



# **Koordinationschemische Eigenschaften von Pyridylmethylderivaten des 1,4-Diazepan-6-amins**

**Dissertation**

zur Erlangung des Grades

des Doktors der Naturwissenschaften

der Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät III

Chemie, Pharmazie, Bio- und Werkstoffwissenschaften

der Universität des Saarlandes

von

**Christian Neis**

Saarbrücken

2009

**Tag des Kolloquiums:** 27.11.2009

**Dekan:** Prof. Dr.-Ing. S. Diebels

**Berichterstatter:** Prof. Dr. K. Hegetschweiler  
Prof. Dr. G. Wenz  
Prof. Dr. M. Knorr

## **Ich bedanke mich**

bei Prof. Dr. Kaspar Hegetschweiler für die interessante Themenstellung, seine ständige Bereitschaft Probleme zu diskutieren und für sein großes Vertrauen in meine Person und Fähigkeiten.

bei Dr. Bernd Morgenstern und Dr. Stefan Stucky für die hervorragende Zusammenarbeit, zahllose Tipps, Anregungen und Diskussionen, die wesentlich zum Erfolg dieser Arbeit beigetragen haben.

bei Dr. Volker Huch für das Durchführen der Röntgenstrukturanalysen und für viele Tipps, die mir beim Lösen und Verfeinern zahlreicher Kristallstrukturen halfen.

bei Dr. Thomas Weyhermüller und seiner ganzen Arbeitsgruppe für die Durchführung einiger Röntgenstrukturanalysen, Mößbauer- und magnetischer Messungen sowie für die gute Betreuung während meines dortigen Forschungsaufenthaltes.

bei Anton Zschka für das Bereitstellen des Liganden *cis*-dapi und für das Messen der vielen Elementaranalysen.

bei Dr. Bernd Morgenstern und Dr. Stefan Stucky für die kritische Durchsicht des Manuskripts.

bei unserem "Exweller Original" Anton Zschka, der guten Seele im Arbeitskreis, für viele belebende Diskussionen auch außerhalb des Themengebietes der Chemie, die immer für eine sehr angenehme Arbeitsatmosphäre sorgten.

bei Anton Zschka, Beate Tiefenbrunner, Dr. Bernd Morgenstern, Dr. Stefan Stucky, meinen Mitdoktoranden Barbara Kutzky, Sergej Gisbrecht, Martin Becker, Anna Goldammer, Nadine Koch, Mandy Wild, Sabine Wilbrand, Günter Merten, Silvia Lauria und den ehemaligen Mitarbeitern im Arbeitskreis Dr. Jochen Huppert, Dr. Thorsten Riebold, Dr. Mark Bartholomä und Dr. Thomas Schweitzer für die gute Zeit.

bei dem gesamten "Camargue-Team", im Besonderen bei Lilly, Martin, Pia, Fabian, Michi, Mone und Christian für ihre Unterstützung und für viele heitere Stunden, die einen perfekten Ausgleich zum chemisch geprägten Alltag boten.

bei meiner Mutter Hildegard und meinem Bruder Matthias, ohne die ich all das nicht hätte erreichen können.

## ***Publikationsliste***

Teile dieser Arbeit wurden veröffentlicht in:

1. J. Romba, D. Kuppert, B. Morgenstern, C. Neis, S. Steinhauser, T. Weyhermüller, K. Hegetschweiler, The Coordination Chemistry of 1,4-Diazepan-6-amine, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 314-328.
2. C. Neis, T. Weyhermüller, E. Bill, S. Stucky, K. Hegetschweiler, Carbamates of Polyamines - Versatile Building Blocks for the Construction of Polynuclear Metal Complexes, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 7, 1019-1021.

Des Weiteren habe ich an folgenden Publikationen mitgewirkt:

3. B. Morgenstern, B. Kutzky, C. Neis, S. Stucky, K. Hegetschweiler, Synthesis and Characterization of Vanadium(IV) Complexes with *cis*-Inositol in Aqueous Solution and in the Solid State, *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 3903-3915.
4. C. Neis, K. Hegetschweiler, Crystal structure of all-*cis*-cyclohexane-1,2,3-triol, C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>, *Z. Kristallogr. NCS* **2008**, 223, 355-356.
5. B. Kutzky, C. Neis, K. Hegetschweiler, Crystal structure of *cis*-inositol-monobenzoate, C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>O<sub>7</sub>, *Z. Kristallogr. NCS* **2008**, 223, 365-366.
6. B. Kutzky, C. Neis, K. Hegetschweiler, Crystal structure of *cis*-inositol-1,3,5-ortho-benzoate hemihydrate, C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub> · 0.5H<sub>2</sub>O, *Z. Kristallogr. NCS* **2008**, 223, 361-362.
7. B. Kutzky, C. Neis, K. Hegetschweiler, Crystal structure of *cis*-inositol-1,3,5-ortho-ethanoate, C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>, *Z. Kristallogr. NCS* **2008**, 223, 359-360.
8. A. Zschka, D. Taylor, G. Choppin, C. Neis, K. Hegetschweiler, Crystal structure of 2,4,6-trihydroxy-1,3-benzenediaminium sulfate dihydrate, [C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>][SO<sub>4</sub>] · 2H<sub>2</sub>O, *Z. Kristallogr. NCS* **2008**, 223, 371-372.

9. T. Schweitzer, D. Taylor, G. Choppin, C. Neis, K. Hegetschweiler, Crystal structure of 2,4-dinitro-1,3,5-benzenetriol,  $C_6H_4N_2O_7$ , *Z. Kristallogr. NCS* **2008**, 223, 369-370.
10. B. Kutzky, C. Neis, K. Hegetschweiler, Crystal structure of 1,3,5-tri-*O*-methyl-*cis*-inositol-2-benzoate,  $C_{16}H_{22}O_7$ , *Z. Kristallogr. NCS* **2008**, 223, 367-368.
11. B. Kutzky, C. Neis, K. Hegetschweiler, Crystal structure of tri-*O*-methyl-*cis*-inositol-1,3,5-orthobenzoate hemihydrate,  $C_{16}H_{21}O_6 \cdot 0.5 H_2O$ , *Z. Kristallogr. NCS* **2008**, 223, 352-354.
12. B. Kutzky, C. Neis, K. Hegetschweiler, Crystal structure of tri-*O*-propyl-*cis*-inositol-1,3,5-orthobenzoate,  $C_{22}H_{32}O_6$ , *Z. Kristallogr. NCS* **2008**, 223, 363-364.
13. A. Ries, J. Sander, C. Neis, A. Zäschka, B. Morgenstern, K. Hegetschweiler, Crystal structure of (7*Z*)-7-(2-azidoethylidene)-2,3-dihydrofuro[3,4-*b*][1,4]dioxin-5(7*H*)-one,  $C_8H_7N_3O_4$ , *Z. Kristallogr. NCS* **2008**, 223, 377-378.
14. K. Hegetschweiler, S. Stucky, B. Morgenstern, C. Neis, T. Weyhermüller, Redetermination of bis[ $\mu_3$ -1,3,5-triamino-1,3,5-trideoxy-*cis*-inositol-ato(3-)]tribismuth(III) trichloride hexahydrate, *Acta Cryst.* **2009**, C65, m1-m3.
15. K. Hegetschweiler, J. Huppert, T. Weyhermüller, J. Sander, A. Egli, C. Neis, S. Stucky, Structure-Stability Correlations for Some Facially Coordinating Ligands, *Insights into Coordination, Bioinorganic and Applied Inorganic Chemistry*, Press of Slovak University of Technology, Bratislava **2009**.

## *Abkürzungsverzeichnis*

|                     |                                    |
|---------------------|------------------------------------|
| [A] <sub>t</sub>    | Totalkonzentration des Teilchens A |
| AAV                 | Allgemeine Arbeitsvorschrift       |
| Äqu.                | Äquivalente                        |
| ax                  | axial                              |
| COSY                | Correlated Spectroscopy            |
| CSD                 | Cambridge Structural Database      |
| CV                  | Cyclische Voltammetrie             |
| DMF                 | Dimethylformamid                   |
| DMSO                | Dimethylsulfoxid                   |
| eq                  | äquatorial                         |
| Fc <sup>+</sup> /Fc | Ferrocenium/Ferrocen               |
| h                   | Stunden                            |
| HV                  | Hochvakuum                         |
| I                   | Ionenstärke                        |
| IR                  | Infrarot                           |
| KZ                  | Koordinationszahl                  |
| L                   | Ligand                             |
| M                   | Metallzentrum                      |
| M                   | Molar (mol/l)                      |
| Me                  | Methyl-                            |
| Mes                 | Mesyl-/Methylsulfonyl-             |
| NHE                 | Normalwasserstoffelektrode         |
| NMR                 | Nuclear Magnetic Resonance         |
| ORTEP               | Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plot   |
| py                  | Pyridylmethyl-                     |
| RT                  | Raumtemperatur                     |
| sal                 | <i>ortho</i> -Hydroxybenzyl-       |
| SCE                 | Standard-Kalomel-Elektrode         |
| TMPS                | 3-(Trimethylsilyl)-propionsäure    |
| TMS                 | Tetramethylsilan                   |
| Tos                 | Tosyl-/para-Toluolsulfonyl-        |
| UV/Vis              | Ultra Violet/Visible               |

## ***Ligandbezeichnungen***

|                                     |   |
|-------------------------------------|---|
| aaz                                 | 6-Methyl-1,4-diazepan-6-amin  |
| <i>cis</i> -dap                     | <i>cis</i> -3,4-Diaminopyrrolidin   |
| <i>cis</i> -dapi                    | <i>cis</i> -3,5-Diaminopiperidin  |
| cyclam/[14]aneN4                    | 1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecan  |
| daza                                | 1,4-Diazepan-6-amin   |
| N4Py                                | N,N-Bis-(2-pyridylmethyl)-N-(bis-2-pyridylmethyl)amin                                     |
| pmaci                               | 1,3,5-Tridesoxy-1,3,5-tris(2-pyridylmethyl-amino)- <i>cis</i> -inosit                     |
| C <sub>1</sub> -py <sub>2</sub> aaz | N,1-Bis(2-pyridylmethyl)-6-methyl-1,4-diazepan-6-amin                                     |
| C <sub>s</sub> -py <sub>2</sub> aaz | 1,4-Bis(2-pyridylmethyl)-6-methyl-1,4-diazepan-6-amin                                     |
| py <sub>2</sub> dapi                | N <sup>3</sup> ,N <sup>5</sup> -Bis(2-pyridylmethyl)- <i>cis</i> -3,5-diaminopiperidin    |
| py <sub>3</sub> dapi                | N <sup>3</sup> ,N <sup>5</sup> ,1-Tris(2-pyridylmethyl)- <i>cis</i> -3,5-diaminopiperidin |
| pydaza                              | N-(2-Pyridylmethyl)-1,4-diazepan-6-amin   |
| py <sub>2</sub> daza                | N,1-Bis(2-pyridylmethyl)-1,4-diazepan-6-amin  |
| py <sub>2</sub> dazaOH              | N-(Hydroxy(2-pyridyl)methyl)-1-(2-pyridylmethyl)-1,4-diazepan-6-amin                      |
| py <sub>3</sub> daza                | N,1,4-Tris(2-pyridylmethyl)-1,4-diazepan-6-amin   |
| py <sub>3</sub> tach                | N,N',N''-Tris-(2-pyridylmethyl)-all- <i>cis</i> -1,3,5-triaminocyclohexan                 |
| py <sub>2</sub> tacn                | 1,4-Bis-(2-pyridylmethyl)-1,4,7-triazacyclononan  |
| py <sub>3</sub> tacn                | 1,4,7-Tris-(2-pyridylmethyl)-1,4,7-triazacyclononan                                       |
| sal <sub>2</sub> daza               | N,1-Bis(2-hydroxybenzyl)-1,4-diazepan-6-amin  |
| sal <sub>2</sub> daza-Imin          | 2-((E)-{[8-(2-hydroxyphenyl)-1,5-diazabicyclo[3.2.1]oct-3-yl]-imino}methyl)phenol         |
| tach                                | all- <i>cis</i> -1,3,5-Triaminocyclohexan   |
| taci                                | 1,3,5-Triamino-1,3,5-tridesoxy- <i>cis</i> -inosit  |
| tacn/[9]aneN3                       | 1,4,7-Triazacyclononan  |
| tmca                                | all- <i>cis</i> -2,4,6-Trimethoxycyclohexan-1,3,5-triamin                                 |
| trien                               | Triethylentetramin  |

# *Inhaltsverzeichnis*

|                  |   |           |
|------------------|---|-----------|
|                  | <b>Zusammenfassung .....</b>  | <b>1</b>  |
|                  | <b>Abstract .....</b>   | <b>3</b>  |
| <b>Kapitel 1</b> | <b>Einleitung.....</b>  | <b>5</b>  |
| 1.1              | Cyclische Triamine .....  | 5         |
| 1.2              | Die Triamine daza und aaz .....   | 8         |
| 1.3              | Derivate cyclischer Triamine .....                                      | 10        |
| 1.4              | Motivation und Ziel der Arbeit .....                                    | 13        |
| <b>Kapitel 2</b> | <b>Synthese und Eigenschaften der Liganden.....</b>                     | <b>15</b> |
| 2.1              | Der Synthesebaustein daza .....   | 15        |
| 2.1.1            | <i>Umsetzungen mit Salicylaldehyd .....</i>                             | <i>20</i> |
| 2.1.2            | <i>Umsetzungen mit Pyridin-2-carbaldehyd .....</i>                      | <i>25</i> |
| 2.1.2.1          | Potentiometrische Titrationsen.....                                     | 26        |
| 2.1.2.2          | NMR-Titrationsen .....  | 30        |
| 2.1.2.3          | Bestimmung thermodynamischer Größen ( $\Delta H$ und $\Delta S$ ) ..... | 40        |
| 2.2              | Der Synthesebaustein aaz .....  | 43        |
| 2.2.1            | <i>Umsetzungen mit Pyridin-2-carbaldehyd .....</i>                      | <i>43</i> |
| 2.3              | Der Synthesebaustein <i>cis</i> -dapi .....                             | 44        |
| 2.3.1            | <i>Umsetzungen mit Pyridin-2-carbaldehyd .....</i>                      | <i>45</i> |
| 2.4              | Zusammenfassung.....  | 46        |
| <b>Kapitel 3</b> | <b>Koordinationschemische Eigenschaften der Liganden .....</b>          | <b>48</b> |
| 3.1              | Komplexe mit Mangan(II) .....   | 48        |
| 3.1.1            | <i>Stabilitätskonstanten der Mn(II)-Komplexe.....</i>                   | <i>49</i> |
| 3.1.1.1          | Stabilitätskonstanten von daza .....                                    | 49        |
| 3.1.1.2          | Stabilitätskonstanten der Pyridylmethyl-derivate von daza .....         | 51        |

|         |  |     |
|---------|--|-----|
| 3.1.2   | <i>Spinzustand der Mn(II)-Komplexe</i> .....   | 53  |
| 3.1.3   | <i>Cyclovoltammetrische Messungen</i> .....  | 55  |
| 3.1.4   | <i>Katalytische Aktivität der Mn(II)-Komplexe</i> .....  | 58  |
| 3.2     | Komplexe mit Eisen(II) .....   | 59  |
| 3.2.1   | <i>Stabilitätskonstanten der Fe(II)-Komplexe</i> .....   | 60  |
| 3.2.2   | <i>Spinzustand der Fe(II)-Komplexe</i> .....   | 62  |
| 3.2.3   | <i>Cyclovoltammetrische Messungen</i> .....  | 64  |
| 3.3     | Komplexe mit Eisen(III) .....  | 66  |
| 3.3.1   | <i>Fe(III)-Komplexe cyclischer Triamine</i> .....  | 66  |
| 3.3.2   | <i>Fe(III)-Komplexe mit pydaza und py<sub>3</sub>daza</i> .....  | 71  |
| 3.3.3   | <i>[Fe<sup>III</sup>(py<sub>2</sub>daza)Cl]<sup>2+</sup> - ein Spin-Crossover-System?</i> .....        | 74  |
| 3.3.4   | <i>Carbamate cyclischer Triamine</i> .....   | 79  |
| 3.4     | Komplexe mit Cobalt(II) und Cobalt(III) .....  | 89  |
| 3.4.1   | <i>Stabilitätskonstanten der Co(II)-Komplexe</i> .....   | 89  |
| 3.4.2   | <i>Cyclovoltammetrische Messungen</i> .....  | 92  |
| 3.4.3   | <i>Struktur der Co(III)-Komplexe im Festkörper</i> .....   | 98  |
| 3.4.3.1 | Co(III)-Komplexe von pydaza, py <sub>2</sub> daza und py <sub>3</sub> daza.....                        | 99  |
| 3.4.3.2 | Co(III)-Komplexe von C <sub>1</sub> -py <sub>2</sub> aaz und C <sub>s</sub> -py <sub>2</sub> aaz ..... | 107 |
| 3.4.3.3 | Co(III)-Komplexe von py <sub>2</sub> dapi und py <sub>3</sub> dapi .....                               | 109 |
| 3.5     | Komplexe mit Kupfer(II) und Nickel(II) .....   | 112 |
| 3.5.1   | <i>Metallkomplexe hoher thermodynamischer Stabilität</i> .....   | 113 |
| 3.5.2   | <i>Komplexe mit pydaza</i> .....   | 117 |
| 3.5.2.1 | Komplexe von pydaza mit Cu(II) .....   | 117 |
| 3.5.2.2 | Komplexe von pydaza mit Ni(II) .....   | 123 |
| 3.5.3   | <i>Komplexe mit py<sub>2</sub>daza</i> .....   | 128 |
| 3.5.3.1 | Komplexe von py <sub>2</sub> daza mit Cu(II) .....   | 128 |
| 3.5.3.2 | Komplexe von py <sub>2</sub> daza mit Ni(II) .....   | 133 |
| 3.5.4   | <i>Komplexe mit py<sub>3</sub>daza</i> .....   | 138 |
| 3.5.4.1 | Komplexe von py <sub>3</sub> daza mit Cu(II) .....   | 138 |
| 3.5.4.2 | Komplexe von py <sub>3</sub> daza mit Ni(II) .....   | 142 |
| 3.6     | Komplexe mit Zink(II) und Cadmium(II).....   | 146 |
| 3.6.1   | <i>Komplexe mit Zn(II)</i> .....   | 146 |
| 3.6.2   | <i>Komplexe mit Cd(II)</i> .....   | 151 |
| 3.7     | Zusammenfassung und Diskussion .....   | 158 |

## **Kapitel 4 Oxidationskatalytische Eigenschaften von Eisenkomplexen.. 167**

|         |   |     |
|---------|---|-----|
| 4.1     | Stand der Forschung .....                                     | 167 |
| 4.2     | Charakterisierung von Zwischenprodukten .....                 | 170 |
| 4.2.1   | <i>Hydroperoxo- und Peroxo-Komplexe</i> .....                 | 170 |
| 4.2.1.1 | Umsetzungen mit [Fepy <sub>2</sub> daza] .....                | 170 |
| 4.2.1.2 | Umsetzungen mit [Fepydaza] und [Fepy <sub>3</sub> daza] ..... | 175 |
| 4.2.2   | <i>Hochvalente Eisen-Oxo-Spezies</i> .....                    | 176 |
| 4.3     | Epoxidierung und <i>cis</i> -Dihydroxylierung .....           | 178 |
| 4.4     | Zusammenfassung und Diskussion .....                          | 183 |

## **Kapitel 5 Experimenteller Teil..... 185**

|       |   |     |
|-------|---|-----|
| 5.1   | Chemikalien .....                                   | 185 |
| 5.2   | Analytik .....                                      | 185 |
| 5.3   | Allgemeine Arbeitsvorschriften (AAV) .....          | 192 |
| 5.4   | Ligandsynthesen .....                               | 193 |
| 5.4.1 | <i>Synthese von daza und seinen Derivaten</i> ..... | 193 |
| 5.4.2 | <i>Synthese von aaz und seinen Derivaten</i> .....  | 204 |
| 5.4.3 | <i>Synthese von Derivaten des cis-dapi</i> .....    | 207 |
| 5.5   | Metallkomplexsynthesen .....                        | 210 |
| 5.5.1 | <i>Synthese von Cd(II)-Komplexen</i> .....          | 210 |
| 5.5.2 | <i>Synthese von Co(III)-Komplexen</i> .....         | 211 |
| 5.5.3 | <i>Synthese von Cu(II)-Komplexen</i> .....          | 216 |
| 5.5.4 | <i>Synthese von Fe(III)-Komplexen</i> .....         | 218 |
| 5.5.5 | <i>Synthese von Ni(II)-Komplexen</i> .....          | 221 |
| 5.5.6 | <i>Synthese von Zn(II)-Komplexen</i> .....          | 223 |

## **Kristallographischer Anhang ..... 224**

## **Weiterführende Informationen ..... 245**

## **Literaturverzeichnis ..... 246**

## Kurzzusammenfassung

Ausgehend von 1,4-Diazepan-6-amin (**daza**), 6-Methyl-1,4-diazepan-6-amin (**aaz**) und *cis*-3,5-Diaminopiperidin (**cis-dapi**) wurde durch reduktive Alkylierung eine Reihe von Pyridylmethylderivaten dieser cyclischen Triamine hergestellt. In potentiometrischen und spektrophotometrischen Titrationsen wurden die Stabilitätskonstanten der 4- bis 6-zähligen Liganden mit den Übergangsmetallen  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  und  $\text{Cd}^{2+}$  bestimmt. Dabei zeichneten sich die durch die Pyridylmethylgruppen azidierten Liganden durch hohe Komplexstabilitäten vor allem im sauren pH-Bereich aus. Je nach Substitutionsgrad unterscheiden sich die Derivate in ihrer Selektivität bezüglich einer Komplexierung von  $\text{Cu}^{2+}$  und  $\text{Ni}^{2+}$ . In Festkörperstrukturen der Komplexe mit  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  und  $\text{Cd}^{2+}$  konnte Koordinationszahl 6 mit Koordinationspolyedern zwischen einer oktaedrischen und trigonal-prismatischen Geometrie nachgewiesen werden. Dagegen fand man für Komplexe mit  $\text{Cu}^{2+}$  und  $\text{Zn}^{2+}$  Koordinationszahl 5 mit Polyedergeometrien zwischen einer trigonalen Bipyramide und einer tetragonalen Pyramide. UV/Vis-spektroskopische Untersuchungen zeigten, dass die Pyridylmethylderivate von daza ein vergleichsweise schwaches Ligandenfeld besitzen. Cyclovoltammetrische Messungen an Mn-, Fe- und Co-Komplexen belegten die  $\pi$ -Akzeptorfähigkeit der Chelatoren. Obwohl die Liganden zur Bildung von  $[\text{LFe}^{\text{III}}(\text{OOH})]$ -Komplexen befähigt sind, ist deren katalytische Aktivität zur Oxidation von Cycloocten nur gering ausgeprägt.

## Abstract

A number of pyridylmethyl derivatives of the cyclic triamines 1,4-diazepan-6-amine (**daza**), 6-methyl-1,4-diazepan-6-amine (**aaz**) and *cis*-3,5-diaminopiperidine (***cis*-dapi**) has been prepared by reductive alkylation. The stability constants of the tetra-, penta- and hexadentate ligands with the divalent transition metals  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  and  $Cd^{2+}$  were determined by means of potentiometric and spectrophotometric titrations. All derivatives which are acidified by their pyridylmethyl-pendant arms revealed high complex stabilities especially in acidic solution. Depending on the degree of substitution the ligands show different selectivity for the metals  $Cu^{2+}$  and  $Ni^{2+}$ . Solid state structures of complexes with  $Fe^{3+}$ ,  $Co^{3+}$ ,  $Ni^{2+}$  and  $Cd^{2+}$  exhibited coordination number 6 with distorted octahedral or trigonal prismatic coordination polyhedra. In contrast, in the crystal structures of complex species with  $Cu^{2+}$  and  $Zn^{2+}$  coordination number 5 with a geometry in-between a trigonal bipyramidal and a square pyramidal arrangement was found. As shown by UV/Vis spectrophotometric measurements the pyridylmethyl derivatives of daza evoke only a weak ligand field compared to related ligands. Cyclovoltammetric studies of complexes with Mn, Fe and Co established the  $\pi$ -acceptor capability of the chelators. Although the ligands are capable of forming  $[LFe^{III}(OOH)]$ -species, their catalytic activity in oxidation reactions with cycloocten was only minor characteristic.

## Zusammenfassung

Durch reduktive Alkylierung mit Pyridin-2-carbaldehyd und Natriumborhydrid wurden die Chelatoren N-(2-Pyridylmethyl)-1,4-diazepan-6-amin (**pydaza**), N,1-Bis(2-pyridylmethyl)-1,4-diazepan-6-amin (**py<sub>2</sub>daza**), N,1,4-Tris(2-pyridylmethyl)-1,4-diazepan-6-amin (**py<sub>3</sub>daza**), N,1-Bis(2-pyridylmethyl)-6-methyl-1,4-diazepan-6-amin (**C<sub>1</sub>-py<sub>2</sub>aaz**), N<sup>3</sup>,N<sup>5</sup>-Bis(2-pyridylmethyl)-*cis*-3,5-diaminopiperidin (**py<sub>2</sub>dapi**) und N<sup>3</sup>,N<sup>5</sup>,1-Tris(2-pyridylmethyl)-*cis*-3,5-diaminopiperidin (**py<sub>3</sub>dapi**) ausgehend von den cyclischen Triaminen 1,4-Diazepan-6-amin (**daza**), 6-Methyl-1,4-diazepan-6-amin (**aaz**) bzw. *cis*-3,5-Diaminopiperidin (***cis*-dapi**) hergestellt. Mit Salicylaldehyd und daza wurde zudem das Zwischenprodukt 2-((E)-{[8-(2-hydroxyphenyl)-1,5-diazabicyclo-[3.2.1]oct-3-yl]imino}methyl)phenol (**sal<sub>2</sub>daza-Imin**) isoliert, welches zu dem chiralen Liganden N,1-Bis(2-hydroxybenzyl)-1,4-diazepan-6-amin (**sal<sub>2</sub>daza**) reduziert wurde.

In potentiometrischen und spektrophotometrischen Titrationsen, teilweise mit Konkurrenzligand oder -metall, der Derivate pydaza [ $pK_{s,1} < 2$ ,  $pK_{s,2} = 4.10(3)$ ,  $pK_{s,3} = 5.84(1)$ ,  $pK_{s,4} = 8.93(2)$  für 0.1 M KCl, 25°C], py<sub>2</sub>daza [ $pK_{s,2} < 2$ ,  $pK_{s,3} = 3.97(2)$ ,  $pK_{s,4} = 5.38(1)$ ,  $pK_{s,5} = 8.72(2)$  für 0.1 M KCl, 25°C] und py<sub>3</sub>daza [ $pK_{s,3} < 2$ ,  $pK_{s,4} = 3.92(1)$ ,  $pK_{s,5} = 5.13(1)$ ,  $pK_{s,6} = 7.84(1)$  für 0.1 M KCl, 25°C] wurden die Stabilitätskonstanten der 4- bis 6-zähligen Liganden mit den Übergangsmetallen Mn<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup> und Cd<sup>2+</sup> bestimmt. Dabei zeichneten sich die durch die Pyridylmethylgruppen azidiferten Liganden durch hohe Komplexstabilitäten vor allem im sauren pH-Bereich aus. Während pydaza ein selektiver Ligand für Cu<sup>2+</sup> ist [ $\log\beta_{ML} = 15.80(3)$ ] und py<sub>2</sub>daza die höchste Stabilität mit Ni<sup>2+</sup> aufweist [ $\log\beta_{ML} = 19.06(2)$ ], erwies sich das Derivat py<sub>3</sub>daza als unselektiv bezüglich einer Komplexierung der Metallkationen Cu<sup>2+</sup> und Ni<sup>2+</sup> [ $\log\beta_{CuL} \approx \log\beta_{NiL}$ ].

In einer Reihe von Kristallstrukturen mit Fe<sup>3+</sup>, Co<sup>3+</sup>, Ni<sup>2+</sup> und Cd<sup>2+</sup> mit Koordinationszahl 6 konnte gezeigt werden, dass die Liganden mit zunehmendem Substitutionsgrad und steigender Ionengröße des Zentralatoms eine trigonal-prismatische Koordinationsumgebung bevorzugen. Protonierte Komplexe der Derivate des daza der Zusammensetzung [MLH] (M = Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>) mit Koordinationszahl 5 bildeten eine Geometrie

zwischen einer trigonalen Bipyramide und einer quadratischen Pyramide aus. Dabei war jeweils ein Ausbleiben der Koordination einer der beiden endocyclischen Aminogruppen zu beobachten. Die bei facialer Koordination des Grundkörpers an das Zentralatom auftretende gespannte, ekliptische Orientierung der N-Atome des Ethylendiamin-Ringfragments konnte dadurch vermieden werden.

UV/Vis-spektroskopische Untersuchungen an Ni(II)-Komplexen zeigten, dass die Pyridylmethyl-derivate von daza ein vergleichsweise schwaches Ligandenfeld besitzen. Infolgedessen weisen, wie durch Spinmessungen in Lösung gezeigt, sowohl die Mn(II)- als auch die Fe(II)-Komplexe aller Liganden eine high-spin Elektronenkonfiguration auf. In Komplexen mit Fe(III) liegt das Ligandenfeld von py<sub>2</sub>daza im Grenzbereich der zur Spinumkehr erforderlichen Ligandenfeldstärke.

Cyclovoltammetrische Messungen belegen die  $\pi$ -Akzeptorfähigkeit der Chelatoren: Das Halbstufenpotential der Mn<sup>3+/2+</sup>- ( $E_{1/2} = 0.60$  V (pydaza) /  $0.75$  V (py<sub>2</sub>daza) /  $0.84$  V (py<sub>3</sub>daza) vs. Ag/AgCl) und Fe<sup>3+/2+</sup>-Komplexe ( $E_{1/2} = 0.07$  V /  $0.34$  V /  $0.41$  V vs. Ag/AgCl) verschiebt sich mit jedem zusätzlich koordinierenden Pyridinstickstoffatom sukzessive in den positiven Potentialbereich unter Stabilisierung der niedrigen Oxidationsstufe. In Co<sup>3+/2+</sup>-Komplexen ( $E_{1/2} = 0.69$  V /  $-0.10$  V /  $-0.03$  V vs. Ag/AgCl) weicht der Ligand pydaza jedoch von diesem Befund ab.

Die Fähigkeit der Bildung von low-spin [LFe<sup>III</sup>(OOH)]-Komplexen, welche als wesentliche Voraussetzung für die katalytische Oxidation organischer Substrate angesehen wird, konnte für die Liganden py<sub>2</sub>daza und py<sub>3</sub>daza nachgewiesen werden. Die katalytische Aktivität zur Epoxidierung und *cis*-Dihydroxylierung von Cycloocten ist allerdings nur gering ausgeprägt.

## Abstract

The chelating ligands N-(2-pyridylmethyl)-1,4-diazepan-6-amine (**pydaza**), N,1-bis(2-pyridylmethyl)-1,4-diazepan-6-amine (**py<sub>2</sub>daza**), N,1,4-tris(2-pyridylmethyl)-1,4-diazepan-6-amine (**py<sub>3</sub>daza**), N,1-bis(2-pyridylmethyl)-6-methyl-1,4-diazepan-6-amine (**C<sub>1</sub>-py<sub>2</sub>aaz**), N<sup>3</sup>,N<sup>5</sup>-bis(2-pyridylmethyl)-*cis*-3,5-diaminopiperidine (**py<sub>2</sub>dapi**) and N<sup>3</sup>,N<sup>5</sup>,1-tris(2-pyridylmethyl)-*cis*-3,5-diaminopiperidine (**py<sub>3</sub>dapi**) have been prepared by reductive alkylation using the cyclic triamines 1,4-diazepan-6-amine (**daza**), 6-methyl-1,4-diazepan-6-amine (**aaz**) and *cis*-3,5-diaminopiperidine (***cis*-dapi**) as starting materials. Furthermore, the intermediate 2-((E)-{[8-(2-hydroxyphenyl)-1,5-diazabicyclo[3.2.1]oct-3-yl]imino}methyl)phenol (**sal<sub>2</sub>daza-imine**) was isolated from the reaction of daza with salicylaldehyde and reduced to obtain the chiral ligand N,1-bis(2-hydroxybenzyl)-1,4-diazepan-6-amine (**sal<sub>2</sub>daza**).

The stability constants of the tetra-, penta-, and hexadentate ligands pydaza [ $pK_{a,1} < 2$ ,  $pK_{a,2} = 4.10(3)$ ,  $pK_{a,3} = 5.84(1)$ ,  $pK_{a,4} = 8.93(2)$ ; 0.1 M KCl, 25°C], py<sub>2</sub>daza [ $pK_{a,2} < 2$ ,  $pK_{a,3} = 3.97(2)$ ,  $pK_{a,4} = 5.38(1)$ ,  $pK_{a,5} = 8.72(2)$ ; 0.1 M KCl, 25°C] and py<sub>3</sub>daza [ $pK_{a,3} < 2$ ,  $pK_{a,4} = 3.92(1)$ ,  $pK_{a,5} = 5.13(1)$ ,  $pK_{a,6} = 7.84(1)$ ; 0.1 M KCl, 25°C] with divalent transition metals (Mn<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>) were determined by means of potentiometric and spectrophotometric titrations partially using an additional competing ligand or metal. All derivatives which are acidified by their pyridylmethyl-pendant arms revealed high complex stabilities especially in acidic solution. While pydaza is a selective ligand for binding Cu<sup>2+</sup> [ $\log\beta_{ML} = 15.80(3)$ ] and py<sub>2</sub>daza exhibits highest stability constants with Ni<sup>2+</sup> [ $\log\beta_{ML} = 19.06(2)$ ], the complexes of py<sub>3</sub>daza with the cations Cu<sup>2+</sup> and Ni<sup>2+</sup> are nearly of the same stability [ $\log\beta_{CuL} \approx \log\beta_{NiL}$ ].

In a number of crystal structures with Fe<sup>3+</sup>, Co<sup>3+</sup>, Ni<sup>2+</sup> and Cd<sup>2+</sup> wherein the coordinated atom showed coordination number 6, the ligands preferred to adopt a trigonal prismatic coordination environment with increasing degree of substitution and increasing ionic radius of the metal center. Solid structures of protonated complex species [MLH] of daza derivatives with Cu<sup>2+</sup> and Zn<sup>2+</sup> exhibited coordination number 5 with a geometry in-between a trigonal bipyramidal and a square pyramidal arrangement. In all these structures, one could observe the lack of one endocyclic

amino group of the daza backbone to coordinate the metal center in avoiding the strained eclipsed orientation of the nitrogen atoms in the aminoethane fragment of the seven-membered ring which would be enforced by its facial coordination mode.

As shown by UV/Vis spectrophotometric measurements of Ni(II)-complexes the pyridylmethyl derivatives of daza evoke only a weak ligand field compared to related ligands. As a consequence the Mn(II)- as well as the Fe(II)-complexes of each ligand exhibited a high-spin electron configuration as revealed by spin measurements in solution. In complexes with Fe(III) the ligand field strength of py<sub>2</sub>daza is in the range to enforce a spin transition.

Cyclovoltammetric measurements established the  $\pi$ -acceptor capability of the chelators: The redox potentials of Mn<sup>3+/2+</sup>-( $E_{1/2}$  = +0.60 V (pydaza) / +0.75 V (py<sub>2</sub>daza) / +0.84 V (py<sub>3</sub>daza) vs. Ag/AgCl) and Fe<sup>3+/2+</sup>-complexes ( $E_{1/2}$  = +0.07 V / +0.34 V / +0.41 V vs. Ag/AgCl) shift into a more positive potential-range with each additionally coordinating pyridylmethyl group in stabilizing the lower oxidation state. In complexes with Co<sup>3+/2+</sup> ( $E_{1/2}$  = +0.69 V / -0.10 V / -0.03 V vs. Ag/AgCl) the redox potential of the ligand pydaza differs from these findings.

The capability of iron complexes with py<sub>2</sub>daza and py<sub>3</sub>daza to generate a low-spin [LFe<sup>III</sup>(OOH)]-species which is considered as a fundamental requirement for the catalytic oxidation of organic compounds could be verified in the reaction with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. However, the catalytic activity in epoxidation or *cis*-dihydroxylation reactions with cycloocten was only minor characteristic.

# Kapitel 1

## Einleitung

### 1.1 Cyclische Triamine

Triamine mit einem cyclischen Grundgerüst, welche auf eine faciale Koordination an ein Metallzentrum beschränkt sind, erlangten in den vergangenen beiden Jahrzehnten ein wachsendes Interesse. In zahlreichen Publikationen wird über eine breite Palette von möglichen Anwendungen, im Besonderen von Übergangsmetallkomplexen dieser Verbindungen, berichtet: Modellierungen aktiver Zentren von Metalloproteinen,<sup>[1]</sup> eine Vielzahl oxidationskatalytischer Anwendungen<sup>[2]</sup> sowie die Verwendung dieser Ligandklasse als Grundbaustein beim Design von Netzwerkstrukturen<sup>[3]</sup> werden hier beschrieben.

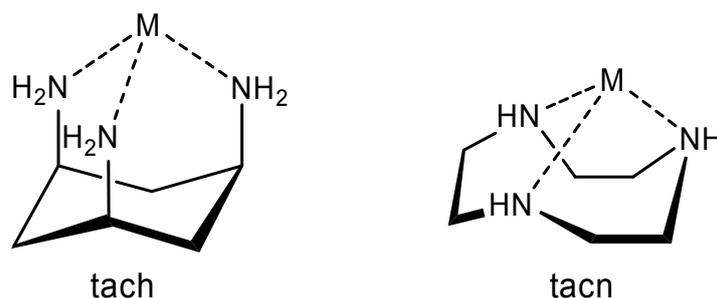
Die koordinationschemischen Eigenschaften der cyclischen Triamine können dabei in charakteristischer Weise durch die Variation der folgenden Parameter gesteuert werden:

- Größe und somit Flexibilität des cyclischen Grundgerüsts
- Zahl der exocyclischen bzw. endocyclischen Aminogruppen
- Größe der im Metallkomplex gebildeten Chelatringe (5-/6-gliedrig)
- Art und Anzahl der Substituenten, welche die Basizität, Nucleophilie und Vororientierung der Aminogruppen beeinflussen

Zu den ersten und am besten untersuchten cyclischen Triaminen zählen das 1957 von Martin et al. beschriebene all-*cis*-1,3,5-Triaminocyclohexan (tach)<sup>[4]</sup> sowie der 1972 erstmals von Koyama et al. synthetisierte Vertreter 1,4,7-Triazacyclononan (tacn, [9]aneN3)<sup>[5]</sup> (Abb. 1.1). Eine Reihe von Veröffentlichungen befasst sich ausführlich mit der Stabilität und Selektivität der Metallkomplexbildung dieser beiden Ligand-systeme.<sup>[6,7]</sup> Dabei zeigten sich trotz der gemeinsamen Beschränkung auf einen

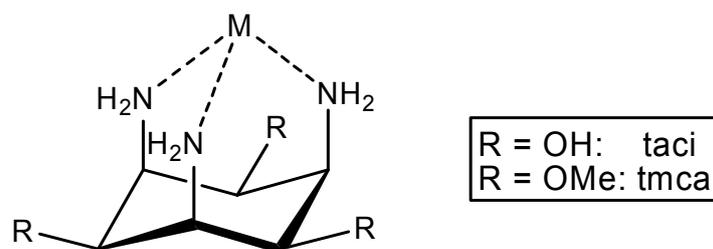
facialen Koordinationsmodus erhebliche Unterschiede in den komplexchemischen Eigenschaften, wie beispielsweise ein Vergleich der Stabilitätskonstanten der  $[\text{CuL}_2]$ -Komplexe ( $\log\beta_{120}(\text{tach}) = 26.2$ ,  $\log\beta_{120}(\text{tach}) = 15.5$ )<sup>[8]</sup> eindrücklich beweist. Während tach mit einem sehr starren Cyclohexangrundgerüst und ausschließlich exocyclischen Aminofunktionen zur Ausbildung von Chelat-6-Ringen befähigt ist, beweist das neungliedrige Grundgerüst des tacn mit ausschließlich endocyclischen Aminogruppen eine deutlich höhere Flexibilität und hat durch Ausbildung von Chelat-5-Ringen eine höhere Tendenz zur Koordination größerer Kationen.<sup>[145]</sup>

Im Bezug auf eine mögliche Anwendung sticht hier ein von Wieghardt et al. untersuchter Mangankomplex einer methylierten Variante von tacn ( $\text{Me}_3\text{tacn}$ ) hervor, der als erster Bleichkatalysator in kommerziellen Waschmitteln verwendet wurde.<sup>[9]</sup> Ferner wurde der Einsatz von Ga(III)-Komplexen von Derivaten des tach als potentielle Radiopharmazeutika diskutiert.<sup>[10]</sup>



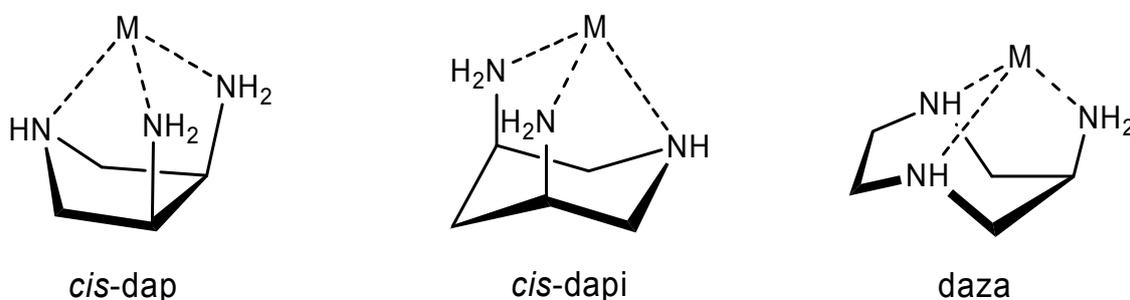
**Abb. 1.1:** Die cyclischen Triamine all-*cis*-1,3,5-Triaminocyclohexan (tach) und 1,4,7-Triaza-cyclononan (tacn).

Eine Beeinflussung der komplexbildenden Eigenschaften beim tach konnte durch Einführung von Substituenten in einer *cis*-Stellung in den Positionen 2, 4 und 6 erreicht werden. Durch eine axiale Vororientierung der exocyclischen Aminogruppen erhielt man Liganden, deren Übergangsmetallkomplexe sich durch eine deutlich höhere Stabilität auszeichneten. Als Vertreter ist hier der Ligand all-*cis*-2,4,6-Trimethoxycyclohexan-1,3,5-triamin (tmca) zu nennen, ein *O*-methyliertes Derivat des Inositabkömmlings 1,3,5-Triamino-1,3,5-tridesoxy-*cis*-inosit (taci) (Abb. 1.2).<sup>[11]</sup>



**Abb. 1.2:** Die Inositabkömmlinge 1,3,5-Triamino-1,3,5-tridesoxy-*cis*-inosit (*taci*) und all-*cis*-2,4,6-Trimethoxycyclohexan-1,3,5-triamin (*tmca*).

Erst in jüngster Zeit wurde die Reihe der cyclischen Triamine, als deren Eckpunkte die Liganden *tach* (nur exocyclische Aminogruppen) und *tacn* (nur endocyclische Aminogruppen) angesehen werden können, von Hegetschweiler et al. um die Zwischenglieder *cis*-3,5-Diaminopiperidin (*cis-dapi*),<sup>[12]</sup> *cis*-3,4-Diaminopyrrolidin (*cis-dap*)<sup>[13]</sup> und 1,4-Diazepan-6-amin (*daza*)<sup>[14]</sup> mit einem gemischten Donorsatz endocyclischer und exocyclischer Aminofunktionen erweitert (Abb. 1.3). Der Einfluss der Ligandstruktur auf die koordinationschemischen Eigenschaften wurde eingehend untersucht und in einer Reihe von Publikationen beschrieben.<sup>[12-14]</sup>

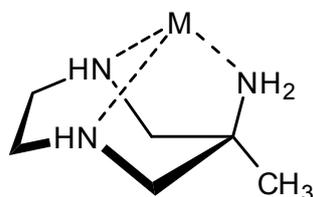


**Abb. 1.3:** Die cyclischen Triamine *cis*-3,4-Diaminopyrrolidin (*cis-dap*), *cis*-3,5-Diaminopiperidin (*cis-dapi*) und 1,4-Diazepan-6-amin (*daza*).

Dabei zeigte sich, dass diese vor allem durch die Variation der Ringgröße des Grundgerüsts beeinflusst werden können: Während *cis-dapi* beispielsweise in den meisten Metallkomplexen als 3-zähliger Ligand auftritt, fungiert der Ligand *cis-dap* mit einem sehr starren Pyrrolidingrundgerüst durch Koordination der exocyclischen Aminogruppen fast ausschließlich als 2-zähliger Ligand. Infolgedessen kann *cis-dap* durch Koordination eines zweiten Metallkations über die endocyclische Aminofunktion als

Brückenligand auftreten und zum Aufbau von Koordinationspolymeren verwendet werden,<sup>[15]</sup> eine Eigenschaft welche bei den anderen Vertretern der cyclischen Triamine weniger stark oder gar nicht ausgeprägt ist. Bei allen 3-zählig koordinierenden Triaminen konnte zudem beobachtet werden, dass die Koordination an Metallzentren, welche eine tetragonal elongierte Oktaedergeometrie ausbilden, etwas weniger günstig ist. Dies führt mitunter zu einer bevorzugten Bindung von  $\text{Ni}^{2+}$  gegenüber  $\text{Cu}^{2+}$  (Inversion der Irving-Williams-Reihe). Auch Unterschiede in der Kinetik des Ligandaustauschs sowie die Abhängigkeit der von einem Ligand bevorzugten Ionengröße von der gebildeten Größe der Chelatringe wurden an zahlreichen Beispielen demonstriert.

Zeitgleich mit der Publikation des daza wurde auch die Synthese der in 6-Position methylierten Variante dieses Liganden (6-Methyl-1,4-diazepan-6-amin, aaz) beschrieben (Abb. 1.4). Ein Gd(III)-Komplex des tetra-Acetat-Derivats von aaz (aazta) wurde als potentiell Kontrastmittel in der Magnetresonanztomographie (MRT) diskutiert.<sup>[16]</sup> Die Koordinationschemie von aaz im Festkörper sowie in Lösung wurde in jüngster Vergangenheit von mehreren Arbeitsgruppen untersucht.<sup>[17,18]</sup>

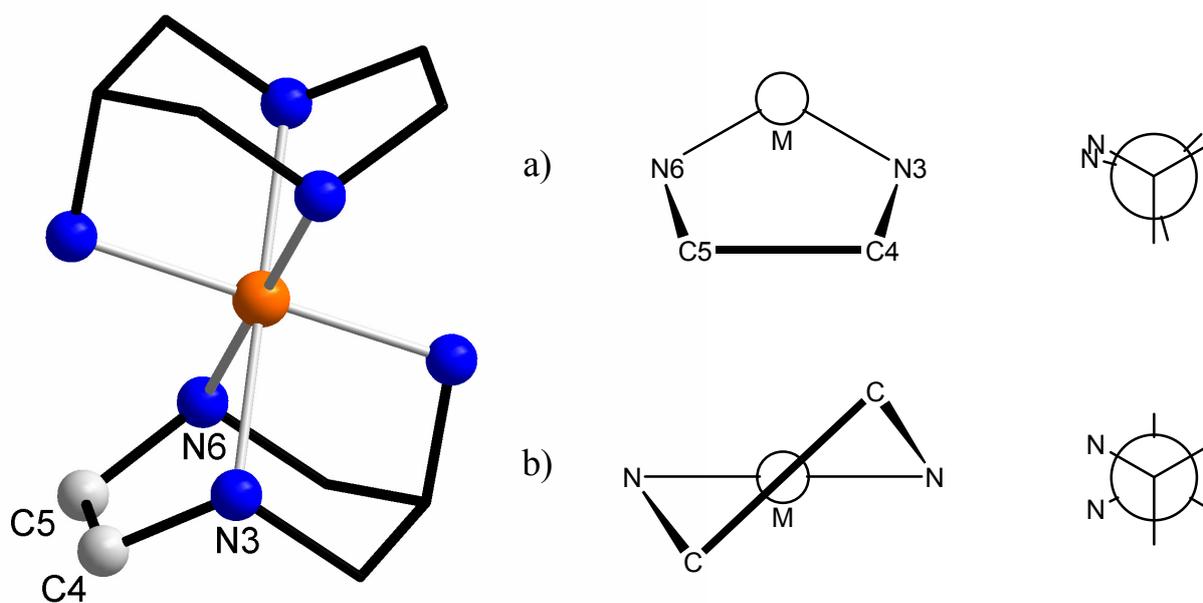


**Abb. 1.4:** Der Ligand 6-Methyl-1,4-diazepan-6-amin (aaz).

## 1.2 Die Triamine daza und aaz

1,4-Diazepan-6-amin (daza) mit seinem siebengliedrigen Grundgerüst und einem gemischten Donorsatz aus einer exocyclischen und zwei endocyclischen Aminofunktionen zeigt im Bezug auf sein Koordinationsverhalten einige Besonderheiten.<sup>[14]</sup> In Metallkomplexen tritt es erwartungsgemäß als tridentater Ligand mit einem facialen Koordinationsmodus auf. Im Vergleich zu den Derivaten tach, tacn und taci besitzt es aufgrund seiner geringeren Symmetrie eine kompliziertere Stereochemie in den bis-

Komplexen (*cis-/trans*-Isomerie). Obwohl dazu eine stärkere Vororientierung zeigt als verwandte offenkettige Vertreter, bewegen sich deren Stabilitätskonstanten mit Übergangsmetallkationen in einem ähnlichen Größenbereich. Als Ursache hierfür wurde die ungünstige ekliptische Konformation des  $N_{endo}\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}_{endo}$  - Fragments ausgemacht, welche bei dazu im Zuge der Komplexbildung erzwungen wird (Abb. 1.5).



**Abb. 1.5:** Struktur eines *trans*-[M(daza)<sub>2</sub>] Komplexes (links). a) Durch die faciale Koordination des Liganden wird eine ungünstige ekliptische Orientierung des N3–C4–C5–N6 - Fragments erzwungen. b) Im Gegensatz dazu ist in Komplexen mit dem offenkettigen Liganden Ethylen-1,2-diamin sowie auch mit den Triaminen tacn und *cis*-dapi eine gestaffelte Konformation der Aminogruppen unter Verringerung der Torsionsspannung möglich.

Bei allen untersuchten Metallkomplexen zeigte sich eine bislang noch nicht vollständig verstandene Kooperativität zwischen zwei daza-Einheiten in bis-Komplexen. Die individuellen Stabilitätskonstanten für [ML<sub>2</sub>]-Komplexe sind dementsprechend hoch (beispielsweise im Gegensatz zu tach), sie sind durchweg nur wenig niedriger als die der entsprechenden 1:1-Komplexe. Dies führt dazu, dass auch bei einem äquimolaren Verhältnis von Metall und Ligand wesentliche Mengen an bis-Komplex gebildet werden.

Das siebengliedrige Grundgerüst erwies sich im Vergleich zu den Triaminen mit einem Cyclohexangrundgerüst (tach und *cis*-dapi) als flexibler, welches sich in einem deutlich schnelleren Ligandaustausch manifestiert: So erfolgt z.B. die Gleichgewichtseinstellung bei Ni<sup>2+</sup>-Komplexen schon nach wenigen Minuten, wohingegen die Vertreter tach und *cis*-dapi eine deutlich langsamere Kinetik beim Ligandaustausch mit Ni<sup>2+</sup> zeigen.

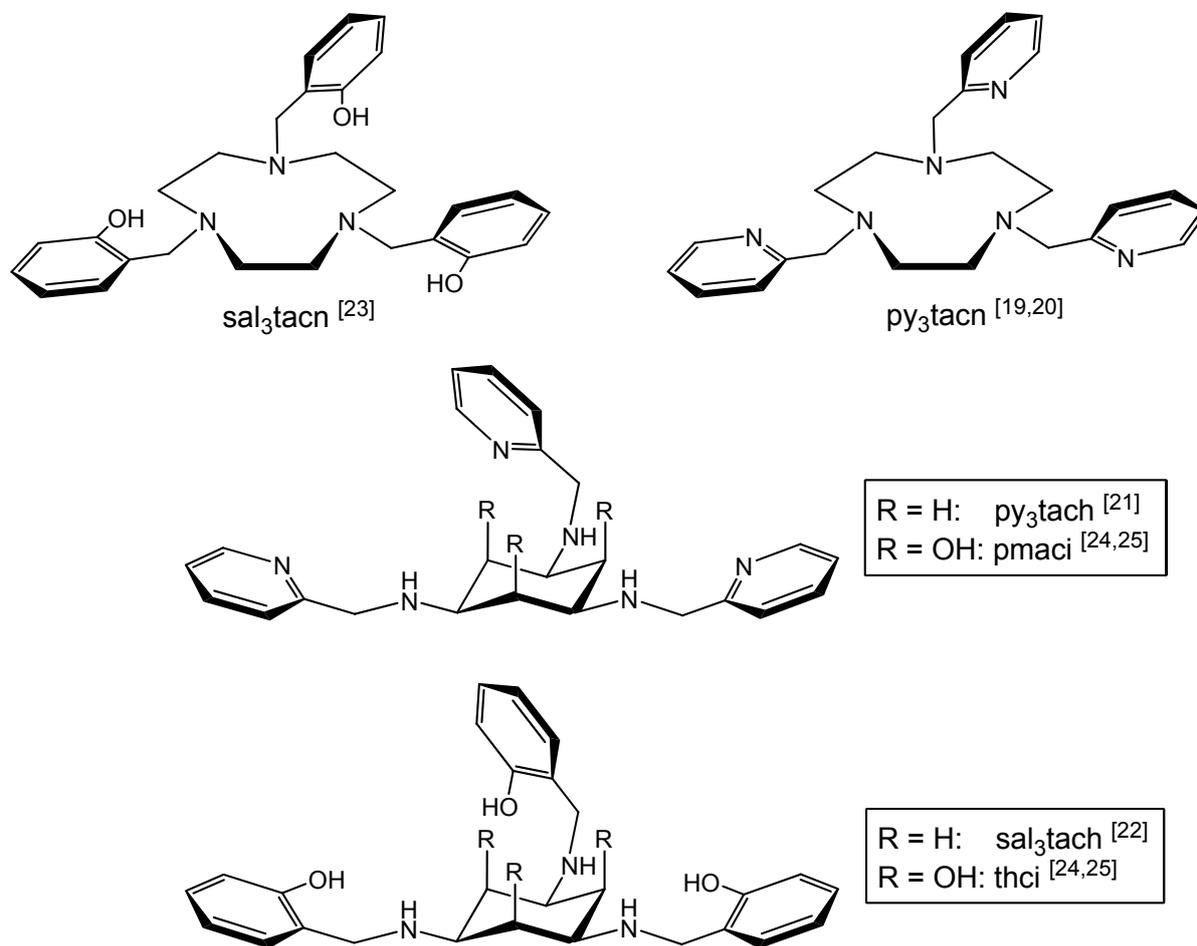
Im Komplex bildet daza ausschließlich Chelat-5-Ringe aus. Die damit verbundene Tendenz zur Bindung größerer Kationen schlägt sich in den Redoxpotentialen nieder,<sup>[14]</sup> welche im Vergleich zu taci<sup>[11a]</sup> oder *cis*-dapi<sup>[12]</sup> zu positiveren Werten verschoben sind.

Untersuchungen an 6-Methyl-1,4-diazepan-6-amin (aaz) bestätigten im Wesentlichen alle oben beschriebenen Eigenschaften des daza. Dabei deuteten die für aaz gefundenen höheren Stabilitätskonstanten der Metallkomplexe auf eine durch die zusätzliche Methylgruppe zurückzuführende quasiaxiale Vororientierung der exocyclischen Aminogruppe hin.<sup>[18]</sup> Kristallstrukturen von Cu<sup>2+</sup>-Komplexen unterstützten zudem die These, dass bei einer 3-zähligen Koordination des Liganden an das Zentralatom Spannungen im Grundgerüst auftreten: Neben einer tridentaten, facialen konnte auch eine 2-zählige Koordination des aaz über eine endocyclische sowie die exocyclische Aminogruppe beobachtet werden. Die ungünstige ekliptische Orientierung des N<sub>endo</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N<sub>endo</sub>- Fragments wurde dabei vermieden.

### 1.3 Derivate cyclischer Triamine

Cyclische Triamine dienen durch Derivatisierung der Aminofunktionen unter Einführung zusätzlicher Donorgruppen als Basis zum Aufbau 4-, 5- oder 6-zähliger Chelatbildner. Dabei steht ein breites Spektrum von Alkylierungsmethoden und -reagenzien zur Verfügung, die sich in ihrer Struktur und in der Art der Donoratome unterscheiden. Eine gut untersuchte Gruppe stellen hierbei die 2-Hydroxybenzyl- bzw. 2-Pyridylmethyl-Derivate dar. Von den C<sub>3v</sub>-symmetrischen Triaminen tach, tacn und taci sind eine Reihe von potentiell 6-zähligen Alkylierungsprodukten bekannt (Abb.

1.6).<sup>[19-25]</sup> Auch über die Synthese von ein- und zweifach alkylierten Derivaten wurde berichtet.<sup>[26,27]</sup>

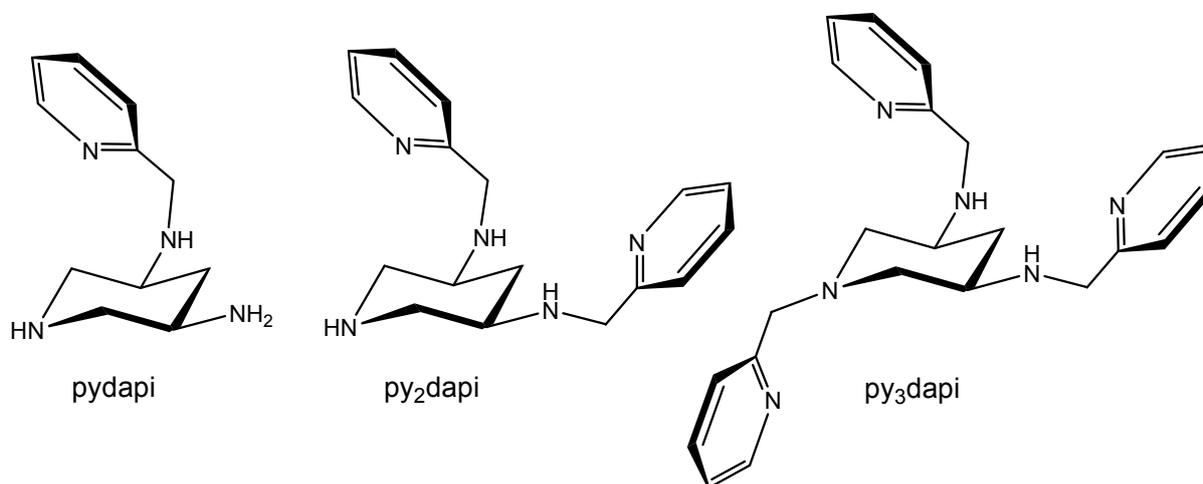


**Abb. 1.6:** 2-Pyridylmethyl- und 2-Hydroxybenzyl-Derivate von tacn, tach (R = H) und taci (R = OH).

In zahlreichen Publikationen wird die Koordinationschemie dieser Liganden vor allem im Hinblick auf die Selektivität der Metallkomplexbildung diskutiert.<sup>[28-35]</sup> Allerdings findet man nur sehr wenige Beiträge über die Bestimmung von Gleichgewichtskonstanten mit Übergangsmetallen, was nicht zuletzt in der sehr hohen Komplexstabilität, die mit diesen multidentaten Liganden zu erwarten ist und somit in der schwierigen experimentellen Zugänglichkeit zu diesen Konstanten begründet liegt.<sup>[24,25]</sup> Großes Interesse erweckten py<sub>3</sub>tach und seine Metallkomplexe vor allem

aufgrund der beobachteten cytotoxischen Aktivität gegenüber Krebszellen und eines dadurch erhofften Einsatzes als Antitumor-Wirkstoff.<sup>[27,30,36]</sup>

Die Pyridylmethyl- oder 2-Hydroxybenzyl-Derivate von *cis*-dap, *cis*-dapi und daza wurden dagegen noch sehr wenig erforscht. Lediglich von *cis*-dapi sind einige Derivate bekannt. Deren koordinationschemische Eigenschaften wurden allerdings nur ansatzweise untersucht.<sup>[12]</sup> Dabei sollte die unterschiedliche Reaktivität der primären und sekundären Aminogruppen einen einfachen synthetischen Zugang zu selektiv alkylierten Liganden ermöglichen. Primäre Aminogruppen sind etwas weniger nukleophil als sekundäre, dafür sind sie sterisch besser zugänglich. Im Gegensatz zu ihren höhersymmetrischen Verwandten *tac* und *tacn* bestünde bei diesen  $C_3$ -symmetrischen (prochiralen) Grundgerüsten sogar die Möglichkeit, zu chiralen Derivaten zu gelangen, welche z.B. im Hinblick auf eine mögliche oxidationskatalytische Anwendung von besonderem Interesse sind. Die Synthese eines chiralen Derivates des *cis*-dapi (pydapi, Abb. 1.7) wurde bereits beschrieben.



**Abb. 1.7:** Bekannte Pyridylmethylderivate von *cis*-dapi mit dem chiralen Vertreter pydapi.<sup>[12]</sup>

## 1.4 Motivation und Ziel der Arbeit

Ziel dieser Arbeit war das Design neuer Chelatliganden auf Basis des cyclischen Triamins 1,4-Diazepan-6-amin (daza). In gezielter Weise sollten 4-, 5- und 6-zählige Komplexbildner durch Alkylierung der Aminogruppen mit benzyllischen Seitenketten, welche mit einem zusätzlichen Heteroatom zur Erhöhung der Zähigkeit beitragen, synthetisiert werden. Dabei war die Herstellung chiraler Derivate durch eine asymmetrische Alkylierung von besonderem Interesse.

Es sollte im Folgenden der Einfluss der zusätzlichen Seitenketten auf die Eigenschaften der freien Liganden sowie auf die Struktur, Stabilität und Selektivität von Übergangsmetallkomplexen untersucht werden. Dabei standen eine Reihe von Methoden zur Bestimmung von Gleichgewichtskonstanten, cyclische Voltammetrie zur Untersuchung von Redoxpotentialen, die UV/Vis-Spektroskopie und verschiedene NMR-Methoden zur Strukturaufklärung sowie zur Bestimmung magnetischer Eigenschaften zur Verfügung. In Anbetracht der erheblichen Torsionsspannungen, die bereits in Metallkomplexen mit dem unsubstituierten daza auftraten, stand zudem die Frage im Vordergrund, ob diese neuen Chelatoren tatsächlich in der Lage sind, mit allen Donoratomen an das Zentralatom zu koordinieren. Aufschluss hierüber könnten vor allem Röntgenstrukturanalysen von Einkristallen entsprechender Metallkomplexe liefern. Ein Vergleich mit den Derivaten anderer Triamine sollte Unterschiede in den koordinationschemischen Eigenschaften aufzeigen. Mit ähnlichen Umsetzungen des strukturell eng verwandten Liganden aaz sollte der Einfluss der zusätzlichen Methylgruppe auf die Derivatisierung sowie auf die Metallkomplexbildung der so gebildeten Liganden untersucht werden.

Eine interessante Anwendung stellt der Einsatz entsprechender Eisen- und Mangankomplexe solcher Chelatoren als Oxidationskatalysatoren dar. Insbesondere die Eignung von Eisenkomplexen der neuen Liganden zur Katalyse der Epoxidierung bzw. *cis*-Dihydroxylierung organischer Substrate mit Wasserstoffperoxid war hierbei von Interesse. Dazu gehörten auch mechanistische Studien, bei denen die Bildung

---

reaktiver Zwischenstufen (z.B. von Hydroperoxo- und Peroxokomplexen) erforscht werden sollten. Als katalytisch aktive Spezies kommen hierbei Metallkomplexe mit zusätzlich koordinierten labilen Liganden in Frage. Die hohe Tendenz zur Ausbildung von  $[ML_2]$ -Komplexen bei daza hat zur Folge, dass sich das Metallzentrum hier in einer für katalytische Anwendungen weniger günstigen  $N_6$ -Koordinationsumgebung befindet. Durch geeignete Derivatisierungen des Triamins sollte die Anlagerung einer zweiten Ligandeneinheit unterbunden werden, wodurch zusätzliche Koordinationsstellen zur Bindung und Aktivierung von Wasserstoffperoxid verbleiben könnten.

# Kapitel 2

## Synthese und Eigenschaften der Liganden

### 2.1 Der Synthesebaustein daza

1,4-Diazepan-6-amin (daza) wurde in Anlehnung an die 7-stufige Synthesevorschrift von J. Romba<sup>[37,14]</sup> hergestellt (Abb. 2.1). Dabei wurde durch *para*-Toluolsulfonylgruppen (Tos-) azidiertes Ethylendiamin mit Natriummethanolat deprotoniert und mit 2,3-Dibrom-1-propanol in einer Ringschlussreaktion zum Ditosyl-1,4-diazepan-6-ol umgesetzt.

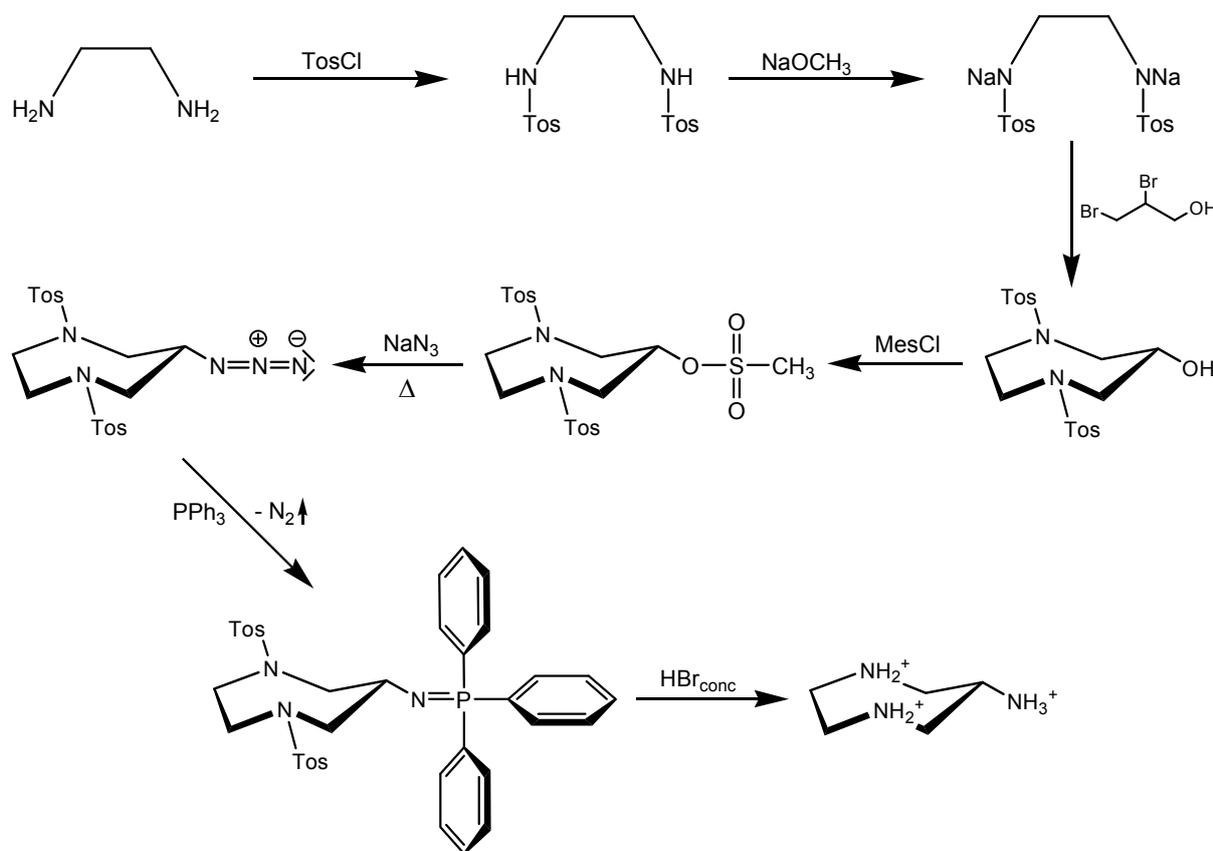
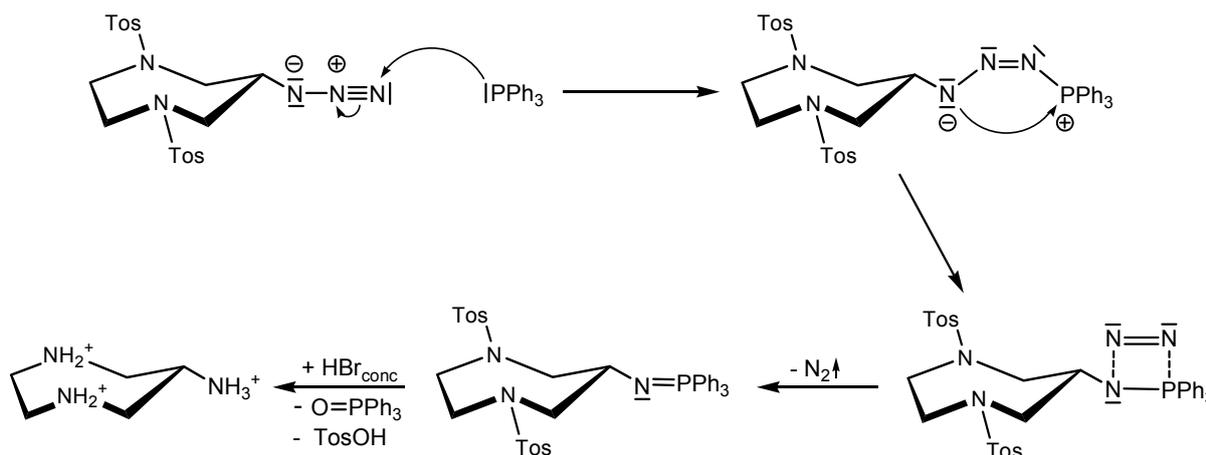


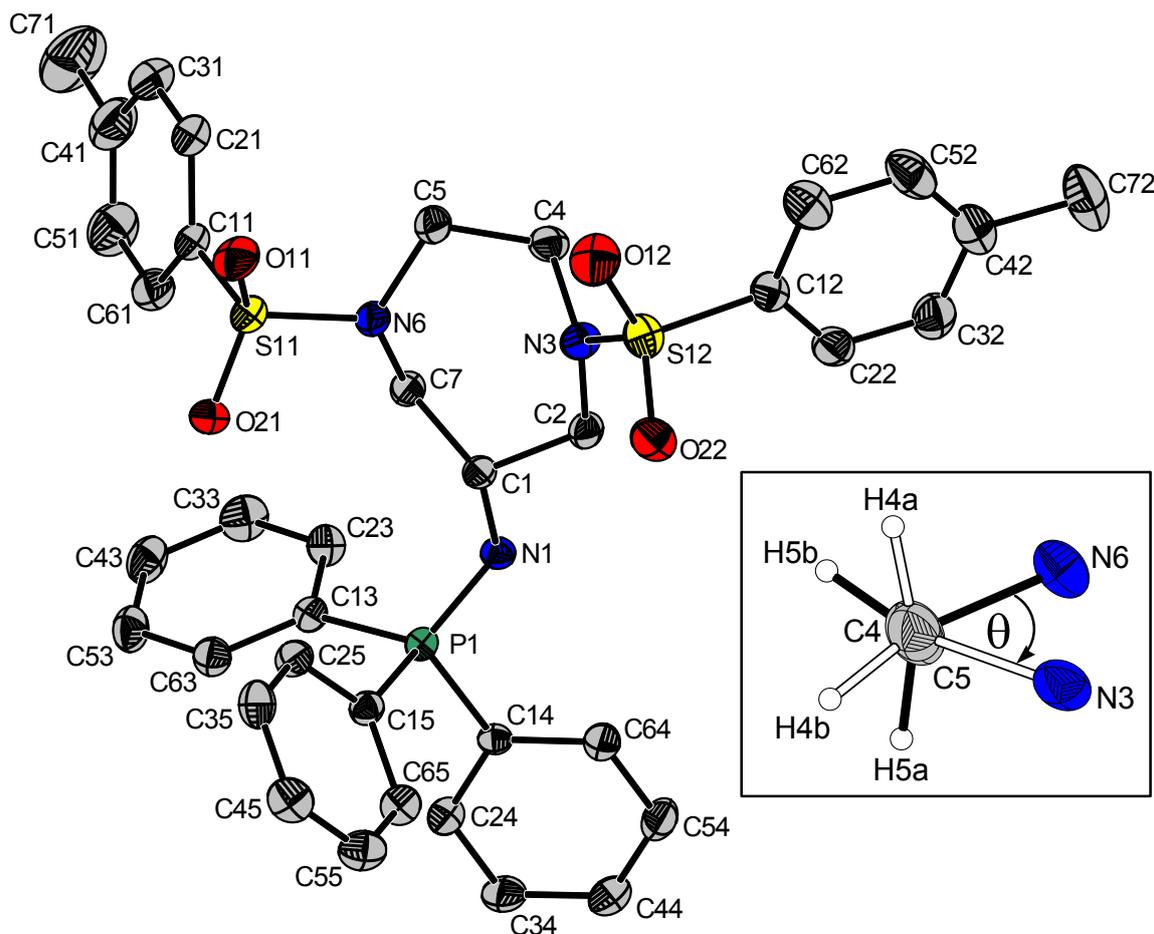
Abb. 2.1: Syntheschema von 1,4-Diazepan-6-amin (daza).

Der Alkohol wurde zur Überführung in das entsprechende Amin zunächst ins Mesylat umgewandelt, welches dann in einer nukleophilen Substitution zum Azid weiterreagierte. In der nächsten Stufe erfolgte eine Abwandlung der Originalsynthese: Statt Reduktion des Azids mit  $H_2$  und Pd/Aktivkohle im Autoklaven kam hier eine Staudinger-Reaktion<sup>[38,39]</sup> zum Einsatz. Neben einer einfacheren Reaktionsführung sowie der höheren Reinheit des Zwischenprodukts konnte im Wesentlichen durch diesen Reaktionsschritt die Gesamtausbeute der daza-Synthese von 22 % auf 29 % gesteigert werden. Dabei wurde das Azid durch Zugabe von Triphenylphosphin unter Ausgasen von elementarem Stickstoff in das entsprechende Phosphinimid umgesetzt. Das Amin erhielt man dann durch anschließende Hydrolyse dieses Imids (Abb. 2.2). Unter Verwendung von konzentrierter HBr konnten dabei in diesem Schritt gleichzeitig auch die beiden *para*-Toluolsulfonylgruppen abgespalten werden.



**Abb. 2.2:** Reaktionsmechanismus der Staudinger-Reaktion mit anschließender Hydrolyse des Triphenylphosphinimids zum Amin.<sup>[40]</sup>

Während die Umwandlung eines Azids in ein Amin mittels Staudinger-Reaktion in der Literatur zumeist als Eintopfreaktion beschrieben wird,<sup>[41]</sup> konnte hier das als Zwischenprodukt anfallende Phosphinimid isoliert und charakterisiert werden. Die Reaktion wurde dabei direkt in DMF, welches auch zur Synthese des Azids verwendet wurde, durchgeführt. Das lipophile Phosphinimid fiel nach Rühren über Nacht aus, durch Umkristallisation aus Aceton konnten Einkristalle erhalten werden, welche röntgenographisch charakterisiert wurden (Abb. 2.3).



