und mit Diethylether gewaschen. Es fiel auf, dass das rote Pulver stark hygroskopisch ist. Die Elementaranalyse zeigt ein uneinheitliches Material, dessen Werte nicht mit den berechneten übereinstimmen. Laut Elementaranalyse ist dem roten Pulver je nach Messung ein Verhältnis von  $\text{CoN}_4\text{C}_{28}\text{H}_{48}\text{O}_x$  bzw.  $\text{CoN}_4\text{H}_{32}\text{H}_{52}\text{O}_x$  zuzuschreiben (vgl. berechnet für  $^{3,5}\text{Co3H}^+$   $\text{CoN}_4\text{C}_{44}\text{H}_{57}\text{O}_x$  und für  $^{3,5}\text{Co3}$   $\text{CoN}_4\text{C}_{44}\text{H}_{56}\text{O}_x$ ). Bisher lassen sich diese Werte aber keiner sinnvollen Strukturformel zuordnen. Eine isothermale Diffusion von Diethyletherdampf in eine Lösung des isolierten Pulvers in MeCN ergab orangefarbene sehr luft- und wasserempfindliche Einkristalle, die für eine Röntgenstrukturuntersuchung geeignet waren. Die erhaltene Struktur ist in Abb. 2.29 dargestellt.

Zu sehen ist eine Zersetzung des Komplexes und Bildung eines Hexakisacetonitril- $\text{Co}^{\text{II}}$ -tetrafluoroborat-Komplexes,  $[\text{Co}(\text{CH}_3\text{CN})_6](\text{BF}_4)_2$ . Die Co-N-Bindungslängen liegen mit  $2.1 \text{ \AA}$  im Bereich für hs- $\text{Co}^{\text{II}}$ -Metallzentren. Eine versuchte Kristallisation des roten Pulvers in anderen nicht koordinierenden Lösemitteln blieb bisher erfolglos.

Auch das ESI(+)-Massenspektrum des isolierten roten Pulvers in MeOH gibt keinen Hinweis auf eine erfolgreiche Protonierung. Es zeigt den freien Liganden **L4** als Basispeak bei  $m/z = 265.1447$ , daneben aber auch viele unbekannte Spezies mit mittlerer relativer Häufigkeit. Signale, die den freien OO-Liganden zugeordnet werden können, sind nicht zu detektieren.

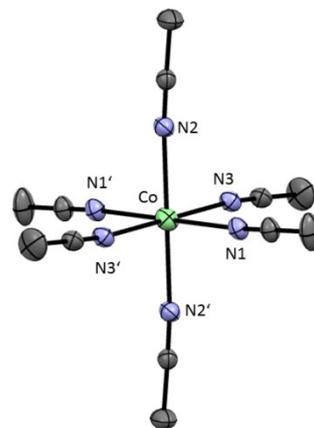


Abb. 2.29. ORTEP-Darstellung des aus der Umsetzung von  $^{3,5}\text{Co3}$  mit  $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  erhaltenen Komplexes  $[\text{Co}(\text{CH}_3\text{CN})_6](\text{BF}_4)_2$ . Wasserstoffatome und Gegenionen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Signale, die den freien OO-Liganden zugeordnet werden können, sind nicht zu detektieren.

### 2.2.2.4 Umsetzung von $\text{Co}_3$ mit $[\text{Fe}(\text{N}_5)\text{L}](\text{OTf})_2$

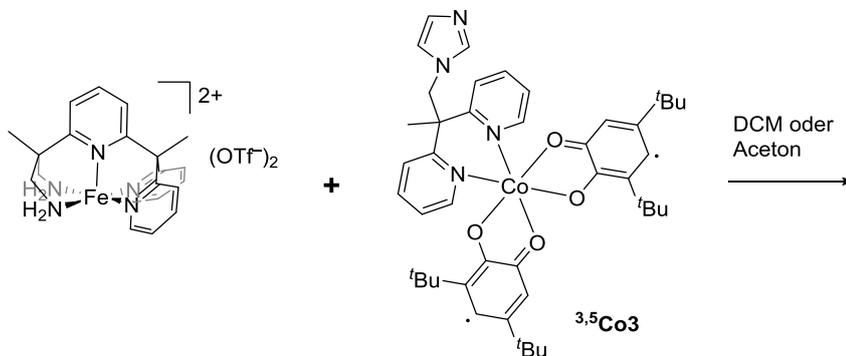
Da gezeigt werden konnte, dass der Brückenligand mit einem Cobaltzentrum und redoxaktiven Dioxolen-Liganden einen valenztautomeren Komplex bildet, wurde nun versucht, diesen mit *in situ* hergestellten Eisen(II)-Komplexen mit einer pentadendaten Koordinationskappe umzusetzen (Abb. 2.30).



Abb. 2.30. Alternativer Ansatz zur Darstellung eines  $[\text{FeCo}]$ -Komplexes ausgehend von dem Cobaltkomplex  ${}^{3,5}\text{Co}_3$ , der den Brückenliganden  $\text{L}_4$  trägt und einem *in situ* hergestellten Eisen(II)-Komplex mit pentadentater Koordinationskappe.

#### 2.2.2.4.1 Umsetzung von $\text{Co}_3$ mit $[\text{Fe}(\text{py}_3\text{N}_2)]^{2+}$

Schema 2.24 zeigt die Umsetzung von  $[\text{Fe}(\text{py}_3\text{N}_2)](\text{OTf})_2$  mit dem valenztautomeren Komplex  ${}^{3,5}\text{Co}_3$ . Einen Überblick über die getesteten Reaktionsbedingungen zur Verknüpfung der beiden Komponenten zeigt Tabelle 2.12. Des Weiteren sind die verwendeten Lösemittel sowie die aus den jeweiligen Umsetzungen isolierten Verbindungen tabelliert.



Schema 2.24. Versuchte Verknüpfung von  ${}^{3,5}\text{Co}_3$  mit  $[\text{Fe}(\text{py}_3\text{N}_2)](\text{OTf})_2$ .

Tabelle 2.12. Übersicht über die getesteten Reaktionsbedingungen für die Verknüpfung eines *in situ* hergestellten  $\text{Fe}^{\text{II}}$ -Komplexes  $[\text{Fe}(\text{py}_3\text{N}_2)](\text{OTf})_2$  mit  $\text{Co}_3$ .

Eintrag	Edukt (Fe)	Edukt (Co)	LM	Isolierte Verbindungen
1	$[\text{Fe}(\text{py}_3\text{N}_2)]^{2+}$	$[\text{CoL}_4(\text{sq})_2]$ ( $\text{Co}_3$ )	Aceton	$[\text{Co}(\text{py}_3\text{N}_2)\text{-CO}_3^{2\text{-}}\text{-Co}(\text{py}_3\text{N}_2)]^{4+}$ ( $\text{Co}_4$ )
2	$[\text{Fe}(\text{py}_3\text{N}_2)]^{2+}$	$[\text{CoL}_4(\text{sq})_2]$ ( $\text{Co}_3$ )	DCM	graugrünes Pulver

Die versuchte Verknüpfung des Eisenkomplexes  $[\text{Fe}(\text{py}_3\text{N}_2)]^{2+}$  mit dem valenztautomeren Cobaltkomplex  ${}^{3,5}\text{Co}_3$  erfolgte in Aceton oder DCM. Bei beiden Ansätzen wurde der Cobaltkomplex als Lösung langsam zu dem *in situ* hergestellten  $[\text{Fe}(\text{py}_3\text{N}_2)]^{2+}$ -Komplex getropft. Es erfolgte sofort

ein Farbumschlag von orange nach grün/grau/schwarz. Die Reaktionslösung wurde 12 h gerührt, anschließend das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt und das zurückbleibende schwarz wirkende Harz in Et<sub>2</sub>O suspendiert. Nach Filtration und Waschen mit Et<sub>2</sub>O verblieb bei beiden Ansätzen ein graugrünes Pulver, dessen Elementaranalyse nur im Kohlenstoffwert vom Zielkomplex abweicht (Tabelle 2.13).

Tabelle 2.13. Erhaltene Elementaranalysen für die Umsetzung von [Fe(py<sub>3</sub>N<sub>2</sub>)L](OTf)<sub>2</sub> mit <sup>3,5</sup>Co<sub>3</sub>.

	N	C	H	S
Ber. für [FeCo]-Dimer	8.60	54.92	5.57	4.29
Gef. (Ansatz Aceton)	8.69	50.34	5.34	4.15
Gef. (Ansatz DCM)	8.13	51.66	5.03	4.29
Ber. für <b>Co4</b>	9.53	38.43	3.43	8.73

Vereinzelte orangefarbene Einkristalle konnten nach etlichen Monaten durch isothermale Diffusion von Diethyletherdampf in eine acetonhaltige Lösung des grauen Materials gewonnen werden. Diese sind jedoch von schlechter Qualität ( $R_{\text{int}} = 0.2879$ ,  $R_{\sigma} = 0.2644$ ), so dass lediglich Aussagen über die Konnektivität getroffen werden können.

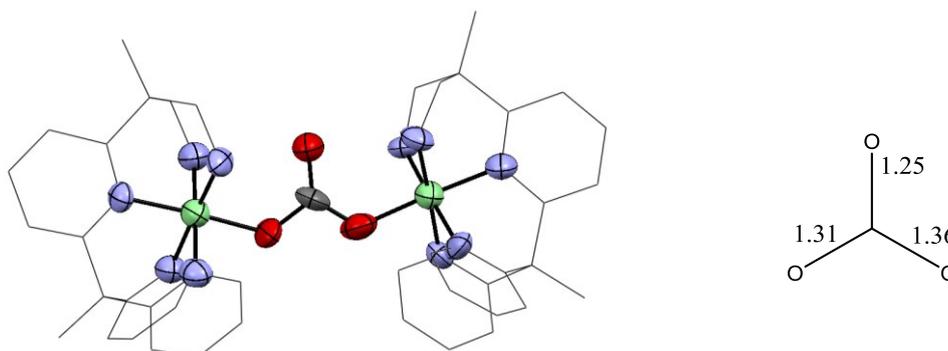


Abb. 2.31. Vorläufige Kristallstruktur des Tetrakations von [Co(py<sub>3</sub>N<sub>2</sub>)-CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>-Co(py<sub>3</sub>N<sub>2</sub>)](OTf)<sub>4</sub> (**Co4**).

Zu sehen ist ein zweikerniger Cobaltkomplex, der höchstwahrscheinlich über ein Carbonat-Dianion verbrückt ist. Zu finden sind vier Triflat-Gegenionen. Die Co-N-Bindungslängen liegen mit 1.9 Å im typischen Bereich für ls-Co<sup>III</sup>-Verbindungen.

Soweit diese Aussage möglich ist, unterstützt das Vorliegen unterschiedlich langer C-O-Bindungslängen im verbrückenden Liganden die These eines koordinierten Carbonat-Dianions.<sup>[169]</sup> Die in Koordination mit den Metallionen befindlichen C-O-Verknüpfungen (1.3 Å) sind länger als die distalen C-O-Bindungen (1.2 Å). Bei Betrachtung entlang der Co1...Co2-Achse ist eine ekliptische Anordnung der Koordinationsfragmente zu erkennen. Die primären Aminofunktionen bilden ein umfangreiches WSB-Netzwerk sowohl zum Carbonat-Dianion als auch zu den Gegenionen aus. Dieses Netzwerk könnte die Anordnung der Aminofunktionen in Nachbarschaft zu dem verbrückenden Carbonato-Liganden erklären.

Das ESI(+)-Massenspektrum des graugrünen Pulvers in MeOH zeigt viele unbekannte Spezies mit großer relativer Häufigkeit. Bisher konnte lediglich der Basispeak bei  $m/z = 807.3554$  einem

$[\text{Co}(\mathbf{L4})_2(\text{diox})]^+$ -Komplex und die Signale mit geringerer Intensität bei  $m/z = 265.1450$  und  $m/z = 1071.4937$  dem Liganden **L4** in protonierter Form und dem Monokation  $[\text{Co}(\mathbf{L4})_3(\text{diox})]^+$  zugeordnet werden.

Da sich im selben Spektrum kein Hinweis auf das Vorhandensein von **Co4** findet und auch die ermittelte Elementaranalyse des grauen Pulvers nicht mit der für **Co4** berechneten übereinstimmt, kann davon ausgegangen werden, dass **Co4** nicht direkt bei der Umsetzung von  $[\text{Fe}(\text{py}_3\text{N}_2)]^{2+}$  mit **Co3** entsteht. Da die Probe mehrere Monate in Lösung gelagert wurde, ist nicht auszuschließen, dass eine Reaktion mit Luftsauerstoff stattgefunden hat. Woher der Carbonato-Ligand letztendlich stammt, kann zum gegenwärtigen Zeitpunkt nicht geklärt werden.

#### 2.2.2.4.2 Umsetzung von **Co3** mit $[\text{Fe}(\text{py}_5)]^{2+}$

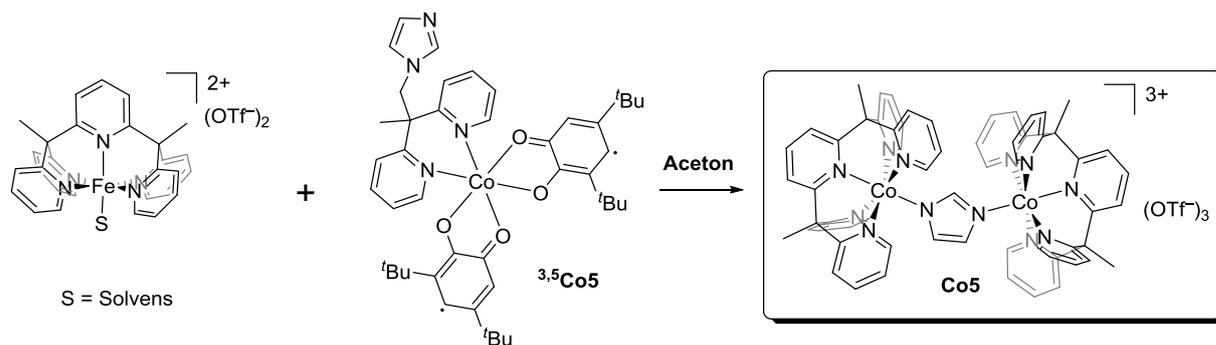
Da bereits in Kapitel 2.1.3.2 gezeigt werden konnte, dass  $[\text{Fe}(\text{py}_5)]^{2+}$  je nach koordiniertem sechsten Liganden temperaturabhängig im hs- oder ls-Zustand vorliegt, wurden die Umsetzungen des Eisen(II)-Komplexes der  $\text{py}_5$ -Koordinationskappe mit **Co3** bei verschiedenen Temperaturen vorgenommen. Eine Übersicht über die getesteten Reaktionsbedingungen zeigt Tabelle 2.14.

Tabelle 2.14. Übersicht über die Umsetzung von  $[\text{Fe}(\text{py}_5)]^{2+}$  (Triflat-Salze) mit  $^{3,5}\text{Co3}$ .

Eintrag	Edukt (Fe)	Edukt (Co)	LM	Isolierte Verbindungen
1	hs- $[\text{Fe}(\text{py}_5)]^{2+}$ (Fe6)	$[\text{Co}^{\text{II}}(\mathbf{L4})(\text{sq})_2]^{\text{hs}}$ (Co3)	MeOH	$[\text{Co}(\text{py}_5)\text{-Im-Co}(\text{py}_5)]^{3+}$ (Co5)
2	ls- $[\text{Fe}(\text{py}_5)]^{2+}$ (Fe6)	$[\text{Co}^{\text{III}}(\mathbf{L4})(\text{sq})(\text{cat})]^{\text{ls}}$ (Co3)	MeOH (T < -50 °C)	grünes Pulver, $[\text{Co}(\mathbf{L4})_2(\text{sq})(\text{cat})]$ (Co6)
3	hs- $[\text{Fe}(\text{py}_5)]^{2+}$	$[\text{Co}^{\text{II}}(\mathbf{L4})(\text{sq})_2]^{\text{hs}}$ (Co3)	THF	ockerfarbenes Pulver, graues Pulver

$[\text{Fe}(\text{py}_5)]^{2+}$  (Triflatsalz) wurde *in situ* hergestellt, indem der Ligand mit  $\text{Fe}(\text{OTf})_2$  bei Raumtemperatur in einer methanolischen Lösung umgesetzt wurde (Eintrag 1). Zu der Lösung wurde **Co3** gelöst in MeOH langsam zugetropft (Schema 2.25). Nach Aufarbeitung ergab sich ein grau-blaues Pulver, dessen Elementanalyse lediglich um ca. 2 % vom berechneten Kohlenstoffwert des dinuklearen  $[\text{FeCo}]$ -Komplexes abweicht.

Orangefarbene Einkristalle konnten innerhalb von Wochen durch isothermale Diffusion von Diethyletherdampf in eine methanolische Lösung des grau-blauen Pulvers gewonnen werden. Die vorgefundene Kristallstruktur ist in Abb. 2.32, ausgewählte Bindungslängen sind in Tabelle 2.15 dargestellt.



Schema 2.25. Umsetzung von  $[\text{Fe}(\text{py}_5)](\text{OTf})_2$  und  ${}^{3,5}\text{Co}3$  in Aceton und der hierbei entstandene zweikernige, über ein Imidazolat-Anion verbrückte Cobaltkomplex **Co5**.

Tabelle 2.15. Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und Verzerrungsparameter von **Co5**.

<b>hs-Co<sup>II</sup></b>	
<b>Co-N1/<math>\text{\AA}</math></b>	2.126(10)
<b>Co-N2/<math>\text{\AA}</math></b>	2.138(10)
<b>Co-N3/<math>\text{\AA}</math></b>	2.162(10)
<b>Co-N4/<math>\text{\AA}</math></b>	2.182(10)
<b>Co-N5/<math>\text{\AA}</math></b>	2.157(11)
<b>Co-N6/<math>\text{\AA}</math></b>	2.077(10)
<b>N6-C30/<math>\text{\AA}</math></b>	1.357(17)
<b>N6-C31/<math>\text{\AA}</math></b>	1.364(14)
<b><math>S[\text{O}_h]</math></b>	0.57
<b><math>\Sigma/^\circ</math></b>	71.1

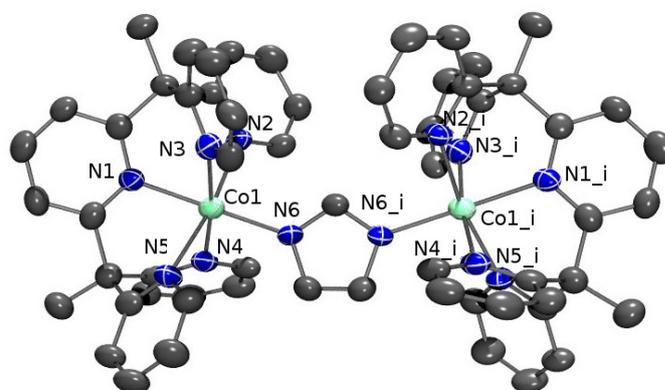


Abb. 2.32. ORTEP-Darstellung des Trikatens von **Co5**. Thermische Ellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeit. H-Atome und Gegenionen aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Zu sehen ist ein dinuklearer Cobaltkomplex, in dem jedes Cobaltzentrum quadratisch-pyramidal von der **py**<sub>5</sub>-Kappe umgeben ist. Die jeweils sechste Koordinationsstelle wird durch ein verbrückend koordinierendes Imidazolat-Anion besetzt. **Co5** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *P2/n* mit *Z* = 2. Die äquatorialen Pyridinringe (N2) benachbarter Moleküle bilden  $\pi$ -Stapel aus (Interebenenabstand: 3.640(2)  $\text{\AA}$ ).

Anhand der Röntgenstrukturdaten ist es schwierig zu unterscheiden, ob ein Eisen- oder Cobaltzentrum vorliegt. Die M-N-Bindungslängen liegen mit  $2.07 \text{ \AA} < d[\text{Co-N}] < 2.19 \text{ \AA}$  im typischen Bereich für hs-Co<sup>II</sup>-Komplexe verwandter Liganden.<sup>[170]</sup> Es konnte bereits gezeigt werden, dass der strukturverwandte Eisen(II)-Komplex **Fe11** mit einer **py**<sub>5</sub>-Kappe und dem Brückenliganden **L4** bei 150 K als ls-Komplex vorliegt. Würde es sich in dieser Verbindung um ein Eisenzentrum handeln, wären die Bindungslängen kleiner [vgl.  $d(\text{Fe-N})$ : 1.99...2.02  $\text{\AA}$ ].

Abb. 2.33 zeigt das ESI(+)-Massenspektrum der orangefarbenen Kristalle. Es kann kein zweikerniger über ein Imidazolat-Anion verbrückender Cobaltkomplex detektiert werden, jedoch ein einkerniger Cobaltkomplex bei  $m/z = 569.1728$  mit einem Imidazolat-Liganden an der sechsten

Koordinationsstelle. Den Signalen bei  $m/z = 537.118$  und  $m/z = 539.1019$  konnte bislang keine sinnvolle Zusammensetzung zugewiesen werden. Da ein Eisen-Ion im Gegensatz zu einem Cobalt-Ion ein typisches Isotopenmuster aufweist und ein solches nicht in den beiden Signalen wieder zu finden ist, kann von einfach positiv geladenen Cobaltkomplexen als Urheber dieser Signale ausgegangen werden.

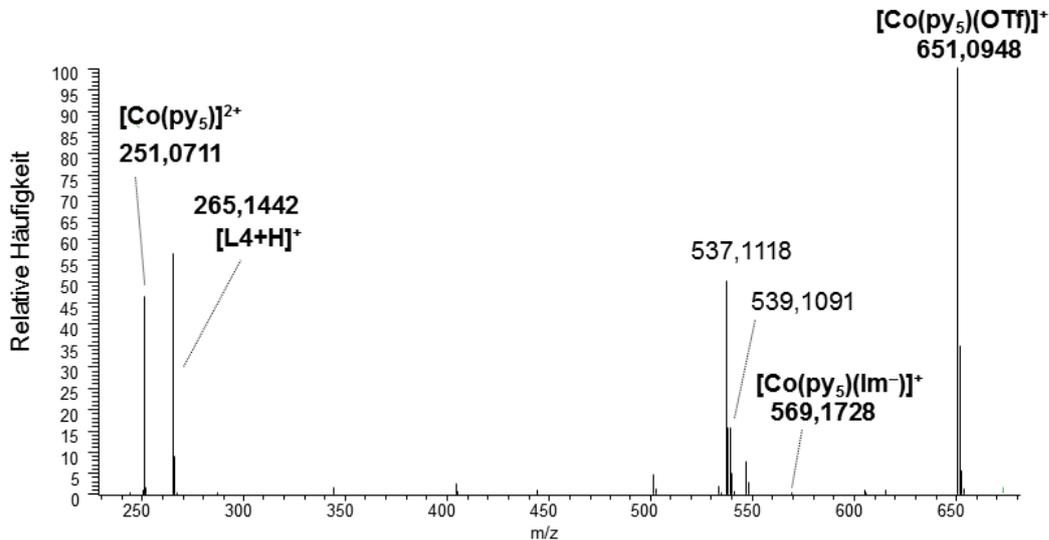


Abb. 2.33. ESI(+)-Massenspektrum der isolierten orangefarbenen Kristalle.

Der gleiche Ansatz wurde in MeOH bei  $T < -50\text{ °C}$  und bei Raumtemperatur in einem anderen Lösemittel (THF) wiederholt. Wie temperaturabhängige UV/Vis-Messungen belegen, liegt das Metallion in  $[\text{Fe}(\text{py}_5)\text{MeOH}](\text{OTf})_2$  bei  $T < -50\text{ °C}$  als  $\text{ls-Fe}^{\text{II}}$  und dasjenige in  $[\text{Co}(3,5\text{-sq})(3,5\text{-cat})(\text{L4})]$  (**Co3**) als  $\text{ls-Co}^{\text{III}}$  vor.  $[\text{Fe}(\text{py}_5)\text{MeOH}](\text{OTf})_2$  wurde *in situ* hergestellt und **Co3** als blaue Lösung zu dem grünen Eisenkomplex getropft. Nach 10 h Rühren bei  $T = -60\text{ °C}$  hatte sich die anfänglich grüne Reaktionslösung nach leicht braun verfärbt. Anschließend wurde das Lösemittel entfernt und der verbliebene Feststoff in Diethylether suspendiert. Nach Filtration und Waschen mit Diethylether verblieb ein grüner Feststoff mit uneinheitlicher Elementaranalyse. Das Filtrat, welches vermutlich den in  $\text{Et}_2\text{O}$  löslichen Eduktkomplex **Co3** enthält, änderte temperaturabhängig seine Farbe: graugrün bei Raumtemperatur und blaugrau bei tiefen Temperaturen.

Aus diesem Filtrat konnten bei Lagerung im Tiefkühler bei  $T = -30\text{ °C}$  nach drei Monaten Einkristalle gewonnen werden. Die Struktur des Cobaltkomplexes (**Co6**) mit zwei transständigen Brückenliganden **L4** und zwei Dioxolen-Liganden wird im folgenden Kapitel erläutert.

Bei dem Ansatz in THF konnte nach Aufarbeitung ein ockerfarbenes und ein graues Pulver isoliert werden. Die Elementaranalysen sind uneinheitlich. Dass es sich bei dem ockerfarbenen Pulver um Ligandn handelt, konnte durch ein in  $d_4\text{-MeOH}$  gemessenes paramagnetisches  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ausgeschlossen werden. Das ESI(+)-Massenspektrum in MeOH zeigt viele unbekannte Spezies. Der Basispeak wird wieder von einem wie schon bei der gleichen Umsetzung in MeOH beobachtbaren Ion bei  $m/z = 537.1117$  gebildet.

Die einzigen Signale, die derzeit zugeordnet werden können, sind die Kationen  $[\text{Co}(\text{py}_5)]^{2+}$  mit geringen relativen Häufigkeiten bei  $m/z = 251.0713$  und  $[\text{Co}(\text{py}_5)(\text{OTf})]^+$  bei  $m/z = 651.0948$ . Signale für Eisenkomplexe mit der  $\text{py}_5$ -Kappe oder solche, die auf eine wie schon bei der Umsetzung von **Co3** mit **Co6** beobachtete Umkoordination am Cobaltkomplex  $^{3,5}\text{Co3}$  hindeuten, sind nicht zu detektieren. Trotz intensiver Bemühungen gelang es nicht, Einkristalle zu erhalten.

### 2.2.2.5 $[\text{Co}(\text{L4})_2(\text{sq})(\text{cat})]$ (**Co6**) – Koordination in Wirklichkeit über das Imidazol?

Wie im vorherigen Kapitel angeführt, konnte aus der Umsetzung von  $[\text{Fe}(\text{py}_5)]^{2+}$  (Triflatsalz) mit  $[\text{Co}(3,5\text{-sq})(3,5\text{-cat})(\text{L4})]$  (**Co3**) bei Temperaturen unterhalb von  $T = -30^\circ\text{C}$  nach mehreren Wochen ein Cobaltkomplex mit einem Komponenten-Verhältnis  $\text{Co} : \text{L4} : \text{diox}$  von  $1 : 2 : 2$  erhalten werden. Die Struktur ist in Abb. 2.34 dargestellt, ausgewählte Bindungslängen und -winkel in Tabelle 2.16. Hier koordiniert **L4** nicht, wie auf Grund des Chelateffektes erwartet, über seine beiden Pyridinfunktionen, sondern über die Imidazoleinheit. Die Koordination beider Liganden **L4** erfolgt *trans* zueinander.

Trotz stimmiger Elementaranalyse für **Co3** (Verhältnis  $\text{Co} : \text{L4} : \text{diox} = 1 : 1 : 2$ ) führte auch ein direktes Lösen von **Co3** in DCM/Hexan und Lagerung der Kristallisationslösung über Monate bei  $T = -28^\circ\text{C}$  zum selben Material (gleiche Kristallstruktur). Wird **Co6** aus  $\text{Et}_2\text{O}$  kristallisiert, kristallisiert der Komplex in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$ , bei Kristallisation aus DCM ist die Raumgruppe  $C2/c$ .<sup>e</sup>

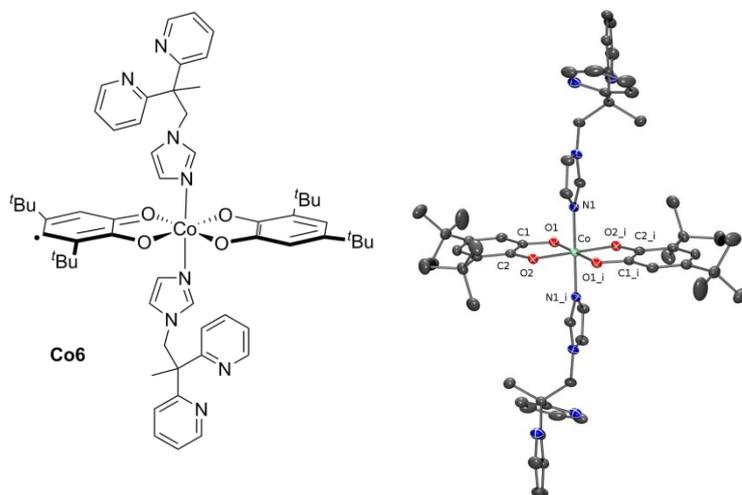


Tabelle 2.16. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **Co6** bei einer Messtemperatur von 150 K.

Abstand/Å	
Co1-N1	1.9307(15)
Co1-O1	1.8913(12)
Co1-O2	1.8799(12)
C1-O1	1.320(2)
C2-O2	1.323(2)

Abb. 2.34. Strukturformel und ORTEP-Darstellung von  $[\text{Co}(\text{L4})_2(\text{sq})_2]$  (**Co6**). Lösemittelmoleküle und H-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Die Messung erfolgte bei 150 K.

Das Cobaltzentrum befindet sich auf einem kristallographischen Inversionszentrum, so dass der zweite Dioxolen-Ligand durch Symmetrieelemente erzeugt wird. Beide OO-Donor-Liganden sind folglich nicht zu unterscheiden. Dennoch kann das Metallzentrum eindeutig als ein  $\text{ls-Co}^{\text{III}}$ -Zustand

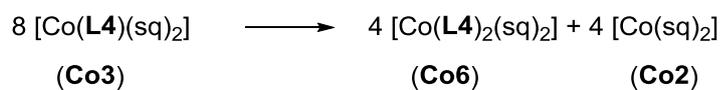
<sup>e</sup> DCM/Hexan:  $a = 12.0813(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 11.8156(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 19.0228(3) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 101.772(2)^\circ$ ,  $\gamma = 90^\circ$ ;  $Z = 2$ ,  $P2_1/c$ .  
 $\text{Et}_2\text{O}$ :  $a = 25.1456(14) \text{ \AA}$ ,  $b = 13.6972(7) \text{ \AA}$ ,  $c = 23.2172(13) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 113.965(7)^\circ$ ,  $\gamma = 90^\circ$ ;  $Z = 4$ ,  $C2/c$ .

identifiziert werden, was durch einen Vergleich der Co–N-Bindungslängen  $d[\text{Co1–N1}] = 1.93 \text{ \AA}$  mit den Literaturdaten ( $d[\text{ls–Co}^{\text{III}}\text{–N}]$ : 1.93...1.96  $\text{\AA}$ ) untermauert wird. Die Co–N-Bindungslängen für hs–Co<sup>II</sup>-Komplexe sind im Vergleich dazu deutlich länger ( $d[\text{hs–Co}^{\text{II}}\text{–N}]$ : 2.11...2.16  $\text{\AA}$ ).<sup>[79,81,171]</sup>

Um die Neutralität des Komplexes zu gewährleisten, muss die Metallionenladung (3+) von den beiden Dioxolen-Liganden kompensiert werden. Auf jedem Liganden müsste somit eine Ladung von formal –1.5 liegen, was eine Auswirkung auf die Bindungslängen im Liganden haben sollte. So liegen die C–O-Bindungslängen in den OO-Liganden mit  $d[\text{Co1–O1}] = 1.32 \text{ \AA}$  und  $d[\text{Co1–O2}] = 1.32 \text{ \AA}$  zwischen denen eines Catecholats-Dianions (1.35  $\text{\AA}$ ) und eines Semichinonats-Monoanions (1.29  $\text{\AA}$ ). Die C–C-Bindungsabstände innerhalb des Ringes sind alternierend, was eher für zwei Semichinonato-Liganden spricht. Für Catecholato-Liganden würde sich durch das Vorliegen eines aromatischen, delokalisierten  $\pi$ -Systems annähernd gleiche Bindungslängen ergeben.<sup>[68]</sup> Infolge der kristallographisch vorgegebenen Symmetrie kann nicht eindeutig auf das Vorliegen des einen oder des anderen Dioxolen-Ligand-Typs geschlossen werden; anhand der Co–N-Bindungslängen wird **Co6** aber eindeutig als ls–Co<sup>III</sup>-Komplex identifiziert.

Obwohl die Probe mehrfach röntgenkristallographisch vermessen wurde und alle untersuchten Einkristalle die Struktur **Co6** aufweisen, stimmt die an dieser Kristallcharge ermittelte Elementaranalyse nicht mit der für **Co3** oder **Co6** berechneten überein. Bisher kann nicht nachgewiesen werden, ob **Co6** erst während der Kristallisation bei tiefen Temperaturen oder bereits bei der Synthese von **Co3** entsteht. Da eine passende Elementaranalyse des nach der Aufarbeitung erhaltenen Materials jedoch ein Verhältnis von Co : **L4** : diox von 1 : 1 : 2 nahelegt, ist davon auszugehen, dass **Co6** erst während der Kristallisation gebildet wird.

Um dieses Problem zu lösen, würden sich Röntgenpulverbeugungsexperimente anbieten. Wenn **Co6** erst bei der Kristallisation entsteht, müsste nach Aufstellen einer Bilanz auch das Cobalttetramer **Co2** zu detektieren sein (Schema 2.26).



Schema 2.26. Mögliche Gleichung zur Bildung von **Co6** aus **Co3**.

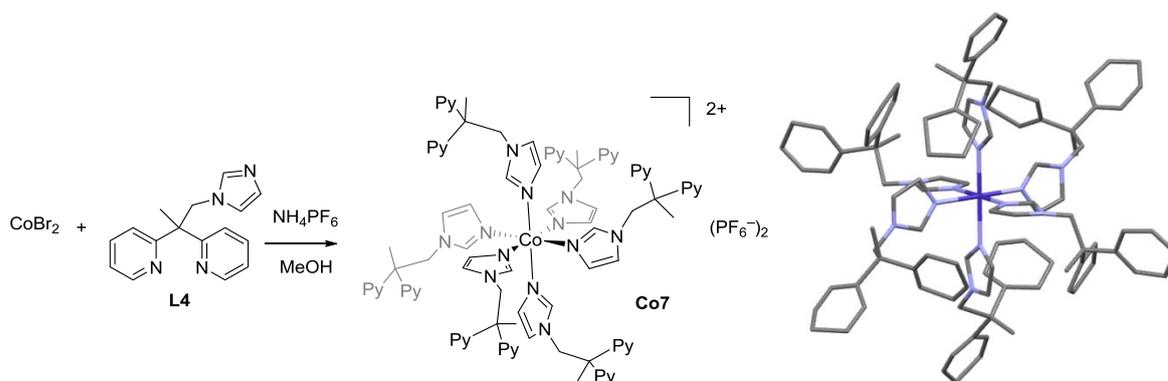
Obwohl das erhaltene Pulver mikrokristallin erscheint, zeigt es nur einen sehr breiten Röntgenreflex. Das Material ist daher als röntgenamorph einzustufen, weshalb keine weiteren Aussagen über die Zusammensetzung möglich sind.

In der Literatur finden sich keine Hinweise auf eine solche Beobachtung. Die wenigen bisher bekannten VT-Komplexe mit *trans*-ständigen einzähnigen Pyridin-Donorliganden wurden gezielt durch die Zugabe einzähniger N-Donoren hergestellt.<sup>[76,78,79,81,82]</sup> VT-Komplexe mit *trans*-ständigen Imidazoldonoren sind bisher wenig untersucht. Einzig die Gruppe um RUIZ-MOLINA verwendet ein

Bis-Imidazol als Brückenliganden, um hydrophobe polymere Nanopartikel mit der Zusammensetzung  $[\text{Co}(\text{bix})(\text{cat})_2]$  ( $\text{bix} = 1,4\text{-Bis}(\text{imidazolyl-1-ylmethyl})\text{benzol}$ ) herzustellen.<sup>[84,85]</sup>

Auch bei Umsetzung von  $\text{CoBr}_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$  mit drei Äquivalenten **L4** in einem Wasser/Aceton-Gemisch und anschließendem Anionenaustausch mit  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  findet eine Koordination nur über den Imidazolring und nicht, wie aufgrund des Chelateffektes zu erwarten, über die beiden Pyridin-Donoren statt (Schema 2.27).

Das erhaltene orangefarbene Pulver weist laut Elementaranalyse ein Ligand-Metallionenverhältnis von 6 : 1 auf. Eine negative Beilsteinprobe bestätigt den gelungenen Anionenaustausch von Bromid gegen Hexafluorophosphat. Kristalle, allerdings von schlechter Qualität ( $R_{\text{int}} = 0.2648$ ,  $R_{\sigma} = 0.2308$ ), ergeben sich durch langsames Verdampfen von Aceton aus einer Lösung von **Co7**.



Schema 2.27. Links) Umsetzung von **L4** mit  $\text{CoBr}_2$  zur Darstellung von  $[\text{Co}(\text{L4})_6](\text{PF}_6)_2$  (**Co7**). Rechts) Vorläufige Kristallstruktur von **Co7**. Gegenionen und H-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Bei  $m/z = 265.1452$  ist im ESI(+)-Massenspektrum der Ligand **L4** in protonierter Form als Basispeak zu sehen. Weiterhin können (mit nennenswerter Intensität) bei  $m/z = 557.7423$  das Dikation  $[\text{Co}(\text{L4})_4]^{2+}$  und bei  $m/z = 632.2067$  das Monokation  $[\text{Co}(\text{L4})\text{HCO}_2]^+$  mit koordiniertem Formiat-Ion detektiert werden.

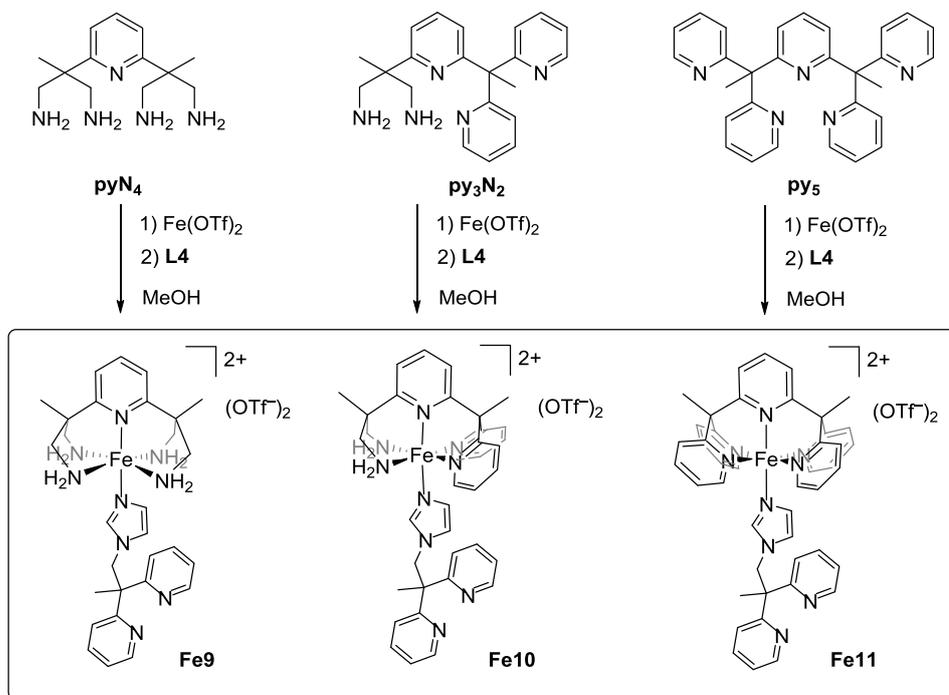
Der Ligand scheint bevorzugt über den Imidazoldonor an das Cobaltzentrum zu koordinieren. Da es trotz intensiver Bemühungen nicht gelungen ist, Einkristalle von  $[\text{Co}(3,5\text{-sq})(3,5\text{-cat})(\text{L4})]$  (**Co3**) zu gewinnen, deutet lediglich eine passende Elementaranalyse auf Bildung von **Co3** hin. Aus einer Lösung von **Co3** konnte jedoch nach Wochen und Lagerung der Kristallisationslösung bei  $-28^\circ\text{C}$   $[\text{Co}(3,5\text{-sq})(3,5\text{-cat})(\text{L4})_2]$  (**Co6**) gewonnen werden.

Als Schlussfolgerung aus den gemachten Beobachtungen wurde nunmehr der Versuch unternommen, Eisenkomplexe des Brückenliganden **L4** herzustellen, in denen dieser über seinen Imidazolring an das Metallzentrum koordiniert. Das Ziel ist sodann, an die noch unkoordinierten Pyridin-Funktionen durch Umsetzung mit dem Cobalttetramer **Co2** das Koordinationsfragment  $[\text{Co}(\text{OO})_2]$  zu koordinieren.

### 2.2.2.6 Eisen(II)-Komplexe der Form $[\text{Fe}(\text{N}_5)(\text{L4})](\text{OTf})_2$

#### 2.2.2.6.1 Synthese und Charakterisierung

Zur Synthese der Komplexe **Fe9**, **Fe10** und **Fe11** wurden die Liganden **pyN<sub>4</sub>**, **py<sub>3</sub>N<sub>2</sub>** und **py<sub>5</sub>** in einer methanolischen Lösung mit einer methanolischen Lösung von Eisen(II)triflat versetzt (Schema 2.28). Während die Farbe bei der Darstellung von **Fe9** sofort von leicht gelb nach rot umschlägt, findet bei den anderen beiden Ansätzen ein Farbumschlag von leicht gelb nach grün statt. Hier färbt sich das Reaktionsgemisch erst nach Zugabe des Brückenliganden **L4** rot. Stürzen mit Diethylether und anschließende Filtration ergab die Komplexe in moderaten bis guten Ausbeuten. Einkristalle der Verbindungen  $[\text{Fe}(\text{pyN}_4)\text{L4}](\text{OTf})_2$  (**Fe9**),  $[\text{Fe}(\text{py}_3\text{N}_2)\text{L4}](\text{OTf})_2$  (**Fe10**),  $[\text{Fe}(\text{py}_5)\text{L4}](\text{OTf})_2$  (**Fe11**) konnten durch isothermale Diffusion von Diethyletherdampf in Lösungen der Komplexe in Methanol (**Fe10**, **Fe11**) oder DCM (**Fe9**) erhalten werden. Die Strukturen der Verbindungen sind in Abb. 2.35, ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind Tabelle 2.17 in dargestellt.



Schema 2.28. Synthese der Eisenkomplexe mit koordiniertem Brückenliganden **L4** an der sechsten Koordinationsstelle.

Wie zu erkennen ist, liegen die Fe–N-Bindungslängen in allen drei Komplexen im Bereich von 2 Å und damit im typischen Bereich für  $\text{ls-Fe}^{\text{II}}$ -Verbindungen. **Fe10** hingegen weist aufgrund des *trans*-Effektes unterschiedliche Bindungslängen auf. So sind die koordinativen Bindungslängen zu den primären Aminen  $d[\text{Fe1-N4/N5}] = 2.02 \text{ \AA}$  ein wenig länger als zu den *trans*-ständigen Pyridinringen  $d[\text{Fe1-N2/N3}] = 1.96 \text{ \AA}$ . Dies korreliert, wie bereits für den analogen MeCN-Komplex **Fe2** beschrieben, mit der  $\sigma$ -Donor- und  $\pi$ -Akzeptorfähigkeit der Liganden.

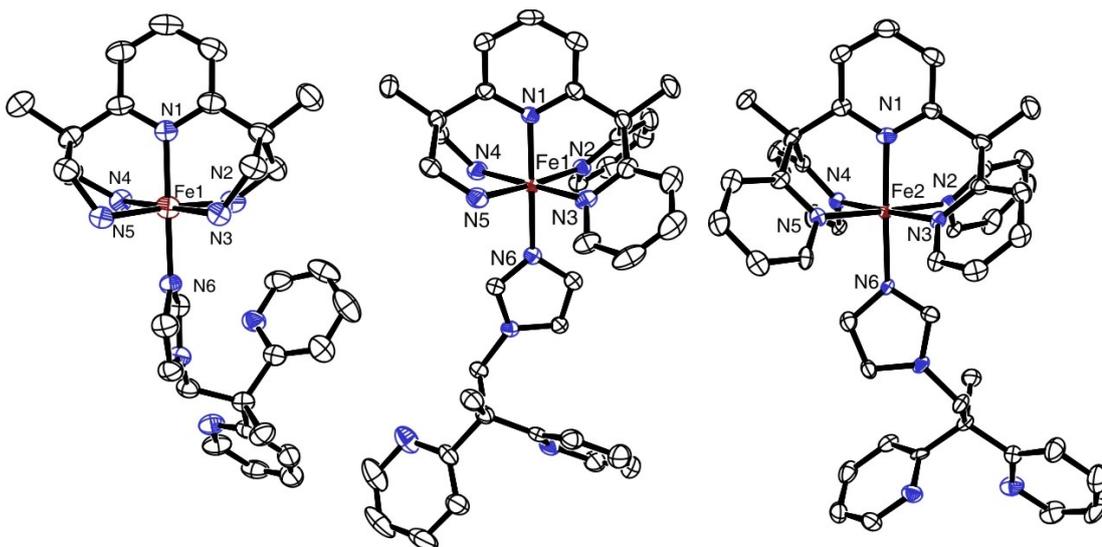


Abb. 2.35. ORTEP-Darstellung der Dikationen der Komplexe **Fe9**, **Fe10** und **Fe11** bei 150 K. Thermische Ellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeit. Triflat-Gegenionen, Wasserstoffatome und Solvensmoleküle sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

Das Koordinationspolyeder entspricht in allen Fällen einem Oktaeder, wobei durch den großen sterischen Anspruch der Pyridinringe die *cis*-Winkel von **Fe11** stärker von  $90^\circ$  abweichen. Daraus resultiert eine größere Abweichung des kontinuierlichen Symmetriemaßes von 0.

Tabelle 2.17. Verzerrungsparameter und ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] für die Komplexe **Fe9**, **Fe10** und **Fe11**.

