

# **Pyrazolat-Liganden mit zwei facial tridentaten Koordinationstaschen – Metallkomplexe und erste Reaktivitätsuntersuchungen**

Dissertation  
zur Erlangung des Doktorgrades  
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultäten  
der Georg-August-Universität zu Göttingen  
vorgelegt von

Diplom-Chemiker  
Holger Müller  
aus Karl-Marx-Stadt (jetzt Chemnitz)

Göttingen, den 20.09.2007

D7

Referent: Prof. Dr. Franc Meyer

Korreferent: Jun.-Prof. Dr. Carola Schulzke

Tag der mündlichen Prüfung: 01.11.2007

Ich erkläre hiermit an Eides statt, dass ich diese Arbeit selbständig und ohne unerlaubte Hilfsmittel angefertigt habe.

Die vorliegende Arbeit entstand im Zeitraum von Oktober 2003 bis August 2007 unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. Franc Meyer am Anorganisch-Chemischen Institut der Georg-August-Universität Göttingen.

1.	Einleitung .....	1
1.1.	Hintergrund .....	1
1.2.	Ziel der Arbeit .....	4
2.	Kenntnisstand .....	7
2.1.	Sauerstoff und Kohlendioxid in der Natur .....	7
2.2.	Kupferhaltige Proteine .....	8
2.3.	Modellkomplexe für Tyrosinase und Hämocyanin .....	15
2.4.	Zweikernkomplexe mit multifunktionellen Pyrazolatliganden .....	24
3.	Ligandsynthese.....	28
3.1.	Synthesestrategie .....	28
3.2.	Darstellung von HL <sup>1</sup> , HL <sup>2</sup> und HL <sup>3</sup> .....	32
3.3.	Darstellung von HL <sup>4</sup> , HL <sup>5</sup> und HL <sup>6</sup> .....	39
4.	Darstellung der Komplexe.....	42
4.1.	Darstellung der Kupfer(II)-Komplexe .....	42
4.2.	Synthese der Kupfer(I)-Komplexe.....	71
4.3.	Darstellung der Nickel(II)-Komplexe .....	91
5.	Cyclovoltammetrie .....	107
6.	Potentiometrische Messungen.....	110
6.1.	Potentiometrie von Kupfer(II)-Komplexen .....	111
6.2.	Untersuchung der Nickel(II)-Komplexe .....	115
6.3.	Charakterisierung der Zink(II)-Komplexe .....	118
7.	Reaktivitätsuntersuchungen der Kupfer(I)-Komplexe .....	122
7.1.	Kohlendioxid .....	123
7.2.	Sauerstoff .....	131
8.	Magnetische Eigenschaften der Komplexe.....	135
8.1.	Probenvorbereitung und Magnetische Messungen.....	135
8.2.	Auswertung von Suszeptibilitätsmessungen .....	136
8.3.	Anpassung an die experimentellen Daten .....	137
8.4.	Ergebnisse der magnetischen Messungen .....	138
9.	Zusammenfassung .....	152
10.	Experimenteller Teil .....	159
10.1.	Allgemeines .....	159
10.2.	Darstellung der Liganden.....	163
10.2.1.	Ligandsynthese HL <sup>1</sup> .....	163

10.2.1.1.	3,5-Bis-[bis-(1-methylimidazol-2-yl)-hydroxymethyl]-1-(tetrahydropyran-2-yl)-pyrazol ( <b>2a</b> ).....	163
10.2.1.2.	3,5-Bis-[bis-(1-methylimidazol-2-yl)-methoxymethyl]-1-(tetrahydropyran-2-yl)-pyrazol ( <b>3a</b> ).....	164
10.2.1.3.	3,5-Bis-[bis-(1-methylimidazol-2-yl)-methoxymethyl]-pyrazol Hydrochlorid ( <b>4a</b> ) .....	166
10.2.1.4.	3,5-Bis-[bis-(1-methylimidazol-2-yl)-methoxymethyl]-pyrazol ( <b>5a</b> ) .....	167
10.2.2.	Ligandsynthese HL <sup>2</sup> .....	169
10.2.2.1.	3,5-Bis-[bis-(1,4,5-trimethylimidazol-2-yl)-hydroxymethyl]-1-(tetrahydropyran-2-yl)-pyrazol ( <b>2b</b> ) .....	169
10.2.2.2.	3,5-Bis-[bis-(1,4,5-trimethylimidazol-2-yl)-methoxymethyl]-1-(tetrahydropyran-2-yl)-pyrazol ( <b>3b</b> ) .....	171
10.2.2.3.	3,5-Bis-[bis-(1,4,5-trimethylimidazol-2-yl)-methoxymethyl]-pyrazol Hydrochlorid ( <b>4b</b> ) .....	173
10.2.2.4.	3,5-Bis-[bis-(1,4,5-trimethylimidazol-2-yl)-methoxymethyl]-pyrazol ( <b>5b</b> ) ...	174
10.2.3.	Ligandsynthese HL <sup>3</sup> .....	175
10.2.3.1.	3,5-Bis-[bis-(4,5-diphenyl-1-methylimidazol-2-yl)-hydroxymethyl]-1-(tetrahydropyran-2-yl)-pyrazol ( <b>2c</b> ) .....	175
10.2.3.2.	3,5-Bis-[bis-(4,5-Diphenyl-1-methylimidazol-2-yl)-methoxymethyl]-1-(tetrahydropyran-2-yl)-pyrazol ( <b>3c</b> ) .....	177
10.2.5.3.	3,5-Bis-[bis-(4,5-diphenyl-1-methylimidazol-2-yl)-methoxymethyl]-pyrazol Hydrochlorid ( <b>4c</b> ) .....	178
10.2.5.4.	3,5-Bis-[bis-(4,5-diphenyl-1-methylimidazol-2-yl)-methoxymethyl]-pyrazol ( <b>5c</b> ) .....	179
10.2.4.	Ligandsynthese HL <sup>4</sup> .....	181
10.2.4.1.	3,5-Bis-[bis-(1-methylimidazol-2-yl)-hydroxymethyl]-pyrazol Hydrochlorid ( <b>6a</b> ) .....	181
10.2.4.2.	Synthese von 3,5-Bis-[bis-(1-methylimidazol-2-yl)-hydroxymethyl]-pyrazol ( <b>7a</b> ) .....	182
10.2.5.	Ligandsynthese HL <sup>5</sup> .....	183
10.2.5.1.	3,5-Bis-[bis-(1,4,5-trimethylimidazol-2-yl)-hydroxymethyl]-pyrazol Hydrochlorid ( <b>6b</b> ) .....	183
10.2.5.2.	3,5-Bis-[bis-(1,4,5-trimethylimidazol-2-yl)-hydroxymethyl]-pyrazol ( <b>7b</b> ) ....	184
10.2.6.	Ligandsynthese HL <sup>6</sup> .....	185

10.2.6.1.	3,5-Bis-[bis-(4,5-Diphenyl-1-methylimidazol-2-yl)-hydroxymethyl]-pyrazol Hydrochlorid ( <b>6c</b> ) .....	185
10.2.6.2.	3,5-Bis-[bis-(4,5-Diphenyl-1-methylimidazol-2-yl)-hydroxymethyl]-pyrazol ( <b>7c</b> ) .....	186
10.3.	Komplexsynthesen .....	188
10.3.1.	Darstellung von Kupfer(II)-Komplexen .....	188
10.3.1.1.	[L <sup>1</sup> Cu <sub>2</sub> (OH)(OAc) <sub>2</sub> ] ( <b>8</b> ) .....	188
10.3.1.2.	[{L <sup>1</sup> Cu <sub>2</sub> (OAc) <sub>2</sub> } <sub>2</sub> O] ( <b>9</b> ) .....	189
10.3.1.3.	[L <sup>1</sup> Cu <sub>2</sub> (OH)(SO <sub>4</sub> )(MeOH)] <sub>2</sub> ( <b>10</b> ) .....	190
10.3.1.4.	[L <sup>1</sup> Cu <sub>2</sub> (OH)(NO <sub>3</sub> )(MeOH)] <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ( <b>11a</b> ) .....	191
10.3.1.5.	[L <sup>1</sup> Cu <sub>2</sub> (OH)(NO <sub>3</sub> )(H <sub>2</sub> O)] <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ( <b>11b</b> ) .....	192
10.3.1.6.	[L <sup>1</sup> Cu <sub>2</sub> (OH)(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> ( <b>12</b> ) .....	193
10.3.1.7.	[L <sup>1</sup> Cu <sub>2</sub> (OH)(BF <sub>4</sub> )(CHCl <sub>3</sub> )] <sub>2</sub> (BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ( <b>13</b> ) .....	195
10.3.1.8.	[L <sup>1</sup> Cu <sub>2</sub> (OH)(CH <sub>3</sub> CN)] <sub>2</sub> (PF <sub>6</sub> ) <sub>4</sub> ( <b>28</b> ) .....	196
10.3.2.	Darstellung von Kupfer(I)-Komplexen .....	197
10.3.2.1.	[L <sup>1-Me</sup> Cu{Cu(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> }] <sub>2</sub> (ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ( <b>20</b> ) .....	197
10.3.2.2.	[L <sup>3</sup> Cu <sub>2</sub> (PMe <sub>3</sub> )] <sub>2</sub> (PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ( <b>16</b> ) .....	198
10.3.2.3.	[L <sup>3</sup> Cu <sub>2</sub> ( <i>n</i> BuNC)] <sub>2</sub> (PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ( <b>17</b> ) .....	200
10.3.2.4.	[L <sup>3</sup> Cu <sub>2</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NC)] <sub>2</sub> (PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ( <b>18</b> ) .....	202
10.3.3.	Darstellung von Nickel(II)-Komplexen .....	204
10.3.3.1.	[L <sup>1</sup> Ni <sub>2</sub> (OH)] <sub>2</sub> (ClO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> ( <b>21</b> ) .....	204
10.3.3.2.	[{L <sup>2</sup> NiCl(MeOH) <sub>2</sub> } <sub>2</sub> Ni]Cl <sub>2</sub> ( <b>23</b> ) .....	205
10.3.3.3.	[{L <sup>2</sup> Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (MeOH) <sub>2</sub> } <sub>2</sub> Ni] ( <b>22</b> ) .....	206
10.3.3.4.	[{L <sup>5</sup> Ni(Cl)} <sub>2</sub> Ni](Cl) <sub>2</sub> ( <b>25</b> ) .....	207
10.3.3.5.	[Ni(bipy) <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> CN) <sub>2</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ( <b>26</b> ) .....	208
10.3.3.6.	Na[Ni(acac) <sub>3</sub> ] ( <b>27</b> ) .....	209
10.4	Röntgenographischer Anhang .....	211
11.	Strukturverzeichnis .....	222
12.	Literaturverzeichnis .....	230

## Abkürzungsverzeichnis

Å	Angstrøm
acac	Acetylacetonat
<i>B</i>	Magnetisches Feld
bipy	2,2'-Bipyridin
<i>n</i> -Bu	<i>n</i> -Butyl
<i>n</i> -BuLi	<i>n</i> -Butyllithium
CHCl <sub>3</sub>	Chloroform
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Dichlormethan
$\chi_M$	molare Suszeptibilität
CV	Cyclovoltammetrie
DCM	Dichlormethan
Di	1-Methyl-4,5-diphenylimidazol
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
$\varepsilon$	Extinktionskoeffizient
EA	Elementaranalyse
EI	Electron Impact
ESI	Electron Spray Ionisation
Et <sub>2</sub> O	Diethylether
FAB	Fast Atom Bombardment
<i>g</i> -Wert	Landé-Faktor
HL	Ligand
Im	1-Methylimidazol
IR	Infrarot
<i>J</i>	Kopplungskonstante
K	Kelvin
<i>m</i>	Masse
Me	Methyl
$\mu_B$	Bohr'sches Magneton
$\mu_{eff}$	effektives magnetisches Moment
MeCN	Acetonitril
min	Minute



## Abkürzungsverzeichnis

---

MS	Massenspektrometrie
NBA	Nitrobenzylalkohol
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
Oe	Oersted
Ph	Phenyl
Py	Pyridin
Pz	Pyrazol
TACN	Triazacyclononan
TFA	Trifluoressigsäure
THF	Tetrahydrofuran
Thp	tetrahydropyran-2-yl
Tri	1,4,5-Trimethylimidazol
<i>p</i> -TSA	<i>para</i> -Toluolsulfonsäure
UV/Vis	Ultraviolett/Visible
z	Ladung

# 1. Einleitung

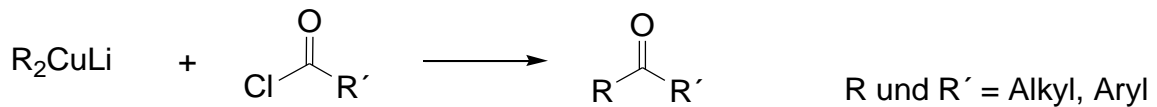
## 1.1. Hintergrund

Seit mehr als 9000 Jahren ist Kupfer dem Menschen als Werkstoff und Schmuckmaterial bekannt. Anfänglich wurde nur elementar vorkommendes Kupfer verarbeitet. Später begann vor allem in der Negev-Wüste und auf Zypern der Kupferbergbau, ehe 922 auch in Frankenberg (Sachsen) der Kupfererz-Bergbau betrieben wurde. Heute liegen die größten Kupfervorkommen in den nord- und südamerikanischen Kordillern, im kanadischen Schild, in Zentralafrika sowie in den GUS-Staaten. Etwa 0.007 % des obersten, 16 km dicken Anteils der festen Erdkruste besteht aus Kupfer. In der Häufigkeitsliste aller Elemente nimmt Kupfer damit den 25. Platz ein.<sup>[1]</sup>

Aufgrund seiner hervorragenden Wärmeleitfähigkeit ( $\lambda = 403 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  bei 273 K)<sup>[2]</sup> findet Kupfer Verwendung bei der Herstellung von Braukesseln, LötKolben, Destillationsapparaturen, Heiz- und Kühlschlangen. Außerdem wird es aufgrund seines edlen Charakters ( $E^0(\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Cu}) = +0.337 \text{ V}$ )<sup>[3]</sup> für Dachbedeckungen, Münzen, Patronenhülsen, Schiffsbeschläge und Statuen gebraucht. Die Herstellung elektrischer Leitungen begründet sich in der ausgezeichneten elektrischen Leitfähigkeit ( $\chi = 5.959 \cdot 10^5 \text{ }\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$  bei 291 K).<sup>[4]</sup> Die Verwendung von Kupfer im Kunstgewerbe beruht auf der leichten Polierbarkeit und Gravierbarkeit des metallischen Kupfers und seiner Legierungen.<sup>[5]</sup>

Kupfer begegnet uns nicht nur im alltäglichen Leben. Immer größerer Beliebtheit in der organischen Synthesechemie erfreuen sich Organokupfer-Verbindungen – die Cuprate. Sie lassen sich sehr einfach durch die Umsetzung von lithiumorganischen Verbindungen mit Kupfer(I)-halogeniden herstellen. Bringt man Cuprate mit Säurechloriden zur Reaktion, so erhält man ausschließlich das entsprechende Keton (Schema 1).<sup>[6]</sup>

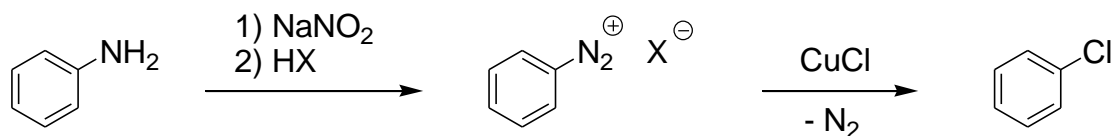
## Einleitung



**Schema 1:** Ketonsynthese mit Cupraten und Säurechloriden.

Im Gegensatz hierzu würde man beim Einsatz von Grignard- oder Organolithium-Verbindungen zu den tertiären Alkoholen gelangen. Dieser Unterschied begründet sich in der geringeren Reaktivität der Organokupfer-Verbindungen gegenüber der Carbonylgruppe von Ketonen. Cuprate verhalten sich auch hochselektiv gegenüber verschiedenen funktionellen Gruppen, und diese Selektivität bestimmt im Wesentlichen ihre Nützlichkeit. Sie verhalten sich gegenüber zahlreichen funktionellen Gruppen (z. B.  $-\text{COOR}$ ,  $-\text{CN}$ ,  $-\text{NO}_2$ ) inert, so dass deren Anwesenheit im Säurechloridmolekül die Ketonsynthese nicht behindert.<sup>[6]</sup>

Zwei weitere interessante Reaktionen zum Aufbau organischer Moleküle sind die Ullmann- und die Sandmeyer-Reaktion. Mit der Ullmann-Reaktion kann man Nucleophile kupfervermittelt an Arylhalogenide kuppeln. Als nucleophile Reaktionspartner finden vor allem Phenolate, aber auch Thiolate und Amide Verwendung.<sup>[7]</sup> Diazoniumsalze lassen sich mit der Sandmeyer-Reaktion zu den entsprechenden Halogen- bzw. Pseudohalogenverbindungen umsetzen. In der durch Kupfer(I)-Verbindungen katalysierten Reaktion kommt es dabei zu einem Austausch der Diazonium-Gruppe gegen ein (Pseudo-)Halogenid.<sup>[8]</sup>



**Schema 2:** Sandmeyer-Reaktion am Beispiel der Synthese von Chlorbenzol aus Anilin.

Kupfer spielt aber nicht nur in der organischen Chemie, sondern auch in der Bioanorganik eine wichtige Rolle. In der Komplexchemie des Kupfer(II)-Ions sind die Koordinationszahlen 4, 5 und 6 am häufigsten anzutreffen. Hierbei kommt es aufgrund des Jahn-Teller-Effekts oftmals zu verzerrten Strukturen, die sich vom Oktaeder ableiten lassen. Die beiden  $e_g$ -Orbitale ( $d_{z^2}$  und  $d_{x^2-y^2}$ ) im oktaedrischen Kristallfeld sind bei einem  $d^9$ -Ion ungleich besetzt. Die daraus resultierende Dehnung bei fünf- und

sechsfacher Koordination führt zu einer Verlängerung der apikalen Bindungen im Vergleich zu Bindungen der basalen Liganden.<sup>[5]</sup> Für Kupfer(I)-Ionen ( $d^{10}$ ) tritt sehr häufig tetraedrische Geometrie auf. Dies ist zum Beispiel in den Komplexen  $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]^+$  oder  $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$  der Fall. Die Koordinationszahlen zwei in  $[\text{CuCl}_2]^-$  oder auch drei in  $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$  sind ebenfalls bekannt.<sup>[4]</sup>

Kupfer ist für den Menschen und andere höhere Lebewesen nur mäßig giftig und stellt erst bei größeren Dosen ein Brechmittel dar. Im Gegensatz dazu wirken Kupferverbindungen für niedrigere Organismen (Algen, Bakterien) als sehr starkes Gift. Zum Beispiel sterben Bakterien in Wasser, das sich in einem kupfernen Gefäß befindet, rasch ab. Diese Tatsache machte man sich schon im Persien der Antike zunutze, denn Trinkwasser musste dort von Gesetzes wegen in Behältern aus blankem Kupfer aufbewahrt werden.<sup>[5]</sup>

Für den Menschen, höhere Lebewesen und zahlreiche Pflanzen ist Kupfer ein essentielles Spurenelement. So enthält jeder Mensch ca. 80 – 100 mg Kupfer. Es ist ein Bestandteil von Kupfer-Proteinen mit Enzym-Funktion. Dazu zählen z. B. die Cytochrom c-Oxidase, Dopamin- $\beta$ -Hydroxylase, Kupfer-Zink-Superoxid-Dismutase oder auch die Tyrosin-Hydroxylase. Letztere ist verantwortlich für die Biosynthese von Melanin, ihr Fehlen führt zum Albinismus. In zahlreichen Schneckenarten, Krebsen oder Tintenfischen findet man Kupfer im Hämocyanin wieder. Dies ist ein Protein, das dem Sauerstofftransport dient. Ein Düngen mit Kupferverbindungen führt zu sattem Pflanzengrün, da es im Plastocyanin vorkommt. Dieses Protein fördert bekanntermaßen die Chlorophyllbildung.<sup>[1]</sup>

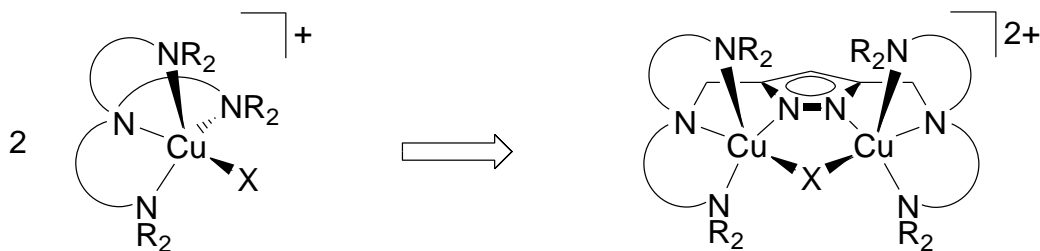
Ziel der Bioanorganischen Chemie ist es unter anderem, die Zusammenhänge zwischen Enzymstruktur und katalytischer Aktivität zu verstehen. Desweiteren sollen Funktionsprinzipien auf einfache Modellsysteme übertragen werden. Dazu ist es zunächst notwendig, die Struktur und Funktion des Proteins zu untersuchen. Davon abgeleitet werden einfache Modellsysteme konstruiert, die strukturelle und elektronische Ähnlichkeit mit den Reaktionszentren der natürlichen Vorbilder besitzen. Es gibt aber auch Modellkomplexe, die strukturelle Unterschiede aufweisen und dennoch ähnliche Funktionen erfüllen. Da Enzyme einen langen Optimierungsprozess

während der Evolutionsgeschichte durchlaufen haben, sollte es möglich sein, effiziente Katalysatoren zu entwickeln, die sich von solchen biomimetischen Modellverbindungen ableiten.

## 1.2. Ziel der Arbeit

Ziel der Arbeit ist es, ein Ligandsystem zu entwickeln, das sich von früheren Arbeiten mit pyrazolbasierten Liganden<sup>[9-19]</sup> ableitet. Diese Kompartimentliganden haben das Pyrazolfragment als gemeinsames Merkmal. Durch Substitution in der Pyrazol-3- und 5-Position mit verschiedenen aminfunktionalisierten Seitenarmen bilden sich zwei „Taschen“ aus, in denen Metallionen koordinativ gebunden werden können (Abbildung 1).

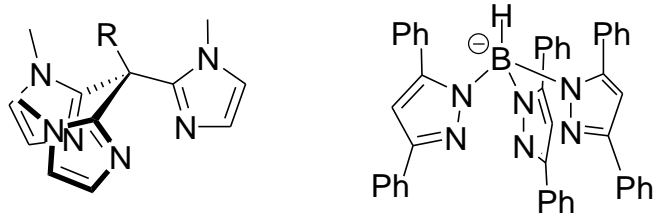
Beide Koordinationshalbräume können als Analoga eines Chelatliganden auf Aminbasis wie zum Beispiel dem Tris(aminoethyl)amin (TREN) verstanden werden. Fügt man formal zwei Moleküle TREN zusammen, entstehen die in Abbildung 1 (rechts) gezeigten Pyrazolatliganden. Diese besitzen zwei tripodal tetradentate Koordinationstaschen für die Koordination zweier Metallionen.



**Abbildung 1:** Bisher verwendete Pyrazolatliganden (rechts) lassen sich von TREN-Derivaten (links) ableiten.

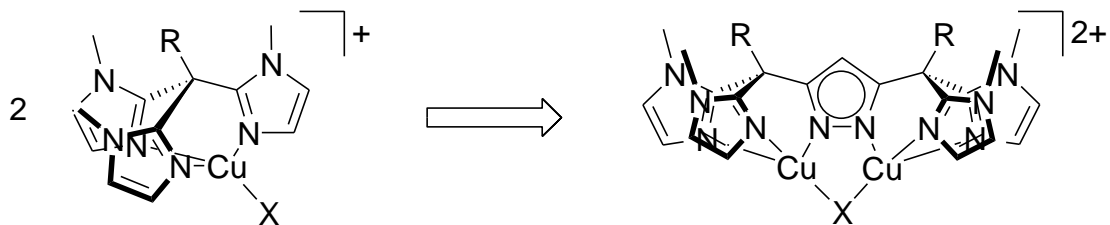
In biologischen Systemen, wie zum Beispiel im Hämocyanin, lassen sich jedoch vorrangig facial tridentat koordinierte Kupferionen finden. Deshalb soll im Rahmen dieser Arbeit ein abgewandeltes Modellsystem entwickelt werden, das sich stärker an dem natürlichen Vorbild orientiert. Dazu ist es nötig, das verbrückende Stickstoffatom gegen ein nichtkoordinierendes Kohlenstoffatom auszutauschen. Außerdem sollen die bisher verwendeten Aminseitenarme gegen Heterozyklen ausgetauscht werden, um das biologische Muster der Histidinkoordination noch genauer zu imitieren. Dafür

könnten sich insbesondere Imidazolringe eignen. Einfache Modellverbindungen, welche die in biologischen Systemen vorkommende facial tridentate Koordination der Kupferzentren imitieren, sind z. B. Tris(imidazolyl)methan<sup>[20-25]</sup> oder Tris(pyrazolyl)borate. In Abbildung 2 sind zwei Vertreter für derartige Verbindungen abgebildet. Vor allem die Klasse der Tris(pyrazolyl)borate ist sowohl für die Synthese von Kupfer(I)- als auch Kupfer(II)-Komplexen sehr beliebt.<sup>[26-29]</sup>



**Abbildung 2:** Tris(imidazolyl)methan (links) und Tris(pyrazolyl)borat (rechts).

Fügt man erneut zwei der Tris(imidazolyl)methan-Einheiten formal zusammen, erhält man die in Abbildung 3 dargestellte Struktur derartiger pyrazolbasierter Liganden mit zwei facial tridentaten Koordinationstaschen. Auch hier sollte es möglich sein, zwei Metallionen zu binden.



**Abbildung 3:** Pyrazolbasierte Liganden mit zwei facial tridentaten Koordinationstaschen (rechts), die sich vom Tris(imidazolyl)methan (links) ableiten lassen.

Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit ist es, mit den neu synthetisierten Kompartimentliganden Kupfer(II)-Komplexe darzustellen, diese zu kristallisieren und umfassend zu charakterisieren.

Desweiteren sollen im Rahmen dieser Arbeit Kupfer(I)-Komplexe hergestellt, kristallisiert und analysiert werden. Diese Koordinationsverbindungen werden eingesetzt, um die Reaktivität gegenüber kleinen Molekülen wie zum Beispiel Sauerstoff und Kohlendioxid zu studieren. Das Ziel ist hierbei, erste Einblicke in die ablaufenden Mechanismen zu erhalten und auftretende Zwischenstufen bzw. Folgeprodukte zu charakterisieren.

Um das Koordinationsverhalten der neuen Liganden grundsätzlich zu beleuchten, ist es ein weiterer Bestandteil der vorliegenden Arbeit, die Koordinationschemie des Nickels mit diesen neuartigen Ligandsystemen zu untersuchen. Die dargestellten Komplexverbindungen sollen ebenfalls charakterisiert und analysiert werden.

## 2. Kennntnisstand

### 2.1. Sauerstoff und Kohlendioxid in der Natur

Sowohl Sauerstoff als auch Kohlendioxid sind essentielle Bestandteile der Atmosphäre. In der heutigen Luft liegt der Anteil des Sauerstoffes bei ungefähr 20.95 % und der des Kohlendioxids bei etwa 0.03 %. Damit ist Sauerstoff die zweit- und Kohlendioxid die vierthäufigste Komponente der Luft.<sup>[30]</sup>

Sauerstoff war jedoch kein Bestandteil der „Ursuppe“. Da durch später entwickelte photosynthetisierende Zellen Sauerstoff gebildet wurde, nahm dessen Anteil in der Atmosphäre langsam zu. Zunächst wurde gebildeter Sauerstoff u. a. durch  $\text{Fe}^{2+}$  abgefangen. Als dann vor ca. 1700 Millionen Jahren alles verfügbare  $\text{Fe}^{2+}$  umgesetzt war, stieg der Sauerstoffgehalt der Atmosphäre auf den heutigen Wert an. Die stetig steigende Verfügbarkeit von  $\text{O}_2$  wirkte sich stark auf den weiteren Verlauf der Evolution aus. Sauerstoff ist sehr reaktionsfreudig und deshalb auch für viele Lebewesen äußerst giftig. Es folgte eine Entwicklung zahlreicher biochemischer Reaktionen, welche die Zellen vor den schädlichen Wirkungen des Sauerstoffs und anderer reaktionsfähiger Moleküle, die sich im Verlauf der Evolution bilden konnten, schützten. Später entwickelten sich Mechanismen, mit denen Organismen die hohe Reaktionsfähigkeit von Sauerstoff als Antrieb nutzten. Ein Beispiel hierfür ist die vollständige Oxidation von Glucose zu  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CO}_2$ .<sup>[4,31]</sup> Bei der Atmung der meisten Lebewesen spielen Sauerstoff und Kohlendioxid eine entscheidende Rolle. Dabei wird Sauerstoff aufgenommen, zum Ort des Reaktionsgeschehens für diverse Oxidationsprozesse transportiert und das Abfallprodukt Kohlendioxid über die Atemluft ausgeschieden.

Kohlendioxid ist nicht nur an der Atmung von Mensch und Tier entscheidend involviert. Daneben gibt es einen weiteren wichtigen Vorgang mit  $\text{CO}_2$ -Beteiligung. Beim Assimilationsprozess nehmen Pflanzen  $\text{CO}_2$  auf und wandeln es mit Hilfe von Lichtenergie in Kohlenhydrate um. Der Anteil von  $\text{CO}_2$  in der Atmosphäre ist für den Wärmehaushalt der Erdoberfläche von großer Bedeutung, da das  $\text{CO}_2$  der Atmosphäre die von der Erdoberfläche ausgesandten Wärmestrahlen absorbiert, aber die sichtbare Sonnenstrahlung ungehindert passieren lässt.<sup>[30]</sup>



---

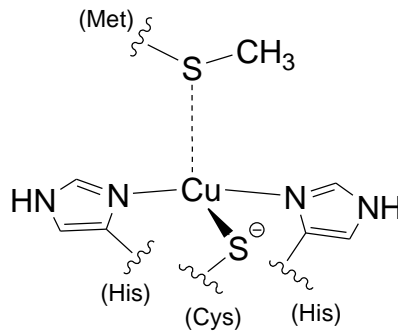
## 2.2. Kupferhaltige Proteine

Damit der aus der Luft aufgenommene Sauerstoff für oxidative Reaktionen zur Verfügung steht, muss er von außen an die Stellen in den Zellen transportiert werden, wo er benötigt wird. In niederen Lebewesen kann dies durch Diffusion erfolgen. Bei höheren Lebewesen übernehmen O<sub>2</sub>-Transportproteine den Transport von Sauerstoff aus dem Atmungsorgan in die Zellen. Diese Aufgaben werden oftmals von Metalloproteinen übernommen, die in ihren aktiven Zentren Eisen oder Kupfer enthalten. Vertreter für eisenhaltige Transportproteine sind das Hämoglobin, Myoglobin oder auch das Hämerythrin. Neben dem kupferhaltigen Transportprotein Hämocyanin gibt es eine Vielzahl von weiteren Enzymen, die in ihrem aktiven Zentrum Kupfer enthalten.<sup>[32]</sup>

Kupferzentren diverser Proteine wurden aufgrund ihres strukturellen Aufbaus und den damit verbundenen Eigenschaften (Magnetismus, ESR, optische Absorption) in drei Klassen unterteilt. Aber diese Einteilung in „Typ-1-“, „Typ-2-“ und „Typ-3-Kupfer-Proteine“ ist mittlerweile nicht mehr ausreichend, da weitere, nicht in das konventionelle Schema passende Zentren gefunden wurden. Hierzu zählen vor allem Enzyme wie Ascorbat-Oxidase und Laccase, die aus einem Typ(2+3)-Trimer aufgebaut sind, oder auch N<sub>2</sub>O-Reduktase und Cytochrom-c-Oxidase, die jeweils ein zweikerniges Cu<sub>A</sub>-Zentrum beinhalten. N<sub>2</sub>O-Reduktase enthält zudem ein vierkerniges sogenanntes Cu<sub>Z</sub>-Zentrum.<sup>[33]</sup>

Alle kupferhaltigen Proteine, die dem „Typ-1“ zugeordnet werden können, sind einkernig und fungieren als Elektronenüberträger. Wichtige Vertreter hierfür sind Azurin und Plastocyanin. In Abbildung 4 ist der generelle Aufbau des Aktivzentrums von Plastocyanin gezeigt. Die stark verzerrte Tetraeder-Geometrie kommt durch wohlkonservierte Aminosäuresequenzen (-His-...-Cys-...-His-...-Met-) zustande. Ebenso wie die Mischung der Liganden (2N und 2S) stellt diese stark verzerrte Anordnung einen Kompromiss (entatischer Zustand) zwischen Cu<sup>I</sup> = d<sup>10</sup> einerseits mit überwiegend tetraedrischer Koordination durch weiche S-Liganden und Cu<sup>II</sup> = d<sup>9</sup> andererseits mit bevorzugt quadratisch-planarer oder quadratisch-pyramidaler Geometrie und typischer N-Ligand-Koordination dar. Die verzerrte Anordnung am Metall

liegt vermutlich nahe an der Übergangszustands-Geometrie zwischen der tetraedrischen und der planaren Vorzugs-(Energiminimums-)Konfiguration der beiden beteiligten Oxidationszustände, wodurch die Geschwindigkeit der Elektronenübertragung erhöht wird.<sup>[32]</sup>

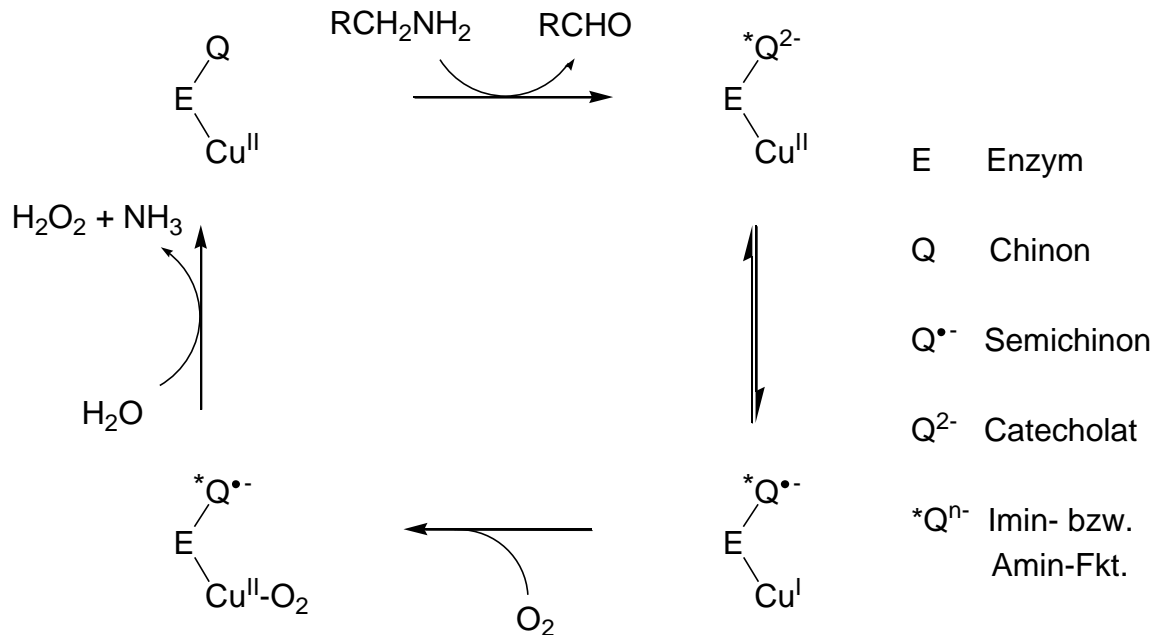


**Abbildung 4:** Koordination von „Typ-1“-Kupferzentren in „Blauen Kupferproteinen“.

Anhand struktureller,<sup>[34]</sup> kinetischer<sup>[31]</sup> und spektroskopischer<sup>[35,36]</sup> Studien konnte gezeigt werden, dass beide Schwefelliganden ( $\pi$ -elektronenreiche Thiolat-Base des Cystein-Anions und als schwacher  $\pi$ -Akzeptor wirkender Thioether-Rest des Methionins) ebenfalls einen großen Einfluss auf die Elektronenübertragung haben.<sup>[33]</sup> Im Kupfer(II)-Zustand gibt es eine starke  $\pi$ -Wechselwirkung zwischen dem Cysteinat-Ion und dem elektronenarmen Metall-Ion. Darin liegt unter anderem auch die Ursache für die charakteristische intensiv blaue Farbe aller sogenannten „Blauen Kupferproteine“. Diese rührt von einem Ligand-Metall-Charge-Transfer-Übergang (LMCT) her, der im UV/Vis-Spektrum durch eine besonders intensive Bande ( $\epsilon > 2000 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) bei ca. 600 nm zu erkennen ist.<sup>[35,36]</sup>

Die Funktion der „Typ-2“-Kupfer-Proteine ist die  $\text{O}_2$ -Aktivierung im Zusammenwirken mit organischen Coenzymen aus dem  $\text{Cu}^{\text{I}}$ -Zustand. Hierzu zählen unter anderem die „Nicht-blauen“ Oxidasen, wie Galactose-Oxidase und Amin-Oxidasen, sowie die zu den Monooxygenasen zählende Dopamin- $\beta$ -Monooxygenase.<sup>[32]</sup>

Die Amin-Oxidasen besitzen zahlreiche metabolische Funktionen. So sind sie auch für den Aufbau von Bindegewebe (Kollagen) durch vernetzende Polykondensationen zwischen Aminen und Carbonylverbindungen von Bedeutung (Schema 3).



**Schema 3:** Oxidation von Aminen durch Amin-Oxidasen.

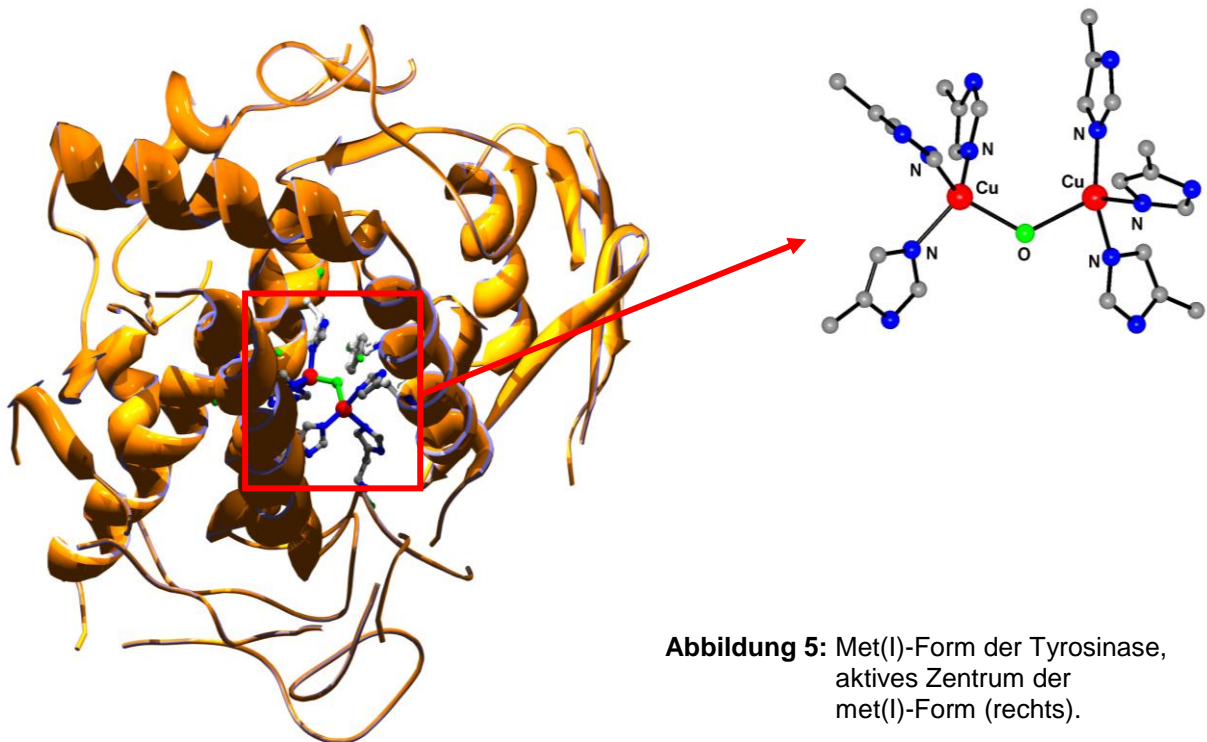
Mit Hilfe eines Chinons als Co-Enzym, das an das Cu(II)-Zentrum des Enzyms gebunden ist, kommt es zu einer Umwandlung des primären Amins in den entsprechenden Aldehyd. Dabei entsteht aus dem Chinon das Catecholot-Ion, welches im Gleichgewicht mit dem Semichinon-Kupfer(I)-Komplex steht. Durch Reaktion mit Sauerstoff entsteht daraus erneut das Kupfer(II)-Zentrum. Zum Schluss bildet sich der Kupfer(II)-Enzym-Chinon-Komplex, indem mit Protonen Ammoniak und Wasserstoffperoxid gebildet wird.

Hierbei spielt eine intraenzymatische Elektronenübertragung vom Cu<sup>II</sup>/Coenzym-Catecholot-Komplex zum Cu<sup>I</sup>/Coenzym-Semichinon-Komplex eine entscheidende Rolle, was anhand des als Coenzym-Ersatz fungierenden 6-Hydroxydopa-Chinon nachgewiesen werden konnte.<sup>[37]</sup>

Zu den „Typ-3“-Kupfer-Proteinen zählen u. a. Phenol-Oxidasen des Tyrosinase-Typs. Diese Enzyme katalysieren die *ortho*-Hydroxylierung von Phenolen wie Tyrosin sowie

die Weiteroxidation der resultierenden Catechole zu *ortho*-Chinonen. Diese Prozesse sind vor allem in der Synthese von Polyphenol-Naturstoffen wichtig. Aber auch beim Aufbau der Insekten-Cuticula, der Bräunung von Früchten und Haut, sowie bei der Wundheilung und Immunantwort spielen diese Enzyme eine große Rolle.<sup>[32,33]</sup>

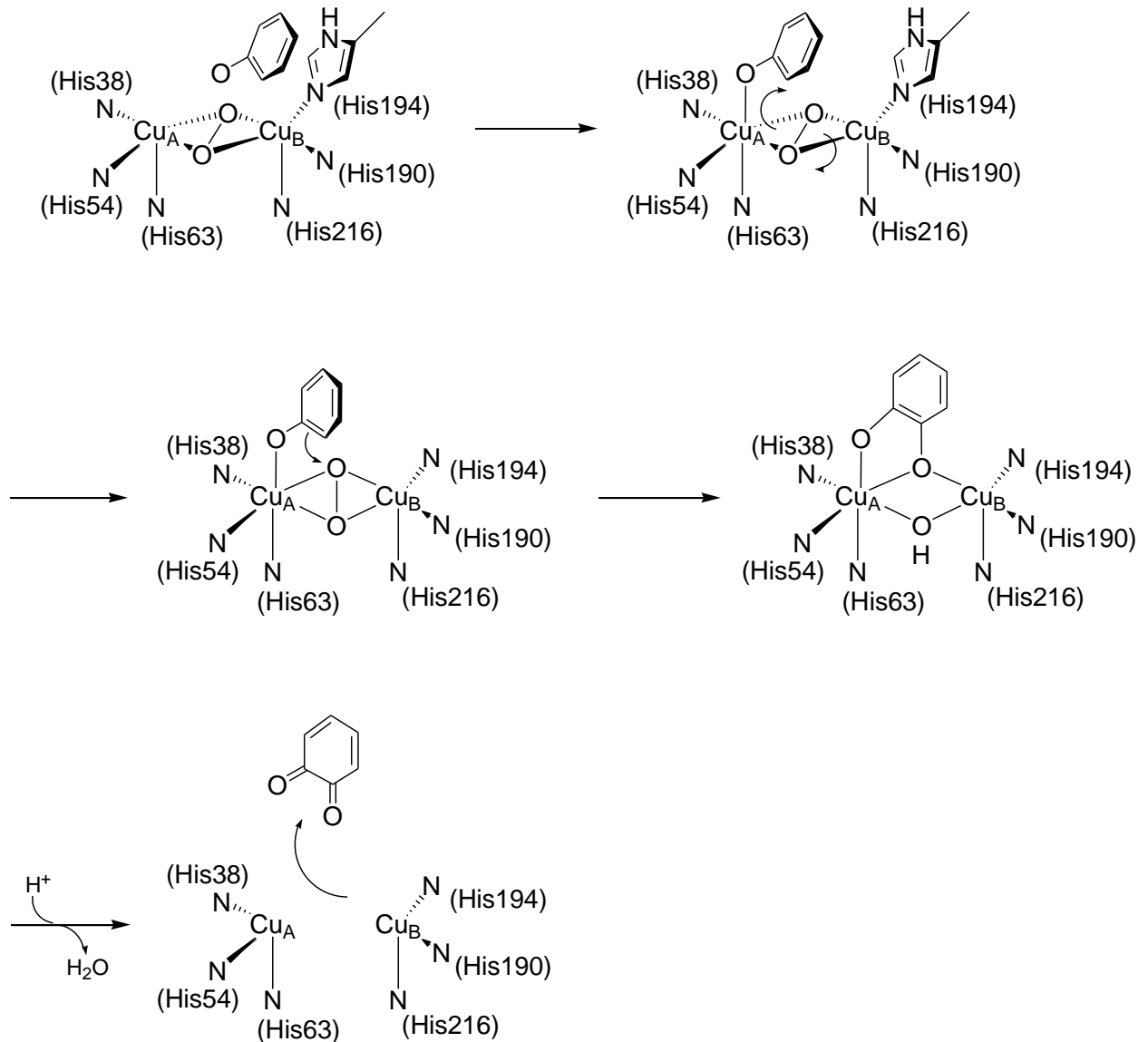
Im Jahr 2006 ist es erstmals gelungen, die Struktur einer Tyrosinase des Bakteriums *Streptomyces castaneoglobisporus* in der Oxy- und Deoxy-Form mittels Röntgenstrukturanalyse aufzuklären. Im aktiven Zentrum der Oxy-Form des Enzyms befinden sich zwei Kupfer(II)-Ionen in einem Abstand von etwa 3.4 Å zueinander. Außerdem ist es Matoba *et al.* gelungen, die kupferfreie Form und die met(I)- sowie met(II)-Form zu kristallisieren. Bei der met(I)-Form befindet sich ein Wasser- bzw. Hydroxidligand zwischen beiden Kupferionen (Abbildung 5). In der met(II)-Form sind beide Kupferionen über zwei Wasser- oder Hydroxidliganden miteinander verbrückt.



Anhand der in Abbildung 5 gezeigten Struktur wird deutlich, dass beide Kupferzentren von je drei Histidinresten koordiniert sind.<sup>[38]</sup> Das Enzym zeigt zum Einen beim Wechsel von der Oxy- in die Deoxy-Form mit der einhergehenden Vergrößerung des Cu-Cu-Abstandes von 3.4 zu 4.1 Å seine volle Flexibilität. Zum Anderen äußert sich die

Enzymflexibilität durch die Verkleinerung des Cu-Cu-Abstandes von 3.9 auf 3.3 Å, wenn die met(II)- in die met(I)-Form übergeht.

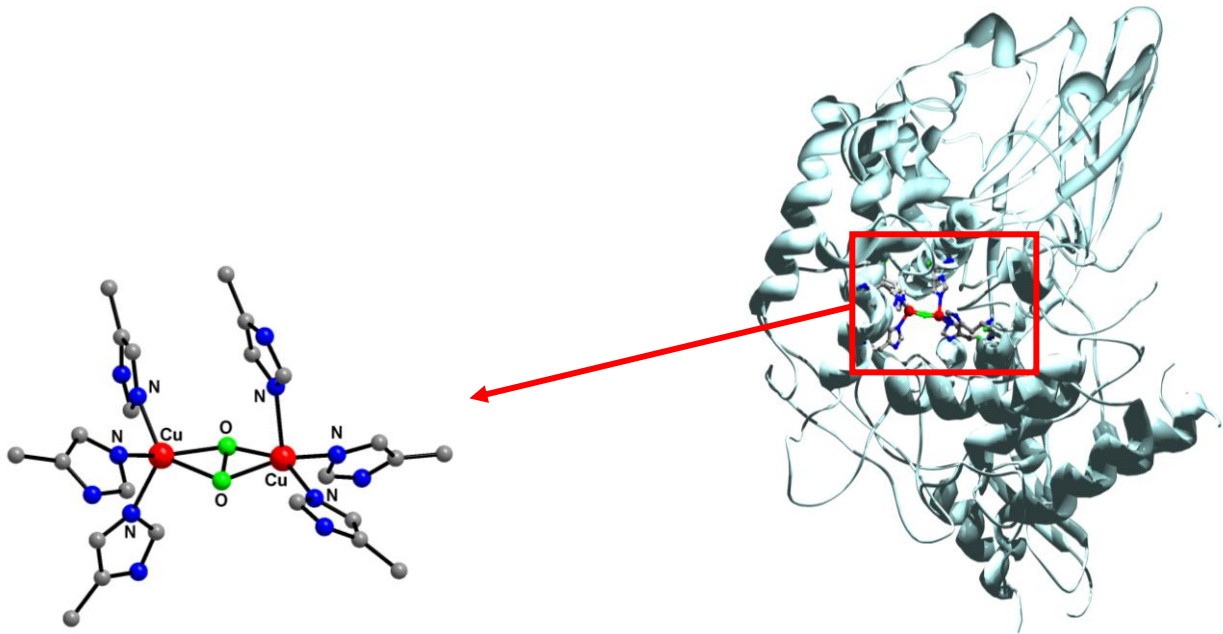
Für die sehr interessante *ortho*-Hydroxylierung von Phenolen ist der im folgenden Schema 4 abgebildete Reaktionsmechanismus vorgeschlagen worden. Dieser basiert einerseits auf den Kristallstrukturen der Oxy- und Deoxy-Form und andererseits auf der Kenntnis der beiden Strukturen der met(I)- und met(II)-Form.



**Schema 4:** Hydroxylierung von Monophenolsubstraten durch Tyrosinase.

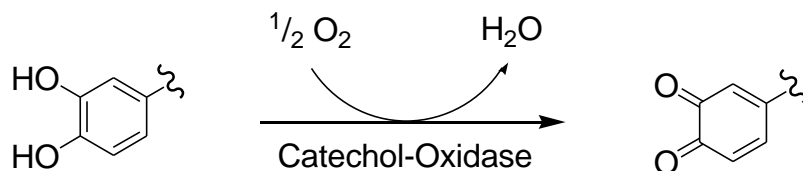
Nach erfolgter Substratannäherung an das Oxy-Zentrum findet eine Vororientierung aufgrund einer hydrophoben Wechselwirkung mit His194 statt. Dabei zeigt die C-O-Bindung in Richtung des Cu<sub>A</sub>. Danach verschiebt sich das Substrat weiter und es findet eine Koordination an das Cu<sub>A</sub> in *trans*-Stellung zu His63 statt. Damit der aromatische Ring hydroxyliert werden kann, rotiert die O-O-Achse des Peroxoliganden in Richtung des Phenylringes und das Substrat etwas um dessen C-O-Achse. Wegen der räumlichen Nähe der koordinierten Peroxogruppe und der *ortho*-Position des Phenylringes kann ein elektrophiler Angriff der Cu<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Einheit auf das Aren erfolgen, wobei gleichzeitig die O-O-Bindung gespalten wird. Es bildet sich ein zweizählig koordiniertes Diphenolintermediat. Aus dieser Zwischenstufe wird im letzten Schritt das Chinon freigesetzt und die Deoxy-Form des Enzyms regeneriert.<sup>[39]</sup>

Ein weiterer Vertreter für das Typ-3-Kupfer-Zentrum ist das Transportprotein Hämocyanin. Es kommt vor allem in Arthropoden und Mollusken vor und ermöglicht auch größeren Tieren wie Hummern oder Tiefseekraken eine effiziente Versorgung mit Sauerstoff. Die Struktur des Hämocyanin aus *Panulirus interruptus* konnte 1989 erstmals von Volbeda und Hol mit Hilfe der Kristallstrukturanalyse aufgeklärt werden. Allerdings gelang es Ihnen aufgrund der mäßigen Auflösung (3.2 Å) nicht, genauere Aussagen über die Beschaffenheit des aktiven Zentrums zu treffen.<sup>[40]</sup> So dauerte es bis zum Jahre 1993, dass Einkristalle vom Hämocyanin des *Limulus polyphemus* mit einer Auflösung von 2.18 Å gemessen wurden. Der Gruppe um Hazes ist es gelungen, die Deoxy-Form strukturell aufzuklären. Beide Kupferzentren sind demnach von je drei Histidinresten koordiniert. Sie ermittelten außerdem einen Cu-Cu-Abstand von 4.6 Å.<sup>[41]</sup> Früher durchgeführte EXAFS-Studien zeigten zunächst einen viel kürzeren Abstand zwischen beiden Metallzentren. Ein zusätzlicher Vergleich mit der reduzierten Form der Ascorbat-Oxidase, die spektroskopisch sehr ähnlich ist, ließ zunächst ebenfalls auf einen kürzeren Cu-Cu-Abstand von 3.4 Å schließen.<sup>[42-44]</sup> Eine weitere Strukturaufklärung der Oxy-Form des Hämocyanins aus *Panulirus interruptus* von Volbeda *et al.* ergab einen Cu-Cu-Abstand von 3.5 Å (Abbildung 6). Auch in dieser Form ist jedes Kupferzentrum von drei Histidinresten umgeben. Entgegen früher getroffenen Vorhersagen ändert sich die Koordination um beide Kupferionen nicht, wenn ein Wechsel zwischen der Oxy- und Deoxy-Form stattfindet.<sup>[43,45]</sup>



**Abbildung 6:** Molekül von Hämocyanin, Oxy-Form des aktiven Zentrums (links).

Zu den „Typ-3“-Kupfer-Proteinen gehört auch Catechol-Oxidase. Ihr struktureller Aufbau ist mit dem der beiden bisher vorgestellten Vertretern Hämocyanin und Tyrosinase nahezu identisch. Catechol-Oxidase katalysiert die Weiteroxidation der Brenzkatechine (Catechole) zu *ortho*-Chinonen (Schema 5).



**Schema 5:** Catechol-Oxidase katalysierte Bildung von *ortho*-Chinonen aus Catecholen.

Jedes Kupfer(I)-Zentrum der „Typ-3“-Kupfer-Proteine hat eine  $\{His\}_3$ -Koordination. Diese ordnen sich facial tridentat um das Kupfer-Ion an. Daraus ergeben sich vor allem weitere spektroskopische Gemeinsamkeiten. Aufgrund der antiferromagnetisch gekoppelten Kupfer(II)-Zentren ist der oxidierte Zustand ESR-inaktiv. Nach der Aufnahme von  $O_2$  werden intensive Absorptionen bei 350 nm ( $\epsilon = 20000 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) und 600 nm ( $1000 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) beobachtet, die LMCT-Übergängen von  $O_2^{2-} \rightarrow Cu(II)$  zuzuordnen sind.<sup>[32]</sup>

### 2.3. Modellkomplexe für Tyrosinase und Hämocyanin

Das Verständnis der Prinzipien bei der Sauerstoffanbindung und -aktivierung an Metalloproteinen wie Tyrosinase und Hämocyanin wird für eine gezielte Synthese hocheffizienter Katalysatoren für Oxidationsreaktionen sehr hilfreich sein. Aus diesem Grund sind in der letzten Zeit zahlreiche in struktureller Hinsicht einfache, biomimetische Verbindungen synthetisiert worden, um die Struktur des aktiven Zentrums ihrer natürlichen Vorbilder nachzubilden. Diese sollten neben den strukturellen auch elektronische Gemeinsamkeiten mit den enzymatischen Zentren aufweisen, damit sie ähnliche Funktionen wahrnehmen können.

Die Anbindung des molekularen Sauerstoffes an das Kupferzentrum kann auf verschiedene Arten erfolgen. Eine Vielzahl der in Abbildung 7 gezeigten Bindungsmotive konnte bereits mit Kristallstrukturanalysen aufgeklärt werden.<sup>[9,46-70]</sup>

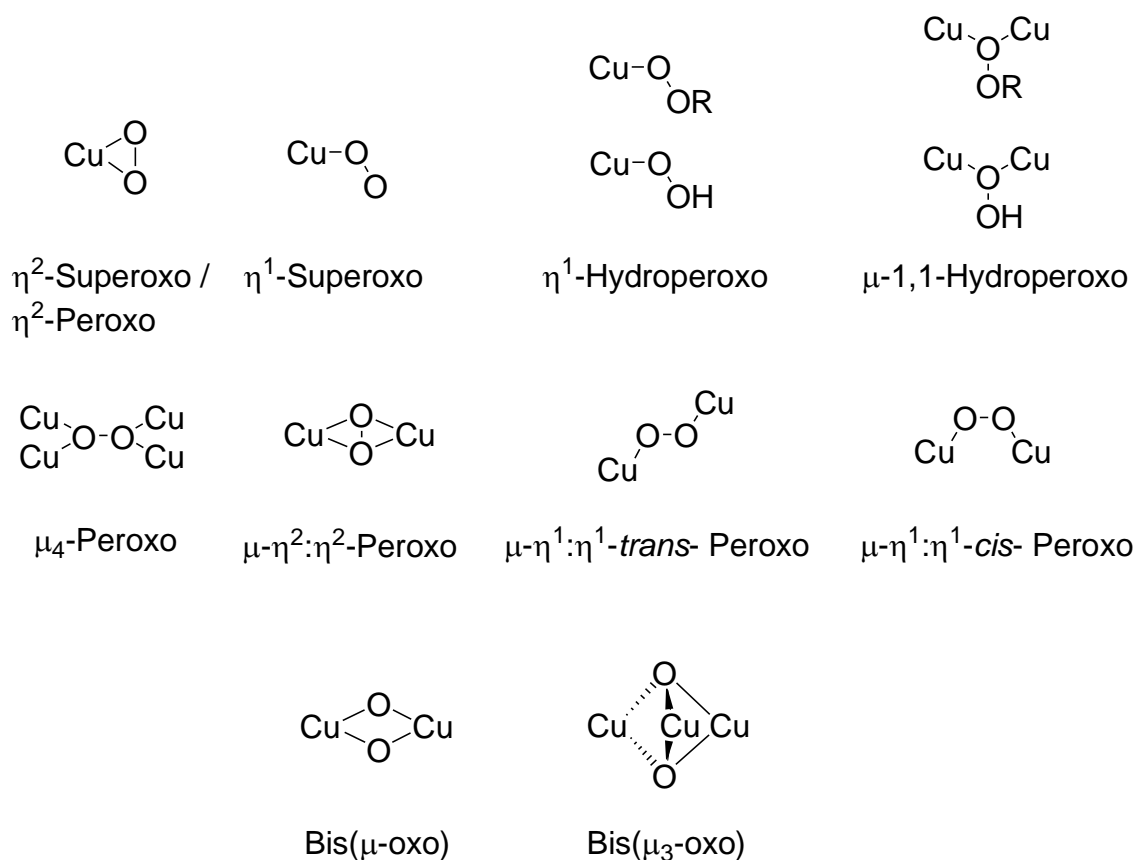
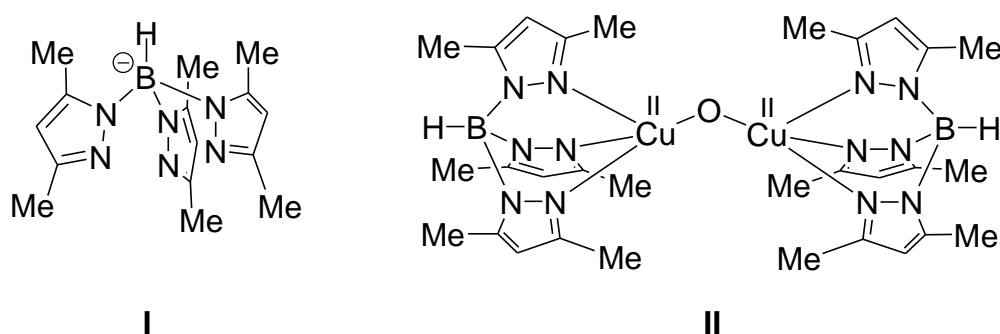


Abbildung 7: Mögliche O<sub>2</sub>-Anbindungen an Kupferionen.



In der Regel sind diese Sauerstoff-Addukte hochreaktiv und auch bei tiefen Temperaturen nur eine begrenzte Zeit stabil.

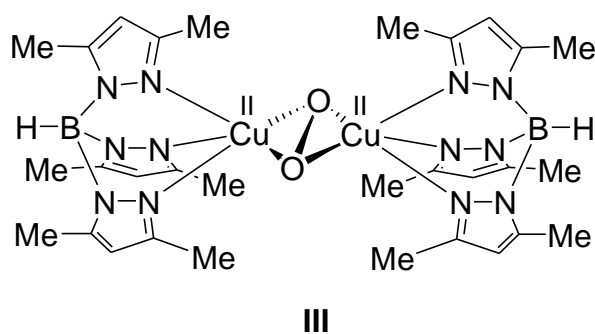
So wurde zum Beispiel im Falle des Oxyhämocyanins diskutiert, in welcher Form molekularer Sauerstoff zwischen beiden Kupferionen gebunden ist. Im Jahre 1988 gelang es Kitajima *et al.*, deutliche Hinweise auf diese Frage zu erhalten, als sie einen  $\mu$ -Peroxo-Komplex synthetisierten. Sie setzten das Trispyrazolylborat **I** mit einem Kupfer(I)-Salz um und oxidierten diese Zwischenstufe mit Iodosylbenzol zum  $\mu$ -Oxo-Komplex **II** (Abbildung 8).



**Abbildung 8:** Verwendeter Ligand **I** und dazugehöriger  $\mu$ -Oxo-Komplex **II**.

Anschließend setzten sie diesen Komplex mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  um und erhielten sofort eine purpurfarbene Lösung, aus der sich ein kristalliner Feststoff des Komplexes **III** (Abbildung 9) bildete. Die daraus gewonnenen spektroskopischen Daten stimmten erstaunlich gut mit denen von Oxyhämocyanin überein. So erhielten sie im Resonanz-Raman-Spektrum ein Signal bei  $725\text{ cm}^{-1}$  (Oxyhämocyanin:  $744 - 752\text{ cm}^{-1}$ ).

Das UV/Vis-Spektrum zeigte Banden bei  $530\text{ nm}$  ( $\epsilon = 840\text{ mol}^{-1}\cdot\text{l}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) und  $338\text{ nm}$  ( $\epsilon = 20800\text{ mol}^{-1}\cdot\text{l}\cdot\text{cm}^{-1}$ ). Im Falle des Proteins befinden sich diese Absorptionen bei  $570\text{ nm}$  ( $\epsilon \approx 1000\text{ mol}^{-1}\cdot\text{l}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) und  $345\text{ nm}$  ( $\epsilon \approx 20000\text{ mol}^{-1}\cdot\text{l}\cdot\text{cm}^{-1}$ ). Ebenso zeigte die neue Verbindung kein ESR-Signal und war diamagnetisch, so dass sie trotz irreversibler  $\text{O}_2$ -Anbindung als Modellverbindung für Oxyhämocyanin angesehen werden musste.<sup>[71]</sup>



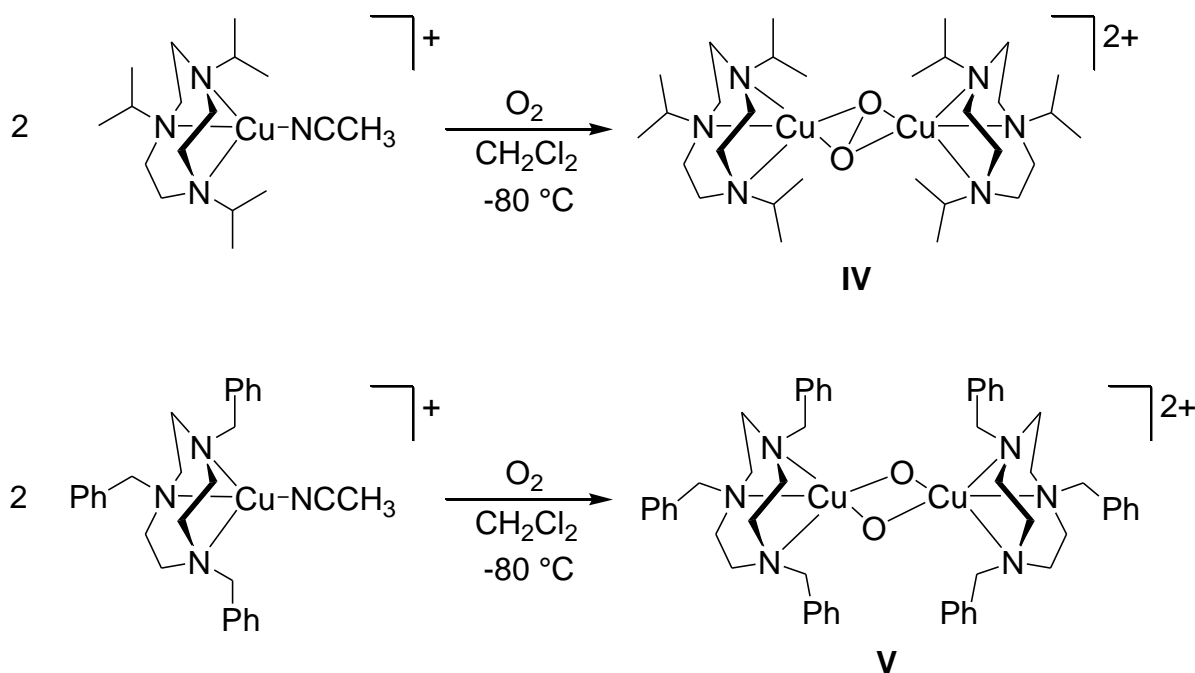
**Abbildung 9:** Erster echter Modellkomplex für Hämocyanin von Kitajima *et al.*

Die kristallografische Strukturaufklärung gelang Kitajima *et al.* anhand der Verbindung  $[\text{Cu}_2(\text{O}_2)(\text{HB}(3,5\text{-(Me}_2\text{CH)}_2\text{pz)}_3)_2]$  – einer dem Komplex III verwandten Verbindung – im Jahre 1989 und lieferte den endgültigen Beweis für die im Oxyhämocyanin zwischen beiden Kupferionen vorliegende  $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-Peroxo}$ -Brücke.<sup>[49]</sup>

Seither haben zahlreiche Gruppen versucht, Systeme herzustellen, die ähnliche spektroskopische Eigenschaften wie Oxyhämocyanin besitzen. Ein weiteres Ziel ist es außerdem, die  $\text{O}_2$ -Anbindung und -aktivierung reversibel ablaufen zu lassen und somit einen entscheidenden Schritt in Richtung katalytisch wirksamer Systeme zu gehen. Dafür werden in der Literatur verschiedene Wege beschrieben, die zu diesem Ergebnis führen könnten. Zum einen ist es möglich, einkernige Kupfer(I)-Komplexe zu synthetisieren und diese dann zu  $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-Peroxo}$ -verbrückten Verbindungen umzusetzen. Ein möglicher Ansatz sind die Systeme aus der Gruppe um Kitajima, die eine ganze Reihe von Komplexen darstellen konnten, die alle auf substituierten Tripyrazolylboraten basieren.<sup>[50,72]</sup>

Die Arbeiten von Tolman *et al.* basieren zum großen Teil auf Liganden des Triazacyclononans (TACN). Interessant waren deren Beobachtungen, dass bereits bei geringer Variation der Reste an den Stickstoffatomen des TACN-Gerüsts ein Wechsel von Peroxo-verbrückten zu bis( $\mu\text{-oxo}$ )-verbrückten Kupfer-Komplexen auftritt (Schema 6). Es gelang, spektroskopische Daten von beiden Kupferkomplexen aufzunehmen. Dabei gab es Gemeinsamkeiten, aber auch einige Unterschiede. Beide Verbindungen zeigten ein  $\text{Cu}:\text{O}_2$ -Verhältnis von 2:1 und scharfe Signale im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum.

Bei Betrachtung der kristallografischen Daten fallen sehr deutliche Unterschiede auf. Der Cu-Cu-Abstand im Fall der Peroxo-verbrückten Spezies **IV** beträgt 3.56 Å, für Komplex **V** wurde jedoch ein deutlich kürzerer Cu-Cu-Abstand von 2.79 Å beobachtet. Desweiteren ist der O-O-Abstand für den Peroxo-Komplex 1.41 Å. Diese Entfernung ist in Komplex **V** auf 2.37 Å aufgeweitet, so dass man hier bereits nicht mehr von einer O-O-Bindung sprechen kann. Die Cu-O-Bindungen werden von 1.93 Å in Verbindung **IV** auf 1.80 Å in Komplex **V** verkürzt. Beide Verbindungen zeigen ebenfalls Unterschiede im UV/Vis-Spektrum. So zeigt der Peroxo-Komplex **IV** eine charakteristische Bande bei 366 nm ( $\epsilon = 15000 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) und die  $\mu$ -Oxo-Verbindung **V** ruft zwei intensive Absorptionen im UV/Vis-Spektrum bei 320 nm ( $\epsilon = 13000 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) und 430 nm ( $\epsilon = 15000 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) hervor.

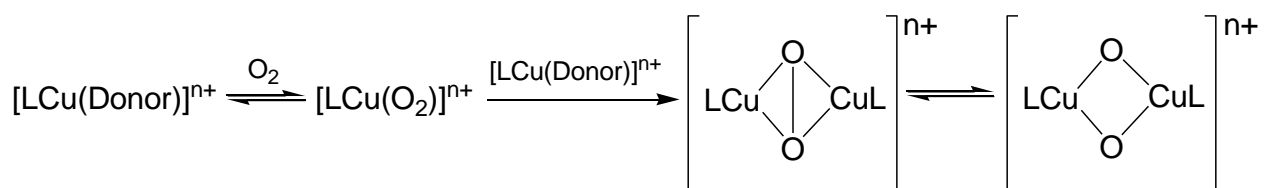


**Schema 6:** Kontrolle der Art der Sauerstoffanbindung durch Variation der terminalen Reste des Liganden.

Die Auswertung des Resonanz-Raman-Spektrums lieferte für Verbindung **V** zwei Banden bei 602 cm<sup>-1</sup> und 612 cm<sup>-1</sup>, die auf eine gemeinsame Bande bei 583 cm<sup>-1</sup> zusammenfallen, wenn die Synthese mit <sup>18</sup>O<sub>2</sub> erfolgte. Im Falle von <sup>16</sup>O<sub>2</sub> liegt die Ursache der Banden in einer Aufspaltung der symmetrischen Schwingung in ein Fermi-Duplett. Im Resonanz-Raman-Spektrum von Komplex **IV** war hingegen nur eine Bande bei 600 cm<sup>-1</sup> zu sehen, die sich bei Verwendung von <sup>18</sup>O<sub>2</sub> auf 580 cm<sup>-1</sup> verschob. Es konnte somit erstmals ein hochvalenter Komplex mit Kupfer(III)-Ionen in der

Kupfer-Sauerstoff-Chemie dargestellt werden. Der Wechsel in der Sauerstoffanbindung hängt eng mit der Natur des  $\alpha$ -C-Atoms des terminalen Rests am Stickstoffatom zusammen. Sind alle drei C-Atome der Substituenten am TACN tertiär, so kommt es zur Bildung von Peroxo-verbrückten Spezies. Ist jedoch nur eines dieser drei C-Atome geringer substituiert, entstehen Bis( $\mu$ -oxo)-Komplexe.<sup>[60,61]</sup>

Aufgrund der Beobachtungen und Erkenntnisse aus temperaturabhängigen kinetischen Messungen unter Verwendung der Stopped-Flow-Technik wird als Mechanismus der Oxygenierung einiger mononuklearer Kupfer(I)-Komplexe eine zwischenzeitlich gebildete Superoxo-Kupfer(II)-Spezies postuliert. Durch Reaktion mit einem weiteren Äquivalent des Kupfer(I)-Komplexes bildet sich die  $\mu$ - $\eta^2$ : $\eta^2$ -peroxoverbrückte Kupfer(II)-Verbindung, die sich im Gleichgewicht mit der isomeren Bis( $\mu$ -oxo)-Dikupfer(III)-Verbindung befindet (Schema 7). Dieser Mechanismus ist mittlerweile durch Arbeiten mehrerer Gruppen bestätigt und allgemein anerkannt.<sup>[73,74]</sup>

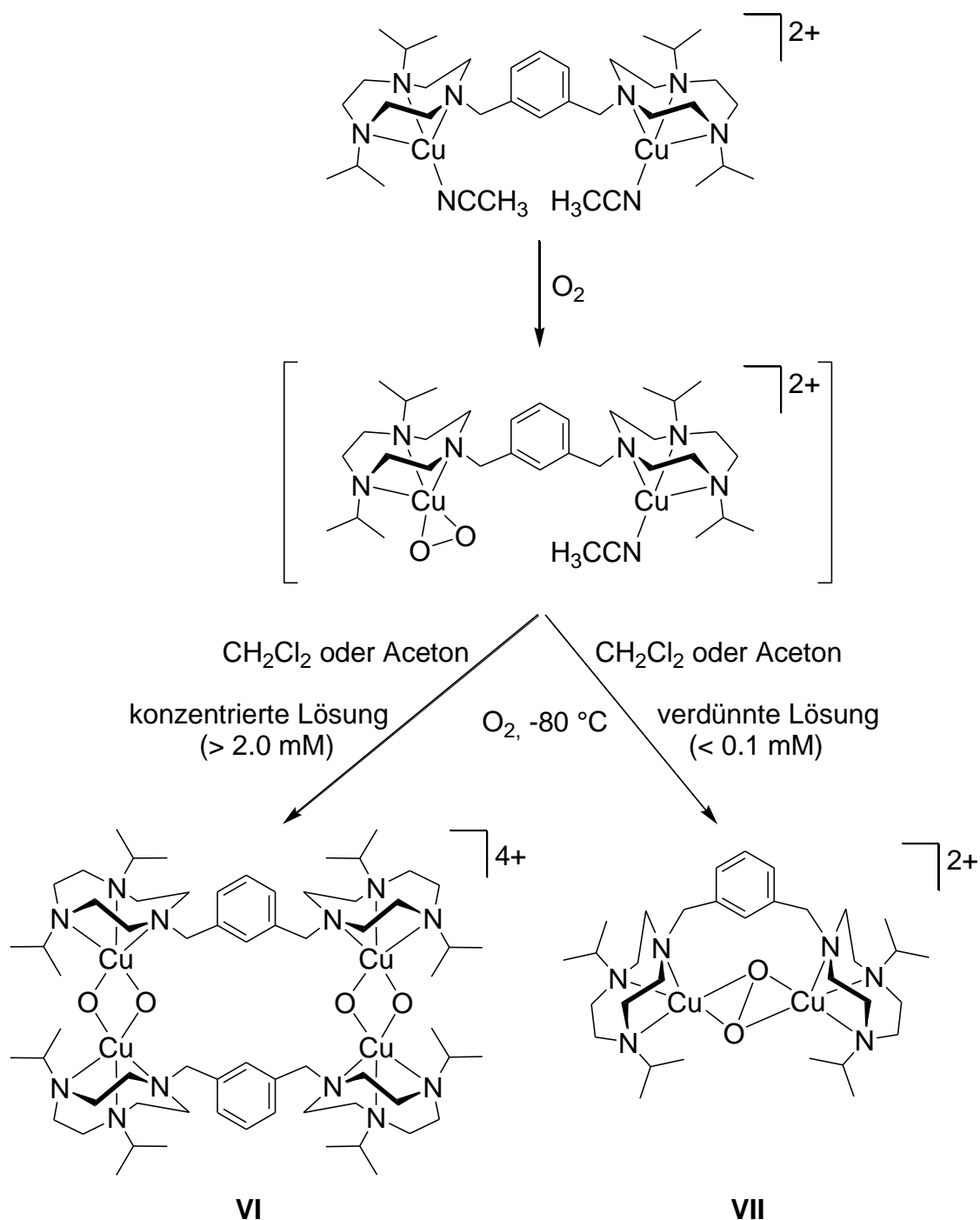


**Schema 7:** Bildung von  $\mu$ - $\eta^2$ : $\eta^2$ -Peroxo-dikupfer(II)- und Bis( $\mu$ -oxo)-Dikupfer(III)-Komplexen.

Ein zweiter Ansatz zur Synthese von Modellkomplexen für Hämocyanin ist die Verwendung von Liganden, die zwei über einen Henkel verknüpfte Taschen für die Kupferionen bereitstellen. Somit können die Kupferionen in einem relativ genau definierten Abstand voneinander positioniert werden und außerdem besteht so eher die Möglichkeit, dass beide Kupferzentren gezielt kooperativ zusammenwirken.

Die Gruppe um Tolman hat das oben beschriebene Ligandsystem etwas variiert, indem sie zwei substituierte TACN-Moleküle über einen *ortho*-Xylyl-Rest verknüpft haben (Schema 8). Beide TACN-Ringe können je ein Kupfer-Ion binden. Wird dieser Kupfer(I)-Komplex mit  $\text{O}_2$  bei  $-80\text{ }^\circ\text{C}$  zur Reaktion gebracht, stellt man fest, dass die Art der Sauerstoffanbindung von der Konzentration der Reaktionslösung abhängig ist. Bringt man eine konzentrierte Lösung in Dichlormethan zur Reaktion, entstehen Komplexe des

Typs **VI** bzw. Oligomere davon. Diese Verbindungen besitzen zwischen zwei Kupferzentren zwei  $\mu$ -Oxo-Brücken.

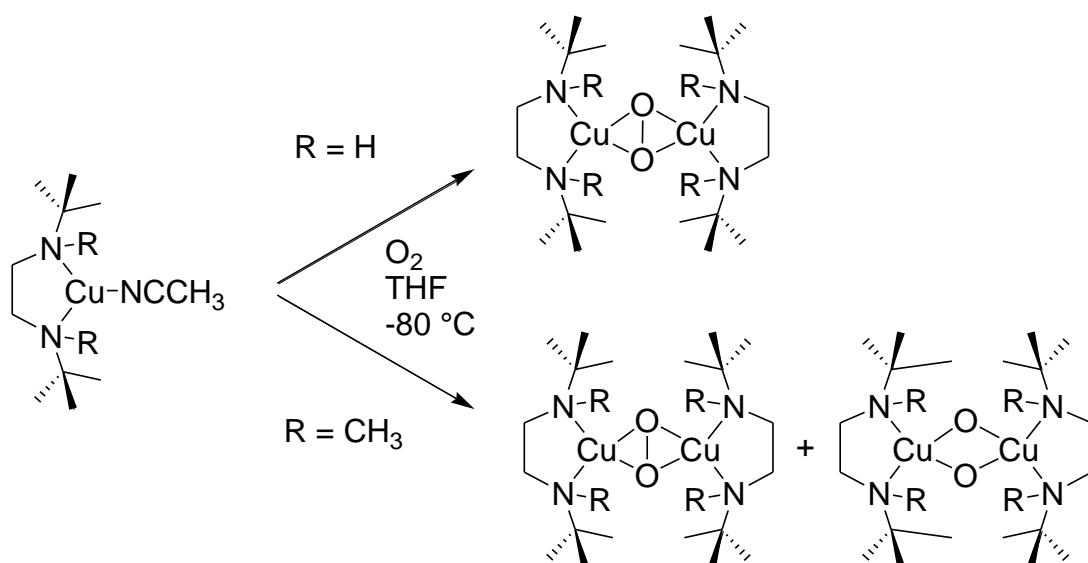


**Schema 8:** Veränderung der Sauerstoffanbindung durch Konzentrationsänderung.

Wird die gleiche Reaktion bei wesentlich geringerer Konzentration durchgeführt, erhält man fast ausschließlich den peroxo-verbrückten Kupfer-Komplex **VII**. Anhand der typischen UV/Vis- und Raman-spektroskopischen Eigenschaften lassen sich beide

Formen zweifelsfrei identifizieren.<sup>[70]</sup> Dieses Phänomen lässt sich am besten mit dem Auftreten einer Zwischenstufe erklären. Sauerstoff bindet danach erst als  $\eta^2$ -Superoxo an ein Kupferion. Dieses Addukt bildet durch eine intramolekulare Reaktion bei niedrigen Konzentrationen den Peroxo-Komplex **VII**. Ist die Konzentration der Lösung höher, dominiert der intermolekulare Angriff, der zu den Dimeren **VI** oder sogar deren Oligomeren mit bis( $\mu$ -Oxo)-Einheiten führt.<sup>[59]</sup>

In neueren Arbeiten beschreiben Solomon *et al.* die Umsetzung eines Kupfer(I)-Komplexes mit Sauerstoff in THF bei  $-80\text{ }^\circ\text{C}$ . Als Liganden sind einfache Diamine eingesetzt worden, die im einen Fall sekundärer und im anderen Fall tertiärer Natur waren (Schema 9). In Abhängigkeit vom gewählten Liganden kommt es unter identischen Reaktionsbedingungen entweder zur Bildung des Peroxo-verbrückten Kupfer(II)-Komplexes oder zu einer 1:1-Mischung der Peroxo-Kupfer(II)- und Bis( $\mu$ -oxo)-Kupfer(III)-Komplexe.



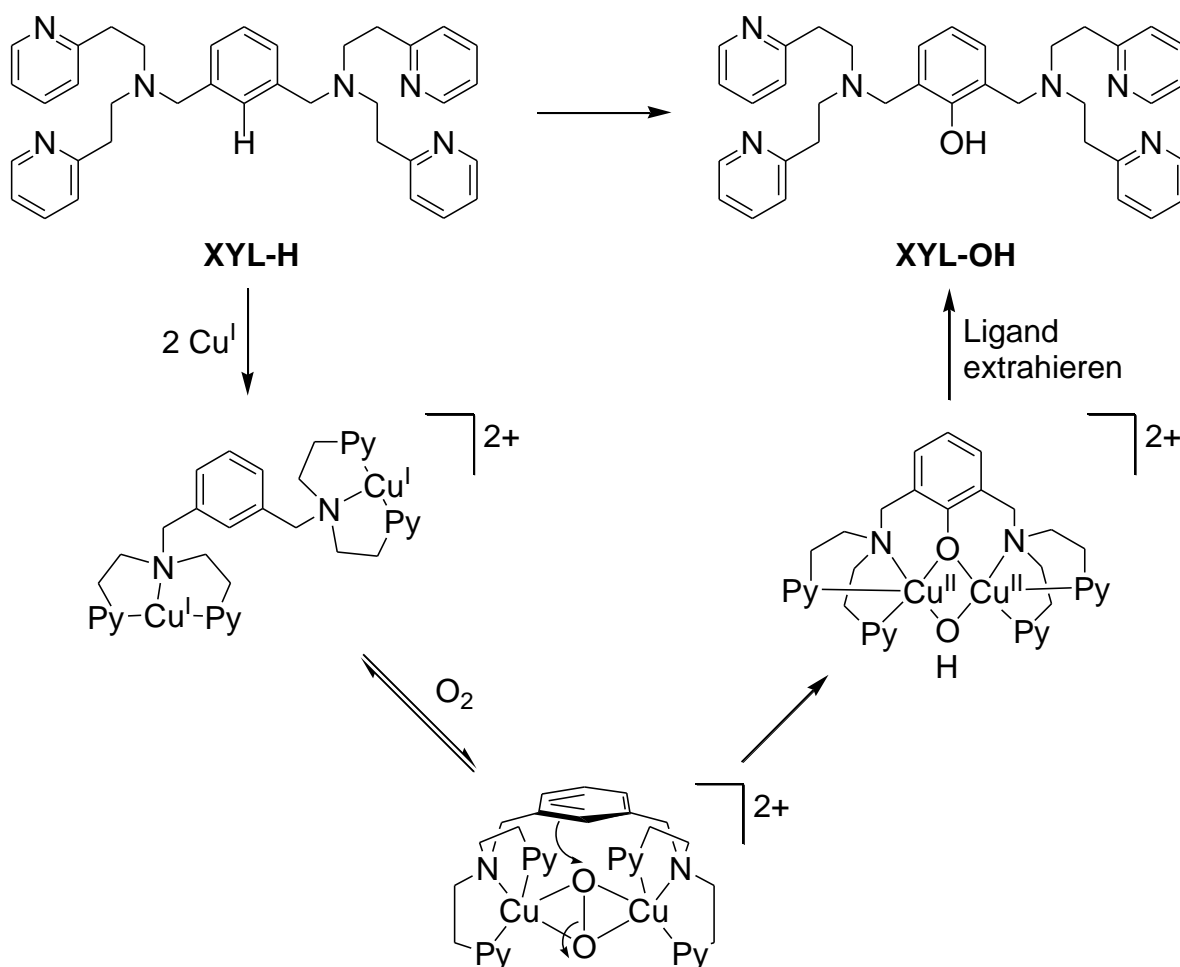
**Schema 9:** Verschiedene Reaktivität von zwei ähnlichen Liganden gegenüber O<sub>2</sub>.

Der  $\mu$ - $\eta^2$ : $\eta^2$ -peroxoverbrückte Kupfer(II)-Komplex wurde mit einer Vielzahl von exogenen Substraten wie Triphenylphosphin, Benzylalkohol, Benzylamin oder Thiophenol umgesetzt. Dabei kam es zu Substratoxidationen mit Ausbeuten von 70 bis >95 %. Bei Verwendung von 1,4-Cyclohexadien und 9,10-Dihydroanthracen ist allerdings keine Reaktivität beobachtet worden. Die Catecholase-Aktivität dieses Systems konnte durch den Einsatz von 2,4-Di-*tert*-butyl-catechol nachgewiesen

werden. Auch hier wurde das entsprechende Oxidationsprodukt (3,5-Di-*tert*-butyl-chinon) mit einer Ausbeute von >95 % gewonnen. Die Cresolase-Aktivität des Peroxo-Kupfer(II)-Komplexes ist mit 2,4-Di-*tert*-butyl-phenol untersucht worden. Auch nach 6 Stunden konnte keine Umsetzung zum entsprechenden Catechol festgestellt werden. Als allerdings das analoge Phenolat eingesetzt wurde, erfolgte eine Umsetzung, die ein 1:1-Gemisch des Catechols und des Benzochinons in einer Ausbeute von jeweils 30 % ergab.<sup>[73,74]</sup>

In der Literatur sind zahlreiche Modellverbindungen beschrieben, die Tyrosinaseaktivität zeigen.<sup>[75-84]</sup> Wie anhand des obigen Beispiels von Solomon *et al.* gezeigt, ist es in einigen Fällen gelungen, gezielt exogene Substrate umzusetzen.<sup>[73,74,85,86]</sup> Es kommt allerdings auch relativ häufig zu ungewollten Kopplungsreaktionen zwischen den substituierten Phenolen<sup>[87-90]</sup> oder zur Hydroxylierung des Liganden.

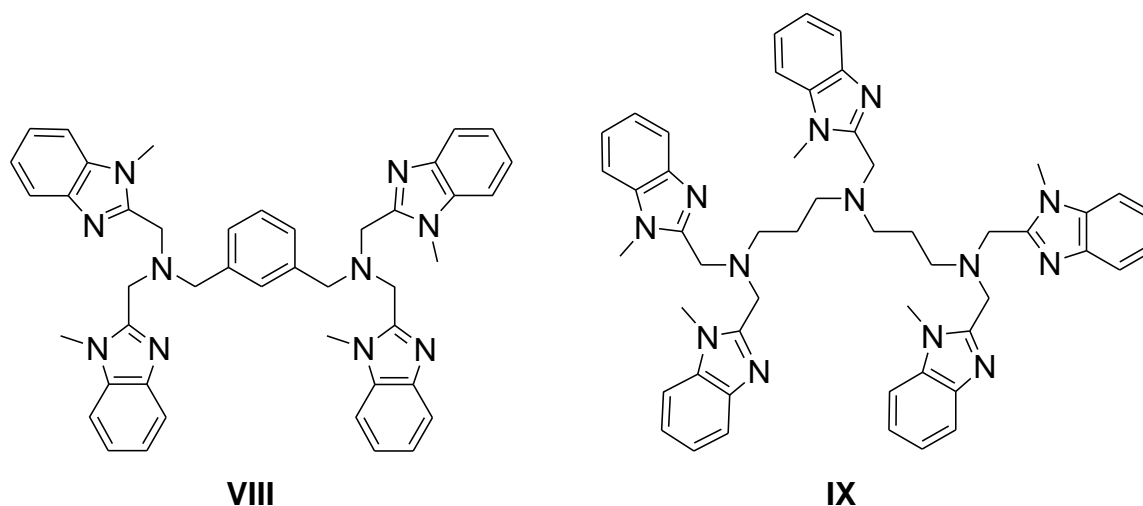
Karlin *et al.* lieferten ein Beispiel für die Hydroxylierung des Liganden (Schema 10).



Schema 10: Hydroxylierung des Liganden XYL-H von Karlin *et al.*

Bei der Umsetzung des entsprechenden Kupfer(I)-Komplexes von Ligand **XYL-H** mit Sauerstoff entstand zunächst der gewünschte Peroxo-Komplex. Dieser wandelte sich durch elektrophilen Angriff des Xylyl-Rings an die side-on-gebundene Peroxo-Einheit in den phenoxo-hydroxo-verbrückten Komplex um. Nach der Extraktion des Liganden konnte die hydroxylierte Verbindung **XYL-OH** isoliert werden.<sup>[91-93]</sup> Dieses Tyrosinase-Modell ermöglicht die Umwandlung einer nichtaktivierten C-H-Bindung bei sehr milden Bedingungen (-80 °C) unter Verwendung von Sauerstoff.

Zur Modellierung der Tyrosinaseaktivität haben Casella und Mitarbeiter verschiedene Ligandsysteme auf Basis von Polyaminen mit *N*-Methylbenzimidazolen als Seitenarme entwickelt. Eine kleine Auswahl aus dem umfangreichen Sortiment ist mit **VIII** und **IX** in Abbildung 10 gezeigt. Mit den gebildeten Komplexverbindungen war es möglich die Tyrosinaseaktivität zu untersuchen. Als Testsubstrat wurde bei diesen Untersuchungen Methyl-4-Hydroxybenzoat eingesetzt, da der elektronenschiebende Substituent am Phenylring das Kupfer(II)-Catechol-Addukt stabilisiert und somit eine Weiterreaktion zum Chinon vermieden werden konnte. Für beide Liganden ergaben sich verschiedene Aktivitäten, die sich laut Casella *et al.* mit einem freien Benzimidazol-Arm von **IX** begründen lassen. Die Aktivität der Komplexe dieses Liganden ist größer als die des Liganden mit *m*-Xylyl-Spacer **VIII**.<sup>[76]</sup>



**Abbildung 10:** Liganden zur Untersuchung der Tyrosinaseaktivität von Casella *et al.*

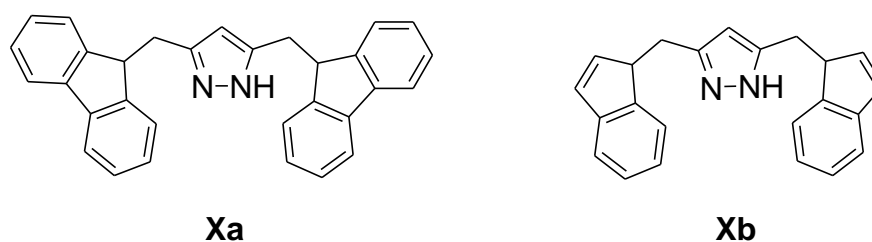


Casella und seine Mitarbeiter fanden bei nahezu allen Komplexen eine Catecholase-Aktivität, wohingegen die Cresolase-Aktivität bei vielen Kupferkomplexen eher gering ist. Diese Ansätze lassen schon erahnen, dass bei der Entwicklung geeigneter Verbindungen für solch komplexe Reaktionen zahlreiche Faktoren berücksichtigt werden müssen. So hängt die katalytische Aktivität unter anderem auch vom Abstand der Metallzentren zueinander, der Koordinationsgeometrie, sterischen Behinderungen durch die Ligandreste oder geometrischen Effekten ab.

## **2.4. Zweikernkomplexe mit multifunktionellen Pyrazolatliganden**

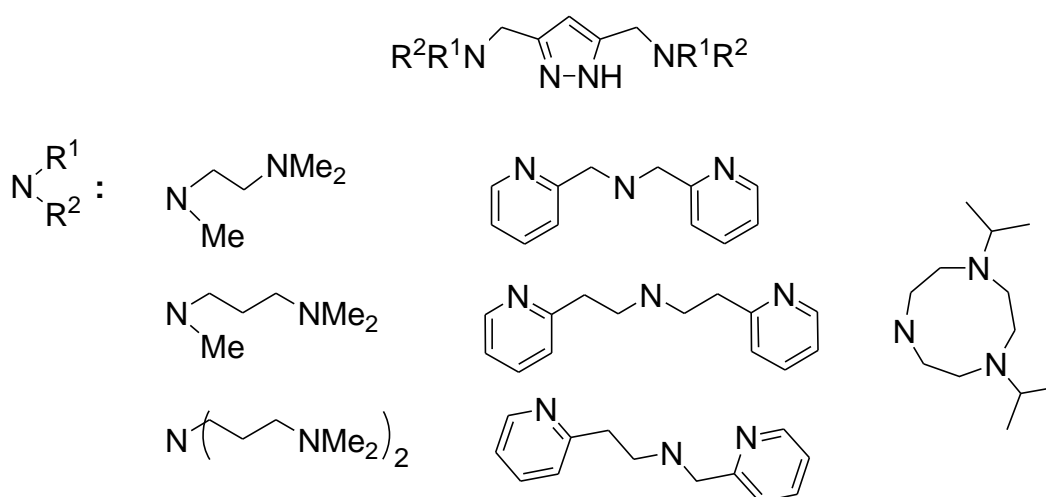
In den letzten Jahren sind zahlreiche Ligandsysteme entwickelt worden, die es ermöglichen zweikernige Metallkomplexe herzustellen. Die verwendeten Metalle werden dabei in der Regel in einem durch die Ligandgeometrie festgelegten Abstand zueinander gehalten. Um zwei Metallionen mit einem definierten Abstand in einem Ligandsystem zu binden, eignet sich der Pyrazolring ganz besonders. Aufgrund der zwei benachbarten Stickstoff-Donoren können zwei Metallionen gebunden werden. In 3- und 5-Position des Pyrazolrings lassen sich zudem Seitenarme anbringen, die weitere Donoratome aufweisen. Je nach Anzahl und Art dieser Donoratome ist es möglich, Metall-Metall-Abstände von 2.4 Å bis 4.6 Å zu erzeugen.<sup>[94]</sup> Zudem können mit den chelatisierenden Seitenarmen sowohl elektronische wie auch sterische Eigenschaften der Metallzentren verändert und dadurch die katalytischen Aktivitäten der erhaltenen Komplexe beeinflusst werden. Somit können kooperative Wechselwirkungen zwischen den benachbarten Metallionen und auch kooperative Aktivierung kleiner Moleküle beobachtet werden.

So ist es zum Beispiel möglich Indenyl-, Fluorenyl- oder Cyclopentadienyl-Reste an die 3- und 5-Position des Pyrazolrings anzubringen. Die resultierenden Liganden sind in Abbildung 11 gezeigt.<sup>[95-97]</sup> Zudem konnten einige Metallkomplexe dieser Liganden strukturell aufgeklärt werden.