**Abb. 2.3:** Kristallstruktur von Triphenylphosphin-1,4-ditosyl-1,4-diazepan-6-imid · 0.5 Aceton als ORTEP-Darstellung. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Alle Wasserstoffatome sowie das Lösungsmittelmolekül wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Der Torsionswinkel  $\theta = 43.7^\circ$  zeigt eine ekliptische Orientierung des N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N - Fragments des Diazepanrings an (Kasten).

Das Triphenylphosphinimid kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$ . Die Besetzungsfehlordnung des Lösungsmittelmoleküls (50 %) wurde mittels CHN-Analyse bestätigt. Mit 1.575(4) Å liegt die P1–N1-Bindung im typischen Bereich von P=N-Doppelbindungen (1.560 Å - 1.577 Å), die bei vergleichbaren Verbindungen beobachtet wurden.<sup>[42]</sup> Der Bindungswinkel C1–N1–P1 bestätigt zudem mit 125.2(3)° die sp<sup>2</sup>-Hybridisierung des Stickstoffatoms N1. Die Konformation des Diazepanrings kann mit Hilfe der Parametrisierung nach Boessenkool<sup>[43]</sup> als Twist-Sesselkonformation (Nomenklatur: TC $\bar{4}$ ) bezeichnet werden, in der das Kohlenstoffatom C5 die isoclinale Position innehat. Eine Unterscheidung zwischen einer quasiaxialen und

quasiäquatorialen Orientierung der Substituenten an diesem C-Atom ist folglich nicht möglich. Die Konformationsanalyse nach Boessenkool baut auf der Theorie für 6-gliedrige Ringsysteme nach D. Cremer und J. A. Pople<sup>[44]</sup> auf, bei welcher die Faltung des Ringes durch die Angabe dreier Parameter, einer Amplitude und zwei Winkeln, eindeutig charakterisiert wird. Zur Beschreibung von 7-Ringen, welche auf einem Vergleich des Ringes mit einem idealen Torus basiert, sind 4 Parameter notwendig, zwei Amplituden  $q_2$  und  $q_3$ , sowie zwei Winkel  $\phi_2$  und  $\phi_3$ . In diesem Fall ergeben sich diese so genannten Puckering-Parameter zu  $q_2 = 0.54 \text{ \AA}$ ,  $q_3 = 0.65 \text{ \AA}$ ,  $\phi_2 = 134.7^\circ$  und  $\phi_3 = 344.4^\circ$ .<sup>[45]</sup> Die Änderung der Konformation als Funktion all dieser Parameter ist in der Literatur beschrieben<sup>[43]</sup> und erlaubt schließlich die Zuordnung zur Twist-Sesselkonformation. Abb. 2.3 zeigt darüber hinaus auch die Definition des Torsionswinkels  $\theta$ , welcher die Orientierung des  $N_{endo}\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}_{endo}$ -Fragments des Diazepanrings charakterisiert. Für den Fall einer ideal gestaffelten Ausrichtung ergäbe sich ein Winkel von  $60^\circ$ . In diesem Fall beträgt  $\theta = 43.7^\circ$ , was für eine vergleichsweise spannungsarme Anordnung des 7-Rings spricht (vgl. Kapitel 1.2). Auch die Bindungslängen des Grundgerüsts (Tab. 2.1) liegen alle in dem für C–C- und C–N-Einfachbindungen erwarteten Bereich.<sup>[46]</sup>

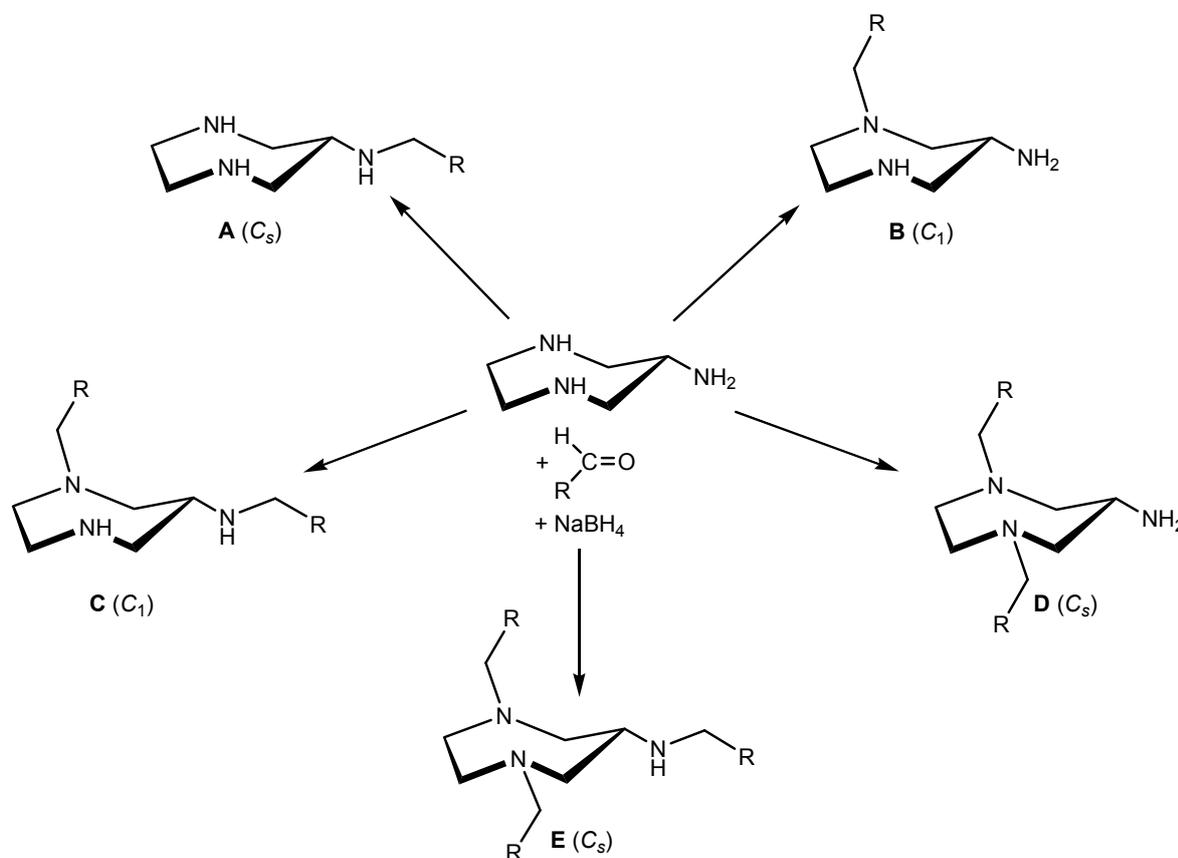
**Tab. 2.1:** Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] von Triphenylphosphin-1,4-ditosyl-1,4-diazepan-6-imid · 0.5 Aceton.

|       |          |       |          |
|-------|----------|-------|----------|
| P1–N1 | 1.575(4) | C4–N3 | 1.468(6) |
| C1–N1 | 1.460(5) | C4–C5 | 1.526(6) |
| C1–C7 | 1.531(6) | C5–N6 | 1.483(6) |
| C1–C2 | 1.535(6) | C7–N6 | 1.477(5) |
| C2–N3 | 1.472(5) | N3–N6 | 2.808(5) |

Im Gegensatz zum Kohlenstoffatom C5 besteht am C1-Atom die Möglichkeit zwischen einer quasiaxialen und einer quasiäquatorialen Position zu unterscheiden. Wie erwartet nimmt hier die sterisch anspruchsvolle Phosphinimidgruppe die quasiäquatoriale Position ein. Die mögliche  $C_3$ -Symmetrie des Moleküls wird infolge der Ausrichtung der Phenylringe sowie der Vertwistung des 7-Rings durchbrochen. Dadurch ergibt sich im Festkörper die Punktgruppe  $C_1$ . Unterschiedliche Signale für

die Atome C2 und C7 im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum bestätigen diesen Befund auch für die Verbindung in Lösung.

Die Derivatisierungen des daza erfolgten auf dem Wege einer reduktiven Alkylierung durch Umsetzung mit Salicyl- bzw. Pyridin-2-carbaldehyd. Die Zwischenprodukte (Imine/(Halb-)aminale) wurden dabei mit  $\text{NaBH}_4$  reduziert. Die Reaktionen wurden in absolutem Methanol durchgeführt. Zuvor war dabei eine Deprotonierung des als Trihydrobromid anfallenden daza notwendig, bei der sich Triethylamin als die bessere Base im Vergleich zu  $\text{KOH}$  erwies. Theoretisch könnten bei diesen Alkylierungsreaktionen maximal fünf unterschiedliche Derivate gebildet werden: je ein achirales einfach und zweifach alkyliertes, je ein chirales einfach und zweifach alkyliertes sowie ein achirales dreifach alkyliertes Produkt (Abb. 2.4). Dabei entstünden durch die zusätzlich eingeführten Heteroatome potentiell 4-, 5- und 6-zählige Liganden. Aufgrund der unterschiedlichen Reaktivität und Zugänglichkeit der *exo*- bzw. *endo*cyclischen Aminogruppen war jedoch zu erwarten, dass nur die Bildung einer Auswahl dieser fünf Derivate begünstigt ist.



**Abb. 2.4:** Theoretisch mögliche Derivate A - E (mit Punktgruppe in Klammern), die bei reduktiver Alkylierung des daza entstehen könnten ( $\text{R} = 2\text{-Pyridyl-}$  oder  $2\text{-Hydroxyphenyl-}$ ).

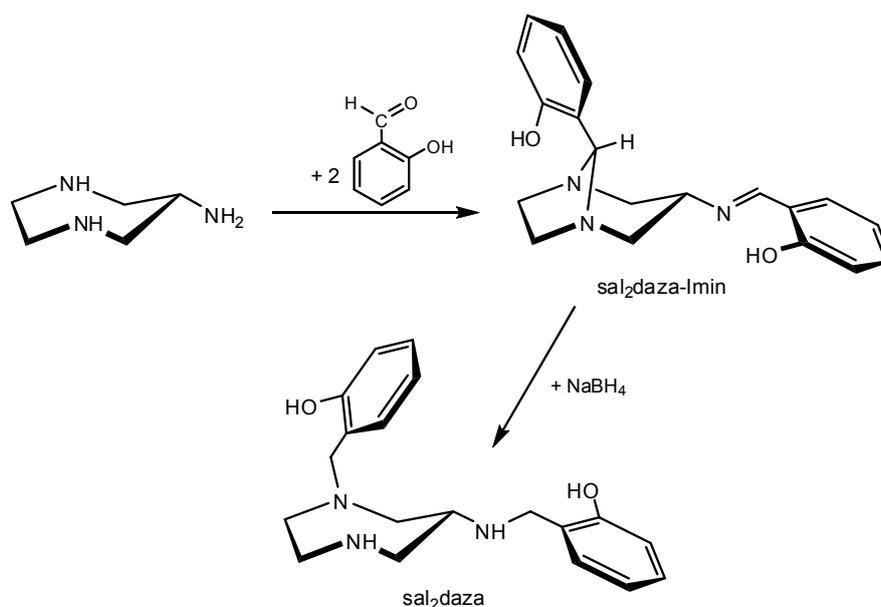
### 2.1.1 Umsetzungen mit Salicylaldehyd

Die Synthese eines dreifach alkylierten Derivates ( $\text{sal}_3\text{daza}$ , Typ E in Abb. 2.4) durch Umsetzung von daza mit Salicylaldehyd, Reduktion mit  $\text{NaBH}_4$  und Produktisolierung über Säulenchromatographie wurde bereits in eigenen Vorarbeiten beschrieben.<sup>[47]</sup> Dabei zeigte sich schon die geringe Reaktivität des Triamins: Bei stöchiometrischen Umsetzungen bildete sich immer ein Produktgemisch, welches zum Großteil noch aus nicht-alkyliertem daza bestand. Erst unter Verwendung eines 10-fachen Überschusses an Alkylierungsreagenz konnte das sowohl im wässrigen Medium als auch in den meisten organischen Lösungsmitteln nahezu unlösliche Produkt erhalten werden.

Angesichts eines möglichen Einsatzes von Metallkomplexen solcher Derivate als Oxidationskatalysatoren erschien die Synthese von 4- oder 5-zähligen Chelatoren, welche im Komplex noch die Koordination labiler Liganden zuließen, besonders interessant. Daher wurde in neuen Syntheseansätzen das vor der Reduktion mit  $\text{NaBH}_4$  entstandene Zwischenprodukt vom überschüssigen Salicylaldehyd abgetrennt. Dies gelang unter Verwendung höherer Eduktkonzentrationen, wobei das Intermediat in 88 % Ausbeute aus der methanolischen Lösung als gelber Niederschlag ausfiel. Wie ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie sowie Röntgenstrukturanalyse zeigten, handelte es sich dabei um ein 1:2-Addukt von Salicylaldehyd und daza (Abb. 2.5). Aus der primären Aminogruppe bildete sich wie erwartet das entsprechende Imin, ein weiteres Äquivalent Salicylaldehyd reagierte mit den beiden endocyclischen Aminen verbrückend zum Aminal und verhinderte somit die Anlagerung eines dritten Äquivalents.

Durch Reduktion des isolierten Zwischenprodukts mit  $\text{NaBH}_4$  erhielt man letztlich ausschließlich das chirale zweifach alkylierte Derivat  $\text{sal}_2\text{daza}$  (Typ C in Abb. 2.4), welches durch Fällen aus wässriger Lösung bei  $\text{pH} \sim 9$  isoliert wurde. Eine aufwändige säulenchromatographische Trennung entfiel. Die Struktur des  $\text{sal}_2\text{daza}$  in Lösung wurde ebenfalls mittels NMR-Spektroskopie vollständig aufgeklärt, eine Kristallstruktur konnte allerdings nicht erhalten werden. Wegen seiner stark herabgesetzten Wasserlöslichkeit (Niederschlagsbildung ab  $\text{pH} > 6$ ) sind Untersuchungen im wässrigen Medium erheblich eingeschränkt. Eine Bestimmung der  $\text{pK}_s$ -Werte mittels potentiometrischer Titrationsen schlug aus diesem Grund fehl.

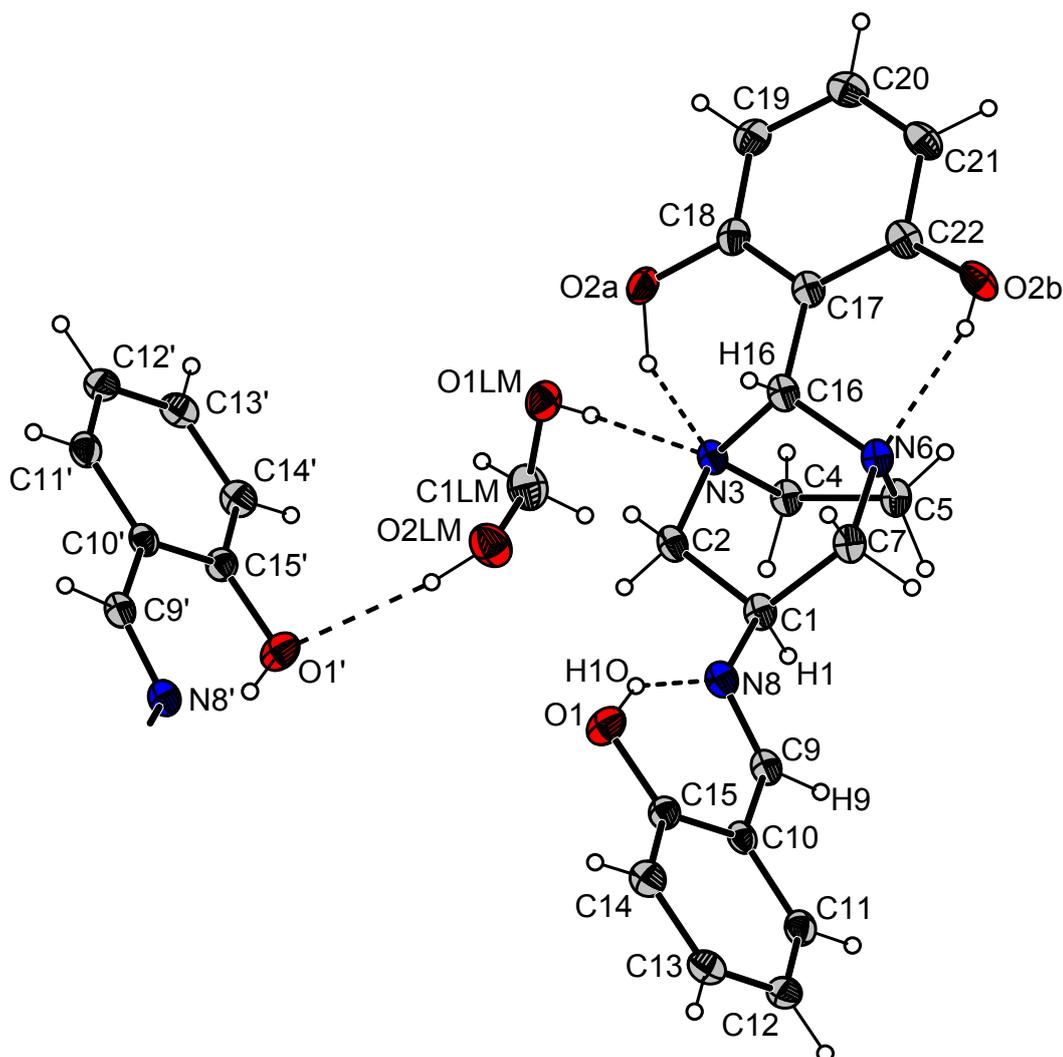
Interessant für zukünftige Arbeiten wäre es allerdings zu überprüfen, ob mit Hilfe von enantioselektiven Reduktionsmitteln in einer asymmetrischen Reduktion des Zwischenprodukts die Bildung eines der beiden sal<sub>2</sub>daza-Enantiomere begünstigt werden könnte, so dass man Zugang zu einem interessanten Liganden zur Synthese enantiomerenreiner Metallkomplexe erhielte.



**Abb. 2.5:** Syntheschema von N,1-Bis(2-hydroxybenzyl)-1,4-diazepan-6-amin (sal<sub>2</sub>daza).

Die Kristallstruktur (Raumgruppe  $P\bar{1}$ ) des im Folgenden als sal<sub>2</sub>daza-Imin bezeichneten Zwischenprodukts ist inklusive des mit auskristallisierten Methanolmoleküls in Abb. 2.6 dargestellt. Der Diazepanring befindet sich dabei in einer nahezu perfekten, hochgespannten Bootkonformation vom Typ B $\bar{1}$  (Puckering-Parameter:  $q_2 = 1.29 \text{ \AA}$ ,  $q_3 = 0.07 \text{ \AA}$ ,  $\phi_2 = 180.0^\circ$  und  $\phi_3 = 359.4^\circ$ ), welche durch die Aminalbrücke erzwungen wird. Der intramolekulare Abstand der endocyclischen Stickstoffatome N3 und N6 ist mit  $2.346(2) \text{ \AA}$  im Vergleich zum in der Kristallstruktur von daza  $\cdot 3\text{HCl}$  gefundenen N<sub>endo</sub>-N<sub>endo</sub>-Abstand ( $3.326(1) \text{ \AA}$ )<sup>[14]</sup> erwartungsgemäß deutlich verkürzt. Er liegt sogar noch signifikant unterhalb von den in Metallkomplexen von facial koordinierendem daza gefunden Abständen der endocyclischen Amine ( $2.49 - 2.64 \text{ \AA}$ )<sup>[14]</sup>. Der Torsionswinkel  $\theta$  von  $0.4^\circ$  spricht zudem für eine ekliptische Orientierung des N3-C4-C5-N6 - Ringfragments. Die OH-Gruppe des verbrückenden Benzylrings bildet Wasserstoffbrücken zu den endocyclischen Aminogruppen aus. Dabei zeigt sich

eine Fehlordnung, in die auch das Methanolmolekül involviert ist: Zu 60 % findet man eine Wasserstoffbrücke zwischen O2b und N6 (2.628(1) Å) und gleichzeitig von O1LM zu N3 (2.917(1) Å). Mit einem Besetzungsgrad von 40 % bildet O2a zu N3 (2.517(1) Å) die H-Brücke aus. Das Lösungsmittelmolekül orientiert sich in dem Fall mit O2LM zur Hydroxyfunktion O1' eines benachbarten sal<sub>2</sub>daza-Imin-Moleküls um (O2LM–O1' 3.027(1) Å).



**Abb. 2.6:** ORTEP-Plot von sal<sub>2</sub>daza-Imin · MeOH. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit, H-Atome sind als Kugeln mit willkürlichem Radius abgebildet. Wasserstoffbrückenbindungen sind als gestrichelte Linien dargestellt. Die Hydroxygruppe O2 des Salicylrings sowie das Methanolmolekül sind fehlgeordnet; dabei haben O2b und O1LM einen Besetzungsgrad von je 60 % sowie O2a und O2LM von je 40 %.

Die Iminogruppe befindet sich in einer quasiäquatorialen Position. Das Imin liegt als *E*-Isomer vor, welches zur Ausbildung einer Wasserstoffbrücke zwischen der Hydroxygruppe des Benzylrings und dem Imin-Stickstoffatom (O1–N8 2.605(2) Å) befähigt ist. Diese Wasserstoffbrücke kann auch schon auf der Stufe des Halbaminals ausgebildet werden. Man erhält so eine Vororientierung, wodurch nach der anschließenden Eliminierung von Wasser die Bildung des Imins in *E*-Konfiguration begünstigt ist.<sup>[24,25]</sup> Ein Vergleich der Bindungslängen innerhalb dieser Gruppe (Tab. 2.2) zeigt eindeutig, dass es sich hierbei um eine Phenolimin-Form mit einer C=N-Doppelbindung zwischen C9 und N8 und einer am Phenylring gebundenen Hydroxygruppe handelt. Das von Ligtenbarg<sup>[48]</sup> in der Mehrzahl ähnlicher Strukturen beobachtete Vorliegen einer tautomeren Grenzform zwischen dieser Phenolimin-Form und einer chinoiden Struktur (mit einer C=O-Doppelbindung und einer N–C-Einfachbindung) kann in diesem Fall ausgeschlossen werden.

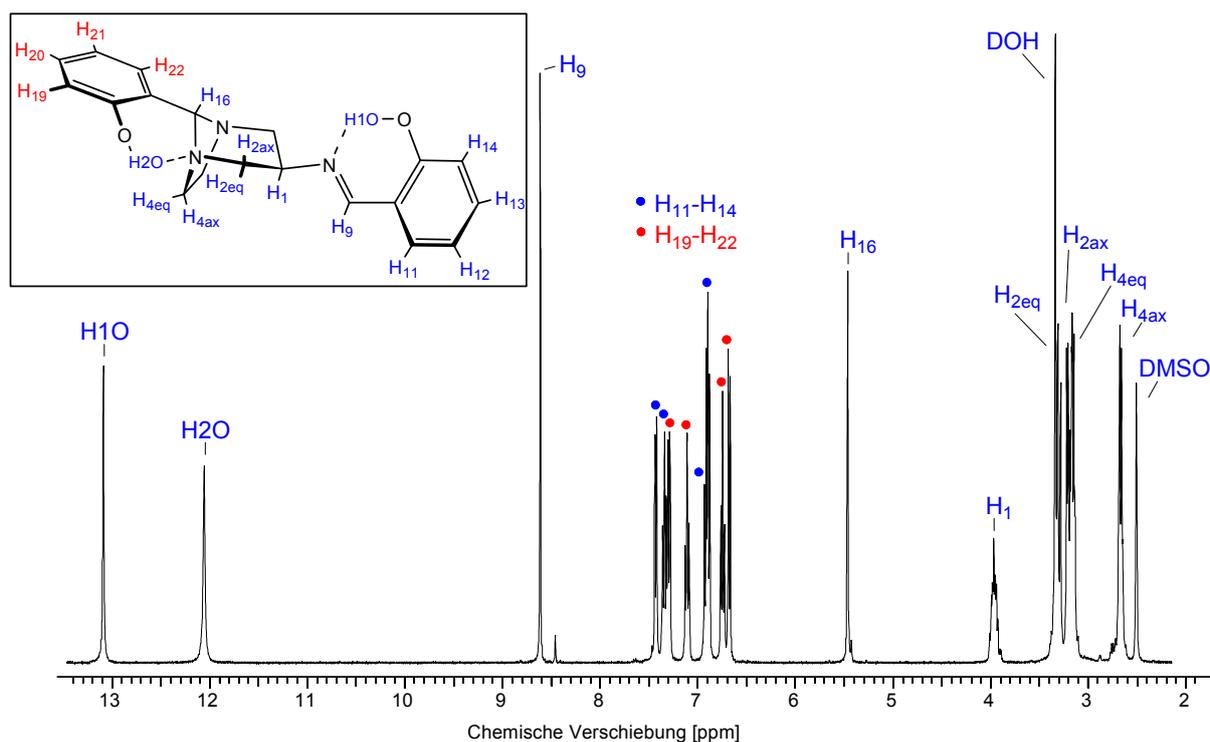
Eine mögliche Ursache für die Drehung der Hydroxybenzyl-Iminogruppe (Ebene durch N8/C9/C10) aus der von N8, C1 und C16 aufgespannten Ebene um 29.0° stellt der kurze Bindungsabstand zwischen H1 und H9 dar (2.214 Å). Eine theoretische Berechnung des Abstandes für den Fall, dass beide Ebenen parallel zueinander stünden, liefert einen H1–H9-Abstand von 2.115 Å, welcher sich sogar noch deutlich unterhalb des Abstandes der H-Atome in der ekliptisch orientierten Ethylendiamin-Brücke des 7-Rings (H4–H5 2.252 Å) befände.

**Tab. 2.2:** Vergleich der Bindungslängen [Å] von sal<sub>2</sub>daza-Imin mit durchschnittlichen Bindungslängen für strukturverwandte chinoiden und Phenolimin-Formen nach Ligtenbarg.<sup>[48]</sup>

|        | sal <sub>2</sub> daza-Imin | chinoide Form | Phenolimin-Form |
|--------|----------------------------|---------------|-----------------|
| N8–C9  | 1.274(3)                   | 1.327         | 1.287           |
| C9–C10 | 1.457(3)                   | 1.407         | 1.445           |
| C15–O1 | 1.352(2)                   | 1.294         | 1.349           |
| O1–H1O | 0.92(1)                    | 1.644         | 0.97            |
| H1O–N8 | 1.78(1)                    | 1.053         | 1.818           |

Während das Molekül im Festkörper also die Punktgruppe  $C_1$  besitzt, sind die Ergebnisse NMR-spektroskopischer Messungen in Lösung weniger eindeutig:

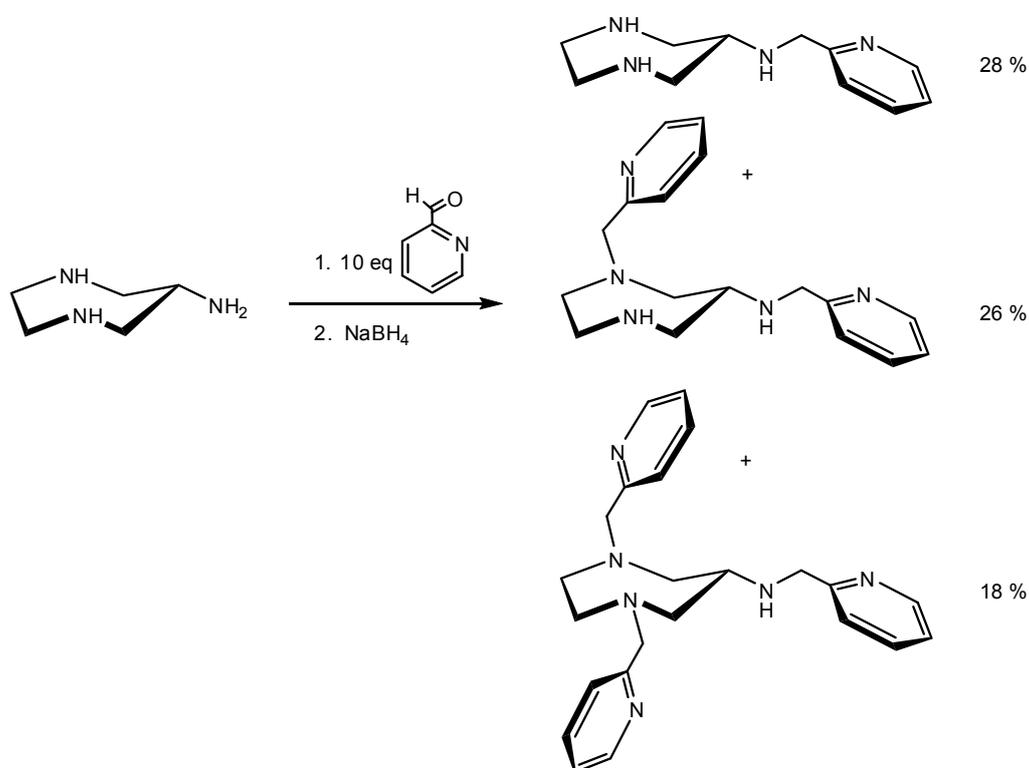
Abbildung 2.7 zeigt die Signalzuordnung des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums von  $\text{sal}_2\text{daza}$ -Imin. Wie auch bei ähnlichen Verbindungen schon beobachtet,<sup>[24,25]</sup> treten die Protonen der OH-Gruppen als scharfe Signale bei 13.09 bzw. 12.06 ppm auf. Dies spricht eigentlich für eine Fixierung beider Hydroxygruppen durch Wasserstoffbrückenbindungen, wodurch ein schneller H-D-Austausch verhindert wird. Gegen die damit verbundene Punktgruppe  $C_1$  spricht allerdings die Anzahl der Signale sowohl im  $^1\text{H}$ -NMR-, als auch im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum, welche eindeutig die Anwesenheit einer Spiegelebene belegt (Punktgruppe  $C_s$ ). Dazu müsste allerdings entweder die freie Drehbarkeit des Hydroxybenzylrestes der Aminalfunktion oder dessen (fixierte) Orientierung parallel zur Spiegelebene gewährleistet sein. Beides spricht also in jedem Fall gegen das Vorliegen einer H-Brücke für diese Gruppe.



**Abb. 2.7:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von  $\text{sal}_2\text{daza}$ -Imin in  $\text{DMSO}-d_6$  mit Signalzuordnung. Die scharfen Signale für die Protonen H1O und H2O sprechen für deren Fixierung durch H-Brücken. Die Anzahl der gefundenen Signale (auch im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum) spricht dagegen für eine  $C_s$ -symmetrische Anordnung.

## 2.1.2 Umsetzungen mit Pyridin-2-carbaldehyd

Die Derivatisierungen mit Pyridin-2-carbaldehyd erfolgten aufbauend auf eigenen Vorarbeiten.<sup>[47]</sup> Dabei wurde die geringe Reaktivität des daza ausgenutzt, um in einer Umsetzung zu gleich drei Liganden unterschiedlicher Zähnnigkeit zu gelangen: In der Reaktion mit 10 Äquivalenten Carbaldehyd und Reduktion mit NaBH<sub>4</sub> (vgl. Abb. 2.8) entstand ein Produktgemisch aus pydaza (ausschließlich vom Typ A, Abb. 2.4), py<sub>2</sub>daza (ausschließlich Typ C) und py<sub>3</sub>daza (Typ E).



**Abb. 2.8:** Syntheschema der Pyridylmethylderivate von daza: pydaza, py<sub>2</sub>daza und py<sub>3</sub>daza (von oben nach unten, jeweils mit Ausbeute).

Die Tatsache, dass die Bildung von Derivaten, bei denen die exocyclische Aminogruppe unalkyliert vorliegt (Typ B/D), nicht beobachtet werden konnte, spricht für die höhere Reaktivität dieser funktionellen Gruppe (sterische Begünstigung) im Vergleich zu den eigentlich nukleophileren endocyclischen Aminofunktionen. Die Isolierung der Produkte erfolgte durch Überführung des Reaktionsgemischs in die entsprechenden Kupferkomplexe und Trennung über eine Sephadexsäule mit Trinatriumcitrat (0.05 M) als Elutionsmittel. Anschließende Entsalzung über einen Kationenaustauscher lieferte

die Liganden in ihrer Hydrochloridform. Nicht umgesetztes daza, welches sich in der Sephadex-Fraktion von py<sub>3</sub>daza befand, konnte dabei durch Elution mit 3 M HCl abgetrennt werden. Eine Isolierung gebildeter Zwischenprodukte, wie bei den Salicyl-derivaten beschrieben, gelang nicht.

Bei der Optimierung der Reaktion zeigte sich, dass vor allem der Schritt der Reduktion mit NaBH<sub>4</sub> einen maßgeblichen Einfluss auf Ausbeute und Reinheit der Produkte hatte: Während das Produktverhältnis (pydaza : py<sub>2</sub>daza : py<sub>3</sub>daza ~ 5 : 5 : 3) bei unterschiedlicher Reaktionsdauer nahezu unbeeinflusst blieb, konnte die Gesamtausbeute durch Erhöhung der Reaktionsdauer auf einen Zeitraum von 10 Stunden von 51 % auf 72 % gesteigert werden. So konnten alle drei Liganden für weitere Untersuchungen in hoher Reinheit und Multigramm-Mengen synthetisiert werden.

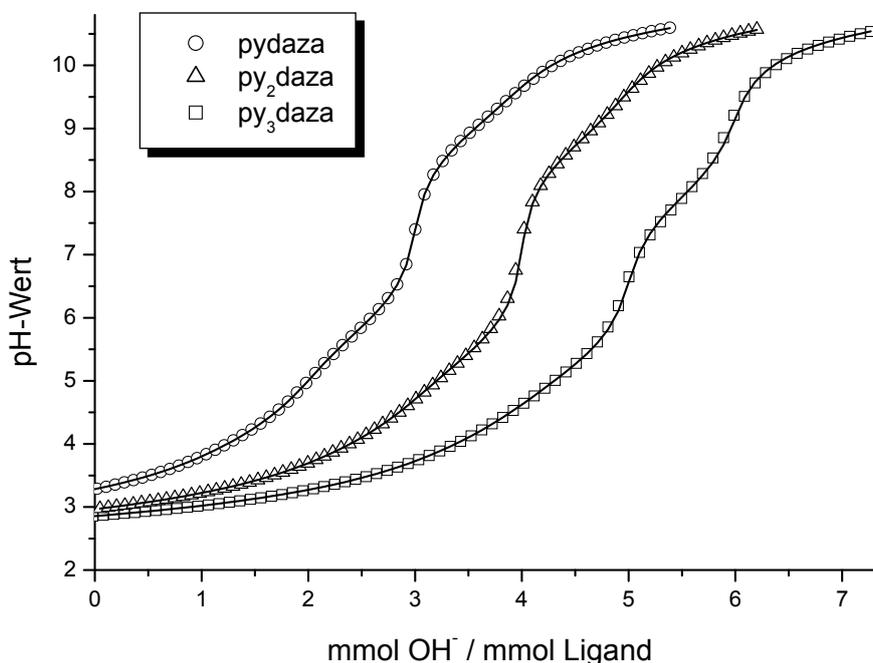
### 2.1.2.1 Potentiometrische Titrationsen

Der Einfluss der Alkylierung auf die pK<sub>s</sub>-Werte der drei Derivate pydaza, py<sub>2</sub>daza und py<sub>3</sub>daza wurde zunächst mit Hilfe kontinuierlicher potentiometrischer Titrationsen untersucht. Theoretisch besitzen diese Verbindungen vier, fünf bzw. sechs pK<sub>s</sub>-Werte. Allerdings war zu erwarten, dass es sich bei den vollständig protonierten Liganden um starke Säuren handelt, die Gleichgewichtskonstanten der ersten Dissoziationsstufe(n) mit dieser Methode also nicht zugänglich sind.

Da die untersuchten Liganden in ihrer Hydrochloridform hygroskopisch waren, wurden für alle potentiometrischen Titrationsen Stammlösungen verwendet, deren genaue Zusammensetzung in separaten Säure-Base-Titrationsen unter Freigabe der Ligand- und Protonenkonzentrationen bestimmt wurde (die Anwesenheit von zwei mehr oder weniger stark ausgeprägten Sprüngen in den Titrationskurven (Abb. 2.9) erleichterte diese Bestimmung erheblich).

Zur Ermittlung der pK<sub>s</sub>-Werte wurden jeweils 0.5 mM Lösungen der Liganden bei 0.1 M Ionenstärke (KCl oder KNO<sub>3</sub> als Inertelektrolyt) und einer Temperatur von 25°C alkalimetrisch (0.1 M KOH) titriert. Die Ergebnisse der Auswertungen sind zusammen mit den für den Liganden daza bestimmten Deprotonierungskonstanten<sup>[14]</sup> in Tabelle 2.3 zusammengefasst. Die angegebenen pK<sub>s</sub>-Werte sind Mittelwerte aus mindestens sechs mit HYPERQUAD ausgewerteten Titrationsen. Eine Titrationskurve bestand aus mindestens 65 Messpunkten, alle  $\sigma$ -Werte (Maß für die Abweichung des von HYPER-

QUAD berechneten Fits von der gemessenen Titrationskurve) lagen bei den Auswertungen deutlich unter 1.00.



**Abb. 2.9:** Gemessene (Symbole) und mit HYPERQUAD berechnete (durchgezogene Linie) Titrationskurven der  $py_xdaza$ -Derivate.

Mit dem Liganden  $py_2daza$  wurden zusätzlich auch Titrations im 1 M KCl-Medium durchgeführt. Die dort bestimmten  $pK_s$ -Werte ( $pK_{s,2} < 2$ ,  $pK_{s,3} = 4.53(1)$ ,  $pK_{s,4} = 5.76(1)$ ,  $pK_{s,5} = 8.89(2)$ ; je 50 Messpunkte über einen pH-Bereich von 2.73 - 9.46) sind um 0.2 - 0.6  $pK$ -Einheiten höher als die Werte für den Liganden im 0.1 M Medium. Ähnliche Veränderungen der  $pK_s$ -Werte als Funktion der Ionenstärke wurden auch für den nicht-derivatisierten Liganden *daza* beobachtet.<sup>[14]</sup>

Auch die geringen Unterschiede zwischen den im 0.1 M KCl-Medium und den im 0.1 M  $KNO_3$ -Medium bestimmten Konstanten zeigten sich schon beim Triamin. Dies spricht für sehr ähnliche Wechselwirkungen zwischen den  $Cl^-$ - respektive  $NO_3^-$ -Ionen und den protonierten Liganden. Wie erwartet konnte bei allen drei Derivaten eine vierte Protonierung mit dieser Methode nicht mehr vollständig erfasst werden. Das entsprechende  $LH^{4+}$ -Teilchen tritt zu Beginn der Titration nur als Minorspezies (< 20 %) auf, der Wert der Konstante kann daher jeweils nur mit < 2 beziffert werden.

**Tab. 2.3:**  $pK_s$  ( $= -\log K_s$ )<sup>[a]</sup>-Werte von  $H_4pydaza^{4+}$ ,  $H_5py_2daza^{5+}$  und  $H_6py_3daza^{6+}$  bei  $T = 25^\circ C$  und einer Ionenstärke  $I = 0.1 M$ , verglichen mit den  $pK_s$ -Werten von  $H_3daza^{3+}$ .<sup>[14]</sup>

|            | $H_3daza^{3+}$ [14] |                        | $H_4pydaza^{4+}$ |                        | $H_5py_2daza^{5+}$ |                        | $H_6py_3daza^{6+}$ |                        |
|------------|---------------------|------------------------|------------------|------------------------|--------------------|------------------------|--------------------|------------------------|
|            | <i>KCl</i>          | <i>KNO<sub>3</sub></i> | <i>KCl</i>       | <i>KNO<sub>3</sub></i> | <i>KCl</i>         | <i>KNO<sub>3</sub></i> | <i>KCl</i>         | <i>KNO<sub>3</sub></i> |
| $pK_{s,1}$ | 3.20(1)             | 3.18(1)                | < 2              | < 2                    | < 2                | < 2                    | < 2                | < 2                    |
| $pK_{s,2}$ | 6.47(1)             | 6.44(1)                | 4.10(3)          | 4.06(1)                | < 2                | < 2                    | < 2                | < 2                    |
| $pK_{s,3}$ | 9.24(1)             | 9.24(1)                | 5.84(1)          | 5.83(1)                | 3.97(2)            | 3.99(1)                | < 2                | < 2                    |
| $pK_{s,4}$ | –                   | –                      | 8.93(2)          | 8.98(2)                | 5.38(1)            | 5.38(1)                | 3.92(1)            | 3.92(2)                |
| $pK_{s,5}$ | –                   | –                      | –                | –                      | 8.72(2)            | 8.72(1)                | 5.13(1)            | 5.15(1)                |
| $pK_{s,6}$ | –                   | –                      | –                | –                      | –                  | –                      | 7.84(1)            | 7.86(1)                |

<sup>[a]</sup> für den Liganden  $H_xL$  gilt:  $K_{s,i} = [LH_{x-i}] \cdot [H] \cdot [LH_{(x+1)-i}]^{-1}$ . Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen wurden berechnet nach  $\sigma = [(\sum(x_i - \bar{x})^2)/(n - 1)]^{1/2}$ . Dabei entspricht  $\bar{x}$  dem Mittelwert aus  $n$  Messungen.

Die Veränderung der  $pK_s$ -Werte als Funktion einer schrittweisen Alkylierung wird durch mehrere Effekte beeinflusst:

- Durch Einführung von elektronenziehenden Pyridylmethylgruppen erfolgt eine Azidifizierung der alkylierten Aminogruppe.<sup>[49]</sup>
- Die endocyclischen Aminogruppen werden bei einer Alkylierung stärker azidifiziert, da sie als tertiäre Amine sterisch weniger zugänglich sind.
- Eine gleichzeitige Protonierung der beiden endocyclischen Amine führt zu einer stärkeren elektrostatischen Repulsion als die Protonierung einer exo- und einer endocyclischen Aminofunktion.<sup>[7b,14]</sup>
- NMR-Spektren in aprotischen Lösungsmitteln deuten zudem darauf hin, dass bei den partiell protonierten Liganden die Möglichkeit zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen besteht, welche zum Beispiel intramolekular zwischen den aromatischen N-Atomen und den aliphatischen Aminogruppen ausgerichtet sein könnten.

Ein Vergleich des jeweils letzten  $pK_s$ -Werts ( $\rightarrow$  erste Protonierung) der Verbindungen zeigt die erwartete sukzessive Azidifizierung durch Einführung der Pyridylmethylsubstituenten ausgehend von daza hin zum  $py_3daza$ . Einen ähnlichen Trend beobachtet man auch für den Verlauf des zweiten Protonierungsschritts der Liganden. In der

dritten Protonierungsstufe sind die  $pK_s$ -Werte der alkylierten Derivate leicht basischer als die des Triamins, ein Vergleich der Brutto protonierungs konstanten (Tab. 2.4) zeigt jedoch, dass eine dreifache Protonierung des Grundgerüsts von daza hin zu  $py_3daza$  zunehmend erschwert wird.

**Tab. 2.4:** Vergleich der Brutto protonierungs konstanten ( $\log\beta_x^{[a]}$ ) von daza, pydaza,  $py_2daza$  und  $py_3daza$  bei  $T = 25^\circ\text{C}$  und  $I = 0.1 \text{ M KCl}$ .

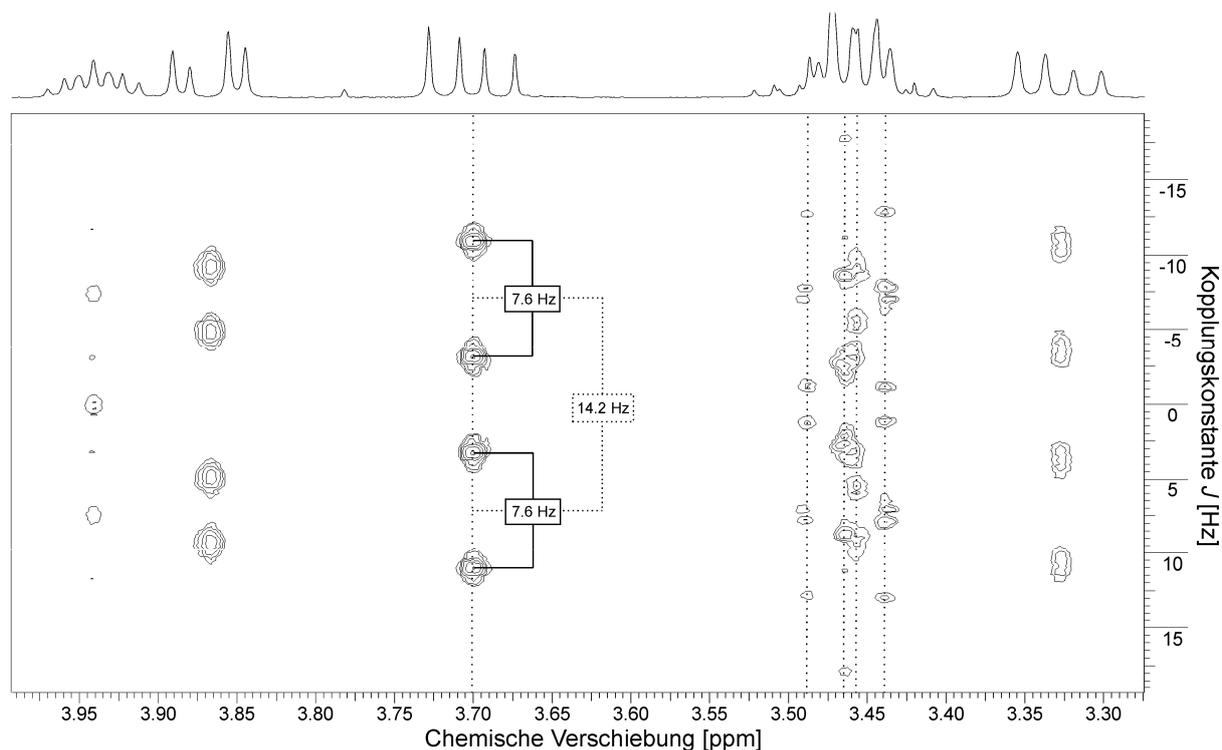
|               | <b>daza</b> | <b>pydaza</b> | <b>py<sub>2</sub>daza</b> | <b>py<sub>3</sub>daza</b> |
|---------------|-------------|---------------|---------------------------|---------------------------|
| $\log\beta_1$ | 9.24(1)     | 8.93(2)       | 8.72(2)                   | 7.84(1)                   |
| $\log\beta_2$ | 15.71(1)    | 14.77(4)      | 14.10(2)                  | 12.97(3)                  |
| $\log\beta_3$ | 18.91(1)    | 18.87(6)      | 18.07(3)                  | 16.89(4)                  |

<sup>[a]</sup> für den Liganden L gilt:  $\beta_x = [\text{LH}_x] \cdot [\text{L}]^{-1} \cdot [\text{H}]^{-x}$ .

An dieser Stelle muss angemerkt werden, dass es sich bei  $pK_s$ -Werten um Makrokonstanten handelt, welche sich aus einzelnen Mikrokonstanten zusammensetzen. Diese sind mit Hilfe der potentiometrischen Titration allerdings nicht zugänglich. Da aromatische Amine deutlich saurer sind als aliphatische ( $pK_s(\text{Pyridin}) = 5.24^{[8]}$ ), erwartet man eigentlich eine vollständige Protonierung des daza-Grundgerüsts bevor die Pyridinstickstoffatome protoniert werden. Wie die Veränderungen der UV-Spektren in spektrophotometrischen Titrations am Beispiel des  $py_2daza$  zeigten,<sup>[47]</sup> kann allerdings eine Beteiligung der Aromaten bereits bei einer zweiten Protonierung des Liganden nicht ausgeschlossen werden. Zur Bestimmung der genauen Protonierungssequenz kamen daher zwei weitere Methoden zur Anwendung: NMR-Titrations (Kapitel 2.1.2.2) sowie temperaturabhängige Messungen der Gleichgewichtskonstanten zur Ermittlung thermodynamischer Größen ( $\Delta H$  und  $\Delta S$ , Kapitel 2.1.2.3).

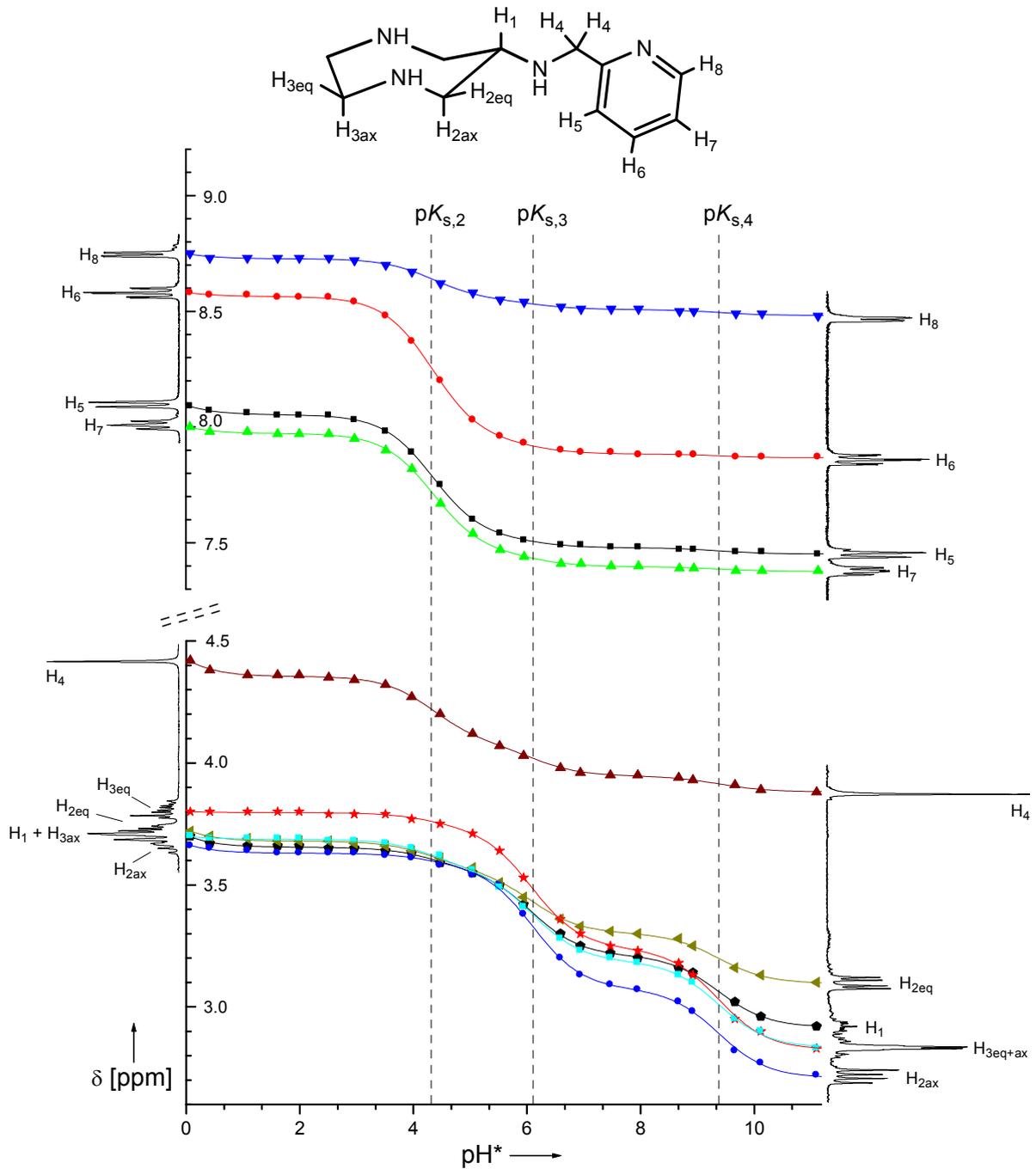
### 2.1.2.2 NMR-Titrationsen

Zur Bestimmung von  $pK_s$ -Werten mittels  $^1\text{H}$ -NMR-Titration macht man sich die Erscheinung zu nutze, dass bei einer Ligandprotonierung die nicht-labilen Wasserstoffatome in der Nähe des basischen Zentrums entschirmt und ihre Resonanzen zu tieferem Feld verschoben werden. Da dieser Effekt auf H-Atome, die sich in direkter Nachbarschaft zu der protonierten Gruppe befinden, deutlich stärker auswirkt, können somit auch Aussagen über den Ort der Protonierung getroffen werden. Zur Durchführung der NMR-Titrationsen mit pydaza, py<sub>2</sub>daza und py<sub>3</sub>daza wurden jeweils etwa 300 mg der vollständig protonierten Liganden in 9 ml D<sub>2</sub>O zusammen mit TMPS als Referenzsubstanz gelöst. Die Einstellung des pH\* (= angezeigter Wert des pH-Meters bei Verwendung einer im wässrigen Medium kalibrierten Glaselektrode, siehe auch Kapitel 5.2), welcher in Schritten von etwa 0.5 Einheiten variiert wurde, erfolgte mit KOD bzw. DCl. Die Zuordnung der Resonanzen in den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren konnte unter Zuhilfenahme zweidimensionaler NMR-Spektren (H-H-Cosy, C-H-Cosy, C-H-longrange) getroffen werden. Da eine Überlagerung der Resonanzsignale oftmals die Bestimmung der chemischen Verschiebungen erschwerte, wurden zusätzlich *J*-aufgelöste NMR-Spektren aufgenommen. Diese Spektren zeigen einen Blick von oben auf die in ihrem Schwerpunkt um 90° gedrehten  $^1\text{H}$ -Resonanzen. Dadurch konnte in den meisten Fällen eine gute Auflösung dieser Signale erreicht werden (siehe Beispiel in Abb. 2.10). Die Bestimmung der  $pK_s$ -Werte sowie der chemischen Verschiebungen für die einzelnen Makroteilchen [L], [LH], [LH<sub>2</sub>], [LH<sub>3</sub>] und [LH<sub>4</sub>] erfolgte mit dem Programm NMR-Tit.<sup>[50]</sup>



**Abb. 2.10:** Beispiel für die Bestimmung der chemischen Verschiebungen mit Hilfe von  $J$ -aufgelösten Spektren mit Kopplungskonstanten des Signals bei 3.70 ppm. Gestrichelte Linien zeigen die Lage der Schwerpunkte der vier im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum überlagerten Signale zwischen 3.44 und 3.49 ppm.

Abb. 2.11 zeigt die Ergebnisse der NMR-Titration von pydaza. Aufgrund der  $C_5$ -Symmetrie des Liganden erhält man 10 Protonenresonanzen. Da im Programm NMR-Tit nur maximal sechs Resonanzen gleichzeitig verwendet werden konnten, erfolgte die Auswertung in zwei Schritten mit je 5 Signalen (gemischte Sätze von Aliphaten- und Aromatenprotonen). Die in Tabelle 2.5 angegebenen  $pK_s$ -Werte entsprechen den Mittelwerten dieser beiden (konsistenten) Auswertungen. In Anbetracht der Tatsache, dass keine konstante Ionenstärke gewährleistet werden konnte sowie deuterierte Lösungsmittel verwendet wurden, zeigen die berechneten Werte eine gute Übereinstimmung mit den potentiometrisch ermittelten  $pK_s$ -Werten (vgl. Tab. 2.3).



**Abb. 2.11:** Abhängigkeit der chemischen Verschiebung  $\delta$  der Protonenresonanzen des pydaza von  $\text{pH}^*$  mit Zuordnungsschema. Symbole entsprechen den gemessenen Werten, die durchgezogenen Linien dem mit dem Programm NMR-Tit berechneten FIT ( $\text{pH}^*$ -Bereich: 0.07 - 11.10). Gestrichelte senkrechte Linien markieren die Lage der  $\text{pK}_s$ -Werte.

**Tab. 2.5:**  $pK_s$ -Werte von pydaza sowie Angabe der ppm-Werte für die entsprechenden Makroteilchen, die aus der Auswertung der NMR-Titration mit NMR-Tit erhalten wurden.

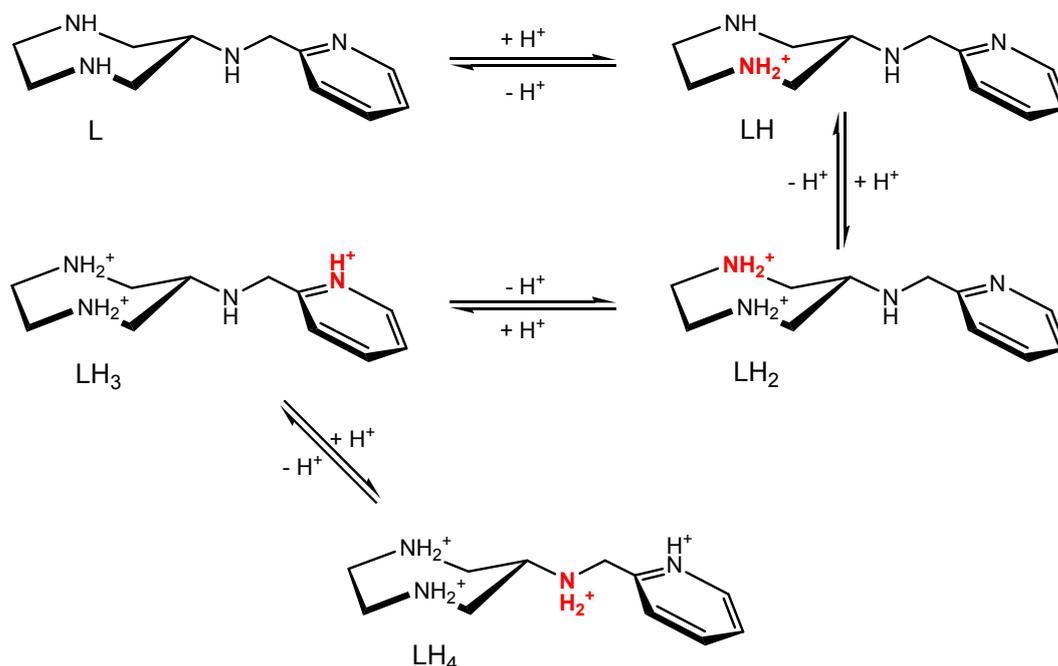
|                 | Protonenresonanz $\delta$ [ppm] |           |           |           |           |       |       |       |       |       | $pK_s$ -Wert <sup>[a]</sup> |
|-----------------|---------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-------|-------|-------|-------|-------|-----------------------------|
|                 | $H_1$                           | $H_{2ax}$ | $H_{2eq}$ | $H_{3ax}$ | $H_{3eq}$ | $H_4$ | $H_5$ | $H_6$ | $H_7$ | $H_8$ |                             |
| L               | 2.92                            | 2.71      | 3.10      | 2.83      | 2.82      | 3.88  | 7.45  | 7.87  | 7.38  | 8.48  |                             |
| LH              | 3.21                            | 3.07      | 3.30      | 3.19      | 3.24      | 3.95  | 7.48  | 7.88  | 7.40  | 8.51  | <b>9.38</b>                 |
| LH <sub>2</sub> | 3.56                            | 3.57      | 3.56      | 3.56      | 3.73      | 4.08  | 7.53  | 7.94  | 7.46  | 8.55  | <b>6.10</b>                 |
| LH <sub>3</sub> | 3.65                            | 3.63      | 3.68      | 3.69      | 3.80      | 4.36  | 8.05  | 8.56  | 7.97  | 8.73  | <b>4.33</b>                 |
| LH <sub>4</sub> | 4.04                            | 3.91      | 4.05      | 3.78      | 3.84      | 4.90  | 8.38  | 8.70  | 8.20  | 8.90  | <b>&lt; 0</b>               |

<sup>[a]</sup> der  $pK_s$ -Wert der Spezies LH<sub>x</sub> bezieht sich auf die Reaktion: LH<sub>x</sub> → LH<sub>x-1</sub> + H.

Güte der Fits:  $\sigma(H_1, H_{2eq}, H_{3eq}, H_5, H_6) = 0.0089$ ;  $\sigma(H_{2ax}, H_{3ax}, H_4, H_7, H_8) = 0.010$ .

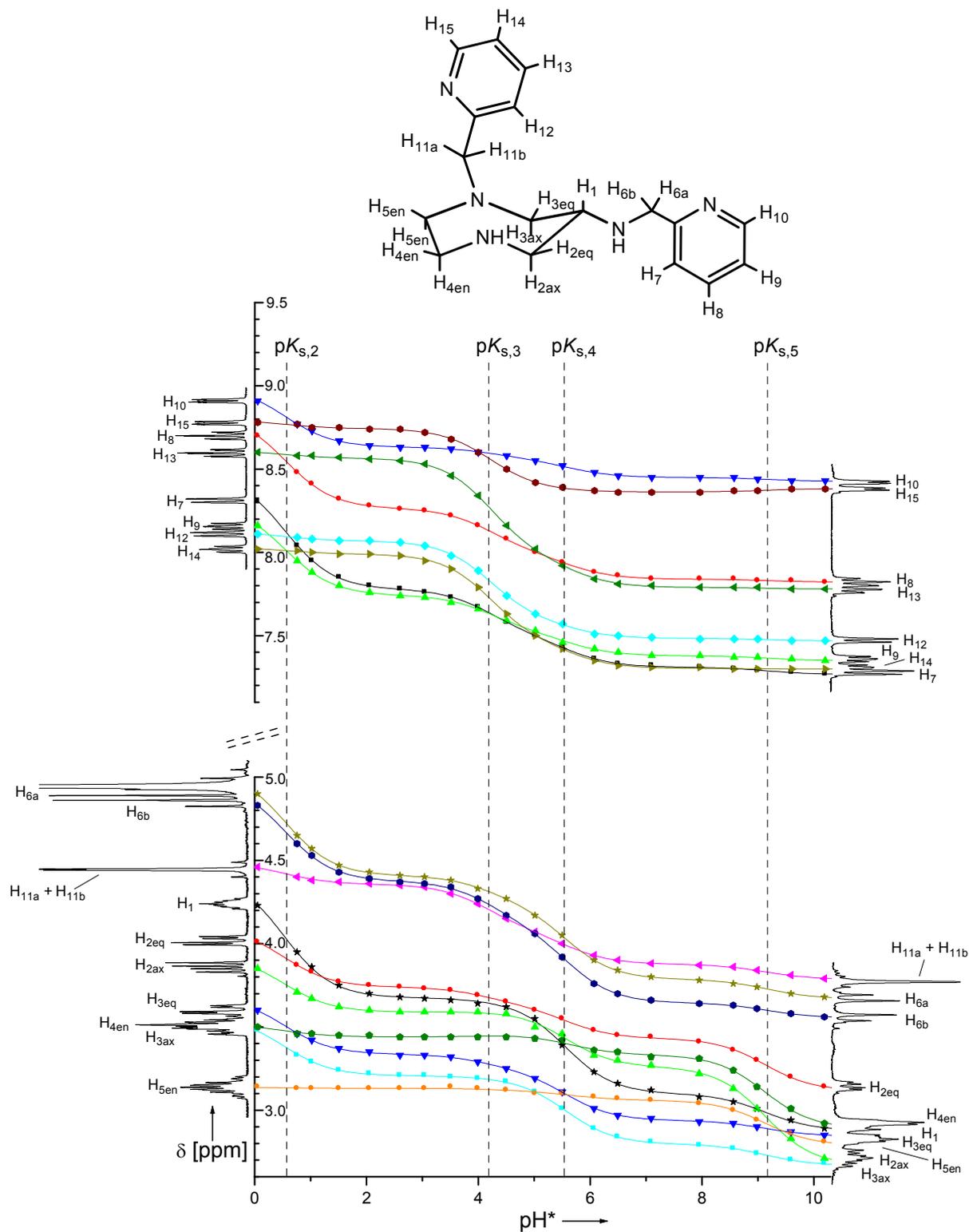
Durch Anwendung von Inkrementrechnungen konnte für den Liganden daza gezeigt werden, dass der erste Protonierungsschritt unspezifisch (50 % am exocyclischen, 50 % an endocyclischen Aminen) verläuft.<sup>[14]</sup> Die Spezies [LH<sub>2</sub>] liegt allerdings ausschließlich mit vollständig protonierter exocyclischer Aminogruppe vor. Eine Betrachtung der Änderung der chemischen Verschiebungen als Funktion des Protonierungsgrads (Tab. 2.5) zeigt, dass die exocyclische Aminogruppe durch Einführung des Pyridylmethylrestes so stark azidifiziert wird, dass die ersten beiden Protonierungsschritte ausschließlich an den endocyclischen Aminofunktionen ablaufen (Protonierungen haben nur sehr geringe Auswirkungen auf chemische Verschiebung der Aromatenprotonen und die Methylenprotonen H<sub>4</sub>, aber starke Auswirkungen auf die Protonen H<sub>3eq</sub> und H<sub>3ax</sub>). Der starke Shift der Aromatenprotonen ( $\Delta$ ppm: 0.18 - 0.62) bei einer dritten Protonierung, im Gegensatz beispielsweise zum Shift der Resonanz von H<sub>1</sub> ( $\Delta$ ppm: 0.09), macht deutlich, dass dieser Schritt eindeutig der Protonierung des aromatischen N-Atoms zugeordnet werden muss. Dies ist insofern bemerkenswert, als dass sekundäre Amine ( $pK_s$ (Dimethylamin) = 10.81;  $pK_s$ (Dibenzylamin) = 8.52)<sup>[8]</sup> in der Regel deutlich basischer sind als Pyridinstickstoffatome ( $pK_s$ (2-Methylpyridin) = 5.96;  $pK_s$ (2-(Hydroxymethyl)-pyridin) = 4.90)<sup>[8]</sup>. Selbst in dem durch zwei Pyridylmethylgruppen azidifizierten Liganden DPA (Bis-(2-pyridylmethyl)-amin) erfolgt die erste Protonierung am sekundären aliphatischen Amin.<sup>[49]</sup> Im Falle von pydaza führt die hohe elektrostatische Repulsion im bereits zweifach protonierten siebengliedrigen Grundgerüst offenbar zu einer Begünstigung

der dritten Protonenanlagerung am weiter entfernten Pyridinringsystem. Die Protonierung des exocyclischen aliphatischen Amins läuft demzufolge nur in stark sauren Medien ab ( $pK_s < 0$ ), der zugehörige Signalshift ist in der NMR-Titration nur noch ansatzweise zu erkennen. Die Protonierungssequenz von pydaza ist in Abb. 2.12 zusammengefasst. Da das für jeden Protonierungsschritt dargestellte Tautomer stark dominiert, entsprechen die Mikrokonstanten jeweils den gemessenen Makrokonstanten.



**Abb. 2.12:** Protonierungssequenz von pydaza. Dargestellt sind die dominierenden Mikrospesies. Die im jeweiligen Schritt neu protonierten Aminogruppen sind rot markiert.

Abbildung 2.13 zeigt die NMR-Titration von py<sub>2</sub>daza. Der Ligand ist völlig unsymmetrisch, man erhält dementsprechend für jedes Proton eine Resonanz. Wie bei daza kann allerdings an der Ethylenbrücke aufgrund ihrer Dynamik nicht zwischen einer äquatorialen und einer axialen Position unterschieden werden. Die  $pK_s$ -Werte (Tab. 2.6) wurden mit 18 Resonanzen in drei Schritten zu je 6 Signalen mit dem Programm NMR-Tit verfeinert und zeigen unter Berücksichtigung des Isotopieeffekts sowie der variierenden Ionenstärke ebenfalls eine gute Übereinstimmung mit den Daten aus der Potentiometrie.



**Abb. 2.13:** Abhängigkeit der chemischen Verschiebung  $\delta$  der Protonenresonanzen des py<sub>2</sub>daza von pH\* mit Zuordnungsschema. Symbole entsprechen den gemessenen Werten, die durchgezogenen Linien dem mit dem Programm NMR-Tit berechneten FIT (pH\*-Bereich: 0.05 - 10.19). Gestrichelte senkrechte Linien markieren die Lage der pK<sub>s</sub>-Werte.

**Tab. 2.6:**  $pK_s$ -Werte von py<sub>2</sub>daza sowie Angabe der ppm-Werte für die entsprechenden Makroteilchen, die aus der Auswertung der NMR-Titration mit NMR-Tit erhalten wurden.

|                 | Protonenresonanzen $\delta$ [ppm] |           |           |           |           |           |           |          |          | $pK_s$ -Wert <sup>[a]</sup> |
|-----------------|-----------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|----------|----------|-----------------------------|
|                 | $H_1$                             | $H_{2ax}$ | $H_{2eq}$ | $H_{3ax}$ | $H_{3eq}$ | $H_{4en}$ | $H_{5en}$ | $H_{6a}$ | $H_{6b}$ |                             |
| L               | 2.88                              | 2.67      | 3.12      | 2.67      | 2.84      | 2.89      | 2.79      | 3.67     | 3.55     | -                           |
| LH              | 3.10                              | 3.26      | 3.43      | 2.80      | 2.94      | 3.33      | 3.06      | 3.79     | 3.64     | <b>9.15</b>                 |
| LH <sub>2</sub> | 3.64                              | 3.59      | 3.63      | 3.18      | 3.24      | 3.46      | 3.12      | 4.24     | 4.12     | <b>5.59</b>                 |
| LH <sub>3</sub> | 3.67                              | 3.59      | 3.74      | 3.21      | 3.34      | 3.44      | 3.13      | 4.41     | 4.38     | <b>4.16</b>                 |
| LH <sub>4</sub> | 4.42                              | 3.93      | 4.10      | 3.57      | 3.69      | 3.52      | 3.14      | 5.06     | 4.98     | <b>0.53</b>                 |
|                 |                                   |           |           |           |           |           |           |          |          |                             |
|                 | $H_7$                             | $H_8$     | $H_9$     | $H_{10}$  | $H_{11}$  | $H_{12}$  | $H_{13}$  | $H_{14}$ | $H_{15}$ |                             |
| L               | 7.27                              | 7.82      | 7.35      | 8.43      | 3.79      | 7.47      | 7.78      | 7.30     | 8.38     |                             |
| LH              | 7.31                              | 7.84      | 7.38      | 8.45      | 3.88      | 7.48      | 7.79      | 7.30     | 8.36     |                             |
| LH <sub>2</sub> | 7.51                              | 8.00      | 7.53      | 8.56      | 4.09      | 7.60      | 7.99      | 7.47     | 8.39     |                             |
| LH <sub>3</sub> | 7.78                              | 8.26      | 7.74      | 8.63      | 4.36      | 8.07      | 8.57      | 7.99     | 8.74     |                             |
| LH <sub>4</sub> | 8.48                              | 8.84      | 8.30      | 9.00      | 4.49      | 8.12      | 8.61      | 8.03     | 8.80     |                             |

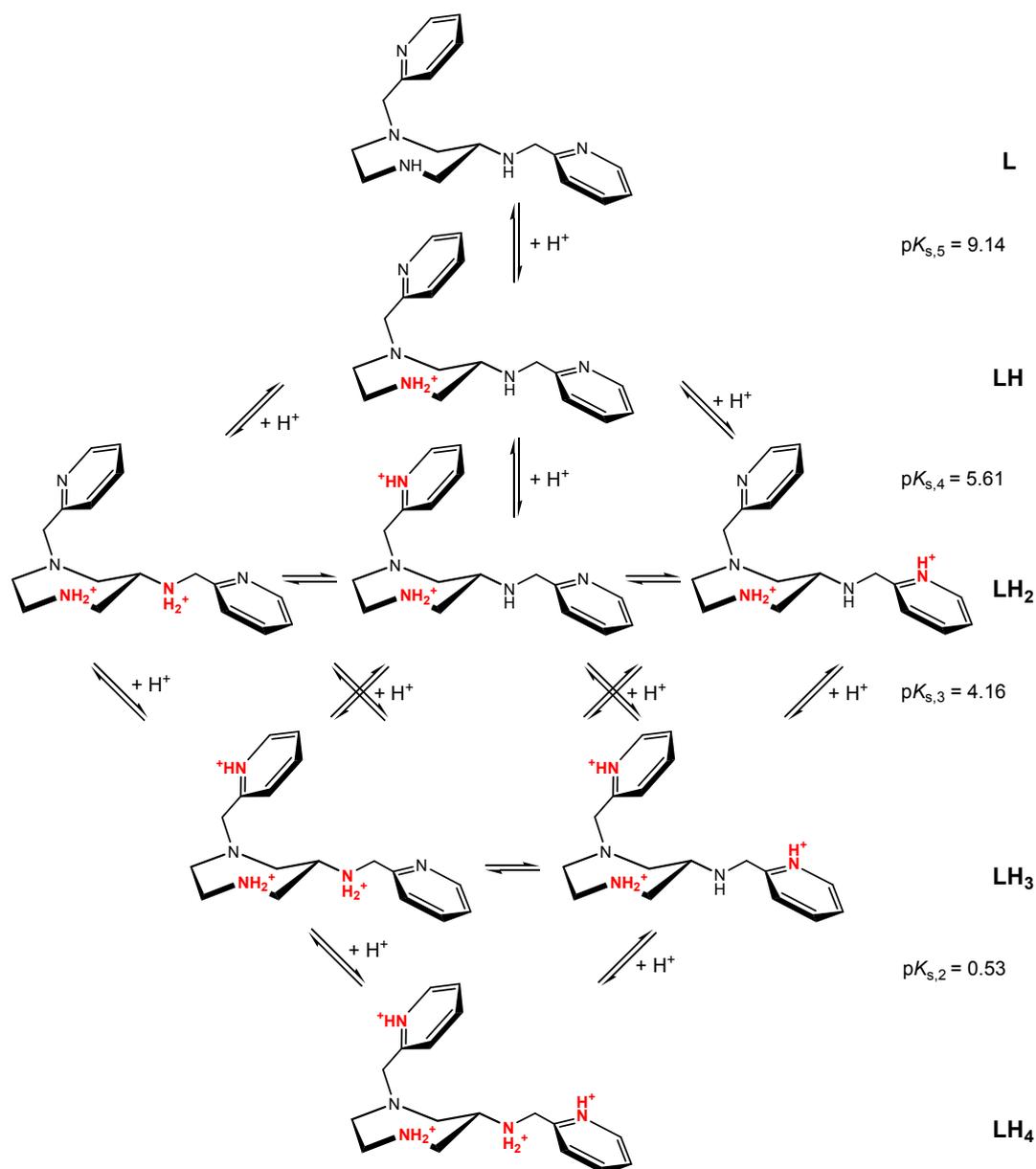
<sup>[a]</sup> der  $pK_s$ -Wert der Spezies LH<sub>x</sub> bezieht sich auf die Reaktion: LH<sub>x</sub> → LH<sub>x-1</sub> + H.

Güte der Fits:  $\sigma(H_1, H_{2eq}, H_{2ax}, H_{3ax}, H_{3eq}, H_{11a}) = 0.0119$ ;  $\sigma(H_{6a}, H_{6b}, H_7, H_8, H_9, H_{10}) = 0.0069$ ;

$\sigma(H_{4en}, H_{5en}, H_{12}, H_{13}, H_{14}, H_{15}) = 0.0100$ .