	<b>Fe9</b>	<b>Fe10</b>	<b>Fe11</b>
<b>N1–Fe/</b> $\text{\AA}$	1.959(4)	1.946(3)	1.968(5)
<b>N2–Fe/</b> $\text{\AA}$	2.027(4)	1.954(3)	2.023(5)
<b>N3–Fe/</b> $\text{\AA}$	2.046(5)	1.957(3)	2.011(5)
<b>N4–Fe/</b> $\text{\AA}$	2.012(4)	2.019(3)	2.024(5)
<b>N5–Fe/</b> $\text{\AA}$	2.039(4)	2.018(3)	2.006(5)
<b>N6–Fe/</b> $\text{\AA}$	1.999(4)	2.001(3)	1.996(5)
<b><i>d</i>Fe(N2–N5)/</b> $\text{\AA}$	2.031(4)	N2–N3: 1.955(3) N4–N5: 2.019(3)	2.016(5)
$\Sigma/^\circ$	29.7	16.4	33.6
<b><i>S</i>(<math>O_h</math>)</b>	0.14	0.09	0.25

**Fe11** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  mit  $Z = 4$ . Das eingelagerte Methanalmolekül bildet WSB zu einem der Triflat-Gegenionen. Zwei Moleküle bilden  $\pi$ -Stapel über kristallographisch äquivalente Pyridinringe (Interebenenabstand:  $3.577(5) \text{\AA}$ ). **Fe9** und **Fe10** kristallisieren in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit  $Z = 2$  ohne Lösemittelmoleküle. Die primären Amine bilden in beiden Fällen WSB zu den Gegenionen aus.

Während der axiale Pyridinring des **py**<sub>5</sub>-Liganden und der Imidazolring von **L4** in **Fe9** orthogonal zueinander stehen ( $\approx 89.02^\circ$ ), liegen diese bei den anderen beiden Verbindungen beinahe koplanar vor. Hier liegt nur eine kleine Verdrillung von  $10^\circ$  (**Fe10**) bzw.  $11^\circ$  (**Fe11**) vor. Beobachtet wurde dieses Phänomen gleichermaßen in der Literatur. So stehen die entsprechenden Ringe des Komplexes  $[\text{Fe}(\text{pyN}_4)(\text{MeIm})](\text{OTf})_2$  (MeIm = Methylimidazol) orthogonal zueinander, während im Falle von  $[\text{Fe}(\text{py}_5^{\text{OMe}})\text{py}](\text{OTf})_2$  (py = Pyridin) Planarität vorliegt. Begründet wird die Verdrehung bei  $[\text{Fe}(\text{pyN}_4)(\text{MeIm})](\text{OTf})_2$  durch eine signifikante  $\pi$ -Bindungswechselwirkung zwischen dem  $d_{xz}$ -, dem  $d_{yz}$ -Orbital und den beiden heteroaromatischen, axialen Donoren.<sup>[105,172]</sup>

### 2.2.2.6.2 Elektrochemische Untersuchung von $[\text{Fe}(\text{N}_5)(\text{L4})](\text{OTf})_2$

Ähnlich den CV-Untersuchungen der analogen MeCN-Komplexe **Fe1**, **Fe2** und **Fe3** zeigt sich auch hier der Einfluss der Koordinationskappen auf den Elektronenreichtum der Komplexe. Die Cyclovoltammogramme sind in Abb. 2.36 gezeigt, die Halbstufenpotentiale der Redoxereignisse sind in Tabelle 2.18 gelistet. Im untersuchten Potentialbereich von  $-1.5$  mV bis  $1.5$  mV treten keine weiteren Redoxereignisse auf. Alle gemessenen Potentiale konnten innerhalb weniger Millivolt reproduziert werden.

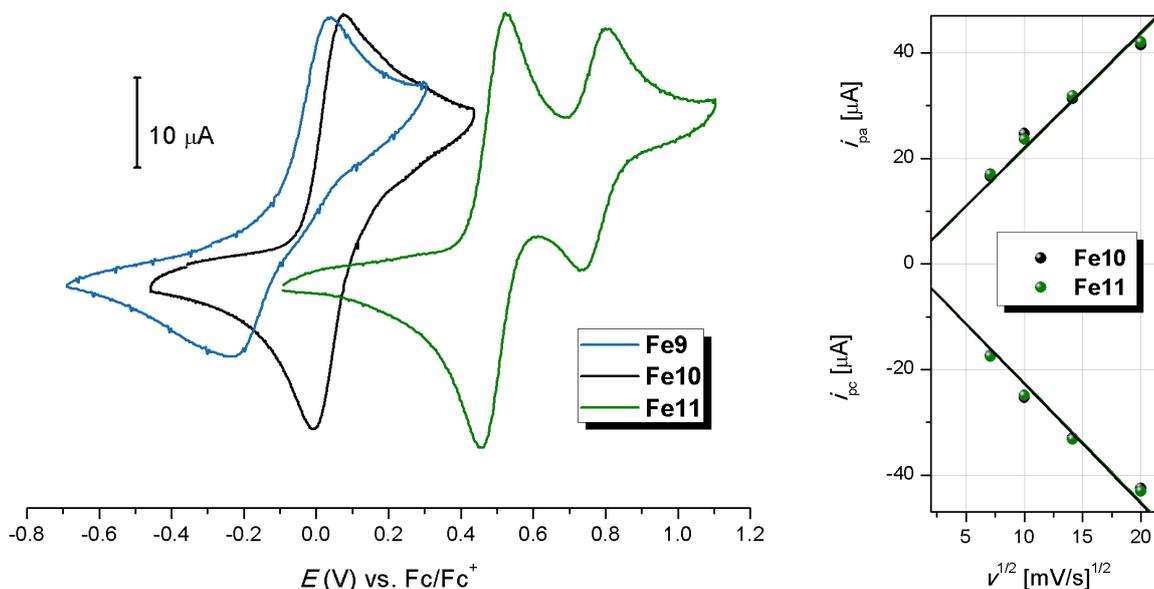


Abb. 2.36. Links) Cyclovoltammogramme von **Fe9**, **Fe10** und **Fe11** in MeCN (2 mM). 0.1 M  $[\text{nBu}_4\text{N}]\text{PF}_6$  als Leitsalz. Referenziert gegen  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ . Vorschubgeschwindigkeit 100 mV/s. Rechts) Auftragung des anodischen und kathodischen Spitzenstromes in Abhängigkeit von der Wurzel der Vorschubgeschwindigkeit.

Das Cyclovoltammogramm von **Fe9** weist einen Oxidations- und einen Reduktionspeak auf ( $E_{\text{pa}} = 41$  mV,  $E_{\text{pc}} = -237$  mV). Es handelt sich hier nicht um die korrespondierende Reduktion von 41 mV ( $\Delta E = 278$  mV), sondern vermutlich um die Reduktion eines Folgeproduktes. Hier liegt ein EC-Mechanismus (Elektronentransfer mit gekoppelter chemischer Reaktion) vor. Möglicherweise findet in Lösung eine Dekoordination des Brückenliganden **L4** und Koordination eines MeCN-Moleküls statt. Der  $[\text{Fe}(\text{pyN}_4)\text{MeCN}](\text{OTf})_2$ -Komplex wird elektrochemisch oxidiert und der

entstandene Eisen(III)-Komplex reagiert entweder mit sich selbst oder einer weiteren in Lösung vorhandenen Verbindung, beispielsweise dem Brückenliganden **L4**.<sup>[154]</sup> Gestützt wird diese Hypothese durch die recht starke Verschiebung sowohl des anodischen als auch des kathodischen Spitzenpotentials auf  $E_{pa} = 78$  mV bzw.  $E_{pc} = -356$  mV bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 400 mV/s. (vgl. 100 mV/s:  $E_{pa} = 41$  mV und  $E_{pc} = -237$  mV). Dazu verringert sich der kathodische Spitzenstrom mit ansteigender Vorschubgeschwindigkeit. Der Grund dafür ist, dass durch eine chemische Folgereaktion der vorher oxidierte Eisen(III)-Komplex nicht mehr zur Verfügung steht und sich dadurch der Reduktionspeak verringert.

Tabelle 2.18. Daten der elektrochemischen Messung von **Fe9**, **Fe10** und **Fe11** in MeCN (2 mM). 0.1 M [*n*Bu<sub>4</sub>N]PF<sub>6</sub> als Leitsalz. Referenziert gegen Fc/Fc<sup>+</sup>. Vorschubgeschwindigkeit 100 mV/s.

Verbindung	$E_{pa}$ [mV]	$E_{pc}$ [mV]	$E_{1/2}$ [mV]	$\Delta E$ [mV]	$i_{pa}/i_{pc}$
[Fe( <b>py</b> N <sub>4</sub> ) <b>L4</b> ](OTf) <sub>2</sub> ( <b>Fe9</b> )	41	-237	-	278	1.32
[Fe( <b>py</b> <sub>3</sub> N <sub>2</sub> ) <b>L4</b> ](OTf) <sub>2</sub> ( <b>Fe10</b> )	75	-4	36	79	0.92
[Fe( <b>py</b> <sub>5</sub> ) <b>L4</b> ](OTf) <sub>2</sub> ( <b>Fe11</b> )	523	454	488	69	0.95
[Fe( <b>py</b> <sub>5</sub> )MeCN](OTf) <sub>2</sub> ( <b>Fe3</b> )	802	737	769	62	1.08

**Fe10** zeigt einen reversiblen Redoxprozess bei  $E_{1/2} = 36$  mV und **Fe11** zwei Redoxprozesse bei  $E_{1/2} = 488$  mV und  $E_{1/2} = 769$  mV. Wie schon für [Fe(**py**<sub>5</sub>)**L1**](OTf)<sub>2</sub> (**Fe8**) beobachtet, findet auch hier ein partieller Austausch des Brückenliganden gegen das Lösemittel MeCN statt, wodurch sich das Signal bei höherer Potentialdifferenz erklären lässt (vgl. [Fe(**py**<sub>5</sub>)MeCN](OTf)<sub>2</sub>,  $E_{1/2} = 766$  mV). Das Halbstufenpotential von **Fe11** liegt im gleichen Bereich wie das von **Fe8** (vgl.  $E_{1/2} = 485$  mV). Aufgrund konstanter Werte für das Stromstärkeverhältnis  $i_{pa}/i_{pc} \approx 1$  und der Spitzenpotentialdifferenz von  $\Delta E \approx 70$  mV können die Redoxprozesse für **Fe10** und **Fe11** als reversibel eingestuft werden.<sup>[121,154]</sup> Dazu stehen das anodische und kathodische Spitzenpotential in einem linearen Zusammenhang mit der Wurzel der Vorschubgeschwindigkeit (Abb. 2.36, rechts) und  $E_{1/2}$  ist unabhängig von dieser. Auch hier zeigt sich (wie auch schon in der Literatur beschrieben) eine Verschiebung zu kleineren Halbstufenpotentialen infolge Einfügen eines Imidazoldonors.<sup>[152,153]</sup> Dieser Befund steht im Zusammenhang mit der Verschiebung der Signale der *ortho*-Protonen der Pyridinringe im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum. So sind diese für **Fe10** und **Fe11** im Vergleich zu den entsprechenden MeCN-Komplexen **Fe2** und **Fe3** zu hohem Feld verschoben. Imidazol kann durch seinen stärkeren  $\sigma$ -Donor-Charakter die Elektronendichte am Metallzentrum erhöhen, was gewiss auch einen Einfluss auf die *ortho*-Protonen hat. Diese sind weniger entschirmt und zu höherem Feld verschoben.

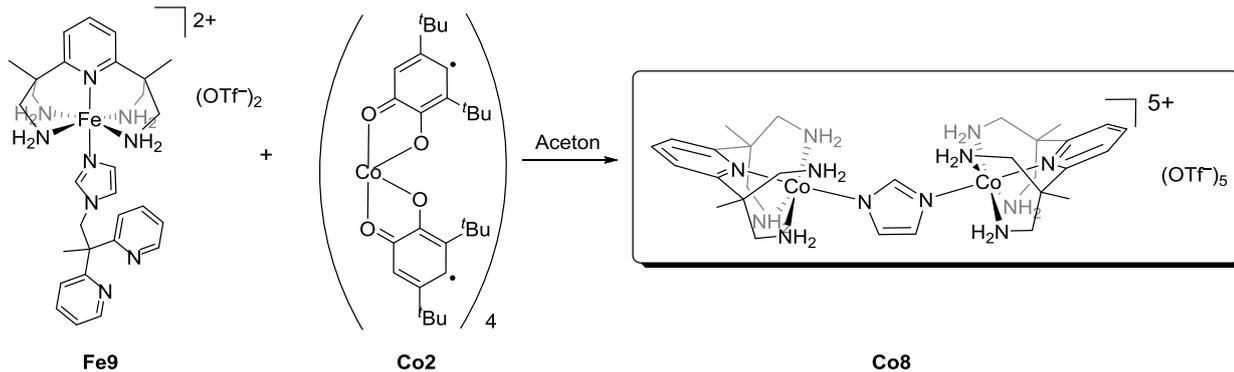
#### 2.2.2.7 Umsetzung von [Fe(N<sub>5</sub>)(**L4**)](OTf)<sub>2</sub> mit [Co(sq)<sub>2</sub>]<sub>4</sub> (**Co2**)

Da die Eisenkomplexe **Fe9**, **Fe10** und **Fe11** mit dem koordinierten Brückenliganden **L4** erfolgreich dargestellt werden konnten, wurde nun versucht, diese mit dem Cobalttetramer [Co(sq)<sub>2</sub>]<sub>4</sub> (**Co2**) umzusetzen, um den gewünschten [FeCo]-Komplex zu erhalten.



Abb. 2.37. Schematische Darstellung zur Umsetzung der Eisenkomplexe **Fe9**, **Fe10** und **Fe11** mit dem Brückenliganden **L4** und dem Cobalttetramer  $[\text{Co}(\text{sq})_2]_4$  (**Co2**).

### 2.2.2.7.1 Fe9 und Co2



Schema 2.29. Versuchte Verknüpfung des Eisen(II)-Komplexes **Fe9** mit dem Cobalttetramer **Co2** und der daraus entstandene zweikernige Cobaltkomplex  $[(\text{pyN}_4)\text{Co}-\text{Im}-\text{Co}(\text{pyN}_4)](\text{OTf})_5$  (**Co8**).

Für den ersten Versuch zur Synthese eines zweikernigen Komplexes mit der **pyN<sub>4</sub>**-Koordinationskappe wurde zuerst das Tetramer **Co2** in Anlehnung an eine Literaturvorschrift dargestellt.<sup>[68]</sup> Die Elementaranalyse belegt das Vorliegen der reinen Verbindung. Diese wurde anschließend in Aceton suspendiert und **Fe9** gelöst in Aceton zu dem Reaktionsgemisch gegeben (Schema 2.29). Nach 2 Tagen Rühren bei RT wurde das Lösemittel der sehr intensiv grünen Lösung unter vermindertem Druck entfernt und der erhaltene türkisfarbene Feststoff in Et<sub>2</sub>O suspendiert. Nach Filtration und Waschen mit Et<sub>2</sub>O verblieb ein graues Pulver, dessen Elementaranalyse uneinheitlich ist. Nach isothermaler Diffusion von Diethyletherdampf in eine Lösung dieses Materials in MeOH konnten Einkristalle in Form gelber Quader und gelber Stäbchen gewonnen werden. Beide waren für eine Röntgenstrukturuntersuchung geeignet und zeigen die gleiche Struktur. Diese ist in Abb. 2.38 dargestellt, ausgewählte Bindungslängen zeigt Tabelle 2.19.

Zu sehen ist ein zweikerniger Co-Komplex, der aus zwei **Co(pyN<sub>4</sub>)**-Einheiten besteht und über ein unsubstituiertes Imidazol-Anion verbrückt ist. **Co8** kristallisiert mit seinen fünf Gegenionen (Triflat) in der tetragonalen Raumgruppe *I4*. In der Kristallstruktur dominieren Wasserstoffbrückenbindungen. Die koordinativen Bindungslängen liegen mit 1.9 Å im Bereich für *ls-Co<sup>III</sup>*-Verbindungen. Einheitliche Bindungslängen innerhalb des Imidazoltringes unterstützen die Hypothese einer delokalisierten elektronischen Struktur für ein heterozyklisches Anion. Das Koordinationspolyeder entspricht einem Oktaeder ( $S[O_h] = 0.08$ ). Bei Betrachtung der äquatorialen Aminliganden entlang der **Co1**...**Co2**-Achse ist eine ekliptische Stellung der Liganden (angenäherte Koplanarität der Pyridinringe) zu erkennen.

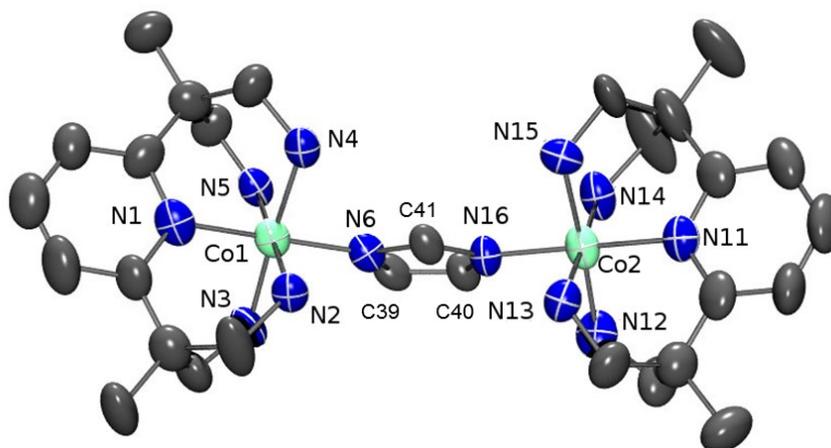


Abb. 2.38. ORTEP-Darstellung von  $[(\text{pyN}_4)\text{Fe-Im-Fe}(\text{pyN}_4)](\text{OTf})_5$  (**Co8**) (Im = Imidazol). Gegenionen und H-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Thermische Ellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeit.

Tabelle 2.19. Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] in  $[(\text{pyN}_4)\text{Fe-Im-Fe}(\text{pyN}_4)](\text{OTf})_5$  (**Co8**).

Abstand/ $\text{\AA}$		Abstand/ $\text{\AA}$	
(Co1–N1)	1.926(14)	(Co2–N11)	1.931(14)
(Co1–N2)	1.989(11)	(Co2–N12)	1.924(15)
(Co1–N3)	1.980(14)	(Co2–N13)	1.985(12)
(Co1–N4)	1.981(14)	(Co2–N14)	1.967(13)
(Co1–N5)	1.980(12)	(Co2–N15)	1.969(12)
(Co1–N6)	1.907(13)	(Co2–N16)	1.934(12)
(N6–C41)	1.371(18)	(N16–C41)	1.371(18)
(N6–C39)	1.420(18)	(N16–C40)	1.386(17)
(C39–C40)	1.40(2)		

Die Kristallstruktur belegt, dass **L4** bei der Verknüpfung fragmentiert und eine  $\alpha$ -NC-Spaltung fördert. Des Weiteren scheint auch hier eine Umkoordination stattzufinden. Im Vergleich zu dem über ein Imidazol-Ion verbrückten Komplex **Co5** mit der **py**<sub>5</sub>-Koordinationskappe liegen dort beide Cobaltzentren als hs-Co<sup>II</sup>-Zentren vor. Hier zeigt sich wieder der Einfluss der Koordinationskappen. Wie auch schon für die Eisen(II)-Komplexe beobachtet, stabilisiert die **py**<sub>5</sub>-Kappe durch ihre Pyridindonoren als  $\pi$ -Akzeptoren die niedrigere Oxidationsstufe, in diesem Fall Cobalt(II).

ESI(+)-massenspektrometrische Daten der isolierten Kristalle stehen im Einklang mit der Annahme eines dinuklearen Co-Komplexes. Es kann nur eine Kaskade von Cobaltkomplexen, jedoch können keine Eisenkomplexe detektiert werden (Abb. 2.39). So ist als Basispeak bei  $m/z = 567.0869$  das Dikation  $[M-(\text{OTf})_2]^{2+}$  detektierbar. Wie das Inset der Abbildung zeigt, stimmt das simulierte Massenspektrum mit dem experimentell gemessenen überein.

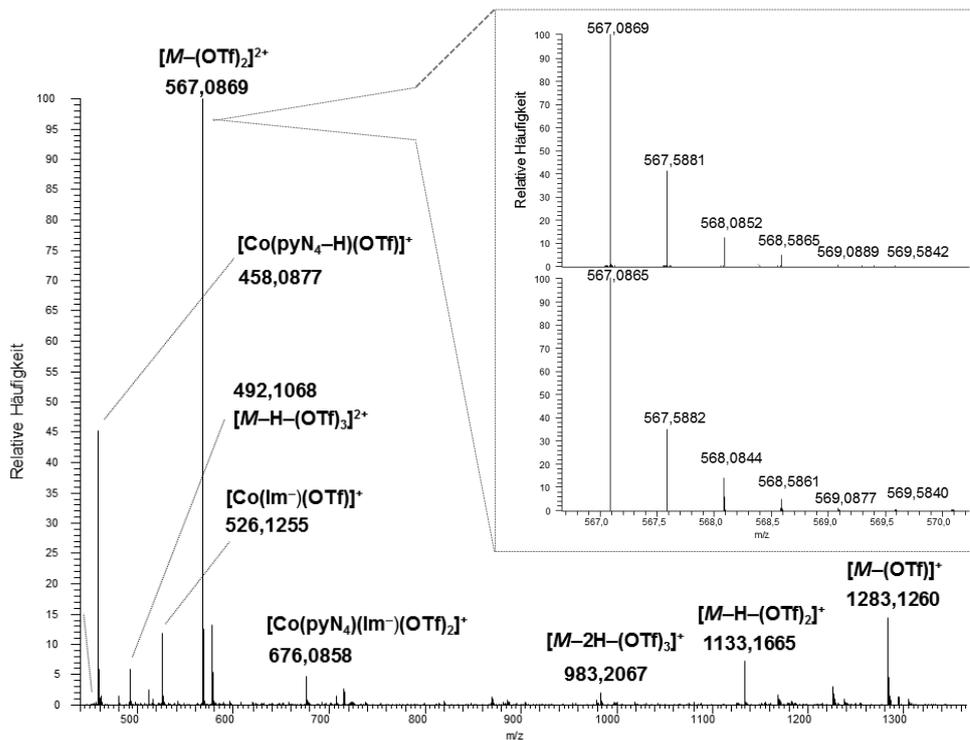


Abb. 2.39. Ausschnitt aus dem ESI(+)-Massenspektrum von  $[(\text{pyN}_4)\text{Co-Im}-(\text{pyN}_4)(\text{Co})]^{5+}$  (Im = Imidazol).  
*Inset:* Gemessenes (oben) und simuliertes Massenspektrum (unten) für **Co8**.

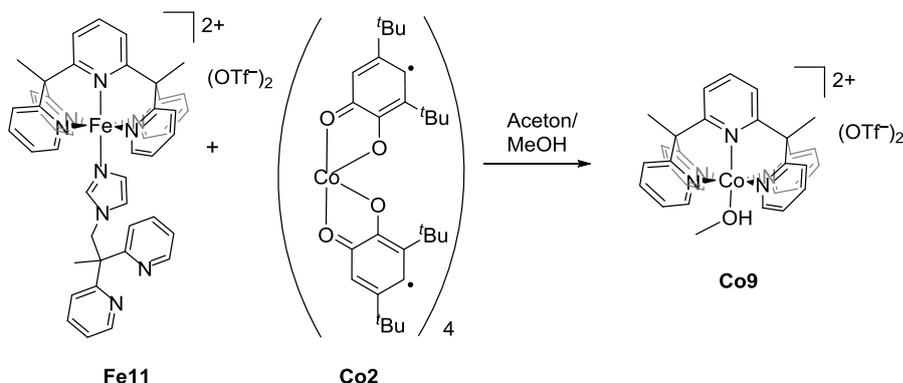
Die für **Co5** berechnete Elementaranalyse liegt weit entfernt von der für das graue Pulver gemessenen. Folglich ist davon auszugehen, dass ein Gemisch aus mehreren Komponenten vorliegt. Bisher konnte allerdings nur eine Komponente davon kristallisiert werden. **Co8** kristallisierte in so geringer Menge, dass die vereinzelt Kristalle für Röntgenstrukturanalysen und ESI(+)-massenspektrometrische Messungen verwendet wurden.

Zum jetzigen Zeitpunkt können keine eindeutigen Aussagen über die nach der Umsetzung vorliegende Art der Komplexierung des Eisenions noch der Dioxolen-Liganden getroffen werden.

#### 2.2.2.7.2 Fe11 und Co2

Bei der Umsetzung von **Fe11** mit **Co2** (Schema 2.30) konnte nach gleicher Vorgehensweise wie bei der vorherigen Umsetzung ein moosgrünes Pulver erhalten werden, dessen Elementaranalyse nur im Kohlenstoffwert um 2 % von der für den [FeCo]-Ziel-Komplex berechneten Elementaranalyse abweicht. Nach isothermaler Diffusion von Diethyletherdampf in eine Lösung des erhaltenen Materials in MeOH konnten nach Wochen gelbe, rote und hellgrüne Einkristalle gewonnen werden, die für die Kristallstrukturanalyse geeignet waren. Die Lösung nach der Kristallisation war blau. Die stark im Überschuss (ca. 80 %) erhaltenen roten Kristalle erwiesen sich als nicht umgesetzter Eisen(II)-Komplex **Fe11**. Die gelben und hellgrünen Kristalle sind hinsichtlich ihrer

Gitterparameter identisch und weisen auf einen Austausch des Metallzentrums hin (Abb. 2.42).<sup>f</sup>



Schema 2.30. Umsetzung von **Fe11** mit dem Cobalttetramer **Co2** und der daraus entstandene Cobaltkomplex **Co9**.

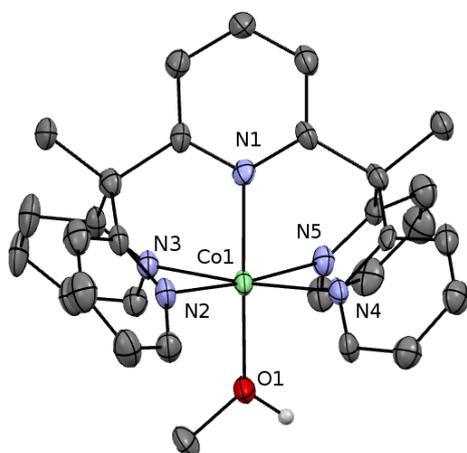


Abb. 2.40. MERCURY-Darstellung von  $[\text{Co}(\text{py}_5)(\text{MeOH})(\text{OTf})_2]$  (**Co9**). Ellipsoide für 50 % Wahrscheinlichkeit, Gegenionen und Wasserstoffatome (Ausnahme MeOH) zur besseren Übersicht ausgelassen.

Tabelle 2.20. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Verzerrungsparameter für **Co9** bei 150 K.

Abstand	
Co–N1/Å	2.074(2)
Co–N2/Å	2.130(2)
Co–N3/Å	2.109(2)
Co–N4/Å	2.099(2)
Co–N5/Å	2.133(2)
Co–O1/Å	2.043(2)
O–C/Å	1.438(3)
Verzerrungsparameter	
$S[\text{O}_h]$	0.43
$\Sigma/^\circ$	52.02

$[\text{Co}(\text{py}_5)\text{MeOH}](\text{OTf})_2$  (**Co9**) kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit  $Z = 1$  mit einem Methanol- und einem Diethylethermolekül als Lösemittelinlagerung. Das Koordinationspolyeder entspricht einem Oktaeder, dessen Zentralatom um  $0.09(1)$  Å unter der von den Atomen N2/N3/N4/N5 aufgespannten Ebene liegt. Die koordinativen Bindungslängen liegen mit  $2.1$  Å im Bereich für  $\text{hs-Co}^{\text{II}}$ -Verbindungen. Da die Gitterparameter des Kristalls nicht mit denen von  $[\text{Fe}(\text{py}_5)\text{MeOH}](\text{OTf})_2$  (**Fe5**) übereinstimmen, ist davon auszugehen, dass es sich hier um einen Cobalt- und nicht um einen Eisenkomplex handelt. Außerdem sind die vergleichbaren durchschnittlichen Fe–N-Bindungslängen in  $[\text{Fe}(\text{py}_5)\text{MeOH}](\text{OTf})_2$  mit  $d(\text{Fe–N} = 2.00 \text{ Å})$  bei

<sup>f</sup> Gelb:  $a = 12.3211(7)$  Å,  $b = 13.1555(8)$  Å,  $c = 15.7703(7)$  Å,  $\alpha = 113.315(5)^\circ$ ,  $\beta = 91.806(4)^\circ$ ,  $\gamma = 115.291(6)^\circ$ ,  $Z = 1$ .  
Grün:  $a = 12.3172(12)$  Å,  $b = 13.1908(11)$  Å,  $c = 15.7858(10)$  Å,  $\alpha = 113.406(7)^\circ$ ,  $\beta = 91.825(7)^\circ$ ,  $\gamma = 115.271(9)^\circ$ ,  $Z = 1$ .

gleicher Messtemperatur von 150 K kürzer.

Das ESI(+)-Massenspektrum des nach der Aufarbeitung erhaltenen grünen Pulvers zeigt neben den Signalen bei  $m/z = 249.5721$  und  $m/z = 251.0710$ , die den Diaktionen  $[\text{Fe}(\text{py}_5)]^{2+}$  und  $[\text{Co}(\text{py}_5)]^{2+}$  zugeordnet werden können, auch Signale der Monokationen  $[\text{Fe}(\text{py}_5)\text{OTf}]^+$  bei  $m/z = 648.0969$  und  $[\text{Co}(\text{py}_5)\text{OTf}]^+$   $m/z = 651.0950$  sowie viele weitere nicht zugeordnete Spezies.

Wie Tabelle 2.21 im Folgenden zusammenfassend zeigt, konnte auch aus der Umsetzung der den Brückenliganden tragenden Eisen(II)-Komplexe **Fe9** und **Fe11** mit  $[\text{Co}(\text{sq})_4]$  (**Co2**) kein dinuklearer  $[\text{FeCo}]$ -Komplex isoliert werden. Neben Dekoordination des Eisenzentrums und Koordination eines Cobalt(II)-Ions wurde wieder Fragmentierung des Liganden **L4** beobachtet.

Tabelle 2.21. Übersicht der Umsetzungen von  $[\text{Fe}(\text{N}_5)(\text{L4})]^{2+}$  (Triflatsalz) mit dem Cobalttetramer **Co2**.

Eintrag	Edukt (Fe)	Edukt (Co)	LöMi	Isolierte Verbindungen
1	$[\text{Fe}(\text{pyN}_4)\text{L4}]^{2+}$ ( <b>Fe9</b> )	$[\text{Co}(\text{sq})_2]_4$ ( <b>Co2</b> )	Aceton	$[\text{Co}(\text{pyN}_4)\text{-Im-Co}(\text{pyN}_4)]^{5+}$ ( <b>Co8</b> )
2	$[\text{Fe}(\text{py}_5)\text{L4}]^{2+}$ ( <b>Fe11</b> )	$[\text{Co}(\text{sq})_2]_4$ ( <b>Co2</b> )	Aceton/ MeOH	$[\text{Co}(\text{py}_5)\text{MeOH}](\text{OTf})_2$ ( <b>Co9</b> ), $[\text{Fe}(\text{py}_5)\text{L4}]^{2+}$ ( <b>Fe11</b> )

#### 2.2.2.8 Bilanz: Verknüpfung über L4

Wie Abb. 2.41 schematisch zeigt, führte keine der Umsetzungen unter Einsatz des Brückenliganden **L4** zu einem dinuklearen  $[\text{FeCo}]$ -Komplex.

Mit pentadentater  $\text{N}_5$ -Kappe können nur Cobaltkomplexe gewonnen werden, nicht aber Eisenkomplexe. Es muss folglich zu einer Konkurrenzreaktion kommen, die Dekoordination des Eisenzentrums und Koordination des Cobaltzentrums an die  $\text{N}_5$ -Kappe zur Folge hat. Dass teilweise sogar als Brückenligand vorgesehenes **L4** fragmentiert, wird durch die Kristallstrukturen von **Co5** und **Co8** nachgewiesen. Beide zeigen einen zweikernigen über Imidazolat verbrückten Cobaltkomplex mit  $\text{N}_5$ -Kappe. Der Unterschied liegt hier in der Oxidationsstufe des Metallzentrums. So liegen die Cobaltionen in  $[(\text{pyN}_4)\text{Co-Im-Co}(\text{pyN}_4)](\text{OTf})_5$  (**Co8**) als  $\text{ls-Co}^{\text{III}}$ -Ionen vor, während es sich in der Struktur von  $[(\text{py}_5)\text{Co-Im-Co}(\text{py}_5)](\text{OTf})_3$  (**Co5**) um  $\text{hs-Co}^{\text{II}}$ -Ionen handelt. Hier macht sich der Einfluss der Koordinationskappen bemerkbar. Der  $\text{pyN}_4$ -Ligand kann mit seinen Aminfunktionen als  $\sigma$ -Donoren höhere Oxidationsstufen stabilisieren.

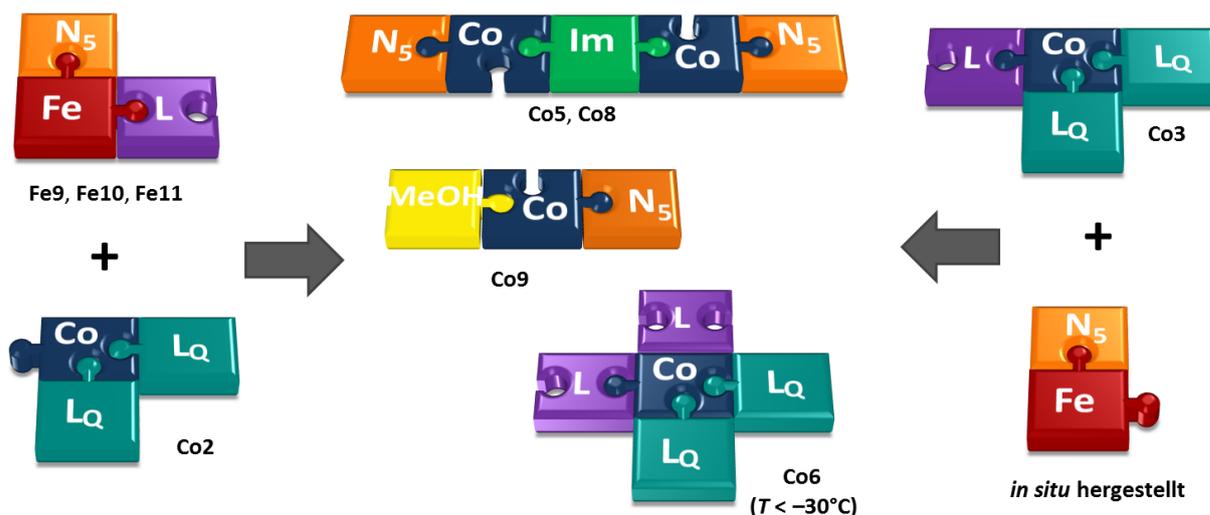


Abb. 2.41. Schematische Darstellung der zur Verknüpfung der Eisen- und Cobaltkomplexe mit dem Brückenliganden **L4** unternommenen Versuche. Es konnten zweikernige über Imidazol verbrückte Cobaltkomplexe (**Co5**, **Co8**) und ein Cobaltkomplex mit einer N<sub>5</sub>-Koordinationskappe (**Co9**) isoliert werden.

Zusammenfassend können anhand der isolierten Verbindungen folgende Feststellungen getroffen werden. Es findet statt: *i*) Dekoordination des Eisens; *ii*) Fragmentierung des Liganden **L4** und Koordination eines Imidazol-Anions; *iii*) Koordination eines Cobalt-Ions an die pentadentate Kappe N<sub>5</sub>.

Eine eindeutige Aussage über die Art der Komplexierung der Dioxolen-Liganden und des Eisenzentrums kann zum gegenwärtigen Zeitpunkt nicht getroffen werden. Stellt man eine Bilanz auf, könnte ein Eisenkomplex mit redoxaktiven Dioxolen-Liganden (L<sub>Q</sub>) und eventuellen Fragmenten des Brückenliganden **L4** oder dem Brückenliganden selbst entstehen. Dafür spricht, dass die meisten Kristallisationslösungen nach Kristallisation der Co-Komplexe weiterhin eine blaue Farbe besaßen. Da alle erhaltenen Pulver so lange mit Diethylether gewaschen wurden, bis das Filtrat farblos war, ist auszuschließen, dass die blaue Farbe von valenztautomeren Cobaltkomplexen herrührt. In der Literatur finden sich Hinweise, dass Eisen(III)-Komplexe mit redoxaktiven Liganden ebenfalls blau sind.<sup>[54,173]</sup> Da eine erneute Kristallisation aus derartigen Lösungen aber bisher erfolglos blieb, bleibt es bei dieser Hypothese.

## 2.2.3 Ansatz C: Ein neuer Brückenligand mit Pyridindonoren (**L5**)

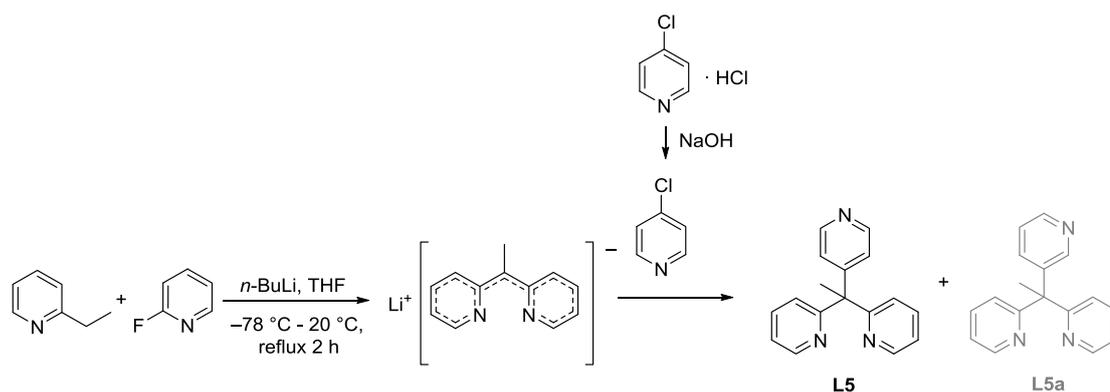
### 2.2.3.1 Ligandensynthese L5

Das vorherige Kapitel wirft die Frage auf, ob in dem valenztautomeren Komplex [Co(**L4**)(diox)<sub>2</sub>] (**Co3**) überhaupt, wie gewünscht, eine Koordination über die beiden Pyridindonoren vorliegt oder, wie die bei tiefen Temperaturen erhaltene Kristallstruktur von [Co(**L4**)<sub>2</sub>(diox)<sub>2</sub>] (**Co6**) zeigt, über zwei *trans*-ständige Imidazoldonoren. Möglicherweise fördert die Koordination über den

Imidazoldonor die C–N-Bindungsspaltung des Brückenliganden **L4** bei der dann versuchten Verknüpfung genau dieses Cobaltkomplexes mit einem Eisenkomplex oder umgekehrt.

Es wurde daher die Synthese eines neuen Brückenliganden konzipiert, der, um Fragmentierung des Liganden zu vermeiden, keine Alkylkette zwischen den Pyridinringen und dem Imidazolrest trägt. Des Weiteren wurde der Imidazoldonor durch einen Pyridinring ersetzt, damit der neue Ligand keine verschiedenartigen N-Donoren aufweist.

**L5** ist in einer Stufe darstellbar. Die Synthese erfolgte in Anlehnung an die Methodik von DYKER.<sup>[155]</sup> Dazu wurde *in situ* letztlich Dipyridylethan hergestellt und mit 4-Chlorpyridin versetzt, welches zuvor aus seinem HCl-Salz freigesetzt wurde (Schema 2.31).<sup>[174]</sup> Nach Hydrolyse und wässriger Aufarbeitung ergab sich der Ligand als ein gelbes Pulver. Bei der Reaktion ist darauf zu achten, das Reaktionsgemisch nach Zugabe des 4-Chlorpyridins nicht länger als 4 h zum Rückfluss zu erhitzen, da sonst neben dem Produkt auch das *meta*-substituierte Trispyridyl-Analogon **L5a** entsteht. Dieses bildet sich vermutlich durch eine basenkatalysierte 1,2-Umlagerung des 4-Chlorpyridins („Halogen-Tanz“).<sup>[175]</sup>

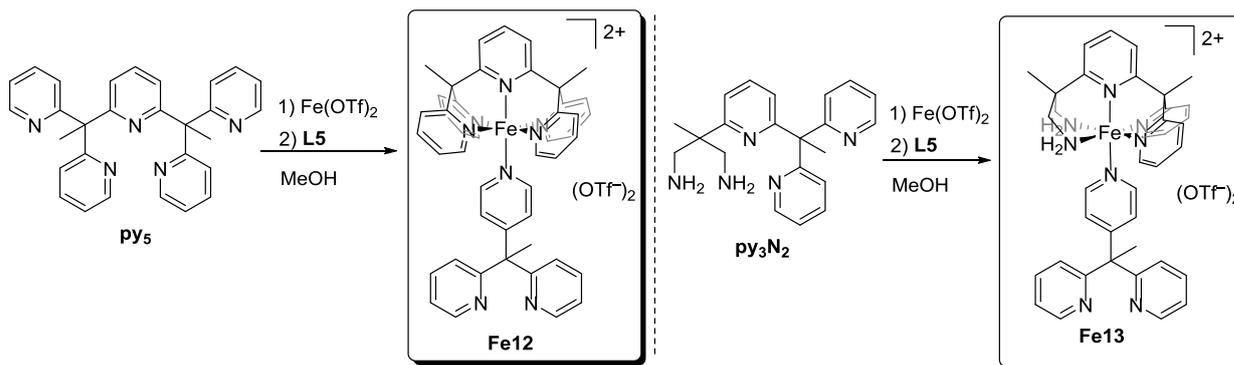


Schema 2.31. Darstellung des neuen Brückenliganden **L5** und des sich bei zu langer Reaktionszeit bildenden Nebenproduktes **L5a**.

Erst kürzlich wurde von der Gruppe um HALCROW das *ortho*-substituierte Trispyridyl-Analogon hergestellt. Während hier der Ligand als Brückenligand zwischen einem Cobaltkomplex und einem Eisenkomplex mit pentadentater Kappe fungieren soll, verwendet die Gruppe um HALCROW ihren Liganden, um einkernige Komplexe mit den Übergangsmetallen Fe, Co, Cu und Ag herzustellen.<sup>[175]</sup>

### 2.2.3.2 Synthese der Eisenkomplexe **Fe12** und **Fe13**

Die Synthese der Eisenkomplexe  $[\text{Fe}(\text{py}_5)\text{L5}](\text{OTf})_2$  (**Fe12**) und  $[\text{Fe}(\text{py}_3\text{N}_2)\text{L5}](\text{OTf})_2$  (**Fe13**) ist in Schema 2.32 dargestellt. Die Synthese der Komplexe erfolgte in guten Ausbeuten. Beide Komplexe wurden spektroskopisch charakterisiert. Rote Stäbchen von **Fe12** geeignet für eine Röntgenstrukturanalyse konnten nach Wochen durch Diffusion von Diethyletherdampf in Lösungen des Komplexes in MeOH gewonnen werden.

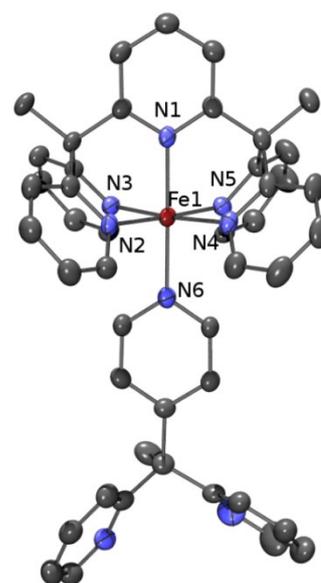


Schema 2.32. Synthese von  $[\text{Fe}(\text{py}_5)\text{L5}](\text{OTf})_2$  (**Fe12**) und  $[\text{Fe}(\text{py}_3\text{N}_2)\text{L5}](\text{OTf})_2$  (**Fe13**).

Tabelle 2.22. Verzerrungsparameter, ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **Fe12**.

Bindungswinkel/°			
<b>Fe–N1/Å</b>	1.985(4)	<b>N1–Fe–N2</b>	88.62(17)
<b>Fe–N2/Å</b>	2.019(4)	<b>N1–Fe–N3</b>	88.50(16)
<b>Fe–N3/Å</b>	2.014(4)	<b>N2–Fe–N3</b>	84.61(16)
<b>Fe–N4/Å</b>	2.010(4)	<b>N2–Fe–N4</b>	97.37(16)
<b>Fe–N5/Å</b>	2.022(4)	<b>N3–Fe–N5</b>	94.32(16)
<b>Fe–N6/Å</b>	2.013(4)	<b>N4–Fe–N5</b>	83.57(16)
<b>Σ/°</b>	33.9	<b>N2–Fe–N4</b>	97.37(16)
<b>S(<i>O<sub>h</sub></i>)</b>	0.23	<b>N2–Fe–N6</b>	90.33(17)

Abb. 2.42. Rechts) ORTEP-Darstellung von **Fe12**. Gegenionen, Lösemittel und H-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Thermische Ellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeit.



Die Kristallstruktur ist in Abb. 2.42 dargestellt, ausgewählte Bindungslängen zeigt Tabelle 2.22. **Fe12** kristallisiert mit Einlagerung von zwei Methanolkolekülen in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$ . Die beiden eingelagerten Methanolkoleküle bilden WSB zu einem der Triflat-Gegenionen aus. Zwischen einem der äquatorialen Pyridinringe benachbarter Moleküle liegen  $\pi$ -Stapel vor (Interebenenabstand: 3.725(4) Å). Die beiden axialen Pyridinringe liegen planar zueinander. Die Fe–N-Bindungslängen liegen mit  $d[\text{Fe–N} = 2.02 \text{ Å}]$  im Bereich für  $1s\text{-Fe}^{\text{II}}$ -Zentren und sind vergleichbar mit dem methoxysubstituierten analogen  $[\text{Fe}(\text{py}_5^{\text{OMe}})(\text{py})](\text{OTf})_2$ -Komplex.<sup>[105]</sup>

### 2.2.3.2.1 Elektrochemische Untersuchungen der Eisenkomplexe

Die cyclovoltammetrischen Messungen der Komplexe sind in Abb. 2.43, die cyclovoltammetrischen Daten in Tabelle 2.23 dargestellt. **Fe13** weist einen oxidativen ( $E_{\text{pa}} = 418 \text{ mV}$ ) und einen reduktiven Peak ( $E_{\text{pc}} = 287 \text{ mV}$ ) auf. Die Signalform zeigt nicht den charakteristischen Abfall nach Erreichen des Maximums, sondern vielmehr eine lineare Abnahme. Entweder liegen hier zwei Spezies vor, die ihr Halbstufenpotential direkt nebeneinander haben oder es findet ein zweiter Oxidationsschritt

statt. Da an unserem Potentiostaten kein rückwärtiger Scan möglich ist, kann nicht geklärt werden, ob sich beide Prozesse bedingen (also abhängig voneinander sind) oder ob es sich dabei um zwei separate Redoxprozesse handelt. Bei  $E_{pc} = 287$  mV tritt ein Reduktionspeak auf, bei dem es sich nicht um die zu 418 mV korrespondierende Reduktion handelt.  $\Delta E$  liegt bei 131 mV.