**Abbildung 11:** Pyrazolatliganden mit Fluorenyl-Seitenarmen (**Xa**) und Indenyl-Seitenarmen (**Xb**).

In neueren Arbeiten sind verstärkt Ligandsysteme mit Aminseitenarmen hergestellt und deren Metallkomplexe untersucht worden. Die Aminseitenarme unterscheiden sich zum einen in der Anzahl der N-Donoren, als auch in der Länge der Seitenarme. Außerdem kann zusätzlich die Donorfähigkeit durch Austausch der aliphatischen Aminfunktionen gegen Pyridinringe verändert werden. In zahlreichen Arbeiten ist es gelungen Pyrazolatliganden dieser Art zu synthetisieren (Abbildung 12).

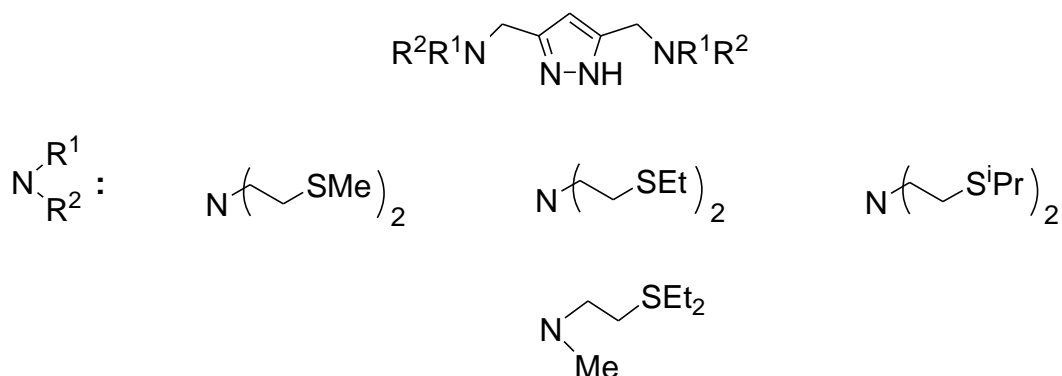


**Abbildung 12:** Einige Beispiele für Pyrazolatliganden mit funktionalisierten Aminseitenarmen.

Mit diesen Liganden ist eine Vielzahl von Metallkomplexen hergestellt worden. B. Bauer-Siebenlist und M. Alvariño Gil beschreiben die Synthese einiger Zink(II)-Komplexe als Modellverbindungen für Hydrolase-Reaktionen.<sup>[13,15,16,98]</sup>

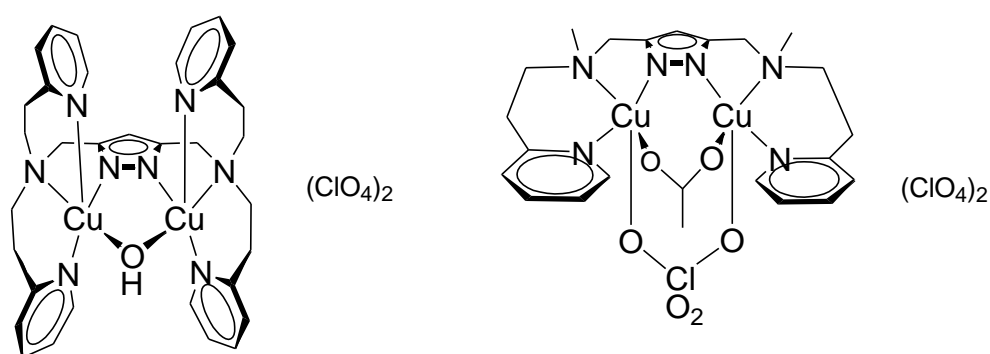
Außerdem ist es S. Demeshko gelungen, Nickel(II)-Komplexe auf der Basis von Pyrazolatliganden mit funktionalisierten Amin-Seitenarmen herzustellen. Der Unterschied zu allen anderen Arbeiten ist der Einsatz des Azid-Ions als Co-Ligand. Dieser ermöglicht abhängig von der beobachteten Koordination an die Nickel(II)-Ionen

sowohl ferromagnetische als auch antiferromagnetische Kopplungen zwischen den Nickelzentren.<sup>[14,99,100]</sup> Auch der Austausch der Seitenarme mit N-Donoren gegen solche, die Thioether-Funktionen beinhalten (Abbildung 13), lieferte interessante magnetische Eigenschaften. Verwendet man erneut Azid als Co-Liganden, lassen sich sowohl ferromagnetische als auch antiferromagnetische Austauschwechselwirkung finden.<sup>[101,102]</sup>



**Abbildung 13:** Pyrazolat-Liganden mit Thioether-Funktionen als Seitenarme.

Die Koordinationsgeometrie der in Abbildung 12 gezeigten Pyrazolatliganden mit zwei tripodal tetradentaten Koordinationstaschen gegenüber Kupfer(II)-Ionen ist von J. Ackermann und A. Prokofieva ausgiebig untersucht worden. Dabei konnten zahlreiche dinukleare Kupfer(II)-Komplexe kristallografisch aufgeklärt und vollständig charakterisiert werden.<sup>[10-12,103]</sup> Zwei beispielhafte Vertreter sind in Abbildung 14 gezeigt.



**Abbildung 14:** Dinukleare Kupfer(II)-Komplexe von J. Ackermann.

Später sind diese Komplexe für kinetische Untersuchungen zur Catecholase-Aktivität verwendet worden. Dabei sind zunächst vor allem Komplexe mit aliphatischen

Aminseitenarmen zum Einsatz gekommen. Es konnte eine Korrelation zwischen Struktur und Aktivität erhalten werden. So beobachtet man bei geringem Cu-Cu-Abstand eine sehr hohe Reaktivität. Mit steigendem Abstand beider Metallionen nimmt die katalytische Wirksamkeit rapide ab. Die Liganden mit endständigen Pyridyl-Resten zeigen in Methanol keine katalytische Aktivität. Erst bei Zugabe von Puffer-Lösungen konnte die Bildung des Chinons im UV/Vis-Spektrum beobachtet werden. Auch für diese Systeme steigt die Aktivität mit abnehmendem Cu-Cu-Abstand stark an.<sup>[10,104]</sup>

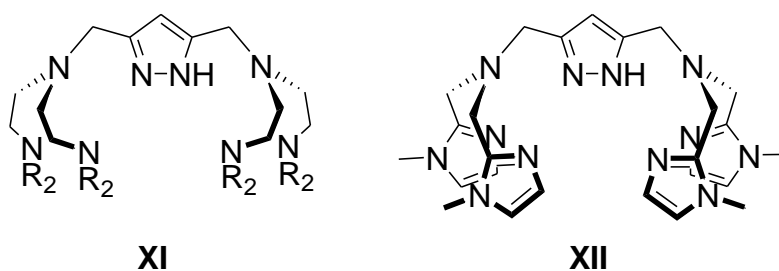
Damit ein erster Einblick in den ablaufenden Mechanismus für die Catechol-Oxidase-Reaktion zu erhalten, wurden die Kupfer(II)-Komplexe mit koordinierten Catecholen hergestellt. Diese *ortho*-Diphenole sind gegen Polymerisation geschützt, da die vier restlichen Positionen am Phenylring mit Chlor- oder Bromatomen besetzt sind. Anhand der Kristallstrukturen dieser Kupfer(II)-Catecholat-Komplexe zeigt sich, dass die Zweitbrücke zwischen beiden Metallionen abdissoziiert und das Catecholat bidentat an ein Kupfer(II)-Ion bindet.

Weiterhin wurde untersucht, wie sich die Kupfer(I)-Komplexe gegenüber Luft bzw. Sauerstoff verhalten. Dabei kam es auch bei sehr tiefen Temperaturen (-78 °C) in fast allen Fällen zu einer sehr schnellen Reaktion und die Lösung verfärbte sich grün. Lediglich für den makrozyklischen TACN-Ligand wurde zwischenzeitlich eine violette Lösung erhalten, die mittels Raman- und UV/Vis-Spektroskopie untersucht werden konnte. Die Bildung des O<sub>2</sub>-Adduktes konnte nicht beobachtet werden, da dieser Prozess bereits nach  $2.7 \cdot 10^{-3}$  s abgeschlossen war. Der Zerfall dieser Zwischenstufe war nach 1 s beendet. Der Kupfer(I)-Komplex des TACN-haltigen Liganden weist eine viel größere Stabilität gegenüber Sauerstoff auf. Der Zerfall des O<sub>2</sub>-Adduktes ist erst nach 1124 s vollzogen und ein Zersetzungsprodukt konnte auch für diese Reaktion beobachtet werden. Trotz der erhöhten Stabilität war es nicht möglich, Kristalle aus der violetten Lösung zu isolieren und eine genaue Strukturaufklärung vorzunehmen.

### 3. Ligandsynthese

#### 3.1. Synthesestrategie

Durch den Austausch der aliphatischen Aminseitenarme in Ligand **XI** gegen Bis[2-(1-methylimidazolyl)methyl]amin konnte mit Verbindung **XII** bereits eine bessere Nachahmung der biologischen Donorumgebung erreicht werden (Abbildung 15). Dieser neuartige Ligand **XII** besitzt wie schon die Liganden mit aliphatischen Aminseitenarmen zwei tripodal tetradentate Koordinationstaschen.<sup>[18]</sup> Mit diesem Liganden sind ebenfalls Kupfer(II)-Komplexe synthetisiert und die Aktivität für Catechol-Oxidase-Reaktionen studiert worden. Bei Verwendung diverser Phenole sind dabei C-O- und C-C-Kupplungsreaktion aufgetreten, deren Mechanismus ebenfalls untersucht wurde.

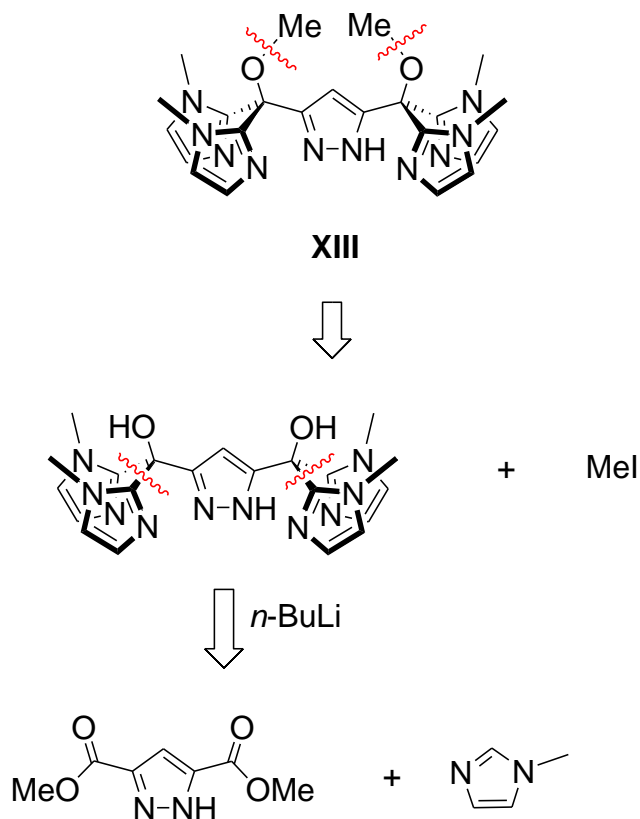


**Abbildung 15:** Vergleich unterschiedlicher Pyrazolatliganden mit tripodal tetradentater Koordinationsumgebung.

In biologischen Systemen wie etwa im Hämocyanin oder der Tyrosinase findet man aber drei Imidazolringe von Histidin, die an die Kupferionen gebunden sind. Die N-Donoren geben eine facial tridentate Koordinationsumgebung vor. Um dies noch genauer zu imitieren wurde der Ligand **XIII** entwickelt. Die in 3- und 5-Position des Pyrazolrings befindlichen Methylengruppen sind durch quartäre Kohlenstoffatome ersetzt, die jeweils mit zwei Imidazolringen verknüpft sind.

Liganden des Typs **XI** und **XII** lassen sich sehr einfach durch Reaktion des 3,5-Bis(chlormethyl)pyrazols mit dem entsprechenden Amin herstellen. Dafür ist, abhängig vom Aminseitenarm, teilweise keine THP-Schutzgruppe am Pyrazol notwendig.<sup>[18,100]</sup> Diese Synthesestrategie kann nicht auf die Darstellung von Liganden des Typs **XIII** übertragen werden. Stattdessen muss die Synthese in Anlehnung an

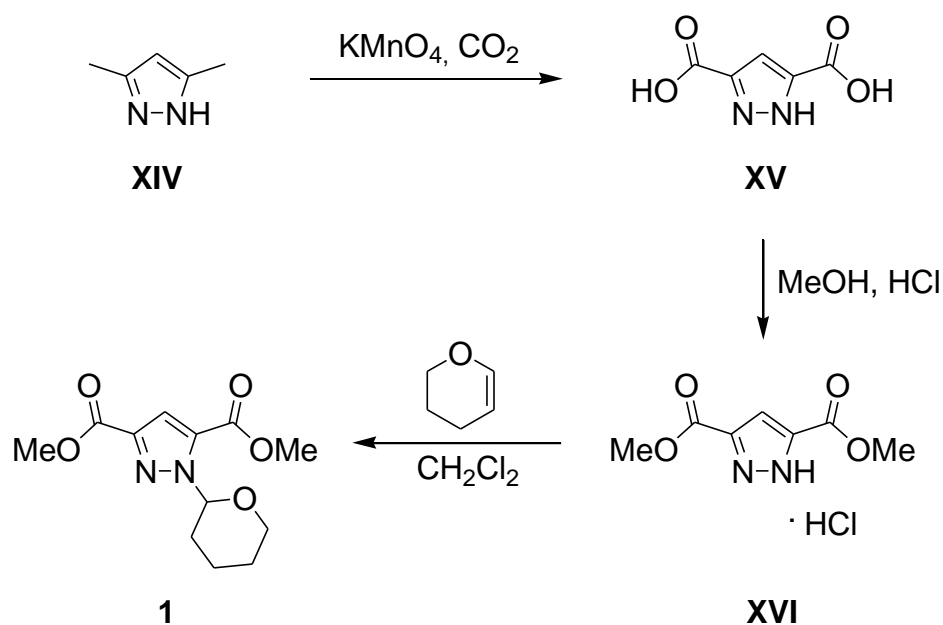
literaturbekannte Darstellungen von Bisarylsystemen erfolgen.<sup>[105-111]</sup> Die beschriebenen Bisarylsysteme besitzen zentrale Benzol- oder Pyridinringe. Für das System mit zentralem Pyrazolbaustein ergibt sich die in Schema 11 gezeigte Retrosynthese.



**Schema 11:** Retrosynthese zu den hier verwendeten Pyrazolatliganden.

Anhand der Retrosynthese lässt sich erkennen, dass die Reaktion des deprotonierten Imidazols mit 3,5-Pyrazoldicarbonsäuremethylester nur zu dem gewünschten Dialkohol führt, wenn das NH-Proton des Pyrazolrings mit einer Schutzgruppe geschützt wird. Ansonsten kommt es zum Austausch des NH-Protons gegen das Lithiumion vom deprotonierten Imidazol. Das daraus resultierende substituierte Lithium-Pyrazolat lässt sich nicht mit lithiiertem Imidazol zur Reaktion bringen. Die Ursache liegt in der verbesserten Ladungsverteilung bis zur Carbonyl-Einheit. Deshalb ist das Kohlenstoffatom der Esterfunktion weniger bis gar nicht positiviert und ein nucleophiler Angriff des Carbanions vom Imidazol ist nicht möglich. Aufgrund der Notwendigkeit eine Schutzgruppe für das NH-Proton des Pyrazols einzuführen ergeben sich neben dem Reaktionsschritt für das Anbringen der THP-Schutzgruppe zwei weitere Synthesestufen für die Abspaltung der Schutzgruppe.

Der THP-geschützte 3,5-Pyrazoldicarbonsäuremethylester (**1**) lässt sich gemäß einer Literaturvorschrift in einer dreistufigen Synthese aus 3,5-Dimethylpyrazol (**XIV**) herstellen (Schema 12).<sup>[112]</sup> An die Oxidation beider Methylgruppen mit Kaliumpermanganat und Kohlendioxid in wässriger Lösung im ersten Schritt schließt sich eine Veresterung der 3,5-Pyrazoldicarbonsäure (**XV**) mit Methanol und Chlorwasserstoffgas zu **XVI** an. Abschließend wird das NH-Proton mittels 3,4-Dihydro-2*H*-pyran geschützt und **1** mit einer Ausbeute von 99 % erhalten.

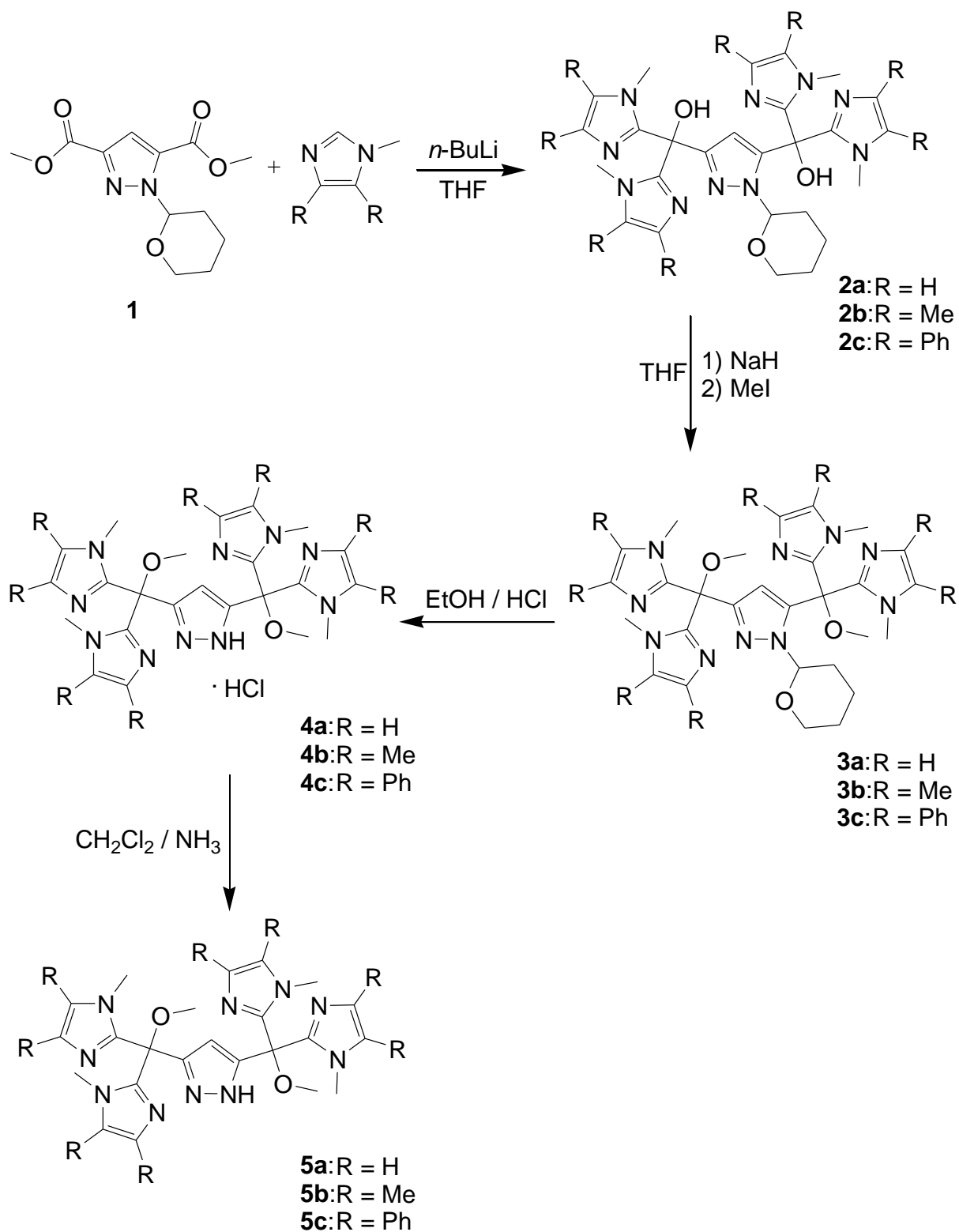


**Schema 12:** Synthese des THP-geschützten Pyrazol-3,5-dicarbonsäuremethylester (**1**).

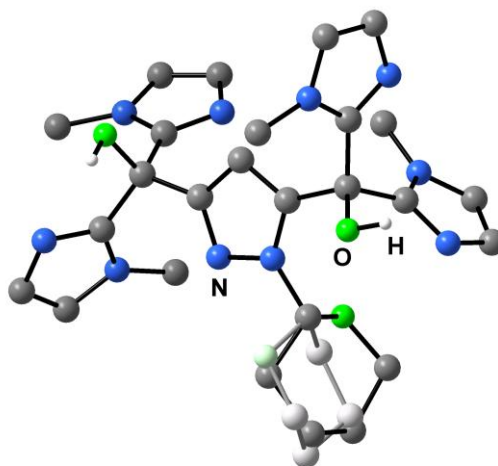
Dabei ist wichtig, dass der Ester **XVI** als Hydrochlorid vorliegt. Zu Beginn der Reaktion mit 3,4-Dihydro-2*H*-pyran erfolgt offensichtlich zunächst eine Protonierung der Doppelbindung. Dass so positiviertes Kohlenstoffatom wird von dem freien Elektronenpaar des Pyrazolstickstoffs angegriffen und das NH-Proton abgespalten. Wenn die Reaktion mit Ester durchgeführt wird, der nicht vollständig als Hydrochlorid vorliegt, findet keine vollständige Umsetzung zu **1** statt. Der Anteil des Esters ohne Hydrochlorid liegt auch nach der Reaktion ohne THP-Schutzgruppe unverändert vor. Durch Umkristallisation aus *n*-Hexan ist es jedoch möglich beide Verbindungen voneinander zu trennen.

Erstaunlicherweise bringt das Einleiten von Chlorwasserstoffgas in die Reaktionslösung vor Zugabe des Pyrans keine Steigerung der Ausbeute an THP-geschützten Ester. Es wäre eigentlich zu erwarten, dass durch zusätzliches HCl-Gas der Ester **XVI** vollständig als Hydrochlorid vorliegt und somit auch in nahezu quantitativer Ausbeute zu **1** umgesetzt werden kann. Da die Abspaltung der THP-Schutzgruppe in saurer Lösung erfolgt, ist es denkbar, dass durch überschüssiges HCl-Gas die THP-Schutzgruppe abgespalten wird.



3.2. Darstellung von HL<sup>1</sup>, HL<sup>2</sup> und HL<sup>3</sup>

 Schema 13: Synthese der Liganden HL<sup>1</sup> (**5a**), HL<sup>2</sup> (**5b**) und HL<sup>3</sup> (**5c**).

Gemäß der in Schema 13 gezeigten Reaktionsfolge führt die Umsetzung des THP-geschützten Pyrazol-3,5-dicarbonsäuremethylester (**1**) mit lithiiertem *N*-Methylimidazol in absolutem THF zur Verbindung **2a** als weißen Feststoff mit einer Ausbeute von 54 %. Aus Tetrahydrofuran ist es außerdem möglich diese Substanz in kristalliner Form zu erhalten. Die Kristallstruktur der farblosen blockförmigen Kristalle ist in Abbildung 16 dargestellt.

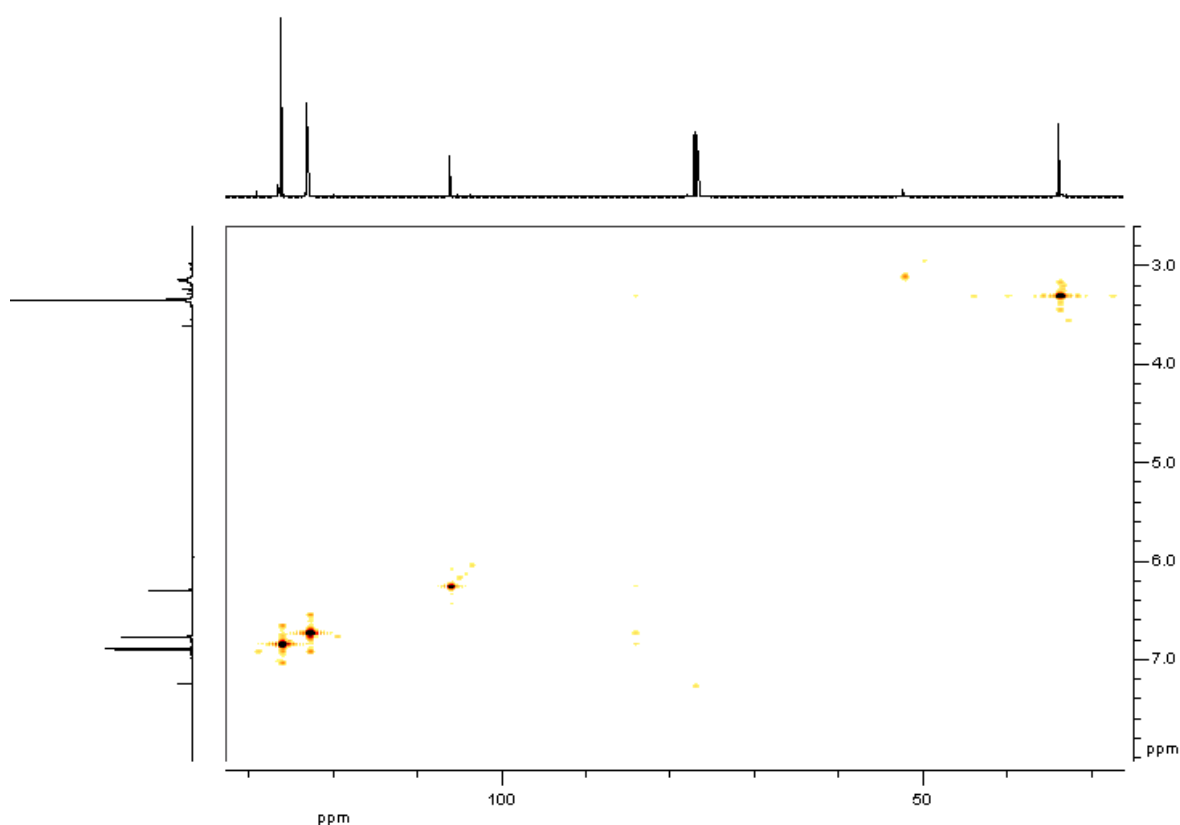


**Abbildung 16:** Festkörperstruktur von **2a** (wegen der Übersichtlichkeit sind alle H-Atome außer denen der OH-Gruppen weggelassen, die THP-Gruppe ist fehlgeordnet).

Es wird deutlich, dass die gewünschte Struktur der Ligandvorstufe **2a** vorliegt. Auf jeder Seite des Pyrazols befinden sich zwei Imidazolringe. Zudem besteht eine Fehlordnung der THP-Schutzgruppe. Die Bindungslängen und –winkel liegen in dem erwarteten Bereich für derartige Verbindungen. Durch Rotation um die C-C-Einfachbindung zwischen C<sup>Pz3</sup> bzw. C<sup>Pz5</sup> und dem jeweils benachbarten quartären Kohlenstoffatom ist es möglich, dass sich die Imidazolringe so anordnen, dass nach Abspaltung der THP-Schutzgruppe eine Koordination von zwei Metallionen erfolgen kann.

Als nächstes findet eine Veretherung der Alkohol-Funktionen statt. Hierbei werden die Hydroxylgruppen mit Natriumhydrid deprotoniert und in absolutem THF mit Methyljodid zur Reaktion gebracht. Es entsteht die Substanz **3a** als weißer Feststoff in 86 % Ausbeute. Die folgende Abspaltung der THP-Schutzgruppe geschieht mit ethanolischer HCl und das gebildete Hydrochlorid **4a** wird mit absolutem Diethylether ausgefällt.

Abschließend wird das Hydrochlorid **4a** in ammoniakalischer Dichlormethanlösung zum gewünschten Liganden HL<sup>1</sup> (**5a**) neutralisiert. Für die beiden letzten Stufen der Ligandsynthese liegt die Ausbeute bei 47 %. Gegenüber der Neutralisation mit wässriger Natronlauge und anschließender Extraktion mit Dichlormethan hat die Neutralisation mit ammoniakalischer Dichlormethanlösung den entscheidenden Vorteil, dass es sich hierbei um ein nichtwässriges System handelt. Der Ligand ist sehr gut in Wasser löslich und deshalb führt eine Extraktion der wässrigen Lösung mit organischen Lösungsmitteln zu deutlich schlechteren Ausbeuten. Für die Unterscheidung der chemischen Verschiebung für die Protonen und C-Atome in 4- und 5-Position des Imidazolrings erfolgte an Ligand HL<sup>1</sup> zum Einen mittels C-H-Korrelationsexperimenten, damit eine Zuordnung getroffen werden kann, welches Proton an welches C-Atom gebunden ist (Abbildung 17).

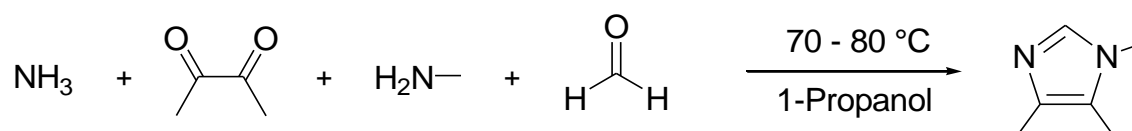


**Abbildung 17:** NMR-Spektrum der C-H-Korrelation von HL<sup>1</sup> in CDCl<sub>3</sub>.

Zum Anderen wurden <sup>13</sup>C-NMR-Spektren aufgenommen, die aufgrund von C-H-Kopplungen verschiedene Aufspaltungen der Signale lieferten. So findet man für das C-Atom in 5-Position neben der Kopplung zum Proton in 4-Position auch eine

charakteristische Kopplung zu den Protonen der Methylgruppe am benachbarten Stickstoffatom. Für das Kohlenstoffatom in 5-Position konnte keine solche Kopplung festgestellt werden. Die hier gefundene Zuordnung wurde auf alle anderen hier dargestellten Verbindungen übertragen.

Damit der Ligand HL<sup>2</sup> (**5b**) synthetisiert werden kann, muss zunächst 1,4,5-Trimethylimidazol dargestellt werden. Dies geschieht in Anlehnung an eine Literaturvorschrift<sup>[113]</sup> über eine Einstufenreaktion aus Diacetyl und wässrigen Lösungen von Ammoniak, Formaldehyd und Methylamin. Die in 1-Propanol durchgeführte Reaktion ist in Schema 14 gezeigt.



**Schema 14:** Synthese von 1,4,5-Trimethylimidazol.

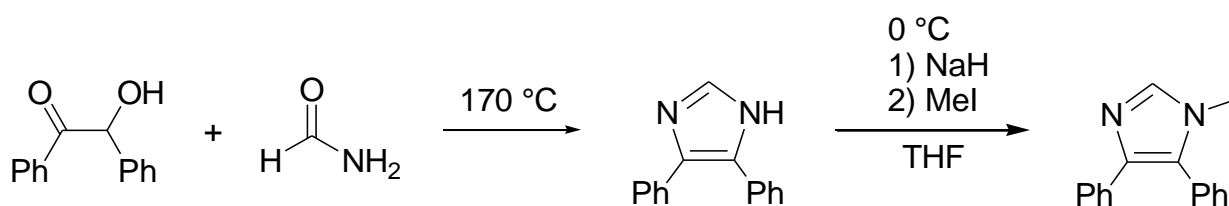
Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches ist um einiges aufwendiger als die Durchführung der Reaktion. So müssen zunächst die Lösungsmittel der Reaktion, 1-Propanol und Wasser, destillativ entfernt werden. Die in der Literatur beschriebene Destillation des dunklen Rückstands gestaltet sich jedoch als sehr schwierig, da es sich bei dem gewünschten Imidazol um einen Feststoff handelt, der einen Schmelzpunkt von 25 °C bis 30°C besitzt. Dadurch erstarrt das Produkt auch bei Verwendung einer Feststoff-Destillationsbrücke und muss durch leichtes Erwärmen der Brücke in die Vorlage überführt werden. Das Imidazol wird dabei als gelborange gefärbtes Öl erhalten, das beim Stehen kristallisiert. Die Ausbeute liegt trotz wiederholter Durchführung weit unter dem in der Literatur angegebenen Wert von 57.8 %.

Daraufhin wurde nach einer alternativen Aufarbeitungsmethode gesucht. Die Extraktion des dunklen Rückstandes mit *n*-Hexan nach der destillativen Entfernung der Lösungsmittel lieferte keine Verbesserung in der Ausbeute. Die Reinheit des Produktes war ebenfalls schlechter, da ein Teil der Nebenprodukte und andere Verunreinigungen gut in Hexan lösbar sind. Als nächstes wurde versucht, das Rohprodukt nach dem Abtrennen der Lösungsmittel durch Sublimation zu reinigen. Dafür ist auf den Kolben

mit dem Rohprodukt eine kühlbare Sublimationsbirne mit Vakuumanschluss aufgesetzt worden. Der Kolben wurde nun etwas erwärmt und durch das angelegte Vakuum scheidet sich das Imidazol in der Sublimationsbirne als weißer kristalliner Feststoff ab. Auch wenn man diese Substanz unter Stickstoff aufbewahrt, kann nicht verhindert werden, dass nach einiger Zeit ein Farbwechsel von weiß nach orangebraun eintritt. Außerdem ist die Verbindung extrem hygroskopisch, so dass sich aus dem Feststoff eine ölige Substanz bildet. Deshalb muss das Imidazol vor jedem Gebrauch frisch in die Sublimationsbirne überführt werden.

Der Einsatz des so hergestellten 1,4,5-Trimethylimidazols führt zum Ligand HL<sup>2</sup> (**5b**). Die Umsetzungen erfolgen analog zu den Reaktionen, die zu Ligand HL<sup>1</sup> geführt haben. Die oben erwähnte Hygroskopie bringt jedoch einige Probleme mit sich. So ist es schwierig, eine vollständige Deprotonierung der C2-Position des Imidazols mit *n*-BuLi zu erreichen, da stets eine kleine Menge Wasser im Imidazol enthalten ist. Ein größerer Überschuss von Butyllithium beseitigt zwar dieses Problem, jedoch entstehen dabei mehr Nebenprodukte. Diese lassen sich genauso wenig wie das überschüssige Imidazol aus dem Rohprodukt entfernen. Nach dem Lösen der Verbindungen **2b** und **3b** in Dichlormethan bzw. Chloroform kann mittels wässriger Extraktion ein geringer Teil des Trimethylimidazols abgetrennt werden. Jedoch ist es so nicht möglich, das Imidazol vollständig abzutrennen. Auch die Säulenchromatographie mit diversen Lösungsmittelgemischen bringt keine weitere Reinigung des Liganden, da stickstoffreiche Verbindungen dieses Typs keine definierten Spots auf DC-Platten ergeben, sondern über einen großen Bereich verschmieren. Weiterhin unterscheidet sich die Reinigung des Hydrochlorids **4b** von der des Hydrochlorids **4a**. So ist eine direkte Fällung von **4b** mit Diethylether aus ethanolischer HCl nicht möglich. In diesem Fall bildet sich ein zähes dunkelbraunes Öl, das sich dann im Hochvakuum zu einem dunkelbraunen Feststoff trocknen lässt. Nimmt man das entsprechende Rohprodukt in Chloroform auf und tropft diese Lösung in Diethylether, so entsteht das Hydrochlorid als weißer Feststoff. Die anschließende Neutralisation des Hydrochlorids zum Liganden HL<sup>2</sup> (**5b**) lässt sich mit Natriumcarbonat in Acetonitril nur in mäßigen Ausbeuten durchführen. Die Ausbeute lässt sich jedoch bei Neutralisation in ammoniakalischer Dichlormethanlösung auf 65 % steigern.

Damit der Ligand HL<sup>3</sup> (**5c**) hergestellt werden kann, muss zunächst 1-Methyl-4,5-diphenylimidazol in einer Zweistufenreaktion dargestellt werden.<sup>[114]</sup> Wie in Schema 15 ersichtlich ist, werden im ersten Schritt Benzoin und Formamid bei 170 °C zur Reaktion gebracht. Nach Aufarbeitung des Rohproduktes wird 4,5-Diphenylimidazol in einer Ausbeute von 97 % erhalten. Anschließend wird mittels Natriumhydrid das azide NH-Proton entfernt und unter Eiskühlung durch Methyljodid in einer exothermen Reaktion das Stickstoffatom methyliert. Das Imidazol kann so in einer Ausbeute von 78 % erhalten werden.



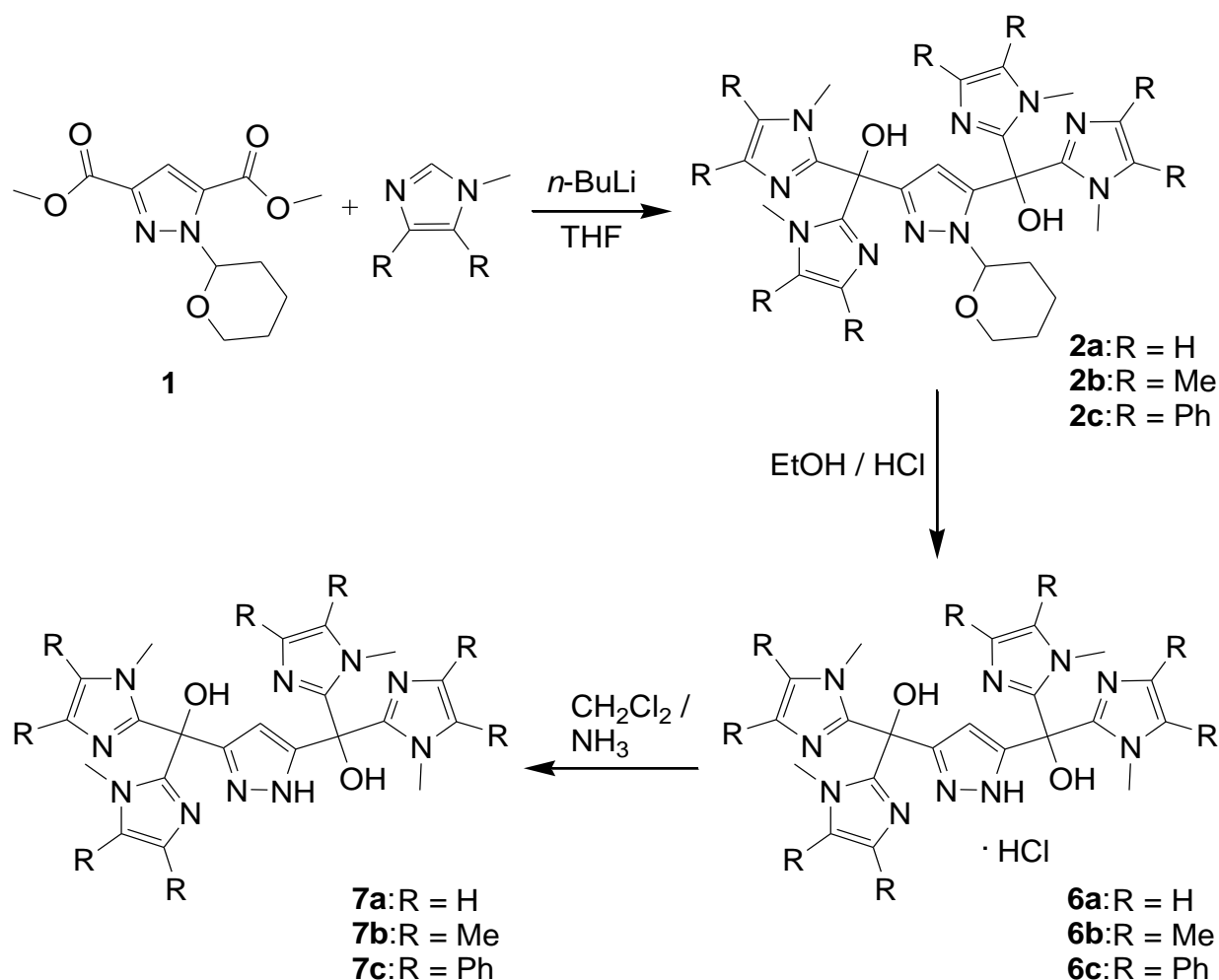
**Schema 15:** Synthese von 1-Methyl-4,5-diphenylimidazol.

Der Ligand HL<sup>3</sup> (**5c**) entsteht, wenn man ausgehend vom THP-geschützten Pyrazol-3,5-dicarbonsäuremethylester (**1**) die oben beschriebenen Reaktionen unter Verwendung von 1-Methyl-4,5-diphenylimidazol durchführt. Das entstehende Produkt konnte analysenrein erhalten werden. Trotzdem ist es nicht möglich, eine genaue Auswertung der <sup>13</sup>C-NMR-Spektren vorzunehmen, da die Verbindung **2c** viele Signale im Aromatenbereich enthält. Es ist lediglich durch Aufnahme von dept45-Spektren möglich, quartäre Kohlenstoffatome von CH-Gruppen zu unterscheiden. Es lassen sich nur 18 anstelle der erwarteten 22 Signale für quartäre aromatische C-Atome und 18 Signale für aromatische CH-Gruppen statt der erwarteten 24 Signale identifizieren. Die Ursache dafür liegt in dem geringen Unterschied der chemischen Verschiebungen aller Phenyl- und Imidazol-Signale. Aufgrund der Ähnlichkeit überlagern sich einige der Signale und sind somit nicht voneinander zu unterscheiden. Wie auch schon beim Hydrochlorid des Liganden HL<sup>2</sup> lässt sich **4c** ebenso nicht direkt aus der ethanolischen HCl mit Diethylether ausfällen. Will man das Hydrochlorid **4c** als weißen Feststoff erhalten, ist ein Ausfällen mit Diethylether aus der entsprechenden Chloroform-Lösung notwendig. Die Elementaranalyse dieser Verbindung zeigt einen hohen Chlorid-Gehalt. Dieser Wert lässt den Schluss zu, dass 4.9 HCl-Moleküle zusätzlich an Verbindung **4c** gebunden sind. Das gleiche Phänomen kann bei allen in dieser Arbeit synthetisierten

Hydrochloriden beobachtet werden. Daraus kann man ableiten, dass neben dem Pyrazol auch alle Imidazolringe protoniert vorliegen. Diese Tatsache lässt sich ebenso mit den gewonnenen <sup>1</sup>H-NMR-Daten belegen. Darin findet man ein sehr breites Signal bei variabler chemischer Verschiebung mit einer Intensität von 6 bis 7, das den NH-Protonen zuzuordnen ist. Der Ligand HL<sup>3</sup> (**5c**) lässt sich nach Neutralisation des Hydrochlorides **4c** ebenfalls durch Ausfällen aus einer Dichlormethanlösung mit *n*-Hexan als weißgrauer Feststoff erhalten. Auch diese Verbindung lässt sich damit analysenrein herstellen. Obwohl diese Verbindung C<sub>2</sub>-symmetrisch ist und viele Kohlenstoffatome äquivalent werden, ist es nicht möglich, eine exakte Zuordnung für alle Signale im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum zu treffen. So lassen sich zum Beispiel die Signale für alle quartären C-Atome der Imidazol- und Phenylringe nicht zuordnen, da es zu einer Überlagerung mit anderen Signalen kommt.

### 3.3. Darstellung von HL<sup>4</sup>, HL<sup>5</sup> und HL<sup>6</sup>

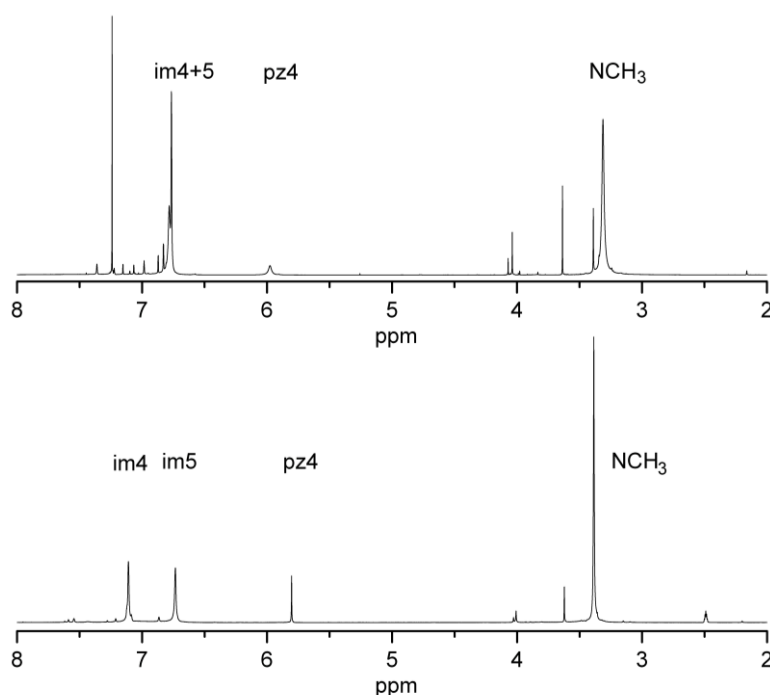
Eine Reihe weiterer Liganden lassen sich nach dem in Schema 16 gezeigten Synthesepfad darstellen. Wenn man auf die Etherbildung verzichtet und die THP-Schutzgruppe auf der Stufe der Alkoholverbindung **2a** entfernt, entsteht zunächst das Hydrochlorid **6a**. Diese Verbindung lässt sich nach Entfernen der Schutzgruppe mit ethanolischer HCl und anschließender Fällung mit Diethylether analysenrein gewinnen. Die sich daran anschließende Neutralisation zum Ligand zu HL<sup>4</sup> (**7a**) ist aufgrund der hohen Polarität dieser Substanz mit einigen Schwierigkeiten verbunden. Im Gegensatz zu HL<sup>1</sup> enthält Verbindung **7a** anstelle der beiden Methoxyfunktionen jeweils eine Hydroxylgruppe. Vor allem bei der Neutralisation des Hydrochlorides **6a** macht sich dies bemerkbar. Führt man diesen letzten Schritt in wässriger Lösung aus, ist es nicht



**Schema 16:** Darstellung der Liganden HL<sup>4</sup> (**7a**), HL<sup>5</sup> (**7b**) und HL<sup>6</sup> (**7c**).



möglich das Produkt mit organischen Lösungsmitteln wie Diethylether, Chloroform oder Dichlormethan zu extrahieren. Aus diesem Grund wurde auch bei dieser Synthese die neuartige Variante der Neutralisation mittels ammoniakalischer Dichlormethanlösung durchgeführt. Trotz der Verbesserung der Reaktionsbedingungen dieser letzten Stufe beträgt die Ausbeute für beide Schritte der THP-Abspaltung 21 %. Auch wenn dies sehr wenig erscheint, ist das Ergebnis doch erheblich besser als es bei wässriger Neutralisation zu erzielen ist. Nimmt man von dem neutralisierten Produkt ein <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum in CDCl<sub>3</sub> auf, so erhält man das in Abbildung 18 oben gezeigte Ergebnis.



**Abbildung 18:** <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von HL<sup>2</sup> (**7a**) in CDCl<sub>3</sub> (oben) und d<sub>6</sub>-DMSO (unten).

Für beide Imidazol-Rückgrat-Protonen erwartet man eigentlich zwei Singulets, die gegebenenfalls in zwei Dupletts aufgespalten werden durch die Kopplung zum benachbarten H-Atom. Stattdessen wird ein verbreitertes Signal erhalten mit vielen kleinen Signalen im Bereich von 6.80 ppm bis 7.20 ppm. Außerdem ist das Signal für das H-Atom in 4-Position des Pyrazolrings sehr breit und das NH-Proton liefert ebenfalls ein sehr breites Signal zwischen 11.50 ppm und 14.00 ppm. Aus diesem Grund wurde die gleiche Substanz in d<sub>6</sub>-DMSO vermessen (Abbildung 18 unten). Dabei ergaben sich für die Imidazol-Protonen die erwarteten Singulets bei 6.73 ppm und 7.11 ppm. Auch das H-Atom in 4-Position des Pyrazolrings ergibt ein scharfes Singulett bei 5.80 ppm. Ebenso wird auch das Signal für das NH-Proton zwischen 12.00 ppm und

13.00 ppm deutlich schärfer. Das Signal für beide OH-Protonen lässt sich aber auch in diesem Spektrum nicht erkennen.

Auch die Liganden HL<sup>5</sup> (**7b**) und HL<sup>6</sup> (**7c**) sind durch Abspaltung der THP-Schutzgruppe aus den entsprechenden Vorstufen **2b** und **2c** erhältlich (Schema 15). Ein großer Unterschied zur Synthese von HL<sup>2</sup> ist das Ausfällen der Hydrochloride. Entschützt man die Verbindung **2b** mit ethanolischer HCl, ist es anschließend nicht möglich das Hydrochlorid **6b** durch Versetzen mit Diethylether als Feststoff zu erhalten. In diesem Fall entsteht ein braunes Öl. Dieses Öl kann man zwar im Vakuum zu einem hellbraunen Feststoff trocknen, jedoch enthält die Substanz noch einige Verunreinigungen. Deshalb ist es besser, den Rückstand in Chloroform aufzunehmen und das Hydrochlorid mit einem großen Überschuss Diethylether auszufällen. Leider ist es trotzdem nicht möglich, die Verbindung **6b** analysenrein darzustellen. Dies liegt vor allem an Resten von freiem Trimethylimidazol und der Tatsache, dass dieses kleine Molekül sehr hygroskopisch ist. Dadurch kann der Dialkohol **2b** nicht imidazolfrei dargestellt werden – auch nicht durch nachträgliche Reinigung von **2b**. Die abschließende Neutralisation mit ammoniakalischer Dichlormethanolösung liefert den mit etwas Trimethylimidazol verunreinigten Liganden HL<sup>5</sup> (**7b**) mit einer Ausbeute von 58 %.

Das Vorgehen zur Darstellung von HL<sup>6</sup> (**7c**) ist identisch mit den bisher vorgestellten Synthesen. Nach Entfernen der THP-Schutzgruppe von Dialkohol **2c** kann das Hydrochlorid **6c** durch Fällung mit Diethylether aus der Methanolösung als hellgrauer Feststoff erhalten werden. Die Neutralisation zum Liganden HL<sup>6</sup> (**7c**) wird erneut mit ammoniakalischer Dichlormethanolösung durchgeführt. Es ist nicht möglich, alle quartären C-Atome im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum zweifelsfrei zuzuordnen. Außerdem konnte das erwartete breite Signal für beide C-Atome in 3- und 5-Position des Pyrazolrings nicht identifiziert werden. Dennoch können beide Substanzen analysenrein mit einer Ausbeute von 45 % über beide Stufen erhalten werden.

Alle sechs Liganden und deren Vorstufen (**2a** bis **7c**) sind zudem durch Massenspektrometrie und IR-Spektroskopie, sowie teilweise durch Elementaranalyse charakterisiert.

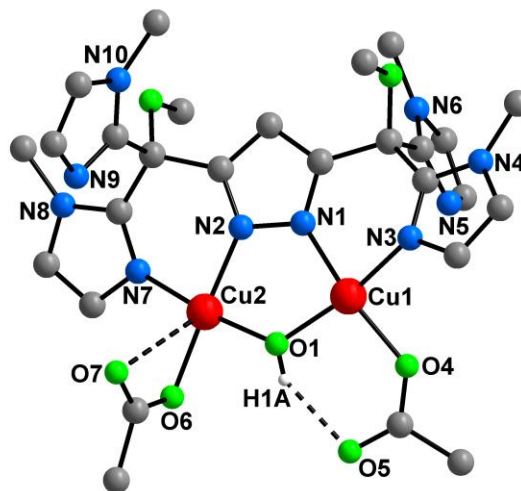
## 4. Darstellung der Komplexe

### 4.1. Darstellung der Kupfer(II)-Komplexe

Die in dieser Arbeit dargestellten Kupfer(II)-Komplexe wurden stets nach dem gleichen Schema synthetisiert. Der entsprechende Ligand wurde in einem Lösungsmittel (in der Regel Methanol) gelöst und mit zwei Äquivalenten  $\text{KO}^t\text{Bu}$  versetzt. Das erste Äquivalent der Base ist notwendig, um das acide NH-Proton der zentralen Pyrazoleinheit zu entfernen. Der deprotonierte Ligand wurde im Anschluss mit zwei Äquivalenten des entsprechenden Kupfer(II)-salzes versetzt. Das in der Lösung vorhandene zweite Äquivalent der Base soll zur Deprotonierung eines Wassermoleküls (aus dem Kristallwasser des Kupfersalzes) dienen, um ein Hydroxid-Ion zu generieren, das die Kupferionen verbrücken kann.

Die gebildeten Komplexe besitzen nur dann ausreichende Reinheit für die Durchführung von Analysen, wenn sie zuvor kristallisiert worden sind. Bei der Synthese bildet sich neben dem entsprechenden Kupferkomplex auch das Kaliumsalz des eingesetzten Anions. In der Regel ist es möglich, das weiße Kaliumsalz von der blaugefärbten Komplexlösung durch Filtration abzutrennen. Die daraus resultierende klare Lösung wird mit einem zweiten Lösungsmittel überschichtet. Dieses zweite Solvens besitzt schlechte Lösungseigenschaften und diffundiert langsam in die gefärbte Komplexlösung. Will man diesen Prozess noch verlangsamen, kann die Kristallbildung auch durch Dampfdiffusion erfolgen. Dabei sollte jedoch das zweite Solvens nicht nur schlechte Lösungseigenschaften besitzen, sondern zusätzlich einen hohen Dampfdruck aufweisen.

Setzt man den Liganden HL<sup>1</sup> (**5a**) mit diversen Kupfer(II)-Salzen um, so erhält man eine Vielzahl verschiedener Komplexstrukturen. Bei Verwendung von Kupfer(II)-acetat Hydrat entsteht der zweikernige Komplex **8** als violette nadelförmige Kristalle. Wie durch die Stöchiometrie der Reaktion gewünscht, sind zwei Kupferionen an einen Liganden koordiniert. Zwischen beiden Metallatomen bildet sich eine OH-Brücke mit einem Cu–O–Cu-Winkel von 124.89(9)°. Wie man in Abbildung 19 erkennen kann, ist ein Kupferzentrum quadratisch planar umgeben, während das Zweite sehr stark verzerrt quadratisch pyramidal koordiniert ist.



**Abbildung 19:** Festkörperstruktur von **8** (wegen der Übersichtlichkeit ist nur das H-Atom der OH-Gruppe dargestellt).

Beide Kupferatome werden durch das Pyrazolat in einem Abstand von 3.3367(5) Å fixiert und sind von jeweils zwei Stickstoffatomen koordiniert. Dabei stammt ein N-Donor vom Pyrazol, den zweiten N-Donor stellt ein Imidazolring zur Verfügung. An jedes Kupferatom koordiniert außerdem das Sauerstoffatom der OH-Brücke. Nur die Koordination des Acetations ist unterschiedlich: Einmal koordiniert nur ein Sauerstoffatom an das Kupferion, das zweite Sauerstoffatom des an Cu1 gebundenen Acetations wird durch eine schwache Wasserstoffbrückenbindung zum Wasserstoffatom der OH-Brücke stabilisiert (2.751(3) Å). Zum zweiten Kupferion binden beide O-Donoren des Acetations. Allerdings fällt auf, dass beide Cu2-O-Bindungen mit 1.9401(16) Å und 2.737(2) Å eine sehr unterschiedliche Bindungslänge besitzen. Das spricht für eine semi-bidentate Bindungsart des Acetat-Ions an Cu2. In Tabelle 1 sind einige wichtige Bindungswinkel und -abstände zusammengefasst.

## Darstellung der Kupfer(II)-Komplexe

Abstände [Å]			
Cu1–N1	1.9467(19)	Cu2–N2	1.9597(18)
Cu1–N3	1.9751(18)	Cu2–N7	1.978(2)
Cu1–O1	1.8726(16)	Cu2–O6	1.9401(16)
Cu1–O4	1.9371(17)	Cu2–O1	1.8911(18)
		Cu2–O7	2.737(2)
O1–H1A $\cdots$ O5	2.751(3)	Cu1 $\cdots$ Cu2	3.3367(5)
Winkel [°]			
O4–Cu1–N1	164.50(9)	O6–Cu2–N2	177.67(8)
O1–Cu1–O4	98.21(7)	N2–Cu2–N7	87.81(8)
O1–Cu1–N1	86.54(7)	O1–Cu2–O6	90.98(7)
O1–Cu1–N3	165.58(9)	O1–Cu2–N2	86.84(8)
O4–Cu1–N3	89.63(7)	O1–Cu2–N7	172.04(8)
N1–Cu1–N3	89.06(8)	O6–Cu2–N7	94.28(8)
Cu1–O1–Cu2	124.89(9)		

**Tabelle 1:** Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und Bindungswinkel (in °) für **8**.

Desweiteren kann man in der obigen Struktur deutlich erkennen, dass ein Imidazolring jeder Ligandhälfte von den Kupferionen weggedreht ist und somit nicht an der Koordination beteiligt ist. Diese Tatsache liegt im Design des Liganden begründet. Aufgrund des zentralen, verbrückenden Kohlenstoffatoms neben dem Pyrazol wird eine Bindungstasche gebildet, die eine facial tridentate Koordinationsumgebung um ein Metallion vorgibt. Das Kupfer(II)-Ion bevorzugt jedoch tetragonale Koordinationsgeometrien.

Das UV/Vis-Spektrum dieses Komplexes zeigt drei markante Absorptionen bei 559 nm ( $\epsilon = 120 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$ ), 332 nm ( $\epsilon = 2860 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) und 230 nm ( $\epsilon = 36000 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$ ).

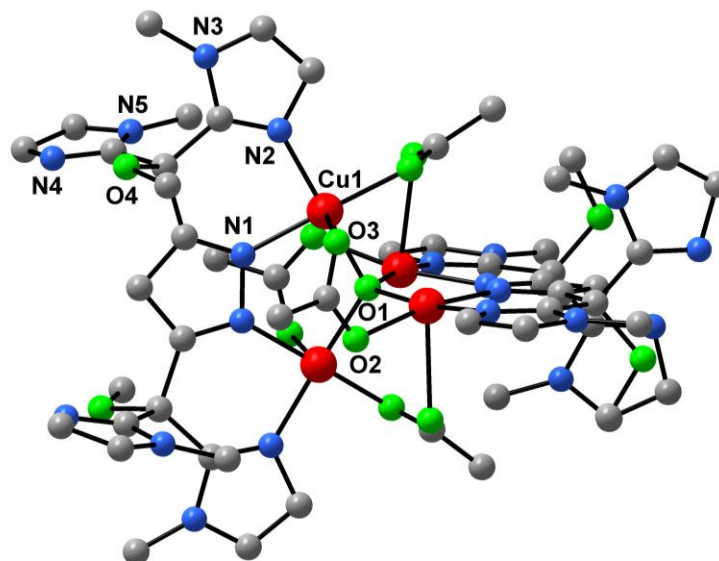
Diese Werte sind charakteristisch für Kupfer(II)-Komplexe, in denen die Kupfer-Ionen quadratisch planar bzw. quadratisch pyramidal koordiniert sind.

Dagegen ist das erhaltene Massenspektrum nicht so aussagekräftig. Dabei spielt es keine entscheidende Rolle, mit welcher Methode das Massenspektrum aufgenommen wurde. So zeigt das FAB<sup>+</sup>-Spektrum in den verschiedensten Matrices eine Vielzahl von Signalen bis zu  $m/z = 1383.8$ , was nicht allein von dem dinuklearen Kupfer(II)-Komplex herrühren kann. Da jedoch ein Einkristall vermessen wurde, müssen diese Signale durch Reaktionen unter den Messbedingungen verursacht worden sein. Eine Zuordnung kann nicht für alle Peaks getroffen werden. Das Fragment mit einer Masse von 1141.1 entspricht der Zusammensetzung  $[L^1_2Cu_3]^+$ . Aber auch eindeutige Bestandteile, die den Komplex **8** repräsentieren sind zu finden, wie z. B.  $m/z = 719.0$  für  $[L^1Cu_2(OAc)_2]^+$  oder auch  $m/z = 659.9$  für  $[L^1Cu_2(OAc)]^+$ .

Der Komplex **8** kann nur in reiner Form erhalten werden, wenn das Rohprodukt mittels Sephadex-Ionenaustauscher gereinigt wird. Ansonsten erhält man einen weiteren türkisfarbenen, acetathaltigen Komplex. Beim Versuch, Komplex **8** durch wiederholtes Umkristallisieren aus Dichlormethan/Hexan zu reinigen, konnte eine Umwandlung des zweikernigen Komplexes **8** in die vierkernige Koordinationsverbindung **9** beobachtet werden. Je öfter diese Prozedur erfolgte und die türkisfarbenen Kristalle von den violetten Nadeln abgetrennt wurden, desto mehr bildete sich vom vierkernigen Kupfer(II)-Komplex **9**.

Die röntgenographische Strukturanalyse der türkisfarbenen Kristalle von **9** ergab, dass sich zwei Äquivalente des Komplexes **8** unter Abspaltung eines Moleküls Wasser zusammengelagert haben und die in Abbildung 20 gezeigte Festkörperstruktur von **9** ergaben. Dabei muss angemerkt werden, dass die Qualität der Kristalle und somit auch die Qualität der erhaltenen Strukturdaten für exakte Vergleiche mit anderen Komplexen unzureichend ist.

Es entsteht ein  $Cu_4O$ -Kern, in dem alle vier Metallionen tetraedrisch um das zentrale Sauerstoffatom gebunden sind. Alle vier Kupferatome sind quadratisch pyramidal umgeben.



**Abbildung 20:** Festkörperstruktur von **9** (zur besseren der Übersichtlichkeit sind keine H-Atome dargestellt).

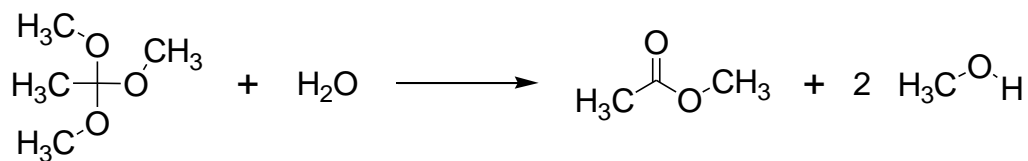
Die Koordinationsgeometrie für fünffach koordinierte Metallzentren kann durch den Parameter  $\tau$  quantifiziert werden. Er ergibt sich aus der folgenden Gleichung:  $\tau = (\beta - \alpha)/60^\circ$ .  $\alpha$  und  $\beta$  sind die beiden größten Winkel an den fünffach koordinierten Metallzentren, die von den Donoren eingeschlossen werden. Es gilt:  $\beta > \alpha$ . Für eine ideale trigonale Bipyramide ergibt sich damit der Wert  $\tau = (180^\circ - 120^\circ)/60^\circ = 1$  und für eine ideale quadratische Pyramide  $\tau = (180^\circ - 180^\circ)/60^\circ = 0$ .<sup>[115]</sup>

Anhand der Bindungswinkel, die sich aus den kristallographischen Daten ermitteln lassen, kann ein  $\tau$ -Wert von 0.05 für alle äquivalenten Kupferzentren in **9** errechnet werden. Daraus lässt sich schließen, dass es sich hier um eine nahezu perfekte quadratisch-pyramidale Koordinationsumgebung handelt.

Die Basis der quadratischen Pyramide wird von zwei Stickstoffatomen und zwei Sauerstoffatomen gebildet. Der eine N-Donor gehört zum Pyrazolkern und der andere zu einem Imidazolring. Bei den Sauerstoffatomen stammt eins vom zentralen Baustein des Komplexes und der zweite O-Donor ist ein Teil des Acetations. Das zweite Sauerstoffatom des Acetations besetzt die axiale Koordinationsstelle am Kupfer-Ion. Aufgrund der tetraedrischen Anordnung um das zentrale Sauerstoffatom stehen beide Liganden senkrecht zueinander. Auch in diesem Komplex ist jeweils nur ein

Imidazolring an das Kupferion gebunden. Der zweite Imidazolring jeder Ligandseite ist weggedreht und steht nicht für die Koordination zur Verfügung.

Um die vierkernige Struktur **9** gezielt herzustellen, gibt es zahlreiche Varianten. Formal muss ein Äquivalent Wasser aus zwei Molekülen **8** entfernt werden. Dafür sind in der organischen Chemie einige Verfahren entwickelt worden. Zum Einen ist es möglich, die Edukte mit Orthoestern zur Reaktion zu bringen. Dabei entsteht nach Abspaltung von Wasser der entsprechende Alkohol und der dazugehörige Carbonsäureester. Zur Verdeutlichung ist in Schema 17 die Reaktion von Trimethylorthoacetat mit Wasser gezeigt. Als Produkte entstehen bei dieser Hydrolyse Methanol und Essigsäuremethylester. Da die Reaktion in Methanol abläuft, ist die Bildung von Methanol nicht störend. Der Ester lässt sich aufgrund seines niedrigen Siedepunktes von ca. 56 °C ebenfalls relativ einfach durch Destillation aus dem Reaktionsgemisch entfernen.



**Schema 17:** Hydrolyse von Orthoestern.

Wenn man den Komplex **8** mit Trimethylorthoacetat zur Reaktion bringt und das Reaktionsgemisch mehrere Stunden unter Rückfluss sieden lässt, kommt es jedoch nicht zu einer Farbänderung. Die Lösung bleibt violett gefärbt. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass keine Reaktion zu Komplexverbindung **9** stattgefunden hat.

Wenn man davon ausgeht, dass für die Kondensation zweier Komplexe **8** zu Verbindung **9** die OH-Brücke eines Komplexes **8** protoniert oder deprotoniert werden muss, um eine aktive Spezies zu erzeugen, besteht außerdem die Möglichkeit, den Komplex **8** mit Säuren oder Basen zur Reaktion zu bringen. Die zwischenzeitlich generierte aktive Spezies kann in einem weiteren Schritt die Kondensation mit dem zweiten Molekül **8** eingehen und somit auch die Abspaltung von Wasser ermöglichen. Dabei bieten sich vor allem Essigsäure und acetathaltige Salze an, da so die Bildung von Komplexen mit anderen Gegenionen oder Brücken ausgeschlossen werden kann. Wenn man die Koordinationsverbindung **8** in Dichlormethan löst und anschließend



wässrige Natriumacetatlösung zugibt, entfärbt sich die organische Phase, da sich Verbindung **8** viel besser in Wasser löst. Das gleiche Ergebnis erhält man, wenn man wässrige Essigsäurelösungen zur Dichlormethanolösung von **8** zusetzt. In beiden Fällen wechselt der Kupfer-Komplex aus der organischen Phase in die wässrige Phase. Es findet jedoch keine Reaktion zu **9** statt.

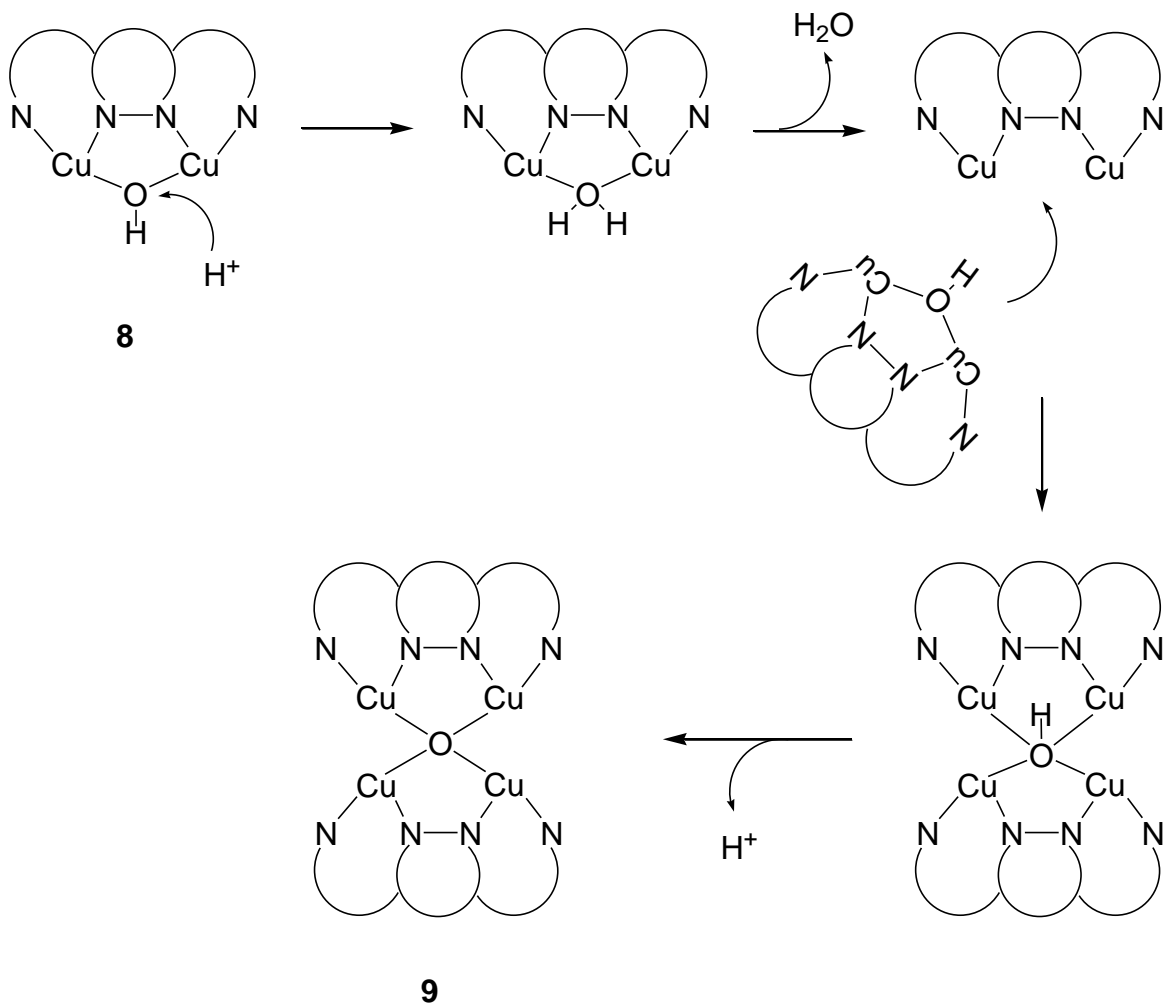
Ein oft genutztes Mittel, um Gleichgewichts-Reaktionen zu beeinflussen, die Wasser als ein Produkt ergeben, sind Wasserabscheider. Hierfür werden Lösungsmittel benötigt, die sich mit Wasser bei Raumtemperatur nicht mischen, aber ein Azeotrop mit Wasser bilden. Idealerweise sollte der Komplex **8** gut in diesem Lösungsmittel löslich sein. Ein Blick in die Literatur zeigt, dass Chloroform all diese Eigenschaften besitzt. Als Säure wird bei solchen Wasserabscheidungsreaktionen standardmäßig Trifluoressigsäure (TFA) oder *p*-Toluolsulfonsäure (*p*-TSA) eingesetzt. Allerdings hätten beide Säuren den Nachteil, dass sich eventuell Produkte mit anderen Gegenionen oder Brücken bilden können. Ein weiterer Nachteil von *p*-TSA wäre, dass es als Feststoff vorliegt und es somit ziemlich schwierig ist, eine kleine Menge genau zu dosieren. Dieses Problem könnte mit dem Anfertigen einer Stammlösung behoben werden. Jedoch fällt dabei Wasser als Lösungsmittel aus den oben beschriebenen Gründen aus.

Bringt man den in Chloroform gelösten Komplex **8** mit etwas TFA zur Reaktion, kann man weder eine Bildung von Wasser erkennen, die sich im Wasserabscheider über der organischen Phase bildet, noch lässt sich eine Farbänderung des Reaktionsgemisches erkennen. Daraus lässt sich schließen, dass  $\text{CHCl}_3$  für diese Reaktion ein ungeeignetes Lösungsmittel ist. Üblicherweise werden Wasserabscheidereaktionen in hochsiedenden Lösungsmitteln wie Toluol, Xylol oder höheren Kohlenwasserstoffen durchgeführt. Lösungsmittel wie Xylol oder Chlorbenzol lassen sich aber oftmals nicht restlos aus dem Reaktionsgemisch entfernen. Ein weiteres Argument gegen solch hochsiedende Lösungsmittel ist die mangelnde Löslichkeit des Komplexes **8** in Xylol oder anderen aromatischen Kohlenwasserstoffen. Aus diesem Grund muss man die Verbindung **8** in Toluol suspendieren, ehe TFA zugegeben und zum Rückfluss erhitzt wird. Bereits nach wenigen Augenblicken des Siedens lässt sich die Bildung eines Wassertropfens im Wasserabscheider beobachten. Ein weiteres Indiz für eine erfolgte Reaktion ist, dass die Färbung der Suspension von violett nach türkisfarben übergeht. Damit beim

## Darstellung der Kupfer(II)-Komplexe

anschließenden Kristallisieren des Produktes nicht das Acetat-Ion gegen Trifluoracetat ausgetauscht wird, führt man diese Reaktion ganz analog mit Eisessig anstelle von TFA unter identischen Reaktionsbedingungen durch. Auch in diesem Fall lässt sich die Bildung eines Wassertropfens beobachten. Sowohl Komplex **8** als auch Verbindung **9** sind in Toluol absolut unlöslich. Jedoch ist deutlich erkennbar, dass die Färbung der Suspension sich von violett nach türkisfarben verändert. Abschließend kann die abgekühlte Lösung filtriert, der türkisfarbene Feststoff im Hochvakuum getrocknet und dann aus Dichlormethan/Diethylether oder Dichlormethan/*n*-Hexan zur Kristallisation gebracht werden.

Anhand der gewonnenen Erkenntnisse, dass die Reaktion säurekatalytisch abläuft, lässt sich folgender Reaktionsmechanismus für die Bildung der Cu<sub>4</sub>O-Einheit postulieren (Schema 18).



**Schema 18:** Postulierter, schematischer Ablauf der Komplexbindung von **8** zu **9** (Ladungen und nichtkoordinierte Imidazolringe sowie Acetat-Coliganden werden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt).

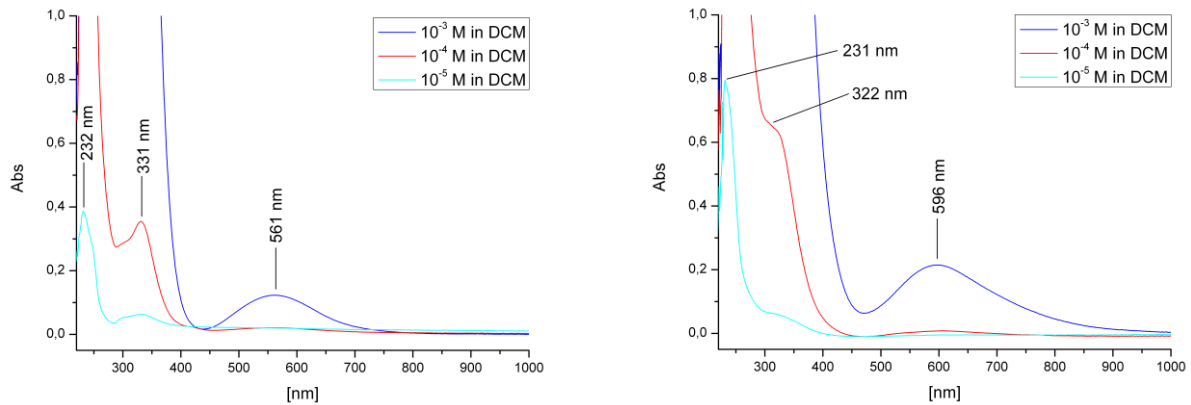
Zuerst kommt es zu einer Protonierung der OH-Brücke im zweikernigen Kupferkomplex **8**. Das daraus gebildete Wassermolekül kann danach leicht den Komplex verlassen. Die nun entstandene freie Koordinationsstelle wird durch den Einschub einer zweiten [Cu-(OH)-Cu]-Einheit gefüllt. Dabei orientiert sich das freie Elektronenpaar des Sauerstoffatoms in Richtung der „halbnackten“ Kupferionen. Nach Koordination kommt es abschließend zur Deprotonierung der OH-Gruppe und es bildet sich das zentrale Oxidion, tetraedrisch koordiniert von vier Kupferionen in Komplex **9**.

Außerdem gibt es noch die Möglichkeit, die Umwandlung von **8** in **9** basenkatalysiert durchzuführen. Wie oben bereits beschrieben entfällt dabei der Einsatz wässriger Lösungen, da sonst der Komplex aus der organischen Phase herausgelöst wird und keine Reaktion stattfinden kann. Bei der Bildung von Komplex **8** aus Ligand HL<sup>1</sup>, Kalium-*tert*-butanolat und Kupferacetat Hydrat in Methanol entsteht neben dem gewünschten Komplex auch Kaliumacetat. Ein Blick in ein Tabellenbuch zeigt, dass es sich hierbei um ein schwach basisches Salz handelt.<sup>[116]</sup> Es liegt also nahe, dass man das tiefblau gefärbte Rohprodukt in Toluol suspendiert und anschließend mit Wasserabscheider zum Rückfluss sieden lässt. Auch hier kann bereits nach kurzer Zeit die Bildung eines Wassertropfens registriert werden. Außerdem verändert sich auch hier die Farbe von dunkelblau violett nach türkis.

Eine Alternative für die basenkatalysierte Reaktionsdurchführung ist die Verwendung von Natriumhydroxid. Dafür wurde das Lösungsmittel von der Reaktionslösung entfernt, in Dichlormethan erneut gelöst und filtriert. Nachdem das Lösungsmittel wieder entfernt wurde, erhielt man einen dunkelblauen Feststoff von Komplex **8**. Dieser konnte zusammen mit fein gemörsertem Natriumhydroxid in Toluol suspendiert werden. Da sich bereits nach kurzer Zeit des Siedens zum Rückfluss ein Wassertropfen abgesetzt und sich die Farbe der Suspension von dunkelblau nach türkis verändert hatte, kann ebenfalls eine erfolgte Reaktion festgestellt werden. Die Suspension lässt sich filtrieren und nach Trocknen im Hochvakuum wird das türkisfarbene Rohprodukt in Dichlormethan gelöst und mittels *n*-Hexan zum Kristallisieren gebracht.

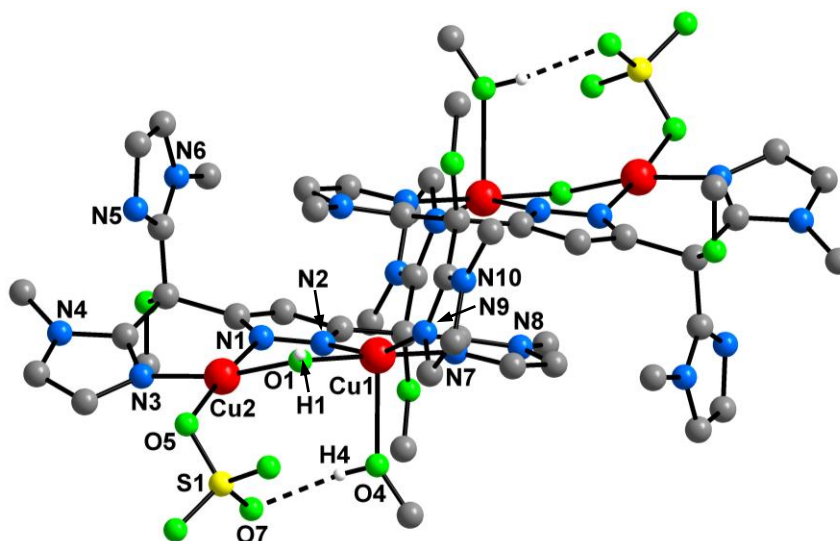
## Darstellung der Kupfer(II)-Komplexe

Die in Dichlormethan gemessenen UV/Vis-Spektren der acetathaltigen Komplexe **8** und **9** einen signifikanten Unterschied. Die Bande des d-d-Überganges ist für **8** bei 561 nm zu finden. In Komplex **9** verschiebt sich dieses Signal zu 596 nm (Abbildung 21).



**Abbildung 21:** Vergleich der UV/Vis-Spektren von **8** (links) und **9** (rechts).

Der stufenförmige tetranukleare Kupfer(II)-Komplex **10** entsteht, wenn man den deprotonierten Liganden HL<sup>1</sup> mit Kupfersulfat Pentahydrat in Methanol zur Reaktion bringt. Dabei handelt es sich um einen vierkernigen Kupfer(II)-Komplex mit einem Inversionszentrum (Abbildung 22). Auch in diesem Fall ist wieder ein Kupferion quadratisch planar koordiniert, da sich einer der äußeren Imidazolringe wegdreht und nicht für die Koordination am Metallzentrum zur Verfügung steht. Die vier Koordinationsstellen der äußeren Kupfer(II)-Ionen werden von zwei N-Donoren und zwei O-Donoren gebildet. Einen N-Donor stellt hierbei der Pyrazolring und den anderen Stickstoffdonor der Imidazolring zur Verfügung. Bei den zwei O-Donoren handelt es sich zum Einen um das Sauerstoffatom der OH-Brücke und zum Anderen um ein Sauerstoffatom des Sulfat-Ions. Die zwei inneren Kupferionen sind nahezu ideal quadratisch pyramidal koordiniert ( $\tau = 0.16$ ).



**Abbildung 22:** Festkörperstruktur von **10** (wegen der Übersichtlichkeit sind alle H-Atome außer den OH-Protonen nicht abgebildet).

Methanol ist jeweils der axiale Ligand. Die Basis bilden ein O-Donor der OH-Brücke und drei N-Donoren: Der Pyrazolring bindet mit einem N-Atom an das Metallzentrum. Einen weiteren N-Donor stellt der Imidazolring zur Verfügung, der an diesem Pyrazolring gebunden ist. Den dritten N-Donor stellt der weggeklappte Imidazolring des jeweils anderen Liganden bereit. Wie schon in Verbindung **8** binden die beiden Imidazolringe einer Ligandhälfte nicht an ein und dasselbe Kupferion.

In Tabelle 2 sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel für Komplex **8** dargestellt. Darin ist zu sehen, dass die axiale Bindung zum Sauerstoffatom des Methanols wegen des Jahn-Teller-Effekts um ca. 0.4 ppm länger ist als die basalen Bindungen. Es handelt sich somit lediglich um eine schwache koordinative Bindung.

Abstände [Å]

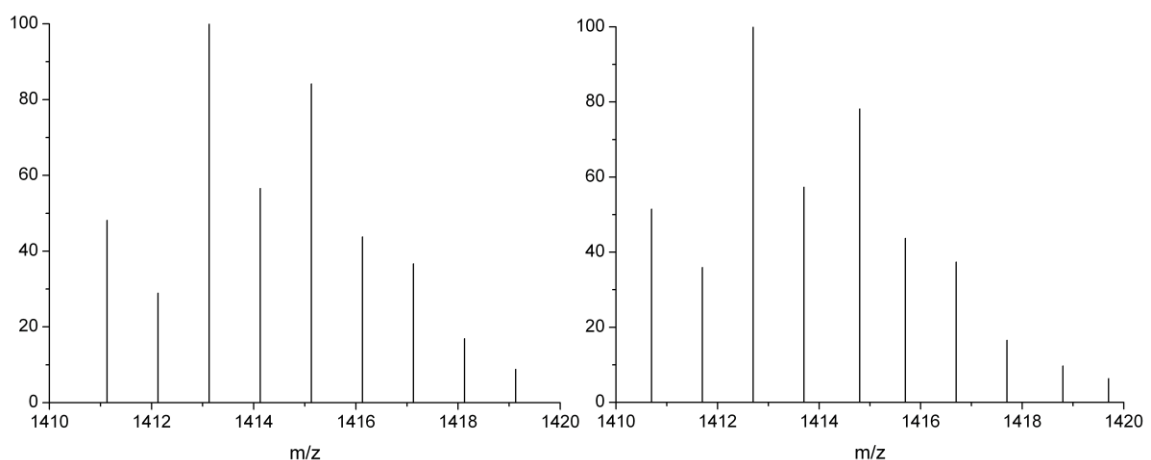
Cu1–N1	1.935(4)	Cu2–N2	1.970(4)
Cu1–N3	1.966(4)	Cu2–N7	1.993(4)
Cu1–O1	1.892(3)	Cu2–N9'	2.007(4)
Cu1–O5	1.936(3)	Cu2–O1	1.922(3)
O4–H4···O7	1.91(7)	Cu1···Cu2	3.2945(8)

## Darstellung der Kupfer(II)-Komplexe

Winkel [°]			
O5–Cu1–N1	167.78(17)	N9'–Cu2–N2	165.42(15)
O1–Cu1–O5	95.72(14)	N2–Cu2–N7	88.40(15)
O1–Cu1–N1	85.65(14)	O1–Cu2–N9'	89.18(14)
O1–Cu1–N3	167.47(16)	O1–Cu2–N2	86.42(14)
N1–Cu1–N3	89.52(15)	O1–Cu2–N7	174.81(15)
O5–Cu1–N3	91.44(15)	N7–Cu2–N9'	95.92(15)
N1–Cu1–O5	167.78(17)	O1–Cu2–O4	86.60(14)
N2–Cu1–O4	97.32(15)	N7–Cu2–O4	93.79(14)
N9'–Cu2–O4	96.29(15)	Cu1–O1–Cu2	119.47(18)

**Tabelle 2:** Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und Bindungswinkel (in °) für **10**.

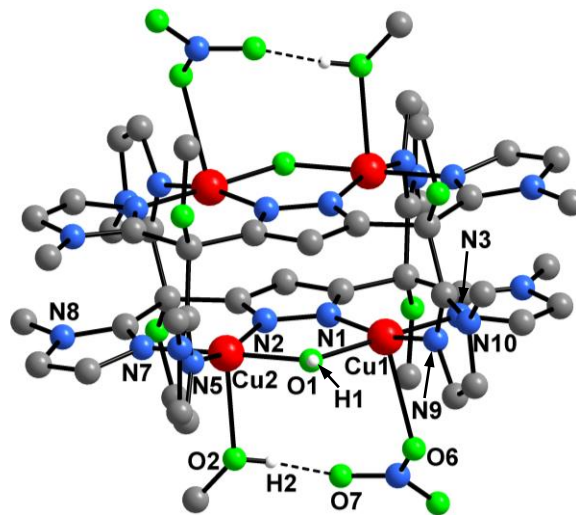
Im IR-Spektrum des Komplexes **10** lassen sich zahlreiche Banden identifizieren. Neben den üblichen Banden für aromatische und alkyliche C-H-Schwingungen zwischen  $2933\text{ cm}^{-1}$  und  $3128\text{ cm}^{-1}$  lässt sich auch die O-H-Schwingung bei  $3400\text{ cm}^{-1}$  ausmachen. Das Massenspektrum zeigt mehrere Peaks, die sich den entsprechenden Fragmenten zuordnen lassen. Der gefundene Molpeak für  $[\text{L}^1_2\text{Cu}_4(\text{OH})(\text{SO}_4)_2]^+$  ist in Abbildung 23 dem berechneten Isotopenmuster für dieses Fragment gegenübergestellt.



**Abbildung 23:** Molpeak für **10**, gemessen (links) und berechnet (rechts).

Die Elementaranalyse auch von mehrfach umkristallisierten Proben weist darauf hin, dass pro Komplexmolekül 7 bis 8 Moleküle Kristallwasser in der Verbindung enthalten sind. Das widerspricht sich allerdings mit den Daten, die von der röntgenografischen Strukturaufklärung erhalten wurden. Möglicherweise verbrennt die Substanz nicht vollständig und liefert somit ungenaue Werte für die CHN-Bestimmung.

Setzt man für die Komplexbildung Kupfer(II)-nitrat Trihydrat ein, bilden sich ebenfalls vierkernige Komplexe. Allerdings sind die Metallatome in den Verbindungen **11a** (Abbildung 24) und **11b** (Abbildung 25) nicht stufenförmig, sondern rechteckig angeordnet.

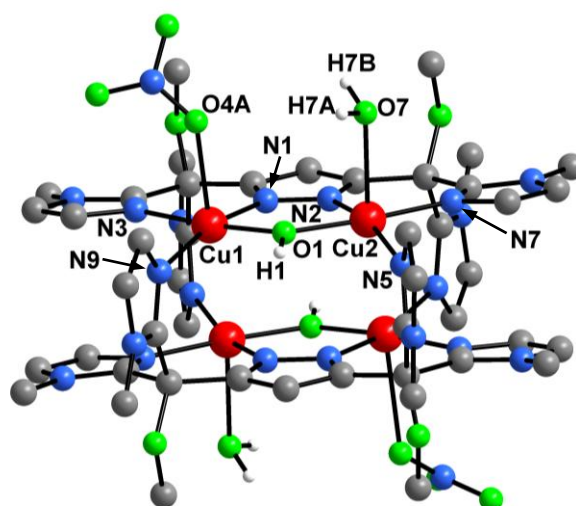


**Abbildung 24:** Festkörperstruktur des Dikations von **11a** (wegen der Übersichtlichkeit sind nur H-Atome der OH-Gruppen abgebildet).

Alle vier Kupferzentren sind quadratisch pyramidal koordiniert. Für Verbindung **11a** ergeben sich für die jeweils äquivalenten Kupferzentren  $\tau$ -Werte von 0.16 (Cu1) und 0.18 (Cu2). Wie aus Abbildung 24 ersichtlich ist, fungieren zweimal Methanol (Cu2) und zweimal das Nitrat-Ion (Cu1) als axiale Liganden. Allerdings sind alle vier Bindungen aufgrund der Jahn-Teller-Elongation relativ lang. So haben die Bindungen zum Sauerstoffatom des Methanols eine Länge von 2.312(4) Å und die Bindungen zum Sauerstoffatom des Nitrat-Ions weisen sogar eine Länge von 2.485(5) Å auf. In den bereits besprochenen Komplexverbindungen **8**, **9** und **10** war auffällig, dass die benachbarten Imidazolringe nicht an ein Kupfer-Ion binden. Entweder steht ein

Imidazolring weg und koordiniert überhaupt nicht, oder beide Imidazolringe koordinieren an verschiedene Kupferatome. Dieses Motiv tritt auch in diesem Komplex wieder auf. Knüpft man formal die freien Imidazolringe des Komplexes **10** an das Kupfer-Ion, das am weitesten von dem jeweiligen Heterozyklus entfernt ist, entsteht eine rechteckige Struktur. Beide Liganden verschränken sich nicht nur in der Mitte des Komplexes, sondern auch an beiden Seiten. Zwischen einem Sauerstoffatom des Nitrat-Ions und dem Wasserstoffatom des Methanols bildet sich eine schwache Wasserstoffbrückenbindung aus (2.787(6) Å). Die zwei pyrazolverbrückten Kupferatome sind in einem Abstand von 3.3918(9) Å voneinander separiert (Tabelle 3). Das UV/Vis-Spektrum einer methanolischen Lösung dieses Komplexes weist zwei charakteristische Banden bei 578 nm ( $\epsilon = 238 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) für einen d-d-Übergang und 330 nm ( $\epsilon = 5200 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) für einen Ligand-Metall-Charge-Transfer auf. Eine weitere Absorption bei etwa 220 nm lässt sich nur als Schulter erahnen und muss dem  $\pi$ - $\pi^*$ -Übergang zugeschrieben werden.

Bei dem Versuch, den Komplex **11a** mittels Sephadex-Ionenaustauscher zu reinigen, sind aus der wässrigen Lösung dunkelblaue blockartige Kristalle gewachsen. Die röntgenographische Strukturaufklärung ergab die in Abbildung 25 dargestellte Struktur von **11b**. Wegen des veränderten Kristallisationsmediums sind die axialen Positionen der Kupfer-Ionen nicht mehr mit Methanol- sondern mit Wassermolekülen besetzt.

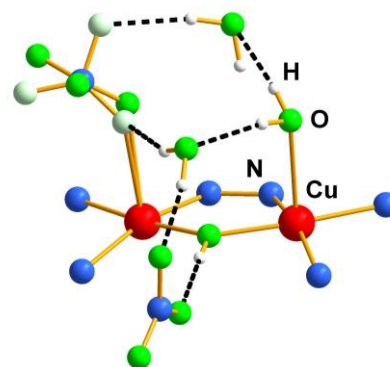


**Abbildung 25:** Festkörperstruktur des Dikations von **11b** (wegen der Übersichtlichkeit sind alle H-Atome außer den OH-Protonen nicht dargestellt).



Der Abstand der beiden pyrazolverbrückten Kupferatome ist mit 3.3731(5) Å geringfügig kleiner als in der entsprechenden Struktur mit Methanol als axialem Liganden. Alle vier Kupfer-Ionen haben eine quadratisch-pyramidale Koordinationsumgebung. Diese Tatsache wird durch die Werte für  $\tau_{\text{Cu1}} = 0.14$  und  $\tau_{\text{Cu2}} = 0.18$  bestätigt. Es fällt auf, dass im Unterschied zu Struktur **11a** keine Wasserstoffbrückenbindung zwischen dem koordinierten Wassermolekül und dem ebenfalls axial koordinierten Nitrat-Ion vorhanden ist.

Betrachtet man die Kristallstruktur jedoch näher, ist ein kleines Geflecht aus Wasserstoffbrückenbindungen erkennbar. In Abbildung 26 ist ein Ausschnitt aus der Kristallstruktur abgebildet, der die zwei oberen Kupfer(II)-Ionen aus Abbildung 25 mit allen koordinierten Atomen zeigt. Man sieht zum einen die quadratisch-pyramidale Koordinationsumgebung der Kupferionen und zum anderen das sich darüber aufbauende Wasserstoffbrückengebilde zwischen dem fehlgeordneten, koordinierten Nitrat-Ion und koordinierten, sowie im Kristall eingelagerten Wassermolekülen. Alle Wasserstoffbrückenbindungen (gestrichelte Linien) sind zwischen 2.777(4) Å und 2.940(4) Å lang. Diese Werte sprechen für eher schwache Wechselwirkungen.



**Abbildung 26:** Wasserstoffbrücken in Struktur **11b**.

In Tabelle 3 sind einige interessante Bindungslängen und Bindungswinkel der Komplexe **11a** und **11b** gegenübergestellt. In Verbindung **11b** sind die axialen Bindungen zum Sauerstoffatom des Nitrat-Ions mit 2.439(2) Å geringfügig kürzer und die axialen Bindungen zum Wassermolekül etwas länger (2.415(2) Å).