Auch hier können aus der Veränderung der chemischen Verschiebungen der Signale mit zunehmendem Protonierungsgrad (Tab. 2.6) Rückschlüsse auf die Protonierungssequenz gezogen werden (vgl. Protonierungsschema in Abb. 2.14): Dabei zeigt sich, dass die erste Protonierung erwartungsgemäß am nicht-alkylierten, endocyclischen Amin stattfindet (starker Shift für  $H_{2ax}$ ,  $H_{2eq}$ ,  $H_{4en}$  und  $H_{5en}$ ). Die zweite Protonierung erfolgt hauptsächlich an der exocyclischen Aminogruppe, geringere Shifts der Aromatensignale beider Aromaten deuten allerdings auch auf eine mögliche Protonierung dieser Gruppen hin. Beim dritten Protonierungsschritt handelt es sich ausschließlich um eine Aromatenprotonierung, alle Protonen des daza-Grundgerüsts zeigen nur marginale Änderungen in den chemischen Verschiebungen. Die stärksten Veränderungen erfolgen am Aromaten der endocyclischen Aminogruppe, aber es sind auch (etwas geringere) Shifts der Signale des anderen Aromaten erkennbar. Eine vierte Protonierung erfolgt deutlich früher als bei dem Derivat pydaza, allerdings kann die Signalveränderung auch nicht vollständig verfolgt werden ( $pK_s < 1$ ). Es ist aber klar zu erkennen, dass sowohl das alkylierte endocyclische Amin als auch der Aromat an

dieser Aminogruppe von der Protonierung unbetroffen sind. Man gelangt somit zu der in Abb. 2.14 dargestellten Protonierungssequenz. Ähnlich wie bei pydaza erfolgt also auch hier eine Aromatenprotonierung schon vor der vollständigen Protonierung des Grundgerüsts. Offenbar ist schon in der zweiten Protonierungstufe aus oben erwähnten elektrostatischen Gründen ein Pyridinstickstoffatom beteiligt. Zudem führt die Umwandlung des endocyclischenamins durch Alkylierung in ein tertiäres Amin zu einer zusätzlichen Azidifizierung dieser Gruppe, wodurch deren Protonierung erst als letztes abläuft.



**Abb. 2.14:** Protonierungssequenz mit Deprotonierungskonstanten und Tautomerengleichgewichte von py<sub>2</sub>daza. Die protonierten Gruppen sind rot dargestellt. Im zweiten Protonierungsschritt überwiegt das Tautomer mit protoniertem aliphatischem Amin.

Problematischer gestaltete sich die Auswertung der NMR-Titration von py<sub>3</sub>daza (Abb. 2.15). Während das Spektrum bei niedrigen pH-Werten aus scharfen Signalen besteht, welche die C<sub>s</sub>-Symmetrie des Liganden widerspiegeln, treten im Laufe der Deprotonierung zusätzliche Signale aufgrund von Symmetrierniedrigung (ab pH > 4) sowie eine Signalverbreiterung (ab pH > 9) auf. Erneutes Ansäuern der Probe zeigte, dass es sich bei letzterem um einen durch Dynamik verursachten Effekt und nicht um eine Zersetzung des Liganden handelt. Zur Auswertung wurden daher nur 6 Signale verwendet, deren Verlauf über den gesamten pH\*-Bereich eindeutig zu verfolgen war. Man erhielt insgesamt 5 pK<sub>s</sub>-Werte (Tab. 2.6), wobei der niedrigste Wert von 0.59 ähnlich wie bei den beiden zuvor diskutierten Liganden am stärksten fehlerbehaftet ist. Die gefundenen Werte bestätigen wiederum die Ergebnisse der potentiometrischen Messungen.

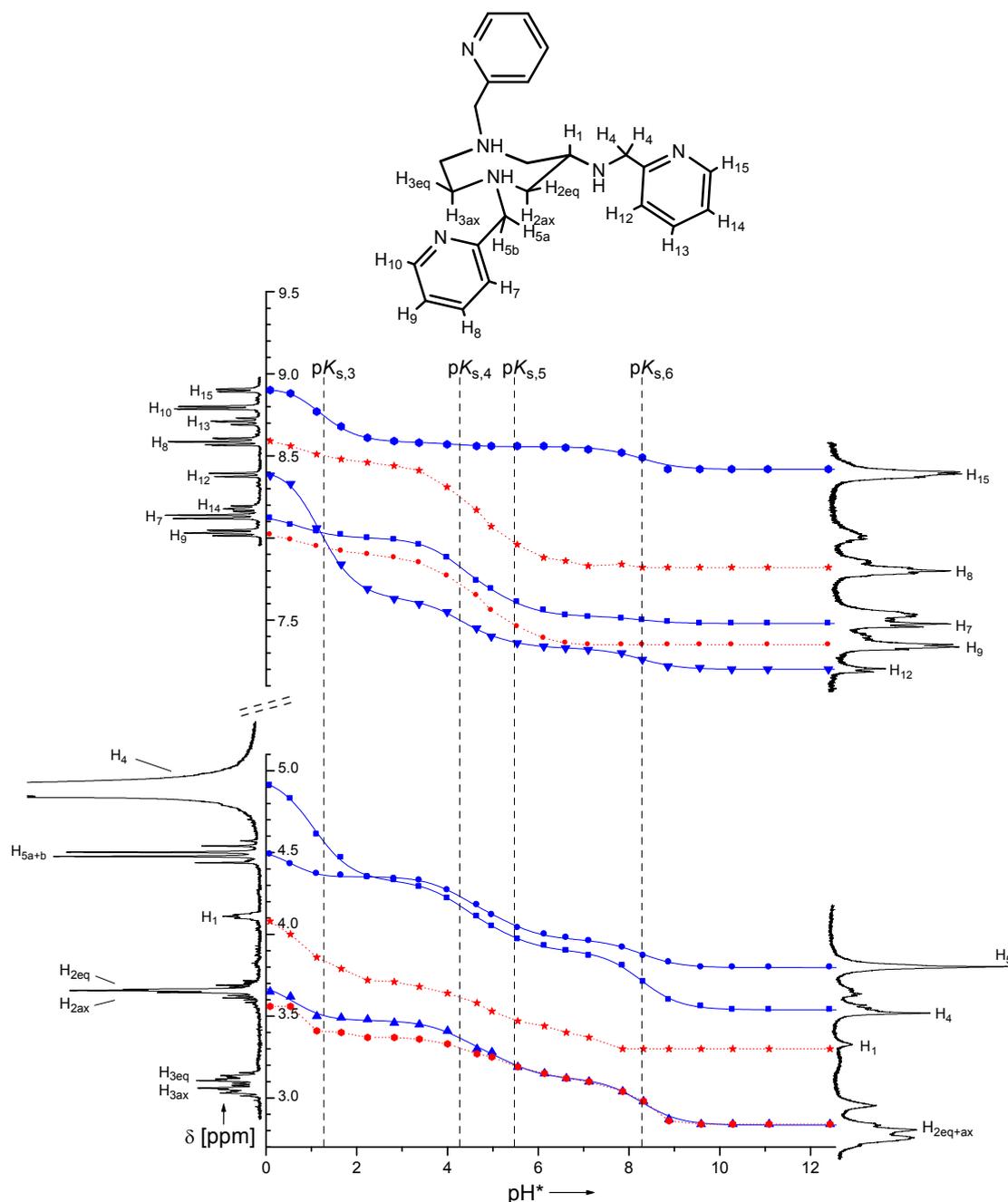
**Tab. 2.6:** pK<sub>s</sub>-Werte von py<sub>3</sub>daza sowie Angabe der ppm-Werte für die entsprechenden Makroteilchen, die aus der Auswertung der NMR-Titration mit NMR-Tit erhalten wurden.

|                 | Protonenresonanz $\delta$ [ppm] |                |                |                |                 |                 | pK <sub>s</sub> -Wert <sup>[a]</sup> |
|-----------------|---------------------------------|----------------|----------------|----------------|-----------------|-----------------|--------------------------------------|
|                 | H <sub>2eq</sub>                | H <sub>4</sub> | H <sub>5</sub> | H <sub>7</sub> | H <sub>12</sub> | H <sub>15</sub> |                                      |
| L               | 2.83                            | 3.54           | 3.80           | 7.48           | 7.20            | 8.42            | -                                    |
| LH              | 3.12                            | 3.90           | 3.97           | 7.52           | 7.33            | 8.56            | <b>8.27</b>                          |
| LH <sub>2</sub> | 3.28                            | 4.05           | 4.13           | 7.68           | 7.39            | 8.56            | <b>5.45</b>                          |
| LH <sub>3</sub> | 3.47                            | 4.33           | 4.35           | 8.00           | 7.63            | 8.58            | <b>4.24</b>                          |
| LH <sub>4</sub> | 3.49                            | 4.76           | 4.33           | 8.04           | 8.34            | 8.90            | <b>1.21</b>                          |
| LH <sub>5</sub> | 3.72                            | 4.97           | 4.54           | 8.14           | 8.42            | 8.91            | <b>0.59</b>                          |

<sup>[a]</sup> der pK<sub>s</sub>-Wert der Spezies LH<sub>x</sub> bezieht sich auf die Reaktion: LH<sub>x</sub> → LH<sub>x-1</sub> + H.  
Güte des Fits:  $\sigma = 0.0162$ .

Aus oben genannten Gründen gestaltete sich auch die Analyse der Protonierungssequenz schwierig: Der erste Protonierungsschritt ist, auch aufgrund des hohen pK<sub>s</sub>-Wertes, der Protonierung des aliphatischen, exocyclischen Amins zuzuordnen (starker Shift für H<sub>4</sub> und H<sub>2eq</sub>). Bei der nächsten Protonierung treten Shifts bei den an die endocyclischen Amine gebundenen Aromaten sowie auch in der Nähe der endocyclischen aliphatischen Amine auf. Während die dritte Protonierung eindeutig einem Pyridinring eines tertiären Amins zugeordnet werden kann (starke Shifts für H<sub>7</sub> - H<sub>9</sub>), folgt anschließend die Protonierung des Pyridinrings an der exocyclischen Aminogruppe

(starke Shifts für  $H_{12}$  -  $H_{15}$ ). Eine detaillierte Diskussion der Protonierungssequenz ist in diesem Falle nicht möglich. Die bei den beiden zuvor beschriebenen Derivaten gemachten Befunde, dass offenbar aus elektrostatischen Gründen eine Aromatenprotonierung schon im zweiten bzw. dritten Protonierungsschritt stattfindet, kann allerdings auch hier klar bestätigt werden.



**Abb. 2.15:** Abhängigkeit der chemischen Verschiebung  $\delta$  der Protonenresonanzen des py<sub>3</sub>daza von  $pH^*$  mit Zuordnungsschema. Symbole entsprechen den gemessenen Werten, blaue Linien dem mit dem Programm NMR-Tit berechneten FIT ( $pH^*$ -Bereich: 0.09 - 12.43). Linien von Resonanzen, die nicht in der Auswertung benutzt wurden, sind rot (Punkt-Liniendiagramm) gezeichnet. Die Lagen der ersten vier pK<sub>s</sub>-Werte sind durch senkrechte Linien markiert.

### 2.1.2.3 Bestimmung thermodynamischer Größen ( $\Delta H$ und $\Delta S$ )

Wie Anderegg<sup>[49]</sup> am Beispiel von Pyridylmethylderivaten offenkettiger Amine zeigte, können auch aus thermodynamischen Größen ( $\Delta H$  und  $\Delta S$ ) Rückschlüsse auf den Ort der Protonierung gezogen werden. Demnach ist die Protonierung eines aromatischen Pyridinrings deutlich weniger exotherm als die eines aliphatischen Stickstoffatoms. Zur Verifizierung der in Kapitel 2.1.2.2 für den Liganden py<sub>2</sub>daza aufgestellten Protonierungssequenz wurden die Reaktionsenthalpien und -entropien der einzelnen Protonierungsschritte aus der Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten bestimmt. Der diesem Verfahren zugrunde liegende Zusammenhang wird dabei durch die van't Hoffsche Reaktionsisobare zum Ausdruck gebracht:<sup>[51]</sup>

$$\frac{d \ln(K)}{d(1/T)} = -\frac{\Delta_R H^0}{R}$$

$K$  = Gleichgewichtskonstante

$T$  = Temperatur in K

$\Delta_R H^0$  = Standardreaktionsenthalpie in J/mol

$R$  = universelle Gaskonstante

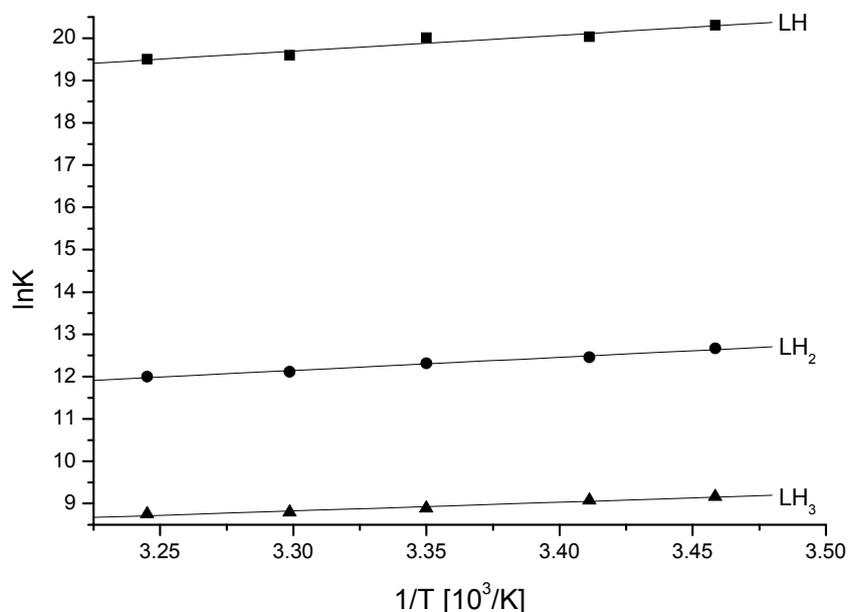
Es ist anzumerken, dass bei diesem Verfahren die Temperaturabhängigkeit von  $\Delta_R H^0$  vernachlässigt wird. Es wurden potentiometrische Titrations bei 16.0°C, 20.0°C, 25.1°C, 30.0°C und 35.0°C (gemessen mit einem Innenthermometer) jeweils bei einer Ionenstärke von  $I = 0.1$  M KCl durchgeführt. Zur Auswertung der Messungen wurde das aus der Kalibrierung bestimmte  $pK_w$  verwendet und als konstant vorgegeben. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2.7 zusammengefasst.

**Tab. 2.7:** Temperaturabhängigkeit der  $pK_s$ -Werte<sup>[a]</sup> von py<sub>2</sub>daza mit  $I = 0.1$  M KCl.

|            | 16.0°C  | 20.0°C  | 25.1°C  | 30.0°C  | 35.0°C  |
|------------|---------|---------|---------|---------|---------|
| $pK_{s,5}$ | 8.82(1) | 8.70(2) | 8.69(1) | 8.51(1) | 8.47(3) |
| $pK_{s,4}$ | 5.50(1) | 5.41(1) | 5.35(2) | 5.26(1) | 5.21(1) |
| $pK_{s,3}$ | 3.98(1) | 3.94(1) | 3.86(1) | 3.82(1) | 3.80(1) |

<sup>[a]</sup> für den Liganden H<sub>x</sub>L gilt:  $K_{s,i} = [LH_{x-i}] \cdot [H] \cdot [LH_{(x+1)-i}]^{-1}$ . Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen wurden berechnet nach  $\sigma = [(\sum(x_i - \bar{x})^2)/(n - 1)]^{1/2}$ . Dabei entspricht  $\bar{x}$  dem Mittelwert aus  $n = 4$  Messungen.

Aus einer Auftragung von  $\ln K$  (für jeden individuellen Protonierungsschritt) gegen  $1/T$  und linearer Regression (Abb. 2.16) erhält man aus der Steigung der Regressionsgeraden ( $-\Delta_R H^0/R$ ) die gesuchte Reaktionsenthalpie  $\Delta_R H^0$  und aus dem y-Achsenabschnitt ( $\Delta_R S^0/R$ ) die Reaktionsentropie  $\Delta_R S^0$ .



**Abb. 2.16:** Graphische Darstellung der Temperaturabhängigkeit der individuellen Protonierungskonstanten von  $\text{py}_2\text{daza}$  (unter Bildung von  $\text{LH}_x$ ). Symbole = gemessene Werte; Linie = Regressionsgerade.

Tab. 2.8 fasst die daraus ermittelten Werte für  $\Delta_R H^0$  und  $\Delta_R S^0$  für den jeweiligen Protonierungsschritt zusammen.

**Tab. 2.8:** Standardreaktionsenthalpien und -entropien von  $\text{py}_2\text{daza}$  für die individuellen Protonierungsreaktionen (unter Bildung von  $\text{LH}_x$ ).

|                 | $\Delta_R H^0$ [kJ/mol] <sup>[a]</sup> | $\Delta_R S^0$ [J/mol K] <sup>[a]</sup> |
|-----------------|--|---|
| LH              | -31.4                                  | +60.1                                   |
| LH <sub>2</sub> | -25.9                                  | +15.6                                   |
| LH <sub>3</sub> | -17.1                                  | +17.0                                   |

<sup>[a]</sup> die thermodynamischen Größen beziehen sich auf die Reaktion:  
 $\text{LH}_{x-1} + \text{H} \rightarrow \text{LH}_x$ .

Die hohe Zunahme der Entropie bei der ersten Protonierung des Liganden ist damit zu begründen, dass ein freies  $\text{H}^+$ -Teilchen viel stärker hydratisiert werden kann als der

einfach protonierte Ligand. Jede weitere Protonierung von py<sub>2</sub>daza hat jeweils auch eine Erhöhung der Ladung des Liganden zur Folge, wodurch seine strukturierende Wirkung auf die Lösungsumgebung größer wird. Folglich beobachtet man für die beiden nächsten Protonierungsschritte eine deutlich geringere Entropiezunahme. Nichtsdestotrotz ist die ordnende Wirkung des [LH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>-Teilchens offensichtlich immer noch geringer als die der freien Protonen. Vergleicht man die Werte der Enthalpien der Protonierungsreaktionen mit denen von Anderegg für einfache Pyridylmethyamine gefundenen Daten,<sup>[49]</sup> so kann der erste Reaktionsschritt ( $\Delta_R H^0 = -31.4$  kJ/mol) eindeutig der Protonierung eines aliphatischenamins zugeordnet werden. So weist z.B. der Ligand DPA (Bis-(2-pyridylmethyl)amin), dessen erste Protonierung am sekundären Amin erfolgt, hierfür eine Reaktionsenthalpie von  $\Delta_R H^0 = -32.2$  kJ/mol auf. Der Wert für die zweite Protonierungsstufe von py<sub>2</sub>daza ist um 5.5 kJ/mol weniger exotherm als die erste Protonierung und liegt mit -25.9 kJ/mol dicht über dem höchsten von Anderegg für die Protonierung von aromatischen Aminen gefundenen Wert (-16.0 bis -24.7 kJ/mol). Dieser Befund steht im Einklang mit dem aus der NMR-Titration erhaltenen Protonierungsschema, dass sich in diesem Schritt die Protonierung aliphatischer und aromatischer Gruppen überlagert. Die dritte Protonierung ist mit -17.1 kJ/mol eindeutig einem Aromatenstickstoffatom zuzuordnen. Das oben angestellte Protonierungsschema des Liganden py<sub>2</sub>daza konnte also durch Enthalpiemessungen klar bestätigt werden.

## 2.2 Der Synthesebaustein aaz

Die Herstellung von 6-Methyl-1,4-diazepan-6-amin (aaz) erfolgte in Anlehnung an die in der Literatur beschriebene Synthesevorschrift.<sup>[16]</sup> Bei dem entscheidenden Schritt handelte es sich dabei um eine Ringschlussreaktion von Dibenzylethylendiamin mit Nitroethan und Paraformaldehyd in einer zweifachen Nitro-Mannich-Reaktion.<sup>[52]</sup> Durch katalytische Hydrierung wurden die Benzylgruppen des Zwischenproduktes entfernt und die Nitrogruppe gleichzeitig zum Amin reduziert (Abb. 2.17). Die Aufreinigung des Endproduktes erfolgte über einen Kationenaustauscher. Während der Ligand in seiner deprotonierten Form stark zur Aufnahme von CO<sub>2</sub> unter Carbamatbildung neigt (vgl. Kapitel 3.3.4), ist aaz in der Trihydrochloridform sehr beständig und besser handhabbar.

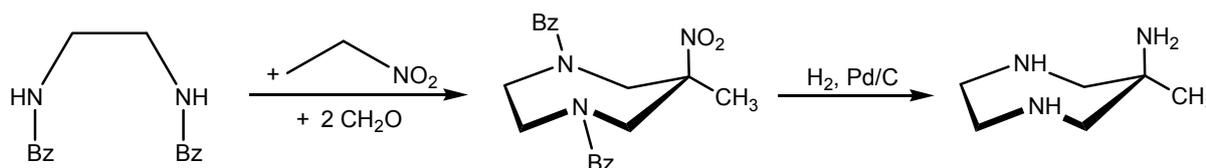
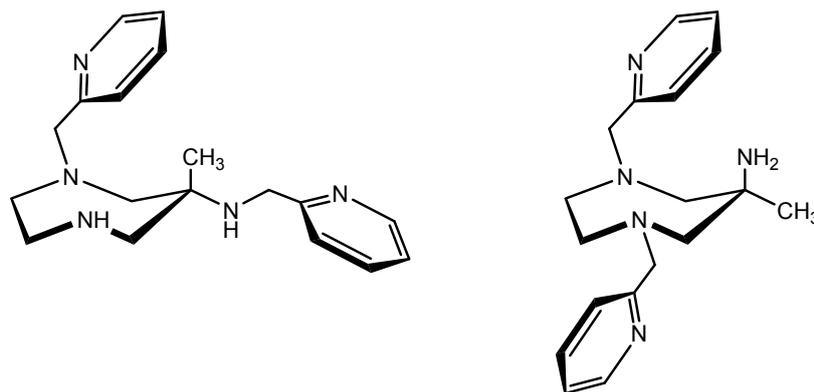


Abb. 2.17: Syntheschema von aaz (Bz = Benzyl-).

### 2.2.1 Umsetzungen mit Pyridin-2-carbaldehyd

Die Umsetzungen von aaz mit Pyridin-2-carbaldehyd erfolgten in analoger Weise zu denen von daza (Kapitel 2.1.2). Auch hier war ein großer Überschuss Alkylierungsreagenz notwendig, um eine möglichst vollständige Umsetzung zu erhalten. Wie bei daza erhielt man ein Gemisch verschieden alkylierter Derivate. Allerdings gelang durch die Aufreinigung über eine Sephadexsäule nach Überführung des Gemischs in die Kupferkomplexe keine vollständige Trennung aller Derivate. Die Vielzahl der sich ausbildenden Banden konnte auch nicht durch Verwendung einer 2 m langen Säule aufgelöst werden. Lediglich ein chirales zweifach alkyliertes Produkt (C<sub>1</sub>-py<sub>2</sub>aaz) vom Typ C (Abb. 2.4) konnte isoliert und charakterisiert werden. Zudem gelang aus einem Produktgemisch die Kristallisation des Cobalt(III)komplexes eines achiralen zweifach alkylierten Derivats vom Typ D (C<sub>S</sub>-py<sub>2</sub>aaz, vgl. Kapitel 3.4.3.2).

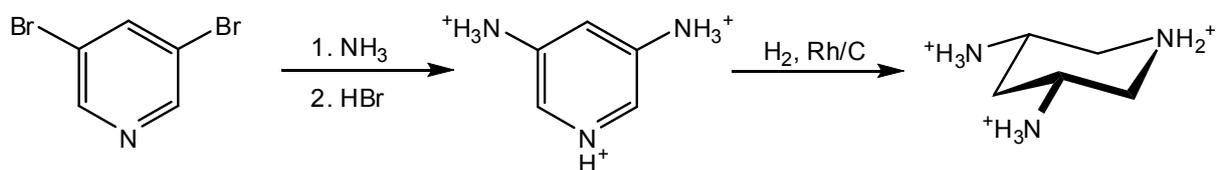


**Abb. 2.18:** Die zweifach alkylierten Derivate  $C_1$ -py<sub>2</sub>aaz (links) und  $C_s$ -py<sub>2</sub>aaz (rechts).

Im Unterschied zu daza findet man hier also ein Derivat, bei welchem die primäre Aminogruppe unalkyliert vorliegt. Der Einfluss der Methylgruppe auf die Orientierung der primären Aminofunktion wurde schon hinlänglich diskutiert.<sup>[18]</sup> Hier zeigt sich, dass das Herausdrängen des Amins aus einer quasiäquatorialen Position offensichtlich auch mit einer Verminderung der Reaktivität dieser Gruppe einhergeht (bekanntlich sind funktionelle Gruppen in axialer Orientierung weniger reaktiv als solche in äquatorialer Stellung). Die Trennprobleme könnten damit erklärt werden, dass nicht wie bei daza aufgrund des im Vergleich zu den endocyclischen Aminen deutlich reaktiveren primären Amins nur drei Derivate, sondern alle fünf Derivate vom Typ **A - E** gebildet werden (in NMR-Spektren eines Reaktionsgemischs kann zumindest auch die Existenz eines einfach alkylierten Derivats nachgewiesen werden). Zusätzlich liegt nicht-derivatisiertes aaz im Produktgemisch vor. Eine Aufreinigung ist folglich aufgrund der Vielzahl der hier auftretenden Derivate deutlich erschwert.

### 2.3 Der Synthesebaustein *cis*-dapi

Die Synthese des all-*cis*-3,5-Diaminopiperidins (*cis*-dapi) aus 3,5-Dibrompyridin wurde von J. Pauly beschrieben (Abb. 2.19).<sup>[53,12]</sup>

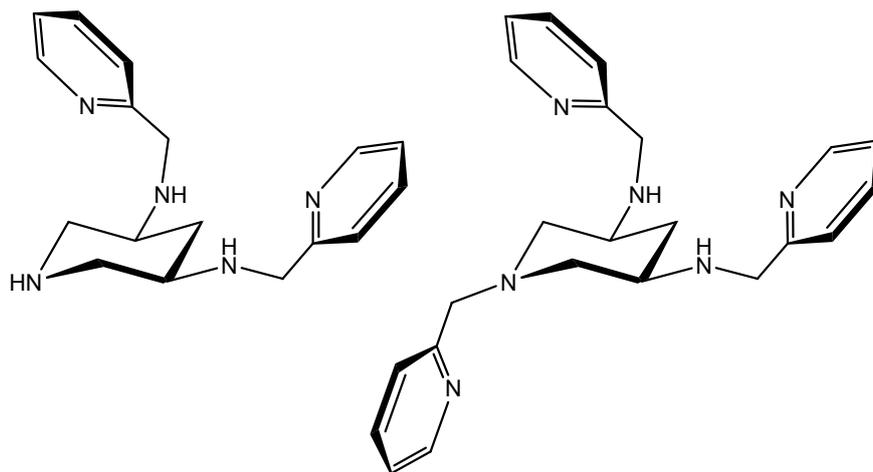


**Abb. 2.19:** Syntheschema von *cis*-dapi.

Auch die Synthese einer Vielzahl von Derivaten des *cis*-dapi ist bereits bekannt.<sup>[53,12]</sup> Allerdings ist die Koordinationschemie dieser Verbindungen noch sehr wenig oder gar nicht untersucht. Das Interesse war im Folgenden vor allem auf die Pyridylmethyl-derivate gerichtet, die für vergleichende Untersuchungen mit den oben beschriebenen daza- und aaz-Derivaten prädestiniert schienen.

### 2.3.1 Umsetzungen mit Pyridin-2-carbaldehyd

Das Triamin *cis*-dapi erwies sich bei den Umsetzungen mit Pyridin-2-carbaldehyd verglichen mit daza oder aaz als deutlich reaktiver. Schon unter Verwendung stöchiometrischer Mengen an Aldehyd gelang eine vollständige Umsetzung. Allerdings zeigte sich, dass bei einem Eduktverhältnis *cis*-dapi : Aldehyd von 1 : 2 nicht ausschließlich das zweifach alkylierte Produkt (py<sub>2</sub>dapi) gebildet wurde, sondern auch wesentliche Mengen des vollständig alkylierten Liganden (py<sub>3</sub>dapi) entstanden. Durch eine Trennung der Kupferkomplexe über eine Sephadexsäule konnten die beiden Derivate (Abb. 2.20) allerdings voneinander getrennt werden. Wie bei Umsetzungen des Triamins daza bildete sich im Falle des 1 : 2 - Derivats aufgrund der besseren Zugänglichkeit der primären Aminogruppen nur eines (in diesem Fall das höher symmetrische) der beiden möglichen Produkte.

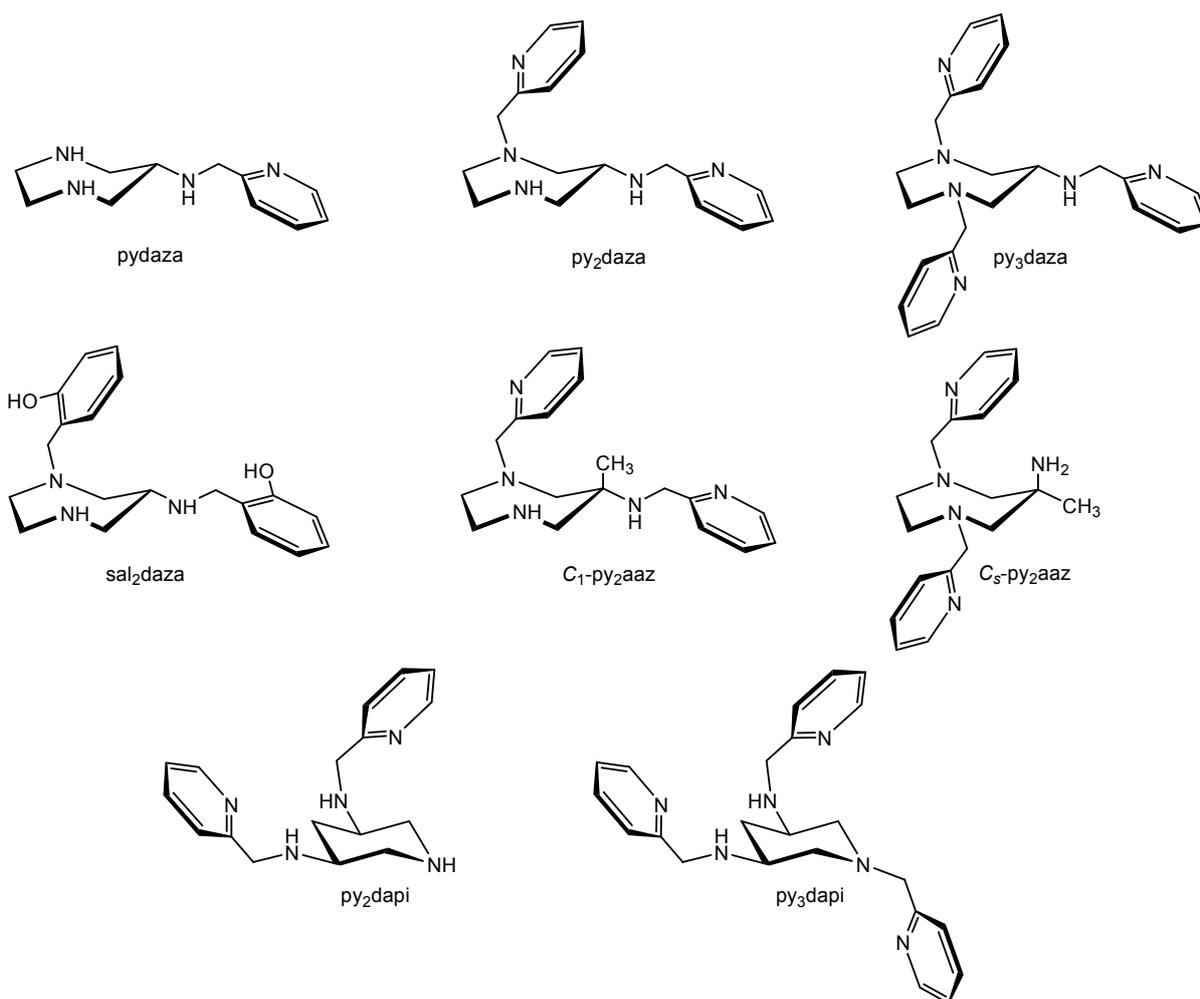


**Abb. 2.20:** Die Derivate py<sub>2</sub>dapi (links) und py<sub>3</sub>dapi (rechts).

## 2.4 Zusammenfassung

Durch reduktive Alkylierung der cyclischen Triamine daza, aaz und *cis*-dapi konnte eine Reihe neuartiger 4-, 5- und 6-zähliger Chelatoren synthetisiert werden (Abb. 2.21). Der Einfluss der zusätzlichen Methylgruppe bei aaz im Vergleich zu daza auf die Reaktivität der exocyclischen Aminogruppe spiegelt sich dabei in der Produktbildung wieder. Die über den gesamten pH-Bereich gut löslichen Pyridylmethyl-derivate stellen eine besonders interessante Gruppe von Liganden dar, deren Koordinationschemie im Folgenden beschrieben wird. Vor allem anhand der Chelatoren pydaza, py<sub>2</sub>daza und py<sub>3</sub>daza soll die Änderung der komplexchemischen Eigenschaften durch schrittweise Erhöhung der Zähigkeit erläutert werden. Wie gezeigt, führt die Einführung von Pyridylmethylgruppen zu einer sukzessiven Azidifizierung der Liganden. Die hohe elektrostatische Repulsion innerhalb des vollständig protonierten siebengliedrigen Grundgerüsts erschwert dabei zusätzlich die Protonierung und führt, beispielsweise im Gegensatz zu dem verwandten Liganden pmaei (vgl. Abb. 1.6),<sup>[24,25]</sup> zur Begünstigung der Aromatenprotonierung. Durch die hohe Azidität der Liganden werden für diese Derivate vor allem im sauren pH-Bereich hervorragende komplexbildende Eigenschaften mit den weicheren, späten Übergangsmetallen erwartet. Einer hohen Komplexstabilität entgegenwirken sollte dabei allerdings die bei Komplexbildung erzwungene ekliptische Orientierung des Ethylendiaminfragments im daza-Grundgerüst.

Während die Untersuchung von Mangan-, Eisen- und Cobaltkomplexen insbesondere aufgrund einer möglichen oxidationskatalytischen Aktivität interessant schien, steht die Frage der Selektivität der Komplexbildung bei Nickel(II)- und Kupfer(II)-Komplexen unter Einflussnahme der Jahn-Teller Verzerrung in dem d<sup>9</sup>-System im Vordergrund. An Komplexen mit einer d<sup>10</sup>-Elektronenkonfiguration (Zn<sup>2+</sup> und Cd<sup>2+</sup>) werden zudem koordinationschemische Einflüsse unter Ausschluss von Ligandenfeldeffekten diskutiert.



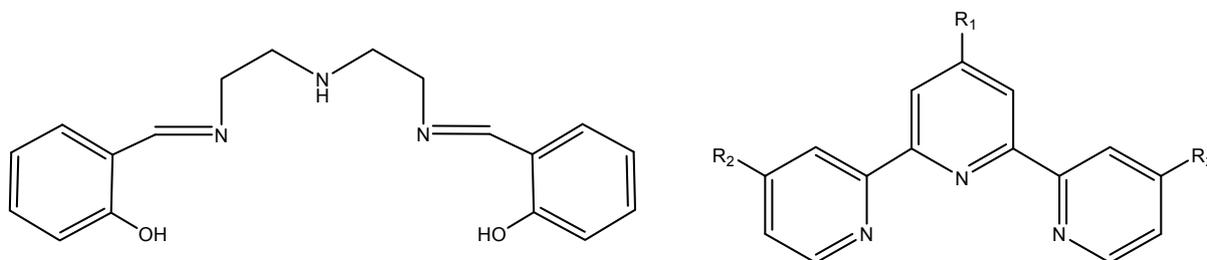
**Abb. 2.21:** Übersicht über die in dieser Arbeit synthetisierten Liganden.

# Kapitel 3

## Koordinationschemische Eigenschaften der Liganden

### 3.1 Komplexe mit Mangan(II)

Für oxidationskatalytische Anwendungen erwiesen sich Mangankomplexe in der Vergangenheit aufgrund der vielseitigen Redoxchemie dieses Elementes (Verbindungen mit Oxidationsstufen -III bis +VII)<sup>[54]</sup> als besonders interessant. In der Waschmittelindustrie begann nach Entdeckung der hohen Bleichwirkung bei Zusatz des H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-aktivierenden Mn<sup>2+</sup>-Komplexes eines tacn-Derivats (Me<sub>3</sub>tacn, Wieghardt et al., 1990)<sup>[9]</sup> eine verstärkte Suche nach katalytisch aktiven Mn-Komplexen.<sup>[55]</sup> Neben einer Vielzahl von Schiff-Base-Komplexen<sup>[56]</sup> gelangten dabei vor allem Komplexe substituierter Terpyridine zum Einsatz, welche hohe Bleichaktivitäten auch bei niedrigen Waschttemperaturen aufwiesen (Abb. 3.1).<sup>[57,58]</sup>



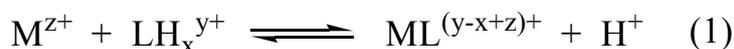
**Abb. 3.1:** Beispiele für einen Schiff-Base Liganden (links) und für Liganden auf Basis des Terpyridins (rechts), deren Mn<sup>2+</sup>-Komplexe als Bleichkatalysatoren wirksam sind.

Wesentliche Voraussetzung für die Eignung von Mn-Komplexen als Bleichkatalysatoren sind neben dem Vorhandensein labiler Koordinationsstellen auch eine hohe Komplexstabilität bei in Waschprozessen gängigen pH-Werten (~ 9 - 11) sowie eine Beständigkeit der Komplexe gegenüber Autoxidation unter diesen Bedingungen. Auch eine hohe Selektivität der Komplexbildung für Mn<sup>2+</sup> ist aufgrund der Anwesenheit von Störionen im Waschwasser (vor allem von Zn<sup>2+</sup>) erwünscht.<sup>[55]</sup>

Die Eigenschaften der  $Mn^{2+}$ -Komplexe der Liganden pydaza, py<sub>2</sub>daza und py<sub>3</sub>daza wurden hinsichtlich dieser notwendigen Voraussetzungen eingehend untersucht, deren mögliche Eignung als H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-aktivierende Bleichkatalysatoren wird im Folgenden diskutiert.

### 3.1.1 Stabilitätskonstanten der Mn(II)-Komplexe

Die Bestimmung der Komplexbildungskonstanten erfolgte mit Hilfe kontinuierlicher, potentiometrischer Titrations. Das diesem Verfahren zugrunde liegende Prinzip beruht auf der Konkurrenz zwischen einem Proton H<sup>+</sup> und einem Metallzentrum M<sup>z+</sup> (= Lewis Säuren) um den Liganden L (= Lewis Base) (Gl. 1):



Unter Komplexbildung erfolgt also eine Freisetzung von Protonen und somit eine Absenkung der Titrationskurve im Vergleich zu der des reinen Liganden. Die Stärke dieser pH-Wert-Absenkung ist ein quantitatives Maß für die Stabilität der Komplexe.

Auf diesem Weg wurden neben den Komplexbildungskonstanten der Pyridylmethyl-derivate des daza auch die nicht literaturbekannten Stabilitätskonstanten des unterivatisierten Triamins daza mit  $Mn^{2+}$  bestimmt.

#### 3.1.1.1 Stabilitätskonstanten von daza

Es wurden potentiometrische Messungen bei 25°C mit Metall : Ligand-Verhältnissen von 1:1, 1:2 und 1:4 im 0.1 M KCl-Medium durchgeführt. Die Ergebnisse der Auswertungen sind in Tabelle 3.1 zusammengefasst. Um ein einheitliches Teilchenmodell zu erhalten, wurden jeweils drei Titrations mit unterschiedlichem M : L-Verhältnis gemeinsam ausgewertet. Die Bildung von bis-Komplexen konnte selbst bei starkem Ligandüberschuss nur ansatzweise (< 15 %) am Ende der Titration beobachtet werden, die Bestimmung einer Konstante schien daher nicht sinnvoll. Auch eine Deprotonierung des [ML]-Komplexes findet nur zu maximal 20 % statt. Tabelle 3.1 beinhaltet daher zwei alternative Auswertungen, eine unter Berücksichtigung einer [MLH<sub>1</sub>]-Spezies (Modell A) und eine unter Ausschluss dieses Teilchens (Modell B). Trotz der grenzwertigen Bestimmbarkeit der Konstante für die deprotonierte Komplexspezies

bekräftigt der hieraus berechnete  $pK_s$ -Wert für die Deprotonierung des [ML]-Komplexes von 10.3 die Existenz dieses Teilchens: Wie im folgenden Kapitel beschrieben, konnten auch für alle Pyridylmethyl-derivate von daza [MLH<sub>1</sub>]-Spezies nachgewiesen werden, wobei in jedem Fall ebenso ein  $pK_s$ -Wert von 10.3 gefunden wurde. Diese Tatsache stützt eine Auswertung der Titrationsen gemäß des Modells A.

**Tab. 3.1:** Titrationsparameter und Stabilitätskonstanten ( $\log\beta_{xyz}$ <sup>[a]</sup>) von Mn<sup>2+</sup> mit daza bei T = 25°C. In Modell B blieb die deprotonierte Spezies bei der Auswertung unberücksichtigt.

| Methode               |                    | Potentiometrie  |               |               |
|-----------------------|--------------------|-----------------|---------------|---------------|
| Titrationstyp         |                    | kontinuierlich  |               |               |
| Verhältnis M : L      |                    | 1 : 1           | 1 : 2         | 1 : 4         |
| Ionenstärke           |                    | 0.1 M KCl       | 0.1 M KCl     | 0.1 M KCl     |
| [L] <sub>t</sub> , mM |                    | 1.0             | 2.0           | 2.0           |
| [M] <sub>t</sub> , mM |                    | 1.0             | 1.0           | 0.5           |
| Mischzeit             |                    | 250 s           | 250 s         | 250 s         |
| Titrationsmittel      |                    | 0.1 M KOH       | 0.1 M KOH     | 0.1 M KOH     |
| Anzahl Messungen n    |                    | 6               | 6             | 6             |
| <b>Modell A</b>       | Messpunkte         | 101 x 0.020 ml  | 90 x 0.040 ml | 69 x 0.040 ml |
|                       | pH-Bereich         | 3.27 - 9.83     | 2.79 - 9.85   | 2.91 - 9.00   |
|                       | $\log\beta_{110}$  | <b>3.27(1)</b>  |               |               |
|                       | $\log\beta_{11-1}$ | <b>-6.99(3)</b> |               |               |
| <b>Modell B</b>       | Messpunkte         | 91 x 0.020 ml   | 80 x 0.040 ml | 69 x 0.040 ml |
|                       | pH-Bereich         | 3.27 - 9.18     | 2.79 - 9.19   | 2.91 - 9.00   |
|                       | $\log\beta_{110}$  | <b>3.33(1)</b>  |               |               |

<sup>[a]</sup>  $\beta_{xyz} = [M_xL_yH_z] \cdot [M]^{-x} \cdot [L]^{-y} \cdot [H]^{-z}$ . Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen wurden berechnet nach  $\sigma = [(\sum(x_i - \bar{x})^2)/(n - 1)]^{1/2}$ . Dabei entspricht  $\bar{x}$  dem Mittelwert aus n Messungen.

Der Ligand daza bildet wie erwartet aufgrund der in d<sup>5</sup>-high-spin Systemen nicht vorhandenen Ligandenfeldstabilisierungsenergie nur sehr schwache Komplexe mit Mn<sup>2+</sup>. Erst ab einem pH-Wert von ~ 7 setzt die Komplexbildung ein, zu Ende der Titration liegt auch bei Ligandüberschuss noch mindestens 30 % freies Mn<sup>2+</sup> vor. Die höhere Affinität des Mn(II) zu O-Donoren äußert sich dann letztlich in einer Niederschlagsbildung von Mn(OH)<sub>2</sub> ab pH ~ 10.

### 3.1.1.2 Stabilitätskonstanten der Pyridylmethyllderivate von daza

Mit den Derivaten pydaza, py<sub>2</sub>daza und py<sub>3</sub>daza wurden potentiometrische Titrationsen mit jeweils äquimolaren Mengen an Mn<sup>2+</sup> und Ligand durchgeführt. Im Falle von pydaza erfolgten zusätzlich Titrationsen mit Metall : Ligand Verhältnissen von 1:4, um eine mögliche Bildung von bis-Komplexen auszuschließen: Ähnlich wie im Falle von daza wurde hier erst ab pH ~ 10 die Bildung geringer Mengen (< 20 %) an 1:2-Komplexen beobachtet, die Werte der Konstanten waren allerdings stark fehlerbehaftet und nicht reproduzierbar. Für die Auswertungen der 1:1-Titrationsen haben diese Spezies keinerlei Bedeutung. Zur Überprüfung der Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichts wurde, wie auch in allen folgenden Titrationsen, eine alkalimetrische Titration acidimetrisch rücktitriert. Tabelle 3.2 fasst die Ergebnisse der Auswertungen zusammen.

**Tab. 3.2:** Titrationsparameter und Stabilitätskonstanten ( $\log\beta_{xyz}$ <sup>[a]</sup>) der Pyridylmethyllderivate des daza mit Mn<sup>2+</sup> bei T = 25°C.

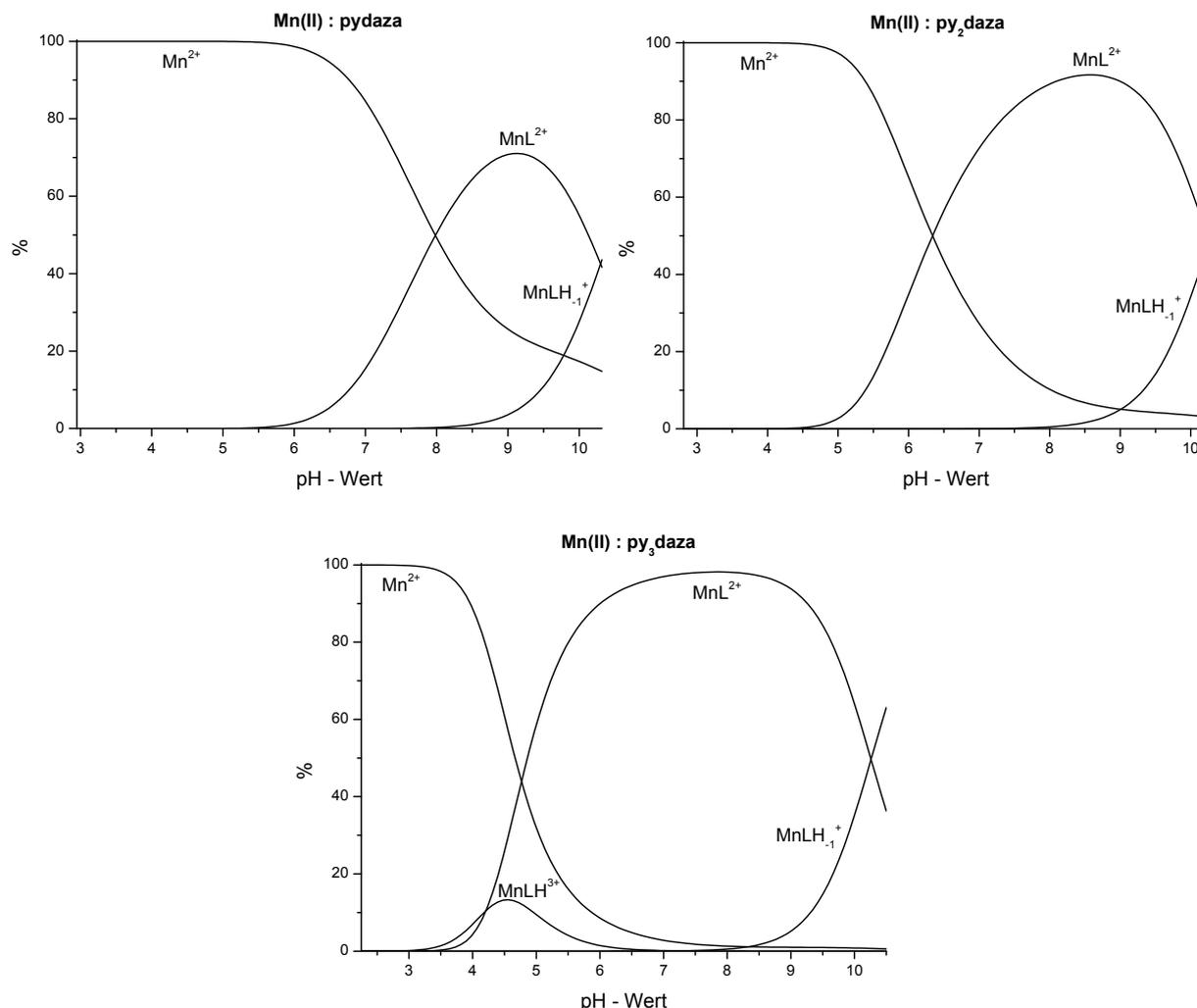
| Ligand                | pydaza          | py <sub>2</sub> daza | py <sub>3</sub> daza |
|-----------------------|-----------------|----------------------|----------------------|
| Methode               | Potentiometrie  | Potentiometrie       | Potentiometrie       |
| Titrationstyp         | kontinuierlich  | kontinuierlich       | kontinuierlich       |
| Ionenstärke           | 0.1 M KCl       | 0.1 M KCl            | 0.1 M KCl            |
| [L] <sub>t</sub> , mM | 0.5             | 0.5                  | 0.5                  |
| [M] <sub>t</sub> , mM | 0.5             | 0.5                  | 0.5                  |
| Mischzeit             | 350 s           | 600 s                | 350 s                |
| Titrationmittel       | 0.1 M KOH       | 0.1 M KOH            | 0.1 M KOH            |
| Messpunkte            | 88 x 0.018 ml   | 93 x 0.020 ml        | 90 x 0.045 ml        |
| pH-Bereich            | 2.95 - 10.32    | 2.81 - 10.25         | 2.25 - 10.50         |
| Anzahl Messungen n    | 6               | 7                    | 6                    |
| $\log\beta_{111}$     | -               | -                    | <b>11.5(1)</b>       |
| $\log\beta_{110}$     | <b>4.60(2)</b>  | <b>6.03(6)</b>       | <b>7.29(2)</b>       |
| $\log\beta_{11-1}$    | <b>-5.70(7)</b> | <b>-4.23(9)</b>      | <b>-2.97(12)</b>     |

<sup>[a]</sup>  $\beta_{xyz} = [M_xL_yH_z] \cdot [M]^{-x} \cdot [L]^{-y} \cdot [H]^{-z}$ . Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen wurden berechnet nach  $\sigma = [(\sum(x_i - \bar{x})^2)/(n - 1)]^{1/2}$ . Dabei entspricht  $\bar{x}$  dem Mittelwert aus n Messungen.

Man beobachtet einen Stabilitätswachst des [ML]-Komplexes von daza hin zu py<sub>3</sub>daza um etwa 1.3  $\log\beta$ -Einheiten pro hinzugefügte Pyridylmethylgruppe. Dieser Befund lässt vermuten, dass eine Erhöhung der Zähigkeit des Liganden auch in der

Tat eine Erhöhung der Zahl der im Komplex an das Zentralatom koordinierenden Donoratome zur Folge hat. Damit einher geht auch in jedem Schritt die Ausbildung eines zusätzlichen Chelat-5-Rings, welche die höhere Stabilität mitbegründet. Insgesamt sind die Mn(II)-Komplexe allerdings nur mäßig stabil, die Stabilitätskonstanten liegen alle im Bereich von für 1:1-Komplexe 3-zähliger Terpyridinderivate gefundenen Werten mit  $Mn^{2+}$ .<sup>[58]</sup> Der  $pK_s$ -Wert für die Deprotonierung eines koordinierenden Wassermoleküls liegt in allen Komplexen bei 10.3 und ist somit wenig niedriger als im  $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$ -Komplex ( $pK_s = 10.9$ ).<sup>[8]</sup> Unter Annahme einer oktaedrischen Koordinationsumgebung müsste im Falle von  $py_3daza$  die Bildung dieser Hydroxospezies auf Kosten einer Mn–N-Bindung erfolgen. Ebenso bestünde in Komplexen mit Mn(II), welche keine Ligandenfeldstabilisierungsenergie besitzen, durchaus die Möglichkeit zur Erweiterung der oktaedrischen Koordinationssphäre. So ist eine Reihe von  $Mn^{2+}$ -Komplexen mit Koordinationszahl 7 bekannt,<sup>[42]</sup> welche auch im Falle des hier vorliegenden Komplexes mit  $py_3daza$  in Betracht gezogen werden muss. Im System Mn(II) :  $py_3daza$  kann zusätzlich als Minorspezies die Bildung eines protonierten Teilchens [MLH] mit einem  $pK_s$ -Wert von 4.2 beobachtet werden.

Wie die Teilchenverteilungen in Abb. 3.2 zeigen, wird der Beginn der Komplexbildung mit jedem zusätzlichen Pyridylmethylrest um etwa eine pH-Einheit in den sauren Bereich verschoben. Bei dem Liganden  $pydaza$  liegen allerdings auch am Ende der Titration noch wesentliche Mengen an freiem  $Mn^{2+}$  in Lösung vor, was schließlich zum unerwünschten Ausfällen von  $Mn(OH)_2$  und Autoxidation zu Braunstein führt. Auch beim Liganden  $py_2daza$  ist oberhalb von pH 10.3 die Bildung eines Niederschlags zu beobachten. Am ehesten geeignet für einen Einsatz als Bleichkatalysator in Waschmitteln schien aus Sicht der Stabilität der Mangankomplexe der Ligand  $py_3daza$ . Während bei einer vollständigen Koordination des 6-zähligen Liganden bei einer oktaedrischen Koordinationsumgebung des Zentralatoms keine freien Koordinationsstellen zur Bindung und Aktivierung von  $H_2O_2$  zur Verfügung stünden, deutet an dieser Stelle bereits die Existenz einer  $[MLH_{-1}]$ -Spezies auf das Vorliegen einer höheren Koordinationszahl bzw. auf eine mögliche Substitution eines Ligand-Stickstoffdonors durch andere in Lösung vorliegende einzählige Liganden ( $H_2O$ ,  $OH^-$ ,  $Cl^-$ ,  $H_2O_2$ ...) hin (vgl. auch Kapitel 3.6.2).



**Abb. 3.2:** Mit HYSS berechnete Teilchenverteilungen der Mn(II) : L - Systeme von pydaza, py<sub>2</sub>daza und py<sub>3</sub>daza mit  $[M]_t = [L]_t = 0.5 \text{ mM}$ .

### 3.1.2 Spinzustand der Mn(II)-Komplexe

Die im vorhergehenden Kapitel festgestellte regelmäßige Zunahme der Komplexstabilitäten bei Erhöhung der Ligandzähigkeit ( $\rightarrow$  keine Spinumkehr) sowie die nur schwache Färbung der Mangankomplexe ( $\rightarrow$  nur interkombinationsverbotene d-d-Übergänge) lässt vermuten, dass es sich in allen Fällen um  $d^5$ -high-spin Komplexe handelt. Zur Verifizierung dieser Annahme wurde der Spinzustand der Komplexe mit der Methode nach Evans ermittelt.<sup>[59]</sup> Hierbei wird mit Hilfe eines  $^1\text{H-NMR}$ -Experiments der Einfluss einer paramagnetischen Substanz (also des zu untersuchenden Komplexes) auf die chemische Verschiebung eines Referenzsignals (3 % tert-Butanol) untersucht. Aus der Differenz der chemischen Verschiebung dieses Resonanzsignals mit und ohne paramagnetischer Substanz in Hz errechnet sich das effektive mag-

netische Moment unter Verwendung der von D. H. Grant für die Massenssuszeptibilität des Lösungsmittels vorgeschlagenen Näherungen<sup>[60]</sup> sowie in Anpassung an den im Bruker Avance 400 verwendeten Kryomagneten (hier ergibt sich eine Gerätekonstante  $k = 0.00219$ )<sup>[61]</sup> nach der Formel:

$$\mu_{\text{eff}} = 0.00219 \cdot \left(T \cdot \frac{\delta\nu}{c}\right)^{1/2}$$

$\mu_{\text{eff}}$  = effektives magnetisches Moment in B.M.

T = Temperatur in K (294 K für alle Messungen)

$\delta\nu$  = Änderung der chemischen Verschiebung in Hz

c = Konzentration der paramagnetischen Substanz in mol/l

Die Zahl der ungepaarten Elektronen n erhält man dann unter Annahme von 'spin-only'-Beiträgen mit der Beziehung:

$$n \approx -1 + \sqrt{\mu_{\text{eff}}^2 + 1}$$

Als Lösungsmittel wurde MeOD verwendet und die Proben unter Annahme vollständiger Komplexbildung in situ aus einem Metallsalz ( $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) und einem leichten Überschuss an deprotoniertem Ligand angesetzt. Die Ergebnisse in Tab. 3.3 bestätigen, dass sich alle Komplexe im high-spin Zustand befinden.

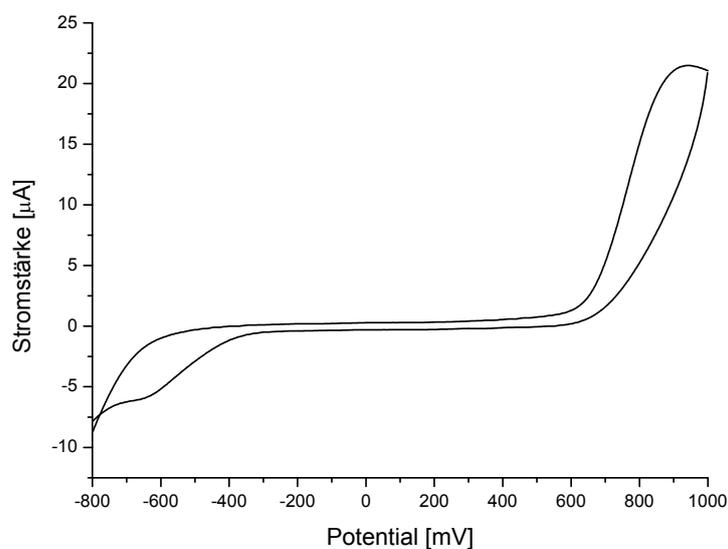
**Tab. 3.3:** Mit der Methode nach Evans für  $\text{Mn}^{2+}$ -Komplexe ermittelte Spinzustände.

|                               | <b><math>\text{Mn}^{2+}</math> : pydaza</b> | <b><math>\text{Mn}^{2+}</math> : py<sub>2</sub>daza</b> | <b><math>\text{Mn}^{2+}</math> : py<sub>3</sub>daza</b> |
|-------------------------------|---|---|---|
| Lösungsmittel                 | MeOD  | MeOD  | MeOD  |
| c(Komplex) [mmol/l]           | 47.9  | 46.9  | 29.8  |
| $\delta\nu$ [Hz]              | 1350  | 1204  | 753   |
| $\mu_{\text{eff}}$ [B.M.]     | 6.30  | 6.02  | 5.97  |
| Zahl ungepaarter Elektronen n | 5.38  | 5.10  | 5.05  |
| <b>Spinzustand</b>            | <b>d<sup>5</sup>-high-spin</b>              | <b>d<sup>5</sup>-high-spin</b>                          | <b>d<sup>5</sup>-high-spin</b>                          |

Die Tatsache, dass auch das Ligandenfeld von  $\text{py}_3\text{daza}$  nicht stark genug ist, um eine  $d^5$ -low-spin Konfiguration zu erzwingen, wird dadurch gestützt, dass auch die  $\text{Mn}^{2+}$ -Komplexe der verwandten 6-zähligen Liganden  $\text{py}_3\text{tacn}^{[20]}$  und  $\text{py}_3\text{tach}^{[29]}$  (vgl. Abb. 1.6) eine  $d^5$ -high-spin Konfiguration aufweisen. Es ist allerdings anzumerken, dass sich in diesen Experimenten, zumindest in den Komplexen mit  $\text{pydaza}$  und  $\text{py}_2\text{daza}$ , die Art der zusätzlich koordinierenden labilen Liganden ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MeOD}$ ) von der in den Titrationsexperimenten oder cyclovoltammetrischen Messungen unterscheiden kann.

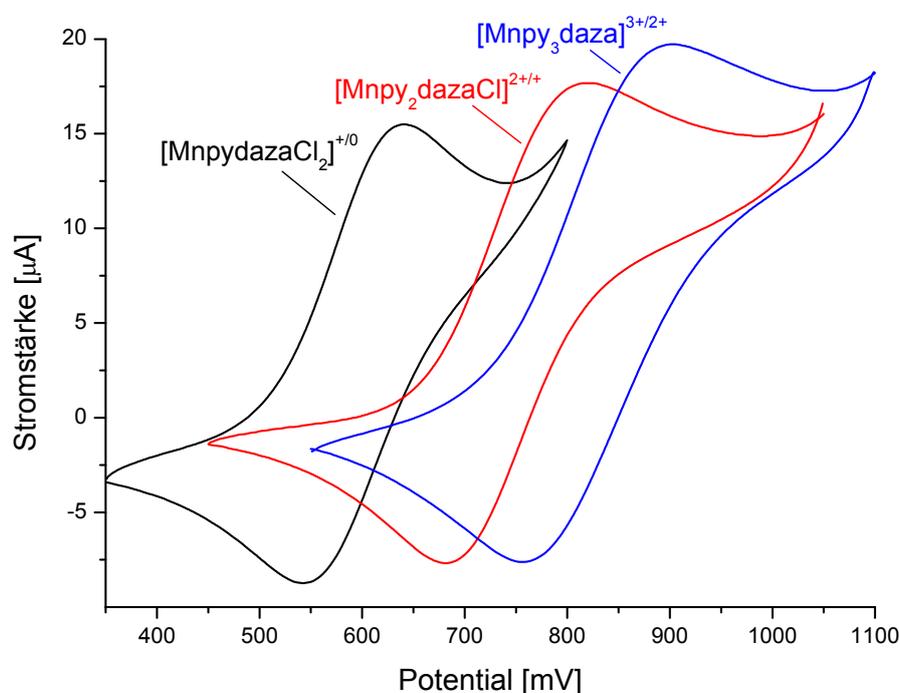
### 3.1.3 Cyclovoltammetrische Messungen

Die redoxchemischen Eigenschaften der  $\text{Mn(II)}$ -Komplexe von  $\text{pydaza}$ ,  $\text{py}_2\text{daza}$  und  $\text{py}_3\text{daza}$  wurden mittels cyclovoltammetrischer Messungen untersucht. Als Lösungsmittel wurde Acetonitril (0.1 M  $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$  als Leitelektrolyt) verwendet, die Komplexe (5 mM) wurden in situ aus einem Metallsalz ( $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  /  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) und mit einem leichten Überschuss der zuvor über einen Anionenaustauscher deprotonierten Liganden angesetzt. Die Redoxaktivität der reinen Liganden wurde durch Messungen ohne Zusatz eines Metallsalzes untersucht. Wie in Abb. 3.3 am Beispiel des  $\text{py}_3\text{daza}$  gezeigt, erhielt man bei allen Liganden irreversible Oxidations-/Reduktionspeaks zwischen +650 und +1000 mV sowie bei etwa -650 mV.



**Abb. 3.3:** Cyclovoltammogramm von  $\text{py}_3\text{daza}$  in Acetonitril gemessen mit einer Goldelektrode gegen eine  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ -Referenzelektrode (Scangeschwindigkeit  $v = 200\text{mV/s}$ ).

Die Cyclovoltammogramme der Mangankomplexe der drei daza-Derivate sind in Abb. 3.4 dargestellt. Im Falle von pydaza und py<sub>2</sub>daza konnten mit Lösungen, die mit Mn(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> angesetzt wurden, keine (quasi-)reversiblen Signale erhalten werden. Nach Zugabe einer Spatelspitze KCl und Rühren für etwa 10 Minuten war ein quasi-reversibles Redoxverhalten zu beobachten bei gleichem Halbstufenpotential wie von Komplexlösungen, die direkt mit MnCl<sub>2</sub> angesetzt wurden. Dies spricht dafür, dass in den vermessenen Komplexen der beiden Derivate die zu einer oktaedrischen Koordinationsumgebung fehlenden Positionen von Chloridionen eingenommen werden (im Mn : pydaza - Komplex gilt das zumindest für eine der beiden labilen Koordinationsstellen).



**Abb. 3.4:** Cyclovoltammogramme der Mn<sup>3+/2+</sup>-Komplexe von pydaza (Au-Elektrode,  $v = 100$  mV/s), py<sub>2</sub>daza (Pt-Elektrode,  $v = 100$  mV/s) und py<sub>3</sub>daza (Pt-Elektrode,  $v = 50$  mV/s) in Acetonitril gemessen gegen eine Ag/AgCl-Referenzelektrode.

In allen Fällen erhält man quasireversible Cyclovoltammogramme. Eine Auftragung der Wurzel der Scangeschwindigkeit gegen den kathodischen Peakstrom zeigt für jedes Redoxpaar einen linearen Zusammenhang, welcher diffusionskontrolliertes Verhalten beweist. Die im Vergleich bei den kathodischen Peaks beobachteten höheren Ströme auf anodischer Seite (in Tab. 3.4 ausgedrückt durch den von der

Scangeschwindigkeit  $v$  nahezu unabhängigen Quotienten  $i_{pa} / i_{pk}$ <sup>[62]</sup>) können erklärt werden durch eine Überlagerung von Strömen, welche bei Oxidation der im leichten Überschuss vorliegenden freien Liganden in diesen Bereichen auftreten (vgl. Abb. 3.3). Auffallend ist auch die deutlich höhere Peakseparation in den Systemen mit  $py_2daza$  und  $py_3daza$ . Ursache hierfür könnte die mit der aufwändigeren Sterik der Liganden einhergehende zunehmend schwierigere Umordnung der Koordinationssphäre bei Oxidation bzw. Reduktion sein. Dieser Effekt könnte zudem durch die in Mn(III)-high-spin Komplexen auftretende Jahn-Teller-Verzerrung verstärkt werden.

**Tab. 3.4:** Cyclovoltammetrische Daten der  $Mn^{3+/2+}$ -Komplexe von  $pydaza$ ,  $py_2daza$  und  $py_3daza$  verglichen mit Daten der  $Mn^{3+/2+}$ -Komplexen von  $py_2tacn$ <sup>[a]</sup> und  $py_3tacn$ <sup>[b]</sup>.

|                                    | $E_{1/2}$ vs.<br>Ag/AgCl<br>[V] | $E_{1/2}$ vs.<br>Fc <sup>+</sup> /Fc<br>[V] | $\Delta E$ <sup>[c]</sup><br>[mV] | $i_{pa} / i_{pk}$ <sup>[d]</sup> | Elektrode       |
|------------------------------------|---------------------------------|---|-----------------------------------|----------------------------------|-----------------|
| $[MnpydazaCl_2]^{+/0}$             | +0.60                           | +0.13                                       | 71                                | 2.21                             | Gold            |
| $[Mnpy_2dazaCl]^{2+/+}$            | +0.75                           | +0.29                                       | 122                               | 1.48                             | Platin          |
| $[Mnpy_3daza]^{3+/2+}$             | +0.84                           | +0.36                                       | 115                               | 1.50                             | Platin          |
| $[Mnpy_2tacn(H_2O)]^{3+/2+, [33]}$ | -                               | +0.41                                       | 66                                | 1                                | Glaskohlenstoff |
| $[Mnpy_3tacn]^{3+/2+, [20]}$       | -                               | +0.77                                       | 245                               | -                                | Glaskohlenstoff |

<sup>[a]</sup>  $py_2tacn$  = 1,4-Bis(2-pyridylmethyl)-1,4,7-triazacyclononan; <sup>[b]</sup>  $py_3tacn$  = 1,4,7-Tris(2-pyridylmethyl)-1,4,7-triazacyclononan; <sup>[c]</sup> die Peakseparation  $\Delta E$  wurde bei einer Scangeschwindigkeit von 100 mV/s bestimmt; <sup>[d]</sup>  $i_{pa}$  = anodischer Peakstrom;  $i_{pk}$  = kathodischer Peakstrom.

Im Vergleich zum  $Mn^{3+/2+}$ -Aquaion ( $E^0 = +1.51$  V vs. NHE)<sup>[51]</sup> erfolgt mit diesen Liganden im Allgemeinen eine Stabilisierung der dreiwertigen Oxidationsstufe (Tab. 3.4). Ausgehend von  $pydaza$  verschieben sich jedoch die Halbstufenpotentiale mit jedem hinzugefügten Pyridylmethylsubstituenten in den positiven Bereich. Dies entspricht einer Begünstigung der niedrigeren Oxidationsstufe. Der Effekt beruht auf dem Austausch des reinen Donorliganden  $Cl^-$  durch die Pyridinstickstoffatome in der Koordinationssphäre des Mangans, welche neben  $\sigma$ -Donor- auch  $\pi$ -Akzeptoreigenschaften besitzen. Gleichzeitig wird eine Oxidation auch durch die zunehmende Komplexladung bei Ersatz eines negativ geladenen ( $Cl^-$ ) durch einen neutralen Liganden erschwert. Ein ähnlicher Trend ist auch für das Halbstufenpotential der Mn-Komplexe von Pyridylmethylderivaten des verwandten Grundgerüsts  $tacn$ <sup>[20,33]</sup> zu erkennen (Tab. 3.4). Insgesamt ist die Stabilisierung von  $Mn^{3+}$  vor allem bei dem

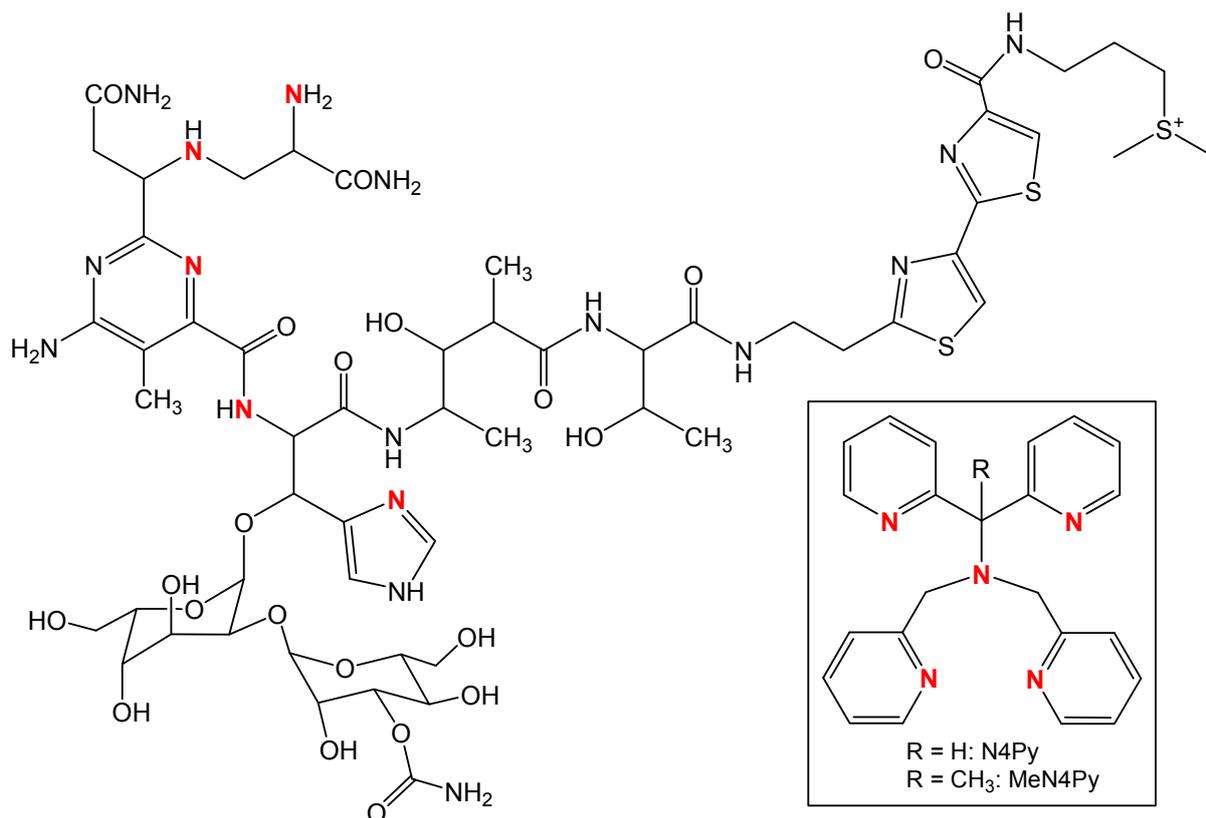
dreifach alkylierten Derivat  $\text{py}_3\text{tacn}$  (vgl. auch Abb. 1.6) deutlich weniger stark ausgeprägt als bei dem vergleichbaren Liganden  $\text{py}_3\text{daza}$ .

### 3.1.4 Katalytische Aktivität der Mn(II)-Komplexe

Zusammenfassend betrachtet bilden die drei Pyridylmethyllderivate von  $\text{daza}$  mit Mn(II)  $d^5$ -high-spin Komplexe mäßiger Stabilität, deren Oxidation zur Mn(III)-Spezies im Vergleich zum  $\text{Mn}^{2+}$ -Aquaion begünstigt ist. Die bleichende Wirkung dieser Mangan(II)-Komplexe unter Aktivierung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  wurde durch die Firma CIBA Spezialitätenchemie Grenzach GmbH untersucht. Dabei wurden die Komplexe in den Waschprozess von mit standardisierten Testflecken versehenem Waschgut, im für solche Prozesse üblichen alkalischen Milieu ( $\text{pH} \sim 10$ ), integriert und der Grad der Fleckenentfernung anschließend bestimmt. Bei allen Derivaten war jedoch keine nennenswerte Bleichwirkung zu beobachten.<sup>[63]</sup> Da der genaue Reaktionsmechanismus der Peroxidaktivierung bis heute nicht vollständig aufgeklärt ist (wahrscheinlich sind höhervalente Manganspezies beteiligt),<sup>[55]</sup> kann über die fehlende katalytische Aktivität der Derivate nur spekuliert werden: Während dies bei dem Derivat  $\text{pydaza}$  mitunter auf die schwache Komplexbildung zurückzuführen ist, liegt die Ursache beim Liganden  $\text{py}_3\text{daza}$  eher auf Seiten der für eine katalytische Aktivierung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  fehlenden Koordinationsstellen im Komplex. Selbst unter Annahme, dass im Komplex Koordinationszahl 7 vorliegt, könnte die nur eine vorhandene labile Koordinationsstelle für die geringe Bleichwirkung verantwortlich sein: Wie später am Beispiel von Eisenkomplexen beschrieben (vgl. Kapitel 4), sind für bestimmte katalytische Prozesse mindestens zwei *cis*-labile Positionen zur Aktivierung von Wasserstoffperoxid (beispielsweise unter Bildung eines  $\eta^2$ -(Hydro-)Peroxo-komplexes) notwendig.