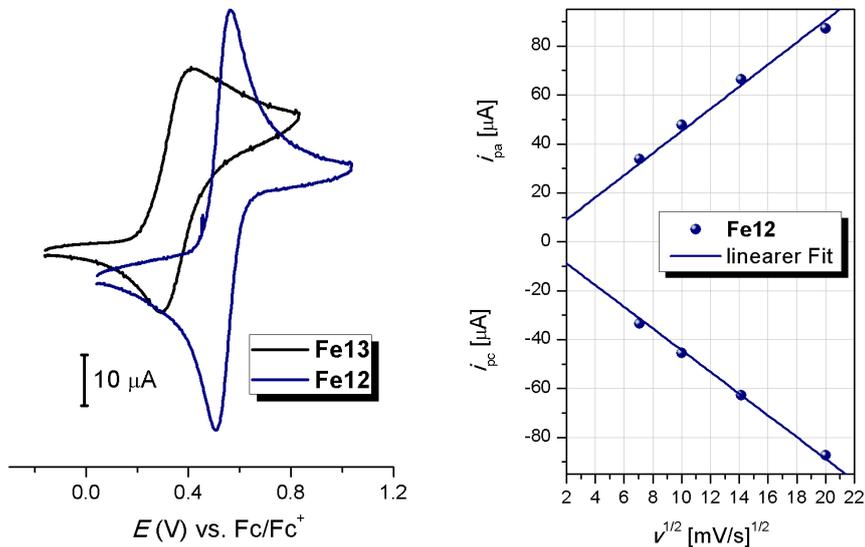


Abb. 2.43. Links) Cyclovoltammogramme von **Fe12** und **Fe13**. Rechts) Auftragung der kathodischen und anodischen Stromstärke von **Fe12** in Abhängigkeit von der Wurzel der Vorschubgeschwindigkeit.

Vermutlich handelt es sich hier, wie auch schon für  $[\text{Fe}(\text{pyN}_4)\text{L4}](\text{OTf})_2$  (**Fe9**) beobachtet, um einen EC-Mechanismus (Elektronentransfer mit gekoppelter chemischer Reaktion).<sup>[154]</sup> Der Oxidationspeak liegt in der Nähe des Oxidationspeaks des Komplexes  $[\text{Fe}(\text{py}_3\text{N}_2)\text{MeCN}](\text{OTf})_2$  (**Fe2**). Auch hier wird ein Austausch des Brückenliganden **L5** gegen MeCN stattfinden, der entsprechende Komplex  $[\text{Fe}(\text{py}_3\text{N}_2)\text{MeCN}](\text{OTf})_2$  wird oxidiert, und die oxidierte Form reagiert mit einer anderen Verbindung in Lösung. Wie schon an der Kurvenform ersichtlich, sind die Stromstärken für die Oxidation und Reduktion nicht gleich groß. Der kathodische Strom wird kleiner, da durch eine Folgereaktion der vorher oxidierte Eisen(III)-Komplex verbraucht wird und somit für eine Rückreaktion nicht mehr zur Verfügung steht.  $E_{pa}$  und  $E_{pc}$  verschieben sich mit steigender Vorschubgeschwindigkeit. **Fe13** zeigt noch ein weiteres kathodisches Reduktionssignal bei  $E_{pc} = -1.72$  mV (in der Abbildung nicht dargestellt).

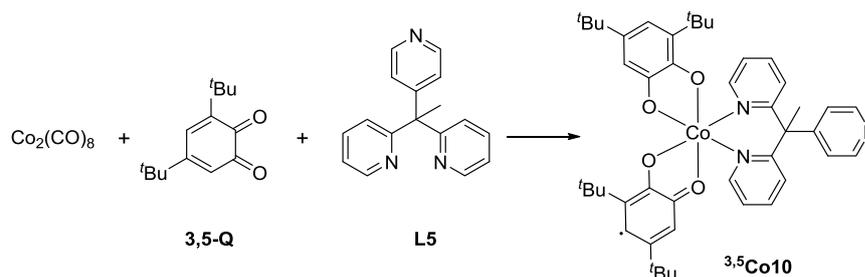
Tabelle 2.23. Cyclovoltammetrische Daten (MeCN-Lösung, 0.1 M  $[\text{nBu}_4\text{N}]\text{PF}_6$  als Leitsalz, Vorschubgeschwindigkeit 100 mV/s, gegen Fc/Fc<sup>+</sup>).

Verbindung	$E_{pa}$	$E_{pc}$	$E_{1/2}$ [mV]	$\Delta E$ [mV]	$i_{pa}/i_{pc}$
$[\text{Fe}(\text{py}_3\text{N}_2)\text{L5}](\text{OTf})_2$ ( <b>Fe13</b> )	418	287	-	131	1.8
$[\text{Fe}(\text{py}_5)\text{L5}](\text{OTf})_2$ ( <b>Fe12</b> )	567	506	537	61	1.05

Das CV von **Fe12** zeigt ein reversibles metallzentriertes Redoxereignis bei  $E_{1/2} = 537$  mV.  $\Delta E$  liegt mit 61 mV im Bereich für einen Einelektronenprozess. Sowohl die anodischen als auch die kathodischen Stromstärken skalieren linear mit der Wurzel der Vorschubgeschwindigkeit (Abb. 2.43, rechts) und weisen für alle Vorschubgeschwindigkeiten ein Verhältnis von  $i_{pa}/i_{pc} \approx 1$  auf.

### 2.2.3.3 Synthese des Cobaltkomplexes <sup>3,5</sup>Co10

Die Synthese von [Co**L5**(diox)<sub>2</sub>] (<sup>3,5</sup>Co10) wurde analog zur Synthese von [Co**L4**(diox)<sub>2</sub>] (<sup>3,5</sup>Co3) (Schema 2.33) versucht. Dazu wurden Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub> und **L5** in Diethylether vorgelegt und **3,5-Q** gelöst in Diethylether zugegeben. Es erfolgte sofortige Gasentwicklung. Nach Aufarbeitung verblieb ein sehr intensiv blauer Feststoff, dessen Elementaranalyse mit den berechneten Werten übereinstimmt, weshalb von der Bildung des Zielkomplexes (<sup>3,5</sup>Co10) auszugehen ist. In einer Lösung in Toluol oder Ethanol findet durch Temperaturänderung eine Farbänderung von türkis zu blau statt, in Aceton gelöst bleibt diese aus.



Schema 2.33. Zur Herstellung von <sup>3,5</sup>Co10 versuchter Syntheseweg.

Einkristalle einer Verbindung (die sich allerdings nicht als <sup>3,5</sup>Co10 erwies) konnten gewonnen werden, indem das Material mit zu <sup>3,5</sup>Co10 passender Elementaranalyse erneut in Diethylether suspendiert bzw. teilweise gelöst wurde. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch filtriert und das Filtrat bei Raumtemperatur gelagert. Aus dieser Lösung konnten nach mehreren Wochen schwarze Einkristalle gewonnen werden. Es handelt sich um einen mehrkernigen Cluster mit verzerrt oktaedrisch und trigonal bipyramidal koordinierten Cobaltzentren. Abb. 2.44 zeigt eine Darstellung des Komplexes, eine detaillierte Ansicht des Koordinationskerns ist in Abb. 2.45 wiedergegeben. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 2.24 angegeben.

Die Kristalle von [Co<sub>2</sub>(**L4**)<sub>2</sub>(3,5-cat-OH)(3,5-cat)(3,5-sq)]<sub>2</sub> (**Co11**) fallen als definiertes Diethylethersolvat in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  an. Sowohl die Co-N- als auch die Co-O-Bindungslängen liegen mit  $d[\text{Co-O}]$ : 2.02...2.17 Å und  $d[\text{Co-N}]$ : 2.07...2.13 Å im Bereich für hs-Co<sup>II</sup>-Zentren (zum Vergleich: ls-Co<sup>III</sup>:  $d[\text{Co-O}] = 1.9$  Å und  $d[\text{Co-N}] = 1.9$  Å).<sup>[171]</sup> Da die C-O-Bindungslängen innerhalb der Liganden die Oxidationsstufe der Liganden widerspiegeln, ist eine eindeutige Identifizierung der Liganden als Catecholato- oder Semichinonato-Form möglich. Das Metallatom Co1 ist umgeben von einem Semichinonato- (O1, O2) und zwei Catecholato-Liganden, von denen jeweils nur ein O-Atom koordiniert (O3, O5). O3 und O5 verbrücken die beiden Metallzentren. Das O(6)-Atom dreht sich aus der Koordinationssphäre und liegt in protonierter Form vor. Co2 wird umgeben von einem Catecholato-Liganden (O3, O4) und den verbrückenden O-Atomen eines Semichinonato- (O2) und eines Catecholato-Liganden (O5).

In der Summe ist **Co11** ein Neutralkomplex und erinnert an das Cobalttetramer [Co(sq)<sub>2</sub>]<sub>4</sub> (**Co2**) von BUCHANAN.<sup>[68]</sup> Hier sind die vier Cobaltzentren ähnlich aufgebaut, und jedes Cobaltzentrum ist

von zwei Semichinonato-Liganden umgeben. Auch für Zinkionen sind solche heterocubanartigen Strukturen wie  $[\text{Zn}(3,5\text{-sq})_2]_4$  mit redoxaktiven Dioxolen-Liganden bekannt.<sup>[176]</sup>

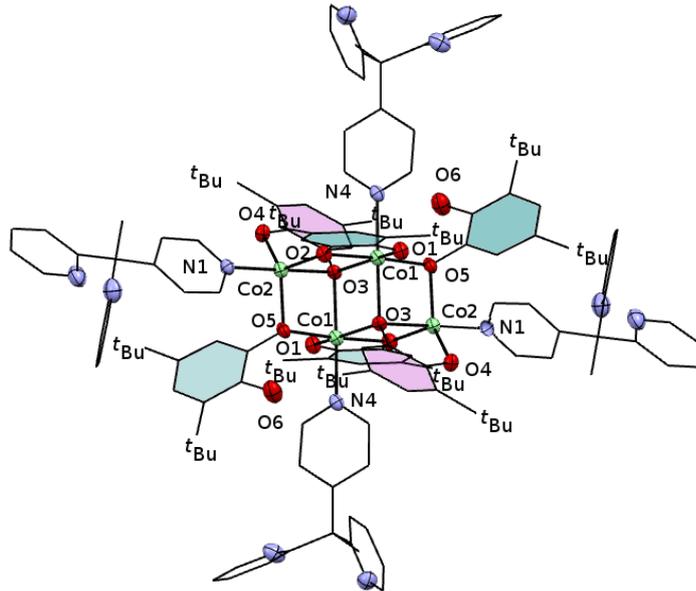


Abb. 2.44. MERCURY-Darstellung von  $[\text{Co}_2(\text{L4})_2(3,5\text{-cat-OH})(3,5\text{-cat})(3,5\text{-sq})_2]$  (**Co11**). H-Atome und das eingelagerte Diethylethermolekül sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Die *tert*-Butyl-Gruppen sind vereinfacht dargestellt. Blaue Flächen = Catecholato-Liganden; violette Flächen = Semichinonato-Liganden. Die Messung erfolgte bei 150 K.

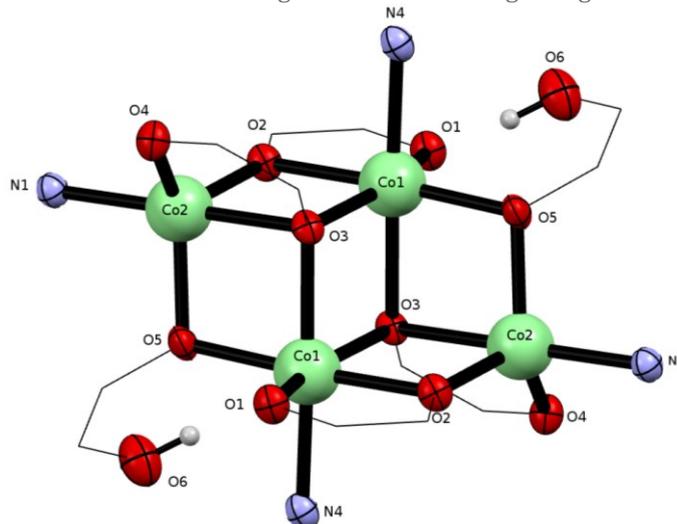


Abb. 2.45. Detailansicht der inneren Koordinationssphäre des erhaltenen vierkernigen Co-Oligomers **Co11**. O1, O2 = Semichinonato-, O3, O4 = Catecholato-Ligand, O5, O6 = einfach protonierter Catecholato-Ligand.

Aufnahme eines Datensatzes bei 296 K ergibt geringfügig andere Gitterparameter.<sup>§</sup> Die berechneten Bindungslängen variieren jedoch nur in der zweiten Nachkommastelle.

<sup>§</sup> 150 K,  $a = 15.6312(7)$  Å,  $b = 15.8538(8)$  Å,  $c = 16.2520(6)$  Å,  $\alpha = 102.347(4)^\circ$ ,  $\beta = 98.540(4)^\circ$ ,  $\gamma = 107.507(4)^\circ$ ,  $Z = 4$ ;  
296 K,  $a = 15.8664(10)$  Å,  $b = 15.9785(7)$  Å,  $c = 16.4369(11)$  Å,  $\alpha = 97.136(4)^\circ$ ,  $\beta = 103.385(5)^\circ$ ,  $\gamma = 107.542(5)^\circ$ ,  $Z = 4$ .

Tabelle 2.24. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **Co11**.

Cobalt-Sauerstoff-Bindungslängen				<i>cis</i> -Winkel um <b>Co1</b>	
Co1–O1	2.040(2)	Co2–O2	2.017(2)	O1–Co1–O2	77.39(9)
Co1–O2	2.017(2)	Co2–O3	2.165(2)	O1–Co1–O3#	95.39(9)
Co1–O3	2.053(2)	Co2–O4	1.915(2)	O1–Co1–O5#	100.44(10)
Co1–O3	2.165(2)	Co2–O5	2.001(2)	O1–Co1–N4	87.89(10)
Co1–O5	2.042(2)	Co2–N1	2.078(3)	O2–Co1–O3	80.14(9)
Co1–N4	2.131(3)			O2–Co1–O3#	94.43(9)
Nichtbindende Cobalt-Cobalt-Abstände				<i>cis</i> -Winkel um <b>Co1</b>	
Co1...Co1'	3.270	Co1...Co2'	3.142	O2–Co1–N4	89.03(10)
Co1...Co2	3.200	Co2...Co2'	5.434	O3–Co1–O3#	78.35(9)
Ligand I (Semichinonato-Ligand)				<i>cis</i> -Winkel um <b>Co1</b>	
C1–O1	1.268(4)	C3–C4	1.383(5)	O3#–Co1–O5	101.40(9)
C2–O2	1.305(4)	C4–C5	1.422(5)	O3–Co1–O5	81.87(9)
C1–C2	1.453(5)	C5–C6	1.372(5)	O3–Co1–N4	99.73(10)
C2–C3	1.408(5)	C6–C1	1.447(4)	O5–Co1–N4	94.78(10)
Ligand II (Catecholato-Ligand)				<i>cis</i> -Winkel um <b>Co2</b>	
C30–O3	1.384(4)	C32–C33	1.396(5)	O2–Co2–N1	102.84(10)
C31–O4	1.351(4)	C33–C34	1.394(5)	O2–Co2–O3	79.95(9)
C30–C31	1.404(5)	C34–C35	1.393(4)	O2–Co2–O4	121.73(10)
C31–C32	1.412(4)	C35–C30	1.388(4)	O2–Co2–O5	106.42(10)
Ligand III (protonierter Catecholato-Ligand)				<i>cis</i> -Winkel um <b>Co2</b>	
C50–O5	1.368(4)	C52–C53	1.392(5)	O3–Co2–O4	81.68(9)
C51–O6	1.378(4)	C53–C54	1.385(5)	O3–Co2–O5	82.79(9)
C50–C51	1.386(5)	C54–C55	1.410(5)	O4–Co2–O5	125.30(10)
C51–C52	1.397(5)	C55–C50	1.375(5)	O4–Co2–N1	95.63(11)
				O5–Co2–N1	97.60(10)

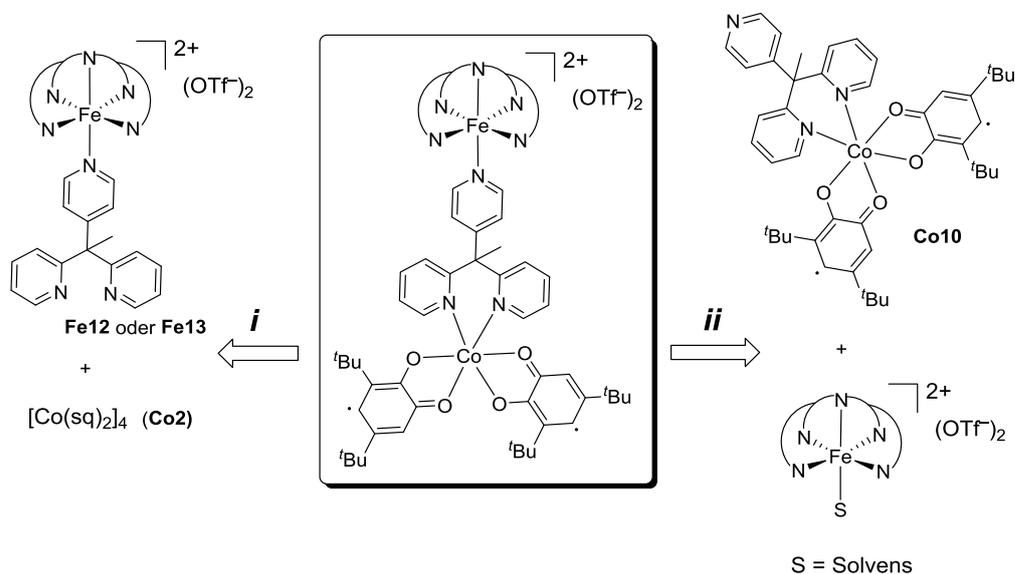
Die für C, H, N vorhergesagten Elementaranalyse-Werte von **Co11** weichen im Stickstoff- und Kohlenstoffwert so deutlich von den gemessenen ab, dass die Gesamtheit der ermittelten Werte für das Vorliegen von **Co10** spricht (Tabelle 2.25). Da **Co11** aus einer Lösung des mutmaßlich zuvor entstandenen **Co10** durch einfache Lagerung ohne jegliche Änderungen äußerer Bedingungen gewonnen wurde, ist davon auszugehen, dass **Co11** erst während des Kristallisationsprozesses und nicht bereits bei der Reaktion gebildet wurde, **Co10** also unter den gewählten Bedingungen nicht substitutionsstabil ist. Das Röntgenpulverbeugungsdiagramm zeigt einen sehr breiten Reflex, so dass das Pulver als röntgenamorph einzustufen ist und folglich auf diesem Wege keine weiteren Aussagen getroffen werden können.

Tabelle 2.25. Für das als **Co10** identifizierte Material gemessene Elementaranalysenwerte und die für die Zusammensetzungen **Co10** bzw. **Co11** berechneten Werte.

	N	C	H
Gef.	5.36	71.13	7.50
Ber. für <b>Co10</b>	5.52	71.04	7.29
Ber. für <b>Co11</b>	6.45	70.09	7.04

### 2.2.3.4 Verknüpfung der Eisen- und Cobaltkomplexe mit L5 als Brückenliganden

Wie bereits in Kapitel 2.2.2.2 für den Brückenliganden **L4** beschrieben, gibt es für das neue Verbindungsstück **L5** prinzipiell die gleichen Ansatzmöglichkeiten zur Darstellung einer dinuklearen [FeCo]-Dyade (Schema 2.34).



Schema 2.34. Versuchte Darstellung (Retrosyntheseweg) eines zweikernigen [FeCo]-Komplexes mit **L5** als Brückenliganden.

Es wurde entweder ein Eisenkomplex mit koordiniertem Liganden **L5** zu dem Cobalttetramer **Co2** (Reaktionsweg *i*) gegeben oder der Cobaltkomplex **Co10** vorgelegt und ein Eisenkomplex ohne Brückenligand hinzugefügt (Reaktionsweg *ii*). Tabelle 2.26 zeigt eine Übersicht über die versuchten Umsetzungen. Gleichzeitig sind die Farben der isolierten (in Diethylether unlöslichen) Pulver und die verwendeten Lösemittel tabelliert.

Tabelle 2.26. Übersicht über die getesteten Reaktionsbedingungen zur Synthese eines zweikernigen [FeCo]-Komplexes mit dem Brückenliganden **L5**.

	Edukt Fe	Edukt Co	Lösemittel	Isolierte Verbindungen
1	[Fe(py <sub>4</sub> N <sub>4</sub> )MeCN](OTf) <sub>2</sub> ( <b>Fe1</b> )	[CoL5(sq) <sub>2</sub> ] ( <b>Co10</b> )	MeCN	gelbbraunes Pulver
2	[Fe(py <sub>3</sub> N <sub>2</sub> )MeCN](OTf) <sub>2</sub> ( <b>Fe2</b> )	[CoL5(sq) <sub>2</sub> ] ( <b>Co10</b> )	EtOH	blaugraues Pulver
3	[Fe(py <sub>3</sub> N <sub>2</sub> )L5](OTf) <sub>2</sub> ( <b>Fe13</b> )	[Co(sq) <sub>2</sub> ] <sub>4</sub> ( <b>Co2</b> )	Aceton	braunschwarzer Feststoff
4	[Fe(py <sub>5</sub> )MeCN](OTf) <sub>2</sub> ( <b>Fe3</b> )	[CoL5(sq) <sub>2</sub> ] ( <b>Co10</b> )	EtOH	blaugraues Pulver, [Co(py <sub>5</sub> )OTf]OTf ( <b>Co12</b> )
5	[Fe(py <sub>5</sub> )L5](OTf) <sub>2</sub> ( <b>Fe12</b> )	[Co(sq) <sub>2</sub> ] <sub>4</sub> ( <b>Co2</b> )	Aceton/ MeOH	schwarzer Feststoff, [Co(py <sub>5</sub> )MeOH](OTf) <sub>2</sub> ( <b>Co9</b> )

Die Vorgehensweise ist bei allen Ansätzen gleich. Nachdem die beiden Edukte zur Reaktion gebracht wurden, wurde das Lösemittel der Reaktionslösungen unter vermindertem Druck entfernt. Der zurückbleibende Feststoff wurde in Et<sub>2</sub>O suspendiert, der Feststoff anschließend filtriert und solange mit Et<sub>2</sub>O gewaschen, bis das Filtrat farblos war. Die Elementaranalysen der so

erhaltenen Pulver sind meist uneinheitlich und nur in zwei Fällen konnten nach mehreren Wochen Einkristalle erhalten werden. Gelbe Kristalle von **Co9** ergaben sich durch isothermale Diffusion von Diethyletherdampf in eine Lösung des aus der Umsetzung von **Fe12** mit **Co2** erhaltenen schwarzen Pulvers in MeOH (Eintrag 5). Aus dem blau-grauen Pulver aus der Umsetzung von **Fe3** und **Co10** konnten durch Etherdiffusion in eine ethanolische Lösung Einkristalle erhalten werden (ebenfalls gelb, Eintrag 4). Die Kationen-Strukturen beider Verbindungen sind in Abb. 2.46 dargestellt.

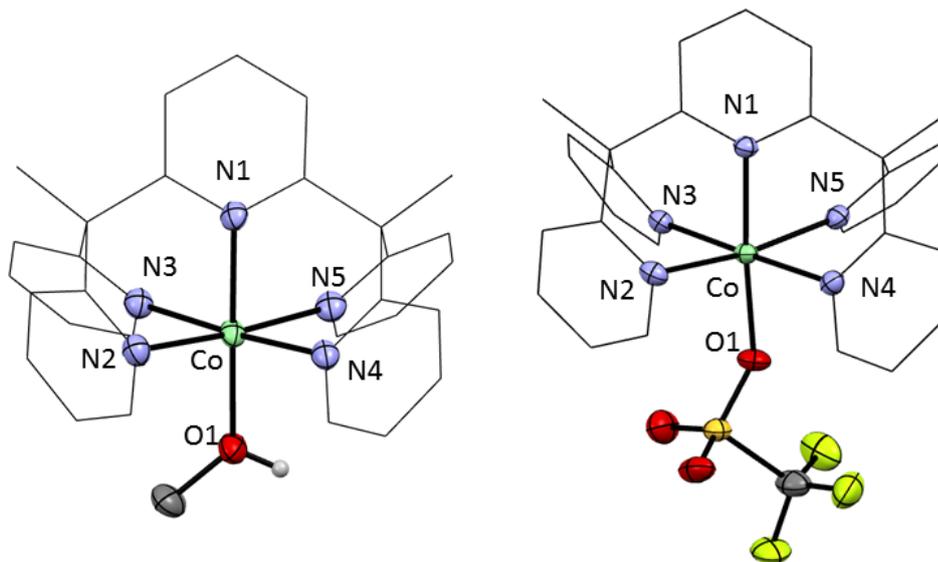


Abb. 2.46. Links) Struktur des Dikations im aus der Umsetzung von **Co2** mit **Fe12** isolierten Komplex  $[\text{Co}(\text{py}_5)\text{MeOH}](\text{OTf})_2$  (**Co9**). Rechts) Struktur des Monokations im aus der Umsetzung von **Fe3** mit **Co10** isolierten Komplex  $[\text{Co}(\text{py}_5)\text{OTf}](\text{OTf})$  (**Co12**). Thermische Ellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeit. Gegenionen, H-Atome und Solvensmoleküle sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

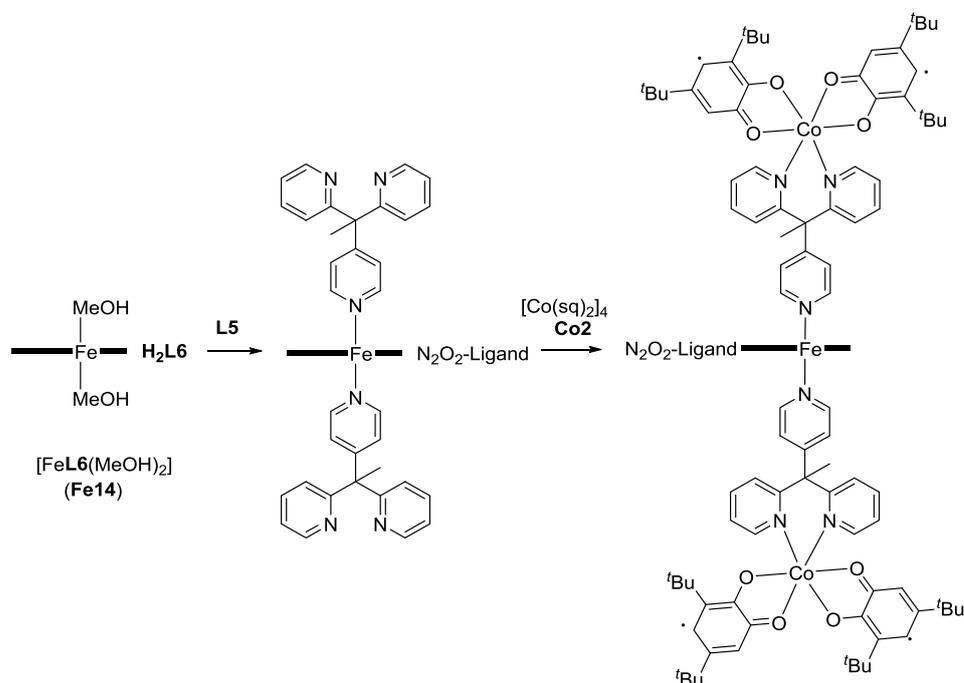
Es fanden sich zwei Cobaltkomplexe der **py**<sub>5</sub>-Koordinationskappe. Der Unterschied besteht in der Besetzung der sechsten Koordinationsstelle. Bei Verwendung von MeOH als Lösemittel koordiniert dieses, bei Verwendung von Ethanol als Lösemittel koordiniert ein Triflat-Ion. Die Co–N-Bindungslängen liegen mit  $d[\text{Co}-\text{N} = 2.1 \text{ \AA}]$  für beide Komplexe im Bereich für hs-Cobalt(II)-Zentren und sind vergleichbar mit dem Komplex  $[\text{Co}(\text{py}_5)(\text{H}_2\text{O})](\text{OTf})_2$  von LONG und CHANG.<sup>[170]</sup> Auch laut ESI(+)-Massenspektren handelt es sich um Cobalt- und keine Eisenkomplexe. So sind in dem in MeCN aufgenommenen Massenspektrum die beiden Hauptsignale bei  $m/z = 251.0715$  und  $m/z = 651.0958$  dem Dikation  $[\text{Co}(\text{py}_5)]^{2+}$  und dem Monokation  $[\text{Co}(\text{py}_5)\text{OTf}]^+$  zuzuordnen.

Zwar blieb bei Verwendung des neuen Liganden **L5** dessen Fragmentierung aus, doch findet auch in diesem Fall wieder Dekoordination des Eisen- und Rekoordination des Cobaltions in die Koordinationskappe statt.

### 2.2.4 Ansatz D: Ein Ligand des JÄGER-Typs (L6) mit N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Donorsatz

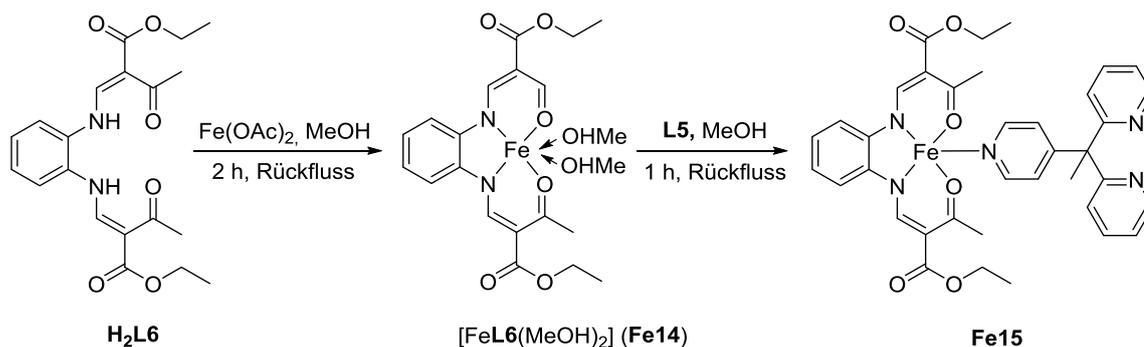
Da auch mit dem als Brückenliganden intendierten **L5** Fe/Co-Umkoordination stattfindet, wurde das Konzept der Verwendung pentadentater Koordinationskappen nicht weiterverfolgt.

Ein neuer Ansatz sieht die Verwendung der in der Einleitung bereits erwähnten Liganden des JÄGER-Typs vor, mit denen – im Prinzip – ebenfalls SCO-aktive Fe<sup>II</sup>-Komplexe zugänglich sind. Nach der Komplexbildung derartiger vierzähliger N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Liganden mit Eisen(II)acetat sind zwei axiale Koordinationsstellen frei, an denen zwei Brückenliganden über die *para*-substituierte Pyridinfunktion an das Metallzentrum koordinieren könnten (Schema 2.35). Der Ligand selber fände sich in der Äquatorebene eines insgesamt oktaedrischen Komplexes (in der Seitenansicht schematisch als schwarzer Balken dargestellt). Eine anschließende Umsetzung mit dem Cobalttetramer **Co2** sollte zu dem gewünschten dimeren [FeCo]-Komplex führen.

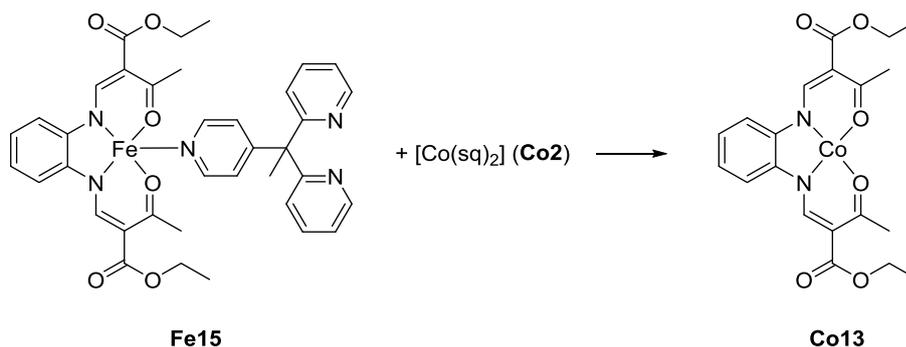


Schema 2.35. Alternatives Konzept zur Darstellung eines [FeCo]-Komplexes mit dem Brückenliganden **L5** und einem JÄGER-Typ-Liganden in der Äquatorebene. Der schwarze Strich steht schematisch für den N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Liganden **H<sub>2</sub>L6** (Seitenansicht). Derartige Komplexe können prinzipiell ebenfalls SCO-Verhalten zeigen.

Das hier verwendete N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Ligandensystem (**H<sub>2</sub>L6**) basiert auf den Liganden vom JÄGER-Typ und wurde nach Literaturvorschrift hergestellt.<sup>[177-179]</sup> Die Umsetzung desselben mit Eisen(II)-acetat führt zu einem Vorläuferkomplex [FeL6(MeOH)<sub>2</sub>] (**Fe14**), bei dem zwei Methanolkügel in jeweils axialer Position gebunden sind (Schema 2.36).<sup>[180]</sup> Im nächsten Syntheseschritt waren diese Methanolkügel durch axiale N-Donoren zu ersetzen. Dazu wurde **Fe14** in Methanol suspendiert und zwei Äquivalente des Brückenliganden **L5** als Feststoff zugegeben. Nach Aufarbeitung verblieb **Fe15** als ein grünes Pulver, dessen Zusammensetzung laut Elementaranalyse jedoch nur auf die Koordination *eines* Brückenliganden hindeutet.

Schema 2.36. Synthese von **Fe15**.

Um einen oktaedrischen Komplex mit zwei koordinierenden *trans*-ständigen N-Donorliganden zu erzeugen, wurde **Fe14** in einem weiteren Versuch mit einem 5-fachen Überschuss von **L5** versetzt. Nach Aufarbeitung konnte ebenfalls ein grünes Pulver isoliert werden, dessen Elementaranalyse wieder nur auf die Koordination *eines* Brückenliganden hindeutet. Es entstand demzufolge selbst bei Zusatz von **L5** im Überschuss nur ein 1 : 1-Komplex; eine Tendenz zur Koordination eines zweiten Liganden besteht folglich nicht. Es ist anzunehmen, dass **L5** im Festkörper verbrückend koordiniert und sich zumindest Oligomere bilden. Für diese Annahme spricht die schlechte Löslichkeit des isolierten Materials in gängigen Lösemitteln wie MeOH und Aceton.

Schema 2.37. Umsetzung von **Fe15** mit **Co2**.

Dessen ungeachtet wurde **Fe15** in Aceton suspendiert und das Cobalttetramer  $[\text{Co}(\text{sq})_2]_4$  (**Co2**) als Feststoff zu dem Reaktionsgemisch gegeben (Schema 2.37). Nach einer Stunde Erhitzen unter Rückfluss nahm die moosgrüne Suspension eine intensivere Farbe an und wirkte fast schwarz. Es wurde eine weitere Stunde refluxiert und anschließend die Reaktionslösung einen Monat lang im Tiefkühler gelagert, wobei ein feiner nadelförmiger lilafarbener Feststoff ausfiel. Dieser wurde filtriert und mit  $\text{Et}_2\text{O}$  gewaschen. Das ESI(+)-Massenspektrum des isolierten Pulvers zeigt als Basispeak nicht wie erwartet einen zweikernigen  $[\text{FeCo}]$ -Komplex, sondern einen Cobaltkomplex (**Co13**) mit dem Liganden **L6** (Abb. 2.47). Alle weiteren Signale sind ebenfalls auf Cobaltkomplexe des Liganden zurückzuführen. Indizien für Eisenkomplexe, die anhand ihres für Eisen typischen Isotopenmusters gut zu identifizieren wären, sind nicht zu finden.

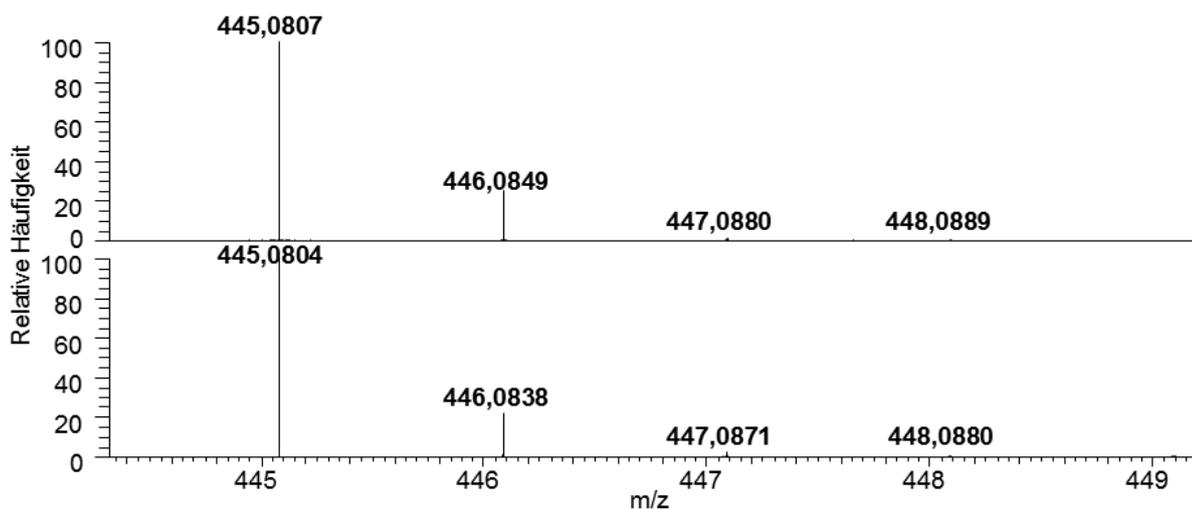


Abb. 2.47. Gemessenes (oben) und simuliertes (unten) ESI(+)-MS Spektrum von  $[\text{CoL6}]^+$  (**Co13**).

Die für das Pulver ermittelten Elementaranalysenwerte stimmen mit den für **Co13** berechneten überein. Der solvensfreie Komplex ist bereits seit den 1980iger Jahren literaturbekannt, doch wurde seine strukturanalytische Charakterisierung erst 2014 berichtet.<sup>[181]</sup>

Wie auch schon im Falle der anderen intendierten Brückenliganden **L4** und **L5** beobachtet, findet bei Umsetzung des neutralen Eisen(II)-Komplexes (**Fe15**) mit dem Cobalttetramer (**Co2**) ein Metallaustausch statt, was durch die Isolierung des Cobaltkomplexes **Co13** bewiesen werden konnte. Es muss also auch hier zu einer Dekoordination des Liganden **L5** vom Eisen(II)-Komplex **Fe15** kommen, gefolgt von Dekoordination/Rekoordination des Chelatliganden unter Bildung des Cobaltchelats.

### 2.2.5 Temperaturabhängige UV/Vis-Spektren der Co-Komplexe

Für die besprochenen Cobaltkomplexe **Co1** und **Co3** kann in Lösung ein valenztaomerer Übergang durch Temperaturänderung induziert werden. Bei Raumtemperatur sind Aceton-Lösungen der Komplexe intensiv grün, bei tiefen Temperaturen blau (Abb. 2.48). Der Übergang lässt sich anhand der bei verschiedenen Temperaturen gemessenen UV/Vis-Spektren verfolgen. Eine Reihe von Elektronenspektren von  $[\text{Co}(\text{diox})_2(\text{NN})]$  (diox = allgemein für Dioxolen-Liganden: 3,5-cat, 3,5-sq, 3,6-cat oder 3,6-sq); NN = **L3**, **L4**, **L5**) werden im Folgenden diskutiert.



Abb. 2.48. Lösung von **Co1** in Aceton. Links)  $T = -80\text{ °C}$ ; Rechts)  $T = 25\text{ °C}$ .

Wie Abb. 2.49 (links) auf den ersten Blick zeigt, scheinen die verschieden 3,5- und 3,6-disubstituierten Dioxolen-Liganden nur einen geringen Einfluss auf die Absorptionsspektren von  $^{3,5}\text{Co1}$  und  $^{3,6}\text{Co1}$  zu haben. Beide Komplexe sind bei Raumtemperatur intensiv grün, was auf ihre Absorptionsbanden im roten Bereich des elektromagnetischen Spektrums zurückzuführen ist. Bei  $^{3,6}\text{Co1}$  sind drei Banden (bei  $\lambda = 624\text{ nm}$ ,  $\lambda = 720\text{ nm}$  bzw.  $\lambda = 810\text{ nm}$ ) zu detektieren, bei  $^{3,5}\text{Co1}$  nur

eine bei  $\lambda = 740$  nm mit einer Schulter bei  $\lambda = 621$  nm. Die Banden bei  $\lambda = 720$  nm und  $\lambda = 740$  nm sind typisch für einen  $hs\text{-Co}^{\text{II}}$ -Komplex und auf einen MLCT-Übergang vom  $t_{2g}$ -Orbital in  $\pi^*$ -Orbitale des Dioxolen- bzw. Bipyridinliganden zurückzuführen.<sup>[98,182]</sup>

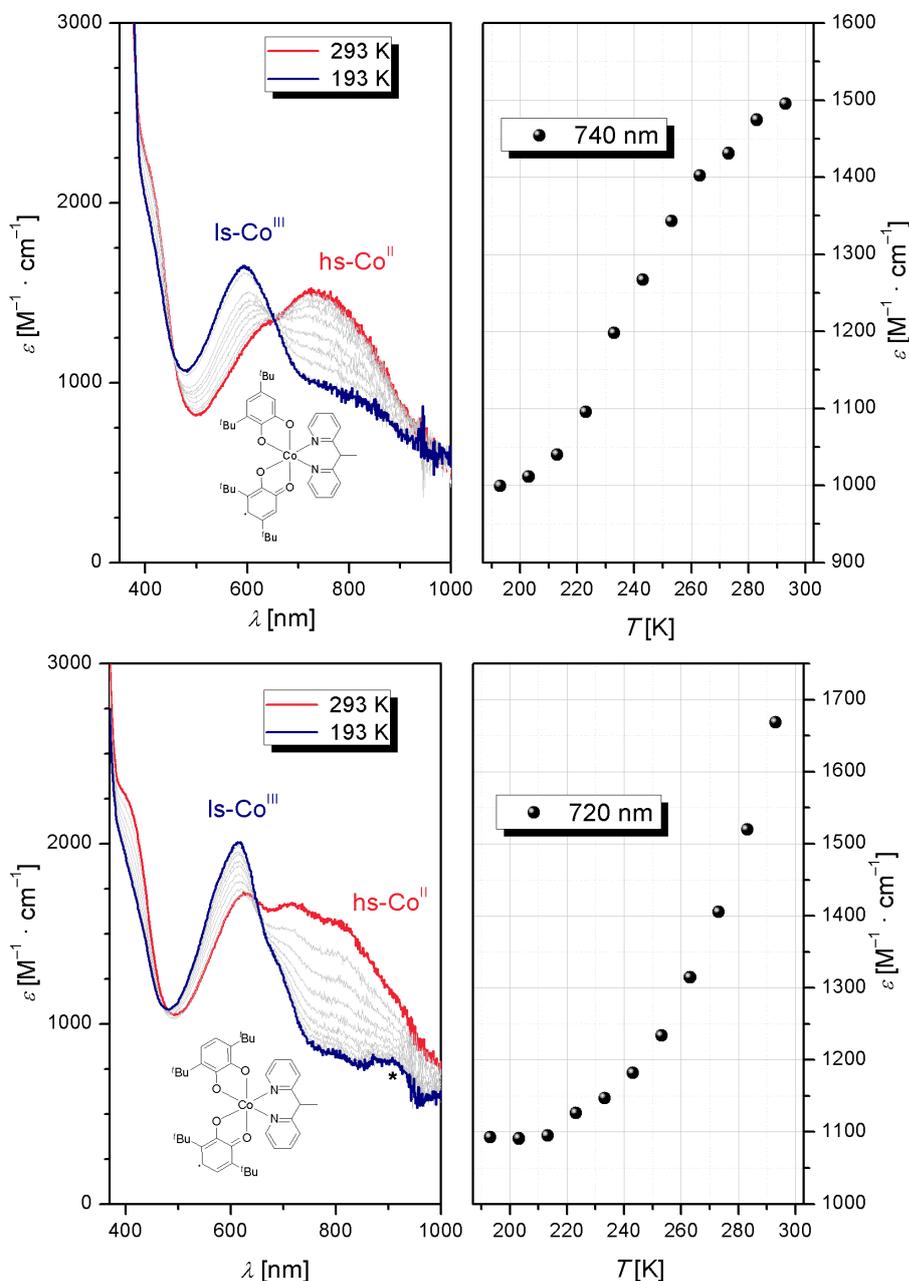


Abb. 2.49. Links) Temperaturabhängigkeit der Elektronenabsorptionsspektren einer Lösung von  $^{3,5}\text{Co1}$  (oben) und  $^{3,6}\text{Co1}$  (unten) in Aceton bei  $T = 293$  K (—) und  $T = 193$  K (—) ( $c = 7.5 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$ ). \*Messartefakt. Rechts) Auftragung des Extinktionskoeffizienten in Abhängigkeit von der Temperatur. (Schrittweite der Spektrenscharen: 10 K).

Temperaturerniedrigung fördert einen intramolekularen Elektronentransfer, so dass das  $hs\text{-Co}^{\text{II}}$ - zu einem  $ls\text{-Co}^{\text{III}}$ -Tautomer umgewandelt wird bei gleichzeitiger Reduktion eines Semichinonat- zu einem Catecholato-Liganden. Als Konsequenz daraus verliert die für die  $\text{Co}^{\text{II}}$ -Form typische Absorptionsbande an Intensität, und eine neue Bande bei  $\lambda = 594$  nm ( $^{3,5}\text{Co1}$ ) bzw.  $\lambda = 616$  nm ( $^{3,6}\text{Co1}$ ) mit einer Schulter bei  $\lambda = 810$  nm gewinnt an Intensität. Während die intensive sichtbare

Absorptionsbande einem  $\pi$ - $\pi^*$ -Übergang zuzuordnen ist, weist die Schulter bei  $\lambda = 810$  nm auf einen an sich verbotenen LMCT-Übergang hin.<sup>[39,182]</sup> Es tritt ein isosbestischer Punkt bei  $\lambda = 650$  nm auf, in dem sich alle Spektren der Spektrenschar schneiden. Das beobachtete Verhalten ist vollständig reversibel.