## Darstellung der Kupfer(II)-Komplexe

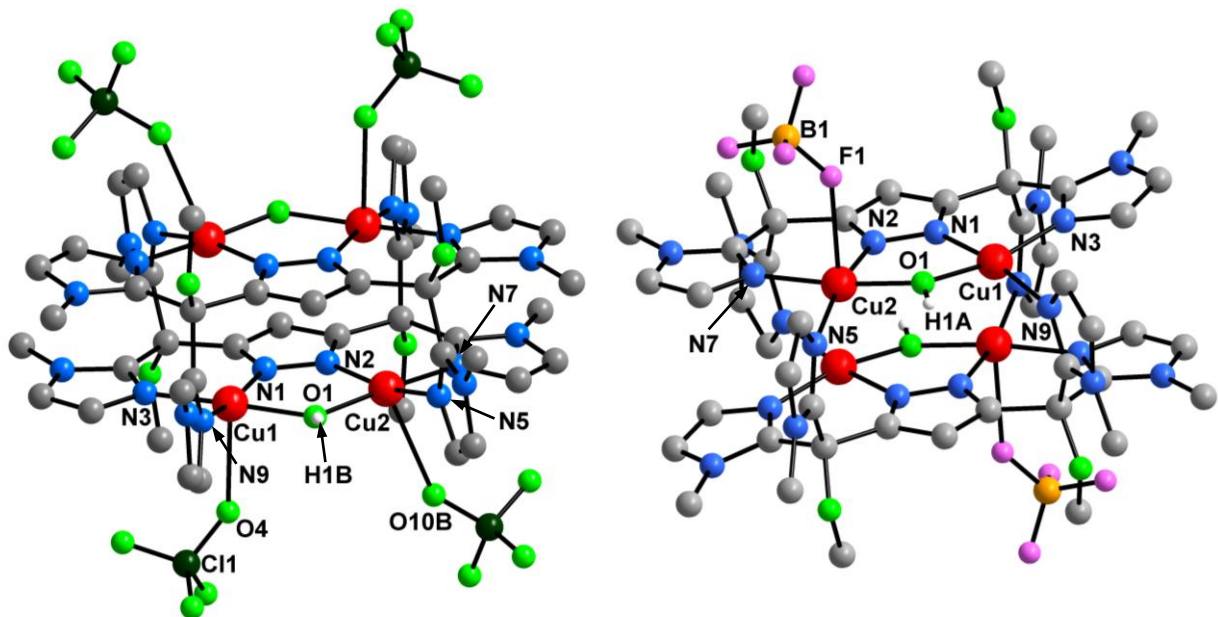
Abstände [Å]		
3.3918(9)	Cu1···Cu2	3.3731(5)
1.968(4)	Cu1–N1	1.975(2)
1.976(5)	Cu1–N3	1.974(3)
1.909(4)	Cu1–O1	1.889(2)
2.017(5)	Cu1–N9′	2.024(2)
2.485(5)	Cu1–O6 / Cu1–O4′	2.439(3)
1.981(4)	Cu2–N2	1.971(2)
1.967(5)	Cu2–N7	1.980(2)
1.913(4)	Cu2–O1	1.899(2)
2.027(5)	Cu2–N5′	2.024(2)
2.312(4)	Cu2–O2 / Cu2–O7	2.415(2)
Winkel [°]		
125.1(2)	Cu1–O1–Cu2	125.88(11)
166.06(19)	N9′–Cu1–N1	166.13(10)
89.79(18)	N1–Cu1–N3	89.55(10)
175.46(18)	O1–Cu1–N3	174.68(9)
86.64(17)	O1–Cu1–N1	86.36(9)
94.37(19)	N3–Cu1–N9′	94.03(10)
164.09(18)	N5′–Cu2–N2	164.71(10)
89.38(18)	N2–Cu2–N7	89.17(9)
174.95(18)	O1–Cu2–N7	175.21(9)
86.22(17)	O1–Cu2–N2	86.36(9)
94.39(19)	N5′–Cu2–N7	94.37(10)

**Tabelle 3:** Vergleich ausgewählter Bindungslängen (in Å) und Bindungswinkel (in °) von **11a** (links) und **11b** (rechts).

In dem UV/Vis-Spektrum des Komplexes **11b** in wässriger Lösung lassen sich wie schon für **11a** zwei eindeutige Banden erkennen. Diese sind denen von **11a** sehr ähnlich mit 575 nm ( $\varepsilon = 323 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) und 330 nm ( $\varepsilon = 6610 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$ ). Auch die Schulter bei etwa 230 nm ist deutlich zu erkennen. Zum Vergleich ist von diesem

Komplex ein UV/Vis-Spektrum als Feststoff aufgenommen worden. Hier lassen sich aufgrund der Messbedingungen keine Aussagen über Extinktionskoeffizienten treffen. Jedoch kann man die erhaltenen Signale direkt miteinander vergleichen und Aussagen über die vorliegende Koordination treffen. Das Feststoff-UV/Vis-Spektrum von **11b** ergab drei deutliche Absorptionen bei 575 nm, 334 nm und 234 nm. Anhand dieser Werte ist klar ersichtlich, dass sich beim Lösen des Komplexes die Koordination um die Kupfer-Ionen nicht verändert. Der Komplex liegt in Lösung genauso vor, wie es in der Kristallstruktur zu sehen ist.

Außerdem sind Kupfer(II)-perchlorat Hexahydrat und Kupfer(II)-tetrafluoroborat Tetrahydrat für die Komplexsynthese mit HL<sup>1</sup> verwendet worden. In beiden Fällen entstehen die vierkernigen Kupfer(II)-Komplexe **12** und **13** mit rechteckiger Anordnung der Metallatome (Abbildung 27).



**Abbildung 27:** Festkörperstruktur von **12** (links) sowie des Dikations **13** (rechts). Wegen der Übersichtlichkeit sind nur die H-Atome der OH-Gruppen dargestellt.

In beiden Komplexen wiederholt sich das schon für **11a** und **11b** erhaltene Strukturmotiv. Die vier Kupfer(II)-Ionen sind jeweils rechteckig angeordnet und unterscheiden sich nur durch die axial koordinierten Co-Liganden. Für **12** ergeben sich vier quadratisch pyramidal koordinierte Kupferionen ( $\tau_{\text{Cu1}} = 0.13$  und  $\tau_{\text{Cu2}} = 0.14$ ). Die

axiale Koordinationsstelle wird durch Perchlorat-Ionen besetzt, und der Komplex ist somit nach außen neutral. Allerdings sind die Bindungslängen Cu-O<sub>ClO<sub>4</sub></sub> mit 2.495(7) Å und 2.72(3) Å sehr unterschiedlich. Im Falle des Komplexes mit Kupfer(II)-tetrafluoroborat **13** sind zwei der vier Kupfer-Ionen quadratisch pyramidal umgeben ( $\tau_{\text{Cu1}} = 0.12$ ). Auch hier ist das sehr schwach koordinierende Tetrafluoroborat-Ion der axiale Ligand für die fünffach koordinierten Kupfer(II)-Ionen mit einer Bindungslänge Cu-F<sub>BF<sub>4</sub></sub> von 2.4917(17) Å. Die großen axialen Abstände in **12** und **13** sprechen erneut für eine schwache bis sehr schwache Koordination, wie für ein d<sup>9</sup>-Metallion mit starker Jahn-Teller-Verzerrung zu erwarten.

Es fällt jedoch auf, dass bei Kristallisation dieses Komplexes aus Acetonitril/Diethylether violette Kristalle entstehen, die sich in Acetonitril nur sehr schlecht wieder lösen lassen. Das führt zu Schwierigkeiten bei der Durchführung der Analysen. Dieses Problem lässt sich jedoch beheben, wenn für die Kristallisation ein Gemisch aus Acetonitril und Chloroform verwendet wird. Es entsteht ein Komplex mit stark verbesserter Löslichkeit. Die experimentell gefundene Zusammensetzung stimmt für **12**·CHCl<sub>3</sub> sehr gut mit den berechneten Werten überein. Das enthaltene Chloroform könnte für die bessere Löslichkeit mit verantwortlich sein. Außerdem ist es denkbar, dass sich hier ein geladener Komplex gebildet hat, wie dies auch schon bei Verbindung **11a** und **11b** erfolgte. Somit wären erneut zwei Kupferionen quadratisch planar und die anderen beiden Kupferzentren quadratisch pyramidal koordiniert.

Zwei Kupferatome, die von einem Pyrazolring und einer Hydroxid-Einheit verbrückt werden, sind in **12** um 3.377(1) Å und in **13** um 3.3641(4) Å separiert. Dieser Wert liegt somit in dem Bereich, der auch schon für die Komplexe **8** bis **11b** erhalten wurde.

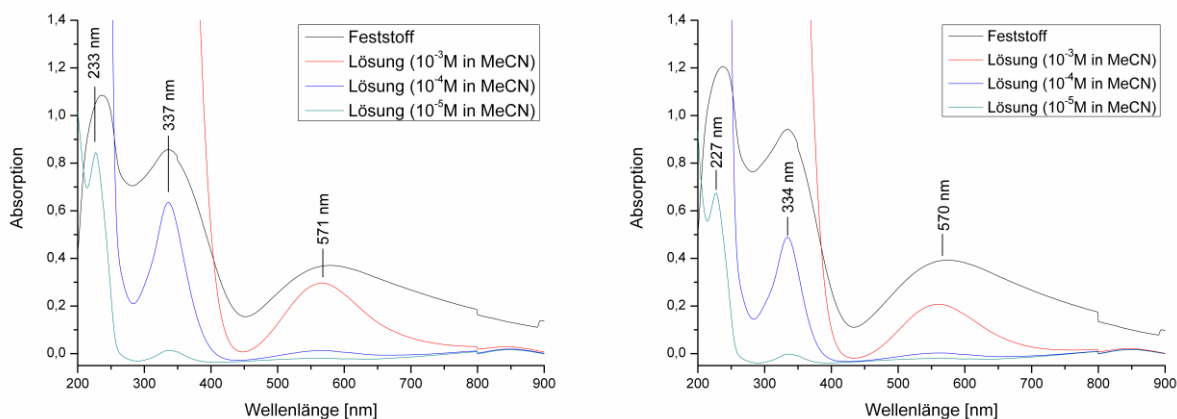
Anhand der in Tabelle 4 abgebildeten interessanten Bindungslängen und –winkel ist erkennbar, dass sich beide Komplexe sehr ähnlich sind.

## Darstellung der Kupfer(II)-Komplexe

Abstände [Å]		
3.377(1)	Cu1...Cu2	3.3641(4)
1.967(5)	Cu1–N1	1.9595(2)
1.965(6)	Cu1–N3	1.962(2)
1.906(5)	Cu1–O1	1.8950(18)
2.014(6)	Cu1–N9′	1.995(2)
2.495(7)	Cu1–O4	
1.966(5)	Cu2–N2	1.9673(19)
1.967(6)	Cu2–N7	1.966(2)
1.896(5)	Cu2–O1	1.9019(19)
2.021(6)	Cu2–N5′	1.989(2)
2.72(3)	Cu2–O10B / Cu2–F1	2.4917(17)
Winkel [°]		
125.3(2)	Cu1–O1–Cu2	124.75(11)
166.8(2)	N9′–Cu1–N1	170.03(8)
89.9(2)	N1–Cu1–N3	89.18(8)
174.9(2)	O1–Cu1–N3	167.26(8)
86.2(2)	O1–Cu1–N1	86.62(8)
90.3(3)	O1–Cu1–N9′	89.94(8)
94.2(3)	N3–Cu1–N9′	96.08(8)
165.3(2)	N5′–Cu2–N2	166.25(8)
89.5(2)	N2–Cu2–N7	90.28(8)
173.3(2)	O1–Cu2–N7	173.52(8)
86.5(2)	O1–Cu2–N2	86.19(8)
90.0(2)	O1–Cu2–N5′	90.18(8)
95.2(3)	N5′–Cu2–N7	94.49(8)

**Tabelle 4:** Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und Bindungswinkel (in °) von **12** (links) und **13** (rechts).

Eine weitere Gemeinsamkeit fällt auf, wenn man sowohl die in Acetonitril gemessenen UV/Vis-Spektren als auch die Festkörper-UV/Vis-Spektren von **12** und **13** miteinander vergleicht (Abbildung 28).



**Abbildung 28:** UV/Vis-Spektren in Lösung und als Feststoff von **12** (links) und **13** (rechts).

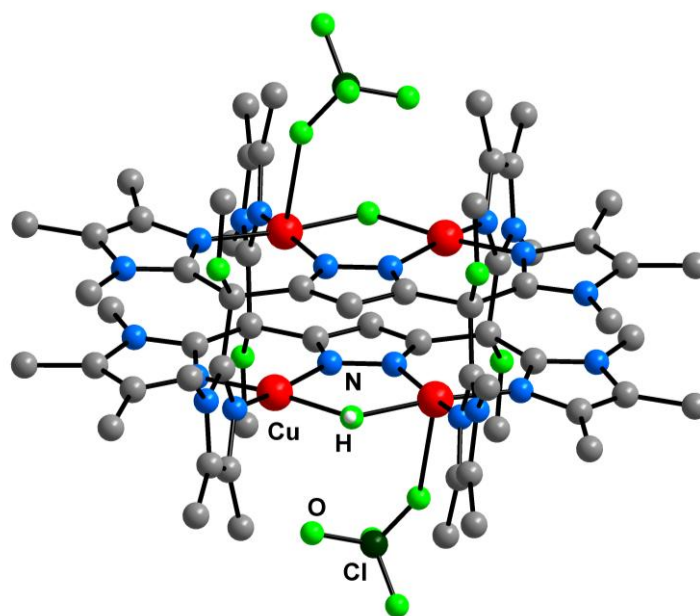
Auch für die Komplexe **12** und **13** lassen sich in den aufgenommenen UV/Vis-Spektren die typischen Absorptionsmaxima bei etwa 570 nm für den d-d-Übergang eines quadratisch pyramidal koordinierten Kupfer(II)-Ion finden. Außerdem sieht man bei 337 nm bzw. 334 nm ein Maximum für den LMCT-Übergang, sowie bei 233 nm bzw. 227 nm eine Bande für  $\pi$ - $\pi^*$ -Übergänge.

Da die Festkörper-UV/Vis-Spektren mit denen in Lösung übereinstimmen, kann man schließen, dass die durch Röntgenstrukturanalyse ermittelte Struktur auch in Lösung erhalten bleibt, wie dies auch schon für die Komplexe **8** bis **11b** beobachtet werden konnte.

Neben der hier vorgestellten Vielzahl von Kupfer(II)-Komplexen des Liganden HL<sup>1</sup> wurde ebenfalls versucht, kristalline Kupfer(II)-Komplexe mit den übrigen Liganden zu synthetisieren. Allerdings sind im Falle von HL<sup>3</sup> bis HL<sup>6</sup> nur Pulver entstanden, die keine ausreichende Reinheit für eine weitere Charakterisierung aufweisen. Aufgrund der OH-Funktionen im Liganden HL<sup>4</sup> lassen sich die Kupfer(II)-Komplexe nur in DMF, DMSO oder Wasser lösen. Eine Kristallisation aus diversen Lösungsmitteln war nicht erfolgreich. Bei Verwendung von HL<sup>3</sup> und HL<sup>6</sup> entstanden Kupfer(II)-Komplexe, die sich zwar alle sehr gut auch in Dichlormethan oder Aceton lösten, jedoch resultierten beim

Überschichten oder auch bei Dampfdiffusion mit anderen Lösungsmitteln ausschließlich Pulver.

Es ist allerdings gelungen, Kupfer(II)-Komplexe mit dem Liganden HL<sup>2</sup> zu synthetisieren. Deprotoniert man den Liganden in Methanol mit Kalium-*tert*-butanolat und gibt anschließend zwei Äquivalente Kupfer(II)-perchlorat hinzu, entsteht eine grün gefärbte Lösung. Nachdem das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das Rohprodukt in Acetonitril aufgenommen wurde, konnten durch Dampfdiffusion von Diethylether blauviolette Kristalle erhalten werden. Diese waren für die Röntgenstrukturanalyse geeignet und es wurde die in Abbildung 29 gezeigte Struktur von Komplex **14** erhalten.



**Abbildung 29:** Festkörperstruktur des Dikations von **14** (wegen der Übersichtlichkeit sind alle H-Atome außer den OH-Protonen und die nichtkoordinierenden Perchlorat-Ionen nicht abgebildet).

Zu sehen ist ein vierkerniger Komplex, in dem erneut die Kupfer(II)-Ionen rechteckig angeordnet sind. Auch dieser Ligand zeigt das gleiche Bindungsmotiv, wie der bereits vorgestellte Ligand HL<sup>1</sup>. Ein Imidazolring jeder Ligandseite bindet an das entsprechende Kupfer(II)-Ion. Der jeweils andere Imidazolring jeder Ligandhälfte koordiniert mit dem nicht-methylierten Stickstoffatom an ein benachbartes Kupfer-Ion.

## Darstellung der Kupfer(II)-Komplexe

Zwei Kupfer-Ionen werden von einem Pyrazolring verbrückt und so in einem Abstand von 3.4094(8) Å voneinander gehalten. Zusätzlich sind diese beiden Metallatome über eine OH-Brücke verknüpft. In Tabelle 5 sind einige Bindungslängen und -winkel für Komplex **14** aufgelistet.

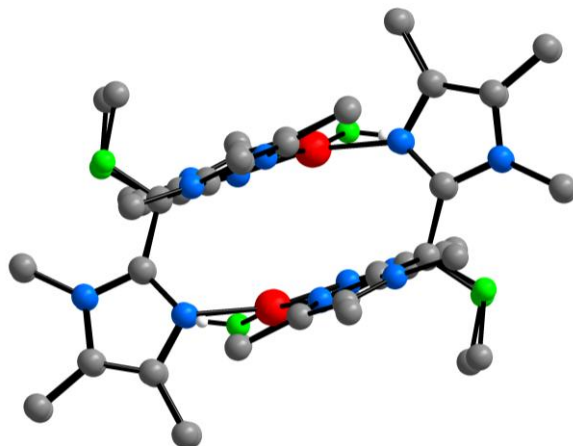
Abstände [Å]			
Cu1–N1	1.953(4)	Cu2–N2	1.964(3)
Cu1–N3	2.014(4)	Cu2–N7	2.008(4)
Cu1–O1	1.899(3)	Cu2–N5'	2.004(3)
Cu1–N9'	1.980(4)	Cu2–O1	1.893(3)
Cu1...Cu2	3.4094(8)	Cu2–O8	2.780(4)
Winkel [°]			
N9'–Cu1–N1	164.31(14)	N5'–Cu2–N2	163.17(15)
N3–Cu1–N9'	99.49(15)	N2–Cu2–N7	90.89(14)
O1–Cu1–N1	84.07(14)	O1–Cu2–N5'	85.90(14)
O1–Cu1–N3	170.77(14)	O1–Cu2–N2	84.52(14)
O1–Cu1–N9'	86.16(14)	O1–Cu2–N7	170.27(14)
N1–Cu1–N3	91.86(14)	N5'–Cu2–N7	100.52(15)
O1–Cu2–O8	85.79(13)	N5'–Cu2–O8	120.82(14)
N2–Cu2–O8	72.22(13)	N7–Cu2–O8	84.64(13)
Cu1–O1–Cu2	128.08(17)		

**Tabelle 5:** Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und Bindungswinkel (in °) von **14**.

Beide Cu-O1-Bindungen sind mit 1.899(3) Å und 1.893(3) Å deutlich kürzer als alle anderen Bindungen zu den Kupfer(II)-Ionen. Außerdem ist der große Cu1-O1-Cu2-Winkel von 128.08(17)° recht auffällig. Es handelt sich um den größten Winkel für diese Brücke, der in den hier vorgestellten Komplexen festgestellt werden konnte. Beide Kupfer(II)-Ionen liegen nahezu perfekt in der Ebene des Pyrazolrings. Es



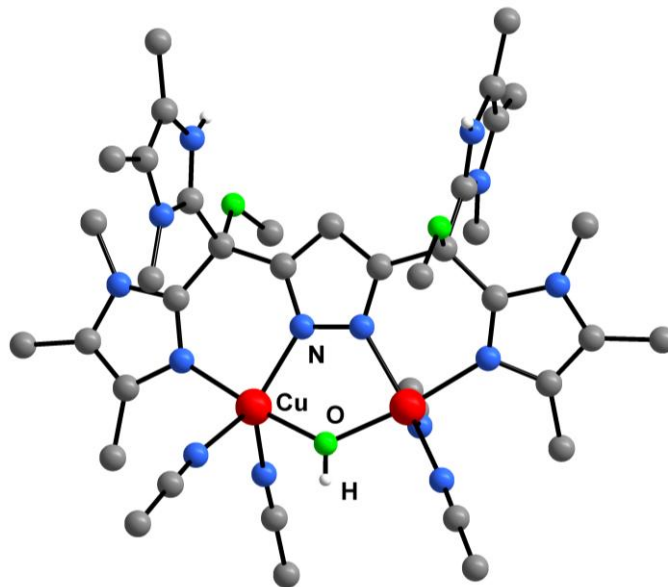
existiert nur ein geringer Torsionswinkel von  $2.027(6)^\circ$ . Diese Tatsache wird auch in der seitlichen Ansicht des Komplexes **14** deutlich (Abbildung 30).



**Abbildung 30:** Seitliche Ansicht des Tetrakations von **14** (wegen der Übersichtlichkeit sind alle H-Atome außer den OH-Protonen und die Perchlorat-Ionen nicht abgebildet).

Man kann hier ganz besonders gut den gebildeten Hohlraum mit Dimensionen von  $6.6127(2) \text{ \AA}$  und  $3.2721(2) \text{ \AA}$  erkennen. Die gegenüberliegenden Ebenen werden aus einem Teil des Liganden – Dikupfer-Pyrazolat-Einheit mit einem Imidazolring jeder Ligandhälfte – gebildet. Die restlichen Imidazolringe stehen sich an den Stirnseiten paarweise gegenüber.

Verwendet man zur Deprotonierung des Liganden Natriummethanolat anstelle von Kalium-*tert*-butanolat, tritt nach Zugabe von zwei Äquivalenten Kupfer(II)-perchlorat ebenfalls eine Grünfärbung der Lösung ein. Nachdem das Lösungsmittel entfernt wurde, ist das Rohprodukt erneut in Acetonitril aufgenommen worden und anschließend konnten mittels Dampfdiffusion von Diethylether Kristalle erhalten werden, die für eine röntgenografische Strukturaufklärung geeignet waren. In Abbildung 31 ist die dabei erhaltene Struktur des zweikernigen Kupfer(II)-Komplexes **15** gezeigt.



**Abbildung 31:** Festkörperstruktur des Tetrakations von **15** (wegen der Übersichtlichkeit sind alle H-Atome außer den NH- sowie OH-Protonen und die Perchlorat-Ionen nicht abgebildet).

Die Struktur ähnelt auf den ersten Blick dem zweikernigen Kupfer(II)-Komplex **8**. Auch hier sind zwei Kupfer(II)-Ionen sowohl durch den Pyrazolring als auch ein Hydroxid-Ion verbrückt und werden so mit einem Abstand von 3.3440(5) Å separiert. Der Cu1-O1-Cu2-Winkel von 123.75(10)° unterscheidet sich nur ganz gering von dem in dem zweikernigen Kupfer(II)-Komplex **8**. In Tabelle 6 sind einige Bindungslängen und -winkel für Komplex **15** zusammengefasst.

In **15** ist ebenfalls ein Imidazolring jeder Ligandhälfte nicht an der Koordination zum Kupfer(II)-Ion beteiligt. Damit die Kupferzentren koordinativ abgesättigt sind, werden an jedem Kupfer(II)-Ion zwei Moleküle Acetonitril gebunden. Hierbei entsteht allerdings nicht wie in den bisher präsentierten Komplexen eine ziemlich ideale quadratisch pyramidale Koordinationsgeometrie. Stattdessen findet man hier stark verzerrte Geometrien wieder.

Dies kann man sehr gut anhand des Parameters  $\tau$  einschätzen. So ergibt sich für Cu1 ein  $\tau$ -Wert von 0.49, der exakt zwischen beiden Grenzwerten liegt, so dass es nicht möglich ist, eine Aussage über die genaue Geometrie zu treffen.

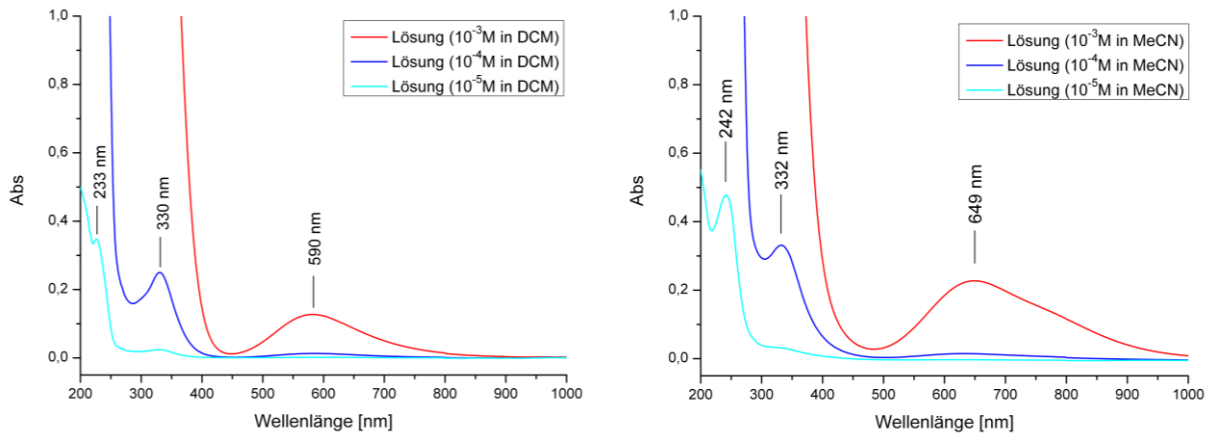
Darstellung der Kupfer(II)-Komplexe

Abstände [Å]			
Cu1–N1	1.958(2)	Cu2–N2	1.983(2)
Cu1–N7	1.988(2)	Cu2–N3	1.991(2)
Cu1–O1	1.8977(19)	Cu2–O1	1.8940(19)
Cu1–N13	1.996(2)	Cu2–N11	2.084(3)
Cu1–N14	2.350(3)	Cu2–N12	2.196(3)
Cu1···Cu2	3.3440(5)		
Winkel [°]			
O1–Cu1–N7	172.73(9)	O1–Cu2–N3	174.74(8)
N1–Cu1–N7	88.66(8)	N2–Cu2–N3	89.74(8)
O1–Cu1–N1	84.49(8)	O1–Cu2–N2	85.04(8)
O1–Cu1–N13	90.08(9)	O1–Cu2–N11	89.48(9)
O1–Cu1–N14	93.11(9)	O1–Cu2–N12	89.01(9)
N1–Cu1–N13	153.48(10)	N2–Cu2–N11	133.38(9)
N7–Cu1–N13	95.00(9)	N2–Cu2–N12	122.62(10)
N7–Cu1–N14	90.07(9)	N3–Cu2–N11	93.58(9)
N1–Cu1–N14	96.48(9)	N3–Cu2–N12	94.43(9)
N12–Cu1–N14	109.75(10)	N11–Cu2–N12	103.48(10)
Cu1–O1–Cu2	123.75(10)		

**Tabelle 6:** Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und Bindungswinkel (in °) von **15**.

Etwas eindeutiger ist die Situation für Cu2. In diesem Fall ergibt sich ein  $\tau$ -Wert von 0.69 und man kann von einer verzerrten trigonalen Bipyramide als Koordinationspolyeder ausgehen. Der Unterschied zu allen bisher erhaltenen Kupfer(II)-Komplexen äußert sich auch am beispielhaften Vergleich der UV/Vis-Spektren von **15** mit **8** (Abbildung 32). Die bisher erhaltenen Spektren ähneln dem von **8** sehr stark. Es treten nur geringe Differenzen in den Wellenlängen der einzelnen Absorptionen auf.

Dabei spielt es keine entscheidende Rolle in welchem Lösungsmittel die UV/Vis-Spektren gemessen wurden.



**Abbildung 32:** Vergleich der UV/Vis-Spektren von **8** (links) mit **15** (rechts).

Während sich für den zweikernigen Kupfer-Acetat-Komplex **8** Absorptionen bei 590 nm ( $\epsilon = 120 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$ ), 330 nm ( $\epsilon = 2860 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) und 233 nm ( $\epsilon = 36000 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) ergeben, erhält man für Verbindung **15** Werte von 649 nm ( $\epsilon = 227 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$ ), 332 nm ( $\epsilon = 3310 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) und 242 nm ( $\epsilon = 47800 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$ ). Bei etwa 233 nm finden  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge statt und die Bande bei ca. 330 nm ist typisch für  $n \rightarrow \pi^*$ -Übergänge. Die Unterschiede in den Extinktionskoeffizienten sind dabei unbedeutend. Viel interessanter ist die deutlich unterschiedliche Wellenlänge für den  $d_{z^2} \rightarrow d_{x^2-y^2}$ -Übergang im Komplex. Diese differiert um 59 nm beim Wechsel von nahezu ideal quadratisch pyramidalen zu verzerrt trigonal bipyramidalen Geometrie. Für quadratisch planare bzw. quadratisch pyramidale Geometrien sind in der Regel Absorptionen im Bereich von 570 nm bis 650 nm zu finden. Diese Verschiebungen können aber auch von den koordinierten Liganden verursacht werden. Nimmt man UV/Vis-Spektren von Kupfer(II)-Komplexen mit nahezu ideal trigonal bipyramidalen Kupfer-Ionen auf, so sind Absorptionen bei etwa 650 nm und außerdem ein schwaches Signal bei ca. 950 nm zu finden.<sup>[10,11,18,117-119]</sup> Die Absorption bei etwa 950 nm konnte für diese Verbindung jedoch nicht beobachtet werden, so dass man in diesem Fall wohl nicht von trigonal bipyramidalen, sondern eher von stark verzerrt quadratisch pyramidalen Koordination sprechen kann.

## Darstellung der Kupfer(II)-Komplexe

Im Rahmen dieser Arbeit ist es gelungen, die Struktur einiger Kupfer(II)-Komplexe zu bestimmen und diese anschließend spektroskopisch zu charakterisieren. Dabei zeigte sich sowohl für die Kupfer(II)-Komplexe von HL<sup>1</sup> als auch für die von HL<sup>2</sup> das gleiche Strukturmotiv. In den meisten Fällen lassen sich quadratisch pyramidal oder quadratisch planar koordinierte Kupfer(II)-Ionen finden. Sofern Lösungsmittel mit guten Donoreigenschaften wie Acetonitril, Wasser oder Methanol zum Kristallisieren verwendet wurden, sind durch Koordination der Lösungsmittel in axialer Position quadratisch pyramidal koordinierte Kupfer(II)-Ionen entstanden. Für alle Kupfer-Komplexe

In Tabelle 7 sind einige Strukturparameter für die kristallinen Kupfer(II)-Komplexe **8** bis **15** zusammengefasst. Dazu gehört der Abstand zweier pyrazolatverbrückter Kupferionen, der  $\tau$ -Wert für quadratisch pyramidal koordinierte Kupfer(II)-Ionen sowie die beobachteten Absorptionsbanden im UV/Vis.

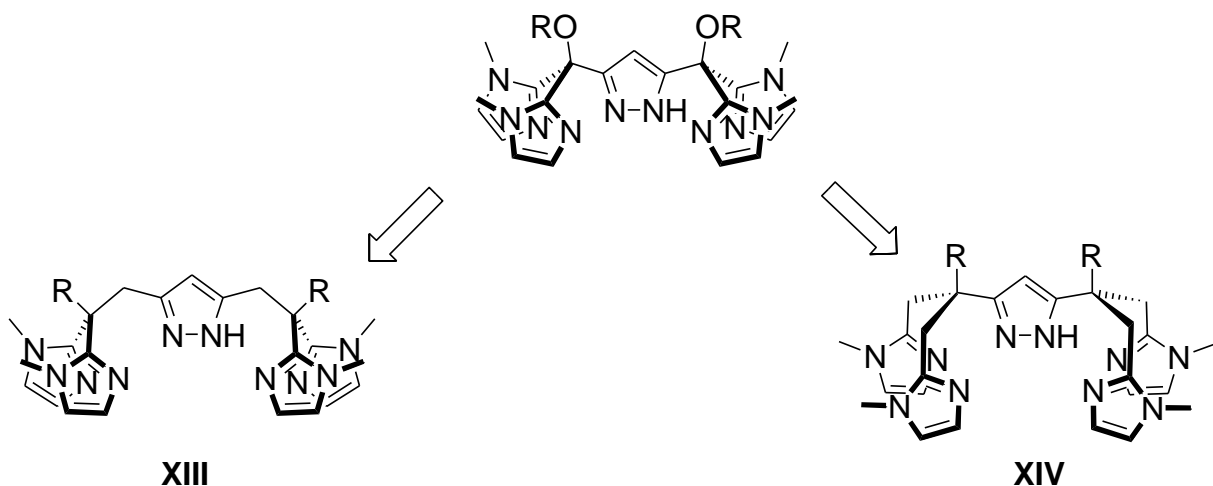
Komplex	$d(\text{Cu}\cdots\text{Cu})$ [Å]	$\tau$ (für quadratisch pyramidale Cu)	Absorptionen im UV/Vis-Spektrum [nm ( $\text{mol}^{-1}\cdot\text{l}\cdot\text{cm}^{-1}$ )]
<b>8</b>	3.3367(5)	---	230 (36000), 332 (2860), 559 (120)
<b>9</b>	3.3258(9)	---	232 (70470), 320 (6380), 596 (214)
<b>10</b>	3.2945(8)	0.09 / ---	220 (44400), 328 (4920), 580 (211)
<b>11a</b>	3.3918(9)	0.08 / 0.09	330 (5200), 578 (238)
<b>11b</b>	3.3731(5)	0.09 / 0.09	330 (6610), 573 (323)
<b>12</b>	3.377(1)	0.08 / 0.11	227 (84400), 336 (6350), 566 (296)
<b>13</b>	3.3641(4)	--- / 0.11	227 (67500), 334 (4890), 561 (207)
<b>14</b>	3.4094(8)	0.04 / 0.16	---
<b>15</b>	3.3440(5)	0.12 / 0.02	242 (47650), 332 (3340), 649 (227)

**Tabelle 7:** Zusammenfassung einiger Strukturparameter für die Kupfer(II)-Komplexe **8** bis **15**.

Anhand der  $\tau$ -Werte ist klar zusehen, dass sich in der Regel fast ideale quadratische Pyramiden bilden. Eine trigonal bipyramidale Anordnung konnte in keinem Fall beobachtet werden. Diese Aussage lässt sich auch mit den aufgenommenen UV/Vis-Spektren belegen. Je nachdem welche Koordinationsumgebung um das Kupfer-Ion vorliegt, verschieben sich die Absorptionsbanden. Für trigonal bipyramidale Anordnungen in Kupfer(II)-Komplexen findet man in der Regel charakteristische Absorptionen im Bereich von etwa 900 bis 950 nm. Prominente Beispiele sind mononukleare Kupfer(II)-Komplexe von Tris[(2-pyridyl)methyl]amin (tmpa).<sup>[120-123]</sup>

Im Gegensatz dazu zeigen die UV/Vis-Spektren von Komplexen mit quadratisch planar oder quadratisch pyramidal koordinierten Kupfer(II)-Ionen charakteristische Banden zwischen 550 und 650 nm.<sup>[117-119]</sup> Aus diesen spektroskopischen Daten und den aufgenommenen Festkörper-UV/Vis-Spektren lässt sich außerdem ableiten, dass die im Festkörper ermittelte Struktur in Lösung erhalten bleibt.

Der synthetisierte Ligand hat sich als sehr starres System erwiesen. Aufgrund des quartären C-Atoms neben der 3- und 5-Position des Pyrazols ist eine faciale Koordinationstasche vorgegeben. Daraus ergibt sich, eine tetraedrische bzw. oktaedrische Koordinationsumgebung des Kupfer(I)-Ions. Will man dem System etwas mehr Flexibilität verleihen, ohne dass die bioinspirierte Bindungssituation verloren geht, kann man zum Beispiel eine Methylene-Brücke einfügen (**XIII** und **XIV** in Schema 19).



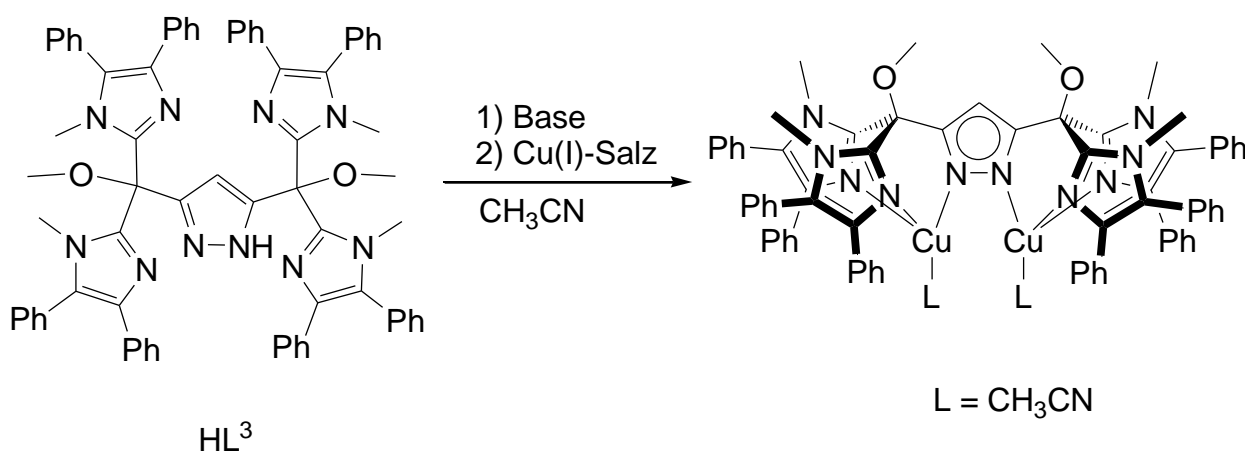
**Schema 19:** Mögliche Variation des Liganden, damit ein N-Donor des Pyrazolrings und beide Imidazolringe einer Ligandhälfte an ein gemeinsames Kupfer(II)-Ion binden

Dabei bieten sich zwei Stellen an. Zum Einen zwischen Pyrazolring und quartären Kohlenstoffatom oder zum Anderen zwischen dem Brückenkopf-C-Atom und dem C2-Atom des Imidazolrings. Im ersteren Fall (**XIII**) ist die Flexibilität der gesamten bis(imidazolyl)-einheit erhöht. Die Imidazolringe untereinander sind weiterhin sehr starr verbunden. Deshalb sollte die hier erwähnte zweite Variation (**XIV**) des Ligandsystems Kupfer(II)-Komplexe nach sich ziehen, in denen beide Imidazolringe jeder Ligandseite an das gleiche Metallion geknüpft sind.

Daraus sollten sich Mehrkernkomplexe bilden, in denen beide Imidazolringe jeder Ligandhälfte an ein und das selbe Kupfer(II)-Ion binden. Diese Komplexverbindungen sollten dann auch eine katalytische Aktivität in zahlreichen Reaktionen aufweisen.

## 4.2. Synthese der Kupfer(I)-Komplexe

Anders als bei der Darstellung der Kupfer(II)-Komplexe ist bei der Synthese der Kupfer(I)-Verbindungen auf strikten Ausschluss von Sauerstoff zu achten. Um dies zu gewährleisten, fanden die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Synthesen von Kupfer(I)-Komplexen in der Glovebox statt. Dabei wurden die Edukte als Feststoffe in die Glovebox eingeschleust, dort in entgastem und trockenem Lösungsmittel gelöst und anschließend unter Rühren vereinigt (Schema 20). Im Gegensatz zur Darstellung von Kupfer(II)-Komplexen wird bei der Synthese von Kupfer(I)-Verbindungen nur ein Äquivalent Base benötigt, da hier lediglich der Pyrazolring deprotoniert werden muss. Eine Verbrückung beider Kupfer(I)-Ionen über eine OH-Brücke ist aufgrund der bevorzugten Tetraedergeometrie nicht möglich. Außerdem besitzen harten O-Liganden nur geringe Affinität zum weichen Kupfer(I)-Ion.<sup>[80,124]</sup> Als mögliche Kupfer(I)-Vorstufen sind diverse Tetrakis(acetonitril)Kupfer(I)-Komplexe verwendet worden. Aber auch andere Kupfer(I)-Verbindungen wie Kupfer(I)-Cyclooctadienyl-Chlorid oder Tris(triphenylphosphan)Kupfer(I)-Phenolat fanden Anwendung.



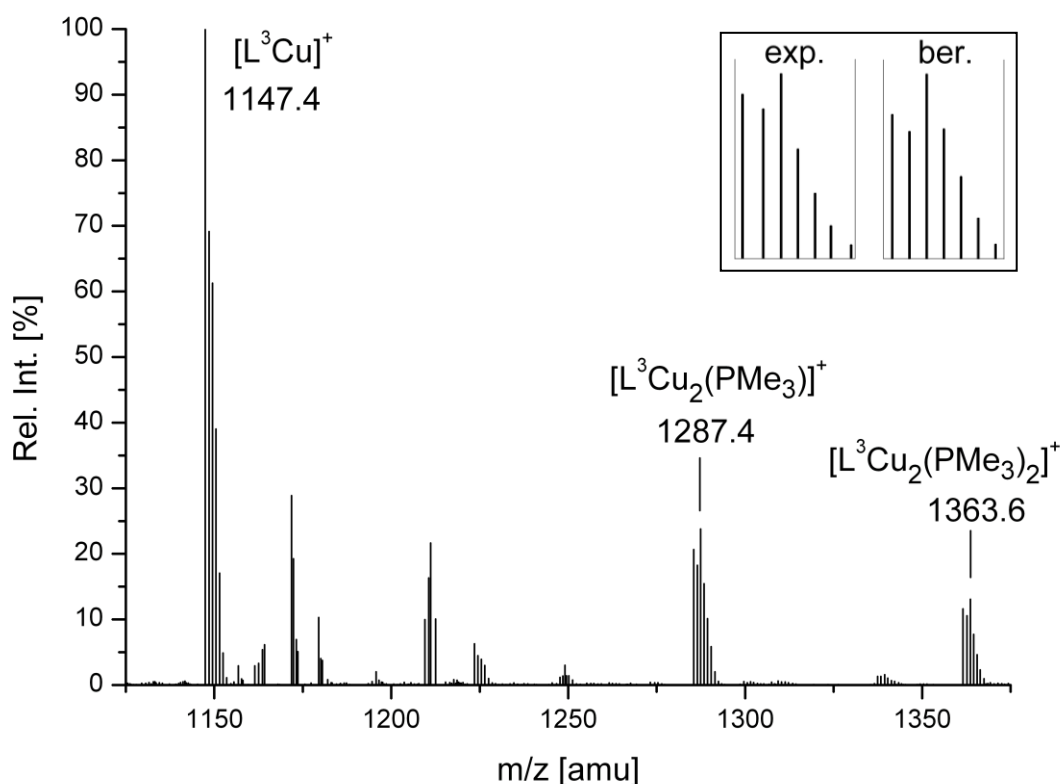
**Schema 20:** Synthese von Kupfer(I)-Komplexen am Beispiel des Liganden HL<sup>3</sup> mit der erwarteten Struktur der Produkte.

Der Ligand HL<sup>3</sup> fand bevorzugt Verwendung bei der Synthese kristalliner Kupfer(I)-Komplexe, da die acht Phenylringe des Liganden die Löslichkeit stark verbessern und somit eine größere Auswahl an Lösungsmitteln für die Kristallisation der Verbindungen gegeben war. Für die Synthese wurde der Ligand in THF gelöst und



mittels Kalium-*tert*-butanolat deprotoniert. Anschließend fügt man noch Tetrakisacetonitril-Kupfer(I) Hexafluorophosphat hinzu. Die Farbe der Lösung verändert sich dabei von gelb nach orangebraun. Dabei tritt zwischenzeitlich eine violettbraune Färbung der Lösung auf, wenn mit der Zugabe des Kupfer(I)-Salzes begonnen wird. Ist man bestrebt, die Löslichkeit noch weiter zu erhöhen, kann man dem gebildeten Kupfer(I)-Komplex einen weiteren Co-Liganden zur Verfügung stellen und so das koordinierte Lösungsmittel (in Schema 20: L = CH<sub>3</sub>CN) gegen einen besseren Donor austauschen. Dafür eignen sich zum Einen Isonitrile und zum Anderen Phosphine.

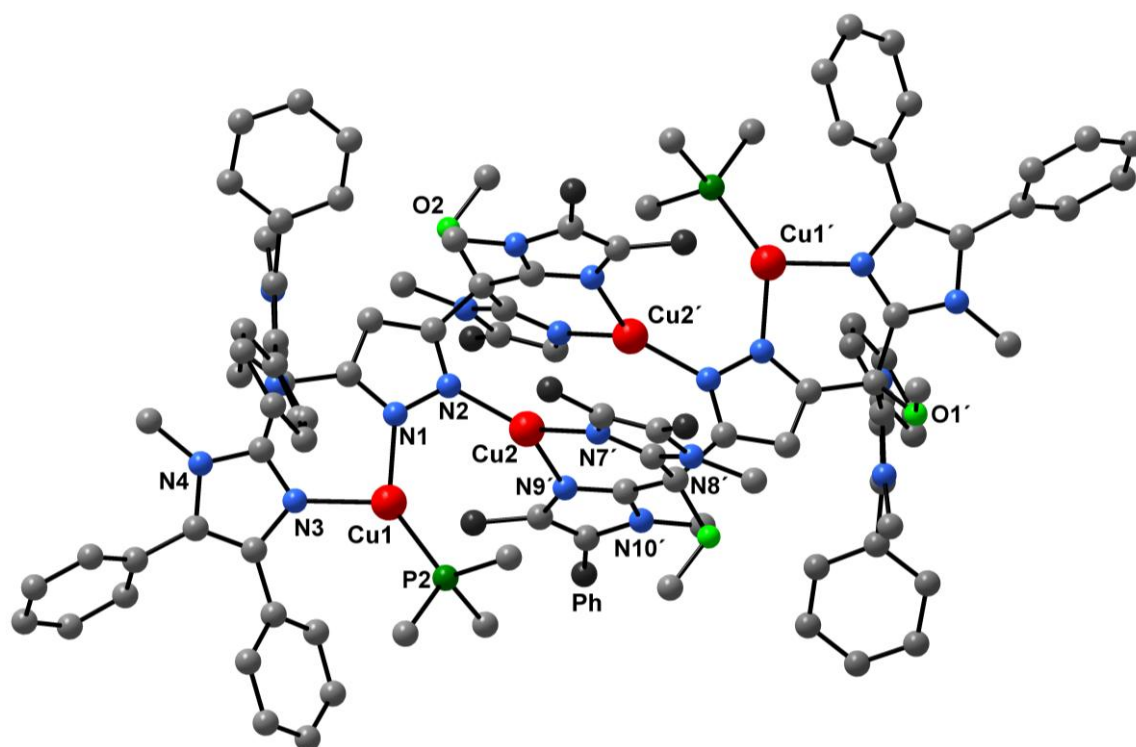
Bietet man als Donor für die freie Koordinationsstelle zum Beispiel Trimethylphosphin an, hellt sich die Lösung noch etwas auf. Es wurde aus der Reaktionslösung eine Probe entnommen und ein ESI-Massenspektrum aufgenommen. Das Ergebnis ist in Abbildung 33 gezeigt.



**Abbildung 33:** ESI-Massenspektrum einer Reaktionslösung zur Synthese von Kupfer(I)-Komplex **16** mit Trimethylphosphin in Acetonitril. Die Einfügung zeigt ein Vergleich des berechneten mit dem experimentell erhaltenen Isotopenmuster für  $[L^3Cu_2(PMe_3)_2]^+$ .

In dem Spektrum sind zahlreiche Peaks zu erkennen, die definierten Fragmenten zugeordnet werden können. So lässt sich anhand des Fragments bei  $m/z = 1287.4$  eindeutig belegen, dass das als Co-Ligand zugefügte Phosphin am Kupfer(I)-Ion koordiniert ist. Wenn man sich das Signal bei  $m/z = 1363.6$  ansieht, deutet sogar einiges darauf hin, dass an jedem Kupfer-Ion ein Trimethylphosphin-Molekül koordiniert ist. Der Peak für  $[L^3Cu_2(PMe_3)_2]^+$  bei  $m/z = 1363.6$  entspricht der in Schema 16 gezeigten erwarteten Zusammensetzung. Es ist jedoch keine Aussage möglich, welche Koordination an den Kupfer(I)-Ionen vorliegt.

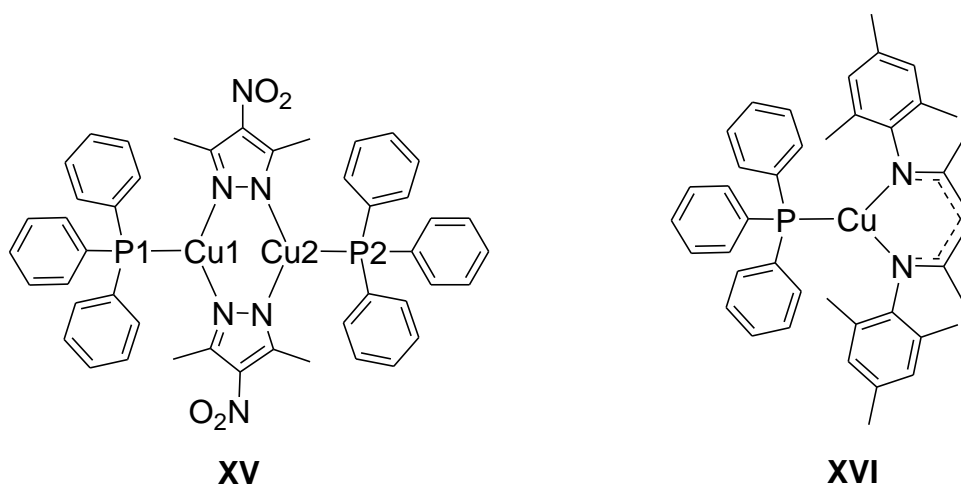
Nach Kristallisation aus Dichlormethan/Diethylether erhält man fast farblose Kristalle. Die röntgenographische Analyse ergab die in Abbildung 34 gezeigte Struktur eines vierkernigen Kupfer(I)-Komplexes **16**.



**Abbildung 34:** Festkörperstruktur des Dikations von **16** (Für bessere Übersichtlichkeit sind alle H-Atome nicht dargestellt und die Phenylringe der vier mittleren Imidazoleinheiten nur durch dunkelgraue Kugeln angedeutet).

Jedes der vier Kupfer(I)-Ionen ist trigonal-planar koordiniert. Die äußeren Metallionen sind jeweils von einem Pyrazol- und einem Imidazolstickstoffatom koordiniert. Die dritte Koordinationsstelle wird vom Phosphoratom des Trimethylphosphins besetzt. Es ergibt sich eine Cu1-P2-Bindung von 2.1759(16) Å. Diese Bindungslänge liegt damit in dem typischen Bereich derartiger Bindungen. Ardizzoia *et al.* fanden für den Kupfer(I)-

Komplex **XV** Abstände von 2.1877(7) Å für die Cu1-P1-Bindung und 2.1863(7) Å für die Cu2-P2-Bindung. Für den mononuklearen Kupfer(I)-Komplex **XVI** konnten Badiet *et. al.* einen Cu-P-Abstand von 2.161(1) Å ermitteln (Abbildung 35).<sup>[125,126]</sup>



**Abbildung 35:** Kupfer(I)-Komplexe mit trigonal planar koordinierten Cu<sup>I</sup> und Phosphin als Co-Ligand.

Durch den engen N-Cu-N-Winkel von 91.54° sind die beiden Winkel zum Phosphoratom auf 127.70° bzw. 140.19° aufgeweitet (Tabelle 8). Aus der Tatsache, dass die beiden großen Winkel zum PMe<sub>3</sub>-Molekül sich so stark unterscheiden, sieht man, dass der Co-Ligand etwas nach außen gedrängt wird. Ein Imidazolarm ist, wie schon bei allen Kupfer(II)-Komplexen, nicht an der Koordination zum Metallion beteiligt und nach hinten weggedreht. Die beiden inneren Kupferzentren binden an ein Pyrazolstickstoffatom und werden außerdem von zwei Imidazolringen des jeweils anderen Liganden koordiniert. Dadurch werden die beiden inneren Metallionen in einem Abstand von 3.325(1) Å zueinander gehalten. Die pyrazolverbrückten Kupfer(I)-Ionen sind 3.505(1) Å voneinander entfernt. Dieser Wert liegt damit geringfügig über den Distanzen, die für alle Kupfer(II)-Komplexe erhalten wurden. Aufgrund der anders gearteten Bindungssituation werden diese Kupfer(I)-Ionen etwas weiter voneinander separiert.

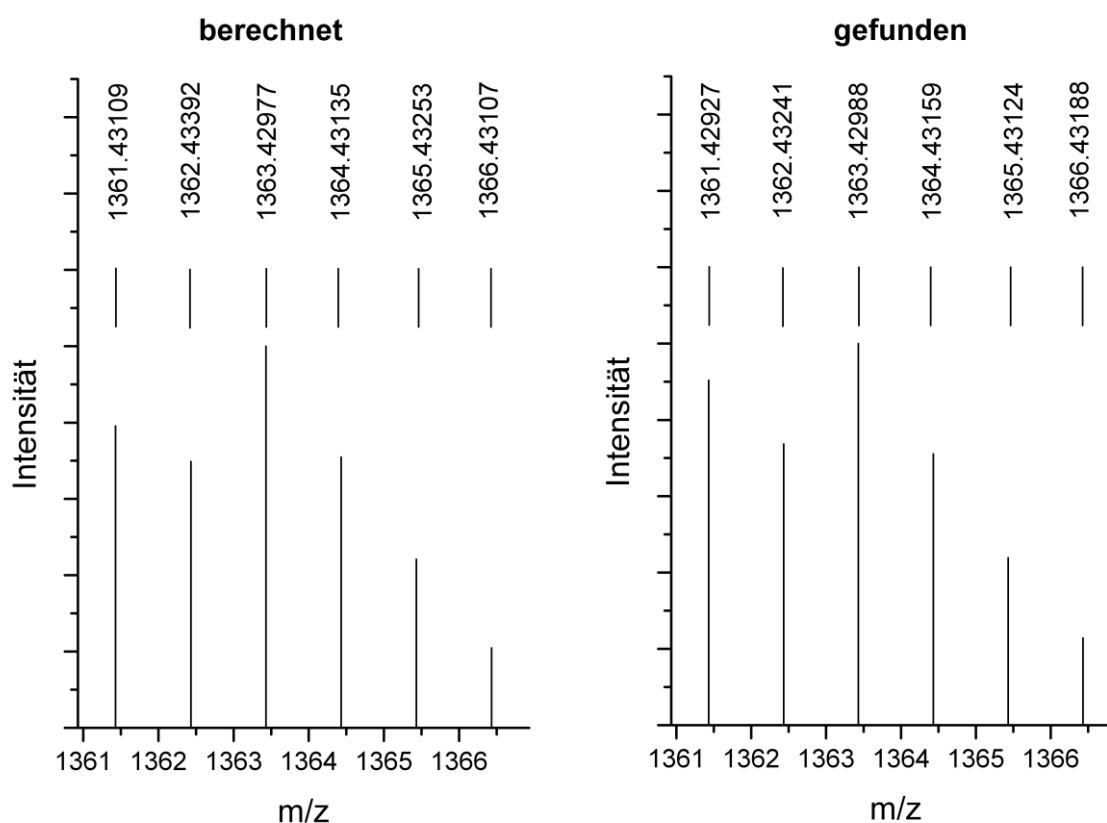
## Synthese der Kupfer(I)-Komplexe

Abstände [Å]			
Cu1–N1	1.972(4)	Cu2–N2	1.934(4)
Cu1–N3	2.050(4)	Cu2–N7′	1.998(4)
Cu1–P2	2.1759(16)	Cu2–N9′	2.012(4)
Cu1···Cu2	3.505(1)	Cu2···Cu2′	3.325(1)
Winkel [°]			
N1–Cu1–N3	91.54(16)	N2–Cu2–N7′	133.97(16)
N1–Cu1–P2	140.19(12)	N2–Cu2–N9′	131.63(16)
N3–Cu1–P2	127.70(13)	N7′–Cu2–N9′	94.41(16)

**Tabelle 8:** Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und Bindungswinkel (in °) von **16**.

Auch bei den inneren Metallzentren ist der N<sup>Im</sup>-Cu2-N<sup>Im</sup>-Winkel mit 94.41° kleiner als in einer idealen trigonal-planaren Geometrie. Dadurch sind auch hier die zwei anderen Winkel zum N-Donor des Pyrazols auf 131.63° bzw. 133.97° aufgeweitet. Allerdings ist der Unterschied zwischen beiden Werten nicht so deutlich wie im Fall der äußeren Kupfer(I)-Ionen. Alle drei N-Cu-Bindungen sind mit 1.934(4) Å bis 2.012(4) Å in dem erwarteten Bereich solcher Bindungen, wobei die N<sup>Im</sup>-Cu-Bindungen geringfügig länger sind als die N<sup>Pz</sup>-Cu-Bindung. Dies lässt sich mit der negativen Ladung im Pyrazolring begründen.

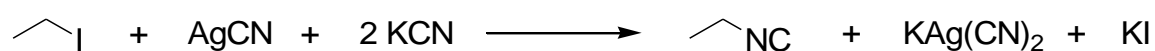
Nimmt man von einer Lösung der Kristalle des Kupfer(I)-Komplexes **16** erneut ein ESI-Massenspektrum auf, erhält man ein nahezu identisches Ergebnis. Auch hier findet man wieder Signale bei  $m/z = 1363.6$  für  $[L^3Cu_2(PMe_3)_2]^+$ ,  $m/z = 1287.4$  für  $[L^3Cu_2(PMe_3)]^+$ ,  $m/z = 1223.5$  für  $[L^3Cu(PMe_3)]^+$  und  $m/z = 1147.4$  für  $[L^3Cu]^+$ . Außerdem konnte durch ein hochaufgelöstes ESI-Massenspektrum die getroffene Zuordnung eindeutig bestätigt werden. In Abbildung 36 ist ein Ausschnitt dieses hochaufgelösten ESI-Massenspektrums von **16** gezeigt.



**Abbildung 36:** Ausschnitt aus dem HR-ESI-Massenspektrum von **16** in  $\text{CH}_3\text{CN}$ . Gezeigt ist die berechnete und experimentell gefundene Isotopenverteilung für das Ion  $[\text{L}^3\text{Cu}_2(\text{PMe}_3)_2]^+$ .

Wie oben bereits angedeutet eignen sich diverse Isonitrile ebenfalls als mögliche Co-Liganden für die Synthese stabiler Kupfer(I)-Komplexe. Aufgrund des partiell negativ geladenen Kohlenstoffatoms der Nitril-Funktion ergeben sich gute Donoreigenschaften derartiger Verbindungen und somit stabile Kupfer(I)-Komplexe.

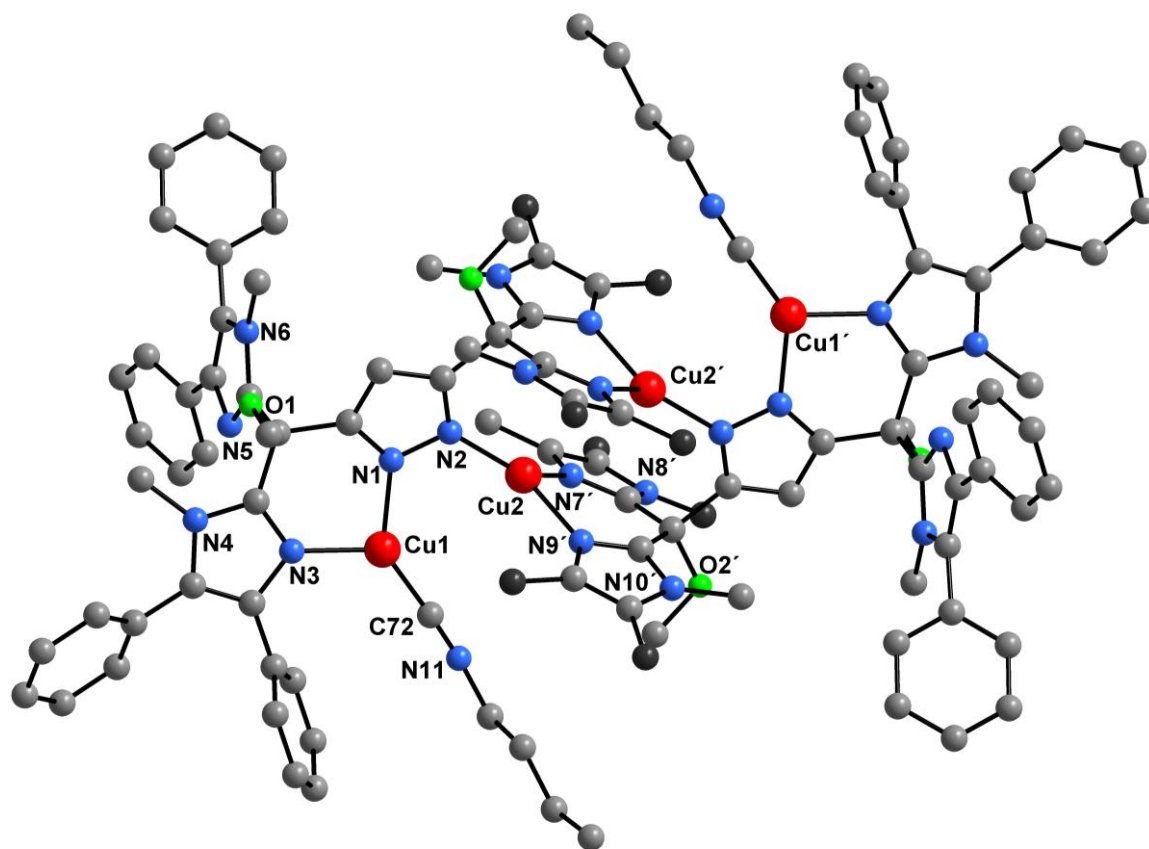
Reaktionen für die Darstellung von Isonitrilen sind oftmals mit dem Einsatz sehr giftiger Ausgangsverbindungen verbunden. Ein Beispiel dafür ist die Synthese von Ethylisonitril aus Ethyliodid, Silbercyanid und Kaliumcyanid in wässriger Lösung (Schema 21).<sup>[127]</sup>



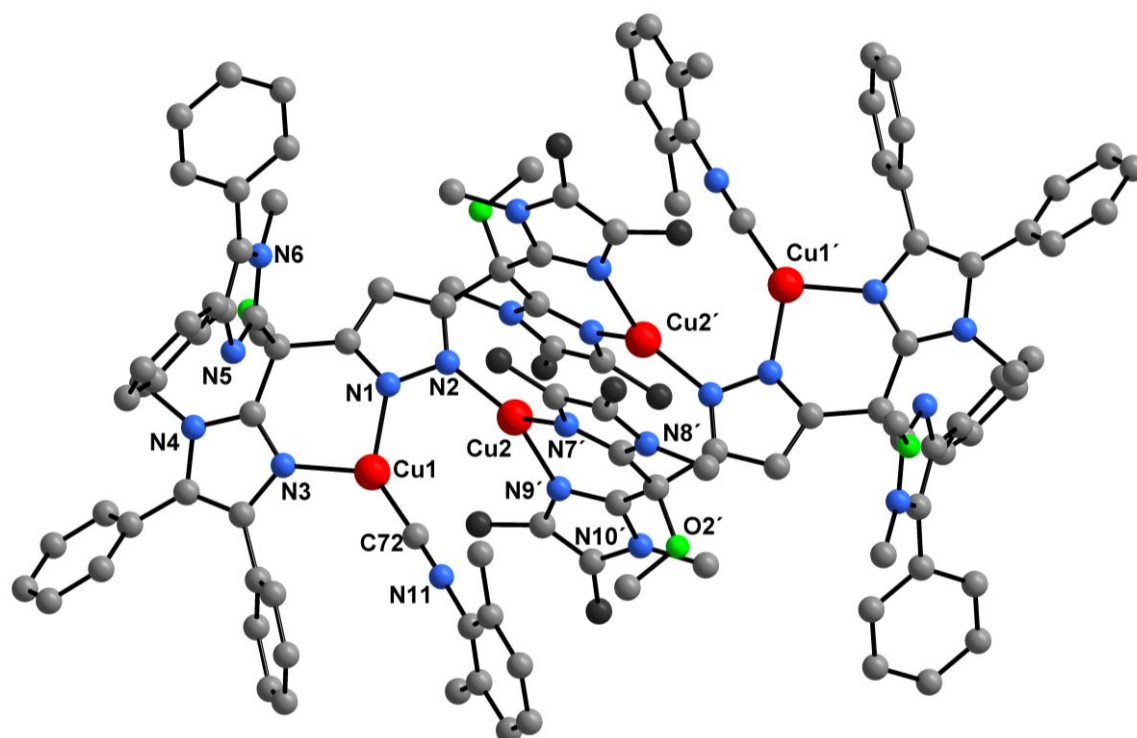
**Schema 21:** Synthese von Ethylisonitril

Auch die Synthese von Methylisonitril aus *N*-Methylformamid, Chinolin und *p*-Toluolsulfonsäurechlorid ist nicht ohne Gefahr, da das Isonitril zum Einen toxisch ist und zum Anderen die destillative Reinigung hinter einer Schutzscheibe durchgeführt werden muss.<sup>[128]</sup> Damit die Gefahren minimiert werden können, wurden die Komplexversuche mit käuflichen Isonitrilen in der Glovebox durchgeführt.

Zu den käuflichen Isonitrilen gehören unter anderem *n*-Butylisonitril und 2,6-Dimethylphenylisonitril. Analog zur oben beschriebenen Synthese von **16** wurde auch für diese Co-Liganden verfahren. Das aromatische Isonitril liegt bei Raumtemperatur als Feststoff vor und muss deshalb in Acetonitril gelöst werden, bevor es zur Reaktionslösung zugegeben wird. Da lediglich der eingesetzte Co-Ligand variiert, ist es nicht sehr überraschend, dass die nach Kristallisation aus Dichlormethan/Diethylether erhaltenen Strukturen der Komplexe **17** und **18** der von Verbindung **16** stark ähneln. Die bei der Röntgenstrukturanalyse erhaltene Kristallstruktur für **17** ist in Abbildung 37 und die Struktur von **18** ist in Abbildung 38 gezeigt.



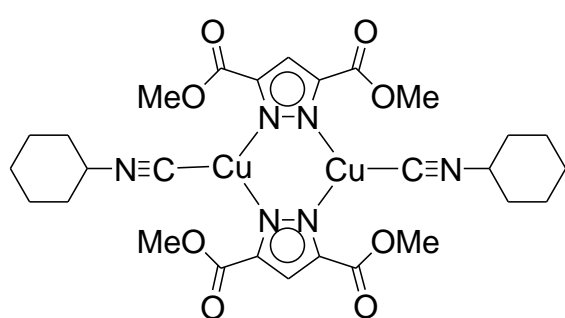
**Abbildung 37:** Festkörperstruktur des Dikations von **17** (Für bessere Übersichtlichkeit sind die Phenylringe der vier mittleren Imidazoleinheiten nur durch dunkelgraue Kugeln angedeutet und alle H-Atome nicht dargestellt).



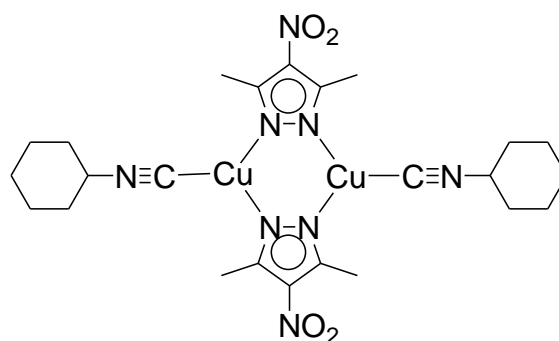
**Abbildung 38:** Festkörperstruktur des Dikations von **18** (Zur besseren Übersichtlichkeit sind die Phenylringe der vier mittleren Imidazoleinheiten nur durch dunkelgraue Kugeln angedeutet und alle H-Atome nicht dargestellt)

In beiden Verbindungen **17** und **18** sind alle vier Kupfer(I)-Ionen trigonal planar von den entsprechenden Donoratomen umgeben. Die Position des Phosphins in **16** wird nun von dem Kohlenstoffatom der Isonitrileinheit eingenommen.

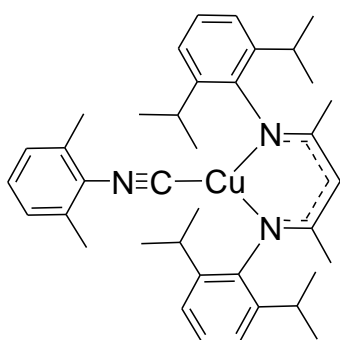
In der Literatur sind bereits einige Kupfer(I)-Isonitril-Komplexe kristallografisch aufgeklärt. Darunter sind sowohl Komplexe, in denen das Kupfer(I)-Ion trigonal planar oder tetraedrisch koordiniert ist. Die Bindungslängen der Cu(I)-C<sup>Isonitril</sup>-Bindungen in Komplexen mit tetraedrisch koordinierten Kupfer(I)-Ionen sind um ca. 0.1 Å länger als die für analoge Verbindungen mit trigonal planar koordinierten Kupfer(I)-Ionen. Dies entspricht den Erwartungen, da die Elektronendichte über mehr Bindungspartner verteilt ist. In Abbildung 39 sind exemplarisch die literaturbekannten Kupfer(I)-Isonitril-Komplexe **XVII**,<sup>[129]</sup> **XVIII**,<sup>[126]</sup> **XIX**<sup>[130]</sup>, **XX**<sup>[125]</sup> und **XXI** mit den dazugehörigen Bindungslängen zu den Isonitrilen gezeigt.


**XVII**

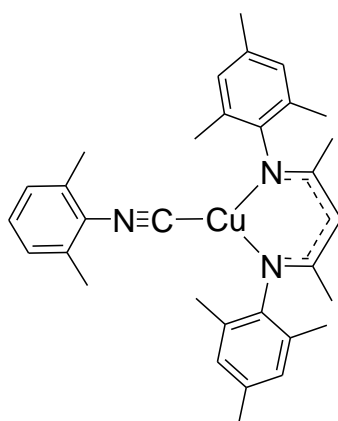
$$d(\text{Cu}-\text{C}^{\text{Isonitril}}) = 1.849(3) \text{ \AA}$$


**XVIII**

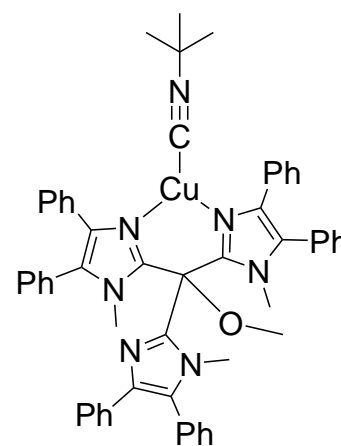
$$d(\text{Cu}-\text{C}^{\text{Isonitril}}) = 1.869(6) \text{ \AA}$$


**XIX**

$$d(\text{Cu}-\text{C}^{\text{Isonitril}}) = 1.817(2) \text{ \AA}$$


**XX**

$$d(\text{Cu}-\text{C}^{\text{Isonitril}}) = 1.830(3) \text{ \AA}$$


**XXI**

$$d(\text{Cu}-\text{C}^{\text{Isonitril}}) = 1.824(2) \text{ \AA}$$

**Abbildung 39:** Literaturbekannte Kupfer(I)-Isonitril-Komplexe mit trigonal planarer Koordination.

Anhand der in Tabelle 9 zusammengefassten Bindungswinkel und –längen für **17** und **18** ist ersichtlich, dass die Cu1-C72-Bindung mit 1.823(4) Å (*n*-Butylisocyanid) bzw. 1.818(2) Å (2,6-Dimethylphenylisocyanid) viel kürzer ist, als alle anderen Bindungen zu den Kupfer(I)-Zentren, die für **17** und **18** gefunden wurden. Bei einem Vergleich mit bisher bekannten Verbindungen, die solch eine Einheit beinhalten, fällt auf, dass es sich um eine der Kürzesten überhaupt handelt.<sup>[126,129-136]</sup>



## Synthese der Kupfer(I)-Komplexe

Abstände [Å]		
1.942(3)	Cu1–N1	1.9547(16)
2.001(3)	Cu1–N3	1.9838(18)
1.823(4)	Cu1–C72	1.818(2)
1.927(3)	Cu2–N2	1.9129(17)
2.002(3)	Cu2–N7′	2.0029(18)
2.024(3)	Cu2–N9′	1.9993(17)
3.3656(6)	Cu1···Cu2	3.2752(4)
3.2742(8)	Cu2···Cu2′	3.2878(6)
Winkel [°]		
92.71(11)	N1–Cu1–N3	91.96(7)
139.21(14)	N1–Cu1–C72	136.59(9)
128.05(14)	N3–Cu1–C72	131.25(8)
135.66(11)	N2–Cu1–N7′	131.07(7)
132.31(11)	N2–Cu1–N9′	136.24(7)
92.00(11)	N7′–Cu1–N9′	92.66(7)

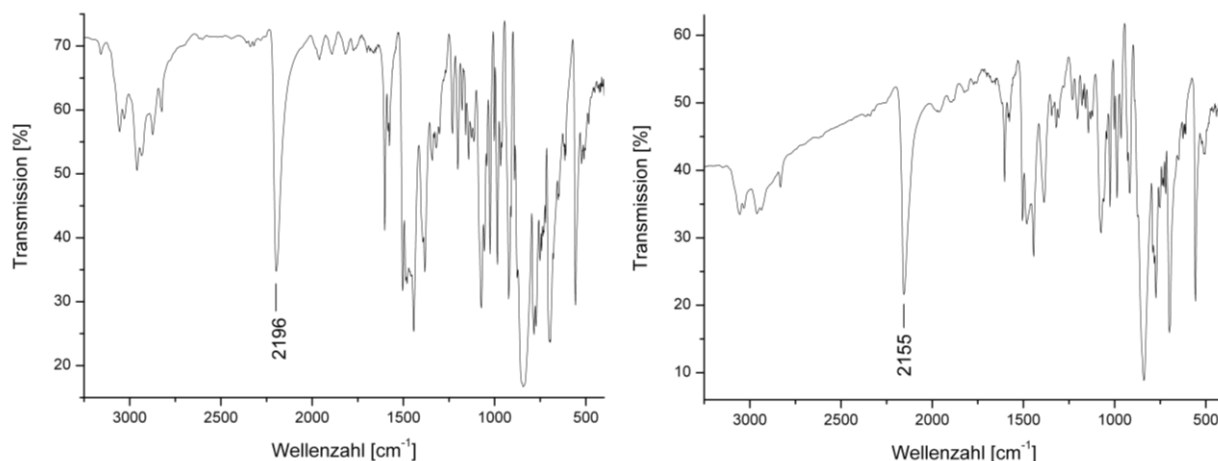
**Tabelle 9:** Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und Bindungswinkel (in °) von **17** und **18**.

Für Komplexverbindungen, die Isonitril enthalten, ist die IR-Spektroskopie ein probates Mittel zur Analyse. Die CN-Dreifachbindung des Isonitrils kann anhand der sehr intensiven Bande zwischen  $2100\text{ cm}^{-1}$  und  $2200\text{ cm}^{-1}$  recht eindeutig identifiziert werden, da in der Regel kaum Absorptionen in diesem Bereich des IR-Spektrums auftreten. Für die oben gezeigten Verbindungen **XVII**, **XIX**, **XX** und **XXI** sind in Tabelle 10 die IR-Absorptionen der CN-Dreifachbindung des Isonitrils zu sehen.

Komplex	<b>XVII</b>	<b>XIX</b>	<b>XX</b>	<b>XXI</b>
$\tilde{\nu}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	2170	2126	2121	2186

**Tabelle 10:** IR-Absorptionen für ausgewählte Kupfer(I)-Isonitril-Komplexe.

Die IR-Spektren für **17** und **18** sind in Abbildung 40 zu sehen. Es fällt vor allem der deutliche Unterschied für die Absorption der CN-Funktion des Isonitrils auf ( $2196\text{ cm}^{-1}$  und  $2155\text{ cm}^{-1}$ ). Wie auch bei den in Tabelle 10 gezeigten Werten ergeben sich größere Werte für die Wellenzahl, wenn ein aliphatisches Isocyanid koordiniert ist.



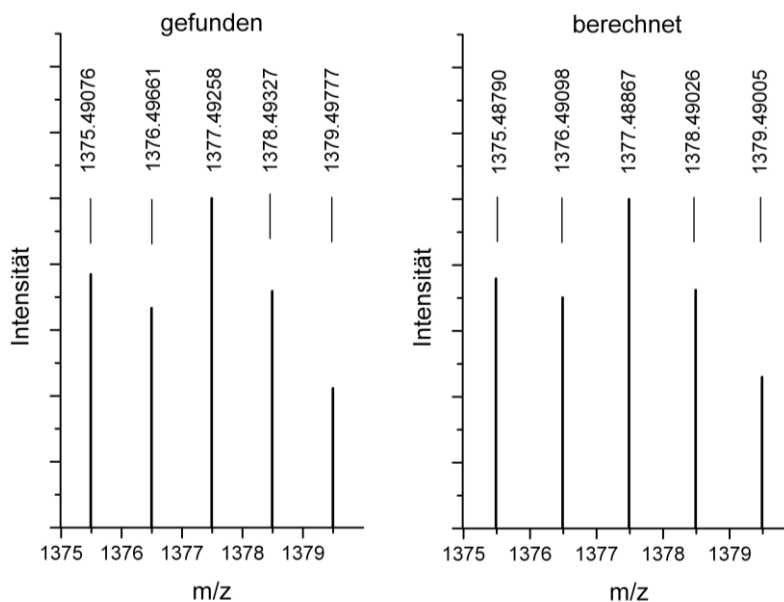
**Abbildung 40:** IR-Spektren von **17** (links) und **18** (rechts) als KBr-Presslinge.

Aufgrund der größeren Wellenzahl im Fall des aliphatischen Isonitrils lässt sich ableiten, dass für die Anregung der  $\text{C}\equiv\text{N}$ -Bindung etwas mehr Energie benötigt wird als für die analoge Bindung des substituierten Phenylisonitrils. Diese Bindung muss demnach in **17** etwas kürzer sein. Die Bestätigung liefert die Analyse der Strukturdaten. Für das aliphatische Isonitril lässt sich eine  $\text{C}\equiv\text{N}$ -Bindungslänge von  $1.146(5)\text{ \AA}$  finden und die des aromatischen Isonitrils ist mit  $1.165(3)\text{ \AA}$  etwas länger. Die  $\text{C}\equiv\text{N}$ -Bindung ist für das *n*-Butylisonitril geringfügig elektronenreicher, was für mehr  $\pi$ -Rückbindung vom Kupfer(I)-Ion zum Isonitril spricht. Jedoch wird es sicherlich entscheidend sein, dass für 2,6-Dimethylphenylisonitril aufgrund des konjugierten Systems die  $\pi$ -Elektronen über das gesamte System delokalisiert sind.

Die Absorption der  $\text{C}\equiv\text{N}$ -Bindung des freien *n*-Butylisonitrils ist bei  $\tilde{\nu}_{\text{CN}} = 2149\text{ cm}^{-1}$  zu finden und bei  $\tilde{\nu}_{\text{CN}} = 2121\text{ cm}^{-1}$  kann man eine sehr intensive Absorption für die  $\text{C}\equiv\text{N}$ -Bindung des freien 2,6-Dimethylphenylisonitrils identifizieren. Es lassen sich somit eine große Differenz ( $47\text{ cm}^{-1}$ ) für das aliphatische Isonitril und ein kleinerer Unterschied im Fall des aromatischen Isonitrils ( $34\text{ cm}^{-1}$ ) ausmachen. Ohne Kenntnis der kristallografischen Daten für beide freien Isonitrile ist es schwierig, eine genaue Aussage über die

$C\equiv N$ -Bindungslänge zu treffen. Das hier verwendete aliphatische Isonitril ist zudem eine Flüssigkeit bei Raumtemperatur und dadurch eine Strukturbestimmung sehr schwierig. Sowohl für das aliphatische als auch das aromatische Isonitril kommt es zu einer hypsochromen Verschiebung. Im Fall des aromatischen Isonitrils beträgt diese ca.  $35\text{ cm}^{-1}$  und für das aliphatische Isonitril ist die Verschiebung etwa  $47\text{ cm}^{-1}$ . Diese Beobachtungen stehen im Einklang mit den Ergebnissen für Kupfer(I)-Komplexe mit terminal gebundenem Isonitril, die als Zwei-Elektronen  $\sigma$ -Donor fungieren und nur eine geringe  $\pi$ -Rückbindung aufbauen.<sup>[137-140]</sup> Die Eigenschaft von Isonitrilen als  $\pi$ -Akzeptor zu wirken hängt von der Natur des am Stickstoffatom gebundenen Restes ab. Die Rückbindung erfolgt in zwei orthogonale  $\pi^*$ -Orbitale der  $C\equiv N$ -Bindung.<sup>[141]</sup>

Analog zu Komplex **16** lassen sich **17** und **18** gut mit ESI-Massenspektrometrie analysieren. Für **17** zählen zu den erhaltenen Fragmenten:  $m/z = 1375.6$  für  $[L^3Cu_2(^nBuNC)_2]^+$ ,  $m/z = 1292.3$  für  $[L^3Cu_2(^nBuNC)]^+$  und  $1147.5$  für das Fragment  $[L^3Cu]^+$ . Die Bestätigung der Zuordnung ergibt sich durch Aufnahme eines hochaufgelösten ESI-Spektrums (Abbildung 41).

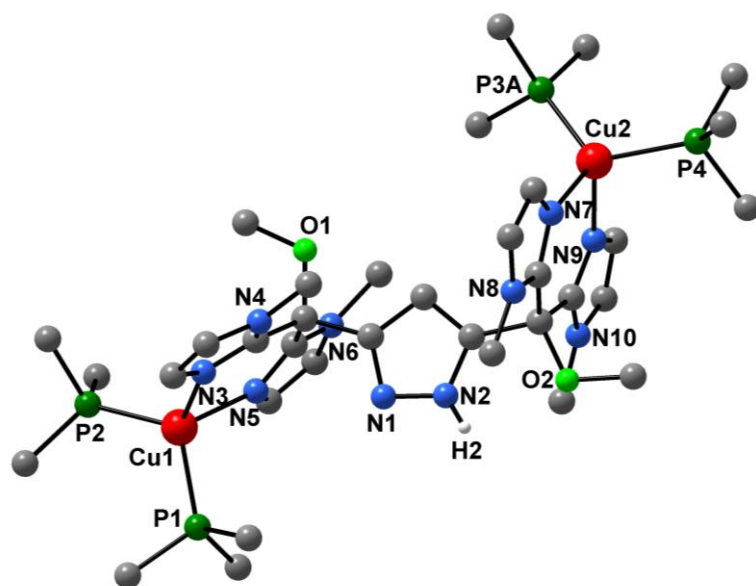


**Abbildung 41:** Ausschnitt aus dem HR-ESI-Massenspektrum von **17** in  $CH_3CN$ . Gezeigt ist die berechnete und experimentell gefundene Isotopenverteilung für das Ion  $[L^3Cu_2(^nBuNC)_2]^+$ .

Die berechneten Isotopenmuster stimmen für  $[\text{L}^3\text{Cu}_2(^n\text{BuNC})_2]^+$  und  $[\text{HL}^3\text{Cu}_2(^n\text{BuNC})_2]^{2+}$  sehr gut mit den gefundenen Werten überein. In Abbildung 41 ist das Ergebnis für das Fragment  $[\text{L}^3\text{Cu}_2(^n\text{BuNC})_2]^+$  gezeigt.

Von **18** ist unter anderem ein hochauflösendes ESI-Massenspektrum aufgenommen worden. Dabei konnte ein Peak bei  $m/z = 1340.41943$  beobachtet werden. Die einzelnen Signale dieses Peaks haben einen Unterschied von jeweils  $m/z = 0.5$ . Dies spricht für eine zweifach geladene Spezies. Durch Simulation des Isotopenmusters konnte schließlich dieser Peak dem Fragment  $[\text{L}^3\text{Cu}_2(\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2)]_2^{2+}$  zugeschrieben werden. Es handelt sich dabei um den Komplex **18** abzüglich beider  $\text{PF}_6^-$ -Gegenionen. Damit konnte erstmal ein Hinweis erhalten werden, dass der vierkernige Kupfer(I)-Komplex auch in Lösung vorliegt. Die einfach geladenen Fragmente mit kleinen Molmassen entstehen durch den Zerfall des Komplexes bei der Ionisation der Probe im Massenspektrometer. Aufgrund der sehr großen Molmasse der Komplexe **16** bis **18** von etwa  $2000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  ist es schwierig, diese im Massenspektrometer zu detektieren. Offensichtlich entstehen bei der Ionisation aller Proben der Kupfer(I)-Komplexe **16** bis **18** bevorzugt die einfach geladenen Spezies des zweikernigen Komplexes.

Bei allen bisher vorgestellten Kupfer(I)-Komplexen ist auffällig, dass sie immer ein Verhältnis Ligand:Kupfer:Co-Ligand von 1:2:1 beinhalten. Und das, obwohl ein Verhältnis von 1:2:2 eingesetzt wurde. Da die Versuche mehrmals durchgeführt wurden, ist auszuschließen, dass es sich um einen Fehler beim Einwiegen der Edukte handelt. Möglicherweise liegt ein Gleichgewicht bei der Komplexbildung vor. Damit die Co-Liganden an beide Kupferionen gebunden werden können und somit dinukleare Kupfer(I)-Komplexe entstehen, wie in Schema 20 gezeigt, kann man die Menge an Co-Ligand von zwei auf vier Äquivalente (Verhältnis Ligand:Kupfer:Co-Ligand von 1:2:4) erhöhen. Setzt man zur Komplexbildung vier statt zwei Äquivalente Trimethylphosphin zu und bringt den Komplexansatz mit  $\text{HL}^1$  zum Kristallisieren aus Dichlormethan/Diethylether, so erhält man ebenfalls fast farblose Kristalle. Sie sind für die Röntgenstrukturanalyse geeignet und ergeben die in Abbildung 42 gezeigte Struktur von Koordinationsverbindung **19**.



**Abbildung 42:** Festkörperstruktur des Dikations von **19** (Wegen der Übersichtlichkeit wurden alle H-Atome bis auf das NH-Proton nicht abgebildet).

Dieser Komplex von Ligand HL<sup>1</sup> enthält zwei Kupfer(I)-Ionen und insgesamt 4 Moleküle Trimethylphosphin. Desweiteren ist auffällig, dass der Pyrazolring das NH-Proton noch trägt, obwohl während der Reaktion ein Äquivalent Base zugegeben wurde. Beide Kupferzentren sind vom Pyrazolring weggedreht und es entsteht eine Distanz von 10.546(1) Å zwischen den Metallionen. Die Koordination der Kupfer(I)-Ionen erfolgt daher von beiden Imidazolringen jeder Ligandseite, außerdem sind noch zwei Moleküle Trimethylphosphin an jedes Kupferzentrum gebunden. Es entsteht somit eine verzerrt tetraedrische Koordinationsumgebung. In Tabelle 11 sind einige interessante und wichtige Bindungslängen und -winkel für diese Verbindung aufgelistet.

Abstände [Å]

Cu1–N3	2.038(5)	Cu2–N7	2.018(5)
Cu1–N5	2.044(5)	Cu2–N9	2.061(5)
Cu1–P2	2.2106(18)	Cu2–P3A	2.205(2)
Cu1–P1	2.2263(17)	Cu2–P4	2.2568(18)
Cu1···Cu2	10.546(1)		

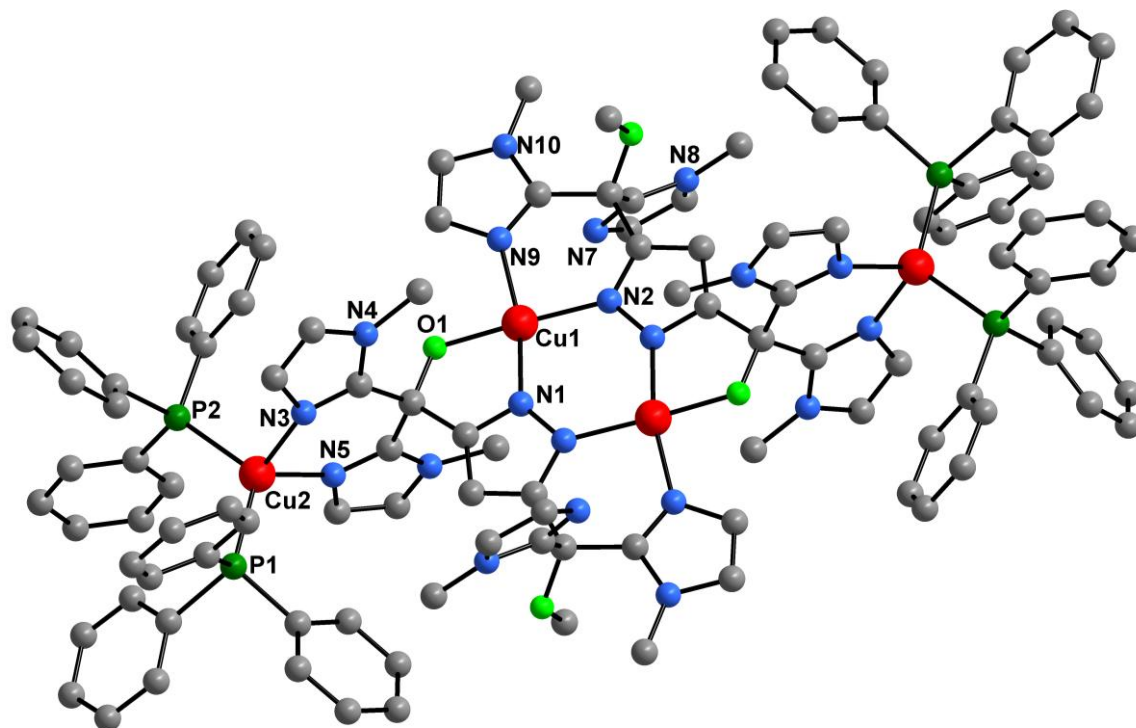
## Synthese der Kupfer(I)-Komplexe

Winkel [°]			
N3–Cu1–N5	88.45(18)	N7–Cu2–N9de	88.61(18)
N3–Cu1–P2	115.67(16)	N7–Cu2–P3A	120.86(16)
N5–Cu1–P2	112.84(13)	N9–Cu2–P3A	103.37(14)
N3–Cu1–P1	105.86(15)	N7–Cu2–P4	112.31(15)
N5–Cu1–P1	111.07(14)	N9–Cu2–P4	106.37(15)
P2–Cu1–P1	118.81(8)	P3A–Cu2–P4	118.65(8)

**Tabelle 11:** Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und Bindungswinkel (in °) von **19**.

Als Alternative zum üblichen Gebrauch von KO<sup>t</sup>Bu als Base wurde Tris(triphenylphosphan)-Kupfer(I)-Phenolat eingesetzt. Hierbei sollte das Phenolat als interne Base wirken und das Pyrazol unter Bildung von Phenol deprotonieren. Danach wäre eine Koordination des Kupfer(I)-Ions an die N-Donoratome möglich.

Es fand eine Umsetzung des Liganden HL<sup>1</sup> mit dem oben beschriebenen Kupfer(I)-Phenolat und einem Äquivalent Tetrakis(acetonitril)-Kupfer(I)-Perchlorat in Acetonitril statt. Die nach der Kristallisation des Komplexes **20** aus Dichlormethan-Diethylether erhaltene Struktur ist in Abbildung 43 dargestellt. Es ist ein vierkerniger Kupferkomplex mit zwei Ligandmolekülen entstanden. Zwei der Kupfer-Ionen liegen in der Oxidationsstufe +2 vor und die anderen beiden Kupfer-Ionen besitzen die Oxidationsstufe +1. Letztere werden jeweils von zwei Molekülen Triphenylphosphan stabilisiert. Hier liegt eine stark verzerrte Tetraedergeometrie vor. Neben den zwei Triphenylphosphanmolekülen werden die Kupfer(I)-Ionen von zwei Imidazolringen einer Ligandseite koordiniert. Wie anhand der Werte in Tabelle 12 ersichtlich ist, liegen die Winkel im Tetraeder zwischen 89.85° für den N3-Cu2-N5-Winkel und 118.42° für den P1-Cu2-P2-Winkel.



**Abbildung 43:** Festkörperstruktur des Dikations von **20** (Wegen der Übersichtlichkeit sind keine H-Atome dargestellt).

Die inneren Kupferionen sind während der Synthese von der Oxidationsstufe +1 in die Oxidationsstufe +2 oxidiert worden. Beide Kupfer-Ionen sind quadratisch planar koordiniert und werden von zwei Pyrazolringen in einem Abstand von 3.8788(8) Å überbrückt. Die dritte und vierte Koordinationsstelle wird von einem N-Donor des Imidazolringes und von einem O-Donor des gespaltenen Methylethers gebildet. Während der Komplexsynthese ist auf einer Seite des Liganden die Etherfunktion gespalten worden. Es ist dabei eine Alkoholateinheit entstanden, die letztendlich an das Kupfer(II)-Ion koordiniert. Das Sauerstoffdonoratom und das koordinierte Imidazolstickstoffatom stehen jeweils um ca. 13° aus der Kupfer-Pyrazol-Ebene heraus. Alle vier Cu1-Donor-Bindungen sind mit 1.91 Å bis 1.97 Å in etwa gleich lang. Aufgrund der sehr geringen Menge, die von diesem Komplex in kristalliner Form erhalten wurde, war es nicht möglich den Mechanismus zur partiellen Oxidation der Kupfer(I)-Ionen zu untersuchen.

## Synthese der Kupfer(I)-Komplexe

Abstände [Å]			
Cu1–N1	1.974(3)	Cu2–N3	2.044(3)
Cu1–N2′	1.948(3)	Cu2–N5	2.033(3)
Cu1–N9′	1.974(3)	Cu2–P1	2.2479(11)
Cu1–O1	1.910(2)	Cu2–P2	2.2739(10)
Cu1···Cu1′	3.8788(8)	Cu1···Cu2	6.3997(6)
Cu2···Cu2′	14.650(1)		
Winkel [°]			
O1–Cu1–N2′	170.70(12)	N5–Cu2–N3	89.85(12)
N1–Cu1–N9′	165.87(12)	P1–Cu2–P2	118.42(4)
N9′–Cu1–N2′	90.66(12)	N3–Cu2–P2	105.83(9)
O1–Cu1–N1	82.99(11)	N5–Cu2–P2	116.48(10)
N2′–Cu1–N1	100.18(11)	N3–Cu2–P1	112.53(9)
O1–Cu1–N9′	87.72(11)	N5–Cu2–P2	109.67(9)

**Tabelle 12:** Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und Bindungswinkel (in °) von **20**.



Mit dem Ligand HL<sup>3</sup> ist es gelungen pyrazolatverbrückte Kupfer(I)-Komplexe zu synthetisieren und strukturell wie auch spektroskopisch aufzuklären. Dabei sind mit HL<sup>3</sup> ausschließlich vierkernige Komplexverbindungen erhalten worden. Wie auch schon bei den Kupfer(II)-Komplexen ist ein Strukturmotiv sehr dominant. Es bilden sich stets Verbindungen mit vier trigonal planar koordinierten Kupfer(I)-Ionen. An zwei Kupfer(I)-Ionen ist je ein Co-Ligand, wie Trimethylphosphin, <sup>n</sup>Butylisonitril oder 2,6-Dimethylphenylisonitril, koordiniert. Die beiden anderen beiden Metallionen weisen eine {N}<sub>3</sub>-Koordination auf.

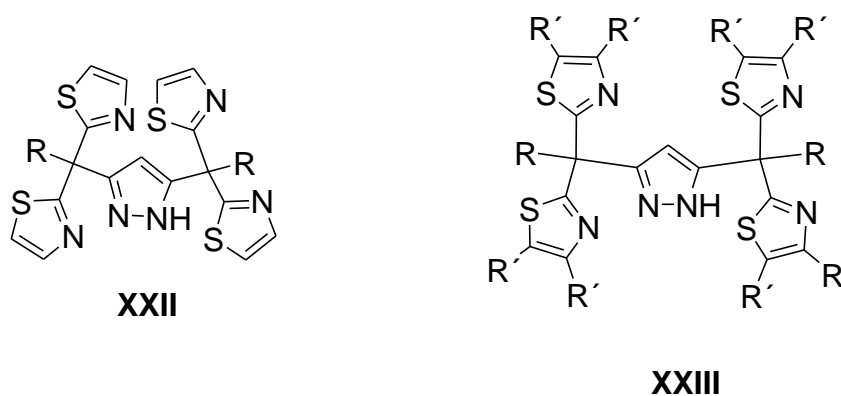
In Arbeiten von Borovik und Sorrell wird die Synthese eines Kupfer(I)-Komplexes mit einem Tris(imidazolyl)methan-Derivat beschrieben. Die Festkörperstruktur des Komplexes zeigt ein Dimer mit zwei trigonal planar koordinierten Kupfer(I)-Ionen.<sup>[20]</sup> Ganz ähnlich sind die Ergebnisse, die Zhou bei Verwendung von Tris(1-Methyl-4,5-diphenylimidazolyl)methan erhalten hat. Wenn der Ligand mit Kupfer(I)-Salzen umgesetzt wird und kein Co-Ligand beteiligt ist, entsteht ebenfalls der dimere Kupfer(I)-Komplex mit trigonal planarer Koordination. Nachdem sie <sup>t</sup>BuNC als stabilisierenden Co-Liganden zugegeben hatten, beobachteten sie verschiedene Produkte, die abhängig sind von der Natur des Restes am Brückenkopf-Kohlenstoff-Atom. Befindet sich dort eine Methoxy-Einheit, bildet sich erneut eine trigonal planare Koordination um das Kupfer(I)-Ion. Diese im Festkörper gefundene Struktur scheint in Lösung nicht zu existieren. Stattdessen findet ein schneller Austausch der Imidazol-Ringe statt. Handelt es sich bei dem vierten Substituenten am quartären Kohlenstoffatom um ein Wasserstoff-Atom, bildet sich ein vierfach koordinierter mononuklearer Kupfer(I)-Komplex.<sup>[25]</sup> Alle Imidazolringe koordinieren an das Kupferion und die tetraedrische Koordination wird durch die Isonitril-Einheit komplettiert.