## 3.2 Komplexe mit Eisen(II)

Eine wohl noch größere Bedeutung für oxidationskatalytische Anwendungen als Mangankomplexen kommt Eisenkomplexen von Liganden mit einem gemischten Donorsatz aus aliphatischen Amininen und Pyridinstickstoffatomen zu. Neben dem Einsatz als Bleichkatalysatoren in der Waschmittelindustrie<sup>[55]</sup> steht dabei die Modellierung aktiver Zentren in Metalloproteinen im Fokus des Interesses: Als Beispiel sei das Enzym Catechol-Dioxygenase genannt, welches in Mikrobakterien zum Abbau von Dihydroxybenzol unter Bildung offenkettiger, nicht aromatischer Kohlenwasserstoffe genutzt wird.<sup>[64]</sup> Als reaktive Spezies treten hier sowohl ein nicht Häm-Fe(III)-Zentrum als auch Fe(II)- und Mn(II)-Zentren auf, wobei sich Reaktionsverlauf und Produktbildung jeweils unterscheiden. Auch die Wirkweise des aus der Natur gewonnen Antitumorwirkstoffes Bleomycin (Abb. 3.5), welcher als 5-zähliger Ligand in Fe(II)-Komplexen zur oxidativen Spaltung von DNA mit O<sub>2</sub> befähigt ist, wurde anhand einer Vielzahl von Modellkomplexen studiert.<sup>[64,65]</sup> Nicht zuletzt spielen sowohl Fe(II)- als auch Fe(III)-Komplexe in der Katalyse von Reaktionen ungesättigter Kohlenwasserstoffe zu Epoxiden und Diolen (vgl. Kapitel 4) sowie in der Hydroxylierung von Alkanen eine zentrale Rolle.<sup>[66]</sup> Allen hier genannten Bereichen gemeinsam ist die Aktivierung eines Oxidationsmittels (z.B. O<sub>2</sub> oder H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) unter Bildung einer reaktiven Spezies (sei es eines hochvalenten Eisenzentrums oder radikalischer Zwischenprodukte) mit Hilfe eines niedervalenten Eisenkomplexes zumeist 4- oder 5-zähliger Liganden. Es ist daher auch nicht verwunderlich, dass für alle Problemstellungen immer wieder sehr ähnliche Modellsysteme untersucht wurden. Dabei stechen der Ligand N4Py (Abb. 3.5) und einige verwandte Vertreter hervor,<sup>[67]</sup> deren Eisenkomplexe hohe katalytische Aktivität sowohl in Waschmitteln als auch in der Oxidation organischer Substrate aufweisen.<sup>[68,69]</sup> Die strukturelle Ähnlichkeit der Pyridylmethyl-derivate des daza erweckte die Hoffnung auf eine vergleichbare oxidationskatalytische Aktivität. Eine koordinationschemische Untersuchung ihrer Fe(II)- sowie Fe(III)-Komplexe sollte Gemeinsamkeiten und Unterschiede zu dem N4Py-System aufdecken. Die Eignung dieser Verbindungen als Oxidationskatalysatoren in Epoxidierungs- und *cis*-Dihydroxylierungsreaktionen ist in Kapitel 4 beschrieben.



**Abb. 3.5:** Der in Eisenkomplexen als 5-zähliger Ligand auftretende Antitumorwirkstoff Bleomycin und die als Modellsysteme dienenden Liganden N4Py und MeN4Py (Kasten). Die im Komplex koordinierenden Atome sind fett gedruckt.

### 3.2.1 Stabilitätskonstanten der Fe(II)-Komplexe

Die Bestimmung der Komplexstabilitäten der  $\text{py}_x\text{daza}$ -Derivate mit  $\text{Fe}^{2+}$  im wässrigen Medium (0.1 M KCl-Medium) unter Verwendung potentiometrischer Titrations erfolgte in gleicher Weise wie bei den  $\text{Mn}^{2+}$ -Komplexen beschrieben. Aufgrund der Oxidationsempfindlichkeit der  $\text{Fe}^{2+}$ -Komplexe wurde hier allerdings mit Argon entgastes Wasser zum Ansetzen der Lösungen sowie Argon während der Titrations zum Schutz vorm Eindringen von Luftsauerstoff und  $\text{CO}_2$  verwendet. In allen Fällen erwies sich eine Mischzeit von 300 s zur Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichts als ausreichend. Die Stabilitätskonstanten sind zusammen mit den Titrationsparametern in Tabelle 3.5 zusammengestellt.

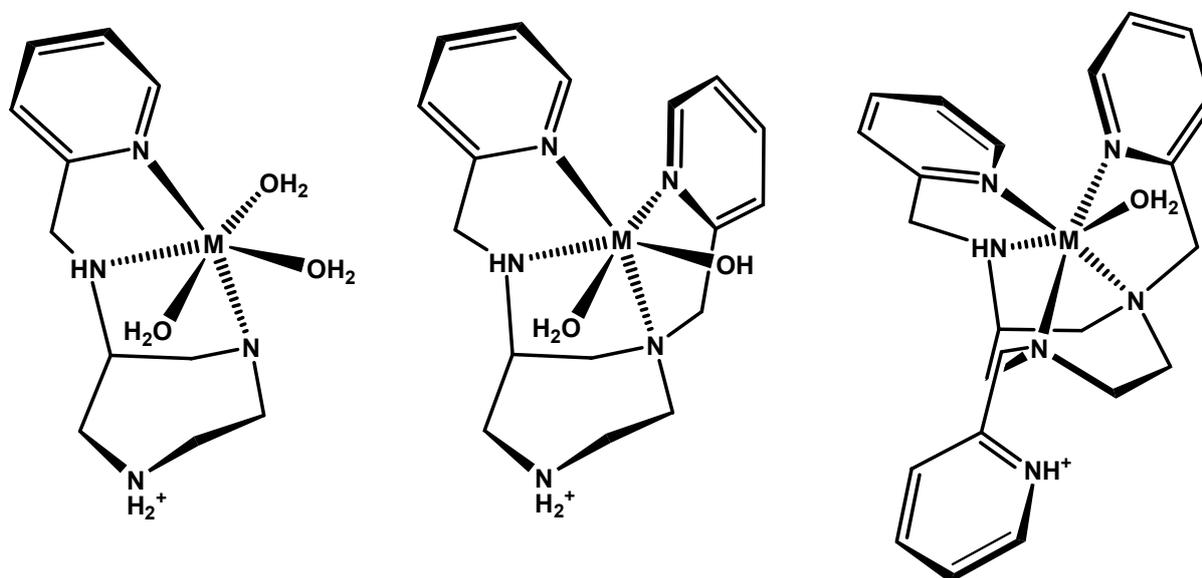
**Tab. 3.5:** Titrationsparameter und Stabilitätskonstanten ( $\log\beta_{xyz}^{[a]}$ ) der Pyridylmethyl-derivate des daza mit  $\text{Fe}^{2+}$  bei  $T = 25^\circ\text{C}$ .

| Ligand                | pydaza          | py <sub>2</sub> daza | py <sub>3</sub> daza |
|-----------------------|-----------------|----------------------|----------------------|
| Methode               | Potentiometrie  | Potentiometrie       | Potentiometrie       |
| Titrationstyp         | kontinuierlich  | kontinuierlich       | kontinuierlich       |
| Ionenstärke           | 0.1 M KCl       | 0.1 M KCl            | 0.1 M KCl            |
| [L] <sub>t</sub> , mM | 0.5             | 0.5                  | 0.5                  |
| [M] <sub>t</sub> , mM | 0.5             | 0.5                  | 0.5                  |
| Mischzeit             | 300 s           | 300 s                | 300 s                |
| Titrationmittel       | 0.1 M KOH       | 0.1 M KOH            | 0.1 M KOH            |
| Messpunkte            | 50 x 0.017 ml   | 71 x 0.020 ml        | 69 x 0.035 ml        |
| pH-Bereich            | 4.08 - 9.84     | 3.07 - 9.47          | 2.71 - 10.53         |
| Anzahl Messungen n    | 5               | 6                    | 5                    |
| $\log\beta_{111}$     | <b>12.8(1)</b>  | <b>13.79(3)</b>      | -                    |
| $\log\beta_{110}$     | <b>8.04(2)</b>  | <b>9.91(2)</b>       | <b>10.91(6)</b>      |
| $\log\beta_{11-1}$    | <b>-1.42(3)</b> | <b>0.94(5)</b>       | <b>1.34(6)</b>       |

<sup>[a]</sup>  $\beta_{xyz} = [\text{M}_x\text{L}_y\text{H}_z] \cdot [\text{M}]^{-x} \cdot [\text{L}]^{-y} \cdot [\text{H}]^{-z}$ . Die angegebenen Standardabweichungen wurden berechnet nach  $\sigma = [(\sum(x_i - \bar{x})^2)/(n - 1)]^{1/2}$ . Dabei entspricht  $\bar{x}$  dem Mittelwert aus n Messungen.

Man beobachtet erwartungsgemäß eine deutliche Zunahme der Komplexstabilitäten bei allen Derivaten im Vergleich zu Komplexen mit Mn(II). Für die nicht literaturbekannte Stabilitätskonstante des [ML]-Komplexes von daza lässt sich aus den Konstanten für  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,<sup>[14]</sup> und  $\text{Ni}^{2+}$ ,<sup>[14]</sup> über die Stabilitätsreihe nach Irving-Williams ein Wert von  $\log\beta \sim 5.7$  abschätzen. Auch hier zeigt sich also eine deutliche Erhöhung der Komplexstabilität von daza hin zu py<sub>3</sub>daza mit jedem neu hinzukommenden Donoratom. Ein Vergleich mit den Stabilitätskonstanten der  $\text{Fe}^{2+}$ -Komplexe von N4Py [ $\log\beta = 8.60(2)$ ]<sup>[70]</sup> und MeN4Py [ $\log\beta = 9.89(6)$ ]<sup>[70]</sup> zeigt, dass der ebenfalls 5-zählige Ligand py<sub>2</sub>daza  $\text{Fe}^{2+}$ -Komplexe gleicher Stabilität bildet wie der letztgenannte Ligand. Die eigentlich aufgrund des stärkeren Grads der Vororientierung des cyclischen Grundgerüsts erwartete höhere Stabilität für py<sub>2</sub>daza im Vergleich zu MeN4Py wird dabei offenbar durch die bei Koordination an ein Metallzentrum auftretenden Torsionsspannungen im siebengliedrigen Grundgerüst wieder aufgehoben. Die Tendenz zur Bildung protonierter Spezies [MLH] im Falle von pydaza ( $pK_s = 4.80$ ) und py<sub>2</sub>daza ( $pK_s = 3.88$ ) unterstützt diese Vermutung, da die Protonierung einer endocyclischen Aminofunktion in beiden Fällen zur Aufhebung der ungünstigen ekli-

tischen Orientierung im Grundgerüst führen könnte (Abb. 3.6). Dagegen wäre in Komplexen mit dem Derivat py<sub>3</sub>daza die Protonierung eines aliphatischenamins nur unter gleichzeitiger Spaltung einer M–N Bindung zu einem Pyridinring möglich.



**Abb. 3.6:** Strukturvorschläge für [MLH]-Komplexe von pydaza, py<sub>2</sub>daza und py<sub>3</sub>daza (von links nach rechts). Im Komplex mit py<sub>3</sub>daza müsste die Protonierung unter Erhalt einer 5-zähligen Koordination an einem Pyridinring erfolgen: Die ekliptische Orientierung des N<sub>endo</sub>–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–N<sub>endo</sub>-Fragments bliebe dabei bestehen.

### 3.2.2 Spinzustand der Fe(II)-Komplexe

Die Untersuchung des Spinzustands der Fe(II)-Komplexe im aprotischen Lösungsmittel DMSO-*d*<sub>6</sub> erfolgte mit der Methode nach Evans. Die Komplexlösungen wurden aus den deprotonierten Liganden und FeCl<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>O unter einer Inertgasatmosphäre angesetzt. Wie aus Tab. 3.6 hervorgeht befinden sich alle Komplexe im d<sup>6</sup>-high-spin Zustand. Im Falle des Liganden py<sub>3</sub>daza war dies insofern nicht unbedingt zu erwarten, als dass die Fe(II)-Komplexe der verwandten 6-zähligen Liganden py<sub>3</sub>tacn<sup>[19,20]</sup> und py<sub>3</sub>tach<sup>[71]</sup> sowohl im Festkörper als auch in Lösung eine d<sup>6</sup>-low-spin Elektronenkonfiguration aufweisen. Allerdings konnte für beide Systeme gezeigt werden, dass schon durch leichte Variation der Ligandgeometrie eine Spinumkehr hervorgerufen werden kann: So führt eine Vergrößerung oder Öffnung des neungliedrigen Ring-systems bei py<sub>3</sub>tacn<sup>[19]</sup> sowie einfache Derivatisierungen der Aromaten bei py<sub>3</sub>tach<sup>[30]</sup> in beiden Fällen zu Liganden, deren Fe(II)-Komplexe bei RT in einer high-spin

Elektronenkonfiguration vorliegen. Offenbar ist die Ursache der Begünstigung der high-spin Konfiguration bei py<sub>3</sub>daza in einem schwächeren Ligandenfeld bedingt durch die Sterik des Ligandsystems zu suchen.

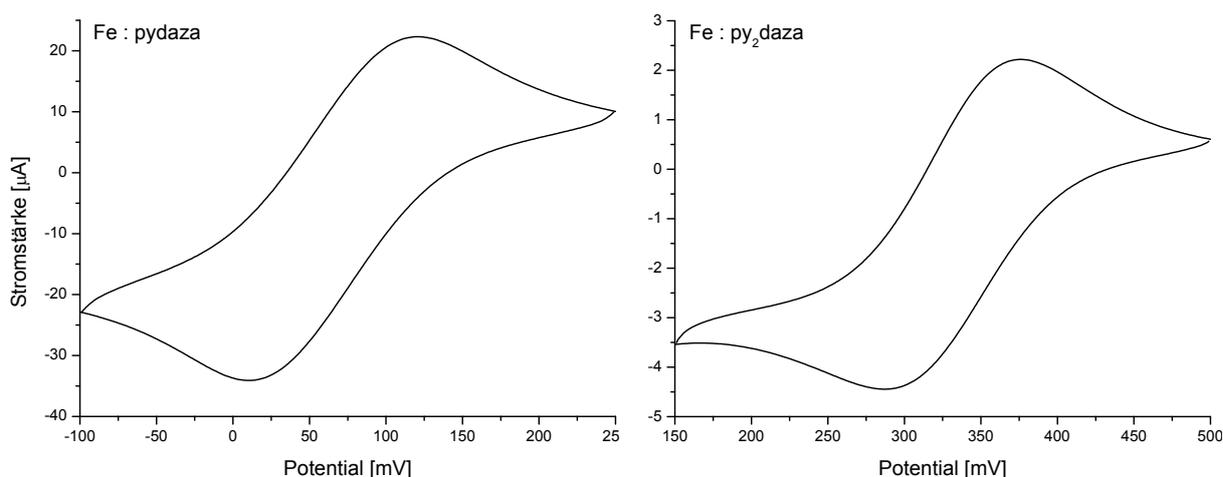
**Tab. 3.6:** Mit der Methode nach Evans für Fe<sup>2+</sup>-Komplexe ermittelte Spinzustände.

|                               | Fe <sup>2+</sup> : pydaza      | Fe <sup>2+</sup> : py <sub>2</sub> daza | Fe <sup>2+</sup> : py <sub>3</sub> daza |
|-------------------------------|--------------------------------|---|---|
| Lösungsmittel                 | DMSO- <i>d</i> <sub>6</sub>    | DMSO- <i>d</i> <sub>6</sub>             | DMSO- <i>d</i> <sub>6</sub>             |
| c(Komplex) [mmol/l]           | 43.0                           | 40.2                                    | 49.4                                    |
| δv [Hz]                       | 717                            | 630                                     | 737                                     |
| μ <sub>eff</sub> [B.M.]       | 4.85                           | 4.70                                    | 4.59                                    |
| Zahl ungepaarter Elektronen n | 3.95                           | 3.81                                    | 3.69                                    |
| <b>Spinzustand</b>            | <b>d<sup>6</sup>-high-spin</b> | <b>d<sup>6</sup>-high-spin</b>          | <b>d<sup>6</sup>-high-spin</b>          |

Für die Fe(II)-Komplexe des 5-zähligen Liganden N4Py konnte gezeigt werden, dass ihr Spinzustand entscheidend von der Art des zusätzlich koordinierenden labilen Liganden abhängt: Durch den geringen Ligandenfeldbeitrag eines koordinierenden Chloridions wird eine high-spin Konfiguration bevorzugt,<sup>[72]</sup> wie man sie auch für das 5-zählige py<sub>2</sub>daza (auch hier ist die Koordination von Cl<sup>-</sup> wahrscheinlich) beobachtet. Ein Austausch des Chloridions durch Acetonitril führt bei N4Py zur Begünstigung des low-spin Zustands.<sup>[72]</sup> Allerdings wiesen auch Messungen von Proben der py<sub>x</sub>daza-Eisen(II)komplexe, die mit einem schwach-koordinierenden Anion (Fe(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · xH<sub>2</sub>O) in Acetonitril angesetzt wurden, eine paramagnetische Verschiebung des Referenzsignals auf. Auch wenn eine quantitative Auswertung aufgrund der undefinierten Zusammensetzung des Eisensalzes nicht möglich war, spricht dies eindeutig für das Vorliegen von high-spin Komplexen, da die entsprechenden low-spin Komplexe diamagnetisch wären. Zusammenfassend betrachtet beobachtet man also in den Fe(II)-Komplexen der Pyridylmethyl-derivate des daza eine Begünstigung der d<sup>6</sup>-high-spin Konfiguration im Vergleich zu Komplexen eng verwandter Liganden.

### 3.2.3 *Cyclovoltammetrische Messungen*

Es wurden cyclovoltammetrische Messungen der Eisenkomplexe (5 mM) von pydaza, py<sub>2</sub>daza und py<sub>3</sub>daza in Acetonitril (0.1 M Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>) bei Scangeschwindigkeiten  $v$  zwischen 5 und 1000 mV/s durchgeführt. Ähnlich wie bei den Experimenten der Mn-Komplexe konnten von Lösungen der Derivate pydaza und py<sub>2</sub>daza, die mit einem Eisen(II)perchloratsalz angesetzt wurden, keine reversiblen Cyclovoltammogramme erhalten werden. Die Zugabe von KCl zu den Komplexlösungen führte zur Ausbildung quasireversibler Redoxpeaks, welche man ebenso erhielt, wenn die Lösungen direkt mit Eisen(II)chlorid angesetzt wurden. Dieser Befund spricht erneut dafür, dass in den zugehörigen Redoxpaaren Chloridionen an der Koordination des Zentralatoms beteiligt sind.



**Abb. 3.7:** Cyclovoltammogramme der Fe<sup>3+/2+</sup>-Komplexe von pydaza (links,  $v = 500$  mV/s) und py<sub>2</sub>daza (rechts,  $v = 20$  mV/s) in Acetonitril gemessen mit einer Goldelektrode gegen eine Ag/AgCl-Referenzelektrode.

Abb. 3.7 zeigt die quasireversiblen Cyclovoltammogramme der Eisenkomplexe der beiden Derivate. Die lineare Abhängigkeit der Peakströme von der Wurzel der Scangeschwindigkeit beweist jeweils diffusionskontrolliertes Redoxverhalten. Im Falle von pydaza ist eine deutliche Abnahme des Oxidationspeaks mit geringer werdender Scangeschwindigkeit zu beobachten. Dies deutet auf eine Folge-/Zersetzungsreaktion der reduzierten Form hin, die bei hohen Scangeschwindigkeiten

unterdrückt wird. Im Vergleich der beiden Derivate verschiebt sich das Halbstufenpotential von +0.07 V (vs. Ag/AgCl) für die pydaza-Komplexe unter Ersatz eines negativ geladenen Chloridions durch ein neutrales Pyridinstickstoffligandatom mit  $\pi$ -Akzeptorfähigkeit zugunsten der niedrigeren Oxidationsstufe auf einen Wert von +0.34 V für die Komplexe des Liganden py<sub>2</sub>daza (Tab. 3.7). Die nur geringe Stabilisierung der Oxidationsstufe +II spricht erneut für das Vorliegen von Fe(II)-high-spin Komplexen: Für die Halbstufenpotentiale von vergleichbaren Fe(II)-low-spin Komplexen wurden deutlich positivere Werte gefunden ( $E_{1/2} > 1.0$  V vs. Ag/AgCl).<sup>[20,33,72]</sup>

**Tab. 3.7:** Cyclovoltammetrische Daten der Fe<sup>3+/2+</sup>-Komplexe von pydaza, py<sub>2</sub>daza und py<sub>3</sub>daza.

|  | $E_{1/2}$ vs.<br>Ag/AgCl<br>[V] | $E_{1/2}$ vs.<br>Fc <sup>+</sup> /Fc<br>[V] | $\Delta E$ <sup>[a]</sup><br>[mV] | $i_{pa}/i_{pk}$ <sup>[b]</sup> | Elektrode |
|--|---------------------------------|---|-----------------------------------|--------------------------------|-----------|
| [FepydazaCl <sub>2</sub> ] <sup>+0</sup>   | +0.07                           | -0.38                                       | 59                                | 0.83                           | Gold      |
| [Fepy <sub>2</sub> dazaCl] <sup>2+/+</sup> | +0.34                           | -0.14                                       | 91                                | 1.17                           | Gold      |
| [Fepy <sub>3</sub> daza] <sup>3+/2+</sup>  | +0.41                           | -0.06                                       | 87                                | 1.26                           | Gold      |

<sup>[a]</sup> die Peakseparation  $\Delta E$  wurde bei einer Scangeschwindigkeit von 100 mV/s bestimmt;

<sup>[b]</sup>  $i_{pa}$  = anodischer Peakstrom;  $i_{pk}$  = kathodischer Peakstrom.

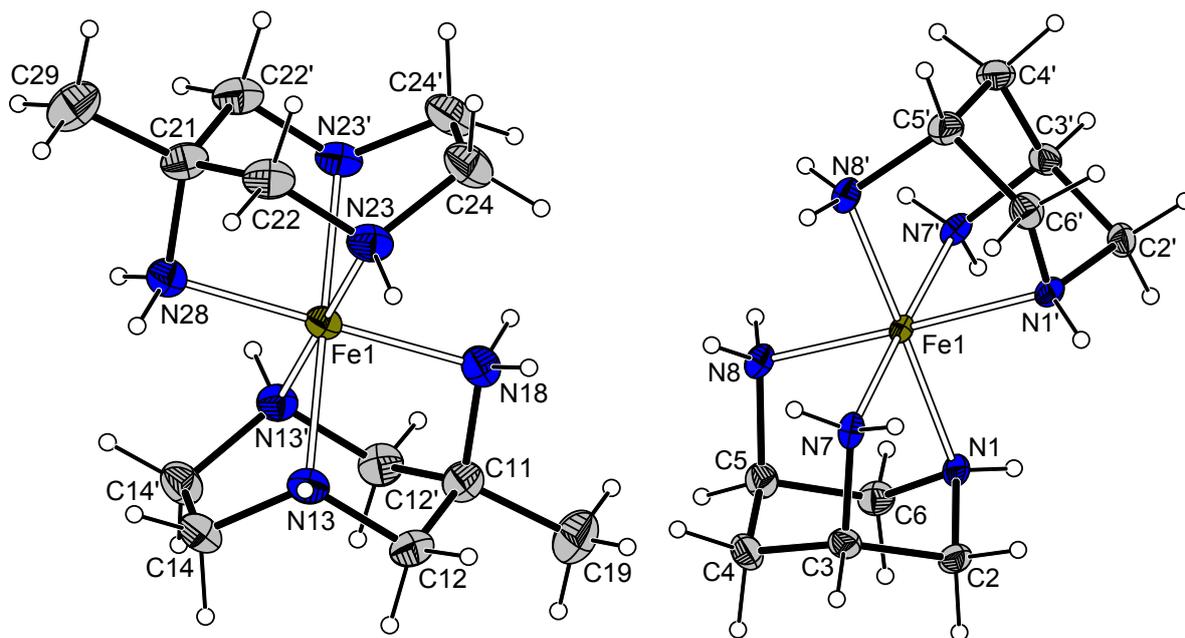
Von Eisenkomplexen mit dem Liganden py<sub>3</sub>daza konnten vor allem bei Scangeschwindigkeiten  $v > 200$  mV/s nur Cyclovoltammogramme schlechter Qualität erhalten werden. Das Halbstufenpotential von +0.41 V vs. Ag/AgCl zeigt allerdings wie erwartet eine weitere Stabilisierung der niedrigeren Oxidationsstufe bei Einführen eines dritten Pyridylmethylrestes.

### 3.3 Komplexe mit Eisen(III)

Als hartes Lewis-saures Zentrum hat  $\text{Fe}^{3+}$  eine hohe Affinität zu Sauerstoffdonoren. Infolgedessen sind Untersuchungen von Liganden mit Stickstoffdonoren im wässrigen Medium stark eingeschränkt. So sind die Fe(III)-Komplexe sowohl von aaz, daza als auch ihrer Pyridylmethyl-derivate in wässriger Lösung nur von geringer Stabilität. Bei allen Liganden bildet sich bereits im sauren bis neutralen pH-Bereich ein Niederschlag von  $\text{FeOOH}$ , weshalb die Durchführung potentiometrischer Titrations zur Bestimmung von Stabilitätskonstanten in allen Fällen fehlschlug. Die weiteren Untersuchungen beschränkten sich daher auf nicht-wässrige Medien.

#### 3.3.1 Fe(III)-Komplexe cyclischer Triamine

Die koordinationschemischen Eigenschaften von Fe(III)-Komplexen der cyclischen Triamine wurden bislang noch vergleichsweise wenig untersucht. Mit den Liganden daza, aaz und *cis*-dapi wurden Kristallisationsversuche der Fe(III)-bis-Komplexe unternommen, für die eine  $\text{MN}_6$ -Koordination erwartet wurde: Durch Zugabe einer Lösung von einem Äquivalent Eisen(III)perchlorat in Acetonitril zu jeweils zwei Äquivalenten des in Methanol gelösten deprotonierten Liganden erhielt man durch Eindiffundieren von Ethylacetat im Exsikkator in allen Fällen orangefarbene Kristalle. Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren allerdings nur Kristalle aus den Ansätzen mit den Liganden aaz und *cis*-dapi. Abb. 3.8 zeigt eine ORTEP-Darstellung der beiden bis-Komplexe. Während der Komplex im Falle von aaz in der achiralen *trans*-Konfiguration (Punktgruppe  $C_{2h}$ ) auskristallisiert, findet man für den Liganden dapi das chirale *cis*-Isomer der Punktgruppe  $C_2$ . Dies ist vereinbar mit Untersuchungen der inerten Co(III)-bis-Komplexe der beiden Triamine. Eine Trennung des Isomeren-gemischs zeigte hier eine statistisch begünstigte Bildung des *cis*-Isomers im Falle von dapi<sup>[12]</sup>, während bei aaz<sup>[73]</sup> (wie auch beim eng verwandten Liganden daza)<sup>[14]</sup> die Bildung eines leicht erhöhten Anteils auf Seiten des *trans*-Isomers zu beobachten war. Allerdings könnte die Kristallisation des jeweiligen Isomers auch durch Packungseffekte im Festkörper begünstigt werden.



**Abb. 3.8:** ORTEP-Darstellung von *trans*-[Fe(aaz)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (links) sowie *cis*-[Fe(dapi)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (rechts). Die Schwingungsellipsoide entsprechen 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. H-Atome sind mit festem Radius dargestellt. Die Gegenionen wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

Der [Fe(aaz)<sub>2</sub>]<sup>3+</sup>-Komplex kristallisiert mit drei zum Teil stark fehlgeordneten Perchloratgegenionen in der orthorhombischen Raumgruppe *Pnma*. Das Eisenzentrum befindet sich auf spezieller Lage (Spiegelebene). Eine Beschreibung der zusätzlich mit auskristallisierten Lösungsmittelmoleküle schlug jedoch fehl, mit Hilfe der im Programm Platon<sup>[45]</sup> implementierten SQUEEZE-Option wurden die Reflexe um diese Lösungsmittelmoleküle (20 Elektronen pro Komplexmolekül) korrigiert. Die entfernte Elektronendichte entspricht dabei der Korrektur um 0.5 Methanol- und 0.5 Acetonitrilmoleküle pro Eisenzentrum. Aus der CHN-Analyse des Komplexes ergibt sich die Zusammensetzung [Fe(aaz)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> · 0.5 CH<sub>3</sub>OH · 0.75 CH<sub>3</sub>CN. Die durch eine Verfeinerung ohne die Lösungsmittelmoleküle erhaltenen R-Werte (R<sub>1</sub> = 5.01 %, wR<sub>2</sub> = 15.50 %) sind unter Berücksichtigung der noch vorhandenen Fehlordnung der Gegenionen akzeptabel. Der [Fe(dapi)<sub>2</sub>]<sup>3+</sup>-Komplex liegt ebenfalls auf spezieller Lage in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbcn*, allerdings aufgrund seiner geringeren molekularen Symmetrie nicht auf einer Spiegelebene sondern auf einer zweizähligen Drehachse. Da die Perchloratgegenionen keine Fehlordnung aufweisen und auch keine

fehlgeordneten Lösungsmittelmoleküle vorhanden sind, ergeben sich im Vergleich zu dem Komplex mit aaz deutlich bessere R-Werte ( $R_1 = 3.76\%$ ,  $wR_2 = 8.17\%$ ).

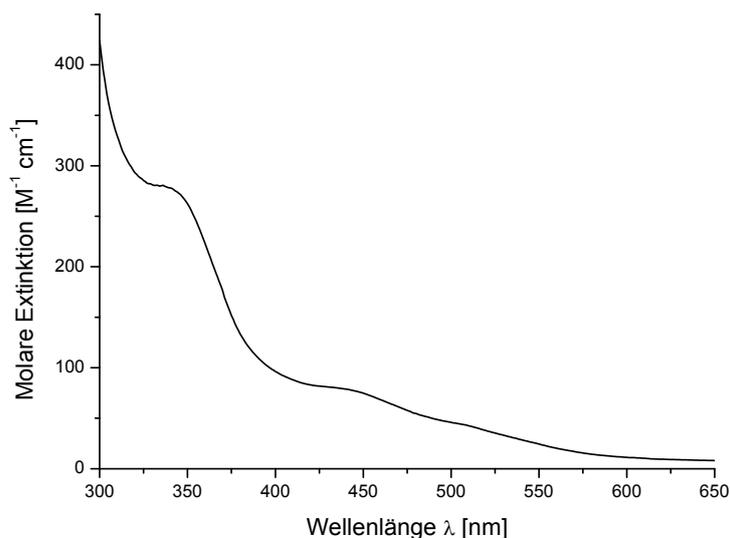
**Tab. 3.8:** Ausgewählte Bindungslängen und -winkel in den Kristallstrukturen von  $[\text{Fe}(\text{aaz})_2]^{3+}$  und  $[\text{Fe}(\text{dapi})_2]^{3+}$ .

| $[\text{Fe}(\text{aaz})_2]^{3+}$ |          |                    |            | $[\text{Fe}(\text{dapi})_2]^{3+}$ |          |                    |           |
|----------------------------------|----------|--------------------|------------|-----------------------------------|----------|--------------------|-----------|
| Bindungslängen [Å]               |          | Bindungswinkel [°] |            | Bindungslängen [Å]                |          | Bindungswinkel [°] |           |
| Fe1–N28                          | 1.978(4) | N13–Fe1–N13'       | 77.11(15)  | Fe1–N7                            | 1.989(4) | N7–Fe1–N8          | 88.07(19) |
| Fe1–N18                          | 1.981(4) | N18–Fe1–N13        | 84.79(11)  | Fe1–N8                            | 1.999(4) | N7–Fe1–N1          | 83.75(16) |
| Fe1–N23                          | 2.021(3) | N23–Fe1–N23'       | 77.18(16)  | Fe1–N1                            | 2.033(4) | N8–Fe1–N1          | 84.50(15) |
| Fe1–N13                          | 2.022(3) | N28–Fe1–N23        | 84.44(12)  | N1–C2                             | 1.486(5) | N7–Fe1–N8'         | 92.94(18) |
| N18–C11                          | 1.480(6) | N28–Fe1–N13        | 95.67(11)  | N1–C6                             | 1.490(6) | N7–Fe1–N1'         | 95.23(17) |
| N13–C12                          | 1.503(4) | N18–Fe1–N23        | 95.11(12)  | N8–C5                             | 1.494(6) | N8–Fe1–N8'         | 95.9(2)   |
| N13–C14                          | 1.504(4) | N23–Fe1–N13        | 102.86(11) | N7–C3                             | 1.483(6) | N1–Fe1–N1'         | 95.3(2)   |

Beide Komplexe weisen mit 1.978 - 2.022 Å im Falle von aaz und 1.989 - 2.033 Å für den bis-Komplex mit *cis*-dapi sehr ähnliche Fe–N-Bindungslängen auf (Tab. 3.8), die eindeutig für das Vorliegen von  $d^5$ -low-spin  $\text{Fe}^{3+}$ -Komplexen sprechen. So findet man beispielsweise in dem low-spin Komplex  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{tacn})_2]^{3+}$  mit ausschließlich endocyclischen Aminen eine mittlere Fe–N-Bindungslänge von 1.998(1) Å,<sup>[74]</sup> und für den  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{tmca})_2]^{3+}$ -Komplex (ebenfalls low-spin, für die Struktur von tmca vgl. Abb. 1.2) mit exocyclischen Aminogruppen ergibt sich hierfür ein mittlerer Bindungsabstand von 2.014(2) Å.<sup>[75]</sup> In high-spin  $\text{Fe}^{3+}$ -Komplexen findet man deutlich höhere Werte (z.B.  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{tmca})(\text{tdci})]^{3+}$ : Fe–N 2.152(4) Å).<sup>[75]</sup> Auch die im Vergleich zu den isostrukturellen  $[\text{CoL}_2]^{3+}$ -Komplexen sehr ähnlichen Bindungslängen (mittlerer Co–N-Abstand: 1.981 Å für L = aaz<sup>[18]</sup>; 1.959 Å für L = dapi<sup>[12]</sup>), welche aufgrund der fast identischen Radien von  $1s\text{-Co}^{3+}$  (Ionenradius nach Shannon und Prewitt mit KZ = 6: 0.685 Å) und  $1s\text{-Fe}^{3+}$  (0.69 Å)<sup>[54]</sup> erwartet wurden, bestätigen das Vorliegen von low-spin Komplexen. Ein Vergleich der beiden Fe(III)-Komplexe der Triamine aaz und *cis*-dapi untereinander zeigt deutlich größere Spannungen im Grundgerüst für die Verbindung mit dem Liganden aaz, ähnlich wie man es auch für Komplexe des verwandten Liganden daza gefunden hat.<sup>[14]</sup> Infolge der speziellen Lage des aaz-Komplexes ergibt sich eine perfekt ekliptische Orientierung ( $\theta = 0^\circ$ ) für das  $\text{N}_{\text{endo}}\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}_{\text{endo}}$ -Fragment des siebengliedrigen Rings, zudem weichen die

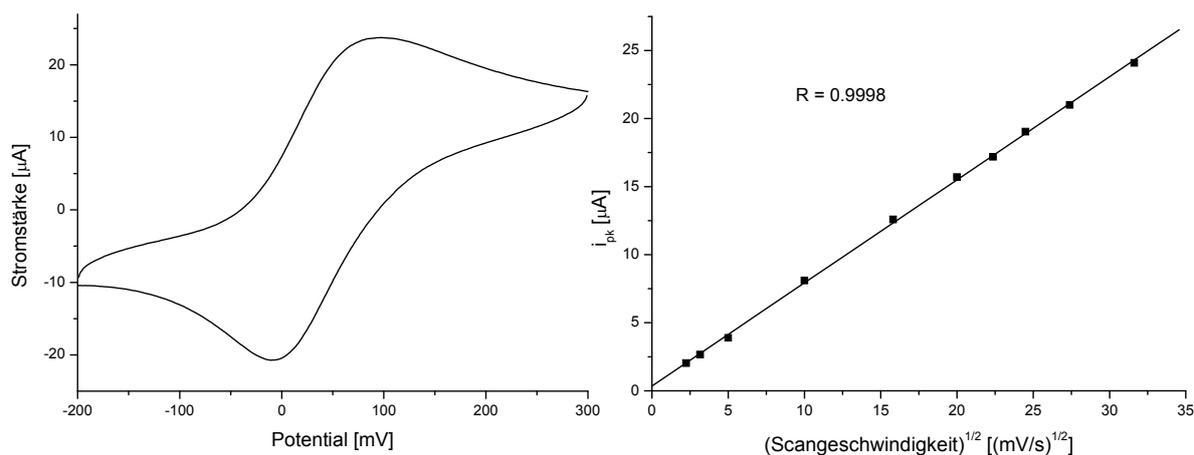
Intraligand-N–Fe–N-Bindungswinkel (Tab. 3.8) deutlich stärker von den 90° einer idealen Oktaedergeometrie ab (77° - 85°) als es im Komplex mit *cis*-dapi der Fall ist (84° - 88°). Insbesondere der Abstand der beiden exocyclischen Aminogruppen (2.77 Å) im *cis*-dapi-Komplex einhergehend mit einem N<sub>exo</sub>–Fe–N<sub>exo</sub>-Winkel von 88° sprechen für eine deutlich höhere Flexibilität der primären Amine im Vergleich zu den beiden im aaz-Grundgerüst befindlichen sekundären Aminofunktionen (N<sub>endo</sub>–N<sub>endo</sub>: 2.52 Å, N<sub>endo</sub>–Fe–N<sub>endo</sub>: 77°).

In weiteren Untersuchungen des [Fe(aaz)<sub>2</sub>]<sup>3+</sup>-Komplexes konnte auch das Vorliegen einer low-spin Elektronenkonfiguration in Lösung bestätigt werden. Mit der Methode nach Evans erhielt man für den in DMSO-*d*<sub>6</sub> gelösten Komplex (c = 36.2 mM) ein effektives magnetisches Moment von  $\mu_{\text{eff}} = 2.55$  B.M. (n = 1.74). Die leichte Erhöhung zum Idealwert von  $\mu_{\text{eff}} = 1.73$  B.M. für ein ungepaartes Elektron könnte neben Bahnbeiträgen auf eine geringe Dissoziation des Komplexes, welche mit einer Spininversion verbunden wäre, zurückgeführt werden. Das UV/Vis-Spektrum einer orangefarbenen Lösung des Komplexes in Acetonitril (Abb. 3.9) zeigt drei Banden bei  $\lambda_{\text{max}} = 337$  nm (Schulter,  $\epsilon = 280$  M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>), 443 nm ( $\epsilon = 78$  M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>) und 509 nm (Schulter,  $\epsilon = 43$  M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>), die in sehr guter Übereinstimmung zu den Spektren des [Fe(tacn)<sub>2</sub>]<sup>3+</sup>,<sup>[76]</sup>- und des [Fe(tmca)<sub>2</sub>]<sup>3+</sup>,<sup>[75]</sup>-Komplexes stehen. Den Extinktionskoeffizienten zufolge sollten zumindest die beiden langwelligen Banden durch d-d-Übergänge verursacht werden. In oktaedrisch koordinierten d<sup>5</sup>-high-spin Komplexen mit einem <sup>6</sup>A<sub>1g</sub>(S)-Grundzustand treten jedoch nur sehr schwache, interkombinationsverbotene Übergänge auf, in d<sup>5</sup>-low-spin Komplexen mit einem <sup>2</sup>T<sub>2g</sub>(I)-Grundzustand erwartet man dagegen wie beobachtet gleich mehrere (bis zu drei) erlaubte d-d-Übergänge.<sup>[146]</sup>



**Abb. 3.9:** UV/Vis-Spektrum von  $[\text{Fe}(\text{aaz})_2]^{3+}$  in Acetonitril.

Auch Untersuchungen mittels cyclischer Voltammetrie beweisen die strukturelle Ähnlichkeit von  $[\text{FeL}_2]^{3+}$ -Komplexen der cyclischen Triamine. Von J. Pauly wurde das Halbstufenpotential für  $[\text{Fe}(\text{dapi})_2]^{3+/2+}$  zu +0.07 V vs. NHE bestimmt.<sup>[53]</sup> Entsprechende Messungen für  $[\text{Fe}(\text{aaz})_2]^{3+/2+}$  im wässrigen Medium (pH 7) mit Scangeschwindigkeiten zwischen  $v = 5$  und 1000 mV/s zeigen ebenso ein quasireversibles Redoxverhalten (Abb. 3.10, Peakseparation  $\Delta E = 68$  mV bei  $v = 100$  mV/s). Eine Abnahme des Reduktionspeaks mit sinkender Scangeschwindigkeit deutet allerdings auf eine Zersetzung der oxidierten Form unter Bildung von Eisenhydroxid hin ( $i_{\text{pa}} / i_{\text{pk}} < 1$  für  $v < 50$  mV/s). Das zugehörige Halbstufenpotential für  $[\text{Fe}(\text{aaz})_2]^{3+/2+}$  ergibt sich zu  $E_{1/2} = +0.24$  V vs. NHE. Hieraus ist ersichtlich, dass *cis*-dapi offenbar kleine Kationen besser koordinieren kann als aaz. Dies wird dadurch begünstigt, dass im Komplex mit *cis*-dapi neben Chelat-5-Ringen auch Chelat-6-Ringe auftreten, welche bekanntlich zur Koordination kleiner Ionen besser geeignet sind.<sup>[145]</sup> In Komplexen mit aaz dagegen liegen nur Chelat-5-Ringe vor. Die Halbstufenpotentiale für  $[\text{Fe}(\text{tacn})_2]^{3+/2+}$  ( $E_{1/2} = +0.13$  V vs. NHE)<sup>[76]</sup> und  $[\text{Fe}(\text{tmca})_2]^{3+/2+}$  ( $E_{1/2} = +0.16$  V vs. NHE)<sup>[75]</sup> liegen zwischen den für die beiden beschriebenen Triamine gefundenen Werten und zeigen ebenfalls eine leichte Begünstigung der niedrigeren Oxidationsstufe im Vergleich zum Komplex mit aaz an.



**Abb. 3.10:** Cyclovoltammogramm von  $[\text{Fe}(\text{aaz})_2]^{3+/2+}$  bei pH 7, gemessen mit einer Platinelektrode ( $v = 750 \text{ mV/s}$ ) gegen eine Ag/AgCl-Referenzelektrode (links). Auftragung des kathodischen Peakstroms gegen die Wurzel der Scangeschwindigkeit (rechts).

### 3.3.2 *Fe(III)-Komplexe mit pydaza und py<sub>3</sub>daza*

Wie anhand von  $[\text{FeL}_2]^{3+}$ -Komplexen von Derivaten des 1,3,5-Triamino-1,3,5-tridesoxy-*cis*-inositol (taci) gezeigt werden konnte,<sup>[75]</sup> befinden sich Fe(III)-Komplexe mit einer  $N_6$ -Koordination aliphatischer Amine vorzugsweise in einer low-spin Konfiguration, während das Ligandenfeld bei einer  $N_3O_3$ -Mischkoordination nicht stark genug ist und diese Komplexe dementsprechend eine high-spin Elektronenkonfiguration aufweisen. Zur Erzeugung des low-spin Zustands sind also mindestens vier Stickstoffdonoren notwendig. Mit den Liganden pydaza, py<sub>2</sub>daza und py<sub>3</sub>daza besteht nun die Möglichkeit das Ligandenfeld in Fe(III)-Komplexen schrittweise zu verstärken und den Punkt der Spininversion enger einzukreisen. Somit könnte ein systematischer Zugang zu Fe(III)-Spin-Crossover-Systemen erschlossen werden. Dazu wurden zunächst die Spinzustände von Eisen(III)-Komplexen der beiden Eckpunkte pydaza und py<sub>3</sub>daza untersucht. Eine Kristallisation der Verbindungen aus organischen Lösungsmitteln schlug in beiden Fällen fehl. Auch die genaue Zusammensetzung der aus einem Acetonitril/Methanol-Gemisch mit Ether gefällten, pulverförmigen Komplexe konnte nicht ermittelt werden, da diese Verbindungen sehr stark hygroskopisch und hydrolyseempfindlich waren ( $\rightarrow$  Braunfärbung der Proben). Daher wurden Lösungen der Fe(III)-Komplexe sowohl für Messungen mit der Methode nach Evans

als auch für die UV/Vis-Spektrophotometrie direkt aus einem Metallsalz ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) und den deprotonierten Liganden angesetzt.

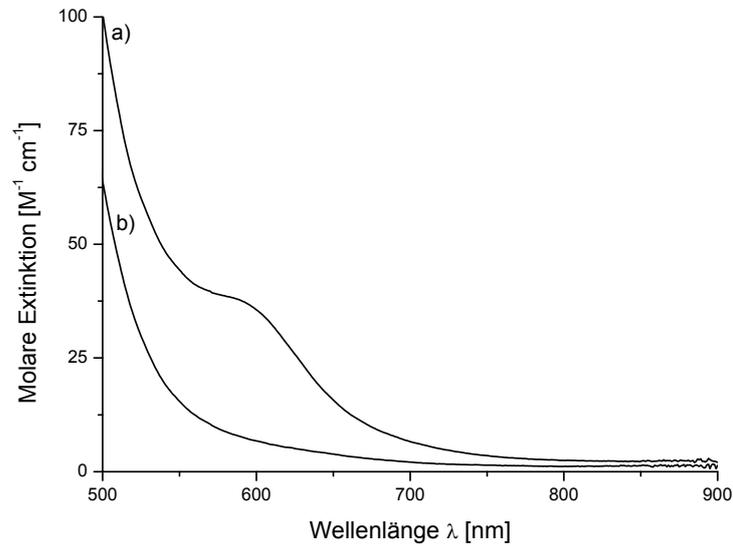
**Tab. 3.9:** Mit der Methode nach Evans ermittelte Spinzustände in Lösung für die  $\text{Fe}^{3+}$ -Komplexe von pydaza und  $\text{py}_3\text{daza}$ .

|                               | <b><math>\text{Fe}^{3+}</math> : pydaza</b> | <b><math>\text{Fe}^{3+}</math> : <math>\text{py}_3\text{daza}</math></b> |
|-------------------------------|---|--|
| Lösungsmittel                 | DMSO- $d_6$                                 | DMSO- $d_6$  |
| c(Komplex) [mmol/l]           | 30.0  | 25.4   |
| $\delta\nu$ [Hz]              | 630   | 76   |
| $\mu_{\text{eff}}$ [B.M.]     | 5.44  | 2.05   |
| Zahl ungepaarter Elektronen n | 4.53  | 1.28   |
| <b>Spinzustand</b>            | <b><math>d^5</math>-high-spin</b>           | <b><math>d^5</math>-low-spin</b>   |

Für den  $\text{Fe}^{3+}$ -Komplex mit  $\text{py}_3\text{daza}$  ergibt sich ein magnetisches Moment von  $\mu_{\text{eff}} = 2.05$  B.M. (Tab. 3.9), der Komplex befindet sich also im low-spin Zustand. Dies konnte man auch bei vollständiger Koordination des Liganden an das Zentralatom erwarten (die Feldstärke eines Pyridinstickstoffatoms ist annähernd so groß wie die von  $\text{NH}_3$  respektive eines aliphatischen Amins).<sup>[54]</sup> Für den  $\text{Fe}^{3+}$ -Komplex des verwandten tris-Pyridylmethylderivats von tacn ( $\text{py}_3\text{tacn}$ ) konnte ebenfalls eine  $d^5$ -low-spin Konfiguration im Festkörper sowie auch in Lösung nachgewiesen werden.<sup>[20]</sup> Das magnetische Moment von  $\mu_{\text{eff}} = 5.44$  B.M. für den Eisen(III)-Komplex mit dem 4-zähligen Liganden pydaza spricht dagegen für das Vorliegen eines high-spin Komplexes. Das Ligandenfeld ist offenbar noch nicht stark genug, um eine Spinumkehr zu ermöglichen. Allerdings sollte in diesem Fall nicht außer Acht gelassen werden, dass durch Variation der Liganden an den bei einer oktaedrischen Koordinationsumgebung noch verbleibenden beiden Koordinationsstellen (z.B. durch Koordination von Acetonitril anstelle von  $\text{Cl}^-/\text{DMSO}/\text{H}_2\text{O}$ ) ein stärkeres Ligandenfeld erzeugt und dadurch möglicherweise eine Spinumkehr erreicht werden könnte.

Die UV/Vis-Spektroskopie bestätigt im Wesentlichen die Befunde der magnetischen Messungen. Neben intensiven Charge-Transfer(CT)-Banden im kurzwelligen Messbereich ( $\lambda < 500$  nm,  $\epsilon \gg 1000$   $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ) für beide Verbindungen zeigt der Komplex mit  $\text{py}_3\text{daza}$  eine Absorption im sichtbaren Bereich bei 594 nm (Schulter,  $\epsilon = 37$   $\text{M}^{-1}$

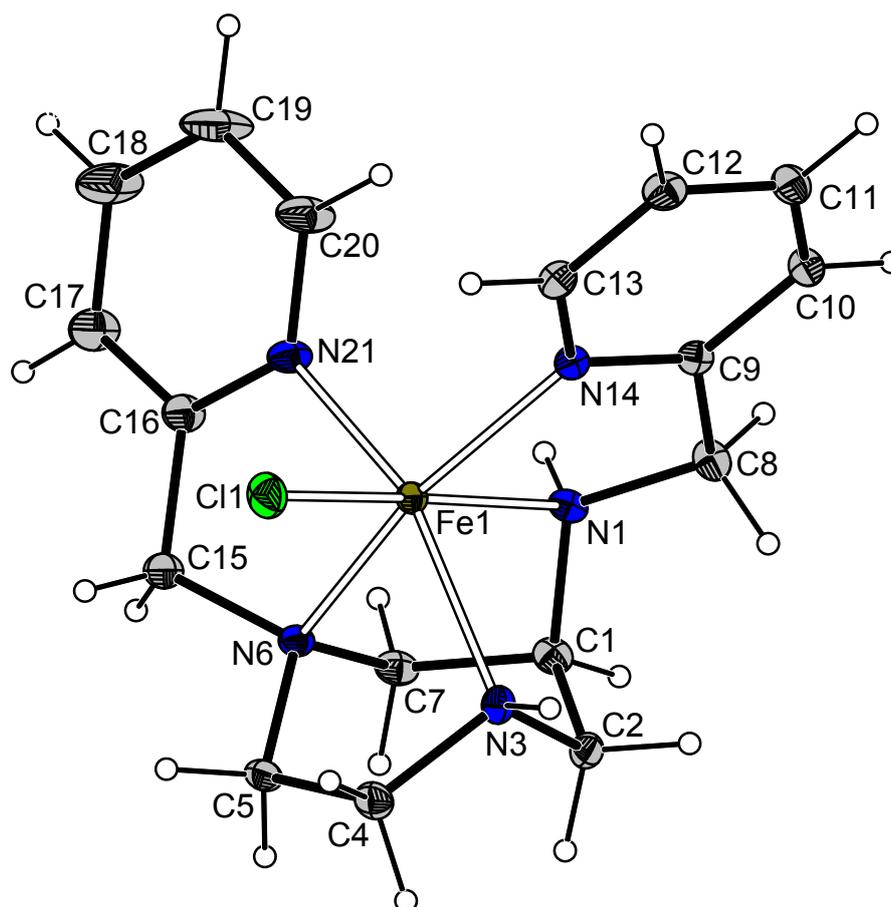
$\text{cm}^{-1}$ ), welche auf einen d-d-Übergang zurückgeführt werden kann (Abb. 3.11). Weitere Ligandenfeldbanden liegen möglicherweise im UV-Bereich und sind durch die CT-Banden überlagert. Für den Fe(III)-Komplex mit pydaza sind dagegen keine für Spin-erlaubte d-d-Übergänge charakteristischen Signale erkennbar.



**Abb. 3.11:** Vis-Spektren der  $\text{Fe}^{3+}$ -Komplexe von a)  $\text{py}_3\text{daza}$  und b)  $\text{pydaza}$  gemessen in Methanol.

### 3.3.3 $[Fe^{III}(py_2daza)Cl]^{2+}$ - ein Spin-Crossover-System?

Den Ergebnissen in Kapitel 3.3.2 zufolge scheinen  $Fe^{3+}$ -Komplexe mit dem 5-zähligen Liganden  $py_2daza$  aussichtsreiche Vertreter für Spin-Crossover-Systeme zu sein. Aus einer Lösung der in einem Methanol/Acetonitril-Gemisch angesetzten Komplexverbindung, welche im Exsikkator einer Ethylacetat-Atmosphäre ausgesetzt wurde, konnten orangefarbene Kristalle der Zusammensetzung  $[Fe(py_2daza)Cl](ClO_4)_2$  erhalten werden, welche mittels Röntgenstrukturanalyse charakterisiert wurden (Abb. 3.12). Der chirale Komplex (Punktgruppe  $C_1$ ) kristallisiert als Racemat in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$ . Eine Verfeinerung der Struktur ergab R-Werte von  $R_1 = 3.89\%$  und  $wR_2 = 10.81\%$ .



**Abb. 3.12:** Kristallstruktur von  $[Fe(py_2daza)Cl](ClO_4)_2$  als ORTEP-Darstellung. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Der Radius der H-Atome wurde fest vorgegeben. Die Gegenionen sind der Übersichtlichkeit halber nicht abgebildet.

Der Ligand koordiniert mit allen fünf Stickstoffdonoren an das Zentralatom, die stark verzerrt oktaedrische Koordinationsumgebung wird von einem Chloratom ergänzt. Tab. 3.10 gibt eine Übersicht über die wichtigsten Bindungslängen und -winkel im Komplex.

**Tab. 3.10:** Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von  $[\text{Fe}(\text{py}_2\text{daza})\text{Cl}](\text{ClO}_4)_2$ .

|         |           |             |            |             |            |
|---------|-----------|-------------|------------|-------------|------------|
| Fe1–N21 | 2.099(3)  | N6–C7       | 1.502(4)   | N21–C16–C15 | 115.9(3)   |
| Fe1–N14 | 2.099(2)  | C8–C9       | 1.508(4)   | C16–N21–Fe1 | 116.9(2)   |
| Fe1–N3  | 2.139(3)  | C15–C16     | 1.503(4)   | C15–N6–Fe1  | 109.41(18) |
| Fe1–N1  | 2.143(3)  | N1–Fe1–Cl1  | 173.77(8)  | C15–N6–C5   | 111.2(2)   |
| Fe1–N6  | 2.171(2)  | N21–Fe1–N3  | 150.70(10) | C15–N6–C7   | 110.8(2)   |
| Fe1–Cl1 | 2.2498(9) | N14–Fe1–N6  | 160.56(10) | C5–N6–C7    | 111.2(2)   |
| C1–N1   | 1.488(4)  | N21–Fe1–N14 | 101.10(10) | C1–N1–Fe1   | 100.67(18) |
| C1–C2   | 1.517(4)  | N21–Fe1–N1  | 89.53(11)  | C4–N3–Fe1   | 106.30(18) |
| C1–C7   | 1.533(4)  | N3–Fe1–N6   | 73.62(10)  | N3–C4–C5    | 109.1(2)   |
| N1–C8   | 1.481(4)  | N3–Fe1–N1   | 80.02(10)  | C5–N6–Fe1   | 108.95(18) |
| C2–N3   | 1.491(4)  | N1–Fe1–N6   | 82.71(10)  | N6–C5–C4    | 110.7(2)   |
| N3–C4   | 1.487(4)  | N21–Fe1–N6  | 77.97(10)  | C8–N1–Fe1   | 112.49(18) |
| C4–C5   | 1.542(4)  | N14–Fe1–N1  | 77.86(9)   | N1–C8–C9    | 109.3(2)   |
| C5–N6   | 1.501(4)  | N6–Fe1–Cl1  | 101.16(7)  | N14–C9–C8   | 117.2(3)   |
| N6–C15  | 1.483(4)  | N6–C15–C16  | 111.1(3)   | C9–N14–Fe1  | 116.89(19) |

Im Vergleich zu dem in Kapitel 3.3.1 beschriebenen low-spin Fe(III)-Komplex des mit dem siebengliedrigen Grundgerüst von  $\text{py}_2\text{daza}$  vergleichbaren Liganden  $\text{aaz}$  (mittlere Fe–N-Bindungslänge: 2.01 Å) sind die Bindungsabstände vom Zentralatom zu den aliphatischen Aminen im Falle von  $\text{py}_2\text{daza}$  um durchschnittlich 14 pm länger (2.15 Å). Dies spricht für einen high-spin Zustand des  $\text{Fe}^{3+}$ -Ions. Ein Vergleich mit low-/high-spin Komplexen der strukturverwandten Liganden  $\text{N4Py}^{[72]}$  (vgl. Abb. 3.5) und  $\text{TPA}$  (Tris(2-pyridylmethyl)amin)<sup>[77,78]</sup> (Tab. 3.11) zeigt, dass man für einen entsprechenden low-spin Komplex sowohl für die aliphatischen Amine als auch für die Pyridinstickstoffatome deutlich kürzere Bindungslängen erwarten würde (< 2.00 Å). Auch der Fe–Cl-Abstand entspricht dem in einem high-spin Komplex mit  $\text{TPA}$  gefundenen Wert. Allerdings ist auch ersichtlich, dass insbesondere die Fe–N-Bindungsabstände der aromatischen Stickstoffatome an der Untergrenze von für high-

spin Eisen(III)-Komplexe üblichen Werten liegt. Hierfür sind zwei Ursachen denkbar: Zum einen bestünde die Möglichkeit, dass neben der high-spin Form noch ein geringer Anteil an low-spin Komplex vorliegt, so dass man, ähnlich wie auch in der Kristallstruktur von  $[\text{Fe}(\text{N4Py})(\text{OMe})]^{2+}$  beobachtet,<sup>[72]</sup> (Tab. 3.11) gemittelte Fe–N-Bindungsabstände beider Zustände findet. Alternativ wäre vorstellbar, dass die Ligandgeometrie des  $\text{py}_2\text{daza}$  größere Abstände nicht zulässt.

**Tab. 3.11:** Vergleich der mittleren Bindungslängen der Pyridin- ( $\text{N}_{\text{py}}$ ) und aliphatischen Stickstoffatome ( $\text{N}_{\text{aliph}}$ ) zum  $\text{Fe}^{3+}$ -Zentralatom von  $[\text{Fe}(\text{py}_2\text{daza})\text{Cl}](\text{ClO}_4)_2$  mit denen verwandter  $\text{Fe}^{3+}$ -low-/high-spin Komplexe.

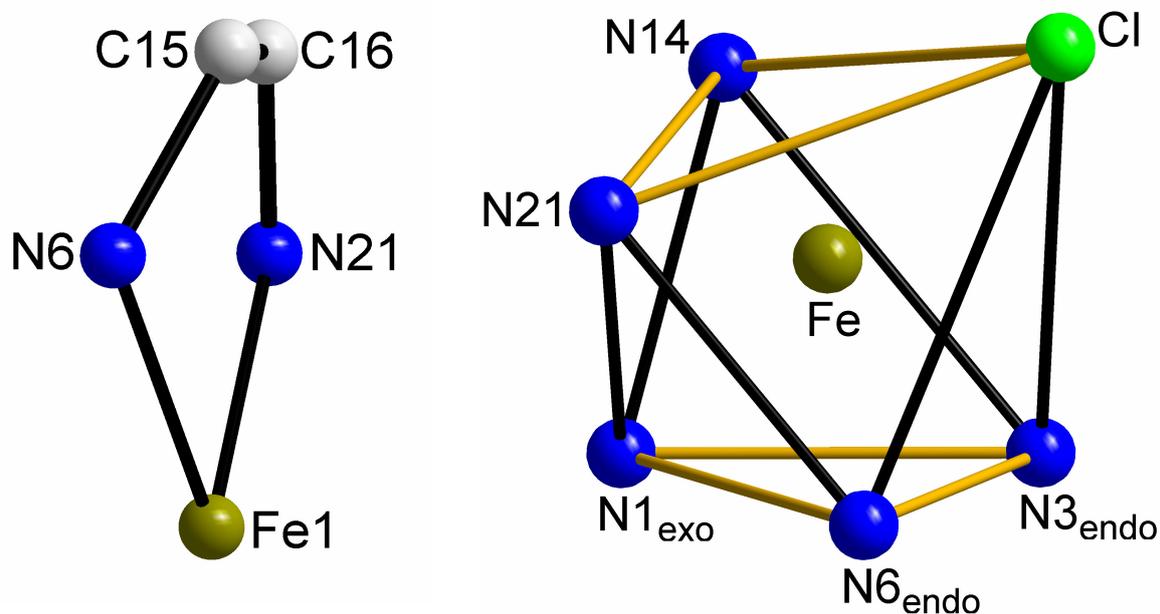
|   | Spinzustand               | Fe–N <sub>py</sub> | Fe–N <sub>aliph</sub> | Fe–Cl         |
|---|---------------------------|--------------------|-----------------------|---------------|
| $[\text{Fe}(\text{TPA})\text{Cl}_2]^+.$ <sup>[a],[77]</sup>               | d <sup>5</sup> -high-spin | 2.15 Å             | 2.20 Å                | 2.25 Å        |
| $[\text{Fe}(6\text{-MeTPA})(\text{acac})]^{2+}.$ <sup>[b],[78]</sup>      |                           | 2.13 Å             | 2.14 Å                | -             |
| $[\text{Fe}(\text{N4Py})(\text{OMe})]^{2+}.$ <sup>[c],[72]</sup>          |                           | 2.11 Å             | 2.20 Å                | -             |
| $[\text{Fe}(5\text{-Me}_3\text{TPA})(\text{acac})]^{2+}.$ <sup>[78]</sup> | d <sup>5</sup> -low-spin  | 1.96 Å             | 1.97 Å                | -             |
| $[\text{Fe}(\text{N4Py})(\text{OMe})]^{2+}.$ <sup>[c],[72]</sup>          | Intermediat               | 2.05 Å             | 2.10 Å                | -             |
| <b><math>[\text{Fe}(\text{py}_2\text{daza})\text{Cl}]^{2+}</math></b>     |                           | <b>2.10 Å</b>      | <b>2.15 Å</b>         | <b>2.25 Å</b> |

<sup>[a]</sup> TPA = Tris-(2-pyridylmethyl)amin; <sup>[b]</sup> acac = Acetylacetonat; <sup>[c]</sup> in der asymmetrischen Einheit befinden sich zwei Komplexmoleküle mit unterschiedlichem Spinzustand.

In der Tat ist der Ligand bei Koordination an das Zentralatom offensichtlich größeren Spannungen unterworfen: Das  $\text{daza}$ -Grundgerüst nimmt eine Sesselkonformation (C1 nach Boessenkool)<sup>[43]</sup> mit nur leichter Vertwistung ein, der Torsionswinkel  $\theta$  des  $\text{N}_{\text{endo}}\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}_{\text{endo}}$  - Ringfragments beträgt 13.8°. Die N–Fe–N-Winkel aller Chelat-5-Ringe liegen zum Teil deutlich unter dem für eine oktaedrische Koordination idealen Wert von 90°. Die geringste Flexibilität weisen dabei, wie auch schon beim aaz geschildert, die im 7-Ring befindlichen endocyclischen Stickstoffdonoren auf: Die Aufweitung des 7-Ringes ist dabei mit einem  $\text{N}_{\text{endo}}\text{-N}_{\text{endo}}$  - Abstand von 2.582 Å nur wenig größer als in dem low-spin Komplex mit aaz, der Chelatwinkel N3–Fe1–N6 beträgt lediglich 73°. Die Chelatringe der beiden Pyridylmethylgruppen sind nicht planar und weisen eine entgegengesetzte  $\lambda/\delta$ -Konformation ( $\delta/\lambda$  für das andere Enantiomer) (vgl. Abb. 3.13, links) auf. Das Ethylendiaminfragment des Grundgerüsts nimmt dabei jeweils die gleiche Konformation ein wie der Chelatring des Pyridyl-

methylrestes am endocyclischen N-Atom. Das Koordinationspolyeder um das  $\text{Fe}^{3+}$ -Zentralatom (Abb. 3.13, rechts) bestärkt die These, dass es sich um eine stark gespannte Anordnung handelt: Die braun eingefärbten Kanten beschreiben die durch die faciale Koordination des Grundgerüsts gebildete Dreiecksfläche sowie die gegenüberliegende Fläche, welche im idealen Oktaeder parallel ausgerichtet und um einen Twistwinkel  $\phi$  von  $60^\circ$  zueinander verdreht sein sollten.<sup>[79]</sup> In diesem Fall sind die beiden Dreiecksflächen um einen Winkel  $\beta = 17^\circ$  zueinander geneigt, was neben der im Vergleich zum Fe–N-Abstand längeren Fe–Cl-Bindung sicherlich auch auf den begrenzten Biss der beiden Pyridylmethyl-Chelatringe zurückzuführen ist. Zudem sind die beiden Flächen im Mittel nur um  $\phi = 47^\circ$  vertwistet, was einer Verzerrung in Richtung eines trigonalen Prismas entspricht (Idealwert:  $\phi = 0^\circ$  für trigonales Prisma;  $\phi = 60^\circ$  für Oktaeder, vgl. auch Abb. 3.32, S. 104).<sup>[79]</sup>

Ferner ist zu beobachten, dass das  $\text{Fe}^{3+}$ -Kation aus der vom Ligand gebildeten Kavität leicht herausgedrängt wird: Das Zentralatom liegt  $0.289 \text{ \AA}$  über der von N3, N6, N14 und N21 gebildeten mittleren Ebene.

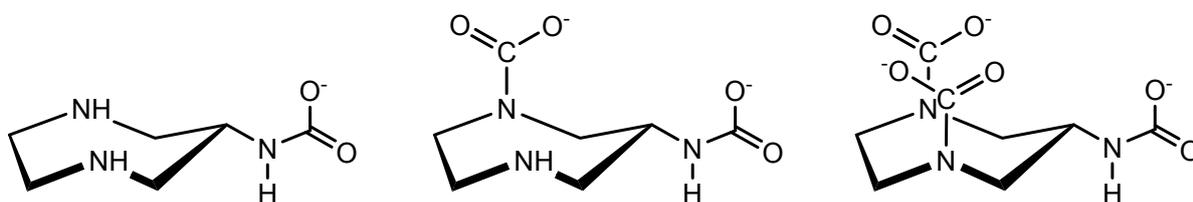


**Abb. 3.13:** Beispiel für einen Chelat-5-Ring mit einer  $\lambda$ -Konformation (Blick entlang der C15–C16 Bindungsachse) (links). Verzerrt oktaedrisches Koordinationspolyeder von  $[\text{Fe}(\text{py}_2\text{daza})\text{Cl}]^{2+}$  (rechts). Braune Kanten markieren die vom daza-Grundgerüst gebildete und die dieser Seite gegenüberliegende Dreiecksfläche.

Während also im Festkörper bei  $T = 100$  K klare Beweise für einen high-spin Zustand des  $[\text{Fe}(\text{py}_2\text{daza})\text{Cl}]^{2+}$ -Komplexes gebracht wurden, sprechen Untersuchungen des Komplexes in Lösung bei Raumtemperatur für eine  $d^5$ -low-spin Elektronenkonfiguration: In DMSO- $d_6$  ( $c(\text{Komplex}) = 22.5$  mM) wurde mit der Methode nach Evans ein magnetisches Moment von  $\mu_{\text{eff}} = 1.87$  B.M. ( $n = 1.12$ ) gemessen, charakteristisch für einen Gesamtspin von  $S = 1/2$ . Auch das UV/Vis-Spektrum des Komplexes in Methanol hat starke Ähnlichkeit zu dem im vorhergehenden Kapitel beschriebenen Spektrum des low-spin  $\text{Fe}^{3+}$ -Komplexes mit  $\text{py}_3\text{daza}$ , mit sehr intensiven CT-Banden ( $16000 < \epsilon < 6500$   $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ) im kurzwelligen Messbereich und einer Bande bei  $\lambda = 532$  nm (Schulter,  $\epsilon = 26$   $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ). Dieses Ergebnis steht nicht unbedingt im Widerspruch zu den Befunden in der Kristallstruktur: Zum einen ist es durchaus nicht ungewöhnlich, dass ein und derselbe Komplex im Festkörper ein anderes magnetisches Verhalten aufweist als in Lösung,<sup>[80]</sup> zum andern besteht in Lösung auch die Möglichkeit, dass der schwache Ligand  $\text{Cl}^-$  gegen ein Lösungsmittelmolekül mit einem stärkeren Ligandenfeld ausgetauscht wird, welches zu einer Spinumkehr führen könnte. In jedem Fall zeigt dies, dass die Ligandenfeldstärke von  $\text{py}_2\text{daza}$  ähnlich wie die der beiden 5-zähligen Liganden  $\text{N4Py}^{[72]}$  und  $\text{py}_2\text{tacn}^{[33]}$  offensichtlich im Grenzbereich der für die Spinumkehr eines  $\text{Fe}^{3+}$ -Zentralatoms benötigten Feldstärke liegt. Dadurch sollte es möglich sein, dass durch Variation von Parametern wie Art des labilen Liganden, Gegenionen oder Lösungsmittel die temperaturabhängige Bildung von low- und high-spin  $\text{Fe}^{3+}$ -Komplexen mit dem Liganden  $\text{py}_2\text{daza}$  gesteuert werden kann.

### 3.3.4 Carbamate cyclischer Triamine<sup>1</sup>

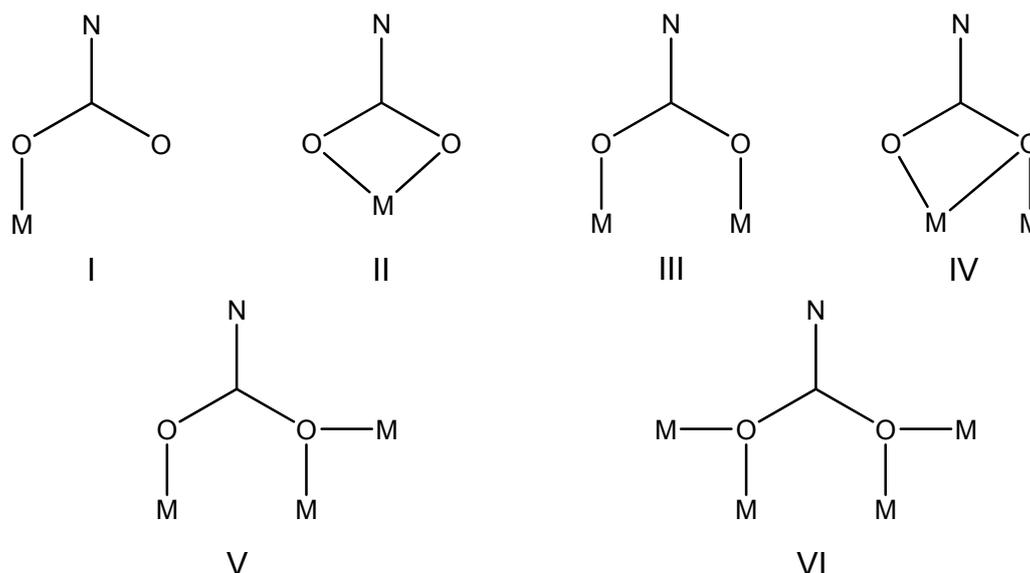
Die Neigung freier Amine zur Bildung von Carbaminsäuren bzw. Carbamaten mittels aus der Luft absorbiertem CO<sub>2</sub> ist hinlänglich bekannt.<sup>[81]</sup> Nachdem Stammlösungen der deprotonierten cyclischen Triamine in Methanol mehrere Tage der Luft ausgesetzt waren, traten in NMR-Spektren (<sup>1</sup>H/<sup>13</sup>C) der Verbindungen eine Vielzahl neuer Signale auf. Beim Ansäuern der Lösungen erhielt man wieder die typischen Signale der C<sub>s</sub>-symmetrischen Triamine (Stammlösungen der deprotonierten Liganden sollten daher immer unter einer Inertgasatmosphäre aufbewahrt werden!). Insbesondere die stark tieffeldverschobenen Signale im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum im Bereich zwischen 164 und 165 ppm, welche keine Kopplungen zu Protonen (C-H-Cosy) aufweisen, liegen im typischen Bereich (160 - 170 ppm) für quartäre Kohlenstoffatome einer R<sub>2</sub>N-COO<sup>-</sup>-Einheit.<sup>[81]</sup> Abbildung 3.14 zeigt Strukturvorschläge für ein- und mehrfache CO<sub>2</sub>-Addukte am Beispiel des Liganden daza.



**Abb. 3.14:** Strukturvorschläge für verschiedene Carbamatderivate des Liganden daza.

Dabei besitzen diese Carbamatderivate selbst ein hohes Potential als Liganden mit Sauerstoffdonoren in Komplexen vorwiegend harter Zentralatome aufzutreten: In der Literatur sind eine Reihe von Metallkomplexen mit Carbamaten von Monoaminen beschrieben worden,<sup>[81-83]</sup> in denen diese Verbindungen durch die große Vielfalt der dort eingenommen Koordinationsmodi (vgl. Abb. 3.15) ihre Fähigkeiten als Komplexbildner unter Beweis stellen.

<sup>1</sup> Die Ergebnisse in diesem Kapitel wurden veröffentlicht in: C. Neis, T. Weyhermüller, E. Bill, S. Stucky, K. Hegetschweiler, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 1019-1021.



**Abb. 3.15:** Unterschiedliche Koordinationsmodi, die in Metallkomplexen von Carbamatliganden gefunden wurden.<sup>[81]</sup>

Jedoch kamen dort oft relativ aufwändige Syntheseverfahren wie beispielsweise die  $\text{CO}_2$ -Einschiebung in die Metall-Stickstoffbindung der entsprechenden Metallamide zur Anwendung.<sup>[82]</sup> Der Einsatz von Carbamaten der Polyamine als besonders geeignete Bausteine für mehrkernige Strukturen wurde indes bislang kaum erwogen. Dabei weisen diese Polycarbamate eine Reihe von faszinierenden Eigenschaften auf, die sie für den Aufbau von mehrkernigen Strukturen sowie für das Design von Netzwerken als besonders attraktiv erscheinen lassen:

(i) In Monocarbamaten der cyclischen Triamine daza und aaz erhält man eine  $\text{O-C-N-C-C-N}$ , beim Dicarbat eine  $\text{O-C-N-C-C-N-C-O}$  Substruktur; beide sind auf Grund der resultierenden Chelatringgröße (7 oder 9) für eine Bindung der beiden Donatoratome an dasselbe Metallzentrum wenig geeignet. Aus den Chelatbildnern ergeben sich somit in einfacher Weise Brückenbildner. Die Eignung zur Brückenbildung wird noch verstärkt durch die ausgeprägte Neigung der Carbamatgruppe, zwei Metallzentren in Form der in Abb. 3.15 beschriebenen Koordinationsmodi III und IV zu binden.

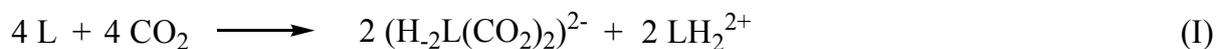
(ii) Durch dosierte Zugabe von  $\text{CO}_2$  zu einer Aminlösung kann das Verhältnis von freien Aminogruppen und Carbamatgruppen, d.h. das Verhältnis von chelatisierenden und verbrückenden Funktionen in einfacher Weise variiert werden. Dadurch sollte es möglich sein, den Vernetzungsgrad der resultierenden Struktur gezielt zu steuern (die nicht-derivatisierten Aminfunktionen können weiterhin das Metallzentrum chelatisieren und dadurch von einer weitergehenden Vernetzung abschirmen). Zudem erlaubt ein variabler Carbamatgehalt das Verhältnis von Stickstoff- und Sauerstoffatomen in der Ligandensphäre zu variieren. Damit können elektronische Eigenschaften sowie die Stabilität der Komplexe gezielt beeinflusst werden.