Erst eine Auftragung des Extinktionskoeffizienten in Abhängigkeit von der Temperatur zeigt den Einfluss des Dioxolen-Liganden. Während für den 3,6-substituierten Liganden nur der anfängliche Anstieg im vermutlich sigmoidalen Kurvenverlauf zu erkennen ist, geht dieser für den 3,5-substituierten Liganden bei Raumtemperatur langsam in eine Sättigung über. Dementsprechend unterscheidet sich  $T_{1/2}$  für beide Komplexe stark. Für  ${}^{3,6}\text{Co1}$  liegt diese im Bereich von RT, während für  ${}^{3,5}\text{Co1}$   $T_{1/2} \approx 243$  K beträgt. Bei Raumtemperatur liegt  ${}^{3,6}\text{Co1}$  als Lösung in Aceton folglich als ein Gemisch aus beiden Tautomeren vor, während  ${}^{3,5}\text{Co1}$  als ein hs-Cobalt(II)-Komplex vorliegt. Ähnliche Beobachtungen machte auch die Gruppe um JUNG. Sie verglichen zweikernige über einen tetradentaten  $\text{N}_4$ -Donor verbrückte Cobaltkomplexe der Form  $[(\text{sq})(\text{cat})\text{Co}^{\text{III}}(\text{hmteta})\text{Co}^{\text{III}}(\text{sq})(\text{cat})]$  (sq = 3,5-sq oder 3,6-sq, cat = 3,6-sq oder 3,6-cat, hmteta = 1,1,4,7,10,10-Hexamethyltriethylentetramin) und fanden stark unterschiedliches magnetisches Verhalten im Feststoff. So liegt der 3,5-substituierte Komplex als ein hs-Cobalt(II)-Tautomer mit jeweils zwei Semichinonato-Liganden pro Cobaltzentrum vor, während der 3,6-substituierte Komplex als ein Cobalt(III)-Tautomer mit jeweils einem Catecholato- und einem Semichinonato-Liganden pro Cobaltzentrum kristallisiert. Eine genaue Ursache für dieses Verhalten wird nicht diskutiert, die Autoren vermuten aber als Grund den asymmetrisch 3,5-substituierten Dioxolen-Liganden.<sup>[183]</sup>

Die UV/Vis-Spektren von  ${}^{3,5}\text{Co3}$  und  ${}^{3,6}\text{Co3}$  in Aceton sind ebenfalls temperaturabhängig (Abb. 2.50). Farbeindruck, Bandenlage und Intensität sind denen des Komplexes **Co1** ähnlich. So sind bei  $\lambda = 620$  nm ( ${}^{3,5}\text{Co3}$ ) bzw.  $\lambda = 613$  nm ( ${}^{3,6}\text{Co3}$ ) die für den ls- $\text{Co}^{\text{III}}$ -Zustand typischen Absorptionsbanden zu finden. Bei Temperaturerhöhung nimmt die Intensität dieser Bande ab, und es gewinnt eine neue Bande bei  $\lambda = 734$  nm ( ${}^{3,5}\text{Co3}$ ) bzw.  $\lambda = 716$  nm sowie  $\lambda = 814$  nm ( ${}^{3,6}\text{Co3}$ ) an Intensität. Auch hier findet sich wieder ein isosbestischer Punkt bei  $\lambda = 649$  nm ( ${}^{3,5}\text{Co3}$ ) bzw.  $\lambda = 662$  nm ( ${}^{3,6}\text{Co3}$ ). Eine Auftragung der Absorption in Abhängigkeit von der Temperatur zeigt den gleichen Verlauf wie für  ${}^{3,6}\text{Co1}$  und  ${}^{3,5}\text{Co1}$  beobachtet (vgl. Abb. 2.49), ist hier aber nicht dargestellt.

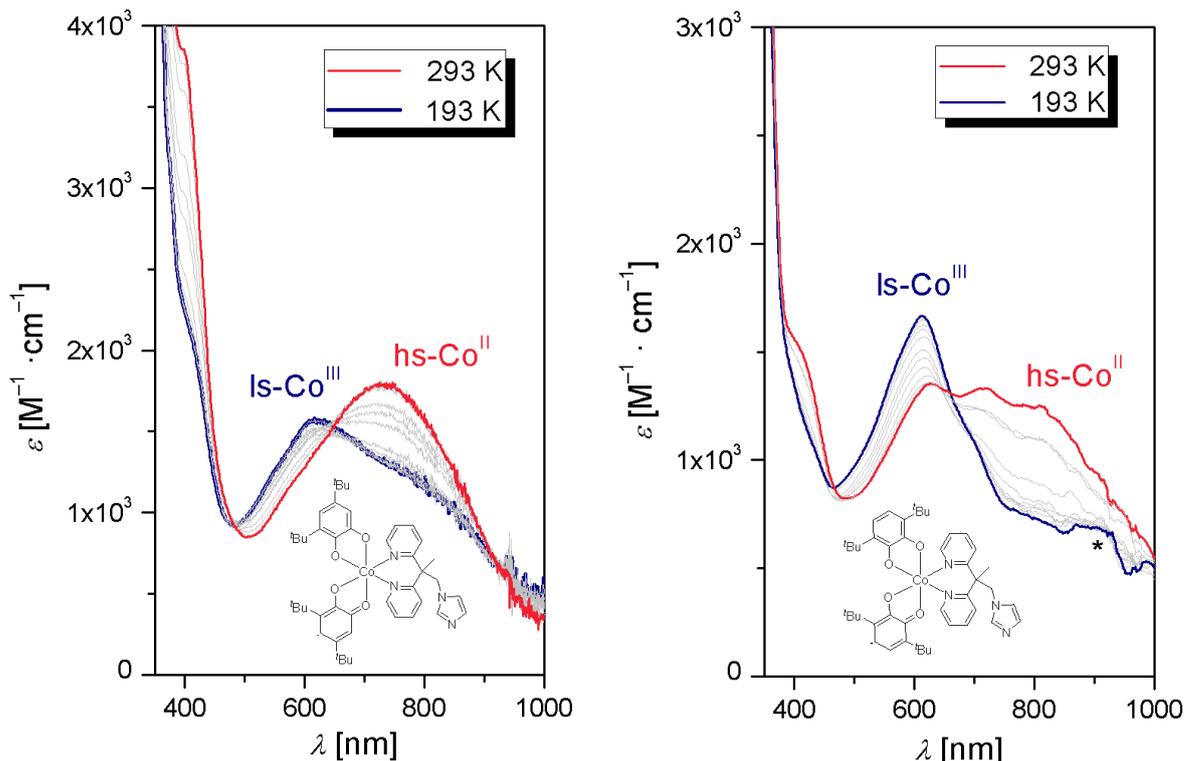


Abb. 2.50. Temperaturabhängigkeit der Elektronenspektren einer Lösung von  $^{3,5}\text{Co3}$  (links) und  $^{3,6}\text{Co3}$  (rechts) in Aceton bei  $T = 293\text{ K}$  (—) und  $T = 193\text{ K}$  (—) ( $c = 8.3\text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) (Schrittweite der Spektrenscharen:  $10\text{ K}$ ). Die Rohdaten für  $^{3,6}\text{Co3}$  sind wegen starken Rauschens mit Hilfe einer SAVITZKY-Golay-Glättung geglättet.<sup>[184]</sup> \*Eigenabsorption des Lichtleiters.

Die Lösung von  $[\text{Co}(\text{L5})(\text{sq})_2]$  (**Co10**) in Aceton zeigt temperaturabhängig keine Farbänderung. Lösungen in Toluol oder Ethanol zeigen bei Temperaturerniedrigung einen Farbwechsel von türkis nach blau. Die UV/Vis-Spektren einer Lösung in Toluol sind in Abb. 2.51 dargestellt. Bei Raumtemperatur ist eine Bande bei  $\lambda = 746\text{ nm}$  zu erkennen, welche einem MLCT-Übergang eines Cobalt(II)-Tautomers mit zwei Semichinonato-Liganden zuzuordnen ist. Bei Temperaturänderung verliert diese Bande an Intensität, aber erst bei  $T = 213\text{ K}$  gewinnt eine für ein Cobalt(III)-Tautomer typische Bande an Intensität. Im Vergleich zu **Co1** und **Co3** findet für **Co10** erst bei wesentlich tieferen Temperaturen ein Übergang zu einem ls-Cobalt(III)-Tautomer statt. Das kann auf die Verwendung verschiedener Lösemittel zurückzuführen sein. So wurde für den Komplex  $[\text{Co}(\text{bpy})\text{diox}_2]$  die Verschiebung der Umwandlungstemperatur  $T_{1/2}$  von  $273\text{ K}$  in Toluol nach  $300\text{ K}$  in Aceton berichtet.<sup>[182]</sup>

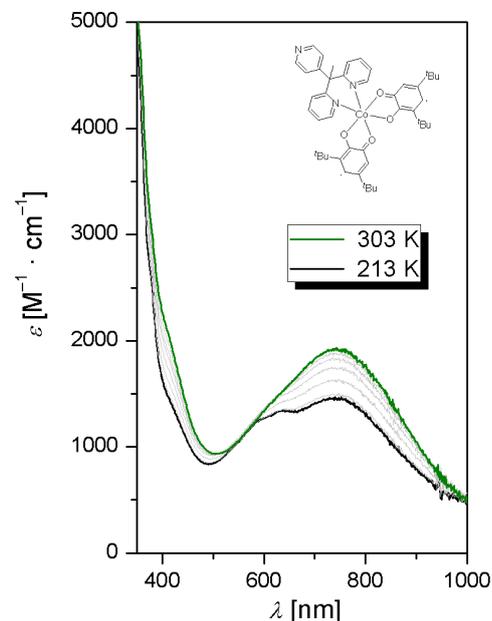


Abb. 2.51. Temperaturabhängigkeit der UV/Vis-Spektren einer Lösung von  $^{3,5}\text{Co10}$  in Toluol bei  $T = 303\text{ K}$  (—) und  $T = 213\text{ K}$  (—) ( $c = 8.3\text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) (Schrittweite der Spektrenschar:  $10\text{ K}$ ).

### **3. ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK**

### 3 Zusammenfassung und Ausblick

#### 3.1 Zusammenfassung

Im ersten Teil dieser Arbeit wurden die Eisen(II)-Komplexe der pentadentaten „Koordinationskappen“ **pyN<sub>4</sub>**, **py<sub>3</sub>N<sub>2</sub>** und **py<sub>5</sub>** untersucht und verglichen. Die in Abb. 3.1 gezeigten Komplexe wurden umfassend elementaranalytisch, spektroskopisch und röntgenkristallographisch charakterisiert.

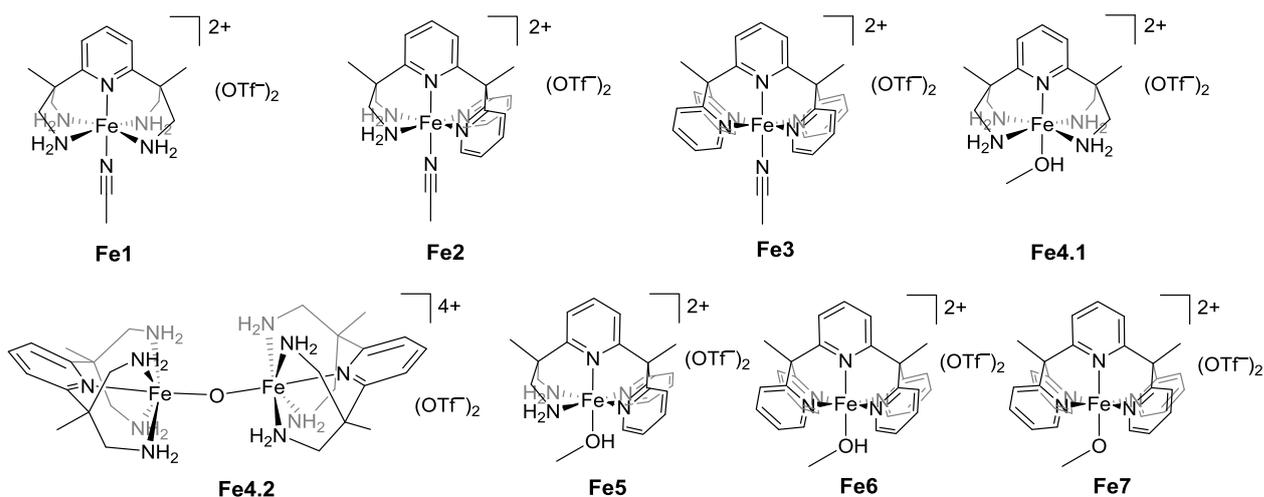


Abb. 3.1. Im ersten Teil dieser Arbeit beschriebene Eisenkomplexe der pentadentaten Koordinationskappen **pyN<sub>4</sub>**, **py<sub>3</sub>N<sub>2</sub>** und **py<sub>5</sub>**.

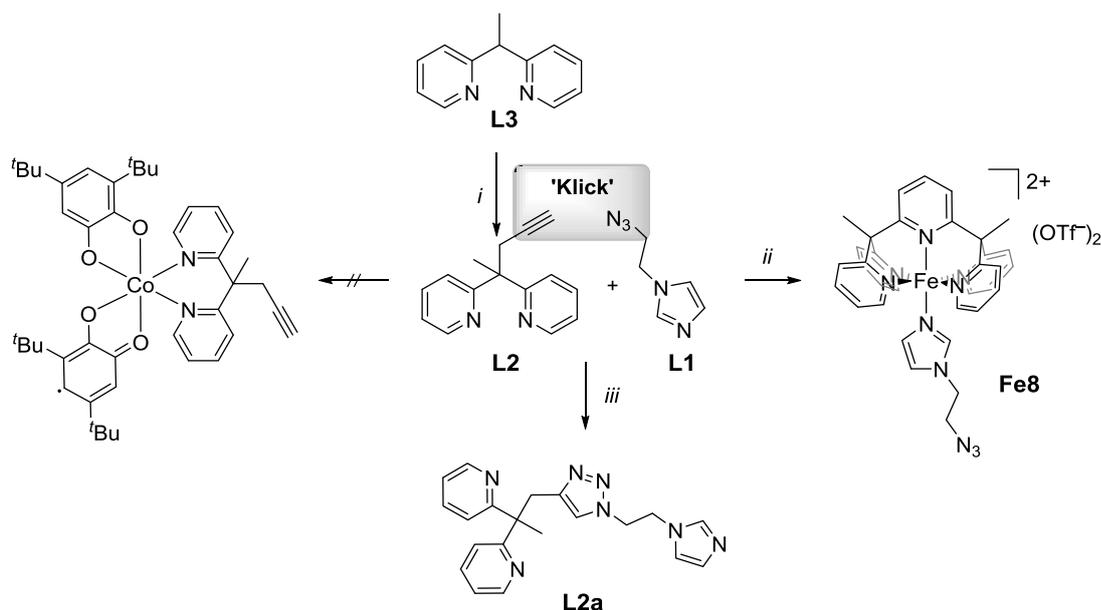
Das Eisenzentrum von **Fe1**, **Fe2** und **Fe3** liegt sowohl in Lösung bei RT (NMR, UV/Vis) als auch im Festkörper (XRD, 150 K) als *ls*-Fe<sup>II</sup> vor. Das elektrochemische Verhalten von **Fe2** (Cyclovoltammetrie) kann aus Aspekten des Verhaltens von **Fe1** bzw. **Fe3** „zusammengesetzt“ interpretiert werden. So liegt das Halbstufenpotential von **Fe1** (hier sind die vier Aminliganden in ihrer Eigenschaft als reine  $\sigma$ -Donoren bestimmend) bei  $E_{1/2} = -26$  mV. **Fe3**, charakterisiert durch das Vorliegen von fünf Pyridinringen, die als  $\pi$ -Akzeptoren fungieren können, zeigt ein stark positives Halbstufenpotential bei  $E_{1/2} = 767$  mV. **Fe2** mit seinem gemischten Amin/Pyridin-Donorsatz weist folgerichtig ein Halbstufenpotential auf, das ungefähr in der Mitte der Halbstufenpotentiale von **Fe1** und **Fe3** liegt ( $E_{1/2} = 359$  mV). Alle elektrochemischen Redoxprozesse können als reversible Eielektronenoxidationen eingestuft werden und sind jeweils auf das Redoxpaar Fe<sup>II</sup>/Fe<sup>III</sup> zurückzuführen.

In MeOH als Lösemittel gelingt der Austausch des MeCN-Liganden gegen MeOH. Hier zeigen die Komplexe Unterschiede in ihrem Spinzustand. Anhand von NMR- und UV/Vis-Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass [Fe(**py<sub>5</sub>**)MeOH](OTf)<sub>2</sub> (**Fe6**) und [Fe(**pyN<sub>4</sub>**)MeOH](OTf)<sub>2</sub> (**Fe4.1**) bei Raumtemperatur als *hs*-Fe<sup>II</sup>-Komplexe, [Fe(**py<sub>3</sub>N<sub>2</sub>**)MeOH](OTf)<sub>2</sub> (**Fe5**) hingegen als *ls*-Fe<sup>II</sup>-Komplex vorliegt. Bei Temperaturerniedrigung durchlaufen **Fe6** und **Fe4.1** in Lösung in MeOH einen Spincrossover. Für **Fe4.1** konnte eine Spinübergangskurve ermittelt werden. Die

thermodynamischen Parameter liegen in folgenden Intervallen:  $\Delta H = 19.8 \dots 20.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $\Delta S = 93.5 \dots 97.1 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ .

Um zu überprüfen, ob die quadratisch-pyramidale Koordinationsmodule in **Fe1**, **Fe2** oder **Fe3** eine Eisen(III)-Hydroperoxido-Spezies stabilisieren können, wurde die Reaktivität der Komplexe gegenüber  $\text{H}_2\text{O}_2$  untersucht. Hier zeigte sich der Einfluss des  $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ -Redoxpotentials auf die Reaktivität gegenüber Oxidationsmitteln. Während **Fe1** bereits an Luft innerhalb von Sekunden den dimeren oxo-verbrückten Eisen(III)-Komplex **Fe4.2** bildet, zeigt die Umsetzung von **Fe3** mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  nur eine sehr langsame Oxidation zu einem Eisen(III)-Komplex. Obwohl UV/Vis-spektroskopische Daten bei der Umsetzung von **Fe2** mit dem Oxidationsmittel auf die Bildung einer  $[\text{Fe}(\text{py}_3\text{N}_2)\text{OOH}]^{2+}$ -Spezies hindeuten ( $\lambda = 510 \text{ nm}$ ,  $\epsilon = 1100 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ), lässt sich ihr Vorliegen durch Resonanz-Raman-Messungen und ESI(+)-spektrometrische Untersuchungen nicht nachweisen. Eine eindeutige Aussage, ob eine Eisen(III)-Hydroperoxido-Spezies oder eine andere reaktive Eisen-Spezies vorliegt, kann nach gegenwärtiger Datenlage noch nicht getroffen werden.

Im zweiten Teil der vorliegenden Arbeit wurden unter anderem ein alkinfunktionalisierter Bis(pyridin)ligand (**L2**) und ein azidfunktionalisierter Imidazolligand (**L1**) dargestellt. Ziel war eine Komplexierung von **L1** an ein quadratisch-pyramidales  $[\text{FeN}_5]$ -Fragment sowie Komplexierung von **L2** an ein Cobaltion mit zwei weiteren redoxaktiven Dioxolen-Liganden (Schema 3.1). Beide, d. h. der Fe- und der Co-Komplex, sollten anschließend durch eine [1+3]-dipolare Cycloaddition in der Ligandperipherie miteinander verknüpft werden.

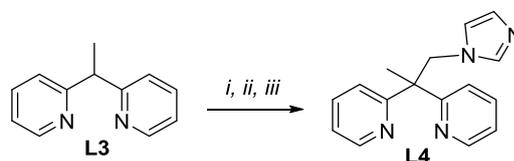


Schema 3.1. Synthese der beiden neuen Liganden **L1** und **L2** und Zielkomplexe der weiteren Umsetzungen sowie die zu **L2a** führende Klickreaktion: *i*)  $n\text{-BuLi}$ , THF, Propargylbromid, 12 h; *ii*)  $\text{Fe}(\text{OTf})_2$ , **py5**, MeOH, *iii*) 1.5 eq **L1**, 0.15 eq  $\text{CuSO}_4$ , 0.3 eq Natriumascorbat, 3 eq DIPEA, DCM : EtOH :  $\text{H}_2\text{O}$  (10 : 2 : 1).

Die Synthese des azidfunktionalisierten Moleküls **L1** erfolgte ausgehend von Imidazol in siedendem 1,2-Dichlorethan und anschließendem Halogen-Azidaustausch. Die Umsetzung von **py**<sub>5</sub> mit Fe(OTf)<sub>2</sub> und **L1** liefert [Fe(**py**<sub>5</sub>)(**L1**)](OTf)<sub>2</sub> (**Fe8**). **Fe8** wurde spektroskopisch, röntgenkristallographisch und elementaranalytisch charakterisiert. Die Synthese von **L2** erfolgte ausgehend von **L3** durch nukleophile Substitution. Trotz umfangreicher Bemühungen, unter Einsatz von **L2** den valenztautomeren Komplex [Co**L2**(diox)<sub>2</sub>] zu erhalten, erwies sich dieser als unzugänglich.

Die daraufhin abgewandelte Synthesestrategie sah vor, zuerst **L1** und **L2** zu „klicken“ und das Cycloadditionsprodukt **L2a** in anschließenden Synthesen als Ligand einzusetzen. Bei der Klickreaktion besteht jedoch das Problem, dass das für die Katalyse notwendige Kupfer(I) von den Pyridinfunktionen in **L2** koordiniert wird. Dadurch steht weniger Katalysator zur Verfügung, wodurch sich wesentlich schlechtere Ausbeuten ergeben und **L2a** teilweise noch Kupferspuren aufweist. Aus diesem Grund und weil es nicht gelang, [Co(diox)<sub>2</sub>(**L2**)] darzustellen, wurde der Ansatz zur Verknüpfung eines Eisen- mit einem Cobaltkomplex über [1+3]-dipolare Cycloaddition nicht weiterverfolgt.

In Modifizierung der Herangehensweise wurde ein neuer als Brücken intendierter Ligand **L4** synthetisiert, der eine zweizählige Einheit für die Koordination an Cobalt und einen einzähligen Donor für die Koordination an Eisen liefert. **L4** ist ausgehend von **L3** über vier Stufen darstellbar.



Schema 3.2. Synthese von **L4** ausgehend von **L3**. *i*) *n*-BuLi, *p*[CH<sub>2</sub>O]<sub>*n*</sub>, RT, 12 h; *ii*) Tosylchlorid, KOH, DCM, 70 h, RT; *iii*) Natriumimidazolid, THF, 2 d.

Die Liganden **L3** und **L4** bilden zusammen mit redoxaktiven Dioxolen-Liganden (**3,5-Q**, **3,6-Q**) valenztautomere Komplexe des Cobalts mit der allgemeinen Formel [Co(diox)<sub>2</sub>(NN)] (Abb. 3.2). Die Zuordnung der Verhältnisformeln erfolgte auf Basis von Elementaranalysen. Die Struktur von <sup>3,6</sup>Co**1** konnte röntgenkristallographisch bestätigt werden. Es handelt sich bei diesem Komplex um ein Co<sup>III</sup>-Valenztautomer der Zusammensetzung [Co(3,6-sq)(3,6-cat)(**L2**)] bei einer Mess-temperatur von 150 K. Die C–O- und C–C-Abstände in den Dioxolen-Liganden belegen, dass ein Catecholato- neben einem Semichinonato-Liganden vorliegt. In Lösung wurde valenztautomeres Verhalten anhand der temperaturabhängigen UV/Vis-Spektren nachgewiesen. Alle Cobaltkomplexe zeigen in Lösung bei Temperaturerniedrigung einen Farbwechsel von grün nach blau.

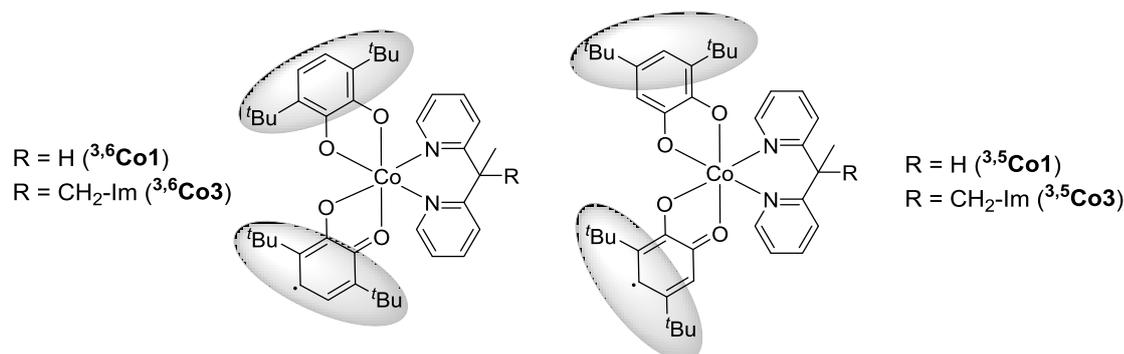


Abb. 3.2. Die in dieser Arbeit dargestellten valenztautomeren Cobaltkomplexe mit der allgemeinen Form  $[\text{Co}(\text{NN})(\text{diox})_2]$ .

Aus einer Lösung von  $^{3,5}\text{Co3}$  in  $\text{Et}_2\text{O}$  oder einem DCM/Hexan-Gemisch konnte bei  $T = -30\text{ }^\circ\text{C}$  ein Cobaltkomplex **Co6** kristallisiert werden, in dem *trans*-ständig zwei Liganden **L4** jeweils über ihren Imidazol-Substituenten ans Metall koordinieren (Abb. 3.3). **Co6** liegt bei 150 K als *ls*-Cobalt(III)-Tautomer vor (ein Catecholato- und ein Semichinonato-Ligand). Da die Elementaranalyse des erhaltenen einkristallinen Materials nicht mit der für **Co6** oder **Co3** berechneten übereinstimmt, liegt die Vermutung nahe, dass sich **Co6** erst unter den Bedingungen der Kristallisation bildet und, wie diskutiert, dabei auch das Cobalttetramer **Co2** gebildet wird. Röntgenpulverbeugungsexperimente weisen das Pulver mit zu  $^{3,5}\text{Co3}$  passender Elementaranalyse allerdings als röntgenamorph aus. Zum gegenwärtigen Zeitpunkt kann daher noch keine eindeutige Aussage getroffen werden. Eine magnetochemische Charakterisierung (SQUID-Messung) würde zwischen **Co6** und **Co2** zu unterscheiden erlauben, da sich beide Komplexe in der Anzahl ungepaarter Elektronen unterscheiden.

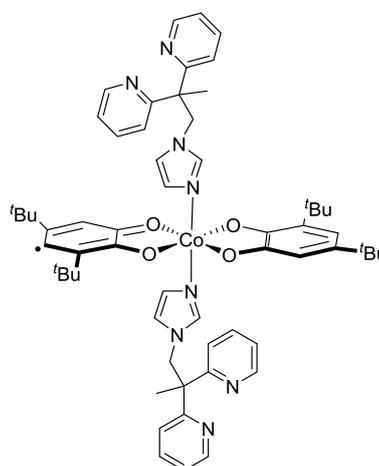


Abb. 3.3. Struktur von **Co6**, erhalten aus einer Lösung von **Co3** in  $\text{Et}_2\text{O}$  oder einem DCM/Hexan-Gemisch (Lagerung über Wochen bei  $T = -30\text{ }^\circ\text{C}$ ).

Die versuchte Protonierung der nicht koordinierenden Imidazoleinheit in **Co3** mit  $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  in  $\text{Et}_2\text{O}$  induzierte Zersetzung des Komplexes und Bildung von  $[\text{Co}(\text{CH}_3\text{CN})_6](\text{BF}_4)_2$ .

Die Synthese der Eisen(II)-Komplexe der pentadentaten Koordinationskappen **pyN<sub>4</sub>**, **py<sub>3</sub>N<sub>2</sub>** und **py<sub>5</sub>** gelang in guten Ausbeuten. Die Eisenkomplexe **Fe9**, **Fe10** und **Fe11** wurden vollständig charakterisiert und die Strukturen durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bestätigt (Abb. 3.4). Des Weiteren konnte durch cyclovoltammetrische Untersuchungen neben dem Einfluss der Koordinationskappen auf den elektronischen Charakter der Metallzentren auch der Einfluss des labilen sechsten Liganden quantifiziert werden.

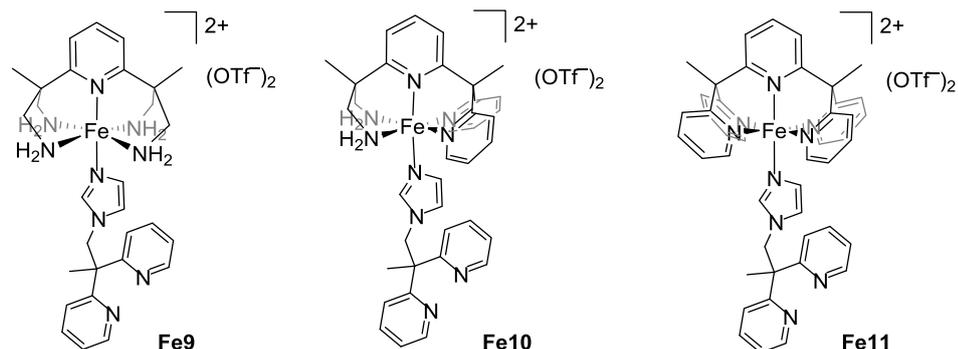
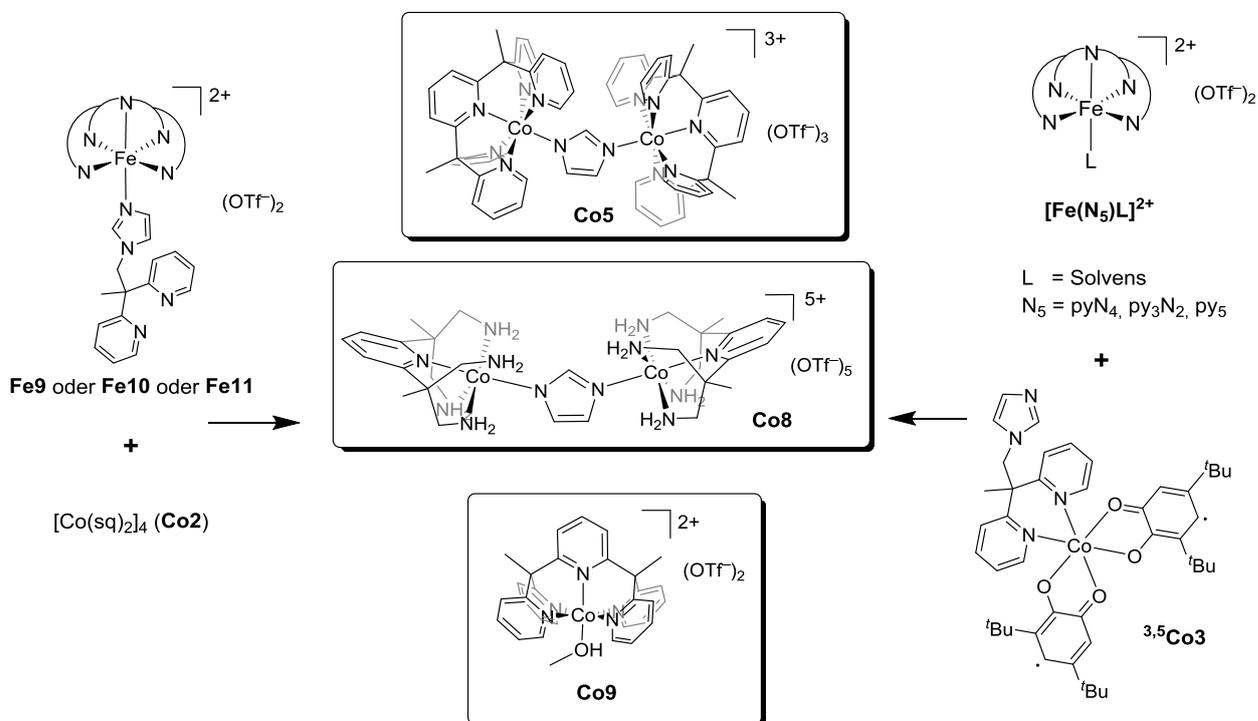


Abb. 3.4. Synthetisierte und charakterisierte Eisen(II)-Komplexe mit dem Brückenliganden **L4**.

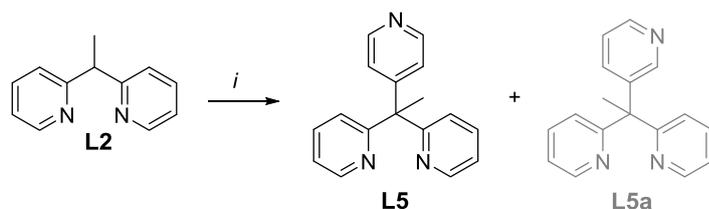
Nach Umsetzung der Eisenkomplexe **Fe9**, **Fe10** bzw. **Fe11** mit dem Cobalttetramer **Co2** oder von **Co3** mit *in situ* hergestellten Eisenkomplexen der pentadentaten  $N_5$ -Chelatoren findet sich kein Hinweis auf die Bildung eines heterodinuklearen Komplexes des [FeCo]-Typs. Stattdessen werden für die  $N_5$ -Liganden **py<sub>5</sub>** und **pyN<sub>4</sub>** zweikernige, Imidazolot-verbrückte Cobalt(II)- (**Co5**) und Cobalt(III)-Komplexe (**Co8**) sowie einkerniges [Co(**py<sub>5</sub>**)MeOH](OTf)<sub>2</sub> (**Co9**) isoliert (Schema 3.3). Die Struktur der Verbindungen wurde durch ESI(+)-Massenspektren und Röntgenstrukturanalysen untermauert. Hier wird ebenfalls der unterschiedliche elektronische Einfluss der kappenartigen Chelatliganden deutlich. So stabilisiert der **pyN<sub>4</sub>**-Ligand (4 Aminliganden als starke  $\sigma$ -Donoren) die höhere Oxidationsstufe (Co<sup>III</sup>), während der **py<sub>5</sub>**-Ligand (5 Pyridindonoren als mäßige  $\sigma$ -Donoren und gute  $\pi$ -Akzeptoren) als Zentralion Cobalt(II) stabilisiert.



Schema 3.3. Ergebnis der versuchten Darstellung eines [FeCo]-Komplexes mit dem Brückenliganden **L4**: Die Umkoordination des Chelatliganden hat die Bildung der entsprechenden Cobalt(II)- und Cobalt(III)-Komplexe zur Folge.

Anhand der isolierten Verbindungen sind folgende Aussagen möglich: Es finden Dekoordination des Eisen(II)-Zentrums, Fragmentierung des Liganden **L4** und Chelatisierung von  $\text{Co}^{\text{II/III}}$  statt.

Um die Fragmentierung des als Brücke geplanten Liganden zu vermeiden, wurde ein neuer Ligand synthetisiert (**L5**). Dieser weist keine Methylengruppe mehr auf und besitzt, um der Problematik verschiedener Koordinationsmöglichkeiten aus dem Weg zu gehen, zwei Pyridin-2-yl- und einen Pyridin-4-yl-Donor. **L5** ist in einer Stufe darstellbar (Schema 3.4), wobei als Nebenprodukt bei zu langer Reaktionszeit **L5a** entsteht.



Schema 3.4. Synthese des neuen Brückenliganden **L5**. *i*)  $n\text{-BuLi}$ , 4-Chlorpyridin, THF, 4 h, reflux.

Wie anhand der Strukturen von **Fe12** und **Fe13** gezeigt werden konnte, koordiniert der als Brücke intendierte Ligand **L5** wie erwartet über den Pyridin-4-yl-Substituenten an das Eisenzentrum (Abb. 3.5). Beide Komplexe wurden spektroskopisch charakterisiert. Darüber hinaus konnte die Struktur von **Fe12** durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse gesichert werden.

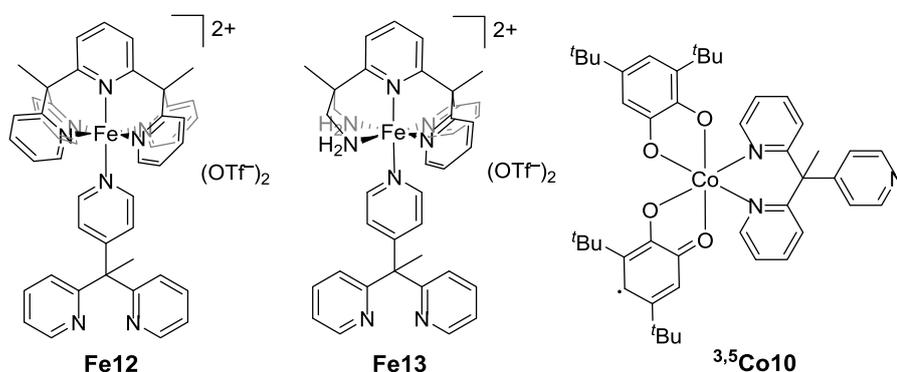


Abb. 3.5. Synthetisierte und charakterisierte Eisen- und Cobaltkomplexe mit den Brückenliganden **L5**.

Die Synthese des Cobaltkomplexes (**Co10**), der als Liganden **L5** und zwei redoxaktive Dioxolen-Einheiten aufweist, liefert ein Produkt, dessen Elementaranalyse auf die Zusammensetzung  $[\text{Co}(\text{diox})_2(\text{L5})]$  schließen lässt. Aus einer Lösung in Diethylether konnten nach Wochen Einkristalle erhalten werden, die sich aber als oligonukleares  $[\text{Co}_2(\text{L4})_2(3,5\text{-cat-OH})(3,5\text{-cat})(3,5\text{-sq})]_2$  (**Co11**) erwiesen (Abb. 3.6). Die Cobalt(II)-Zentren liegen in der hs-Form vor und sind umgeben von Catecholato- und Semichinonato-Liganden. Da die für **Co11** berechneten Elementaranalyse-Werte nicht mit der auf

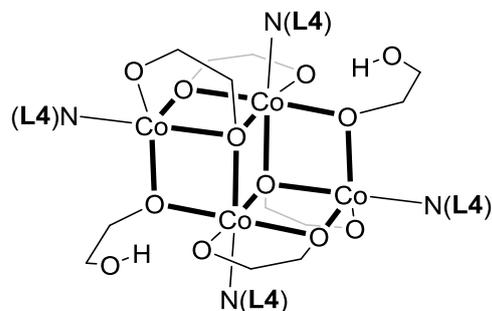
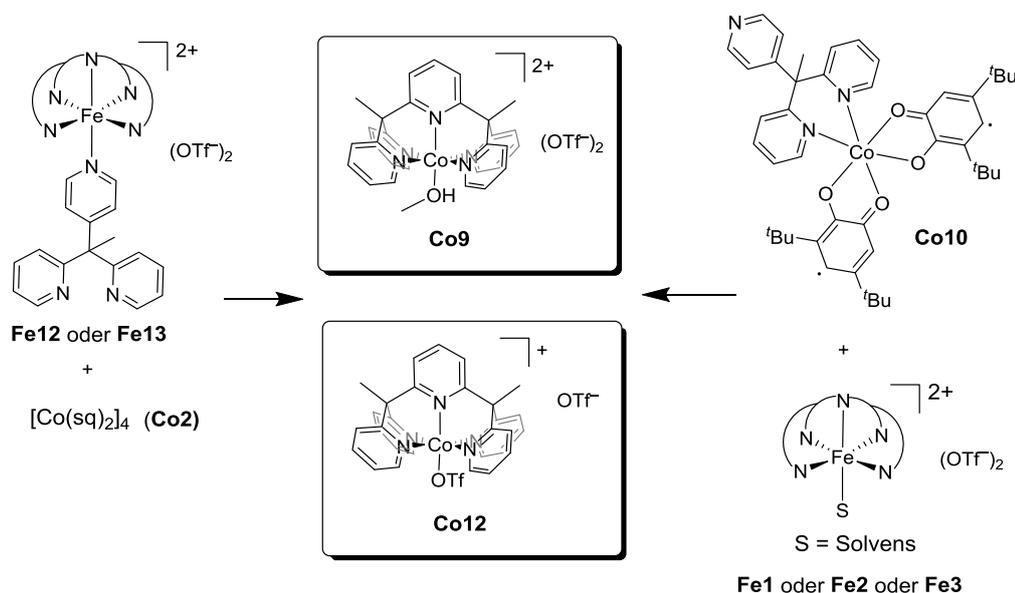


Abb. 3.6. Schematische Darstellung von **Co11**.

**Co10** hindeutenden Zusammensetzung übereinstimmen, muss davon ausgegangen werden, dass **Co11** erst während des Kristallisationsprozesses entsteht.

Die Umsetzung der Eisenkomplexe **Fe12** bzw. **Fe13** mit dem Cobalttetramer **Co2** oder des Cobaltkomplexes **Co10** mit einem Eisenkomplex **Fe1**, **Fe2** oder **Fe3** ohne Brückenligand liefert die Cobaltkomplexe **Co9** und **Co12** (Schema 3.5).



Schema 3.5. Ergebnis der Umsetzungen, die die Darstellung eines [FeCo]-Komplexes mit **L5** als Brückenligand zum Ziel hatten.

Durch Verwendung des neuen Liganden **L5** konnte eine Fragmentierung unterdrückt werden. Das Problem der Dekoordination von Eisen und Koordination von Cobalt an die  $N_5$ -Chelatoren besteht hingegen weiter. Eine eindeutige Aussage über die Art der Komplexbildung des Eisenzentrums und der Dioxolen-Liganden kann zum gegenwärtigen Zeitpunkt nicht getroffen werden.

Ein weiterer Ansatz verwendet als alternativen Chelator einen Liganden des JÄGER-Typs, **H<sub>2</sub>L6** (Abb. 3.7). Die Umsetzung des Liganden mit Eisen(II)acetat führt zu dem Vorläuferkomplex  $[Fe(L6)(MeOH)_2]$  (**Fe14**) (Schema 3.6), dessen Reaktion mit **L5** den Komplex **Fe15** ergibt. Selbst bei Verwendung eines fünffachen Überschusses an **L5** scheint keine Tendenz zur Koordination eines zweiten Äquivalents **L5** zu bestehen. Die Verhältnisbestimmung erfolgte durch Elementaranalysen. Es ist anzunehmen, dass **L5** im Festkörper verbrückend koordiniert und sich Oligomere bilden.

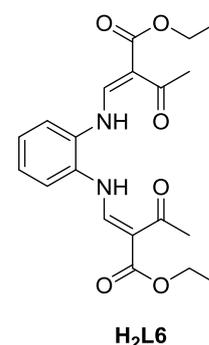
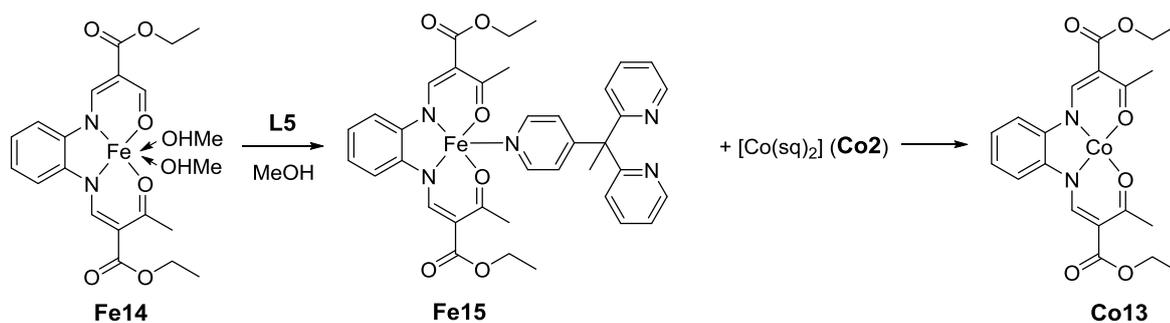


Abb. 3.7 **H<sub>2</sub>L6**.



Schema 3.6 Synthese von **Fe15** und Ergebnis der anschließenden Umsetzung mit **Co2**.

Wie auch schon für die Liganden **L4** und **L5** beobachtet, findet bei der versuchten Synthese eines [FeCo]-Komplexes durch Umsetzung von **Fe15** mit **Co2** ein Metallaustausch (Umkoordination) statt. Belegt wird dies durch ESI(+)-Massenspektren und eine Elementaranalyse, die eindeutig auf das Vorliegen von **Co13** hinweisen.

### 3.2 Bewertung und Ausblick

2009 gelang es der Gruppe um NAM, eine Eisen(III)-Hydroperoxido-Spezies durch Umsetzung nicht mit  $\text{H}_2\text{O}_2$ , sondern mit molekularem Sauerstoff zu erzeugen. Die Bildung erfolgte durch Sauerstoffaktivierung in Anwesenheit eines biologisch relevanten Elektronendonors (BNAH, ein NADH-Analogon, Abb. 3.8) und Perchlorsäure (Protonenlieferant).

Wie sich herausstellte, spielen bei dieser Umsetzung Alkohole als Lösemittel eine entscheidende Rolle. So ergibt  $[\text{Fe}(\text{N4Py})](\text{ClO}_4)_2$  oder  $[\text{Fe}(\text{BzTPEN})](\text{OTf})_2$  in MeCN in Gegenwart von Säure und dem Elektronendonator BNAH keine Reaktion, während sich die Reaktionslösung in Methanol innerhalb weniger Minuten von gelb nach lila verfärbt. Die Ursache liegt in den Redoxpotentialen der Eisen(II)-Komplexe in den jeweiligen Lösemitteln (Lösemittel-Koordination an der sechsten Koordinationsstelle). Da das  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Redoxpotential von high-spin-Eisen(II)-Komplexen signifikant negativer ist als das der entsprechenden low-spin-Komplexe, sind nur die high-spin-Komplexe (hier der Komplex mit koordiniertem MeOH) in der Lage, molekularen Sauerstoff zu aktivieren.<sup>[185]</sup>

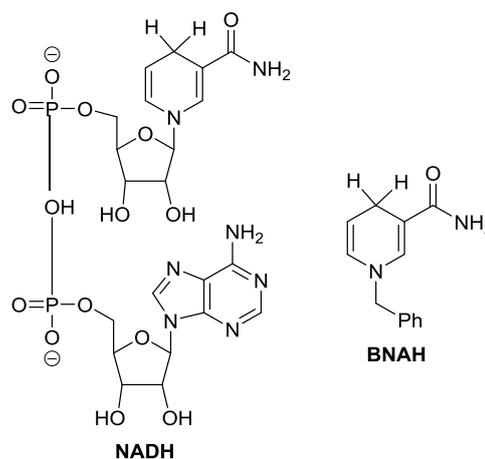


Abb. 3.8 Strukturen von NADH und BNAH (1-Benzyl-1,4-dihyronicotinamid).