Die Bildung der Komplexe **16** bis **18** wird sicherlich in mehreren Schritten ablaufen. So ist es denkbar, dass der deprotonierte Ligand zunächst zwei Kupfer(I)-Ionen bindet und freie Koordinationsstellen mit Lösungsmittel-Molekülen besetzt sind. Von der Reaktionslösung aufgenommene <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-Spektren weisen auf dynamische Prozesse in dieser Lösung hin. Es ist möglich, diese Prozesse zu verlangsamen, wenn man die Messtemperatur absenkt. Vollständig einfrieren lassen sich diese in Acetonitril jedoch nicht, da unterhalb von -25 bis -30 °C wegen der steigenden Viskosität der

Lösung. Die Möglichkeit zu einem anderen Lösungsmittel zu wechseln ist ausgeschlossen, da sich der resultierende Kupfer(I)-Komplex nicht ausreichend lösen würde. Aufgrund der freien Drehbarkeit zwischen dem C-Atom in 3- bzw. 5-Position des Pyrazols und dem benachbarten Brückenkopf-C-Atom ist es durchaus vorstellbar, dass es einen permanenten Wechsel der koordinierten Imidazolringe gibt. Da dies auf beiden Seiten simultan oder versetzt erfolgen kann, ergeben sich viele Kupfer(I)-Komplexe, die jeweils geringfügig verschiedene  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren ergeben sollten.

Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum kristalliner Proben von **16** bis **18** sind einige Signale etwas breiter als in den Spektren der freien Liganden. Außerdem sind mehr als zwei Signale zwischen 3.10 ppm und 3.70 ppm für die OMe- und NMe-Funktionen zu erkennen. Die Phenylgruppen ergeben ein Multiplett zwischen 7.00 ppm und 7.50 ppm. Außerdem gibt es noch drei weitere Signale im Bereich von 6.40 ppm bis 7.00 ppm, die für **16** relativ breit und für **17** erstaunlich scharf sind. Mittels C-H-Korrelation konnte eindeutig bestätigt werden, dass es sich um Signale eines Aromaten handelt. Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von kristallinen Proben ergeben jeweils zwei Signale für die NMe-, OMe- und COMe-Einheiten. Dabei fällt auf, dass die Signale für eine funktionelle Gruppe nicht im Verhältnis 1:1 erhalten werden, sondern eher 2:1. Es müssen somit zwei verschiedene Verbindungen nebeneinander vorliegen.

Für die Koordination eines Metallions an alle drei Donoratome einer facial tridentaten Koordinationstasche ist es sicherlich nötig, weichere Donoratome am Ligand anzubringen. Dafür könnte sich zum Beispiel Schwefel eignen. Unter Beibehaltung des während dieser Arbeit synthetisierten Ligandsystems sollte es möglich sein anstelle der Imidazolringe schwefelhaltige Heterozyklen wie Thiazol oder andere substituierte Ringe wie Benzothiazol anzubringen. Daraus resultieren Liganden wie **XXII** und **XXIII**, die ein hartes und ein weiches Donoratom beinhalten (Abbildung 44).



**Abbildung 44:** Mögliche Ligandsysteme für dinukleare Kupfer-Komplexe.

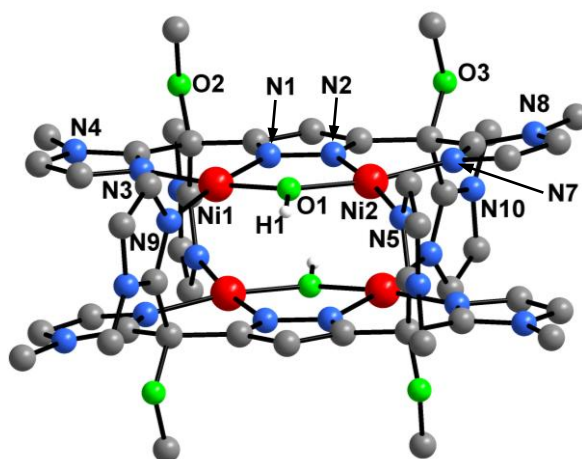
Je nach eingesetztem Metallsalz können sich die verschiedensten Komplexverbindungen bilden. Vielleicht ist auf diese Weise eher möglich dinukleare Kupfer(I)-Komplexe herzustellen, die sich im Rahmen katalytischer Studien einsetzen lassen. Auch bei diesem System müsste es möglich sein, analog zu Schema 19 die Seitenarme um eine Methylenbrücke zu erweitern, damit das ganze System flexibler wird.

Unter Verwendung des hier genutzten Ligandsystems ist der Versuch die OH-Funktion zu reduzieren ganz reizvoll. Möglicherweise ergeben sich ähnliche Ergebnisse wie von Zhou beobachtet und es entsteht eine dinuklearer Kupfer(I)-Komplex.

### 4.3. Darstellung der Nickel(II)-Komplexe

Für die Synthese der Nickel(II)-Komplexe wurde ebenfalls der Ligand in einem Lösungsmittel gelöst, KO<sup>t</sup>Bu als Base und zwei Äquivalente des entsprechenden Nickel(II)-Salzes hinzugefügt. Auch hier sollte wieder das erste Äquivalent Base zum Deprotonieren des Liganden dienen und das Zweite durch Deprotonierung eines Äquivalents des Kristallwassers eine OH-Brücke zwischen den Nickelatomen generieren.

Bei Verwendung des Liganden HL<sup>1</sup> in Verbindung mit Nickel(II)-perchlorat entstand der vierkernige Komplex **21** (Abbildung 45). Alle Nickel-Ionen sind quadratisch planar koordiniert. Auch hier tritt wieder das gleiche Koordinationsmuster wie bei den Kupfer(II)-Komplexen **11a** bis **13** auf. An ein Nickel-Ion binden ein Stickstoffatom des Pyrazolkerns und zwei N-Donoren von zwei Imidazolringen. Die Imidazolringe stammen jedoch von zwei verschiedenen Liganden, sodass es erneut zu einer Verschränkung der Liganden kommt. Es entsteht eine rechteckige Anordnung der vier Nickelzentren. Zwei Nickelatome, die von einem Pyrazolring verbrückt werden, sind außerdem durch eine OH-Brücke verknüpft. Beide Nickelatome werden somit in einem Abstand von 3.267(1) Å gehalten (Tabelle 13). Dieser Wert ist geringfügig niedriger als die Cu-Cu-Abstände in den schon gezeigten Komplexen **8** bis **13**.



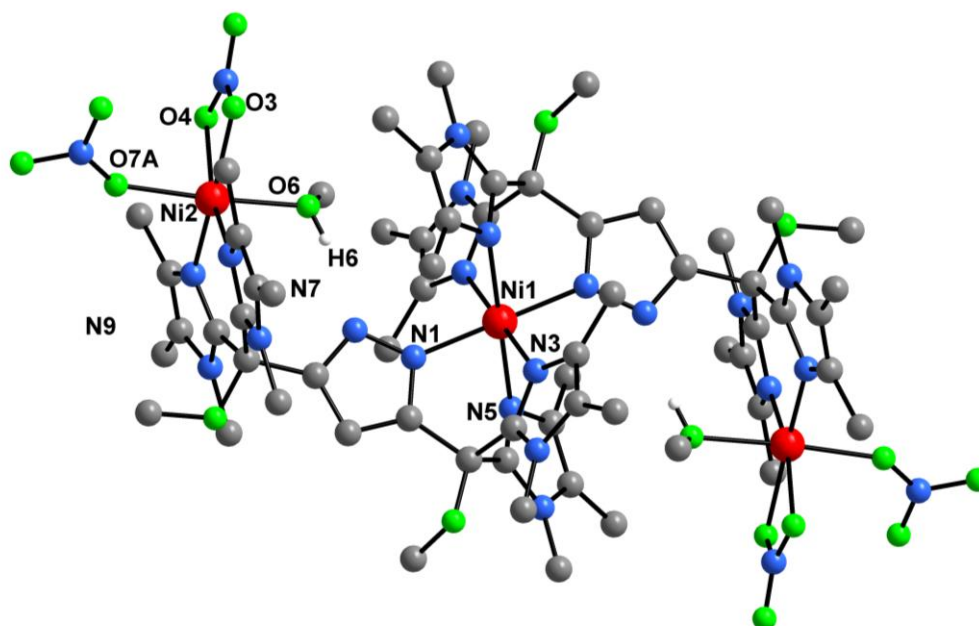
**Abbildung 45:** Festkörperstruktur des Kations von **21** (Wegen der Übersichtlichkeit sind alle H-Atome außer den OH-Protonen weggelassen).

## Darstellung der Nickel(II)-Komplexe

Abstände [Å]			
Ni1–N1	1.866(5)	Ni2–N2	1.863(6)
Ni1–N3	1.890(6)	Ni2–N7	1.896(6)
Ni1–O1	1.851(5)	Ni2–N5′	1.903(6)
Ni1–N9′	1.897(5)	Ni2–O1	1.845(5)
Ni1···Ni2	3.267(1)		
Winkel [°]			
N9′–Ni1–N1	173.8(2)	N5′–Ni2–N2	173.2(3)
O1–Ni1–N9′	89.2(2)	N2–Ni2–N7	91.7(3)
O1–Ni1–N1	86.7(2)	O1–Ni2–N5′	89.1(2)
O1–Ni1–N3	173.9(2)	O1–Ni2–N2	86.8(2)
O4–Ni1–N3	92.4(3)	O1–Ni2–N7	171.3(2)
N9′–Ni1–N3	92.1(2)	N5′–Ni2–N7	93.2(3)
N1–O1–Ni2	124.75(11)		

**Tabelle 13:** Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und Bindungswinkel (in °) von **21**.

Dem allgemeinen Schema der Komplexsynthese folgend wurde der Ligand HL<sup>2</sup> mit Nickel(II)-Nitrat Hexahydrat umgesetzt. Nach der Kristallisation konnte jedoch nicht die übliche Zusammensetzung des Komplexes beobachtet werden. Stattdessen wurde eine 3:2-Stöchiometrie von Metall zu Ligand in der Verbindung **22** erhalten. Wie in der Abbildung 46 zu erkennen ist, wird das mittlere Nickelkation oktaedrisch von sechs Stickstoffatomen koordiniert und liegt auf dem Inversionszentrum des Komplexes. Die sechs N-Donoren werden von zwei Liganden zu gleichen Teilen bereitgestellt. Sie setzen sich aus zwei Stickstoffatomen des Pyrazolkerns und vier N-Donoren der Imidazolringe zusammen. In diesem Komplex ist es erstmals gelungen, beide N-Donoren der Imidazolringe und das Stickstoffatom des Pyrazolkerns an ein und das selbe Metallion zu binden.



**Abbildung 46:** Festkörperstruktur von **22** (Wegen der Übersichtlichkeit sind alle H-Atome außer den OH-Protonen weggelassen).

Wie auch anhand der in Tabelle 14 gezeigten Werte zu sehen ist, handelt es sich um einen nahezu perfekten Oktaeder. Die basalen Ni-N<sup>lm</sup>-Bindungen sind gleich lang, nur die axiale Ni-N<sup>Pz</sup>-Bindung ist mit 2.033(4) Å um ca. 0.1 Å kürzer. Die gegenüberliegenden N-Donoren liegen jeweils auf einer Gerade, die genau durch das Metallion geht. Nur die basale Ebene ist leicht verkippt (ca. 5° aus der Senkrechten). Die beiden äußeren Nickelatome (Ni2) sind ebenfalls oktaedrisch umgeben. Es sind jeweils ein Methanolmolekül und zwei Nitrationen koordiniert, so dass eine neutrale Verbindung entsteht. Ein Nitration stellt zwei O-Donoren zur Verfügung, die einen sehr geringen O-Ni-O-Winkel von 60.64° aufspannen. Dies führt zu einer verzerrten Oktaedergeometrie. Anhand der Bindungslängen und -winkel in Tabelle 14 ist zu erkennen, dass beide N-Ni2-Bindungen geringfügig kürzer als alle N-Ni1-Bindungen sind. Die O-Ni-Bindungen sind etwas länger als die N-Ni-Bindungen, liegen aber im zu erwartenden Bereich für derartige Bindungen.

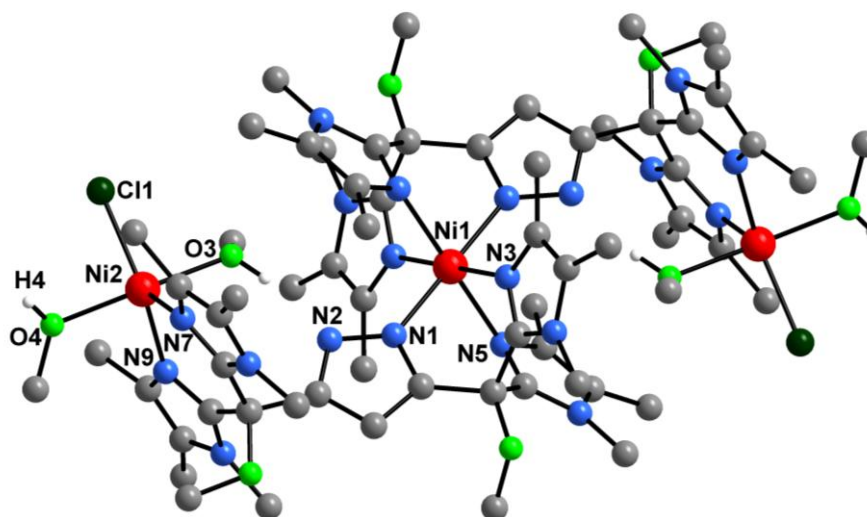
Darstellung der Nickel(II)-Komplexe

Abstände [Å]			
Ni1–N1	2.033(4)	Ni2–O3	2.115(3)
Ni1–N3	2.144(4)	Ni2–N7	2.018(4)
Ni1–N5	2.138(4)	Ni2–O6	2.120(3)
Ni1···Ni2	6.6565(7)	Ni2–O4	2.153(4)
Ni2···Ni2	13.313(1)	Ni2–N9	2.009(4)
		Ni2–O7A	2.095(4)
Winkel [°]			
N1'–Ni1–N1	180.000(1)	O7A–Ni(2)–O6	172.90(16)
N3'–Ni1–N3	180.000(1)	N9–Ni(2)–N7	91.27(15)
N5'–Ni1–N5	180.000(1)	N7–Ni(2)–O7A	96.12(17)
N1–Ni1–N3	85.94(14)	N9–Ni(2)–O7A	91.48(17)
N1'–Ni1–N3	94.06(14)	N9–Ni(2)–O3	166.17(15)
N1–Ni1–N5	84.95(14)	N9–Ni(2)–O4	105.78(15)
N1'–Ni1–N5	95.05(14)	N7–Ni(2)–O3	102.14(15)
N3–Ni1–N5	86.77(14)	N7–Ni(2)–O4	162.57(15)
N3'–Ni1–N5	93.23(14)	O4–Ni(2)–O6	86.24(14)
		O4–Ni(2)–O3	60.64(14)

**Tabelle 14:** Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und Bindungswinkel (in °) von **22**.

Der Komplex **22** ist nach der Kristallisation aus Methanol/Diethylether jedoch sehr schlecht in Methanol löslich, so dass ein UV/Vis-Spektrum nur in DMF aufgenommen werden kann. Es ergibt sich eine sehr schwache Absorption bei 639 nm ( $\epsilon = 32 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$ ). Alle anderen Absorptionsbanden konnten wegen der Überlagerung mit Lösungsmittelsignalen nicht beobachtet werden.

Mit Nickel(II)-chlorid Hexahydrat sind zudem Komplexe von HL<sup>2</sup> und HL<sup>5</sup> erhalten worden. Komplex **23** bildet sich, wenn man den mit KO<sup>t</sup>Bu deprotonierten Liganden mit 2 Äquivalenten Nickelchlorid umsetzt. Nach Kristallisation aus Methanol/ Diethylether konnten braune Kristalle von **23** erhalten werden (Abbildung 47).



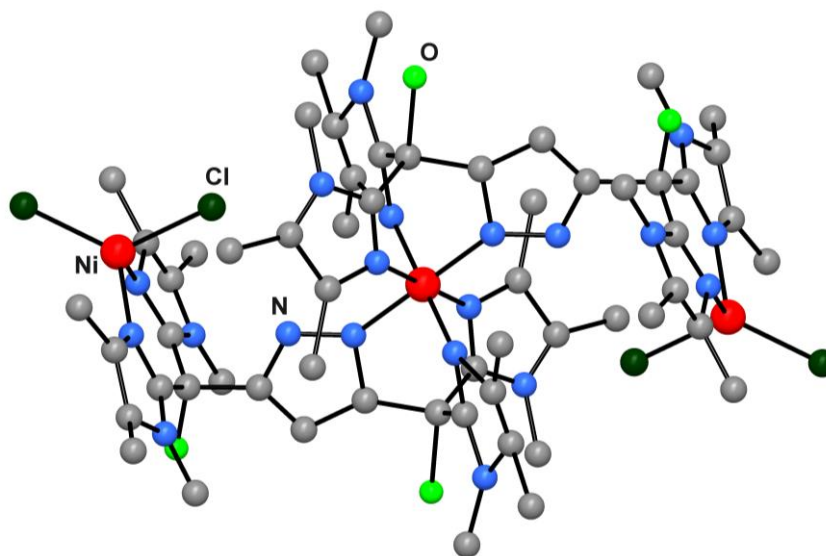
**Abbildung 47:** Festkörperstruktur des Kations von **23** (Wegen der Übersichtlichkeit sind alle H-Atome außer den OH-Protonen weggelassen).

Aus der Kristallstruktur von **23** ist ersichtlich, dass das Metall:Ligand-Verhältnis erneut 3:2 beträgt. Das innere Nickel(II)-Ion wird wiederum oktaedrisch von sechs Stickstoff-Donoren koordiniert. Analog zu Verbindung **22** sind diese Donoratome von zwei Pyrazol- und vier Imidazolringen. Wieder sind die beiden Ni-N<sup>Pz</sup>-Bindungen etwas verkürzt gegenüber den Ni-N<sup>Im</sup>-Bindungen, so dass ein geringfügig gestauchter Oktaeder entsteht.

Im Vergleich mit **22** ändert sich die Koordinationsumgebung der beiden äußeren Nickelkationen. Aufgrund der fünffachen Koordination durch ein Chloridion, zwei Sauerstoffatome der als Co-Liganden koordinierten Methanol-Moleküle und zwei Stickstoffatome der Imidazolringe ergibt sich eine stark verzerrte trigonale Bipyramide als Koordinationspolyeder ( $\tau = 0.43$ ). Dabei sind allerdings die N-Ni2-Cl-Winkel stark unterschiedlich mit  $145.29(12)^\circ$  und  $123.95(12)^\circ$ . Das UV/Vis-Spektrum von **23** in Methanol zeigt eine sehr schwache Absorption bei 726 nm ( $\epsilon = 44 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$ ), sowie weitere Banden bei 426 nm ( $\epsilon = 151 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$ ), 239 nm ( $\epsilon = 52095 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) und 203 nm ( $\epsilon = 80838 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$ ).



Verwendet man den Liganden HL<sup>5</sup> zur Komplexbildung mit Nickelchlorid in Methanol lassen sich nach abschließender Kristallisation aus Methanol/Diethylether hell grün gefärbte Kristalle von **24** erhalten werden, die für eine röntgenografische Strukturaufklärung geeignet waren (Abbildung 48). Es muss jedoch angemerkt werden, dass die Qualität der Kristalle nicht ausreichend war, um eine hohe Qualität der Struktur zu erzielen. Deshalb kann auch keine Aussage über die genaue Position der OH-Protonen getroffen werden.

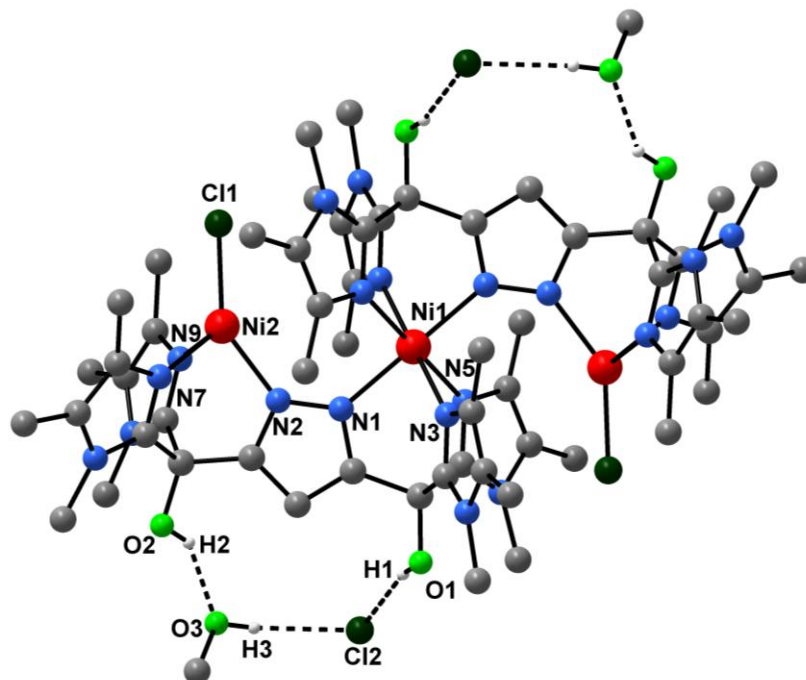


**Abbildung 48:** Festkörperstruktur von **24** (Wegen der Übersichtlichkeit sind alle H-Atome nicht dargestellt).

Trotz der schlechteren Qualität kann man auch in diesem Fall erneut das für diese Liganden offenbar typische Bindungsmuster erkennen. Das Ligand:Metall-Verhältnis von 2:3 tritt hier genauso wieder auf, wie sich auch die oktaedrische Koordination um das mittlere Nickel(II)-Ion wiederholt. Jeder Ligand stellt sowohl ein Pyrazolstickstoffatom, als auch zwei Imidazolstickstoffatome zur Koordination bereit. Die beiden äußeren Nickel-Ionen sind tetraedrisch von zwei Imidazolstickstoffatomen und zwei Chlorid-Ionen koordiniert.

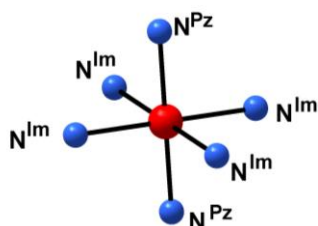
Bei wiederholter Durchführung der Komplexbildung mit Ligand HL<sup>4</sup> und Nickelchlorid kam es bei der Kristallisation aus Methanol/Diethylether zur Bildung von rotbraunen

anstelle von hellgrünen Kristallen, die ebenfalls für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Dabei ist die in Abbildung 49 dargestellte Struktur des Nickelkomplexes **25** erhalten worden.



**Abbildung 49:** Struktur des Kations von **25** (Wegen der Übersichtlichkeit sind nur die H-Atome der OH-Gruppen dargestellt).

Ganz analog zu Komplexen **22** bis **24** ist das mittlere Nickel(II)-Ion oktaedrisch von sechs Stickstoff-Donoren koordiniert (Abbildung 50). Die Bindungslängen sind nahezu



**Abbildung 50:** Oktaedrische Koordination des mittleren Nickel-Ions.

identisch, bis auf die der  $N^{Pz}$ -Ni-Bindung, die etwas verkürzt ist. Auch hier ist die basale Ebene um ca.  $5^\circ$  verkippt. Auch sind die äußeren Nickel-Ionen tetraedrisch koordiniert. Doch im Gegensatz zu Verbindung **24** sind die koordinierenden Atome nicht zwei N-Atome und zwei Chlorid-Ionen, sondern nur ein Chlorid-Ion

und drei N-Donoren. Diese stammen alle aus einer Hälfte des Liganden – ein Pyrazolstickstoffatom und zwei Imidazolstickstoffatome. Das aus der Koordination zum Nickelzentrum verdrängte Chlorid-Ion ist in diesem Komplex über

Wasserstoffbrückenbindung zusammen mit einem Molekül Methanol zwischen zwei OH-Funktionen des Liganden gebunden.

Es ist zum ersten Mal gelungen zwei Metalle in beide Taschen des Liganden zu binden, ohne dass sich ein Imidazolring wegdreht und somit nicht an der Koordination beteiligt ist. In Komplex **26** sind erstmals alle fünf Heterozyklen des Liganden an der Koordination zweier pyrazolverbrückter Nickel(II)-Ionen beteiligt. Es tritt hier ein neues interessantes Strukturmotiv zum ersten Mal auf. Ein Ligand ermöglicht auf einer Seite eine tetraedrische Koordination und auf der anderen Seite des Liganden wird das Nickel-Ion oktaedrisch umgeben. Es ergibt sich somit ein viel größerer Abstand zwischen zwei pyrazolverbrückten Nickel-Ionen als in allen anderen erhaltenen Metall-Komplexen mit derartigen Liganden. In Verbindung **25** wird ein Ni-Ni-Abstand von 4.1001(4) Å erhalten. Damit ist dieser mindestens 0.72 Å größer als alle pyrazolverbrückten Distanzen, die während dieser Arbeit gefunden wurden.

In Tabelle 18 sind einige interessante Bindungslängen und -winkel für die beiden Chloro-Komplexe **23** und **25** aufgelistet.

Abstände [Å]		
2.026(4)	Ni1–N1	2.042(2)
2.138(4)	Ni1–N3	2.127(2)
2.133(4)	Ni1–N5	2.132(2)
	Ni2–N2	2.132(2)
1.999(4)	Ni2–N7	2.022(2)
1.993(4)	Ni2–N9	2.013(2)
2.103(3)	Ni2–O3	
2.078(4)	Ni2–O4	
2.2700(14)	Ni2–Cl1	2.1891(7)
6.5676(8)	Ni1···Ni2	4.1001(4)
13.135(2)	Ni2···Ni2'	8.2000(7)

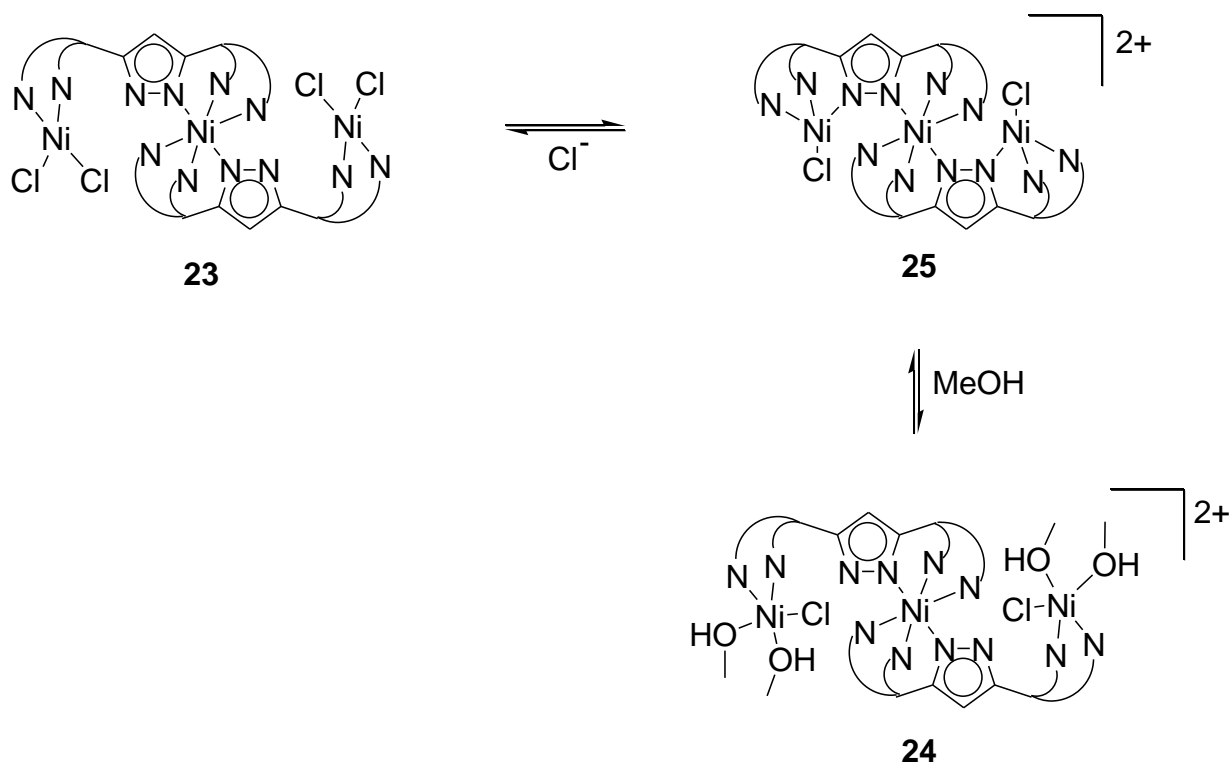
## Darstellung der Nickel(II)-Komplexe

Winkel [°]		
180.000(1)	N1'-Ni1-N1	91.96(7)
180.000(1)	N3'-Ni1-N3	180.000(1)
180.0(2)	N5'-Ni1-N5	180.000(8)
86.05(15)	N1-Ni1-N3	180.000(1)
93.95(15)	N1'-Ni1-N3	85.86(9)
84.61(15)	N1-Ni1-N5	94.14(9)
95.39(15)	N1'-Ni1-N5	85.61(8)
87.14(15)	N3-Ni1-N5	94.39(8)
92.86(15)	N3'-Ni1-N5	84.47(9)
171.27(16)	O4-Ni2-O3	
90.58(16)	N9-Ni2-N7	88.67(9)
123.29(12)	N7-Ni2-Cl1	115.24(7)
145.29(12)	N9-Ni2-Cl1	115.76(7)
86.24(15)	N9-Ni2-O3	
89.25(17)	N9-Ni2-O4	
90.70(14)	N7-Ni2-O3	
96.83(16)	N7-Ni2-O4	
89.65(10)	O3-Ni2-Cl1	
89.81(12)	O4-Ni2-Cl1	
	N2-Ni2-N7	88.87(9)
	N2-Ni2-N9	89.08(10)
	N2-Ni2-Cl1	144.42(7)

**Tabelle 16:** Vergleich ausgewählter Bindungslängen (in Å) und -winkel (in °) von **23** und **25**.

Die drei Strukturen **23** bis **25** kann man im weitesten Sinne als Ionisationsisomere zu verstehen. Auch wenn der Ligand im Falle von **23** zwei Methoxygruppen anstelle der OH-Funktionen in **24** und **25** trägt, sollte es möglich sein alle drei Komplexe in Zusammensetzung zu setzen. Ausgehend von Komplex **24** entsteht durch Abspaltung

eines Chloridions von den äußeren Nickel(II)-Ionen die Verbindung **23**. Gleichzeitig wird die Ni-N<sup>Pz</sup>-Bindung gebildet und es bildet sich erneut ein tetraedrisch koordiniertes Nickelion. Erfolgt anschließend noch ein Angriff eines Methanol-Moleküls an das Nickel(II)-Ion wird die Ni-NPz-Bindung wieder gespalten. Es bildet sich zunächst ein vierfach koordiniertes Nickelzentrum, das durch ein weiteres Molekül Methanol in die verzerrte trigonal bipyramidale Anordnung in **24** überführt wird (Schema 21).

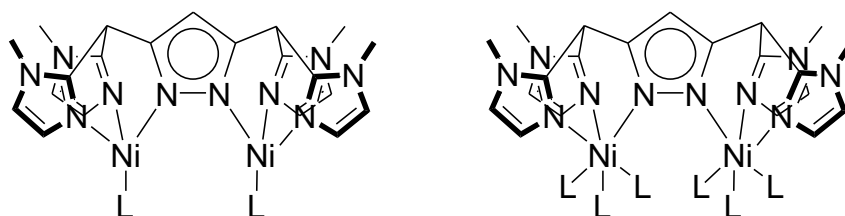


**Schema 21:** Ionisationsisomere **23**, **24** und **25**.

Um zu überprüfen, ob diese Umwandlung von **25** in **23** und **24** möglich ist, sind jedoch genauere Untersuchungen notwendig. So wäre es durchaus denkbar, dass das Gleichgewicht zwischen **23** und **25** mit der Konzentration von Chloridionen beeinflussen kann. Da diese in **23** an das Metallion gebunden sind, sollte bei Zugabe von Chloridionen zum Gleichgewicht zwischen **23** und **25** die Bildung von **23** gefördert werden. Die Untersuchung des Gleichgewichts von **25** und **24** ist etwas schwieriger, da beide Komplexe gut in Methanol löslich sind und nur Methanol abgespalten wird. Eine genaue Aufklärung des gesamten Prozesses ist nicht durchgeführt worden.

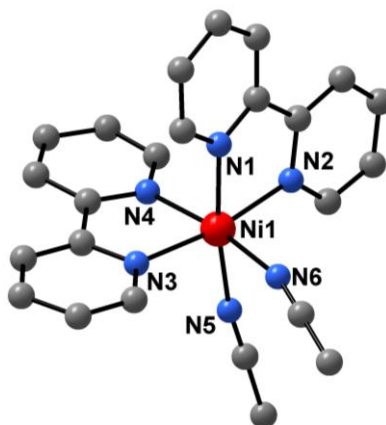
## Darstellung der Nickel(II)-Komplexe

Die erhaltenen Strukturen zeigen, dass es möglich ist, ein Nickel(II)-Ion in der Bindungstasche einer Ligandhälfte durch alle drei N-Donoren zu fixieren. Dabei entsteht eine tetraedrische Koordination, wenn ein Co-Ligand an das Metallzentrum bindet. Koordinieren sogar drei Co-Liganden bzw. ein dreizähliger Co-Ligand an das Nickel-Ion, kann sich eine oktaedrische Koordinationsumgebung ausbilden. Als chelatisierende Liganden könnten sich zum Beispiel 2,2'-Bipyridin oder auch das Acetylacetonat-Ion eignen. Damit Nickel-Komplexe mit solchen Co-Liganden gebildet werden können (Abbildung 51), muss der Ligand mit einer Base deprotoniert und dann mit zwei Äquivalenten eines Nickel(II)-Salzes umgesetzt werden. Abschließend müssen noch zwei Äquivalente des entsprechenden Co-Liganden zugesetzt werden.



**Abbildung 51:** Schematische Darstellung der gewünschten Nickel-Komplexe mit tetraedrischer (links) oder oktaedrischer (rechts) Koordinationsgeometrie.

Setzte man 2,2'-Bipyridin zum Komplexansatz zu, erfolgte ein Farbumschlag von braun nach grün. Dies lies auf eine veränderte Koordination um das Metall schließen. Nach Kristallisation aus Acetonitril/Diethylether sind violett gefärbte Kristalle entstanden. Die röntgenographische Strukturbestimmung lieferte die in Abbildung 52 gezeigte Struktur für **26**.



**Abbildung 52:** Struktur des Kations von **26** (Alle H-Atome wurden wegen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt).

## Darstellung der Nickel(II)-Komplexe

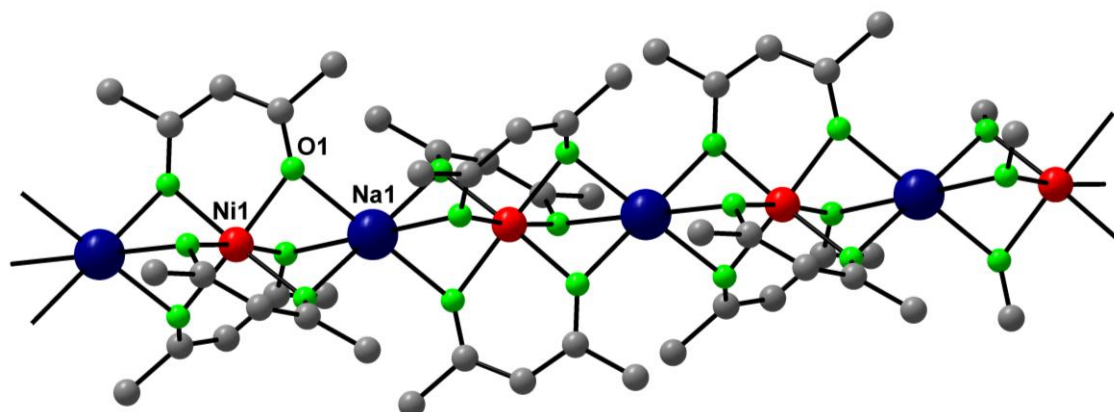
Es wird ersichtlich, dass der zugesetzte Co-Ligand 2,2'-Bipyridin ein sehr guter Chelatbildner für das Nickel(II)-Ion ist und die Verbindung keinen Pyrazolat-Liganden mehr enthält. Es bildet sich ein oktaedrischer Komplex mit sechs N-Donoren am Nickel-Ion. Darunter sind zwei N-Atome von Acetonitril-Molekülen und zwei Bipyridin-Liganden stellen ebenfalls je zwei Stickstoffatome für die Koordination zur Verfügung. Einige Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 17 aufgelistet. Die erhaltenen Werte liegen in dem erwarteten Bereich solcher Systeme.

Abstände [Å]			
Ni1–N1	2.081(2)	Ni1–N2	2.079(2)
Ni1–N3	2.087(2)	Ni1–N4	2.080(2)
Ni1–N5	2.096(2)	Ni1–N6	2.090(3)
Winkel [°]			
N2–Ni1–N3	170.36(9)	N2–Ni1–N1	79.10(9)
N4–Ni1–N6	170.92(9)	N4–Ni1–N3	78.97(9)
N1–Ni1–N5	172.00(10)	N6–Ni1–N5	84.45(10)
N1–Ni1–N3	93.98(9)	N2–Ni1–N4	94.17(9)

**Tabelle 17:** Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und Bindungswinkel (in °) von **26**.

Das ESI-Massenspektrum dieses Komplexes zeigt Signale bei  $m/z = 469.0$  für  $[\text{Ni}(\text{bipy})_2(\text{ClO}_4)]^+$ ,  $m/z = 370.1$  für  $[\text{Ni}(\text{bipy})_2]^+$ ,  $m/z = 313.0$  für  $[\text{Ni}(\text{bipy})(\text{ClO}_4)]^+$  und  $m/z = 214.0$  für  $[\text{Ni}(\text{bipy})]^+$ . Außerdem lässt sich ein Signal bei  $m/z = 1039.0$  erkennen, dass dem Dimer  $[\{\text{Ni}(\text{bipy})_2(\text{ClO}_4)\}_2(\text{ClO}_4)]^+$  entspricht. Die Isotopenmuster von all diesen Signalen zeigen sehr gute Übereinstimmungen mit den berechneten Werten.

Verwendet man anstelle des Bipyridins Acetylaceton als potentiellen Co-Liganden, sollte es möglich sein, die freien Koordinationsstellen am Nickel-Ion mit den Sauerstoffatomen des Diketonats zu besetzen. Nachdem die Reaktion durchgeführt und Acetylaceton zugefügt wurde, konnten nach Kristallisation aus Methanol/Diethylether türkisfarbene Kristalle erhalten werden. Die röntgenographische Strukturbestimmung lieferte die in Abbildung 53 dargestellte Struktur der Komplexverbindung **27**.



**Abbildung 53:** Struktur von **27** (Wegen der Übersichtlichkeit sind die H-Atome nicht dargestellt).

Auch in diesem Fall ist kein Pyrazol-Ligand an das Metallzentrum koordiniert. Stattdessen haben sich drei Acetylacetonat-Ionen an das Nickel(II)-Ion angelagert. Jedes Nickelion ist oktaedrisch von sechs O-Donoren umgeben. Die Ni-O-Bindungen sind jeweils 2.0338(9) Å lang und der O-Ni-O-Winkel, der von zwei Atomen eines Acetylacetonats mit dem Nickelzentrum gebildet wird, beträgt 89.73(5)°. Die einzelnen Ni(acac)<sub>3</sub>-Einheiten sind über Natriumionen miteinander verknüpft. Dadurch entstehen neutrale Na[Ni(acac)<sub>3</sub>]-Einheiten. In Tabelle 18 sind einige interessante Bindungslängen und -winkel abgebildet.

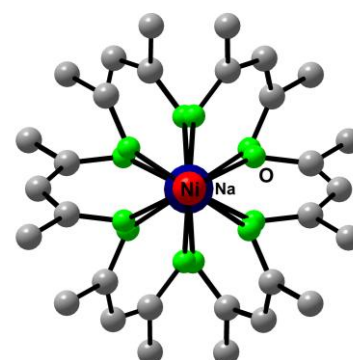


Abstände [Å]			
Ni1···Na1	2.91817(18)	Ni1–O1	2.0338(9)
Na1–O1	2.3218(9)		
Winkel [°]			
O1'–Ni1–O1	86.48(4)	Na1'···Ni2···Na1	180.0
O1'–Ni1···Na1'	127.72(3)	O1''–Ni1···Na1'	52.28(3)
O1–Na1–O1'	73.76(4)	O1''–Na1–O1	106.24(4)
O1–Na1···Ni1	43.86(2)	O1'–Na1···Ni1	136.14(2)

**Tabelle 18:** Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und Bindungswinkel (in °) von **27**.

Diese Verbindung ist literaturbekannt<sup>[142]</sup> und lässt sich sehr einfach darstellen. Durch Reaktion von Natronlauge mit Acetylaceton in Methanol entsteht zunächst Natrium-Acetylacetonat, welches dann mit Nickel(II)-Chlorid das oben gezeigte Produkt ergibt. In der Literatur wurde diese Verbindung jedoch nur als türkisfarbenes Pulver erhalten. Die Struktur konnte in dieser Arbeit erstmals aufgeklärt werden. Daraus ist ersichtlich, dass es sich bei Verbindung **27** nicht um einen mononuklearen anionischen Komplex mit Natrium-Kationen als Gegenionen handelt. Vielmehr kommt es zur Ausbildung von kettenartigen Strukturen. Bei gezielter Synthese erhält man geeignete Kristalle durch Kristallisation aus Wasser/Methanol.

Betrachtet man die Struktur der Verbindung **27** genauer, fällt im Vergleich zu allen anderen Substanzen dieser Arbeit eine hohe Symmetrie auf. Alle Natrium- und Nickelionen liegen auf einer Linie. Legt man diese übereinander, so entsteht die in Abbildung 54 gezeigte Gestalt des Komplexes. Die Acetylacetonat-Ionen ordnen sich wie die Schaufelräder eines Propellers um diese Linie an. Die Acetylacetonat-Einheiten von benachbarten  $[\text{Ni}(\text{acac})_3]$ -Fragmenten sind um ca. 60° gegeneinander verdreht. Dadurch stehen alle acac-Einheiten auf Lücke.



**Abbildung 54:** Symmetrie des Komplexes **27**.

Es ist gelungen das Koordinationsverhalten des Liganden gegenüber Nickel zu untersuchen. Dabei war auffällig, dass es bis auf einen Fall nicht zu den erwarteten Zusammensetzungen der Nickel(II)-Komplexe gekommen ist. Doch im Gegensatz zu allen Kupfer(II)- und Kupfer(I)-Komplexen konnte mehrmals die erwünschte Koordinationsgeometrie für ein Metallion erhalten werden. Erstmals ist es gelungen, beide Imidazolringe und ein Pyrazolstickstoffatom an das selbe Metallion, hier Nickel(II)-Ion, zu binden. Aus der dadurch entstandenen facial tridentaten Koordination entsteht durch Koordination von drei weiteren Donoratomen die gezeigte Oktaedergeometrie.

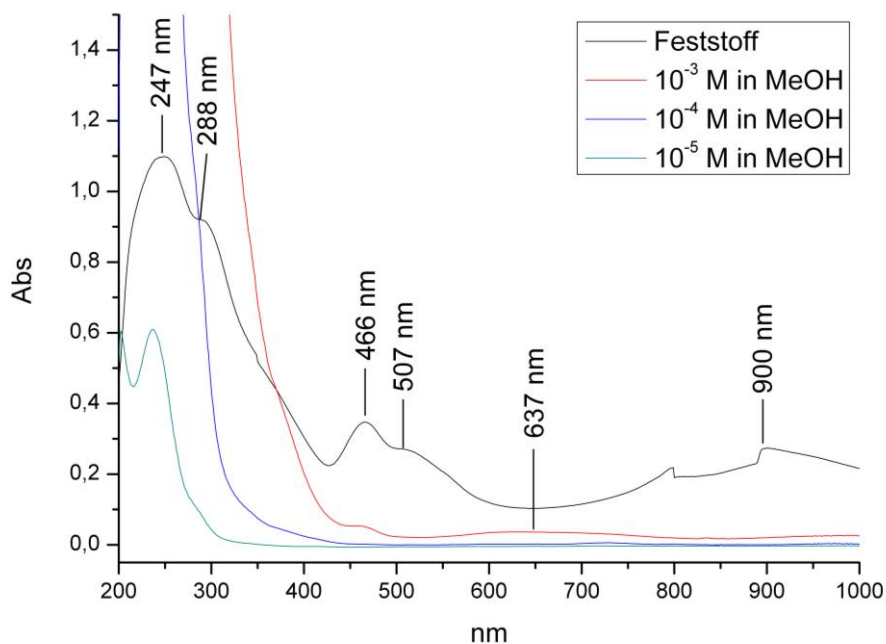
Die Koordinationschemie des Nickels kann sehr vielseitig sein. Das Nickel(II)-Ion ist in der Lage, die verschiedensten Koordinationsgeometrien zu ermöglichen. Es sind nahezu alle Koordinationsmuster für ein vierfach (tetraedrisch, quadratisch planar), fünffach (trigonal bipyramidal, quadratisch pyramidal) oder sechsfach (oktaedrisch) koordiniertes Nickel-Ion möglich. Daraus lässt sich eine Vielzahl möglicher Übergänge konstruieren, die bei den unterschiedlichsten Wellenlängen absorbieren.

So beobachtet man für oktaedrisch koordinierte Nickel(II)-Ionen sehr schwache Absorptionen bei 620 bis 690 nm.<sup>[143,144]</sup> Für andere Komplexe, die oktaedrisch koordinierte Nickel(II)-Ionen enthalten, sind zwei charakteristische Absorptionen beobachtet worden. Zum Einen handelt es sich dabei um eine Bande zwischen 800 und 870 nm und die zweite Bande liegt zwischen 950 und 1050 nm. Diese tritt jedoch nicht in allen Komplexen auf.<sup>[145,146]</sup> Daneben treten noch weitere Absorptionsbanden auf, die durch LMCT's und  $\pi$ - $\pi^*$ -Übergänge zurückzuführen sind. Für Komplexverbindungen mit tetraedrisch koordinierten Nickel(II)-Ionen ergibt sich im UV/Vis-Spektrum eine intensive Bande bei etwa 650 bis 760 nm für den d-d-Übergang. In einigen Fällen kann man auch das breite Absorptionssignal zwischen bei 770 bis 840 nm für einen LMCT identifiziert werden kann.<sup>[147,148]</sup> Außerdem findet man in allen Komplexen zusätzlich die ligandabhängigen Banden für  $\pi$ - $\pi^*$ -Übergänge.

Da die entsprechenden Banden für die verschiedenen Fälle sehr ähnlich sind, ist es sehr schwierig, die aufgenommenen UV/Vis-Spektren von **22** bis **25** richtig zu interpretieren, da stets neben dem idealen oktaedrischen Koordinationspolyeder ein zweites Koordinationsmuster für die beiden äußeren Nickel(II)-Ionen auftritt. Die Verbindung **22** bildet am aufgrund der bidentaten Koordinationsweise eines Nitrat-Ions

einen verzerrten Oktaeder für die beiden äußeren Nickel(II)-Ionen. Für **22** kann man eine sehr schwache Absorptionsbande bei 639 nm mit  $\epsilon = 32 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$ . Dies ist wie oben bereits erwähnt charakteristisch für oktaedrische Nickel(II)-Komplexe.

Anhand eines Vergleichs von UV/Vis-Spektren der trinuklearen Nickel(II)-Komplexe, die in Lösung und als Feststoff gemessen wurden, können Aussagen über die vorliegende Struktur in Lösung getroffen werden. In Abbildung 55 sind die verschiedenen UV/Vis-Spektren gezeigt.



**Abbildung 55:** Vergleich des Festkörper-UV/Vis-Spektrums mit den in Lösung gemessenen UV/Vis-Spektren von **24**. (Die zwei Sprünge in der Kurve des Festkörper-UV/Vis-Spektrums sind auf Wechsel des Gitters im Messgerät zurückzuführen.)

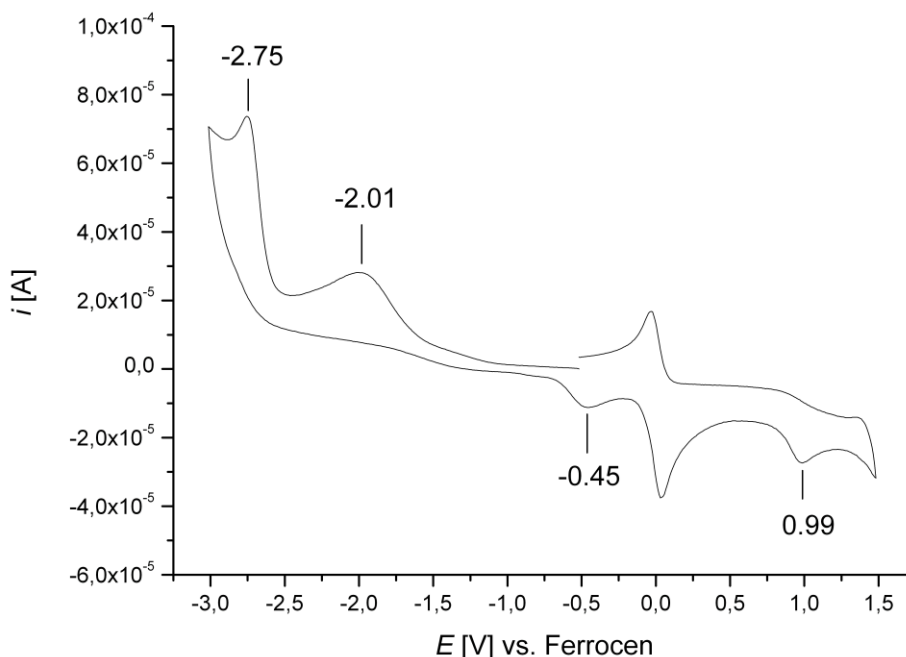
Dabei ist deutlich zu erkennen, dass es neben den eher unbedeutenden Veränderungen im Bereich von 200 nm bis ca. 600 nm einen gravierenden Shift der Absorption gibt. Die in konzentrierter Lösung zu sehende Bande bei 637 nm ist im Festkörper nicht zu sehen. Dafür hat sich eine Absorption bei 900 nm gebildet. Die Absorption bei 637 nm kann zweifelsfrei für oktaedrisch koordiniertes Nickel(II)-Ion angesehen werden, da für den komplett oktaedrisch koordinierten trinuklearen Nickel(II)-Komplex **22** ebenfalls nur eine schwache Absorption zwischen 500 nm und 1000 nm gefunden wird.

## 5. Cyclovoltammetrie

Das von Ligand HL<sup>1</sup> aufgenommene Cyclovoltammogramm zeigt einen Reduktionspeak -1.57 V. Im weiteren Verlauf erkennt man ein sehr schwaches Signal für einen möglichen Reoxidationsprozess. Die Kriterien für einen reversiblen Prozess sind jedoch nicht erfüllt. Der Unterschied zwischen dem Reduktions- und Oxidationspotential ist mit 0.13 V zu groß. Außerdem sind die Peakflächen für beide Prozesse sehr verschieden, so dass hier auf jeden Fall von einer irreversiblen elektrochemischen Umwandlung gesprochen werden muss.

Für alle Kupfer(II)-Komplexe zeigen die Ergebnisse der cyclovoltammetrischen Untersuchungen ebenfalls irreversible Reduktionsprozesse von Cu(II) zu Cu(I). Diese Tatsache ist nicht verwunderlich, da mit der Umwandlung eines Kupfer(II)-Ions in eine Kupfer(I)-Spezies eine strukturelle Änderung der Koordinationsumgebung verbunden ist. So ändert sich nicht nur die Anzahl der Donoratome am Metall von 5 für die Oxidationsstufe +II zu 3 bzw. 4 für Kupfer(I)-Ionen, sondern auch die Koordinationsgeometrien sind vollkommen verschieden. Während man für Kupfer(II)-Ionen in der Regel quadratisch pyramidale Anordnungen um das Metallzentrum findet, treten bevorzugt trigonal planare oder tetraedrische Koordinationsgeometrien für Kupfer(I)-Ionen auf. Außerdem haben die harten O-Liganden nur eine geringe Affinität zum weichen Kupfer(I)-Ion, so dass man daraus ableiten kann, dass die OH-Brücke im Verlaufe der Reduktion abdissoziieren wird und auch eine veränderte Koordination der Imidazolringe auftreten wird.

Für den zweikernigen Kupfer(II)-Komplex **8** ist das in Abbildung 56 dargestellte Cyclovoltammogramm erhalten worden. Es sind zwei Peaks zu erkennen, die einer Reduktion zugeordnet werden müssen. Die Potentiale dafür liegen bei -2.01 V bzw. -2.75 V. Außerdem enthält das Spektrum zwei weitere Peaks bei -0.45 V und +0.99 V, die Oxidationsprozessen zuzuschreiben sind. Es gibt zwei mögliche Interpretationen für die gefundenen Signale im Reduktionsbereich. Zum Einen kann die erste Bande bei -2.01 V das Resultat einer Einelektronen-Reduktion zum gemischtvalenten Cu<sup>I</sup>Cu<sup>II</sup>-Komplex sein, die eine strukturelle Veränderung des Liganden bewirkt.



**Abbildung 56:** Cyclovoltammogramm von **8** in  $\text{CH}_3\text{CN}$  ( $\text{N}(\text{nBu})_4\text{PF}_6$ ,  $100 \text{ mV/s}$ ); Potenzial in V vs. Ferrocen

Daraus resultiert der ungewöhnlich weit verschobene Reduktionspeak bei  $-2,75 \text{ V}$ , dem eine weitere Einelektronen-Reduktion zur  $\text{Cu}^{\text{I}}\text{Cu}^{\text{I}}$ -Verbindung zugeordnet werden muss. Zum Zweiten ist es aber auch möglich, dass der erste Peak die Umwandlung des dinuklearen Kupfer(II)-Komplexes zur  $\text{Cu}^{\text{I}}\text{Cu}^{\text{I}}$ -Spezies wiedergibt und das zweite Signal von einer Reduktion des Liganden herrührt. Da es eine derartige Bande im freien Liganden nicht gibt, ist diese Möglichkeit eher unwahrscheinlich.

Eine mögliche Erklärung für das Auftreten des Signals bei  $-2,75 \text{ V}$  war zunächst die Zersetzung des Acetonitrils. Dies erfolgt jedoch erst bei noch niedrigerem Potential, so dass der damit verbundene Prozess mit dem Komplex **8** in Zusammenhang stehen muss. Möglicherweise ist dieser Peak das Resultat der Reduktion des zweiten Kupfer(II)-Ions zu  $\text{Cu}(\text{I})$ . Diese Oxidationsstufe kann sehr gut durch die Koordination des Acetonitrils stabilisiert werden, wie man an den verschiedenen stabilen  $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{MeCN})_4]$ -Salzen sehen kann. Die Untersuchung derartiger Phänomene war allerdings nicht Bestandteil dieser Arbeit, sie sind daher nicht genauer untersucht worden.

Die Signale für oxidative Vorgänge bei  $-0.45\text{ V}$  und  $+0.99\text{ V}$  lassen sich auf ähnliche Weise interpretieren, wie die der Reduktionsprozesse. Auch hier ist es möglich, dass beide Kupfer(I)-Ionen in einem Schritt zu  $\text{Cu}^{\text{II}}$  oxidiert werden und anschließend der Ligand einer Oxidation unterliegt. Genauso gut ist es aber auch möglich, dass hier eine schrittweise Oxidation der Metallionen von  $\text{Cu}^{\text{I}}\text{Cu}^{\text{I}}$  zu  $\text{Cu}^{\text{II}}\text{Cu}^{\text{I}}$  stattfindet und das zweite Signal die Oxidation zu  $\text{Cu}^{\text{II}}\text{Cu}^{\text{II}}$  repräsentiert. Diese These lässt sich mit einem Cyclovoltammogramm

Damit eine bessere Zuordnung für die ablaufenden Prozesse getroffen werden kann, sind außerdem noch Messungen von  $0\text{ V}$  bis  $-2\text{ V}$  und von  $0\text{ V}$  bis  $2,5\text{ V}$  durchgeführt wurden. Dabei wurden ausschließlich Cyclovoltammogramme erhalten, die irreversible Prozesse zeigen. Zum Teil gibt es mehrere Peaks für Reduktionsprozesse, die aber wiederum stark unterschiedliche Potentialflächen aufweisen. Zum anderen ist es nicht möglich Signale für die dazugehörigen Reoxidationsprozesse zu identifizieren, da deren Intensität sehr klein ist oder aber im Potentialbereich der Reduktionsprozesse kein dazugehöriges Signal für die Reoxidation zu finden ist.

Die im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Kupfer(I)-Komplexe sind nicht cyclovoltammetrisch analysiert worden. Obwohl die Koordinationsgeometrien sehr unterschiedlich sind, müsste sich trotzdem ein Vergleich mit den Potentialen für Kupfer(II)-Komplexe treffen lassen. Desweiteren sollte es möglich sein, eine Aussage zur Stabilität der isolierten Kupfer(I)-Komplexe vorzunehmen.

Stellt man einen Vergleich der Reduktionspotentiale mit bekannten Kupfer(II)-Komplexen an, so findet man für Kupfer-Pyrazolat-Komplexe mit verschiedenen Aminseitenarmen Potentiale von  $-0.53\text{ V}$  und  $-0.90\text{ V}$  für  $E_{\text{p}}^{\text{red},1}$  und für  $E_{\text{p}}^{\text{red},2}$   $-1.03\text{ V}$  und  $-1.14\text{ V}$ .<sup>[103]</sup> Die Aminseitenarme unterscheiden sich in der Anzahl der Stickstoff-Donoren und der Größe der sich bildenden Chelatringe. Auch für Kupfer(II)-Komplexe von anderen Liganden sind ähnliche Potentiale gefunden worden.<sup>[149-151]</sup>

Die im Rahmen der Arbeit vorgestellten Kupfer(II)-Komplexe weisen Potentiale im Bereich von  $-1.61\text{ V}$  bis  $-2.75\text{ V}$  auf. Das spricht dafür, dass der Ligand eine sehr große Stabilität für Kupfer(II)-Komplexe aufweist. Dies bedeutet allerdings nicht, dass es unmöglich ist, stabile Kupfer(I)-Komplexe zu synthetisieren.

## 6. Potentiometrische Messungen

Die hier diskutierten Messungen sind alle im Arbeitskreis von Prof. Dr. Etelka Farkas durch Edit Csapo an der Universität Debrecen (Ungarn) durchgeführt worden.

Alle potentiometrischen Messungen sind bei 25 °C und einer Ionenstärke von 0.2 M (KCl) durchgeführt worden. Die Titrations des freien Liganden HL<sup>1</sup> erfolgten ausgehend von pH 2 bis pH 11 mit KOH als Titrationsmittel. Die vier erhaltenen Dissoziationskonstanten ( $pK_a$ ) sind in Tabelle 19 zusammengefasst. Dabei ergibt sich für jede Protonierung eines Imidazolringes eine separate Dissoziationskonstante. Es ist auffällig, dass der Unterschied zwischen der ersten und zweiten sowie dritten und vierten Konstante mit 1.13 bzw. 1.12 Einheiten sehr ähnlich ist. Nur die Differenz zwischen der zweiten und dritten Protonierungsstufe ist mit 2.36 Einheiten wesentlich größer. Dies lässt sich damit erklären, dass zunächst ein Imidazolring jeder Ligandhälfte protoniert wird. Die Protonierung des jeweils zweiten Imidazolringes erfolgt bei geringerem pH-Wert und die Protonierung des Pyrazolrings kann bei dieser Messung nicht beobachtet werden, da diese bei pH-Werten kleiner als 2 erfolgt.

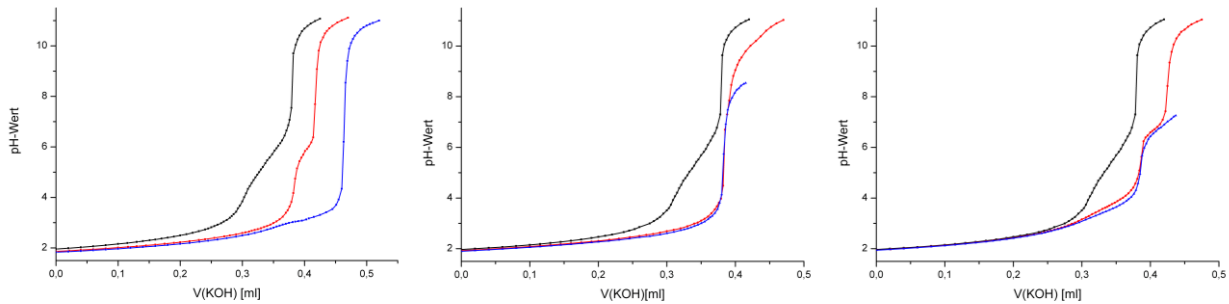
	$[H_5L]^{4+}$	$[H_4L]^{3+}$	$[H_3L]^{2+}$	$[H_2L]^+$
$pK_a$	1.41(1)	2.54(1)	4.80 (1)	5.92 (1)

**Tabelle 19:** Dissoziationskonstanten ( $pK_a$ ) von Ligand HL<sup>1</sup> (Standardabweichungen sind in Klammern angegeben).

Die potentiometrischen Titrations des Liganden unter Zusatz von Kupfer(II)-, Nickel(II)- und Zink(II)-Chlorid erfolgten zwischen pH 2 und pH 12 mit zwei verschiedenen Metall-Ligand-Verhältnissen (1:1 und 2:1). Die Ergebnisse sind in Abbildung 57 dargestellt. Es ist ein deutlicher Unterschied zwischen den einzelnen Metallsalzen zu erkennen. Die verschiedenen Metallionen werden unterschiedlich von dem Liganden koordiniert und es sollten sich deshalb andere Komplexbildungskonstanten ergeben.

In jeder einzelnen Grafik ist die Titration des freien Liganden HL<sup>1</sup> in schwarz dargestellt. Die roten Linien repräsentieren die Titration eines Systems, dass ein Ligand:Metall-

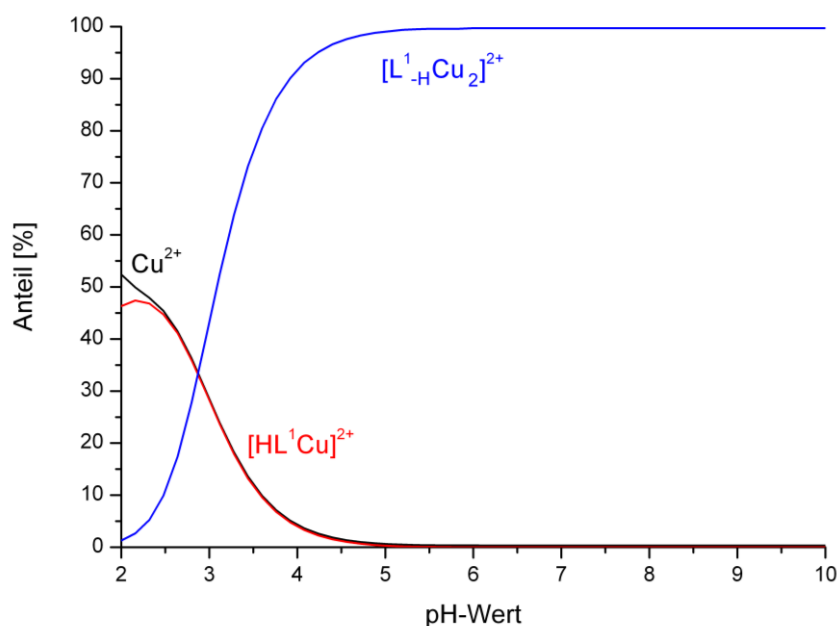
Verhältnis von 1:1 enthält. Die Titration der Systeme mit Ligand:Metall-Verhältnis 1:2 sind durch die blauen Linien dargestellt.



**Abbildung 57:** pH-potentiometrische Titrationskurven von  $\text{HL}^1$  ( $c = 1.65 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ) mit  $\text{Cu(II)}$ -Salz (links),  $\text{Ni(II)}$ -Salz (Mitte) und  $\text{Zn(II)}$ -Salz (rechts).

### 6.1. Potentiometrie von Kupfer(II)-Komplexen

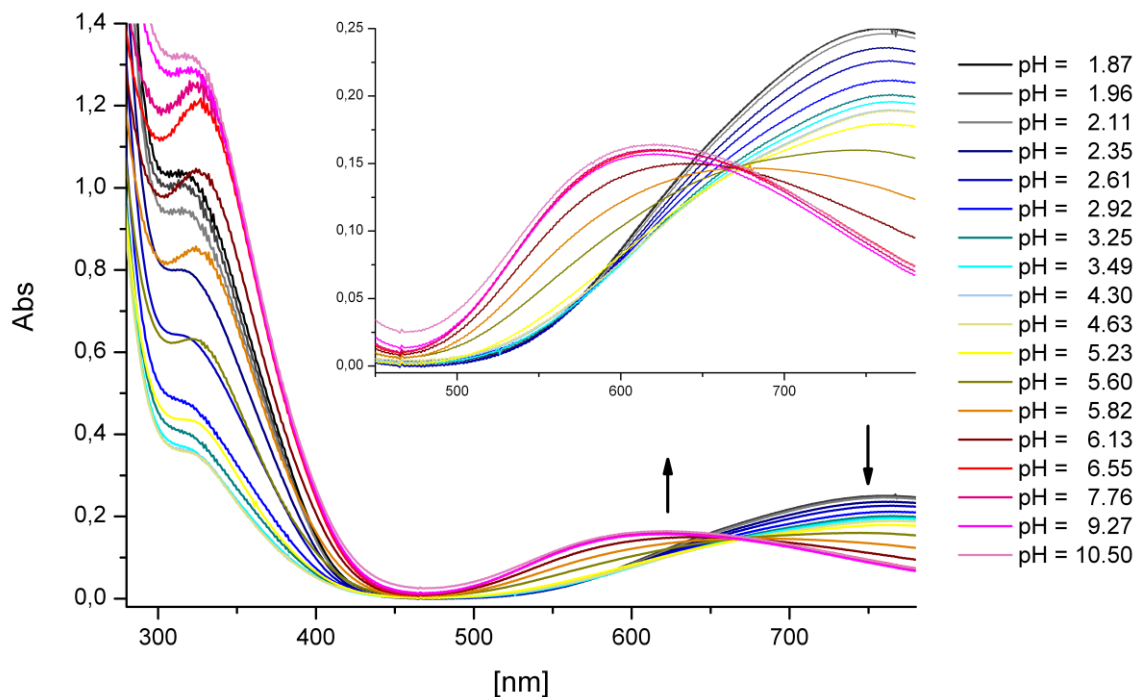
Die Auswertung der Titrationskurven des Systems  $\text{HL}^1/\text{Cu}^{2+}$  (Abbildung 58) hat ergeben, dass zunächst bei niedrigem pH-Wert freies  $\text{Cu(II)}$  neben der mononuklearen Spezies  $[\text{HL}^1\text{Cu}]^{2+}$  vorliegt. Beide Spezies liegen zu gleichen Anteilen vor und nehmen bis  $\text{pH} = 5$  auf einen Anteil von 0 % ab. Von  $\text{pH} = 2$  steigt der Anteil der dinuklearen Spezies  $[\text{L}^1\text{-H}_2\text{Cu}_2]^{2+}$  bis etwa  $\text{pH} = 5$  auf 100 % an. Diese Spezies bleibt bis zu  $\text{pH} = 10$  die einzig feststellbare Verbindung.



**Abbildung 58:** Speziesverteilung des Systems  $\text{HL}^1:\text{Cu}^{\text{II}}$  ( $I = 0.2 \text{ M (KCl)}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $c_{\text{Ligand}} = 1.7 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ).



Zudem lässt sich das  $\text{Cu}^{\text{II}}$ :Ligand-System per pH-Wert abhängiger UV/Vis-Spektroskopie untersuchen. In Abbildung 59 sind die Titrationsergebnisse für das System  $\text{Cu}^{\text{II}}$ : $\text{HL}^1$  (1:1) dargestellt. Die Aufnahme mehrerer Spektren im Bereich von  $\text{pH} = 1.9$  bis  $\text{pH} = 10.5$  zeigt eine deutliche Verschiebung der Absorptionsbande bei 750 nm für  $\text{pH} = 1.9$  zu 620 nm für  $\text{pH} = 10.5$ .

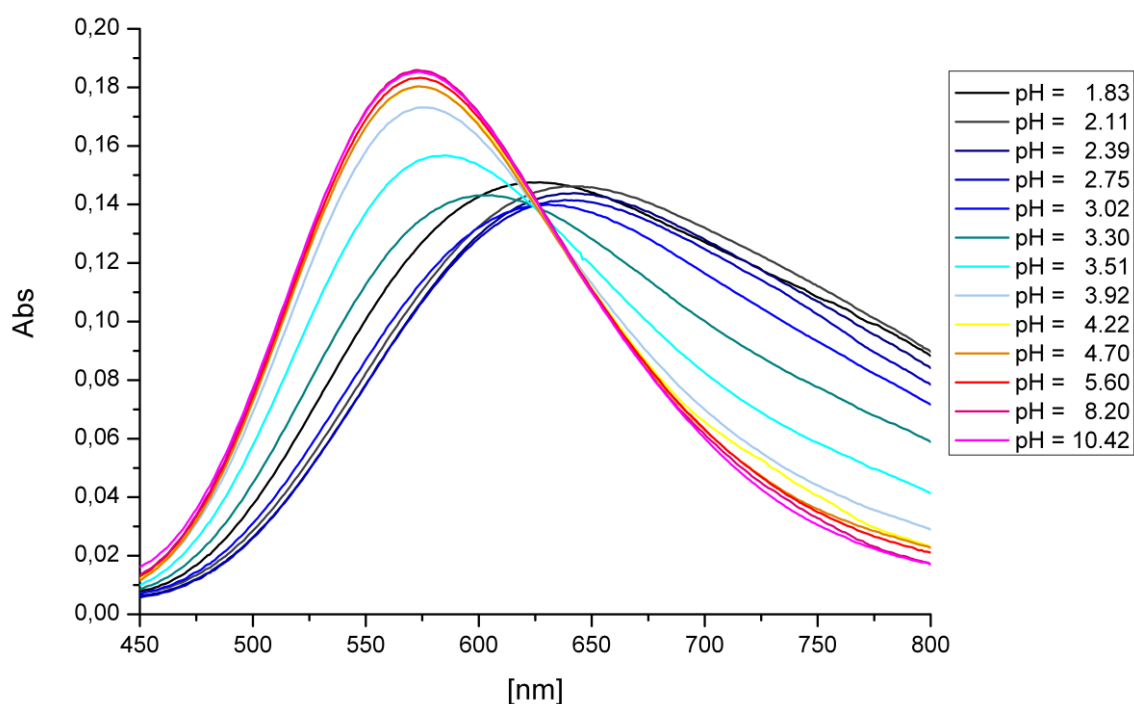


**Abbildung 59:** UV/Vis-Spektren für das  $\text{Cu}^{\text{II}}$ - $\text{HL}^1$ -System (1:1) als Funktion des pH-Wertes ( $c_{\text{Ligand}} = 1.51 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ).

Die Absorption bei 750 nm ist somit der mononuklearen Spezies zuzuschreiben. Demzufolge muss die Absorption bei 620 nm zum dinuklearen Kupfer(II)-Komplex  $[\text{L}^1\text{-H}\text{Cu}_2]^{2+}$  gehören. Dazwischen existiert ein Übergangsbereich bei  $\text{pH} = 5.8$  bis  $\text{pH} = 6.6$ . Vergleicht man diese Ergebnisse mit der erhaltenen Speziesverteilung, fällt ein Unterschied auf. So sollte der Übergangsbereich laut Speziesverteilung zwischen  $\text{pH} = 3$  und  $\text{pH} = 5$  liegen. Eine mögliche Ursache könnte in der Bildung der OH-Brücke liegen. Bei sehr niedrigen pH-Werten kann diese eventuell durch eine Chlorid-Brücke ausgetauscht werden.

Da anhand der bisher erhaltenen Ergebnisse der potentiometrischen Messungen erkennbar ist, dass die Bildung einer dinuklearen Kupferspezies stark bevorzugt wurde,

ist für ein System  $\text{Cu}^{\text{II}}:\text{HL}^1$  (2:1) ebenfalls pH-Wert abhängige UV/Vis-Spektren gemessen worden. Der Verlauf von  $\text{pH} = 1.83$  bis  $\text{pH} = 10.42$  ist in Abbildung 60 gezeigt. Die Abfolge der einzelnen UV/Vis-Spektren unterscheidet sich von denen für das System  $\text{Cu}^{\text{II}}:\text{HL}^1$  (1:1). So beobachtet man in dem 2:1-System einen Wechsel der Absorption von 630 nm auf 570 nm in einem pH-Wert-Bereich von 3.02 bis 3.30. Diese Werte stimmen sehr gut mit den Ergebnissen der Speziesverteilung überein. So sollten die Absorptionen bei etwa 630 nm durch die mononukleare Spezies verursacht werden und die dinukleare Spezies quadratisch pyramidal bzw. quadratisch planare Koordinationsmuster  $[\text{L}^1_{-}\text{H}\text{Cu}_2]^{2+}$  weist eine starke Absorption bei ca. 570 nm auf.

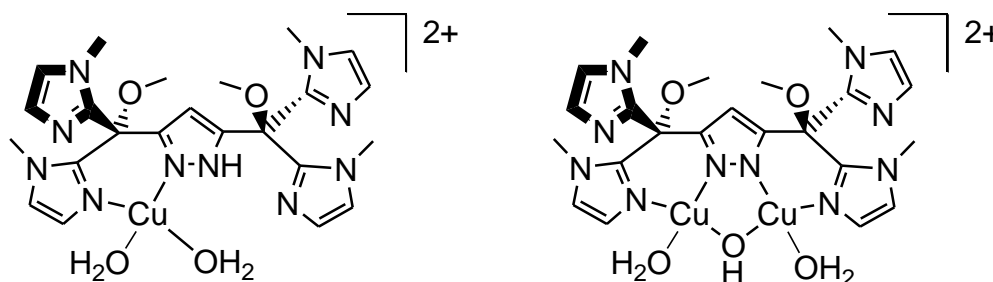


**Abbildung 60:** UV/Vis-Spektren für das  $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-HL}^1$ -System (2:1) als Funktion des pH-Wertes ( $c_{\text{Ligand}} = 1.51 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ).

Aufgrund der sehr guten Übereinstimmung mit den UV/Vis-Spektren der Kupfer(II)-Komplexe **8** bis **13** ist es möglich, Strukturvorschläge für die Spezies aus Abbildung 61 zu treffen. Wie bereits in Abschnitt 4.1 besprochen wurde, ähneln sich die in Lösung aufgenommenen UV/Vis-Spektren mit denen des als Feststoff vermessenen Komplexes sehr stark. Deshalb kann man davon ausgehen, dass in Lösung die gleiche Komplexstruktur vorliegt, wie sie mittels Röntgenstrukturanalyse bestimmt wurde.

Die Spezies  $[\text{HL}^1\text{Cu}]^{2+}$  entspricht der Koordination eines Kupfer(II)-Ions an den Liganden. Dabei ist das NH-Proton des Pyrazolrings noch vorhanden und die Koordination kann ausschließlich über das zweite Stickstoffatom des Pyrazols und über die Imidazolstickstoffatome erfolgen. Für die über einen sehr breiten pH-Bereich dominante Spezies  $[\text{L}^1\text{-H}\text{Cu}_2]^{2+}$  kann analog zu den in Kapitel 4.1. vorgestellten Ergebnissen die in Abbildung 60 gezeigte Formel angenommen werden.

Methlgr



**Abbildung 60:** Strukturvorschläge für  $[\text{HL}^1\text{Cu}]^{2+}$  (links) und  $[\text{L}^1\text{-H}\text{Cu}_2]^{2+}$  (rechts).

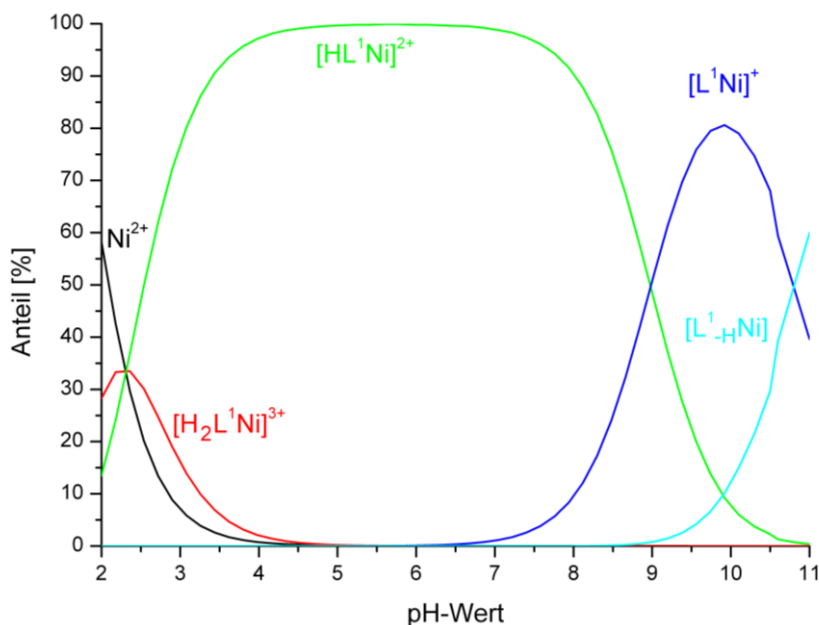
Alle Kupfer(II)-Komplexe, die im Rahmen dieser Arbeit strukturell aufgeklärt werden konnten, haben ein  $\text{Cu}^{\text{II}}:\text{Ligand}$ -Verhältnis von 2:1. Die bevorzugte Bildung von dinuklearen Einheiten konnte mit den potentiometrischen Messungen bestätigt werden. Allerdings ist es nicht möglich, eine Unterscheidung zwischen dem Monomer  $[\text{L}^1\text{-H}\text{Cu}_2]^{2+}$  und dem Dimer  $[\text{L}^1\text{-H}\text{Cu}_2]_2^{4+}$  zu vollziehen.

Um die erhaltenen Ergebnisse zu untermauern, wurde der Ligand  $\text{HL}^1$  mit Kupfer(II)-Chlorid in Wasser zur Reaktion gebracht. Es entsteht eine blaue Lösung, die einen pH-Wert von etwa 3.2 aufweist. Durch Zugabe von Natronlauge ist es möglich, den pH-Wert der Lösung auf ca. 8 einzustellen. Nachdem das Lösungsmittel im Vakuum entfernt wurde, ist von dem resultierenden Rohprodukt ein FAB-Massenspektrum aufgenommen worden. Darin sind zahlreiche Peaks im Bereich von  $m/z = 253$  bis  $m/z = 1329$  zu finden. Eine Identifizierung des Fragments  $[\text{L}^1\text{-H}\text{Cu}_2]^{2+}$  in Form von  $[\text{L}^1\text{Cu}_2(\text{OH})(\text{Cl})]^+$  oder  $[\text{L}^1\text{Cu}_2(\text{Cl})_2]^+$  konnte nicht erfolgen. Das Spektrum zeigt lediglich deutliche Signale bei  $m/z = 252.9$  sowie  $m/z = 539.2$  für  $[\text{HL}^1\text{Cu}]^+$ . Daneben sind im Bereich von  $m/z = 1078$  bis  $m/z = 1425$  einige Peaks zu finden, die tetranuklearen Spezies zugesprochen werden müssen. Dazu zählen unter anderem die Signale bei  $m/z = 1292.2$  für  $[\text{L}^1_2\text{Cu}_4\text{Cl}_2(\text{O})]^+$  und bei  $m/z = 1327.2$  für  $[\text{L}^1_2\text{Cu}_4\text{Cl}_3(\text{O})]^+$ . Die Bildung des Dimers der dinuklearen Einheit kann zum einen im Massenspektrometer erfolgen.

Allerdings sind in Abschnitt 4.1. zahlreiche tetranukleare Kupfer(II)-Komplexe vorgestellt worden, die als Dimer einer dinuklearen Einheit aufgefasst werden müssen. Deshalb ist zu vermuten, dass auch in dieser Reaktion ein tetranuklearer Kupfer(II)-Komplex gebildet wurde. Mittels FAB-Massenspektrometrie kann somit auch das Auftreten einer dinuklearen Kupfer(II)-Spezies und dessen Dimer bestätigt werden.

## 6.2. Untersuchung der Nickel(II)-Komplexe

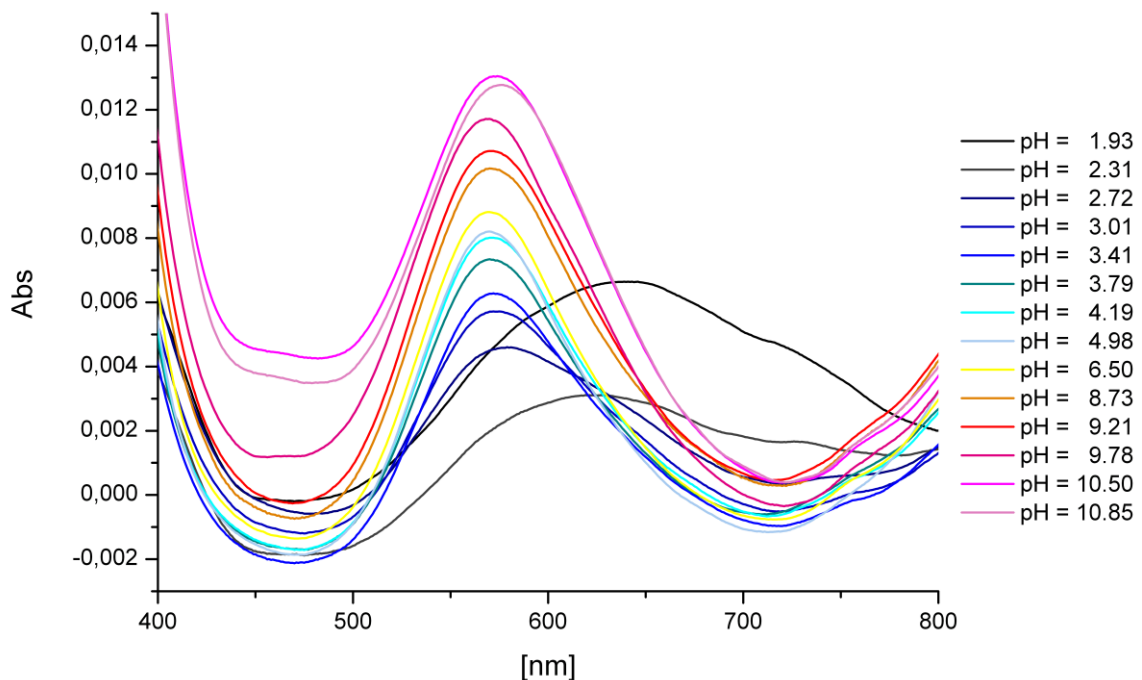
Im Fall des Systems  $\text{HL}^1/\text{Ni}^{\text{II}}$  erlauben die Titrationskurven die Berechnung der Stabilitätskonstanten einiger mononuklearer Spezies (Abbildung 61). Dazu zählen  $[\text{H}_2\text{L}^1\text{Ni}]^{3+}$ ,  $[\text{HL}^1\text{Ni}]^{2+}$ ,  $[\text{L}^1\text{Ni}]^+$  und  $[\text{L}^1\text{-H}\text{Ni}]$ . Freies  $\text{Ni}^{\text{II}}$  liegt bei sehr niedrigen pH-Werten in Anteilen bis zu 60 % vor. Bei  $\text{pH} = 4$  kann aber bereits kein freies  $\text{Ni}(\text{II})$  mehr festgestellt werden. In Abhängigkeit des pH-Wertes bilden sich protonierte bzw. deprotonierte Komplexe. Ausgehend von  $\text{pH} = 2$  steigt der Anteil von  $[\text{H}_2\text{L}^1\text{Ni}]^{3+}$  bis  $\text{pH} = 2.5$  an und nimmt dann bis  $\text{pH} = 4.5$  auf einen Anteil von 0 % ab. Dabei handelt es sich um eine Verbindung, in der der Pyrazolring noch das  $\text{NH}$ -Proton trägt. Außerdem könnte noch ein Imidazolring protoniert sein.  $[\text{HL}^1\text{Ni}]^{2+}$  ist über einen großen pH-Bereich (ca. 3 bis 8) die vorherrschende Spezies.



**Abbildung 61:** Speziesverteilung des Systems  $\text{HL}^1/\text{Ni}^{\text{II}}$  ( $I = 0.2 \text{ M}$  (KCl),  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $c_{\text{Ligand}} = 1.7 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ).

Ab einem pH-Wert von etwa 9 überwiegt eine Spezies, die einen deprotonierten Ligand und ein Nickel(II)-Ion enthält. Oberhalb eines pH-Wertes von ca. 10 nimmt der Anteil dieser Spezies ab und es entsteht bevorzugt eine Verbindung, die einer weiteren Deprotonierung unterliegt.

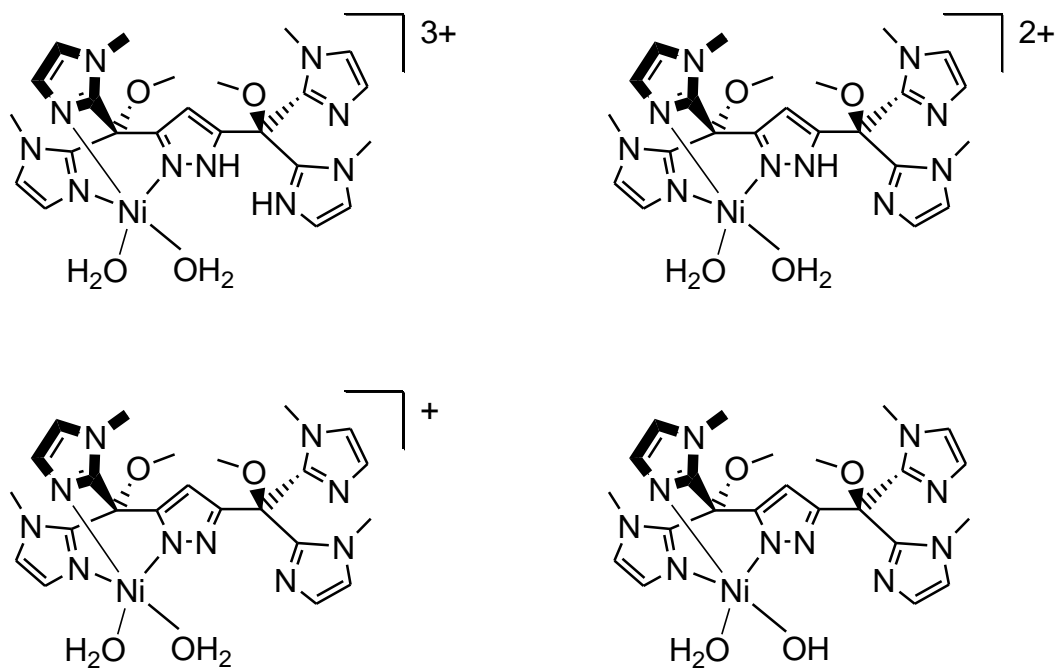
Die Resultate der pH-abhängigen UV/Vis-Titration für das System  $\text{Ni}^{\text{II}}/\text{HL}^1$  (1:1) im pH-Bereich von 1.9 bis 10.9 sind in Abbildung 62 zusammengefasst. Hierin ist klar zu erkennen, dass bei sehr niedrigen pH-Werten (1.9 bis 2.3) die UV/Vis-Spektren bei ca. 640 nm eine deutliche Absorptionsbande aufweisen. Ein Vergleich mit der ermittelten Speziesverteilung lässt den Schluss zu, dass die Absorption der Spezies  $[\text{H}_2\text{L}^1\text{Ni}]^{3+}$  zugeordnet werden muss. Die darauffolgende Absorption bei steigenden pH-Werten stammt damit von den danach auftretenden Spezies  $[\text{HL}^1\text{Ni}]^{2+}$  und  $[\text{L}^1\text{Ni}]^+$ . Da kaum ein Unterschied beim Wechsel der einzelnen Spezies nicht zu erkennen ist, lässt sich ableiten, dass die Koordinationsumgebung in beiden Verbindungen sehr ähnlich sein muss.



**Abbildung 62:** UV/Vis-Spektrum für das  $\text{Ni}^{\text{II}}\text{-HL}^1$ -System (1:1) als Funktion des pH-Wertes ( $c_{\text{Ligand}} = 1.36 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ).

Auch zur Spezies  $[L^1_{-H}Ni]$  besteht sehr große Ähnlichkeit. Das Absorptionsmaximum bei 568 nm verschiebt sich ab einem  $pH = 10.5$  auf ca. 574 nm. Oberhalb dieses  $pH$ -Wertes liegt vorrangig die doppelt deprotonierte Spezies vor. Da der Unterschied aber nur 6 nm beträgt, ist es wahrscheinlich, dass die Koordinationsgeometrie unverändert bleibt und nur ein Co-Ligand am Nickel-Ion ausgetauscht wird. Außerdem ist es denkbar, dass ein Imidazol vom Nickelzentrum abdissoziiert und dafür ein Wassermolekül zusätzlich koordiniert.

Mögliche Strukturen für alle diese Spezies sind in Abbildung 63 aufgezeigt. Anhand der Speziesverteilung kann nicht erkannt werden, von welcher Position ein Proton abstrahiert wird. Aus diesem Grund ist die Nomenklatur angepasst. Dabei meint HL den freien Liganden in seiner neutralen Form.  $H_2L$  ist die protonierte Form und L symbolisiert den deprotonierten Zustand des Liganden. Die Bezeichnung  $L_{-H}$  bedeutet, dass der deprotonierte Ligand vorliegt und dem System ein weiteres Proton entzogen wurde. Dies kann normalerweise nicht aus dem Ligand stammen. Dafür kommt in wässrigen Systemen zum Beispiel die Deprotonierung von Wasser zum Hydroxid-Ion in Frage.



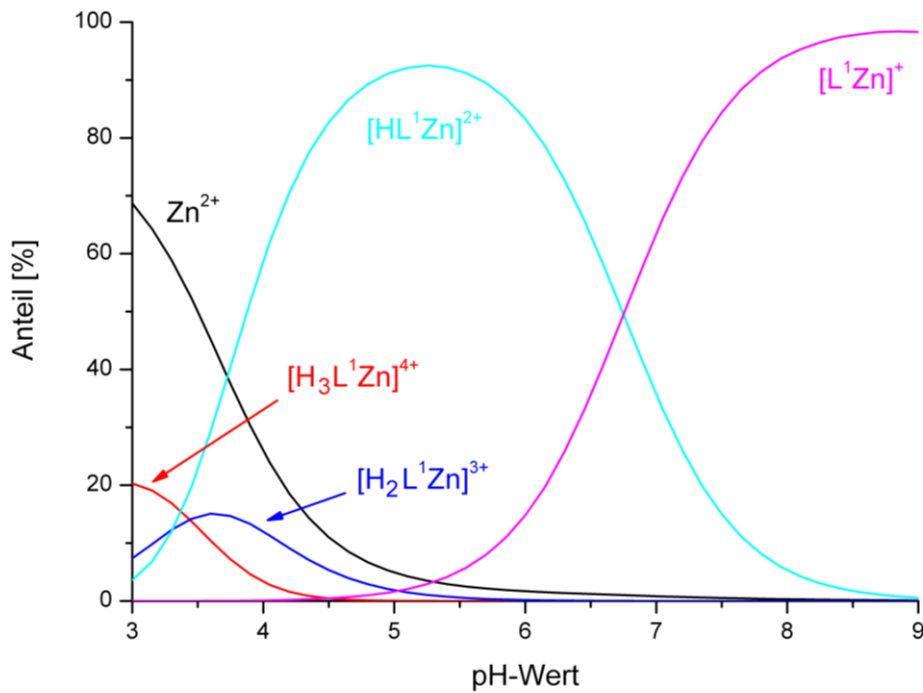
**Abbildung 63:** Strukturvorschläge für die beobachteten Spezies  $[H_2L^1Ni]^{3+}$  (oben links),  $[HL^1Ni]^{2+}$  (oben rechts),  $[L^1Ni]^+$  (unten links) und  $[L^1_{-H}Ni]$  (unten rechts).

Auch für dieses System ist eine analoge Umsetzung des Liganden  $\text{HL}^1$  mit Nickel(II)-chlorid in wässriger Lösung durchgeführt worden. Die resultierende schwach graublau gefärbte Reaktionslösung weist einen pH-Wert von etwa 5.4 auf. Bei diesem pH-Wert sollte die Spezies  $[\text{HL}^1\text{Ni}]^{2+}$  vorliegen. Durch Aufnahme eines FAB-Massenspektrums des nach Entfernen des Lösungsmittels entstandenen Rohproduktes kann nicht überprüft werden, welcher Protonierungsgrad vorliegt. Allerdings lässt sich eine Aussage treffen, ob es sich um mono- oder dinukleare Nickel(II)-Komplexe handelt. So findet man einige Peaks im Bereich von  $m/z = 265$  bis  $m/z = 1447$ . Bei  $m/z = 1103.2$  ist der intensivste Peak zu finden, der der Spezies  $[\text{L}^1_2\text{Ni}_2\text{Cl}]^+$  zugeordnet werden kann. Wie bereits bei den potentiometrischen Messungen des Systems  $\text{Cu}^{\text{II}}:\text{HL}^1$  erwähnt wurde, ist eine Unterscheidung zwischen  $[\text{L}^1\text{Ni}]^+$  und  $[\text{L}^1\text{Ni}]_2^{2+}$  nicht möglich.