(iii) Die Komplexe können direkt durch Umsetzung der Carbamat/Amin-Lösung mit einem Metallsalz erhalten werden. Der Umweg über die gerade bei den zwei- und dreiwertigen Übergangsmetallkationen wenig stabilen und empfindlichen Metallamide ist nicht erforderlich.

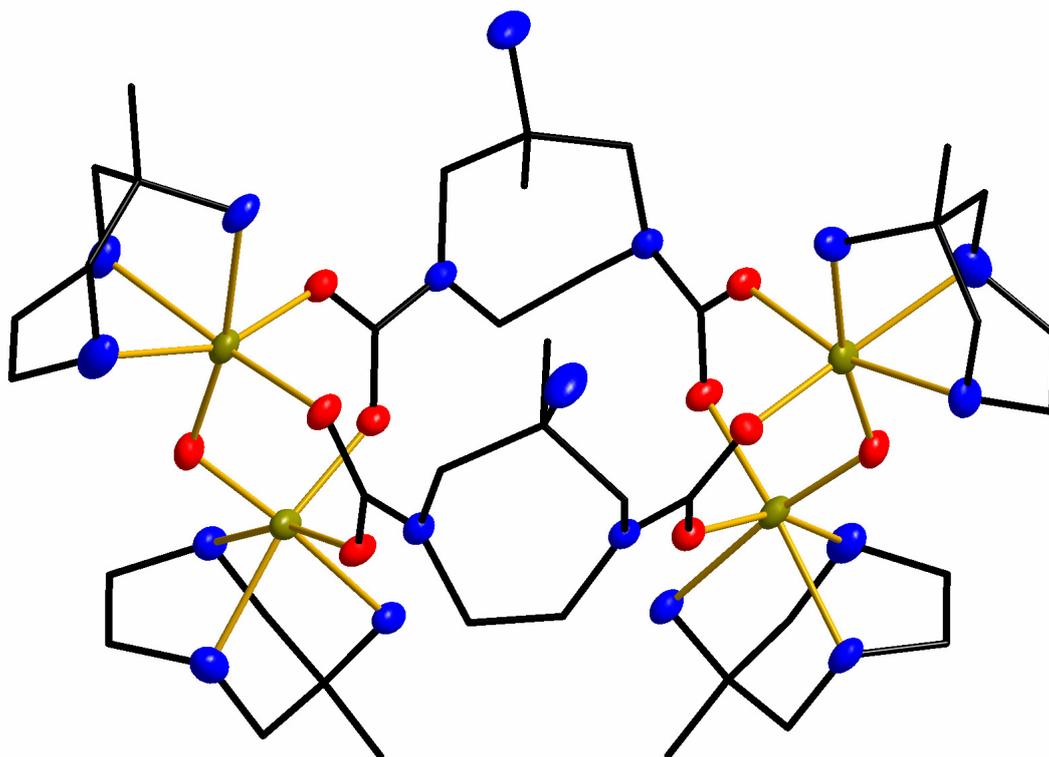
(iv) Aufgrund der Reversibilität der  $\text{CO}_2$ -Addition an die Aminogruppe sollte es möglich sein, die unter (i) und (ii) erwähnten Parameter (Vernetzungsgrad, Verhältnis von N zu O in der Ligandsphäre) in Lösung durch simple Zugabe einer Säure oder Base zu beeinflussen. Dies eröffnet die Möglichkeit, eine ganze Reihe von verschiedenen Spezies im Gleichgewicht zu erzeugen und eine gewünschte Komponente bei optimierten Bedingungen anzureichern.

Die Bildung solcher mehrkerniger Spezies mittels einfacher chemischer Methoden eröffnet ein weites Feld für den Aufbau neuer, interessanter Netzwerkstrukturen. Das unter (i) - (iii) aufgezeigte Potential kann am Beispiel eines mehrkernigen Fe(III)-Komplexes, in dem aaz sowohl als tridentater Ligand als auch dessen bis-Carbamat als Brückenligand fungiert, eindrücklich dargelegt werden. Dazu wurde eine Lösung des deprotonierten Liganden in Methanol mit  $\text{CO}_2$  unter Bildung des an den beiden endocyclischen N-Atomen derivatisierten bis-Carbamats begast. Gleichzeitig übernimmt der Ligand auch die Funktion einer Base, um die dabei freigesetzten Protonen abzufangen (vgl. Gl. I). Entsprechende Umsetzungen mit dem eng verwandten

Triamin daza führten schon nach kurzem Begasen zur Bildung eines Niederschlags: Es ist bekannt, dass die aus primären Aminen gebildeten Carbamate im Gegensatz zu den aus sekundären Aminen erhaltenen eine deutlich schlechtere Löslichkeit aufweisen.<sup>[81]</sup> Die bereits in Kapitel 2.2 beschriebene, durch die Methylgruppe bedingte verminderte Reaktivität der primären Aminfunktion im Falle von aaz begünstigt offensichtlich auch hier die Derivatisierung der endocyclischen Aminogruppe, wodurch die deutlich bessere Löslichkeit dieses Carbamats zu erklären ist. Im Vergleich hierzu ist im Triamin daza die Umsetzung der primären Aminofunktion unter Bildung schlecht löslicher Derivate offenbar begünstigt. Nach Zugabe von in Acetonitril gelöstem Eisen(II)perchlorat und weiteren vier Äquivalenten nicht begasten aaz (= L) zu der Lösung des so hergestellten bis-Carbamats von aaz bildete sich unter aeroben Bedingungen (unter Oxidation von Fe<sup>2+</sup>) der vierkernige Komplex  $[(\mu\text{O})_2(\text{Fe}^{\text{III}}\text{L})_4 \mu\{\text{H}_2\text{L}(\text{CO}_2)_2\}_2]^{4+}$ , welcher als Perchlorat zusammen mit 6 Methanol- und einem Wassermolekül auskristallisiert werden konnte. Die beschriebenen Umsetzungen sind in den Reaktionsgleichungen I und II zusammengefasst:

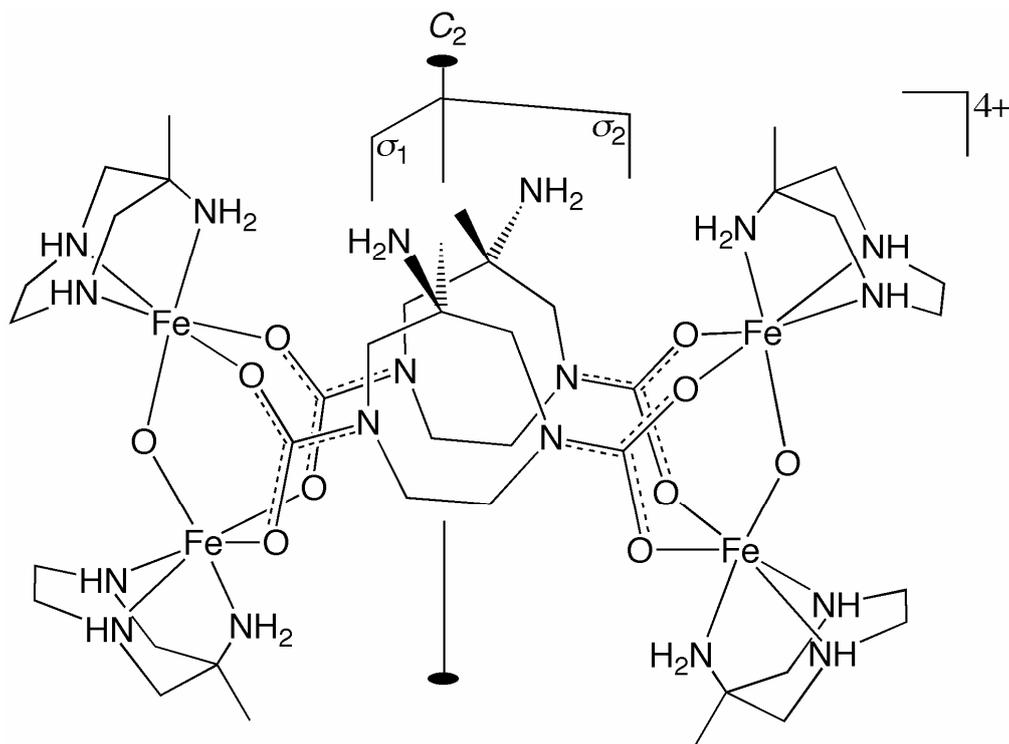


Die Struktur des Fe(III)-Komplexes wurde durch Röntgenbeugung am Einkristall aufgeklärt (Abb. 3.16). Die relativ hohen R-Werte ( $R_1 = 7.27 \%$  und  $wR_2 = 23.08 \%$ ) sind neben der Fehlordnung der Perchloratgegenionen offensichtlich eine Folge der nicht ganz befriedigenden Beschreibung der Lösemittelmoleküle. Nach Subtraktion der Elektronendichte der Lösemittelmoleküle mit dem Programm SQUEEZE aus dem Software-Paket Platon erhielt man für die Verfeinerung der verbleibenden Komplexeinheit mit Gegenionen  $R_1 = 5.56 \%$  und  $wR_2 = 16.84 \%$ .



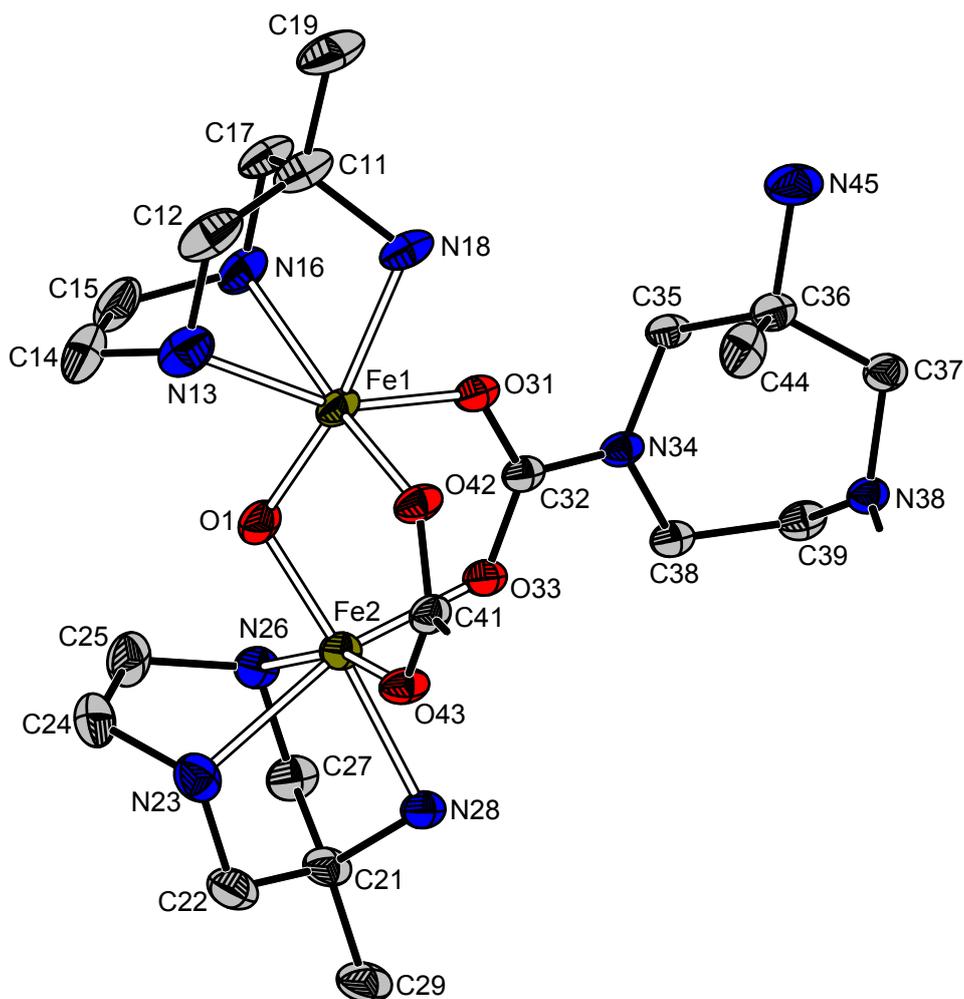
**Abb. 3.16:** Struktur des vierkernigen Komplexkations  $[(\mu\text{O})_2(\text{Fe}^{\text{III}}\text{L})_4\mu\{\text{H}_2\text{L}(\text{CO}_2)_2\}_2]^{4+}$  im Festkörper (Fe: braune, O: rote, N: blaue Schwingungsellipsoide mit 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit); das C-Gerüst wird durch ein Stabmodell in schwarz wiedergegeben; H-Atome sind der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt.

Der Komplex enthält vier  $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{L}]$ -Einheiten, in denen das Triamin aaz drei faciale Positionen im verzerrt oktaedrischen Koordinationspolyeder besetzt. Jeweils zwei  $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{L}]$ -Einheiten werden durch ein  $\mu$ -Oxo-Sauerstoffatom verbrückt; die resultierenden  $\text{LFe}^{\text{III}}-\text{O}-\text{Fe}^{\text{III}}\text{L}$ -Fragmente werden über zwei bis-Carbamat-Derivate  $\text{H}_2\text{L}(\text{CO}_2)_2$  zum vierkernigen Kation verknüpft. Die  $\text{CO}_2$ -Addition erfolgte dabei wie oben angenommen an den beiden sekundären Aminogruppen; die primäre Aminogruppe bleibt underivatisiert. Das gesamte Kation hat eine angenäherte  $C_{2v}$ -Symmetrie (vgl. Abb. 3.17). Im Kristall werden die beiden Spiegelebenen jedoch durch eine unsymmetrische Konformation der beiden zentralen Diazepan-Siebenringe zerstört. Die durch die Kristallstruktur vorgegebene Symmetrie ist somit  $C_2$ .



**Abb. 3.17:** Strukturdiagramm für die idealisierte  $C_{2v}$ -Symmetrie des Komplexkations  $[(\mu\text{O})_2(\text{Fe}^{\text{III}}\text{L})_4\mu\{\text{H}_2\text{L}(\text{CO}_2)_2\}_2]^{4+}$ .

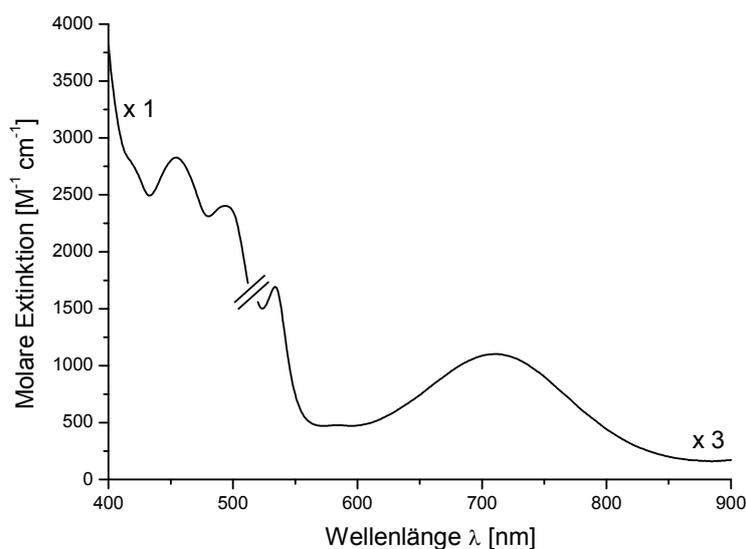
Alle Fe–O- sowie Fe–N-Bindungslängen sowie die im Koordinationspolyeder ausgebildeten Bindungswinkel (Abb. 3.18) ähneln stark denen eines von Wieghardt et al. beschriebenen antiferromagnetisch gekoppelten, zweikernigen  $\text{L}_2\text{Fe}_2^{\text{III}}-\mu\text{-Oxo-bis-}(\mu\text{-carbonato})$ -Komplexes des verwandten Triamins tacn.<sup>[84]</sup> Auch der Abstand der beiden  $\mu\text{-Oxo-}$ verbrückten  $\text{Fe}^{3+}$ -Zentren ist mit 3.062 Å fast identisch mit dem im tacn-Komplex gefundenen Wert (3.048 Å). Das Ethylendiamin-Ringfragment der verbrückenden Liganden mit den planaren Carbamateinheiten ist im Gegensatz zu den facial koordinierenden aaz-Einheiten zur Ausbildung einer ekliptischen Orientierung befähigt ( $\theta = 47.0^\circ$ ). Neben der Ladungsbilanz und den Bindungsabständen sprechen auch Valenz-Summen-Berechnungen<sup>[85]</sup> eindeutig für ein Eisenzentrum in der Oxidationsstufe +III (für Fe1 ergibt sich ein Wert von 3.1, für Fe2 ein Wert von 3.2).



|         |          |             |            |                 |            |
|---------|----------|-------------|------------|-----------------|------------|
| Fe1–O1  | 1.787(3) | C32–O33     | 1.272(5)   | N13–Fe1–N16     | 71.44(17)  |
| Fe1–O31 | 2.000(3) | C32–N34     | 1.353(6)   | Fe1–O1–Fe2      | 117.38(17) |
| Fe1–O42 | 2.024(3) | N34–C35     | 1.455(5)   | C32–O31–Fe1     | 127.2(3)   |
| Fe1–N18 | 2.184(4) | N34–C38     | 1.463(5)   | O33–C32–O31     | 124.1(4)   |
| Fe1–N13 | 2.208(5) | O1–Fe1–O31  | 100.42(14) | O33–C32–N34     | 117.3(4)   |
| Fe1–N16 | 2.210(4) | O1–Fe1–O42  | 98.17(13)  | O31–C32–N34     | 118.6(4)   |
| Fe2–O1  | 1.797(3) | O31–Fe1–O42 | 96.56(13)  | C32–O33–Fe2     | 131.7(3)   |
| Fe2–O33 | 1.986(3) | O31–Fe1–N18 | 84.93(15)  | C32–N34–C35     | 120.6(3)   |
| Fe2–O43 | 2.006(3) | O42–Fe1–N13 | 97.35(15)  | C32–N34–C38     | 118.9(3)   |
| Fe2–N28 | 2.190(4) | O1–Fe1–N16  | 93.04(15)  | C35–N34–C38     | 120.0(4)   |
| Fe2–N23 | 2.194(4) | O31–Fe1–N16 | 91.52(15)  | N13–C14–C15–N16 | 1.4        |
| Fe2–N26 | 2.200(4) | N18–Fe1–N13 | 78.58(18)  | N38–C39–C38–N34 | 47.0       |
| O31–C32 | 1.281(5) | N18–Fe1–N16 | 78.63(15)  | N23–C24–C25–N26 | 3.8        |

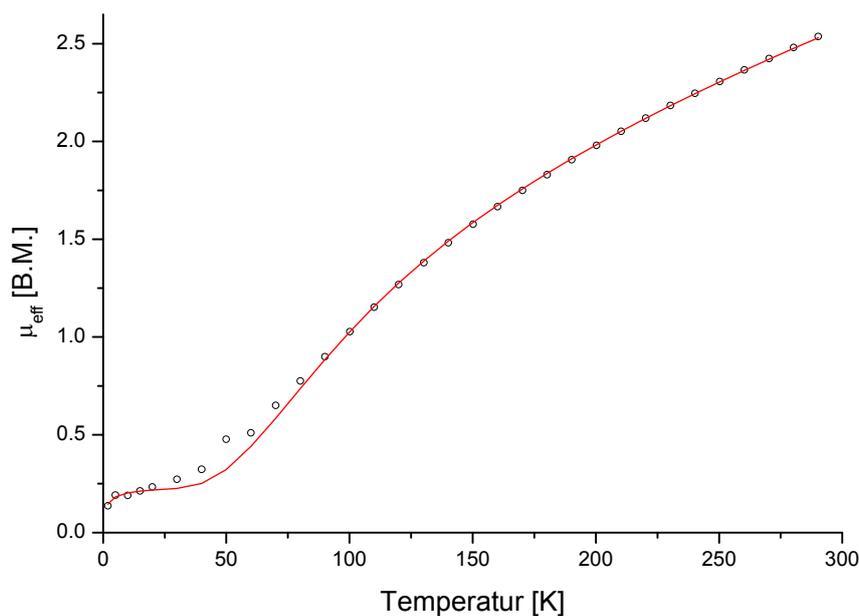
**Abb. 3.18:** ORTEP-Darstellung (ohne H-Atome) der asymmetrischen Einheit des Komplexkations  $[(\mu\text{O})_2(\text{Fe}^{\text{III}}\text{L})_4\mu\{\text{H}_2\text{L}(\text{CO}_2)_2\}_2]^{4+}$  mit Beschriftungsschema (Schwingungsellipsoide entsprechen 30 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit) sowie Tabelle mit ausgewählten Bindungslängen [Å], Bindungswinkeln [°] und Torsionswinkeln [°].

Das Vis-Spektrum in Acetonitril (Abb. 3.19) zeigt die für eine  $\mu$ -Oxo-bis-( $\mu$ -carboxylato)-di-Eisen(III)-Einheit charakteristischen Banden bei 454 nm ( $\epsilon = 2800 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ), 493 nm ( $\epsilon = 2400 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ), 534 nm ( $\epsilon = 560 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) und 712 nm ( $\epsilon = 370 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ).<sup>[86]</sup> Die angegebenen Extinktionskoeffizienten  $\epsilon$  beziehen sich dabei jeweils auf das Tetramer.



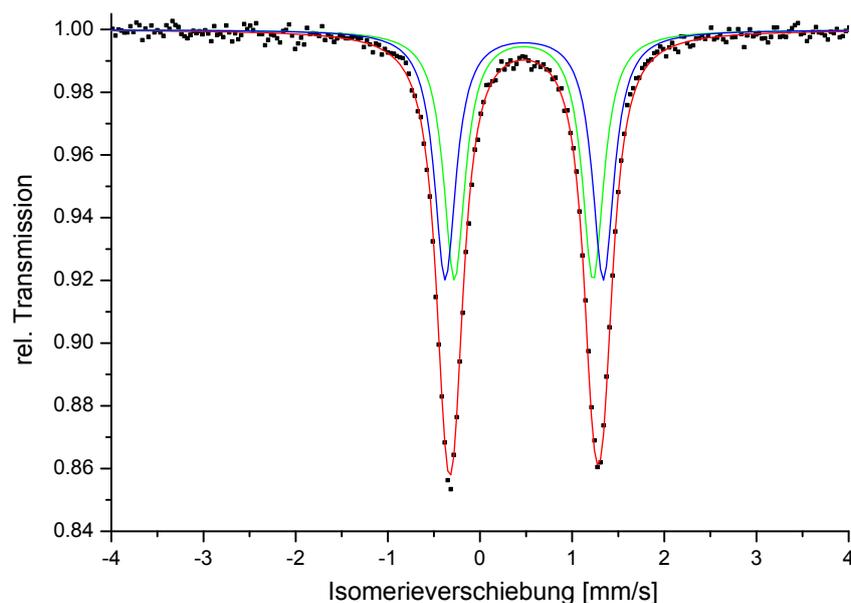
**Abb. 3.19:** Vis-Spektrum von  $[(\mu\text{O})_2(\text{Fe}^{\text{III}}\text{L})_4\{\text{H}_2\text{L}(\text{CO}_2)_2\}_2](\text{ClO}_4)_4$  in Acetonitril.

Die Verbindung ist paramagnetisch; der Verlauf der magnetischen Suszeptibilität gemessen auf einem SQUID-Magnetometer (Abb. 3.20) kann in Abhängigkeit der Temperatur im Bereich von 2 - 290 K als antiferromagnetisch gekoppeltes System zweier high-spin Fe(III)-Zentren interpretiert werden (dabei sind 0.2 % einer angenommenen Verunreinigung mit Spin  $S = 5/2$  berücksichtigt). Die resultierende Kopplungskonstante von  $-108.4 \text{ cm}^{-1}$  liegt am unteren Ende des für das  $\mu\text{O}-(\mu\text{RCO}_2)-(\text{Fe}^{\text{III}})_2$ -System bekannten Bereichs.<sup>[86]</sup> Zusätzliche Wechselwirkungen zwischen den beiden di-Eisenzentren innerhalb der vierkernigen Einheit sind offensichtlich nicht signifikant und konnten nicht nachgewiesen werden.



**Abb. 3.20:** Temperaturabhängigkeit des effektiven magnetischen Momentes von  $[(\mu\text{O})_2(\text{Fe}^{\text{III}}\text{L})_4 \mu\{\text{H}_2\text{L}(\text{CO}_2)_2\}_2](\text{ClO}_4)_4$  gemessen mit einem Feld von  $B = 1$  T und dargestellt für ein isoliertes Eisen-Dimer (d.h. relativ zur halben Molmasse der Verbindung). Die rote Linie ist eine Spin-Hamilton-operator-Simulation für zwei Eisen(III)zentren mit  $S = 5/2$  und  $g = 2.05$ , sowie einer Austauschwechselwirkung mit  $J = -108.4$   $\text{cm}^{-1}$ .

Auch das Nullfeld-Mössbauerspektrum (Abb. 3.21) ist im Einklang mit den in der Literatur beschriebenen Angaben.<sup>[86,87]</sup> Die bei 80 K gemessenen Daten konnten durch zwei symmetrische Quadrupoldoublets mit je 50 % relativer Intensität gefittet werden. Die Beobachtung zweier geringfügig verschiedener Signale mit einer Isomerieverschiebung von 0.47 und 0.48 mm/s sowie Quadrupolaufspaltungen von 1.50 und 1.72 mm/s ist offensichtlich durch die unterschiedliche Konfiguration der beiden  $\text{Fe}^{3+}$ -Zentren in den di-Eisen-Einheiten bedingt, wobei das eine Fe-Zentrum in Bezug auf die freien, primären Aminogruppen in den beiden  $\text{H}_2\text{L}(\text{CO}_2)_2$  Brücken eine *cisoide*, das andere eine *transoide* Anordnung einnimmt.



**Abb. 3.21:** Nullfeld-Mössbauerspektrum von  $[(\mu\text{O})_2(\text{Fe}^{\text{III}}\text{L})_4\mu\{\text{H}_2\text{L}(\text{CO}_2)_2\}_2](\text{ClO}_4)_4$  gemessen bei 80 K. Die rote Linie ist das Ergebnis einer Anpassungsrechnung mit zwei Quadrupoldubletts (grüne und blaue Linie) mit gleichen Linienbreiten,  $\Gamma = 0.28$  mm/s, und mit den Mössbauerparametern  $\delta = 0.47$  mm/s,  $\Delta E_Q = 1.50$  mm/s, bzw.  $\delta = 0.48$  mm/s,  $\Delta E_Q = 1.72$  mm/s.

Die  $\mu$ -Oxo-bis-( $\mu$ -carboxylato)-di-Eisen(III)-Einheit wurde in einer Vielzahl von biologischen Verbindungen, z.B. dem Hämerythrin, welches für den Sauerstofftransport einiger wirbelloser Tiere wie Ringelwürmern verantwortlich ist, aufgefunden.<sup>[87]</sup> In der Folge wurde eine Reihe solcher Komplexe als Modellsysteme hergestellt und charakterisiert.<sup>[83c,88]</sup> Für die Verknüpfung zweier di-Eisen-Einheiten zu einem vierkernigen System wurden spezifische Brückenbildner entworfen und in teilweise aufwändiger Synthese hergestellt. Das hier beschriebene L/CO<sub>2</sub>-System bietet für die Bildung und Isolierung solcher Systeme offensichtlich ideale Voraussetzungen, indem gleichzeitig ein chelatisierendes und ein verbrückendes System bereitgestellt und dadurch die direkte Bildung des vierkernigen Komplexes ermöglicht wird.

## 3.4 Komplexe mit Cobalt(II) und Cobalt(III)

In den 80er Jahren des 20. Jahrhunderts wurde man auf die Fähigkeit von Cobaltpentaminkomplexen sowie von Cobaltkomplexen mit Polypyridinaminliganden (z.B. N4Py) zur Aktivierung von Wasserstoffperoxid aufmerksam.<sup>[55]</sup> Eine oxidationskatalytische Wirksamkeit wiesen dabei fast ausschließlich ein- und mehrkernige Komplexe des Cobalts in der Oxidationsstufe +III auf. Über den Mechanismus der Aktivierung ist allerdings sehr wenig bekannt, es wird vermutet, dass Peroxo-Co(III)-Spezies am Aktivierungsprozess beteiligt sind.<sup>[89]</sup>

Daneben bieten Co(III)-Komplexe in einem  $d^6$ -low-spin-Zustand in Folge ihrer sehr hohen thermodynamischen sowie kinetischen Stabilität und in der Regel guten Kristallisationseigenschaften optimale Voraussetzungen, die koordinationschemischen Eigenschaften von Ligandsystemen im Festkörper zu untersuchen. Dabei ist die Abweichung von der aufgrund der hohen Ligandenfeldstabilisierungsenergie bevorzugten oktaedrischen Koordinationsumgebung ein Maß für die Flexibilität der Chelatoren. Eine Untersuchung der Cobaltkomplexe der Pyridylmethylderivate des daza sollte somit insbesondere durch einen Vergleich der Festkörperstrukturen ihrer Metallkomplexe untereinander sowie im Vergleich mit denen verwandter Triamin-derivate ein tieferes Verständnis für die Koordinationschemie dieser Ligandklasse liefern.

### 3.4.1 Stabilitätskonstanten der Co(II)-Komplexe

Da unter anderem die mit dem  $d^6$ -low-spin-Zustand verbundene hohe Stabilität von Co(III)-Komplexen den Zugang zu Gleichgewichtskonstanten mit diesem Kation erschwert, wurde versucht, die entsprechenden Konstanten der daza-Pyridylmethylderivate über einen Kreisprozess abzuschätzen (vgl. Kapitel 3.4.2): Neben den Halbstufenpotentialen der  $[\text{CoL}]^{3+/2+}$ -Komplexe sind zu deren Berechnung auch die Bildungskonstanten der entsprechenden Co(II)-Komplexe erforderlich, welche durch potentiometrische Titrations bestimmt wurden. Wie bei den Messungen der Konstanten mit  $\text{Fe}^{2+}$  war auch hier aufgrund der Oxidationsempfindlichkeit der Komplexe die Verwendung von entgastem Wasser und einer Argonatmosphäre während der

Titrationen erforderlich. Die Untersuchungen erfolgten im 0.1 M KCl-Medium. Im Falle des 4-zähligen Liganden pydaza wurden neben den Titrationen im äquimolaren Verhältnis von Metall und Ligand auch Titrationen mit einem Ligandüberschuss (1:4) durchgeführt, um dessen Neigung zur Bildung von bis-Komplexen zu überprüfen.

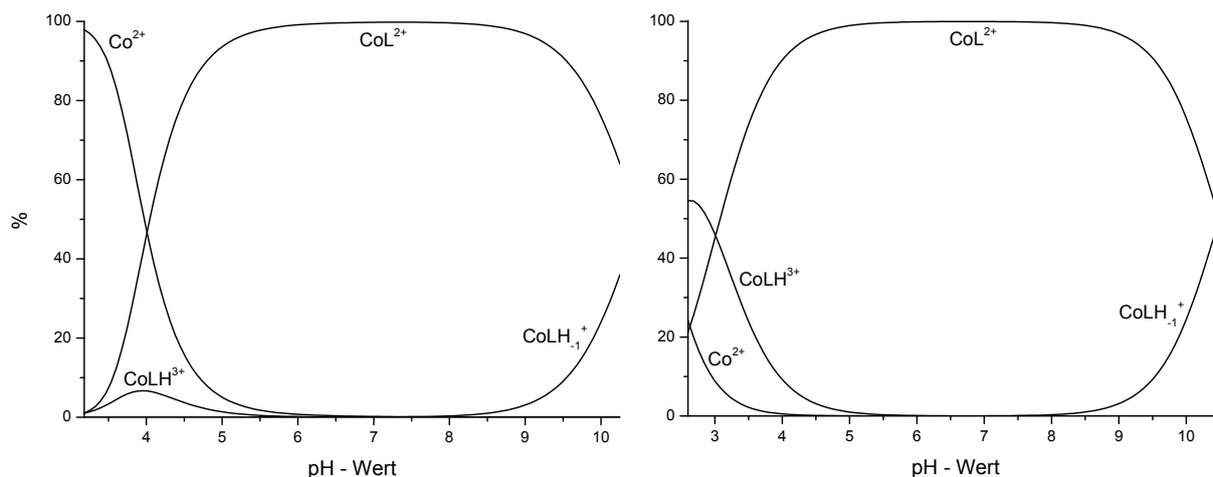
**Tab. 3.11:** Titrationsparameter und Stabilitätskonstanten ( $\log\beta_{xyz}$ <sup>[a]</sup>) der  $\text{Co}^{2+}$ -Komplexe von pydaza und  $\text{py}_2\text{daza}$  bei  $T = 25^\circ\text{C}$ .

| Ligand                | pydaza          |                               | py <sub>2</sub> daza |
|-----------------------|-----------------|-------------------------------|----------------------|
| Titrationstyp         | kontinuierlich  |                               | kontinuierlich       |
| Verhältnis M : L      | 1 : 1           | 1 : 4                         | 1 : 1                |
| Ionenstärke           | 0.1 M KCl       | 0.1 M KCl                     | 0.1 M KCl            |
| [L] <sub>t</sub> , mM | 0.50            | 1.00                          | 0.50                 |
| [M] <sub>t</sub> , mM | 0.50            | 0.25                          | 0.50                 |
| Mischzeit             | 400 s           | 400 s                         | 400 s                |
| Titrationmittel       | 0.1 M KOH       | 0.1 M KOH                     | 0.1 M KOH            |
| Messpunkte            | 69 x 0.020 ml   | 97 x 0.025 ml                 | 27 x 0.080 ml        |
| pH-Bereich            | 3.18 - 10.25    | 2.95 - 10.54                  | 2.60 - 10.55         |
| Anzahl Messungen n    | 6               | 2                             | 5                    |
| $\log\beta_{111}$     | <b>13.9(1)</b>  | 13.9(const.)                  | <b>17.2(1)</b>       |
| $\log\beta_{110}$     | <b>10.74(2)</b> | 10.74(const.)                 | <b>14.19(7)</b>      |
| $\log\beta_{11-1}$    | <b>0.24(9)</b>  | 0.24(const.)                  | <b>3.7(2)</b>        |
| $\log\beta_{120}$     | -               | <b>13.6(2)</b> <sup>[b]</sup> | -                    |

<sup>[a]</sup>  $\beta_{xyz} = [\text{M}_x\text{L}_y\text{H}_z] \cdot [\text{M}]^{-x} \cdot [\text{L}]^{-y} \cdot [\text{H}]^{-z}$ . Die angegebenen Standardabweichungen wurden berechnet nach  $\sigma = [(\sum(x_i - \bar{x})^2)/(n - 1)]^{1/2}$ . Dabei entspricht  $\bar{x}$  dem Mittelwert aus n Messungen. <sup>[b]</sup> Der angegebene Fehler entspricht dem dreifachen Wert der mit HYPERQUAD ermittelten Standardabweichung.

Im Vergleich zu den Komplexbildungskonstanten mit  $\text{Fe}^{2+}$  ist erneut eine erhebliche Zunahme der Stabilität der [ML]-Komplexe zu beobachten (Tab. 3.11). Wie die Teilchenverteilungen in Abb. 3.22 zeigen, ist in den Systemen mit pydaza und  $\text{py}_2\text{daza}$  die [ML]-Spezies das über einen weiten pH-Bereich dominierende Teilchen, bevor ab  $\text{pH} > 9$  die Deprotonierung eines zusätzlich koordinierenden Wassers beginnt ( $\text{p}K_s = 10.5$  für beide Komplexe). Die Komplexe mit  $\text{py}_2\text{daza}$  sind bereits von so hoher Stabilität, dass deren Konstanten im Grenzbereich der Bestimmbarkeit liegen: Zu Anfang der Titration ist die Komplexbildung schon zu mehr als 75 % erfolgt, worin letztlich auch die Ursache für die hohen Standardabweichungen der Gleichgewichtskonstanten zu suchen ist. Die Stabilitätskonstanten der Co(II)-Komplexe mit  $\text{py}_3\text{daza}$

sind daher mit dieser Methode nicht mehr zugänglich. Die hohe Stabilität der  $\text{py}_3\text{daza}$ -Komplexe äußert sich nicht zuletzt darin, dass bei Lösungen aus  $\text{py}_3\text{daza}$  und Cobalt(II)chlorid selbst bei pH-Werten deutlich unter 1.0 schon nach kurzer Zeit eine Rotfärbung zu beobachten ist, welche auf die Oxidation eines zuvor gebildeten  $\text{Co(II)}$ -Komplexes zurückgeführt werden kann.



**Abb. 3.22:** Mit HYSS berechnete Teilchenverteilungen der  $\text{Co(II)} : \text{L}$  - Systeme von  $\text{pydaza}$  (links) und  $\text{py}_2\text{daza}$  (rechts) mit  $[\text{M}]_t = [\text{L}]_t = 0.5 \text{ mM}$ .

Eine Auswertung der Titrations mit dem Derivat  $\text{pydaza}$  bei Ligandüberschuss (unter Vorgabe der in den 1:1-Titrations bestimmten Konstanten) deutet auf eine schwache Bildung ( $\log K_{120} = 2.9$ ) von bis-Komplexen im basischen Milieu hin. Die Konstante der nur zu maximal 23 % gebildeten Spezies ist allerdings stark fehlerbehaftet. Abb. 3.23 zeigt einen plausiblen Koordinationsmodus für einen solchen  $\text{Co(II)}$ -bis-Komplex. Neben der hier dargestellten  $C_{2h}$ -symmetrischen Variante ist auch eine Vielzahl Koordinationsmodi geringerer Symmetrie, beispielsweise unter Beteiligung der Pyridinstickstoffatome an der Koordination des Zentralatoms, vorstellbar. Die Bildung von  $[\text{ML}_2]$ -Komplexen in Lösungen mit äquimolaren Mengen an Metall und Ligand, wie es z.B. für das nicht-derivatisierte Triamin  $\text{daza}$  beobachtet wurde,<sup>[14]</sup> kann dagegen ausgeschlossen werden.

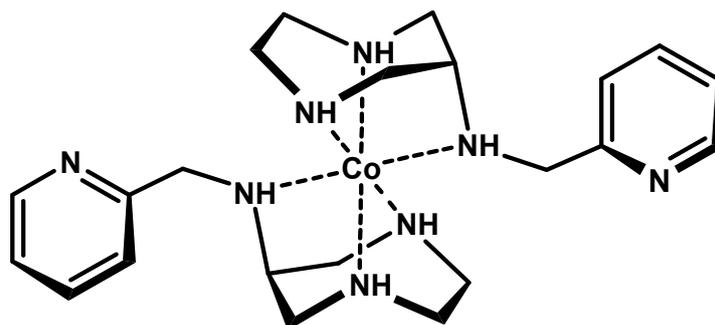
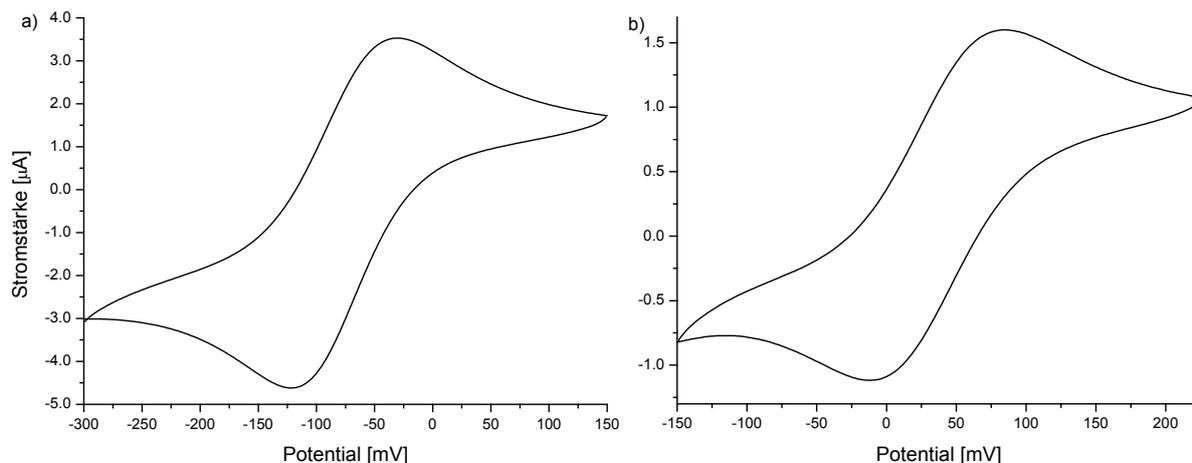


Abb. 3.23: Strukturvorschlag für einen Co(II)-bis-Komplex mit dem Liganden pydaza.

### 3.4.2 *Cyclovoltammetrische Messungen*

Für cyclovoltammetrische Untersuchungen der  $\text{Co}^{3+/2+}$ -Komplexe von pydaza,  $\text{py}_2\text{daza}$  und  $\text{py}_3\text{daza}$  im wässrigen Medium wurden 5 mM Lösungen der Komplexe aus  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  und den Liganden in der Hydrochloridform hergestellt. Als Leitelektrolyt wurde jeweils KCl (0.5 M) verwendet, der pH-Wert wurde mit KOH eingestellt. Mit allen Liganden wurden Messungen bei  $\text{pH} \sim 5$  und Scangeschwindigkeiten zwischen 5 und 1000 mV/s durchgeführt. Für die Komplexe mit  $\text{py}_2\text{daza}$  und  $\text{py}_3\text{daza}$  konnten quasireversible Cyclovoltammogramme mit diffusionskontrolliertem Redoxverhalten (Gerade für Auftragung  $i_{\text{Kat}} / v^{1/2}$ ) erhalten werden (Abb. 3.24). In Tab. 3.12 sind die daraus ermittelten Halbstufenpotentiale zusammengestellt und mit dem für den bis-Komplex des Triamins daza gefundenen Wert verglichen. Das Potential des Metallkomplexes mit dem reinen  $\sigma$ -Donor daza ( $\text{N}_6$ -Koordination) ist um etwa 400 mV negativer als das des Komplexes mit  $\text{py}_3\text{daza}$  ( $E_{1/2} = +0.22 \text{ V vs. NHE}$ ), welcher neben einem sekundären und zwei tertiären aliphatischen Amin-Stickstoffatomen auch drei Pyridinstickstoffatome mit  $\pi$ -Akzeptoreigenschaften besitzt, die die niedrigere Oxidationsstufe stabilisieren. Dies ist also erneut ein klares Indiz für die  $\pi$ -Akzeptorfähigkeit des Chelators  $\text{py}_3\text{daza}$ . Eine identische Differenz in den Halbstufenpotentialen von 400 mV haben Wieghardt et al. für den Komplex  $[\text{Co}(\text{tacn})_2]^{3+/2+}$  und den des tris-Pyridylmethyl-Derivats von tacn,  $[\text{Co}(\text{py}_3\text{tacn})]^{3+/2+}$ , gefunden.<sup>[20]</sup>



**Abb. 3.24:** Cyclovoltammogramme der  $\text{Co}^{3+/2+}$ -Komplexe von a)  $\text{py}_2\text{daza}$  (Au-Elektrode,  $v = 20$  mV/s) und b)  $\text{py}_3\text{daza}$  (Au-Elektrode,  $v = 10$  mV/s) bei  $\text{pH} \sim 5$  gemessen gegen eine Ag/AgCl-Referenzelektrode.

**Tab. 3.12:** Cyclovoltammetrische Daten der  $\text{Co}^{3+/2+}$ -Komplexe von  $\text{pydaza}$ ,  $\text{py}_2\text{daza}$  und  $\text{py}_3\text{daza}$  verglichen mit den Daten des  $\text{Co}^{3+/2+}$ -bis-Komplexes von  $\text{daza}$ .<sup>[14]</sup>

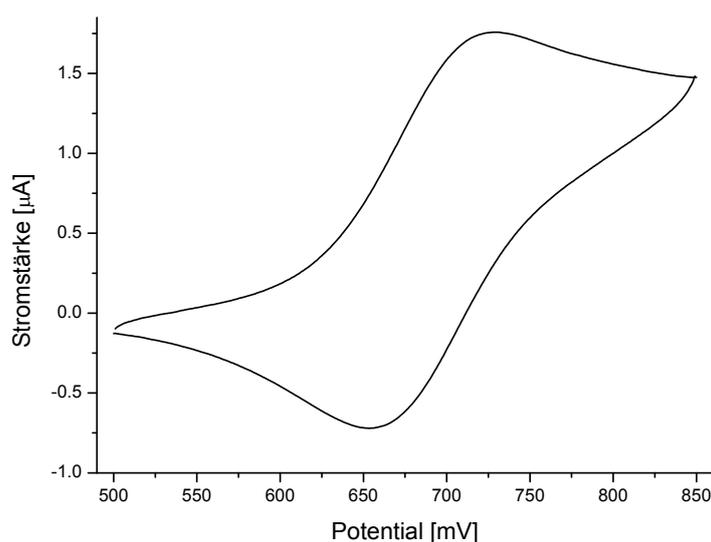
|   | $E_{1/2}$ vs.<br>Ag/AgCl<br>[V] | $E_{1/2}$ vs.<br>NHE<br>[V] | $\Delta E^{[a]}$<br>[mV] | Elektrode   |
|---|---------------------------------|-----------------------------|--------------------------|-------------|
| $[\text{Co}(\text{pydaza})\text{L}_2]^{m+/(m-1)+, [b]}$         | +0.69                           | +0.90                       | 60                       | Gold        |
| $[\text{Co}(\text{py}_2\text{daza})\text{L}']^{n+/(n-1)+, [b]}$ | -0.10                           | +0.08                       | 71                       | Gold        |
| $[\text{Co}(\text{py}_3\text{daza})]^{3+/2+}$                   | +0.03                           | +0.22                       | 82                       | Gold        |
| $[\text{Co}(\text{daza})_2]^{3+/2+, [14]}$                      | -0.40                           | -0.21                       | 74                       | Quecksilber |

<sup>[a]</sup> die Peakseparation  $\Delta E$  wurde bei einer Scangeschwindigkeit von 100 mV/s bestimmt; <sup>[b]</sup> als labile Liganden L und L' kommen entweder  $\text{Cl}^-$  oder  $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$  in Frage.

Geht man zu den Cobaltkomplexen des Derivats  $\text{py}_2\text{daza}$  über, erfolgt ein Austausch eines  $\pi$ -Akzeptordonoratoms in der Koordinationssphäre des Metallzentrums gegen ein Donoratom ohne Akzeptoreigenschaften (wahrscheinlich  $\text{Cl}^-$ , welches zusätzlich noch zu einer Ladungsverminderung beitragen würde; vgl. auch Kristallstruktur von  $[\text{Co}(\text{py}_2\text{daza})\text{Cl}]^{2+}$  in Kapitel 3.4.3). Dementsprechend verschiebt sich das Halbstufenpotential um 140 mV in den negativen Bereich auf +0.08 V unter Begünstigung der Oxidationsstufe +III. Die Koordination von  $\text{H}_2\text{O}$  als labiler Ligand wäre theoretisch auch denkbar, allerdings würde man dann aufgrund der sehr geringen Affinität von

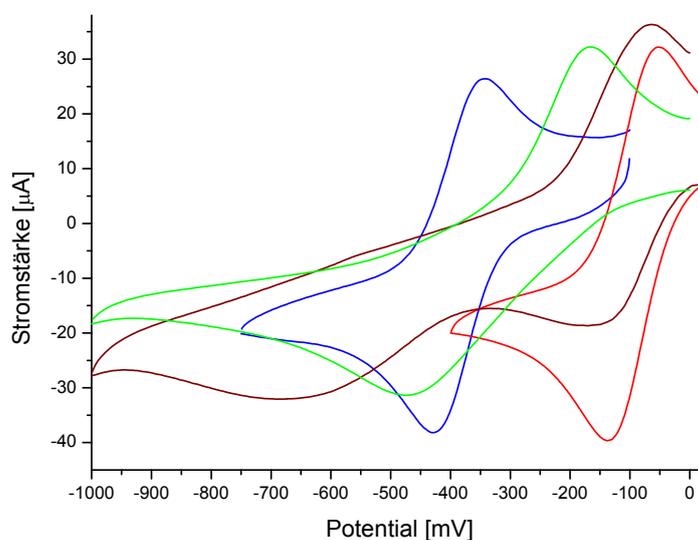
$\text{Co}^{3+}$  zu *O*-Donoren (das Redoxpotential des  $\text{Co}^{3+/2+}$ -Aquaions beträgt +1.808 V vs. NHE)<sup>[54]</sup> eher eine weitere Destabilisierung der hohen Oxidationsstufe (verbunden mit einem positiveren Halbstufenpotential) erwarten.

Für die  $\text{Co}^{3+/2+}$ -Komplexe mit pydaza erhielt man bei pH  $\sim$  5 quasireversible Cyclovoltammogramme bei einem Halbstufenpotential von +0.69 V vs. Ag/AgCl (+0.90 V vs. NHE, vgl. Abb. 3.25). Hier zeigt sich also eine starke Potentialverschiebung um etwa 800 mV in den positiven Potentialbereich (im Vergleich zu den Komplexen mit  $\text{py}_2\text{daza}$ ) zugunsten einer Stabilisierung der niedrigen Oxidationsstufe. Dabei ist zu berücksichtigen, dass bei einer oktaedrischen Koordinationsumgebung neben den von dem 4-zähligen Liganden pydaza eingenommenen Positionen noch zusätzlich zwei weitere Koordinationsstellen um das Zentralatom besetzt werden müssten. Eine mögliche Erklärung für die starke Destabilisierung der Oxidationszahl +III wäre, dass zumindest eine der beiden Positionen von einem  $\text{H}_2\text{O}$ -Liganden eingenommen wird, wodurch wie oben geschildert eine entsprechende Verschiebung des Redoxpotentials zu positiven Werten zustande kommen könnte.



**Abb. 3.25:** Cyclovoltammogramm des  $\text{Co}^{3+/2+}$ -Komplexes von pydaza (Au-Elektrode,  $v = 10 \text{ mV/s}$ ) bei pH  $\sim$  5 gemessen gegen eine Ag/AgCl-Referenzelektrode.

Die pH-Abhängigkeit der Cyclovoltammogramme wurde am Beispiel der  $\text{Co}^{3+/2+}$ -Komplexe des Liganden  $\text{py}_2\text{daza}$  mit Hilfe einer Hg-Tropf-Elektrode untersucht. Dabei ist eine starke Veränderung der Peakpaare im pH-Bereich zwischen 4.9 und 13.0 zu erkennen (Abb. 3.26). Bei pH 4.9 erhält man das bereits in Kapitel 3.4.2.1 beschriebene quasireversible Cyclovoltammogramm. Beginnend bei einem pH-Wert von etwa 7 bildet sich ein zusätzlicher, irreversibler Reduktionspeak bei etwa -650 mV auf Kosten des Signals bei -150 mV aus, welcher bei pH  $\sim 9$  vollständig verschwunden ist. Die verbleibenden beiden Signale bewegen sich bei weiterer Erhöhung des pH-Wertes aufeinander zu bis sich bei pH 13.0 erneut ein quasireversibles Cyclovoltammogramm mit einem Halbstufenpotential von -0.39 V ergibt. Eine mögliche Erklärung für den Verlauf wäre ein sukzessiver Austausch eines koordinierenden  $\text{Cl}^-$ -Ions gegen einen Wasserliganden bzw. ein  $\text{OH}^-$ -Ion, wobei das Cyclovoltammogramm bei pH  $\sim 13$  dann dem Redoxpaar  $[\text{Co}(\text{py}_2\text{daza})\text{OH}]^{2+/+}$  zuzuordnen wäre.



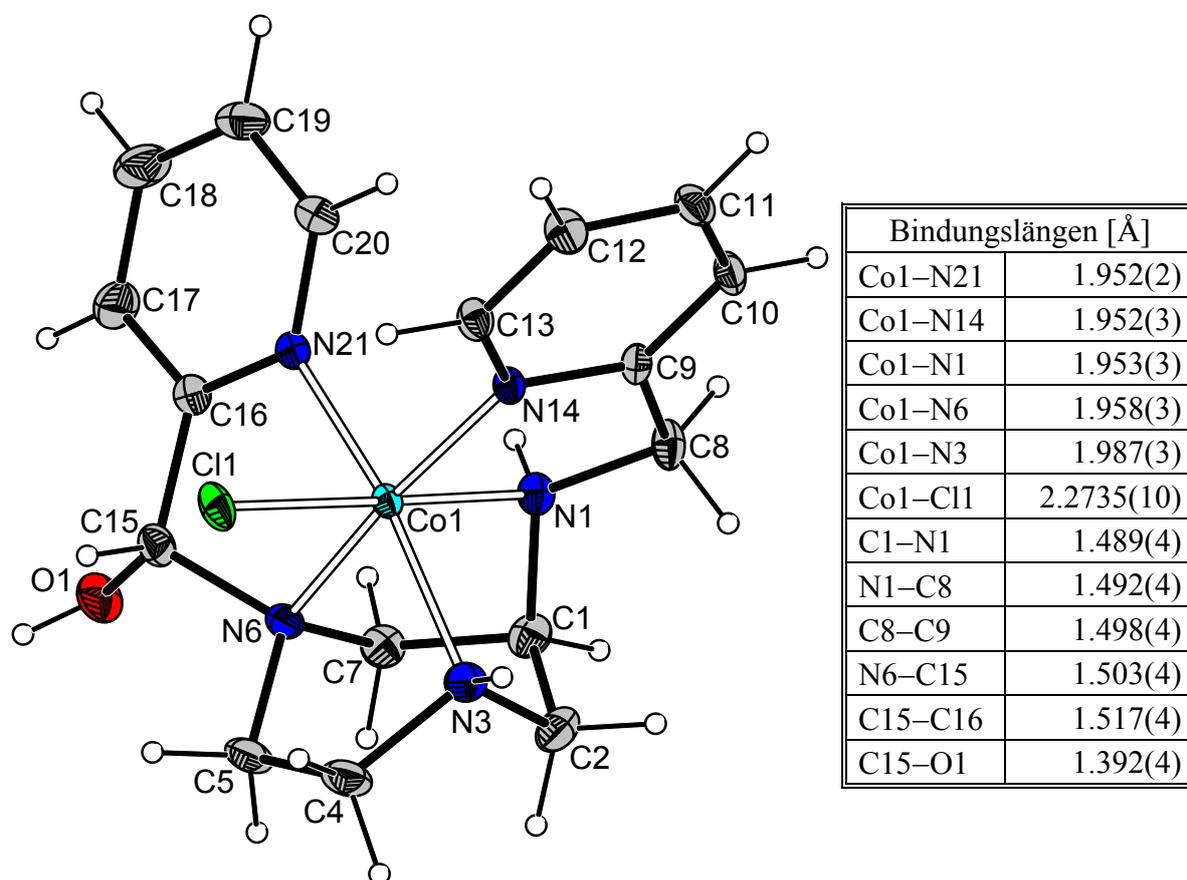
**Abb. 3.26:** pH-Abhängigkeit der Cyclovoltammogramme der  $\text{Co}^{3+/2+}$ -Komplexe von  $\text{py}_2\text{daza}$  (rot: pH = 4.9, braun: pH = 6.9, grün: pH = 9.1, blau: pH = 13.0), gemessen mit einer Hg-Tropf-Elektrode gegen eine Ag/AgCl-Referenzelektrode.

Es ist allerdings auffällig, dass das Halbstufenpotential des Peakpaares bei pH  $\sim 13$  ziemlich genau dem Redoxpotential von  $[\text{Co}(\text{daza})_2]^{3+/2+}$  ( $E_{1/2} = -0.40 \text{ V}$ )<sup>[14]</sup> entspricht. Wie beispielsweise von Cobaltkomplexen des Liganden  $\text{pmaci}$ <sup>[25]</sup> bekannt ist, kann im basischen Milieu eine Zersetzung dieser Komplexe im Zuge einer oxidativen Dehydro-

genierung und Abspaltung der Pyridylmethylreste erfolgen, wobei unter vollständiger Hydrolyse letztlich der Cobaltkomplex des underivatisierten Triamins zurückerhalten wird. Auch in Komplexen der Pyridylmethylderivate von tacn<sup>[90]</sup> konnten CH-Oxidationsreaktionen nachgewiesen werden. Diese Reaktionen werden in allen Fällen durch Basenzugabe katalysiert. Als Zwischenprodukte treten die entsprechenden Imine bzw. Halbaminale auf. Zur Verifizierung, ob auch in diesem Fall eine Zersetzung des Cobaltkomplexes bei hohen pH-Werten stattfindet, wurde eine Lösung aus py<sub>2</sub>daza und Cobalt(II)chlorid bei pH 9 während 24 Stunden an der Luft gerührt und anschließend mit Perchlorsäure wieder auf einen pH-Wert < 3 gebracht. Aus dieser Lösung konnten nach mehrmaligem Eindampfen an der Luft und zusätzlicher Zugabe von 1 M HBr Einkristalle erhalten werden. Mittels Röntgenstrukturanalyse konnte die in Abb. 3.27 dargestellte Verbindung als Cobalt(III)komplex des an der CH<sub>2</sub>-Gruppe des Pyridylmethylrests am endocyclischen Amin oxidierten py<sub>2</sub>daza (py<sub>2</sub>dazaOH) identifiziert werden, welcher mit einem Perchlorat- sowie einem Bromidgegenion in der monoklinen Raumgruppe *P2<sub>1</sub>/n* auskristallisierte ( $R_1 = 3.86\%$ ,  $wR_2 = 9.81\%$ ). Neben der Rotfärbung der Kristalle und der Ladungsbilanz sprechen auch die Bindungsabstände (Abb. 3.27) eindeutig für ein Cobaltzentralatom in der Oxidationsstufe +III. Während am Pyridylmethylrest der endocyclischen Aminogruppe also eine Oxidation unter Bildung eines Halbaminals stattgefunden hat, ist an der Gruppe des exocyclischen Amins keine Oxidation zu beobachten. Die N1–C8-Bindungslänge von 1.492 Å spricht klar für das Vorliegen einer C–N-Einfachbindung und gegen eine Imin-Doppelbindung.

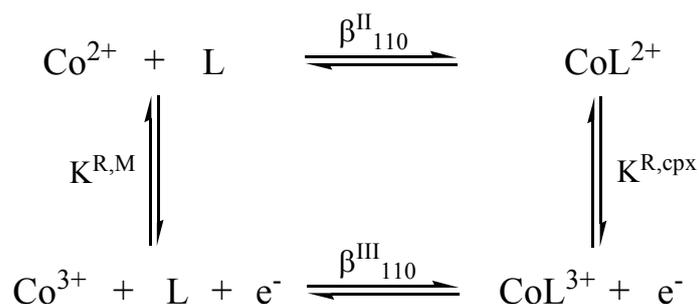
Weitere Reaktionsprodukte konnten zwar nicht charakterisiert werden, eine fortschreitende oxidative Zersetzung und Hydrolyse unter Abspaltung beider Pyridylmethylreste (wodurch das Cyclovoltammogramm bei pH 13 dann dem  $[\text{Co}(\text{daza})_2]^{3+/2+}$ -Komplex zuzuordnen wäre) ist allerdings zu vermuten. Zum Mechanismus solcher metallkatalysierter Oxidationsreaktionen gibt es in der Literatur mehrere Vorschläge, eine Zusammenstellung unterschiedlicher Reaktionswege findet sich bei F. R. Keene.<sup>[91]</sup> Allen Mechanismen gemeinsam ist dabei die Beteiligung des Zentralatoms am Redoxprozess, welcher entweder über eine radikalische Zwischenstufe mit einem Co(II)-Ion oder über eine hochvalente Co(IV)-Verbindung, welche durch Dispropor-

tionierung einer Co(III)-Spezies entstünde, ablaufen könnte. Diese Reaktionen werden dabei durch eine Deprotonierung von NH- oder auch CH-Protonen im basischen Milieu eingeleitet, welche durch das Co(III)-Zentrum acidifiziert werden.



**Abb. 3.27:** ORTEP-Darstellung von  $[\text{Co}(\text{py}_2\text{dazaOH})\text{Cl}]^{2+}$  und Tabelle mit ausgewählten Bindungslängen [Å]. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. H-Atome sind mit fest vorgegebenem Radius dargestellt. Die Gegenionen wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

Mit den in Kapitel 3.4.1 bestimmten Stabilitätskonstanten für die  $[\text{CoL}]^{2+}$ -Komplexe von pydaza und  $\text{py}_2\text{daza}$  sowie den Halbstufenpotentialen der  $[\text{CoL}]^{3+/2+}$ -Komplexe können die Stabilitätskonstanten der  $[\text{CoL}]^{3+}$ -Komplexe ( $\log \beta_{110}^{\text{III}}$ ) der beiden Derivate nach folgendem Kreisprozess berechnet werden:



$\beta_{110}^{\text{II}} / \beta_{110}^{\text{III}}$  - Bruttobildungskonstante des [ML]-Komplexes mit  $\text{Co}^{2+}$  bzw.  $\text{Co}^{3+}$

$\text{K}^{\text{R,M}} / \text{K}^{\text{R,cpx}}$  - Gleichgewichtskonstante für die Redoxreaktion von  $\text{Co}^{3+/2+}$  bzw.  $[\text{ML}]^{3+/2+}$

Die Stabilitätskonstante  $\log \beta_{110}^{\text{III}}$  ergibt sich dann aus folgendem Zusammenhang:

$$\Delta E = E_M - E_{\text{cpx}} = 0.059 \cdot \log \frac{\beta_{110}^{\text{III}}}{\beta_{110}^{\text{II}}}$$

Hier ist  $\Delta E$  die Potentialdifferenz zwischen dem Redoxpotential des  $\text{Co}^{3+/2+}$ -Aquaions (+1.808 V vs. NHE)<sup>[54]</sup> und dem für den [ML]-Komplex bestimmten Halbstufenpotential. Für  $\text{py}_2\text{daza}$  ergibt sich somit eine Stabilitätskonstante für den  $[\text{CoL}]^{3+}$ -Komplex von  $\log \beta_{110}^{\text{III}} = 43.5$ , welche in der Größenordnung von bis-Komplexen von Terpyridinderivaten mit einer  $\text{N}_6$ -Koordination liegt.<sup>[58]</sup> Die oxidierende Wirkung des Co(III)-Komplexes mit  $\text{pydaza}$  spiegelt sich letztlich auch in der deutlich niedrigeren Stabilitätskonstante für diesen Komplex von  $\log \beta_{110}^{\text{III}} = 26.1$  wider.

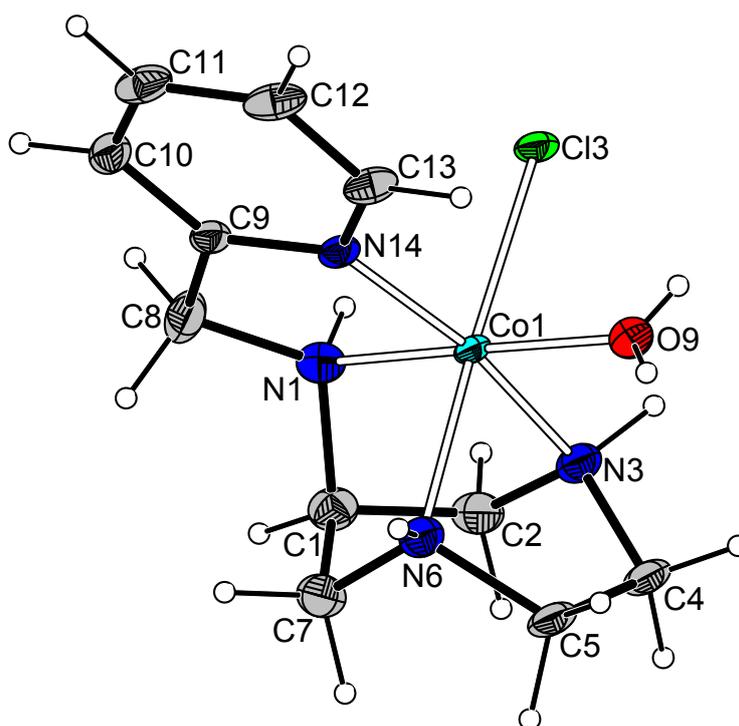
### 3.4.3 Struktur der Co(III)-Komplexe im Festkörper

Zur Synthese von Einkristallen der Co(III)-Komplexe von Pyridylmethylderivaten der cyclischen Triamine *daza*, *aaz* und *cis-dapi* wurden die aus  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  hergestellten Co(II)-Vorstufen mit reinem Sauerstoff oder Luftsauerstoff oxidiert. Aufgrund der im vorhergehenden Kapitel diskutierten möglichen Zersetzung der Komplexe, wurde die Einstellung hoher pH-Werte vermieden: In allen Fällen erfolgte die Bildung und Oxidation der Cobaltkomplexe bei  $\text{pH} < 5$ , eine Kristallisation der inerten Co(III)-

Verbindungen als Perchloratsalze fand im stark sauren Milieu statt. Die so erhaltenen Einkristalle wurden mittels Röntgenstrukturanalyse charakterisiert.

### 3.4.3.1 Co(III)-Komplexe von pydaza, py<sub>2</sub>daza und py<sub>3</sub>daza

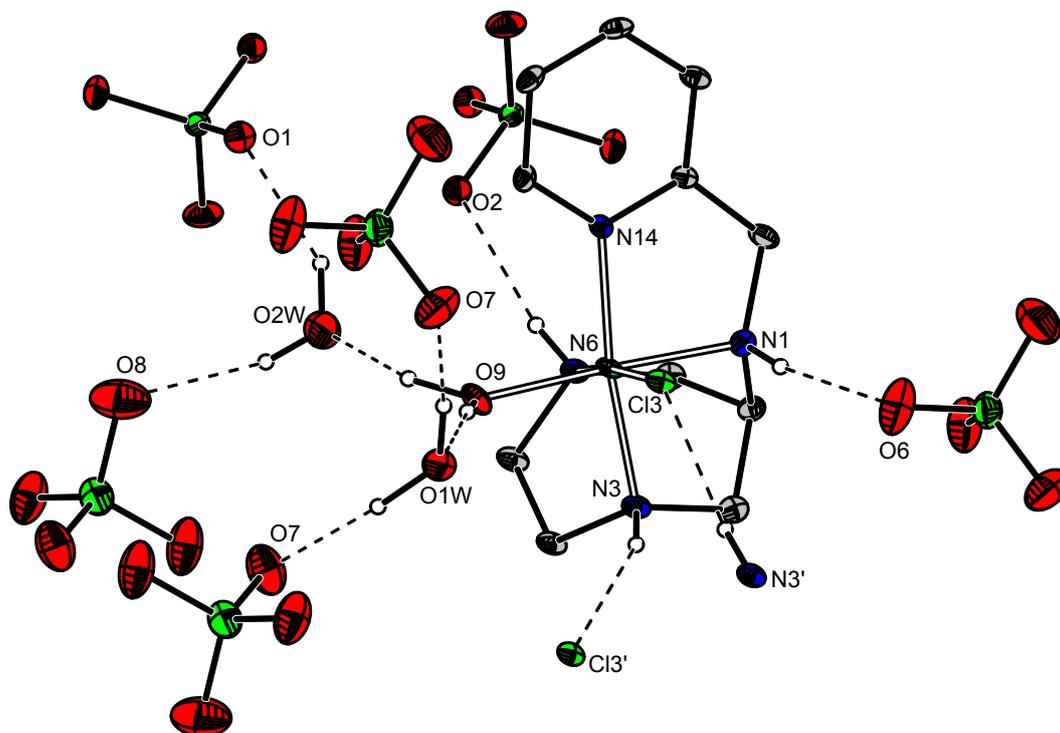
Die Verbindung  $[\text{Co}(\text{pydaza})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}](\text{ClO}_4)_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$  kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $C2/c$  ( $R_1 = 4.60\%$ ,  $wR_2 = 11.88\%$ ). Alle vier Donoratome des Liganden pydaza koordinieren an das Zentralatom, die verbleibenden beiden Positionen im leicht verzerrten Oktaeder werden von einem Wassermolekül bzw. einem Chloridion besetzt (Abb. 3.28). Das Komplexmolekül ist chiral (Punktgruppe  $C_1$ ), das stereogene Zentrum N1 in Abb. 3.28 weist eine *R*-Konfiguration auf. Im Kristall liegt das Racemat vor, das zugehörige *S*-Enantiomer wird durch die Gleitspiegelebene bzw. das Inversionszentrum aus der asymmetrischen Einheit erzeugt.



**Abb. 3.28:** ORTEP-Darstellung von *R*- $[\text{Co}(\text{pydaza})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}](\text{ClO}_4)_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ . Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit, die Gegenionen und Lösungsmittelmoleküle wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen. H-Atome sind mit fest vorgegebenem Radius dargestellt.

Das Komplexkation, die Gegenionen sowie die Lösungsmittelmoleküle sind über ein Geflecht von Wasserstoffbrückenbindungen miteinander vernetzt (Abb. 3.29). Dies ist

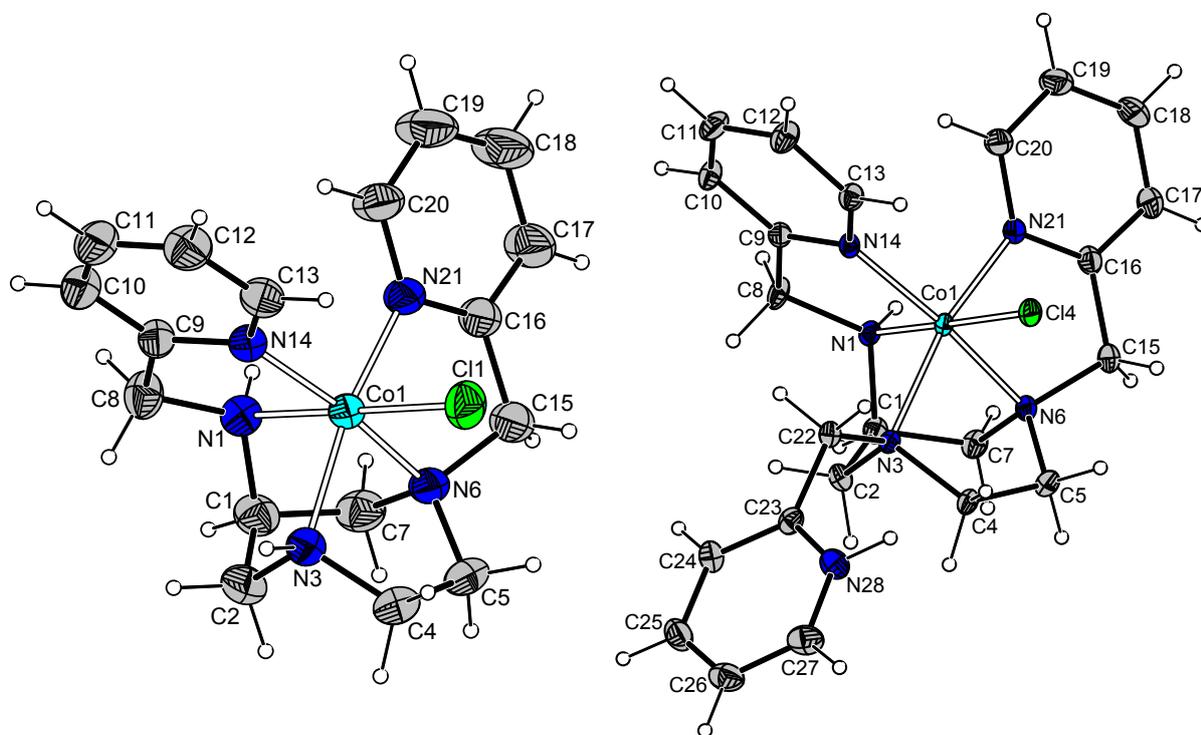
sicherlich mit ein Grund dafür, dass weder die Perchlorationen noch die  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle eine Fehlordnung aufwiesen und alle OH- und NH-Wasserstoffatome in der Kristallstruktur gut lokalisierbar und (isotrop) verfeinerbar waren.



**Abb. 3.29:** H-Brücken-Netzwerk (gestrichelte Linien) in der Kristallstruktur von  $[\text{Co}(\text{pydaza})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}](\text{ClO}_4)_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$  mit 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Schwingungsellipsoide. Bindungsabstände zwischen Donor- und Akzeptoratomen:  $\text{N3}-\text{H}\cdots\text{Cl3}'$  3.225 Å,  $\text{N1}-\text{H}\cdots\text{O6}$  2.998 Å,  $\text{N6}-\text{H}\cdots\text{O2}$  2.969 Å,  $\text{O1W}-\text{H}\cdots\text{O7}$  2.848 Å,  $\text{O9}-\text{H}\cdots\text{O1W}$  2.750 Å,  $\text{O9}-\text{H}\cdots\text{O2W}$  2.570 Å,  $\text{O2W}-\text{H}\cdots\text{O8}$  2.886 Å,  $\text{O2W}-\text{H}\cdots\text{O1}$  2.874 Å (schwache Wechselwirkung: Bindungswinkel  $\text{O2W}-\text{H}\cdots\text{O1}$  136°).

Abb. 3.30 zeigt die kationischen Komplexe der Kristallstrukturen von  $[\text{Co}(\text{py}_2\text{daza})\text{Cl}](\text{ClO}_4)_2$  und  $[\text{Co}(\text{Hpy}_3\text{daza})\text{Cl}](\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Die Struktur mit dem Ligand  $\text{py}_2\text{daza}$  wurde schon zuvor beschrieben,<sup>[47]</sup> durch eine neue Verfeinerung in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  (statt  $P2_1/c$  mit dem größeren Winkel  $\beta$ ) und einer detaillierteren Beschreibung der fehlgeordneten Perchloratgegenionen konnten die Qualitätskriterien deutlich verbessert werden ( $R_1 = 4.82\%$ ,  $wR_2 = 12.80\%$ ). In beiden Strukturen nehmen die N-Atome der Liganden fünf Positionen im verzerrten Oktaeder ein; wie auch schon in der Festkörperstruktur von  $\text{Co}^{3+}$  mit  $\text{py}_2\text{dazaOH}$  beobachtet,

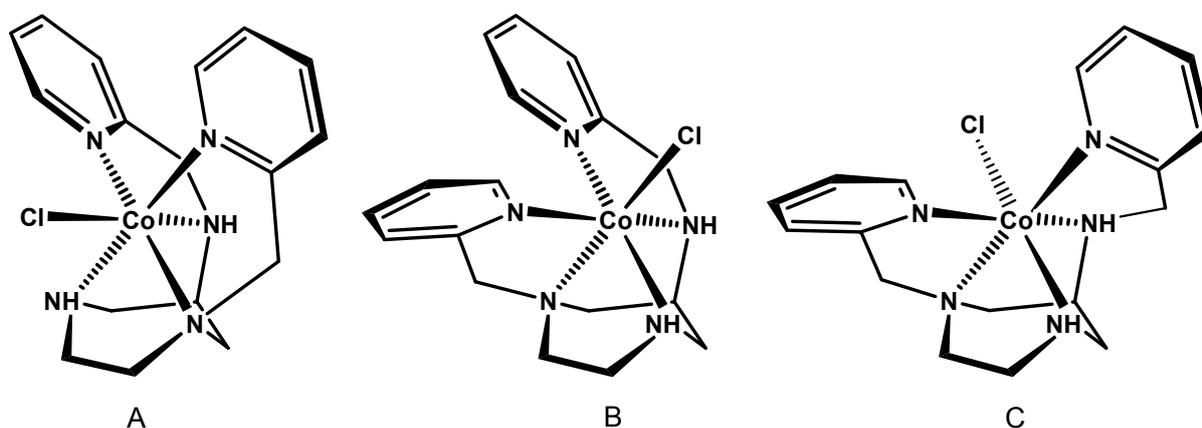
wird die Koordinationsumgebung jeweils durch ein Cl-Ion vervollständigt. Im Komplex mit py<sub>3</sub>daza ( $R_1 = 5.12\%$ ,  $wR_2 = 13.84\%$ ), dessen Co(II)-Vorstufe im stärker sauren Milieu hergestellt wurde ( $\text{pH} < 3$ ), ist ein Pyridinring nicht an der Koordination beteiligt und liegt protoniert vor. Die Anwesenheit dieses isotrop verfeinerten Protons [ $U_{\text{iso}} = 0.042(15)$ ] wird zum einen durch die Ladungsbilanz, zum anderen durch den kurzen Bindungsabstand N28–O5 (2.845 Å), welcher auf eine H-Brücke hindeutet, bekräftigt. Die Kristallstruktur bestätigt die in Kapitel 3.2.1 angestellte Vermutung, dass in Komplexen mit py<sub>3</sub>daza eine Protonierung des [ML]-Komplexes unter Beibehaltung eines 5-zähligen Koordinationsmodus an einem aromatischen Pyridinring erfolgen muss.