Für weiterführende Arbeiten ist zu eruieren, ob eine  $[\text{Fe}(\text{py}_3\text{N}_2)\text{OOH}]^{2+}$ -Spezies durch Umsetzung mit BNAH und  $\text{HClO}_4$  oder wie im Fall des Liganden  $\text{S}^{\text{Me}_2}\text{N}_4(\text{tren})$  mit Superoxid ( $\text{O}_2^-$ ) und einem Protonendonator stabilisiert werden kann.

Die Versuche zur Darstellung eines zweikernigen [FeCo]-Komplexes haben nicht die gewünschten Ergebnisse erbracht. Der Gruppe um CHERKASOV gelang es kürzlich einen zweikernigen Cobaltkomplex darzustellen, der über ein Hydrazinderivat verbrückt ist (Abb. 3.9). Der Vorteil bei Verwendung des Liganden **BMPH** (1,2-Bis(pyridin-2-ylmethyl)hydrazin) liegt in der Abwesenheit von Alkylketten zwischen den Cobaltzentren, wodurch eine direkte elektronische Wechselwirkung der beiden Metallzentren möglich sein sollte. Hier sind die beiden Metallzentren über eine konjugierte Py-C=N-N=C-Py-Kette verbrückt, wodurch sich starke antiferromagnetische Ligand-Ligand-, Metall-Ligand- und Metall-Metall-Wechselwirkungen ausbilden.<sup>[186]</sup>

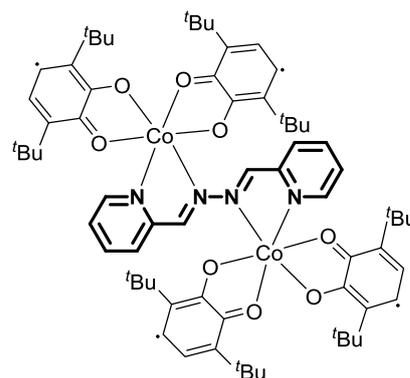


Abb. 3.9. Zweikerniger Cobaltkomplex verbrückt über den tetradendaten Liganden **BMPH**.

Für die Synthese eines [FeCo]-Komplexes erscheint die Verwendung eines Brückenliganden sinnvoll, der den N<sub>5</sub>-koordinierten Eisenkomplex und den VT-Cobaltkomplex in ähnlicher Weise über ein konjugiertes bzw. ein nicht-konjugiertes  $\pi$ -System verknüpft. Abb. 3.10 zeigt zwei Beispiele für mögliche Liganden und eine Möglichkeit, wie zweikernige [FeCo]-Komplexe aufgebaut sein könnten. Beide Liganden sind literaturbekannt.<sup>[187,188]</sup> Allerdings stellt sich hier die Frage, ob wiederum ein Eisen-Cobalt-Austausch stattfinden würde.

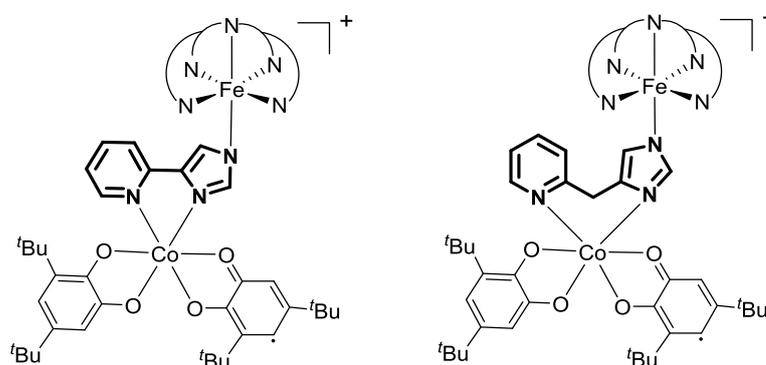
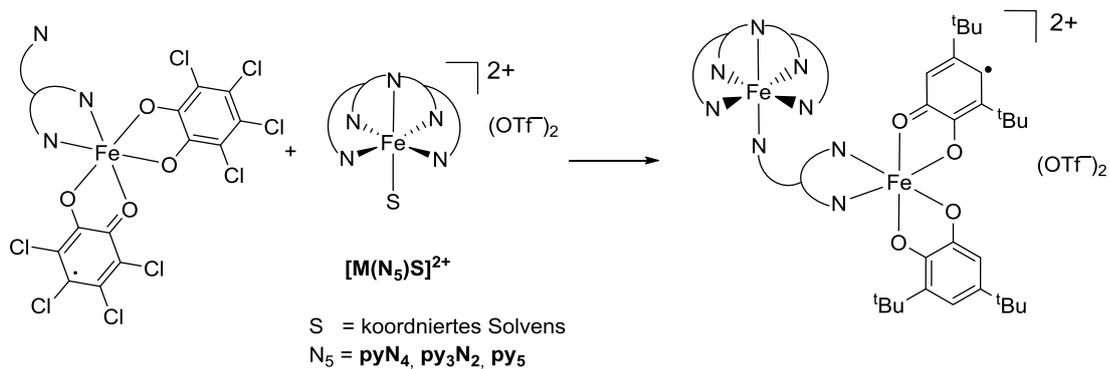


Abb. 3.10 Verknüpfung eines Eisenkomplexes mit pentadentater Koordinationskappe N<sub>5</sub> mit einem Cobaltkomplex redoxaktiver Dioxolen-Liganden mit Hilfe eines Imidazol-Pyridin-Konjugats.

In diesem Zusammenhang scheint z. B. eine [FeFe]-Paarung vielversprechend (Schema 3.7). So konnten bereits Eisenkomplexe mit gemischter Koordinationssphäre (Semichinato-, Catecholato-Liganden und bidentate NN-Donoren) wie z. B. [Fe(sq)(cat)(NN)] (NN = phen, bpy oder Ethylendiamin) ausgehend von Fe(sq)<sub>3</sub> hergestellt werden.<sup>[189]</sup> Die dargestellten Komplexe bilden im Festkörper oligomere Strukturen und zeigen stark unterschiedliches Verhalten in Lösung. Den Gruppen um BANERJEE und SHAIKH ist es gelungen, den valenztautomerem Komplex [Fe<sup>III</sup>(bispicen)(Cl<sub>4</sub>Cat)(Cl<sub>4</sub>SQ)] · DMF (bispicen = *N,N'*-Bis(2-pyridylmethyl)-1,2-ethandiamin) röntgenkristallographisch zu fassen. Dieser weist sowohl in Lösung als auch im Festkörper temperaturinduziert einen intramolekularen Elektronentransfer zwischen den Tautomeren

$[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{NN})(\text{cat})(\text{sq})] \rightleftharpoons [\text{Fe}^{\text{II}}(\text{NN})(\text{sq})(\text{sq})]$  auf.<sup>[54]</sup> Die Verwendung alkylsubstituierter Dioxolen-Liganden (wie z. B. 4-*Tert*-butylcatechol oder **3,5-cat**) anstatt der chlosubstituierten analogen Liganden führt zu einer außergewöhnlich starken Luftempfindlichkeit der Komplexe; vermutlich unter Oxygenierung der substituierten Catechole.<sup>[190]</sup> Die Synthese valenztaomerer Eisenkomplexe unter Einsatz von **L3**, **L4** oder **L5** als späterem Brückenliganden und chlosubstituierter Dioxolen-Liganden scheint folglich möglich. Die Umsetzung derartiger Eisen-VT-Komplexe mit Eisenkomplexen pentadentater  $\text{N}_5$ -Kappen (deren SCO-Verhalten gut untersucht ist) könnte schließlich zu homonuklearen  $[\text{FeFe}]$ -Dyaden führen, die sowohl VT- als auch SCO-Verhalten zeigen.



Schema 3.7. Synthesevorschlag für  $[\text{FeFe}]$ -SCO-VT-Komplexe ausgehend von einem valenztaomeren Eisenkomplex  $[\text{Fe}(\text{NN})(\text{cat})(\text{sq})]$  und einem Eisenkomplex mit einer  $\text{N}_5$ -Koordinationskappe.

## **4. EXPERIMENTELLER TEIL**

## 4 Experimenteller Teil

### 4.1 Analytische Methoden

*NMR-Spektroskopie:* Die NMR-Spektren wurden soweit nicht anders angegeben bei Raumtemperatur in einem 5 mm-Röhrchen der Firma Bruker mit den Geräten des Typs „Bruker Avance II 200 MHz“ und „Bruker Avance II 400 MHz“ aufgenommen. Die angegebenen chemischen Verschiebungen beziehen sich auf  $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ . Chemische Verschiebungen sind in ppm relativ zur Restprotonen- bzw.  $^{13}\text{C}$ -Absorption des verwendeten Lösemittels angegeben.<sup>[191]</sup> Die Zuordnung der Signale wurde in Analogie zu bekannten Verbindungen vorgenommen und unterstützt durch Datenbanken, Inkrementsysteme und 2D-Techniken (COSY, HMQC, HMBC).

*Elementaranalyse:* Die quantitative Bestimmung von Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff erfolgte verbrennungsanalytisch mit einem Gerät des Types „Thermo Finnigan Flash 1112“ (EAGER 300 Software).

*Massenspektren:* ESI-Massenspektren wurden mit Spektrometern des Types „Thermo Scientific Orbitrap LTQ XL“ aufgenommen.

*IR-Spektroskopie:* ATR-IR-Spektren wurden mit einem Spektrometer des Types „Thermo Nicolet iS5 FT-IR“ (ATR-Probenkopf, Diamant- oder ZnSe-Kristall) aufgenommen. Die Zuordnung der Banden zu charakteristischen Gruppenschwingungen erfolgte mit Hilfe gängiger Tabellenwerke.<sup>[192,193]</sup>

*Raman-Spektroskopie:* Raman-Spektren wurden an einem Gerät des Types Bruker RFS100 FT-Raman unter Verwendung eines Nd:YAG Lasers am Feststoff aufgenommen.

*Einkristall-Röntgenstrukturanalyse:* Die Röntgenbeugungsdaten wurden entweder mit einem Diffraktometer des Typs „Oxford Diffraction Xcalibur S“ – ausgestattet mit einem „Sapphire-CCD-Detektor“, einer  $\text{MoK}_\alpha$ -Quelle mit Graphitmonochromator – oder mit einem Diffraktometer des Typs „Oxford Diffraction Supernova“ mit einem „Atlas-CCD-Detektor“ und einer  $\text{CuK}_\alpha$ -Quelle gesammelt. Die einzelnen Beugungsbilder wurden mit dem Programm CRYSLISPRO integriert, eine empirische Absorptionskorrektur mit dem implementierten Algorithmus SCALE3 ABSPACK vorgenommen.<sup>[194]</sup>

Die Lösung und Verfeinerung erfolgte unter Zuhilfenahme des Programmpaketes WinGX.<sup>[195]</sup> Die Strukturen wurden mit SHELXS-97 oder SHELXS-2014 gelöst und anschließend mit SHELXL unter Benutzung der Kleinste-Quadrate-Methode mit vollständiger Matrix gegen  $F_o^2$ -Daten verfeinert.<sup>[196]</sup> Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop, alle Wasserstoffatome hingegen in berechneten Positionen isotrop verfeinert. Heteroatomgebundene Wasserstoffatome wurden beim Hauptrest mit festen 1,2- und 1,3-Abständen modelliert. Bei MeOH-Molekülen wurden die Hydroxylwasserstoffatome mit freiem Torsionswinkel in berechneter Position modelliert. Die

Molekülgrafiken wurden mit ORTEP-3<sup>[197]</sup> oder MERCURY<sup>[198,199]</sup> erzeugt. Soweit nicht anders angegeben, erfolgte die Darstellung der Schwingungsellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %.

*Cyclovoltammetrie:* Gemessen wurde mit einem Potentiostaten der Typs „Princeton Applied Research PAR 263A“ (POWER SUITE Software). Es wurde eine 3-Elektroden-Anordnung verwendet, bestehend aus einer Glaskohlenstoffelektrode als Arbeitselektrode (Außendurchmesser 3 mm), einer Platinblechelektrode als Gegenelektrode und einem Pt-Draht als Pseudoreferenzelektrode. Dieser taucht in eine Leitsalzlösung ein und ist, um den *IR*-Abfall möglichst gering zu halten, mit Hilfe einer Haber-Luggin-Kapillare in der Nähe der Arbeitselektrode angeordnet. Dennoch bleibt ein sogenannter unkompensierter Widerstand  $R_u$ , der die Potentialmessungen beeinflusst. Es wurde bei 85 %iger Kompensation von  $R_u$  gemessen. Als Leitsalz wurde eine 0.1 M Lösung von  $[n\text{Bu}_4\text{N}]\text{PF}_6$  in Acetonitril verwendet. Die Konzentrationen der Proben sind den einzelnen Kapiteln zu entnehmen. Es wurde zuerst in positiver Richtung gemessen und nach jeder Messung intern gegen das Redoxsystem  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$  referenziert.<sup>[120]</sup>

*UV/Vis-Spektroskopie:* UV/Vis-Spektren wurden an einem UV/Vis-Spektrophotometer des Typs Varian Cary 50 gemessen. Die temperaturabhängigen Messungen oder Messungen luft- und feuchtigkeitsempfindlicher Substanzen wurden in einer eigens konstruierten Messzelle mit einer UV/Vis-Quarz-Tauchsonde (Schichtdicke 1 mm, Fa. Hellma) gemessen, wobei die Temperatur in Lösung bestimmt wurde. Die Messungen bei Raumtemperatur erfolgten in einer Quarzküvette mit einer Schichtdicke von 1 cm.

## 4.2 Allgemeine Angaben

**pyN<sub>4</sub>**, **py<sub>3</sub>N<sub>2</sub>**<sup>[107]</sup>, **py<sub>5</sub>**<sup>[110]</sup> wurden nach Literaturvorschrift hergestellt (und freigesetzt).<sup>[200]</sup> Dipyridylethan<sup>[155]</sup>, 3,6-Di-*tert*-butyl-1,2-catechol (**3,6-Cat**)<sup>[156]</sup>, 3,6-Di-*tert*-butylbenzochinon (**3,6-Q**)<sup>[51]</sup>, 3,5-Di-*tert*-butyl-1,2-catechol (**3,5-Cat**)<sup>[157]</sup>,  $[\text{Co}(\text{sq})_2]$  (**Co2**)<sup>[68]</sup>, Ethylenglykolditosylat (**L1b**)<sup>[147]</sup>, **H<sub>2</sub>L6** und  $[\text{FeL6}(\text{MeOH})_2]$ <sup>[177,178,180]</sup> wurden nach Literaturvorschrift hergestellt. Sofern Reaktionsbedingungen verändert wurden, wurde das im Allgemeinen Teil erwähnt.

Alle Komplexsynthesen erfolgten wegen der Empfindlichkeit der Eisen(II)-Ionen bzw. der reduzierten Stufen der deprotonierten Chinonliganden (cat, sq) gegenüber Sauerstoff unter Stickstoffatmosphäre in absoluten Lösemitteln.

Verwendete absolute Lösemittel wurden nach gängigen Verfahren vorgetrocknet und frisch von folgenden Trockenmitteln destilliert:

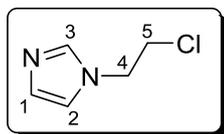
- Benzophenonketylnatrium für Et<sub>2</sub>O, THF, Toluol, Pentan, Hexan

- Phosphor(V)-oxid für DCM
- Bor(III)-oxid für MeCN
- Magnesiummethanolat für MeOH
- CaH<sub>2</sub> für DMSO
- Aceton über Molekularsieb

Organische und anorganische Reagenzien wurden von den Firmen Sigma-Aldrich, ABCR, Acros Organics, Fluorochem, Alfa Aesar bezogen und ohne weitere Reinigung eingesetzt.

### 4.3 Synthese der Liganden

#### 4.3.1 Chlorethylimidazol (**L1g**)



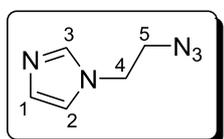
Imidazol (15.58 g, 0.23 mol) und K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (32 g, 0.23 mol) wurden in 1,2-Dichlorethan (200 mL) suspendiert und 14 h zum Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde filtriert und die orangefarbene Lösung mehrmals mit

Wasser gewaschen. Das Lösemittel der organischen Phase wurde unter vermindertem Druck entfernt. **L1g** verblieb als ein helles, leicht orangefarbenes Öl (15.87 g, 0.12 mol, 53 %).

**L1g** reagiert unter Bildung eines Iminiumsalses mit sich selbst. Folglich wurde **L1g** vor jeder weiteren Umsetzung in DCM suspendiert, die organische Phase mehrmals mit Wasser gewaschen und das Lösemittel der organischen Phase unter vermindertem Druck wieder entfernt.

**<sup>1</sup>H-NMR** (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>, RT):  $\delta$  [ppm] = 7.44 (s, 1H, H-3), 6.97 (s, 1H, 1-H), 6.90 (s, 1H, 2-H), 4.19 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.8 Hz, 2H, 4-H), 3.66 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.8 Hz, 2H, 5-H) ppm. **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (50.3 MHz, CDCl<sub>3</sub>, RT):  $\delta$  [ppm] = 137.3 (3-C), 129.6 (1-C), 118.9 (2-C), 48.3 (4-C), 43.3 (5-C). **HRMS** (ESI[+], MeOH):  $m/z$  = 131.0367 (ber. 131.0371 für C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>ClN<sub>2</sub>, [M+H]<sup>+</sup>).

#### 4.3.2 Azidoethylimidazol (**L1**)

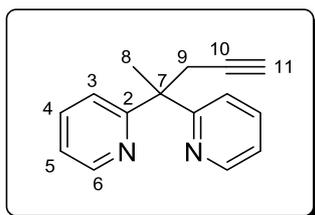


Chlorethylimidazol (**L1g**) (3.39 g, 26.1 mmol) wurde in abs. DMSO (60 mL) gelöst und Natriumazid (2.20 g, 33.9 mmol) als Feststoff zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 20 h bei 70 °C gerührt, anschließend auf Eiswasser gegossen und die wässrige Phase 3-mal mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser gewaschen und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Azidoethylimidazol (**L1**) (1.68 g, 12.2 mmol, 47 %) verblieb als gelbes Öl.

Aufgrund des Gefahrenpotentials organischer Azide wird auf eine weitere Aufreinigung verzichtet und das Rohprodukt direkt weiter umgesetzt.

**$^1\text{H-NMR}$**  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , RT):  $\delta$  [ppm] = 7.40 (s, 1H, H-3), 6.96 (s, 1H, 1-H), 6.87 (s, 1H, 2-H), 3.98 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 5.4$  Hz, 2H, 4-H), 3.50 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 5.4$  Hz, 2H, 5-H) ppm.  **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (50.3 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , RT):  $\delta$  [ppm] = 136.9 (3-C), 129.3 (1-C), 118.7 (2-C), 51.4 (4-C), 45.7 (5-C). **HRMS** (ESI[+], MeOH):  $m/z = 138.0774$  (ber. 138.0772 für  $\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_5$ ,  $[\text{M}+\text{H}]^+$ ). **IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3111 (w), 2923 (w), 2097 (s,  $\nu[\text{N}_3]$ ), 1664 (m), 1630 (m), 1505 (w), 1440 (w), 1362 (w), 1355 (w), 1285 (m), 1106 (m), 1228 (m), 1107 (m), 1077 (m), 1033 (w), 907 (w), 818 (m), 738 (m), 662 (s), 624 (m).

#### 4.3.3 2-[2-(Pyridin-2-yl)pent-4-in-2-yl]pyridin (L2)

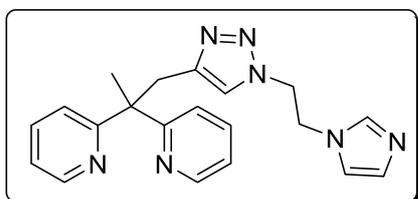


Ethylpyridin wurde in absolutem THF (60 mL) gelöst und auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlt. *n*-BuLi (24.7 ml, 61.7 mmol, 2.5 M in Hexan) wurde langsam zugetropft, wobei die Temperatur  $-60^\circ\text{C}$  nicht übersteigen sollte. Die dunkelrote Lösung wurde 45 min bei  $-78^\circ\text{C}$  gerührt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch auf  $-20^\circ\text{C}$  erwärmt und 2-Fluorpyridin (3.00 g, 30.8 mmol) tropfenweise zugegeben. Nach 20 min Rühren bei  $-20^\circ\text{C}$  wurde das Gemisch langsam auf Raumtemperatur erwärmt und 2 h zum Rückfluss erhitzt. Danach wurde Propargylbromid (3.67 g, 30.8 mmol) langsam zugetropft und die Reaktionslösung weitere 12 h zum Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Lösung mit Wasser hydrolysiert und 3-mal mit Diethylether (100 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und die flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Das braune Rohprodukt wurde säulenchromatographisch gereinigt ( $\text{SiO}_2$ , Hexan/Ethylacetat/Triethylamin = 10 : 6 : 1). **L2** verblieb als gelbes Öl (5.35 g, 24.1 mmol, 78 %), welches im Licht nachdunkelt.

**R<sub>f</sub>**: 0.68 ( $\text{SiO}_2$ , Hexan/Ethylacetat/Triethylamin = 10 : 6 : 1).

**$^1\text{H-NMR}$**  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , RT):  $\delta$  [ppm] = 8.53 (ddd,  $^3J_{\text{H,H}} = 4.80$  Hz,  $^4J_{\text{H,H}} = 2.0$  Hz,  $^5J_{\text{H,H}} = 1.0$  Hz, 2H, H-6), 7.55 (dt,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.8$  Hz,  $^4J_{\text{H,H}} = 1.9$  Hz, 2H, H-4), 7.14 (m, 2H, H-3), 7.07 (ddd,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.8$  Hz,  $^4J_{\text{H,H}} = 4.8$  Hz,  $^5J_{\text{H,H}} = 1.0$  Hz, 2H, H-5), 3.27 (d,  $^4J_{\text{H,H}} = 2.6$  Hz, 2H, H-9), 1.88 (s, 3H, H-8), 1.80 (t,  $^4J_{\text{H,H}} = 2.6$  Hz, 1H, H-11).  **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (50.3 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , RT):  $\delta$  [ppm] = 165.3 (C-2), 148.8 (C-6), 136.2 (C-4), 122.0 (C-3), 121.4 (C-5), 82.5 (C-10), 70.4 (C-11), 51.2 (C-7), 30.3 (C-9), 25.40 (C-8). **HRMS** (ESI[+], MeOH):  $m/z = 223.1227$  (ber. 223.1230 für  $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}_2$ ,  $[\text{M}+\text{H}]^+$ ).

#### 4.3.4 2,2'-(1-(1-(2-(1H-Imidazol-1-yl)ethyl)-1H-1,2,3-triazol-4-yl)propan-2,2-diyl)dipyridin (L2a)

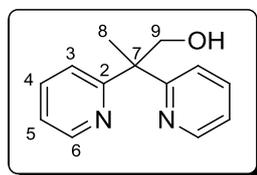


Eine Lösung von **L1** (241 mg, 1.75 mmol) und **L2** (261 mg, 1.17 mmol) in DCM (20 mL) wurde mit einer Lösung von  $\text{CuSO}_4$  (43 mg, 0.17 mmol) in Wasser (2 mL) und einer Lösung von Natriumascorbat (70 mg, 0.35 mmol) in Wasser (2 mL)

versetzt. Anschließend wurde Diisopropylethylamin (455 mg, 3.52 mmol) als Lösung in EtOH (2 mL) zugegeben und das Reaktionsgemisch 48 h zum Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die organische Phase 3-mal mit Wasser und anschließend mit einer gesättigten NaCl-Lösung gewaschen. Das Lösemittel der organischen Phase wurde entfernt und das zurückbleibende braunschwarze Harz mit Et<sub>2</sub>O und danach mit Hexan ausgerührt. **L2a** verblieb als beigefarbener Feststoff (157 mg, 0.43 mmol, 36 %).

**HRMS** (ESI[+], MeOH):  $m/z$  = 359.1927 (ber. 359.1931 für C<sub>20</sub>H<sub>21</sub>N<sub>7</sub>, [M+H]<sup>+</sup>). **IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$ (cm<sup>-1</sup>) = 2923 (w), 1664 (m), 1631 (m), 1585 (m), 1465 (m), 1429 (w), 1365 (m), 1355 (w), 1265 (m), 1153 (m), 1226 (m), 1153 (m), 1046 (m), 991(w), 818 (m), 731 (m), 664 (s).

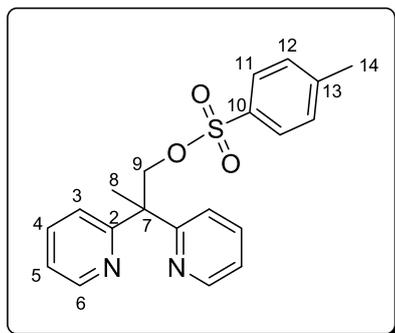
#### 4.3.5 2,2'-Di(pyridin-2-yl)propan-1-ol (**L4a**)



Dipyridylethan (**L3**) (6.96 g, 37.8 mmol) wurde in abs. THF (60 mL) gelöst, auf -78 °C gekühlt und *n*-BuLi (15.1 mL, 37.8 mmol, 2.5 M in Hexan) langsam zugetropft. Nach 30 min Rühren bei -78 °C wurde auf -25 °C erwärmt, Paraformaldehyd (1.26 g, 37.8 mmol) als Feststoff zugegeben und über Nacht gerührt. Anschließend wurde die cremefarbene Suspension mit 100 mL Wasser hydrolysiert und 3-mal mit insgesamt 200 mL Et<sub>2</sub>O extrahiert. Nach Entfernen des Lösemittels bei vermindertem Druck wurde **L4a** als gelbes Öl erhalten (8.1 g, 37.8 mmol).

**<sup>1</sup>H-NMR** (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>, RT):  $\delta$  [ppm] = 8.55 (md, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 4.9 Hz, 2H, H-6), 7.56 (dt, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.7 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.7 Hz, 2H, 4-H), 7.12 (ddd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.7 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 4.9 Hz, <sup>5</sup>J<sub>H,H</sub> = 0.8 Hz, 2H, 5-H), 7.06 (md, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.7 Hz, 2H, 3-H), 4.14 (s, 2H, 9-H), 1.75 (s, 3H, 8-H). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (50.3 MHz, CDCl<sub>3</sub>, RT):  $\delta$  [ppm] = 166.0 (2-C), 148.5 (6-C), 135.6 (4-C), 123.0 (3-C), 121.7 (5-C), 71.3 (9-C), 52.6 (7-C), 23.6 (8-C). **HRMS** (ESI[+], MeOH):  $m/z$  = 215.1178 (ber. 215.1179 für C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O, [M+H]<sup>+</sup>).

#### 4.3.6 2,2'-Di(pyridin-2-yl)propyl-4-methylbenzylsulfonat (**L4b**)



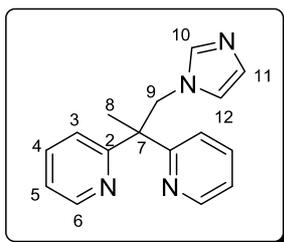
**L4a** (8.82 g, 41.1 mmol) wurde in Pyridin (250 mL) gelöst und *para*-Toluolsulfonsäurechlorid (9.81 g, 51.5 mmol) als Feststoff zugegeben. Die Reaktionslösung wurde 70 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend auf 700 mL Eiswasser gegossen. Der ausgefallene Feststoff wurde filtriert, mit Wasser gewaschen und im Feinvakuum getrocknet. **L4b** fiel in Form eines cremefarbenen Feststoffes in einer Ausbeute von 68 % an (10.28 g, 27.9 mmol) an. Durch Extraktion der wässrigen Phase mit Chlorform und

anschließendes Entfernen des Lösemittels kann nicht umgesetzter Alkohol **L4a** wieder gewonnen werden.

Farblose Einkristalle wurden durch langsames Verdampfen von Aceton aus einer Lösung von **L4b** innerhalb von einer Woche erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR** (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>, RT): δ [ppm] = 8.44 (ddd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 4.5 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 2.9 Hz, <sup>5</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.0 Hz, 2H, H-6), 7.63–7.53 (m, 4H, H-4, H-11), 7.27–7.23 (m, 2H, H-12), 7.13–7.07 (m, 4H, H-3, H-5), 4.90 (s, 2H, H-9), 2.43 (s, 3H, H-14), 1.75 (s, 3H, H-8). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (50.3 MHz, CDCl<sub>3</sub>, RT): δ [ppm] = 163.0 (C-2), 148.8 (C-6), 144.5 (C-13), 136.6 (C-4), 132.9 (C-10), 129.8 (C-12), 128.0 (C-11), 122.2 (C-3), 121.8 (C-5), 76.6 (C-9), 51.7 (C-7), 23.3 (C-8), 21.7 (C-14). **HRMS** (ESI[+], MeOH): *m/z* = 369.1260 (ber. 369.1267 für C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>S, [M+H]<sup>+</sup>). **EA** (C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>S, 368.45): ber. C 65.20, H 5.47, N 7.60, S 8.70 %; gef. C 65.41, H 5.48, N 7.53, S 8.57 %.

#### 4.3.7 2,2'-(1-(1H-imidazol-1-yl)propan-2,2-diyl)dipyridin (**L4**)

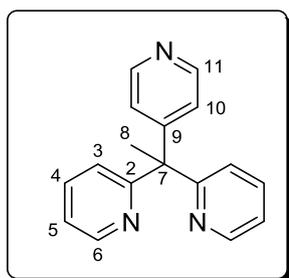


Natriumhydrid (1.37 g, 57.2 mmol) wurde in abs. THF (170 mL) suspendiert und Imidazol (3.89 g, 57.2 mol) als Feststoff zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 3 h zum Rückfluss erhitzt und anschließend **L4b** (5.24 g, 14.2 mmol) als Lösung in THF (35 mL) langsam zugegeben. Es wurde weitere 2 Tage unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde die cremefarbene Suspension auf Eiswasser gegossen, wodurch nicht umgesetztes **L4b** als Feststoff ausfiel und durch Filtration getrennt werden konnte. Die wässrige Phase wurde mehrmals mit Chloroform extrahiert und das Lösemittel der vereinigten organischen Phasen unter vermindertem Druck entfernt. **L4** verbleib als leicht cremefarbener Feststoff (2.74 g, 10.39 mmol, 73 %). Bei Bedarf kann aus wenig Aceton umkristallisiert werden.

**<sup>1</sup>H-NMR** (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>, RT): δ [ppm] = 8.64 (ddd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 4.9 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.9 Hz, <sup>5</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.0 Hz, 2H, H-6), 7.57 (dt, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.8 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.9 Hz, 2H, H-4), 7.17 (ddd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.8 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 4.9 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.0 Hz, 2H, H-5), 7.10 (s, 1H, H-10), 6.96 (ddd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.8 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.8 Hz, <sup>5</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.0 Hz, 2H, H-3), 6.81 (br s, 1H, H-11), 6.41 (br s, 1H, H-12), 5.03 (s, 2H, H-9), 1.68 (3H, H-8). **<sup>1</sup>H-NMR** (200 MHz, MeOD, RT): δ [ppm] = 8.58 (ddd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 4.9 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.9 Hz, <sup>5</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.0 Hz, 2H, H-6), 7.71 (dt, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.8 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.8 Hz, 2H, H-4), 7.3 (ddd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.8 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 4.9 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.0 Hz, 2H, H-5), 7.20 (s, 1H, H-10), 7.13 (ddd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.8 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.8 Hz, <sup>5</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.0 Hz, 2H, H-3), 6.75 (breites Singulett, 1H, H-11), 6.54 (breites Singulett, 1H, H-12), 5.08 (s, 2H, H-9), 1.69 (3H, H-8). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (50.3 MHz, CDCl<sub>3</sub>, RT): δ [ppm] = 163.5 (C-2), 148.5 (C-6), 138.1 (C-10), 136.3 (C-4), 127.8 (C-11), 122.3 (C-5), 121.6 (C-3), 120.1 (C-12), 55.0 (C-9), 52.7 (C-7), 23.7 (C-8). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (50.3 MHz, MeOD, RT): δ [ppm] = 165.1 (C-2), 149.8 (C-6), 139.5 (C-10), 138.2 (C-4), 128.0 (C-11), 124.0 (C-5), 123.3 (C-3), 121.0 (C-12), 56.4 (C-9), 54.0 (C-7), 24.5 (C-8). **HRMS**

(ESI[+], MeOH):  $m/z = 265.1442$  (ber. 265.1447 für  $C_{16}H_{16}N_4$ ,  $[M+H]^+$ ). **EA** ( $C_{16}H_{16}N_4$ , 264.33): ber. C 72.70, H 6.10, N 21.20 %; gef. C 72.48, H 6.01, N 20.99 %. **IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  ( $cm^{-1}$ ) = 2922 (w), 2852 (w), 1589 (m), 1566 (w), 1465 (m), 1425 (m), 1380 (w), 1281 (w), 1223 (m), 1122 (w), 1047 (m), 1031 (m), 992 (m), 902 (w), 823 (w), 781 (w), 746 (s), 683 (w).

#### 4.3.8 2,2'-(1-(Pyridin-4-yl)ethan-1,1-diyl)dipyridin (L5)



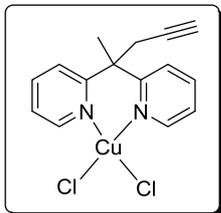
Ethylpyridin (4.22 g, 39.4 mmol) wurde in absolutem THF (30 mL) gelöst und auf  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlt. Anschließend wurde *n*-BuLi (15.7 mL, 39.4 mmol, 2.5 M Lösung in Hexan) langsam zugetropft, wobei die Temperatur  $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$  nicht überstieg. Nach 30 min Rühren bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  wurde die Lösung auf  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  erwärmt und 2-Fluorpyridin (1.91 g, 19.7 mmol) tropfenweise zugegeben. Dabei ist darauf zu achten, die Temperatur zwischen  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  und  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  zu halten. Nach 20 min Rühren bei  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  wurde das Gemisch auf Raumtemperatur erwärmt und 1 h zum Rückfluss erhitzt.

In dieser Zeit wurde 4-Chlorpyridin-Hydrochlorid (5.91 g, 39.4 mmol) in Wasser (25 mL) gelöst und die gelbe Lösung mit 4 N NaOH basisch ( $\text{pH} = 12$ ) gestellt. Nach Extraktion mit Diethylether (3 x 20 mL) und Entfernen des Lösemittels unter vermindertem Druck wurde 4-Chlorpyridin als gelbes Öl erhalten, welches als Lösung in THF (5 mL) zu dem *in situ* hergestellten lithiierten Dipyridylethan getropft wurde. Das Reaktionsgemisch wurde weitere 4 h zum Rückfluss erhitzt und anschließend mit Wasser (15 mL) hydrolysiert. Nach Phasentrennung wurde die wässrige Phase 3-mal mit MTBE extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereinigt und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Anschließend wurde der ölige Rückstand mehrmals mit Hexan ausgerührt. 2,2'-(1-(Pyridin-4-yl)ethan-1,1-diyl)dipyridin (**L5**) verblieb als cremefarbenes Pulver in einer Ausbeute von 35 % (1.81 g, 6.9 mmol).

**$^1\text{H-NMR}$**  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , RT):  $\delta$  [ppm] = 8.61 (ddd,  $^3J_{\text{H,H}} = 4.8\text{ Hz}$ ,  $^4J_{\text{H,H}} = 1.9\text{ Hz}$ ,  $^5J_{\text{H,H}} = 1.0\text{ Hz}$ , 2H, H-6), 8.51 (dd,  $^3J_{\text{H,H}} = 4.3\text{ Hz}$ ,  $^4J_{\text{H,H}} = 1.4\text{ Hz}$ , 2H, H-11), 7.61 (dt,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.7\text{ Hz}$ ,  $^4J_{\text{H,H}} = 1.8\text{ Hz}$ , 2H, H-4), 7.17 (ddd,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.7\text{ Hz}$ ,  $^3J_{\text{H,H}} = 4.8\text{ Hz}$ ,  $^4J_{\text{H,H}} = 1.0\text{ Hz}$ , 2H, H-5), 7.13-7.01 (m, 4H, H-3, H-10), 2.26 (s, 3H, H-8).  **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (50.3 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , RT):  $\delta$  [ppm] = 164.9 (C-2), 157.4 (C-9), 149.2 (C-6, C-11), 136.4 (C-4), 124.1 (C-5), 123.4 (C-10), 121.8 (C-3), 57.6 (C-7), 27.9 (C-8). **HRMS** (ESI[+], MeOH):  $m/z = 262.1334$  (ber. 262.1339 für  $C_{15}H_{15}N_3$ ,  $[M+H]^+$ ). **EA** ( $C_{17}H_{15}N_3$ , 261.33): ber. C 78.13, H 5.79, N 16.08 %; gef. C 77.77, H 5.72, N 15.79 %.

## 4.4 Synthese der Kupferkomplexe

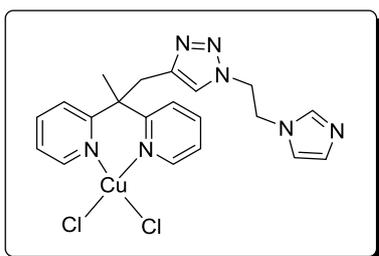
### 4.4.1 [L2CuCl<sub>2</sub>]



Zu einer Lösung von **L2** (121 mg, 0.54 mmol) in MeOH (2 mL) wurde CuCl<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O (102 mg, 0.56 mmol) als Lösung in MeOH (2 mL) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 1 h bei Raumtemperatur gerührt, der entstandene Feststoff filtriert und mit MeOH gewaschen. [L2CuCl<sub>2</sub>] verblieb als grünes Pulver (133 mg, 0.37 mmol, 68 %), welches zügig weiter umgesetzt werden sollte.

**EA** (C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>Cl<sub>2</sub>CuN<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O, 374.75): ber. C 48.08, H 4.30, N 7.48 %; gef. C 48.68, H 4.28, N 7.34 %.

### 4.4.2 [L2aCuCl<sub>2</sub>]



[L2CuCl<sub>2</sub>] (133 mg, 0.34 mmol), **L1** (43 mg, 0.32 mmol) und DIPEA (41 mg, 0.32 mmol) wurden in einem DCM : MeOH-Gemisch (10 mL, 9 : 1) gelöst und [Cu(MeCN)<sub>4</sub>]PF<sub>6</sub> (17 mg, 0.05 mmol) als Feststoff zugegeben. Nach Rühren bei Raumtemperatur wurde das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in Aceton (5 mL) suspendiert. Nach Filtration wurde der grüne Feststoff mehrmals mit Aceton gewaschen. [L2aCuCl<sub>2</sub>] verblieb als grünes Pulver (87 mg, 0.17 mmol, 53 %).

**HRMS** (ESI[+], MeOH):  $m/z = 457.0847$  (ber. 487.0837 für C<sub>20</sub>H<sub>21</sub>ClCuN<sub>7</sub>, [M-Cl]<sup>+</sup>).

## 4.5 Synthese der Eisenkomplexe

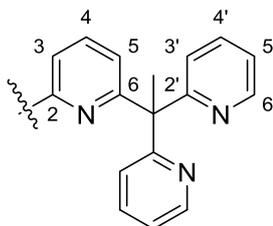
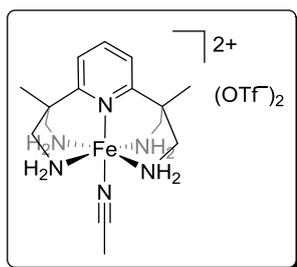


Abb. 4.1. Nummerierungsschema für substituierte 2,2',2''-(Ethan-1,1,1-triyl)tripyrindine.

### 4.5.1 [Fe(pyN<sub>4</sub>)MeCN](OTf)<sub>2</sub> (Fe1)

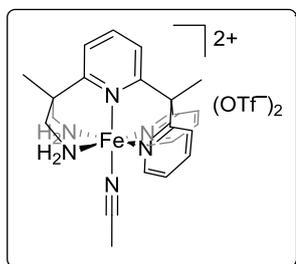


**PyN<sub>4</sub>** (252 mg, 1.00 mmol) wurde in abs. MeCN (10 mL) gelöst und zu einer Suspension aus Fe(OTf)<sub>2</sub> (355 mg, 1.00 mmol) in MeCN (10 mL) getropft. Die tiefrote Lösung wurde 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zugabe von Et<sub>2</sub>O (20 mL) wurde die Lösung im Tiefkühler bei –30 °C aufbewahrt. Der ausgefallene Feststoff wurde filtriert, mit Et<sub>2</sub>O gewaschen und im Feinvakuum getrocknet. **Fe1** verblieb in Form eines rotbraunen Pulvers (354 mg, 0.55 mmol, 55 %).

Einkristalle von [Fe(**pyN<sub>4</sub>**)MeCN](OTf)<sub>2</sub> · MeCN für die Röntgenstrukturanalyse konnten in Form violetter Stäbchen durch Fällung aus einer Lösung des Komplexes in Acetonitril durch Dampfdiffusion von Diethylether innerhalb von einer Woche erhalten werden.

**EA** (C<sub>17</sub>H<sub>28</sub>F<sub>6</sub>FeN<sub>6</sub>O<sub>6</sub>S<sub>2</sub>, 646.41): ber. C 31.59, H 4.37, N 13.00, S 9.92 %, gef C 32.01, H 4.15, N 12.63, S 9.52 %. **MS** (ESI[+], MeCN): *m/z* (%) = 452.0653 ([Fe(**pyN<sub>4</sub>**–4H)](OTf))<sup>+</sup> (25), 172.0695 ([Fe(**pyN<sub>4</sub>**)MeCN]<sup>2+</sup> (67), 152.5643 ([Fe(**pyN<sub>4</sub>**–2H)]<sup>2+</sup> (45), 151.5566 ([Fe(**pyN<sub>4</sub>**)–4H]<sup>2+</sup> (100). **IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>–1</sup>) = 633 (s), 754 (w), 770 (w), 816 (w), 1025 (s), 1155 (m), 1224 (w), 1251 (m), 1284 (m), 1467 (w), 1605 (w). **<sup>1</sup>H-NMR** (200 MHz, CD<sub>3</sub>CN):  $\delta$  = 8.24 (br m, 3H, 3-H, 4-H, 5-H), 4.52 (br m, 4H, CH<sub>2</sub>), 3.71 (br m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.54 (br s, 6H, CH<sub>3</sub>) ppm. **<sup>1</sup>H**<sup>13</sup>**C-NMR** (50.32 MHz, CD<sub>3</sub>CN):  $\delta$  = 135.9, 129.2, 124.6, 47.7 (CH<sub>2</sub>) 42.3 (C<sub>q</sub>), 22.3 (CH<sub>3</sub>) ppm. **Cyclovoltammetrie** (RT, 2 · 10<sup>–3</sup> M Lsg. in abs. MeCN): *E*<sub>1/2</sub> (Fe<sup>II</sup>/Fe<sup>III</sup>) vs. Fc/Fc<sup>+</sup> = –26 mV,  $\Delta E$  = 69 mV, *i*<sub>pa</sub>/*i*<sub>pc</sub> = 1.01 (reversibel, ein Elektron). **UV/Vis** (MeCN, *T* = 20 °C):  $\lambda$  ( $\epsilon$ ) = 398 nm (1400 M<sup>–1</sup> · cm<sup>–1</sup>), 457 nm (4100 M<sup>–1</sup> · cm<sup>–1</sup>). **UV/Vis** (MeCN, *T* = –40 °C):  $\lambda$  ( $\epsilon$ ) = 398 nm (1400 M<sup>–1</sup> · cm<sup>–1</sup>), 457 nm (5200 M<sup>–1</sup> · cm<sup>–1</sup>).

### 4.5.2 [Fe(py<sub>3</sub>N<sub>2</sub>)MeCN](OTf)<sub>2</sub> (Fe2)

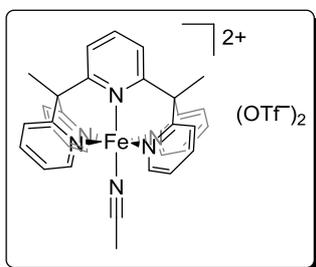


Die Synthese erfolgte in Anlehnung an eine Literaturvorschrift.<sup>[107]</sup> **Py<sub>3</sub>N<sub>2</sub>** (156 mg, 0.45 mmol) wurde in abs. MeCN (5 mL) gelöst und Fe(OTf)<sub>2</sub> (159 mg, 0.45 mmol) als Feststoff zugegeben. Die tiefrote Lösung wurde 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zugabe von Et<sub>2</sub>O (20 mL) wurde die Lösung im Tiefkühler bei –30 °C aufbewahrt. Der ausgefallene Feststoff wurde filtriert, mit Et<sub>2</sub>O gewaschen und im Feinvakuum getrocknet. **Fe2** verblieb in Form eines roten Pulvers (167 mg, 0.22 mmol, 50 %).

Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse von [Fe(**py<sub>3</sub>N<sub>2</sub>**)MeCN](OTf)<sub>2</sub> · 2 MeCN konnten in Form roter Stäbchen durch isothermale Diffusion von Diethyletherdampf in eine Lösung des Komplexes in Acetonitril gewonnen werden.

**EA** ( $C_{25}H_{28}F_6FeN_6O_6S_2$ , 742.49): ber. C 40.44, H 3.80, N 11.32, S 8.64 %, gef. C 40.85, H 3.87, N 11.22, S 8.27 %. **HRMS** (ESI[+], MeCN):  $m/z = 552.0971$  (ber. 552.0974 für  $C_{22}H_{25}F_3FeN_5O_3S$ ,  $[Fe(py_3N_2)OTf]^+$ );  $m/z = 201.5724$  (ber. 201.5724 für  $C_{21}H_{25}FeN_5$ ,  $[Fe(py_3N_2)]^{2+}$ ). **IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  ( $cm^{-1}$ ) = 636 (s), 698 (w), 746 (w), 763 (m), 793 (w), 803 (w), 1030 (s), 1143 (m), 1159 (m), 1223 (m), 1262 (s), 1370 (w), 1396 (w), 1408 (w), 1434 (w), 1464 (m), 1571 (w), 1594 (w), 1604 (w), 2253 (w), 3089 (w), 3182 (w), 3310 (w). **Raman**:  $\tilde{\nu}$  ( $cm^{-1}$ ) = 655 (w), 691 (w), 757 (w), 1030 (s), 1214 (w), 1588 (m), 2266 (m), 2937 (w), 3092 (w). **Cyclovoltammetrie** (RT,  $2 \cdot 10^{-3}$  M Lsg. in abs. MeCN):  $E_{1/2}$  ( $Fe^{II}/Fe^{III}$ ) vs.  $Fc/Fc^+ = 359$  mV,  $\Delta E = 73$  mV,  $i_{pa}/i_{pc} = 1.08$  (reversibel, ein Elektron). **UV/Vis** (MeCN,  $T = 20$  °C):  $\lambda$  ( $\epsilon$ ) = 376 nm ( $6300$   $M^{-1} \cdot cm^{-1}$ ), 431 nm ( $7400$   $M^{-1} \cdot cm^{-1}$ ).