### 6.3. Charakterisierung der Zink(II)-Komplexe

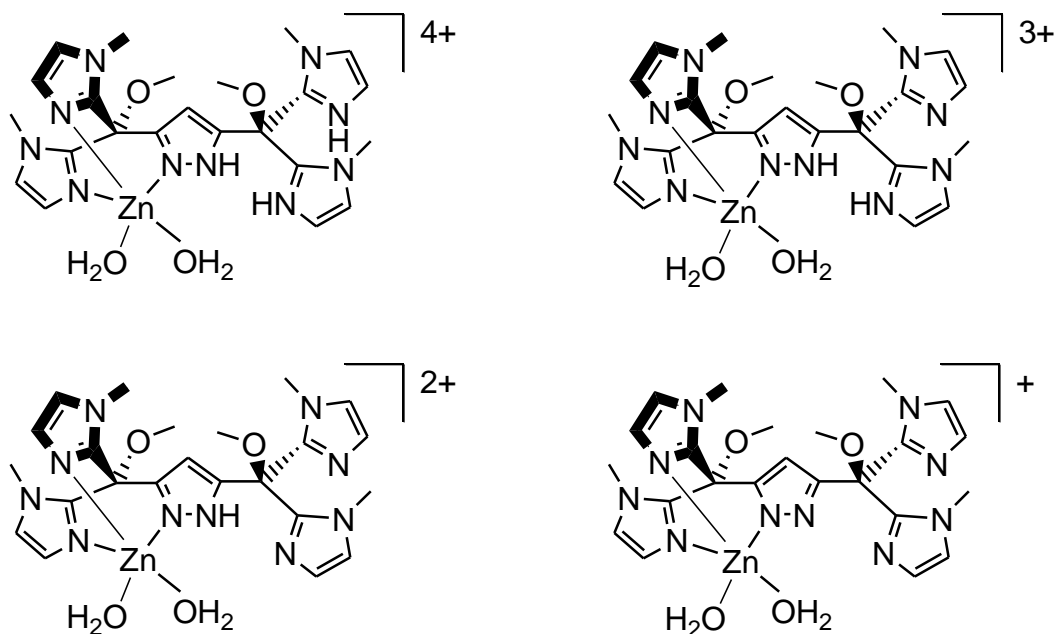
Das Kupfer(I)-Ion besitzt die gleiche Elektronenkonfiguration ( $d^{10}$ ) wie das Zn(II)-Ion. Die in der Regel gefundenen Koordinationsgeometrien (oktaedrisch, trigonal bipyramidal) ähneln aber eher denen von  $\text{Cu}^{\text{II}}$  oder  $\text{Ni}^{\text{II}}$ . Die Ergebnisse der potentiometrischen Messungen sollten somit denen von Ni sehr ähnlich sein.

Aus diesem Grund sind ebenfalls Titrationskurven des Systems  $\text{HL}^1/\text{Zn}^{\text{II}}$  aufgenommen worden. Anhand der in Abbildung 64 gezeigten Speziesverteilung lässt sich erkennen, dass wie schon für Nickel(II)-Ionen vorwiegend mononukleare Spezies wie  $[\text{H}_3\text{L}^1\text{Zn}]^{4+}$ ,  $[\text{H}_2\text{L}^1\text{Zn}]^{3+}$ ,  $[\text{HL}^1\text{Zn}]^{2+}$  und  $[\text{L}^1\text{Zn}]^+$  vorliegen. Wie schon für die beiden anderen Metallionen liegt bei niedrigen pH-Werten ein großer Anteil an freiem Zink(II)-Ionen vor. Außerdem existieren bei niedrigen pH-Wert zwei Spezies mit protonierten Liganden in geringen prozentualen Anteilen. Ab  $\text{pH} = 4$  liegt vor allem eine Spezies vor, die aus einem Zink(II)-Ion und dem Liganden besteht. Oberhalb eines pH-Wertes von etwa 6.8 wird der Ligand offensichtlich deprotoniert und mehrheitlich eine einfachgeladene Spezies gebildet.



**Abbildung 64:** Speziesverteilung des Systems  $\text{HL}^1/\text{Zn}^{\text{II}}$  ( $I = 0.2 \text{ M}$  (KCl),  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $c_{\text{Ligand}} = 1.7 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ).

Auch für diese verschiedenen Spezies können verschiedene Strukturen vorgeschlagen werden. So wird offensichtlich Schritt für Schritt der Ligand deprotoniert, bis in der letzten Spezies, die beobachtet werden konnte, auch der Pyrazolring deprotoniert vorliegen sollte (Abbildung 65).



**Abbildung 65:** Strukturvorschläge für  $[\text{H}_3\text{L}^1\text{Zn}]^{4+}$  (oben links),  $[\text{H}_2\text{L}^1\text{Zn}]^{3+}$  (oben rechts),  $[\text{HL}^1\text{Zn}]^{2+}$  (unten links),  $[\text{L}^1\text{Zn}]^+$  (unten rechts).



Auch für dieses System ist durch die Umsetzung des Liganden  $\text{HL}^1$  mit Zink(II)-chlorid in wässriger Lösung das Ergebnis der potentiometrischen Titration überprüft worden. Die Reaktionslösung weist einen pH-Wert von 5.65 auf. Es sollte vorrangig die Spezies  $[\text{HL}^1\text{Zn}]^{2+}$  vorliegen. Das FAB-Massenspektrum zeigt eine Vielzahl von Signalen im Bereich von  $m/z = 313$  bis  $m/z = 1390$ . Jedoch lassen sich davon nicht alle eindeutig entsprechenden Fragmenten zuordnen. Die Spezies  $[\text{HL}^1\text{ZnCl}]^+$  kann mit dem Signal bei  $m/z = 575.1$  identifiziert werden. Dieses Ergebnis entspricht dem erwarteten Strukturvorschlag von Abbildung 65 (unten links). Die koordinierten Wassermoleküle sind durch ein Chlorid-Ion ausgetauscht. Dadurch trägt die Spezies keine doppelte Ladung und ist sehr gut zu detektieren. Daneben lassen sich zwei weitere Peaks mit den dazugehörigen Spezies in Verbindung bringen. Das Signal bei  $m/z = 1117.3$  lässt sich der Spezies  $[\text{L}^1_2\text{ZnCl}]^+$  zuordnen und der Peak bei  $m/z = 1253.1$  ist der Spezies  $[\text{L}^1_2\text{Zn}_3\text{Cl}_3]^+$  zuzuschreiben. Die Spezies entspricht dem Dimer des Strukturvorschlages aus Abbildung 65 unten rechts. Es ist für Übergangsmetalle wie Nickel, Kupfer oder Zink bekannt, dass sich zweifach pyrazolatverbrückte dinukleare Metallkomplexe bilden können.<sup>[152-158]</sup>

Mit Kupfer(II)-Ionen bildet sich hauptsächlich eine dinukleare Spezies  $[\text{L}^1_{-H}\text{Cu}_2]^{2+}$ , die zwischen  $\text{pH} = 4$  bis  $\text{pH} = 10$  die einzig vorkommende Spezies darstellt.

Im Gegensatz werden sowohl mit Zink(II)- als auch mit Nickel(II)-Ionen in Gegenwart von  $\text{HL}^1$  vorrangig mononukleare Komplexe gebildet. Eine weitere Gemeinsamkeit ist das Auftreten von Spezies, in denen der Ligand einfach oder sogar doppelt protoniert ist. Während aber die Spezies  $[\text{HL}^1\text{Ni}]^{2+}$  zwischen  $\text{pH} = 4$  und  $\text{pH} = 7$  vorliegt, ist die gleiche Spezies im Fall von  $\text{Zn}^{\text{II}}$  lediglich zwischen  $\text{pH} 4.5$  und  $\text{pH} = 6$  die Hauptspezies. Dafür liegt die Spezies  $[\text{L}^1\text{Zn}]^+$  über einen größeren pH-Bereich (7.5 bis 9) vor als die entsprechende Nickel-Spezies (9.5 bis 10.3). Wie man auch an den Zahlenwerten erkennt, liegt der pH-Bereich der Spezies  $[\text{L}^1\text{Zn}]^+$  etwas weiter Richtung neutral bis schwach sauren pH-Werten. Diese Tatsache liegt vor allem an der Natur des Zink(II)-Ions. Es ist lewis-acide und kann somit Substrate und Co-Liganden polarisieren. So ist der pKs-Wert für  $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  etwa 10, hingegen er in einigen enzymatischen Systemen bis auf 6 abnimmt.<sup>[32]</sup>

## Potentiometrische Messungen

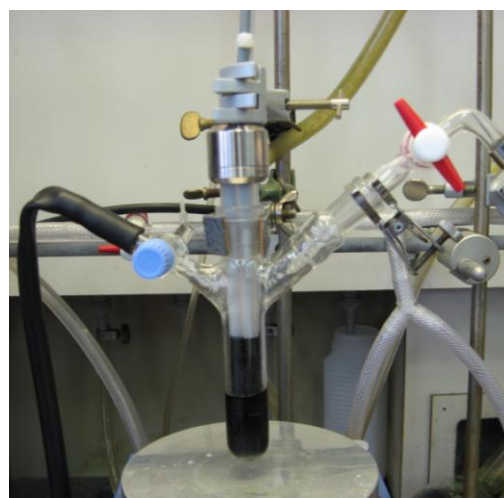
Aus allen drei Titrations können für die entsprechenden Spezies die Stabilitätskonstanten ( $\log\beta$ ) ermittelt werden. Diese sind in Tabelle 20 aufgelistet.

	Cu(II)	Ni(II)	Zn(II)
$[\text{H}_3\text{L}^1\text{M}]^{4+}$	-	-	13.26(7)
$[\text{H}_2\text{L}^1\text{M}]^{3+}$	-	12.14(3)	9.82(9)
$[\text{HL}^1\text{M}]^{2+}$	11.45(8)	9.82(2)	6.51(3)
$[\text{L}^1\text{M}]^+$	-	0.84(6)	-0.24(6)
$[\text{L}^1_{-\text{H}}\text{M}]$	-	-9.98(8)	-
$[\text{L}^1_{-\text{H}}\text{M}_2]^{2+}$	8.4(1)	-	-

**Tabelle 20:** Stabilitätskonstanten ( $\log\beta$ ) für Cu(II)-, Ni(II)- und Zn(II)-Komplexe des Liganden  $\text{HL}^1$ , bei  $T = 25\text{ °C}$ ,  $I = 0.2\text{ M}$  (KCl) (Standardabweichungen sind in Klammern angegeben).

## 7. Reaktivitätsuntersuchungen der Kupfer(I)-Komplexe

Kupfer(I)-Komplexe lassen sich mit einer Vielzahl von Reagenzien umsetzen, die als Oxidationsmittel wirken. Am besten ist die Reaktion zahlreicher Kupfer(I)-Komplexe mit Sauerstoff untersucht worden. Es wurden dabei die verschiedensten Möglichkeiten der  $O_2$ -Anbindung an die Kupfer-Ionen gefunden (vgl. Seite 15 Abbildung 7). Diese Addukte lassen sich mit diversen Substraten umsetzen. Es gibt aber auch noch andere kleine Moleküle, die für eine Umsetzung mit den in dieser Arbeit synthetisierten Kupfer(I)-Komplexen geeignet sein sollten. Dazu zählen zum Beispiel Schwefel oder Kohlendioxid. Der Vorteil von Kohlendioxid ist, dass es gasförmig vorliegt und kaum Störsignale während der Messung liefert. Wenn während der Reaktion die Kupfer(I)-Ionen oxidiert werden und Kupfer(II)-Komplexe entstehen, verfärben sich die Reaktionslösungen in der Regel nach grün oder blau. Falls die auftretenden Zwischenstufen zudem gefärbt sind, wie bei einem violett gefärbten Peroxo-Komplex, lassen sich die Veränderungen während einer solchen Substratumsetzung besonders gut mittels der UV/Vis-Spektroskopie verfolgen. Anhand der gebildeten Banden kann eine Aussage über gebildete Zwischenstufen und Reaktionsprodukte getroffen werden. Die Untersuchungen bezüglich der Reaktivität der synthetisierten Kupfer(I)-Komplexe gegenüber  $O_2$  und  $CO_2$  sind mit einem mobilen UV/Vis-Spektrometer durchgeführt worden. Da mit gewöhnlichen Quarz-Glas-Küvetten keine inerten Bedingungen erreicht werden können, ist für derartige Messungen auf eine UV/Vis-Sonde (Abbildung 66) zurückgegriffen worden. Die Messungen werden in dem abgebildeten Glasgefäß mit seitlichen Abgängen und einem Schliff durchgeführt. Der linke Anschluss ist notwendig, um Vakuum oder Stickstoff anzulegen und um zu gewährleisten, dass die Reaktion unter inerten Bedingungen abläuft. Mit dem Hahn auf der rechten Seite ist es möglich, das entsprechende Gas zuzugeben, nachdem das Messgefäß evakuiert wurde. Die Messsonde taucht in die Lösung ein und über ein Lichtleiterkabel wird die gemessene Absorption



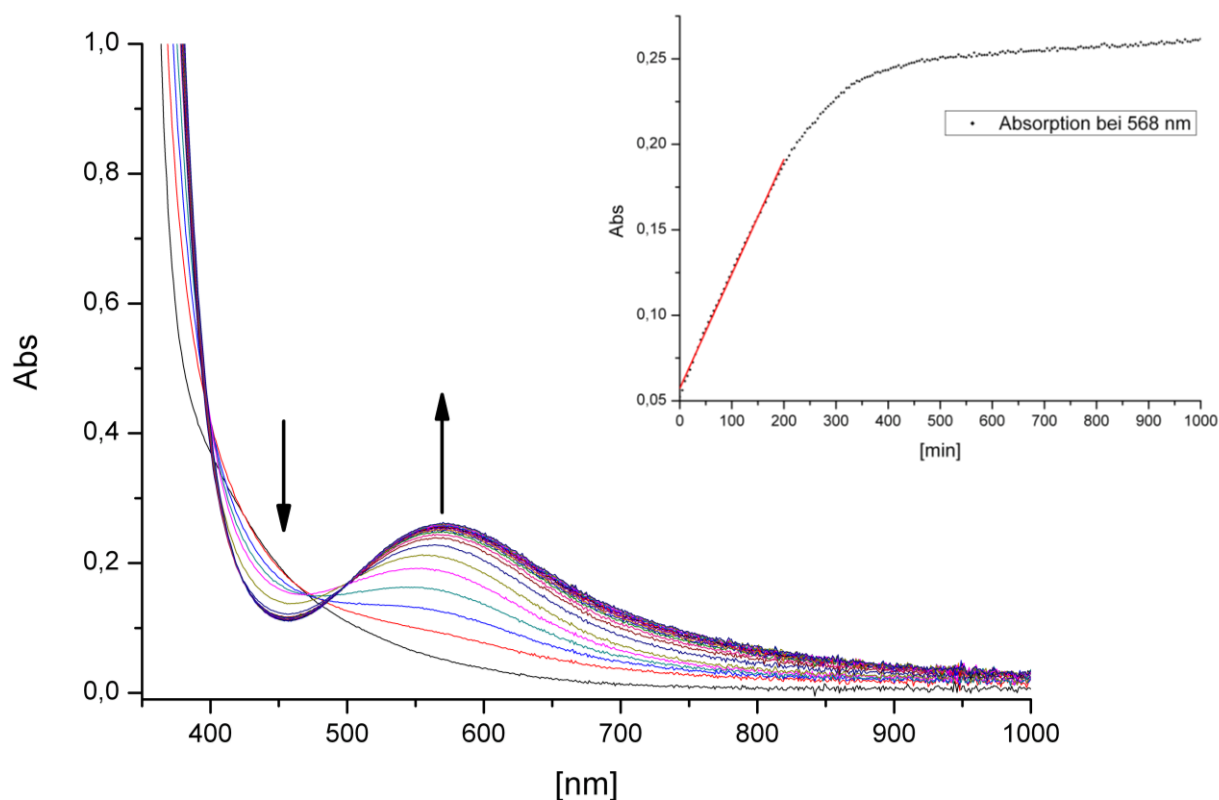
**Abbildung 66:** Messanordnung zur Aufnahme von UV/Vis-Spektren mittels Sonde.

an das UV/Vis-Spektrometer geleitet und die Werte mittels eines Computers ausgewertet.

Zunächst wurde der Kupfer(I)-Komplex gemäß der in Schema 20 aufgeführten Reaktionsgleichung in situ ohne weiteren Co-Liganden hergestellt und nicht isoliert. Nachdem vor jeder Messreihe der Background bestimmt wurde, ist eine Probe des präparierten Kupfer(I)-Komplexes in Acetonitril unter Stickstoff in die Messzelle gegeben und die UV/Vis-Sonde eingesetzt worden. Anschließend wurde das Gefäß evakuiert, so dass das in einem Schlenkkolben befindliche Gas durch Öffnen eines Hahnes in die Messzelle strömen kann. So konnten bei jeder Messung in etwa 20 ml Gas zugegeben werden. Dies entspricht für ein ideales Gas einer Stoffmenge von etwa 8.9 mmol. Je nachdem welche Konzentration verwendet wurde, entspricht diese Stoffmenge einem 4- bis 20 fachen Überschuss an Gas. Somit sollte gewährleistet sein, dass eine vollständige Umsetzung der Kupfer(I)-Komplexe erfolgen kann. Abschließend wurde die Messung gestartet. Dafür wurde im Setup des Messprogrammes eingestellt, dass die Messungen bei 1000 nm gestartet und bis 200 nm die Absorption gemessen wurden. Außerdem muss noch eingestellt werden, wie häufig und mit welchem zeitlichen Abstand die Messungen aufgenommen werden sollen. Die einzelnen Messzeiten und -intervalle sind bei den jeweiligen Auswertungen angegeben.

### 7.1. Kohlendioxid

In Abbildung 67 sind die erhaltenen Messergebnisse für die Reaktion des aus Ligand HL<sup>1</sup> hergestellten Kupfer(I)-Komplexes mit CO<sub>2</sub> dargestellt. Zu Beginn der Reaktion erhält man von der orangebraun gefärbten Lösung ein UV/Vis-Spektrum, das im Bereich von 1000 nm bis 600 nm kein Maximum erkennen lässt. Erst bei Wellenlängen kleiner als 600 ist ein schwacher Anstieg auszumachen, der ab etwa 480 nm stark zunimmt und bei 370 nm eine Absorption > 1 erreicht. Da für diesen Bereich das Lambert-Beer-Gesetz nicht mehr ausreichend exakt gilt, sind diese Werte nicht dargestellt. Außerdem erfolgen bei Wellenlängen < 370 nm vor allem  $\pi$ - $\pi^*$ -Übergänge des Liganden. Diese sind für die hier angestellten Untersuchungen nicht interessant.

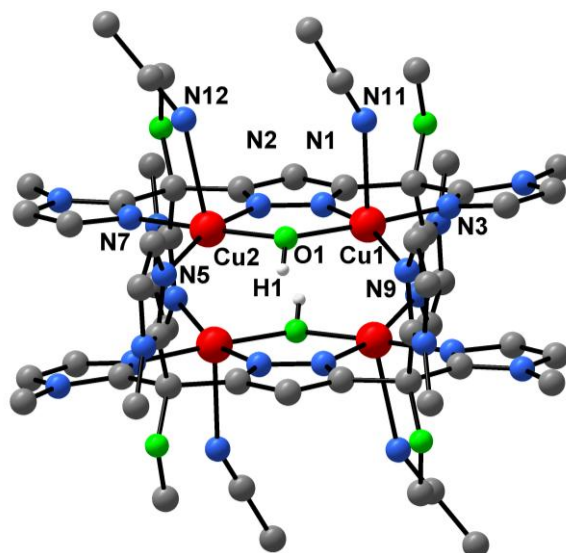


**Abbildung 67:** UV/Vis-Spektren für die Reaktion eines Kupfer(I)-Komplexes von HL<sup>1</sup> mit CO<sub>2</sub> bei RT und 0.02 M in CH<sub>3</sub>CN (Nur jede zehnte Messung ist abgebildet).

Mit zunehmendem Fortschritt der Reaktion bildet sich eine Bande bei 568 nm ( $\epsilon = 130 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) aus und der Anstieg der Kurve ab etwa 480 nm verschwindet. Dafür bildet sich in diesem Bereich ein Minimum aus und ab Wellenlängen  $< 440 \text{ nm}$  steigt die Absorption erneut sehr stark an und man erhält bis zur Messgrenze von 200 nm durchweg Absorptionen  $> 1$ . Desweiteren fallen zwei Punkte dieser Messreihe auf, in denen sich fast alle Kurven schneiden. Ein Punkt liegt bei ca. 480 nm und der zweite Punkt dieser Art ist bei etwa 400 nm. Diese Punkte nennt man isosbestische Punkte. Nach ca. 10 bis 11 Stunden ist die Reaktion abgeschlossen und es hat sich eine blauviolette Lösung gebildet.

Trägt man die Absorption des Maximums bei 568 nm als Funktion der Zeit auf, erhält man den in Abbildung 67 (rechts) gezeigten Verlauf. Zunächst gibt es einen nahezu linearen Anstieg bis 190 Minuten. Danach flacht die Kurve stetig ab, ehe sie ab etwa 550 Minuten parallel zur x-Achse verläuft. Mit dem Programm *ORIGIN* ist es möglich, den Anstieg und damit auch ein Maß für die Anfangsgeschwindigkeit zu ermitteln. Die rote Linie stellt die bestmögliche Anpassung dar.

Durch Dampfdiffusion von Diethylether in die blauviolette Komplexlösung ist es möglich, blauviolette Kristalle zu erhalten. Diese sind für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet und die daraus erhaltene Struktur des vierkernigen Kupferkomplexes **28** ist in Abbildung 68 gezeigt.



**Abbildung 68:** Struktur des Tetrakations von **28** (Außer den Protonen der OH-Gruppen sind alle H-Atome wegen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt).

Es ist deutlich zu erkennen, dass sich hier das schon in Kapitel 4.1. vorgestellte Strukturmotiv wiederholt. Der Pyrazol-Kern verbrückt zwei Kupfer(II)-Ionen und hält diese in einem Abstand von  $3.3797(7)$  Å voneinander entfernt. Außerdem bildet sich eine Hydroxidbrücke zwischen beiden Kupfer-Ionen. Es entsteht dabei ein Cu1-O1-Cu2-Winkel von  $125.14(13)^\circ$ . Jedes Kupferion ist quadratisch pyramidal von den Liganden umgeben. Die  $\tau$ -Werte von 0.20 für Cu1 und 0.17 für Cu2 belegen diese Koordinationsumgebung. Dabei wird bei allen vier Kupfer-Ionen die axiale Koordinationsstelle von Acetonitril ausgefüllt. Die Bindungen der Kupferzentren zu den Stickstoff-Donoren des Lösungsmittels sind mit  $2.149(3)$  Å bzw.  $2.487(3)$  Å deutlich länger als die der apikalen Bindungen. Aufgrund der Jahn-Teller-Verzerrung handelt es sich um schwache Wechselwirkungen zum Metall-Ion. Weitere Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 21 aufgelistet.

## Reaktivitätsuntersuchungen der Kupfer(I)-Komplexe

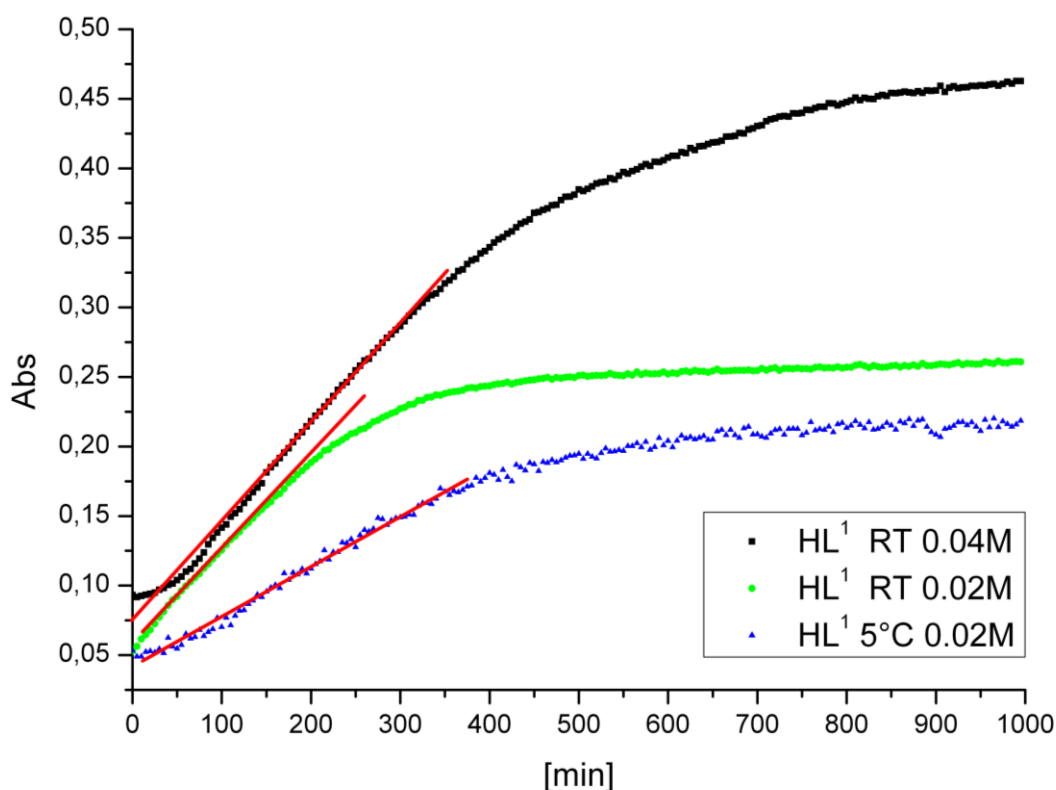
Abstände [Å]			
Cu1–N1	1.978(3)	Cu2–N2	1.973(3)
Cu1–N3	1.975(3)	Cu2–N7	1.968(3)
Cu1–O1	1.911(2)	Cu2–N5'	2.023(3)
Cu1–N9'	2.035(3)	Cu2–O1	1.897(2)
Cu1–N11	2.419(3)	Cu2–N12	2.487(3)
Cu1...Cu2	3.3797(7)		
Winkel [°]			
N9'–Cu1–N1	163.32(11)	N5'–Cu2–N2	165.97(11)
N3–Cu1–N9'	95.51(11)	N2–Cu2–N7	89.75(11)
O1–Cu1–N1	86.68(10)	O1–Cu2–N5'	88.95(10)
O1–Cu1–N3	175.37(11)	O1–Cu2–N2	86.82(10)
O1–Cu1–N9'	89.12(10)	O1–Cu2–N7	176.54(11)
N1–Cu1–N3	88.85(11)	N5'–Cu2–N7	94.49(11)
O1–Cu1–N11	86.85(11)	O1–Cu2–N12	97.04(11)
N3–Cu1–N11	92.66(11)	N7–Cu2–N12	82.88(12)
N1–Cu1–N11	98.95(11)	N2–Cu2–N12	97.11(12)
N9'–Cu1–N11	96.92(11)	N5'–Cu2–N12	96.69(12)
Cu1–O1–Cu2	125.14(13)		

**Tabelle 21:** Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und Bindungswinkel (in °) von **28**.

Die OH-Brücke konnte sich durch im Diethylether vorhandene Spuren von Wasser oder durch Feuchtigkeit in der Umgebungsluft bilden.

Führt man die gleiche Reaktion mit der doppelten Komplexkonzentration ( $c = 0.04$  M in  $\text{CH}_3\text{CN}$ ) durch und verfolgt diese ebenfalls mittels UV/Vis-Spektroskopie, erhält man

Kurven, die denen in Abbildung 67 sehr ähnlich sind. Der einzige Unterschied ist die beobachtete Absorption. Aufgrund der höheren Konzentration werden Absorptionen von etwa 0.5 erhalten. Außerdem ist die Reaktion des Kupfer(I)-Komplexes mit Kohlendioxid bei 5 °C untersucht. So sollte überprüft werden, ob die durchgeführte Reaktion temperaturabhängig ist. In Abbildung 69 sind die zeitlichen Verläufe aller drei Reaktionen dargestellt.



**Abbildung 69:** Zeitlicher Absorptionsverlauf der UV/Vis-Spektren für die Reaktion eines Kupfer(I)-Komplexes von HL<sup>1</sup> mit CO<sub>2</sub> bei RT und 0.04 M (schwarz), RT und 0.02M (grün) sowie 5 °C und 0.02 M (blau) in CH<sub>3</sub>CN.

Es fällt auf, dass die Werte für den bei 5 °C durchgeführten Versuch eine größere Streuung aufweisen. Das liegt daran, dass die Absorption korrigiert werden musste. Bei Raumtemperatur steigt die Absorption über die gesamte Zeit im Bereich von 900 nm bis 1000 nm kaum an. Im Gegensatz ist bei 5 °C ein langsamer Anstieg der Absorption in diesem Bereich zu erkennen. Damit eine gute Aussage zur Reaktivität getroffen werden kann wurde eine Korrektur der Absorption vorgenommen. Dazu wurde die Absorption bei 1000 nm zu einem bestimmten Zeitpunkt ermittelt und die Differenz zur Absorption

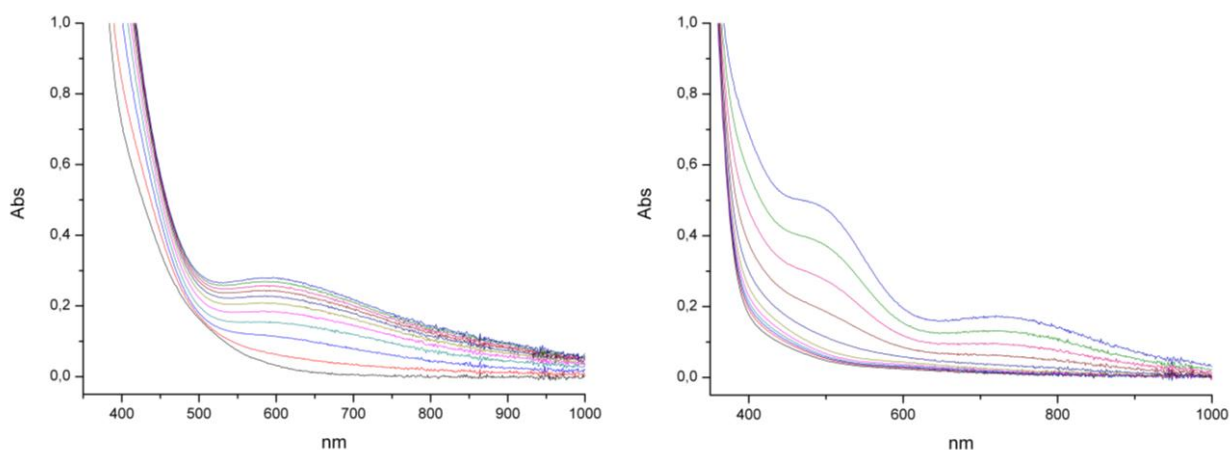


bei dieser Wellenlänge zum Zeitpunkt  $t = 0$  errechnet. Diese erhaltene Differenz ist von der Absorption bei 568 nm zu einem bestimmten Zeitpunkt subtrahiert worden (Gleichung 1). Daraus resultiert die in Abbildung 69 gezeigte blaue Kurve für den zeitlichen Verlauf bei 568 nm.

$$A_{\text{korr}} = A_t(568 \text{ nm}) - [A_t(1000 \text{ nm}) - A_{t=0}(1000 \text{ nm})] \quad (\text{Gleichung 1})$$

Die Reaktionsverfolgung wurde nach etwa 17 Stunden beendet und die erhaltene blauviolette Lösung unter Stickstoff in einen Schlenkkolben überführt und das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt. Das IR-Spektrum des resultierenden Feststoffs liefert eine sehr scharfe Bande bei  $1648 \text{ cm}^{-1}$ . Ein mögliches Produkt der Reaktion eines Kupfer(I)-Komplexes mit Kohlendioxid ist das Oxalat-Ion. Vergleicht man die Lage des Signals mit einfachen Salzen der Oxalsäure, fällt beispielsweise mit Kupfer(II)-Oxalat eine sehr gute Übereinstimmung für die erhaltene Wellenzahl auf. Das IR-Spektrum von Kupfer(II)-Oxalat zeigt eine intensive Bande bei  $1644 \text{ cm}^{-1}$ . Diese muss der C=O-Schwingung des Oxalat-Ions zugeschrieben werden. Auch die IR-Spektren anderer Salze der Oxalsäure wie Kaliumoxalat oder Natriumoxalat weisen charakteristische Banden bei  $1640 \text{ cm}^{-1}$  bzw.  $1590 \text{ cm}^{-1}$  auf. Sowohl das aufgenommene das FAB- wie auch das ESI-Massenspektrum lassen keine Aussage über eine vorliegende Struktur zu. In beiden Spektren kann nur das Signal bei  $m/z = 603.0$  dem Fragment  $[\text{L}^1\text{Cu}_2]^{2+}$  sicher zugeordnet werden.

Stellt man den Kupfer(I)-Komplex mit Ligand  $\text{HL}^2$  her und untersucht die  $\text{CO}_2$ -Reaktion mittels UV/Vis-Spektroskopie, erhält man die in Abbildung 70 (links) gezeigten Graphen.



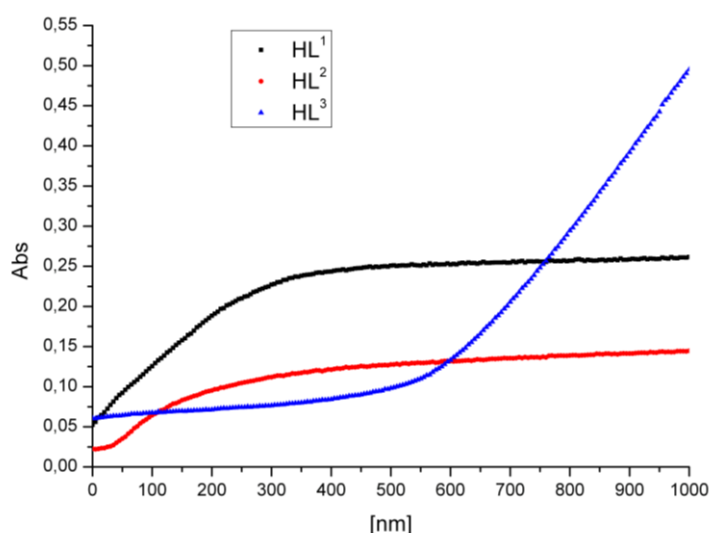
**Abbildung 70:** UV/Vis-Spektren für die Reaktion eines Kupfer(I)-Komplexes von  $\text{HL}^2$  mit  $\text{CO}_2$  bei RT und 0.04 M in  $\text{CH}_3\text{CN}$  (links) sowie  $\text{HL}^3$  mit  $\text{CO}_2$  bei RT und 0.02 M in  $\text{CH}_3\text{CN}$  (rechts).

Der Verlauf differiert von den schon gezeigten Spektren für HL<sup>1</sup>. Es bildet sich eine Bande bei 596 nm, die jedoch nicht so große Absorptionen hervorruft, wie eine Lösung von HL<sup>1</sup> mit gleicher Konzentration. Auch konnte die Bildung des Minimums bei etwa 450 nm nicht festgestellt werden. Wie auch schon beim Versuch mit HL<sup>1</sup> ist die Reaktion nach etwa 17 Stunden nicht vollständig abgeschlossen, so dass keine konstante Absorption nach dieser Zeit beobachtet werden kann.

Von der resultierenden grünen Lösung ist das Lösungsmittel entfernt und ein IR-Spektrum aufgenommen worden. Es ist eine schwache Bande bei 1617 cm<sup>-1</sup> zu erkennen, die eventuell auf das Vorhandensein von Oxalat-Ionen schließen lässt.

Mit Kenntnis der Ergebnisse der Umsetzung des Kupfer(I)-Komplexes von HL<sup>1</sup> mit Kohlendioxid ist es nicht verwunderlich, dass die Reaktion vollständig abläuft, wenn man die Komplex-Konzentration halbiert.

In Abbildung 70 (rechts) sind außerdem die UV/Vis-Spektren dargestellt, die für die Reaktion einer 0.02 molaren Lösung eines Kupfer(I)-Komplexes von HL<sup>3</sup> mit Kohlendioxid erhalten wurden. Es ergibt sich ein Spektrum, das nach der Reaktion zwei Banden bei etwa 480 nm und 730 nm zeigt. Die Bande bei 480 nm besitzt kein gut ausgeprägtes Maximum, lässt sich aber aufgrund der relativ großen Absorptionen sehr gut für die zeitliche Auftragung der Absorption verwenden (Abbildung 71). Daraus kann man erkennen, dass für den sterisch anspruchsvollen Liganden HL<sup>3</sup> die Absorption sehr lange konstant ist, ehe sie nach etwa 550 Minuten sehr schnell linear ansteigt. Nach etwa 1000 Minuten ist dennoch



**Abbildung 71:** Vergleich der Absorptions-Zeit-Verläufe für Umsetzungen von CO<sub>2</sub> mit Kupfer(I)-Komplexen (0.02 M in CH<sub>3</sub>CN) von HL<sup>1</sup> (schwarz), HL<sup>2</sup> (rot) und HL<sup>3</sup> (blau).

kein Reaktionsende abzusehen. Vergleicht man die einzelnen Absorptions-Zeit-Verläufe für alle drei Liganden miteinander, ist auffällig, dass sich HL<sup>1</sup> und HL<sup>3</sup> sehr ähnlich sind. Die absoluten Werte für die Absorptionen können nicht direkt miteinander verglichen werden, da die Wellenlängen der Absorptionsmaxima etwas variiert. Dennoch kann man den sehr ähnlichen Kurvenverlauf von HL<sup>1</sup> und HL<sup>2</sup> erkennen. In beiden Fällen ist die Reaktion nach etwa 400 Minuten beendet und die Absorption bleibt annähernd konstant.

Unter der Annahme, dass für alle Liganden (HL<sup>1</sup>, HL<sup>2</sup> und HL<sup>3</sup>) die Reaktion ähnlich abläuft, können die erhaltenen Kuren miteinander verglichen werden. Die Reaktion des Liganden HL<sup>1</sup> läuft offensichtlich schneller als für die Umsetzung mit HL<sup>2</sup>. Dies wird vor allem an den veränderten Substitutionsmustern der Imidazol-Ringe begründet sein. Zum Einen kommt ein erhöhter sterischer Anspruch zum Tragen, aber auch elektronische Einflüsse der Methylgruppen am Rückgrat des Imidazols sind zu berücksichtigen (Tabelle 22).

Ligand	c <sub>Komplex</sub> [mol·l <sup>-1</sup> ]	T [K]	Anstieg zu Beginn der Reaktion [nm <sup>-1</sup> ]
HL <sup>1</sup>	0.02	298	0.00067 ± 5.0373 · 10 <sup>-6</sup>
HL <sup>1</sup>	0.04	298	0.00071 ± 6.4313 · 10 <sup>-6</sup>
HL <sup>1</sup>	0.02	278	0.00035 ± 3.7721 · 10 <sup>-6</sup>
HL <sup>3</sup>	0.04	298	0.00045 ± 4.6453 · 10 <sup>-6</sup>
HL <sup>3</sup>	0.02	298	0.00047 ± 0.00001

**Tabelle 22:** Darstellung der erhaltenen Parameter für die Umsetzung mit CO<sub>2</sub>.

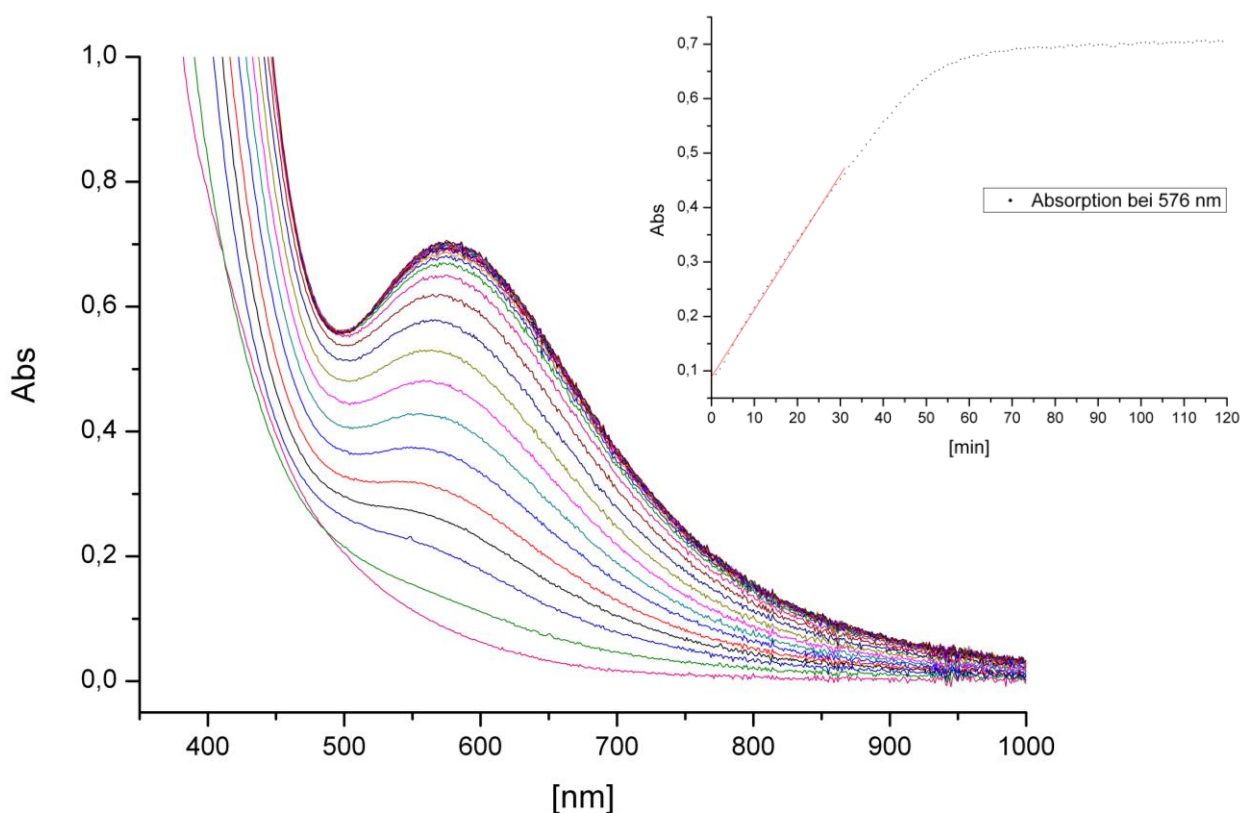
Eine Auswertung der Anfangsgeschwindigkeit für diese Reaktionen mit HL<sup>3</sup> nicht sinnvoll, da die Absorption zunächst über einen größeren Zeitraum konstant bleibt. Vergleicht man die restlichen Reaktionen miteinander, so fällt auf, dass eine Konzentrationsänderung keinen signifikanten Einfluss auf die Geschwindigkeit hat. Im Fall von HL<sup>1</sup> erhöht sich der Wert für den Anstieg geringfügig bei Erhöhung der Konzentration. Das Gegenteil tritt für HL<sup>2</sup> ein. Ein minimaler Anstieg der Geschwindigkeit ist bei Halbierung der Komplex-Konzentration zu beobachten. Dieser Unterschied ist allerdings eher zu vernachlässigen. Lässt man die Konzentration der

Komplex-Lösung konstant und senkt die Temperatur um 20 K, wird die Geschwindigkeit der Reaktion nahezu halbiert.

Außerdem fällt auf, dass die Reaktion von Kupfer(I)-Komplexen mit Ligand HL<sup>2</sup> wesentlich langsamer erfolgt als die gleiche Reaktion mit Kupfer(I)-Komplexen von HL<sup>1</sup>.

## 7.2. Sauerstoff

Auch die Umsetzungen der Kupfer(I)-Komplexe mit Sauerstoff lassen sich sehr gut per UV/Vis-Spektroskopie verfolgen. Während für die Umsetzung mit Kohlendioxid ein Messintervall von 5 Minuten ausreichend war, muss hier der Abstand zwischen den Messungen auf eine Minute verkürzt werden, um ausreichend viele Messpunkte in der ersten Phase der Reaktion zu sammeln. Die UV/Vis-Verfolgung für die Reaktion einer 0.04 M Komplexlösung von HL<sup>1</sup> in Acetonitril lieferte das in Abbildung 72 gezeigte Spektrum.

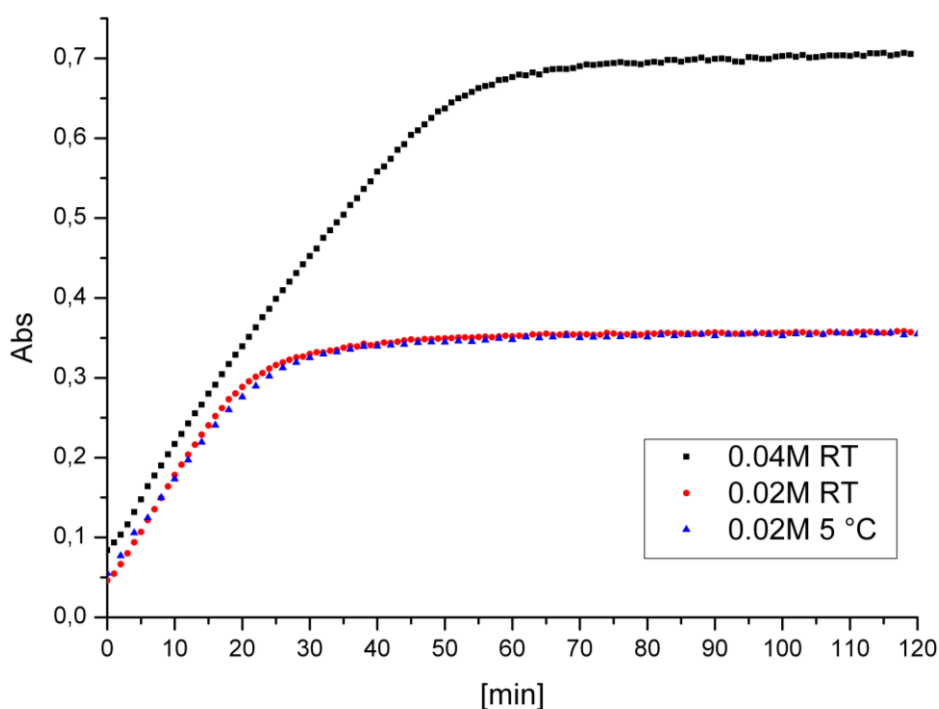


**Abbildung 72:** UV/Vis-Spektren für die Reaktion eines Kupfer(I)-Komplexes von HL<sup>1</sup> mit O<sub>2</sub> bei RT und 0.04 M in CH<sub>3</sub>CN (Nur jede fünfte Kurve ist abgebildet).

Mit zunehmender Reaktionsdauer bildet sich eine Bande bei 576 nm ( $\varepsilon = 177 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$ ), die einem d-d-Übergang des Kupfer(II)-Komplexes zugeschrieben werden muss. Der ebenfalls in Abbildung 72 gezeigte zeitliche Verlauf macht deutlich, dass die Absorption bereits nach ca. 70 Minuten konstant bleibt. Daraus lässt sich schließen, dass die Umsetzung zu dieser Zeit abgeschlossen ist.

Ob es für diese Reaktion möglich ist durch Variierung der Komplexkonzentration die Reaktionsgeschwindigkeit zu beeinflussen, ist durch Halbierung der Konzentration der Kupfer(I)-Komplexlösung überprüft worden. Der aus den UV/Vis-Spektren abgeleitete zeitliche Verlauf der Absorption sieht der in Abbildung 72 gezeigten Kurve sehr ähnlich. Der einzig markante Unterschied ist die geringere Absorption, die aufgrund der halbierten Konzentration bedingt ist.

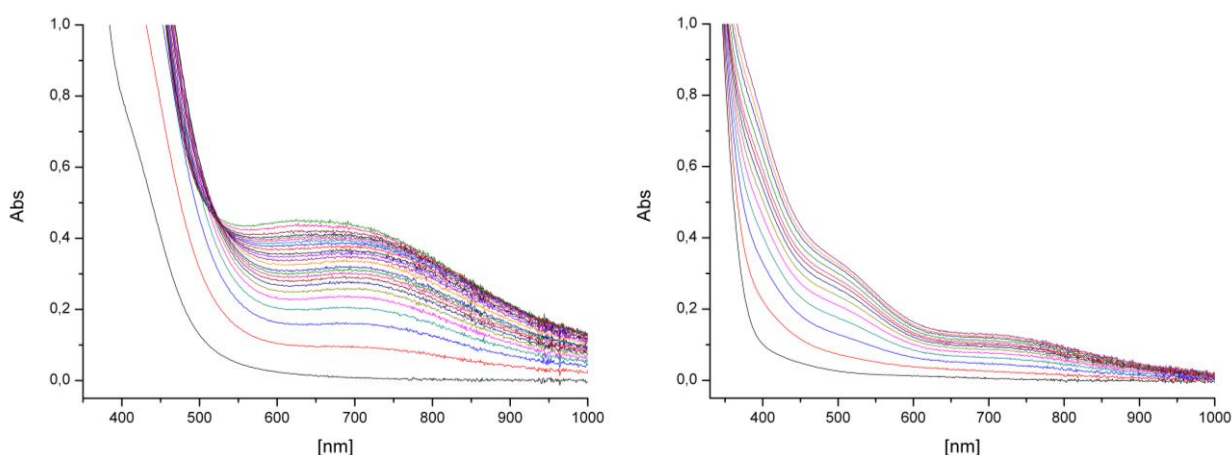
Desweiteren ist die Untersuchung der Reaktivität von HL<sup>1</sup> gegenüber Sauerstoff bei einer weiteren Temperatur durchgeführt worden. Dazu wurde die gefüllte Messzelle in einem Kühlbad auf 5 °C temperiert und alle 2 Minuten erneut ein UV/Vis-Spektrum aufgenommen. Die Ergebnisse der Titration ähneln dem bei Raumtemperatur erhaltenen Verlauf für dieselbe Konzentration (0.02 M). In Abbildung 73 sind alle Ergebnisse für die O<sub>2</sub>-Untersuchung zusammengefasst.



**Abbildung 73:** Vergleich der zeitlichen Verläufe der Reaktionen von HL<sup>1</sup> mit O<sub>2</sub>.

Es ist klar zu erkennen, dass alle drei Messungen nahezu identisch aussehen. Der anfängliche Anstieg kann als Maß für die Reaktionsgeschwindigkeit angesehen werden. Dieser ist für alle drei Messreihen identisch. Die erwartete Verlangsamung der Reaktion durch die Verringerung der Temperatur ist für diese Umsetzung nicht eingetreten.

Die Umsetzung mit Sauerstoff sind auch mit den Kupfer(I)-Komplexen untersucht worden, die aus der Verwendung der Liganden HL<sup>2</sup> und HL<sup>3</sup> für die Komplexsynthese resultieren. Die erhaltenen Messergebnisse sind in Abbildung 74 präsentiert. Das Aussehen der Messkurven unterscheidet deutlich von denen für HL<sup>1</sup>. Im Fall von HL<sup>2</sup> steigt die Absorption während der Reaktion über den gesamten Wellenlängenbereich an, so dass das Absorptionsmaximum bei etwa 650 nm nur schlecht auszumachen ist. Dieses Phänomen ist auch schon bei der Reaktion mit CO<sub>2</sub> aufgetreten, konnte dort aber mit einer Absorptionskorrektur behoben werden. Dieses Verfahren führte für die Reaktion mit O<sub>2</sub> zu keinem besseren Aussehen des zeitlichen Verlaufes der Absorption bei 650 nm.



**Abbildung 74:** UV/Vis-Spektren für die Reaktion eines Kupfer(I)-Komplexes von HL<sup>2</sup> mit O<sub>2</sub> bei RT und 0.04 M (links) sowie von HL<sup>3</sup> mit O<sub>2</sub> bei RT und 0.01 M (rechts) in CH<sub>3</sub>CN. Für eine bessere Übersichtlichkeit wurden nicht alle Kurven der Reaktionsverfolgung abgebildet.

Für den mit HL<sup>3</sup> hergestellten Kupfer(I)-Komplex hat das UV/Vis-Spektrum ein anderes Aussehen. Schon nach kurzer Reaktionszeit bildet sich eine Schulter bei etwa 500 nm sowie eine schwache Absorption bei etwa 710 nm. Die Schulter ist dennoch für das Erstellen eines zeitlichen Verlaufes geeignet. Die Sauerstoff-Umsetzung verläuft für dieses System sehr schnell. Bereits nach etwa 35 Minuten ist die Absorption konstant, was für eine abgeschlossene Reaktion spricht.

Für einen Vergleich aller Sauerstoff-Umsetzungen der Kupfer(I)-Komplexe untereinander bestimmt man erneut den Anstieg zu Beginn der Reaktion. Umso größer der dafür erhaltene Wert ist, desto schneller läuft die Reaktion ab. Wie schon für die Komplexe von HL<sup>1</sup> erwähnt wurde ähneln sich die Graphen der zeitlichen Verläufe sehr. Die ermittelten Anstiege sind fast identisch, so dass die Reaktionsgeschwindigkeit weder temperaturabhängig, noch von der Konzentration des Kupfer(I)-Komplexes abhängig ist (Tabelle 23).

Die Anfangsgeschwindigkeit für die Sauerstoff-Reaktion mit dem aus HL<sup>2</sup> gebildeten Kupfer(I)-Komplex ist nur halb so groß wie für HL<sup>1</sup>. Etwas unerwartet ist jedoch, dass die Anfangsgeschwindigkeit für Kupfer(I)-Komplexe mit HL<sup>3</sup> bei den untersuchten Konzentrationen stark verschieden ist. Die Reaktion mit einer 0.01 M Lösung des Kupfer(I)-Komplexes von HL<sup>3</sup> läuft etwa doppelt so schnell ab, wie für HL<sup>1</sup>. Eine weitere Beschleunigung der Reaktion wird erreicht, wenn die Konzentration auf 0.02 mol l<sup>-1</sup> erhöht wird. Diese Reaktion geschieht etwa fünfmal schneller als die Reaktion des Kupfer-Komplexes von HL<sup>1</sup> mit der gleichen Konzentration.

Ligand	c <sub>Komplex</sub> [mol l <sup>-1</sup> ]	T [K]	Anstieg zu Beginn der Reaktion [nm <sup>-1</sup> ]
HL <sup>1</sup>	0.02	298	0.01239 ± 0.0001
HL <sup>1</sup>	0.04	298	0.01273 ± 0.00017
HL <sup>1</sup>	0.02	278	0.01126 ± 0.00018
HL <sup>2</sup>	0.04	298	0.00621 ± 0.00038
HL <sup>3</sup>	0.01	298	0.02357 ± 0.00101
HL <sup>3</sup>	0.02	298	0.06289 ± 0.00584

**Tabelle 23:** Auflistung der erhaltenen Parameter für die Reaktionen mit Sauerstoff.

Stellt man einen Vergleich der Anstiege zu Beginn der Reaktion mit Sauerstoff mit denen für die CO<sub>2</sub>-Umsetzung, fällt auf, dass die O<sub>2</sub>-Reaktionen in etwa um den Faktor 20 schneller ablaufen. Im Fall von HL<sup>1</sup> ist die O<sub>2</sub>-Reaktion nicht konzentrations- aber scheinbar temperaturabhängig. Für die O<sub>2</sub>-Reaktion konnte keine signifikante Temperatur- und Konzentrationsabhängigkeit im Rahmen der hier durchgeführten Messungen festgestellt werden.

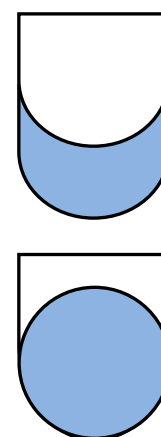
## 8. Magnetische Eigenschaften der Komplexe

In jüngster Zeit hat sich der Molekulare Magnetismus als ein Bereich der modernen Naturwissenschaften etabliert, der sich mit der Entwicklung neuer magnetischer Materialien auf molekularer Basis beschäftigt. Diese sollen in Zukunft herkömmliche Materialien wie Metalle, Metalloxide oder Legierungen in zahlreichen Anwendungen ersetzen.<sup>[159]</sup> Die Untersuchung magnetischer Eigenschaften von Metallkomplexen kann zu wichtigen Erkenntnissen auf dem Weg dahin führen.

Für die Untersuchung der magnetischen Eigenschaften wurde ein MPMS-5S-SQUID Magnetometer (*Superconducting Quantum Interference Device*) der Firma Quantum-Design verwendet. SQUIDs sind die empfindlichsten heute verfügbaren, Detektoren für magnetische Felder. Ihre Funktion beruht auf dem physikalischen Effekt der Supraleitung und der Verdrängung von Magnetfeldern aus einem Supraleiter. Dabei wird der magnetische Fluss in eine Spannung umgewandelt.<sup>[160]</sup> Das im Rahmen dieser Arbeit verwendete Gerät ermöglicht Messungen bei Temperaturen zwischen 1.7 K und 400 K und bei homogenen Magnetfeldern bis zu 5 T.

### 8.1. Probenvorbereitung und Magnetische Messungen

Für die magnetischen Messungen wurden die kristallinen Komplexe pulverisiert. Normalerweise ist es möglich, derartige Messungen mit Probenmengen von 10 mg bis 20 mg durchzuführen. Bei den hier vorliegenden Komplexen ist die Molmasse relativ groß und das magnetische Moment der Probe sehr klein. Die optimale Einwaage der zu untersuchenden Verbindungen liegt daher bei 40-65 mg Substanz. Die pulverförmigen Proben wurden in handelsüblichen Gelatinekapseln (Größe 4; 5 mm Durchmesser) in einigen Fällen so präpariert (Abbildung 72), dass eine kugelförmige Probengeometrie entstand. Der obere Teil (kleinerer Durchmesser) wurde gekürzt, um den diamagnetischen Beitrag der Kapsel zu verringern.<sup>[161]</sup> Die



**Abbildung 75:** Probe (blau) in der Gelatine-kapsel.



Gelatinekapsel wurde in einem Kunststoffröhrchen (Strohalm) fixiert, in einem Schlenkgefäß zum Messgerät transportiert und am Probenhalter des SQUID-Magnetometers befestigt.

Bei allen Verbindungen wurde die magnetische Suszeptibilität bei zwei Feldern zwischen 1000 Oe und 5000 Oe im Temperaturbereich zwischen 300 K bzw. 295 K und 2 K gemessen. Damit für jede Probe das beste SQUID-Signal erreicht werden konnte, musste die Feldstärke probenabhängig geringfügig variiert werden. Mit der Suszeptibilitätsmessung bei zwei Feldern kann man zum einen wissenschaftlich relevante Phänomene (z.B. Ferromagnetismus) erforschen, aber auch die Reinheit der Probe überprüfen. Molekülbasierende Verbindungen und niederdimensionale Systeme, wie zum Beispiel die in dieser Arbeit untersuchten Verbindungen, besitzen in der Regel keine signifikante Feldabhängigkeit. Die manchmal beobachtete Feldabhängigkeit der Suszeptibilität war verursacht durch geringe Spuren von Verunreinigungen, die sich durch Umkristallisieren nicht entfernen ließen.

### **8.2. Auswertung von Suszeptibilitätsmessungen**

Für die Auswertung der temperaturabhängigen magnetischen Messungen müssen die erhaltenen Rohdaten zuerst um die Werte des Probenhalters (Gelatinekapsel) korrigiert werden. Für die Ermittlung der molaren Suszeptibilität benötigt man die genaue Einwaage, das Molekulargewicht und die angelegte Feldstärke. Dann wird die molare Suszeptibilität um den diamagnetischen Beitrag der untersuchten Probe korrigiert, der sowohl aus experimentellen Daten entsprechender diamagnetischer Verbindungen als auch aus den Inkrementen bestimmt werden kann (Verwendung der Pascal-Konstanten bzw. der Inkrementmethode nach Haberditzl).<sup>[162,163]</sup>

### 8.3. Anpassung an die experimentellen Daten

Mittels Gleichung 2 kann aus der erhaltenen Suszeptibilität  $\chi_M$  und der Messtemperatur  $T$  das effektive magnetische Moment  $\mu_{\text{eff}}$  berechnet werden.

$$\mu_{\text{eff}} = \sqrt{\frac{3k}{N\beta^2} \chi_M T} = 2.83 \sqrt{\chi_M T} \quad (\text{Gleichung 2})$$

Der dabei aus dem Experiment erhaltene Wert wird mit dem sogenannten „spin-only“ Wert, einem theoretisch erwarteten Wert, verglichen. Dieser „spin-only“ Wert für Verbindungen mit Wechselwirkungen zwischen paramagnetischen Zentren lässt sich nach Gleichung 3 ausrechnen.

$$\mu_{\text{eff}} = g \sqrt{S(S+1)} \mu_B \quad (\text{Gleichung 3})$$

Dabei ist  $S$  der Gesamtspin. Für den Fall von beispielsweise zwei paramagnetischen Zentren ohne Wechselwirkungen ergibt sich der „spin-only“ Wert nach folgender Gleichung (Gleichung 4):

$$\mu_{\text{eff}} = g \sqrt{S_1(S_1+1) + S_2(S_2+1)} \mu_B \quad (\text{Gleichung 4})$$

Die Anpassung an die Daten der magnetischen Messungen wurde mit dem Programm *julX*<sup>[164]</sup> durchgeführt. *julX* simuliert auf der Basis eines Hamiltonoperators molare magnetische Suszeptibilitäten für paramagnetische Systeme von bis zu vier Spins mit isotropen Austauschwechselwirkungen und lokalen axialen und rhombischen Nullfeldwechselwirkungen. In Gleichung 5 ist ein Beispiel des *Heisenberg-Dirac-van-Vleck*-Hamiltonoperators mit zusätzlichem Term für die Zeeman-Aufspaltung abgebildet.

$$\hat{H} = -2J\hat{S}_1\hat{S}_2 + g\mu_B B(\hat{S}_1 + \hat{S}_2) \quad (\text{Gleichung 5})$$

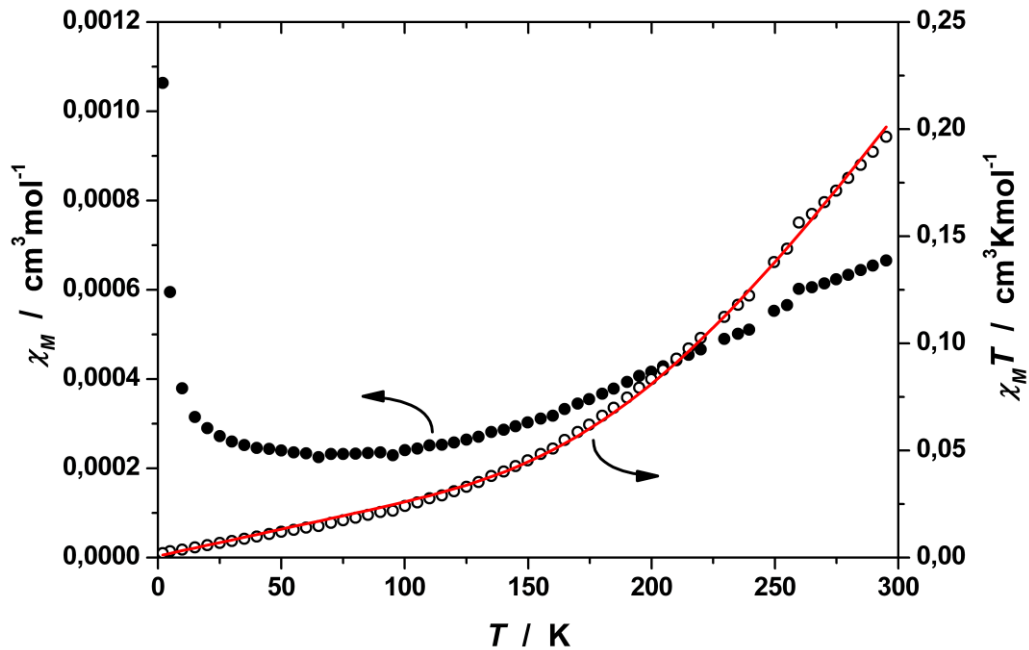
Die Zeeman-Wechselwirkung wird richtungsabhängig berücksichtigt und für Pulverproben entweder über die drei kanonischen Hauptachsen oder über ein 16-Punkte Lebedev-Gitter gemittelt. Die Diagonalisierung der Hamiltonmatrix erfolgt numerisch mit der LAPACK Routine *ZHEEV*. Magnetische Momente werden durch numerische Ableitung der Energien nach dem Feld berechnet. Einzelne oder mehrere Parameter der Hamiltonoperatoren können mit der Simplexroutine *AMOEB*A von *NUMERICAL RECIPIES* automatisch optimiert werden, wobei paarweise Korrelation von beliebigen Variablen möglich ist. Für Visualisierungszwecke können Energiediagramme geplottet werden und für systematische Fehlerbetrachtungen können Fehler-Kontourplots oder Fehlerflächen für beliebige Variablen-Paare berechnet werden.

Als Ergebnis werden dabei der Austauschparameter  $J$  sowie der  $g$ -Faktor, der Molanteil der Verunreinigungen  $\rho$  und der Beitrag des temperaturunabhängigen Paramagnetismus  $TIP$  ermittelt. Unter Verunreinigung versteht man in diesem Zusammenhang einen sehr kleinen Anteil paramagnetischer Spezies in der Probe. Es wird vorausgesetzt, dass die Verunreinigung Curie-Verhalten zeigt, dieselbe molare Masse und denselben  $g$ -Faktor wie die untersuchte Verbindung hat. Um den  $TIP$  zu berücksichtigen, wird zu Gleichung 3 ein additives Glied hinzugefügt.

### 8.4. Ergebnisse der magnetischen Messungen

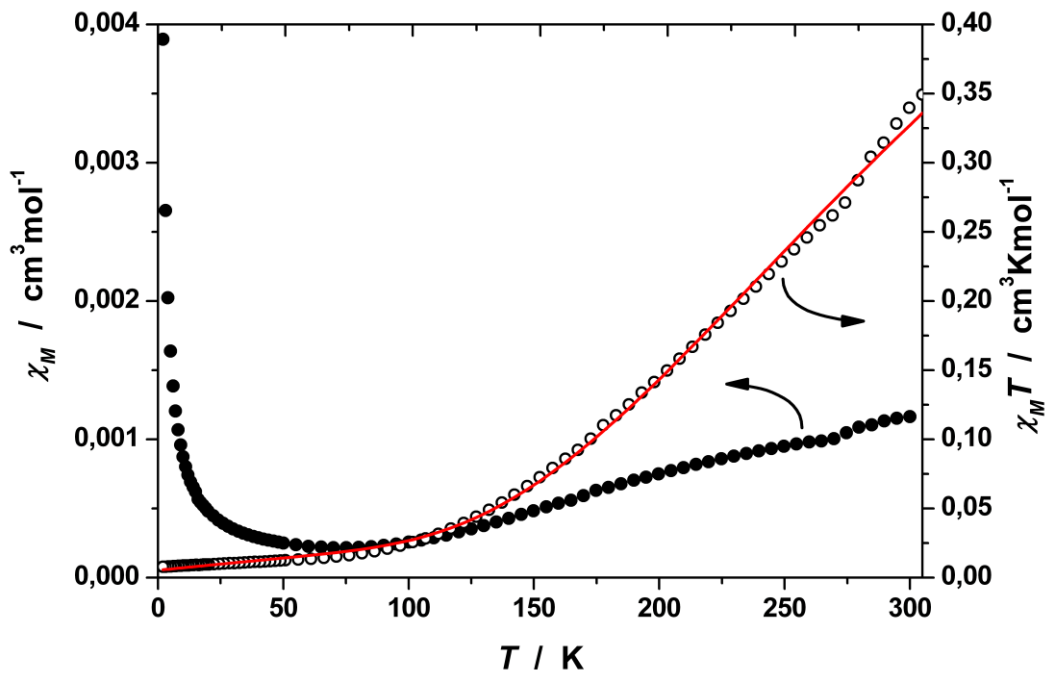
Die temperaturabhängigen Messdaten für die magnetische Suszeptibilität  $\chi_M$  sowie das Produkt  $\chi_M T$  für den zweikernigen Kupfer(II)-Komplex **8** ist in Abbildung 76 dargestellt. Für **8** wird ein  $\chi_M T$ -Wert von  $0.20 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  ( $1.26 \mu_B$ ) bei Raumtemperatur beobachtet. Dieser Wert liegt weit entfernt vom „spin-only“ Wert für zwei ungekoppelte  $S = \frac{1}{2}$  Kupfer(II)-Ionen ( $2.63 \mu_B$  für  $g = 2.15$ ) und nimmt exponentiell bis 2 K ab. Dieses Verhalten deutet auf antiferromagnetischen Austausch hin ( $S = 0$  Grundzustand). Die Daten der Suszeptibilitätsmessungen von **8** wurden im Temperaturbereich von 295 K bis 2 K unter Verwendung des Programms *juIX* angepasst. Die durchgezogene Linie in Abbildung 32 repräsentiert die beste Anpassung für **8**. Als Parameter ergaben sich  $g = 2.15$  (fixiert) und  $J = -327.3 \text{ cm}^{-1}$  ( $\rho = 0.2 \%$  (fixiert),  $TIP = 2.5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ). Diese

Parameter bestätigen neben der oben erwähnten  $\chi_M T$ -Wert-Differenz bei Raumtemperatur eine sehr starke antiferromagnetische Kopplung.



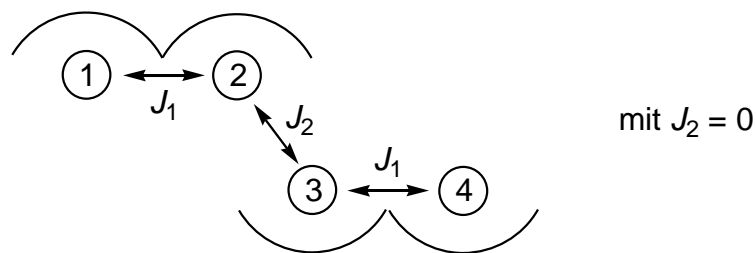
**Abbildung 76:** Temperaturabhängigkeit von  $\chi_M$  und  $\chi_M T$  für **8** (Die rote Linie repräsentiert die beste Anpassung).

In Abbildung 77 sind die temperaturabhängigen Messdaten für die magnetische Suszeptibilität  $\chi_M$  sowie das Produkt  $\chi_M T$  für den stufenförmigen Komplex **10** mit vier Kupfer(II)-Ionen dargestellt. Für **10** wird ein  $\chi_M T$ -Wert von  $0.35 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$  ( $1.67 \mu_B$ ) bei Raumtemperatur beobachtet. Es gibt somit eine große Differenz zu dem „spin-only“ Wert für zwei ungekoppelte  $S = \frac{1}{2}$  Kupfer(II)-Ionen ( $2.63 \mu_B$  für  $g = 2.15$ ). Auch für den stufenförmigen Kupfer(II)-Komplex **10** nimmt das Produkt  $\chi_M T$  exponentiell bis 2 K ab. Dieses Verhalten deutet auf antiferromagnetischen Austausch hin ( $S = 0$  Grundzustand).



**Abbildung 77:** Temperaturabhängigkeit von  $\chi_M$  und  $\chi_M T$  für **10** (Die rote Linie repräsentiert die beste Anpassung).

Die Daten der Suszeptibilitätsmessungen von **10** wurden im Temperaturbereich von 300 K bis 2 K unter Verwendung des Programms *julX* angepasst. Dabei muss angemerkt werden, dass der vierkernige Kupferkomplex **10** in zwei zweikernige Komplexe zerlegt wird, um die Anpassung durchzuführen. Dies ist erlaubt, da zwischen den Kupferzentren Cu2 und Cu3 eine Brücke besteht, die keine magnetische Kopplung vermittelt. Eine Kopplung durch den Raum würde, wenn sie tatsächlich stattfinden sollte, eine sehr geringe Kopplungskonstante liefern, so dass dieses Vorgehen eine gute und realistische Näherung ist. Der Kopplungspfad der existierenden Brücke ist zu lang und  $J_2$  somit vernachlässigbar klein (Schema 21).



**Schema 21:** Kopplungsschema von **10**.

Die durchgezogene Linie in Abbildung 77 repräsentiert die beste Anpassung für **10**. Als Parameter ergaben sich  $g = 2.15$  (fixiert) und  $J_1 = -233.2 \text{ cm}^{-1}$  ( $\rho = 1.4 \%$  (fixiert),  $TIP = 1.8 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ). Daraus kann man, wie auch aus dem Unterschied des  $\chi_M T$ -Wertes zum „spin-only“ Wert bei Raumtemperatur, ebenfalls eine sehr starke antiferromagnetische Kopplung folgern.

Für den Komplex **11a** sind in Abbildung 79 die temperaturabhängigen Messdaten für die magnetische Suszeptibilität  $\chi_M$  sowie das Produkt  $\chi_M T$  dargestellt. Für **11a** wird ein  $\chi_M T$ -Wert von  $0.21 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  ( $1.30 \mu_B$ ) bei Raumtemperatur beobachtet. Dieser Wert liegt wiederum weit entfernt vom „spin-only“ Wert für zwei ungekoppelte  $S = \frac{1}{2}$  Kupfer(II)-Ionen ( $2.63 \mu_B$  für  $g = 2.15$ ), was auf eine starke antiferromagnetische Kopplung hindeutet.  $\chi_M T$  nimmt für diesen Komplex exponentiell ab. Dieses Verhalten deutet ebenfalls auf antiferromagnetischen Austausch hin ( $S = 0$  Grundzustand). Die Daten der Suszeptibilitätsmessungen von **10** wurden im Temperaturbereich von 295 K bis 2 K unter Verwendung des Programms *julX* angepasst. Dabei gilt auch für diese Verbindung, dass der vierkernige Kupferkomplex **11a** für die Anpassung in zwei dinukleare Komplexe zerlegt wird. Es besteht ebenfalls keine vermittelnde Brücke zwischen Cu1 und Cu4 bzw. Cu2 und Cu3, die eine signifikante Kopplung zwischen den zweikernigen pyrazolatverbrückten Einheiten ermöglichen würde (Schema 19). Aus diesem Grund kann die Kopplungskonstante  $J_2$  als null festgesetzt werden. Ein Blick auf die in Kapitel 4.1. vorgestellten Komplexstrukturen zeigt,

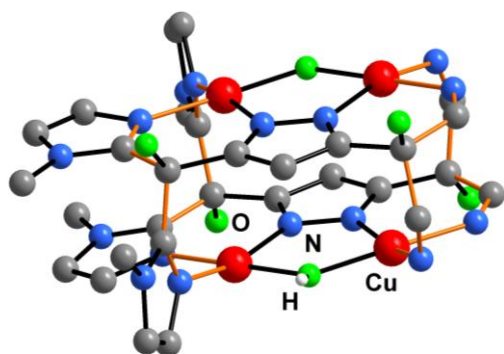
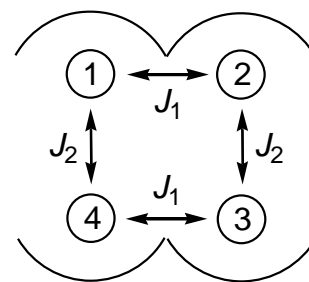


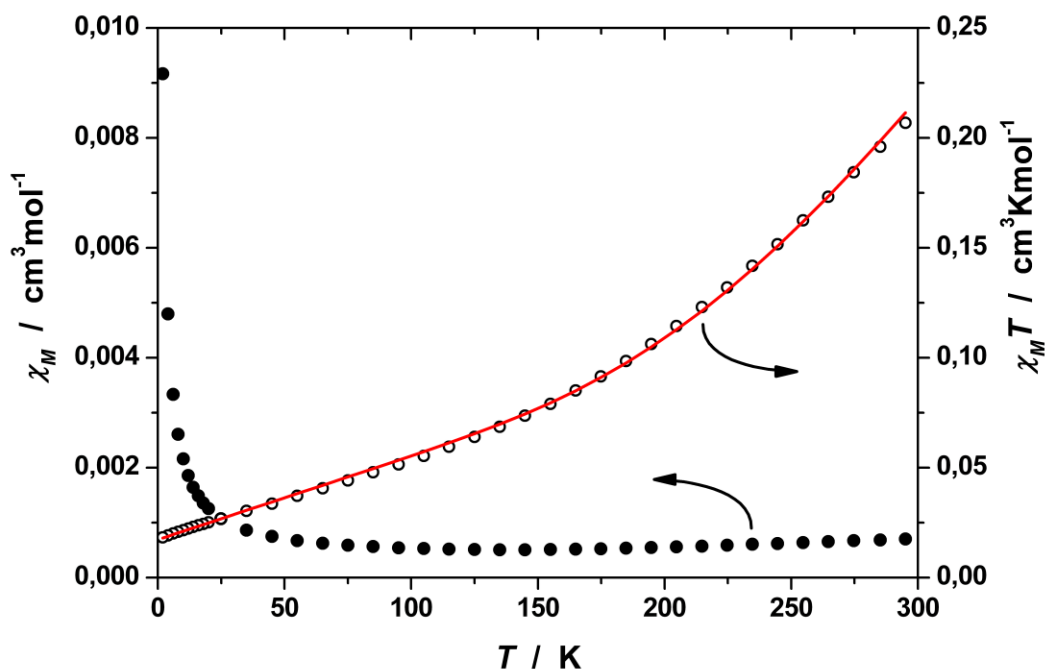
Abbildung 78: Kopplungspfad (orange) für **11a**.



Schema 22: Kopplungsschema für **11a**, **12**, **13** und **28**.

zeigt, dass Cu1 und Cu4 bzw. Cu2 und Cu3 jeweils über zwei fünfatomige Brücken miteinander verknüpft sind (Abbildung 78). Der mögliche Kopplungspfad bildet sich dabei vom koordinierenden N-Donor eines Imidazolrings über das zentrale C-Atom zum N-Donor des zweiten Imidazolrings zwischen zwei Kupferionen aus.

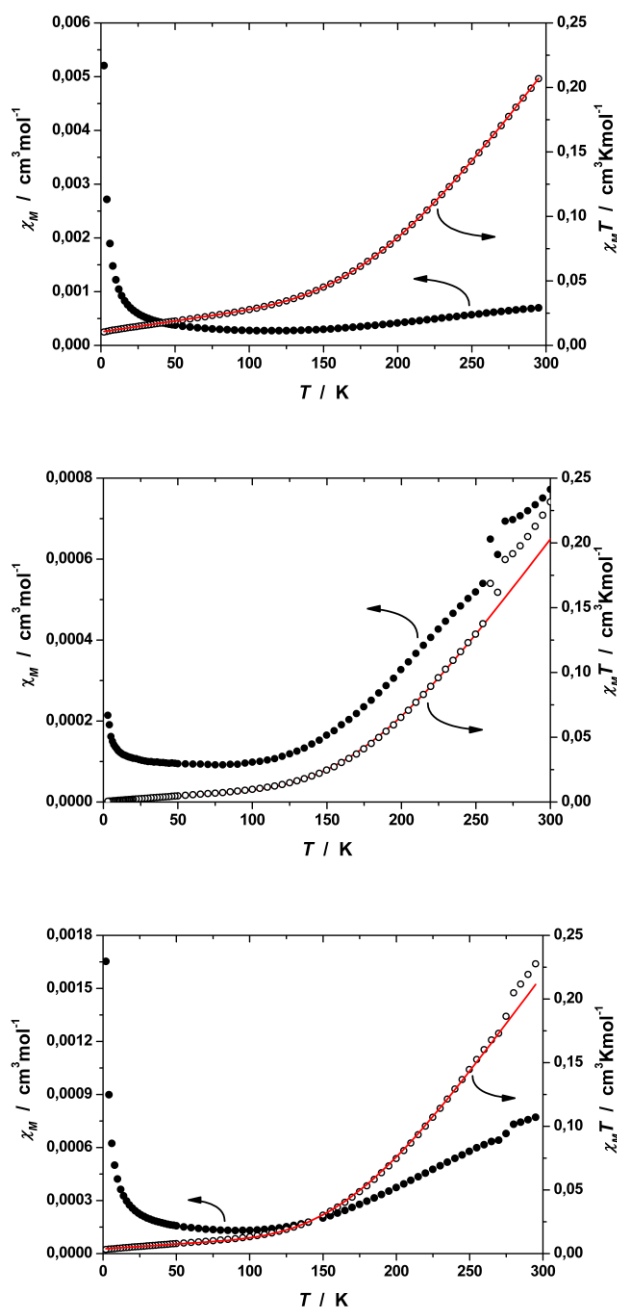
Erneut repräsentiert die durchgezogene Linie in Abbildung 79 die beste Anpassung für **11a**. Als Parameter ergaben sich  $g = 2.15$  (fixiert) und  $J_1 = -371.1 \text{ cm}^{-1}$  ( $\rho = 4.6 \%$  (fixiert),  $TIP = 3.8 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ). Dies bestätigt ebenfalls eine sehr starke antiferromagnetische Kopplung.



**Abbildung 79:** Temperaturabhängigkeit von  $\chi_M$  und  $\chi_M T$  für **11a** (Die rote Linie repräsentiert die beste Anpassung).

Mit den Komplexen **12**, **13** und **28** sind ebenfalls magnetochemische Messungen durchgeführt worden. Die Gestalt dieser Komplexverbindungen ähnelt sehr stark der Verbindung **11a**. Unterschiedlich sind dabei nur die in axialen Positionen koordinierten Co-Liganden. Zum Teil sind diese Stellen mit Lösungsmitteln oder Gegenionen besetzt. Es gibt aber auch Kupfer(II)-Ionen mit freien axialen Koordinationsstellen, so dass hier quadratisch planare Koordinationsumgebungen um das Kupfer(II)-Ion vorliegen. Die temperaturabhängigen Messdaten für die magnetische Suszeptibilität  $\chi_M$  sowie das Produkt  $\chi_M T$  sind für die vierkernigen Komplexe **12**, **13** und **28** dargestellt. Für alle drei Verbindungen sind ähnliche  $\chi_M T$ -Werte von etwa  $0.21 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  ( $1.30 \mu_B$ ) bei Raumtemperatur erhalten worden. Für zwei ungekoppelte  $S = \frac{1}{2}$  Kupfer(II)-Ionen ist der theoretisch erwartete „spin-only“ Wert  $2.63 \mu_B$  für  $g = 2.15$  und damit recht weit von dem erhaltenen Messwerten entfernt, was erneut auf eine starke antiferromagnetische Kopplung hindeutet. Der Verlauf der Messkurven von  $\chi_M T$  gegen  $T$  ist fast identisch.

$\chi_M T$  nimmt stets exponentiell ab und das magnetische Moment sinkt ab etwa 120 K nur noch sehr langsam bis auf 0 (für **12** sinkt der Wert auf ca. 0.00025 ab). Dieses Verhalten deutet auf antiferromagnetischen Austausch hin ( $S = 0$  Grundzustand). Die Daten der Suszeptibilitätsmessungen von **12** wurden im Temperaturbereich von 295 K bis 2 K unter Verwendung des Programms *julX* angepasst. Erneut repräsentiert die



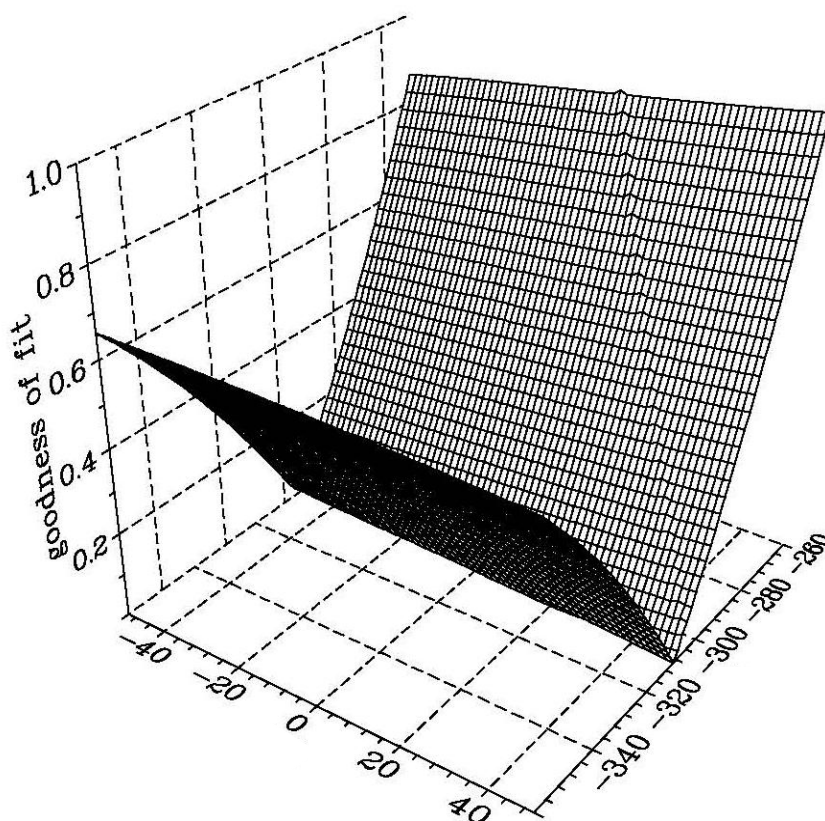
**Abbildung 80:** Temperaturabhängigkeit von  $\chi_M$  und  $\chi_M T$  für **12** (oben), **13** (Mitte) und **28** (unten) (Die roten Linien repräsentieren die besten Anpassungen).

durchgezogene Linie in Abbildung 80 (oben) die beste Anpassung für **12**. Als Parameter ergaben sich  $g = 2.15$  und  $J_1 = -306.9 \text{ cm}^{-1}$  ( $\rho = 2.8 \%$  (fixiert),  $TIP = 1.7 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ).

Da für die Komplexe **13** und **28** oberhalb von 250 K bzw. 270 K einige Messpunkte aufgrund des geringen magnetischen Moments der Probe etwas von der idealen Messkurve abweichen, wurde hier die Anpassung nur für den Bereich von 250 K bzw. 270 K durchgeführt. Die roten Linien geben die besten Anpassungen für **13** (Abbildung 80 Mitte) und **28** (Abbildung 80 unten) wieder. Es ergaben sich für Verbindung **13** die Parameter  $g = 2.15$  (fixiert) und  $J_1 = -291.0 \text{ cm}^{-1}$  ( $\rho = 0.2 \%$  (fixiert),  $TIP = 0.8 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ) und für den Kupfer(II)-Komplex **28** die Parameter  $g = 2.15$  (fixiert) und  $J_1 = -281.4 \text{ cm}^{-1}$  ( $\rho = 0.7 \%$  (fixiert),  $TIP = 0.8 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ). Für alle drei hier zusammengefassten Komplexe ergeben sich sehr starke antiferromagnetische Kopplungen.



Bei der Ermittlung der Anpassungskurven sind die vierkernigen Komplexverbindungen in zwei dinukleare Komplexe zerlegt worden, da es zwischen Cu1 und Cu4 bzw. Cu2 und Cu3 keine vermittelnde Brücke für einen signifikanten Austausch geben sollte. Als Beleg für die Richtigkeit dieser Annahme ist exemplarisch für Komplexverbindung **12** untersucht worden, inwieweit sich die Kopplungskonstanten  $J_1$  und  $J_2$  (Schema 22) gegenseitig beeinflussen. Dafür wurden für  $J_1$  ( $-260 \text{ cm}^{-1}$  bis  $-360 \text{ cm}^{-1}$ ) und  $J_2$  ( $-50 \text{ cm}^{-1}$  bis  $50 \text{ cm}^{-1}$ ) beliebige Startwerte festgelegt. Nach Berechnung des Programms *juIX* veränderte sich  $J_1$  dabei stets auf  $-310 \text{ cm}^{-1}$  und der Wert für  $J_2$  zeigte keine Veränderung gegenüber dem eingegebenen Startwert. Egal ob für  $J_2$  positive oder negative Werte angenommen wurden, das Ergebnis für  $J_1$  war stets das Gleiche. Aus der in Abbildung 81 gezeigten Korrelation der beiden Kopplungskonstanten  $J_1$  und  $J_2$  mit der Qualität der entsprechenden Anpassung kann man erkennen, dass die Kopplungskonstante  $J_1$  konstant bleibt, wenn man  $J_2$  variiert. Ein Zahlenwert für Qualität der Anpassung (Goodness of fit) von 0 entspricht in dem verwendeten Programm *juIX* einer sehr guten Anpassung mit sehr geringem Fehler. Würde zwischen beiden dinuklearen pyrazolatverbrückten Einheiten eine Kopplung bestehen, wären beide



**Abbildung 81:** Korrelation zwischen  $J_1$  und  $J_2$  in Abhängigkeit von der Qualität der Anpassung für **12**.

Kopplungskonstanten von einander abhängig, so dass es nur eine Möglichkeit geben sollte für eine sehr gute Anpassung an die experimentell gefundenen Daten. Die daraus resultierende Grafik sieht wie ein trichterförmiges Gebilde aus. Die Lage des Minimums in der Darstellung würde den beiden Kopplungskonstanten entsprechen.

In der nachfolgenden Tabelle (Tabelle 24) sind die wichtigsten Parameter der magnetischen Messungen zusammengefasst. Neben dem  $g$ -Wert, der Kopplungskonstante  $J$  und dem  $TIP$  ist auch die paramagnetische Verunreinigung  $\rho$  gezeigt.

Die paramagnetische Verunreinigung  $\rho$  ist für den Anstieg der  $\chi_M$ -Werte im Bereich sehr kleiner Temperaturen (<10 K) verantwortlich, jedoch ist die Größe von  $\rho$  für alle Komplexe im Rahmen des üblichen Toleranzbereiches.

Komplex	Feldstärke [Oe]	$g$	$J_1$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\rho$ [%]	$TIP$ [cm <sup>3</sup> ·mol <sup>-1</sup> ]
<b>12</b>	3000	2.15	-306.9	2.8	$1.7 \cdot 10^{-4}$
<b>13</b>	2000	2.15 (fixiert)	-291.0	0.2	$0.8 \cdot 10^{-4}$
<b>10</b>	5000	2.15 (fixiert)	-233.2	1.4	$1.8 \cdot 10^{-4}$
<b>8</b>	2000	2.15 (fixiert)	-327.3	0.2 (fixiert)	$2.5 \cdot 10^{-4}$
<b>28</b>	5000	2.15 (fixiert)	-281.4	0.7	$0.8 \cdot 10^{-4}$
<b>11a</b>	2000	2.15 (fixiert)	-371.1	4.6	$3.8 \cdot 10^{-4}$

**Tabelle 24:** Magnetische Parameter für die Komplexe **8**, **10**, **11a**, **12**, **13** und **28**.

In Tabelle 25 sind für alle Kupfer(II)-Komplexe die gefundenen Kopplungskonstanten den wichtigsten strukturellen Parametern gegenüber gestellt. Wenn intramolekulare Kopplungen stattfinden sollen, müssen bestimmte Voraussetzungen erfüllt werden. So sind zum Beispiel die Torsionswinkel (Cu-N-N-Cu) entscheidend, da ein starkes Verdrehen eines Kupferzentrums aus der Ebene, die durch beide Pyrazol-Stickstoffatome und das zweite Kupferion aufgespannt wird, zu schlechter Überlappung der entsprechenden Orbitale führt. Im Falle des größten Torsionswinkels in Komplex **10**

wird die kleinste Kopplungskonstante gefunden. Stellt man die zunehmenden Kopplungskonstanten den entsprechenden Torsionswinkeln gegenüber, so erhält man nicht die erwartete lineare Abhängigkeit. So passen z. B. die Werte von Komplex **11a** nicht in das Schema.

Komplex	$\angle(\text{Cu-O-Cu}) [^\circ]$	$\angle(\text{Cu-N-N}) [^\circ]$	$\angle(\text{Cu-N-N-Cu}) [^\circ]$	$J_1 [\text{cm}^{-1}]$
<b>8</b>	124.88(10)	118.21(15)	-15.54(24)	-327.3
<b>10</b>	119.8(5)	118.1(11)	-26.2(14)	-233.2
<b>11a</b>	125.1(2)	121.0(3)	-1.98(53)	-371.1
<b>12</b>	125.3(2)	120.9(4)	0.3(6)	-306.9
<b>13</b>	124.752(4)	120.861(5)	2.51	-291.0
<b>28</b>	125.143(7)	120.953(9)	-1.824(16)	-281.4

**Tabelle 25:** Zusammenstellung einiger wichtiger Parameter.

Der ungewöhnlich große Wert für die Kopplungskonstante  $J_1 = -371.1 \text{ cm}^{-1}$  in **11a** resultiert vermutlich aus geringen Verunreinigungen in der Probe. Bei Betrachtung der Wertepaare fällt auf, dass der Torsionswinkel nicht allein für die Größe der Kopplung entscheidend sein kann. Ein Blick auf die Cu-O-Cu-Winkel zeigt ebenfalls keine eindeutige Abhängigkeit. Für den kleinsten Wert findet man auch die geringste Kopplungskonstante. Betrachtet man die sehr ähnlichen Cu-O-Cu-Winkel von Verbindung **12** und **28** bzw. **8** und **13**, findet man erstaunlicherweise große Unterschiede für die Kopplungskonstanten. Diese Differenzen liegen bei  $36.3 \text{ cm}^{-1}$  bzw.  $25.5 \text{ cm}^{-1}$ . Hatfield und Hodgson haben für Hydroxyverbrückte Kupfer(II)-Komplexe eine Korrelation des Cu-OH-Cu-Winkels ( $\alpha$ ) mit der erhaltenen Kopplungskonstante ( $J$ ) erstellt. Die ungefähre Größenordnung der Kopplungskonstante  $J$  kann demnach mittels Gleichung 6 berechnet werden.

$$2J [\text{cm}^{-1}] = -74 \cdot \alpha [\text{Grad}] + 7270 \quad (\text{Gleichung 6})$$

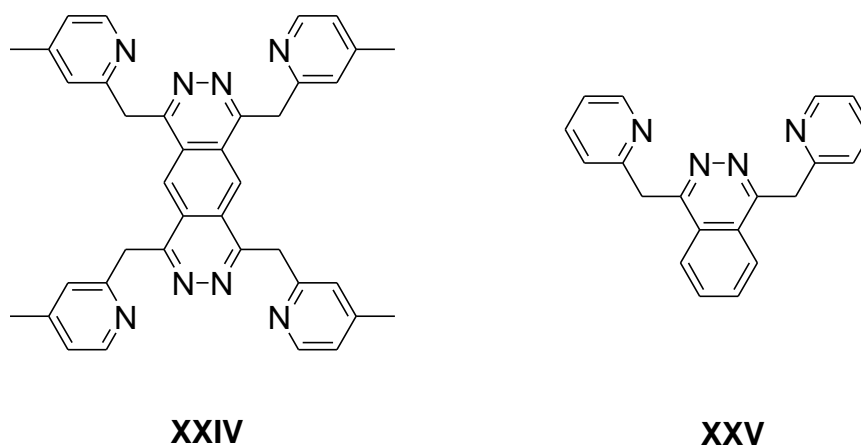
Demnach müsste für **8** eine Kopplungskonstante von  $J = -985 \text{ cm}^{-1}$  auftreten. Für alle anderen Systeme lassen sich aufgrund der großen Ähnlichkeit nahezu identische Werte ermitteln. Damit unterscheiden sich die berechneten Parameter von den experimentell

bestimmten Werten um etwa Faktor 3. Diese Korrelation ist somit nicht für derartige Systeme einsetzbar.

Mit den oben aufgelisteten Cu-N-N-Winkeln lassen sich die großen Unterschiede zwischen den Kopplungskonstanten ebenso wenig erklären. Offenbar lassen sich anhand struktureller Daten keine genauen Vorhersagen über die Größe der intramolekularen Kopplung treffen. In den Komplexverbindungen **8** und **10** sind die Cu-N-N-Winkel fast identisch und trotzdem liegen die Kopplungskonstanten um  $96.1 \text{ cm}^{-1}$  auseinander.

Vor allem die Komplexe **12**, **13** und **28** haben den gleichen Aufbau und sollten somit einen guten Vergleich der Werte zulassen und eine Korrelation der Werte ermöglichen. Jedoch kann hier keine eindeutige Korrelation zwischen strukturellen Parametern und den magnetischen Werten getroffen werden, da die antiferromagnetische Kopplung sehr stark ist. Vermutlich kann die Größe der Kopplung auch etwas von der Koordinationsumgebung um die Kupferzentren beeinflusst werden. Auch die Auswirkungen, die Verunreinigungen auf das Messergebnis haben, sind nicht zu vernachlässigen. Wie an den Werten für  $\rho$  zu erkennen ist, sind diese Zahlen für **12**, **13** und **28** kleiner als für **11a**.