**Abb. 3.30:** ORTEP-Darstellungen von  $[\text{Co}(\text{py}_2\text{daza})\text{Cl}]^{2+}$  (links) und  $[\text{Co}(\text{Hpy}_3\text{daza})\text{Cl}]^{3+}$  (rechts). Die Schwingungsellipsoide entsprechen 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit, die Gegenionen und Lösungsmittelmoleküle wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen. H-Atome sind mit fest vorgegebenem Radius dargestellt.

Beide Komplexe sind chiral (Punktgruppe  $C_1$ ) und kristallisieren als Racemate in den zentrosymmetrischen Raumgruppen  $P2_1/n$  bzw.  $P\bar{1}$ . Allgemein ist von Komplexen dieser Derivate mit einer  $\text{N}_3(\text{N}_{\text{py}})_2\text{Cl}$ -Koordinationsgeometrie eine sehr vielfältige Stereoisomerie zu erwarten, wie in Abbildung 3.31 am Beispiel von  $[\text{Co}(\text{py}_2\text{daza})\text{Cl}]^{2+}$

verdeutlicht wird: Entsprechend der Stellung des Chloratoms (*trans* zum exocyclischen Amin [Isomer A], *trans* zum endocyclischen tertiären Amin [Isomer B] bzw. *trans* zum endocyclischen sekundären Amin [Isomer C]) kann zwischen drei Diastereomeren unterschieden werden, zu welchen zusätzlich noch die jeweiligen Spiegelbilder existieren. Folglich ergeben sich sechs verschiedene Stereoisomere, bei denen nochmals durch die unterschiedlichen Faltungsmöglichkeiten der Chelat-5-Ringe (vgl. Abb. 3.13 links) die Bildung einer Reihe von Konformationsisomeren möglich ist (lediglich die Konformation der von N1 und N3 bzw. N1 und N6 gebildeten Chelatringe ( $\lambda\delta/\delta\lambda$ ) ist dabei durch die zyklische Diazepan-Grundstruktur festgelegt).



**Abb. 3.31:** Mögliche Diastereomere des Komplexes  $[\text{Co}(\text{py}_2\text{daza})\text{Cl}]^{2+}$ . Zu jedem  $C_1$ -symmetrischen Isomer A - C existiert zusätzlich noch das entsprechende Enantiomer.

In den hier beschriebenen Komplexen sowie in dem  $\text{Co}^{3+}$ -Komplex von  $\text{py}_2\text{dazaOH}$  (Kapitel 3.4.2.2) und dem  $\text{Fe}^{3+}$ -Komplex mit  $\text{py}_2\text{daza}$  (Kapitel 3.3.3) ist ausschließlich das Diastereomer vom Typ A (und das zugehörige Enantiomer) zu finden. Eine sterische Begünstigung dieser Anordnung ist daher zu vermuten. Auch die für alle Strukturen einheitliche Art der Faltung der Chelat-5-Ringe deutet auf das Vorliegen einer expliziten Vorzugskonformation hin: In allen vier Komplexen nehmen die beiden Chelat-5-Ringe der Pyridylmethylgruppen eine entgegengesetzte  $\lambda\delta$ -Konformation ( $\delta\lambda$  für das andere Enantiomer) ein. Die Faltung des Chelattrings M–N3–C4–C5–N6 ist in den Kristallstrukturen unterschiedlich stark ausgeprägt, die Konformation entspricht allerdings in allen Fällen der des Chelat-5-Rings, der von dem Pyridylmethylrest an

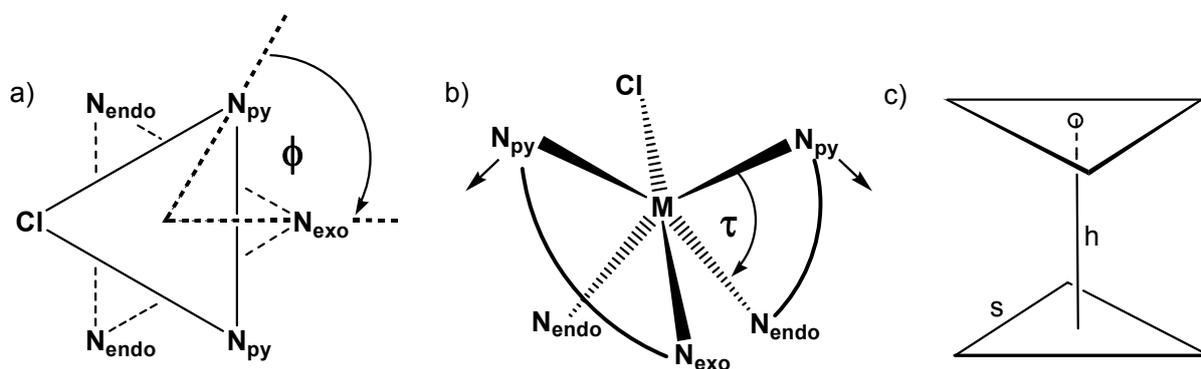
dem endocyclischen Amin ausgebildet wird. Somit ergibt sich für die bisher beschriebenen Komplexmoleküle mit einer N<sub>5</sub>Cl-Koordinationsumgebung eine  $\delta\delta\lambda\delta\lambda$ -Konformation (bzw.  $\lambda\lambda\delta\lambda\delta$  für das Spiegelbild) der fünf Chelatringe.

Die Metall-Ligand-Bindungslängen der Co<sup>3+</sup>-Komplexe der daza-Pyridylmethyl-derivate sind in Tab. 3.13 zusammengefasst. Die Co–Cl-Bindungsabstände befinden sich im oberen und unteren Grenzbereich der für low-spin Co(III)-Komplexe gefundenen Werte (2.241 Å - 2.279 Å).<sup>[46]</sup> Die Co–N-Bindungslängen der aliphatischen Amine unterscheiden sich unabhängig von dem Grad der Alkylierung untereinander nur wenig, was auf eine geringe Flexibilität des Ligandgerüsts hindeutet. Lediglich die Co1–N3-Bindung im Komplex mit py<sub>3</sub>daza zeigt mit 2.037 Å eine etwas größere Abweichung nach oben. Ein Grund hierfür ist sicherlich die elektrostatische Repulsion zwischen der positiven Ladung des an dieses N-Atom gebundenen, protonierten Pyridylmethylrests und dem Zentralatom. Die Co–N-Bindungslängen der Pyridinstickstoffatome befinden sich im Bereich derer, die im Co<sup>3+</sup>-Komplex des Pyridylmethyl-derivats py<sub>2</sub>tacn gefunden wurden.<sup>[90a]</sup> Eine signifikante Änderung der Bindungsabstände zum Metallzentrum bei Oxidation der Pyridyl-CH<sub>2</sub>-Gruppe ist nicht festzustellen.

**Tab. 3.13:** In den Kristallstrukturen der Co<sup>3+</sup>-Komplexe von pydaza, py<sub>2</sub>daza, py<sub>2</sub>dazaOH und py<sub>3</sub>daza gefundene Co–N-, Co–Cl- und Co–O-Bindungslängen.

|         | Co <sup>III</sup> pydaza | Co <sup>III</sup> py <sub>2</sub> daza | Co <sup>III</sup> py <sub>2</sub> dazaOH | Co <sup>III</sup> Hpy <sub>3</sub> daza |
|---------|--------------------------|--|--|---|
| Co1–N1  | 1.914(4)                 | 1.944(4)                               | 1.953(3)                                 | 1.921(4)                                |
| Co1–N3  | 1.974(4)                 | 1.980(4)                               | 1.987(3)                                 | 2.037(3)                                |
| Co1–N6  | 1.966(4)                 | 1.960(4)                               | 1.958(3)                                 | 1.973(4)                                |
| Co1–N14 | 1.943(3)                 | 1.962(4)                               | 1.952(3)                                 | 1.961(3)                                |
| Co1–Cl  | 2.2448(11)               | 2.2727(16)                             | 2.2735(10)                               | 2.2347(14)                              |
| Co1–N21 | -                        | 1.949(4)                               | 1.952(3)                                 | 1.936(4)                                |
| Co1–O9  | 1.934(3)                 | -                                      | -  | -                                       |

Die auf die begrenzte Flexibilität der Liganden zurückzuführende Verzerrung des Koordinationspolyeders soll unter anderem anhand der in Abb. 3.32 am Beispiel eines  $[M(\text{py}_2\text{daza})\text{Cl}]$ -Komplexes erläuterten Strukturparameter diskutiert werden.<sup>[79]</sup> Die erwarteten Werte für den Twistwinkel  $\phi$ , den Chelat-Biss-Winkel der Pyridylmethylreste  $\tau$  sowie für das Kompressionsverhältnis  $s/h$  ( $s$  ist die mittlere Kantenlänge der durch das cyclische Triamingrundgerüst vorgegebenen Dreiecksfläche) sind für die beiden Idealfälle des Oktaeders bzw. des trigonalen Prismas angegeben.



**Abb. 3.32:** Strukturelle Parameter zur Charakterisierung der Koordinationsgeometrie in Komplexen mit Koordinationszahl 6: a) Twistwinkel  $\phi$  (Oktaeder [O]:  $60^\circ$ , trigonales Prisma [TP]:  $0^\circ$ ); b) Chelat-Biss-Winkel  $\tau$  (O:  $90^\circ$ , TP:  $81.8^\circ$ ); c) Kompressionsverhältnis  $s/h$  (O: 1.22, TP: 1.00).<sup>[79]</sup>

In Tab. 3.14 sind die strukturellen Parameter der  $\text{Co}^{3+}$ -Komplexe zusammengestellt. Ein Vergleich macht deutlich, dass es sich in allen Fällen um eine pseudo-oktaedrische Koordinationsgeometrie mit leichter Verzerrung in Richtung eines trigonalen Prismas handelt. Dabei wird die Geometrie durch zwei gegenläufige Effekte beeinflusst: Während die elektronische Struktur des Zentralatoms aufgrund der hohen Ligandenfeldstabilisierungsenergie stark in Richtung des Oktaeders dirigiert, bevorzugen die Liganden mit zunehmender Zähigkeit, bedingt durch die sterischen Restriktionen der Chelatringe, die Vertwistung in Richtung des trigonalen Prismas. So zeigt sich unter Ausschluss von Ligandenfeldeffekten in der in Kapitel 3.3.3 diskutierten Kristallstruktur von  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{py}_2\text{daza})\text{Cl}]^{2+}$  ( $d^5$ -high-spin) eine deutlich stärkere trigonal-prismatische Verzerrung ( $\phi = 45.6^\circ/50.1^\circ$ ;  $\tau = 78.0^\circ/77.9^\circ$ ;  $s/h = 1.09$ ). Allerdings sind hier auch Effekte durch die unterschiedliche Ionengröße zu beachten.

Wie aufgrund der fast identischen Co–N-Bindungslängen schon zu vermuten war, hat eine Oxidation des Liganden py<sub>2</sub>daza zu py<sub>2</sub>dazaOH nur einen marginalen Einfluss auf die Polyedergeometrie.

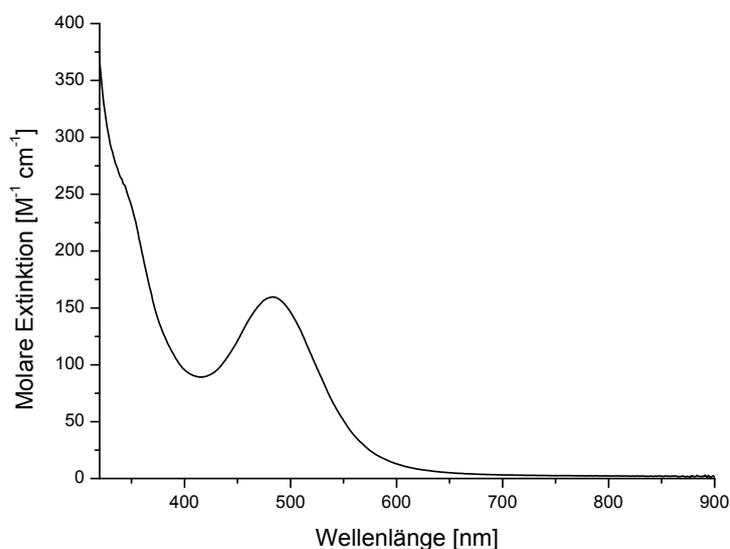
**Tab. 3.14:** Strukturelle Parameter der Co<sup>3+</sup>-Komplexe der Liganden pydaza, py<sub>2</sub>daza, py<sub>2</sub>dazaOH und py<sub>3</sub>daza.

| Strukturelle Parameter                       |  | Co <sup>III</sup><br>pydaza | Co <sup>III</sup><br>py <sub>2</sub> daza | Co <sup>III</sup><br>py <sub>2</sub> dazaOH | Co <sup>III</sup><br>Hpy <sub>3</sub> daza |
|--|--|-----------------------------|---|---|--|
| Twistwinkel $\phi$ [°]                       | N1 zu N14                                | 58.6                        | 51.7                                      | 52.1  | 52.8                                       |
|  | N6 zu N21                                | -                           | 57.0                                      | 59.0  | 55.9                                       |
| Chelat-Biss-Winkel<br>$\tau$ [°]             | N1–M–N14                                 | 85.0                        | 83.5                                      | 84.2  | 84.3                                       |
|  | N6–M–N21                                 | -                           | 85.1                                      | 86.1  | 86.4                                       |
| s/h  |  | 1.09                        | 1.11                                      | 1.12  | 1.13                                       |
| Neigungswinkel $\beta$ [°]                   |  | 5.9                         | 12.8                                      | 12.5  | 11.5                                       |
| d(M–Kavität) [Å]                             | d(M–N6/N3/<br>N14/N21(O9))               | 0.027                       | 0.102                                     | 0.101                                       | 0.089                                      |
| $\sphericalangle$ <i>cis</i> -(N–M–N) [°]    | $\sphericalangle$ (N–M–N) <sub>max</sub> | 86.7                        | 97.7                                      | 95.6  | 95.2                                       |
|  | $\sphericalangle$ (N–M–N) <sub>min</sub> | 78.8                        | 79.1                                      | 79.1  | 80.2                                       |
| d(N <sub>endo</sub> –N <sub>endo</sub> ) [Å] |  | 2.501                       | 2.510                                     | 2.512                                       | 2.585                                      |
| Puckering-Parameter                          | $q_2$ [Å]                                | 0.59                        | 0.63                                      | 0.65  | 0.62                                       |
|  | $q_3$ [Å]                                | 0.71                        | 0.71                                      | 0.72  | 0.72                                       |
|  | $\phi_2$ [°]                             | 5.1                         | 13.0                                      | 15.4  | 1.1  |
|  | $\phi_3$ [°]                             | 180.2                       | 183.5                                     | 184.8                                       | 181.1                                      |
| Torsionswinkel $\theta$ [°]                  | N3–C4–C5–N6                              | 2.4                         | 11.7                                      | 15.3  | 2.6  |

Wie in Abb. 3.32 b durch die Pfeile angedeutet, bewirkt der vorgegebene Biss der Chelat-5-Ringe der Pyridylmethylreste eine Verringerung der Chelatwinkel  $\tau$  unter 90° bzw. eine Aufweitung des N<sub>py</sub>–M–N<sub>py</sub> - Winkels auf über 90°. Gleichzeitig erfährt die dem Grundgerüst gegenüberliegende Dreiecksfläche eine Neigung um den Winkel  $\beta$  (vgl. auch Abb. 3.13), welcher für den 5-zähligen Koordinationsmodus mit etwa 12° am größten ist. Das siebengliedrige Grundgerüst befindet sich im Falle der symmetrisch alkylierten Derivate pydaza und py<sub>3</sub>daza in nahezu idealer Sesselkonformation (als Ausgangspunkt zur Berechnung der Puckering-Parameter wurde jeweils das Atom C1 verwendet), eine unsymmetrische Derivatisierung führt zu einer leichten Vertwistung, welches sich auch im größeren Torsionswinkel  $\theta$  für die Derivate

py<sub>2</sub>daza und py<sub>2</sub>dazaOH äußert. Der kleinere Ionenradius des Co(III)-low-spin-Zentrums im Vergleich beispielsweise zu dem in Kapitel 3.3.3 diskutierten Komplex mit einem Fe(III)-high-spin-Zentralatom spiegelt sich in allen Strukturen mit Co<sup>3+</sup> in einer geringeren Aufweitung des Siebenringes, ausgedrückt durch den kleineren N<sub>endo</sub>-N<sub>endo</sub>-Abstand (im Co-Komplex mit Hpy<sub>3</sub>daza<sup>+</sup> sind wiederum Ladungseffekte zu berücksichtigen), sowie durch das nur leichte Herausdrängen des Zentralatoms aus der von N6, N3, N14 und N21 (O9 für pydaza) gebildeten Ebene in Richtung des Cl<sup>-</sup>-Ions wider.

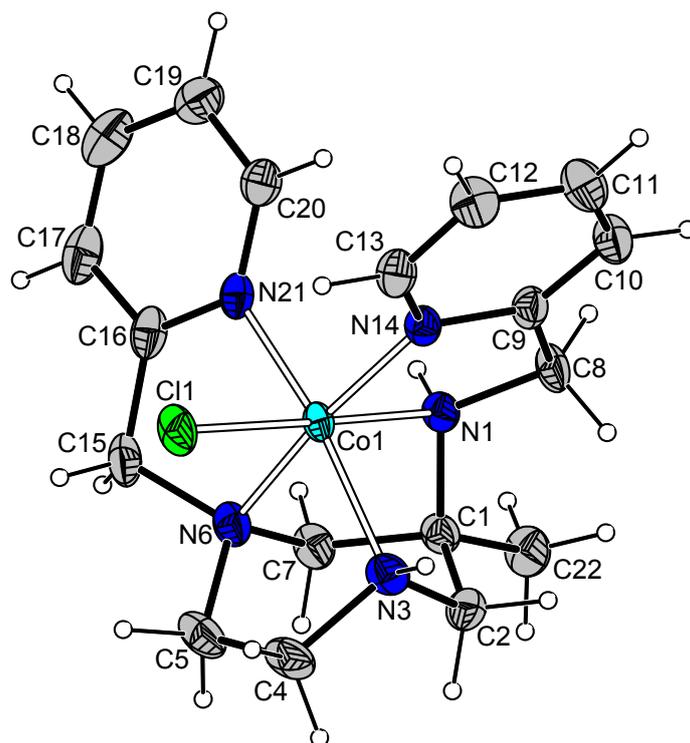
Neben den Kristallen, in denen sich der Ligand py<sub>3</sub>daza in einer protonierten Form befindet, konnten aus Lösungen, die bei einem pH-Wert von ~ 5 angesetzt wurden, Kristalle erhalten werden, welche laut CHN-Analyse eine Zusammensetzung von [Copy<sub>3</sub>daza](ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O bzw. [Co(py<sub>3</sub>daza)H<sub>2</sub>O](ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, also mit py<sub>3</sub>daza in nicht-protonierter Form, aufweisen. Die Kristalle waren allerdings für eine Röntgenstrukturanalyse nicht geeignet. Das Vis-Spektrum der Verbindung (Abb. 3.33) zeigt zwei Banden bei 484 nm ( $\epsilon = 160 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) und 344 nm (sh,  $\epsilon = 257 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ), welche den d-d-Übergängen vom d<sup>6</sup>-low-spin Grundterm <sup>1</sup>A<sub>1g</sub> zu den angeregten Zuständen <sup>1</sup>T<sub>1g</sub> bzw. <sup>1</sup>T<sub>2g</sub> zuzuordnen sind. Ein nahezu identisches Spektrum hat man auch für den Co<sup>3+</sup>-Komplex von py<sub>3</sub>tacn beobachtet, in dem sich das Zentralatom in einer N<sub>6</sub>-Koordinationsumgebung befindet.<sup>[20]</sup> Somit ist davon auszugehen, dass auch py<sub>3</sub>daza in diesem Komplex mit allen Donoratomen an das Zentralatom koordiniert.



**Abb. 3.33:** Vis-Spektrum von [Copy<sub>3</sub>daza](ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O in Wasser (pH ~ 5).

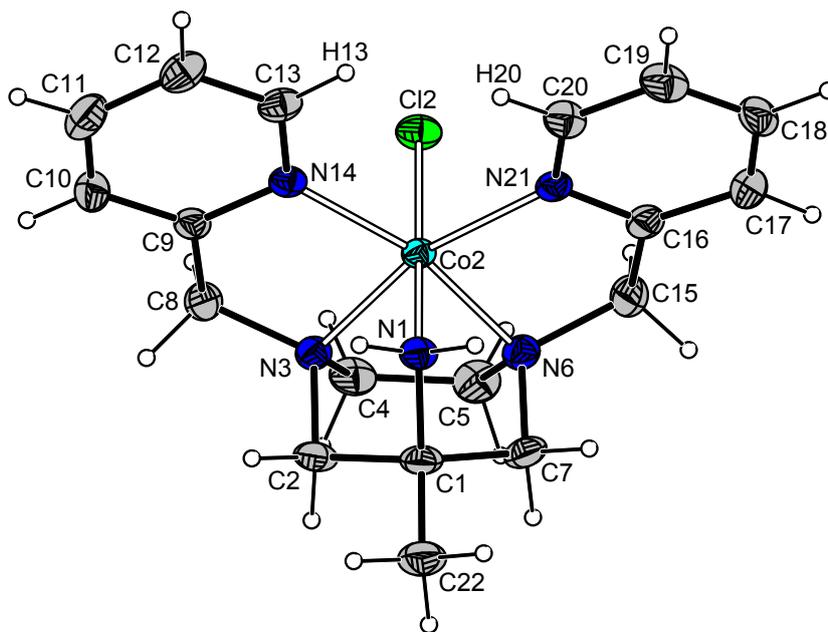
### 3.4.3.2 Co(III)-Komplexe von $C_1$ -py<sub>2</sub>aaz und $C_s$ -py<sub>2</sub>aaz

Abb. 3.34 zeigt die Kristallstruktur des  $Co^{3+}$ -Komplexes der am C1-Atom methylierten Variante von py<sub>2</sub>daza ( $C_1$ -py<sub>2</sub>aaz), welcher mit zwei Perchloratgegenionen und einem Wassermolekül in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  auskristallisierte ( $R_1 = 5.19\%$ ,  $wR_2 = 14.92\%$ ). Auch hier liegt der chirale Komplex, in dem der Ligand einen 5-zähligen Koordinationsmodus einnimmt, als Diastereomer A (Abb. 3.31) mit einem zusätzlich koordinierenden Chloridion in *trans*-Stellung zur exocyclischen Aminogruppe vor. Die Konformation der Chelatringe entspricht ebenfalls der in allen zuvor beschriebenen Komplexen gefundenen Anordnung ( $\delta\delta\lambda\delta\lambda/\lambda\lambda\delta\lambda\delta$ ). Während durch die zusätzliche Methylgruppe eine höhere thermodynamische Stabilität des Komplexes im Vergleich zum Liganden py<sub>2</sub>daza erwartet wird, zeigen die strukturellen Parameter (Tab. 3.15, S. 109) keinen wesentlichen Einfluss dieser Derivatisierung auf die Koordinationsgeometrie des Komplexes.



**Abb. 3.34:** ORTEP-Darstellung von  $[Co(C_1\text{-py}_2\text{aaz})Cl](ClO_4)_2 \cdot H_2O$ . Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit, die Gegenionen und das Lösungsmittelmolekül wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen. H-Atome sind mit fest vorgegebenem Radius dargestellt.

Dagegen bewirkt eine symmetrische zweifache Derivatisierung der endocyclischen Aminofunktionen, wie im Ligand  $C_s$ -py<sub>2</sub>aaz verwirklicht, eine merkbliche Veränderung des  $Co^{3+}$ -Koordinationspolyeders. In der Kristallstruktur (in Abb. 3.35 ist nur eines der beiden Komplexmoleküle der asymmetrischen Einheit, welche sich nur geringfügig in ihren Bindungslängen unterscheiden, dargestellt;  $R_1 = 4.00\%$ ,  $wR_2 = 9.16\%$ ) liegt das höhersymmetrische der beiden möglichen Diastereomere vor. Während die Chelatringe der Pyridylmethylgruppen entsprechend der angenäherten  $C_s$ -Symmetrie des Komplexes eine entgegengesetzte Konformation ( $\delta\lambda$ ) besitzen, wird die Spiegelsymmetrie lediglich durch die geringfügige Torsion des N3–C4–C5–N6 - Ringfragments ( $\theta = 4.6^\circ$ ) durchbrochen.



**Abb. 3.35:** ORTEP-Darstellung von  $[Co(C_s\text{-py}_2\text{aaz)Cl}](ClO_4)_2 \cdot H_2O$ . Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit, die Gegenionen und das Lösungsmittelmolekül wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen. H-Atome sind mit fest vorgegebenem Radius dargestellt.

Neben der etwas weniger stark ausgeprägten Verzerrung in Richtung einer trigonalprismatischen Koordinationsgeometrie sind die deutlich größeren Co–N-Bindungsabstände der beiden Pyridinringe sowie eine erhebliche Aufweitung des Winkels N14–Co–N21 auf  $109.4^\circ$  zu erwähnen (Tab. 3.15): Als Ursache hierfür ist sicherlich

der sehr kurze Abstand der beiden Wasserstoffatome H13 und H20 von 1.940 Å zu nennen, welcher eine weitere Annäherung der aromatischen Ringe verhindert. Infolge dieser Aufweitung kann das Metallzentrum tiefer in die Ligandkavität eindringen, das  $\text{Co}^{3+}$ -Ion wird lediglich um 0.068 Å aus der von N3, N6, N14 und N21 gebildeten Ebene in Richtung des Chloridions herausgedrängt. In allen Komplexen der unsymmetrisch alkylierten Derivate liegt dieser Wert knapp über 0.100 Å.

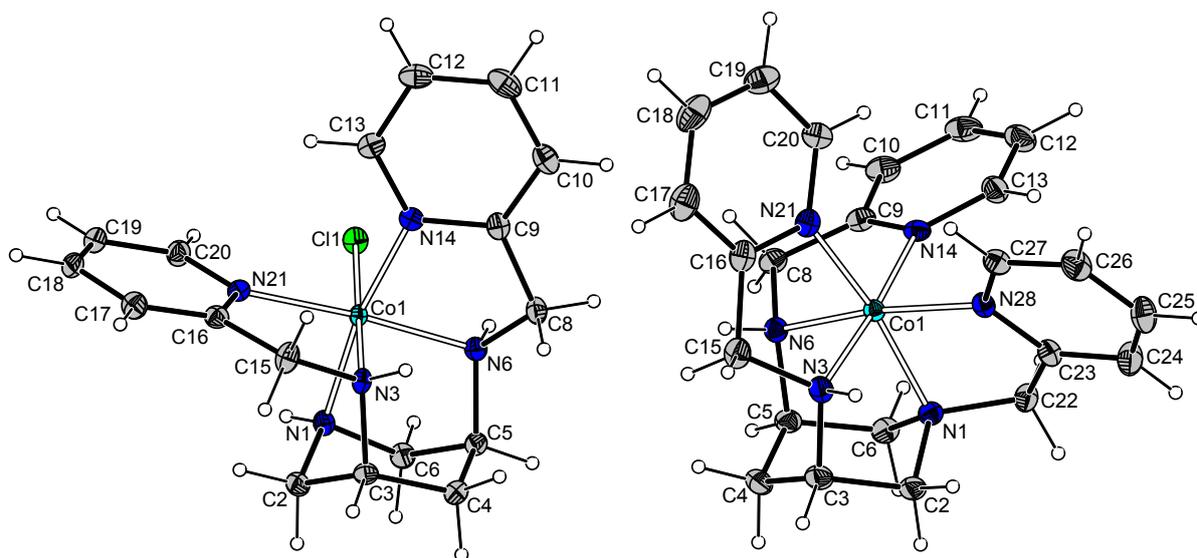
**Tab. 3.15:** Strukturelle Parameter von  $[\text{Co}(\text{C}_1\text{-py}_2\text{aaz})\text{Cl}]^{2+}$  und  $[\text{Co}(\text{C}_5\text{-py}_2\text{aaz})\text{Cl}]^{2+}$ .

| Strukturelle Parameter                       |                               | $\text{Co}^{\text{III}} \text{C}_1\text{-py}_2\text{aaz}$ | $\text{Co}^{\text{III}} \text{C}_5\text{-py}_2\text{aaz}$ |
|--|-------------------------------|---|---|
| Bindungslänge [Å]                            | Co–N1                         | 1.945(3)  | 1.942(3)  |
|  | Co–N3                         | 2.002(3)  | 1.987(3)  |
|  | Co–N6                         | 1.980(3)  | 1.981(3)  |
|  | Co–N14                        | 1.969(3)  | 1.987(3)  |
|  | Co–N21                        | 1.944(3)  | 2.007(3)  |
|  | Co–Cl                         | 2.2618(12)  | 2.2643(11)  |
| Twistwinkel $\phi$ [°]                       | N1/N3 zu N14                  | 53.0  | 58.4  |
|  | N6 zu N21                     | 58.8  | 59.8  |
| Chelat-Biss-Winkel $\tau$ [°]                | N1/N3–M–N14                   | 84.3  | 85.7  |
|  | N6–M–N21                      | 86.3  | 85.0  |
| s/h  |                               | 1.12  | 1.15  |
| Neigungswinkel $\beta$ [°]                   |                               | 12.6  | 14.3  |
| d(M–Kavität) [Å]                             | d(M–N6/N3/N14/N21)            | 0.101   | 0.068   |
| $\sphericalangle$ <i>cis</i> -(N–M–N) [°]    | $\sphericalangle$ (N14–M–N21) | 96.4  | 109.4   |
|  | $\sphericalangle$ (N3–M–N6)   | 79.1  | 79.7  |
| d(N <sub>endo</sub> –N <sub>endo</sub> ) [Å] |                               | 2.536   | 2.544   |
| Puckering-Parameter                          | $q_2$ [Å]                     | 0.65  | 0.67  |
|  | $q_3$ [Å]                     | 0.70  | 0.69  |
|  | $\phi_2$ [°]                  | 10.2  | 4.7   |
|  | $\phi_3$ [°]                  | 182.6   | 181.7   |
| Torsionswinkel $\theta$ [°]                  | N3–C4–C5–N6                   | 9.7   | 4.6   |

### 3.4.3.3 Co(III)-Komplexe von $\text{py}_2\text{dapi}$ und $\text{py}_3\text{dapi}$

Geht man in den Cobaltkomplexen zu einem sechsgliedrigen Ligandgrundgerüst mit nur einem endocyclischen und dafür zwei exocyclischen Aminogruppen über, wie anhand der Kristallstrukturen von  $[\text{Co}(\text{py}_2\text{dapi})\text{Cl}](\text{ClO}_4)_2$  (Raumgruppe  $Cc$ ,  $R_1 = 1.78\%$ ,  $wR_2 = 4.57\%$ , Flack-Parameter: 0.024(7)) und  $[\text{Co}(\text{py}_3\text{dapi})][\text{CoCl}_4]\text{ClO}_4$

(Raumgruppe  $Pbca$ ,  $R_1 = 3.58\%$ ,  $wR_2 = 9.75\%$ ) (Abb. 3.36) verdeutlicht, so findet man auch hier eine mit dem Grad der Substitution zunehmende Verzerrung in Richtung eines trigonalen Prismas (Tab. 3.16). Hieran wird ersichtlich, dass neben der Größe des Zentralatoms in erster Linie die Art der Derivatisierung und nicht die Struktur des cyclischen Grundgerüsts für die prismatische Verzerrung verantwortlich ist. Ein wesentlicher Unterschied zu den zuvor beschriebenen Kristallstrukturen mit einem siebengliedrigen Grundgerüst ist allerdings die deutlich höhere Flexibilität der beiden exocyclischen Aminogruppen im Gegensatz zu den beiden endocyclischen Diazepan-Donoren, welche sich in der stärkeren Aufweitung dieser Gruppen ( $d(N_{\text{exo}}-N_{\text{exo}}) = 2.74 \text{ \AA}$ ) sowie dem damit verbundenen größeren Winkel  $N3-M-N6$  von nahezu idealen  $90^\circ$  äußert (dies wird auch durch die Ausbildung eines Chelat-6-Rings begünstigt, welcher sich zur Koordination des kleinen  $\text{Co}^{3+}$ -Ions besser eignet)<sup>[145]</sup>. Die somit ermöglichte größere mittlere Kantenlänge  $s$  dieses Triamins (vgl. Abb. 3.32 c, S. 102) spiegelt sich auch in den höheren Werten des Kompressionsverhältnisses  $s/h$  wider, welches in beiden Kristallstrukturen nur wenig vom Idealwert einer oktaedrischen Koordinationsumgebung ( $s/h = 1.22$ ) abweicht.



**Abb. 3.36:** ORTEP-Darstellungen von  $[\text{Co}(\text{py}_2\text{dapi})\text{Cl}]^{2+}$  (links) und  $[\text{Co}(\text{py}_3\text{dapi})]^{3+}$  (rechts). Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit, die Gegenionen und Lösungsmittelmoleküle wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen. H-Atome sind mit fest vorgegebenem Radius dargestellt.

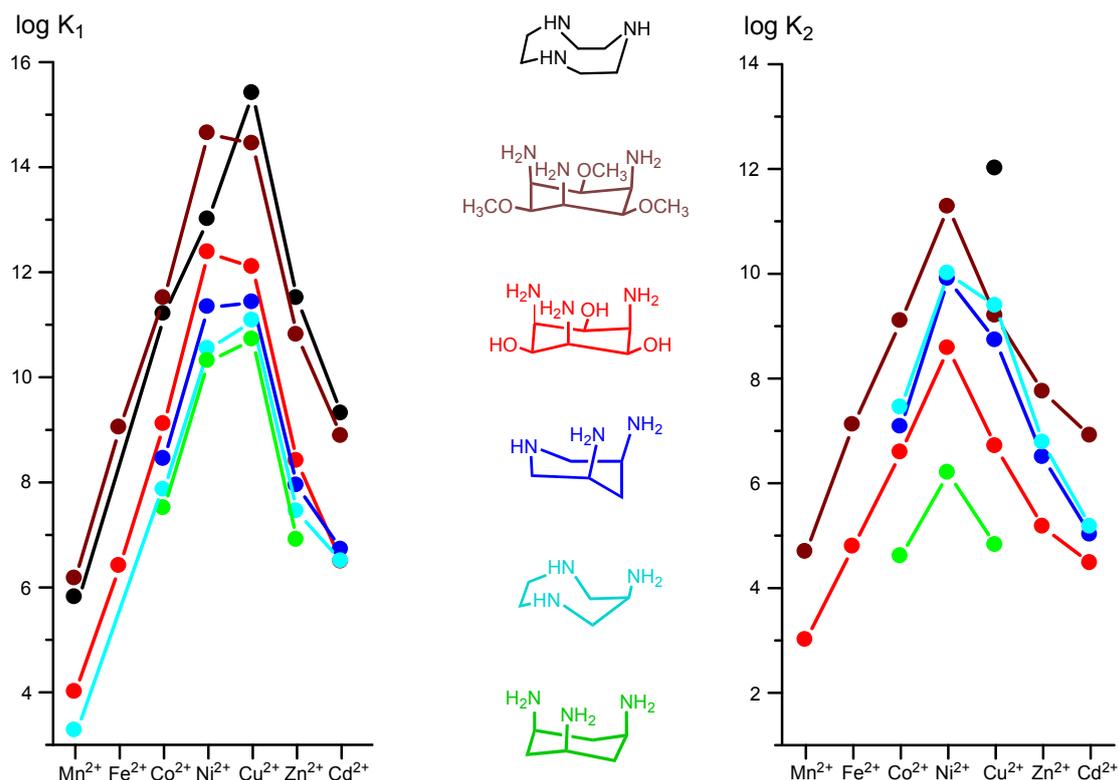
Erwähnenswert ist auch, dass die Komplexe der beiden  $C_s$ -symmetrischen Liganden chiral sind. Im Gegensatz zu dem Derivat  $C_s$ -py<sub>2</sub>aaz kristallisiert hier das unsymmetrische Diastereomer des Komplexes von py<sub>2</sub>dapi mit einer *SS*-Konfiguration (*RR* für das Enantiomer) der beiden stereogenen Zentren N3 und N6. Gleiche Konfiguration findet man auch für den Komplex mit py<sub>3</sub>dapi. Die Chelatringe der exocyclischen Pyridylmethylgruppen weisen in beiden Komplexen eine entgegengesetzte  $\delta\lambda(\lambda\delta)$ -Konformation auf.

**Tab. 3.16:** Strukturelle Parameter von [Co(py<sub>2</sub>dapi)Cl]<sup>2+</sup> und [Co(py<sub>3</sub>dapi)]<sup>3+</sup>.

| Strukturelle Parameter                     |   | Co <sup>III</sup> py <sub>2</sub> dapi | Co <sup>III</sup> py <sub>3</sub> dapi |
|--|---|--|--|
| Bindungslänge [Å]                          | Co–N1   | 1.9711(16)                             | 1.963(2)                               |
|  | Co–N3   | 1.9492(15)                             | 1.932(2)                               |
|  | Co–N6   | 1.9267(15)                             | 1.958(2)                               |
|  | Co–N14  | 1.9274(16)                             | 1.966(2)                               |
|  | Co–N21  | 1.9555(15)                             | 1.941(3)                               |
|  | Co–N28  | -                                      | 1.944(2)                               |
|  | Co–Cl   | 2.2634(5)                              | -                                      |
| Twistwinkel $\phi$ [°]                     | N3 zu N21   | 54.9                                   | 54.1                                   |
|  | N6 zu N14   | 58.5                                   | 52.7                                   |
|  | N1 zu N28   | -                                      | 49.8                                   |
| Chelat-Biss-Winkel $\tau$ [°]              | N3–M–N21  | 85.1                                   | 84.0                                   |
|  | N6–M–N14  | 84.3                                   | 84.9                                   |
|  | N1–M–N28  | -                                      | 81.9                                   |
| s/h  |   | 1.19                                   | 1.25                                   |
| Neigungswinkel $\beta$ [°]                 |   | 8.6                                    | 3.1                                    |
| d(M–Kavität) [Å]                           | d(M–N3/N6/N1/N14)   | 0.070                                  | 0.063                                  |
| $\sphericalangle$ <i>cis</i> -(N–M–N) [°]  | $\sphericalangle$ (N–M–N) <sub>max</sub>                  | 97.6                                   | 99.7                                   |
|  | $\sphericalangle$ (N <sub>exo</sub> –M–N <sub>exo</sub> ) | 89.9                                   | 89.4                                   |
| d(N <sub>exo</sub> –N <sub>exo</sub> ) [Å] |   | 2.737                                  | 2.735                                  |
| Puckering-Parameter                        | $q$ [Å]   | 0.64                                   | 0.64                                   |
|  | $\theta$ [°]  | 13.6                                   | 13.9                                   |
|  | $\phi$ [°]  | 359.6                                  | 348.9                                  |

### 3.5 Komplexe mit Kupfer(II) und Nickel(II)

Während der Einsatz von Metallkomplexen mit  $\text{Cu}^{2+}$  und  $\text{Ni}^{2+}$  als Oxidationskatalysatoren nur eine untergeordnete Rolle spielt, stand bei Untersuchungen der koordinationschemischen Eigenschaften dieser Komplexe mit den daza-Pyridylmethylderivaten in erster Linie die Frage nach der Selektivität im Vordergrund: Entsprechend der Stabilitätsreihe nach Irving-Williams sind Cu(II)-Komplexe einzähliger Liganden mit N-Donoren von höherer Stabilität als die entsprechenden Komplexe mit Ni(II). Wie der in Abb. 3.37 dargestellte Verlauf der Komplexstabilitäten verschiedener cyclischer Triamine mit zweiwertigen Übergangsmetallkationen jedoch verdeutlicht,<sup>[14]</sup> führt der faciale Koordinationsmodus dieser Ligandklasse in der Regel (der Ligand tacn bildet hier die Ausnahme) zu einer erheblichen Verringerung der Stabilitätskonstanten mit  $\text{Cu}^{2+}$ . Dies kann mitunter auch zu einer Inversion dieser Reihe führen. Dieses Phänomen ist in erster Linie auf die in Cu(II)-Systemen ( $d^9$ -Elektronenkonfiguration) mit Koordinationszahl 6 auftretende starke Jahn-Teller-Verzerrung zurückzuführen, welche eine faciale Koordination der Triamine erschwert. Auch für das Triamin daza wird eine, wenn auch weniger stark ausgeprägte, Verminderung der Stabilität der  $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}]$ -Komplexe beobachtet, die Bindung einer zweiten Ligandeneinheit ist sogar ungünstiger als im Falle von  $\text{Ni}^{2+}$ . Wie die in den vorherigen Kapiteln diskutierten Metallkomplexe zeigen, wird durch eine Derivatisierung des Grundgerüsts die Anlagerung einer zweiten Ligandeneinheit unter Bildung von bis-Komplexen weitgehend verhindert. Nichtsdestotrotz ist die Einführung von Pyridylmethylgruppen mit einer zunehmenden sterischen Restriktion dieser Liganden verbunden, welche Einfluss auf die Koordinationsgeometrie der Metallkomplexe nehmen sollte. Der Einfluss dieser zusätzlichen Donorgruppen auf die Komplexgeometrie und -stabilität der Cu(II)-Komplexe wurde in Lösung mittels potentiometrischer und UV/Vis-spektrophotometrischer Messungen sowie im Festkörper mittels Röntgenstrukturanalyse charakterisiert. Vergleichende Untersuchungen an Ni(II)-Komplexen sollen das Ausmaß der Begünstigung einer Komplexierung von  $\text{Ni}^{2+}$  gegenüber  $\text{Cu}^{2+}$  und Unterschiede in der Art der Koordination dieser Chelatoren zum Vorschein bringen.



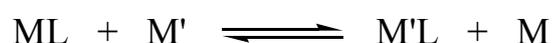
**Abb. 3.37:** Verlauf der individuellen Komplexstabilitäten  $\log K_1$  und  $\log K_2$  zweiwertiger Übergangsmetallkomplexe der cyclischen Triamine tacn, tmca, taci, *cis*-dapi, daza und *cis*-tach (von oben nach unten).<sup>[14]</sup> Dabei gilt:  $K_1 = [ML] \cdot [M]^{-1} \cdot [L]^{-1}$ ;  $K_2 = [ML_2] \cdot [ML]^{-1} \cdot [L]^{-1}$ .

### 3.5.1 Metallkomplexe hoher thermodynamischer Stabilität

Die hohen Komplexstabilitäten der Pyridylmethyl-derivate der cyclischen Triamine, vor allem ihrer 6-zähligen Vertreter, sind sicherlich mit ein Grund dafür, warum in der Literatur nur wenig über Stabilitätskonstanten dieser Metallkomplexe berichtet wird.<sup>[24,25]</sup> Voraussetzung für die Bestimmung dieser Gleichgewichtskonstanten mittels einfacher potentiometrischer Titrations ist eine merkliche Dissoziation des jeweiligen Komplexes (> 20 %) innerhalb des pH-Bereichs von 2 - 12. Allerdings zeigen die Komplexe gerade bei tiefen pH-Werten aufgrund der niedrigen  $pK_s$ -Werte dieser Liganden eine beachtliche Stabilität: Selbst in 2 M HCl deutet die intensive Blaufärbung einer Lösung aus Kupfer(II)chlorid und  $py_3daza$  noch auf die Beständigkeit eines  $[Cu^{II}py_3daza]$ -Komplexes hin. Die Bestimmbarkeit der Stabilitätskonstanten mit  $Co^{2+}$  war im Falle von  $py_2daza$  im Grenzbereich der Methodik, mit  $py_3daza$  versagte sie bereits völlig. Um trotzdem einen Zugang zu Gleichgewichtskonstanten der

Metallkomplexe mit  $\text{Ni}^{2+}$  und  $\text{Cu}^{2+}$  zu erhalten, muss also auf erweiterte oder alternative Methoden zurückgegriffen werden. Allgemein sind zur Bestimmung von Komplexbildungskonstanten von Metallkomplexen eines Liganden L mit einem Metall M hoher thermodynamischer Stabilität ( $\rightarrow$  geringe Komplexdissoziation) auf der Basis von potentiometrischen und spektrophotometrischen Titrations (alkali- oder acidimetrisch) folgende Möglichkeiten in Betracht zu ziehen:<sup>[92]</sup>

- a) Einbeziehung der *Hydrolysegleichgewichte von Hydroxometallaten*<sup>[93]</sup> bekannter Stabilität (z.B. von  $[\text{Ga}(\text{OH})_4]^-$ ) als Ausgangspunkt der Auswertungen potentiometrischer Titrations im basischen Milieu. Diese Methode ist allerdings auf stark amphotere Metallkationen beschränkt.
- b) Durchführung *diskontinuierlicher Titrations (Batch-Verfahren)* zur Untersuchung von Komplexgleichgewichten bei pH-Werten zwischen 0 - 2 (ausreichende Dissoziation des Metallkomplexes vorausgesetzt) bzw. 12 - 14 (z.B. in Kombination mit Methode a)). Die Auswertung dieser Titrations kann dabei auf spektrophotometrischem Wege (Voraussetzung: UV/Vis-Aktivität mindestens einer Komponente) oder durch potentiometrische Messung der Konzentration des freien Metallions M mit Hilfe einer ionensensitiven Elektrode erfolgen. Dabei ist zu beachten, dass auch die  $\text{p}K_s$ -Werte der Liganden in diesen pH-Bereichen bekannt sein müssen und die bei pH-Werten  $< 1$  und  $> 13$  notwendige 1 M Ionenstärke die Vergleichbarkeit der so bestimmten Stabilitätskonstanten unter Umständen einschränkt.
- c) *Metall-Metall-Konkurrenztitration*:<sup>[94]</sup> Bei Zugabe eines zweiten Metallions M' (= Titrationsmittel) zu dem System aus M und L kann die Lage des folgenden Gleichgewichts spektrophotometrisch untersucht werden:



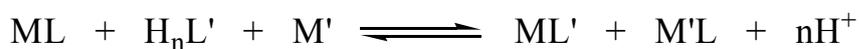
Die Kenntnis der Stabilitätskonstante von  $M'L$  erlaubt dann die Bestimmung der Komplexstabilität  $ML$ . Voraussetzungen sind dabei, dass die beiden Metalle  $M$  und  $M'$  eine vergleichbare Affinität zu dem Liganden  $L$  besitzen ( $0 < \Delta \log K < 2$ ) und mindestens eines der Metalle oder einer der Komplexe eine unterschiedliche optische Absorption besitzt.

- d) *Ligand-Ligand-Konkurrenztitration*:<sup>[95,96]</sup> Das Gleichgewicht des Ligandaustauschs einer alkalimetrisch oder acidimetrisch durchgeführten Titration, bei der dem System aus  $M$  und  $L$  ein zweiter Liganden  $L'$  zugesetzt wurde, kann gemäß:



mittels spektrophotometrischer oder potentiometrischer Messungen untersucht werden (zu den Voraussetzungen dieser Methode: siehe unten).

- e) In Erweiterung der Methode d) kann neben eines zweiten Liganden  $L'$  als zusätzliche Triebkraft der Reaktion zur Komplexbildung des substituierten Liganden  $L$  (aber nicht von  $L'$ ) ein zweites Metallion  $M'$  zugesetzt werden.<sup>[96]</sup> Die hiermit zugängliche Gleichgewichtskonstante entspricht dann der Reaktion:

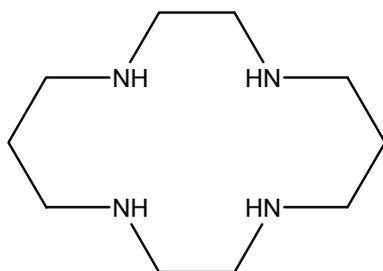


Da weder  $Ni^{2+}$  noch  $Cu^{2+}$  amphoter sind und in diskontinuierlichen Titrations im sauren pH-Bereich zumindest die  $Cu^{2+}$ -Komplexe mit den Liganden  $py_2daza$  und  $py_3daza$  keine ausreichende Dissoziation besitzen (für spektrophotometrische Messungen mit  $Ni^{2+}$  sind aufgrund der geringen Extinktionskoeffizienten der Komplexe sehr hohe Totalkonzentrationen  $[M]_t$  und  $[L]_t$  von mindestens 10 mM notwendig), erschien die Methode d) der Ligand-Ligand-Konkurrenztitration als die erfolgversprechendste Variante zur Bestimmung der Komplexstabilitäten. Bei der

Durchführung dieser Titrationsen sowie bei Auswahl eines geeigneten Konkurrenzliganden sind dabei folgende Kriterien zu beachten:

- Der Ligandaustausch muss in einem zugänglichen pH-Bereich stattfinden, sowohl ML als auch ML' müssen zu signifikanten Mengen gebildet werden.
- Die Bildung von ML' muss auf Kosten der Bildung von ML stattfinden, d.h. es muss ein echter Ligandaustausch stattfinden.
- Unter Verwendung von Chelatliganden muss die Bildung heteroleptischer Spezies (z.B. [MLL']) vermieden werden.
- Die Protonierungskonstanten von L und L' sowie die Komplexbildungskonstanten von L' mit M müssen ausnahmslos bekannt sein.
- Eine potentiometrische Auswertung dieser Titrationsen ist nur möglich, wenn sich die Summen der Protonierungskonstanten (die jeweils letzten Brutto-protonierungskonstanten  $\log\beta_n$  und  $\log\beta_m$ ) der beiden Liganden  $H_mL$  und  $H_nL'$  maßgeblich unterscheiden. Wie in Methode c) muss zur spektrophotometrischen Auswertung mindestens eine Komponente ein unterscheidbares Absorptionsspektrum aufweisen.

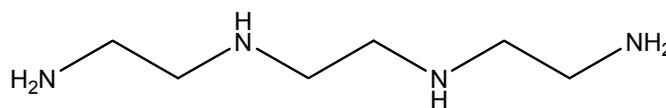
In den hier durchgeführten Titrationsexperimenten erwiesen sich die Liganden Triethylentetramin (trien) und 1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecan (cyclam) als geeignete Konkurrenzliganden L'. Die Struktur der Liganden sowie die zur Auswertung der Konkurrenztitrationen benötigten Gleichgewichtskonstanten sind in Abb. 3.38 zusammengestellt. Die Konstanten wurden im Falle von cyclam der Literatur entnommen.<sup>[97]</sup> Für trien war die Qualität der Auswertungen mit Konstanten aus eigenen potentiometrischen Titrationsexperimenten, welche leicht von den Literaturwerten<sup>[8]</sup> abwichen, deutlich besser. Ein Ligandaustausch in den Konkurrenztitrationen wird trotz der sehr hohen Metallstabilitätskonstanten der beiden Liganden dadurch ermöglicht, dass durch die erhöhte Basizität im Vergleich zu den  $py_xdaza$ -Derivaten die Komplexbildung mit cyclam und trien erst bei höheren pH-Werten einsetzt, während die Pyridylmethyliganden, wie oben erwähnt, bereits im stark sauren Milieu zur Komplexbildung befähigt sind.



cyclam

$$\begin{aligned} pK_{S,1} &= 1.91 \\ pK_{S,2} &= 1.61 \\ pK_{S,3} &= 10.19 \\ pK_{S,4} &= 11.29 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \log\beta([\text{CuL}]^{2+}) &= 28.09 \\ \log\beta([\text{NiL}]^{2+}) &= 22.2 \end{aligned}$$



trien

$$\begin{aligned} pK_{S,1} &= 3.40 \\ pK_{S,2} &= 6.65 \\ pK_{S,3} &= 9.15 \\ pK_{S,4} &= 9.87 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \log\beta([\text{CuL}]^{2+}) &= 20.33 \\ \log\beta([\text{CuL'H}]^{3+}) &= 23.40 \\ \log\beta([\text{NiL}]^{2+}) &= 14.0 \\ \log\beta([\text{NiL'H}]^{3+}) &= 18.8 \end{aligned}$$

**Abb. 3.38:** Die in den Ligand-Ligand-Konkurrenztitrationen verwendeten Liganden L' cyclam und trien mit ihren Protonierungs- und Komplexbildungskonstanten (für I = 0.1 M KCl und T = 25°C) mit  $\text{Cu}^{2+}$  und  $\text{Ni}^{2+}$ . Die Konstanten von cyclam wurden der Literatur entnommen,<sup>[97]</sup> die von trien wurden mittels potentiometrischer Messungen bestimmt.

In der Regel wurde so vorgegangen, dass die in den Konkurrenztitrationsexperimenten bestimmte Gleichgewichtskonstante für [ML] in den Auswertungen von zusätzlich durchgeführten potentiometrischen und spektrophotometrischen Titrations ohne Konkurrenzligand fest vorgegeben wurde, und so zusätzlich die Gleichgewichtskonstanten protonierter und deprotonierter Komplexspezies bzw. die Individualspektren der Komplexe bestimmt werden konnten.

## 3.5.2 Komplexe mit pydaza

### 3.5.2.1 Komplexe von pydaza mit Cu(II)

Komplexe von  $\text{Cu}^{2+}$  mit pydaza sind bereits von so hoher Stabilität, dass eine Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten mit einfachen, kontinuierlichen potentiometrischen und spektrophotometrischen Titrations nicht mehr möglich war

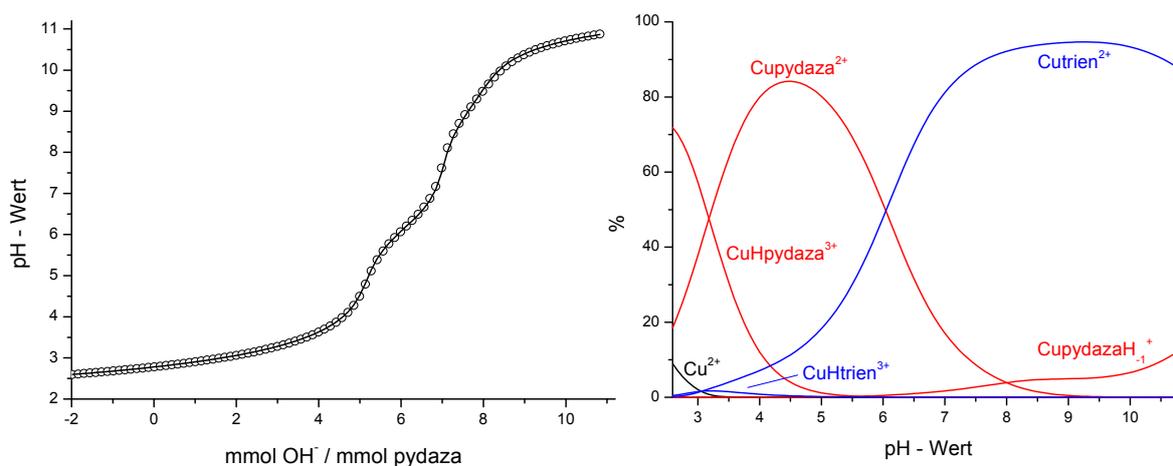
( $[\text{Cu}^{2+}] < 20\%$ ). Daher wurden potentiometrische Konkurrenztitrationen mit trien (vgl. Abb. 3.38) als Konkurrenzligand durchgeführt. Für den  $[\text{ML}]$ -Komplex mit pydaza konnte so eine Stabilitätskonstante von 15.80(3) ermittelt werden (Tab. 3.17).

**Tab. 3.17:** Titrationsparameter und Stabilitätskonstanten ( $\log\beta_{xyz}$ <sup>[a]</sup>) der Konkurrenztitrationen von  $\text{Cu}^{2+}$  mit pydaza (L) und trien (L') bei  $T = 25^\circ\text{C}$ .

| Methode                             | Potentiometrie  |
|-------------------------------------|-----------------|
| Titrationstyp                       | kontinuierlich  |
| Verhältnis M : L : L'               | 1 : 1 : 1       |
| Ionenstärke                         | 0.1 M KCl       |
| $[\text{pydaza}]_t$ , mM            | 0.50            |
| $[\text{trien}]_t$ , mM             | 0.50            |
| $[\text{M}]_t$ , mM                 | 0.50            |
| Mischzeit                           | 240 s           |
| Titrationmittel                     | 0.1 M KOH       |
| Messpunkte                          | 91 x 0.035 ml   |
| pH-Bereich                          | 2.59 - 10.88    |
| Anzahl Messungen n                  | 4               |
| $\log\beta_{111}$                   | 18.98(6)        |
| <b><math>\log\beta_{110}</math></b> | <b>15.80(3)</b> |
| $\log\beta_{11-1}$                  | 7.8(3)          |

<sup>[a]</sup>  $\beta_{xyz} = [\text{M}_x\text{L}_y\text{H}_z] \cdot [\text{M}]^{-x} \cdot [\text{L}]^{-y} \cdot [\text{H}]^{-z}$ . Die Standardabweichungen wurden berechnet nach  $\sigma = [(\sum(x_i - \bar{x})^2)/(n - 1)]^{1/2}$ . Dabei entspricht  $\bar{x}$  dem Mittelwert aus n Messungen.

Eine exemplarische Titrationskurve sowie die Teilchenverteilung dieser Bestimmung sind in Abb. 3.39 gezeigt. Die Voraussetzungen für die Anwendbarkeit der Methodik sind in nahezu idealer Weise erfüllt: Während bei pH-Werten  $< 6$  Cu(II)-Spezies mit pydaza dominieren ( $> 80\%$ ), liegt im basischen Bereich fast ausschließlich der  $[\text{ML}']$ -Komplex mit trien vor ( $> 90\%$ ). Der Ligandaustausch findet im Wesentlichen im gut zugänglichen pH-Bereich zwischen 5 und 7 statt.



**Abb. 3.39:** Titrationskurve (gemessene Werte als Punkte, berechneter FIT als Linie) der Konkurrenztitration von  $\text{Cu}^{2+}$  mit pydaza und trien (1:1:1) (links) und mit HYSS berechnete Teilchenverteilungen des Systems mit  $[\text{Cu}]_t = [\text{pydaza}]_t = [\text{trien}]_t = 0.5 \text{ mM}$  (rechts).

Die Teilchenverteilung lässt ebenso erkennen, dass die Bildung der deprotonierten  $[\text{MLH}_{-1}]$ -Spezies von pydaza durch die Komplexbildung mit trien unterdrückt wird. Aufgrund der dadurch bedingten geringen Zuverlässigkeit der entsprechenden Gleichgewichtskonstante wurde diese (wie auch die der Spezies  $[\text{MLH}]$ ) aus potentiometrischen und spektrophotometrischen Titrationsen von  $\text{Cu}^{2+}$  mit pydaza ohne Konkurrenzligand verifiziert (Tab. 3.18). Die Konstante des  $[\text{ML}]$ -Komplexes wurde dabei als Startpunkt der Auswertungen verwendet und fest vorgegeben; die Ergebnisse beider Methoden zeigen eine gute Übereinstimmung. In Messungen mit einem Metall : Ligand Verhältnis von 1:4 konnte zudem die Bildung von bis-Komplexen eindeutig ausgeschlossen werden. Eine Ursache, dass deren Bildung vollständig unterdrückt wird, ist sicherlich die Tatsache, dass bei dem in Abb. 3.23 vorgeschlagenen Koordinationsmodus jeder der beiden Liganden eine in  $d^9$ -Systemen ungünstige apicale Position einnehmen müsste.

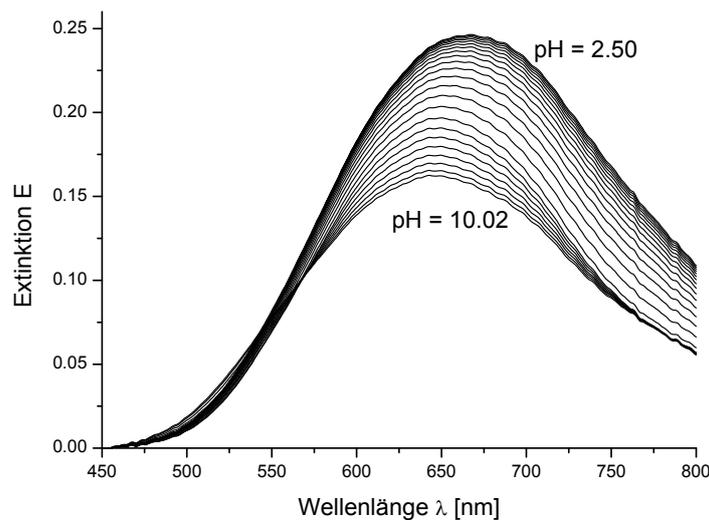
**Tab. 3.18:** Titrationsparameter und Stabilitätskonstanten ( $\log\beta_{xyz}^{[a]}$ ) der potentiometrischen und spektrophotometrischen Titrationsen von  $\text{Cu}^{2+}$  mit pydaza bei  $T = 25^\circ\text{C}$ . Der Wert für  $\log\beta_{110}$  wurde bei den Auswertungen konstant vorgegeben.

| Methode                              | Potentiometrie  | Spektrophotometrie                      |
|--------------------------------------|-----------------|---|
| Titrationstyp                        | kontinuierlich  | kontinuierlich                          |
| Verhältnis M : L                     | 1 : 1           | 1 : 1                                   |
| Ionenstärke                          | 0.1 M KCl       | 0.1 M KCl                               |
| $[\text{L}]_t$ , mM                  | 0.50            | 2.00                                    |
| $[\text{M}]_t$ , mM                  | 0.50            | 2.00                                    |
| Mischzeit                            | 350 s           | 350 s                                   |
| Titrationmittel                      | 0.1 M KOH       | 0.1 M KOH                               |
| Messpunkte                           | 93 x 0.090 ml   | 45 x 0.085 ml                           |
| pH-Bereich                           | 2.23 - 9.44     | 2.50 - 10.02                            |
| Wellenlängenbereich                  | -               | 450 - 800 nm<br>$E(450 \text{ nm}) = 0$ |
| $\sigma_{\text{abs}}$                | -               | $1.15 \cdot 10^{-3}$                    |
| $\sigma_{\text{squares}}$            | -               | $2.70 \cdot 10^{-4}$                    |
| Anzahl Messungen n                   | 6               | 4                                       |
| <b><math>\log\beta_{111}</math></b>  | <b>19.04(5)</b> | <b>18.88(2)</b>                         |
| $\log\beta_{110}$                    | 15.80(const)    | 15.80(const)                            |
| <b><math>\log\beta_{11-1}</math></b> | <b>7.18(8)</b>  | <b>7.13(8)</b>                          |

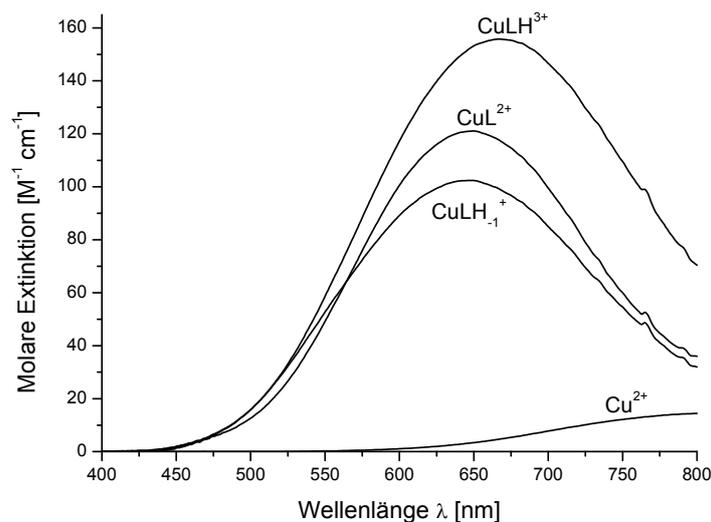
<sup>[a]</sup>  $\beta_{xyz} = [\text{M}_x\text{L}_y\text{H}_z] \cdot [\text{M}]^{-x} \cdot [\text{L}]^{-y} \cdot [\text{H}]^{-z}$ . Die angegebenen Standardabweichungen wurden berechnet nach  $\sigma = [(\sum(x_i - \bar{x})^2)/(n - 1)]^{1/2}$ . Dabei entspricht  $\bar{x}$  dem Mittelwert aus n Messungen.

Die pH-Abhängigkeit der UV/Vis-Spektren der spektrophotometrischen Titrationsen ist in Abb. 3.40 dargestellt. Neben den Gleichgewichtskonstanten wurden daraus mit dem Programm SPECFIT auch die Individualspektren der drei Komplexspezies berechnet (Abb. 3.41). Für den [ML]-Komplex ergibt sich ein Absorptionsmaximum  $\lambda_{\text{max}}$  bei 649 nm ( $\epsilon = 121 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ). Dies wäre vereinbar mit einer oktaedrischen  $\text{N}_4\text{O}_2$ -Koordinationsgeometrie (entsprechend dem d-d-Übergang  ${}^2\text{E}_g \rightarrow {}^2\text{T}_{2g}$ ), für deren Maximum eine Wellenlänge zwischen der einer facialen  $\text{N}_3$ -Koordinations ( $< 700 \text{ nm}$ )<sup>[98]</sup> und einer meridionalen  $\text{N}_3$ -Koordinations ( $> 600 \text{ nm}$ )<sup>[98]</sup> erwartet werden kann. Ebenfalls möglich ist eine quadratisch-pyramidale Koordinationsumgebung ( $\lambda_{\text{max}}$  typischerweise zwischen 526 nm - 625 nm)<sup>[99]</sup> mit leichter Verzerrung in Richtung einer trigonalen Bipyramide ( $\lambda_{\text{max}}$  zwischen 666 nm - 1000 nm)<sup>[99]</sup>. In analoger Weise

schreiben Anderegg et al.<sup>[49]</sup>  $\text{Cu}^{2+}$ -Komplexen tripodaler 4-zähliger Liganden mit aliphatischen und Pyridinstickstoffdonoren, welche ähnliche UV/Vis-Spektren wie pydaza besitzen, die Koordinationszahl 5 zu. Auch die vergleichsweise hohen Extinktionskoeffizienten der Komplexe mit pydaza sprechen für eine Koordinationsgeometrie ohne Inversionszentrum, wodurch das Laport-Verbot durchbrochen werden kann (vgl. dagegen  $\epsilon([\text{Cu}(\text{daza})]^{2+}) = 45 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ).<sup>[14]</sup>

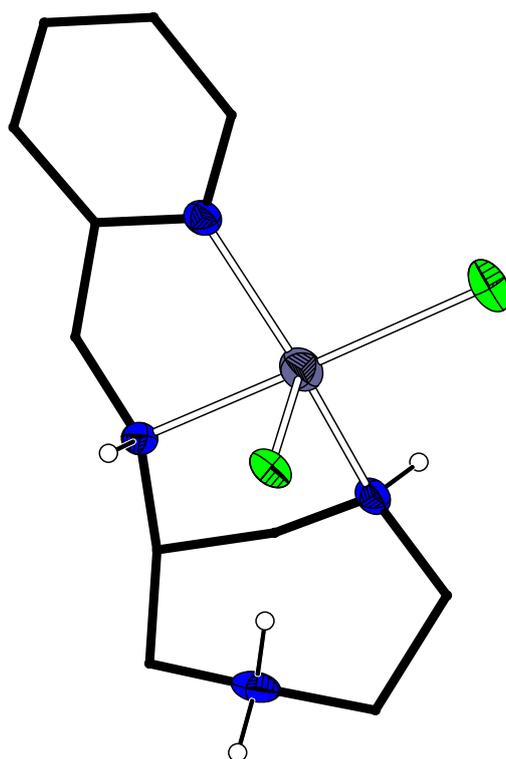


**Abb. 3.40:** Originalspektren der UV/Vis-spektrophotometrischen Titration von  $\text{Cu}^{2+}$  und pydaza im Wellenlängenbereich von 450 - 800 nm (pH 2.50 - 10.02,  $I = 0.1 \text{ M KCl}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ ).



**Abb. 3.41:** Mit SPECFIT berechnete Individualspektren des Systems  $\text{Cu}^{2+}$  : pydaza. Das Spektrum von  $\text{Cu}^{2+}$  wurde separat bestimmt und in den Auswertungen konstant vorgegeben. Der freie Ligand und seine Protonierungsprodukte wurden als farblos betrachtet.

Koordinationszahl 5 mit in Richtung trigonaler Bipyramide verzerter tetragonal pyramidaler Koordinationsgeometrie wurde auch für den [MLH]-Komplex von pydaza ( $\lambda_{\max}(\text{MLH}) = 667 \text{ nm}$ ;  $\epsilon = 156 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) im Festkörper mittels Röntgenstrukturanalyse nachgewiesen (Abb. 3.42).<sup>[47]</sup> Die Protonierung findet dabei an einem der endocyclischen Amine statt: Dies ist nicht nur die basischste funktionelle Gruppe, sondern eine Protonierung dieses Amins bewirkt auch die Aufhebung der ungünstigen ekliptischen Orientierung des N–C–C–N-Ringfragments des daza-Grungerüsts ( $\theta = 46.0^\circ$ ). Während die Protonierung des [ML]-Komplexes in Lösung eine signifikante Verschiebung des Absorptionsmaximums zu Folge hat (spricht für eine zusätzliche Wechselwirkung der deprotonierten Aminogruppe mit dem Zentralatom), hat die Deprotonierung eines koordinierenden Wassermoleküls nur einen geringen Einfluss auf dessen Lage ( $\lambda_{\max}(\text{MLH}_1) = 647 \text{ nm}$ ;  $\epsilon = 102 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ).



**Abb. 3.42:** Kristallstruktur von  $[\text{Cu}(\text{Hpydaza})\text{Cl}_2]^+$  mit KZ = 5.<sup>[47]</sup> Das Kohlenstoffgerüst ist in schwarz, N-Atome sind als Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit in blau, Cl-Atome in grün und das Cu-Atom in blau-grau dargestellt. NH-Wasserstoffatome sind mit fest vorgegebenem Radius abgebildet, alle übrigen H-Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

### 3.5.2.2 Komplexe von pydaza mit Ni(II)

Aufgrund der geringeren Stabilität der Ni<sup>2+</sup>-Komplexe mit pydaza (zu Beginn der Titration liegen fast 80 % freies Metall vor, vgl. Teilchenverteilung in Abb. 3.43) konnten die Gleichgewichtskonstanten mittels einfacher potentiometrischer Titrations bestimmt werden (Tab. 3.19). Auch ein Ausweichen auf eine diskontinuierliche Durchführung, wie es für die Triamine und Triaminderivate mit einem sechsgliedrigen Grundgerüst wegen der langsamen Kinetik des Ligandaustauschs in ihren Ni<sup>2+</sup>-Komplexen erforderlich war,<sup>[11c,12]</sup> war in diesem Fall nicht notwendig.

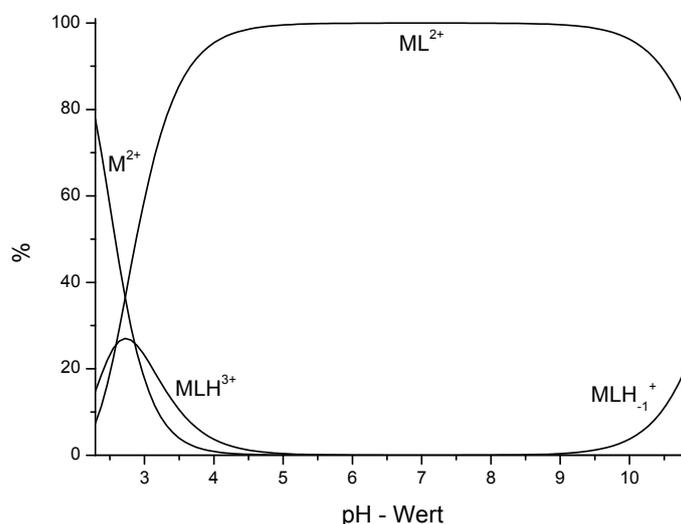
**Tab. 3.19:** Titrationsparameter und Stabilitätskonstanten ( $\log\beta_{xyz}$ <sup>[a]</sup>) der potentiometrischen Titrations von Ni<sup>2+</sup> mit pydaza bei T = 25°C.

| Methode                    | Potentiometrie  |                               |
|----------------------------|-----------------|-------------------------------|
| Titrationstyp              | kontinuierlich  |                               |
| Verhältnis M : L           | 1 : 1           | 1 : 4                         |
| Ionenstärke                | 0.1 M KCl       | 0.1 M KCl                     |
| [L] <sub>t</sub> , mM      | 0.50            | 1.00                          |
| [M] <sub>t</sub> , mM      | 0.50            | 0.25                          |
| Mischzeit                  | 1500 s          | 1500 s                        |
| Titrationmittel            | 0.1 M KOH       | 0.1 M KOH                     |
| Messpunkte                 | 51 x 0.08 ml    | 45 x 0.06 ml                  |
| pH-Bereich                 | 2.29 - 10.87    | 2.77 - 10.81                  |
| Anzahl Messungen n         | 6               | 2                             |
| <b>logβ<sub>111</sub></b>  | <b>17.1(2)</b>  | 17.1(const)                   |
| <b>logβ<sub>110</sub></b>  | <b>14.51(9)</b> | 14.51(const)                  |
| <b>logβ<sub>11-1</sub></b> | <b>3.1(4)</b>   | 3.1(const)                    |
| <b>logβ<sub>120</sub></b>  | -               | <b>18.9(2)</b> <sup>[b]</sup> |

<sup>[a]</sup>  $\beta_{xyz} = [M_xL_yH_z] \cdot [M]^{-x} \cdot [L]^{-y} \cdot [H]^{-z}$ . Die Standardabweichungen wurden berechnet nach  $\sigma = [(\sum(x_i - \bar{x})^2)/(n - 1)]^{1/2}$ . Dabei entspricht  $\bar{x}$  dem Mittelwert aus n Messungen. <sup>[b]</sup> Der angegebene Fehler entspricht dem dreifachen Wert der mit HYPERQUAD ermittelten Standardabweichung.