#### 4.5.3 $[Fe(py_5)MeCN](OTf)_2$ (Fe3)

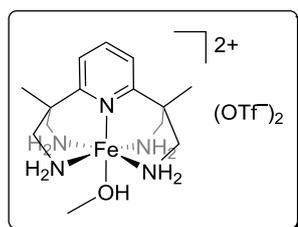


**Py<sub>5</sub>** (241 mg, 0.55 mmol) wurde in abs. MeCN (15 mL) suspendiert und  $Fe(OTf)_2$  (193 mg, 0.55 mmol) als Feststoff zugegeben. Die resultierende rote Reaktionslösung wurde 20 h gerührt. Nach Zugabe von  $Et_2O$  (20 mL) wurde die Lösung bei  $-30$  °C gelagert. Der ausgefallene rote Feststoff wurde filtriert, mit  $Et_2O$  gewaschen und *in vacuo* getrocknet. **Fe3** verblieb als ein rotbraunes Pulver (327 mg, 71 %).

Einkristalle von  $[Fe(py_5)MeCN](OTf)_2 \cdot 2$  MeCN in Form roter Tafeln konnten durch isothermale Diffusion von Diethylether in eine Lösung des Komplexes in MeOH erhalten werden.

**<sup>1</sup>H-NMR** (200 MHz,  $CD_3CN$ ):  $\delta = 9.81$  (d, 4 H,  $^3J_{H,H} = 5.7$  Hz, 6'-H) ppm, 8.01 (m, 3 H, 3-H, 4-H, 5-H), 7.92, 7.94 (2 s, 8 H, 3'-H, 5'-H), 7.54 (dt, 4 H,  $^3J_{H,H} = 7.5$  Hz,  $^4J_{H,H} = 1.5$  Hz, 4'-H), 2.73 (s, 6H,  $CH_3$ ), 1.94 (s, 3H, MeCN, nicht koordiniert) ppm. **<sup>1</sup>H**<sup>13</sup>**C-NMR** (50.32 MHz,  $CD_3CN$ ):  $\delta = 164.96$  (2-C, 6-C), 163.01 (2'-C), 158.21 (6'-C), 140.10 (4-C), 139.70 (4'-C), 124.34 (5'-C), 123.76 (3'-C), 122.14 (3-C, 5-C), 55.67 ( $C_q$ ), 24.15 ( $CH_3$ ) ppm. **HRMS** (ESI[+], MeCN):  $m/z = 648.0968$  (ber. 648.0974 für  $C_{30}H_{25}F_3FeN_5O_3S$ ,  $[Fe(py_5)OTf]^+$ );  $m/z = 249.5721$  (ber. 249.5724 für  $C_{29}H_{25}FeN_5$ ,  $[Fe(py_5)]^{2+}$ ). **EA** ( $C_{33}H_{28}F_6FeN_6O_6S_2$ , 838.58): ber. C 47.26, H 3.37, N 10.02, S 7.65 %; gef. C 47.49, H 3.40, N 9.71, S 7.29 %. **IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  ( $cm^{-1}$ ) = 639 (s), 759 (w), 857 (w), 1030 (m), 1154 (m), 1224 (w), 1256 (m), 1283 (m), 1412 (w), 1440 (w), 1455 (w), 1466 (w), 1590 (w). **Raman**:  $\tilde{\nu}$  ( $cm^{-1}$ ) = 641 (w), 698 (w), 814 (w), 1031 (s), 1070 (m), 1096 (w), 1156 (w), 1170 (w), 1220 (w), 2270 (m), 2942 (w), 3060 (w), 3086 (w), 3117 (w). **Cyclovoltammetrie** (RT,  $2 \cdot 10^{-3}$  M Lsg. in abs. MeCN):  $E_{1/2}$  ( $Fe^{II}/Fe^{III}$ ) vs.  $Fc/Fc^+ = 767$  mV,  $\Delta E = 73$  mV,  $i_{pa}/i_{pc} = 0.98$  (reversibel, ein Elektron). **UV/Vis** (MeCN,  $T = 20$  °C):  $\lambda$  ( $\epsilon$ ) = 352 nm ( $6800$   $M^{-1} \cdot cm^{-1}$ ), 393 nm ( $6400$   $M^{-1} \cdot cm^{-1}$ ), 422 nm ( $7900$   $M^{-1} \cdot cm^{-1}$ ).

#### 4.5.4 [Fe(pyN<sub>4</sub>)MeOH](OTf)<sub>2</sub> (Fe4.1)

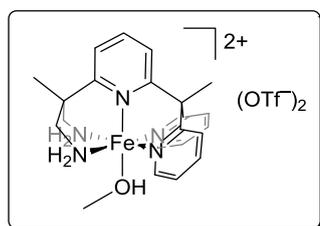


**PyN<sub>4</sub>** (175 mg, 0.70 mmol) wurde in abs. MeOH (2 mL) gelöst und Fe(OTf)<sub>2</sub> (246 mg, 0.70 mmol) als Lösung in abs. MeOH (7 mL) zugetropft. Die tiefrote Lösung wurde 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Der entstandene Komplex wurde mit Et<sub>2</sub>O (25 mL) gestürzt, abfiltriert und mit Et<sub>2</sub>O gewaschen. Nach Trocken im Feinvakuum verblieb **Fe4.1** in Form eines rotbraunen Pulvers (237 mg, 0.38 mmol, 54 %).

Einkristalle von [Fe(**pyN<sub>4</sub>**)μ-O(**pyN<sub>4</sub>**)Fe](OTf)<sub>4</sub> · MeOH (**Fe4.2** · MeOH) in Form dunkelroter Blöcke konnten nach 3 Wochen durch isothermale Diffusion von Diethylether in eine Lösung des Komplexes in MeOH erhalten werden.

**HRMS** (ESI[+], MeOH):  $m/z = 455.0905$  (ber. 455.0896 für C<sub>14</sub>H<sub>25</sub>F<sub>3</sub>FeN<sub>5</sub>O<sub>3</sub>S, [Fe(pyN<sub>4</sub>-H)OTf]<sup>+</sup>);  $m/z = 153.5729$  (ber. 153.5724 für C<sub>13</sub>H<sub>25</sub>FeN<sub>5</sub>, [Fe(pyN<sub>4</sub>)]<sup>2+</sup>). **EA** (C<sub>16</sub>H<sub>29</sub>F<sub>6</sub>FeN<sub>5</sub>O<sub>7</sub>S<sub>2</sub>, 637.39): ber. C 30.15, H 4.59, N 10.99, S 10.06 %; gef. C 30.87, H 4.62, N 11.24, S 9.40 %.

#### 4.5.5 [Fe(py<sub>3</sub>N<sub>2</sub>)MeOH](OTf)<sub>2</sub> (Fe5)

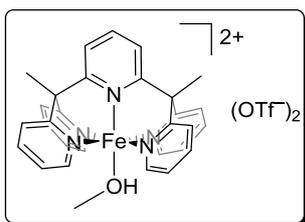


**Py<sub>3</sub>N<sub>2</sub>** (410 mg, 1.18 mmol) wurde in abs. MeOH (3 mL) gelöst und Fe(OTf)<sub>2</sub> (418 mg, 1.18 mmol) als Lösung in abs. MeOH (10 mL) zugegeben. Nach 24 h Rühren wurde die Lösung eingeeengt und mit Et<sub>2</sub>O (20 mL) versetzt. Nach Lagerung im Tiefkühler bei  $T = -28$  °C wurde der ausgefallene Feststoff filtriert und mit Et<sub>2</sub>O gewaschen. Nach Trocknen im Feinvakuum verblieb **Fe5** als ein rotes Pulver (585 mg, 0.80 mmol, 68 %).

Einkristalle von [Fe(**py<sub>3</sub>N<sub>2</sub>**)MeOH](OTf)<sub>2</sub> · 2 MeOH in Form roter Stäbchen wurde durch isothermale Diffusion von Diethyletherdampf in eine Lösung des Komplexes in MeOH erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR** (MeOD, 200 MHz):  $\delta = 9.13$  (md,  $^3J_{\text{H,H}} = 5$  Hz, 2H, 6'-H), 8.15–8.11 (m, 2H, 3'-H), 8.05–7.89 (m, 3H, 4'-H, 5-H), 7.73 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 8$  Hz, 1H, H-4), 7.63–7.50 (m, 2H, 5'-H), 7.38 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 8$  Hz, 1H, H-3), 3.29–3.17 (m, 5H, CHH, CH<sub>3</sub>OH), 2.86 (s, 3H, Py<sub>3</sub>-C-CH<sub>3</sub>), 2.69 ((d,  $^2J_{\text{H,H}} = 12.8$  Hz, CHH), 1.40 (s, 3H, Py-C-CH<sub>3</sub>) ppm. **{<sup>1</sup>H}<sup>13</sup>C-NMR** (MeOD, 50.32 MHz):  $\delta = 169.9$  (6-C), 167.8 (2-C), 165.8 (2'-C), 159.5 (6'-C), 138.4 (4'-C), 137.4 (4-C), 125.6 (5'-C), 123.9 (3'-C), 122.4 (5-C), 121.1 (3-C), 56.5 (Py<sub>3</sub>-C-CH<sub>3</sub>), 48.0 (Py-C-CH<sub>3</sub>), 46.7 (CH<sub>2</sub>), 23.0 (Py<sub>3</sub>-C-CH<sub>3</sub>), 22.4 (Py-C-CH<sub>3</sub>) ppm. **EA** (C<sub>24</sub>H<sub>29</sub>F<sub>6</sub>FeN<sub>5</sub>O<sub>7</sub>S<sub>2</sub> · 2 MeOH, 797.56): ber. C 39.22, H 4.35, N 9.15, S 8.38 %; gef. C 39.16, H 4.68, N 8.78, S 8.04 %. **HRMS** (ESI[+], MeOH):  $m/z = 552.0960$  (ber. 552.0974 für C<sub>22</sub>H<sub>25</sub>F<sub>3</sub>FeN<sub>5</sub>O<sub>3</sub>S, [Fe(py<sub>3</sub>N<sub>2</sub>)(OTf)]<sup>+</sup>);  $m/z = 200.5720$  (ber. 250.5724 für C<sub>21</sub>H<sub>25</sub>FeN<sub>5</sub>, [Fe(py<sub>3</sub>N<sub>2</sub>)]<sup>2+</sup>).

#### 4.5.6 [Fe(py<sub>5</sub>)MeOH](OTf)<sub>2</sub> (Fe6)



**Py<sub>5</sub>** (330 mg, 0.74 mmol) wurde in abs. MeOH (2 mL) suspendiert und Fe(OTf)<sub>2</sub> (263 mg, 0.74 mmol) als Lösung in MeOH (4 mL) zugetropft. Die grüne Reaktionslösung wurde 20 h gerührt. Nach Zugabe von Et<sub>2</sub>O (10 mL) wurde der ausgefallene Feststoff filtriert, mit Et<sub>2</sub>O gewaschen und im Feinvakuum getrocknet. **Fe6** verblieb als ein braungrünes Pulver (262 mg, 43 %).

Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse von [Fe(**py<sub>5</sub>**)MeOH](OTf)<sub>2</sub> (**Fe6**) konnten in Form brauner Stäbe durch isothermale Diffusion von Diethyletherdampf in eine Lösung des Komplexes in abs. Methanol gewonnen werden.

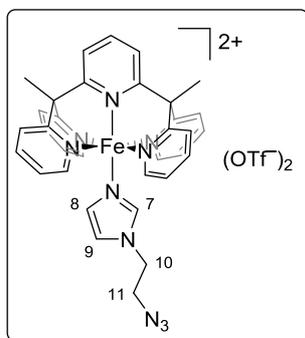
**EA** (C<sub>32</sub>H<sub>29</sub>F<sub>6</sub>FeN<sub>5</sub>O<sub>7</sub>S<sub>2</sub>, 829.08): ber. C 46.33, H 3.52, N 8.44, S 7.73 %; gef. C 46.16, H 3.27, N 8.07, S 7.21 %. **HRMS** (ESI[+], MeOH): *m/z* = 648.0958 (ber. 648.0974 für C<sub>30</sub>H<sub>25</sub>F<sub>3</sub>FeN<sub>5</sub>O<sub>3</sub>S, [Fe(py<sub>5</sub>)OTf]<sup>+</sup>); *m/z* = 249.5717 (ber. 249.5724 für C<sub>29</sub>H<sub>25</sub>FeN<sub>5</sub>, [Fe(py<sub>5</sub>)]<sup>2+</sup>).

#### 4.5.7 [Fe(py<sub>5</sub>)MeO](OTf)<sub>2</sub> (Fe7)

Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse von [Fe(**py<sub>5</sub>**)MeO](OTf)<sub>2</sub> (**Fe7**) konnten an Luft in Form roter Plättchen durch isothermale Diffusion von Diethyletherdampf in eine Lösung von **Fe6** in technischem Methanol gewonnen werden.

**EA** (C<sub>32</sub>H<sub>29</sub>F<sub>6</sub>FeN<sub>5</sub>O<sub>7</sub>S<sub>2</sub>, 829.08): ber. C 46.39, H 3.41, N 8.45, S 7.7 %; gef. C 46.08, H 3.79, N 8.49, S 7.16 %.

#### 4.5.8 [Fe(py<sub>5</sub>)L1](OTf)<sub>2</sub> (Fe8)

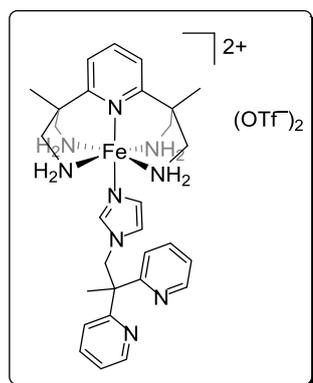


Eine Lösung von Fe(OTf)<sub>2</sub> (67 mg, 0.19 mmol) wurde in abs. MeOH (7 mL) zu einer Lösung von **py<sub>5</sub>** (84 mg, 0.19 mmol) in abs. MeOH (7 mL) getropft. Nach Zugabe von **L1** (26 mg, 0.19 mmol) färbte sich die grüne Reaktionslösung schlagartig rot. Nach Rühren über Nacht wurde die Lösung anschließend unter vermindertem Druck eingeeengt. Durch Stürzen mit Et<sub>2</sub>O entstand ein violettfarbener Feststoff, der filtriert und mit Et<sub>2</sub>O gewaschen wurde. Nach Trocknen im Feinvakuum verblieb **Fe8** als ein rotviolettes Pulver (121 mg, 0.13 mmol, 68 %).

Einkristalle von  $[\text{Fe}(\text{py}_5)(\text{L1})](\text{OTf})_2 \cdot \text{MeOH}$  für die Röntgenstrukturanalyse konnten in Form violetter Scheiben durch Fällung aus einer Lösung des Komplexes in Methanol durch Dampfdiffusion von Diethylether innerhalb von einer Woche erhalten werden.

**$^1\text{H-NMR}$**  (200 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , RT):  $\delta$  [ppm] = 8.98 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 5.4$  Hz, 4H, H-6'), 8.08-7.83 (m, 11H, H-3', H-4', H-3, H-4, H-5), 7.46 (s, 1H, H-7), 7.41-7.29 (m, 4H, H-5'), 7.15 (s, 1H, H-8), 6.32 (s, 1H, H-9), 4.19 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 5.4$  Hz, 2H, H-10), 3.75 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 5.4$  Hz, 2H, H-11), 2.83 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ).  **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (50.3 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , RT):  $\delta$  [ppm] = 166.3 (C-2, C-6), 164.5 (C-2'), 158.9 (C-6'), 147.3 (C-7), 139.3 (C-4), 139.1 (C-4'), 135.3 (C-9), 125.32 (C-3, C-5), 124.3 (C-3', C-5'), 123.8 (C-8), 55.6 ( $\text{C}_q$ ), 51.9 (C-11), 48.2 (C-10), 24.6 ( $\text{CH}_3$ ). **EA** ( $\text{C}_{36}\text{H}_{32}\text{F}_6\text{FeN}_{10}\text{O}_6\text{S}_2 \cdot \text{MeOH}$ , 966.71): ber. C 45.97, H 3.75, N 14.49, S 6.63 %; gef. C 45.73, H 3.39, N 14.40, S 6.26 %. **HRMS** (ESI[+], MeOH):  $m/z = 318.1078$  (ber. 318.1075 für  $\text{C}_{34}\text{H}_{32}\text{FeN}_{10}$ ,  $[\text{Fe}(\text{py}_5)\text{L1}]^{2+}$ ). **IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 2099 (m,  $\nu[\text{N}_3]$ ), 1596 (m), 1525 (w), 1465 (m), 1439 (m), 1258 (s), 1153 (m), 1090 (m), 1028 (s), 864 (w), 843 (m), 765 (s), 636 (s). **Cyclovoltammetrie** (RT,  $2 \cdot 10^{-3}$  M Lsg. in abs. MeCN):  $E_{1/2}(\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}})$  vs.  $\text{Fc}/\text{Fc}^+ = 485$  mV,  $\Delta E = 64$  mV,  $i_{\text{pa}}/i_{\text{pc}} = 1.23$  (reversibel, ein Elektron).

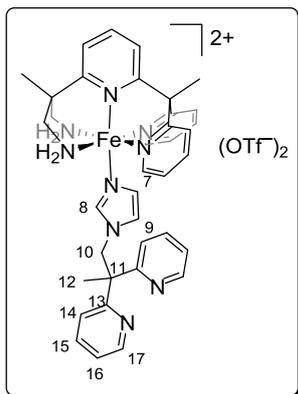
#### 4.5.9 $[\text{Fe}(\text{pyN}_4)\text{L4}](\text{OTf})_2$ (Fe9)



Eine Lösung von  $\text{Fe}(\text{OTf})_2$  (191 mg, 0.54 mmol) wurde in abs. MeOH (5 mL) zu einer Lösung von  $\text{pyN}_4$  (136 mg, 0.54 mmol) in MeOH (6 mL) getropft. Nach Zugabe von **L4** (143 mg, 0.55 mmol) als Lösung in Methanol (7 mL) färbte sich die grüne Reaktionslösung schlagartig rot. Der entstandene Komplex wurde vollständig mit  $\text{Et}_2\text{O}$  gestürzt, abfiltriert und mit  $\text{Et}_2\text{O}$  (20 mL) gewaschen. Nach Trocknen im Feinvakuum verblieb **Fe9** in Form eines roten Pulver (323 mg, 0.37 mmol, 69 %).

Einkristalle von  $[\text{Fe}(\text{pyN}_4)(\text{L4})](\text{OTf})_2 \cdot 2 \text{DCM}$  für die Röntgenstrukturanalyse konnten in Form roter Blöcke durch isothermale Diffusion von Diethylether in eine Lösung des Komplexes in DCM innerhalb von einer Woche gewonnen werden.

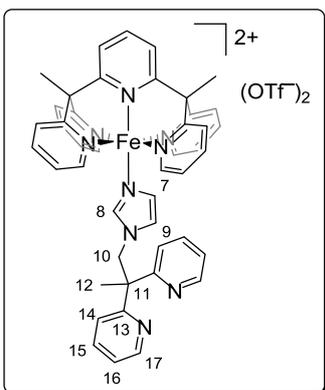
**EA** ( $\text{C}_{31}\text{H}_{41}\text{F}_6\text{FeN}_9\text{O}_6\text{S}_2$ , 869.68): ber. C 42.81, H 4.75, N 14.50, S 7.37 %; gef. C 42.87, H 4.99, N 14.10, S 6.79 %. **HRMS** (ESI[+], MeOH):  $m/z = 285.6403$  (ber. 285.6412 für  $\text{C}_{29}\text{H}_{41}\text{FeN}_9$ ,  $[\text{Fe}(\text{pyN}_4)\text{L1}]^{2+}$ ),  $m/z = 719.2250$  (ber. 719.2271 für  $\text{C}_{30}\text{H}_{40}\text{FeN}_9\text{O}_3\text{S}$ ,  $[\text{Fe}(\text{pyN}_4\text{-H})\text{L4}](\text{OTf})^+$ ). **Cyclovoltammetrie** (RT,  $2 \cdot 10^{-3}$  M Lsg. in abs. MeCN):  $E_{\text{pa}}$  vs.  $\text{Fc}/\text{Fc}^+ = 41$  mV,  $E_{\text{pc}} = -237$  mV,  $i_{\text{pa}}/i_{\text{pc}} = 1.32$ .

4.5.10  $[\text{Fe}(\text{py}_3\text{N}_2)\text{L4}](\text{OTf})_2$  (Fe10)

Eine Lösung von  $\text{Fe}(\text{OTf})_2$  (164 mg, 0.46 mmol) wurde in abs. MeOH (5 mL) zu einer Lösung von  $\text{py}_3\text{N}_2$  (161 mg, 0.46 mmol) in MeOH (15 mL) getropft. Nach 5 min Rühren wurde **L4** (159 mg, 0.60 mmol) als Feststoff zu der grünen Reaktionslösung gegeben, wodurch sich das Gemisch schlagartig rot färbte. Nach 2 Tagen weiteren Rührens wurde zu der Reaktionslösung  $\text{Et}_2\text{O}$  (15 mL) gegeben und das Gemisch für 3 Wochen im Tiefkühler bei  $-30^\circ\text{C}$  gelagert. Der ausgefallene Feststoff wurde filtriert und mit  $\text{Et}_2\text{O}$  (20 mL) gewaschen. Das Filtrat wurde bei  $-30^\circ\text{C}$  gelagert, der neu entstandene Feststoff filtriert und mit  $\text{Et}_2\text{O}$  gewaschen (10 mL). Nach der Trocknung beider Fraktionen im Feinvakuum verblieb der Komplex als orangebrauner Feststoff in einer Ausbeute von 75 % (333 mg, 0.34 mmol).

Einkristalle von  $[\text{Fe}(\text{py}_3\text{N}_2)(\text{L4})](\text{OTf})_2$  für die Röntgenstrukturanalyse konnten in Form roter Scheiben durch isothermale Diffusion von Diethylether in eine Lösung des Komplexes in MeOH innerhalb von einer Woche gewonnen werden.

**$^1\text{H-NMR}$**  (200 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , RT):  $\delta$  [ppm] = 8.54-8.39 (m, 2H, H-17), 8.15-7.84 (m, 8H, H-6), 7.82-7.63 (m, 2H), 7.60-7.51 (m, 1H), 7.37-7.11 (m, 7H), 6.63 (s, 2H), 5.02 (s, 2H, H-10), 3.04 (d,  $^2J_{\text{H,H}} = 12.8$  Hz, CHH), 2.94 (s, 3H,  $\text{py}_2\text{CCH}_3$ ), 2.54 (d,  $^2J_{\text{H,H}} = 12.8$  Hz, CHH), 1.71 (s, 3H, H-12), 1.51 (s, 3H,  $\text{CH}_2\text{CCH}_3$ ).  **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (50.3 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , RT):  $\delta$  [ppm] = 172.8 (C-6), 166.4 (C-2), 164.6 (C-2'), 159.7 (C-6'), 149.7 (C-17), 138.4 (C-4'), 137.7 (C-4), 124.8, 124.6, 124.1 (C-5'), 123.5, 122.3 (C-3'), 121.7, 120.7, 56.7 (C-10), 54.0 (C-11), 48.4 ( $\text{C}_q$ ), 46.2 ( $\text{C}_q$ ), 46.3 ( $\text{CH}_2$ ), 24.5 (C-12), 23.5 ( $\text{py}_2\text{CCH}_3$ ), 22.6 ( $\text{CH}_2\text{CCH}_3$ ). **EA** ( $\text{C}_{39}\text{H}_{41}\text{F}_6\text{FeN}_9\text{O}_6\text{S}_2$ , 965.76): ber. C 48.50, H 4.28, N 13.05, S 6.64 %; gef. C 48.22, H 4.74, N 12.66, S 6.29 %. **HRMS** (ESI[+], MeOH):  $m/z = 333.6406$  (ber. 333.6411 für  $\text{C}_{37}\text{H}_{41}\text{FeN}_9$ ,  $[\text{Fe}(\text{py}_3\text{N}_2)(\text{L4})]^{2+}$ ). **Cyclovoltammetrie** (RT,  $2 \cdot 10^{-3}$  M Lsg. in abs. MeCN):  $E_{1/2}(\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}})$  vs.  $\text{Fc}/\text{Fc}^+ = 31$  mV,  $\Delta E = 79$  mV,  $i_{\text{pa}}/i_{\text{pc}} = 0.95$  (reversibel, ein Elektron).

4.5.11  $[\text{Fe}(\text{py}_5)\text{L4}](\text{OTf})_2$  (Fe11)

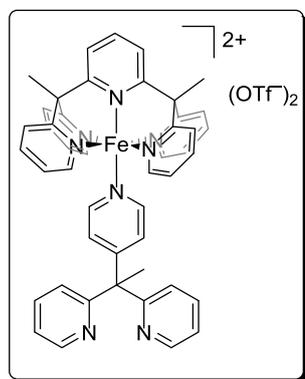
Eine leicht gelbliche Lösung von  $\text{Fe}(\text{OTf})_2$  (162 mg, 0.46 mmol) wurde in abs. MeOH (5 mL) zu einer Lösung von  $\text{py}_5$  (203 mg, 0.46 mmol) in abs. MeOH (15 mL) getropft. Nach 5 min Rühren wurde **L4** (157 mg, 0.59 mmol) als Feststoff zu der grünen Reaktionslösung gegeben, wobei sich die Lösung schlagartig rot färbte. Nach 3 Tagen Rühren bei Raumtemperatur wurde zu der roten Reaktionslösung  $\text{Et}_2\text{O}$  (15 mL) gegeben und das Reaktionsgemisch für 2 Wochen im Tiefkühler bei  $-30^\circ\text{C}$  gelagert. Der ausgefallene Feststoff wurde filtriert und mit  $\text{Et}_2\text{O}$  (20 mL) gewaschen. Nach der Trocknung im Feinvakuum verblieb der

Komplex als rotbrauner Feststoff (451 mg, 0.42 mmol, 90 %).

Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse von  $[\text{Fe}(\text{py}_5)(\text{L4})](\text{OTf})_2 \cdot \text{MeOH}$  konnten in Form roter Scheiben durch isothermale Diffusion von Diethyletherdampf in eine Lösung des Komplexes in Methanol gewonnen werden.

**$^1\text{H-NMR}$**  (200 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , RT):  $\delta$  [ppm] = 9.01 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 5.4$  Hz, 4H, H-6'), 8.32 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 4.4$  Hz, 2H, H-17), 8.17-8.00 (m, 7H, H-3', H-3, H-4, H-5), 8.00-7.82 (br m, 4H, H-4'), 7.75-7.61 (m, 2H, H-15), 7.48-7.33 (br m, 4H, H-5'), 7.28-7.20 (m, 4H, H-14, H-16), 6.99 (br s, 1H, H-8), 6.79 (br s, 1H, H-7), 6.08 (br s, 1H, H-9), 5.13 (s, 2H, H-10), 2.88 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 1.7 (s, 3H, H-12).  **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (50.3 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , RT):  $\delta$  [ppm] = 166.9 (C-2, C-6), 164.9 (C-2'), 159.4 (C-6'), 149.4 (C-17), 148.1 (C-8), 139.9 (C-4), 139.6 (C-4'), 138.5 (C-15), 134.0 (C-9), 125.9 (C-7), 124.8 (C-5'), 124.3 (C-14, C-16), 123.7 (C-3, C-5), 122.1 (C-3', C-5'), 57.3 (C-10), 56.0 ( $\text{C}_q$ ), 54.1 (C-11), 24.8 ( $\text{CH}_3$ ), 24.5 C-12). **HRMS** (ESI[+], MeOH):  $m/z = 381.6395$  (ber. 381.6411 für  $\text{C}_{45}\text{H}_{41}\text{FeN}_9$ ,  $[\text{Fe}(\text{py}_5)\text{L4}]^{2+}$ ). **EA** ( $\text{C}_{47}\text{H}_{41}\text{F}_6\text{FeN}_9\text{O}_6\text{S}_2 \cdot \text{MeOH}$ , 1093.89): ber. C 52.70, H 4.15, N 11.52, S 5.24 %; gef. C 52.52, H 4.28, N 11.16, S 5.24. **Cyclovoltammetrie** (RT,  $2 \cdot 10^{-3}$  M Lsg. in abs. MeCN):  $E_{1/2}(\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}})$  vs.  $\text{Fc}/\text{Fc}^+ = 488$  mV,  $\Delta E = 69$  mV,  $i_{\text{pa}}/i_{\text{pc}} = 0.95$  (reversibel, ein Elektron).

#### 4.5.12 $[\text{Fe}(\text{py}_5)\text{L5}](\text{OTf})_2$ (Fe12)

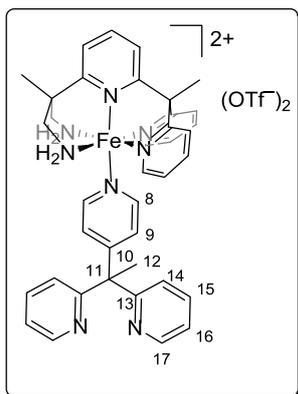


(637 mg, 0.61 mmol, 55 %).

Eine Lösung von  $\text{Fe}(\text{OTf})_2$  (390 mg, 1.1 mmol) wurde in abs. MeOH (7 mL) zu einer Suspension von  $\text{py}_5$  (489 mg, 1.1 mmol) in abs. MeOH (6 mL) getropft.  $\text{L5}$  (288 mg, 1.1 mmol) wurde als Feststoff zugegeben, wodurch sich das grüne Reaktionsgemisch schlagartig rot färbte. Nach 1 Tag Rühren wurde  $\text{Et}_2\text{O}$  (30 mL) zu der Reaktionslösung gegeben und diese für eine Woche im Tiefkühler bei  $-30$  °C gelagert. Der ausgefallene Feststoff wurde filtriert und mit  $\text{Et}_2\text{O}$  (20 mL) gewaschen. Nach der Trocknung im Feinvakuum verblieb der Komplex als rotbrauner Feststoff

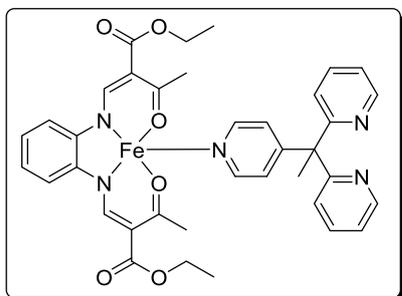
Einkristalle von  $[\text{Fe}(\text{py}_5)(\text{L5})](\text{OTf})_2 \cdot 2 \text{MeOH}$  in Form roter Stäbchen konnten durch isothermale Diffusion von Diethylether in eine Lösung der Komplexe in MeOH erhalten werden.

**HRMS** (ESI[+], MeOH):  $m/z = 380.1361$  (ber. 381.1357 für  $\text{C}_{46}\text{H}_{40}\text{FeN}_8$ ,  $[\text{Fe}(\text{py}_5)\text{L5}]^{2+}$ ). **Cyclovoltammetrie** (RT,  $2 \cdot 10^{-3}$  M Lsg. in abs. MeCN):  $E_{1/2}(\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}})$  vs.  $\text{Fc}/\text{Fc}^+ = 537$  mV,  $\Delta E = 61$  mV,  $i_{\text{pa}}/i_{\text{pc}} = 1.05$  (reversibel, ein Elektron).

4.5.13  $[\text{Fe}(\text{py}_3\text{N}_2)\text{L5}](\text{OTf})_2$  (**Fe13**)

Eine Lösung von  $\text{Fe}(\text{OTf})_2$  (229 mg, 0.65 mmol) wurde in abs. MeOH (4 mL) zu einer Lösung von  $\text{py}_3\text{N}_2$  (225 mg, 0.65 mmol) in abs. MeOH (3 mL) getropft. Nach 5 min Rühren wurde **L5** als Lösung im MeOH (1 mL) zugegeben und das Gemisch weitere 24 h gerührt. Der entstandene Komplex wurde vollständig mit  $\text{Et}_2\text{O}$  gestürzt, abfiltriert und mit  $\text{Et}_2\text{O}$  (20 mL) gewaschen. Nach Trocknen im Feinvakuum verblieb **Fe13** in Form eines roten Pulvers (381 mg, 0.39 mmol, 61 %).

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , RT):  $\delta$  [ppm] = 9.19 (m, 1H), 8.59-8.49 (m, 2H, H-17), 8.13-7.7 (m, 10H), 7.67-7.46 (m, 2H), 7.39-7.11 (m, 6H), 7.07-6.77 (m, 2H), 3.05 (d,  $^2J_{\text{H,H}} = 12.6$  Hz, CHH), 2.94 (s, 3H,  $\text{py}_2\text{CCH}_3$ ), 2.61 (d,  $^2J_{\text{H,H}} = 12.6$  Hz, CHH), 2.27 (s, 3H, H-12), 1.49 (s, 3H,  $\text{CH}_2\text{CCH}_3$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (50.3 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , RT):  $\delta$  [ppm] = 172.1 (C-6), 166.0 (C-2), 165.4 (C-2'), 159.7 (C-6'), 158.5, 149.9 (C-17), 138.6 (C-4'), 138.2 (C-4), 125.4, 124.7, 123.6, 122.6, 122.0, 121.5, 58.4 ( $\text{C}_q$ ), 56.7 ( $\text{C}_q$ ), 49.1 ( $\text{C}_q$ ), 46.4 ( $\text{CH}_2$ ), 28.0 (C-12), 23.4 ( $\text{py}_2\text{CCH}_3$ ), 22.6 ( $\text{CH}_2\text{CCH}_3$ ). **HRMS** (ESI[+], MeOH):  $m/z = 331.1287$  (ber. 331.1279 für  $\text{C}_{38}\text{H}_{38}\text{FeN}_8$ ,  $[\text{Fe}(\text{py}_5)\text{L5}]^{2+}$ ). **Cyclovoltammetrie** (RT,  $2 \cdot 10^{-3}$  M Lsg. in abs. MeCN):  $E_{\text{pa}}$  vs.  $\text{Fc}/\text{Fc}^+ = 418$  mV,  $E_{\text{pc}} = 287$  mV,  $i_{\text{pa}}/i_{\text{pc}} = 1.8$ .

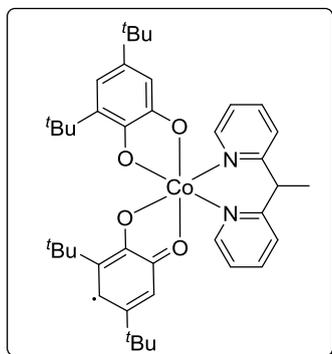
4.5.14  $[\text{Fe}(\text{L6})(\text{L5})]$  (**Fe15**)

$[\text{Fe}(\text{L6})\text{MeOH}_2]$  (**Fe14**) (143 mg, 0.28 mmol) wurde in abs. MeOH (5 mL) suspendiert und **L5** (369 mg, 1.41 mmol) als Feststoff zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 1 h zum Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die rotbraune Suspension filtriert und der grüne Feststoff mit wenig kaltem MeOH gewaschen. Nach Trocknen im Feinvakuum verblieb **Fe15** als grünes Pulver (141 mg, 0.20 mmol, 71 %).

**EA** ( $\text{C}_{37}\text{H}_{37}\text{FeN}_5\text{O}_6$ , 703.58): ber. C 63.16, H 5.13, N 9.97 %; gef. C 63.30, H 5.25, N 10.02 %.

## 4.6 Synthese der Cobaltkomplexe

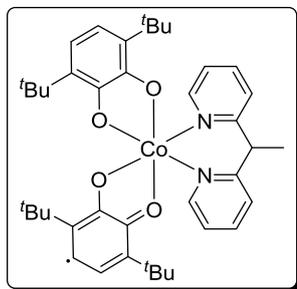
### 4.6.1 [Co(L3)(3,5-sq)(3,5-cat)] (<sup>3,5</sup>Co1)



Dicobaltoctacarbonyl (254 mg, 0.75 mmol) wurde in abs. Et<sub>2</sub>O (7 mL) gelöst, dann **L3** (274 mg, 1.5 mmol) als Feststoff und anschließend **3,5-Q** (657 mg, 3 mmol) als Lösung in Et<sub>2</sub>O (50 mL) zugegeben. Es erfolgte sofortige Gasentwicklung. Die grüne Lösung wurde für 19 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend eingengt. Der entstandene Feststoff wurde filtriert und mit wenig kaltem Et<sub>2</sub>O gewaschen. Nach Trocknen im Feinvakuum verblieb **Co1** als ein intensiv grün gefärbtes Pulver (913 mg, 1.34 mmol, 89 %).

**EA** (C<sub>40</sub>H<sub>52</sub>CoN<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, 683.79): ber. C 70.26, H 7.67, N 4.10 %, gef. C 70.19, H 7.67, N 4.19 %. **UV/Vis** (Aceton, *T* = 20 °C): λ (ε) = 740 nm (1550 M<sup>-1</sup> · cm<sup>-1</sup>). **UV/Vis** (Aceton, *T* = -80 °C): λ (ε) = 594 nm (1700 M<sup>-1</sup> · cm<sup>-1</sup>).

### 4.6.2 [Co(L3)(3,6-cat)(3,6-sq)] (<sup>3,6</sup>Co1)

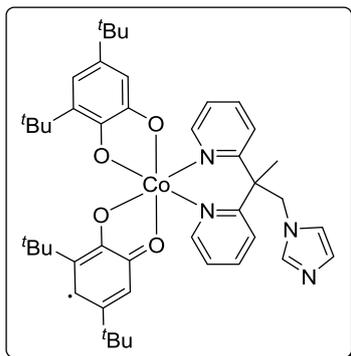


Dicobaltoctacarbonyl (100 mg, 0.2 mmol) wurde in abs. Toluol (15 ml) vorgelegt, sodann **L3** (107 g, 0.5 mmol) zugegeben und 5 min gerührt. **3,6-Q** (257 mg, 1.1 mmol) wurde in abs. Toluol (15 ml) gelöst zu der Reaktionslösung gegeben. Nach weiteren 16 h Rühren bei Raumtemperatur wurde die Lösung unter vermindertem Druck eingengt, der entstandene Feststoff filtriert und mehrmals mit Hexan gewaschen. Nach Trocknen im Feinvakuum verblieb <sup>3,6</sup>**Co1** als blauschwarzer Feststoff.

Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse von [Co(L3)(3,6-sq)(3,6-cat)] · C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>3</sub> konnten in Form dunkelgrüner Scheiben durch langsames Verdampfen des Filtrates aus der Reaktionslösung gewonnen werden.

**EA** (C<sub>44</sub>H<sub>56</sub>CoN<sub>4</sub>O<sub>4</sub> · C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>, 775.94): ber. C 72.75, H 7.79, N 3.61 %, gef. C 73.00, H 8.08, N 3.42 %. **UV/Vis** (Aceton, *T* = 20 °C): λ (ε) = 720 nm (1700 M<sup>-1</sup> · cm<sup>-1</sup>), 810 nm (1600 M<sup>-1</sup> · cm<sup>-1</sup>). **UV/Vis** (Aceton, *T* = -80 °C): λ (ε) = 594 nm (1700 M<sup>-1</sup> · cm<sup>-1</sup>).

#### 4.6.3 [Co(L4)(3,5-sq)(3,5-cat)] (<sup>3,5</sup>Co3)

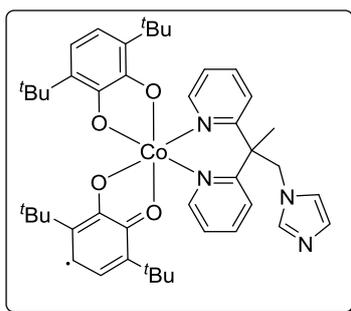


**3,5-Q** (459 mg, 2.1 mmol) wurde in abs. Diethylether (40 mL) gelöst und langsam zu einer Suspension von Dicobaltoctacarbonyl (178 mg, 0.5 mmol) und **L4** (275 mg, 1 mmol) in Et<sub>2</sub>O (5 mL) getropft, wobei sofortige Gasentwicklung eintrat. Das intensiv grüne Reaktionsgemisch wurde 16 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend filtriert. Nach Einengen des Filtrates wurde der entstandene Feststoff mit wenig kaltem Et<sub>2</sub>O gewaschen und anschließend im Feinvakuum getrocknet. <sup>3,5</sup>Co3 verblieb als ein dunkelgrün/blaus Pulver in einer Ausbeute von 55 % (419 mg, 0.5 mmol).

Aus einer Lösung von <sup>3,5</sup>Co3 in Et<sub>2</sub>O oder einem DCM/Hexan-Gemisch konnten nach 3 Monaten durch Lagerung bei  $T = -30\text{ °C}$  Einkristalle von [Co(L4)<sub>2</sub>(3,5-sq)<sub>2</sub>] **Co6** gewonnen werden.

**EA** (C<sub>44</sub>H<sub>56</sub>CoN<sub>4</sub>O<sub>4</sub> · Et<sub>2</sub>O, 837.99): ber. C 68.80, H 7.94, N 6.69 %, gef. C 69.07, H 7.94, N 6.69 %. **IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 2952 (m), 2905 (m), 2865 (m), 1663 (w), 1576 (m), 1516 (m), 1443 (s), 1355 (m), 1243 (m), 1087 (s), 1201 (m), 1087 (m), 1026 (m), 984 (m), 906 (w), 856 (w), 827 (w), 787 (w), 745 (s), 683 (w). **UV/Vis** (Aceton,  $T = 20\text{ °C}$ ):  $\lambda$  ( $\epsilon$ ) = 398 nm (3850 M<sup>-1</sup> · cm<sup>-1</sup>), 734 nm (1800 M<sup>-1</sup> · cm<sup>-1</sup>), **UV/Vis** (Aceton,  $T = -80\text{ °C}$ ):  $\lambda$  ( $\epsilon$ ) = 616 nm (2050 M<sup>-1</sup> · cm<sup>-1</sup>).

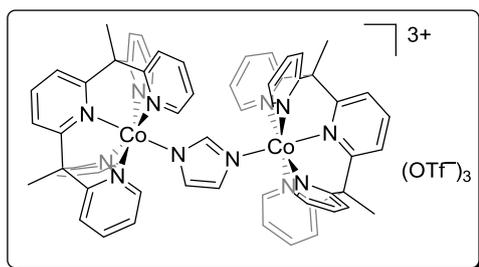
#### 4.6.4 [Co(L4)(3,6-sq)(3,6-cat)] (<sup>3,6</sup>Co3)



**L4** (102 mg, 0.38 mmol) wurde in abs. Toluol (20 mL) gelöst und langsam zu einer Suspension von [Co(3,6-sq)<sub>2</sub>]<sub>4</sub> (**Co2**) (193 mg, 0.261 mmol) in abs. Toluol (50 mL) getropft. Es erfolgte ein Farbumschlag von schwarz/braun nach grün. Nach 10 h Erhitzen unter Rückfluss wurde das Reaktionsgemisch eingengt und der entstandene Feststoff filtriert. Anschließend wurde das sehr intensiv grünfarbige Pulver mit wenig kaltem Toluol und mit Hexan gewaschen. <sup>3,6</sup>Co3 verblieb als dunkelgrünes Pulver (275 mg, 0.36 mmol, 95 %).

**EA** (C<sub>44</sub>H<sub>56</sub>CoN<sub>4</sub>O<sub>4</sub>, 763.89): ber. C 69.18, H 7.39, N 7.33 %, gef. C 69.04, H 7.31, N 7.26 %. **IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 2952 (m), 2907 (m), 2868 (m), 1678 (w), 1656 (w), 1587 (m), 1569 (w), 1547 (w), 1517 (m), 1466 (m), 1428 (s), 1403 (m), 1387 (m), 1354 (m), 1283 (m), 1254 (m), 1105 (m), 1081 (m), 1026 (m), 953 (m), 823 (w), 746 (s), 652 (w). **UV/Vis** (Aceton,  $T = 20\text{ °C}$ ):  $\lambda$  ( $\epsilon$ ) = 419 nm (1500 M<sup>-1</sup> · cm<sup>-1</sup>), 716 nm (1350 M<sup>-1</sup> · cm<sup>-1</sup>), 814 nm (1250 M<sup>-1</sup> · cm<sup>-1</sup>). **UV/Vis** (Aceton,  $T = -80\text{ °C}$ ):  $\lambda$  ( $\epsilon$ ) = 613 nm (1680 M<sup>-1</sup> · cm<sup>-1</sup>).

#### 4.6.5 $[\text{Co}(\text{py}_5)\text{-Im-Co}(\text{py}_5)]^{3+} (\text{Co5})$



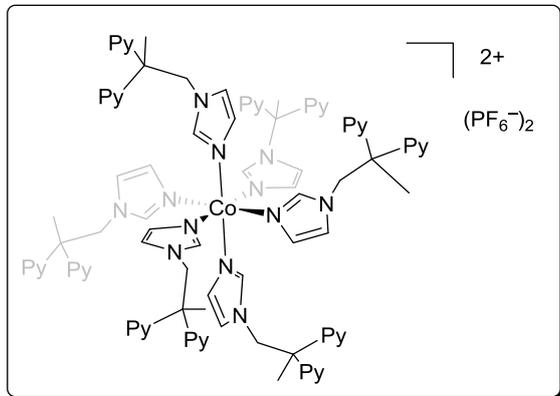
$[\text{Fe}(\text{py}_5)\text{MeOH}](\text{OTf})_2$  (**Fe6**) wurde *in situ* hergestellt, indem  $\text{py}_5$  (49.9 mg, 0.11 mmol) mit einer Lösung von  $\text{Fe}(\text{OTf})_2$  (40 mg, 0.11 mmol) in abs. MeOH (0.6 mL) versetzt wurde.  $^{3,5}\text{Co3}$  wurde in abs. MeOH gelöst (5 mL) und die grünblaue Cobaltlösung zu der Eisenlösung getropft. Nach 3 Tagen Rühren wurde das Lösemittel der

blaugrünen Lösung unter vermindertem Druck entfernt. Der zurückbleibende Feststoff wurde in  $\text{Et}_2\text{O}$  (20 mL) suspendiert und über Nacht gerührt. Anschließend wurde filtriert und der Feststoff solange mit  $\text{Et}_2\text{O}$  gewaschen, bis das Filtrat farblos war (4 x 6 mL). Nach Trocknen im Feinvakuum blieben 51 mg eines graublauen Feststoffes zurück.