Molekularer Magnetismus ist ein interessantes und vielseitiges Gebiet und so ist es nicht verwunderlich, dass sich zum Vergleich mit den hier erhaltenen Werten eine Vielzahl von Publikationen finden lassen, die einen Vergleich der experimentell erhaltenen Werten zulassen.<sup>[165-167]</sup> Eine kleine Auswahl soll hier gegeben werden. Thompson *et. al.* entwickelten die Liganden **XXIV** und **XXV** und stellten Kupfer(II)-Komplexe damit her. Beide Kupfer(II)-Ionen koppeln mit einer Kopplungskonstante von  $J = -160 \text{ cm}^{-1}$  bis  $-400 \text{ cm}^{-1}$  (Abbildung 82).<sup>[168,169]</sup>

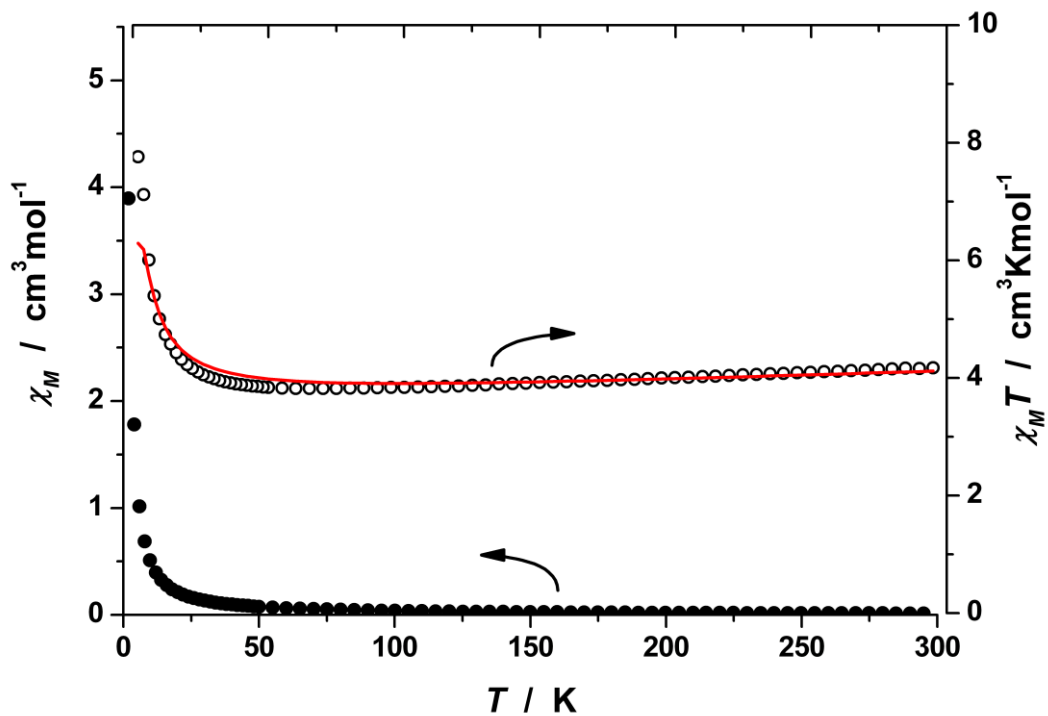


**Abbildung 82:** Verwendete Liganden für Kupfer(II)-komplexe.

Für den trinuklearen Nickel(II)-Komplex **25** sind die temperaturabhängigen Messergebnisse für die magnetische Suszeptibilität  $\chi_M$  sowie das Produkt  $\chi_M T$  in Abbildung 83 dargestellt. Bei Raumtemperatur kann ein  $\chi_M T$ -Wert von  $4.17 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  ( $5.78 \mu_B$ ) abgelesen werden. Dieser Zahlenwert liegt recht nahe an dem theoretisch erwarteten „spin-only“ Wert für drei ungekoppelte  $S = 1$  Nickel(II)-Ionen ( $5.38 \mu_B$  für  $g = 2.20$ ). Der Landé-Faktor von 2.20 ergibt sich als Mittelwert der drei erhaltenen  $g$ -Werte ( $g_1 = g_3 = 2.24$  und  $g_2 = 2.11$ ). Der Verlauf des Produktes von  $\chi_M T$  ist mit abnehmender Temperatur nahezu konstant bis etwa 50 K. Es gibt nur einen ganz leichten Abfall der  $\chi_M T$ -Werte von  $4.17 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  auf  $3.82 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Dies liegt an am Vorhandensein des temperaturunabhängigen Paramagnetismus ( $TIP = 16.2 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ). Unterhalb von 50 K steigt die Kurve sehr schnell an und erreicht bei 2 K einen  $\chi_M T$ -Wert von  $7.76 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  ( $7.88 \mu_B$ ). Für einen ferromagnetischen Austausch ( $S = 3$  Grundzustand) lässt sich ein „spin-only“ Wert von  $7.62 \mu_B$  (für  $g = 2.20$ ) errechnen. Damit stimmt der experimentell erhaltene Wert sehr gut mit dem theoretisch möglichen Wert überein. Im Temperaturbereich von 295 K bis 2 K wurden die Daten der Suszeptibilitätsmessung von **25** unter Verwendung des Programms *julX* angepasst. Dabei wurde der Spin-Hamiltonian-Operator mit Zeeman-Term (Gleichung 7) angewendet.

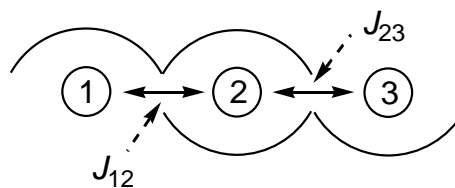
$$\hat{H} = -2J_{12} \hat{S}_1 \hat{S}_2 - 2J_{23} \hat{S}_2 \hat{S}_3 + g\mu_B B \sum_i S_{zi} \quad (\text{Gleichung 7})$$

Wie schon in den anderen Abbildungen repräsentiert die rote Linie die beste Anpassung.



**Abbildung 83:** Temperaturabhängigkeit von  $\chi_M$  und  $\chi_M T$  für **25** (Die rote Linie repräsentiert die beste Anpassung).

Die daraus erhaltenen Parameter sind  $g_1 = g_3 = 2.24$  und  $g_2 = 2.11$ , sowie  $J_{12} = J_{23} = 1.76 \text{ cm}^{-1}$  ( $\rho = 1.0 \%$  (fixiert),  $TIP = 16.2 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ). Auch daraus lässt sich die schwache ferromagnetische Kopplung erkennen. Das hier zutreffende Kopplungsschema ist in Schema 23 abgebildet.

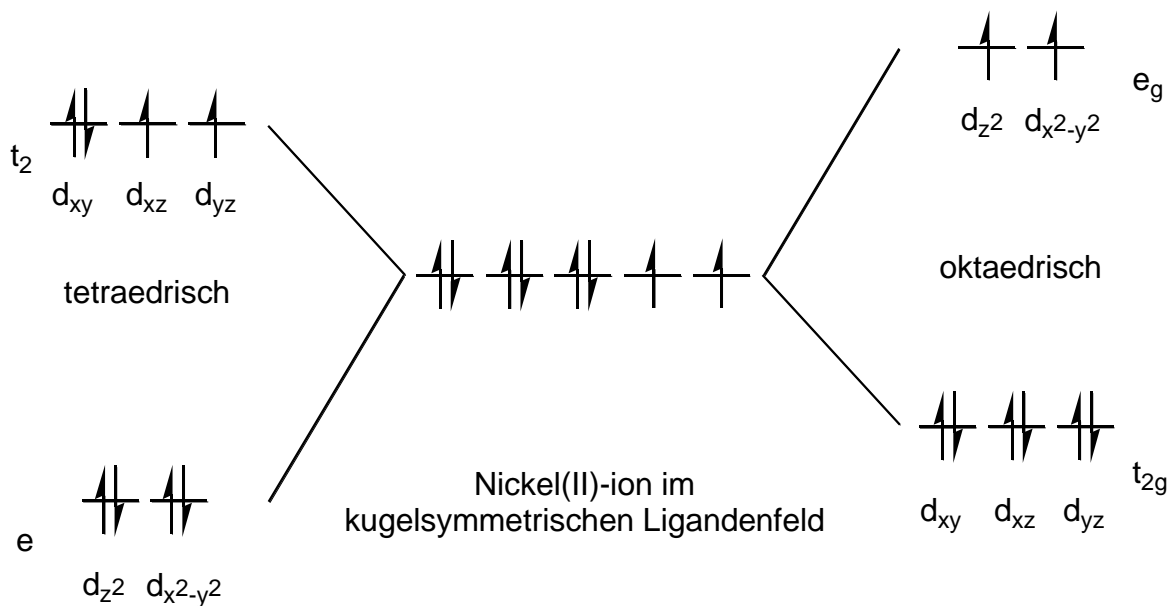


**Schema 23:** Kopplungsschema für **25**.

Hiermit ist es erstmals gelungen, eine ferromagnetische Kopplung zwischen zwei Nickel(II)-Ionen über eine Pyrazolatbrücke aufzubauen. Dies lässt sich mit der unterschiedlichen Koordinationsumgebung der Nickelionen begründen. Es konnte mit diesem Komplex ein komplett neues Strukturmotiv aufgezeigt werden. In der Literatur sind bereits eine Reihe trinuklearer Nickelkomplexe mit verbrückender Pyrazol-, Pyridazin- oder Triazoleinheit beschrieben.<sup>[170-177]</sup> Darin findet man jedoch

ausschließlich Nickelzentren, die oktaedrisch umgeben sind. Das zentrale Metallion ist dabei mit den beiden äußeren Nickel(II)-Ionen über drei entsprechende Heterozyklen oder über zwei Heterozyklen und ein Anion verbrückt. Die drei übrigen Koordinationsstellen der äußeren Metallionen sind durch Lösungsmittelmoleküle oder Anionen belegt. Es ergeben sich immer schwache bis mittelstarke antiferromagnetische Kopplungen mit Werten für  $J = -0.24 \text{ cm}^{-1}$  bis  $-10.3 \text{ cm}^{-1}$ .<sup>[170,171,175,177]</sup> Außerdem wird ein symmetrischer trinuklearer Nickel(II)-Komplex beschrieben, in dem zwei Nickel(II)-Ionen über zwei Triazoleinheiten und ein exogene Thiocyanat-Einheit verbrückt sind. Dadurch entstehen auch wieder drei oktaedrisch koordinierte Nickelzentren mit einer ferromagnetischen Kopplung die durch das Thiocyanation vermittelt werden muss.<sup>[143]</sup>

Um das hier auftretende Phänomen zu erklären, ist es notwendig, die magnetisch relevanten Orbitale zu betrachten. Das Nickel(II)-Ion hat die Elektronenkonfiguration  $d^8$ . Die Aufspaltungen der d-Orbitale für den Oktaeder- sowie den Tetraeder-Fall sind in Abbildung 84 dargestellt.



**Abbildung 84:** Aufspaltung der d-Orbitale für tetraedrische (links) und oktaedrische Koordinationsumgebung (rechts) eines Nickel(II)-ions.

Darin ist ersichtlich, dass beim Oktaeder die relevanten Orbitale das  $d_{x^2-y^2}$ -Orbital und das  $d_{z^2}$ -Orbital sind. Im Tetraeder-Fall handelt es sich dabei um die  $d_{xy}$ -,  $d_{xz}$ - und  $d_{yz}$ -Orbitale. Damit die intramolekulare Kopplung über die Pyrazolat-Einheit erklärt

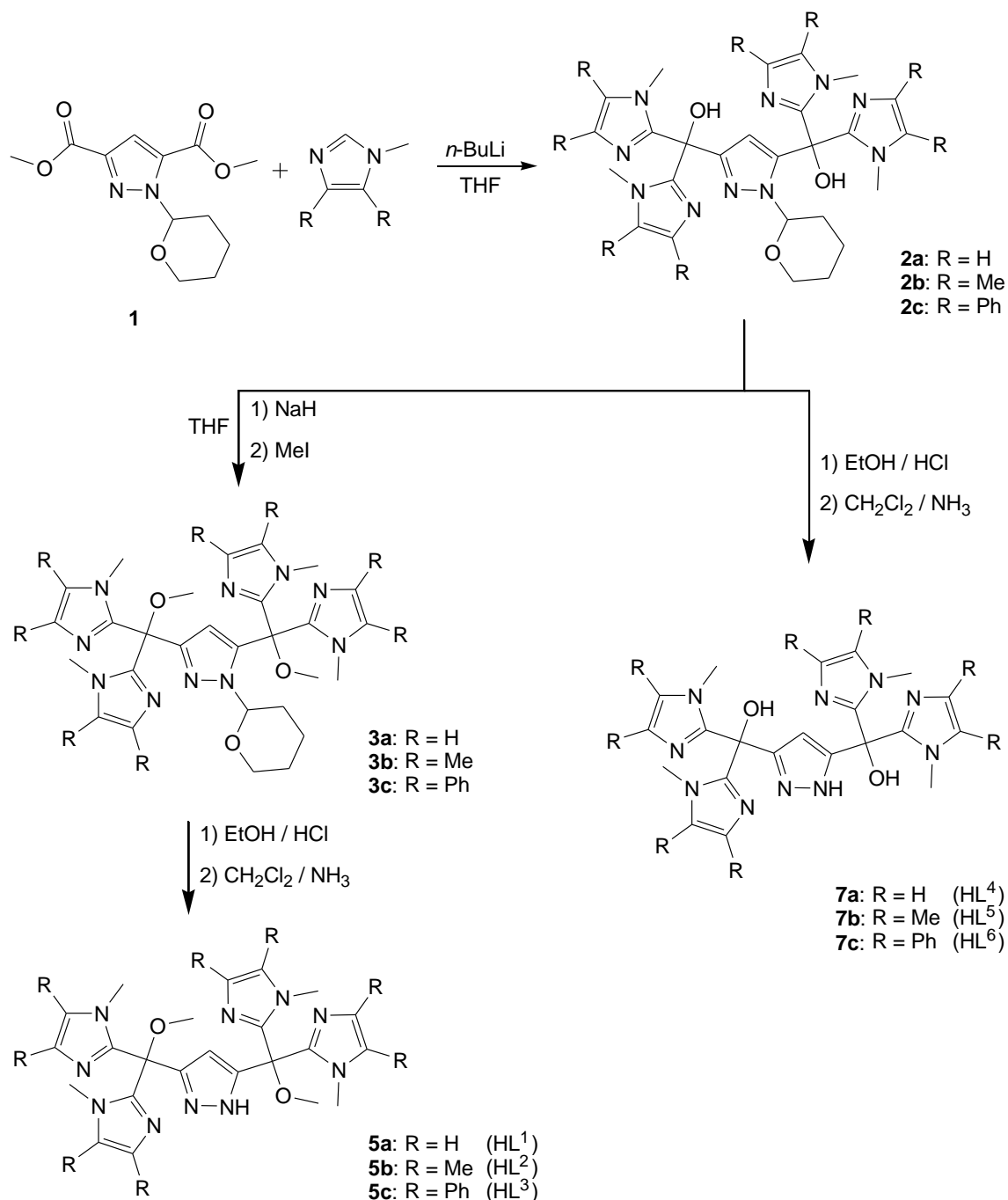
werden kann, muss man das Konzept der „Orthogonalen Orbitale“ von O. Kahn<sup>[178]</sup> berücksichtigen. Dieses Konzept basiert auf der Tatsache, dass sich die Größe einer magnetischen Kopplung ( $J$ ) aus einer ferromagnetischen Kopplungskonstante ( $J_F$ ) und einer Kopplungskonstante für die antiferromagnetische Kopplung ( $J_{AF}$ ) additiv zusammensetzt. Sind die Orbitale mit den ungepaarten Elektronen orthogonal zueinander ist die Überlappung nicht mehr gegeben und  $J_{AF}$  sinkt auf null. Dadurch kommt die viel kleinere  $J_F$  zum Tragen und es resultiert ein ferromagnetisch gekoppeltes System. Wie aus Abbildung 84 zu erkennen ist, befinden sich die ungepaarten Elektronen von Komplex **25** in Orbitalen mit unterschiedlicher Gestalt. Die Orbitale des  $t_{2g}$ -Satzes liegen zwischen den Achsen eines Koordinatensystems. Im Gegensatz dazu, befinden sich die Orbitale des  $e_g$ -Satzes auf den Achsen eines Koordinatensystems. Beide Orbital-Sets stehen senkrecht zueinander und eine Überlappung ist nicht möglich. Es ergibt sich ausschließlich die hier gefundene ferromagnetische Kopplung mit  $J = +1.76 \text{ cm}^{-1}$ .

Ferromagnetische Kopplungen können auch in heterobimetallischen Komplexen mit geeigneter Brücke zwischen zwei oktaedrisch koordinierten Metallionen auftreten. Die Elektronenkonfiguration der verwendeten Metalle, sollte dafür so sein, dass die ungepaarten Elektronen eines Metalls im  $e_g$ -Satz und die ungepaarten Elektronen des zweiten Metallions im  $t_{2g}$ -Satz zu finden sind. Daraus ergibt sich z. B. die Verwendung eines frühen und eines späten Übergangsmetalls. Die Synthese derartiger Komplexe sollte jedoch von einem unsymmetrischen Liganden ausgehen, da sich sonst bei Verwendung zweier verschiedener Metalle in der Regel eine statistische Verteilung der erhaltenen Komplexverbindungen ergibt. In dem hier vorgestellten Komplex handelt es sich aber um einen symmetrischen Ligand und ebenso um das gleiche Metallion. Bisher gibt es keine literaturbekannten Beispiele für Systeme mit derartiger Koordinationsgeometrie und außerdem ist dies das erste Beispiel für eine ferromagnetische Kopplung, die durch eine Pyrazolat-Einheit vermittelt wird.



## 9. Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit ist ein Satz neuartiger Pyrazolatliganden mit zwei facial-tridentaten Koordinationstaschen hergestellt worden. Die Synthese der sechs neuen Liganden erfolgte in Anlehnung an Literaturvorschriften für Bisarylsysteme. Die Darstellung erfolgte über die in Schema 24 gezeigte Reaktionsfolge.



**Schema 24:** Synthese der neuartigen Pyrazolat-Liganden HL<sup>1</sup> bis HL<sup>6</sup>.

Ausgehend vom Thp-geschützten 3,5-Pyrazoldicarbonsäuremethylester (**1**) lassen sich zum einen die Liganden HL<sup>1</sup>, HL<sup>2</sup> und HL<sup>3</sup> herstellen. Führt man die Veretherung der OH-Funktionen nicht durch, gelangt man zu den Liganden HL<sup>4</sup>, HL<sup>5</sup> und HL<sup>6</sup>.

Mit diesen Liganden war es möglich mit verschiedenen Kupfer(II)-Salzen die Kupfer(II)-Komplexe **8** bis **15** herzustellen und die Struktur kristallographisch zu ermitteln. Durch Deprotonierung des Pyrazolrings konnten zwei Kupfer-Ionen an ein Ligand-Molekül gebunden werden. Dabei lässt sich in allen synthetisierten Komplexverbindungen das gleiche Strukturmotiv finden. Zwei Kupferzentren sind durch einen Pyrazolring und eine Hydroxid-Brücke verbrückt, so dass die Kupfer(II)-Ionen einen Abstand von 3.29 Å bis 3.41 Å aufweisen. Die einzelnen Cu1-Cu2-Abstände der Komplexe **8** bis **15** sind in Tabelle 26 zusammengefasst. Darin ist zu sehen, dass für beide Komplexe (**14** und **15**) mit dem Liganden HL<sup>2</sup> die größten Cu1-Cu2-Abstände gefunden worden.

Komplex	Cu1–Cu2-Abstand [Å]
<b>8</b>	3.3367(5)
<b>9</b>	3.3268(9)
<b>10</b>	3.2945(8)
<b>11a</b>	3.3918(9)
<b>11b</b>	3.3731(5)
<b>12</b>	3.377(1)
<b>13</b>	3.3641(4)
<b>14</b>	3.4094(8)
<b>15</b>	3.3440(5)

**Tabelle 26:** Cu1-Cu2-Abstände für die Kupfer(II)-Komplexe **8** bis **15**.

Die beiden Kupfer(II)-Komplexe **8** und **15** enthalten zwei Kupfer-Ionen (Abbildung 85). Die Koordination des jeweiligen Liganden ist identisch. An jedes Kupferzentrum binden jeweils ein N-Donor des Pyrazol- und ein Stickstoffatom des Imidazolrings. Auf jeder Seite des Liganden ist ein Imidazolring weggedreht und steht nicht für die Koordination

zur Verfügung. Im Gegensatz zu dem acetathaltigen Komplex **8** ist in Verbindung **15** diese Koordination durch die Protonierung des weggedrehten Imidazolrings bedingt. Ein weiterer Unterschied ist die Art der Co-Liganden an den Kupferzentren. Sind es in **8** Acetat-Ionen, die ein- bzw. zweizählig an das Kupfer(II)-Ion binden, wird jedes Kupferzentren in **15** von zwei Acetonitril koordiniert und es entsteht ebenfalls eine quadratisch pyramidale Anordnung.

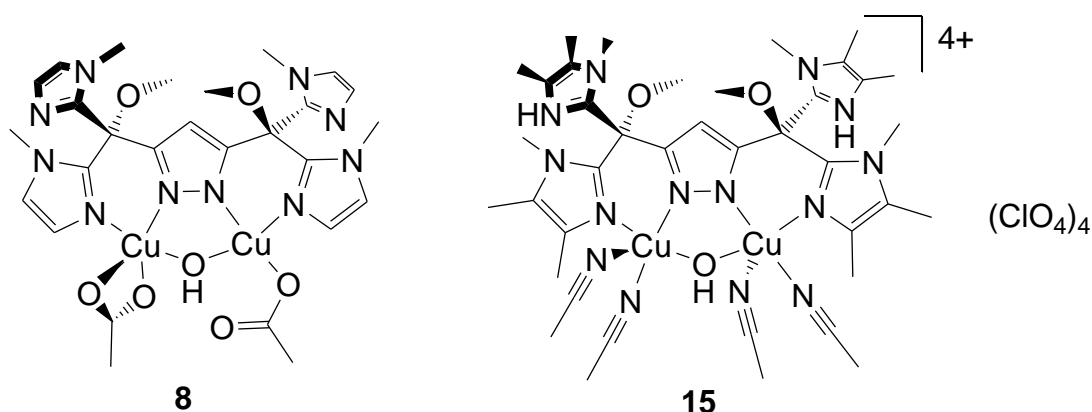


Abbildung 85: Zweikernige Kupfer(II)-Komplexe **8** und **15**.

Desweiteren sind die Strukturen der vierkernigen Kupfer(II)-Komplexe **9** bis **14** kristallographisch aufgeklärt worden. Die Komplexverbindung **10** weist ein anderes Koordinationsmuster als die restlichen vierkernigen Komplexe auf. Die Anordnung der Kupfer(II)-Ionen ist stufenförmig (Abbildung 86). Der freie Imidazolring einer Seite koordiniert an ein Kupferzentrum einer zweiten dinuklearen Einheit.

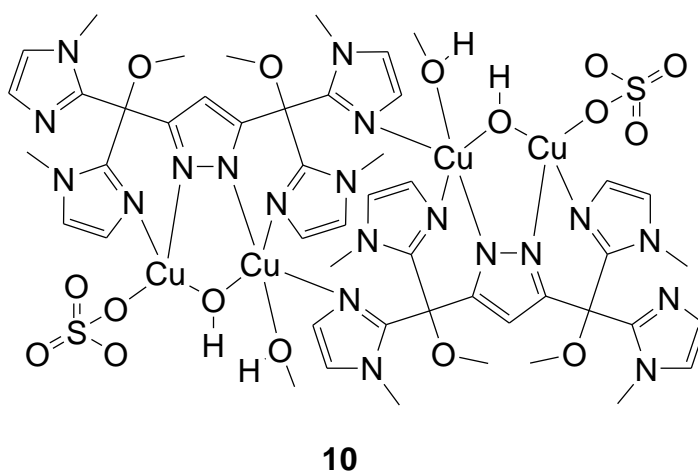
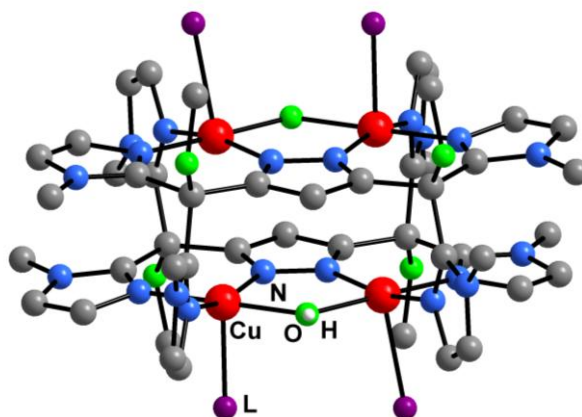


Abbildung 86: Schematische Darstellung des stufenförmigen Kupfer(II)-Komplexes **10**.

Die Kupfer(II)-Ionen in den restlichen Kupfer(II)-Komplexen sind rechteckig angeordnet. Die Imidazolringe, die in **8** und **10** an kein Kupferion gebunden sind, binden nun an ein benachbartes Kupferion und es bilden sich rechteckige Strukturen aus. In Abbildung 87 ist dies schematisch gezeigt.



**Abbildung 87:** Schematische Darstellung der rechteckigen tetranuklearen Kupfer(II)-Komplexe (L steht für beliebige Co-Liganden – Gegenionen oder Lösungsmittel).

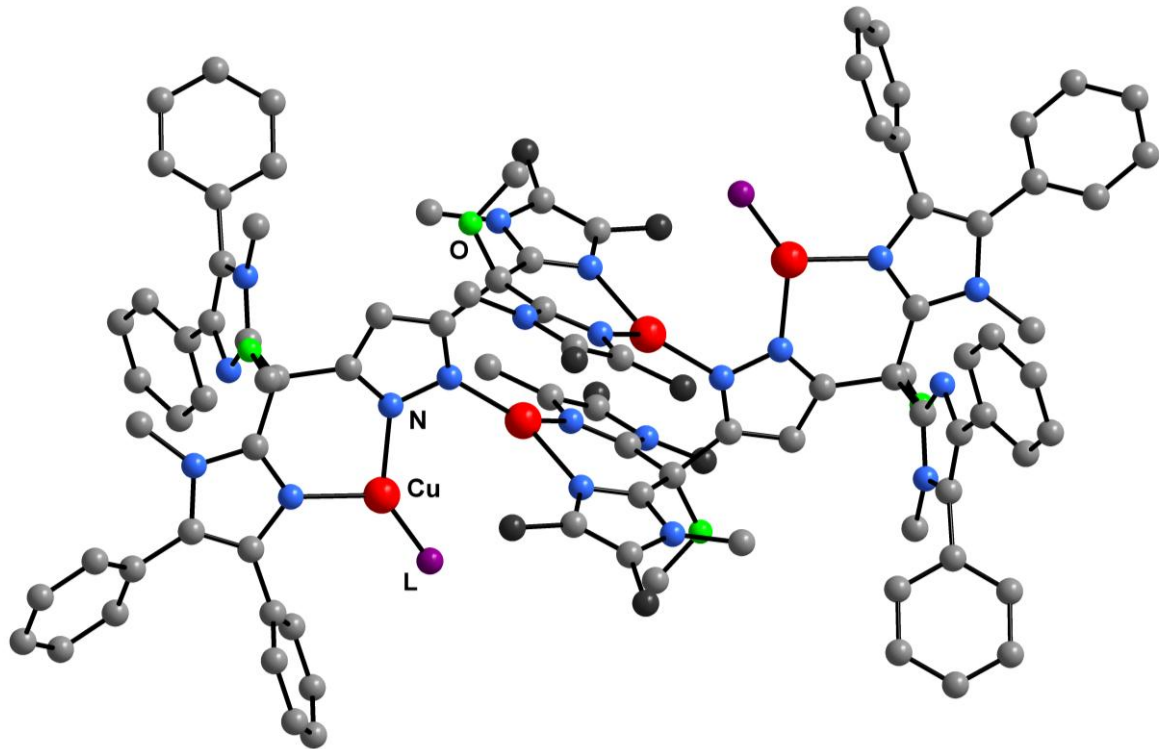
Zwischen den zwei Ebenen, bestehend aus dem Pyrazolring mit einem Imidazolring jeder Ligandseite, gibt es einen Abstand von etwa 3.3 Å. Seitlich wird dieser Hohlraum durch die sich gegenüberstehenden Imidazolringe begrenzt. Die Abmessungen dieses Hohlräume sind in Tabelle 27 aufgelistet.

Komplex	Abstand zwischen den Pyrazol-Ebenen [Å]	Seitliche Ausdehnung [Å]
<b>11a</b>	3.20	6.55
<b>11b</b>	3.29	6.57
<b>12</b>	3.29	6.54
<b>13</b>	3.32	6.52
<b>14</b>	3.30	6.61

**Tabelle 27:** Dimensionen des Hohlräume in den tetranuklearen Komplexen **11a** bis **14**.

Die Suszeptibilitätsmessungen aller Kupfer(II)-Komplexe zeigen eine starke antiferromagnetische Kopplung zwischen zwei pyrazolatverbrückten Kupfer-Ionen. Anhand der gefundenen Kopplungskonstanten von  $-233.2 \text{ cm}^{-1}$  bis  $-371.1 \text{ cm}^{-1}$  lässt sich diese Tatsache belegen.

Neben den zahlreichen Kupfer(II)-Komplexen konnten die Strukturen einiger Kupfer(I)-Komplexe kristallographisch aufgeklärt werden (Abbildung 88). Dabei ist deutlich geworden, dass die zwei Koordinationstaschen des Liganden offenbar keine tetraedrische Umgebung für ein Kupfer(I)-Ion bereitstellen. Stattdessen klappt ein Imidazolring erneut nach hinten weg und es bildet sich stets eine trigonal planare Koordinationsgeometrie für die Kupfer(I)-Ionen der Komplexe **16**, **17** und **18**. Die drei Komplexe unterscheiden sich nur in der Art des koordinierten Co-Liganden.



**Abbildung 88:** Schematische Darstellung der erhaltenen Kupfer(I)-Komplexe (L steht für Co-Liganden wie *n*-Butylisotrill, 2,6-Dimethylphenylisotrill oder  $\text{PMe}_3$ ).

Der phenylsubstituierte Ligand  $\text{HL}^3$  lieferte bei der Synthese kristalliner Kupfer(I)-Komplexe die besten Ergebnisse. Aufgrund der Anwesenheit von Co-Liganden sind die erhaltenen Verbindungen luftstabile Feststoffe. Deren Lösungen sind jedoch sehr

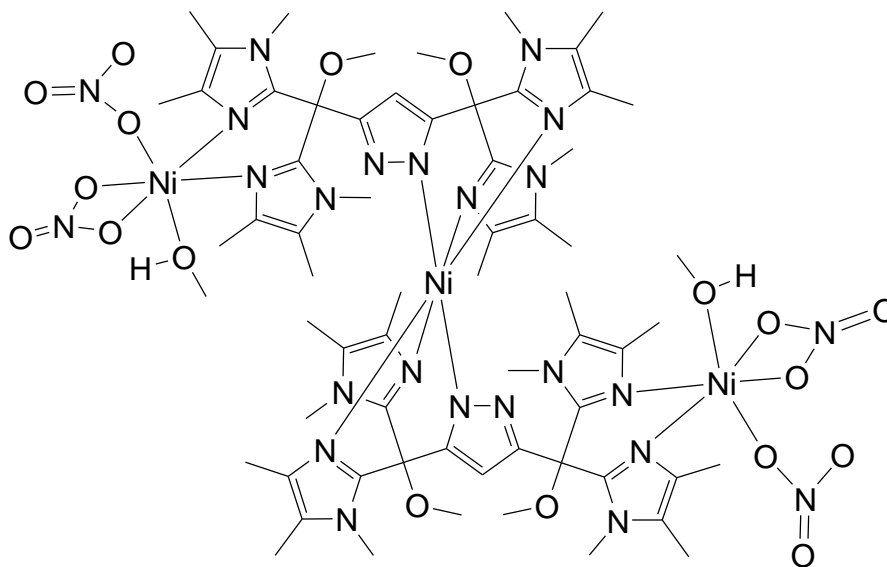
empfindlich, so dass auf strikten Ausschluss von Sauerstoff in absoluten Lösungsmitteln geachtet werden muss.

Die hohe Reaktivität gegenüber Sauerstoff konnte auch bei den UV/Vis-spektroskopischen Verfolgungen der Reaktion eines Kupfer(I)-Komplexes mit Sauerstoff beobachtet werden. Es kam zur Oxidation des Kupfer(I)-Ions, was sich sehr gut anhand der sich bildenden Absorptionsbande bei etwa 580 nm bis 700 nm beobachtet werden kann. Die erfolgten Umsetzungen verlaufen wesentlich schneller als die Reaktionen mit Kohlendioxid. So zeigt ein mit HL<sup>3</sup> synthetisierter Kupfer(I)-Komplex nach etwa 50 Minuten nahezu eine vollständige Umwandlung zur entsprechenden Kupfer(II)-Verbindung. Eine Umsetzung mit Kohlendioxid unter gleichen Reaktionsbedingungen zeigt eine beginnende Reaktion nach ca. 300 Minuten bis 350 Minuten. Weiterhin lässt sich anmerken, dass das Ende der Reaktion auch nach 17 Stunden noch nicht erreicht ist.

Als Folgeprodukt der Reaktion eines Kupfer(I)-Komplexes mit Sauerstoff konnte der vierkernige Kupfer(II)-Komplex **12** erhalten werden. Eine Aussage über die Anbindung des Sauerstoffs an den Kupfer(I)-Komplex lässt sich anhand der Spektren und des kristallisierten Folgeprodukts **12** nicht treffen. Anhand von IR-Spektren, die von den Rohprodukten nach der Umsetzung mit CO<sub>2</sub> aufgenommen wurden, lässt sich vermuten, dass in einer Redoxreaktion beide Kupfer(I)-Ionen zu Kupfer(II)-Ionen oxidiert werden und dadurch eine Reduktion des CO<sub>2</sub> zum Oxalat-Ion stattfindet. Ein Indiz für das Vorhandensein eines Oxalat-Ions im Komplex ist der Peak bei 1650 cm<sup>-1</sup>. Eine nachfolgende Kristallisation der Reaktionslösung führte jedoch zur Hydroxoverbrückten Kupfer(II)-Verbindung **28**. Die OH-Brücke muss durch Spuren von Wasser generiert worden sein. Das bedeutet aber auch, dass ein Austausch des möglicherweise gebundenen Oxalat-Ions gegen die OH-Einheit stattgefunden haben muss. Die Aufnahme eines IR-Spektrums von **28** beweist, dass das Signal bei 1650 cm<sup>-1</sup> nicht aus dem OH-verbrückten Komplex stammt.

Auch die dargestellten Nickel(II)-Komplexe zeigten interessante Eigenschaften. So unterscheiden sich die Strukturen der erhaltenen Nickel(II)-Komplexe deutlich von denen aller Kupfer-Komplexe. In den Komplexverbindungen **22** bis **25** tritt nicht das

übliche Ligand:Metall-Verhältnis von 1:2 auf. Stattdessen findet man ein Ligand:Metall-Verhältnis von 2:3 (Abbildung 89). Dabei ist das mittlere der drei Nickel(II)-Ionen stets oktaedrisch von sechs Stickstoff-Donoren umgeben. Die beiden äußeren Nickel-Ionen weisen verschiedene Koordinationsgeometrien auf. So treten hierfür oktaedrische **22** oder trigonal bipyramidale Strukturen auf **23**.



**Abbildung 89:** Schematische Darstellung der trinuklearen Nickel(II)-Komplexe am Beispiel von **22**.

Aber auch tetraedrische Koordinationsumgebung wird in den zwei Komplexen **24** und **25** beobachtet.

Bei den Verbindungen **23**, **24** und **25** handelt es sich formal um Ionisationsisomere, die sich durch Koordination und Abdissoziieren von Methanol oder Chlorid-Ionen ineinander überführen lassen sollten. Eine Überprüfung dieses Vorgangs steht noch aus.

Der Unterschied zwischen **24** und **25** ist die Verbrückung der Nickel(II)-Ionen in **25**. Der Pyrazolring verbrückt beide Nickel(II)-Ionen und hält diese somit in einem Abstand von 4.1001(4) Å zueinander. Das äußere Nickel(II)-Ion besitzt eine tetraedrische N<sub>3</sub>Cl-Koordination, wobei alle drei Stickstoff-Donoren erstmals von einer Ligandseite stammen. Da das innere Nickel-Ion oktaedrisch umgeben ist, kann man erstmals eine ferromagnetische Kopplung zweier Metall-Ionen über einen Pyrazolring beobachten. Die Kopplungskonstante von  $J = +1.76 \text{ cm}^{-1}$  weist auf eine schwache ferromagnetische Kopplung hin.

## 10. Experimenteller Teil

### 10.1. Allgemeines

#### Warnung

Perchloratsalze von Übergangsmetallkomplexen können explosiv sein! Obwohl während dieser Arbeit keine Probleme auftraten, sollten diese mit entsprechender Vorsicht gehandhabt werden!

#### Apparaturen

Es wurden konventionelle Glasapparaturen oder Schlenkkolben verwendet. Sofern nötig, wurden die Apparaturen unter Verwendung eines Heißluftföns ausgeheizt, mehrmals im Ölpumpenvakuum evakuiert und mit trockenem und sauerstofffreiem Stickstoff (Trocknung durch Sicapent der Firma Merck und Desoxygenierung durch einen CuO-Katalysator R3-11 der Firma BASF) gespült.

#### Lösungsmittel

Sofern notwendig wurden die Reaktionen in frisch absolutierten und destillierten Lösungsmitteln durchgeführt. Folgende Trocknungsmittel kamen zum Einsatz:

Dichlormethan	Calciumhydrid
Diethylether	Kaliumhydroxid und anschließend Natrium/Kalium
Ethanol	Natrium und anschließend Molsieb 3Å
Tetrahydrofuran	Kalium

#### NMR-Spektren

Die NMR-Spektren wurden mit Geräten des Typs Bruker Avance 500 ( $^1\text{H}$ : 500.13 MHz,  $^{13}\text{C}$ : 125.77 MHz), 300 ( $^1\text{H}$ : 300.13 MHz,  $^{13}\text{C}$ : 75.47 MHz) und 200 ( $^1\text{H}$ : 200.13 MHz,  $^{13}\text{C}$ : 50.32 MHz) aufgenommen. Die angegebenen Werte der chemischen Verschiebung  $\delta$  beziehen sich auf den internen Standard durch die Lösungsmittel  $\text{CDCl}_3$  ( $^1\text{H}$ :  $\delta = 7.24$  ppm,  $^{13}\text{C}$ : 77.0 ppm),  $d_6$ -Dimethylsulfoxid ( $^1\text{H}$ :  $\delta = 2.49$  ppm,  $^{13}\text{C}$ : 39.5 ppm), und  $d_3$ -Acetonitril ( $^1\text{H}$ :  $\delta = 1.94$  ppm,  $^{13}\text{C}$ : 1.3 ppm) relativ zu externen



Tetramethylsilan (jeweils  $\delta = 0$  ppm). Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren wurden  $^1\text{H}$ -entkoppelt aufgenommen. Abkürzungen: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, sept = Septett, m = Multipllett, br = breites Singulett.

Zur Zuordnung der Signale wurden, wenn nötig, zusätzlich DEPT und H-C-COSY Experimente durchgeführt.

### **Massenspektrometrie**

Die Massenspektren wurden mit den Geräten Finnigan MAT 8200 und Finnigan MAT 95 aufgenommen. Ionisierungsmethode für die EI-Massenspektren war Ionenstoß-Ionisation bei 70 eV. Bei Fast-Atom-Bombardement-(FAB)-Experimenten wurde die zu messende Substanz in eine Matrix aus 3-Nitrobenzylalkohol (3-NBA) eingelagert und durch Beschuss mit Cäsium-Kationen ionisiert. Für Elektronen-Spray-Ionisations-(ESI)-Messungen wurden die Proben im jeweils angegebenen Lösungsmittel gelöst und anschließend mit einem Finnigan MAT LCQ ESI-Spektren oder Applied Biosystems API 2000 aufgenommen. Hochaufgelöste ESI-Massenspektren wurden ebenfalls mit einem Finnigan MAT LCQ gemessen. Isotopensimulationen wurden mit dem Programm *Molecular Weight Calculator* durchgeführt.

### **Elementaranalyse**

Die CHN-Elementaranalysen erfolgten durch das Mikroanalytische Labor des Institutes für Anorganische Chemie der Universität Göttingen mit einem CHN-O-Rapid der Firma Elementar.

### **Infrarotspektroskopie**

Die Infrarotspektren wurden auf einem Digilab Excalibur Spektrometer aufgenommen. Feststoffe wurden als KBr-Presslinge gemessen. Die Lage der Banden ist in Wellenzahlen angegeben ( $\tilde{\nu}$  in  $\text{cm}^{-1}$ ). Die Intensitäten sind wie folgt abgekürzt: w = schwach, m = mittel, s = stark, vs = sehr stark, br = breit.

### **UV-Vis-Spektroskopie**

Die UV/Vis-Spektren wurden an einem Varian Cary-5000 Spektrometer in Küvetten aus Quarzglas mit einer Schichtdicke von 1 cm aufgenommen.

Die UV/Vis-spektrophotometrischen Reaktionsverfolgungen sind an einem Varian Cary Bio 50 mittels einer Ganz-Quarz-Tauchsonde von Hellma, die über ein Lichtleiter-Kabel an das Spektrometer angeschlossen ist, durchgeführt worden.

### **Schmelz- und Zersetzungspunkte**

Die Schmelz- und Zersetzungspunkte wurden an einem OptiMelt MPA 100 der Firma Stanford Research Systems bestimmt. Hierfür wurden die Substanzen in Schmelzpunktbestimmungsröhrchen gefüllt und mit einer Heizrate von  $5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$  erwärmt. Die Bestimmung der Schmelz- und Zersetzungstemperaturen erfolgte mittels der zugehörigen Software.

### **Inertgasarbeiten**

Alle Arbeiten zur Herstellung von Kupfer(I)-Komplexen wurden in einer Glovebox der Firma MBRAUN mit angeschlossenem Solvent Purification System (SPS) durchgeführt. So konnte in einer Stickstoffatmosphäre mit  $< 0.1 \text{ ppm}$  Wasser und  $< 0.1 \text{ ppm}$  Sauerstoff gearbeitet werden.

### **Röntgenstrukturanalysen**

Die Bestimmung der Elementarzellen und die Sammlung der Messdaten erfolgte an einem STOE/IPDS II – Gerät mit graphitmonochromatisierter Mo- $K_{\alpha}$ -Strahlung ( $\lambda = 0.711 \text{ \AA}$ ). Die Messwerte wurden bezüglich Lorentz- und Polarisierungseffekten korrigiert. Zusätzlich erfolgten Absorptionskorrekturen. Lösung und Verfeinerung wurden mit den Programmen SHELXS-97<sup>[179]</sup> und SHELXL-97<sup>[180]</sup> durchgeführt.

### **Magnetochemie**

Die Suszeptibilitäts-Messungen erfolgten an einem Quantum-Design-MPMS-5S-SQUID-Magnetometer ausgestattet mit einem 5 Tesla Magnet im Bereich von 2 K bis 295 K. Die Proben wurden in Gelatine kapseln präpariert und in einem nicht magnetischen Probenhalter für die Messung fixiert. Für die diamagnetischen Korrekturen wurden nach Korrektur des Probenhalters (incl. Gelatine kapsel) die aus den Inkrementen ermittelten Werte verwendet.<sup>[162,163]</sup> Die Anpassung der Messkurven erfolgte mit dem Programm *juIX*.<sup>[164]</sup>

## Reagentien

Die ständig im Labor benötigten Chemikalien waren bei der Chemikalienausgabe des Anorganisch-chemischen Institutes der Universität Göttingen erhältlich. Folgende Reagentien wurden über die angegebenen Firmen bezogen:

Benzoin	Aldrich
<i>n</i> -Butyllithium in <i>n</i> -Hexan (1.6 M)	Fluka
<i>n</i> -Butylisonitril	Acros
2,6-Dimethylphenylisonitril	Fluka
Formamid	Acros
Kalium- <i>tert</i> -butylat	Aldrich
Kupferacetat Hydrat	Merck
Kupfernitrat Trihydrat	Merck
Kupferperchlorat Hexahydrat	Aldrich
Kupfersulfat Pentahydrat	Merck
Kupfertetrafluoroborat Tetrahydrat	Aldrich
Natriumhydrid	Aldrich
Nickelchlorid Hexahydrat	Acros
Nickelnitrat Hexahydrat	Acros
<i>N</i> -Methylimidazol	Aldrich
Methyliodid	Aldrich
Trimethylphosphin in THF (1.0 M)	Aldrich

Cyclooctadienyl-kupfer(I)-chlorid<sup>[181,182]</sup>

4,5-Diphenyl-1-methylimidazol<sup>[114]</sup>

Dimethyl-1-(tetrahydropyran-2-yl)-pyrazol-3,5-dicarboxylat<sup>[112]</sup>

Tetrakis(acetonitril)kupfer(I)perchlorat, Tetrakis(acetonitril)kupfer(I)hexafluorophosphat,

Tetrakis(acetonitril)kupfer(I)tetrafluoroborat und Tetrakis(acetonitril)kupfer(I)triflat<sup>[183]</sup>

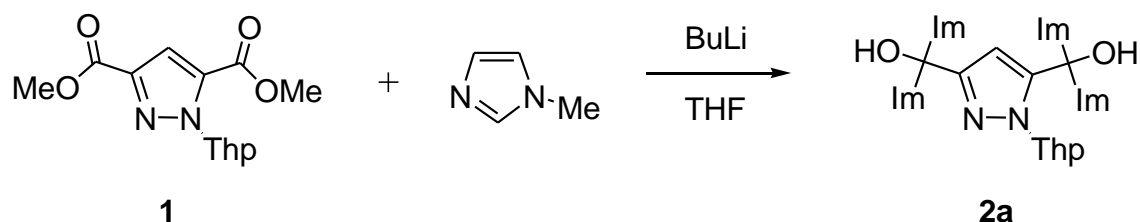
Tris(triphenylphosphan)kupfer(I)-phenolat<sup>[184]</sup>

1,4,5-Trimethylimidazol<sup>[113]</sup>

## 10.2. Darstellung der Liganden

### 10.2.1. Ligandsynthese HL<sup>1</sup>

#### 10.2.1.1. 3,5-Bis-[bis-(1-methylimidazol-2-yl)-hydroxymethyl]-1-(tetrahydropyran-2-yl)-pyrazol (**2a**)



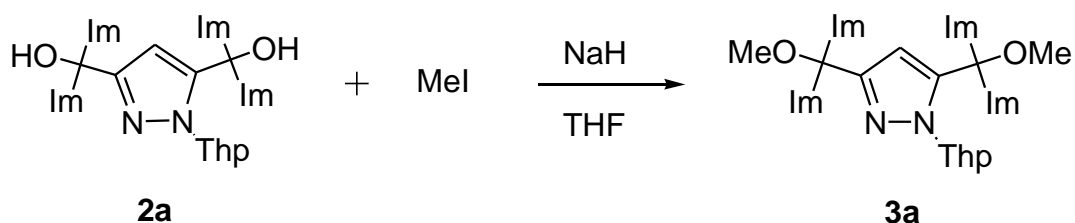
Bei Raumtemperatur löst man 8.0 ml (8.21 g, 100.0 mmol) *N*-Methylimidazol in 450 ml absolutem THF unter N<sub>2</sub>-Schutzgas. Anschließend werden vorsichtig 69.0 ml (110.0 mmol) einer 1.6 M Lösung von *n*-BuLi in *n*-Hexan unter Rühren zugetropft. Nachdem man die Reaktionslösung zwei weitere Stunden rühren ließ, gibt man eine Lösung von 6.70 g (25.0 mmol) 1-(Tetrahydropyran-2-yl)-pyrazol-3,5-dicarbonsäuremethylester (**1**) in 200 ml absolutem THF zu. Die Reaktionsmischung wird weitere 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Im Anschluss gibt man zum Quenchen der Reaktion 100 ml gesättigte NH<sub>4</sub>Cl-Lösung dazu, wobei sich die Lösung von graugelb nach orangegelb verfärbt. Im Vakuum wird die Lösung zur Trockne eingeeengt und der Rückstand in 200 ml ammoniakalischer Dichlormethanlösung aufgenommen. Danach wird die organische Phase über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Abschließend wird das Rohprodukt im Hochvakuum getrocknet und man erhält **2a** als weißen Feststoff.

Summenformel	C <sub>26</sub> H <sub>32</sub> N <sub>10</sub> O <sub>3</sub>
Molgewicht	532.61 g·mol <sup>-1</sup>
Ausbeute	7.17 g (14 mmol, 54 %).
<sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> )	6.70-6.85 (m, 8 H, H <sup>Im4</sup> , H <sup>Im5</sup> ), 5.79 (s, 1 H, H <sup>Pz4</sup> ), 5.35 (dd, 1 H, <sup>3</sup> J = 9.6 Hz, <sup>3</sup> J = 1.8 Hz, H <sup>Thp2</sup> ), 3.55-3.65 (m, 1 H, H <sup>Thp3</sup> ), 3.54 (s, 3 H, NCH <sub>3</sub> ), 3.37 (s, 3 H, NCH <sub>3</sub> ), 3.35 (s, 3 H, NCH <sub>3</sub> ), 3.27 (s, 3 H, NCH <sub>3</sub> ), 3.00-3.20 (m, 1 H, H <sup>Thp3</sup> ),

## Experimenteller Teil

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ )	2.05-2.20 (m, 1 H, $\text{H}^{\text{Thp}6}$ ), 1.70-1.90 (m, 2 H, $\text{H}^{\text{Thp}5}$ , $\text{H}^{\text{Thp}6}$ ), 1.35-1.50 (m, 2 H, $\text{H}^{\text{Thp}4}$ , $\text{H}^{\text{Thp}5}$ ), 1.25-1.35 (m, 1 H, $\text{H}^{\text{Thp}4}$ ). 152.1 ( $\text{C}^{\text{Pz}5}$ ), 147.3 ( $\text{C}^{\text{Im}2}$ ), 147.1 ( $\text{C}^{\text{Im}2}$ ), 146.6 ( $\text{C}^{\text{Im}2}$ ), 146.2 ( $\text{C}^{\text{Im}2}$ ), 142.8 ( $\text{C}^{\text{Pz}3}$ ), 126.4 ( $\text{C}^{\text{Im}4}$ ), 125.7 ( $\text{C}^{\text{Im}4}$ ), 125.6 ( $\text{C}^{\text{Im}4}$ ), 125.4 ( $\text{C}^{\text{Im}4}$ ), 123.6 ( $\text{C}^{\text{Im}5}$ ), 123.3 ( $\text{C}^{\text{Im}5}$ ), 123.2 ( $\text{C}^{\text{Im}5}$ ), 123.2 ( $\text{C}^{\text{Im}5}$ ), 107.0 ( $\text{C}^{\text{Pz}4}$ ), 85.0 ( $\text{C}^{\text{Thp}1}$ ), 71.4 (COH), 70.1 (COH), 67.7 ( $\text{C}^{\text{Thp}3}$ ), 34.6 (NCH <sub>3</sub> ), 34.4 (NCH <sub>3</sub> ), 34.2 (NCH <sub>3</sub> ), 34.1 (NCH <sub>3</sub> ), 29.2 ( $\text{C}^{\text{Thp}6}$ ), 24.7 ( $\text{C}^{\text{Thp}4}$ ), 22.6 ( $\text{C}^{\text{Thp}5}$ ).
MS (FAB <sup>+</sup> ) $m/z$ (%)	533 (52, $[\text{M}+\text{H}]^+$ ), 451 (7, $[\text{M}+\text{H}-\text{Im}]^+$ ), 449 (10, $[\text{M}+\text{H}-\text{Thp}]^+$ ), 367 (18, $[\text{M}+\text{H}-\text{Thp}-\text{Im}]^+$ ), 285 (100 $[\text{M}+\text{H}-\text{Thp}-2\text{Im}]^+$ ), 83 (14, $[\text{Im}+\text{H}]^+$ ).
IR (KBr) $\tilde{\nu}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	3350 (br), 3109 (s), 2949 (s), 2858 (s), 2735 (br), 1641 (m), 1525 (m), 1488 (vs), 1469 (s), 1404 (s), 1350 (s), 1320 (m), 1282 (vs), 1251 (m), 1205 (s), 1131 (s), 1083 (s), 1041 (s), 1007 (s), 946 (vs), 896 (s), 875 (s), 820 (m), 736 (br), 553 (w), 461 (w).
Schmelzpunkt	130 °C (Zersetzung).
Elementaranalyse	für <b>2a</b> · (2 THF + 0.5 H <sub>2</sub> O): ber.: C 59.54, H 7.20, N 20.42, gef.: C 59.63, H 7.09, N 20.43.

### 10.2.1.2. 3,5-Bis-[bis-(1-methylimidazol-2-yl)-methoxymethyl]-1-(tetrahydropyran-2-yl)-pyrazol (**3a**)



Zu einer Suspension von 0.37 g (15.3 mmol) NaH in 200 ml absolutem THF gibt man bei Raumtemperatur und unter N<sub>2</sub>-Schutzgas 3.69 g (6.9 mmol) **2a**, gelöst in 100 ml absolutem THF, und lässt zwei Stunden rühren. Danach werden 0.95 ml (15.3 mmol)

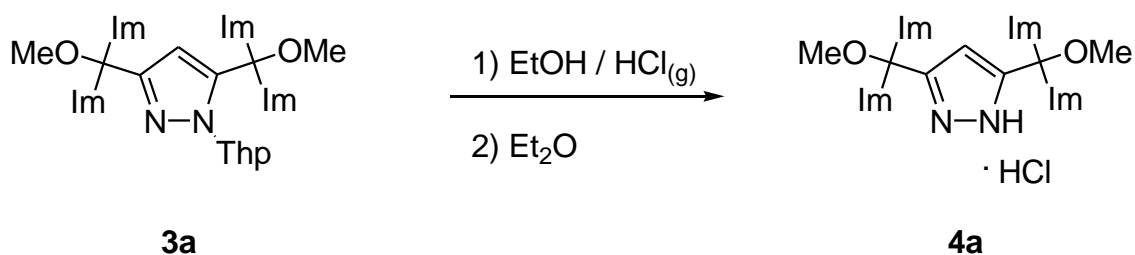
## Experimenteller Teil

Methyliodid zugesetzt und über Nacht gerührt. Zum Quenchen der Reaktion gibt man 50 ml einer halbgesättigten NaCl-Lösung. Im Vakuum werden alle leichtflüchtigen Bestandteile entfernt. Die resultierende wässrige Phase wird mit  $\text{CHCl}_3$  (5 x 50 ml) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum erhält man einen weißen Feststoff von **3a**.

Summenformel	$\text{C}_{28}\text{H}_{36}\text{N}_{10}\text{O}_3$
Molgewicht	560.66 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Ausbeute	3.32 g (5.9 mmol, 86 %).
$^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ )	6.80-7.00 (m, 8 H, $\text{H}^{\text{Im}4}$ , $\text{H}^{\text{Im}5}$ ), 6.44 (s, 1 H, $\text{H}^{\text{Pz}4}$ ), 5.49 (dd, 1 H, $^3J = 8.1$ Hz, $^3J = 1.8$ Hz, $\text{H}^{\text{Thp}2}$ ), 3.60-3.70 (m, 1 H, $\text{H}^{\text{Thp}6}$ ), 3.51 (s, 3 H, $\text{NCH}_3$ ), 3.45 (s, 6 H, $\text{NCH}_3$ ), 3.39 (s, 3 H, $\text{NCH}_3$ ), 3.36 (s, 3 H, $\text{OCH}_3$ ), 3.32 (s, 3 H, $\text{OCH}_3$ ), 3.25-3.35 (m, 1 H, $\text{H}^{\text{Thp}6}$ ), 2.10-2.20 (m, 1 H, $\text{H}^{\text{Thp}3}$ ), 1.75- 1.85 (m, 1 H, $\text{H}^{\text{Thp}4}$ ), 1.60-1.70 (m, 1 H, $\text{H}^{\text{Thp}3}$ ), 1.40-1.50 (m, 2 H, $\text{H}^{\text{Thp}4}$ , $\text{H}^{\text{Thp}5}$ ), 1.25- 1.35 (m, 1 H, $\text{H}^{\text{Thp}5}$ ).
$^{13}\text{C-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ )	149.5 ( $\text{C}^{\text{Pz}5}$ ) 145.8 ( $\text{C}^{\text{Im}2}$ ), 145.64 ( $\text{C}^{\text{Im}2}$ ), 144.2 ( $\text{C}^{\text{Im}2}$ ), 144.1 ( $\text{C}^{\text{Im}2}$ ), 140.0 ( $\text{C}^{\text{Pz}3}$ ), 126.8 ( $\text{C}^{\text{Im}4}$ ), 126.7 ( $\text{C}^{\text{Im}4}$ ), 126.6 ( $\text{C}^{\text{Im}4}$ ), 126.5 ( $\text{C}^{\text{Im}4}$ ), 123.8 ( $\text{C}^{\text{Im}5}$ ), 123.8 ( $\text{C}^{\text{Im}5}$ ), 123.2 ( $\text{C}^{\text{Im}5}$ ), 123.1 ( $\text{C}^{\text{Im}5}$ ), 108.8 ( $\text{C}^{\text{Pz}4}$ ), 85.3 ( $\text{C}^{\text{Thp}2}$ ), 78.5 ( $\text{COCH}_3$ ), 77.2 ( $\text{COCH}_3$ ), 67.4 ( $\text{C}^{\text{Thp}6}$ ), 54.2 ( $\text{OCH}_3$ ), 53.8 ( $\text{OCH}_3$ ), 34.7 ( $\text{NCH}_3$ ), 34.7 ( $\text{NCH}_3$ ), 34.6 ( $\text{NCH}_3$ ), 34.5 ( $\text{NCH}_3$ ), 29.6 ( $\text{C}^{\text{Thp}3}$ ), 24.9 ( $\text{C}^{\text{Thp}5}$ ), 22.9 ( $\text{C}^{\text{Thp}4}$ ).
MS ( $\text{FAB}^+$ ) m/z (%)	583 (40, $[\text{M}+\text{Na}]^+$ ), 561 (100, $[\text{M}+\text{H}]^+$ ), 547 (22, $[\text{M}+\text{H}-\text{CH}_3]^+$ ), 477 (40, $[\text{M}+\text{H}-\text{Thp}]^+$ ), 349 (26, $[\text{M}+\text{H}-\text{Thp}-\text{Im}-\text{OCH}_3-\text{CH}_3]^+$ ).
IR (KBr) $\tilde{\nu}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	3393 (br), 3107 (s), 2943 (vs), 2858 (s), 2576 (w), 2486 (w), 2187 (w), 2031 (w), 1905 (w), 1677 (m), 1638 (m), 1522 (m), 1485 (s), 1403 (s), 1354 (m), 1319 (m), 1282 (s), 1251 (m), 1206 (s), 1181 (m), 1132 (s), 1082 (br), 1031 (s), 1007 (s), 969 (s), 940 (m), 907 (s), 873 (s), 821 (m), 747 (br), 661 (m), 593 (w), 551 (w), 460 (w).
Schmelzpunkt	121 °C (Zersetzung).

Elementaranalyse für **3a** · 1.3 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>:  
 ber.: C 52.44, H 5.80, N 20.87,  
 gef.: C 52.57, H 6.00, N 20.68.

10.2.1.3. 3,5-Bis-[bis-(1-methylimidazol-2-yl)-methoxymethyl]-pyrazol Hydrochlorid  
**(4a)**

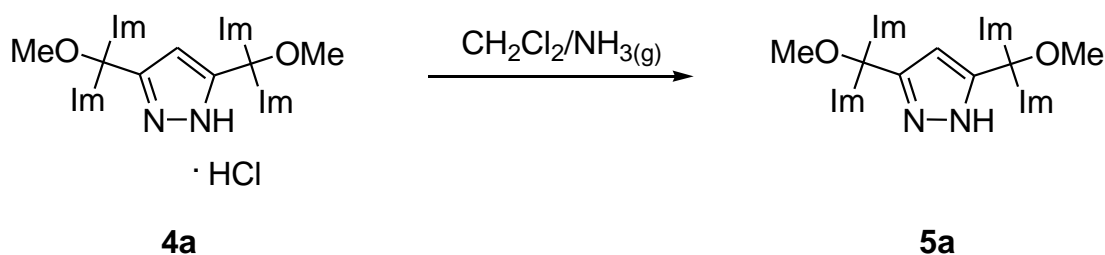


14.66 g (26.2 mmol) von **3a** werden in 100 ml ethanolischer HCl aufgenommen und die Reaktionslösung über Nacht gerührt. Für das Ausfällen des Hydrochlorides gibt man 400 ml Diethylether dazu. Der helle Niederschlag wird durch eine Fritte abgesaugt, mit Et<sub>2</sub>O gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Man erhält **4a** als weißen Feststoff.

Summenformel	C <sub>23</sub> H <sub>29</sub> N <sub>10</sub> O <sub>2</sub> Cl
Molgewicht	513.01 g·mol <sup>-1</sup>
Ausbeute	14.02 g (25.5 mmol, 98 %).
<sup>1</sup> H-NMR (DMSO)	7.73 (d, 4 H, <sup>3</sup> J = 1.6 Hz, H <sup>Im4</sup> ), 7.48 (d, 4 H, <sup>3</sup> J = 1.6 Hz, H <sup>Im5</sup> ), 6.89 (s, 1 H, H <sup>Pz4</sup> ), 3.53 (s, 12 H, NCH <sub>3</sub> ), 3.23 (s, 6 H, OCH <sub>3</sub> ).
<sup>13</sup> C-NMR (DMSO)	140.1 (C <sup>Im2</sup> ), 126.5 (C <sup>Im4</sup> ), 121.7 (C <sup>Im4</sup> ), 108.7 (C <sup>Pz4</sup> ), 74.8 (COCH <sub>3</sub> ), 53.3 (OCH <sub>3</sub> ), 35.3 (NCH <sub>3</sub> ).
MS (FAB <sup>+</sup> ) m/z (%)	477 (100, [M-Cl] <sup>+</sup> ), 463 (16, [M-Cl-CH <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> ), 413 (7, [M-Cl-2OCH <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> ), 349 (9, [M-Cl-CH <sub>3</sub> -Im] <sup>+</sup> ).
IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm <sup>-1</sup> )	3400 (br), 3322 (br), 3118 (s), 3083 (s), 2928 (s), 2836 (br), 2734 (br), 1758 (w), 1648 (m), 1590 (s), 1525 (s), 1454 (m), 1382 (s), 1321 (s), 1294 (s), 1279 (m), 1205 (m), 1130 (m), 1087 (vs), 1038 (m), 966 (m), 941 (m), 893 (m), 855 (m), 774 (s), 714 (m), 677 (m), 622 (w), 567 (m), 532 (m).

Schmelzpunkt	163 °C (Zersetzung).
Elementaranalyse	für <b>4a</b> · 4 HCl: ber.: C 41.93, H 5.05, N 21.26, gef.: C 41.41, H 5.31, N 20.72.

10.2.1.4. 3,5-Bis-[bis-(1-methylimidazol-2-yl)-methoxymethyl]-pyrazol (**5a**)



14.02 g (25.5 mmol) des Hydrochlorides **4a** suspendiert man in 100 ml ammoniakalischer Dichlormethanolösung und lässt die Lösung über Nacht rühren. Der feine Niederschlag wird abfiltriert und das Lösungsmittel über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Danach werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und das Rohprodukt wird durch zehnstündige Soxhlet-Extraktion mit 1000 ml Diethylether gereinigt. Man erhält einen weißen Feststoff von **5a**.

Summenformel	C <sub>23</sub> H <sub>28</sub> N <sub>10</sub> O <sub>2</sub>
Molgewicht	476.55 g·mol <sup>-1</sup>
Ausbeute	5.92 g (12.3 mmol, 48 %).
<sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> )	6.89 (d, 4 H, <sup>3</sup> J = 1.2 Hz, H <sup>Im4</sup> ), 6.77 (d, 4 H, <sup>3</sup> J = 1.2 Hz, H <sup>Im5</sup> ), 6.29 (s, 1 H, H <sup>Pz4</sup> ), 3.35 (s, 12 H, NCH <sub>3</sub> ), 3.15 (s, 6 H, OCH <sub>3</sub> ).
<sup>13</sup> C-NMR (CDCl <sub>3</sub> )	145.0 (C <sup>Im2</sup> ), 126.3 (C <sup>Im4</sup> ), 123.0 (C <sup>Im5</sup> ), 106.3 (C <sup>Pz4</sup> ), 52.4 (OCH <sub>3</sub> ), 33.9 (NCH <sub>3</sub> ).
MS (EI) m/z (%)	476 (5, [M] <sup>+</sup> ), 461 (38, [M-CH <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> ), 446 (48, [M-2CH <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> ), 429 (32, [M-CH <sub>3</sub> -OCH <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> ), 413 (5, [M-2OCH <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> ), 365 (6, [M-OCH <sub>3</sub> -Im] <sup>+</sup> ), 83 (100, [Im+H] <sup>+</sup> ).
IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm <sup>-1</sup> )	3104 (s), 2950 (s), 2827 (s), 1636 (w), 1522 (m), 1486 (vs), 1403 (s), 1347 (m), 1281 (vs), 1229 (m), 1186 (m), 1128 (s),



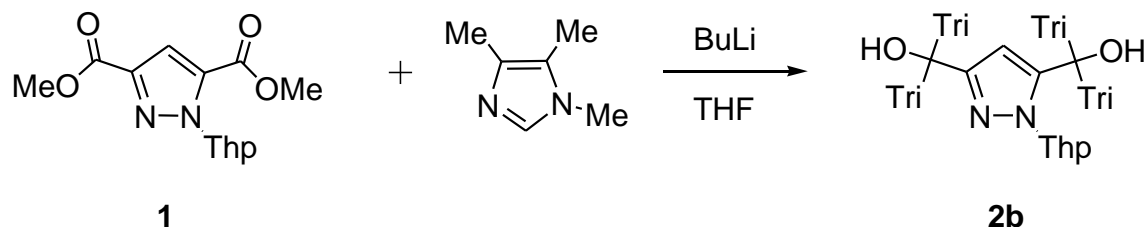
## Experimenteller Teil

---

	1074 (vs), 1013 (m), 970 (s), 907 (m), 892 (s), 819 (w), 752 (m), 729 (m), 685 (m), 558 (w), 464 (w).
Schmelzpunkt	167 °C (Zersetzung).
Elementaranalyse	für <b>5a</b> : ber.: C 57.97, H 5.92, N 29.39, gef.: C 57.44, H 6.18, N 28.70.

## 10.2.2. Ligandsynthese HL<sup>2</sup>

### 10.2.2.1. 3,5-Bis-[bis-(1,4,5-trimethylimidazol-2-yl)-hydroxymethyl]-1-(tetrahydropyran-2-yl)-pyrazol (**2b**)



Bei Raumtemperatur löst man 25.92 g (235.3 mmol) frisch sublimiertes 1,4,5-Trimethylimidazol in 400 ml absolutem THF unter N<sub>2</sub>-Schutzgas. Anschließend werden vorsichtig 169 ml (270.6 mmol) einer 1.6 M Lösung von *n*-BuLi in *n*-Hexan unter Rühren zugetropft. Nachdem die gelborange gefärbte Reaktionslösung eine weitere Stunde gerührt wurde, fügt man eine Lösung von 15.78 g (58.8 mmol) 1-Tetrahydropyran-2-yl-pyrazol-3,5-dicarbonsäuremethylester (**1**) in 250 ml absolutem THF hinzu. Die rot gefärbte Suspension wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Im Anschluss gibt man zum Quenchen der Reaktion 80 ml einer gesättigten NH<sub>4</sub>Cl-Lösung dazu, wobei sich eine gelbe Lösung mit weißem Niederschlag bildet. Im Vakuum wird die Lösung bis zur Trockene eingeeengt und der gelbe Rückstand in 400 ml ammoniakalischer Dichlormethanolösung aufgenommen. Die Lösung wird filtriert, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und nach Entfernen des Lösungsmittels sowie Trocknen im Hochvakuum erhält man **2b** als gelben Feststoff.

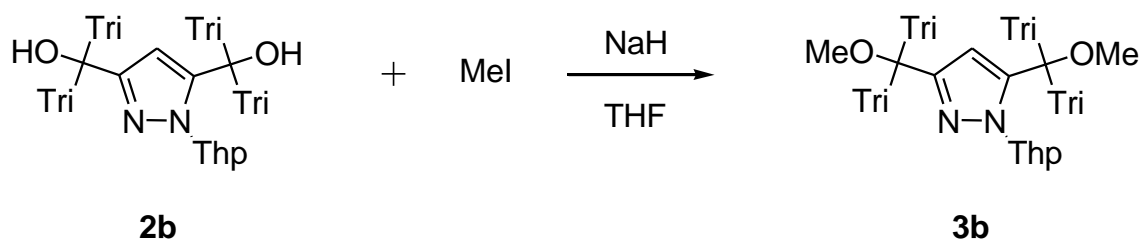
Summenformel	C <sub>34</sub> H <sub>48</sub> N <sub>10</sub> O <sub>3</sub>
Molgewicht	644.83 g·mol <sup>-1</sup>
Ausbeute	37.37 g (57.95 mmol, 98 %).
<sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> )	6.40 (br, 1 H, OH), 5.88 (s, 1 H, H <sup>Pz4</sup> ), 5.85 (br, 1 H, OH), 5.32 (dd, 1 H, H <sup>Thp2</sup> , <sup>3</sup> J = 10.0 Hz, <sup>3</sup> J = 2.2 Hz), 3.55-3.65 (m, 1 H, H <sup>Thp6</sup> ), 3.40 (s, 3 H, NCH <sub>3</sub> ), 3.26 (s, 3 H, NCH <sub>3</sub> ), 3.18 (s, 3 H, NCH <sub>3</sub> ), 3.13 (s, 4 H, NCH <sub>3</sub> , H <sup>Thp6</sup> ), 2.10-2.20 (m, 1 H,

## Experimenteller Teil

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ )	H <sup>Thp3</sup> ), 2.00-2.10 (m, 24 H, CH <sub>3</sub> ), 1.75-1.90 (m, 1 H, H <sup>Thp4</sup> ), 1.65-1.75 (m, 1 H, H <sup>Thp3</sup> ), 1.25-1.55 (m, 3 H, H <sup>Thp4</sup> , H <sup>Thp5</sup> ). 152.7 (C <sup>Pz5</sup> ), 145.0 (C <sup>Im2</sup> ), 144.8 (C <sup>Im2</sup> ), 144.4 (C <sup>Im2</sup> ), 143.9 (C <sup>Im2</sup> ), 142.8 (C <sup>Pz3</sup> ), 130.9 (C <sup>Im4</sup> ), 130.2 (C <sup>Im4</sup> ), 130.0 (C <sup>Im4</sup> ), 129.9 (C <sup>Im4</sup> ), 125.2 (C <sup>Im5</sup> ), 124.9 (C <sup>Im5</sup> ), 124.8 (C <sup>Im5</sup> ), 124.7 (C <sup>Im5</sup> ), 107.5 (C <sup>Pz4</sup> ), 84.7 (C <sup>Thp2</sup> ), 71.0 (COH), 69.8 (COH), 67.4 (C <sup>Thp6</sup> ), 31.8 (NCH <sub>3</sub> ), 31.5 (NCH <sub>3</sub> ), 31.4 (NCH <sub>3</sub> ), 31.4 (NCH <sub>3</sub> ), 29.1 (C <sup>Thp3</sup> ), 24.7 (C <sup>Thp5</sup> ), 22.7 (C <sup>Thp4</sup> ), 12.5 (CH <sub>3</sub> ), 12.4 (CH <sub>3</sub> ), 12.4 (CH <sub>3</sub> ), 12.3 (CH <sub>3</sub> ), 8.8 (CH <sub>3</sub> ), 8.8 (CH <sub>3</sub> ), 8.7 (CH <sub>3</sub> ), 8.7 (CH <sub>3</sub> ).
$^1\text{H}$ -NMR (DMSO)	7.00 (br, 1 H, OH), 6.30 (br, 1 H, OH), 6.06 (s, 1 H, H <sup>Pz4</sup> ), 5.15 (dd, 1 H, H <sup>Thp2</sup> , <sup>3</sup> J = 10.1 Hz, <sup>3</sup> J = 1.7 Hz), 3.49 (m, 1 H, H <sup>Thp6</sup> ), 3.31 (s, 3 H, NCH <sub>3</sub> ), 3.29 (s, 3 H, NCH <sub>3</sub> ), 3.25 (s, 3 H, NCH <sub>3</sub> ), 3.19 (s, 3 H, NCH <sub>3</sub> ), 2.92 (m, 1 H, H <sup>Thp6</sup> ), 1.92-2.10 (m, 25 H, CH <sub>3</sub> , H <sup>Thp3</sup> ), 1.70-1.80 (m, 1 H, H <sup>Thp4</sup> ), 1.60-1.70 (m, 1 H, H <sup>Thp3</sup> ), 1.29 (m, 3 H, H <sup>Thp4</sup> , H <sup>Thp5</sup> ).
$^{13}\text{C}$ -NMR (DMSO)	152.1 (C <sup>Pz3</sup> ), 145.7 (C <sup>Im2</sup> ), 145.4 (C <sup>Im2</sup> ), 144.8 (C <sup>Im2</sup> ), 144.7 (C <sup>Im2</sup> ), 143.5 (C <sup>Pz5</sup> ), 129.8 (C <sup>Im5</sup> ), 129.1 (C <sup>Im5</sup> ), 128.9 (C <sup>Im5</sup> ), 128.8 (C <sup>Im5</sup> ), 124.6 (C <sup>Im4</sup> ), 124.5 (C <sup>Im4</sup> ), 124.4 (C <sup>Im4</sup> ), 124.3 (C <sup>Im4</sup> ), 105.6 (C <sup>Pz4</sup> ), 84.4 (C <sup>Thp2</sup> ), 71.2 (COCH <sub>3</sub> ), 70.9 (COCH <sub>3</sub> ), 66.7 (C <sup>Thp6</sup> ), 31.7 (NCH <sub>3</sub> ), 31.4 (NCH <sub>3</sub> ), 31.2 (NCH <sub>3</sub> ), 31.0 (NCH <sub>3</sub> ), 29.1 (C <sup>Thp3</sup> ), 24.5 (C <sup>Thp5</sup> ), 22.6 (C <sup>Thp4</sup> ), 12.4 (CH <sub>3</sub> ), 12.4 (CH <sub>3</sub> ), 12.3 (CH <sub>3</sub> ), 12.3 (CH <sub>3</sub> ), 8.5 (CH <sub>3</sub> ), 8.4 (CH <sub>3</sub> ), 8.4 (CH <sub>3</sub> ), 8.3 (CH <sub>3</sub> ).
MS (FAB <sup>+</sup> ) m/z (%)	645 (86, [M+H] <sup>+</sup> ), 535 (10, [M+H-Tri] <sup>+</sup> ), 341 (100, [M+H-2Tri-thp] <sup>+</sup> ), 247 (10, [C(OH)(Tri) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> ), 111 (56, [Tri+H] <sup>+</sup> ).
IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm <sup>-1</sup> )	3398 (br), 2942 (s), 2921 (s), 2861 (s), 2737 (m), 1728 (s), 1636 (m), 1602 (s), 1444 (vs), 1402 (s), 1371 (s), 1301 (m), 1252 (m), 1220 (m), 1205 (m), 1181 (m), 1135 (m), 1083 (s), 1061 (s), 1043 (s), 1008 (m), 929 (w), 907 (m), 876 (m), 823 (w), 770 (m), 730 (s), 688 (w), 562 (w), 459 (w).
Schmelzpunkt	150 °C (Zersetzung).

Elementaranalyse für **2b** · 0.6 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>:  
 ber.: C 59.73, H 7.13, N 20.13,  
 gef.: C 59.87, H 7.38, N 19.94.

10.2.2.2. 3,5-Bis-[bis-(1,4,5-trimethylimidazol-2-yl)-methoxymethyl]-1-(tetrahydropyran-2-yl)-pyrazol (**3b**)



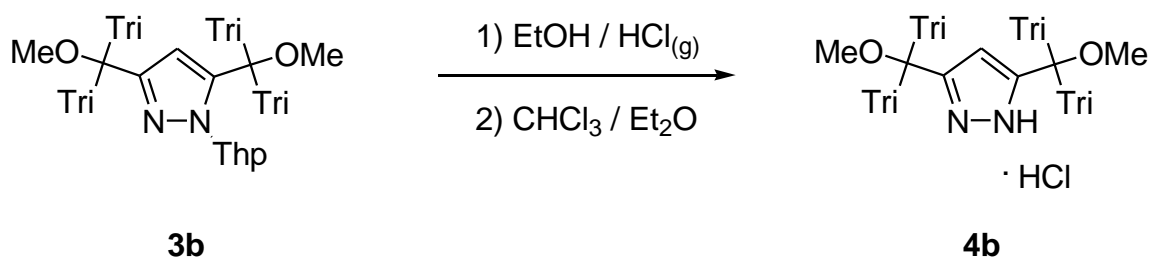
Zu einer Suspension von 1.70 g (70.6 mmol) NaH in 250 ml absolutem THF gibt man bei Raumtemperatur und unter N<sub>2</sub>-Schutzgas 18.50 g (28.2 mmol) **2b**, gelöst in 50 ml absolutem THF, und lässt die rote Suspension zwei weitere Stunden rühren. Danach werden 4.9 ml (70.6 mmol) Methyljodid zugesetzt und über Nacht rühren gelassen. Zum Quenchen der orange gefärbten Reaktionslösung gibt man 60 ml einer halbgesättigten NaCl-Lösung. Alle flüchtigen organischen Bestandteile werden am Rotationsverdampfer entfernt, die wässrige Phase mit CHCl<sub>3</sub> (7 x 60 ml) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen erneut mit demineralisiertem Wasser (5 x 40 ml) ausgeschüttelt. Die organische Phase wird anschließend über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum und Trocknen im Hochvakuum erhält man einen gelben, schaumartigen Feststoff von **3b**.

Summenformel	C <sub>36</sub> H <sub>52</sub> N <sub>10</sub> O <sub>3</sub>
Molgewicht	672.88 g·mol <sup>-1</sup>
Ausbeute	18.98 g (28.2 mmol, 100%)
<sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> )	6.39 (s, 1 H, H <sup>Pz4</sup> ), 5.55 (dd, 1 H, H <sup>Thp2</sup> , <sup>3</sup> J = 4.3 Hz, <sup>3</sup> J = 1.4 Hz), 3.58-3.71 (m, 1 H, H <sup>Thp3</sup> ), 3.30 (s, 3 H, NCH <sub>3</sub> ), 3.28 (s, 3 H, OCH <sub>3</sub> ), 3.26 (s, 3 H, OCH <sub>3</sub> ), 3.23 (d, 1 H, H <sup>Thp3</sup> ), 3.21 (s, 3 H, NCH <sub>3</sub> ), 3.18 (s, 3 H, NCH <sub>3</sub> ), 3.11 (s, 3 H,

## Experimenteller Teil

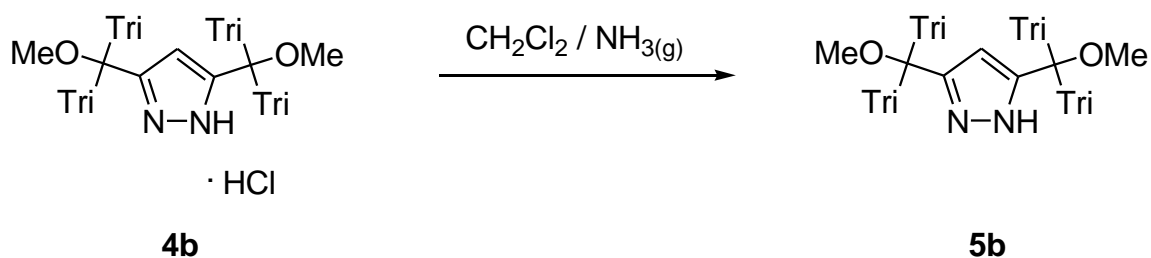
---

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ )	NCH <sub>3</sub> ), 1.88-2.20 (m, 26 H, CH <sub>3</sub> , H <sup>Thp6</sup> ), 1.62-1.84 (m, 1H, H <sup>Thp5</sup> ), 1.21-1.57 (m, 3H, H <sup>Thp5</sup> , H <sup>Thp4</sup> ). 150.4 (C <sup>Pz5</sup> ), 143.1 (C <sup>Im2</sup> ), 143.0 (C <sup>Im2</sup> ), 141.8 (C <sup>Im2</sup> ), 141.6 (C <sup>Im2</sup> ), 140.0 (C <sup>Pz3</sup> ), 131.0 (C <sup>Im4</sup> ), 130.9 (C <sup>Im4</sup> ), 130.7 (C <sup>Im4</sup> ), 130.6 (C <sup>Im4</sup> ), 124.8 (C <sup>Im5</sup> ), 124.7 (C <sup>Im5</sup> ), 124.3 (C <sup>Im5</sup> ), 124.2 (C <sup>Im5</sup> ), 108.7 (C <sup>Pz4</sup> ), 85.0 (C <sup>Thp2</sup> ), 78.2 (COCH <sub>3</sub> ), 77.2 (COCH <sub>3</sub> ), 67.5 (C <sup>Thp6</sup> ), 53.7 (OCH <sub>3</sub> ), 53.2 (OCH <sub>3</sub> ), 32.0 (NCH <sub>3</sub> ), 31.9 (NCH <sub>3</sub> ), 31.6 (NCH <sub>3</sub> ), 31.5 (NCH <sub>3</sub> ), 29.5 (C <sup>Thp3</sup> ), 24.8(C <sup>Thp5</sup> ), 22.7 (C <sup>Thp4</sup> ), 12.9 (CH <sub>3</sub> ), 12.8 (CH <sub>3</sub> ), 12.7 (CH <sub>3</sub> ), 12.6 (CH <sub>3</sub> ), 8.9 (CH <sub>3</sub> ), 8.9 (CH <sub>3</sub> ), 8.8 (CH <sub>3</sub> ), 8.8 (CH <sub>3</sub> ).
MS (FAB <sup>+</sup> ) m/z (%)	687.3 (53, [M+CH <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> ), 673.4 (100, [M+H] <sup>+</sup> ), 525.3 (54, [M-2OCH <sub>3</sub> -Thp] <sup>+</sup> ), 433.2 (34, [M-2Tri-thp] <sup>+</sup> ).
IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm <sup>-1</sup> )	3423 (br), 2942 (s), 2939 (vs), 2860 (s), 1693 (m), 1647 (m), 1600 (s), 1442 (vs), 1398 (vs), 1354 (m), 1300 (m), 1251 (m), 1205 (m), 1135 (m), 1082 (s), 1038 (s), 1010 (m), 947 (m), 906 (m), 874 (m), 820 (m), 763 (m), 729 (s), 698 (m), 558 (w).
Schmelzpunkt	133 °C (Zersetzung).
Elementaranalyse	für <b>3b</b> · 0.6 CHCl <sub>3</sub> : ber.: C 59.05, H 7.12, N 18.81, gef.: C 59.41, H 7.47, N 18.56.

10.2.2.3. 3,5-Bis-[bis-(1,4,5-trimethylimidazol-2-yl)-methoxymethyl]-pyrazol  
 Hydrochlorid (**4b**)


11.13 g (16.6 mmol) von **3b** werden in 80 ml ethanolischer HCl aufgenommen und die Reaktionslösung 2 Stunden gerührt. Nachdem das Lösungsmittel im Vakuum entfernt wurde, wird der Rückstand in 50 ml  $\text{CHCl}_3$  aufgenommen und langsam in 600 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  getropft. Der ausgefallene hellgelbe Niederschlag wird abgesaugt und im Hochvakuum getrocknet. Man erhält **4b** als weißgelben Feststoff.

Summenformel	$\text{C}_{31}\text{H}_{45}\text{N}_{10}\text{O}_2\text{Cl}$
Molgewicht	$625.22 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Ausbeute	10.00 g, (16.0 mmol, 97 %).
$^1\text{H-NMR}$ (DMSO)	7.34 (s, 1 H, $\text{H}^{\text{Pz4}}$ ), 3.56 (s, 12 H, $\text{NCH}_3$ ), 3.33 (s, 6 H, $\text{OCH}_3$ ), 2.31 (s, 12 H, $\text{CH}_3$ ), 2.23 (s, 12 H, $\text{CH}_3$ ).
$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO)	140.2 ( $\text{C}^{\text{Pz3+5}}$ ), 135.9 ( $\text{C}^{\text{Im2}}$ ), 130.7 ( $\text{C}^{\text{Im4}}$ ), 126.1 ( $\text{C}^{\text{Im5}}$ ), 109.7 ( $\text{C}^{\text{Pz4}}$ ), 74.1 ( $\text{COCH}_3$ ), 54.0 ( $\text{OCH}_3$ ), 33.2 ( $\text{NCH}_3$ ), 9.1 ( $\text{CH}_3$ ), 8.4 ( $\text{CH}_3$ ).
MS (FAB <sup>+</sup> ) m/z (%)	589 (100, $[\text{M}-\text{Cl}]^+$ ).
IR (KBr) $\tilde{\nu}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	3485 (br), 3059 (m), 2943 (m), 2877 (m), 2751 (m), 1648 (vs), 1520 (s), 1445 (s), 1381 (w), 1323 (m), 1262 (m), 1225 (m), 1201 (w), 1170 (w), 1083 (s), 1033 (m), 996 (w), 959 (w), 895 (m), 751 (m), 563 (m).
Schmelzpunkt	192 °C (Zersetzung).

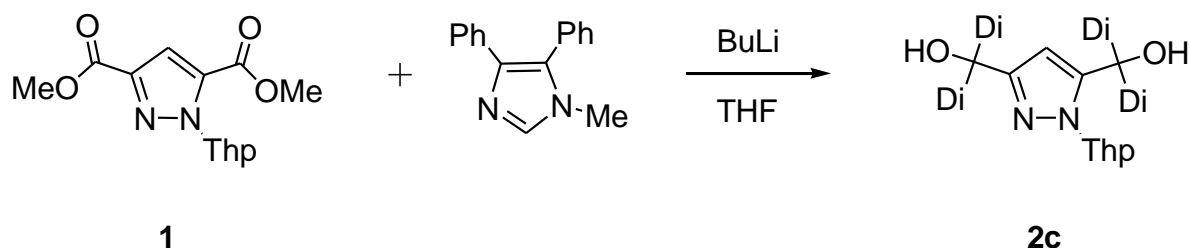
10.2.2.4. 3,5-Bis-[bis-(1,4,5-trimethylimidazol-2-yl)-methoxymethyl]-pyrazol (**5b**)


5.10 g (8.2 mmol) des Hydrochlorides **4b** suspendiert man in 150 ml ammoniakalischer Dichlormethanlösung und lässt die Lösung über Nacht rühren. Der entstandene feine Niederschlag wird abfiltriert und das Lösungsmittel über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Anschließend wird die organische Phase mit demineralisiertem Wasser (5 x 40 ml) extrahiert und die organische Phase über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Zum Schluss werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und nach Trocknen im Hochvakuum erhält man einen braunen Feststoff von **5b**.

Summenformel	$\text{C}_{31}\text{H}_{44}\text{N}_{10}\text{O}_2$
Molgewicht	$588.76 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Ausbeute	3.13 g (5.3 mmol, 65 %).
$^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ )	6.21 (s, 1 H, $\text{H}^{\text{Pz}4}$ ), 3.31 (s, 12 H, $\text{NCH}_3$ ), 3.03 (s, 6 H, $\text{OCH}_3$ ), 2.01 (s, 12 H, $\text{CH}_3$ ), 1.95 (s, 12 H, $\text{CH}_3$ ).
$^{13}\text{C-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ )	146.50 ( $\text{C}^{\text{Pz}3+5}$ ), 142.30 ( $\text{C}^{\text{Im}2}$ ), 130.53 ( $\text{C}^{\text{Im}4}$ ), 124.71 ( $\text{C}^{\text{Im}5}$ ), 106.23 ( $\text{C}^{\text{Pz}4}$ ), 75.80 ( $\text{COCH}_3$ ), 52.12 ( $\text{OCH}_3$ ), 31.03 ( $\text{NCH}_3$ ), 12.31 ( $\text{CH}_3$ ), 8.66 ( $\text{CH}_3$ ).
MS (EI) m/z (%)	588 (5, $[\text{M}]^+$ ), 573 (10, $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$ ), 558 (2, $[\text{M}-2\text{CH}_3]^+$ ), 541 (12, $[\text{M}-\text{CH}_3-\text{OCH}_3]^+$ ), 525 (2, $[\text{M}-2\text{OCH}_3]^+$ ), 313 (24, $[\text{M}-\text{CH}_3-\text{C}(\text{Im})_2\text{OCH}_3]^+$ ), 110 (100, $[\text{Tri}]^+$ ).
IR (KBr) $\tilde{\nu}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	3255 (br), 2921 (s), 2862 (m), 2825 (m), 1722 (m), 1635 (m), 1601 (s), 1542 (m), 1476 (s), 1443 (s), 1398 (s), 1301 (m), 1262 (s), 1231 (m), 1131 (m), 1075 (vs), 1013 (s), 949 (m), 899 (s), 802 (s), 747 (vs), 659 (m).
Schmelzpunkt	132 °C (Zersetzung).

### 10.2.3. Ligandsynthese HL<sup>3</sup>

#### 10.2.3.1. 3,5-Bis-[bis-(4,5-diphenyl-1-methylimidazol-2-yl)-hydroxymethyl]-1-(tetrahydropyran-2-yl)-pyrazol (**2c**)



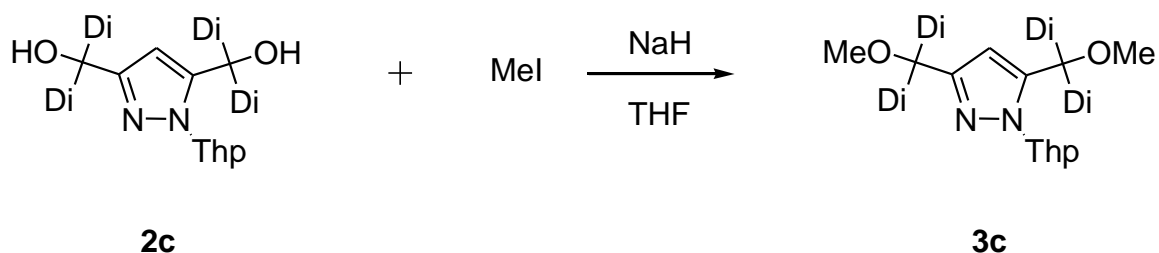
44.30 g (189.0 mmol) des 4,5-Diphenyl-1-methylimidazols werden in 1000 ml Tetrahydrofuran suspendiert und 130.0 ml *n*-Butyllithium (208.0 mmol, 1.6 M in *n*-Hexan) langsam zutropft, wobei eine Farbänderung von gelb zu dunkelbraun auftritt. Die Lösung wird 1.5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zutropfen von 12.68 g (47.3 mmol) 1-Tetrahydropyran-2-yl-pyrazol-3,5-dicarbonsäuremethylester (**1**), gelöst in 300 ml absolutem Tetrahydrofuran, wird die Reaktionslösung über Nacht gerührt. Die braune, fast klare Lösung wird anschließend mit 50 ml halbgesättigter NH<sub>4</sub>Cl-Lösung versetzt, woraus eine orange-bräunliche, klare Lösung resultiert. Im Vakuum werden alle flüchtigen Bestandteile entfernt und das Rohprodukt in 400 ml ammoniakalischer Dichlormethanlösung aufgenommen. Die Lösung wird filtriert, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach Trocknen im Hochvakuum wird **2c** als gelber Feststoff erhalten.

Summenformel	C <sub>74</sub> H <sub>64</sub> N <sub>10</sub> O <sub>3</sub>
Molgewicht	1141.39 g·mol <sup>-1</sup>
Ausbeute	48.90 g (42.8 mmol, 91 %).
<sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> )	7.05-7.50 (m, 10 H, H <sup>Ph</sup> ), 6.34 (s, 1 H, OH), 6.81 (s, 1 H, OH), 6.16 (s, 1 H, H <sup>Pz4</sup> ), 5.56 (dd, 1 H, H <sup>Thp2</sup> , <sup>3</sup> J = 10 Hz, <sup>3</sup> J = 1.9 Hz), 3.75 (m, 1 H, H <sup>Thp6</sup> ), 3.57 (s, 3 H, NCH <sub>3</sub> ), 3.39 (s, 3 H, NCH <sub>3</sub> ), 3.35 (s, 3 H, NCH <sub>3</sub> ), 3.30 (s, 3 H, NCH <sub>3</sub> ), 3.17 (m, 1 H, H <sup>Thp6</sup> ), 2.34 (m, 1 H, H <sup>Thp3</sup> ), 1.87 (m, 3 H, 2 H <sup>Thp3</sup> , H <sup>Thp4</sup> ), 1.35 (m, 2 H, H <sup>Thp5</sup> ).



## Experimenteller Teil

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ )	152.6 ( $\text{C}^{\text{q}}$ ), 146.8 ( $\text{C}^{\text{q}}$ ), 146.8 ( $\text{C}^{\text{q}}$ ), 146.7 ( $\text{C}^{\text{q}}$ ), 145.9 ( $\text{C}^{\text{q}}$ ), 142.0 ( $\text{C}^{\text{q}}$ ), 135.7 ( $\text{C}^{\text{q}}$ ), 135.1 ( $\text{C}^{\text{q}}$ ), 134.0 ( $\text{C}^{\text{q}}$ ), 133.7 ( $\text{C}^{\text{q}}$ ), 134.6 ( $\text{C}^{\text{q}}$ ), 134.4 ( $\text{C}^{\text{q}}$ ), 131.9 ( $\text{C}^{\text{q}}$ ), 131.4 ( $\text{C}^{\text{q}}$ ), 131.4 ( $\text{C}^{\text{q}}$ ), 131.3 ( $\text{C}^{\text{q}}$ ), 130.8 ( $\text{C}^{\text{q}}$ ), 131.1 ( $\text{C}^{\text{Ph}}$ ), 131.0 ( $\text{C}^{\text{Ph}}$ ), 131.0 ( $\text{C}^{\text{Ph}}$ ), 131.0 ( $\text{C}^{\text{Ph}}$ ), 130.8 ( $\text{C}^{\text{q}}$ ), 129.0 ( $\text{C}^{\text{Ph}}$ ), 128.9 ( $\text{C}^{\text{Ph}}$ ), 128.9 ( $\text{C}^{\text{Ph}}$ ), 128.6 ( $\text{C}^{\text{Ph}}$ ), 128.6 ( $\text{C}^{\text{Ph}}$ ), 128.0 ( $\text{C}^{\text{Ph}}$ ), 127.9 ( $\text{C}^{\text{Ph}}$ ), 127.9 ( $\text{C}^{\text{Ph}}$ ), 126.6 ( $\text{C}^{\text{Ph}}$ ), 126.5 ( $\text{C}^{\text{Ph}}$ ), 126.1 ( $\text{C}^{\text{Ph}}$ ), 126.0 ( $\text{C}^{\text{Ph}}$ ), 126.0 ( $\text{C}^{\text{Ph}}$ ), 108.7 ( $\text{C}^{\text{Pz4}}$ ), 85.0 ( $\text{C}^{\text{Thp2}}$ ), 71.7 ( $\text{COH}$ ), 70.3 ( $\text{COH}$ ), 68.0 ( $\text{C}^{\text{Thp6}}$ ), 33.2 ( $\text{NCH}_3$ ), 32.7 ( $\text{NCH}_3$ ), 32.6 ( $\text{NCH}_3$ ), 32.5 ( $\text{NCH}_3$ ), 29.3 ( $\text{C}^{\text{Thp5}}$ ), 24.8 ( $\text{C}^{\text{Thp3}}$ ), 22.8 ( $\text{C}^{\text{Thp4}}$ ).
MS (FAB <sup>+</sup> ) $m/z$ (%)	1141.7 (30, $[\text{M}+\text{H}]^+$ ), 1057.5 (3, $[\text{M}+\text{H}-\text{Thp}]^+$ ), 589.3 (100, $[\text{M}+\text{H}-\text{Thp}-2 \text{Di}]^+$ ), 235.2 (66, $[\text{Di}+\text{H}]^+$ ).
IR (KBr) $\tilde{\nu}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	3367 (br), 3056 (s), 2947 (s), 2858 (m), 1954 (w), 1889 (w), 1810 (w), 1772 (w), 1602 (vs), 1505 (vs), 1472 (m), 1443 (s), 1387 (m), 1353 (m), 1319 (m), 1250 (m), 1234 (m), 1205 (m), 1178 (m), 1139 (s), 1071 (m), 1059 (s), 1041 (s), 1025 (s), 1006 (m), 970 (s), 907 (s), 874 (m), 820 (w), 773 (vs), 720 (m), 694 (vs), 647 (m).
Schmelzpunkt	179 °C (Zersetzung).
Elementaranalyse	für <b>2c</b> · 0.4 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ : ber.: C 76.03, H 5.56, N 11.92, gef.: C 76.22, H 5.80, N 11.81.