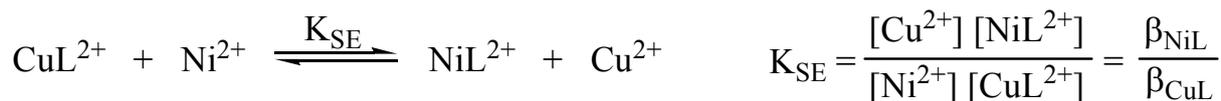
Neben der geringeren Stabilität des [ML]-Komplexes im Vergleich zu Cu<sup>2+</sup> ist auch die deutlich geringere Neigung des Nickelkomplexes zur Ausbildung protonierter und deprotonierter Komplexspezies auffällig. Dagegen konnte in Titrations mit Ligandüberschuss (1:4) eine merkliche Bildung von bis-Komplexen ( $\log K_{120} = 4.4$ ) nachge-

wiesen werden. Dies wird im Gegensatz zu den Komplexen mit  $\text{Cu}^{2+}$  offenbar dadurch ermöglicht, dass das Zentralatom in diesem Fall zur Ausbildung einer unverzerrt oktaedrischen Koordinationsgeometrie befähigt ist.

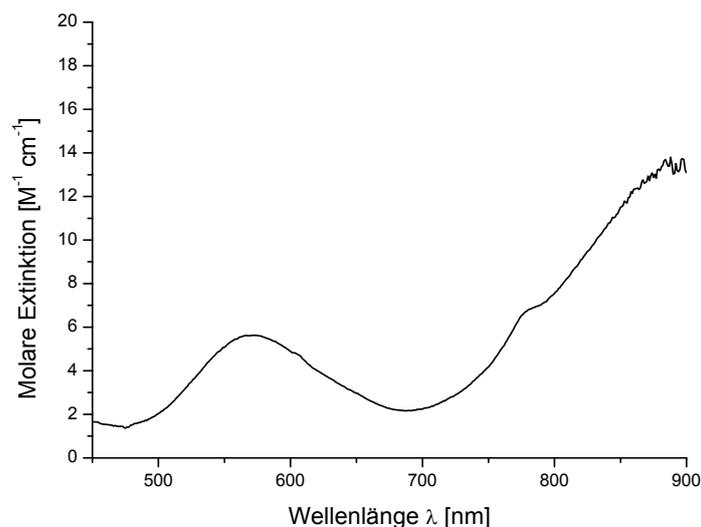


**Abb. 3.43:** Mit HYSS berechnete Teilchenverteilung des Systems  $\text{Ni}^{2+}$  : pydaza mit  $[\text{M}]_t = [\text{L}]_t = 0.5 \text{ mM}$ .

Die Selektivität der Metallkomplexbildung mit  $\text{Ni}^{2+}$  und  $\text{Cu}^{2+}$  kann durch folgende Gleichgewichtskonstante  $K_{\text{SE}}$  ausgedrückt werden:



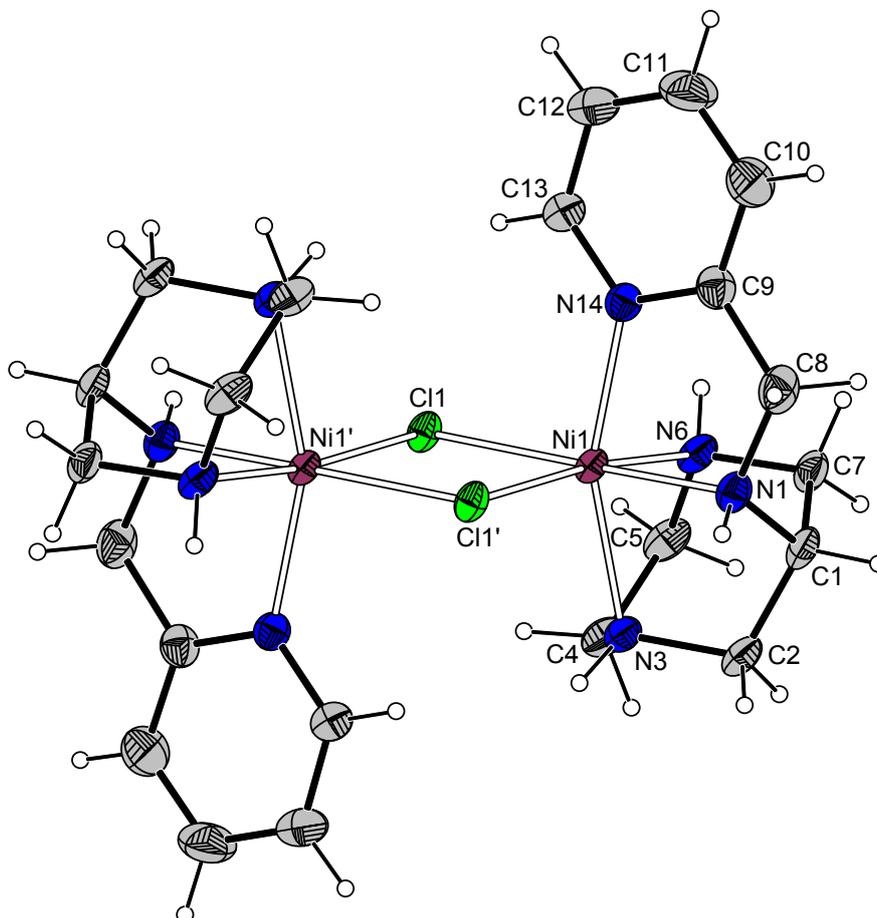
Je positiver der Wert für  $\log K_{\text{SE}}$ , desto eher wird die Komplexbildung mit  $\text{Ni}^{2+}$  begünstigt, je negativer, desto eher liegt das Gleichgewicht auf Seiten der Kupferkomplexe. In diesem Fall ergibt sich ein Wert für  $\log K_{\text{SE}}$  von -1.29: Somit ist die Begünstigung von  $\text{Cu}^{2+}$  mit pydaza stärker ausgeprägt als es für die [ML]-Komplexe mit dem underivatisierten Triamin daza gefunden wurde ( $\log K_{\text{SE}} = -0.54$ ).<sup>[14]</sup>



**Abb. 3.44:** Vis-Spektrum von  $[\text{Nipydaza}]^{2+}$  in Wasser bei  $\text{pH} \sim 6$ .

Das Vis-Spektrum von  $\text{Ni}^{2+}$  mit pydaza (Abb. 3.44) zeigt die typischen Banden, die für eine oktaedrische Koordination des  $d^8$ -Ions erwartet werden. Die Bande bei  $\sim 890 \text{ nm}$  ( $\epsilon \sim 14 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) entspricht dabei dem Übergang von  ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{2g}(\text{F})$ , die bei  $566 \text{ nm}$  ( $\epsilon = 7 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) kann der Anregung von  ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}(\text{F})$  zugeordnet werden. Die Schulter bei  $780 \text{ nm}$  ( $\epsilon = 7 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) kann auf den eigentlich spinverbotenen Übergang von  ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^1\text{E}_g(\text{D})$  zurückgeführt werden, dessen Intensität infolge des durch Symmetrieeerniedrigung (*cis*- $\text{N}_4\text{O}_2$ -Koordination mit Punktgruppe  $\text{C}_{2v}$ ) ermöglichten Mischens des  ${}^1\text{E}_g$ -Terms mit einem Triplett-Term relativ hoch ist.<sup>[26]</sup> Insbesondere das Absorptionsmaximum bei  $566 \text{ nm}$  liegt im charakteristischen Bereich von  $\text{Ni}^{2+}$ -Komplexen mit einer  $\text{N}_4\text{O}_2$ -Koordination.<sup>[98]</sup> Ein Vis-Spektrum mit nahezu identischer Lage der Absorptionsmaxima wurde auch für den  $\text{Ni}^{2+}$ -Komplex des tripodalen, 4-zähligen Liganden Tris(2-pyridylmethyl)amin (TPA) beobachtet.<sup>[49]</sup> Der für den Komplex mit pydaza aus der langwelligen Bande bei  $890 \text{ nm}$  berechnete Wert für  $\text{Dq}$  ( $1120 \text{ cm}^{-1}$ ) liegt an der Obergrenze der für 4-zählige Liganden mit einer  $\text{N}_4\text{O}_2$ -Koordination in Ni-Komplexen gefundenen Ligandenfeldaufspaltung.<sup>[49,100]</sup> Die Aufspaltung ist nur wenig geringer als die im  $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$ -Komplex mit einer  $\text{N}_6$ -Koordination ( $1160 \text{ cm}^{-1}$ ).<sup>[101]</sup>

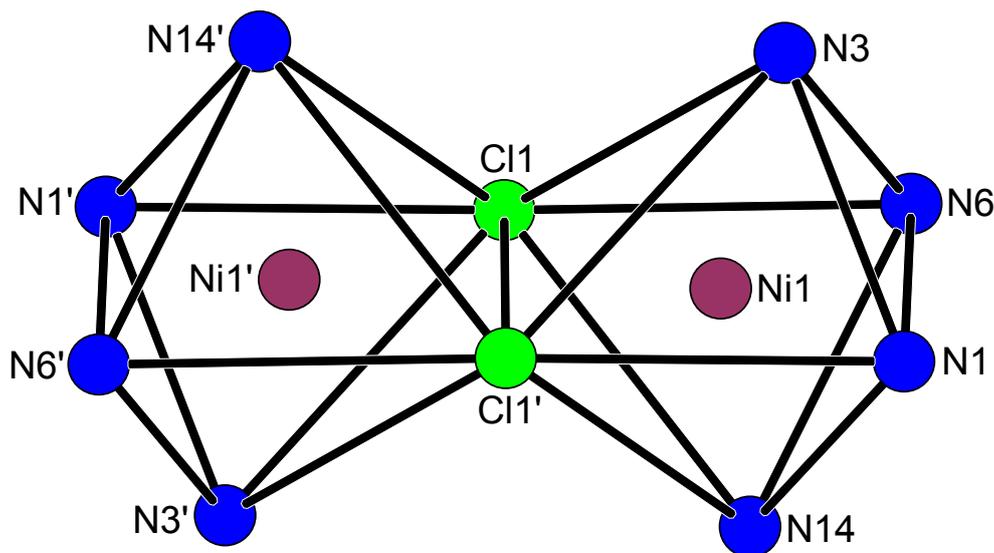
Aus Aceton konnte ein zweikerniger  $\text{Ni}^{2+}$ -Komplex von pydaza der Zusammensetzung  $[\text{Ni}_2(\text{pydaza})_2(\mu\text{-Cl})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot (\text{CH}_3)_2\text{CO}$  auskristallisiert werden (Raumgruppe  $C2/c$ ,  $R_1 = 4.79\%$ ,  $wR_2 = 13.95\%$ ) (Abb 3.45).



**Abb. 3.45:** Kristallstruktur von  $[\text{Ni}_2(\text{pydaza})_2(\mu\text{-Cl})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot (\text{CH}_3)_2\text{CO}$  als ORTEP-Darstellung. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit, der Radius der Wasserstoffatome wurde fest vorgegeben. Die Gegenionen und Lösungsmittelmoleküle wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht mit abgebildet.

In dem Komplex tritt pydaza als 4-zähliger Ligand auf. Zusammen mit den beiden die Zentralatome verbrückenden Chloratomen resultiert eine Anordnung zweier verzerrter, kantenverknüpfter Oktaeder (Abb. 3.46). Die durch die sterischen Restriktionen des Liganden verursachte Verzerrung der oktaedrischen Koordinationsgeometrie ist mit dem größeren  $\text{Ni}^{2+}$ -Ion stärker ausgeprägt als im Komplex mit  $\text{Co}^{3+}$  (Kapitel 3.4.3.1) beobachtet: Der zunehmenden Aufweitung des siebengliedrigen Rings ( $d(\text{N}_{\text{endo}}-\text{N}_{\text{endo}})$ )

= 2.618 Å) steht eine deutliche Abnahme der N–M–N-Bindungswinkel gegenüber (z.B. N3–Ni1–N14 159.22(11)°, vgl. Tab. 3.19). Das Zentralatom wird um 0.103 Å aus der Ebene von N3, N1, N14 und Cl1 in Richtung von Cl1' herausgedrängt, während es im entsprechenden Cobaltkomplex stärker in die Ligandnische eintauchen kann.



**Abb. 3.46:** Darstellung der beiden verzerrten, kantenverknüpften Oktaeder in  $[\text{Ni}_2(\text{pydaza})_2(\mu\text{-Cl})_2]^{2+}$ . Alle Atome sind als Kugeln mit fest vorgegebenem Radius dargestellt.

Das  $[\text{Ni}_2(\text{L})_2(\mu\text{-Cl})_2]$ -Strukturelement mit mehrzähligen Liganden L ist nicht unbekannt.<sup>[102-105]</sup> Eine Zusammenstellung von 45 mit dem hier beschriebenen Komplex strukturell verwandten Verbindungen dieser Art findet sich bei Tamayo et al.<sup>[102a]</sup> Tab. 3.19 zeigt einen Vergleich von Bindungslängen und -winkeln des Komplexes von pydaza mit Komplexen zweier ähnlicher 4-zähliger Liganden: Je unterschiedlicher dabei die beiden zu den Chloratomen *trans*-ständigen Donoratome sind, desto stärker asymmetrisch ist dabei das Ni1–Cl1–Ni1'–Cl1' - Strukturfragment. Im Wesentlichen unterscheiden sich die drei Verbindungen allerdings nur gering. Für die beiden Literaturkomplexe wurde eine intramolekulare ferromagnetische Kopplung der beiden  $d^8$ -Zentralatome nachgewiesen.<sup>[102a,105]</sup> Gleiches magnetisches Verhalten wäre aufgrund der sehr ähnlichen Strukturparameter somit auch für den Komplex mit pydaza zu erwarten.

**Tab. 3.19:** Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von  $[\text{Ni}_2(\text{pydaza})_2(\mu\text{-Cl}_2)](\text{ClO}_4)_2 \cdot (\text{CH}_3)_2\text{CO}$ , verglichen mit den Parametern strukturell ähnlicher dinuklearer Komplexe.<sup>[102b,104]</sup>

|                          | $[\text{Ni}_2(\text{pydaza})_2(\mu\text{-Cl}_2)]^{2+}$ | $[\text{Ni}_2(\text{L})_2(\mu\text{-Cl}_2)]^{2+,[a]}$ | $[\text{Ni}_2(\text{L}')_2(\mu\text{-Cl}_2)]^{2+,[b]}$ |
|--------------------------|--|---|--|
| Ni1–N1                   | 2.081(3)   | 2.080(2)  | 2.086(2)   |
| Ni1–N14 <sub>py</sub>    | 2.094(3)   | -   | 2.084(3) - 2.070(3)                                    |
| Ni1–N6                   | 2.126(3)   | 2.117(2)  | -  |
| Ni1–N3                   | 2.161(3)   | -   | -  |
| Ni1–Cl1                  | 2.4190(9)  | 2.3811(6)   | 2.3655(8)  |
| Ni1–Cl1'                 | 2.4445(10)   | 2.5350(7)   | 2.507(1)   |
| Cl1–Ni1–Cl1'             | 87.05(3)   | 86.48(2)  | 87.37(3)   |
| Ni1–Cl1–Ni1'             | 92.95(3)   | 93.52(2)  | 92.63(3)   |
| N14–Ni1–N3               | 159.22(11)   | -   | 161.3(1)   |
| N6–Ni1–N3                | 75.25(12)  | 97.54(8)  | -  |
| N1–Ni1–N14 <sub>py</sub> | 81.64(11)  | -   | 80.0(1) - 83.4(1)                                      |
| Ni1–Ni1'                 | 3.526  | 3.583   | 3.525  |
| Cl1–Cl1'                 | 3.350  | 3.370   | 3.367  |

<sup>[a]</sup> L = 3,11-Dithia-7,17-diazabicyclo[11.3.1]heptadeca-1(17),13,15-trien

<sup>[b]</sup> L' = Tris(pyridylmethyl)amin (TPA)

### 3.5.3 Komplexe mit py<sub>2</sub>daza

#### 3.5.3.1 Komplexe von py<sub>2</sub>daza mit Cu(II)

Die Bestimmung der Komplexbildungskonstanten von  $\text{Cu}^{2+}$  mit py<sub>2</sub>daza (L) erfolgte auf gleiche Weise wie bei den Untersuchungen des Derivats pydaza beschrieben: In der kontinuierlichen potentiometrischen Konkurrenztitration mit trien (L') wurde durch eine Erhöhung des Anteils an Konkurrenzligand ( $\text{Cu}^{2+} : \text{py}_2\text{daza} : \text{trien} = 1 : 1 : 2$ ) eine Verlagerung des Gleichgewichts im basischen Bereich auf die Seite des trien-Komplexes sichergestellt (nahezu 100 % [ML'] am Ende der Titration). Die Konstante des [ML]-Komplexes wurde zu 17.74(2) bestimmt (Tab. 3.20). Der vergleichsweise geringe Zuwachs in der Stabilität um 2 logarithmische Einheiten gegenüber dem Komplex mit pydaza (vgl. hingegen:  $\log\beta(\text{Cupydaza}) - \log\beta(\text{Cudaza})^{[14]} = 4.73$ ) ist ein Indiz dafür, dass der zusätzliche N-Donor nur schwach an der Koordination des Metalls beteiligt ist. Durch Vorgabe dieser Gleichgewichtskonstante in den potentiometrischen und spektrophotometrischen Titrationen ohne Konkurrenzligand

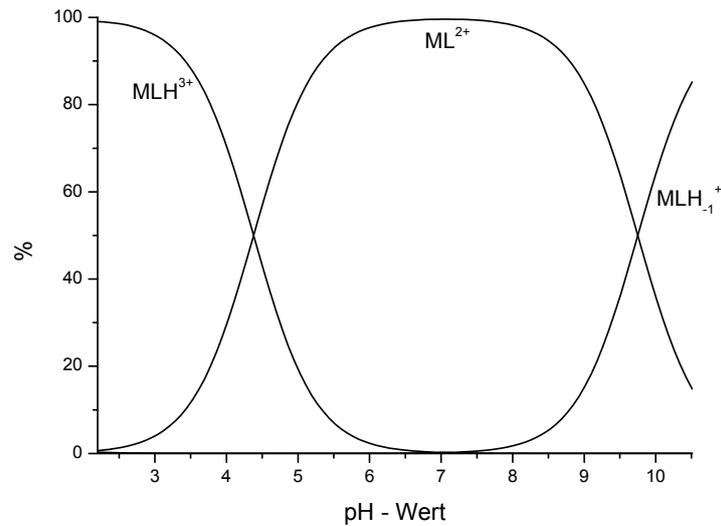
erfolgte anschließend die Bestimmung der Stabilitäten von protonierten und deprotonierten Komplexspezies.

**Tab. 3.20:** Titrationsparameter und Stabilitätskonstanten ( $\log\beta_{xyz}^{[a]}$ ) der potentiometrischen und spektrophotometrischen Titrationsen von  $\text{Cu}^{2+}$  mit  $\text{py}_2\text{daza}$  (L) bei  $T = 25^\circ\text{C}$  mit und ohne Konkurrenzligand trien (L').

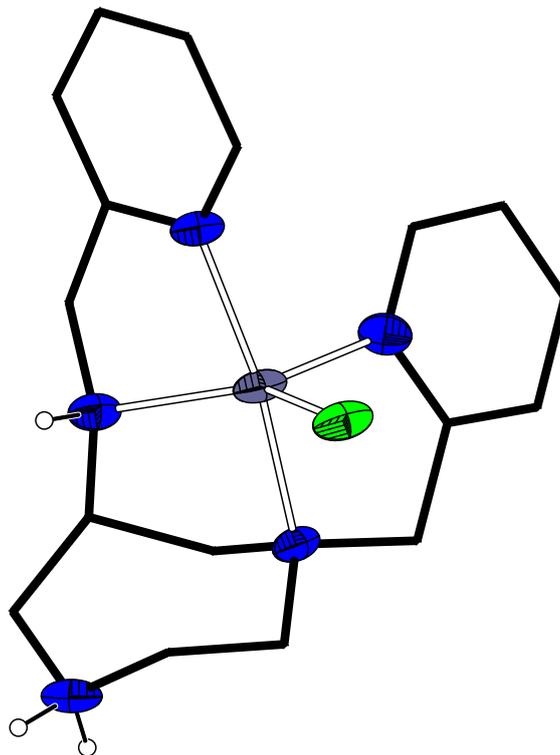
| Methode                                  | Potentiometrie      |                 | Spektrophotometrie              |
|--|---------------------|-----------------|---------------------------------|
| Verfahren                                | L : L' - Konkurrenz | ohne Konkurrenz | ohne Konkurrenz                 |
| Titrationstyp                            | kontinuierlich      | kontinuierlich  | kontinuierlich                  |
| Verhältnis M : L : L'                    | 1 : 1 : 2           | 1 : 1 : 0       | 1 : 1 : 0                       |
| Ionenstärke                              | 0.1 M KCl           | 0.1 M KCl       | 0.1 M KCl                       |
| [trien] <sub>t</sub> , mM                | 1.0                 | 0.0             | 0.0                             |
| [py <sub>2</sub> daza] <sub>t</sub> , mM | 0.5                 | 0.5 / 2.0       | 2.0                             |
| [M] <sub>t</sub> , mM                    | 0.5                 | 0.5 / 2.0       | 2.0                             |
| Mischzeit                                | 400 s               | 500 s           | 500 s                           |
| Titrationmittel                          | 0.1 M KOH           | 0.1 M KOH       | 0.1 M KOH                       |
| Messpunkte                               | 121 x 0.04 ml       | 101 x 0.04 ml   | 48 x 0.08 ml                    |
| pH-Bereich                               | 2.42 - 10.88        | 2.20 - 10.51    | 2.30 - 9.79                     |
| Wellenlängenbereich                      | -                   | -               | 450 - 800 nm<br>(E(450 nm) = 0) |
| $\sigma_{\text{abs}}$                    | -                   | -               | $3.98 \cdot 10^{-3}$            |
| $\sigma_{\text{squares}}$                | -                   | -               | $4.86 \cdot 10^{-4}$            |
| Anzahl Messungen n                       | 4                   | 5               | 2                               |
| $\log\beta_{111}$                        | <b>22.17(4)</b>     | <b>22.12(2)</b> | <b>22.12(1)<sup>[b]</sup></b>   |
| $\log\beta_{110}$                        | <b>17.74(2)</b>     | 17.74(const)    | 17.74(const)                    |
| $\log\beta_{11-1}$                       | 8.9(6)              | <b>7.99(7)</b>  | <b>7.72(2)<sup>[b]</sup></b>    |

<sup>[a]</sup>  $\beta_{xyz} = [\text{M}_x\text{L}_y\text{H}_z] \cdot [\text{M}]^{-x} \cdot [\text{L}]^{-y} \cdot [\text{H}]^{-z}$ . Die angegebenen Standardabweichungen wurden berechnet nach  $\sigma = [(\sum(x_i - \bar{x})^2)/(n - 1)]^{1/2}$ . Dabei entspricht  $\bar{x}$  dem Mittelwert aus n Messungen. <sup>[b]</sup> Die angegebenen Fehler entsprechen den mit SPECFIT ermittelten Standardabweichungen.

Wie die Teilchenverteilung in Abb. 3.47 verdeutlicht, hat der Komplex eine bemerkenswert hohe Neigung zur Bildung einer protonierten Spezies [MLH], welche bis  $\text{pH} \sim 6$  in Lösung vorliegt ( $\text{p}K_s = 4.38$ ). Ähnlich wie für  $\text{pydaza}$  zeigt die Kristallstruktur<sup>[47]</sup> dieses Komplexes (Abb. 3.48), dass bei Protonierung der endocyclischen sekundären Aminofunktion die ekliptische Ausrichtung im Grundgerüst aufgehoben wird ( $\theta = 76.8^\circ$ ), wodurch im Komplex mit Koordinationszahl 5 eine augenscheinlich weniger gespannte Anordnung resultiert.

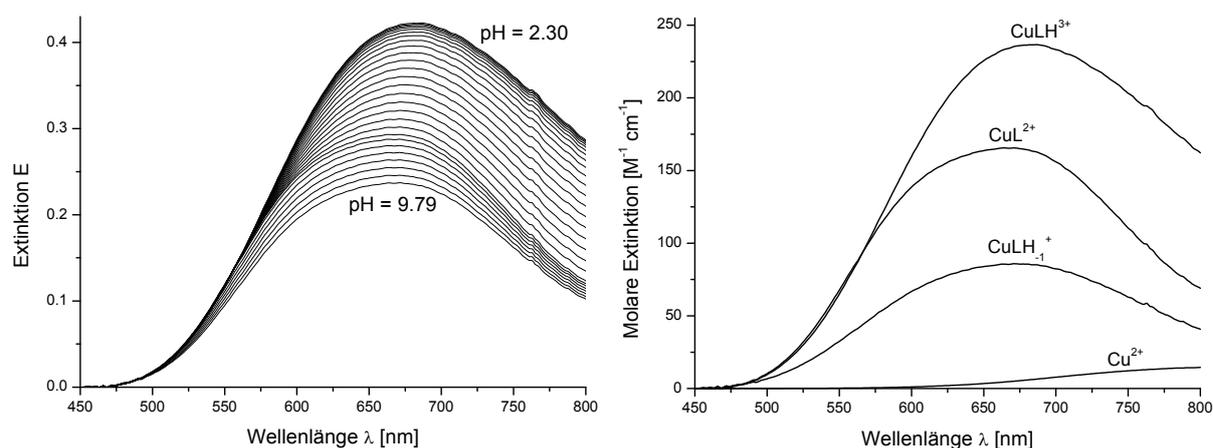


**Abb. 3.47:** Mit HYSS berechnete Teilchenverteilungen des  $\text{Cu}^{2+}$  :  $\text{py}_2\text{daza}$  - Systems mit  $[\text{M}]_t = [\text{L}]_t = 0.5 \text{ mM}$ .



**Abb. 3.48:** Kristallstruktur von  $[\text{Cu}(\text{Hpy}_2\text{daza})\text{Cl}_{0.6}\text{Br}_{0.4}]^{2+}$  mit  $\text{KZ} = 5$ .<sup>[47]</sup> Das Kohlenstoffgerüst ist in schwarz, N-Atome sind als Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit in blau, das Cl-Atom in grün und das Cu-Atom in blau-grau dargestellt. NH-Wasserstoffatome sind mit fest vorgegebenem Radius abgebildet, alle übrigen H-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

Die Koordinationsgeometrie im Festkörper liegt genau in der Mitte zwischen einer quadratisch-pyramidalen und einer trigonal-bipyramidalen Anordnung (Quantifizierung nach Addison:<sup>[106]</sup>  $\kappa = (\beta - \alpha) / 60^\circ = 0.51$ , mit  $\beta$  dem größeren der beiden basalen Winkel  $\alpha$  und  $\beta$ ; ideale quadratische Pyramide:  $\kappa = 0$ , ideale trigonale Bipyramide:  $\kappa = 1$ ), wobei das N-Atom des Pyridylmethylrestes an der endocyclischen Aminogruppe die apicale Position der tetragonalen Pyramide einnehmen würde. Eine solche Geometrie wäre durchaus auch vereinbar mit den Befunden in Lösung: In Abb. 3.49 ist die pH-Abhängigkeit der Vis-Spektren aus den spektrophotometrischen Titrations sowie die daraus berechneten Individualspektren der Komplexspezies dargestellt.

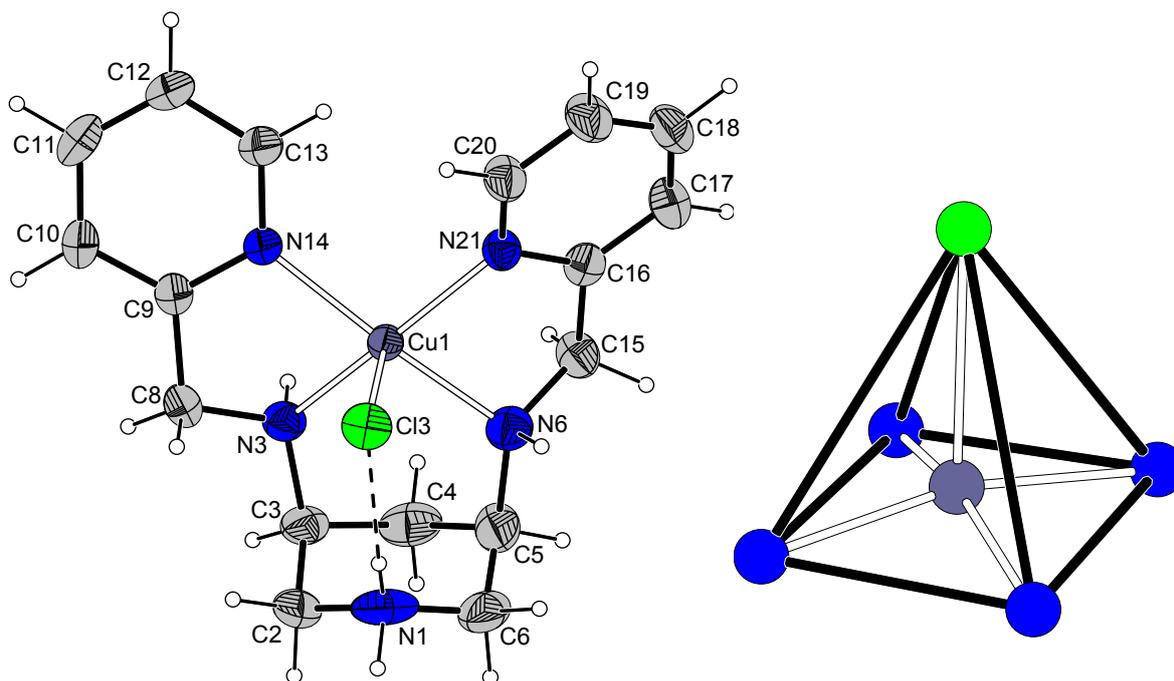


**Abb. 3.49:** pH-Abhängigkeit der Vis-Spektren von  $\text{Cu}^{2+}$  mit  $\text{py}_2\text{daza}$  (links) und mit SPECFIT berechnete Individualspektren von  $[\text{ML}]$ ,  $[\text{MLH}]$  und  $[\text{MLH}_{-1}]$  (rechts). Das Spektrum von  $\text{Cu}^{2+}$  wurde separat bestimmt und in den Auswertungen konstant vorgegeben. Der freie Ligand und seine Protonierungsprodukte wurden bei den Auswertungen als farblos betrachtet.

Der  $[\text{MLH}]$ -Komplex erscheint bei  $\lambda_{\text{max}} = 681 \text{ nm}$  ( $\epsilon = 236 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ). Die Verschiebung des Maximums zu höheren Wellenlängen gegenüber dem entsprechenden Komplex mit  $\text{pydaza}$  ließe sich mit der Koordination des zusätzlichen Pyridinstickstoffatoms in apicaler Position einer (verzerrten) tetragonalen Pyramide erklären. Deprotonierung und Koordination des endocyclischen Amins haben einen Shift der Bande zu kürzeren Wellenlängen ( $\lambda_{\text{max}}(\text{ML}) = 671 \text{ nm}$ ;  $\epsilon = 166 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) zur Folge. Die Asymmetrie der Bande bestärkt die Vermutung, dass der Komplex in Lösung die Koordinationszahl 5 besitzt.<sup>[30]</sup> Die Bildung einer  $[\text{MLH}_{-1}]$ -Spezies führt zu keiner

signifikanten Verschiebung des Maximums. Die beträchtlich geringere Absorption ( $\epsilon = 86 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) und die höhere Symmetrie der Bande könnten jedoch ein Indiz für einen Übergang zu einer oktaedrischen Koordinationsgeometrie sein.

Anders ist die Situation in der Festkörperstruktur des [MLH]-Komplexes mit dem ebenfalls 5-zähligen Liganden  $\text{py}_2\text{dapi}$ , dessen Kristalle aus einer wässrigen Lösung bei  $\text{pH} \sim 1$  mit der Zusammensetzung  $[\text{Cu}(\text{Hpy}_2\text{dapi})\text{Cl}](\text{ClO}_4)_2$  (Raumgruppe  $P2_1/c$ ,  $R_1 = 4.87 \%$ ,  $wR_2 = 13.60 \%$ ) erhalten wurden (Abb. 3.50): Zwar liegt auch hier die endocyclische Aminogruppe protoniert vor, und der Komplex weist Koordinationszahl 5 auf, allerdings können alle verbleibenden Stickstoffatome des symmetrisch alkylierten Derivats die quadratische Grundfläche einer nahezu idealen tetragonalen Pyramide ( $\kappa = 0.1$ , Abb. 3.50 rechts) einnehmen. Die apicale Position wird in diesem Fall von einem Chloratom besetzt.



**Abb. 3.50:** Kristallstruktur von  $[\text{Cu}(\text{Hpy}_2\text{dapi})\text{Cl}](\text{ClO}_4)_2$  als ORTEP-Darstellung (links). Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit, der Radius der Wasserstoffatome wurde fest vorgegeben (H-Brücke gestrichelt). Die Gegenionen wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht mit abgebildet. Das Koordinationspolyeder des Komplexes (Kugelmodell mit Radius willkürlicher Größe) ist rechts daneben dargestellt.

Das Zentralatom liegt 0.293 Å über der von den vier Stickstoffdonoren gebildeten basalen Ebene. Während die Cu–Cl-Bindung deutlich elongiert ist (2.5464(12) Å), sind die Cu–N-Bindungslängen des annähernd  $C_s$ -symmetrischen Moleküls mit 2.010(3) - 2.053(3) Å einander sehr ähnlich.

### 3.5.3.2 Komplexe von py<sub>2</sub>daza mit Ni(II)

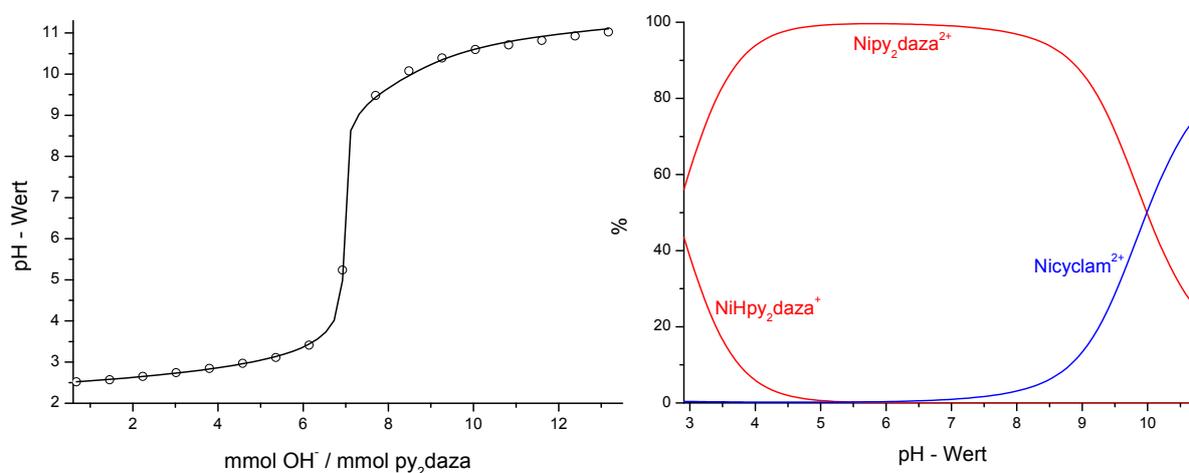
Die Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten von py<sub>2</sub>daza mit Ni<sup>2+</sup> aus potentiometrischen Konkurrenztitrationen mit dem Liganden trien schlug aufgrund der zu geringen Komplexstabilität des Konkurrenzliganden fehl. Die Verwendung des Macrocyclus cyclam, welcher eine quadratisch-planare Koordination mit Ni<sup>2+</sup> eingeht, führte zum Erfolg, jedoch musste aufgrund der langsamen Kinetik dieses Systems<sup>[97c]</sup> auf eine diskontinuierliche Durchführung der Bestimmung zurückgegriffen werden: UV/Vis-spektrophotometrische Untersuchungen ergaben, dass das System sich erst nach mindestens 15 Tagen im Gleichgewicht befindet.

Die Bildungskonstante für den [Nipy<sub>2</sub>daza]-Komplex wurde aus drei konsistenten diskontinuierlichen Titrationskurven bestimmt (Tab. 3.21). Eine exemplarische Titrationskurve und die Teilchenverteilung dieser Messungen sind in Abb. 3.51 dargestellt. Man erkennt, dass der Ligandaustausch zwar nicht vollständig abläuft, die Dominanz der [ML']-Spezies ab pH ~ 10 (> 50 %) ist für die Bestimmung allerdings ausreichend. Die gemeinsame Auswertung dreier kontinuierlicher Titrationskurven ohne Konkurrenzligand lieferte anschließend die Gleichgewichtskonstanten für die [MLH]- bzw. [MLH<sub>-1</sub>]-Spezies (Tab. 3.21).

**Tab. 3.21:** Titrationsparameter und Stabilitätskonstanten ( $\log\beta_{xyz}^{[a]}$ ) der potentiometrischen und spektrophotometrischen Titrationsen von  $\text{Ni}^{2+}$  (M) mit  $\text{py}_2\text{daza}$  (L) bei  $T = 25^\circ\text{C}$  mit und ohne Konkurrenzligand cyclam (L') bzw. Konkurrenzmetall  $\text{Cu}^{2+}$  (M').

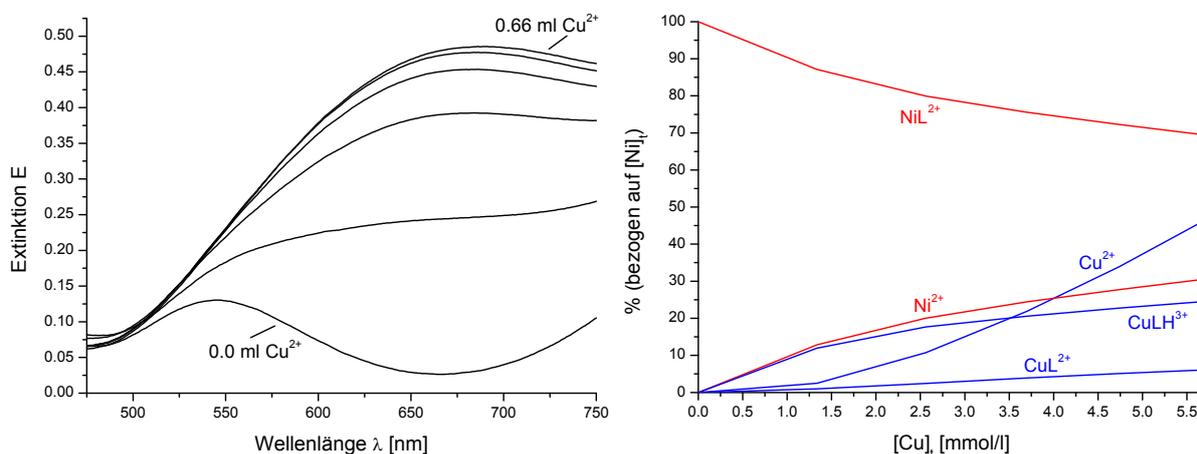
| Methode                                  | Potentiometrie      |                 | Spektrophotometrie            |
|--|---------------------|-----------------|-------------------------------|
|  | L : L' - Konkurrenz | ohne Konkurrenz | M : M' - Konkurrenz           |
| Verfahren                                | diskontinuierlich   | kontinuierlich  | diskontinuierlich             |
| Titrationstyp                            | diskontinuierlich   | kontinuierlich  | diskontinuierlich             |
| Verhältnis M : L : L'                    | 1:1:1               | 1:1:0           | 1:1:0                         |
| Ionenstärke                              | 0.1 M KCl           | 0.1 M KCl       | kein Inertelektrolyt          |
| [cyclam] <sub>t</sub> , mM               | 0.5                 | 0.0             | 0.0                           |
| [py <sub>2</sub> daza] <sub>t</sub> , mM | 0.5                 | 0.5             | 10.0                          |
| [M] <sub>t</sub> , mM                    | 0.5                 | 0.5             | 10.0                          |
| Mischzeit                                | 25 d                | 2500 s          | 48 h                          |
| Titrationmittel                          | 0.1 M KOH           | 0.1 M KOH       | 0.0315 M $\text{CuCl}_2$      |
| Messpunkte                               | 16 x 0.02 ml        | 39 x 0.14 ml    | 6 x 0.11 ml                   |
| pH-Bereich                               | 2.52 - 10.82        | 2.34 - 11.43    | 3.21 - 3.77                   |
| Wellenlängenbereich                      | -                   | -               | 475 - 750 nm                  |
| $\sigma_{\text{abs}}$                    | -                   | -               | $2.74 \cdot 10^{-1}$          |
| $\sigma_{\text{squares}}$                | -                   | -               | $1.29 \cdot 10^{-2}$          |
| Anzahl Messungen n                       | 3                   | 3               | 1                             |
| $\log\beta_{111}$                        | 23.3(3)             | <b>22.57(7)</b> | -                             |
| $\log\beta_{110}$                        | <b>20.5(2)</b>      | 20.5(const)     | <b>19.06(2)<sup>[b]</sup></b> |
| $\log\beta_{11-1}$                       | -                   | <b>8.89(7)</b>  | -                             |

<sup>[a]</sup>  $\beta_{xyz} = [\text{M}_x\text{L}_y\text{H}_z] \cdot [\text{M}]^{-x} \cdot [\text{L}]^{-y} \cdot [\text{H}]^{-z}$ . Die angegebenen Fehler entsprechen den dreifachen Werten der mit HYPERQUAD ermittelten Standardabweichungen. <sup>[b]</sup> Der angegebene Fehler entspricht der mit SPECFIT ermittelten Standardabweichung.



**Abb. 3.51:** Titrationskurve (gemessene Werte als Punkte, berechneter FIT als Linie) der Konkurrenztitration von  $\text{Ni}^{2+}$  mit  $\text{py}_2\text{daza}$  und cyclam (links). Mit HYSS berechnete Teilchenverteilungen des Systems mit  $[\text{Ni}]_t = [\text{py}_2\text{daza}]_t = [\text{cyclam}]_t = 0.5 \text{ mM}$  (rechts).

Es muss jedoch darauf hingewiesen werden, dass der eigentliche Ligandaustausch erst ab  $\text{pH} > 8$  stattfindet, und dieser Bereich mit lediglich 8 Titrationspunkten erfasst wurde. Die Fehleranfälligkeit dieser Bestimmung ist dementsprechend hoch. Zusätzlich wurde allerdings versucht, die Konstante auf dem Wege einer Metall-Metall-Konkurrenztitration mit  $\text{Cu}^{2+}$  als Titrationsmittel und spektrophotometrischer Verfolgung des Titrationsverlaufs abzuschätzen (Titrationsparameter und Ergebnisse in Tab. 3.21), welche einen direkten Zugang zur Gleichgewichtskonstante  $K_{\text{SE}}$  (vgl. Kapitel 3.5.2.2) liefert. Die Kinetik des Systems wurde mittels spektrophotometrischer Messungen überprüft. Da zur Gleichgewichtseinstellung mindestens 8 Stunden notwendig waren, wurden die Messungen im diskontinuierlichen Verfahren durchgeführt. Zur Auswertung mit SPECFIT wurden die Spezies  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $[\text{Cupy}_2\text{daza}]^{2+}$ ,  $[\text{Cu}(\text{Hpy}_2\text{daza})]^{3+}$  sowie  $[\text{Nipy}_2\text{daza}]^{2+}$  als farbige betrachtet und deren Individualspektren (außer das der Ni-Spezies) sowie die  $\text{p}K_{\text{s}}$ -Werte des Liganden und die Bildungskonstanten der Cu-Komplexe konstant vorgegeben. Die Veränderung der Vis-Spektren als Funktion der Zugabe von  $\text{Cu}^{2+}$  sowie die mit SPECFIT berechnete Teilchenverteilung sind in Abb. 3.52 gezeigt.



**Abb. 3.52:** Änderung der Vis-Spektren der Metall-Metall-Konkurrenztitration von  $\text{Ni}^{2+}$  und  $\text{py}_2\text{daza}$  bei Zugabe von  $\text{Cu}^{2+}$  (links). Mit SPECFIT berechnete Teilchenverteilung des Systems als Funktion der Totalkonzentration von  $\text{Cu}^{2+}$  (rechts).

Die aus dieser Bestimmung berechnete Stabilitätskonstante (am Ende der Titration verteilt sich der Ligand zu ungefähr 70 % auf den Ni-Komplex und zu etwa 30 % auf

die Cu-Spezies) ist mit 19.06(2) deutlich geringer als die Konstante aus der Ligand-Ligand-Konkurrenztitration, allerdings auch deutlich weniger fehlerbehaftet. Außerdem muss berücksichtigt werden, dass bei der Metall-Metall-Konkurrenztitration keine konstante Ionenstärke gewährleistet wurde (zur Auswertung wurden die bekannten Konstanten des 0.1 M KCl-Mediums verwendet), wodurch die Vergleichbarkeit wiederum eingeschränkt ist. In jedem Fall bestätigt auch diese Methode, dass im Gegensatz zu pydaza beim Übergang von Ni<sup>2+</sup> zu Cu<sup>2+</sup> ( $\log\beta = 17.74$ ) nicht die erwartete Zunahme der Stabilität, sondern eine Inversion der Irving-Williams-Reihe erfolgt: Der positive Wert für  $\log K_{SE}$  zwischen +2.76 (für  $\log\beta(\text{NiL}^{2+}) = 20.5$ ) und +1.32 (für  $\log\beta(\text{NiL}^{2+}) = 19.06$ ) bringt zum Ausdruck, dass die vom Zentralatom vorgegebene reguläre Oktaedergeometrie im Ni<sup>2+</sup>-Komplex für eine N<sub>5</sub>-Koordination des Liganden deutlich besser geeignet zu sein scheint als das Koordinationspolyeder um das Cu<sup>2+</sup>-Zentralatom, in dem der Ligand zur Einnahme mindestens einer elongierten Position gezwungen ist.

Das Vis-Spektrum von [Nipy<sub>2</sub>daza] im wässrigen Milieu bei pH ~ 7 bestätigt die oktaedrische Koordination (Tab. 3.22). Das stärkere Ligandenfeld von py<sub>2</sub>daza gegenüber pydaza führt zu einer hypsochromen Verschiebung der Bandenlagen in den typischen Bereich einer N<sub>5</sub>O-Koordination.<sup>[98]</sup>

**Tab. 3.22:** Absorptionsmaxima und Extinktionskoeffizienten des Vis-Spektrums von [Nipy<sub>2</sub>daza] im wässrigen Medium bei pH ~ 7, verglichen mit den Daten verwandter 5-zähliger Liganden.<sup>[26]</sup>

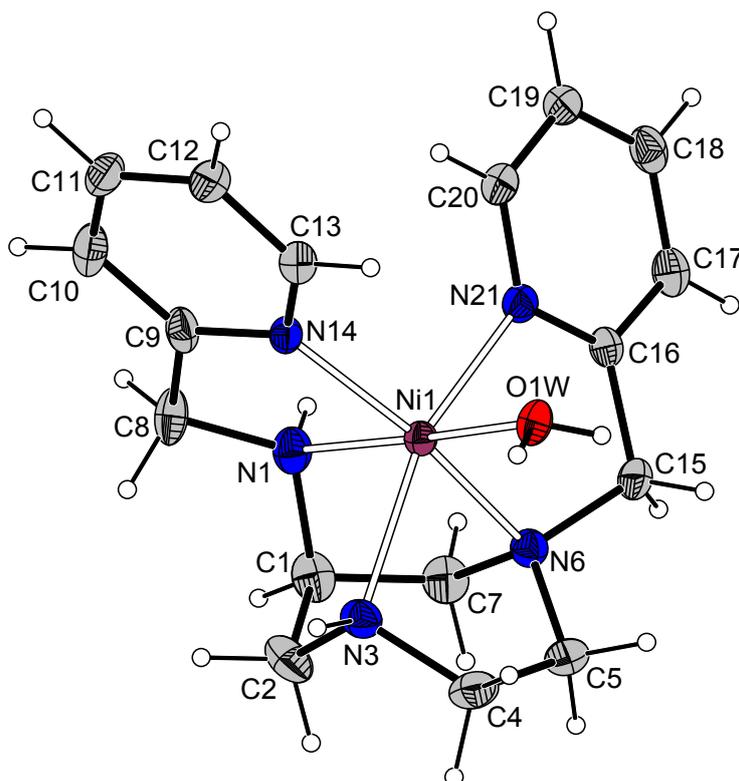
|  | $\lambda_{\max}$ ( $\epsilon$ [ $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ]) | Dq [ $\text{cm}^{-1}$ ] |
|--|---|-------------------------|
| Nipy <sub>2</sub> daza                     | 878 nm (26), 800 nm (sh, 22), 539 nm (18)                         | 1140                    |
| Nipy <sub>2</sub> tacn <sup>[a],[26]</sup> | 865 nm (21), 807 nm (20), 523 nm (16)                             | 1160                    |
| Nitrenpy <sup>[b],[26]</sup>               | 900 nm (20), 795 nm (18), 547 nm (10)                             | 1110                    |

<sup>[a]</sup> py<sub>2</sub>tacn = 1,4-Bis-(2-pyridylmethyl)-1,4,7-triazacyclononan

<sup>[b]</sup> trenpy = N,N-Bis(2-aminoethyl)-N'-(2-pyridylmethyl)ethan-1,2-diamin

Letztlich wird dieser Koordinationsmodus auch durch die Röntgenstrukturanalyse von [Ni(py<sub>2</sub>daza)(H<sub>2</sub>O)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> im Festkörper gestützt (Raumgruppe *P2<sub>1</sub>/c*, R<sub>1</sub> = 5.10 %, wR<sub>2</sub> = 10.88 %) (Abb. 3.53). Wie im Festkörper des entsprechenden Cobaltkomplexes liegt das Isomer mit dem zusätzlichen Liganden (H<sub>2</sub>O) in *trans*-Stellung zur exocyc-

lischen Aminogruppe vor (Isomer A in Abb. 3.31, S. 102). Auch die gegenläufige Konformation der Chelatringe der beiden Pyridylmethylreste ( $\delta\lambda$ ) ist identisch mit den Befunden in der Struktur mit  $\text{Co}^{3+}$ . Der daza-7-Ring ist leicht getwistet (Puckering-Parameter:  $q_2 = 0.59 \text{ \AA}$ ,  $q_3 = 0.69 \text{ \AA}$ ,  $\phi_2 = 10.3^\circ$ ,  $\phi_3 = 176.9^\circ$ ; Torsionswinkel  $\theta = 10.2^\circ$ , vgl. Tab. 3.23); das N3–C4–C5–N6-Fragment besitzt die gleiche Konformation wie der Pyridylmethylrest an der endocyclischen Aminogruppe. Insgesamt sind die Abweichungen von der idealen Oktaedergeometrie stärker ausgeprägt als in der Cobaltstruktur, die höhere Aufweitung des Grundgerüsts und das Herausdrängen des Zentralatoms aus der Ligandkavität sind auf den größeren Ionenradius von  $\text{Ni}^{2+}$  zurückzuführen (nach Shannon und Prewitt:  $0.830 \text{ \AA}$ ).<sup>[54]</sup>



**Abb. 3.53:** Kristallstruktur von  $[\text{Ni}(\text{py}_2\text{daza})(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_2$  als ORTEP-Darstellung. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit, der Radius der Wasserstoffatome wurde fest vorgegeben. Die Gegenionen wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht mit abgebildet.

**Tab. 3.23:** Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] sowie Strukturparameter von  $[\text{Ni}(\text{py}_2\text{daza})(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_2$ .

|  |          |                             |             |
|--|----------|-----------------------------|-------------|
| Ni1–N1                                       | 2.055(3) | N1–Ni1–N14                  | 81.25(13)   |
| Ni1–N14                                      | 2.068(3) | N21–Ni1–N6                  | 81.23(12)   |
| Ni1–O1W                                      | 2.085(3) | N6–Ni1–N3                   | 75.94(13)   |
| Ni1–N21                                      | 2.094(3) | N14–Ni1–N21                 | 99.89(12)   |
| Ni1–N6                                       | 2.100(3) | Twistwinkel $\phi$ [°]      | 48.3 / 49.7 |
| Ni1–N3                                       | 2.155(3) | d(M–N3/N6/N21/N14) [Å]      | 0.149       |
| d(N <sub>endo</sub> –N <sub>endo</sub> ) [Å] | 2.618    | Torsionswinkel $\theta$ [°] | 10.2        |

### 3.5.4 Komplexe mit $\text{py}_3\text{daza}$

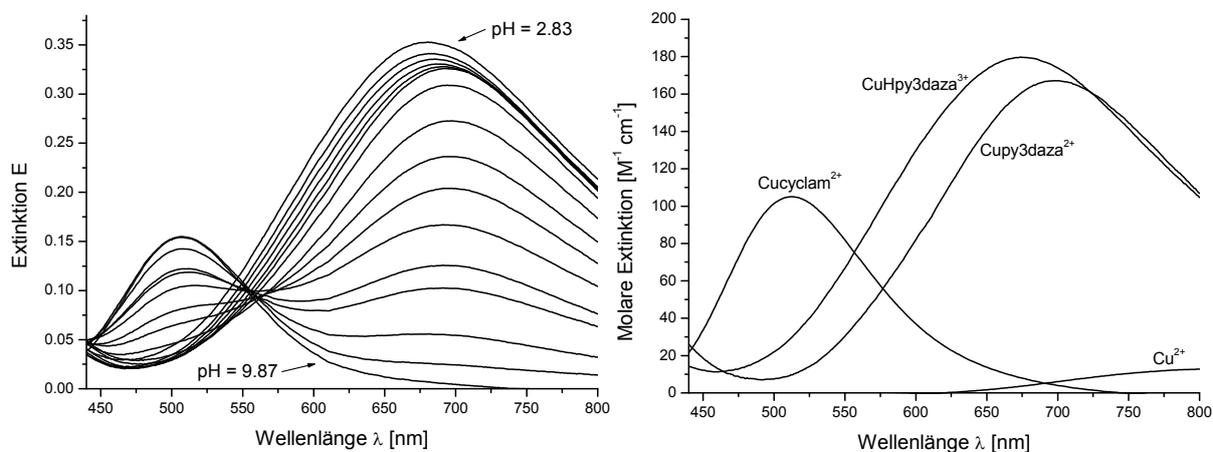
#### 3.5.4.1 Komplexe von $\text{py}_3\text{daza}$ mit Cu(II)

Die Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten von  $\text{py}_3\text{daza}$  mit  $\text{Cu}^{2+}$  auf dem Wege einer diskontinuierlichen Ligand-Ligand-Konkurrenztitration (thermodynamisches Gleichgewicht nach 9 h erreicht) mit cyclam (Komplexe mit trien sind von zu geringer Stabilität, um  $\text{py}_3\text{daza}$  aus seinen Cu-Komplexen zu verdrängen) gestaltete sich nicht ganz unproblematisch: Während die potentiometrische und spektrophotometrische Auswertung jeder einzelnen Messung konsistent waren, wichen die Ergebnisse von insgesamt vier Bestimmungen untereinander relativ stark ab. In Tab. 3.24 ist die Ober- bzw. Untergrenze der so erhaltenen Stabilitätskonstanten für den  $[\text{CuL}]$ - und  $[\text{CuLH}]$ -Komplex angegeben. In jedem Fall beobachtet man allerdings einen starken Zuwachs der Komplexstabilität gegenüber den Cu-Komplexen von  $\text{py}_2\text{daza}$ . Abb. 3.54 zeigt exemplarisch den pH-abhängigen Verlauf der Vis-Spektren sowie die daraus mit SPECFIT ermittelten Individualspektren der beiden Cu-Spezies (die Spektren von  $[\text{Cu}(\text{cyclam})]^{2+}$  sowie von  $\text{Cu}^{2+}$  wurden zur Auswertung konstant vorgegeben).

**Tab. 3.24:** Titrationsparameter und Stabilitätskonstanten ( $\log\beta_{xyz}^{[a]}$ ) der potentiometrischen und spektrophotometrischen Ligand-Ligand-Konkurrenztitrationen von  $\text{Cu}^{2+}$  (M) mit  $\text{py}_3\text{daza}$  (L) und dem Konkurrenzligand cyclam (L') bei  $T = 25^\circ\text{C}$ .

|  | Potentiometrie  | Spektrophotometrie   |
|--|---|--|
| Titrationstyp                            | diskontinuierlich   |  |
| Verhältnis M : L : L'                    | 1:1:1   |  |
| Ionenstärke                              | 0.1 M KCl   |  |
| [cyclam] <sub>t</sub> , mM               | 2.0   |  |
| [py <sub>3</sub> daza] <sub>t</sub> , mM | 2.0   |  |
| [M] <sub>t</sub> , mM                    | 2.0   |  |
| Mischzeit                                | 24 h  |  |
| Titrationmittel                          | 0.1 M KOH   |  |
| Messpunkte                               | 13 x 0.05 ml  | 16 x 0.05 ml   |
| pH-Bereich                               | 2.72 - 9.77   | 2.83 - 9.87  |
| Wellenlängenbereich                      | -   | 440 - 800 nm (E(440 nm) = 0)   |
| $\sigma_{\text{abs}}$                    | -   | 1.31   |
| $\sigma_{\text{squares}}$                | -   | 0.0146   |
| $\sigma_{\text{pH-Bereich}}$             | 1.01 - 1.09   | -  |
| $\log\beta_{111}$                        | <b>26.0(2) &lt; <math>\log\beta_{111}</math> &lt; 28.1(1)</b> | <b>27.0(3) &lt; <math>\log\beta_{111}</math> &lt; 29.1(3)</b> <sup>[b]</sup>   |
| $\log\beta_{110}$                        | <b>23.2(1) &lt; <math>\log\beta_{110}</math> &lt; 25.3(1)</b> | <b>23.68(9) &lt; <math>\log\beta_{110}</math> &lt; 25.56(9)</b> <sup>[b]</sup> |

<sup>[a]</sup>  $\beta_{xyz} = [\text{M}_x\text{L}_y\text{H}_z] \cdot [\text{M}]^{-x} \cdot [\text{L}]^{-y} \cdot [\text{H}]^{-z}$ . Die angegebenen Fehler entsprechen den dreifachen Werten der mit HYPERQUAD ermittelten Standardabweichungen. <sup>[b]</sup> Die angegebenen Fehler entsprechen den mit SPECFIT ermittelten Standardabweichungen.

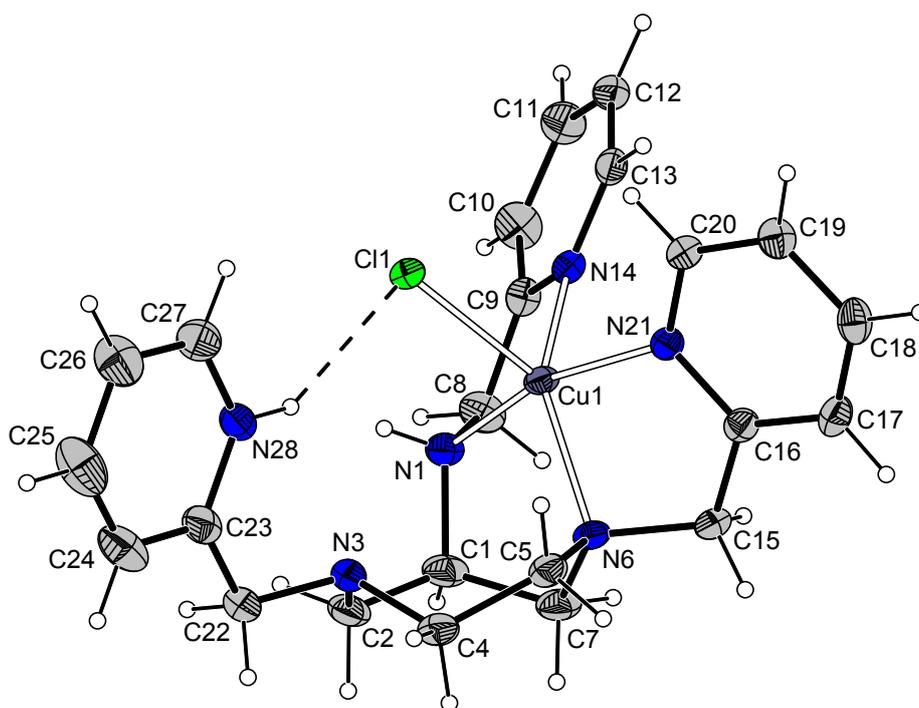


**Abb. 3.54:** pH-Abhängigkeit der Vis-Spektren von  $\text{Cu}^{2+}$  mit  $\text{py}_3\text{daza}$  und cyclam (1:1:1) (links). Mit SPECFIT berechnete Individualspektren von  $[\text{CuL}]^{2+}$  und  $[\text{CuLH}]^{3+}$  (rechts).

Aus potentiometrischen und spektrophotometrischen Messungen ohne Konkurrenzligand wurden unter Definition von ML als Grundkomponente ( $\log\beta(\text{ML}) = 0$ ) die  $pK_s$ -Werte der (de)protonierten Komplexspezies zu  $pK_s(\text{CuL}) = 10.51(2)$  und  $pK_s(\text{CuLH}) = 2.92(2)$  bestimmt (86 x 0.09 ml 0.1 M KOH; pH = 2.00 - 10.80; Mischzeit 350 s). Die aus diesen spektrophotometrischen Messungen erhaltenen Individualspektren stimmen gut mit den aus den Konkurrenztitrationen erhaltenen Spektren überein. Die Verschiebung des Absorptionsmaximums des [CuLH]-Komplexes ( $\lambda_{\text{max}} = 663 \text{ nm}$ ;  $\epsilon = 193 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) bei Deprotonierung um etwa 30 nm ( $\lambda_{\text{max}}(\text{CuL}) = 696 \text{ nm}$ ;  $\epsilon = 166 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) zu höheren Wellenlängen ist typisch für die Substitution eines Wasserliganden durch einen Stickstoffdonor in axialer Position eines tetragonal verzerrten Oktaeders ('Pentaamineffekt').<sup>[107]</sup> Sowohl Wieghardt et al. als auch Planalp et al. schreiben den  $\text{Cu}^{2+}$ -Komplexen der verwandten 6-zähligen Liganden  $\text{py}_3\text{tacn}$  und  $\text{py}_3\text{tach}$  (vgl. Abb. 1.6), welche sehr ähnliche Vis-Spektren aufweisen ( $\lambda_{\text{max}}(\text{Cupy}_3\text{tacn}) = 695 \text{ nm}$ ,  $\epsilon = 121 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ;  $\lambda_{\text{max}}(\text{Cupy}_3\text{tach}) = 692 \text{ nm}$ ,  $\epsilon = 93 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ),<sup>[20,29]</sup> ebenfalls eine Jahn-Teller verzerrte, oktaedrische  $\text{N}_6$ -Koordinationsumgebung zu.

Im Gegensatz dazu weist die Festkörperstruktur des [MLH]-Komplexes (Abb. 3.55) der Zusammensetzung  $[\text{Cu}(\text{Hpy}_3\text{daza})\text{Cl}](\text{ClO}_4)_2 \cdot 0.75\text{H}_2\text{O}$  (Raumgruppe  $P2_1/n$ ,  $R_1 = 3.43 \%$ ,  $wR_2 = 8.42 \%$ ), wie alle zuvor besprochenen Kristallstrukturen mit  $\text{Cu}^{2+}$ , Koordinationszahl 5 mit einer in Richtung trigonaler Bipyramide verzerrten tetragonalen Pyramide auf ( $\kappa = 0.46$ , Tab. 3.25). Das Chloratom nimmt bei dieser Betrachtung die apicale Position ein. Der potentiell 6-zählige Ligand koordiniert nur mit vier N-Donoren an das Zentralatom. Der Cu–N-Abstand zum endocyclischen Stickstoffatom N3 beträgt 3.495 Å. Somit handelt es sich hierbei allenfalls um eine schwache Wechselwirkung. Das H-Atom an N28 konnte auf einer Differenz-Fourier-Karte lokalisiert und isotrop verfeinert werden [ $U_{\text{iso}} = 0.035(8)$ ]; auch die Ausrichtung des Pyridinrings spricht für eine von diesem N-Atom als Donor ausgehende H-Brücke zu Cl1 ( $\text{N28-H}\cdots\text{Cl1 } 3.075 \text{ Å}$ ) und somit gegen die Protonierung des aliphatischen endocyclischen Stickstoffatoms N3. Die trotzdem ausbleibende Koordination dieser Aminofunktion ist neben der Verringerung der Torsionsspannung im Grundgerüst durch Vermeiden einer ekliptischen Orientierung von N3–C4–C5–N6 ( $\theta = 50.0^\circ$ ) auch

auf die zu geringe Flexibilität des Liganden zur Einnahme der elongierten Polyederposition zurückzuführen. Diese Kristallstruktur ist also ein weiterer eindrücklicher Beleg dafür, dass die auf dem cyclischen Triamin daza basierenden Chelatoren zur Koordination eines  $\text{Cu}^{2+}$ -Zentralatoms aufgrund dessen Eigenheiten in der Koordinationsgeometrie nur beschränkt geeignet sind.



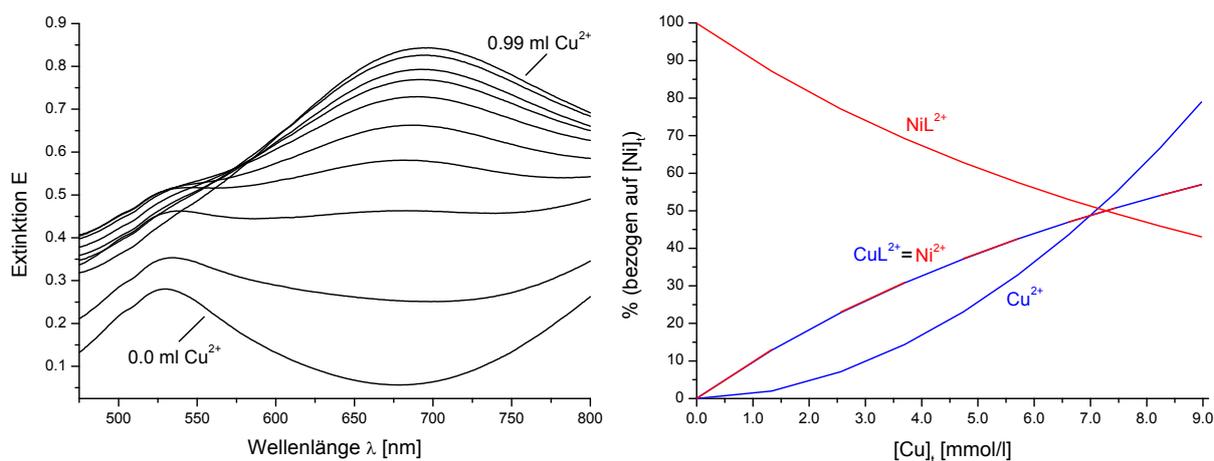
**Abb. 3.55:** Kristallstruktur von  $[\text{Cu}(\text{Hpy}_3\text{daza})\text{Cl}](\text{ClO}_4)_2 \cdot 0.75\text{H}_2\text{O}$  als ORTEP-Darstellung. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit, der Radius der Wasserstoffatome wurde fest vorgegeben (H-Brücke gestrichelt). Die Gegenionen und das Lösungsmittelmolekül sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

**Tab. 3.25:** Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ] sowie Strukturparameter von  $[\text{Cu}(\text{Hpy}_3\text{daza})\text{Cl}](\text{ClO}_4)_2 \cdot 0.75\text{H}_2\text{O}$ .

|   |            |                                      |           |
|---|------------|--------------------------------------|-----------|
| Cu1–N21   | 2.0063(19) | N21–Cu1–N1                           | 164.10(9) |
| Cu1–N1  | 2.007(2)   | N6–Cu1–N14                           | 136.34(8) |
| Cu1–N6  | 2.037(2)   | N6–Cu1–Cl1                           | 128.98(6) |
| Cu1–N14   | 2.066(2)   | N21–Cu1–N6                           | 82.08(8)  |
| Cu1–Cl1   | 2.3747(7)  | N1–Cu1–N14                           | 83.20(8)  |
| d(Cu1–N3)   | 3.495      | Torsionswinkel $\theta$ [ $^\circ$ ] | 50.0      |
| d(N <sub>endo</sub> –N <sub>endo</sub> ) [ $\text{\AA}$ ] | 3.055      | Strukturparameter $\kappa$           | 0.46      |

### 3.5.4.2 Komplexe von py<sub>3</sub>daza mit Ni(II)

Die Nickel(II)komplexe des Liganden cyclam sind zu schwach, um py<sub>3</sub>daza im basischen Milieu einer Ligand-Ligand-Konkurrenztitration aus seinen Komplexen mit Ni<sup>2+</sup> zu verdrängen. Daher wurde die Komplexstabilität von Ni<sup>2+</sup> und py<sub>3</sub>daza mit einer diskontinuierlichen Metall-Metall-Konkurrenztitration (Cu<sup>2+</sup> als Konkurrenzmetall M'), in gleicher Weise wie in Kapitel 3.5.3.2 am Beispiel des Derivats py<sub>2</sub>daza beschrieben, untersucht. Dabei ging es weniger darum, Absolutwerte für die Stabilitätskonstanten für diese Komplexe zu bestimmen (dies wurde wegen der großen Unsicherheit der zur Auswertung notwendigen Komplexbildungskonstanten mit Cu<sup>2+</sup> als nicht sinnvoll erachtet), sondern vielmehr sollte die Frage der relativen Stabilität der Ni-Komplexe im Vergleich zu den Cu-Komplexen, welche durch die Selektivitätskonstante  $K_{SE} = \beta_{NiL} / \beta_{CuL}$  ausgedrückt wird, geklärt werden. Die Veränderung der Vis-Spektren ( $[Ni]_t = [L]_t = 9 \text{ mM}$ ) bei Zugabe von Cu<sup>2+</sup> (9 x 0.11 ml einer 0.0315 M CuCl<sub>2</sub>-Stammlösung, Mischzeit 72 h, pH-Bereich 7.79 - 4.48, kein Inertelektrolyt) und die daraus mit SPECFIT berechnete Teilchenverteilung sind in Abb. 3.56 dargestellt. Die UV/Vis-Spektren von Cu<sup>2+</sup> sowie Ni<sup>2+</sup> wurden bei der Auswertung konstant vorgegeben. Für logK<sub>SE</sub> ergibt sich ein Wert von nahezu 0, das heißt der Ni<sup>2+</sup>-Komplex mit py<sub>3</sub>daza ist von etwa gleicher Stabilität wie der entsprechende Cu<sup>2+</sup>-Komplex. Der Cu-Komplex mit py<sub>3</sub>daza ist somit zwar von deutlich geringerer Stabilität als nach einem regulären Irving-Williams-Verhalten angenommen, die Destabilisierung ist aber weniger stark ausgeprägt als für den Liganden py<sub>2</sub>daza beobachtet wurde. Die Irving-Williams-Reihe wird also an dieser Stelle nicht oder nur unwesentlich invertiert.

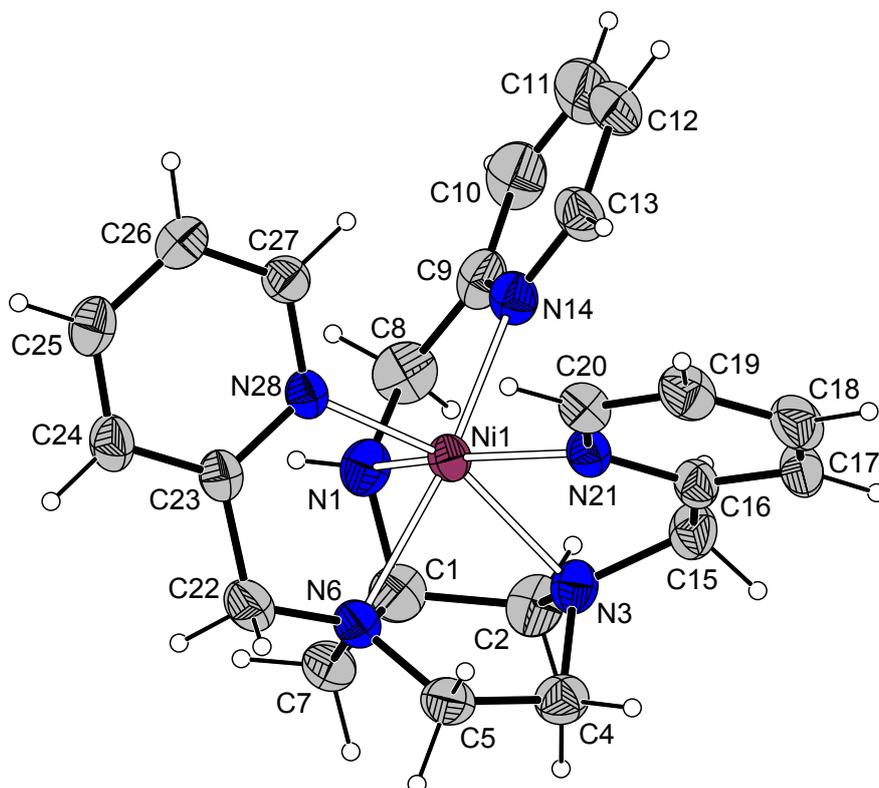


**Abb. 3.56:** Änderung der Vis-Spektren der Metall-Metall-Konkurrenztitration von  $\text{Ni}^{2+}$  und  $\text{py}_3\text{daza}$  bei Zugabe von  $\text{Cu}^{2+}$  (links). Mit SPECFIT berechnete Teilchenverteilung des Systems als Funktion der Totalkonzentration von  $\text{Cu}^{2+}$  (rechts).

Die auch bei den Derivaten  $\text{pydaza}$  und  $\text{py}_2\text{daza}$  beobachteten Banden im Vis-Spektrum des  $[\text{NiL}]$ -Komplexes erfahren hier gemäß des stärkeren Ligandenfelds eine weitere Verschiebung hin zu niedrigen Wellenlängen ( $\lambda_{\text{max}} = 528 \text{ nm}$ ,  $\epsilon = 32 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ;  $\lambda_{\text{max}} = 836 \text{ nm}$ ,  $\epsilon = 34 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ;  $\lambda_{\text{max}} = 888 \text{ nm}$  (sh),  $\epsilon = 31 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) in den typischen Bereich für Ni-Komplexe in einer oktaedrischen  $\text{N}_6$ -Koordinationsumgebung.<sup>[98]</sup> Für die tris-Pyridylmethyl-Derivate  $\text{py}_3\text{tacn}$  und  $\text{py}_3\text{tach}$  wurden ähnliche Vis-Spektren gefunden, allerdings sind deren Absorptionsmaxima um weitere 10 - 20 nm zu höheren Energien verschoben.<sup>[29]</sup>  $\text{py}_3\text{daza}$  bewirkt also (zumindest in den Komplexen mit  $\text{Ni}^{2+}$ ) eine geringere Ligandenfeldaufspaltung als die verwandten 6-zähligen Liganden  $\text{py}_3\text{tacn}$  und  $\text{py}_3\text{tach}$ . Dies unterstützt wiederum den Befund, dass die  $\text{Fe}^{2+}$ -Komplexe von  $\text{py}_3\text{daza}$  in einem high-spin Zustand vorliegen, während für die Komplexe von  $\text{py}_3\text{tacn}$  und  $\text{py}_3\text{tach}$  eine low-spin Elektronenkonfiguration gefunden wurde (vgl. Kapitel 3.2.2).