Orangefarbene Kristalle von  $[\text{Co}(\text{py}_5)\text{-Im-Co}(\text{py}_5)]^{3+}$  (**Co5**) konnten durch isothermale Diffusion von Diethyletherdampf in eine Lösung dieses Feststoffes in MeOH gewonnen werden.

**HRMS** (ESI[+], MeOH):  $m/z = 569.1728$  (ber. 569.1733 für  $\text{C}_{32}\text{H}_{28}\text{CoN}_7$ ,  $[\text{Co}(\text{py}_5)(\text{Im}^-)]^+$ ).

#### 4.6.6 $[\text{Co}(\text{L4})_6](\text{PF}_6)_2 (\text{Co7})$

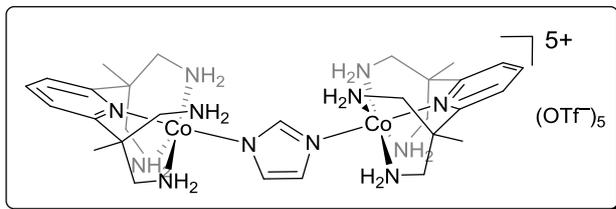


**L4** (604 mg, 2.29 mmol) wurde in Aceton (38 mL) gelöst und zu einer Lösung von  $\text{CoBr}_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$  (249 mg, 0.76 mmol) in Wasser (11 mL) gegeben. Die rosafarbene Lösung verfärbte sich bei Zugabe des Liganden über lila nach blau. Nach 1 h Rühren wurde die Lösung mit einem Überschuss  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  versetzt und weitere 3 h gerührt. Der entstandene lilafarbene Feststoff wurde filtriert und das Lösemittel des Filtrates unter vermindertem Druck

entfernt. Es verblieb ein rosafarbener Feststoff, der mit Wasser und MeOH gewaschen wurde (575 mg, 0.29 mmol, 38 %).

Einkristalle, allerdings von schlechter Qualität, konnten durch langsames Verdampfen von Aceton aus einer Lösung von **Co7** gewonnen werden.

**EA** ( $\text{C}_{96}\text{H}_{96}\text{CoN}_{24}\text{P}_2\text{F}_{12}$ , 1934.85): ber. C 59.59, H 5.00, N 17.37 %, gef. C 59.78, H 5.21, N 16.65 %. **MS** (ESI[+], MeOH):  $m/z$  (%) = 265.14 ( $[\text{L4}+\text{H}]^+$ , 100), 293.60 ( $[\text{Co}(\text{L4})_2]^{2+}$ , 10), 425.67 ( $[\text{Co}(\text{L4})_3]^{2+}$ , 10), 557.74 ( $[\text{Co}(\text{L4})_4]^{2+}$ , 30), 996.31 ( $[\text{Co}(\text{L4})_3\text{PF}_6]^+$ , 5).

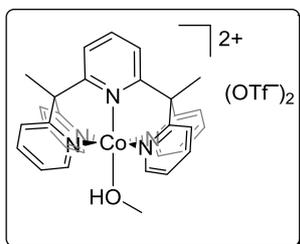
4.6.7  $[(\text{pyN}_4)\text{Co-Im-Co}(\text{pyN}_4)](\text{OTf})_5$  (**Co8**)

$[\text{Co}(\text{sq})_2]_4$  (**Co2**) (105 mg, 0.053 mmol) wurde in abs. Aceton (6 mL) suspendiert und  $[\text{Fe}(\text{pyN}_4)(\text{L4})](\text{OTf})_2$  (**Fe9**) (183 mg, 0.21 mmol) als Lösung in abs. Aceton (6 mL) langsam zugetropft. Die Lösung wurde über

Nacht gerührt und anschließend das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Der zurückbleibende grün/blau Feststoff wurde in  $\text{Et}_2\text{O}$  (6 mL) suspendiert. Nach Filtration und Waschen des Feststoffes mit Diethylether verblieb ein grau/grüner Feststoff.

Gelbe Kristalle und gelbe Stäbchen von  $[(\text{pyN}_4)\text{Co-Im-Co}(\text{pyN}_4)](\text{OTf})_5 \cdot 2 \text{ MeOH}$  (**Co8**) konnten nach vier Wochen durch isothermale Diffusion von Diethyletherdampf in eine Lösung dieses Feststoffes erhalten werden.

**MS** (ESI[+], MeOH):  $m/z$  (%) = 458.09  $[(\text{Co}(\text{pyN}_4\text{-H})](\text{OTf})]^+$  (40), 492.11  $[(M\text{-H})-(\text{OTf})_3]^+$  (10), 567.10  $[M-(\text{OTf})_2]^{2+}$  (100), 983.21  $[(M\text{-2H})-(\text{OTf})_3]^+$  (20), 1133.17  $[(M\text{-H})-(\text{OTf})_2]^+$  (10), 1283.13  $[M-(\text{OTf})]^+$  (15).

4.6.8  $[\text{Co}(\text{py}_5)\text{MeOH}](\text{OTf})_2$  (**Co9**)

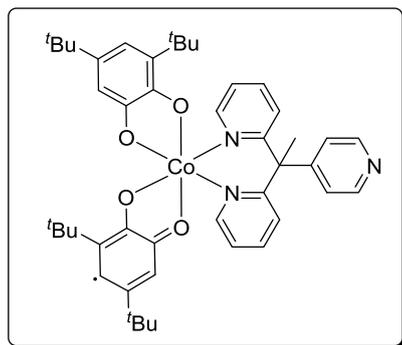
**Co2** (222 mg, 0.11 mmol) wurde in abs. Aceton suspendiert (5 mL) und **Fe11** (471 mg, 0.44 mmol) als Lösung in Aceton zugetropft. Das intensiv braungrüne Reaktionsgemisch wurde 4 Tage bei Raumtemperatur gerührt und anschließend filtriert, um wenig schwarzen Trub zu entfernen. Das Lösemittel des Filtrates wurde unter vermindertem Druck entfernt und der zurückbleibende moosgrüne Feststoff in  $\text{Et}_2\text{O}$  (5 mL)

suspendiert. Die türkisfarbene Lösung wurde durch Filtration von einem intensiv grünen Feststoff getrennt. Dieser wurde solange mit  $\text{Et}_2\text{O}$  gewaschen (30 mL–40 mL), bis das Filtrat farblos war. Nach Trocknen im Feinvakuum verblieben 470 mg eines grünen Feststoffes.

Hellgrüne und gelbe Einkristalle von  $[\text{Co}(\text{py}_5)\text{MeOH}](\text{OTf})_2 \cdot \text{MeOH} \cdot \text{Et}_2\text{O}$  konnten durch isothermale Diffusion von Diethyletherdampf in eine Lösung dieses Feststoffes in MeOH gewonnen werden. Rote Einkristalle von **Fe11** wurden auf die gleiche Weise erhalten.

**HRMS** (ESI[+], MeOH):  $m/z$  = 251.0710 (ber. 251.0715 für  $\text{C}_{29}\text{H}_{25}\text{CoN}_5$ ,  $[\text{Co}(\text{py}_5)]^{2+}$ ), 651.0950 (ber. 651.0957 für  $\text{C}_{30}\text{H}_{25}\text{CoF}_3\text{N}_5\text{O}_3\text{S}$ ,  $[\text{Co}(\text{py}_5)\text{OTf}]^+$ ).

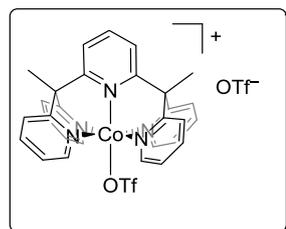
## 4.6.9 [Co(L5)(3,5-sq)(3,5cat)] (Co10)



**3,5-Q** (600 mg, 2.72 mmol) wurde in abs. Diethylether (50 mL) gelöst und langsam zu einer Suspension von Dicobaltoctacarbonyl (233 mg, 0.68 mmol) und **L4** (356 mg, 1.36 mmol) in Et<sub>2</sub>O (7 mL) getropft, wobei sofortige Gasentwicklung eintrat. Das intensiv grüne Reaktionsgemisch wurde drei Tage bei Raumtemperatur gerührt und unter vermindertem Druck eingengt. Der entstandene Feststoff wurde filtriert und mit wenig kaltem Et<sub>2</sub>O gewaschen. Nach Trocknen im

Feinvakuum verblieb <sup>3,5</sup>Co<sub>3</sub> als ein intensiv blaues Pulver in einer Ausbeute von 96 % (989 mg, 1.29 mmol).

**EA** (C<sub>44</sub>H<sub>56</sub>CoN<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, 760.89): ber. C 71.04, H 7.29, N 5.52 %, gef. C 71.13, H 7.50, N 5.36 %. **UV/Vis** (Toluol, T = 20 °C): λ (ε) = 745 nm (2000 M<sup>-1</sup> · cm<sup>-1</sup>). **UV/Vis** (Toluol, T = -60 °C): λ (ε) = 745 nm (1450 M<sup>-1</sup> · cm<sup>-1</sup>), λ (ε) = 633 nm (1350 M<sup>-1</sup> · cm<sup>-1</sup>).

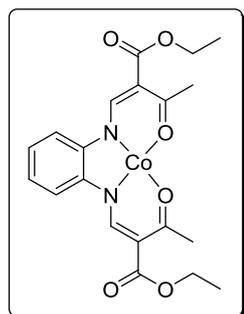
4.6.10 [Co(py<sub>5</sub>)OTf]OTf (Co12)

**Co10** (25 mg, 0.03 mmol) wurde in abs. EtOH gelöst (1 mL) und zu einer Suspension von **Fe3** (27 mg, 0.03 mmol) in EtOH (1.5 mL) getropft. Nach 13 h Rühren bei Raumtemperatur wurde das Lösemittel der graublauen Lösung unter vermindertem Druck entfernt. Der zurückbleibende intensiv blaue Feststoff wurde in Et<sub>2</sub>O (4 mL) suspendiert. Anschließend wurde filtriert und der graublaue Feststoff solange mit Et<sub>2</sub>O gewaschen, bis das Filtrat farblos wurde. Nach Trocken im Feinvakuum verblieben 50 mg eines graublauen Pulvers.

Gelbe Einkristalle von [Co(**py**<sub>5</sub>)(OTf)]OTf · EtOH konnten durch isothermale Diffusion von Diethylether in eine Lösung dieses Feststoffes in EtOH gewonnen werden.

**HRMS** (ESI[+], MeCN): m/z = 251.0711 (ber. 251.0715 für C<sub>29</sub>H<sub>25</sub>CoN<sub>5</sub>, [Co(py<sub>5</sub>)]<sup>2+</sup>), 651.0958 (ber. 651.0957 für C<sub>30</sub>H<sub>25</sub>CoF<sub>3</sub>N<sub>5</sub>O<sub>3</sub>S, [Co(py<sub>5</sub>)OTf]<sup>+</sup>).

## 4.6.11 [Co(L6)] (Co13)



[Fe(**L5**)(**L6**)] (**Fe15**) (58 mg, 0.082 mmol) wurde in abs. Aceton (6 mL) suspendiert und **Co2** (523 mg, 0.261 mmol) als Feststoff zugegeben. Die grüne Suspension wurde 2 h zum Rückfluss erhitzt und das Reaktionsgemisch für einen Monat im Tiefkühler gelagert. Der entstandene lilafarbene Feststoff wurde filtriert und mit kaltem MeOH (10 mL) und Et<sub>2</sub>O (15 mL) gewaschen.

Nach Trocknen im Feinvakuum verblieb **Co13** als ein feiner nadelförmiger lilafarbener Feststoff (16 mg, 0.036 mmol).

**EA** ( $C_{20}H_{22}CoN_2O_6$ , 444.34): ber. C 53.94, H 4.98, N 6.29 %, gef. C 53.78, H 5.14, N 5.88 %. **HRMS** (ESI[+], MeOH):  $m/z = 445.0807$  (ber. 445.0804 für  $C_{20}H_{22}CoN_2O_6$ ,  $[Co(L6)]^+$ );  $m/z = 921.1812$  (ber. 921.1798 für  $C_{41}H_{47}Co_2N_4O_{13}$ ,  $[Co(L6)]_2(MeO)^+$ ).

## 5. ANHANG

## 5 Anhang

### 5.1 Literaturverzeichnis

- [1] O. Kahn, J. Kröber, C. Jay, *Adv. Mat.* **1992**, *4*, 718–728.
- [2] S. Hayami, S. M. Holmes, M. A. Halcrow, *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 7775–7778.
- [3] a) H. Phan, S. M. Benjamin, E. Steven, J. S. Brooks, M. Shatruk, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 823–827. b) H. Phan, S. M. Benjamin, E. Steven, J. S. Brooks, M. Shatruk, *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 837–841.
- [4] A. Rotaru, I. A. Gural'skiy, G. Molnár, L. Salmon, P. Demont, A. Bousseksou, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 4163–4165.
- [5] M. Nihei, T. Shiga, Y. Maeda, H. Oshio, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 2606–2621.
- [6] S. Brooker, R. G. Miller, G. B. Jameson, J. L. Tallon, S. Narayanaswamy, S. M. Clark, P. Dera, *Dalton Trans.* **2015**, DOI 10.1039/C5DT03795F.
- [7] S. Hayami, Y. Komatsu, T. Shimizu, H. Kamihata, Y. H. Lee, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 1981–1990.
- [8] I. Krivokapic, M. Zerara, M. L. Daku, A. Vargas, C. Enachescu, C. Ambrus, P. Tregenna-Piggott, N. Amstutz, E. Krausz, A. Hauser, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 364–378.
- [9] R. G. Miller, S. Narayanaswamy, J. L. Tallon, S. Brooker, *New J. Chem.* **2014**, *38*, 1932–1941.
- [10] M. Bernien, D. Wiedemann, C. F. Hermanns, A. Krüger, D. Rolf, W. Kroener, P. Müller, A. Grohmann, W. Kuch, *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3*, 3431–3434.
- [11] P. Gütllich, *Spin Crossover in Transition Metal Compounds I–III*, *Top. Curr. Chem.*, Springer, Berlin/ Heidelberg, Germany, **2004**.
- [12] D. Wiedemann, A. Grohmann, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 2406–2417.
- [13] D. Boinnard, A. Bousseksou, A. Dworkin, J. M. Savariault, F. Varret, J. P. Tuchagues, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 271–281.
- [14] V. Petrouleas, J.-P. Tuchagues, *Chem. Phys. Letters* **1987**, *137*, 21–25.
- [15] G. Psomas, N. Bréfuel, F. Dahan, J.-P. Tuchagues, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 4590–4594.
- [16] L. Salmon, A. Bousseksou, B. Donnadieu, J.-P. Tuchagues, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 1763–1773.
- [17] S. Schlamp, C. Lochenie, T. Bauer, R. Kempe, B. Weber, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, *2015*, 408–413.
- [18] V. A. Grillo, L. R. Gahan, G. R. Hanson, R. Stranger, T. W. Hambley, K. S. Murray, B. Moubaraki, J. D. Cashion, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 2341–2348.
- [19] J. S. Costa, C. Balde, C. Carbonera, D. Denux, A. Wattiaux, C. Desplanches, J.-P. Ader, P. Gütllich, J.-F. Létard, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 4114–4119.
- [20] B. Weber, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 2432–2449.

- [21] B. Weber, E. G. Jäger, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 4, 465–477.
- [22] B. Weber, E. Kaps, J. Weigand, C. Carbonera, J.-F. Létard, K. Achterhold, F. G. Parak, *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 487–496.
- [23] L. Cambi, L. Szegő, *Ber. Dtsch. Chem. Ges. B* **1931**, 64, 2591–2598.
- [24] A. Bousseksou, G. Molnar, L. Salmon, W. Nicolazzi, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40, 3313–3335.
- [25] S. Brooker, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, 44, 2880–2892.
- [26] A. B. Gaspar, V. Ksenofontov, M. Seredyuk, P. Gütllich, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, 249, 2661–2676.
- [27] P. Guionneau, *Dalton Trans.* **2014**, 43, 382–393.
- [28] P. Gütllich, Y. Garcia, H. A. Goodwin, *Chem. Soc. Rev.* **2000**, 29, 419–427.
- [29] P. Gütllich, A. B. Gaspar, Y. Garcia, *Beilstein J. Org. Chem.* **2013**, 9, 342–391.
- [30] M. A. Halcrow, Ed., *Spin-Crossover Materials: Properties and Applications*, John Wiley & Sons, **2013**.
- [31] C. K. Jørgensen, *Coord. Chem. Rev.* **1966**, 1, 164–178.
- [32] W. Kaim, B. Schwederski, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, 254, 1580–1588.
- [33] R. M. Buchanan, C. G. Pierpont, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 4951–4957.
- [34] D. M. Adams, D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 11515–11528.
- [35] D. N. Hendrickson, C. G. Pierpont, Valence Tautomeric Transition Metal Complexes in *Spin Crossover in Transition Metal Compounds II* (Ed.: H. A. Goodwin, P. Gütllich), Springer Berlin Heidelberg, **2004**, S. 63–95.
- [36] A. Dei, D. Gatteschi, C. Sangregorio, L. Sorace, *Acc. Chem. Res.* **2004**, 37, 827–835.
- [37] A. Dei, L. Sorace, *Appl. Magn. Reson.* **2010**, 38, 139–153.
- [38] E. Evangelio, D. Ruiz-Molina, *C. R. Chim.* **2008**, 11, 1137–1154.
- [39] E. Evangelio, D. Ruiz-Molina, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 2005, 2957–2971.
- [40] a) O. Sato, J. Tao, Y.-Z. Zhang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 2152–2187. b) O. Sato, J. Tao, Y.-Z. Zhang, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 2200–2236.
- [41] A. Caneschi, A. Dea, F. F. de Biani, P. Gütllich, V. Ksenofontov, G. Levchenko, A. Hofer, F. Renz, *Chem. -Eur. J.* **2001**, 7, 3926–3930.
- [42] C. Roux, D. M. Adams, J. P. Itié, A. Polian, David N. Hendrickson, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 2846–2852.
- [43] a) C. Carbonera, A. Dei, J.-F. Létard, C. Sangregorio, L. Sorace, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 3136–3138. b) C. Carbonera, A. Dei, J.-F. Létard, C. Sangregorio, L. Sorace, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 3198–3200.
- [44] A. Cui, K. Takahashi, A. Fujishima, O. Sato, *J. Photochem. Photobiol., A* **2004**, 167, 69–73.
- [45] J. Dai, S. Kanegawa, Z. Li, S. Kang, O. Sato, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 2013, 4150–4153.

- [46] P. Tourón Touceda, S. Mosquera Vázquez, M. Lima, A. Lapini, P. Foggi, A. Dei, R. Righini, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 1038–1047.
- [47] G. Poneti, L. Poggini, M. Mannini, B. Cortigiani, L. Sorace, E. Otero, P. Sainctavit, A. Magnani, R. Sessoli, A. Dei, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 2268–2274.
- [48] O. Sato, A. Cui, R. Matsuda, J. Tao, S. Hayami, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 361–369.
- [49] Y. Teki, M. Shirokoshi, S. Kanegawa, O. Sato, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, *2011*, 3761–3767.
- [50] C. Drouza, M. Vlasiou, A. D. Keramidas, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 11831–11840.
- [51] A. M. Morris, C. G. Pierpont, R. G. Finke, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 3496–3498.
- [52] a) P. Gütllich, A. Dei, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 2734–2736. b) P. Gütllich, A. Dei, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2852–2855.
- [53] N. Shaikh, S. Goswami, A. Panja, H.-L. Sun, F. Pan, S. Gao, P. Banerjee, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 9714–9722.
- [54] N. Shaikh, S. Goswami, A. Panja, X.-Y. Wang, S. Gao, R. J. Butcher, P. Banerjee, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 5908–5918.
- [55] A. J. Simaan, M.-L. Boillot, R. Carrasco, J. Cano, J.-J. Girerd, T. A. Mattioli, J. Ensling, H. Spiering, P. Gütllich, *Chem. - Eur. J.* **2005**, *11*, 1779–1793.
- [56] C. Boskovic, Valence Tautomeric Transitions in Cobalt-dioxolene Complexes in *Spin-Crossover Materials: Properties and Applications* (Ed.: M.A. Halcrow), John Wiley & Sons, Ltd, **2013**, S. 203–224.
- [57] H. Ohtsu, K. Tanaka, *Chem. - Eur. J.* **2005**, *11*, 3420–3426.
- [58] a) H. Ohtsu, K. Tanaka, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 6301–6303. b) H. Ohtsu, K. Tanaka, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 6461–6463.
- [59] J. Rall, M. Wanner, M. Albrecht, F. M. Hornung, W. Kaim, *Chem. - Eur. J.* **1999**, *5*, 2802–2809.
- [60] G. Speier, Z. Tyeklár, P. Tóth, E. Speier, S. Tisza, A. Rockenbauer, A. M. Whalen, N. Alkire, C. G. Pierpont, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 5653–5659.
- [61] I. Ando, T. Fukuishi, K. Ujimoto, H. Kurihara, *Inorg. Chim. Acta* **2012**, *390*, 47–52.
- [62] M. K. Biswas, S. C. Patra, A. N. Maity, S.-C. Ke, N. D. Adhikary, P. Ghosh, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 6687–6699.
- [63] M. K. Biswas, S. C. Patra, A. N. Maity, S.-C. Ke, T. Weyhermüller, P. Ghosh, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 6538–6552.
- [64] A. B. P. Lever, P. R. Auburn, E. S. Dodsworth, M. A. Haga, W. Liu, M. Melnik, W. A. Nevin, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 8076–8084.
- [65] E. V. Ilyakina, A. I. Poddel'sky, A. V. Piskunov, N. V. Somov, G. A. Abakumov, V. K. Cherkasov, *Inorg. Chim. Acta* **2013**, *394*, 282–288.
- [66] a) I. L. Fedushkin, O. V. Maslova, A. G. Morozov, S. Dechert, S. Demeshko, F. Meyer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 10584–10587. b) I. L. Fedushkin, O. V. Maslova, A. G. Morozov, S. Dechert, S. Demeshko, F. Meyer, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 10736–10739.

- [67] T. Tezgerevska, K. G. Alley, C. Boskovic, *Coord. Chem. Rev.* **2014**, *268*, 23–40.
- [68] R. M. Buchanan, B. J. Fitzgerald, C. G. Pierpont, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 3439–3444.
- [69] A. Panja, *RSC Adv.* **2013**, *3*, 4954–4963.
- [70] a) O.-S. Jung, D. H. Jo, Y.-A. Lee, Y. S. Sohn, C. G. Pierpont, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, *35*, 1694–1695. O.-S. Jung, D. H. Jo, Y.-A. Lee, Y. S. Sohn, C. G. Pierpont, b) *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1796–1797.
- [71] O.-S. Jung, C. G. Pierpont, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 1127–1128.
- [72] O.-S. Jung, D. H. Jo, Y.-A. Lee, Y. S. Sohn, C. G. Pierpont, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 5875–5880.
- [73] C. G. Pierpont, R. M. Buchanan, *Coord. Chem. Rev.* **1981**, *38*, 45–87.
- [74] a) O. Sato, J. Tao, Y.-Z. Zhang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2152–2187. b) O. Sato, J. Tao, Y.-Z. Zhang, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 2200–2236.
- [75] X.-Y. Chen, R.-J. Wei, L.-S. Zheng, J. Tao, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 13212–13219.
- [76] D. Kiriya, H.-C. Chang, K. Nakamura, D. Tanaka, K. Yoneda, S. Kitagawa, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 1980–1988.
- [77] D. Kiriya, K. Nakamura, S. Kitagawa, H.-C. Chang, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 3729–3731.
- [78] H. Liang, M. S. Cha, Y.-A. Lee, S. S. Lee, O.-S. Jung, *Inorg. Chem. Commun.* **2007**, *10*, 71–73.
- [79] Y. Mulyana, G. Poneti, B. Moubaraki, K. S. Murray, B. F. Abrahams, L. Sorace, C. Boskovic, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 4757–4767.
- [80] F. Novio, J. Campo, D. Ruiz-Molina, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 8742–8748.
- [81] R. D. Schmidt, D. A. Shultz, J. D. Martin, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 3162–3168.
- [82] R. D. Schmidt, D. A. Shultz, J. D. Martin, P. D. Boyle, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 6261–6273.
- [83] A. Witt, F. W. Heinemann, S. Sproules, M. M. Khusniyarov, *Chem. - Eur. J.* **2014**, *20*, 11149–11162.
- [84] a) I. Imaz, D. MasPOCH, C. Rodríguez-Blanco, J. M. Pérez-Falcón, J. Campo, D. Ruiz-Molina, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1857–1860. b) I. Imaz, D. MasPOCH, C. Rodríguez-Blanco, J. M. Pérez-Falcón, J. Campo, D. Ruiz-Molina, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 1883–1886.
- [85] F. Novio, D. Ruiz-Molina, *RSC Adv.* **2014**, *4*, 15293–15296.
- [86] S. Bin-Salamon, S. H. Brewer, E. C. Depperman, S. Franzen, J. W. Kampf, M. L. Kirk, R. K. Kumar, S. Lappi, K. Peariso, K. E. Preuss, D. A. Schultz, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 4461–4467.
- [87] N. G. R. Hearn, J. L. Korčok, M. M. Paquette, K. E. Preuss, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 8817–8819.
- [88] K. G. Alley, G. Poneti, J. B. Aitken, R. K. Hocking, B. Moubaraki, K. S. Murray, B. F. Abrahams, H. H. Harris, L. Sorace, C. Boskovic, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 3944–3946.
- [89] A. Bencini, C. A. Daul, A. Dei, F. Mariotti, H. Lee, D. A. Shultz, L. Sorace, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 1582–1590.
- [90] S. H. Bodnar, A. Caneschi, A. Dei, D. A. Shultz, L. Sorace, *Chem. Commun.* **2001**, 2150–2151.

- [91] A. Madadi, M. Itazaki, R. W. Gable, B. Moubaraki, K. S. Murray, C. Boskovic, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, *30*, 4991–4995.
- [92] V. I. Minkin, A. G. Starikov, A. A. Starikova, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 17819–17828.
- [93] V. I. Minkin, A. A. Starikova, A. G. Starikov, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 1982–1991.
- [94] O. Sato, S. Miura, H. Maruyama, Y. Zhang, D. Wu, W. Zhang, H. Xu, R. Matsuda, H. Sun, J. Tao, *Inorg. Chim. Acta* **2008**, *361*, 3659–3662.
- [95] Y. Suenaga, C. G. Pierpont, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 6183–6191.
- [96] J. Tao, H. Maruyama, O. Sato, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1790–1791.
- [97] M. P. Bubnov, N. A. Skorodumova, A. A. Zolotukhin, A. V. Arapova, E. V. Baranov, A. Stritt, A. Ünal, A. Grohmann, F. W. Heinemann, A. S. Bogomyakov, et al., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2014**, *640*, 2177–2182.
- [98] A. Beni, A. Dei, S. Laschi, M. Rizzitano, L. Sorace, *Chem. - Eur. J.* **2008**, *14*, 1804–1813.
- [99] K. Katayama, M. Hirotsu, I. Kinoshita, Y. Teki, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 13384–13391.
- [100] Y. M. Klein, N. F. Sciortino, F. Ragon, C. E. Housecroft, C. J. Kepert, S. M. Neville, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 3838–3840.
- [101] J. Krober, E. Codjovi, O. Kahn, F. Groliere, C. Jay, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9810–9811.
- [102] M. Seredyuk, M. C. Muñoz, M. Castro, T. Romero-Morcillo, A. B. Gaspar, J. A. Real, *Chem. - Eur. J.* **2013**, *19*, 6591–6596.
- [103] B. Weber, W. Bauer, T. Pfaffeneder, M. M. Dîrtu, A. D. Naik, A. Rotaru, Y. Garcia, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, *2011*, 3193–3206.
- [104] M. E. de Vries, R. M. La Crois, G. Roelfes, H. Kooijman, A. L. Spek, R. Hage, B. L. Feringa, *Chem. Commun.* **1997**, 1549–1550.
- [105] C. R. Goldsmith, R. T. Jonas, A. P. Cole, T. D. P. Stack, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 4642–4652.
- [106] C. R. Goldsmith, T. D. P. Stack, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 6048–6055.
- [107] E. A. Ünal, Dissertation, Technische Universität Berlin, **2012**.
- [108] J. Pitarch López, Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg, **2003**.
- [109] A. Grohmann, F. Knoch, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 7932–7934.
- [110] E. A. Ünal, D. Wiedemann, J. Seiffert, J. P. Boyd, A. Grohmann, *Tetrahedron Lett.* **2012**, *53*, 54–55.
- [111] T. Chantarojsiri, Y. Sun, J. R. Long, C. J. Chang, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 5879–5887.
- [112] H. Zabrodsky, S. Peleg, D. Avnir, *Journal of the American Chemical Society* **1992**, *114*, 7843–7851.
- [113] P. Guionneau, C. Brigouleix, Y. Barrans, A. E. Goeta, J.-F. Létard, J. A. Howard, J. Gaultier, D. Chasseau, *C. R. Acad. Sci., Ser. IIc: Chim.* **2001**, *4*, 161–171.
- [114] J. Pitarch López, F. W. Heinemann, R. Prakash, B. A. Hess, O. Horner, C. Jeandey, J.-L. Oddou, J.-M. Latour, A. Grohmann, *Chem. - Eur. J.* **2002**, *8*, 5709–5722.

- [115] C. M. Archer, J. R. Dilworth, R. M. Thompson, M. McPartlin, D. C. Povey, J. D. Kelly, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1993**, 461–466.
- [116] J. M. Bellerby, M. J. Mays, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1975**, 1281–1283.
- [117] G. Rouschias, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. A* **1967**, 993–1000.
- [118] J. Xiang, H. Li, J.-S. Wu, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2014**, 640, 1670–1674.
- [119] G. Socrates, *Infrared Raman Characteristic Group Frequencies: Tables Charts*, Wiley-VCH, Weinheim, **2004**.
- [120] A. M. Bond, K. B. Oldham, G. A. Snook, *Anal. Chem.* **2000**, 72, 3492–3496.
- [121] P. Zanello, *Inorganic Electrochemistry: Theory, Practice and Application*, The Royal Society of Chemistry, **2003**.
- [122] A. D. Shircliff, K. R. Wilson, D. J. Cannon-Smith, D. G. Jones, Z. Zhang, Z. Chen, G. Yin, T. J. Prior, T. J. Hubin, *Inorg. Chem. Commun.* **2015**, 59, 71–75.
- [123] G. Roelfes, V. Vrajmasu, K. Chen, R. Y. N. Ho, J.-U. Rohde, C. Zondervan, R. M. la Crois, E. P. Schudde, M. Lutz, A. L. Spek, L. Que, B. Feringa, *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 2639–2653.
- [124] N. Ortega-Villar, V. M. Ugalde-Saldívar, M. C. Muñoz, L. A. Ortiz-Frade, J. Alvarado-Rodríguez, R. Moreno-Esparza, *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 7285–7293.
- [125] D. Wang, K. Ray, M. J. Collins, E. R. Farquhar, J. R. Frisch, L. Gomez, T. A. Jackson, M. Kerscher, A. Waleska, P. Comba, M. Costas, L. Que, *Chem. Sci.* **2013**, 4, 282–291.
- [126] E. Wong, J. Jeck, M. Grau, A. J. P. White, G. J. P. Britovsek, *Catal. Sci. Technol.* **2013**, 3, 1116–1122.
- [127] A. Draksharapu, Q. Li, H. Logtenberg, T. A. van den Berg, A. Meetsma, J. S. Killeen, B. L. Feringa, R. Hage, G. Roelfes, W. R. Browne, *Inorg. Chem.* **2012**, 51, 900–913.
- [128] V. V. Pavlishchuk, A. W. Addison, *Inorg. Chim. Acta* **2000**, 298, 97–102.
- [129] D. J. Rudd, C. R. Goldsmith, A. P. Cole, T. D. P. Stack, K. O. Hodgson, B. Hedman, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 1221–1229.
- [130] J. Pitarch López, F. W. Heinemann, A. Grohmann, O. Horner, J.-M. Latour, G. Ramachandriah, *Inorg. Chem. Commun.* **2004**, 7, 773–776.
- [131] C. R. Goldsmith, R. T. Jonas, T. D. P. Stack, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 83–96.
- [132] R. T. Jonas, T. D. P. Stack, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 8566–8567.
- [133] A. Hazell, C. J. McKenzie, L. P. Nielsen, S. Schindler, M. Weitzer, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 310–317.
- [134] J.-J. Girerd, F. Banse, A. J. Simaan, *Metal-oxo and Metal-Peroxo Species in Catalytic Oxidations*, Springer, **2000**.
- [135] M. Martinho, F. Banse, J. Sainton, C. Philouze, R. Guillot, G. Blain, P. Dorlet, S. Lecomte, J.-J. Girerd, *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 1709–1717.
- [136] N. Ségaud, E. Anxolabéhère-Mallart, K. Sénéchal-David, L. Acosta-Rueda, M. Robert, F. Banse, *Chem. Sci.* **2015**, 6, 639–647.

- [137] A. Thibon, J.-F. Bartoli, S. Bourcier, F. Banse, *Dalton Trans.* **2009**, 9587–9594.
- [138] A. Thibon, V. Jollet, C. Ribal, K. Sénéchal-David, L. Billon, A. B. Sorokin, F. Banse, *Chem - Eur. J.* **2012**, *18*, 2715–2724.
- [139] E. Nam, P. E. Alokolaro, R. D. Swartz, M. C. Gleaves, J. Pikul, J. A. Kovacs, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 1592–1602.
- [140] A. Wada, S. Ogo, S. Nagatomo, T. Kitagawa, Y. Watanabe, K. Jitsukawa, H. Masuda, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 616–618.
- [141] T. Nebe, A. Beitat, C. Würtele, C. Dücker-Benfer, R. van Eldik, C. J. McKenzie, S. Schindler, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 7768–7773.
- [142] a) M. Lubben, A. Meetsma, E. C. Wilkinson, B. Feringa, L. Que, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 1512–1514. b) M. Lubben, A. Meetsma, E. C. Wilkinson, B. Feringa, L. Que, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1610–1612.
- [143] G. Roelfes, M. Lubben, K. Chen, R. Y. N. Ho, A. Meetsma, S. Genseberger, R. M. Hermant, R. Hage, S. K. Mandal, V. G. Young, Y. Zang, H. Kooijman, A. Spek, L. Que, B. Feringa, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 1929–1936.
- [144] K. B. Jensen, C. J. McKenzie, L. Preuss Nielsen, J. Zacho Pedersen, H. Molina Svendsen, *Chem. Commun.* **1999**, 1313–1314.
- [145] R. Y. N. Ho, G. Roelfes, B. L. Feringa, L. Que, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 264–265.
- [146] V. W. Manner, T. F. Markle, J. H. Freudenthal, J. P. Roth, J. M. Mayer, *Chem. Commun.* **2008**, 256–258.
- [147] R. Cao, P. Müller, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 17366–17369.
- [148] A. Nadler, C. Hain, U. Diederichsen, *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, *2009*, 4593–4599.
- [149] J.-C. Wu, D.-X. Wang, Z.-T. Huang, M.-X. Wang, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 8604–8614.
- [150] Z. P. Demko, K. B. Sharpless, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 4091–4094.
- [151] J. Pérez-Villanueva, A. Hernández-Campos, L. Yépez-Mulia, C. Méndez-Cuesta, O. Méndez-Lucio, F. Hernández-Luis, R. Castillo, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2013**, *23*, 4221–4224.
- [152] A. B. P. Lever, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 1271–1285.
- [153] M. Mitra, H. Nimir, S. Demeshko, S. S. Bhat, S. O. Malinkin, M. Haukka, J. Lloret-Fillol, G. C. Lisensky, F. Meyer, A. A. Shteinman, W. Browne, D. A. Hrovat, M. Richmond, M. Costas, E. Nordlander, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 7152–7164.
- [154] a) J. Heinze, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 823–840. b) J. Heinze, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1984**, *23*, 831–847.
- [155] G. Dyker, O. Muth, *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, *2004*, 4319–4322.
- [156] I. S. Belostotskaya, N. L. Komissarova, É. V. Dzhuaryan, V. V. Ershov, *Bull. Acad. Sci. USSR, Chem. Sci. (Engl. Transl.)* **1972**, *21*, 1535–1536.
- [157] T. M. Khomenko, O. V. Salomatina, S. Y. Kurbakova, I. V. Il'ina, K. P. Volcho, N. I. Komarova, D. V. Korchagina, N. F. Salakhutdinov, A. G. Tolstikov, *Russ. J. Org. Chem.* **2006**, *42*, 1653–1661.

- [158] T. J. O'Sullivan, B. Djukic, P. A. Dube, M. T. Lemaire, *Chem. Commun.* **2009**, 1903–1905.
- [159] a) V. V. Rostovtsev, L. G. Green, V. V. Fokin, K. B. Sharpless, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2596–2599. b) V. V. Rostovtsev, L. G. Green, V. V. Fokin, K. B. Sharpless, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2708–2711.
- [160] P. Fabbrizzi, B. Cecconi, S. Cicchi, *Synlett* **2011**, *2011*, 223–226.
- [161] D. Gonzalez Cabrera, B. D. Koivisto, D. A. Leigh, *Chem. Commun.* **2007**, 4218–4220.
- [162] a) C. R. Becer, R. Hoogenboom, U. S. Schubert, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 4900–4908. b) C. R. Becer, R. Hoogenboom, U. S. Schubert, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 4998–5006.
- [163] a) J.-F. Lutz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 2182–2184. b) J.-F. Lutz, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 2212–2214.
- [164] D. H. Ess, G. O. Jones, K. N. Houk, *Organic Letters* **2008**, *10*, 1633–1636.
- [165] J. Wei, J. Chen, J. Xu, L. Cao, H. Deng, W. Sheng, H. Zhang, W. Cao, *J. Fluorine Chem.* **2012**, *133*, 146–154.
- [166] S. S. van Berkel, A. (Ton) J. Dirks, S. A. Meeuwissen, D. L. L. Pinggen, O. C. Boerman, P. Laverman, F. L. van Delft, J. J. L. M. Cornelissen, F. P. J. T. Rutjes, *ChemBioChem* **2008**, *9*, 1805–1815.
- [167] Z. Li, T. S. Seo, J. Ju, *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 3143–3146.
- [168] S. Sawoo, P. Dutta, A. Chakraborty, R. Mukhopadhyay, O. Bouloussa, A. Sarkar, *Chem. Commun.* **2008**, 5957–5959.
- [169] L. F. McClintock, P. Bagaria, H. G. Kjaergaard, A. G. Blackman, *Polyhedron* **2009**, *28*, 1459–1468.
- [170] Y. Sun, J. P. Bigi, N. A. Piro, M. L. Tang, J. R. Long, C. J. Chang, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 9212–9215.
- [171] D. M. Adams, A. Dei, A. L. Rheingold, D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8221–8229.
- [172] H. C. Kämpf, Dissertation, Technische Universität Berlin, **2007**.
- [173] a) A. J. Simaan, M.-L. Boillot, E. Rivière, A. Boussac, J.-J. Girerd, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 196–198. b) A. J. Simaan, M.-L. Boillot, E. Rivière, A. Boussac, J.-J. Girerd, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 202–204.
- [174] E. Busto, V. Gotor-Fernández, V. Gotor, *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 2626–2632.
- [175] A. Santoro, C. Sambigioglio, P. C. McGowan, M. A. Halcrow, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 1060–1069.
- [176] M. Glavinović, F. Qi, A. D. Katsenis, T. Frišćić, J. Lumb, *Chem. Sci.* **2015**, DOI 10.1039/C5SC02214B.
- [177] J.-H. Wang, Y.-Q. Shen, C.-X. Yu, J.-H. Si, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **2000**, 1455–1460.
- [178] B. Weber, J. Obel, D. Henner-Vásquez, W. Bauer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, *2009*, 5527–5534.
- [179] L. Wolf, E.-G. Jäger, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **1966**, *346*, 76–91.

- [180] E.-G. Jäger, E. Häussler, M. Rudolph, A. Schneider, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1985**, 525, 67–85.
- [181] R. W. Seidel, R. Goddard, J. Breidung, E.-G. Jäger, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2014**, 640, 1946–1952.
- [182] E. Evangelio, C. Rodriguez-Blanco, Y. Coppel, D. N. Hendrickson, J. P. Sutter, J. Campo, D. Ruiz-Molina, *Solid State Sci.* **2009**, 11, 793–800.
- [183] H. Liang, Y. M. Na, I. S. Chun, S. S. Kwon, Y.-A. Lee, O.-S. Jung, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2007**, 80, 916–921.
- [184] A. Savitzky, M. J. E. Golay, *Anal. Chem.* **1964**, 36, 1627–1639.
- [185] S. Hong, Y.-M. Lee, W. Shin, S. Fukuzumi, W. Nam, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 13910–13911.
- [186] A. A. Zolotukhin, M. P. Bubnov, A. S. Bogomyakov, N. A. Protasenko, G. K. Fukin, I. D. Grishin, V. K. Cherkasov, *Inorg. Chim. Acta* **2016**, 440, 16–20.
- [187] K. M. Lancaster, J. B. Gerken, A. C. Durrell, J. H. Palmer, H. B. Gray, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, 254, 1803–1811.
- [188] E. W. Baxter, R. E. Boyd, John R. Carson, M. C. Jetter, A. B. Reitz, Patent US6465486 B1, **2002**.
- [189] M. W. Lynch, M. Valentine, D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 6982–6989.
- [190] T. Funabiki, A. Mizoguchi, T. Sugimoto, S. Tada, T. Mitsuji, H. Sakamoto, S. Yoshida, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 2921–2932.
- [191] G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2010**, 29, 2176–2179.
- [192] B. Z. H. Meier M. Hesse, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Thieme, Stuttgart, **1995**.
- [193] G. Socrates, *Infrared Raman Characteristic Group Frequencies*, Wiley-VCH, Weinheim, **2001**.
- [194] C. S. S. Agilent Technologies, *Intelligent Data Collection and Processing Software for Small Molecule Protein Crystallography*, Agilent Technologies UK Ltd., Oxford (Vereinigtes Königreich), **2010**.
- [195] L. J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, 32, 837–838.
- [196] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A* **2008**, 64, 112–122.
- [197] L. J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.* **1997**, 30, 565.
- [198] C. F. Macrae, I. J. Bruno, J. A. Chisholm, P. R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, L. Rodriguez-Monge, R. Taylor, J. van de Streek, P. A. Wood, *J. Appl. Crystallogr.* **2008**, 41, 466–470.
- [199] C. F. Macrae, P. R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, G. P. Shields, R. Taylor, M. Towler, J. van de Streek, *J. Appl. Crystallogr.* **2006**, 39, 453–457.
- [200] J. Pitarch López, H. Kämpf, M. Grunert, P. Gütllich, F. W. Heinemann, R. Prakash, A. Grohmann, *Chem. Commun.* **2006**, 1718–1720.