10.2.3.2. 3,5-Bis-[bis-(4,5-Diphenyl-1-methylimidazol-2-yl)-methoxymethyl]-1-(tetrahydropyran-2-yl)-pyrazol (**3c**)


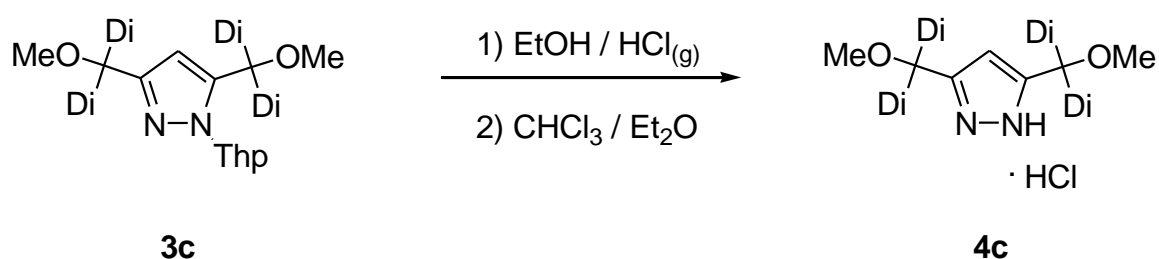
In 150 ml Tetrahydrofuran werden 10.00 g (8.8 mmol) **2c** gelöst. Zu der klaren, gelben Lösung gibt man 0.53 g (22.0 mmol) Natriumhydrid. Nach ca. einer Stunde werden bei Raumtemperatur 1.37 ml (3.11 g, 22.0 mmol) Methyljodid zugetropft, und die dunkel gefärbte Lösung über Nacht gerührt. Nach Zugabe von 60 ml einer halbgesättigten Natriumchlorid-Lösung wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Anschließend wird die wässrige Phase mit Chloroform (3 x 50 ml) extrahiert und die vereinten organischen Phasen über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum und abschließendem Trocknen im Hochvakuum erhält man **3c** als gelben Feststoff.

Summenformel	$\text{C}_{76}\text{H}_{68}\text{N}_{10}\text{O}_3$
Molgewicht	$1169.45 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Ausbeute	9.42 g (8.1 mmol, 92 %).
$^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ )	7.05-7.50 (m, 10 H, $\text{H}^{\text{Ph}}$ ), 6.85 (s, 1 H, $\text{H}^{\text{Pz4}}$ ), 5.75 (m, 1 H, $\text{H}^{\text{Thp2}}$ ), 3.79 (s, 3 H, $\text{NCH}_3$ ), 3.72 (m, 1 H, $\text{H}^{\text{Thp6}}$ ), 3.66 (s, 3 H, $\text{NCH}_3$ ), 3.62 (s, 6 H, $\text{OCH}_3$ , $\text{NCH}_3$ ), 3.47 (s, 6 H, $\text{OCH}_3$ , $\text{NCH}_3$ ), 3.17 (m, 1 H, $\text{H}^{\text{Thp6}}$ ), 2.45 (m, 1 H, $\text{H}^{\text{Thp3}}$ ), 1.87 (m, 3 H, $\text{H}^{\text{Thp3}}$ , $\text{H}^{\text{Thp4}}$ ), 1.30 (m, 2 H, $\text{H}^{\text{Thp5}}$ ).
$^{13}\text{C-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ )	149.4 ( $\text{C}^{\text{Pz5}}$ ), 145.6 ( $\text{C}^{\text{Im2}}$ ), 145.3 ( $\text{C}^{\text{Im2}}$ ), 144.0 ( $\text{C}^{\text{Im2}}$ ), 143.5 ( $\text{C}^{\text{Im2}}$ ), 140.7 ( $\text{C}^{\text{Pz3}}$ ), 135.7, 135.6, 135.5, 135.1, 135.0, 135.0, 134.8, 131.5, 131.5, 131.2, 131.0, 130.9, 130.9, 128.9, 128.8, 128.5, 128.4, 128.0, 127.9, 127.8, 127.7, 126.5, 126.4, 125.9, 125.8, 125.7, 110.0 ( $\text{C}^{\text{Pz4}}$ ), 85.3 ( $\text{C}^{\text{Thp2}}$ ), 79.1 ( $\text{COCH}_3$ ), 78.1 ( $\text{COCH}_3$ ), 68.0 ( $\text{C}^{\text{Thp6}}$ ), 54.5 ( $\text{OCH}_3$ ), 54.2 ( $\text{OCH}_3$ ), 33.0 ( $\text{NCH}_3$ ), 32.9 ( $\text{NCH}_3$ ), 32.8 ( $\text{NCH}_3$ ), 32.6 ( $\text{NCH}_3$ ), 29.7 ( $\text{C}^{\text{Thp3}}$ ), 24.9 ( $\text{C}^{\text{Thp5}}$ ), 22.8 ( $\text{C}^{\text{Thp4}}$ ).

## Experimenteller Teil

MS (FAB <sup>+</sup> ) m/z (%)	1191.7 (92, [M+Na] <sup>+</sup> ), 1169.8 (100, [M+H] <sup>+</sup> ), 1085.6 (27, [M-thp+H] <sup>+</sup> ), 993.5 (31, [M-thp-Ph-O] <sup>+</sup> ), 805.3 (38, [M-thp-Di-OCH <sub>3</sub> -OH] <sup>+</sup> ), 247.0 (82, [Di+CH <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> ).
IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm <sup>-1</sup> )	3054 (m), 2939 (m), 2857 (m), 1953 (w), 1888 (w), 1810 (w), 1756 (w), 1689 (w), 1602 (s), 1576 (m), 1505 (s), 1443 (s), 1384 (m), 1353 (w), 1319 (m), 1236 (m), 1205 (m), 1179 (m), 1131 (m), 1072 (s), 1025 (s), 968 (m), 907 (m), 890 (m), 874 (m), 844 (w), 819 (w), 773 (vs), 722 (m), 695 (s), 647 (w), 613 (w), 523 (m).
Schmelzpunkt	230 °C (Zersetzung).
Elementaranalyse	für <b>3c</b> : ber.: C 78.06, H 5.86, N 11.98, gef.: C 77.59, H 6.15, N 11.85.

### 10.2.5.3. 3,5-Bis-[bis-(4,5-diphenyl-1-methylimidazol-2-yl)-methoxymethyl]-pyrazol Hydrochlorid (**4c**)



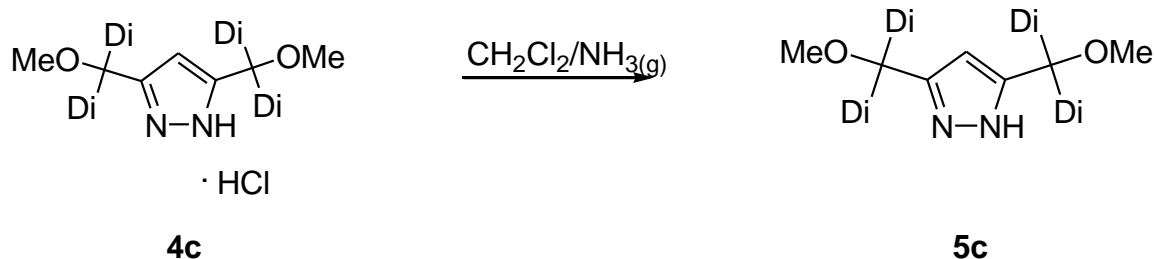
9.42 g (8.1 mmol) von **3c** werden in 50 ml ethanolischer HCl gelöst und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand in 50 ml CHCl<sub>3</sub> aufgenommen. Diese Lösung tropft man vorsichtig in 600 ml Diethylether. Den weißen Niederschlag saugt man durch eine Fritte ab und nach Trocknen im Hochvakuum erhält man einen weißen Feststoff von **4c**.

Summenformel	C <sub>71</sub> H <sub>61</sub> N <sub>10</sub> O <sub>2</sub> Cl
Molgewicht	1121.79 g·mol <sup>-1</sup>
Ausbeute	8.94 g (8.0 mmol, 99 %).

## Experimenteller Teil

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO)	7.34-7.57 (m, 40 H, $\text{CH}^{\text{Ph}}$ ), 7.20 (s, 1 H, $\text{CH}^{\text{Pz}4}$ ), 3.49 (s, 6 H, $\text{OCH}_3$ ), 3.38 (s, 12 H, $\text{NCH}_3$ ).
$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO)	144.3 ( $\text{C}^{\text{Pz}3+5}$ ), 142.1 ( $\text{C}^{\text{Im}2}$ ), 132.5 ( $\text{C}^{\text{i-Ph}}$ ), 132.4 ( $\text{C}^{\text{i-Ph}}$ ), 131.1 ( $\text{C}^{\text{o/m-Ph}}$ ), 130.3 ( $\text{C}^{\text{Im}4}$ ), 129.8 ( $\text{C}^{\text{p-Ph}}$ ), 129.2 ( $\text{C}^{\text{o/m-Ph}}$ ), 128.3 ( $\text{C}^{\text{o/m-Ph}}$ ), 127.9 ( $\text{C}^{\text{p-Ph}}$ ), 127.7 ( $\text{C}^{\text{Im}5}$ ), 127.4 ( $\text{C}^{\text{o/m-Ph}}$ ), 110.3 ( $\text{C}^{\text{Pz}4}$ ), 79.4 ( $\text{COCH}_3$ ), 53.4 ( $\text{OCH}_3$ ), 33.3 ( $\text{NCH}_3$ ).
MS (FAB $^+$ ) m/z (%)	1085.5 (100, $[\text{M-Cl}]^+$ ), 805.2 (9, $[\text{M-Cl-Di-3CH}_3]^+$ ), 543.1 (16, $[\text{M-Cl+H}]^{2+}$ ), 235.0 (24, $[\text{Di+H}]^+$ ).
IR (KBr) $\tilde{\nu}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	3402 (br), 3040 (s), 2963 (s), 1632 (m), 1596 (m), 1503 (m), 1477 (m), 1445 (s), 1418 (m), 1323 (m), 1289 (m), 1233 (w), 1183 (w), 1075 (s), 1025 (s), 978 (m), 902 (m), 770 (s), 696 (vs).
Schmelzpunkt	145 °C (Zersetzung).
Elementaranalyse	für <b>4c</b> · (4.9 HCl + 0.4 EtOH): ber.: C 65.39, H 5.22, N 10.62, Cl 15.86, gef.: C 64.98, H 5.67, N 10.95, Cl 15.70.

### 10.2.5.4. 3,5-Bis-[bis-(4,5-diphenyl-1-methylimidazol-2-yl)-methoxymethyl]-pyrazol (**5c**)

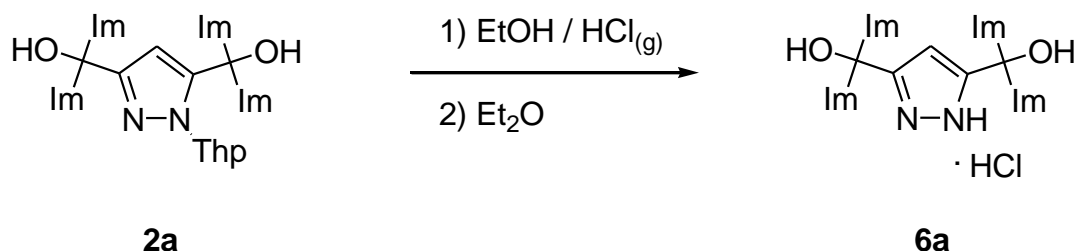


57.73 g (52.7 mmol) des **4c** wird mit 600 ml ammoniakalischem Dichlormethan versetzt und 4 Stunden gerührt. Nach Abfiltrieren des ausgefallenen Feststoffes wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, das Produkt in wenig Dichlormethan aufgenommen und in 300 ml *n*-Hexan getropft. Der ausgefallene weiße Niederschlag wird durch eine Fritte abgesaugt und das weiße Rohprodukt erneut in 200 ml Dichlormethan gelöst. Nach Entfernen des Lösungsmittels und Trocknen im Hochvakuum erhält man so einen braunen Feststoff von **5c**.

## Experimenteller Teil

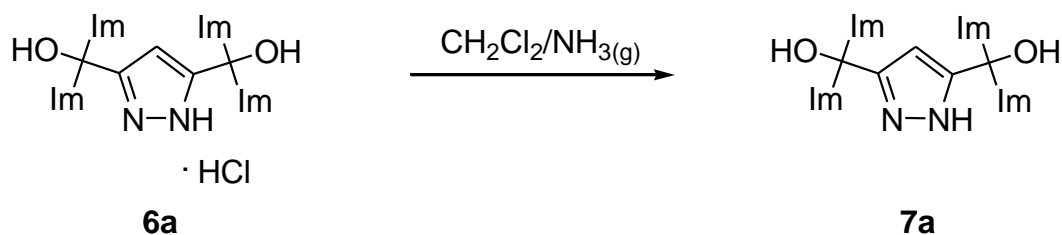
Summenformel	$C_{71}H_{60}N_{10}O_2$
Molgewicht	$1085.33 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Ausbeute	31.95 g (30.2 mmol, 58 %).
$^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ )	13.70 (s, 1 H, NH), 7.05-7.50 (m, 40 H, $\text{H}^{\text{Ph}}$ ), 6.87 (s, 1 H, $\text{H}^{\text{Pz}4}$ ), 3.55 (s, 6 H, $\text{OCH}_3$ ), 3.41 (s, 12 H, $\text{NCH}_3$ ).
$^{13}\text{C-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ )	144.9 ( $\text{C}^{\text{Pz}3+5}$ ), 135.8 ( $\text{C}^{\text{q}}$ ), 134.6 ( $\text{C}^{\text{q}}$ ), 131.1 ( $\text{C}^{\text{q}}$ ), 131.0 ( $\text{C}^{\text{o/m-Ph}}$ ), 128.9 ( $\text{C}^{\text{o/m-Ph}}$ ), 128.5 ( $\text{C}^{\text{p-Ph}}$ ), 127.9 ( $\text{C}^{\text{o/m-Ph}}$ ), 126.8 ( $\text{C}^{\text{o/m-Ph}}$ ), 126.0 ( $\text{C}^{\text{p-Ph}}$ ), 108.3 ( $\text{C}^{\text{Pz}4}$ ), 76.4 ( $\text{COCH}_3$ ), 53.4 ( $\text{OCH}_3$ ), 33.5 ( $\text{NCH}_3$ ).
MS ( $\text{FAB}^+$ ) m/z (%)	1085.4 (100, $[\text{M}+\text{H}]^+$ ), 1069.3 (35, $[\text{M}+\text{H}-\text{Me}]^+$ ), 993.3 (21, $[\text{M}+\text{H}-\text{Ph}-\text{Me}]^+$ ), 805.2 (16, $[\text{M}+\text{H}-\text{Di}-3\text{Me}]^+$ ), 247.1 (41, $[\text{Di}+\text{CH}_2]^+$ ).
IR (KBr) $\tilde{\nu}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	3244 (br), 3055 (m), 2948 (m), 2826 (m), 1951 (w), 1886 (w), 1809 (w), 1602 (s), 1504 (s), 1442 (s), 1384 (m), 1318 (w), 1266 (w), 1234 (w), 1126 (w), 1072 (s), 1024 (m), 968 (m), 902 (m), 816 (w), 773 (vs), 745 (m), 720 (m), 694 (vs), 522 (m).
Schmelzpunkt	161 °C (Zersetzung).
Elementaranalyse	für <b>5c</b> · 0.2 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ : ber.: C 77.58, H 5.58, N 12.71, gef.: C 77.57, H 5.43, N 12.69.

10.2.4. Ligandsynthese HL<sup>4</sup>

 10.2.4.1. 3,5-Bis-[bis-(1-methylimidazol-2-yl)-hydroxymethyl]-pyrazol Hydrochlorid (**6a**)


19.60 g (36.8 mmol) von **2a** werden in 150 ml ethanolischer HCl aufgenommen und die Reaktionslösung über Nacht gerührt. Zur Ausfällung des Hydrochlorides gibt man 500 ml Diethylether zur Mischung. Der weiße Niederschlag wird durch eine Fritte abgesaugt, mit Et<sub>2</sub>O gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Man erhält einen weißen Feststoff von **6a**.

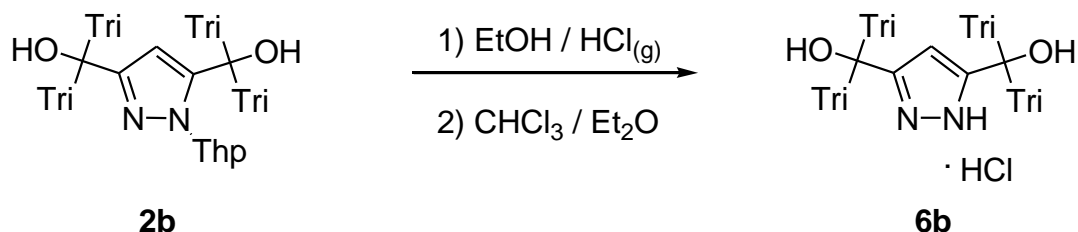
Summenformel	C <sub>21</sub> H <sub>25</sub> N <sub>10</sub> O <sub>2</sub> Cl
Molgewicht	484.95 g·mol <sup>-1</sup>
Ausbeute	17.80 g (36.7 mmol, 99 %).
<sup>1</sup> H-NMR (DMSO)	7.83 (d, 4 H, <sup>3</sup> J = 1.7 Hz, H <sup>Im4</sup> ), 7.53 (d, 4 H, <sup>3</sup> J = 1.7 Hz, H <sup>Im5</sup> ), 6.73 (s, 1 H, H <sup>Pz4</sup> ), 3.68 (s, 12 H, NCH <sub>3</sub> ).
<sup>13</sup> C-NMR (DMSO)	145.1 (C <sup>Pz3+5</sup> ), 141.6 (C <sup>Im2</sup> ), 126.7 (C <sup>Im4</sup> ), 120.1 (C <sup>Im5</sup> ), 106.5 (C <sup>Pz4</sup> ), 69.0 (COH), 36.1 (NCH <sub>3</sub> ).
MS (FAB <sup>+</sup> ) m/z (%)	449 (100, [M-Cl] <sup>+</sup> ), 367 (18, [M-Cl-Im] <sup>+</sup> ), 285 (45, [M-Cl-2Im] <sup>+</sup> ), 83 (38, [Im+H] <sup>+</sup> ).
IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm <sup>-1</sup> )	3392 (br), 3118 (s), 3047 (s), 2966 (s), 2819 (s), 2741 (s), 1723 (w), 1639 (w), 1591 (m), 1520 (s), 1455 (m), 1384 (s), 1312 (s), 1279 (m), 1210 (m), 1161 (w), 1118 (m), 1072 (s), 1016 (w), 924 (m), 885 (m), 769 (s), 720 (m), 621 (w).
Schmelzpunkt	180 °C (Zersetzung).
Elementaranalyse	für <b>6a</b> · (3.9 HCl + 0.5 EtOH): ber.: C 40.64, H 4.95, N 21.54, gef.: C 40.55, H 5.35, N 21.82.

10.2.4.2. Synthese von 3,5-Bis-[bis-(1-methylimidazol-2-yl)-hydroxymethyl]-pyrazol  
**(7a)**


17.80 g (36.7 mmol) des Hydrochlorides **6a** werden in 250 ml ammoniakalischer Dichlormethanlösung gelöst und für 3 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das ausgefallene Ammoniumchlorid wird abfiltriert und die Lösung über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und man erhält **7a** als weißen Feststoff.

Summenformel	$\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{N}_{10}\text{O}_2$
Molgewicht	$448.49 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Ausbeute	3.38 g (7.6 mmol, 21 %).
$^1\text{H-NMR}$ (DMSO)	12.52 (br, 1 H, NH), 7.11 (s, 4 H, $\text{H}^{\text{Im}4}$ ), 6.73 (s, 4 H, $\text{H}^{\text{Im}5}$ ), 5.80 (s, 1 H, $\text{H}^{\text{Pz}4}$ ), 3.39 (s, 12 H, $\text{NCH}_3$ ).
$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO)	147.59 ( $\text{C}^{\text{Pz}3+5}$ ), 125.02 ( $\text{C}^{\text{Im}4}$ ), 123.62 ( $\text{C}^{\text{Im}5}$ ), 103.59 ( $\text{C}^{\text{Pz}4}$ ), 70.93 (COH), 33.93 ( $\text{NCH}_3$ ).
MS (EI) m/z (%)	448 (1, $[\text{M}]^+$ ), 366 (4, $[\text{M-Im}]^+$ ), 285 (4, $[\text{M-2Im}]^+$ ), 82 (100, $[\text{Im}]^+$ ).
IR (KBr) $\tilde{\nu}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	3418 (br), 3134 (s), 2924 (s), 1708 (m), 1637 (m), 1527 (w), 1487 (s), 1403 (s), 1283 (s), 1197 (m), 1129 (m), 1038 (s), 1021 (m), 937 (s), 898 (vs), 820 (w), 759 (m), 723 (w), 682 (w), 551 (w), 448 (w).
Schmelzpunkt	154 °C (Zersetzung).

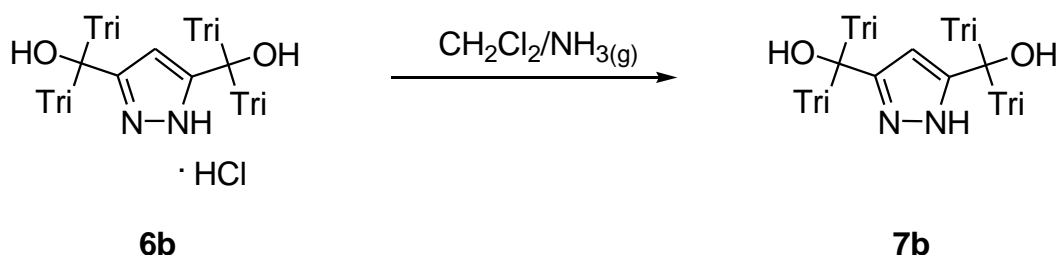
**10.2.5. Ligandsynthese HL<sup>5</sup>**

 10.2.5.1. 3,5-Bis-[bis-(1,4,5-trimethylimidazol-2-yl)-hydroxymethyl]-pyrazol  
 Hydrochlorid (**6b**)


18.55 g (28.8 mmol) von **2b** werden in 50 ml ethanolischer HCl aufgenommen und die Reaktionslösung über Nacht gerührt. Im Vakuum werden alle flüchtigen Bestandteile entfernt und der Rückstand in 100 ml  $\text{CHCl}_3$  aufgenommen. Für das Ausfällen des Hydrochlorides tropft man diese Chloroformlösung unter Rühren in 700 ml Diethylether. Der entstandene weiße, flockige Niederschlag wird durch eine Fritte abgesaugt und im Hochvakuum getrocknet. Man erhält so einen hellgrauen Feststoff von **6b**.

Summenformel	$\text{C}_{29}\text{H}_{41}\text{N}_{10}\text{O}_2\text{Cl}$
Molgewicht	$597.17 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Ausbeute	16.83 g (28.2 mmol, 98 %).
$^1\text{H-NMR}$ (DMSO)	12.50-15.50 (br, 2 H, NH), 9.56 (br, 2 H, OH), 7.05 (s, 1 H, $\text{H}^{\text{Pz}4}$ ), 3.56 (s, 12 H, $\text{NCH}_3$ ), 2.26 (s, 12 H, $\text{CH}_3$ ), 2.21 (s, 12 H, $\text{CH}_3$ ).
$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO)	138.5 ( $\text{C}^{\text{Im}2}$ ), 133.1 ( $\text{C}^{\text{Im}4}$ ), 125.3 ( $\text{C}^{\text{Im}5}$ ), 107.5 ( $\text{C}^{\text{Pz}4}$ ), 68.2 (COH), 33.2 ( $\text{NCH}_3$ ), 8.9 ( $\text{CH}_3$ ), 8.3 ( $\text{CH}_3$ ).
MS (FAB <sup>+</sup> ) m/z (%)	561 (100, $[\text{M}]^+$ ), 451 (6, $[\text{M-Tri}]^+$ ), 341 (68, $[\text{M-2Tri}]^+$ ), 110 (77, $[\text{Tri}]^+$ ).
IR (KBr) $\tilde{\nu}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	3408 (br), 3051 (vs), 2960 (vs), 2886 (s), 2752 (s), 2084 (br), 1649 (vs), 1520 (s), 1444 (s), 1385 (m), 1323 (m), 1264 (m), 1224 (m), 1192 (m), 1074 (m), 1018 (w), 996 (w), 898 (m), 830 (m), 749 (m), 566 (w).
Schmelzpunkt	198 °C (Zersetzung).

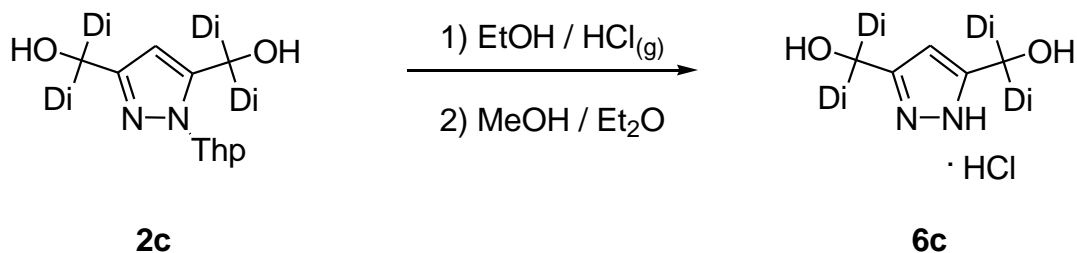


10.2.5.2. 3,5-Bis-[bis-(1,4,5-trimethylimidazol-2-yl)-hydroxymethyl]-pyrazol (**7b**)


16.83 g (28.2 mmol) des Hydrochlorides **6b** werden in 150 ml ammoniakalischer Dichlormethanlösung gelöst und über Nacht gerührt. Die Reaktionslösung wird filtriert und über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Danach wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, das Produkt in wenig Dichlormethan aufgenommen und in 400 ml *n*-Hexan getropft. Der ausgefallene weiße Niederschlag wird durch eine Fritte abgesaugt und nach abschließendem Trocknen im Hochvakuum erhält man **7b** als hellgrauen Feststoff.

Summenformel	$\text{C}_{29}\text{H}_{39}\text{N}_{10}\text{O}_2$
Molgewicht	$560.71 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Ausbeute	9.00 g (16.1 mmol, 57%).
$^1\text{H-NMR}$ (DMSO)	5.92 (s, 1 H, $\text{H}^{\text{Pz4}}$ ), 3.18 (s, 12 H, $\text{NCH}_3$ ), 1.99 (s, 24 H, $\text{CH}_3$ ).
$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO)	148.7 ( $\text{C}^{\text{Pz3+5}}$ ), 129.4 ( $\text{C}^{\text{Im4}}$ ), 125.5 ( $\text{C}^{\text{Im5}}$ ), 104.7 ( $\text{C}^{\text{Pz4}}$ ), 69.9 (COH), 31.5 ( $\text{NCH}_3$ ), 11.7 ( $\text{CH}_3$ ), 8.6 ( $\text{CH}_3$ ).
MS (EI) m/z (%)	560 (5, $[\text{M}]^+$ ), 450 (36, $[\text{M-Tri}]^+$ ), 340 (36, $[\text{M-2Tri}]^+$ ), 110 (100, $[\text{Tri}]^+$ ).
IR (KBr) $\tilde{\nu}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	3452 (br), 3098 (br), 2954 (m), 2923 (m), 2860 (m), 2761 (m), 1717 (s), 1671 (s), 1603 (m), 1445 (m), 1404 (m), 1301 (m), 1223 (w), 1138 (w), 1056 (m), 997 (m), 905 (s), 806 (m), 765 (w), 731 (w), 653 (w), 567 (w).

10.2.6. Ligandsynthese HL<sup>6</sup>

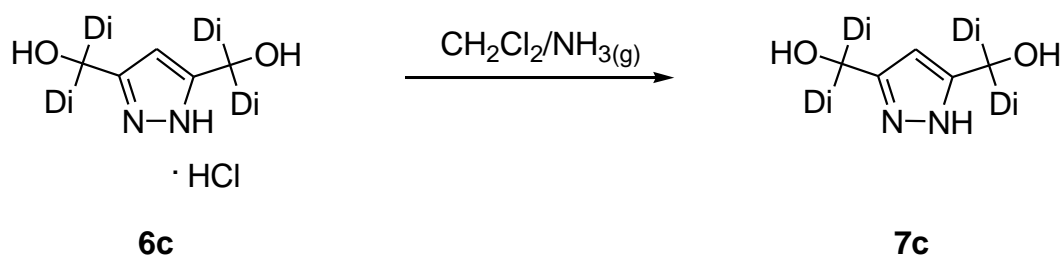
 10.2.6.1. 3,5-Bis-[bis-(4,5-Diphenyl-1-methylimidazol-2-yl)-hydroxymethyl]-pyrazol Hydrochlorid (**6c**)


11.32 g (9.9 mmol) **2c** werden mit 50 ml ethanolischer HCl versetzt und 5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand in 20 ml Methanol aufgenommen. Diese Lösung wird unter Rühren in 400 ml Diethylether getropft. Der weiße flockige Niederschlag wird abgesaugt und im Hochvakuum getrocknet. Es wird **6c** als hellgrauer Feststoff erhalten.

Summenformel	$\text{C}_{69}\text{H}_{56}\text{N}_{10}\text{O}_2\text{Cl}$
Molgewicht	$1093.73 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Ausbeute	7.77 g (7.1 mmol, 72 %).
<sup>1</sup> H-NMR (DMSO)	7.21-7.55 (m, 40 H, H <sup>Ph</sup> ), 7.07 (s, 1 H, H <sup>Pz4</sup> ), 3.50 (s, 12 H, NCH <sub>3</sub> ).
<sup>13</sup> C-NMR (DMSO)	146.1 (C <sup>Pz3+5</sup> ), 144.5 (C <sup>Im2</sup> ) 132.0 (C <sup>q</sup> ), 131.6 (C <sup>q</sup> ), 130.9 (C <sup>o/m-Ph</sup> ), 129.8 (C <sup>p-Ph</sup> ), 129.7 (C <sup>q</sup> ), 129.2 (C <sup>o/m-Ph</sup> ), 128.2 (C <sup>o/m-Ph</sup> ), 127.9 (C <sup>p-Ph</sup> ), 127.5 (C <sup>q</sup> ), 127.4 (C <sup>o/m-Ph</sup> ), 106.9 (C <sup>Pz4</sup> ), 71.3 (COH), 33.8 (NCH <sub>3</sub> ).
MS (FAB <sup>+</sup> ) <i>m/z</i> (%)	1057.5 (100, [M-Cl] <sup>+</sup> ), 823.3 (13, [M-Cl-Di] <sup>+</sup> ), 589.2 (97, [M-Cl-2Di] <sup>+</sup> ), 235.1 (100, [Di+H] <sup>+</sup> ).
IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm <sup>-1</sup> )	3407 (br), 3054 (m), 2961 (m), 2726 (m), 1955 (w), 1827 (br), 1632 (w), 1596 (w), 1504 (m), 1478 (m), 1445 (s), 1420 (w), 1324 (w), 1286 (w), 1232 (w), 1184 (w), 1126 (w), 1074 (m), 1025 (m), 972 (w), 902 (m), 770 (s), 697 (vs), 611 (w), 520 (m).

Schmelzpunkt	181 °C (Zersetzung).
Elementaranalyse	für <b>6c</b> · 4.0 HCl: ber.: C 68.88, H 5.03, N 11.64, gef.: C 68.78, H 5.13, N 11.60.

10.2.6.2. 3,5-Bis-[bis-(4,5-Diphenyl-1-methylimidazol-2-yl)-hydroxymethyl]-pyrazol (**7c**)



7.77 g (7.1 mmol) **6c** werden mit 150 ml ammoniakalischem Dichlormethan versetzt und bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Das ausgefallene Ammoniumchlorid wird abfiltriert und die Lösung über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum und Trocknen des Produktes im Hochvakuum erhält man einen hellgelben Feststoff von **7c**.

Summenformel	$\text{C}_{69}\text{H}_{55}\text{N}_{10}\text{O}_2$
Molgewicht	$1057.27 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Ausbeute	4.66 g (4.4 mmol, 62 %)
$^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ )	7.10-7.45 (m, 40 H, $\text{H}^{\text{Ph}}$ ) 6.41 (s, 1 H, $\text{H}^{\text{Pz4}}$ ), 3.31 (s, 12 H, $\text{NCH}_3$ ).
$^{13}\text{C-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ )	146.3 ( $\text{C}^{\text{im2}}$ ), 135.2 ( $\text{C}^{\text{q}}$ ), 134.2 ( $\text{C}^{\text{q}}$ ), 131.5 ( $\text{C}^{\text{q}}$ ), 130.9 ( $\text{C}^{\text{o/m-Ph}}$ ), 130.5 ( $\text{C}^{\text{q}}$ ), 128.9 ( $\text{C}^{\text{o/m-Ph}}$ ), 128.7 ( $\text{C}^{\text{p-Ph}}$ ), 127.9 ( $\text{C}^{\text{o/m-Ph}}$ ), 126.5 ( $\text{C}^{\text{o/m-Ph}}$ ), 126.2 ( $\text{C}^{\text{p-Ph}}$ ), 104.7 ( $\text{C}^{\text{Pz4}}$ ), 70.1 ( $\text{COH}$ ), 32.2 ( $\text{NCH}_3$ ).
MS ( $\text{FAB}^+$ ) m/z (%)	1057.4 (93, $[\text{M}+\text{H}]^+$ ), 823.3 (14, $[\text{M}-\text{Di}]^+$ ), 589.2 (100, $[\text{M}-2\text{Di}]^+$ ), 235.2 (76, $[\text{Di}+\text{H}]^+$ ).
IR (KBr) $\tilde{\nu}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	3339 (br), 3167 (m), 3052 (m), 2951 (m), 1955 (w), 1889 (w), 1810 (w), 1638 (w), 1602 (s), 1559 (w), 1504 (s), 1442 (s), 1383 (m), 1319 (w), 1265 (w), 1230 (w), 1130 (m), 1058 (s),

## Experimenteller Teil

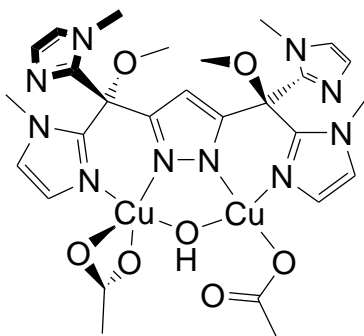
---

	1025 (s), 966 (s), 899 (s), 772 (vs), 730 (m), 694 (vs), 522 (w).
Schmelzpunkt	197 °C.
Elementaranalyse	für <b>7c</b> · 0.2 CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> : ber.: C 77.44, H 5.20, N 13.05, gef.: C 77.23, H 5.22, N 13.06.

## 10.3. Komplexsynthesen

### 10.3.1. Darstellung von Kupfer(II)-Komplexen

#### 10.3.1.1. $[L^1Cu_2(OH)(OAc)_2]$ (**8**)

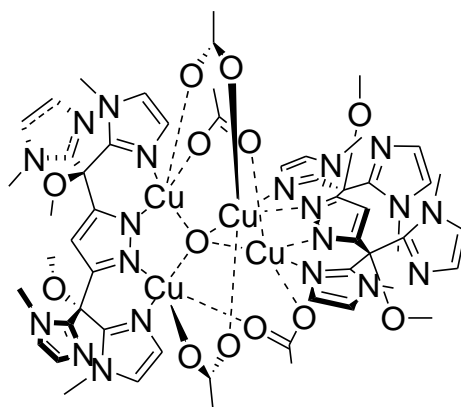


Zu einer Lösung von 1.00 g (2.09 mmol)  $HL^1$  in 50 ml Methanol werden unter Rühren zwei Äquivalente (471 mg, 4.18 mmol)  $KO^tBu$  zugegeben. Nach etwa 15 Minuten gibt man zwei Äquivalente (838 mg, 4.18 mmol)  $Cu(OAc)_2 \cdot H_2O$  dazu und lässt die Reaktionslösung über Nacht bei Raumtemperatur rühren. Anschließend entfernt man das Lösungsmittel im Vakuum, nimmt den Rückstand in 20 ml Wasser auf und reinigt das Rohprodukt säulenchromatographisch an Sephadex SP C25. Den Rückstand der tiefblauen Fraktion nimmt man in 20 ml Dichlormethan auf, filtriert und überschichtet diese Lösung in einem Schlenkrohr mit 80 ml n-Hexan. Die erhaltenen blauviolettten Kristalle sind analysenrein und für die Röntgenstrukturanalyse geeignet.

Summenformel	$C_{27}H_{34}Cu_2N_{10}O_7$
Molgewicht	737.72 g/mol
Ausbeute	341 mg (0.46 mmol, 23 %)
IR (KBr) $\tilde{\nu}$ ( $cm^{-1}$ )	3406 (br), 3137 (s), 3051 (m), 2956 (s), 2830 (w), 2544 (w), 2360 (w), 2303 (w), 1611 (vs), 1499 (m), 1383 (s), 1326 (m), 1279 (m), 1227 (w), 1185 (w), 1159 (w), 1136 (w), 1072 (s), 1013 (w), 978 (m), 903 (m), 849 (w), 806 (w), 754 (m), 725 (m), 696 (m), 671 (m), 466 (w).
MS (FAB <sup>+</sup> ) m/z (%)	1141.1 (63, $[(HL^1)_2Cu_3]^+$ ), 719.0 (12, $[L^1Cu_2(OAc)_2]^+$ ), 690.9 (34, $[L^1Cu_2(HCOO)]^+$ ), 659.9 (46, $[L^1Cu_2(OAc)]^+$ ), 601.0 (100, $[L^1Cu_2]^+$ ), 539.0 (29, $[HL^1Cu]^+$ ).

UV/Vis (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ) λ (ε)	559 (120), 332 (2860), 230 (36000).
UV/Vis (KBr) λ	593, 337, 239.
Elementaranalyse	für <b>8</b> · 1.65 CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ber.: C 39.20, H 4.28, N 15.96 gef.: C 39.14, H 4.49, N 15.71.

10.3.1.2. [ $\{L^1Cu_2(OAc)_2\}_2O$ ] (**9**)

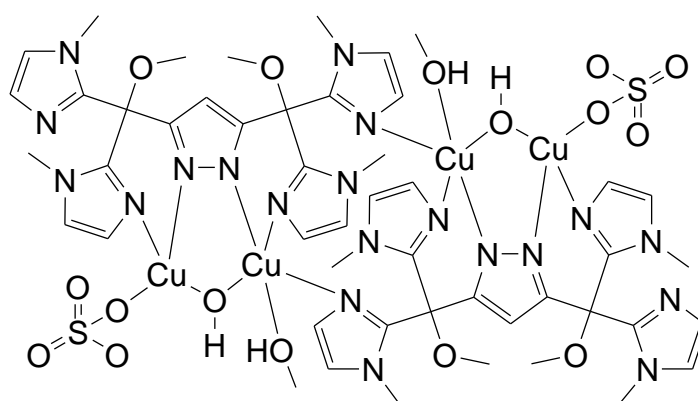


Zu einer Lösung von 300 mg (0.63 mmol) HL<sup>1</sup> in 50 ml Methanol werden unter Rühren zwei Äquivalente (141 mg, 1.26 mmol) KO<sup>t</sup>Bu zugegeben. Nach etwa 15 Minuten gibt man zwei Äquivalente (251 mg, 1.26 mmol) Cu(OAc)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O dazu und lässt die Reaktionslösung 5 Stunden bei Raumtemperatur rühren. Anschließend entfernt man das Lösungsmittel im Vakuum, nimmt den Rückstand in 20 ml Dichlormethan auf, filtriert und entfernt erneut das Lösungsmittel im Vakuum. Danach wird der dunkelblaue Feststoff in Toluol (70 ml) suspendiert und Eisessig (18 µl, 0.32 mmol) zugegeben. Man erhitzt mit Wasserabscheider zum Sieden. Nach etwa 3 Stunden filtriert man die heiße Suspension, trocknet den türkisfarbenen Feststoff im Hochvakuum und schleust das Rohprodukt in die Glovebox ein. Dort wird der Feststoff in wenig Dichlormethan gelöst und mit *n*-Hexan überschichtet. Es bildet sich eine türkisfarbener Feststoff mit ganz wenigen Kristallen, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet sind.

Summenformel	C <sub>54</sub> H <sub>66</sub> Cu <sub>4</sub> N <sub>20</sub> O <sub>13</sub>
Molgewicht	1457.43 g/mol

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm <sup>-1</sup> )	3411 (br), 3124 (s), 29971 (m), 2956 (m), 2934 (m), 2829 (w), 2574 (w), 1581 (vs), 1497 (m), 1395 (s), 1334 (m), 1282 (m), 1226 (w), 1146 (w), 1071 (vs), 1016 (w), 978 (s), 948 (w), 907 (s), 769 (m), 732 (m), 673 (m), 618 (w), 531 (w).
UV/Vis (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ) $\lambda$ ( $\epsilon$ )	596 (214), 320 (6380), 232 (79470).

10.3.1.3. [L<sup>1</sup>Cu<sub>2</sub>(OH)(SO<sub>4</sub>)(MeOH)]<sub>2</sub> (**10**)

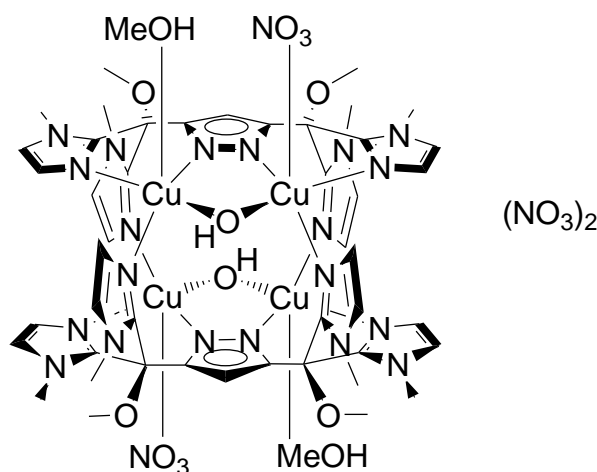


Zu einer Lösung von 250 mg (0.53 mmol) HL<sup>1</sup> in 50 ml Methanol werden unter Rühren zwei Äquivalente (118 mg, 1.05 mmol) KO<sup>t</sup>Bu zugegeben. Nach etwa 15 Minuten gibt man zwei Äquivalente (262 mg, 1.05 mmol) Cu(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·5H<sub>2</sub>O dazu und lässt die Reaktionslösung 5 h bei Raumtemperatur rühren. Anschließend entfernt man das Lösungsmittel im Vakuum. Den blauen Rückstand nimmt man in 12 ml Methanol auf und filtriert in ein Reagenzglas. Das Reagenzglas stellt man in ein mit 50 ml Diethylether gefülltes Schlenkrohr. Die erhaltenen blauen Kristalle sind analysenrein und für die Röntgenstrukturanalyse geeignet.

Summenformel	C <sub>48</sub> H <sub>64</sub> Cu <sub>4</sub> N <sub>20</sub> O <sub>16</sub> S <sub>2</sub>
Molgewicht	1495.47 g/mol
Ausbeute	41.4 mg (0.03 mmol, 10 %)
IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm <sup>-1</sup> )	3400 (br), 3128 (w), 2954 (w), 2933 (w), 2826 (m), 1644 (br), 1544 (w), 1489 (m), 1457 (w), 1440 (w), 1350 (m), 1279 (m),

	1163 (s), 1134 (s), 1072 (s), 1027 (s), 978 (m), 947 (m), 910 (m), 802 (w), 762 (w), 728 (m), 613 (m), 554 (w).
MS (FAB <sup>+</sup> ) m/z (%)	1413 (45, [L <sup>1</sup> <sub>2</sub> Cu <sub>4</sub> (OH)(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> ), 1396 (56, [L <sup>1</sup> <sub>2</sub> Cu <sub>4</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> ), 1302 (18, [L <sup>1</sup> <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (MeOH)] <sup>+</sup> ), 699 (100, [L <sup>1</sup> Cu <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> )] <sup>+</sup> ).
UV/Vis (MeOH) λ (ε)	228 (44400), 328 (4920), 580 (211).
UV/Vis (KBr) λ	582, 335, 238.
Elementaranalyse	für <b>10</b> · 8 H <sub>2</sub> O ber.: C 35.07, H 4.61, N 17.78 gef.: C 35.46, H 4.33, N 17.49.

10.3.1.4. [L<sup>1</sup>Cu<sub>2</sub>(OH)(NO<sub>3</sub>)(MeOH)]<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (**11a**)



Zu einer Lösung von 250 mg (0.53 mmol) HL<sup>1</sup> in 40 ml Methanol werden unter Rühren zwei Äquivalente (118 mg, 1.05 mmol) KO<sup>t</sup>Bu zugegeben. Nach etwa 15 Minuten gibt man zwei Äquivalente (254 mg, 1.05 mmol) Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O dazu und lässt die Reaktionslösung 5 Stunden bei Raumtemperatur rühren. Anschließend entfernt man das Lösungsmittel im Vakuum. Den blauen Rückstand nimmt man in 12 ml Methanol auf und filtriert in ein Reagenzglas. Die durch Dampfdiffusion mit Diethylether erhaltenen blauen Kristalle sind analysenrein und für die Röntgenstrukturanalyse geeignet.

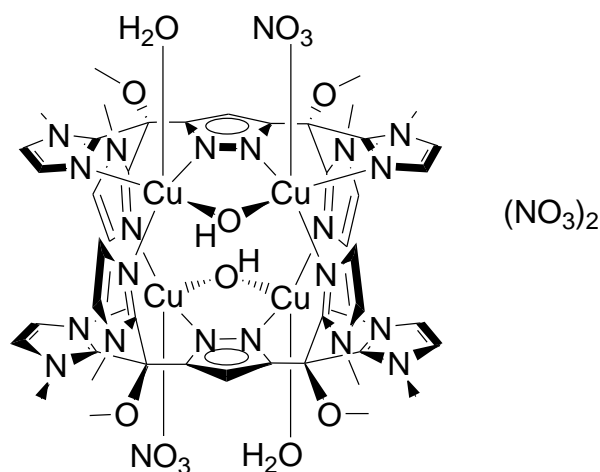
Summenformel	C <sub>48</sub> H <sub>64</sub> Cu <sub>4</sub> N <sub>24</sub> O <sub>20</sub>
Molgewicht	1551.37 g/mol



## Experimenteller Teil

Ausbeute	95 mg (0.06 mmol, 23 %)
IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm <sup>-1</sup> )	3430 (br), 3127 (s), 2956 (m), 2937 (m), 2834 (m), 1635 (s), 1546 (w), 1486 (m), 1377 (vs), 1351 (w), 1278 (w), 1225 (m), 1159 (w), 1082 (s), 1042 (m), 977 (s), 910 (s), 827 (m), 766 (m), 732 (m), 684 (m), 557 (w).
MS (FAB <sup>+</sup> ) m/z (%)	1282 (11, [L <sup>1</sup> <sub>2</sub> Cu <sub>4</sub> (OH)(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> ), 1346 (16, [L <sup>1</sup> <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> (OH)(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (MeOH) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> ), 1363 (4, [L <sup>1</sup> <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> (OH) <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (MeOH) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> ).
UV/Vis (MeOH) $\lambda$ ( $\epsilon$ )	330 (5200), 578 (238).

### 10.3.1.5. [L<sup>1</sup>Cu<sub>2</sub>(OH)(NO<sub>3</sub>)(H<sub>2</sub>O)]<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (**11b**)



Zu einer Lösung von 1.00 g (2.10 mmol) HL<sup>1</sup> in 200 ml Methanol werden unter Rühren zwei Äquivalente (471 mg, 4.20 mmol) KO<sup>t</sup>Bu zugegeben. Nach etwa 15 Minuten gibt man zwei Äquivalente (1.01 g, 4.20 mmol) Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O dazu und lässt die Reaktionslösung 5 Stunden bei Raumtemperatur rühren. Anschließend entfernt man das Lösungsmittel im Vakuum. Den blauen Rückstand nimmt man in 20 ml Wasser auf und lässt das Lösungsmittel sehr langsam verdampfen. Die erhaltenen blauen Kristalle sind analysenrein und für die Röntgenstrukturanalyse geeignet.

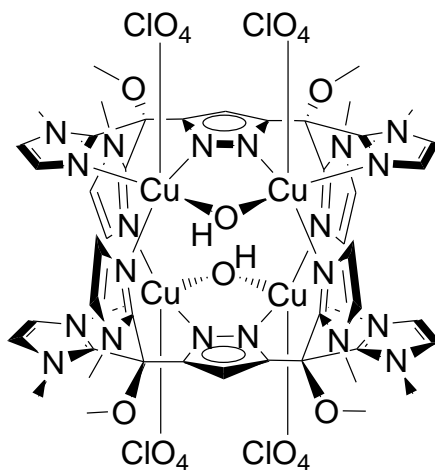
Summenformel	C <sub>46</sub> H <sub>60</sub> Cu <sub>4</sub> N <sub>24</sub> O <sub>20</sub>
Molgewicht	1523.32 g/mol
Ausbeute	0.98 g (0.64 mmol, 62%)

$\tilde{\nu}$

## Experimenteller Teil

IR (KBr) (cm <sup>-1</sup> )	3620 (m), 3469 (br), 3128 (s), 3022 (m), 2965 (s), 2836 (m), 2412, (m), 2334 (m), 1742 (m), 1648 (s), 1547 (m), 1489 (m), 1440 (m), 1383 (vs), 1353 (m), 1311 (s), 1225 (m), 1182 (m), 1159 (w), 1078 (s), 1038 (m), 975 (s), 910 (s), 829 (m), 761 (s), 732 (s), 684 (s), 555 (m).
MS (FAB <sup>+</sup> ) m/z (%)	1424 (9, [L <sup>1</sup> <sub>2</sub> Cu <sub>4</sub> (OH) <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> ), 1406 (34, [L <sup>1</sup> <sub>2</sub> Cu <sub>4</sub> (O)(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> ), 1361 (35, [L <sup>1</sup> <sub>2</sub> Cu <sub>4</sub> (OH)(O)(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> ), 1344 (100, [L <sup>1</sup> <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O)(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> ), 1282 (19, [L <sup>1</sup> <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> (OH)(H <sub>2</sub> O)(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> ), 1282 (50, [L <sup>1</sup> <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> (OH)(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> ), 1138 (16, [L <sup>1</sup> <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> )] <sup>+</sup> ).
UV/Vis (H <sub>2</sub> O) λ (ε)	330 (6610), 573 (323).
UV/Vis (KBr) λ	575, 335, 236.
Elementaranalyse	für <b>11b</b> · 10 H <sub>2</sub> O ber.: C 32.43, H 4.73, N 19.73 gef.: C 32.05, H 4.64, N 19.23.

### 10.3.1.6. [L<sup>1</sup>Cu<sub>2</sub>(OH)(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (**12**)

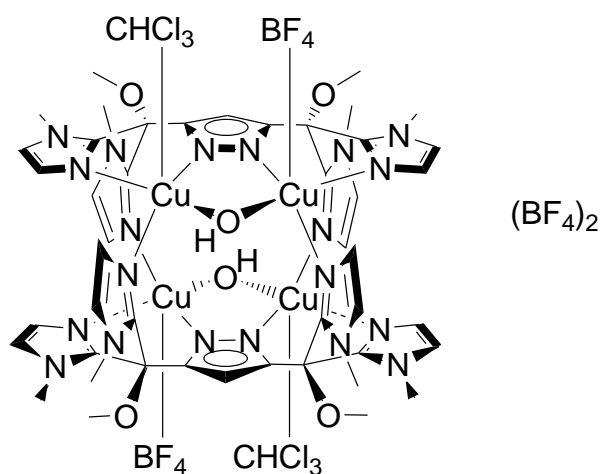


Zu einer Lösung von 225 mg (0.47 mmol) HL<sup>1</sup> in 40 ml trockenem und entgastem Propionitril wird unter Schutzgas und Rühren ein Äquivalent (53 mg, 0.47 mmol) KO<sup>t</sup>Bu zugegeben. Nach etwa 15 Minuten entgast man die entstandene Reaktionslösung erneut und gibt zwei Äquivalente (309 mg, 0.94 mmol) [Cu(CH<sub>3</sub>CN)<sub>4</sub>]ClO<sub>4</sub> hinzu. Nach

ca. 30 Minuten hat sich die Lösung von hellgelb über tiefblau nach blau verfärbt. Das Lösungsmittel wird im Hochvakuum entfernt und der verbleibende Rückstand in wenig Acetonitril aufgenommen. Nach Filtration schichtet man die grüne Lösung auf Chloroform. Die erhaltenen violetten Kristalle sind analysenrein und für die Röntgenstrukturanalyse geeignet.

Zu einer Lösung von 250 mg (0.53 mmol) HL<sup>1</sup> in 50 ml Acetonitril werden unter Rühren zwei Äquivalente (118 mg, 1.05 mmol) KO<sup>t</sup>Bu zugegeben. Nach etwa 15 Minuten gibt man zwei Äquivalente (389 mg, 1.05 mmol) Cu(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O dazu und lässt die Reaktionslösung 5 Stunden bei Raumtemperatur rühren. Anschließend entfernt man das Lösungsmittel im Vakuum. Den blauen Rückstand nimmt man in 20 ml Acetonitril auf, filtriert diese Lösung in ein Schlenkrohr und überschichtet vorsichtig mit 75 ml Diethylether. Die erhaltenen blauen Kristalle sind analysenrein und für die Röntgenstrukturanalyse geeignet.

Summenformel	C <sub>46</sub> H <sub>56</sub> Cl <sub>4</sub> Cu <sub>4</sub> N <sub>20</sub> O <sub>22</sub>
Molgewicht	1637.07 g/mol
Ausbeute	50 mg (0.03 mmol, 6%)
IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm <sup>-1</sup> )	3616 (m), 3450 (br), 3130 (m), 2965 (m), 2879 (w), 2838 (w), 2016 (w), 1623 (w), 1548 (m), 1489 (s), 1439 (m), 1354 (m), 1288 (m), 1227 (m), 1089 (vs), 1042 (m), 978 (s), 910 (s), 801 (w), 756 (m), 731 (m), 684 (m), 621 (s), 560 (w), 483 (w).
MS (FAB <sup>+</sup> ) m/z (%)	1537.6 (46, [L <sub>2</sub> Cu <sub>4</sub> (OH) <sub>2</sub> (ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> ), 719.1 (100, [LCu <sub>2</sub> (OH)(ClO <sub>4</sub> )] <sup>+</sup> ).
UV/Vis (MeCN) $\lambda$ ( $\epsilon$ )	566 (296), 336 (6350), 227 (84400).
UV/Vis (KBr) $\lambda$	579, 336, 237.
Elementaranalyse	für <b>12</b> · CHCl <sub>3</sub> ber.: C 32.10, H 3.38, N 15.93 gef.: C 32.06, H 3.45, N 15.86.

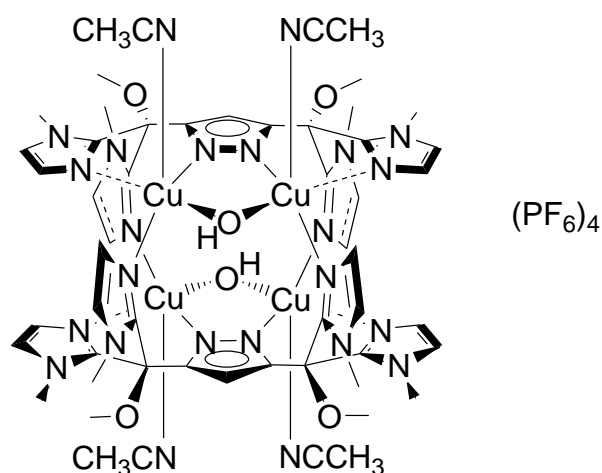
10.3.1.7.  $[L^1Cu_2(OH)(BF_4)(CHCl_3)]_2(BF_4)_2$  (**13**)


Zu einer Lösung von 250 mg (0.53 mmol) HL<sup>1</sup> in 50 ml Methanol werden unter Rühren zwei Äquivalente (118 mg, 1.05 mmol) KO<sup>t</sup>Bu zugegeben. Nach etwa 15 Minuten gibt man zwei Äquivalente (327 mg, 1.05 mmol) Cu(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O dazu und lässt die Reaktionslösung 5 h bei Raumtemperatur rühren. Anschließend entfernt man das Lösungsmittel im Vakuum. Den blauen Rückstand nimmt man in 20 ml Acetonitril auf, filtriert und schichtet diese Lösung in einem Schlenkrohr vorsichtig auf 60 ml Chloroform. Die erhaltenen blauen Kristalle sind analysenrein und für die Röntgenstrukturanalyse geeignet.

Summenformel	C <sub>48</sub> H <sub>58</sub> B <sub>4</sub> Cl <sub>6</sub> Cu <sub>4</sub> F <sub>16</sub> N <sub>20</sub> O <sub>6</sub>
Molgewicht	1825.17 g/mol
Ausbeute	62 mg (0.03 mmol, 5%)
IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm <sup>-1</sup> )	3623 (m), 3570 (m), 3431 (br), 3156 (m), 3136 (m), 2959 (m), 2939 (m), 2836 (m), 1634 (m), 1548 (m), 1492 (s), 1440 (m), 1355 (m), 1290 (m), 1228 (m), 1163 (s), 1061 (vs), 977 (s), 909 (s), 811 (w), 757 (m), 731 (m), 686 (m), 630 (w), 560 (w), 521 (m), 480 (w).
MS (FAB <sup>+</sup> ) m/z (%)	1498.6 (21, [L <sub>2</sub> Cu <sub>4</sub> (OH) <sub>2</sub> (BF <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> ), 705.8 (54, [LCu <sub>2</sub> (OH)(BF <sub>4</sub> )] <sup>+</sup> ).
UV/Vis (MeCN) $\lambda$ ( $\epsilon$ )	561 (207), 334 (4890), 227 (67500).
UV/Vis (KBr) $\lambda$	575, 334, 237.

Elementaranalyse	für <b>13</b>
	ber.: C 34.83, H 3.56, N 17.66
	gef.: C 34.47, H 3.71, N 18.00.

10.3.1.8.  $[L^1Cu_2(OH)(CH_3CN)_2]_2(PF_6)_4$  (**28**)



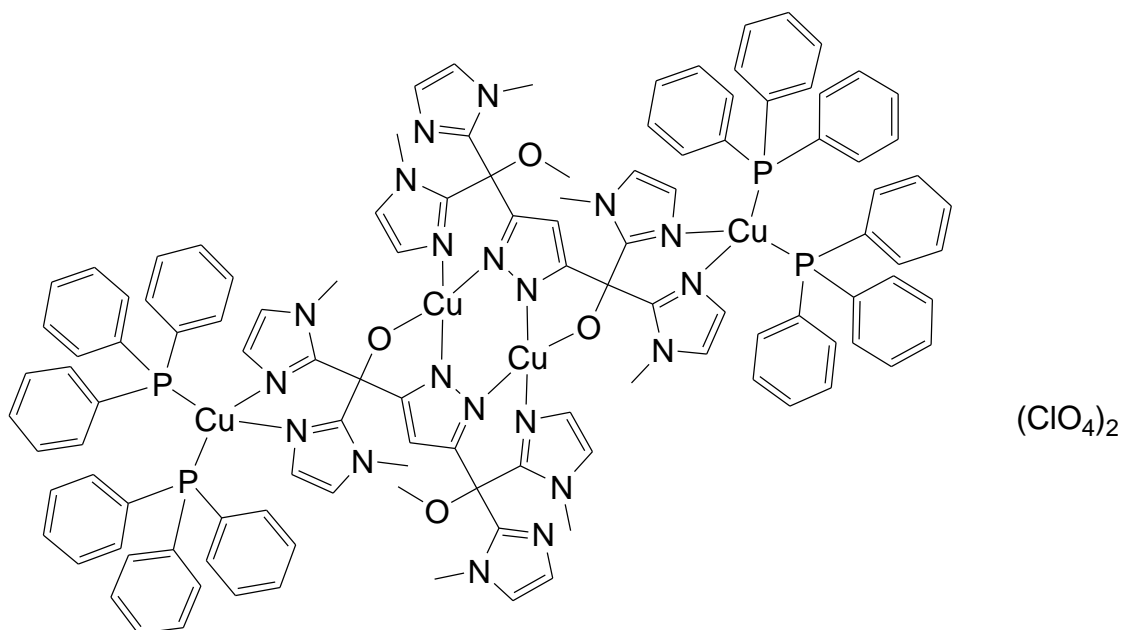
In der Glovebox werden 300 mg (0.63 mmol) HL<sup>1</sup> und ein Äquivalent (71 mg, 0.63 mmol) KO<sup>t</sup>Bu in 20 ml Acetonitril gelöst. Nach etwa 10 Minuten gibt man eine Lösung von zwei Äquivalenten (470 mg, 1.26 mmol) [Cu(CH<sub>3</sub>CN)<sub>4</sub>]PF<sub>6</sub> in 10 ml Acetonitril dazu. Die Reaktionslösung wird 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Reaktionsgefäß ausgeschleust, Vakuum angelegt und mit CO<sub>2</sub> unter Rühren belüftet. Die Lösung lässt man über Nacht rühren. Danach überführt man die Lösung in ein Schlenkrohr, überschichtet mit 20 ml eines 1:1-Gemisches Acetonitril:Diethylether und abschließend noch mit 80 ml Diethylether. Die erhaltenen violetten Kristalle sind analysenrein und für die Röntgenstrukturanalyse geeignet.

Summenformel	C <sub>54</sub> H <sub>68</sub> Cu <sub>4</sub> F <sub>24</sub> N <sub>24</sub> O <sub>6</sub> P <sub>4</sub>
Molgewicht	1983.33 g/mol
Ausbeute	230 mg (0.12 mmol, 37 %)
IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm <sup>-1</sup> )	3675 (m), 3632 (m), 3420 (br), 3175 (m), 3150 (m), 2946 (m), 2834 (m), 1627 (m), 1548 (m), 1488 (s), 1439 (m), 1354 (m), 1288 (m), 1226 (m), 1162 (s), 1087 (vs), 981 (s), 911

	(s), 836 (vs), 758 (s), 730 (s), 685 (s), 630 (w), 557 (vs), 469 (w).
MS (FAB <sup>+</sup> ) m/z (%)	1673.2 (94, [L <sub>2</sub> Cu <sub>4</sub> (OH) <sub>2</sub> (PF <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> ), 1528.2 (28, [L <sub>2</sub> Cu <sub>4</sub> (OH) <sub>2</sub> (PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> ), 1511.2 (23, [L <sub>2</sub> Cu <sub>4</sub> (OH)(PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> ), 1384.2 (82, [L <sub>2</sub> Cu <sub>4</sub> (OH) <sub>2</sub> (PF <sub>6</sub> )] <sup>+</sup> ), 1239.1 (56, [L <sub>2</sub> Cu <sub>4</sub> (OH) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> ),
UV/Vis (MeCN) λ (ε)	560 (295), 335 (6490), 232 (50100).
Elementaranalyse	für <b>28</b> - 2.5 CH <sub>3</sub> CN ber.: C 31.28, H 3.29, N 16.00, gef.: C 30.98, H 3.49, N 15.76.

### 10.3.2. Darstellung von Kupfer(I)-Komplexen

#### 10.3.2.1. [L<sup>1-Me</sup>Cu{Cu(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}]<sub>2</sub>(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (**20**)

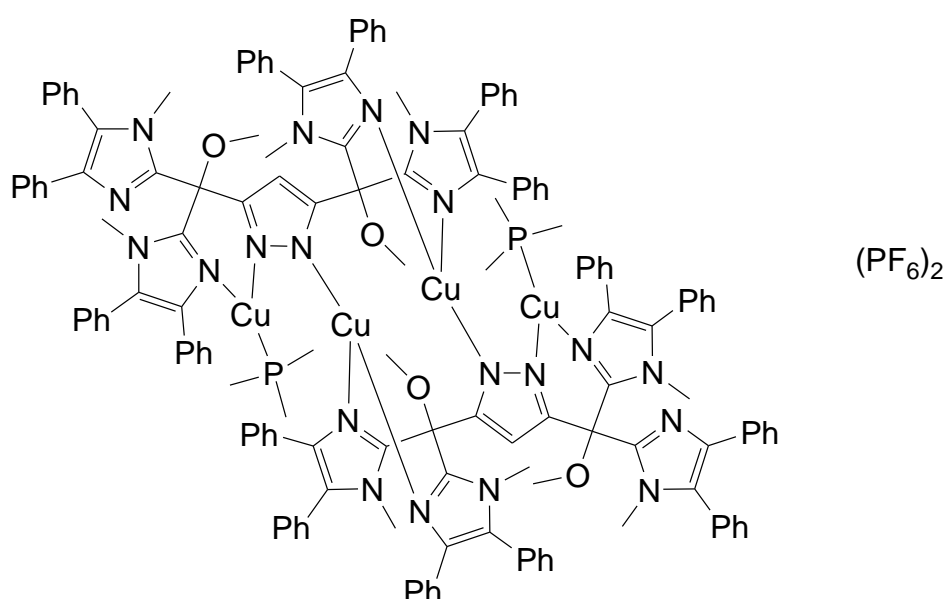


In einem 50 ml Schlenkcolben werden 200 mg (0.42 mmol) HL<sup>1</sup> in 15 ml Acetonitril gelöst und zu (396 mg, 0.42 mmol) Tris(triphenylphosphan)kupfer(I)-phenolat zugefügt. Anschließend gibt man noch ein Äquivalent (137 mg, 0.42 mmol) [Cu(MeCN)<sub>4</sub>]ClO<sub>4</sub>, gelöst in 10 ml Acetonitril, dazu und lässt die Lösung über Nacht rühren. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand erneut in 7 ml Dichlormethan

aufgenommen und filtriert. Nach Dampfdiffusion mit Diethylether werden rote Kristalle erhalten, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet sind.

Summenformel	$C_{116}H_{108}Cu_4N_{20}O_{12}P_4Cl_2$
Molgewicht	2423.25 g/mol
Ausbeute	5.4 mg (mmol, %)

10.3.2.2.  $[L^3Cu_2(PMe_3)]_2(PF_6)_2$  (**16**)



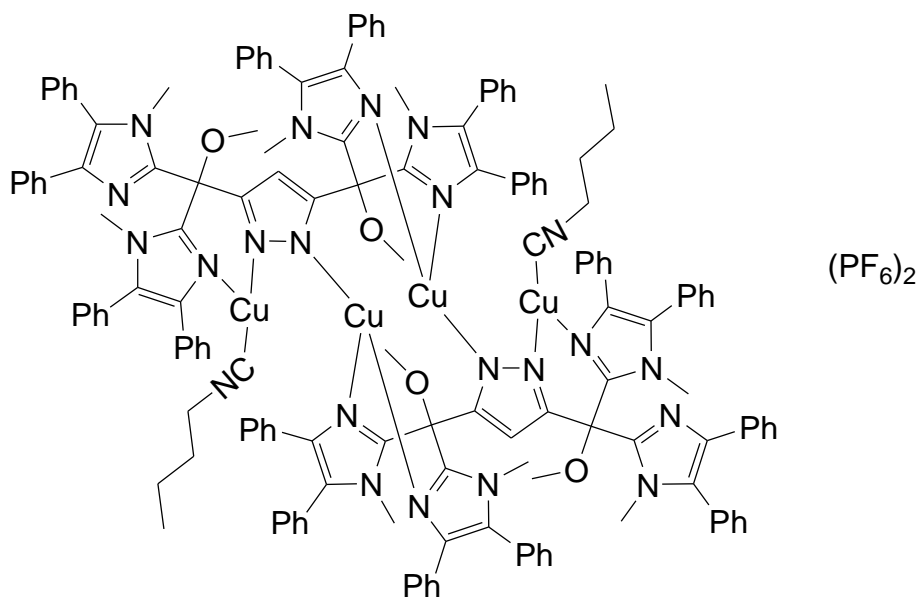
In einem 50 ml Schlenkcolben werden 500 mg (0.46 mmol) HL<sup>3</sup> und 51 mg (0.46 mmol) KO<sup>t</sup>Bu in 10 ml THF gelöst. Anschließend gibt man eine Lösung von 343 mg (0.96 mmol) [Cu(MeCN)<sub>4</sub>]PF<sub>6</sub>, gelöst in 10 ml Acetonitril, dazu und lässt die Lösung etwa 15 Minuten rühren. Danach werden noch zwei Äquivalente einer 1.0 M Trimethylphosphinlösung in THF (0.92 ml, 0.92 mmol) zugefügt und die Lösung für weitere 15 Minuten gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand erneut in 5 ml Dichlormethan aufgenommen und filtriert. Nach Dampfdiffusion mit Diethylether werden farblose Kristalle erhalten. Diese sind analysenrein und für die Röntgenstrukturanalyse geeignet.

Summenformel	$C_{148}H_{136}Cu_4N_{20}O_4P_4F_{12}$
Molgewicht	2864.91 g/mol

## Experimenteller Teil

Ausbeute	279.8 mg (0.1 mmol, 42 %)
IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm <sup>-1</sup> )	3352 (br), 3057 (m), 2965 (m), 2904 (m), 2833 (w), 1963 (w), 1896 (w), 1825 (w), 1603 (vs), 1577 (m), 1504 (s), 1480 (s), 1444 (vs), 1385 (s), 1307 (m), 1289 (m), 1231 (w), 1201 (w), 1141 (w), 1127 (w), 1074 (vs), 1057 (s), 1026 (s), 1000 (m), 986 (s), 961 (vs), 917 (vs), 837 (vs), 788 (s), 773 (s), 729 (m), 697 (s), 651 (w), 557 (vs), 522 (w).
<sup>1</sup> H-NMR (CD <sub>3</sub> CN)	6.90-7.55 (m, 32 H, H <sup>Ph</sup> ), 6.35-6.90 (m, 8 H, H <sup>Ph</sup> ), 3.25-3.70 (m, 18 H, NCH <sub>3</sub> + OCH <sub>3</sub> ), 0.21 (d, 6 H, <sup>2</sup> J = 7.0 Hz, PCH <sub>3</sub> ).
<sup>13</sup> C-NMR (CD <sub>3</sub> CN)	149.3, 148.0, 146.8, 145.4, 137.1, 135.0, 132.5, 132.2, 132.1, 131.0, 130.3, 130.2, 130.0, 130.0, 129.7, 129.3, 129.2, 129.0, 128.9, 128.4, 128.2, 128.1, 127.7, 105.0 (C <sup>Pz4</sup> ), 79.7 (COCH <sub>3</sub> ), 54.0 (OCH <sub>3</sub> ), 53.6 (OCH <sub>3</sub> ), 35.4 (NCH <sub>3</sub> ), 33.7 (NCH <sub>3</sub> ), 14.9 (d, <sup>1</sup> J = 25.8 Hz, C <sup>PMe<sub>3</sub></sup> ).
<sup>31</sup> P-NMR (CD <sub>3</sub> CN)	-44.8 (br, P <sup>PMe<sub>3</sub></sup> ), -46.7 (s, P <sup>PMe<sub>3</sub></sup> ), -144.2 (sept, P <sup>PF<sub>6</sub></sup> ),
MS (ESI) m/z (%)	1363.6 (13, [L <sup>3</sup> Cu <sub>2</sub> (PMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> ), 1287.4 (24, [L <sup>3</sup> Cu <sub>2</sub> (PMe <sub>3</sub> )] <sup>+</sup> ), 1223.5 (6, [L <sup>3</sup> Cu(PMe <sub>3</sub> )] <sup>+</sup> ), 1147.4 (100, [L <sup>3</sup> Cu] <sup>+</sup> ).
Hochauflösende Masse (ESI, MeCN)	berechnet: [L <sup>3</sup> Cu <sub>2</sub> (PMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> 1361.42927 gefunden: 1361.43109 berechnet: [L <sup>3</sup> Cu <sub>2</sub> (PMe <sub>3</sub> )] <sup>+</sup> 1285.38509 gefunden: 1285.38571 berechnet: [L <sup>3</sup> Cu (PMe <sub>3</sub> )] <sup>+</sup> 1223.46598 gefunden: 1223.46285 berechnet: [H <sub>2</sub> L <sup>3</sup> ] <sup>+</sup> 1085.49785 gefunden: 1085.49329
Elementaranalyse	für <b>16</b> · 5.6 CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ber.: C 55.19, H 4.50, N 8.38 gef.: C 55.14, H 4.51, N 8.25.



10.3.2.3.  $[L^3Cu_2(nBuNC)]_2(PF_6)_2$  (17)


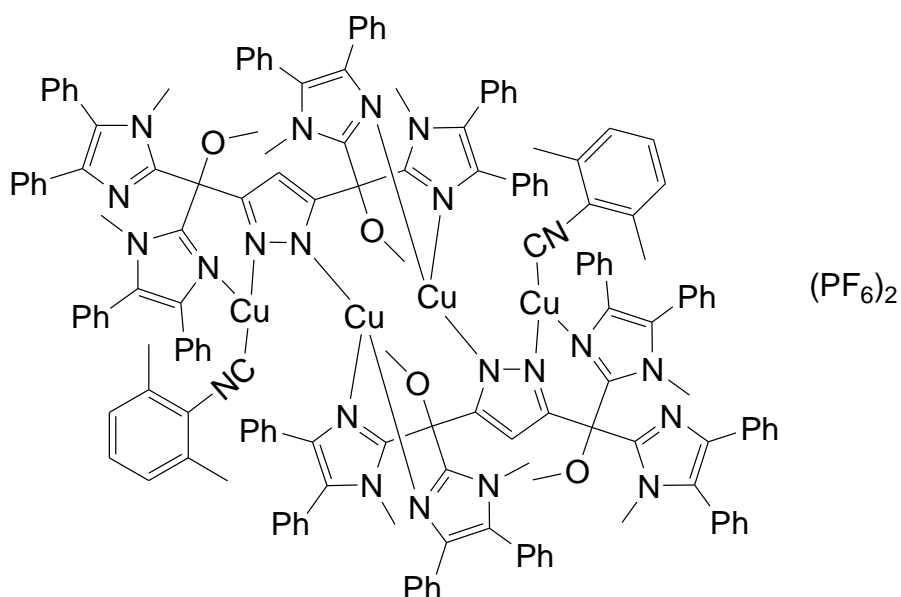
In einem 50 ml Schlenkkolben werden 500 mg (0.46 mmol)  $HL^3$  und 51 mg (0.46 mmol)  $KO^tBu$  in 10 ml THF gelöst. Anschließend gibt man eine Lösung von 343 mg (0.92 mmol)  $[Cu(MeCN)_4]PF_6$ , gelöst in 10 ml Acetonitril, dazu und lässt die Lösung etwa 15 Minuten rühren. Danach werden noch zwei Äquivalente *n*-Butylisocyanid (96  $\mu$ l, 0.92 mmol) zugefügt und die Lösung für weitere 15 Minuten gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand erneut in 5 ml Dichlormethan aufgenommen und filtriert. Nach Dampfdiffusion mit Diethylether werden farblose Kristalle erhalten. Diese sind analysenrein und für die Röntgenstrukturanalyse geeignet.

Summenformel	$C_{152}H_{136}Cu_4N_{22}O_4P_2F_{12}$
Molgewicht	2879.02 g/mol
Ausbeute	658.1 mg (0.23 mmol, 100 %)
IR (KBr) $\tilde{\nu}$ ( $cm^{-1}$ )	3055 (m), 2965 (m), 2960 (m), 2874 (m), 2833 (m), 2196 (vs), 1961 (w), 1890 (w), 1816 (w), 1773 (w), 1603 (s), 1577 (m), 1504 (s), 1480 (s), 1443 (s), 1382 (s), 1341 (m), 1231 (w), 1202 (m), 1142 (w), 1073 (vs), 1024 (s), 985 (s), 964 (w), 921 (vs), 842 (vs), 784 (s), 774 (s), 729 (m), 695 (s), 613 (w), 557 (s).
$^1H$ -NMR ( $CD_3CN$ )	7.10-7.50 (m, 32 H, $H^{Ph}$ ), 7.06 (s, 1 H, $H^{Pz4}$ ), 7.50-7.00 (m, 8 H, $H^{Ph}$ ) 3.05-3.60 (m, 18 H, $NCH_3 + OCH_3$ ), Protonen des

## Experimenteller Teil

---

	Isonitril können nicht eindeutig zugeordnet werden, da sehr breite Signale.
$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ )	148.6, 148.1, 146.7, 145.2, 137.3, 137.3, 134.7, 133.5, 132.8, 132.7, 132.1, 132.0, 130.8, 130.1, 130.1, 130.0, 130.0, 129.9, 129.7, 129.6, 129.5, 129.4, 129.3, 129.2, 129.0, 128.9, 128.8, 128.4, 128.3, 128.2, 128.1, 128.0, 104.4 ( $\text{C}^{\text{Pz4}}$ ), 80.9 ( $\text{COCH}_3$ ), 79.2 ( $\text{COCH}_3$ ), 54.0 ( $\text{OCH}_3$ ), 52.9 ( $\text{OCH}_3$ ), 42.2 ( $\text{C}^{\text{Isonitril-4}}$ ), 34.8 ( $\text{NCH}_3$ ), 34.1 ( $\text{NCH}_3$ ), 31.0 ( $\text{C}^{\text{Isonitril-3}}$ ), 20.1 ( $\text{C}^{\text{Isonitril-2}}$ ), 13.4 ( $\text{C}^{\text{Isonitril-1}}$ ).
MS (ESI, MeCN) m/z (%)	1377.6 (15, $[\text{L}^3\text{Cu}_2(\text{nBuNC})_2]^+$ ), 1292.3 (45, $[\text{L}^3\text{Cu}_2(\text{nBuNC})]^+$ ), 1147.5 (100, $[\text{L}^3\text{Cu}]^+$ ).
Hochauflösende Masse (ESI, MeCN)	berechnet: $[\text{L}^3\text{Cu}_2(\text{nBuNC})_2]^+$ 1375.48790 gefunden: 1375.49076 berechnet: $[\text{HL}^3\text{Cu}_2(\text{nBuNC})_2]^{2+}$ 688.24759 gefunden: 688.24901
Elementaranalyse	für <b>17</b> · 3.8 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ber.: C 58.28, H 4.58, N 9.60 gef.: C 58.41, H 4.63, N 9.58.

10.3.2.4.  $[L^3Cu_2(C_6H_3(CH_3)_2NC)]_2(PF_6)_2$  (**18**)


In einem 50 ml Schlenkkolben werden 500 mg (0.46 mmol)  $HL^3$  und 51 mg (0.46 mmol)  $KO^tBu$  in 10 ml THF gelöst. Anschließend gibt man eine Lösung von 343 mg (0.92 mmol)  $[Cu(MeCN)_4]PF_6$ , gelöst in 10 ml Acetonitril, dazu und lässt die Lösung etwa 15 Minuten rühren. Danach werden noch zwei Äquivalente 2,6-Dimethylphenylisocyanid (121 mg, 0.92 mmol), gelöst in 10 ml Acetonitril, zugefügt und die Lösung für weitere 15 Minuten gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand erneut in 5 ml Dichlormethan aufgenommen und filtriert. Nach Dampfdiffusion mit Diethylether werden farblose Kristalle erhalten. Diese sind analysenrein und für die Röntgenstrukturanalyse geeignet.

Summenformel	$C_{160}H_{136}Cu_4N_{22}O_4P_2F_{12}$
Molgewicht	2975.11 g/mol
Ausbeute	503.1 mg (0.17 mmol, 74 %)
IR (KBr) $\tilde{\nu}$ ( $cm^{-1}$ )	3055 (m), 3032 (m), 2960 (m), 2832 (m), 2155 (vs), 1963 (w), 1898 (w), 1823 (w), 1773 (w), 1603 (s), 1577 (m), 1504 (s), 1480 (s), 1443 (vs), 1387 (s), 1320 (w), 1231 (w), 1204 (w), 1131 (w), 1074 (vs), 1025 (s), 987 (s), 965 (m), 917 (s), 839 (vs), 773 (s), 698 (vs), 557 (s), 506 (w).
$^1H$ -NMR ( $CD_3CN$ )	7.10-7.50 (m, 32 H, $H^{Ph}$ ), 7.06 (s, 1 H, $H^{Pz4}$ ), 7.50-7.00 (m, 8 H, $H^{Ph}$ ) 3.05-3.60 (m, 18 H, $NCH_3 + OCH_3$ ), Protonen der

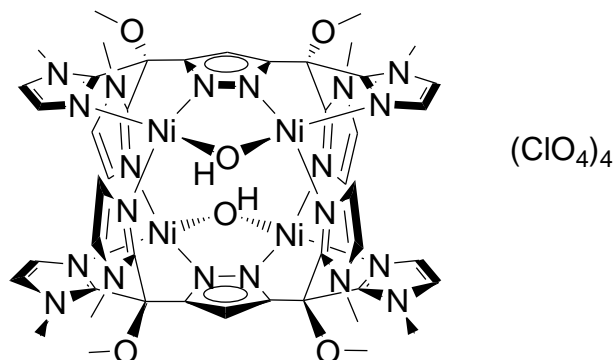
## Experimenteller Teil

---

	Methylgruppen des Isonitrils können nicht eindeutig zugeordnet werden, da Überlagerung mit CD <sub>3</sub> CN.
<sup>13</sup> C-NMR (CD <sub>3</sub> CN)	148.9, 147.9, 146.6, 145.4, 137.6, 137.3, 135.1, 133.8, 132.2, 132.1, 131.0, 130.3, 130.2, 130.0, 129.9, 129.8, 129.4, 128.9, 128.7, 128.5, 128.3, 128.0, 104.3 (C <sup>Pz4</sup> ), 79.4 (COCH <sub>3</sub> ), 79.2 (COCH <sub>3</sub> ), 54.2 (OCH <sub>3</sub> ), 51.6 (OCH <sub>3</sub> ), 34.9 (NCH <sub>3</sub> ), 34.3 (NCH <sub>3</sub> ), 31.0 (C <sup>Isonitril-3</sup> ), 18.6 (C <sup>Me-Isonitril</sup> ).
MS (ESI, MeCN) m/z (%)	1473.7 (7, [L <sup>3</sup> Cu <sub>2</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NC) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> ), 1342.8 (15, [L <sup>3</sup> Cu <sub>2</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NC)] <sup>+</sup> ), 1238.5 (15, [L <sup>3</sup> Cu <sub>2</sub> (CN)] <sup>+</sup> ), 1147.6 (100, [L <sup>3</sup> Cu] <sup>+</sup> ).
Hochauflösende Masse (ESI, MeCN)	berechnet: [L <sup>3</sup> Cu <sub>2</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NC)] <sub>2</sub> <sup>2+</sup> 1340.41439 gefunden: 1340.41943 berechnet: [L <sup>3</sup> Cu] <sup>+</sup> 1147.41915 gefunden: 1147.41933 berechnet: [H <sub>2</sub> L <sup>3</sup> ] <sup>+</sup> 1085.49785 gefunden: 1085.49687
Elementaranalyse	für <b>18</b> · 1.5 CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ber.: C 62.52, H 4.52, N 9.93 gef.: C 62.39, H 4.59, N 10.04.

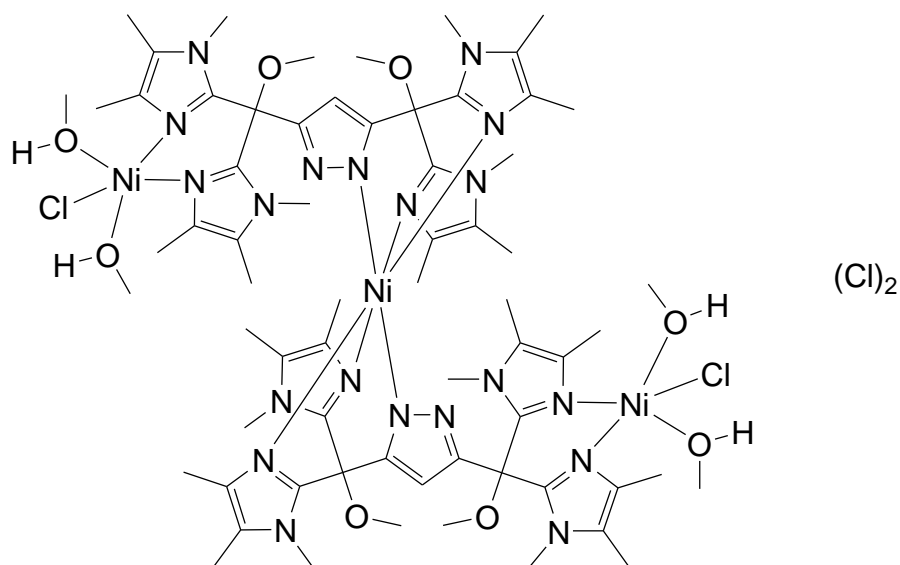
### 10.3.3. Darstellung von Nickel(II)-Komplexen

#### 10.3.3.1. $[L^1Ni_2(OH)]_2(ClO_4)_4$ (21)



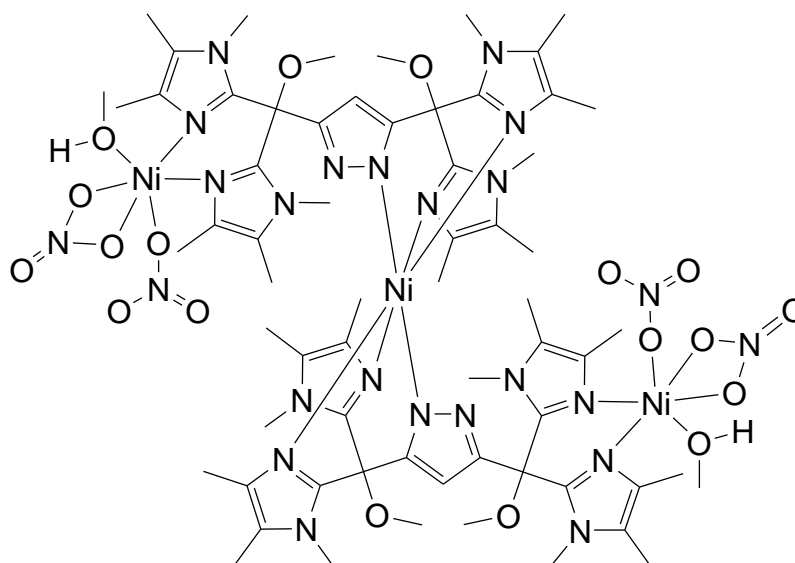
Zu einer Lösung von 400 mg (0.84 mmol)  $HL^1$  in 50 ml Methanol werden unter Rühren zwei Äquivalente (94 mg, 0.84 mmol)  $KO^tBu$  zugegeben. Nach etwa 15 Minuten gibt man zwei Äquivalente (614 mg, 1.68 mmol)  $Ni(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$  sowie vier Äquivalente Trimethylphosphin (1.0 M in Toluol, 3.36 ml, 3.36 mmol) dazu und lässt die Reaktionslösung 5 Stunden bei Raumtemperatur rühren. Anschließend entfernt man das Lösungsmittel im Vakuum, nimmt den Rückstand in 20 ml Acetonitril auf, filtriert und überschichtet diese Lösung in einem Schlenkrohr mit 80 ml Diethylether. Die erhaltenen roten Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse geeignet.

Summenformel	$C_{46}H_{56}Cl_4Ni_4N_{20}O_{22}$
Molgewicht	1617.64 g/mol
Ausbeute	16 mg (0.01 mmol, 3 %)
IR (KBr) $\tilde{\nu}$ ( $cm^{-1}$ )	3460 (br), 3151 (m), 2964 (m), 2836 (w), 2254 (w), 2017 (w), 1550 (m), 1505 (s), 1491 (m), 1436 (m), 1384 (w), 1363 (w), 1289 (s), 1229 (m), 1089 (br), 984 (m), 913 (m), 865 (w), 809 (w), 752 (m), 686 (m), 619 (m).
MS (ESI, MeCN) m/z (%)	1517.2 (5, $\{[L^1Ni_2(OH)(ClO_4)]_2\}^+$ ), 709.3 (49, $[L^1Ni_2(OH)(ClO_4)]^+$ ).

10.3.3.2.  $[\{L^2NiCl(MeOH)_2\}_2Ni]Cl_2$  (**23**)


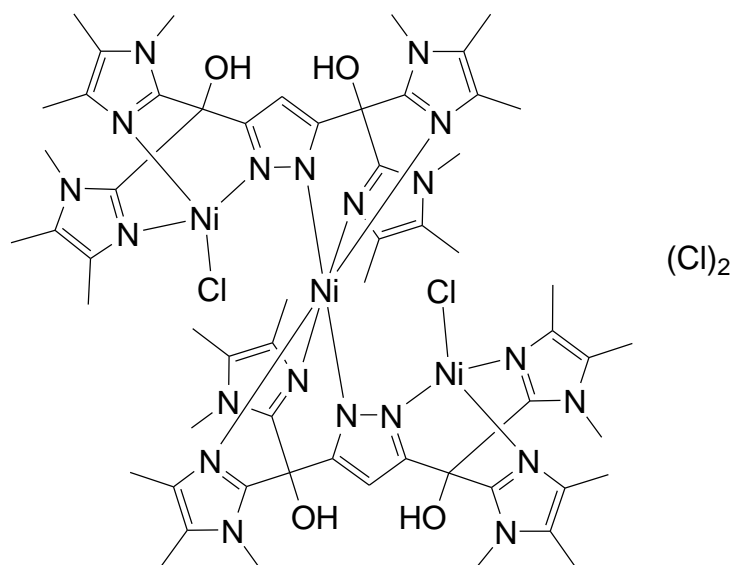
Zu einer Lösung von 500 mg (0.85 mmol)  $HL^2$  in 50 ml Methanol werden unter Rühren zwei Äquivalente (95 mg, 0.85 mmol)  $KO^tBu$  zugegeben. Nach etwa 15 Minuten gibt man zwei Äquivalente (303 mg, 1.27 mmol)  $NiCl_2 \cdot 6H_2O$  dazu und lässt die Reaktionslösung 5 Stunden bei Raumtemperatur rühren. Anschließend entfernt man das Lösungsmittel im Vakuum, nimmt den Rückstand in 20 ml Methanol auf, filtriert und überschichtet diese Lösung in einem Schlenkrohr zunächst mit 20 ml einer 1:1-Mischung von Methanol:Diethylether und dann mit 80 ml Diethylether. Die erhaltenen gelbbraunen Kristalle sind für die Röntgenstrukturanalyse geeignet.

Summenformel	$C_{66}H_{102}Cl_4N_{20}Ni_3O_8 + 5CH_3OH$
Molgewicht	1621.56 g/mol
Ausbeute	407.8 mg (0.25 mmol, 60 %)
IR (KBr) $\tilde{\nu}$ ( $cm^{-1}$ )	3393 (br), 2924 (m), 2833 (w), 2566 (w), 1651 (m), 1620 (m), (vs), 1445 (m), 1410 (m), 1340 (w), 1306 (w), 1224 (m), 1168 (w), 1114 (m), 1076 (m), 1033 (s), 1024 (s), 994 (m), 967 (w), 916 (s), 879 (s), 779 (m), 739 (w), 521 (w).
UV/Vis (MeOH) $\lambda$ ( $\epsilon$ )	726 (44), 426 (151), 239 (52095), 203 (80838).
UV/Vis (KBr) $\lambda$	706, 415, 242.

10.3.3.3.  $[\{L^2Ni(NO_3)_2(MeOH)\}_2Ni]$  (**22**)


Zu einer Lösung von 300 mg (0.51 mmol)  $HL^2$  in 50 ml Methanol werden unter Rühren zwei Äquivalente (57 mg, 0.51 mmol)  $KO^tBu$  zugegeben. Nach etwa 15 Minuten gibt man zwei Äquivalente (223 mg, 0.76 mmol)  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  dazu und lässt die Reaktionslösung 5 Stunden bei Raumtemperatur rühren. Anschließend entfernt man das Lösungsmittel im Vakuum, nimmt den Rückstand in 20 ml Methanol auf, filtriert und überschichtet diese Lösung in einem Schlenkrohr zunächst mit 20 ml einer 1:1-Mischung Methanol:Diethylether und danach mit 80 ml Diethylether. Die erhaltenen grünen Kristalle sind für die Röntgenstrukturanalyse geeignet.

Summenformel	$C_{64}H_{94}N_{24}Ni_3O_{18} + 2Et_2O$
Molgewicht	1663.68 g/mol
Ausbeute	140.5 mg (0.09 mmol, 33 %)
IR (KBr) $\tilde{\nu}$ ( $cm^{-1}$ )	3564 (s), 3418 (br), 2934 (s), 2827 (w), 2604 (w), 1892 (br), 1619 (s), 1488 (vs), 1445 (s), 1408 (s), 1384 (s), 1352 (s), 1295 (vs), 1220 (m), 1119 (m), 1085 (m), 1027 (m), 995 (m), 916 (s), 826 (m), 811 (m), 784 (m), 739 (w), 522 (w).
MS (ESI, MeOH) m/z (%)	1534.5 (25, $[[\{L^2Ni(NO_3)_2\}_2Ni]NO_3]^+$ , 737.4 (47, $[\{L^2Ni(NO_3)_2\}_2Ni]^{2+}$ ), 645.4 (100, $[L^2Ni]^+$ ).
UV/Vis (DMF) $\lambda$ ( $\epsilon$ )	639 (32).
UV/Vis (KBr) $\lambda$	644, 345, 245.

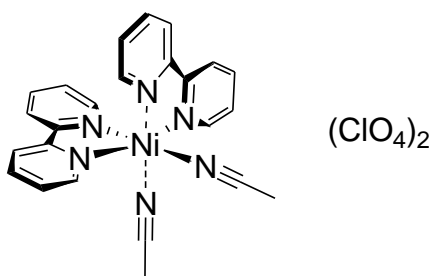
10.3.3.4.  $[\{L^5Ni(Cl)\}_2Ni](Cl)_2$  (**25**)


Zu einer Lösung von 600 mg (1.07 mmol)  $HL^5$  in 50 ml Methanol werden unter Rühren zwei Äquivalente (240 mg, 2.14 mmol)  $KO^tBu$  zugegeben. Nach etwa 15 Minuten gibt man zwei Äquivalente (508 mg, 2.14 mmol)  $NiCl_2 \cdot 6H_2O$  dazu und lässt die Reaktionslösung 2 Stunden bei Raumtemperatur rühren. Anschließend entfernt man das Lösungsmittel im Vakuum, nimmt den Rückstand in 10 ml Methanol auf, filtriert und überschichtet diese Lösung in einem Schlenkrohr zunächst mit 20 ml eines 1:1-Gemisches Methanol:Diethylether und anschließend noch mit 60 ml Diethylether. Die erhaltenen orangebraun gefärbten Kristalle sind für die Röntgenstrukturanalyse geeignet.