## 5.2 Kristallographische Daten

### 5.2.1 L4b

Summenformel	C <sub>20</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S	
<i>M<sub>r</sub></i>	368.44	
Kristallgröße/mm <sup>3</sup>	0.17 × 0.24 × 0.09	
Farbe und Beschreibung	farblose Scheibe	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /n	
Zellkonstanten	<i>a</i> = 10.04910(10) Å	<i>α</i> = 90°
	<i>b</i> = 15.5751(2) Å	<i>β</i> = 100.4650(10)°
	<i>c</i> = 12.18330(10) Å	<i>γ</i> = 90°
	<i>V</i> = 1875.16(3) Å <sup>3</sup>	<i>Z</i> = 4
Diffraktometer	SuperNova, Single source at offset, Atlas	
Strahlungsquelle	SuperNova (Cu) X-ray Source	
<i>ρ<sub>ber</sub></i> /Mg · m <sup>-3</sup>	1.305	
<i>μ</i> /mm <sup>-1</sup>	1.715	
T/K	150(2)	
F(000)	776	
<i>θ<sub>min</sub></i> /°, <i>θ<sub>max</sub></i> /°	4.66, 67.49	
Bereich der MILLERSchen Indizes	-10 ≤ <i>h</i> ≤ 12, -18 ≤ <i>k</i> ≤ 17, -14 ≤ <i>l</i> ≤ 14	
gemessene Reflexe	7079	
unabhängige Reflexe	3369	
beobachtete Reflexe	3139	
<i>R<sub>σ</sub></i>	0.0151	
<i>R<sub>int</sub></i>	0.0232	
Daten, Einschränkungen, Parameter	3369 / 0 / 237	
R Indizes ( <i>I</i> > 2σ)	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0316 <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0839	
R Indizes (alle Daten)	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0344 <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0893	
GoF	<i>S</i> = 1.091 <i>S'</i> = 1.091	
Δ <i>ρ<sub>fin</sub></i> (min, max)	-0.297, 0.280	
Strukturlösung	Direkte Methoden (SHELXS-2014)	

### 5.2.2 [Fe(pyN<sub>4</sub>)MeCN](OTf)<sub>2</sub> (Fe1)

Summenformel	C <sub>19</sub> H <sub>31</sub> F <sub>6</sub> FeN <sub>7</sub> O <sub>6</sub> S <sub>2</sub>
--------------	---

$M_r$	687.48
Kristallgröße/mm <sup>3</sup>	0.64 × 0.26 × 0.16
Farbe und Beschreibung	violetter Stab
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>C2/c</i>
Zellkonstanten	$a = 30.2098(10) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 8.0987(3) \text{ \AA}$ $\beta = 92.720(4)^\circ$ $c = 22.7201(16) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$ $V = 5552.5(5) \text{ \AA}^3$ $Z = 8$
Diffraktometer	Xcalibur, Sapphire 3
Strahlungsquelle	Enhance (Mo) X-ray Source
$\rho_{\text{ber}}/\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$	1.645
$\mu/\text{mm}^{-1}$	0.783
T/K	150(2)
F(000)	2832
$\theta_{\text{min}}/^\circ, \theta_{\text{max}}/^\circ$	3.33, 25
Bereich der MILLERSchen Indizes	$-29 \leq h \leq 35, -9 \leq k \leq 9, -27 \leq l \leq 21$
gemessene Reflexe	17090
unabhängige Reflexe	4872
beobachtete Reflexe	4015
$R_\sigma$	0.0151
$R_{\text{int}}$	0.0535
Daten, Einschränkungen, Parameter	4872 / 0 / 404
R Indizes ( $I > 2\sigma$ )	$R_1 = 0.0350$ $wR_2 = 0.0778$
R Indizes (alle Daten)	$R_1 = 0.0458$ $wR_2 = 0.0811$
GoF	$S = 1.036$ $S' = 1.036$
$\Delta\rho_{\text{fin}}$ (min, max)	-0.388, 0.497
Strukturlösung	Direkte Methoden (SHELXS-97)

### 5.2.3 [Fe(py<sub>3</sub>N<sub>2</sub>)MeCN](OTf)<sub>2</sub> (Fe2)

Summenformel	C <sub>29</sub> H <sub>34</sub> F <sub>6</sub> FeN <sub>8</sub> O <sub>6</sub> S <sub>2</sub>
$M_r$	824.61
Kristallgröße/mm <sup>3</sup>	0.144 × 0.064 × 0.104
Farbe und Beschreibung	roter Stab
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$

Zellkonstanten	$a = 10.8886(7) \text{ \AA}$	$\alpha = 73.221(5)^\circ$
	$b = 12.0339(7) \text{ \AA}$	$\beta = 70.830(5)^\circ$
	$c = 16.3319(10) \text{ \AA}$	$\gamma = 65.397(6)^\circ$
	$V = 1808.8(2) \text{ \AA}^3$	$Z = 2$
Diffraktometer	Xcalibur, Sapphire 3	
Strahlungsquelle	Enhance (Mo) X-ray Source	
$\rho_{\text{ber}}/\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$	1.514	
$\mu/\text{mm}^{-1}$	5.171	
T/K	150(2)	
F(000)	848	
$\theta_{\text{min}}/^\circ, \theta_{\text{max}}/^\circ$	2.91, 67.5	
Bereich der MILLERSchen Indizes	$-11 \leq h \leq 13, -14 \leq k \leq 13, -19 \leq l \leq 18$	
gemessene Reflexe	11945	
unabhängige Reflexe	6508	
beobachtete Reflexe	5256	
$R_\sigma$	0.0556	
$R_{\text{int}}$	0.0388	
Daten, Einschränkungen, Parameter	6508 / 0 / 490	
R Indizes ( $I > 2\sigma$ )	$R_1 = 0.0445 \quad wR_2 = 0.1077$	
R Indizes (alle Daten)	$R_1 = 0.0580 \quad wR_2 = 0.1220$	
GoF	$S = 1.028 \quad S' = 1.028$	
$\Delta\rho_{\text{fin}}(\text{min}, \text{max})$	-0.340, 0.675	
Strukturlösung	Direkte Methoden (SHELXS-97)	

#### 5.2.4 [Fe(py<sub>5</sub>)MeCN](OTf)<sub>2</sub> (Fe3)

Summenformel	$\text{C}_{37}\text{H}_{34}\text{F}_6\text{FeN}_8\text{O}_6\text{S}_2$	
$M_r$	920.69	
Kristallgröße/mm <sup>3</sup>	$0.39 \times 0.27 \times 0.16$	
Farbe und Beschreibung	rote Tafel	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	$P2_1/n$	
Zellkonstanten	$a = 12.550(3) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 15.846(3) \text{ \AA}$	$\beta = 90.452(3)^\circ$
	$c = 20.021(5) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$
	$V = 3981.4(16) \text{ \AA}^3$	$Z = 4$
Diffraktometer	Xcalibur, Sapphire 3	

Strahlungsquelle	Enhance (Mo) X-ray Source
$\rho_{\text{ber}}/\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$	1.536
$\mu/\text{mm}^{-1}$	0.569
T/K	150(2)
F(000)	1888
$\theta_{\text{min}}/^\circ, \theta_{\text{max}}/^\circ$	3.28, 25
Bereich der MILLERSchen Indizes	$-14 \leq h \leq 14, -18 \leq k \leq 18, -23 \leq l \leq 23$
gemessene Reflexe	17466
unabhängige Reflexe	6992
beobachtete Reflexe	5212
$R_\sigma$	0.0917
$R_{\text{int}}$	0.0688
Daten, Einschränkungen, Parameter	6992 / 129 / 626
R Indizes ( $I > 2\sigma$ )	$R_1 = 0.0710$ $wR_2 = 0.1258$
R Indizes (alle Daten)	$R_1 = 0.1027$ $wR_2 = 0.1390$
GoF	$S = 1.110$ $S' = 1.205$
$\Delta\rho_{\text{fin}}$ (min, max)	-0.441, 0.507
Strukturlösung	Direkte Methoden (SHELXS-97)

### 5.2.5 [Fe(py<sub>3</sub>N<sub>2</sub>)MeOH](OTf)<sub>2</sub> (Fe5)

Summenformel	C <sub>26</sub> H <sub>37</sub> F <sub>6</sub> FeN <sub>5</sub> O <sub>9</sub> S <sub>2</sub>	
$M_r$	797.57	
Kristallgröße/mm <sup>3</sup>	0.22 × 0.16 × 0.15	
Farbe und Beschreibung	dunkelroter Stab	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	$P\bar{1}$	
Zellkonstanten	$a = 12.3303(4) \text{ \AA}$	$\alpha = 91.914(3)^\circ$
	$b = 12.6657(4) \text{ \AA}$	$\beta = 113.270(3)^\circ$
	$c = 13.6755(5) \text{ \AA}$	$\gamma = 117.073(3)^\circ$
	$V = 1686.63(11) \text{ \AA}^3$	$Z = 2$
Diffraktometer	SuperNova, Single source at offset, Atlas	
Strahlungsquelle	SuperNova (Cu) X-ray Source	
$\rho_{\text{ber}}/\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$	1.570	
$\mu(\text{Mo-K}\alpha)/\text{mm}^{-1}$	5.560	
T/K	150(2)	
F(000)	824	

$\theta_{\min}/^\circ, \theta_{\max}/^\circ$	3.64, 67.49
Bereich der MILLERSchen Indizes	$-14 \leq h \leq 11, -13 \leq k \leq 15, -15 \leq l \leq 16$
gemessene Reflexe	11210
unabhängige Reflexe	6068
beobachtete Reflexe	5709
$R_\sigma$	0.0285
$R_{\text{int}}$	0.0276
Daten, Einschränkungen, Parameter	6068 / 2 / 475
R Indizes ( $I > 2\sigma$ )	$R_1 = 0.0436 \quad wR_2 = 0.1192$
R Indizes (alle Daten)	$R_1 = 0.0479 \quad wR_2 = 0.1333$
GoF	$S = 1.099 \quad S' = 1.099$
$\Delta\rho_{\text{fin}}$ (min, max)	-0.601, 0.560
Strukturlösung	Direkte Methoden (SHELXS-2014)

### 5.2.6 [Fe(py<sub>5</sub>)MeOH](OTf)<sub>2</sub> (Fe6)

Summenformel	C <sub>34</sub> H <sub>36</sub> F <sub>6</sub> FeN <sub>5</sub> O <sub>9</sub> S <sub>2</sub>
$M_r$	892.65
Kristallgröße/mm <sup>3</sup>	0.35 × 0.11 × 0.05
Farbe und Beschreibung	brauner Stab
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C2/c
Zellkonstanten	$a = 19.7427(4) \text{ \AA} \quad \alpha = 90^\circ$ $b = 11.8392(2) \text{ \AA} \quad \beta = 93.196(2)^\circ$ $c = 15.9041(3) \text{ \AA} \quad \gamma = 90^\circ$ $V = 3711.61(12) \text{ \AA}^3 \quad Z = 4$
Diffraktometer	SuperNova, Single source at offset, Atlas
Strahlungsquelle	SuperNova (Cu) X-ray Source
$\rho_{\text{ber}}/\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$	1.597
$\mu(\text{Mo-K}\alpha)/\text{mm}^{-1}$	5.131
T/K	150(1)
F(000)	1836
$\theta_{\min}/^\circ, \theta_{\max}/^\circ$	4.36, 67.50
Bereich der MILLERSchen Indizes	$-16 \leq h \leq 23, -12 \leq k \leq 14, -18 \leq l \leq 19$
gemessene Reflexe	6983
unabhängige Reflexe	3331
beobachtete Reflexe	3013

$R_{\sigma}$	0.0402
$R_{\text{int}}$	0.0346
Daten, Einschränkungen, Parameter	3331 / 32 / 288
R Indizes ( $I > 2\sigma$ )	$R_1 = 0.0538$ $wR_2 = 0.1393$
R Indizes (alle Daten)	$R_1 = 0.0590$ $wR_2 = 0.146$
GoF	$S = 1.058$ $S' = 1.099$
$\Delta\rho_{\text{fin}}$ (min, max)	-0.980, 0.608
Strukturlösung	Direkte Methoden (SHELXS-97)
Anmerkungen	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Starke Fehlordnung des eingelagerten MeOH-Moleküls</li> <li>• Modellierung mit DELU- und SIMU-Einschränkungen</li> </ul>

### 5.2.7 [Fe(py<sub>5</sub>)MeO](OTf)<sub>2</sub> (Fe7)

Summenformel	C <sub>32</sub> H <sub>28</sub> F <sub>6</sub> FeN <sub>5</sub> O <sub>7</sub> S <sub>2</sub>
$M_r$	828.56
Kristallgröße/mm <sup>3</sup>	0.26 × 0.22 × 0.14
Farbe und Beschreibung	rotes Plättchen
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Zellkonstanten	$a = 8.9215(2) \text{ \AA}$ $\alpha = 115.356(2)^\circ$ $b = 20.0855(4) \text{ \AA}$ $\beta = 94.428(2)$ $c = 20.9531(5) \text{ \AA}$ $\gamma = 94.155(2)$ $V = 3359.53(13) \text{ \AA}^3$ $Z = 4$
Diffraktometer	SuperNova, Single source at offset, Atlas
Strahlungsquelle	SuperNova (Cu) X-ray Source
$\rho_{\text{ber}}/\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$	1.638
$\mu(\text{Mo-K}\alpha)/\text{mm}^{-1}$	5.574
T/K	150(2)
F(000)	1692
$\theta_{\text{min}}/^\circ, \theta_{\text{max}}/^\circ$	4.07, 67.50
Bereich der MILLERSchen Indizes	$-9 \leq h \leq 10, -23 \leq k \leq 24, -24 \leq l \leq 25$
gemessene Reflexe	23735
unabhängige Reflexe	12079
beobachtete Reflexe	10840
$R_{\sigma}$	0.0359

$R_{\text{int}}$	0.0287
Daten, Einschränkungen, Parameter	12079 / 0 / 961
R Indizes ( $I > 2\sigma$ )	$R_1 = 0.0396$ $wR_2 = 0.0981$
R Indizes (alle Daten)	$R_1 = 0.0474$ $wR_2 = 0.1079$
GoF	$S = 1.047$ $S' = 1.047$
$\Delta\rho_{\text{fin}}$ (min, max)	-0.546, 0.863
Strukturlösung	Direkte Methoden (SHELXS-97)

### 5.2.8 [Fe(py<sub>5</sub>)L1](OTf)<sub>2</sub> (Fe8)

Summenformel	C <sub>37</sub> H <sub>36</sub> F <sub>6</sub> FeN <sub>10</sub> O <sub>7</sub> S <sub>2</sub>
$M_r$	966.73
Kristallgröße/mm <sup>3</sup>	0.48 × 0.46 × 0.10
Farbe und Beschreibung	violette Platte
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
Zellkonstanten	$a = 12.8405(5) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 22.5701(10) \text{ \AA}$ $\beta = 96.122(3)^\circ$ $c = 13.8553(5) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$ $V = 3992.5(3) \text{ \AA}^3$ $Z = 4$
Diffraktometer	Xcalibur, Sapphire 3
Strahlungsquelle	Enhance (Mo) X-ray Source
$\rho_{\text{ber}}/\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$	1.608
$\mu(\text{Mo-K}\alpha)/\text{mm}^{-1}$	0.575
T/K	150(2)
F(000)	1984
$\theta_{\text{min}}/^\circ, \theta_{\text{max}}/^\circ$	3.40, 25
Bereich der MILLERSchen Indizes	$-15 \leq h \leq 15, -26 \leq k \leq 26, -16 \leq l \leq 16$
gemessene Reflexe	17721
unabhängige Reflexe	7017
beobachtete Reflexe	5667
$R_\sigma$	0.0468
$R_{\text{int}}$	0.0677
Daten, Einschränkungen, Parameter	7017 / 15 / 575
R Indizes ( $I > 2\sigma$ )	$R_1 = 0.0558$ $wR_2 = 0.0970$
R Indizes (alle Daten)	$R_1 = 0.0778$ $wR_2 = 0.1040$
GoF	$S = 1.115$ $S' = 1.122$

$\Delta\varrho_{\text{fin}}$ (min, max)	-0.421, 0.473
Strukturlösung	Direkte Methoden (SHELXS-97)

### 5.2.9 [Fe(pyN<sub>4</sub>)L4](OTf)<sub>2</sub> (Fe9)

Summenformel	C <sub>33</sub> H <sub>45</sub> Cl <sub>4</sub> F <sub>6</sub> FeN <sub>9</sub> O <sub>6</sub> S <sub>2</sub>
$M_r$	1039.55
Kristallgröße/mm <sup>3</sup>	0.32 × 0.21 × 0.18
Farbe und Beschreibung	Rotes Plättchen
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Zellkonstanten	$a = 12.8085(17) \text{ \AA}$ $\alpha = 93.699(8)^\circ$ $b = 12.9638(18) \text{ \AA}$ $\beta = 98.784(9)^\circ$ $c = 14.9564(11) \text{ \AA}$ $\gamma = 114.785(13)^\circ$ $V = 2205.3(5) \text{ \AA}^3$ $Z = 2$
Diffraktometer	SuperNova, Single source at offset, Atlas
Strahlungsquelle	SuperNova (Cu) X-ray Source
$\rho_{\text{ber}}/\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$	1.566
$\mu(\text{Mo-K}\alpha)/\text{mm}^{-1}$	0.758
T/K	150(2)
F(000)	1068
$\theta_{\text{min}}/^\circ, \theta_{\text{max}}/^\circ$	1.40, 26.53
Bereich der MILLERSchen Indizes	$-16 \leq h \leq 15, -15 \leq k \leq 16, -14 \leq l \leq 18$
gemessene Reflexe	15025
unabhängige Reflexe	8570
beobachtete Reflexe	4915
$R_\sigma$	0.1133
$R_{\text{int}}$	0.0677
Daten, Einschränkungen, Parameter	8570 / 0 / 553
R Indizes ( $I > 2\sigma$ )	$R_1 = 0.0710$ $wR_2 = 0.1673$
R Indizes (alle Daten)	$R_1 = 0.1316$ $wR_2 = 0.2074$
GoF	$S = 1.016$ $S' = 1.015$
$\Delta\varrho_{\text{fin}}$ (min, max)	-0.624, 0.737
Strukturlösung	Direkte Methoden (SHELXS-14)
Anmerkungen	• Unvollständig gemessener Datensatz

### 5.2.10 [Fe(py<sub>3</sub>N<sub>2</sub>)L4](OTf)<sub>2</sub> (Fe10)

Summenformel	C <sub>39</sub> H <sub>41</sub> F <sub>6</sub> FeN <sub>9</sub> O <sub>6</sub> S <sub>2</sub>
--------------	---

$M_r$	965.78
Kristallgröße/mm <sup>3</sup>	0.572 × 0.404 × 0.144
Farbe und Beschreibung	rotes Plättchen
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Zellkonstanten	$a = 11.8438(7) \text{ \AA}$ $\alpha = 96.925(4)^\circ$ $b = 12.3303(7) \text{ \AA}$ $\beta = 102.101(4)^\circ$ $c = 15.1019(5) \text{ \AA}$ $\gamma = 101.812(5)^\circ$ $V = 2079.75(19) \text{ \AA}^3$ $Z = 2$
Diffraktometer	Xcalibur, Sapphire 3
Strahlungsquelle	Enhance (Mo) X-ray Source
$\rho_{\text{ber}}/\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	1.542
$\mu/\text{cm}^{-1}$	0.549
T/K	153(4)
F(000)	996
$\theta_{\text{min}}/^\circ, \theta_{\text{max}}/^\circ$	3.38, 26
Bereich der MILLERSchen Indizes	$-13 \leq h \leq 14, -15 \leq k \leq 15, -18 \leq l \leq 18$
gemessene Reflexe	16271
unabhängige Reflexe	8165
beobachtete Reflexe	6953
$R_\sigma$	0.0397
$R_{\text{int}}$	0.0247
Daten, Einschränkungen, Parameter	8165 / 140 / 615
R Indizes ( $I > 2\sigma$ )	$R_1 = 0.0603$ $wR_2 = 0.1481$
R Indizes (alle Daten)	$R_1 = 0.0715$ $wR_2 = 0.1549$
GoF	$S = 1.065$ $S' = 1.076$
$\Delta\rho_{\text{fin}}$ (min, max)	-0.649, 1.264
Strukturlösung	Direkte Methoden (SHELXS-97)
Anmerkungen	<ul style="list-style-type: none"> <li>starke Rotations- und Inversionsfehlordnungen des einen Triflat-Anions (S4, C4 ...)</li> <li>Modellierung als eine idealisierte starre Gruppe in 2 diskreten Orientierungen</li> </ul>

### 5.2.11 [Fe(py<sub>5</sub>)L4](OTf)<sub>2</sub> (Fe11)

Summenformel	C <sub>50</sub> H <sub>50</sub> F <sub>6</sub> FeN <sub>9</sub> O <sub>7.50</sub> S <sub>2</sub>
$M_r$	1130.96

Kristallgröße/mm <sup>3</sup>	0.70 × 0.24 × 0.07
Farbe und Beschreibung	rotes Plättchen
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>
Zellkonstanten	$a = 13.1431(11) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 23.2750(17) \text{ \AA}$ $\beta = 115.298(7)^\circ$ $c = 17.998(2) (5) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$ $V = 4977.7(8) \text{ \AA}^3$ $Z = 4$
Diffraktometer	Xcalibur, Sapphire 3
Strahlungsquelle	Enhance (Mo) X-ray Source
$\rho_{\text{ber}}/\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	1.509
$\mu/\text{cm}^{-1}$	0.473
T/K	150(2)
F(000)	2340
$\theta_{\text{min}}/^\circ, \theta_{\text{max}}/^\circ$	3.38, 26
Bereich der MILLERSchen Indizes	$-15 \leq h \leq 16, -28 \leq k \leq 25, -20 \leq l \leq 22$
gemessene Reflexe	22197
unabhängige Reflexe	9767
beobachtete Reflexe	6823
$R_\sigma$	0.1240
$R_{\text{int}}$	0.0821
Daten, Einschränkungen, Parameter	9767 / 2 / 665
R Indizes ( $I > 2\sigma$ )	$R_1 = 0.1095$ $wR_2 = 0.2123$
R Indizes (alle Daten)	$R_1 = 0.1568$ $wR_2 = 0.2333$
GoF	$S = 1.173$ $S' = 1.076$
$\Delta\rho_{\text{fin}}$ (min, max)	-0.582, 0.878
Strukturlösung	Direkte Methoden (SHELXS-97)
Anmerkungen	<ul style="list-style-type: none"> <li>starke Fehlordnung eines Diethylethermoleküls</li> <li>Behandlung als diffuser Beitrag zur Gesamtstreuung mit SQUEEZE/Platon</li> </ul>

### 5.2.12 [Fe(py<sub>5</sub>)L5](OTf)<sub>2</sub> (Fe12)

Summenformel	C <sub>50</sub> H <sub>48</sub> F <sub>6</sub> FeN <sub>8</sub> O <sub>8</sub> S <sub>2</sub>
$M_r$	1122.93
Kristallgröße/mm <sup>3</sup>	0.25 × 0.24 × 0.15

Farbe und Beschreibung	roter Stab
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Zellkonstanten	$a = 12.5785(5) \text{ \AA}$ $\alpha = 90.272(3)^\circ$ $b = 13.5621(5) \text{ \AA}$ $\beta = 96.955(3)^\circ$ $c = 15.0350(6) \text{ \AA}$ $\gamma = 90.152(3)^\circ$ $V = 2545.92(17) \text{ \AA}^3$ $Z = 2$
Diffraktometer	SuperNova, Single source at offset, Atlas
Strahlungsquelle	SuperNova (Cu) X-ray Source
$\rho_{\text{ber}}/\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	1.465
$\mu/\text{cm}^{-1}$	3.871
T/K	150(2)
F(000)	1160
$\theta_{\text{min}}/^\circ, \theta_{\text{max}}/^\circ$	2.96, 67.50
Bereich der MILLERSchen Indizes	$-15 \leq h \leq 14, -16 \leq k \leq 15, -18 \leq l \leq 16$
gemessene Reflexe	19223
unabhängige Reflexe	9148
beobachtete Reflexe	7872
$R_\sigma$	0.0468
$R_{\text{int}}$	0.0399
Daten, Einschränkungen, Parameter	9148 / 683 / 0
R Indizes ( $I > 2\sigma$ )	$R_1 = 0.0852$ $wR_2 = 0.2081$
R Indizes (alle Daten)	$R_1 = 0.0940$ $wR_2 = 0.2143$
GoF	$S = 1.084$ $S' = 1.084$
$\Delta\rho_{\text{fin}}$ (min, max)	-0.439, 0.594
Strukturlösung	Direkte Methoden (SHELXS-97)
Anmerkungen	<ul style="list-style-type: none"> <li>starke Fehlordnung eines Ethanolmoleküls</li> <li>Kopplung der C-O-Bindungsabstände mit SADI-Einschränkungen</li> </ul>

### 5.2.13      $[\text{Co}(\text{CH}_3\text{CN})_6](\text{BF}_4)_2$

Summenformel	$\text{C}_{24}\text{H}_{36}\text{B}_4\text{Co}_2\text{F}_{16}\text{N}_{12}$
$M_r$	957.75
Kristallgröße/mm <sup>3</sup>	$0.17 \times 0.12 \times 0.16$

Farbe und Beschreibung	dunkelgrüne Scheibe
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
Zellkonstanten	$a = 8.1169(4) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 8.1754(4) \text{ \AA}$ $\beta = 93.326(4)^\circ$ $c = 16.1146(8) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$ $V = 1067.55(9) \text{ \AA}^3$ $Z = 1$
Diffraktometer	SuperNova, Single source at offset, Atlas
Strahlungsquelle	SuperNova (Cu) X-ray Source
$\rho_{\text{ber}}/\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$	1.490
$\mu/\text{mm}^{-1}$	0.881
T/K	150(2)
F(000)	482
$\theta_{\text{min}}/^\circ, \theta_{\text{max}}/^\circ$	2.51, 26.19
Bereich der MILLERSchen Indizes	$-10 \leq h \leq 10, -7 \leq k \leq 9, -19 \leq l \leq 19$
gemessene Reflexe	3703
unabhängige Reflexe	2066
beobachtete Reflexe	1723
$R_\sigma$	0.0356
$R_{\text{int}}$	0.0230
Daten, Einschränkungen, Parameter	2066 / 0 / 136
R Indizes ( $I > 2\sigma$ )	$R_1 = 0.0327$ $wR_2 = 0.1457$
R Indizes (alle Daten)	$R_1 = 0.0454$ $wR_2 = 0.1538$
GoF	$S = 1.244$ $S' = 1.244$
$\Delta\rho_{\text{fin}}$ (min, max)	-0.703, 0.3347
Strukturlösung	Direkte Methoden (SHELXS-2014)

### 5.2.14 [Co(L3)(3,6-cat)(3,6-sq)] ( $^{3,6}\text{Co}1$ )

Summenformel	$\text{C}_{47}\text{H}_{60}\text{CoN}_2\text{O}_4$
$M_r$	775.90
Kristallgröße/ $\text{mm}^3$	$0.22 \times 0.15 \times 0.03$
Farbe und Beschreibung	dunkelgrüne Scheibe
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Zellkonstanten	$a = 10.8842(4) \text{ \AA}$ $\alpha = 85.680(3)^\circ$ $b = 11.1230(4) \text{ \AA}$ $\beta = 75.416(3)^\circ$

	$c = 18.2248(7) \text{ \AA}$	$\gamma = 83.408(3)^\circ$
	$V = 2118.70(14) \text{ \AA}^3$	$Z = 2$
Diffraktometer	Xcalibur, Sapphire 3	
Strahlungsquelle	Enhance (Mo) X-ray Source	
$\rho_{\text{ber}}/\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$	1.216	
$\mu/\text{mm}^{-1}$	0.449	
T/K	150(2)	
F(000)	830	
$\theta_{\text{min}}/^\circ, \theta_{\text{max}}/^\circ$	3.38, 25	
Bereich der MILLERSchen Indizes	$-12 \leq h \leq 12, -11 \leq k \leq 13, -21 \leq l \leq 21$	
gemessene Reflexe	15435	
unabhängige Reflexe	7451	
beobachtete Reflexe	5962	
$R_\sigma$	0.0396	
$R_{\text{int}}$	0.0232	
Daten, Einschränkungen, Parameter	7451 / 31 / 553	
R Indizes ( $I > 2\sigma$ )	$R_1 = 0.0327 \quad wR_2 = 0.0749$	
R Indizes (alle Daten)	$R_1 = 0.0454 \quad wR_2 = 0.0773$	
GoF	$S = 1.024 \quad S' = 1.029$	
$\Delta\rho_{\text{fin}}(\text{min}, \text{max})$	-0.282, 0.304	
Strukturlösung	Direkte Methoden (SHELXS-97)	
Anmerkungen	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Starke Fehlordnung der Toluolmoleküle</li> <li>• Modellierung mit DELU- und SIMU-Einschränkungen</li> </ul>	

### 5.2.15 $[(\text{py}_5)\text{Co}-\text{Im}-\text{Co}(\text{py}_5)](\text{OTf})_3 (\text{Co5})$

Summenformel	$\text{C}_{64}\text{H}_{53}\text{Co}_2\text{F}_9\text{N}_{12}\text{O}_9\text{S}_3$	
$M_r$	1519.22	
Kristallgröße/ $\text{mm}^3$	$0.19 \times 0.18 \times 0.12$	
Farbe und Beschreibung	orangefarbener Block	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	$P2_1/n$	
Zellkonstanten	$a = 13.8915(9) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 13.0989(7) \text{ \AA}$	$\beta = 99.151(7)^\circ$
	$c = 17.6569(13) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$
	$V = 3172.0(4) \text{ \AA}^3$	$Z = 2$

Diffraktometer	SuperNova, Single source at offset, Atlas
Strahlungsquelle	SuperNova (Cu) X-ray Source
$\rho_{\text{ber}}/\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$	1.591
$\mu/\text{mm}^{-1}$	5.851
T/K	150(2)
F(000)	1552
$\theta_{\text{min}}/^\circ, \theta_{\text{max}}/^\circ$	3.37, 67.45
Bereich der MILLERSchen Indizes	$-16 \leq h \leq 14, -14 \leq k \leq 15, -19 \leq l \leq 24$
gemessene Reflexe	11650
unabhängige Reflexe	5701
beobachtete Reflexe	2752
$R_\sigma$	0.1266
$R_{\text{int}}$	0.0924
Daten, Einschränkungen, Parameter	5701 / 55 / 485
R Indizes ( $I > 2\sigma$ )	$R_1 = 0.0868 \quad wR_2 = 0.1819$
R Indizes (alle Daten)	$R_1 = 0.1675 \quad wR_2 = 0.2162$
GoF	$S = 1.057 \quad S' = 1.060$
$\Delta\rho_{\text{fin}}$ (min, max)	-0.406, 0.758
Strukturlösung	Direkte Methoden (SHELXS-1997) <ul style="list-style-type: none"> <li>• Starke Fehlordnung eines Triflitanions</li> <li>• Modellierung mit SIMU- und DELU-Einschränkungen</li> </ul>

### 5.2.16 [Co(L4)<sub>2</sub>(3,5-cat)(3,5-sq)] (Co6)

Summenformel	C <sub>60</sub> H <sub>72</sub> CoN <sub>8</sub> O <sub>4</sub>	
$M_r$	1028.18	
Kristallgröße/mm <sup>3</sup>	0.26 × 0.15 × 0.18	
Farbe und Beschreibung	blaue Raute	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /c	
Zellkonstanten	$a = 12.0813(2) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 11.8156(2) \text{ \AA}$	$\beta = 101.772(2)^\circ$
	$c = 19.0228(3) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$
	$V = 2658.35(8) \text{ \AA}^3$	$Z = 2$
Diffraktometer	SuperNova, Single source at offset, Atlas	
Strahlungsquelle	SuperNova (Cu) X-ray Source	

$\rho_{\text{ber}}/\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$	1.285
$\mu/\text{mm}^{-1}$	2.967
T/K	150(2)
F(000)	1094
$\theta_{\text{min}}/^\circ, \theta_{\text{max}}/^\circ$	3.74, 67.5
Bereich der MILLERSchen Indizes	$-14 \leq h \leq 14, -13 \leq k \leq 14, -22 \leq l \leq 22$
gemessene Reflexe	9802
unabhängige Reflexe	4791
beobachtete Reflexe	4290
$R_\sigma$	0.0358
$R_{\text{int}}$	0.0269
Daten, Einschränkungen, Parameter	4791 / 0 / 338
R Indizes ( $I > 2\sigma$ )	$R_1 = 0.0376 \quad wR_2 = 0.0935$
R Indizes (alle Daten)	$R_1 = 0.0447 \quad wR_2 = 0.0993$
GoF	$S = 1.039 \quad S' = 1.039$
$\Delta\rho_{\text{fin}}(\text{min}, \text{max})$	-0.429, 0.242
Strukturlösung	Direkte Methoden (SHELXS-2014)

### 5.2.17 [Co(L4)<sub>2</sub>(3,5-cat)(3,5-sq)] (Co6)

Summenformel	$\text{C}_{60}\text{H}_{72}\text{CoN}_8\text{O}_4$
$M_r$	1028.18
Kristallgröße/ $\text{mm}^3$	$0.26 \times 0.15 \times 0.18$
Farbe und Beschreibung	blaue Raute
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
Zellkonstanten	$a = 12.1002(2) \text{ \AA} \quad \alpha = 90^\circ$ $b = 11.9393(2) \text{ \AA} \quad \beta = 101.7220(10)^\circ$ $c = 19.1114(3) \text{ \AA} \quad \gamma = 90^\circ$ $V = 2703.40(8) \text{ \AA}^3 \quad Z = 2$
Diffraktometer	SuperNova, Single source at offset, Atlas
Strahlungsquelle	SuperNova (Cu) X-ray Source
$\rho_{\text{ber}}/\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$	1.263
$\mu/\text{mm}^{-1}$	2.918
T/K	295(2) K
F(000)	1094
$\theta_{\text{min}}/^\circ, \theta_{\text{max}}/^\circ$	3.74, 67.5

Bereich der MILLERSchen Indizes	$-14 \leq h \leq 14, -12 \leq k \leq 14, -22 \leq l \leq 22$
gemessene Reflexe	13976
unabhängige Reflexe	4879
beobachtete Reflexe	4266
$R_\sigma$	0.0327
$R_{\text{int}}$	0.0314
Daten, Einschränkungen, Parameter	4879 / 0 / 338
R Indizes ( $I > 2\sigma$ )	$R_1 = 0.0397$ $wR_2 = 0.0988$
R Indizes (alle Daten)	$R_1 = 0.0478$ $wR_2 = 0.1078$
GoF	$S = 1.038$ $S' = 1.038$
$\Delta\rho_{\text{fin}}$ (min, max)	-0.345, 0.318
Strukturlösung	Direkte Methoden (SHELXS-2014)

### 5.2.18 [(pyN<sub>4</sub>)Co-Im-Co(pyN<sub>4</sub>)](OTf)<sub>5</sub> (Co8)

Summenformel	$\text{C}_{34}\text{H}_{53}\text{Co}_2\text{F}_{15}\text{N}_{12}\text{O}_{15.25}\text{S}_5$
$M_r$	1437.04
Farbe und Beschreibung	gelbe Säule
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppe	$I\bar{4}$
Zellkonstanten	$a = 26.7584(4) \text{ \AA}$ $\alpha = 90.0^\circ$ $b = 26.7584(4) \text{ \AA}$ $\beta = 90.0^\circ$ $c = 17.2200(3) \text{ \AA}$ $\gamma = 90.0^\circ$ $V = 12329.7(3) \text{ \AA}^3$ $Z = 8$
Diffraktometer	SuperNova, Single source at offset, Atlas
Strahlungsquelle	SuperNova (Cu) X-ray Source
$\rho_{\text{ber}}/\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$	1.548
$\mu/\text{mm}^{-1}$	6.808
T/K	149.95(10)
F(000)	5856
$\theta_{\text{min}}/^\circ, \theta_{\text{max}}/^\circ$	2.35, 67.5
Bereich der MILLERSchen Indizes	$-26 \leq h \leq 32, -31 \leq k \leq 32, -20 \leq l \leq 20$
gemessene Reflexe	24567
unabhängige Reflexe	10215
beobachtete Reflexe	6111
$R_\sigma$	0.1378
$R_{\text{int}}$	0.1185

Daten, Einschränkungen, Parameter	10215 / 0 / 754
R Indizes ( $I > 2\sigma$ )	$R_1 = 0.1060$ $wR_2 = 0.2709$
R Indizes (alle Daten)	$R_1 = 0.1510$ $wR_2 = 0.3312$
GoF	$S = 1.023$ $S' = 1.023$
$\Delta\rho_{\text{fin}}$ (min, max)	-0.743, 1.380
Strukturlösung	Direkte Methoden (SHELXS-2014)
Anmerkungen	<ul style="list-style-type: none"> <li>nicht zuordenbare Restelektronendichte vorhanden</li> </ul>

### 5.2.19 [Co(py<sub>5</sub>)MeOH](OTf)<sub>2</sub> (Co9)

Summenformel	C <sub>74</sub> H <sub>86</sub> Co <sub>2</sub> F <sub>12</sub> N <sub>10</sub> O <sub>18</sub> S <sub>4</sub>
$M_r$	1877.62
Kristallgröße/mm <sup>3</sup>	0.240 × 0.168 × 0.150
Farbe und Beschreibung	gelbes Stäbchen
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Zellkonstanten	$a = 12.3082(4) \text{ \AA}$ $\alpha = 113.239(4)^\circ$ $b = 13.1711(5) \text{ \AA}$ $\beta = 91.776(3)^\circ$ $c = 15.6984(6) \text{ \AA}$ $\gamma = 115.222(4)^\circ$ $V = 2053.90(15) \text{ \AA}^3$ $Z = 1$
Diffraktometer	SuperNova, Single source at offset, Atlas
Strahlungsquelle	SuperNova (Cu) X-ray Source
$\rho_{\text{ber}}/\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$	1.518
$\mu/\text{mm}^{-1}$	4.994
T/K	150(2)
F(000)	970
$\theta_{\text{min}}/^\circ, \theta_{\text{max}}/^\circ$	3.15, 67.49
Bereich der MILLERSchen Indizes	$-14 \leq h \leq 14, -15 \leq k \leq 13, -18 \leq l \leq 18$
gemessene Reflexe	13143
unabhängige Reflexe	7404
beobachtete Reflexe	6833
$R_\sigma$	0.0284
$R_{\text{int}}$	0.0244
Daten, Einschränkungen, Parameter	7404 / 4 / 555
R Indizes ( $I > 2\sigma$ )	$R_1 = 0.0398$ $wR_2 = 0.1119$
R Indizes (alle Daten)	$R_1 = 0.0441$ $wR_2 = 0.1179$
GoF	$S = 1.067$ $S' = 1.067$
$\Delta\rho_{\text{fin}}$ (min, max)	-0.383, 0.586

Strukturlösung	Direkte Methoden (SHELXS-2014)
<b>5.2.20 [Co<sub>2</sub>(L4)<sub>2</sub>(3,5-cat-OH)(3,5-cat)(3,5-sq)]<sub>2</sub> (Co11)</b>	
Summenformel	C <sub>40</sub> H <sub>50.50</sub> CoN <sub>3</sub> O <sub>3.50</sub>
<i>M<sub>r</sub></i>	688.26
Kristallgröße/mm <sup>3</sup>	0.12 × 0.13 × 0.07
Farbe und Beschreibung	schwarze Tafel
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$
Zellkonstanten	<i>a</i> = 15.6312(7) Å <i>α</i> = 102.347(4)° <i>b</i> = 15.8538(8) Å <i>β</i> = 98.540(4)° <i>c</i> = 16.2520(6) Å <i>γ</i> = 107.507(4)° <i>V</i> = 3652.9(3) Å <sup>3</sup> <i>Z</i> = 4
Diffraktometer	SuperNova, Single source at offset, Atlas
Strahlungsquelle	SuperNova (Cu) X-ray Source
<i>ρ</i> <sub>ber</sub> /Mg · m <sup>-3</sup>	1.251
<i>μ</i> /mm <sup>-1</sup>	4.009
T/K	150(2)
F(000)	1466
<i>θ</i> <sub>min</sub> /°, <i>θ</i> <sub>max</sub> /°	2.86, 67.5
Bereich der MILLERSchen Indizes	-16 ≤ <i>h</i> ≤ 18, -18 ≤ <i>k</i> ≤ 18, -19 ≤ <i>l</i> ≤ 18
gemessene Reflexe	25058
unabhängige Reflexe	13146
beobachtete Reflexe	8881
<i>R</i> <sub>σ</sub>	0.0854
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.0598
Daten, Einschränkungen, Parameter	13146 / 2 / 879
R Indizes ( <i>I</i> > 2σ)	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0544 <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1230
R Indizes (alle Daten)	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0910 <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1475
GoF	<i>S</i> = 1.012 <i>S</i> ' = 1.095
Δ <i>ρ</i> <sub>fin</sub> (min, max)	-0.422, 1.208
Strukturlösung	Direkte Methoden (SHELXS-2014)

<b>5.2.21 [Co<sub>2</sub>(L4)<sub>2</sub>(3,5-cat-OH)(3,5-cat)(3,5-sq)]<sub>2</sub> (Co11)</b>	
Summenformel	C <sub>40</sub> H <sub>50.50</sub> CoN <sub>3</sub> O <sub>3.50</sub>
<i>M<sub>r</sub></i>	688.26

Kristallgröße/mm <sup>3</sup>	0.12 × 0.13 × 0.07
Farbe und Beschreibung	schwarze Tafel
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Zellkonstanten	$a = 15.8664(10) \text{ \AA}$ $\alpha = 97.136(4)^\circ$ $b = 15.9785(7) \text{ \AA}$ $\beta = 103.385(5)^\circ$ $c = 16.4369(11) \text{ \AA}$ $\gamma = 107.542(5)^\circ$ $V = 3779.9(4) \text{ \AA}^3$ $Z = 4$
Diffraktometer	SuperNova, Single source at offset, Atlas
Strahlungsquelle	SuperNova (Cu) X-ray Source
$\rho_{\text{ber}}/\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$	1.209
$\mu/\text{mm}^{-1}$	3.874
T/K	296(2)
F(000)	1466
$\theta_{\text{min}}/^\circ, \theta_{\text{max}}/^\circ$	2.82, 74.27
Bereich der MILLERSchen Indizes	$-19 \leq h \leq 19, -19 \leq k \leq 13, -19 \leq l \leq 20$
gemessene Reflexe	27139
unabhängige Reflexe	14769
beobachtete Reflexe	7819
$R_\sigma$	0.1047
$R_{\text{int}}$	0.0707
Daten, Einschränkungen, Parameter	14769 / 2 / 879
R Indizes ( $I > 2\sigma$ )	$R_1 = 0.0689$ $wR_2 = 0.1553$
R Indizes (alle Daten)	$R_1 = 0.1352$ $wR_2 = 0.2021$
GoF	$S = 0.993$ $S' = 0.993$
$\Delta\rho_{\text{fin}}(\text{min, max})$	-0.481, 0.790
Strukturlösung	Direkte Methoden (SHELXS-2014)

### 5.2.22 [Co(py<sub>5</sub>)OTf]OTf (Co12)

Summenformel	C <sub>33</sub> H <sub>31</sub> CoF <sub>6</sub> N <sub>5</sub> O <sub>7</sub> S <sub>2</sub>
$M_r$	846.68
Kristallgröße/mm <sup>3</sup>	0.22 × 0.12 × 0.04
Farbe und Beschreibung	gelber Stab
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Zellkonstanten	$a = 11.0880(6) \text{ \AA}$ $\alpha = 85.349(3)$

	$b = 12.7713(4)\text{\AA}$	$\beta = 77.351(5)$
	$c = 12.7821(7)\text{\AA}$	$\gamma = 86.414(4)$
	$V = 1758.44(15)\text{\AA}^3$	$Z = 2$
Diffraktometer	SuperNova, Single source at offset, Atlas	
Strahlungsquelle	SuperNova (Cu) X-ray Source	
$\rho_{\text{ber}}/\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$	1.599	
$\mu/\text{mm}^{-1}$	5.722	
T/K	150.0(1)	
F(000)	866	
$\theta_{\text{min}}/^\circ, \theta_{\text{max}}/^\circ$	3.48, 67.49	
Bereich der MILLERSchen Indizes	$-12 \leq h \leq 13, -12 \leq k \leq 15, -14 \leq l \leq 15$	
gemessene Reflexe	11460	
unabhängige Reflexe	6311	
beobachtete Reflexe	5301	
$R_\sigma$	0.0628	
$R_{\text{int}}$	0.0454	
Daten, Einschränkungen, Parameter	6311 / 3 / 482	
R Indizes ( $I > 2\sigma$ )	$R_1 = 0.0550$ $wR_2 = 0.1473$	
R Indizes (alle Daten)	$R_1 = 0.0665$ $wR_2 = 0.1623$	
GoF	$S = 1.057$ $S' = 1.070$	
$\Delta\rho_{\text{fin}}$ (min, max)	-0.371, 0.821	
Strukturlösung	Direkte Methoden (SHELXS-1997)	

### 5.3 Abkürzungen und Akronyme

3,5-cat	3,5-Di- <i>tert</i> -butyl-catechol
3,5-sq	3,5-Di- <i>tert</i> -butylbenzosemichinon
3,5-Q	3,5-Di- <i>tert</i> -butyl-1,2-benzochinon
3,6-cat	3,6-Di- <i>tert</i> -butyl-catechol
3,6-sq	3,6-Di- <i>tert</i> -butylbenzosemichinon
3,6-Q	3,6-Di- <i>tert</i> -butyl-1,2-benzochinon
Å	Ångström ( $10^{-10}$ m)
A	Größe der Elektrode
Abb.	Abbildung
abs.	absolut
Äq.	Äquivalente
ATR	abgeschwächte Totalreflexion
ber.	Berechnet
BNAH	1-Benzyl-1,4-dihydronicotinamid
bpy	2,2'-Bipyridin
bzTPEN	<i>N</i> -benzyl- <i>N,N,N'</i> -tris(2-pyridylmethyl)-1,2-diaminoethane
c	Konzentration
cat	Catechol (1,2-Dihydroxybenzol)
CDCl <sub>3</sub>	Chloroform (deutert)
CID	kollisionsinduzierte Dissoziation (engl. collision induced decay)
Cl <sub>4</sub> Cat	Tetrachlorcatechol
CV	Cyclovoltammetrie
COSY	Correlation spectroscopy
D	Diffusionskoeffizient
d	Dublett (NMR)
DCM	Dichlormethan
DELU	Einschränkungen für starre Bindungen
dhbq	2,5-Dihydroxy-1,4-benzochinon
DIPEA	Diisopropylethylamin (Hünig-Base)
diox	allgemein für Dioxolen-Liganden (3,5-cat, 3,5-sq, 3,6-cat oder 3,6-sq)
DMSO	Dimethylsulfoxid
$E_{1/2}$	Halbstufenpotential
EA	Elementaranalyse
$E_{pa}$	anodisches Peakpotential
$E_{pc}$	kathodisches Peakpotential

EPR	Paramagnetische Elektronenresonanz (engl. electron paramagnetic resonance)
ESI	Elektrospray-Ionisierung
Et <sub>3</sub> N	Triethylamin
Et <sub>2</sub> O	Diethylether
Et <sub>4</sub> NOH	Tetraethylammoniumhydroxid
EtOH	Ethanol
ΔE	Differenz zwischen dem anodischen und kathodischen Peakpotential
Fc	Ferrocen
Fc <sup>+</sup>	Ferrocenium
gef.	Gefunden
h	Stunde (Zeit)
HMBC	Heteronuclear Multiple Bond Correlation
HMQC	Heteronuclear Multiple Quantum Coherence
HR	Hochauflösung (engl. High resolution)
Hs	high-spin
Hz	Hertz
<i>i</i> <sub>pa</sub>	anodischer Spitzenstrom
<i>i</i> <sub>pc</sub>	kathodischer Spitzenstrom
IR	nicht kompensierter Widerstand
IR	Infrarot
ISOR	Einschränkungen für isotrope Auslenkungsparameter
LMCT	Ligand-auf-Metall-Ladungstransfer (engl. ligand-to-metal charge-transfer)
ls	low-spin
Lsg.	Lösung
m	mili, multipllett (NMR)
M	Molar
MeCN	Acetonitril
MeOH	Methanol
min	Minute
MLCT	Metall-auf-Ligand-Ladungstransfer (engl. metal-to-ligand charge-transfer)
MS	Massenspektrometrie
m/z	Masse-zu-Ladung-Verhältnis
N4Py	<i>N,N</i> -Bis(2-pyridylmethyl)-bis(2-pyridyl)-methylamin
NaAsC	Natriumascorbat
NADH	Nicotinamidadenindinukleotid
<i>n</i> -BuLi	<i>n</i> -Butyllithium
<i>n</i> (Bu <sub>4</sub> N)PF <sub>6</sub>	Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat
n	Anzahl der Elektronen

NMR	Magnetische Kernresonanz (engl. nuclear magnetic resonance)
OTf <sup>-</sup>	Triflat-Anion (CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )
<i>p</i> -(CH <sub>2</sub> O) <sub>n</sub>	Paraformaldehyd
phen	Phenanthrolin
ppm (Ligand)	4,6-Di-2'-pyridylpyrimidin
ppm (NMR)	parts per million
py	Pyridin
pyN <sub>4</sub>	2,2'-(Pyridin-2,6-diyl)bis(2-methylpropan-1,3-diamin)
py <sub>3</sub> N <sub>2</sub>	2-(6-(1,1-Di(pyridin-2-yl)ethyl)pyridin-2-yl)-2-methylpropan-1,3-diamin
py <sub>5</sub>	2,6-Bis(1,1-di(pyridin-2-yl)ethyl)pyridin
R <sup>2</sup>	Korrelationskoeffizient
R <sub>f</sub>	Retentionsverhältnis
RT	Raumtemperatur
R <sub>u</sub>	unkompensierter Widerstand
s	Sekunde (Zeit), Singulett (NMR)
SCO	Spin-Crossover
t	Triplett (NMR)
TBP	2,4,6-Tri- <i>tert</i> -butylphenol
THF	Tetrahydrofuran
tmeda	<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethylethylendiamin
tmda	<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethylmethyldiamin
tmpda	<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethylpropylendiamin
tpa	Tris(2-pyridylmethyl)amin
TsCl	Tosylchlorid
U	Spannung
UV/Vis	Ultraviolett/sichtbares Licht (engl. ultraviolet/visible light)
v	Vorschubgeschwindigkeit
V	Volt
VT	Valenztautomerie
WSB	Wasserstoffbrückenbindungen