Summenformel	$C_{58}H_{78}Cl_4N_{20}Ni_3O_4$
Molgewicht	1437.28 g/mol
Ausbeute	37 mg (0.03 mmol, 5 %)
IR (KBr) $\tilde{\nu}$ ( $cm^{-1}$ )	3377 (br), 3209 (br), 2954 (m), 2923 (m), 1665 (s), 1613 (s), 1496 (vs), 1444 (s), 1414 (s), 1363 (m), 1311 (m), 1226 (m), 1152 (vs), 1028 (w), 985 (m), 906 (vs), 871 (w), 790 (s), 745 (m), 684 (w), 448 (w).
UV/Vis (MeCN) $\lambda$ ( $\epsilon$ )	637 (36), 457 (54), 237 (61098), 203 (60307).
UV/Vis (KBr) $\lambda$	897, 507, 466, 289, 248.



10.3.3.5.  $[\text{Ni}(\text{bipy})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{ClO}_4)_2$  (**26**)



Zu einer Lösung von 400 mg (0.84 mmol) HL<sup>1</sup> in 50 ml Methanol werden unter Rühren ein Äquivalent (47 mg, 0.42 mmol) KO<sup>t</sup>Bu zugegeben. Nach etwa 15 Minuten gibt man zwei Äquivalente (251 mg, 1.68 mmol) Ni(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O sowie zwei Äquivalente 2,2'-Bipyridin (262 mg, 1.68 mmol) dazu und lässt die Reaktionslösung 5 Stunden bei Raumtemperatur rühren. Anschließend entfernt man das Lösungsmittel im Vakuum, nimmt den Rückstand in 20 ml Acetonitril auf, filtriert und überschichtet diese Lösung in einem Schlenkrohr mit 80 ml Diethylether. Die erhaltenen roten Kristalle sind analysenrein und für die Röntgenstrukturanalyse geeignet.

Zu einer Lösung von 2.00 g, 12.83 mmol 2,2'-Bipyridin in 50 ml Acetonitril wird unter Rühren ein halbes Äquivalent (2.35 g, 6.41 mmol) Ni(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O zugegeben und lässt die Reaktionslösung 3 Stunden bei Raumtemperatur rühren. Anschließend entfernt man das Lösungsmittel im Vakuum, nimmt den Rückstand in 10 ml Acetonitril auf, filtriert in ein Schlenkrohr und überschichtet diese Lösung zunächst mit 20 ml eines 1:1-Gemisches Acetonitril:Diethylether und dann mit 100 ml Diethylether. Die erhaltenen violetten Kristalle sind analysenrein und für die Röntgenstrukturanalyse geeignet.

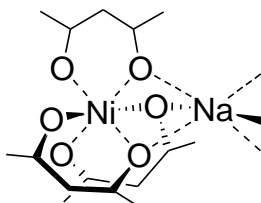
Summenformel	C <sub>24</sub> H <sub>22</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>6</sub> NiO <sub>8</sub>
Molgewicht	652.09 g/mol
Ausbeute	2.41 g (3.70 mmol, 58 %)
IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm <sup>-1</sup> )	3245 (s), 3210 (s), 3118 (s), 3085 (s), 2995 (s), 2934 (s), 2314 (vs), 2284 (vs), 2019 (vs), 1602 (vs), 1572 (vs), 1494 (m), 1475 (vs), 1444 (vs), 1374 (m), 1317 (s), 1284 (w), 1249 (s), 1220 (w), 1096 (vs), 931 (m), 809 (w), 763 (vs), 735 (s), 655 (m), 622 (vs), 442 (m), 413 (m).

## Experimenteller Teil

---

MS (FAB) m/z (%)	1039.0 (4, $[\{\text{Ni}(\text{bipy})_2(\text{ClO}_4)\}_2(\text{ClO}_4)]^+$ ), 469.0 (100, $[\text{Ni}(\text{bipy})_2(\text{ClO}_4)]^+$ ), 370.1 (39, $[\text{Ni}(\text{bipy})_2]^+$ ), 313.0 (17, $[\text{Ni}(\text{bipy})(\text{ClO}_4)]^+$ ), 214.0 (51, $[\text{Ni}(\text{bipy})]^+$ ).
UV/Vis (MeCN) $\lambda$ ( $\epsilon$ )	859 (9), 531 (9), 281 (24200), 244 (23200).
Elementaranalyse	für <b>26</b> ber.: C 44.21, H 3.40, N 12.89, gef.: C 43.73, H 3.33, N 12.61.

### 10.3.3.6. $\text{Na}[\text{Ni}(\text{acac})_3]$ (**27**)



Zu einer Lösung von 400 mg (0.84 mmol) HL<sup>1</sup> in 100 ml Methanol wird unter Rühren KO<sup>t</sup>Bu (94 mg, 0.84 mmol) zugegeben. Nach etwa 15 Minuten gibt man je ein Äquivalent Ni(acac)<sub>2</sub> (216 mg, 0.84 mmol) und Ni(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (307 mg, 0.84 mmol) dazu und lässt die Reaktionslösung 5 Stunden bei Raumtemperatur rühren. Anschließend entfernt man das Lösungsmittel im Vakuum, nimmt den Rückstand in 20 ml Acetonitril auf, filtriert und überschichtet diese Lösung in einem Schlenkrohr mit 80 ml Diethylether. Die erhaltenen türkis gefärbten Kristalle sind analysenrein und für die Röntgenstrukturanalyse geeignet.

Zu einer Lösung von 3.00 g, 30.00 mmol Acetylaceton in 30 ml Wasser wird unter Rühren 1.20 g (30.00 mmol) gemörsertes Natriumhydroxid zugegeben. Danach gibt man eine Lösung von 1.19 g (5.00 mmol) NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, gelöst in 20 ml Wasser, zu. Die resultierende grüne Lösung wird mit 150 ml Wasser verdünnt und 3 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nachdem die Lösung filtriert wurde, lässt man das Lösungsmittel sehr langsam abdampfen. Die erhaltenen blau-grünen Kristalle sind analysenrein und für die Röntgenstrukturanalyse geeignet.

## Experimenteller Teil

---

Summenformel	$C_{15}H_{21}NaNiO_6$
Molgewicht	379.01 g/mol
Ausbeute	853.8 mg (2.25 mmol, 45 %)
IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm <sup>-1</sup> )	3403 (br), 3240 (w), 3076 (w), 2989 (m), 2925 (m), 2449 (w), 1959 (m), 1616 (vs), 1521 (vs), 1465 (vs), 1400 (vs), 1261 (s), 1200 (s), 1020 (vs), 934 (vs), 766 (vs), 661 (m), 591 (s), 427 (m).
MS (EI) m/z (%)	256.0 (100, Ni(acac) <sub>2</sub> ), 241(78, Ni(acac) <sub>2</sub> – Me), 156.9 (72, (Ni(acac))).
Elementaranalyse	für <b>27</b> · 2.3 H <sub>2</sub> O ber.: C 42.85, H 6.14, gef.: C 42.52, H 5.64.

## 10.4 Röntgenographischer Anhang

Verbindung	2a	8
Formel	$C_{34}H_{32}N_{10}O_3$ + (2 THF + 0.25 H <sub>2</sub> O)	$C_{27}H_{34}Cu_2N_{10}O_7$ + 2 CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
<i>M</i> [g mol <sup>-1</sup> ]	681.33	907.57
Kristallgröße [mm]	0.39 x 0.34 x 0.22	0.51 x 0.15 x 0.13
Kristallsystem	monoklin	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>P</i> -1
<i>a</i> [Å]	11.6344(8)	11.9639(9)
<i>b</i> [Å]	15.6169(7)	12.2627(9)
<i>c</i> [Å]	19.7941(13)	14.4928(11)
$\alpha$ [°]	90	112.812(6)
$\beta$ [°]	96.224(5)	104.426(6)
$\gamma$ [°]	90	94.924(6)
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	3575.3(4)	1858.1(2)
<i>Z</i>	4	2
$\rho_{\text{ber.}}$ [g cm <sup>-3</sup> ]	1.266	1.622
$\mu$ (Mo-K $\alpha$ ) [mm <sup>-1</sup> ]	0.088	1.491
<i>F</i> (000)	1458	928
$\theta$ Bereich [°]	1.66 - 24.77	1.60 - 24.79
<i>hkl</i> Bereich	$\pm 13, \pm 18, \pm 23$	$\pm 14, -13 - 14, \pm 16$
Gemessene Reflexe	39634	16549
Unabhängige Reflexe [ <i>R</i> <sub>int</sub> ]	6104 [0.0894]	6145 [0.0438]
Verfeinerte Parameter	561	481
Goodness-of-fit	1.002	1.032
<i>R</i> 1 ( <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> ))	0.0444	0.0290
<i>wR</i> 2 (alle Daten)	0.1025	0.0716
Restelektronendichte [e Å <sup>-3</sup> ]	0.247 / -0.247	0.657 / -0.480

Röntgenographischer Anhang

Verbindung	10	11a
Formel	$C_{48}H_{64}Cu_4N_{24}O_{16}S_2$ + 5 MeOH	$C_{48}H_{64}Cu_4N_{24}O_{20}$ + Et <sub>2</sub> O
<i>M</i> [g mol <sup>-1</sup> ]	1655.68	1625.51
Kristallgröße [mm]	0.49 x 0.35 x 0.26	0.36 x 0.32 x 0.28
Kristallsystem	triklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>
<i>a</i> [Å]	10.8898(9)	13.2857(10)
<i>b</i> [Å]	12.1806(11)	16.8144(15)
<i>c</i> [Å]	14.4307(12)	14.6801(12)
$\alpha$ [°]	98.065(7)	90
$\beta$ [°]	90.051(7)	101.659(6)
$\gamma$ [°]	114.105(6)	90
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	1726.4(3)	3211.7(5)
<i>Z</i>	1	2
$\rho_{\text{ber.}}$ [g cm <sup>-3</sup> ]	1.593	1.681
$\mu$ (Mo-K $\alpha$ ) [mm <sup>-1</sup> ]	1.362	1.402
<i>F</i> (000)	858	1676
$\theta$ Bereich [°]	1.85 - 24.58	1.86 - 24.81
<i>hkl</i> Bereich	±12, ±14, ±16	-15 - 14, ±19, -16 - 17
Gemessene Reflexe	26247	16519
Unabhängige Reflexe [ <i>R</i> <sub>int</sub> ]	5778 [0.0524]	5319 [0.048]
Verfeinerte Parameter	469	465
Goodness-of-fit	1.038	1.077
<i>R</i> 1 ( <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> ))	0.0494	0.0587
w <i>R</i> 2 (alle Daten)	0.1381	0.1525
Restelektronendichte [e Å <sup>-3</sup> ]	0.882 / -0.712	1.416 / -0.721

Röntgenographischer Anhang

Verbindung	11b	12
Formel	$C_{46}H_{70}Cu_4N_{24}O_{25}$ + 5 H <sub>2</sub> O	$C_{46}H_{56}Cl_4Cu_4N_{20}O_{22}$ + CHCl <sub>3</sub>
<i>M</i> [g mol <sup>-1</sup> ]	1703.50	1756.44
Kristallgröße [mm]	0.50 x 0.36 x 0.23	0.25 x 0.15 x 0.12
Kristallsystem	triklin	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1
<i>a</i> [Å]	11.1590(8)	10.7239(10)
<i>b</i> [Å]	13.0502(8)	11.5828(10)
<i>c</i> [Å]	13.3115(9)	12.9912(12)
$\alpha$ [°]	61.959(5)	84.973(7)
$\beta$ [°]	85.065(6)	77.294(7)
$\gamma$ [°]	77.567(5)	79.899(7)
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	1670.57(19)	1547.7(2)
<i>Z</i>	1	1
$\rho_{\text{ber.}}$ [g cm <sup>-3</sup> ]	1.693	1.884
$\mu$ (Mo-K $\alpha$ ) [mm <sup>-1</sup> ]	1.361	1.754
<i>F</i> (000)	880	890
$\theta$ Bereich [°]	1.73 - 24.80	1.61 - 24.74
<i>hkl</i> Bereich	±13, ±15, ±15	±12, -11 - 13, ±15
Gemessene Reflexe	24271	15321
Unabhängige Reflexe [ <i>R</i> <sub>int</sub> ]	5692 [0.0495]	5263 [0.0724]
Verfeinerte Parameter	510	433
Goodness-of-fit	1.036	1.030
<i>R</i> 1 ( <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> ))	0.0349	0.0676
w <i>R</i> 2 (alle Daten)	0.0922	0.1955
Restelektronendichte [e Å <sup>-3</sup> ]	0.784 / -0.589	0.990 / -1.496

Röntgenographischer Anhang

Verbindung	13	14
Formel	$C_{48}H_{58}B_4Cl_6Cu_4F_{16}N_{20}O_6$ + 2 MeCN	$C_{62}H_{88}Cl_4Cu_4N_{20}O_{22}$ + 4 MeCN
$M$ [g mol <sup>-1</sup> ]	1907.35	2025.70
Kristallgröße [mm]	0.30 x 0.27 x 0.15	0.43 x 0.32 x 0.27
Kristallsystem	triklin	monoklin
Raumgruppe	$P-1$	$C2/c$
$a$ [Å]	11.0959(7)	30.8090(16)
$b$ [Å]	12.0973(7)	17.8627(7)
$c$ [Å]	14.3897(8)	15.7729(9)
$\alpha$ [°]	106.840(4)	90
$\beta$ [°]	97.451(5)	92.119(4)
$\gamma$ [°]	101.749(5)	90
$V$ [Å <sup>3</sup> ]	1772.91(18)	8674.4(8)
$Z$	1	4
$\rho_{\text{ber.}}$ [g cm <sup>-3</sup> ]	1.786	1.551
$\mu$ (Mo-K $\alpha$ ) [mm <sup>-1</sup> ]	1.517	1.175
$F(000)$	960	4192
$\theta$ Bereich [°]	1.51 – 24.79	1.83 – 24.79
$hkl$ Bereich	-11 – 13, $\pm 14$ , $\pm 16$	$\pm 36$ , -21 – 20, $\pm 18$
Gemessene Reflexe	26542	25201
Unabhängige Reflexe [ $R_{\text{int}}$ ]	6058 [0.5697]	7377 [0.0409]
Verfeinerte Parameter	507	612
Goodness-of-fit	1.051	1.090
$R1$ ( $I > 2 \sigma(I)$ )	0.0289	0.0491
$wR2$ (alle Daten)	0.0763	0.1216
Restelektronendichte [e Å <sup>-3</sup> ]	0.739 / -0.936	0.750 / -0.560

Röntgenographischer Anhang

Verbindung	15	16
Formel	$C_{39}H_{58}Cl_4Cu_2N_{14}O_{19}$ + 2 MeCN	$C_{148}H_{136}Cu_4F_{12}N_{20}O_4P_4$ + (x $CH_2Cl_2$ + y $Et_2O$ )
$M$ [g mol <sup>-1</sup> ]	1377.98	2864.81
Kristallgröße [mm]	0.42 x 0.34 x 0.30	0.46 x 0.41 x 0.34
Kristallsystem	triklin	triklin
Raumgruppe	$P-1$	$P-1$
$a$ [Å]	13.6533(7)	14.3209(9)
$b$ [Å]	14.1468(7)	15.9580(12)
$c$ [Å]	19.0068(9)	20.0162(13)
$\alpha$ [°]	70.754(4)	72.230(5)
$\beta$ [°]	89.772(4)	85.991(5)
$\gamma$ [°]	62.899(3)	65.827(5)
$V$ [Å <sup>3</sup> ]	3038.4(3)	3966.2(5)
$Z$	2	1
$\rho_{\text{ber.}}$ [g cm <sup>-3</sup> ]	1.506	1.199
$\mu$ (Mo-K $\alpha$ ) [mm <sup>-1</sup> ]	0.957	0.638
$F(000)$	1424	1480
$\theta$ Bereich [°]	1.70 – 24.83	1.53 - 24.81
$hkl$ Bereich	-16 – 15, $\pm 16$ , $\pm 22$	$\pm 16$ , $\pm 18$ , $\pm 23$
Gemessene Reflexe	49417	47189
Unabhängige Reflexe [ $R_{\text{int}}$ ]	10412 [0.563]	13494 [0.1025]
Verfeinerte Parameter	789	899
Goodness-of-fit	1.002	1.062
$R1$ ( $I > 2 \sigma(I)$ )	0.0345	0.0765
$wR2$ (alle Daten)	0.0918	0.2096
Restelektronendichte [e Å <sup>-3</sup> ]	0.578 / -0.397	1.637 / -0.852



Röntgenographischer Anhang

Verbindung	17	18
Formel	$C_{152}H_{136}Cu_4F_{12}N_{20}O_4P_2$ + (2 CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> + y Et <sub>2</sub> O)	$C_{160}H_{136}Cu_4F_{12}N_{22}O_4P_2$ + (2 CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> + 2 Et <sub>2</sub> O)
<i>M</i> [g mol <sup>-1</sup> ]	3345.26	3293.10
Kristallgröße [mm]	0.48 x 0.37 x 0.23	0.45 x 0.32 x 0.18
Kristallsystem	triklin	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1
<i>a</i> [Å]	14.1772(6)	14.7874(7)
<i>b</i> [Å]	16.0440(8)	17.1318(8)
<i>c</i> [Å]	20.8363(10)	18.9073(8)
$\alpha$ [°]	68.949(4)	105.728(4)
$\beta$ [°]	81.595(4)	109.984(3)
$\gamma$ [°]	64.366(3)	102.964(2)
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	3987.5(3)	4058.2(3)
<i>Z</i>	1	1
$\rho_{\text{ber.}}$ [g cm <sup>-3</sup> ]	1.393	1.347
$\mu$ (Mo-K $\alpha$ ) [mm <sup>-1</sup> ]	0.693	0.679
<i>F</i> (000)	1740	1704
$\theta$ Bereich [°]	1.49 - 24.80	1.52 - 24.83
<i>hkl</i> Bereich	±16, ±18, ±24	-16 - 17, ±20, ±22
Gemessene Reflexe	62446	61241
Unabhängige Reflexe [ <i>R</i> <sub>int</sub> ]	13597 [0.0854]	13936 [0.0577]
Verfeinerte Parameter	1000	974
Goodness-of-fit	1.029	1.004
<i>R</i> 1 ( <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> ))	0.0496	0.0341
w <i>R</i> 2 (alle Daten)	0.1251	0.0717
Restelektronendichte [e Å <sup>-3</sup> ]	0.557 / -0.708	0.341 / -0.331

## Röntgenographischer Anhang

Verbindung	19	20
Formel	$C_{35}H_{64}Cu_2F_{12}N_{10}O_2P_6$ + (1-2 Et <sub>2</sub> O)	$C_{116}H_{108}Cl_2Cu_4N_{20}O_{12}P_4$ + x CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
<i>M</i> [g mol <sup>-1</sup> ]	1197.86	2423.16
Kristallgröße [mm]	0.50 x 0.24 x 0.17	0.47 x 0.33 x 0.18
Kristallsystem	triklin	monoklin
Raumgruppe	P -1	<i>P</i> 1 21/c 1
<i>a</i> [Å]	12.1174(4)	21.2433(8)
<i>b</i> [Å]	15.3513(5)	11.0605(3)
<i>c</i> [Å]	32.7259(10)	25.1003(10)
$\alpha$ [°]	94.227(3)	90
$\beta$ [°]	95.319(2)	95.564(3)
$\gamma$ [°]	91.012(3)	90
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	6043.1(3)	5864.6(4)
<i>Z</i>	4	2
$\rho_{\text{ber.}}$ [g cm <sup>-3</sup> ]	1.317	1.372
$\mu$ (Mo-K $\alpha$ ) [mm <sup>-1</sup> ]	0.638	0.883
<i>F</i> (000)	2464	2500
$\theta$ Bereich [°]	1.25 - 24.83	1.63 - 24.76
<i>hkl</i> Bereich	-13 - 14, $\pm 18$ , $\pm 38$	$\pm 24$ , -12 - 13, $\pm 29$
Gemessene Reflexe	120662	72948
Unabhängige Reflexe [ <i>R</i> <sub>int</sub> ]	20739 [0.0606]	9962 [0.0804]
Verfeinerte Parameter	1357	630
Goodness-of-fit	1.084	1.050
<i>R</i> 1 ( <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> ))	0.0641	0.0492
w <i>R</i> 2 (alle Daten)	0.1789	0.1252
Restelektronendichte [e Å <sup>-3</sup> ]	1.481 / -1.166	0.6739 / -0.432

Röntgenographischer Anhang

Verbindung	21	22
Formel	$C_{46}H_{56}Cl_4N_{20}Ni_4O_{22}$ + MeCN	$C_{64}H_{94}N_{24}Ni_3O_{18}$ + 2 Et <sub>2</sub> O
<i>M</i> [g mol <sup>-1</sup> ]	1658.80	1812.00
Kristallgröße [mm]	0.18 x 0.07 x 0.04	0.46 x 0.32 x 0.21
Kristallsystem	triklin	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1
<i>a</i> [Å]	10.2686(13)	10.6925(8)
<i>b</i> [Å]	11.8234(11)	14.9953(10)
<i>c</i> [Å]	13.1469(16)	15.5762(11)
$\alpha$ [°]	83.819(9)	107.269(5)
$\beta$ [°]	79.588(10)	99.014(6)
$\gamma$ [°]	77.921(9)	108.081(5)
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	1531.1(3)	2180.3(3)
<i>Z</i>	1	1
$\rho_{\text{ber.}}$ [g cm <sup>-3</sup> ]	1.799	1.380
$\mu$ (Mo-K $\alpha$ ) [mm <sup>-1</sup> ]	1.483	0.721
<i>F</i> (000)	850	958
$\theta$ Bereich [°]	1.58 - 24.83	1.58 - 24.81
<i>hkl</i> Bereich	-11 - 12, $\pm 13$ , $\pm 15$	$\pm 12$ , $\pm 17$ , $\pm 18$
Gemessene Reflexe	16061	22279
Unabhängige Reflexe [ <i>R</i> <sub>int</sub> ]	5237 [0.0902]	7450 [0.0643]
Verfeinerte Parameter	467	536
Goodness-of-fit	1.002	1.064
<i>R</i> 1 ( <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> ))	0.0637	0.0689
w <i>R</i> 2 (alle Daten)	0.1373	0.2016
Restelektronendichte [e Å <sup>-3</sup> ]	0.835 / -0.491	2.140 / -1.067

Röntgenographischer Anhang

Verbindung	23	25
Formel	$C_{66}H_{102}Cl_4N_{20}Ni_3O_8$ + 5 MeOH	$C_{58}H_{78}Cl_4N_{20}Ni_3O_4$ + (2 MeOH + Et <sub>2</sub> O)
$M$ [g mol <sup>-1</sup> ]	1781.82	1575.54
Kristallgröße [mm]	0.38 x 0.24 x 0.14	0.36 x 0.24 x 0.18
Kristallsystem	triklin	triklin
Raumgruppe	$P-1$	$P-1$
$a$ [Å]	10.6658(8)	10.9805(7)
$b$ [Å]	15.0222(137)	12.4995(7)
$c$ [Å]	15.5924(13)	14.1221(8)
$\alpha$ [°]	107.507(6)	77.448(5)
$\beta$ [°]	98.908(6)	83.058(5)
$\gamma$ [°]	108.519(6)	79.083(5)
$V$ [Å <sup>3</sup> ]	2170.8(3)	1851.27(19)
$Z$	1	1
$\rho_{\text{ber.}}$ [g cm <sup>-3</sup> ]	1.363	1.413
$\mu$ (Mo-K $\alpha$ ) [mm <sup>-1</sup> ]	0.835	0.964
$F(000)$	944	828
$\theta$ Bereich [°]	1.66 - 24.71	1.48 - 24.85
$hkl$ Bereich	-11 - 12, $\pm 17$ , $\pm 18$	$\pm 12$ , $\pm 14$ , $\pm 16$
Gemessene Reflexe	21500	29726
Unabhängige Reflexe [ $R_{\text{int}}$ ]	7336 [0.0694]	6371 [0.0649]
Verfeinerte Parameter	531	443
Goodness-of-fit	1.002	1.007
$R1$ ( $I > 2 \sigma(I)$ )	0.0583	0.0380
$wR2$ (alle Daten)	0.1539	0.1020
Restelektronendichte [e Å <sup>-3</sup> ]	1.163 / -1.306	0.798 / -0.529

Röntgenographischer Anhang

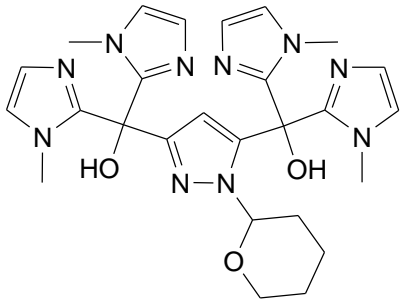
Verbindung	26	27
Formel	$C_{24}H_{22}Cl_2N_6NiO_8$	$C_{15}H_{21}NaNiO_6$
$M$ [g mol <sup>-1</sup> ]	652.09	379.02
Kristallgröße [mm]	0.26 x 0.20 x 0.16	0.43 x 0.32 x 0.22
Kristallsystem	triklin	trigonal
Raumgruppe	$P-1$	$R-3c$
$a$ [Å]	10.1007(11)	16.1421(9)
$b$ [Å]	10.2300(11)	16.1421(9)
$c$ [Å]	15.4624(16)	11.6727(7)
$\alpha$ [°]	82.558(8)	90
$\beta$ [°]	83.417(8)	90
$\gamma$ [°]	60.711(7)	120
$V$ [Å <sup>3</sup> ]	1379.3(3)	2634.0(3)
$Z$	2	6
$\rho_{\text{ber.}}$ [g cm <sup>-3</sup> ]	1.570	1.434
$\mu$ (Mo-K $\alpha$ ) [mm <sup>-1</sup> ]	0.956	1.154
$F(000)$	668	1188
$\theta$ Bereich [°]	2.29 - 24.62	3.78 - 27.31
$hkl$ Bereich	$\pm 11, \pm 11, -18 - 17$	$\pm 20, \pm 20, -15 - 12$
Gemessene Reflexe	13933	13251
Unabhängige Reflexe [ $R_{\text{int}}$ ]	4544 [0.0825]	666 [0.0349]
Verfeinerte Parameter	372	38
Goodness-of-fit	1.017	1.135
$R1$ ( $I > 2 \sigma(I)$ )	0.0376	0.0220
$wR2$ (alle Daten)	0.0795	0.0596
Restelektronendichte [e Å <sup>-3</sup> ]	0.311 / -0.367	0.233 / -0.282

---

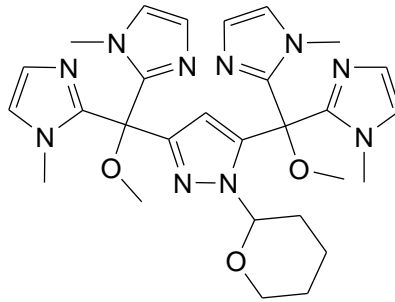
Verbindung	28
Formel	$C_{54}H_{68}Cu_4F_{24}N_{24}O_6P_4$ + 2 MeCN
$M$ [g mol <sup>-1</sup> ]	2065.47
Kristallgröße [mm]	0.43 x 0.31 x 0.24
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P-1$
$a$ [Å]	11.8201(9)
$b$ [Å]	13.2614(11)
$c$ [Å]	14.3938(11)
$\alpha$ [°]	99.536(6)
$\beta$ [°]	107.032(6)
$\gamma$ [°]	107.647(6)
$V$ [Å <sup>3</sup> ]	1974.0(3)
$Z$	1
$\rho_{\text{ber.}}$ [g cm <sup>-3</sup> ]	1.738
$\mu$ (Mo-K $\alpha$ ) [mm <sup>-1</sup> ]	1.267
$F(000)$	1044
$\theta$ Bereich [°]	1.68 - 24.69
$hkl$ Bereich	$\pm 13, \pm 15, \pm 16$
Gemessene Reflexe	21662
Unabhängige Reflexe [ $R_{\text{int}}$ ]	6648 [0.0388]
Verfeinerte Parameter	557
Goodness-of-fit	1.026
$R1$ ( $I > 2 \sigma(I)$ )	0.0364
$wR2$ (alle Daten)	0.0904
Restelektronendichte [e Å <sup>-3</sup> ]	0.582 / -0.842

---

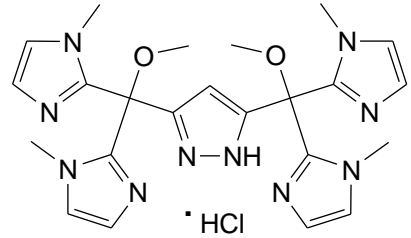
11. Strukturverzeichnis



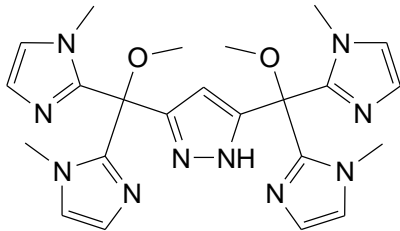
2a



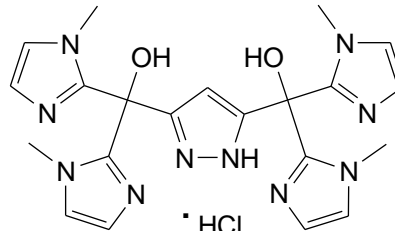
3a



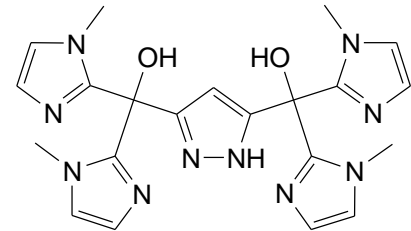
4a



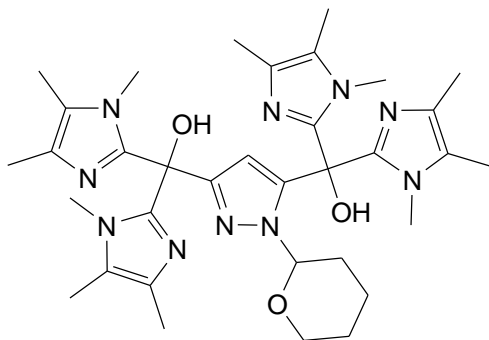
5a



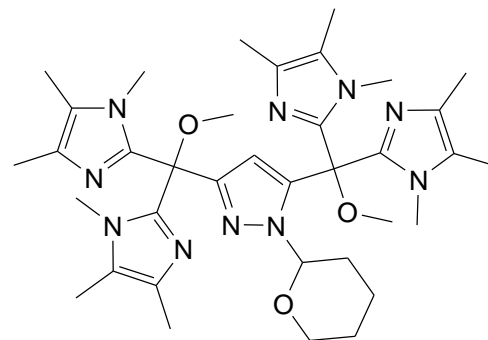
6a



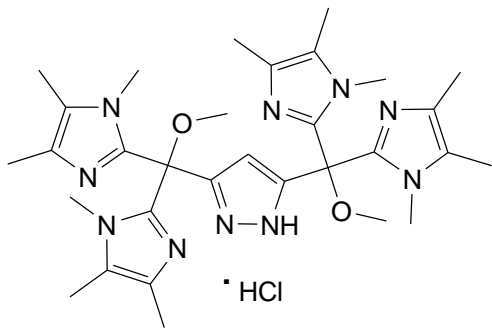
7a



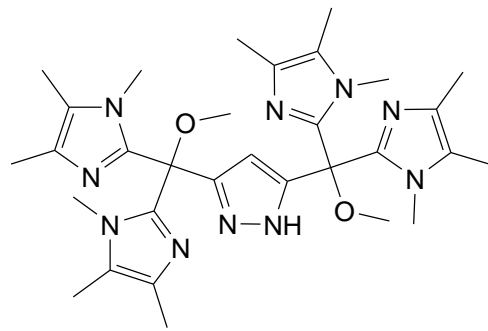
2b



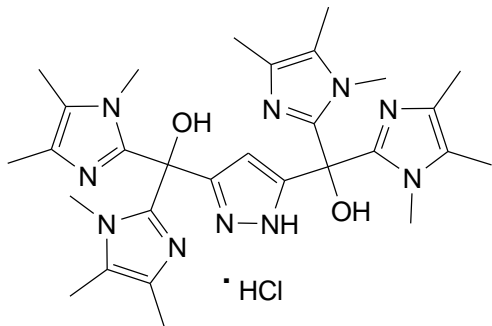
3b



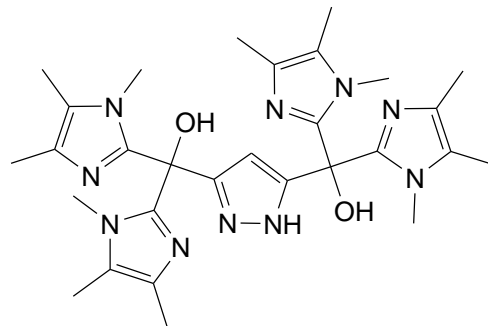
**4b**



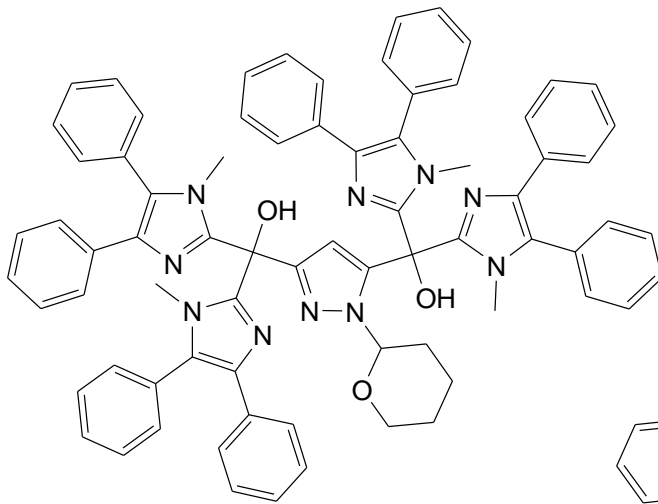
**5b**



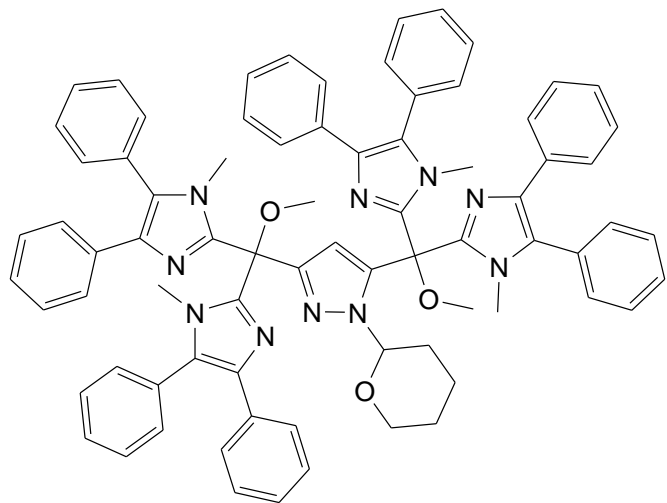
**6b**



**7b**

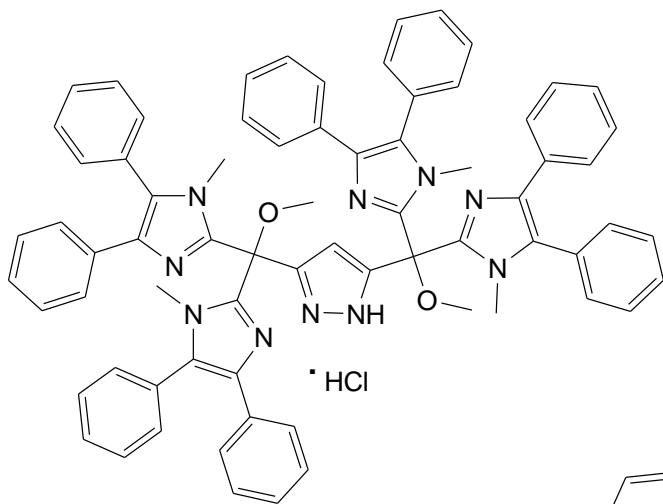


**2c**

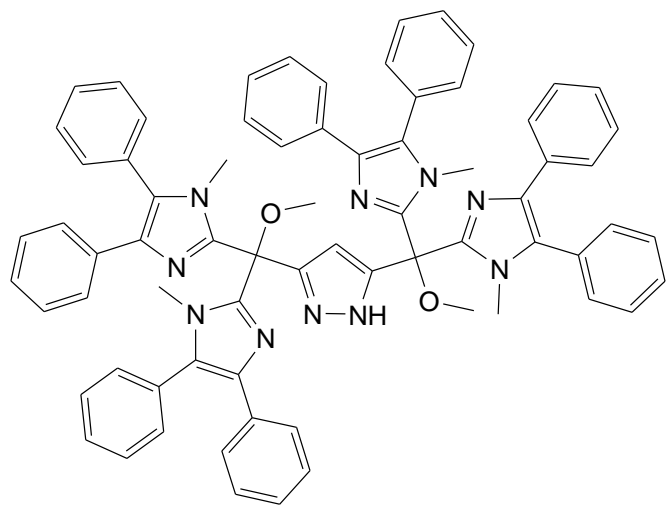


**3c**

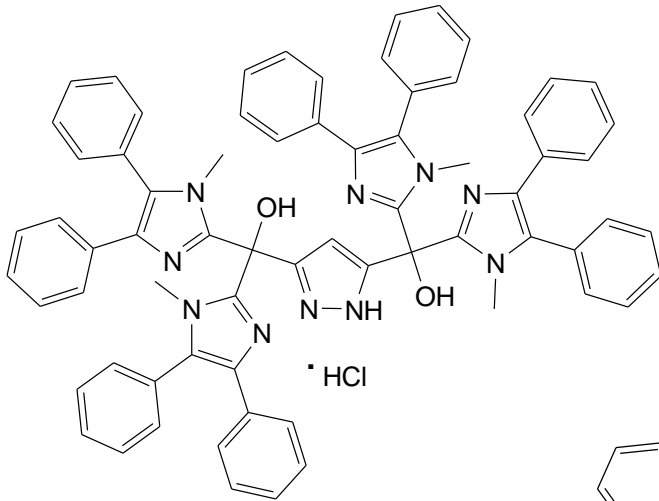




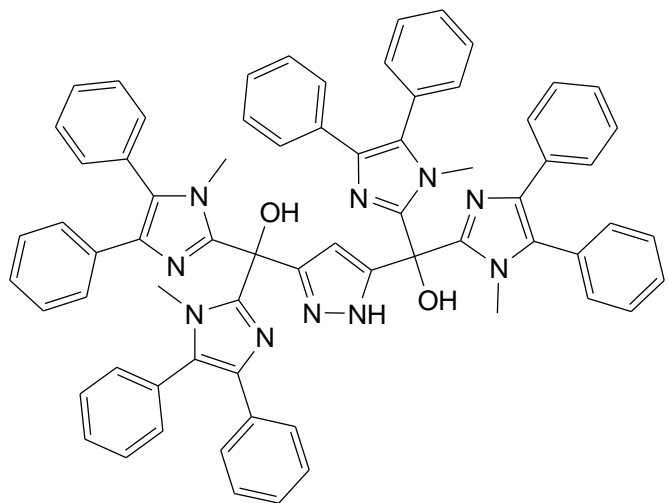
**4c**



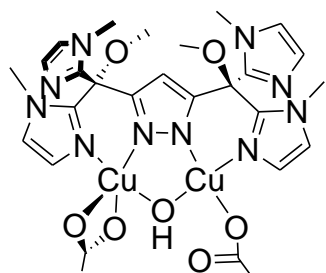
**5c**



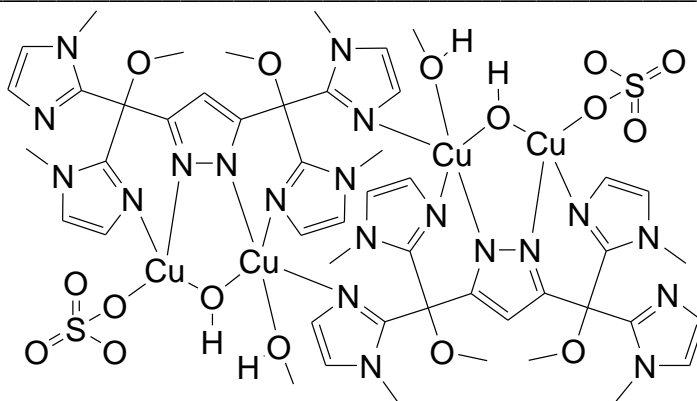
**6c**



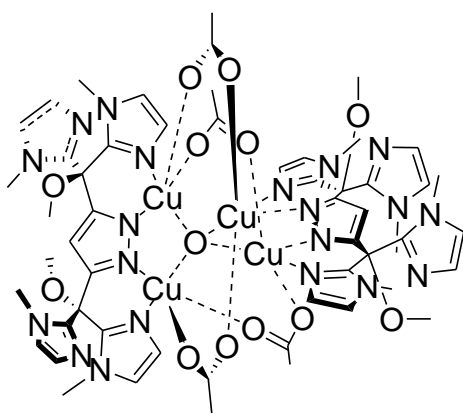
**7c**



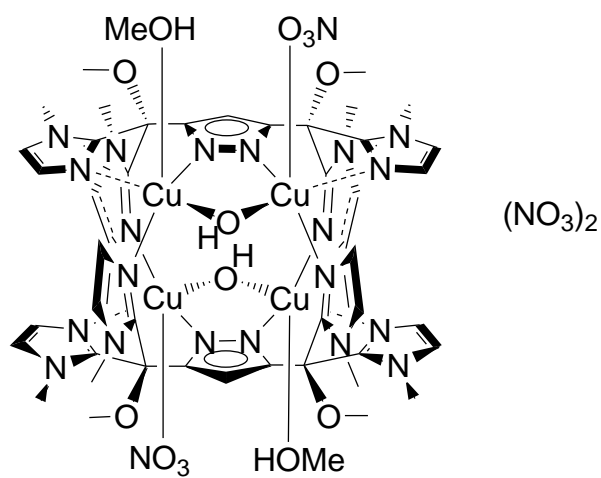
8



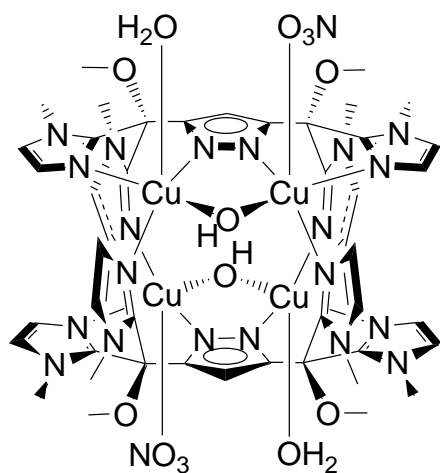
10



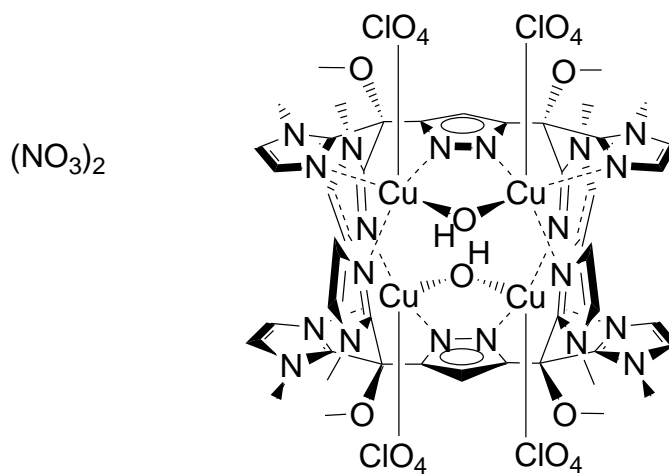
9



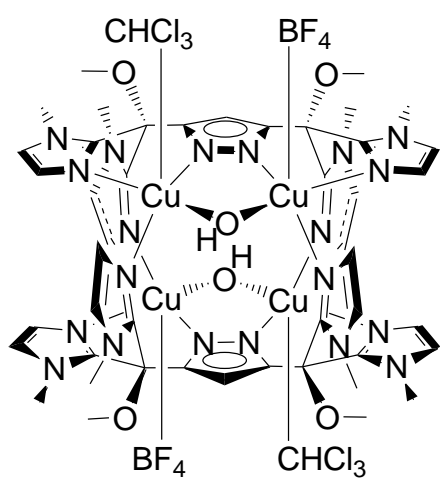
11a



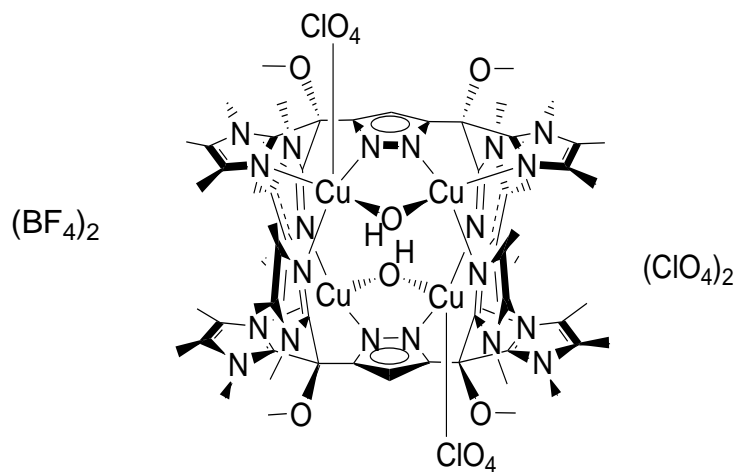
11b



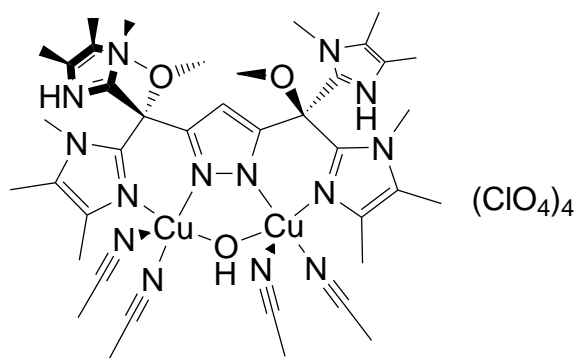
12



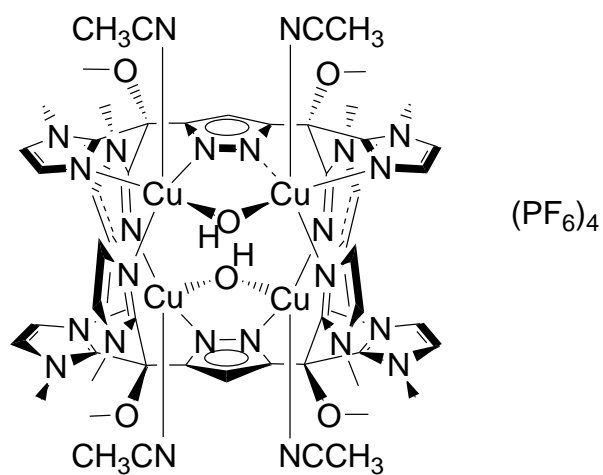
13



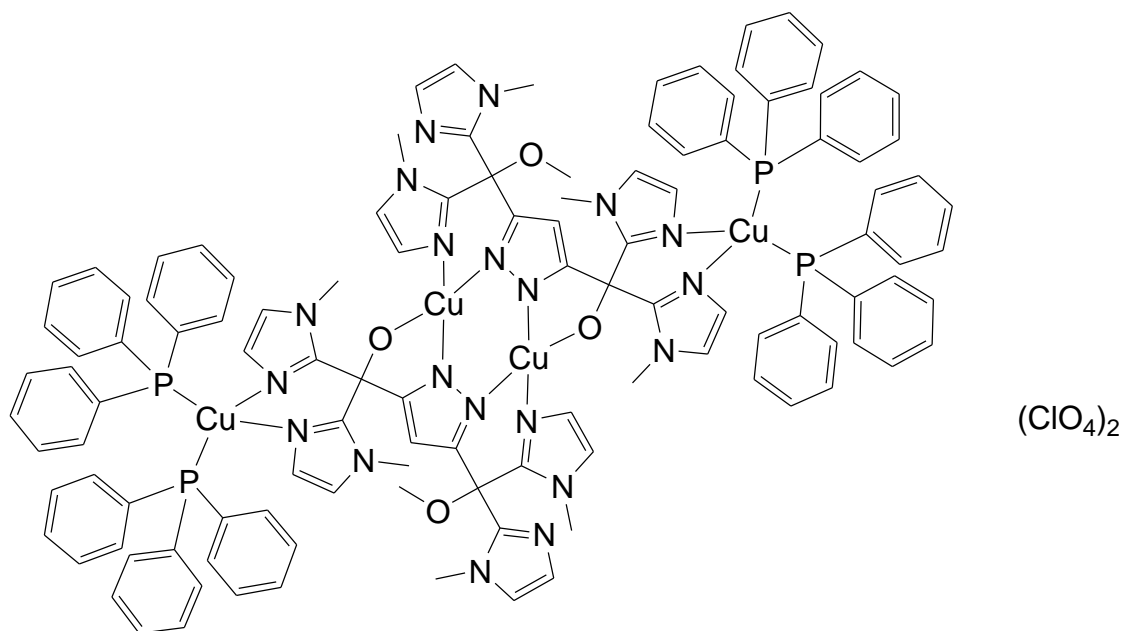
14



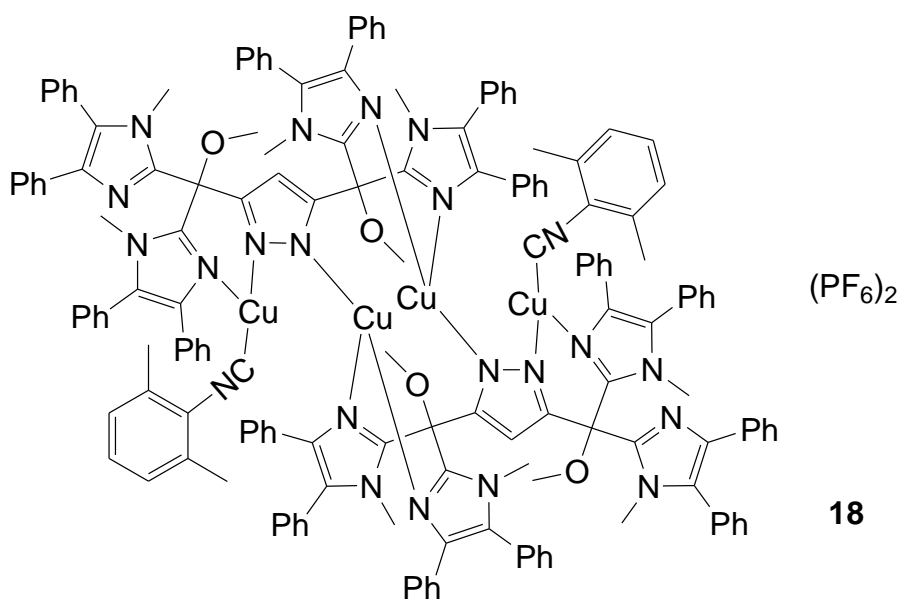
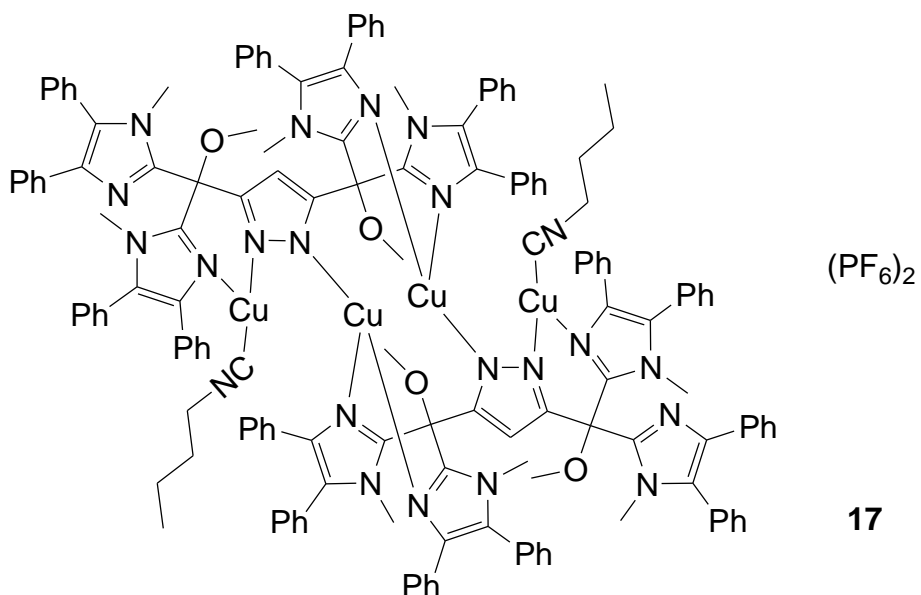
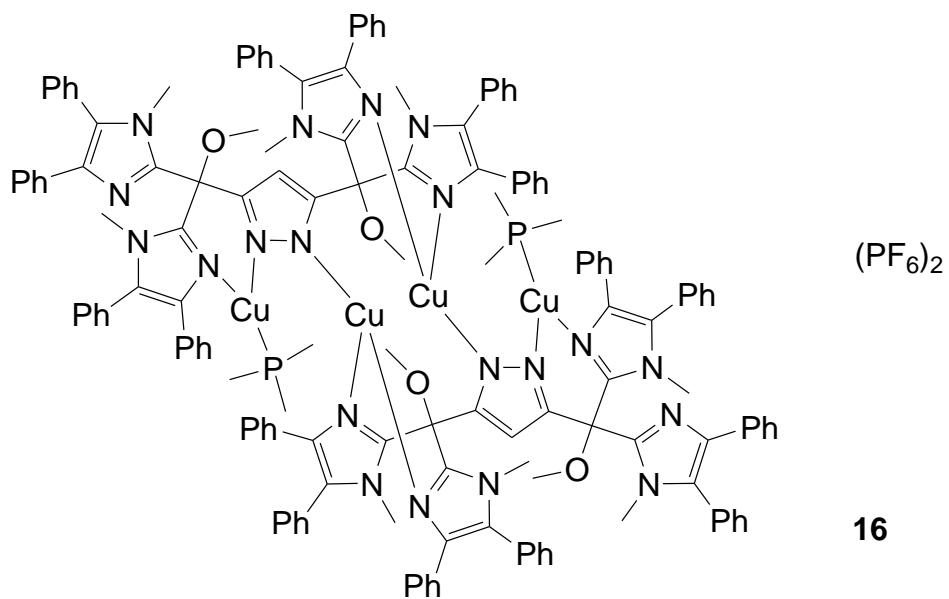
15

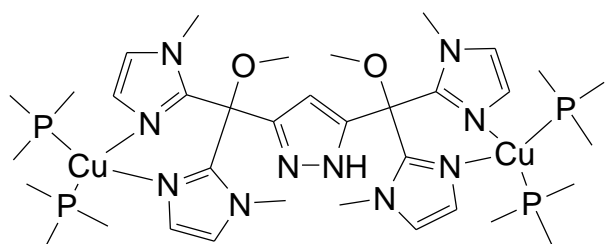


28



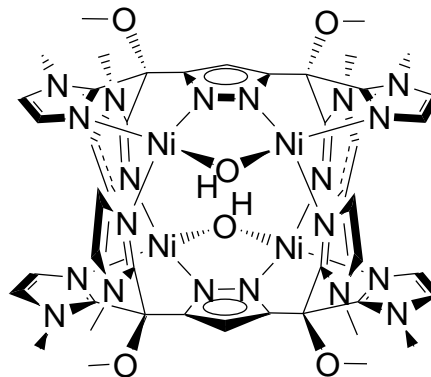
20





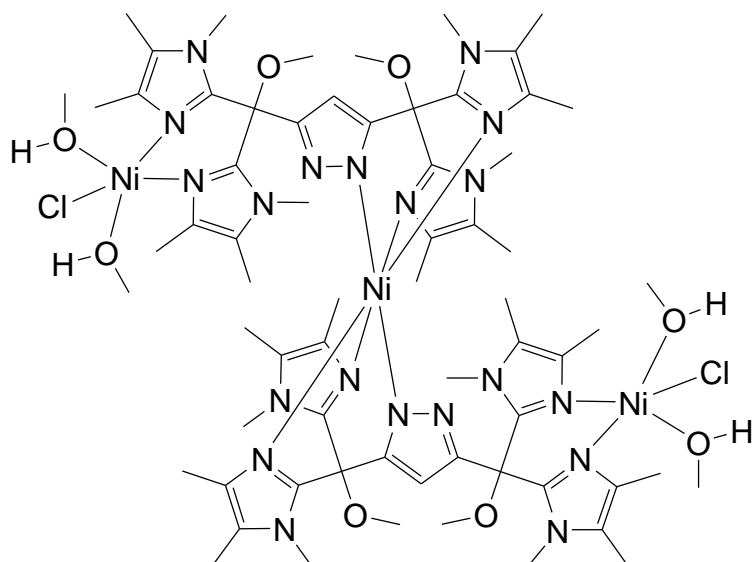
19

(PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>



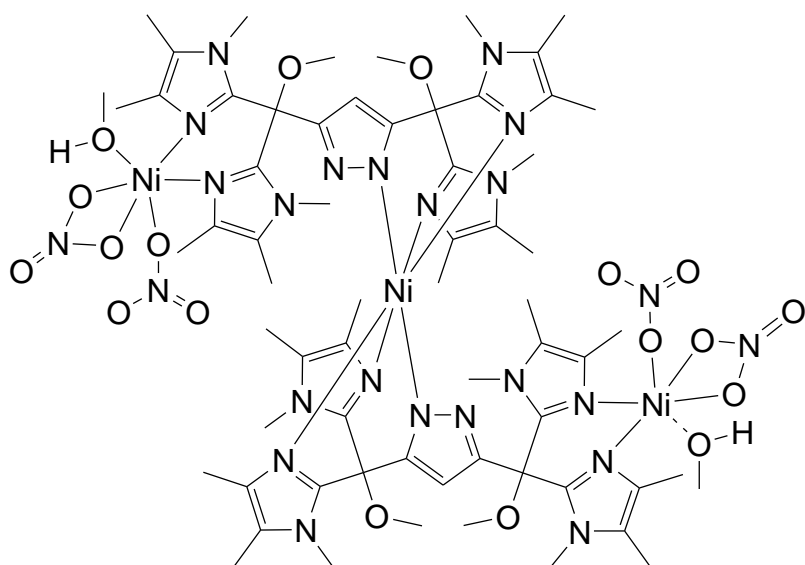
21

(ClO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>

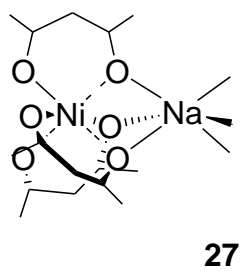
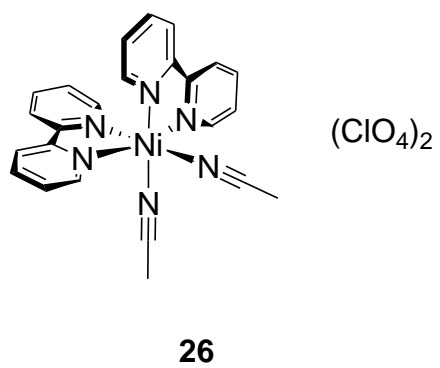
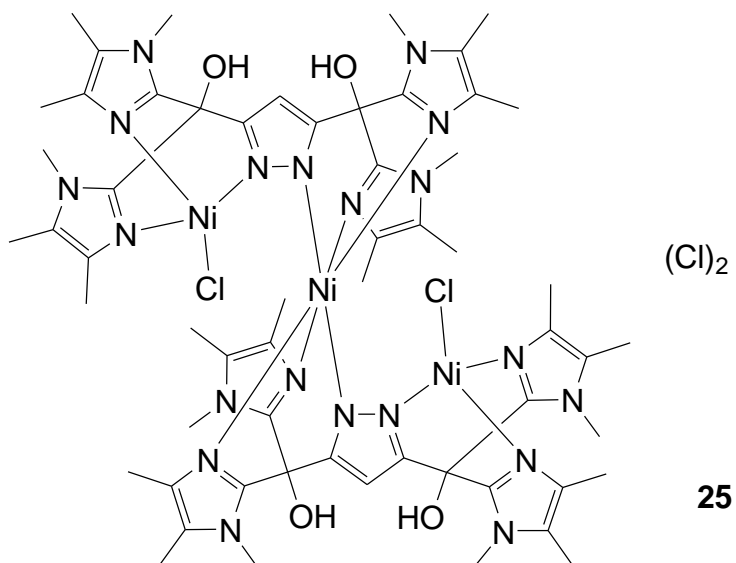


(Cl)<sub>2</sub>

23



22



---

## 12. Literaturverzeichnis

- [1] J. Falbe, M. Regitz, *RÖMPP Chemie Lexikon*, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, New York, **1990**.
- [2] P. Enhag, *Encyclopedia of the elements*, 1. Auflage, Wiley VCH-Verlag, Weinheim, **2004**.
- [3] C.E. Mortimer, U. Müller, *Chemie - Das Basiswissen der Chemie*, 7. Auflage, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, **2001**.
- [4] A.F. Hollemann, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Auflage, de Gruyter Verlag **1995**.
- [5] N.N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemie der Elemente*, 1. Auflage, Wiley-VCH-Verlag, Weinheim, **1988**.
- [6] R.T. Morrison, R.N. Boyd, *Lehrbuch der Organischen Chemie*, 3. Auflage, VCH Verlag, Weinheim, New York, **1986**.
- [7] A.H. Lewin, T. Cohen, *Tetrahedron Lett.*, **1965**, 6, 4531.
- [8] E. Pfeil, *Angew. Chem.*, **1953**, 65, 155.
- [9] F. Meyer, H. Pritzkow, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2000**, 39, 2112.
- [10] J. Ackermann, F. Meyer, E. Kaifer, H. Pritzkow, *Chem. Eur. J.*, **2002**, 8, 247.
- [11] J. Ackermann, F. Meyer, H. Pritzkow, *Inorg. Chim. Acta*, **2004**, 357, 3703.
- [12] J. Ackermann, F. Meyer, H. Pritzkow, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2004**, 630, 2627.
- [13] B. Bauer-Siebenlist, F. Meyer, E. Farkas, D. Vidovic, J.A. Cuesta-Seijo, R. Herbst-Irmer, H. Pritzkow, *Inorg. Chem.*, **2004**, 43, 4189.
- [14] G. Leibelng, S. Demeshko, B. Bauer-Siebenlist, F. Meyer, H. Pritzkow, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2004**, 2413.
- [15] B. Bauer-Siebenlist, S. Dechert, F. Meyer, *Chem. Eur. J.*, **2005**, 11, 5343.
- [16] B. Bauer-Siebenlist, F. Meyer, E. Farkas, D. Vidovic, S. Dechert, *Chem. Eur. J.*, **2005**, 11, 4349.
- [17] F. Meyer, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2006**, 3789.
- [18] A. Prokofieva, A.I. Prikhod'ko, A.E. Enyedy, E. Farkas, W. Maringgele, S. Demeshko, S. Dechert, F. Meyer, *Inorg. Chem.*, **2007**, 46, 4298.
- [19] F. Meyer, H. Pritzkow, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2005**, 2346.
- [20] T.N. Sorrell, A.S. Borovik, *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, 109, 4255.

- 
- [21] T. Rütger, K.J. Cavell, N. Braussaud, W. Skelton, A.H. White, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2002**, 4684.
- [22] R.T. Stibrany, J.A. Potenza, H.J. Schugar, *Inorg. Chim. Acta*, **1996**, 243, 33.
- [23] T.C. Higgs, M. Helliwell, E.J.L. McInnes, F.E. Mabbs, C.E. Harding, C.D. Garner, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1997**, 927.
- [24] L.P. Wu, Y. Yamagiwa, I. Ino, K. Sugimoto, T. Kuroda-Sowa, T. Kamikawa, M. Munakata, *Polyhedron*, **1999**, 18, 2047.
- [25] L. Zhou, D. Powell, K.M. Nicholas, *Inorg. Chem.*, **2007**, 46, 2316.
- [26] C.E. Ruggiero, S.M. Carrier, W.E. Antholine, J.W. Whittaker, C.J. Cramer, W.B. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 11285.
- [27] K. Fujisawa, T. Kobayashi, K. Fujita, N. Kitajima, Y. Moro-oka, Y. Miyashita, Y. Yamada, K.-i. Okamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2000**, 73, 1797.
- [28] I. Sylvestre, J. Wolowska, E.J.L. McInnes, C.A. Kilner, M. Halcrow, *Inorg. Chim. Acta*, **2005**, 338, 1337.
- [29] S. Dhar, P.A.N. Reddy, M. Nethaij, S. Mahadevan, M.K. Saha, A.R. Chakravarty, *Inorg. Chem.*, **2002**, 41, 3469.
- [30] E. Riedel, *Anorganische Chemie*, 3. Auflage, de Gruyter, Berlin, New York, **1994**.
- [31] H.E.M. Christensen, L.S. Conrad, K.V. Mikkelsen, M.K. Nielsen, J. Ulstrup, *Inorg. Chem.*, **1990**, 29, 2808.
- [32] W. Kaim, B. Schwederski, *Bioanorganische Chemie*, 4. Auflage, Teubner Studienbücher, Stuttgart, **2005**.
- [33] W. Kaim, J. Rall, *Angew. Chem.*, **1996**, 108, 47.
- [34] W.E.B. Shepard, B.F. Anderson, D.A. Lewandoski, G.E. Norris, E.N. Baker, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 112, 7817.
- [35] E.I. Solomon, M.J. Baldwin, M.D. Lowery, *Chem. Rev.*, **1992**, 92, 521.
- [36] J.A. Guckert, M.D. Lowery, E.I. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, 2817.
- [37] W.S. McIntire, *FASEB J.*, **1994**, 8, 513.
- [38] Y. Matoba, T. Kumagai, A. Yamamoto, H. Yoshitsu, M. Sugiyama, *J. Biol. Chem.*, **2006**, 281, 8981.
- [39] H. Decker, T. Schweikardt, F. Tuczec, *Angew. Chem.*, **2006**, 118, 4658.
- [40] A. Volbeda, W.G.J. Hol, *J. Mol. Biol.*, **1989**, 209, 249.
- [41] B. Hazes, K.A. Magnus, C. Bonaventura, J. Bonaventura, Z. Dauter, K.H. Kalk, W.G.J. Hol, *Protein Sci.*, **1993**, 2, 597.
-



- 
- [42] J.M. Brown, L. Powers, B. Kincaid, J.A. Larrabee, T.G. Spiro, *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, *102*, 4210.
- [43] G.L. Woolery, L. Powers, M. Winkler, E.I. Solomon, T.G. Spiro, *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, *106*, 86.
- [44] A. Messerschmidt, A. Rossi, R. Ladenstein, R. Huber, M. Bolognesi, G. Gatti, A. Marchesini, R. Petruzzelli, A. Finazzi-Agro, *J. Mol. Biol.*, **1989**, *206*, 513.
- [45] K.A. Magnus, B. Hazes, H. Ton-That, C. Bonaventura, J. Bonaventura, *Proteins: Struct., Funct., Gen.*, **1994**, *19*, 302.
- [46] M. Kodera, Y. Kajita, Y. Tachi, K. Katayama, K. Kano, S. Hirota, S. Fujinami, M. Suzuki, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2004**, *43*, 334.
- [47] P. Ghosh, Z. Tyeklar, K.D. Karlin, R.R. Jacobson, J. Zubieta, *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, *109*, 6889.
- [48] M. Kodera, K. Katayama, Y. Tachi, K. Kano, S. Hirota, S. Fujinami, M. Suzuki, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 11006.
- [49] N. Kitajima, K. Fujisawa, Y. Moro-oka, K. Toriumi, *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, *111*, 8975.
- [50] N. Kitajima, K. Fujisawa, C. Fujimoto, Y. Moro-oka, S. Hashimoto, T. Kitagawa, K. Toriumi, K. Tatsumi, A. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, 1277.
- [51] K. Itoh, H. Hayashi, H. Furutachi, T. Matsumoto, S. Nagatomo, T. Tosha, S. Terada, S. Fujinami, M. Suzuki, T. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 5212.
- [52] B.M.T. Lam, J.A. Halfen, V.G. Young, J.R. Hagadorn, P.L. Holland, A. Lledos, L. Cucurull-Sanchez, J.J. Novoa, S. Alvarez, W.B. Tolman, *Inorg. Chem.*, **2000**, *39*, 4059.
- [53] A.M. Reynolds, B.F. Gherman, C.J. Cramer, W.B. Tolman, *Inorg. Chem.*, **2005**, *44*, 6989.
- [54] N.W. Aboeella, E.A. Lewis, A.M. Reynolds, W.W. Brennessel, C.J. Cramer, W.B. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 10660.
- [55] N.W. Aboeella, S.V. Kryatov, B.F. Gherman, W.W. Brennessel, V.G. Young, R. Sarangi, E.V. Rybak-Akimova, K.O. Hodgson, B. Hedman, E.I. Solomon, C.J. Cramer, W.B. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 16896.
- [56] J. Reim, R. Werner, W. Haase, B. Krebs, *Chem. Eur. J.*, **1998**, *4*, 289.
- [57] Z. Hu, G.N. George, S.M. Gorun, *Inorg. Chem.*, **2001**, *40*, 4812.
-

- 
- [58] H.V. Obias, Y. Lin, N.N. Murthy, E. Pidcock, E.I. Solomon, M. Ralle, N.J. Blackburn, Y.M. Neuhold, A.D. Zuberbühler, K.D. Karlin, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 12960.
- [59] W.B. Tolman, *Acc. Chem. Res.*, **1997**, *30*, 227.
- [60] S. Mahapatra, J.A. Halfen, E.C. Wilkinson, G. Pan, X. Wang, V.G. Young, C.J. Cramer, L. Que, W.B. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 11555.
- [61] S. Mahapatra, J.A. Halfen, E.C. Wilkinson, G. Pan, C.J. Cramer, L. Que Jr., W.B. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 8865.
- [62] S. Mahapatra, J.A. Halfen, E.C. Wilkinson, L. Que, W.B. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116*, 9785.
- [63] E.I. Solomon, U.M. Sundaram, T.E. Machonkin, *Chem. Rev.*, **1996**, *96*, 2563.
- [64] S. Itoh, M. Taki, H. Nakao, P.L. Holland, W.B. Tolman, L. Que Jr, S. Fukuzumi, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2000**, *39*, 398.
- [65] L. Que Jr, W.B. Tolman, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2002**, *41*, 1114.
- [66] D.J.E. Spencer, N.W. Aboeella, A.M. Reynolds, P.L. Holland, W.B. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 2108.
- [67] E. Pidcock, S. DeBeer, H.V. Obias, B. Hedman, K.O. Hodgson, K.D. Karlin, E.I. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 1870.
- [68] D.J.E. Spencer, A.M. Reynolds, P.L. Holland, B.A. Jazdzewski, C. Duboc-Toia, L. Le Pape, S. Yokota, Y. Tachi, S. Itoh, W.B. Tolman, *Inorg. Chem.*, **2002**, *41*, 6307.
- [69] N. Kitajima, T. Katayama, K. Fujisawa, Y. Iwata, Y. Moro-oka, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, 7872.
- [70] S. Mahapatra, S. Kaderli, A. Llobet, Y.M. Neuhold, T. Palanche, J.A. Halfen, V.G. Young, T.A. Kaden, L. Que, A.D. Zuberbuhler, W.B. Tolman, *Inorg. Chem.*, **1997**, *36*, 6343.
- [71] N. Kitajima, T. Koda, S. Hashimoto, T. Kitagiwa, Y. Moro-oka, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1988**, *2*, 151.
- [72] N. Kitajima, Y. Moro-oka, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1993**, *18*, 2665.
- [73] L.M. Mirica, M. Vance, D. Jackson Rudd, B. Hedman, K.O. Hodgson, E.I. Solomon, T.D.P. Stack, *Science*, **2005**, *308*, 1890.
- [74] L.M. Mirica, D. Jackson Rudd, M.A. Vance, E.I. Solomon, K.O. Hodgson, B. Hedman, T.D.P. Stack, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 2654.
-

- 
- [75] E. Spodine, J. Manzur, *Coord. Chem. Rev.*, **1992**, 119, 171.
- [76] E. Monzani, L. Quinti, A. Perotti, L. Casella, M. Gullotti, L. Randaccio, S. Geremia, G. Nardin, P. Faleschini, G. Tabbi, *Inorg. Chem.*, **1998**, 37, 553.
- [77] E. Monzani, G. Battaini, A. Perotti, L. Casella, M. Gullotti, L. Santagostini, G. Nardin, L. Randaccio, S. Geremia, P. Zanello, G. Opromolla, *Inorg. Chem.*, **1999**, 38, 5359.
- [78] H. Ohi, Y. Tachi, S. Itoh, *Inorg. Chem.*, **2006**, 45, 10825.
- [79] L. Casella, M. Gullotti, G. Pallanza, L. Rigoni, *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, 110, 4221.
- [80] L. Casella, O. Carugo, M. Gullotti, S. Garofani, P. Zanello, *Inorg. Chem.*, **1993**, 32, 2056.
- [81] K.D. Karlin, B.I. Cohen, R.R. Jacobson, J. Zubieta, *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, 109, 6194.
- [82] P. Capdevielle, M. Maumy, *Tetrahedron Lett.*, **1982**, 23, 1573.
- [83] F. Chioccaro, P. Di Gennaro, G. La Monica, R. Sebastiano, B. Rindone, *Tetrahedron*, **1991**, 47, 4429.
- [84] L.M. Sayre, D.V. Nadkarni, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116, 3157.
- [85] L. Santagostini, M. Gullotti, E. Monzani, L. Casella, R. Dillinger, F. Tuczek, *Chem. Eur. J.*, **2000**, 6, 519.
- [86] L.M. Mirica, M. Vance, D. Jackson Rudd, B. Hedman, K.O. Hodgson, E.I. Solomon, T.D. Stack, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 9332.
- [87] D.R. Yuan, J.M. Yan, C.Z. Yu, R.G. Xie, *Chin. Chem. Lett.*, **2005**, 16, 147.
- [88] P.J. Baesjou, W.L. Driessen, G. Challa, J. Reedijk, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **1996**, 110, 195.
- [89] M. Kodera, H. Shimakoshi, Y. Tachi, K. Katayama, K. Kano, *Chem. Lett.*, **1998**, 27, 441.
- [90] R. Gupta, R. Mukherjee, *Tetrahedron Lett.*, **2000**, 41, 7763.
- [91] K.D. Karlin, J.C. Hayes, Y. Gultneh, R.W. Cruse, J.W. McKown, J.P. Hutchinson, J. Zubieta, *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, 106, 2121.
- [92] M.S. Nasir, B.I. Cohen, K.D. Karlin, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 2482.
- [93] E. Pidcock, H.V. Obias, C.X. Zhang, K.D. Karlin, E.I. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 7841.
- [94] A.L. Gavrilova, B. Bosnich, *Chem. Rev.*, **2004**, 104, 349.
-

- 
- [95] J.C. Röder, F. Meyer, E. Kaifer, *Angew. Chem.*, **2002**, *114*, 2414.
- [96] J.C. Röder, F. Meyer, H. Pritzkow, *Organometallics*, **2001**, *20*, 811.
- [97] J.C. Röder, F. Meyer, H. Pritzkow, *Zeitschrift für Naturforschung*, **2002**, *57b*, 773.
- [98] M. Alvarino Gil, Dissertation, Georg-August-Universität Göttingen **2006**
- [99] S. Demeshko, G. Leibelng, S. Dechert, F. Meyer, *Dalton Trans.*, **2006**, 3458.
- [100] S. Demeshko, Dissertation, Georg-August-Universität Göttingen **2005**
- [101] S. Demeshko, G. Leibelng, W. Maringgele, F. Meyer, C. Mennerich, H.H. Klauss, H. Pritzkow, *Inorg. Chem.*, **2005**, *44*, 519.
- [102] G. Leibelng, S. Demeshko, S. Dechert, F. Meyer, *Angew. Chem.*, **2005**, *117*, 7273.
- [103] J. Ackermann, Dissertation, Universität Göttingen **2003**
- [104] J. Ackermann, S. Buchler, F. Meyer, *C.R.Chimie*, **2007**, *10*, 421.
- [105] C.C. Tang, D. Davalian, P. Huang, R. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.*, **1978**, *100*, 3918.
- [106] S. Takano, Y. Yano, W. Tagaki, *Chem. Lett.*, **1981**, 1177.
- [107] R. Breslow, J.T. Hunt, R. Smiley, T. Tarnowski, *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, *105*, 5337.
- [108] S. Tamagaki, Y. Kanamaru, M. Ueno, W. Tagaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1991**, *64*, 165.
- [109] E.A. Kesicki, M.A. Derosch, L.H. Freeman, C.L. Walton, D.F. Harvey, W.C. Trogler, *Inorg. Chem.*, **1993**, *32*, 5851.
- [110] S.-I. Kondo, K. Shinbo, T. Yamaguchi, K. Yoshida, Y. Yano, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **2001**, 128.
- [111] K. Worm, F.Y. Chu, K. Matsumoto, M.D. Best, V. Lynch, E.V. Anslyn, *Chem. Eur. J.*, **2003**, *9*, 741.
- [112] J.C. Röder, F. Meyer, M. Konrad, S. Sandhöfner, E. Kaifer, H. Pritzkow, *Eur. J. Org. Chem.*, **2001**, *2001*, 4479.
- [113] F. Graf, L. Hupfer, *DE 29 40 709 A1*, **1981**.
- [114] L. Benisvy, *private Information*, MPI Mülheim, **2004**.
- [115] A.W. Addison, T. Nageswara Rao, J. Reedijk, J. van Rijn, G.C. Verschoor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1984**, 1349.
- [116] *Chemikalienkatalog der Fa. Merck KGaA*, Darmstadt, **1999**.
-

- 
- [117] S. Das, G.P. Muthukumaragopal, S. Pal, S. Pal, *New J. Chem.*, **2003**, 27, 1102.
- [118] Z.D. Matovic, V.D. Miletic, G. Samardzic, G. Pelosi, S. Ianelli, S. Trifunovic, *Inorg. Chim. Acta*, **2005**, 358.
- [119] H.-H. Yao, W.-T. Huang, J.-M. Lo, F.-L. Liao, P. Chaattopadhyay, *J. Coord. Chem.*, **2005**, 58, 975.
- [120] K.D. Karlin, J.C. Hayes, S. Juen, J.P. Hutchinson, J. Zubieta, *Inorg. Chem.*, **1982**, 21, 4106.
- [121] R.R. Jacobson, Z. Tyeklar, K.D. Karlin, J. Zubieta, *Inorg. Chem.*, **1991**, 30, 2035.
- [122] H. Nagao, N. Komeda, M. Mukaida, M. Suzuki, K. Tanaka, *Inorg. Chem.*, **1996**, 35, 6809.
- [123] D.M. Corsi, N.N. Murthy, V.G. Young, K.D. Karlin, *Inorg. Chem.*, **1999**, 38, 848.
- [124] J. Reim, B. Krebs, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1997**, 20, 3793.
- [125] G.A. Ardizzoia, S. Cenini, G. La Monica, N. Masciocchi, A. Maspero, M. Moret, *Inorg. Chem.*, **1998**, 37, 4284.
- [126] Y.M. Badieli, T.H. Warren, *J. Organomet. Chem.*, **2005**, 690, 5989.
- [127] H.L. Jackson, B.C. McKusick, *Org. Syntheses*, Coll. Vol. **4**, 438 (1963).
- [128] R.E. Schuster, J.E. Scott, J. Casanova Jr., *Org. Syntheses*, **1966**, 46, 75.
- [129] G.A. Ardizzoia, E.M. Beccalli, G. La Monica, N. Masciocchi, M. Moret, *Inorg. Chem.*, **1992**, 31, 2706.
- [130] B. A. Jazdzewski, P. L. Holland, M. Pink, V. G. Young, D. J. E. Spencer, W. B. Tolman, *Inorg. Chem.*, **2001**, 40, 6097.
- [131] G.A. Ardizzoia, M.A. Angaroni, G. La Monica, N. Masciocchi, M. Moret, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1990**, 2277.
- [132] G.A. Ardizzoia, S. Cenini, G. La Monica, N. Masciocchi, M. Moret, *Inorg. Chem.*, **1994**, 33, 1458.
- [133] H.V.R. Dias, H.L. Lu, J.D. Gordon, W. Jin, *Inorg. Chem.*, **1996**, 35, 2149.
- [134] G.A. Ardizzoia, G. La Monica, A. Maspero, N. Masciocchi, M. Moret, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **1999**, 1999, 1301.
- [135] M. Costas, R. Xifra, A. Llobet, M. Sola, J. Robles, T. Parella, H. Stoeckli-Evans, M. Neuburger, *Inorg. Chem.*, **2003**, 42, 4456.
- [136] B.A. Jazdzewski, A.M. Reynolds, P.L. Holland, V.G. Young Jr, S. Kaderli, A.D. Zuberbuhler, W.B. Tolman, *J. Biol. Inorg. Chem.*, **2003**, 8, 381.
-

- 
- [137] F.A. Cotton, F. Zingales, *J. Am. Chem. Soc.*, **1961**, 83, 351.
- [138] P.M. Treichel, *Adv. Organomet. Chem.*, **1973**, 11, 21.
- [139] T. Tsuda, S.-I. Sanada, K. Ueda, T. Saegusa, *Inorg. Chem.*, **1976**, 15, 2329.
- [140] E. Singleton, H.E. Oosthuizen, *Adv. Organomet. Chem.*, **1983**, 22, 209.
- [141] C. Elschenbroich, A. Salzer, *Organometallic Chemie*, 3. Aufl., Teubner Verlag, Stuttgart, **1993**.
- [142] R.L. Lintvedt, L.L. Borer, D.P. Murtha, J.M. Kuszaj, M.D. Glick, *Inorg. Chem.*, **1974**, 13, 18.
- [143] A.C. Fabretti, W. Malavasi, D. Gatteschi, R. Sessoli, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1991**, 2331.
- [144] N.-D. Sung, K.-S. Yun, T.-Y. Kim, K.-Y. Choi, M. Suh, J.-G. Kim, I.-H. Suh, J. Chin, *Inorg. Chem. Commun.*, **2001**, 4, 377.
- [145] L. Gahan, T.W. Hambley, *Transition Met. Chem.*, **1988**, 13, 72.
- [146] Z. Xu, L.K. Thompson, V.A. Milway, L. Zhao, T. Kelly, D.O. Miller, *Inorg. Chem.*, **2003**, 42, 2950.
- [147] L.M. Venanzi, *J. Nuc. Inorg. Chem.*, **1958**, 8, 141.
- [148] N.A. Eckert, E.M.R. Bones, R.J. Lachiotte, *Inorg. Chem.*, **2003**, 42, 1720 bis 1725.
- [149] M. Halcrow, E.J.L. McInnes, F.E. Mabbs, I.J. Scowen, M. McPartlin, H.R. Powell, J.E. Davies, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1997**, 4025.
- [150] N. Sengottuvelan, D. Saravanakumar, S. Sridevi, V. Narayanan, M. Kandaswamy, *Supramol. Chem.*, **2004**, 16, 129.
- [151] L. Li, N.N. Murthy, J. Telser, L.N. Zakharov, G.P.A. Yap, A.L. Rheingold, K.D. Karlin, S.E. Rokita, *Inorg. Chem.*, **2006**, 45, 7144.
- [152] J. Casabó, J. Pons, K.S. Siddiqi, F. Teixidor, E. Molins, C. Miravittles, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1989**, 1401.
- [153] F. Meyer, E. Kaifer, P. Kircher, K. Heinze, H. Pritzkow, *Chem. Eur. J.*, **1999**, 5, 1617.
- [154] S. Bieller, A. Haghiri, M. Bolte, J.W. Bats, M. Wagner, H.-W. Lerner, *Inorg. Chim. Acta*, **2006**, 359, 1559.
- [155] F. Meyer, A. Jacobi, L. Zsolnai, *Chemische Berichte*, **1997**, 130, 1441.
- [156] G. Mezei, R.G. Raptis, *Inorg. Chim. Acta*, **2004**, 357, 3279.
-

- 
- [157] M. Du, S.-T. Chen, Y.-M. Guo, X.-H. Bu, J. Ribas, *J. Mol. Struct.*, **2005**, 737, 17.
- [158] J. Teichgräber, G. Leibelng, S. Dechert, F. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2005**, 631, 2613.
- [159] M. Verdaguer, *Polyhedron*, **2001**, 20, 1115.
- [160] S.J. Swithenby, *Contemp. Phys.*, **1974**, 15, 249
- [161] G. Leibelng, Dissertation, Universität Jena **2003**
- [162] W. Haberditzl, *Angew. Chem.*, **1966**, 78, 277.
- [163] W. Haberditzl, *Magnetochemie*, Akademie-Verlag, **1968**.
- [164] E. Bill, *JulX*, Max-Planck-Institut für Bioanorganische Chemie, Mülheim/Ruhr.
- [165] S.L. Mandal, L.K. Thompson, M.J. Newlands, J.-P. Charland, E.J. Gabe, *Inorg. Chim. Acta*, **1990**, 178, 169.
- [166] L. Chen, L.K. Thompson, J.N. Bridson, *Inorg. Chem.*, **1993**, 32, 2938.
- [167] E. Spodine, A.M. Atria, G. Valenzuela, J. Jalocha, J. Manzur, A.M. Garcia, M.T. Garland, O. Pena, J.-Y. Saillard, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1999**, 3029.
- [168] L.K. Thompson, A.W. Hansoon, B.S. Ramaswamy, *Inorg. Chem.*, **1984**, 23, 2459.
- [169] S.S. Tandon, S.L. Mandal, L.K. Thompson, R.C. Hynes, *Inorg. Chem.*, **1992**, 31, 2215.
- [170] L. Antolini, A.C. Fabretti, D. Gatteschi, A. Giusti, R. Sessoli, *Inorg. Chem.*, **1990**, 29.
- [171] J. Cano, G. De Munno, F. Lloret, M. Julve, *Inorg. Chem.*, **2000**, 39, 1611.
- [172] G. Dong, D. Chun-ying, F. Chen-jie, M. Qing-jin, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2002**, 834.
- [173] O.G. Shakirova, D.Y. Naumov, Y.G. Shvedenkov, N.I. Alferova, G.V. Dolgushin, L.G. Lavrenova, *J. Struct. Chem.*, **2003**, 44, 642.
- [174] S. Salameh, M. Abdul-Haj, M. Quirós, J.M. Salas, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2005**, 2779.
- [175] B. Ding, L. Yi, W.-Z. Shen, P. Cheng, D.-Z. Liao, S.-P. Yan, Z.-H. Jiang, *J. Mol. Struct.*, **2006**, 784, 138.
- [176] S. Yamada, M. Yasui, T. Nogami, T. Ishida, *Dalton Trans.*, **2006**, 1622.
-

- [177] F.-M. Nie, G. Leibelng, S. Demeshko, S. Dechert, F. Meyer, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2007**, 1233.
- [178] O. Kahn, *Molecular Magnetism*, VCH-Verlag, New York, Weinheim, **1993**.
- [179] G.M. Sheldrick, SHELXS-97, "Program for Crystal Structure Solution", Universität Göttingen, **1997**.
- [180] G.M. Sheldrick, SHELXL-97, "Program for Crystal Structure Refinement", Universität Göttingen, **1997**.
- [181] K.M. Chi, H.-K. Shin, M.J. Hampden-Smith, E.N. Duesler, T.T. Kostas, *Polyhedron*, **1991**, 10, 2293.
- [182] W.C. Baird Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **1963**, 85, 1009.
- [183] G.J. Kubas, *Inorg. Synth.*, **1990**, 28, 68.
- [184] K. Osakada, T. Takizawa, M. Tanaka, T. Yamamoto, *J. Organomet. Chem.*, **1994**, 473, 359.



---

## POSTER

7th European Biological Inorganic Chemistry Conference EUROBIC 7,  
Garmisch-Partenkirchen 2004

„Biomimetic Dinuclear Copper(II) Complexes with new Pyrazole Ligands“

Wissenschaftsforum Chemie  
Ulm 2007

„Neuartige Pyrazolatliganden mit zwei facial tridentaten Koordinationstaschen als Gerüst für bioinspirierte Mehrkernkomplexe“

## VORTRÄGE

Koordinationschemiker-Treffen  
Kaiserslautern 2005

„Neue Pyrazolatliganden mit zwei facial-tridentaten Koordinationstaschen – erste Kupferkomplexe“

## PUBLIKATIONEN

H. Müller, B. Bauer-Siebenlist, E. Csapo, S. Demeshko, S. Dechert, E. Farkas, F. Meyer, *Inorg. Chem.*, in Bearbeitung.

H. Müller, S. Dechert, S. Demeshko, G. Leibelng, F. Meyer, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, in Bearbeitung.

---

## DANKSAGUNG

Zu allererst möchte ich mich ganz herzlich bei allen Mitgliedern des AK Meyer für die offenherzige Aufnahme in den Arbeitskreis bedanken. Ihr habt es möglich gemacht, dass ich mich von Anfang an wohl gefühlt habe und mit vollem Elan an dieses Projekt herangehen konnte. Außerdem möchte ich auf diesem Wege danke sagen für zwei wunderschöne AK-Fahrten. Sowohl die Sächsische Schweiz als auch der Elsass sind immer wieder eine Reise wert.

Prof. Dr. Franc Meyer danke ich für die Möglichkeit in seiner Gruppe zu promovieren, für das interessante Thema und die Diskussionsbereitschaft.

Bei Frau Jun.Prof. Dr. Carola Schulzke bedanke ich mich für das Korrekturlesen dieser Arbeit und dafür, dass sie als Oberassistentin des Chemie-Praktikums für Biologen stets ein offenes Ohr für Fragen und Probleme hatte.

Dr. W. Maringgele und Jörg Teichgräber danke ich für die Hilfe beim Aufbau des Labors 234 und beim Beschaffen der notwendigen Ausrüstung dafür. Außerdem stand mir Dr. W. Maringgele zu Beginn der Arbeit mit Rat und Tat zur Seite, wenn ich Fragen zur Synthese der Ligandvorstufen hatte.

Jörg Teichgräber danke ich für das Anfertigen der CV's (auch wenn die Messungen probenbedingt nicht so gut aussahen) sowie für die vielen kleinen Gespräche über Gott und die Welt (Man muss nicht immer über Chemie reden).

Für das Korrekturlesen dieser Arbeit möchte ich mich außerdem bei Ulrich Scheele, Sebastian Dechert und meiner Freundin Dani bedanken. Danke, dass ihr eure wertvolle Zeit für mich auch am Wochenende oder im Urlaub dafür geopfert habt.

Sebastian Dechert danke ich vor allem für das Anfertigen der Röntgenstrukturanalysen. Ich weiß, die Kristalle waren selten perfekt. Aber du hast es oft geschafft durch viel Geschick eine gute Messung daraus zu machen. Nicht zu vergessen, die gemeinsamen Fahrten mit dem Fahrrad nach Nikolausberg. Zu zweit macht es einfach viel mehr Spaß

---

und ich konnte mich und insbesondere meine Kniegelenke etwas schonen. Allein nach Nikolausberg fahren ist sehr anstrengend, vor allem wenn man wie ich nicht langsam fahren will/kann auf dem Fahrrad.

Ulrich Scheele möchte ich für die anfängliche Hilfe und die Diskussionen über Chemie und imidazolspezifische Probleme danken. Außerdem bin ich dankbar, dass ich die Möglichkeit hatte, dass Arbeiten an der Glovebox kennenzulernen. Ganz besonders will ich mich bei dir für die zum Teil recht zeitaufwendige und nervige Zeit bedanken, in der wir zusammen die Glovebox betreut haben. Die Sorgen und Probleme, die uns MBRAUN mit den zwei Geräten teilweise bereitet haben, erscheinen viel kleiner, wenn man einen verlässlichen Partner hat, mit dem man diese gemeinsam lösen kann.

Tine Graef danke ich für die gemeinsame Zeit im Labor 234, auch wenn sie nicht immer reibungsfrei war. So macht es trotzdem viel mehr Spaß in Gemeinschaft zu arbeiten.

Miguel Alvariño Gil („El Matador“) danke ich für die vielen Gespräche die wir zusammen geführt haben. Ich war froh, dass ich jemand wie dich gefunden habe, der meine Leidenschaft für Sport teilt. Wer gewinnt, ist mir meistens egal, so lange es mit fairen Mitteln abläuft. Ganz besonders möchte ich mich bei dir für den super genialen Abend im Bremer Weserstadion bedanken. Es war für mich ein bisher einmaliges Erlebnis die Fussball Championsleague live zu sehen – und das auch noch im Fanblock von FC Barcelona! Echt spitze.

Ich möchte mich bei allen Abteilungspraktikanten (Conrad Weichbrodt, Jan-Nicklas Fricke, Gunther Speichert, Dirk Matthes, Anne Heinemann, Sven Stoller und Andreas Bögehold) bedanken, die mich mal mehr, mal weniger gut bei meinen Arbeiten unterstützt haben.

Für die gemeinsame Zeit im Chemiepraktikum für Biologen möchte ich mich außerdem bei allen Assistenten bedanken, ganz besonders bei Christine Schlicker.

Bei meiner Familie möchte ich mich ganz herzlich für die Unterstützung dieser Arbeit bedanken. Ihr habt mich aufgebaut, wenn es mal nicht so gut lief und ihr habt mich auch

---

ständig vorwärts getrieben. Auch wenn es anfangs ein paar Probleme gab, bin ich jedesmal froh und glücklich, wenn ich euch wieder sehe und mich mal nicht nur am Telefon mit euch unterhalten kann. Danke für eure Unterstützung.

Danke an die NMR-, die MS-Abteilungen und dem Mikroanalytischen Labor des Instituts für Anorganische Chemie für die Analysen meiner Proben. Herrn Dr. Frauendorf danke ich für die HR-MS-Messungen. Herrn John danke ich zudem für die unkomplizierte und prompte Bearbeitung meiner Wünsche, insbesondere bei den Cu(I)-Proben.

Dr. Julia und Dr. Marco („The hair cutter“) Klingele, Dr. Gilles Noel, Stamatia Katsiaouni, Nina Roth, Ulrich Scheele danke ich zum Einen für die vielen Gespräche abseits des Chemiealltags und zum Anderen dafür, dass ihr mich so nehmt wie ich bin. Ich bin glücklich, solche Freunde wie euch gefunden zu haben. Danke für alles, was ihr für mich getan habt.

Zuletzt möchte ich mich noch bei meiner Freundin Daniela („Dani“) Kühnel für die Liebe, ihr Vertrauen und die grenzenlose Unterstützung bei meiner Arbeit bedanken. Ich weiß, dass du vor allem in letzter Zeit viel zurückstecken und meine manchmal launische Art aushalten musstest. Ich danke dir auch für das dafür aufgebrachte Verständnis.

---

## LEBENS LAUF

Name	Holger Müller
Geburtsdatum	08.05.1979
Geburtsort	Karl-Marx-Stadt (jetzt Chemnitz)
Familienstand	ledig
Staatsangehörigkeit	deutsch
Schulbildung	1985-1987 Polytechnische Oberschule „Arthur Becker“ 1987-1990 Polytechnische Oberschule „Katja Niederkirchner“ 1990-1992 Mittelschule „Rudolfschule“ 1992-1997 Johann-Wolfgang-von-Goethe-Gymnasium <b>Abitur:</b> 11.07.1997
Wehrdienst	1997-1998 Braunschweig
Hochschulstudium	Chemie (Diplom) seit dem Wintersemester 1998/1999 an der Technischen Universität Chemnitz <b>Diplom-Vorprüfung:</b> 29.09.2000 <b>Diplom-Hauptprüfung:</b> 17.09.2002 <b>Diplomarbeit</b> bei Prof. K. Banert an der TU Chemnitz „Synthese von 5-Isocyanatopenta-2,3-diensäureestern durch sigmatrope Umlagerung“
Promotion	Beginn: 01.10.2003 an der Georg-August-Universität Göttingen
Beschäftigungs- verhältnisse	Januar 2001 als studentische Hilfskraft an der TU Chemnitz Juli 2002 bis September 2002 als studentische Hilfskraft an der TU Chemnitz seit Oktober 2003 als wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Georg-August-Universität Göttingen