Auch im Festkörper besitzt  $\text{py}_3\text{daza}$  die Fähigkeit als 6-zähliger Ligand an das  $\text{Ni}^{2+}$ -Zentralatom zu binden, wie die Röntgenstrukturanalyse von  $[\text{Ni}(\text{py}_3\text{daza})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 0.2\text{H}_2\text{O}$  beweist (Raumgruppe  $P2_1/c$ ,  $R_1 = 5.52 \%$ ,  $wR_2 = 15.89 \%$ ) (Abb. 3.57). Die Besetzungsfehlordnung des Kristallwassers wurde durch die Elementaranalyse der Einkristalle bestätigt. Bei vollständiger Koordination des Liganden ist aus sterischen

Gründen nur die Bildung dieses  $C_1$ -symmetrischen Diastereomers mit *RSR*-Konfiguration (*SRS* für das andere Enantiomer) der drei stereogenen Zentren N1, N3 und N6 möglich, welches als Racemat in der zentrosymmetrischen Raumgruppe auskristallisiert.



**Abb. 3.57:** ORTEP-Darstellung von  $[\text{Nipy}_3\text{daza}](\text{ClO}_4)_2 \cdot 0.2\text{H}_2\text{O}$ . Die Schwingungsellipsoide entsprechen 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Der Radius der Wasserstoffatome wurde fest vorgegeben. Die Gegenionen und das Lösungsmittelmolekül sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Aus einer Betrachtung der Bindungslängen und -winkel und den Strukturparametern des Koordinationspolyeders (Tab. 3.26) geht hervor, dass eine  $N_6$ -Koordination nur mit einer starken Verzerrung der Koordinationssphäre des  $\text{Ni}^{2+}$ -Ions möglich ist: Die Twistwinkel belegen, dass vor allem die Pyridylmethylgruppen an den endocyclischen Aminen eine deutliche Neigung zu einer trigonal prismatischen Koordination aufweisen. Zudem erfährt das daza-Grundgerüst eine merkliche Vertwistung, welche sich sowohl in den Puckering-Parametern als auch im Torsionswinkel ( $\theta = 26.4^\circ$ ) äußert.

**Tab. 3.26:** Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] sowie Strukturparameter (vgl. Abb. 3.32) von [Nipy<sub>3</sub>daza](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 0.2H<sub>2</sub>O.

|  |            |                             |              |           |
|--|------------|-----------------------------|--------------|-----------|
| Ni1–N28                                      | 2.056(3)   | Chelat-Biss-Winkel $\tau$   | N14–Ni1–N1   | 80.13(16) |
| Ni1–N1                                       | 2.093(4)   |                             | N21–Ni1–N3   | 76.87(13) |
| Ni1–N21                                      | 2.097(3)   |                             | N28–Ni1–N6   | 82.36(13) |
| Ni1–N14                                      | 2.107(4)   | Puckering-Parameter         | $q_2$ [Å]    | 0.65      |
| Ni1–N3                                       | 2.129(4)   |                             | $q_3$ [Å]    | 0.67      |
| Ni1–N6                                       | 2.133(3)   |                             | $\phi_2$ [°] | 22.4      |
| N3–Ni1–N6                                    | 76.46(14)  |                             | $\phi_3$ [°] | 188.2     |
| N28–Ni1–N21                                  | 101.36(13) | s/h                         |              | 1.14      |
| N1–Ni1–N21                                   | 158.99(16) | Torsionswinkel $\theta$ [°] |              | 26.4      |
| N28–Ni1–N3                                   | 156.95(14) | Twistwinkel $\phi$ [°]      | N3 zu N21    | 33.5      |
| N14–Ni1–N6                                   | 161.22(15) |                             | N6 zu N28    | 40.5      |
| d(N <sub>endo</sub> –N <sub>endo</sub> ) [Å] | 2.637      |                             | N1 zu N14    | 43.6      |

## 3.6 Komplexe mit Zink(II) und Cadmium(II)

Die Vertreter Zink und Cadmium in der Oxidationsstufe +II nehmen insofern eine Sonderstellung unter den Übergangsmetallkationen ein, als dass aufgrund ihrer vollbesetzten d-Schale ( $d^{10}$ -Elektronenkonfiguration) keine Möglichkeit zu einer Stabilisierung des Zentralatoms im Ligandenfeld besteht. Die Koordinationszahl in Komplexen mit  $Zn^{2+}$  ist dementsprechend vielfältig: Am häufigsten anzutreffen sind KZ = 4 (vorwiegend in tetraedrischer Geometrie) bis KZ = 6 (zumeist oktaedrisch).<sup>[54]</sup> Dabei wird die Koordinationszahl zusammen mit der Koordinationsgeometrie und auch der Stabilität der Metallkomplexe im Wesentlichen durch die sterischen Anforderungen der Liganden beeinflusst. Für den deutlich größeren homologen Vertreter  $Cd^{2+}$  (Ionenradius nach Shannon und Prewitt: 1.09 Å (KZ = 6) vs. 0.88 Å (KZ = 6) für  $Zn^{2+}$ )<sup>[54]</sup> findet man in der Regel je nach Größe der Liganden tetraedrische oder oktaedrische Komplexe.<sup>[108]</sup> Des Weiteren ist aber auch eine Vielzahl von Komplexen bekannt, in denen das  $Cd^{2+}$ -Zentralatom KZ > 6 aufweist.<sup>[42]</sup> Nach Gesichtspunkten des HSAB-Konzepts ist  $Cd^{2+}$  eine deutlich weichere Lewis-Säure als  $Zn^{2+}$ , die in der Regel höhere thermodynamische Stabilität der Zinkkomplexe von Liganden mit N-Donoren ist im Wesentlichen ein Entropieeffekt. Im Festkörper der Metallkomplexe von  $Zn^{2+}$  und  $Cd^{2+}$  dieser Liganden sollte unter Ausschluss elektronischer Effekte des Zentralatoms, im Gegensatz beispielsweise zu Komplexen mit  $Co^{3+}$ , der Einfluss der Ligandsterik auf die Geometrie des Koordinationspolyeders hervortreten. Gegenüber den high-spin Eisen(III)-Komplexen bieten vor allem die Cadmiumkomplexe dabei die Möglichkeit, die Auswirkungen einer erheblichen Zunahme des Ionenradius zu untersuchen.

### 3.6.1 Komplexe mit Zn(II)

Die Ergebnisse kontinuierlicher potentiometrischer Titrations zur Bestimmung der Komplexbildungskonstanten der Pyridylmethyl-derivate von dazu mit  $Zn^{2+}$  sind in Tabelle 3.27 zusammengefasst. Gemäß des regulären Verlaufs der Irving-Williams-Reihe ist in jedem Fall eine in erster Linie durch die fehlende Ligandenfeldstabilisierungsenergie bedingte deutliche Abnahme der Komplexstabilitäten im

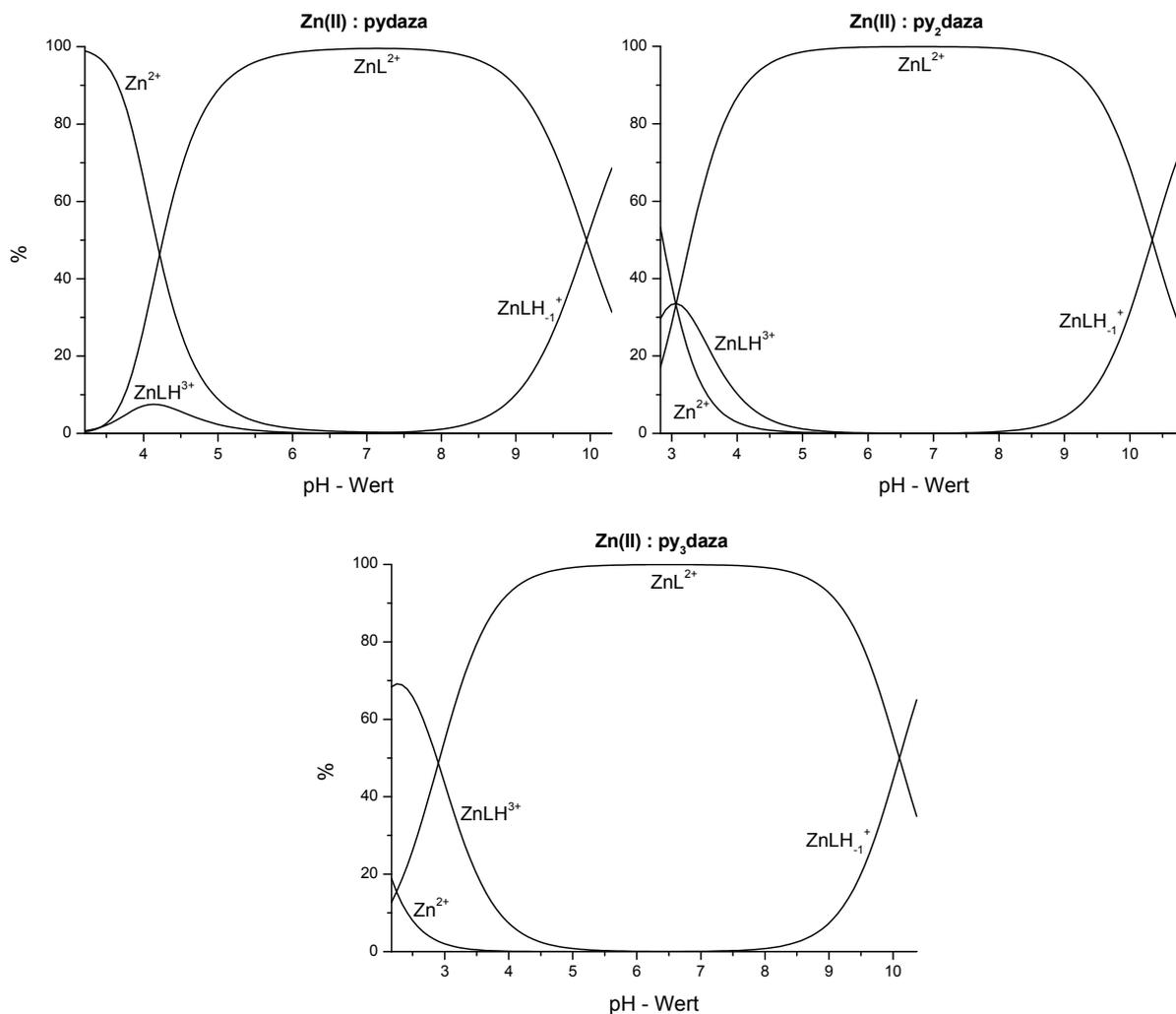
Vergleich zu den entsprechenden Kupferkomplexen zu beobachten. Ausgehend vom Triamin daza ( $\log\beta(\text{ZnL}) = 7.44$ )<sup>[14]</sup> führt jeder zusätzliche Alkylierungsschritt durch die Erhöhung der Zähigkeit der Liganden zu einem Zuwachs in den Stabilitätskonstanten. In allen Fällen ist auch die Bildung protonierter und deprotonierter Komplexspezies zu beobachten. Der [MLH]-Komplex von pydaza tritt dabei allerdings in der Teilchenverteilung (vgl. Abb. 3.58) nur als Minorspezies auf. Des Weiteren geht aus den Teilchenverteilungen hervor, dass die Stabilitätskonstanten mit py<sub>3</sub>daza als kritisch zu bewerten sind, da am Anfang der Titration lediglich knapp 20 % freies Metall vorliegen. Dies schlägt sich folglich auch in den hohen Standardabweichungen der Komplexbildungskonstanten dieses Derivats nieder.

**Tab. 3.27:** Titrationsparameter und Stabilitätskonstanten ( $\log\beta_{xyz}$ <sup>[a]</sup>) der Pyridylmethyl-derivate von daza mit  $\text{Zn}^{2+}$  bei  $T = 25^\circ\text{C}$ .

| Ligand                     | pydaza           | py <sub>2</sub> daza | py <sub>3</sub> daza |
|----------------------------|------------------|----------------------|----------------------|
| Methode                    | Potentiometrie   | Potentiometrie       | Potentiometrie       |
| Titrationstyp              | kontinuierlich   | kontinuierlich       | kontinuierlich       |
| Ionenstärke                | 0.1 M KCl        | 0.1 M KCl            | 0.1 M KCl            |
| [L] <sub>t</sub> , mM      | 0.5              | 0.5                  | 0.5                  |
| [M] <sub>t</sub> , mM      | 0.5              | 0.5                  | 0.5                  |
| Mischzeit                  | 380 s            | 400 s                | 350 s                |
| Titrationmittel            | 0.1 M KOH        | 0.1 M KOH            | 0.1 M KOH            |
| Messpunkte                 | 101 x 0.014 ml   | 71 x 0.03 ml         | 67 x 0.06 ml         |
| pH-Bereich                 | 3.21 - 10.29     | 2.83 - 10.88         | 2.17 - 10.37         |
| Anzahl Messungen n         | 6                | 6                    | 6                    |
| <b>logβ<sub>111</sub></b>  | <b>13.65(15)</b> | <b>15.79(3)</b>      | <b>17.3(3)</b>       |
| <b>logβ<sub>110</sub></b>  | <b>10.23(1)</b>  | <b>12.72(2)</b>      | <b>14.4(3)</b>       |
| <b>logβ<sub>11-1</sub></b> | <b>0.28(8)</b>   | <b>2.38(9)</b>       | <b>4.3(4)</b>        |

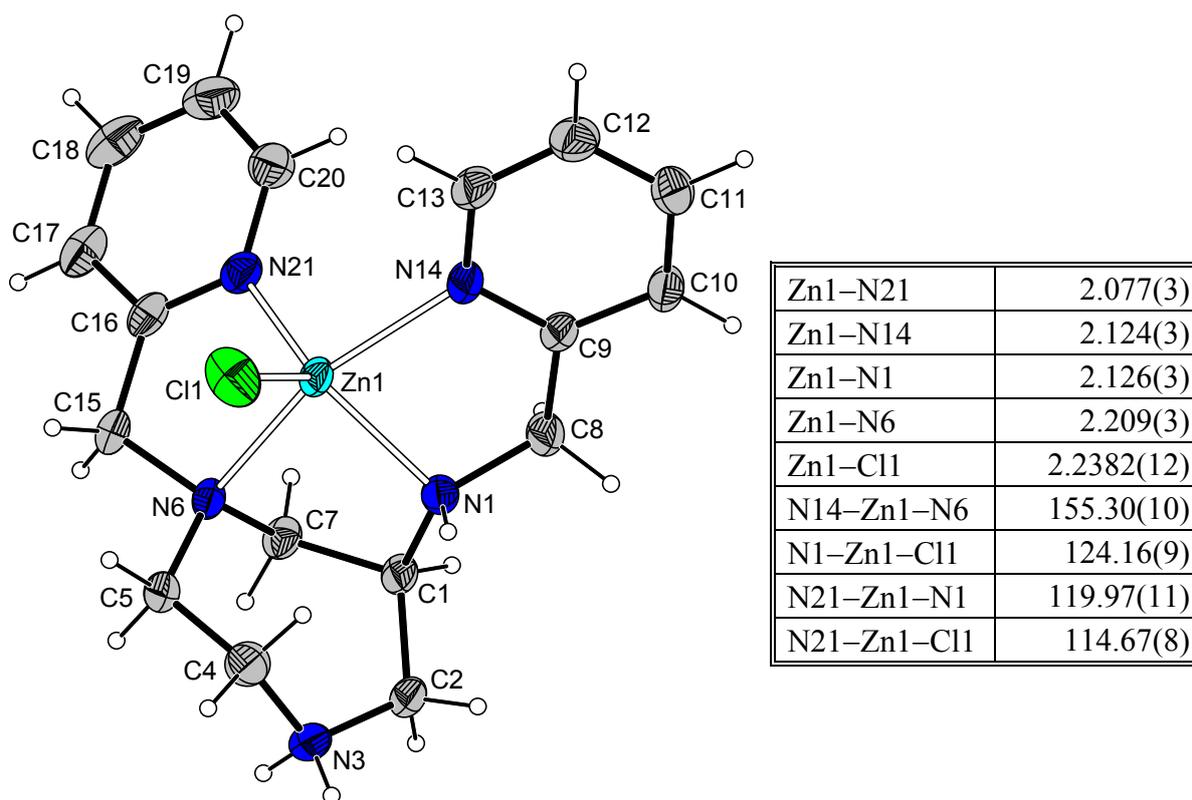
<sup>[a]</sup>  $\beta_{xyz} = [\text{M}_x\text{L}_y\text{H}_z] \cdot [\text{M}]^{-x} \cdot [\text{L}]^{-y} \cdot [\text{H}]^{-z}$ . Die angegebenen Standardabweichungen wurden berechnet nach  $\sigma = [(\sum(x_i - \bar{x})^2)/(n - 1)]^{1/2}$ . Dabei entspricht  $\bar{x}$  dem Mittelwert aus n Messungen.

Mit dem Liganden pydaza wurden zudem Titrations bei Ligandüberschuss durchgeführt (M : L von 1 : 4): Wenn überhaupt ist die Neigung zur Ausbildung von bis-Komplexen nur äußerst gering ausgeprägt. Das Auffinden dieser Spezies in Wiederholungsmessungen und der Wert für deren Bildungskonstante erwiesen sich jedoch als nicht reproduzierbar.



**Abb. 3.58:** Mit HYSS berechnete Teilchenverteilungen der  $Zn^{2+} : L$  - Systeme von pydaza, py<sub>2</sub>daza und py<sub>3</sub>daza mit  $[M]_t = [L]_t = 0.5 \text{ mM}$ .

Aus einem Ethanol/Wasser-Gemisch konnten Kristalle der protonierten Zinkspezies  $[MLH]$  mit dem Liganden py<sub>2</sub>daza erhalten und mittels Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden (Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $R_1 = 4.04 \%$ ,  $wR_2 = 11.14 \%$ ). Abb. 3.59 zeigt die Komplektion mit Koordinationszahl 5 und eine Tabelle mit ausgewählten Bindungslängen und -winkeln. Wie auch schon für den Kupferkomplex dieses Derivats<sup>[47]</sup> (ebenfalls KZ = 5) beobachtet wurde (vgl. Kapitel 3.5.3.1), erfolgt die Protonierung am endocyclischen sekundären Amin N3 des Liganden; die Wasserstoffatome an diesem N-Atom sind beide an der Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zu den Tetrachlorozinkat-Gegenionen beteiligt (N3–H3Na $\cdots$ Cl4 3.170 Å; N3–H3Nb $\cdots$ Cl3 3.200 Å).



**Abb. 3.59:** Kristallstruktur von  $[\text{Zn}(\text{Hpy}_2\text{daza})\text{Cl}][\text{ZnCl}_4] \cdot 0.8\text{H}_2\text{O}$  als ORTEP-Darstellung. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit, der Radius der Wasserstoffatome wurde fest vorgegeben. Die Gegenionen und das Lösungsmittelmolekül wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht mit abgebildet. Rechts daneben: Tabelle mit ausgewählten Bindungslängen [Å] und -winkeln [°].

Überhaupt besteht eine große Ähnlichkeit zwischen den beiden  $[\text{M}(\text{Hpy}_2\text{daza})]$ -Komplexen von  $\text{Zn}^{2+}$  und  $\text{Cu}^{2+}$  (vgl. Abb. 3.48, S. 130). In Tabelle 3.28 sind die strukturellen Parameter zur Charakterisierung der Koordinationsgeometrien miteinander verglichen: Beide Koordinationspolyeder befinden sich ziemlich genau in der Mitte zwischen einer tetragonal-pyramidalen und einer trigonal-bipyramidalen Geometrie. Infolge der Protonierung nimmt das daza-Grundgerüst jeweils eine Twist-Sesselkonformation ein ( $\text{TC}\bar{2}$  nach Boessenkool),<sup>[43]</sup> die  $\text{N}_{\text{endo}}\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}_{\text{endo}}$ -Fragmente weichen in beiden Komplexen um etwa  $15^\circ$  von einer ideal gestaffelten Orientierung ( $\theta = 60^\circ$ ) ab. Die große Ähnlichkeit der Polyeder legt die Vermutung nahe, dass es sich hier um einen den sterischen Gegebenheiten des Liganden entgegenkommenden Koordinationsmodus handelt. Einen wesentlichen Unterschied zwischen den Strukturen der beiden Übergangsmetalle gibt es dennoch: Während die

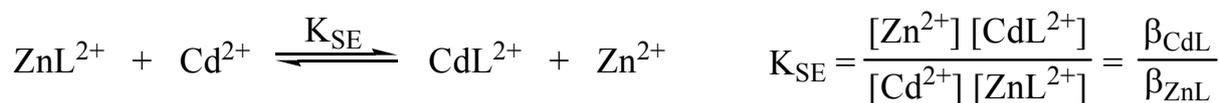
Bindung des Pyridinstickstoffatoms N14 im Falle von  $\text{Cu}^{2+}$  aus elektronischen Gründen deutlich verkürzt ist ( $\text{Cu-N14}$  1.983(5) Å gegenüber 2.110(5) Å für  $\text{Cu-N21}$ ; typischer Bindungslängenbereich für  $\text{Cu-N}_{\text{py}}$  mit KZ = 5: 2.008 Å - 2.218 Å),<sup>[46]</sup> kann das entsprechende Stickstoffatom N14 im Falle von  $\text{Zn}^{2+}$  aufgrund der fehlenden Ligandenfeldstabilisierung eine längere Position ( $\text{Zn-N14}$  2.124(3) Å gegenüber 2.077(3) Å für  $\text{Zn-N21}$ ) einnehmen, wodurch beide  $\text{Zn-N}$ -Bindungslängen in den typischen Bereich der für Pyridinstickstoffatome zu diesem Zentralatom mit KZ = 5 gefundenen Werte (2.047 Å - 2.185 Å) fallen.<sup>[46]</sup>

**Tab. 3.28:** Strukturelle Parameter von  $[\text{Zn}(\text{Hpy}_2\text{daza})\text{Cl}]^{2+}$  verglichen mit denen von  $[\text{Cu}(\text{Hpy}_2\text{daza})\text{Cl}_{0.6}\text{Br}_{0.4}]^{2+}$ .<sup>[47]</sup> (vgl. Abb. 3.48, S. 130).

| Strukturelle Parameter        |              | <b>Zn(Hpy<sub>2</sub>daza)</b> | <b>Cu(Hpy<sub>2</sub>daza)</b> |
|-------------------------------|--------------|--------------------------------|--------------------------------|
| Chelat-Biss-Winkel $\tau$ [°] | N6–M–N21     | 80.06(11)                      | 81.06(19)                      |
|                               | N1–M–N14     | 80.09(10)                      | 81.40(19)                      |
| Puckering-Parameter           | $q_2$ [Å]    | 0.45                           | 0.41                           |
|                               | $q_3$ [Å]    | 0.68                           | 0.69                           |
|                               | $\phi_2$ [°] | 349.3                          | 346.3                          |
|                               | $\phi_3$ [°] | 299.7                          | 298.2                          |
| Torsionswinkel $\theta$ [°]   | N3–C4–C5–N6  | 47.3                           | 76.8                           |
| Strukturparameter $\kappa$    |              | 0.52                           | 0.51                           |

### 3.6.2 Komplexe mit Cd(II)

Bei der Bestimmung von Stabilitätskonstanten mittels potentiometrischer Messungen muss berücksichtigt werden, dass  $\text{Cd}^{2+}$  eine erhebliche Neigung zur Bildung von Chlorokomplexen besitzt. Die individuelle Bildungskonstante des  $[\text{CdCl}]$ -Komplexes von  $\log K = \log([\text{CdCl}]/[\text{Cd}][\text{Cl}]) = 1.59$  ( $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $I = 0.1 \text{ M}$ )<sup>[8]</sup> erscheint zwar auf den ersten Blick vernachlässigbar klein, allerdings darf nicht außer Acht gelassen werden, dass  $\text{Cl}^-$  bei Verwendung von  $\text{KCl}$  als Inertelektrolyt in 200-fachem Überschuss vorliegt (bei  $[\text{M}]_t = [\text{L}]_t = 0.5 \text{ mM}$ ), wodurch zu Anfang der Titrationsen (noch keine Komplexe von Cd mit L) etwa 80 % von  $[\text{Cd}]_t$  als mono-Chlorokomplex vorliegen. Die mit  $\text{KCl}$  als Inertelektrolyt bestimmten konditionellen Stabilitätskonstanten von  $\text{Cd}^{2+}$  sind folglich nicht uneingeschränkt mit den Konstanten anderer Metallkationen vergleichbar. Daher wurden die Komplexbildungskonstanten der Pyridylmethyl-derivate von daza mit  $\text{Cd}^{2+}$  im  $0.1 \text{ M KNO}_3$ -Medium bestimmt (Tab. 3.29), um unter Ausschluss der Bildung von Chlorokomplexen eine bessere Vergleichbarkeit mit den zuvor beschriebenen Stabilitätskonstanten zu gewährleisten. Neben den für alle Derivate gefundenen mono-Komplexen konnte zudem in Titrationsen mit pydaza bei einem vierfachen Überschuss an L die Bildung eines bis-Komplexes (individuelle Konstante  $\log K_{120} = \log([\text{ML}_2]/[\text{ML}][\text{L}]) = 4.0$ ) beobachtet werden, welcher zu signifikanten Mengen von bis zu 35 % ab  $\text{pH} \sim 8$  in den Teilchenverteilungen auftritt. In Analogie zu den Betrachtungen bei den Metallen  $\text{Ni}^{2+}$  und  $\text{Cu}^{2+}$  kann im Falle von  $\text{Zn}^{2+}$  und  $\text{Cd}^{2+}$  die Selektivität der Komplexbildung durch folgende Gleichgewichtskonstante  $K_{\text{SE}}$  ausgedrückt werden:



| Ligand L             | $\log K_{\text{SE}}$ |
|----------------------|----------------------|
| pydaza               | -1.96                |
| py <sub>2</sub> daza | -1.81                |
| py <sub>3</sub> daza | -1.26                |

Die negativen Werte von  $\log K_{SE}$  für pydaza, py<sub>2</sub>daza und py<sub>3</sub>daza zeigen, dass die Komplexbildung mit  $Zn^{2+}$  jeweils deutlich begünstigt ist. Eine Zunahme der Zähigkeit des Liganden ist jedoch mit einer Abnahme der Selektivität für  $Zn^{2+}$  verbunden.

**Tab. 3.29:** Titrationsparameter und Stabilitätskonstanten ( $\log \beta_{xyz}^{[a]}$ ) der Pyridylmethyl-derivate des daza mit  $Cd^{2+}$  im 0.1 M  $KNO_3$ -Medium bei  $T = 25^\circ C$ .

| Ligand                                | <b>pydaza</b>   | <b>py<sub>2</sub>daza</b> | <b>py<sub>3</sub>daza</b> |
|---------------------------------------|-----------------|---------------------------|---------------------------|
| Methode                               | Potentiometrie  | Potentiometrie            | Potentiometrie            |
| Titrationstyp                         | kontinuierlich  | kontinuierlich            | kontinuierlich            |
| Ionenstärke                           | 0.1 M $KNO_3$   | 0.1 M $KNO_3$             | 0.1 M $KNO_3$             |
| $[L]_t$ , mM                          | 0.5             | 0.5                       | 0.5                       |
| $[M]_t$ , mM                          | 0.5             | 0.5                       | 0.5                       |
| Mischzeit                             | 250 s           | 250 s                     | 250 s                     |
| Titrationmittel                       | 0.1 m KOH       | 0.1 m KOH                 | 0.1 m KOH                 |
| Messpunkte                            | 101 x 0.013 ml  | 101 x 0.015 ml            | 76 x 0.055 ml             |
| pH-Bereich                            | 3.23 - 10.31    | 2.93 - 10.29              | 2.19 - 10.29              |
| Anzahl Messungen n                    | 6               | 6                         | 6                         |
| <b><math>\log \beta_{111}</math></b>  | <b>12.48(5)</b> | <b>14.68(5)</b>           | <b>15.6(1)</b>            |
| <b><math>\log \beta_{110}</math></b>  | <b>8.27(2)</b>  | <b>10.91(2)</b>           | <b>13.14(9)</b>           |
| <b><math>\log \beta_{11-1}</math></b> | <b>-2.17(2)</b> | <b>0.08(16)</b>           | <b>2.6(1)</b>             |

<sup>[a]</sup>  $\beta_{xyz} = [M_x L_y H_z] \cdot [M]^{-x} \cdot [L]^{-y} \cdot [H]^{-z}$ . Die angegebenen Standardabweichungen wurden berechnet nach  $\sigma = [(\sum(x_i - \bar{x})^2)/(n - 1)]^{1/2}$ . Dabei entspricht  $\bar{x}$  dem Mittelwert aus n Messungen.

Durch zusätzliche Titrations im 0.1 M KCl-Medium wurde ferner die Neigung von  $Cd^{2+}$  zur Bildung von Chlorokomplexen untersucht: Diese Messungen können als Ligand-Ligand-Konkurrenztitrations aufgefasset werden, wobei  $Cl^-$  dabei als Konkurrenzligand  $L'$  fungiert. Im Unterschied zu den mit  $Ni^{2+}$  und  $Cu^{2+}$  durchgeführten Konkurrenztitrations müssen hierbei allerdings die Gleichgewichtskonstanten der homoleptischen Komplexspezies von  $Cd^{2+}$  mit Chlorid (berücksichtigt wurden  $\log \beta_1 = 1.59$  und  $\log \beta_2 = 1.78$ ; letztgenannte Konstante bezieht sich eigentlich auf eine Ionenstärke  $I = 0.5 M$ )<sup>[8]</sup> und die aus den Titrationsexperimenten im  $KNO_3$ -Medium ermittelten Bildungskonstanten der Pyridylmethyl-derivate von daza (L) mit  $Cd^{2+}$  in den

Auswertungen konstant vorgegeben werden. So können dann die Stabilitätskonstanten der heteroleptischen Komplexe  $[\text{Cd}(\text{L})(\text{Cl})_n(\text{H})_m]^{(2-n+m)+}$  bestimmt werden (Tab. 3.30).

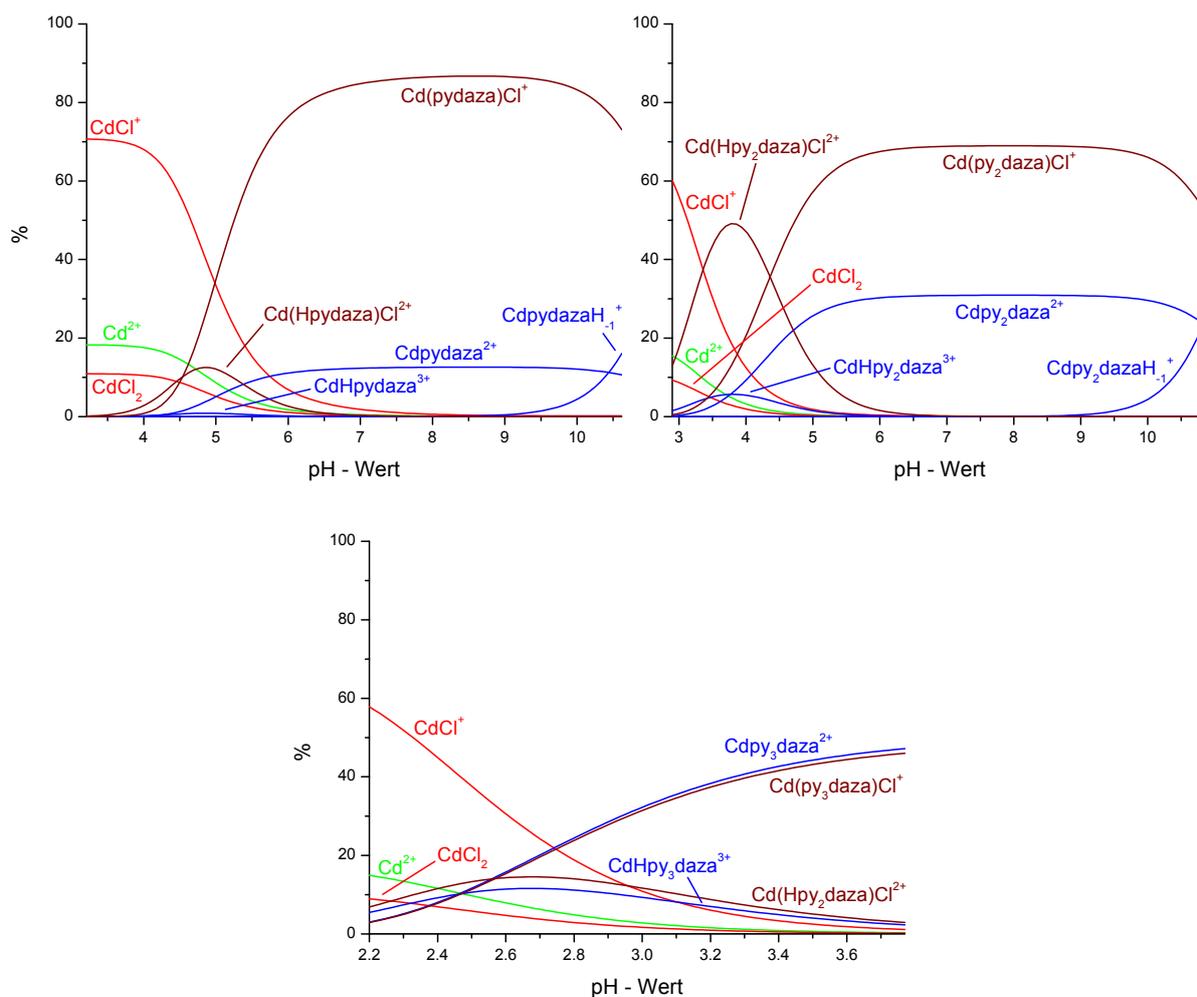
**Tab. 3.30:** Titrationsparameter und Stabilitätskonstanten ( $\log\beta_{\text{wxyz}}^{[a]}$ ) der heteroleptischen Komplexspezies der Pyridylmethyl-derivate von daza (L) und Cl<sup>-</sup> mit Cd<sup>2+</sup> bei T = 25°C.

| Ligand                     | pydaza          | py <sub>2</sub> daza | py <sub>3</sub> daza |
|----------------------------|-----------------|----------------------|----------------------|
| Methode                    | Potentiometrie  | Potentiometrie       | Potentiometrie       |
| Titrationstyp              | kontinuierlich  | kontinuierlich       | kontinuierlich       |
| Ionenstärke                | 0.1 M KCl       | 0.1 M KCl            | 0.1 M KCl            |
| [L] <sub>t</sub> , mM      | 0.5             | 0.5                  | 0.5                  |
| [M] <sub>t</sub> , mM      | 0.5             | 0.5                  | 0.5                  |
| Mischzeit                  | 280 s           | 250 s                | 350 s                |
| Titrationmittel            | 0.1 M KOH       | 0.1 M KOH            | 0.1 M KOH            |
| Messpunkte                 | 61 x 0.025 ml   | 101 x 0.02 ml        | 69 x 0.05 ml         |
| pH-Bereich                 | 3.21 - 10.62    | 2.90 - 10.89         | 2.20 - 3.77          |
| Anzahl Messungen n         | 4               | 6                    | 4                    |
| <b>logβ<sub>1111</sub></b> | <b>14.65(1)</b> | <b>16.62(2)</b>      | <b>16.7(3)</b>       |
| <b>logβ<sub>1110</sub></b> | <b>10.11(2)</b> | <b>12.26(7)</b>      | <b>14.13(15)</b>     |

<sup>[a]</sup>  $\beta_{\text{wxyz}} = [\text{M}_w\text{L}_x\text{Cl}_y\text{H}_z] \cdot [\text{M}]^{-w} \cdot [\text{L}]^{-x} \cdot [\text{Cl}]^{-y} \cdot [\text{H}]^{-z}$ . Die angegebenen Standardabweichungen wurden berechnet nach  $\sigma = [(\sum(x_i - \bar{x})^2)/(n - 1)]^{1/2}$ . Dabei entspricht  $\bar{x}$  dem Mittelwert aus n Messungen.

Mit allen Liganden konnten Spezies der Zusammensetzung  $[\text{Cd}(\text{L})\text{Cl}]^+$  und  $[\text{Cd}(\text{HL})\text{Cl}]^{2+}$  gefunden werden, die Bindung eines zweiten Chloridions konnte auch für das 4-zählige Derivat pydaza ausgeschlossen werden. Die Bildung des deprotonierten Komplexes  $[\text{MLH}_{-1}]$  erfolgt für pydaza und py<sub>2</sub>daza zum Großteil unter Substitution des gebundenen Chlorids (die Titrationsen mit py<sub>3</sub>daza konnten nur bis pH ~ 4 ausgewertet werden), eine Spezies der Zusammensetzung  $[\text{M}(\text{L})\text{Cl}(\text{H}_{-1})]$  existiert in beiden Fällen nicht. Die individuellen Bildungskonstanten der Chlorokomplexe ( $K_{1110} = [\text{MLCl}]/[\text{ML}][\text{Cl}]$ ) nehmen von pydaza ( $\log K_{1110} = 1.84$ ) hin zu py<sub>3</sub>daza ( $\log K_{1110} = 0.99$ ) einhergehend mit der sinkenden Zahl der zur Verfügung stehenden labilen Koordinationsstellen ab (unter Annahme, dass jeweils alle Donoratome an das Zentralatom koordinieren). Wie aus den Teilchenverteilungen dieser Systeme in Abb. 3.60 ersichtlich wird, spielen Komplexe mit einem gebundenen Chloratom im 0.1 M

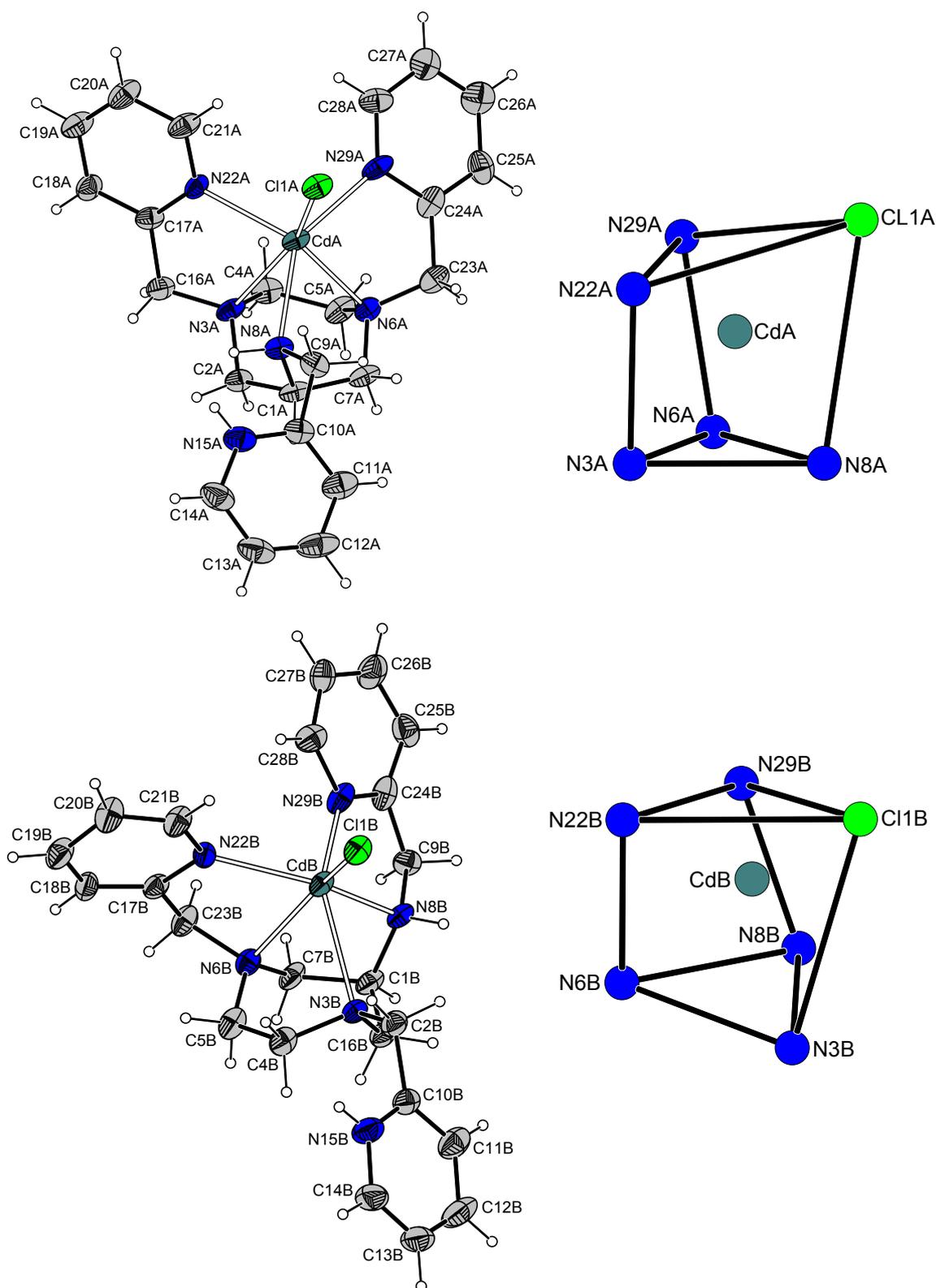
KCl-Medium eine entscheidende Rolle. Im Falle des Liganden pydaza treten die Komplexe ohne koordinierendes Cl<sup>-</sup> sogar nur noch als Minorspezies in Erscheinung. Die leichte Zunahme der pK<sub>s</sub>-Werte der [M(HL)Cl]-Komplexe im Vergleich zu den [MLH]-Spezies kann auf die Ladungsverminderung bei zusätzlicher Koordination des Chloridliganden zurückgeführt werden, wodurch eine Protonierung erleichtert wird.



**Abb. 3.60:** Mit HYSS berechnete Teilchenverteilungen der Cd<sup>2+</sup> : L : Cl - Systeme von L = pydaza (oben links), py<sub>2</sub>daza (oben rechts) und py<sub>3</sub>daza (unten) mit [M]<sub>t</sub> = [L]<sub>t</sub> = 0.5 mM und [Cl]<sub>t</sub> = 0.1 M. Freies Cadmium ist grün, homoleptische Komplexe mit Cl sind rot, die mit L blau und gemischte Komplexe von L und Cl in braun dargestellt.

Die Röntgenstrukturanalyse von aus wässriger Lösung im sauren pH-Bereich erhaltenen Einkristallen einer [M(HL)Cl]-Spezies von py<sub>3</sub>daza der Zusammensetzung [Cd(Hpy<sub>3</sub>daza)Cl](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> mit einem 5-zähligen Koordinationsmodus des Liganden wies eine statistische Fehlordnung des Komplekkations in der asymmetrischen Einheit

auf: Mit einem Besetzungsgrad von 33 % wurde ein Cadmiumkomplexmolekül verfeinert, bei der die Protonierung an der Pyridylmethylgruppe des exocyclischen Amins stattfindet (Komplex A in Abb. 3.61). Zu 66 % findet man ein Komplexmolekül mit einer protonierten Pyridylmethylgruppe, welche an eine endocyclische Aminofunktion gebunden ist (Komplex B in Abb. 3.61). Die Verfeinerung in der Raumgruppe  $P\bar{1}$  unter Verwendung einer Reihe von 'Restraints' sowohl für die Komplexe als auch die zusätzlich fehlgeordneten Perchloratgegenionen ergab zwar gute R-Werte ( $R_1 = 4.47\%$ ,  $wR_2 = 11.45\%$ ), es muss aber klar gesagt werden, dass vor allem eine Diskussion der Bindungslängen und -winkel (Tab. 3.31, S. 157), welche sehr hohe Standardabweichungen aufweisen (bereits die Zellkonstanten besitzen schon hohe Standardabweichungen), kritisch zu beurteilen ist. Auf eine differenzierte Betrachtung wurde aus diesem Grund verzichtet. Dagegen bestätigen die strukturellen Parameter der beiden Komplexe (Tab. 3.32, S. 157) die in den zuvor besprochenen Kristallstrukturen mit Koordinationszahl 6 angestellten Befunde: Wie auch durch die in Abb. 3.61 dargestellten Koordinationspolyeder der beiden Cd-Komplexmoleküle zum Ausdruck kommt, befindet sich das Zentralatom jeweils in einer verzerrt trigonalprismatischen Koordinationsumgebung. Vor allem die Twistwinkel  $\phi$  der endocyclischen Pyridylmethylgruppen liegen deutlich näher an den  $0^\circ$  eines idealen trigonalen Prismas als an den für die Oktaedergeometrie erwarteten  $60^\circ$ . Der Winkel für die exocyclische Gruppe in Komplexmolekül B liegt in der Mitte der beiden Polyederformen. Die Tatsache, dass für den  $\text{Cd}^{2+}$ -Komplex des 6-zähligen Liganden pmaci mit ausschließlich exocyclischen Aminofunktionen an einem sechsgliedrigen Grundgerüst ein ähnliches Koordinationspolyeder ( $\phi = 16^\circ$ ) gefunden wurde,<sup>[25]</sup> lässt schließen, dass in erster Linie nicht die Struktur des Grundgerüsts, sondern eher die Größe des Zentralatoms in Verbindung mit der Art der Substitution des Liganden für die Ausbildung dieser Koordinationsgeometrie verantwortlich zu machen sind. Das siebengliedrige daza-Grundgerüst beider Komplexe A und B ist merklich getwistet ( $\text{TC}\bar{4}$  nach Boessenkool).<sup>[43]</sup> Das durch den intramolekularen Abstand der beiden endocyclischen Aminogruppen N3 und N6 charakterisierte Ausmaß der Aufweitung des daza-Rings ist in beiden Komplexen nahezu identisch und in erster Linie den Anforderungen des Zentralatoms zuzuschreiben.



**Abb. 3.61:** ORTEP-Darstellungen der fehlgeordneten Komplexe in der Kristallstruktur von  $[\text{Cd}(\text{Hpy}_3\text{daza})\text{Cl}](\text{ClO}_4)_2$  (jeweils mit Koordinationspolyeder rechts daneben). Oben: Komplex A (33 % Besetzungsgrad). Unten: Komplex B (66 % Besetzungsgrad). Die Schwingungsellipsoide entsprechen 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit, der Radius der Wasserstoffatome wurde fest vorgegeben. Die Gegenionen sind nicht mit abgebildet.

**Tab. 3.31:** Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ] der beiden Komplexmoleküle in der Kristallstruktur von  $[\text{Cd}(\text{Hpy}_3\text{daza})\text{Cl}](\text{ClO}_4)_2$ .

|            | <b>Komplex A</b> | <b>Komplex B</b> |
|------------|------------------|------------------|
| Cd–N22     | 2.336(11)        | 2.37(2)          |
| Cd–N8      | 2.392(11)        | 2.362(12)        |
| Cd–N6      | 2.447(5)         | 2.452(14)        |
| Cd–N29     | 2.46(2)          | 2.21(4)          |
| Cd–N3      | 2.517(6)         | 2.56(2)          |
| Cd–Cl1     | 2.5112(15)       | 2.4322(15)       |
| N6–Cd–N3   | 68.0(2)          | 67.0(6)          |
| N22–Cd–N29 | 101.8(6)         | 95.2(15)         |
| N8–Cd–N3   | 70.6(3)          | 70.4(5)          |
| N29–Cd–N3  | 113.4(5)         | 138.4(11)        |

**Tab. 3.32:** Strukturelle Parameter (vgl. auch Abb. 3.32, S. 104) der beiden Komplexmoleküle in der Kristallstruktur von  $[\text{Cd}(\text{Hpy}_3\text{daza})\text{Cl}](\text{ClO}_4)_2$ .

| Strukturelle Parameter  |                        | <b>Komplex A</b> | <b>Komplex B</b> |
|---|------------------------|------------------|------------------|
| $d(\text{N}_{\text{endo}}-\text{N}_{\text{endo}})$ [ $\text{\AA}$ ] | N3–N6                  | 2.776            | 2.770            |
| Chelat-Biss-Winkel $\tau$ [ $^\circ$ ]                              | N6A–CdA–N29A           | 72.0             |                  |
|   | N3A–CdA–N22A           | 70.4             |                  |
|   | N8B–CdB–N29B           |                  | 68.1             |
|   | N6B–CdB–N22B           |                  | 71.3             |
| Twistwinkel $\phi$ [ $^\circ$ ]                                     | N6A zu N29A            | 12.9             |                  |
|   | N3A zu N22A            | 19.8             |                  |
|   | N22B zu N6B            |                  | 17.5             |
|   | N29B zu N8B            |                  | 30.3             |
| s/h   |                        | 0.96             | 1.01             |
| Neigungswinkel $\beta$ [ $^\circ$ ]                                 |                        | 13.3             | 23.9             |
| Torsionswinkel $\theta$ [ $^\circ$ ]                                | N3–C4–C5–N6            | 30.4             | 25.9             |
| Puckering-Parameter   | $q_2$ [ $\text{\AA}$ ] | 0.59             | 0.55             |
|   | $q_3$ [ $\text{\AA}$ ] | 0.66             | 0.66             |
|   | $\phi_2$ [ $^\circ$ ]  | 153.3            | 155.2            |
|   | $\phi_3$ [ $^\circ$ ]  | 350.1            | 353.9            |

### 3.7 Zusammenfassung und Diskussion

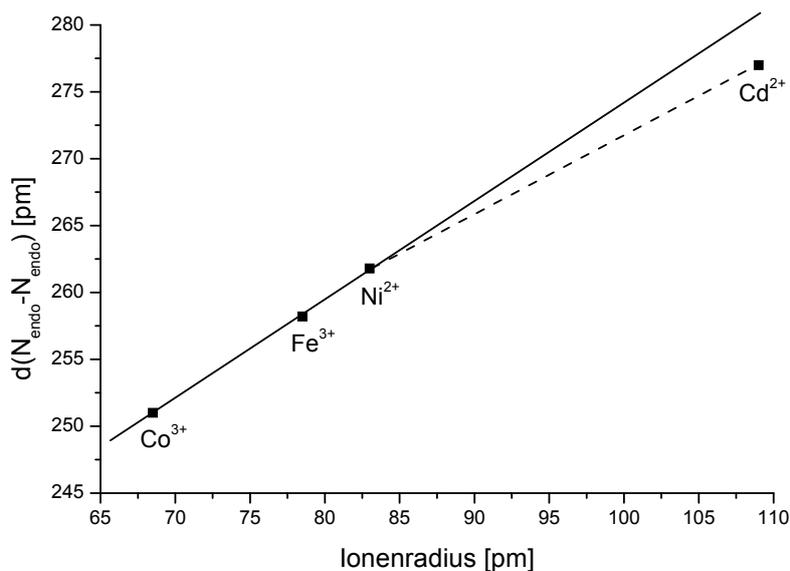
Wie anhand einer Reihe von Kristallstrukturen im Festkörper als auch durch UV/Vis-Spektroskopie in Lösung gezeigt wurde, sind die auf dem siebengliedrigen Grundgerüst daza basierenden Chelatoren pydaza, py<sub>2</sub>daza und py<sub>3</sub>daza in der Lage in Übergangsmetallkomplexen als 4-, 5- bzw. 6-zählige Liganden unter Ausbildung von Chelat-5-Ringen aufzutreten. Für die Metallkomplexe mit Fe<sup>3+</sup> (high-spin), Co<sup>3+</sup>, Ni<sup>2+</sup> und Cd<sup>2+</sup> wurde jeweils Koordinationszahl 6 nachgewiesen: Dabei zeigte sich, dass bei sukzessivem Ausschalten von in Richtung einer oktaedrischen Koordinationsgeometrie dirigierenden Ligandenfeldeffekten (Co<sup>3+</sup> → Ni<sup>2+</sup> → hs-Fe<sup>3+</sup>) und steigender Ionengröße (hs-Fe<sup>3+</sup> → Cd<sup>2+</sup>) eine trigonal-prismatische Koordination begünstigt wird. Vor allem die an die endocyclischen Aminofunktionen des daza-Rings gebundenen Pyridylmethylgruppen zeigen nicht die für eine oktaedrische Koordination notwendige Flexibilität. In Übergangsmetallkomplexen des tris-Pyridylmethylderivats von tacn (py<sub>3</sub>tacn) hat man ebenso in Abhängigkeit vom koordinierten Metallion variierende Koordinationsgeometrien bei KZ = 6 beobachtet. Wieghardt et al. begründen diesen Befund in ähnlicher Weise jeweils mit einem Kompromiss aus der vom Zentralatom favorisierten Maximierung der Ligandenfeldstabilisierungsenergie auf der einen Seite und einer angestrebten Minimierung der Spannungen im Ligandgerüst auf der anderen Seite.<sup>[19,20]</sup> Auch Metallkomplexe der auf dem Cyclohexangrundgerüst basierenden Liganden pmaci<sup>[24,25]</sup> und py<sub>3</sub>tach<sup>[28,29]</sup> mit ausschließlich exocyclischen Aminogruppen zeigen, dass vor allem zur Koordination großer Metallkationen eine trigonal-prismatische Koordinationsgeometrie günstiger ist, wodurch längere Bindungen der Stickstoffdonoren zum Zentralatom ermöglicht werden.<sup>[109]</sup> In den als verzerrt oktaedrisch zu beschreibenden Geometrien mit N<sub>5</sub>Cl-Koordination deutet die Wiederkehr immer ein und desselben Isomers in den Festkörperstrukturen der py<sub>x</sub>daza-Metallkomplexe (Isomer A in Abb. 3.31, S. 102) zudem auf das Vorliegen einer Vorzugskonfiguration in Verbindung mit einer Vorzugskonformation der Chelat-5-Ringe hin. Eine zunehmende Ionengröße macht sich auch in einer stärkeren Aufweitung des siebengliedrigen daza-Grundgerüsts bemerkbar: Wie die aus den Kristallstrukturen mit einem facial koordinierenden Grundgerüst erhaltenen Abstände der endocyclischen

Stickstoffatome N3 und N6 in Tabelle 3.33 verdeutlichen, wird die Aufweitung des Grundgerüsts weniger durch den Alkylierungsgrad des Liganden als durch den Ionenradius des Zentralatoms bestimmt (im Falle der protonierten Komplexe von py<sub>3</sub>daza sind außerdem noch Effekte der zusätzlichen Ladung zu berücksichtigen).

**Tab. 3.33:** Aufweitung des siebengliedrigen daza-Rings in den Festkörperstrukturen von Metallkomplexen mit facial koordinierendem Grundgerüst, ausgedrückt durch den intramolekularen Abstand  $d(N_{\text{endo}}-N_{\text{endo}})$  der endocyclischen Aminogruppen N3 und N6.

| Zentralatom           | Ionenradius <sup>[54]</sup> | pydaza  | py <sub>2</sub> daza | py <sub>3</sub> daza | Hpy <sub>3</sub> daza |
|-----------------------|-----------------------------|---------|----------------------|----------------------|-----------------------|
| Co <sup>3+</sup>      | 0.685 Å                     | 2.501 Å | 2.510 Å              | -                    | 2.585 Å               |
| Fe <sup>3+</sup> (hs) | 0.785 Å                     | -       | 2.582 Å              | -                    | -                     |
| Ni <sup>2+</sup>      | 0.830 Å                     | 2.618 Å | 2.618 Å              | 2.637 Å              | -                     |
| Cd <sup>2+</sup>      | 1.09 Å                      | -       | -                    | -                    | 2.770 Å<br>2.776 Å    |

Eine Auftragung der Aufweitung des Grundgerüsts gegen den Ionenradius des Zentralatoms (nach Shannon und Prewitt)<sup>[54]</sup> für die Metallkomplexe von py<sub>2</sub>daza (für Cd<sup>2+</sup> wurde der Abstand von 2.776 Å aus der Struktur mit Hpy<sub>3</sub>daza aufgetragen) zeigt zumindest für die Metalle Co<sup>3+</sup>, Ni<sup>2+</sup> und Fe<sup>3+</sup> einen linearen Zusammenhang (durchgezogene Linie in Abb. 3.62). Wie der Vergleich der N3–N6-Abstände unter den Co<sup>3+</sup>-Komplexen vermuten lässt, sollte die für Cd<sup>2+</sup> gewählte Aufweitung durch die zusätzliche Alkylierung und vor allem die Protonierung eines Pyridinrings eher größer sein als der entsprechende Abstand in einem Cd-Komplex mit py<sub>2</sub>daza. Dennoch wäre bei einer linearen Abhängigkeit der Aufweitung vom Ionenradius ein größerer Abstand von etwa 2.81 Å der beiden endocyclischen Amine für Komplexe mit Cd<sup>2+</sup> zu erwarten: Die abknickende gestrichelte Linie in Abb. 3.62 deutet die Abweichung der Aufweitung vom erwarteten Verlauf der Kurve an. Dies legt die Vermutung nahe, dass die durch die cyclische Struktur des Grundgerüsts festgelegte Grenze der Aufweitung an dieser Stelle erreicht oder bereits überschritten ist. Die Koordination großer Kationen wie etwa Cd<sup>2+</sup> erscheint folglich bereits aufgrund der beschränkten Flexibilität des Grundgerüsts ungünstig.



**Abb. 3.62:** Abhängigkeit der Aufweitung des daza-Grundgerüsts vom Ionenradius (nach Shannon und Prewitt)<sup>[54]</sup> des Zentralatoms in Übergangsmetallkomplexen von py<sub>2</sub>daza (Hpy<sub>3</sub>daza für Cd<sup>2+</sup>). Bei der durchgezogenen Linie handelt es sich um eine Regressionsgerade aus den Werten für die Komplexe von Co<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup> und Ni<sup>2+</sup> ( $y = 0.74 \cdot x + 200$ ,  $R = 0.9997$ ). Die gestrichelte Linie verdeutlicht das von diesem Verlauf abweichenden Verhalten der Aufweitung im Falle von Cd<sup>2+</sup>.

Für die Komplexe der Pyridylmethyllderivate von daza mit Cu<sup>2+</sup> und Zn<sup>2+</sup> findet man im Festkörper dagegen die Koordinationszahl 5 (dies gilt für Cu<sup>2+</sup> zumindest mit pydaza und py<sub>2</sub>daza wohl auch in Lösung). In allen Fällen handelt es sich dabei um eine offenbar an die Ansprüche des Liganden angepasste Geometrie, die etwa in der Mitte zwischen einer tetragonalen Pyramide und einer trigonalen Bipyramide liegt. Dieser Koordinationsmodus ist für sterisch anspruchsvolle Liganden vor allem mit Cu<sup>2+</sup> nicht ungewöhnlich, auch für die verwandten Chelatoren pmaci<sup>[24]</sup> und derivatisierte Liganden basierend auf py<sub>3</sub>tach<sup>[30,32,110]</sup> wurden ähnliche Koordinationsgeometrien beobachtet.

Eine Übersicht über die in dieser Arbeit bestimmten Stabilitätskonstanten der [ML]-Komplexe einer Reihe zweiwertiger Übergangsmetalle mit pydaza, py<sub>2</sub>daza und py<sub>3</sub>daza zusammen mit denen des nicht-derivatisierten Triamins daza<sup>[14]</sup> gibt Tabelle 3.34. Wie der Ligand pmaci<sup>[24,25]</sup> sind auch diese Derivate nicht etwa aufgrund außergewöhnlich hoher thermodynamischer Komplexstabilitätskonstanten, sondern wegen ihrer hervorragenden Komplexierungseigenschaften im sauren pH-Bereich infolge der

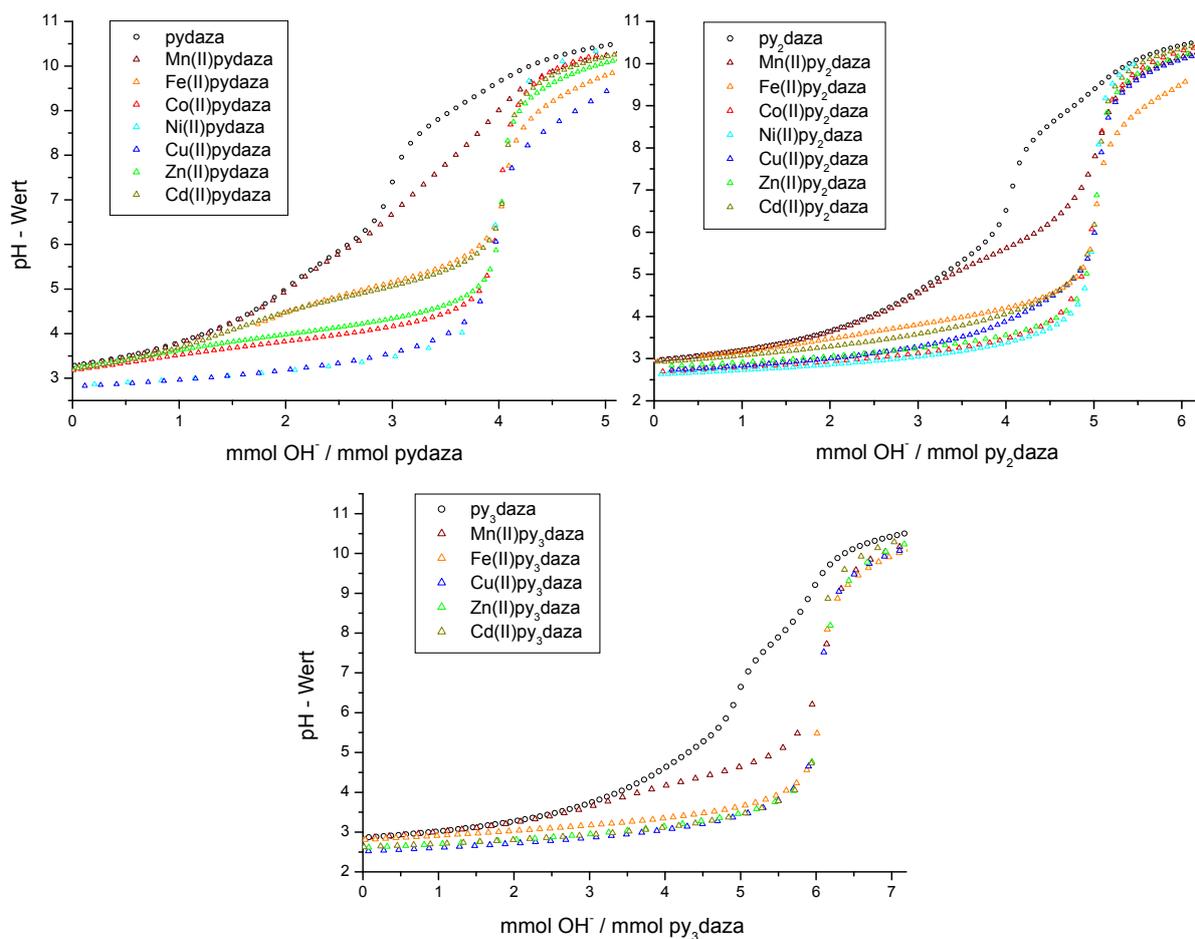
niedrigen  $pK_s$ -Werte dieser Liganden und der somit sehr hohen konditionellen Stabilitätskonstanten hervorzuheben.

**Tab. 3.34:** Stabilitätskonstanten der [ML]-Komplexe von pydaza, py<sub>2</sub>daza und py<sub>3</sub>daza verglichen mit den Stabilitäten des underivatisierten Triamins daza<sup>[14]</sup> für I = 0.1 M KCl und T = 25°C. Dabei gilt:  $\beta_{110} = [ML]/[M][L]$ .

|                      | <b>daza</b> | <b>pydaza</b> | <b>py<sub>2</sub>daza</b>                        | <b>py<sub>3</sub>daza</b>        |
|----------------------|-------------|---------------|--|----------------------------------|
| Mn <sup>2+</sup>     | 3.33(1)     | 4.60(2)       | 6.03(6)  | 7.29(2)                          |
| Fe <sup>2+</sup>     | -           | 8.04(2)       | 9.91(2)  | 10.91(6)                         |
| Co <sup>2+</sup>     | 7.85(1)     | 10.74(2)      | 14.19(7)   | n. best. <sup>[b]</sup>          |
| Ni <sup>2+</sup>     | 10.53(1)    | 14.51(9)      | 19.06(2) <sup>[d]</sup> / 20.5(2) <sup>[e]</sup> | 23.2(1) - 25.6(1) <sup>[c]</sup> |
| Cu <sup>2+</sup>     | 11.07(2)    | 15.80(3)      | 17.74(2)   | 23.2(1) - 25.6(1)                |
| Zn <sup>2+</sup>     | 7.44(1)     | 10.23(1)      | 12.72(2)   | 14.4(3)                          |
| Cd <sup>2+,[a]</sup> | 6.47(2)     | 8.27(2)       | 10.91(2)   | 13.14(9)                         |

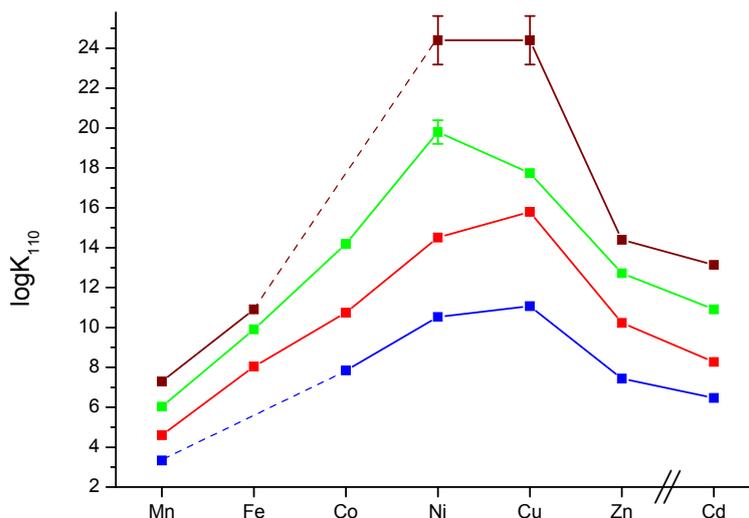
<sup>[a]</sup> Die Konstanten mit Cd<sup>2+</sup> beziehen sich auf ein 0.1 M KNO<sub>3</sub>-Medium. <sup>[b]</sup> n. best. = der Wert der Konstante konnte nicht ermittelt werden. <sup>[c]</sup> Der Ni<sup>2+</sup>-Komplex mit py<sub>3</sub>daza besitzt in etwa die gleiche Stabilität wie der Komplex mit Cu<sup>2+</sup>. <sup>[d]</sup> ermittelt durch Metall-Metall-Konkurrenztitration. <sup>[e]</sup> ermittelt durch Ligand-Ligand-Konkurrenztitration.

Wie auch die Darstellung der pH-Wert-Absenkungen der Titrationskurven bei Zugabe eines Metallions in Abb. 3.63 verdeutlicht, haben alle Liganden nur eine geringe Neigung zur Bindung von Mn<sup>2+</sup>. Dies ist für einen möglichen Einsatz dieser Mn-Komplexe als Oxidationskatalysatoren in Waschmitteln durchaus problematisch. Zudem zeigen alle Liganden eine deutlich höhere Affinität zu Zn<sup>2+</sup>, welches als Störion in der Waschlauge auftritt. Beides trägt sicherlich dazu bei, dass in oxidationskatalytischen Untersuchungen dieser Komplexe nur eine geringe katalytische Aktivität nachgewiesen werden konnte. Im Gegensatz zu Mn<sup>2+</sup> weisen die Chelatoren mit den Metallen Ni<sup>2+</sup> und Cu<sup>2+</sup> merklich höhere Komplexstabilitäten auf. Schon mit dem Liganden pydaza ist die pH-Wert-Absenkung so stark ausgeprägt, dass deren Bestimmung mit einfachen kontinuierlichen potentiometrischen Titrations nicht mehr möglich war.



**Abb. 3.63:** Titrationskurven von pydaza, py<sub>2</sub>daza und py<sub>3</sub>daza in An- und Abwesenheit zweiwertiger Übergangsmetallkationen. Die Totalkonzentration von Ligand und Metall (wenn anwesend) beträgt jeweils 0.5 mM ( $I = 0.1 \text{ M KCl} / 0.1 \text{ M KNO}_3$  im Falle von  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ ).

Die Frage der Selektivität der Liganden lässt sich am anschaulichsten mit einer Auftragung der Komplexstabilitätskonstanten gegen die Ordnungszahl des jeweiligen Metalls gemäß Irving-Williams<sup>[111]</sup> klären (Abb. 3.64): Mit jedem von daza zu py<sub>3</sub>daza neu hinzukommenden Donoratom ist stets eine Zunahme der Komplexstabilitäten mit allen Metallen zu beobachten. Für pydaza ist ein ähnlicher Verlauf der Stabilitätsreihenfolge wie für das nicht-derivatisierte Triamin mit einer etwas stärker ausgeprägten Selektivität für  $\text{Cu}^{2+}$  zu beobachten. Dagegen handelt es sich bei py<sub>2</sub>daza um einen  $\text{Ni}^{2+}$ -selektiven Liganden. Die offenbar geringe Fähigkeit des Derivats, sich an die von  $\text{Cu}^{2+}$  bevorzugte verzerrte Koordinationsumgebung anzupassen, führt an dieser Stelle zu einer Inversion der Irving-Williams-Reihe. py<sub>3</sub>daza ist schließlich als unselektiv im Bezug auf eine Bindung von  $\text{Cu}^{2+}$  und  $\text{Ni}^{2+}$  zu bezeichnen, die Stabilitätskonstanten mit beiden Kationen sind etwa gleich groß.



**Abb. 3.64:** Auftragung der Stabilitätskonstanten der [ML]-Komplexe von daza (blau), pydaza (rot), py<sub>2</sub>daza (grün) und py<sub>3</sub>daza (braun) gegen die Ordnungszahl nach Irving und Williams.<sup>[111]</sup> Fehlende Konstanten wurden extrapoliert (gestrichelte Linien), Unsicherheiten sind mit Fehlerbalken gekennzeichnet.

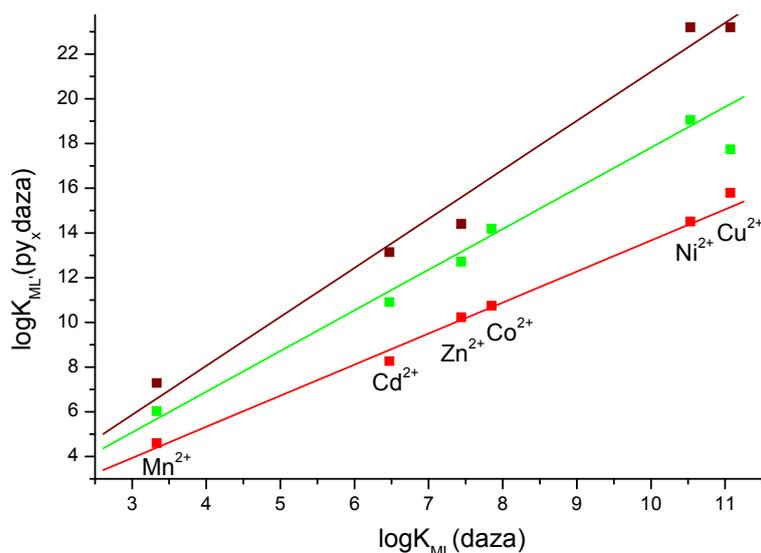
Lineare freie Energie-Beziehungen der Form  $\log K_{ML}$  vs.  $\log K_{ML'}$  (mit  $L = \text{daza}$  und  $L' = \text{py}_x\text{daza}$ ), wie sie erstmals von Irving und Rossotti<sup>[112]</sup> beschrieben wurden, konnten für alle Derivate nur ansatzweise festgestellt werden (Abb. 3.65). Aus den Auftragungen ergeben sich durch lineare Regression folgende Zusammenhänge:

$$\log K(\text{pydaza}) = 1.39 \cdot \log K(\text{daza}) - 0.23$$

$$\log K(\text{py}_2\text{daza}) = 1.82 \cdot \log K(\text{daza}) - 0.38$$

$$\log K(\text{py}_3\text{daza}) = 2.19 \cdot \log K(\text{daza}) - 0.71$$

Zur Erstellung der Regressionsgeraden wurden die Konstanten der Komplexe mit  $\text{Cu}^{2+}$  nicht berücksichtigt. Im Falle von  $\text{py}_3\text{daza}$  wurde die Untergrenze der für die  $\text{Ni}^{2+}$ -Komplexe bestimmten Konstante (23.2) verwendet. Trotzdem liegt der Wert für  $\text{Zn}^{2+}$  mit diesem Liganden deutlich niedriger als man aufgrund dieser Beziehung erwarten konnte. Wie in Kapitel 3.6.1 schon erwähnt, befinden sich diese potentiometrisch ermittelten Stabilitätskonstanten im Grenzbereich der Bestimmbarkeit. Die lineare freie Energie-Beziehung unterstreicht also erneut, dass die dort gefundenen Konstanten der Komplexe von  $\text{py}_3\text{daza}$  mit  $\text{Zn}^{2+}$  kritisch zu bewerten sind.



**Abb. 3.65:** Auftragung der Stabilitätskonstanten der [ML]-Komplexe von daza gegen die der [ML']-Komplexe von pydaza (rot), py<sub>2</sub>daza (grün) und py<sub>3</sub>daza (braun) gemäß der linearen freien Energie-Beziehung nach Irving und Rossotti<sup>[112]</sup> mit Regressionsgeraden (Korrelationskoeffizient R = 0.997 für pydaza; R = 0.996 für py<sub>2</sub>daza; R = 0.989 für py<sub>3</sub>daza). Die Werte für die Komplexe mit Cu<sup>2+</sup> wurden für die Erstellung der Regressionsgeraden nicht berücksichtigt.

Neben [ML]-Komplexen konnte sowohl in Lösung als auch im Festkörper in fast allen Fällen die Bildung protonierter Komplexspezies der Form [MLH] nachgewiesen werden ( $2.1 < pK_s < 4.8$ , vgl. Tabelle 3.35). Wie die Kristallstrukturen von Komplexen mit Zn<sup>2+</sup> und Cu<sup>2+</sup> beweisen, findet die Protonierung für die Metallkomplexe der Derivate pydaza und py<sub>2</sub>daza jeweils am sekundären, endocyclischen Amin statt: Zum einen stellt diese Aminofunktion die basischste Gruppe im Molekül dar, zum andern kann durch deren Protonierung zudem eine ungünstige ekliptische Orientierung im daza-Grundgerüst aufgehoben werden. Die Protonierung in Komplexen mit py<sub>3</sub>daza erfolgt dagegen an einem der Pyridinstickstoffatome. Dies wurde im Festkörper anhand der Kristallstrukturen mit Co<sup>3+</sup>, Cd<sup>2+</sup> und Cu<sup>2+</sup> und in Lösung mit den niedrigeren pK<sub>s</sub>-Werten der [MLH]-Komplexe von py<sub>3</sub>daza gegenüber den beiden anderen Derivaten (gemäß der höheren Acidität der Pyridinstickstoffatome im Vergleich zu den aliphatischen N-Atomen) begründet.

**Tab. 3.35:**  $pK_s$ -Werte der [MLH]-Komplexe von pydaza, py<sub>2</sub>daza und py<sub>3</sub>daza für I = 0.1 M KCl und T = 25°C. Dabei gilt:  $K_s = [ML][H]/[MLH]$ .

|                       | pydaza   | py <sub>2</sub> daza | py <sub>3</sub> daza    |
|-----------------------|----------|----------------------|-------------------------|
| Mn <sup>2+</sup>      | -        | -                    | 4.2(2)                  |
| Fe <sup>2+</sup>      | 4.8(3)   | 3.88(2)              | -                       |
| Co <sup>2+</sup>      | 3.2(2)   | 3.0(1)               | n. best. <sup>[b]</sup> |
| Ni <sup>2+</sup>      | 2.6(1)   | 2.07(7)              | n. best. <sup>[b]</sup> |
| Cu <sup>2+</sup>      | 3.24(5)  | 4.38(5)              | 2.92(2)                 |
| Zn <sup>2+</sup>      | 3.42(14) | 3.07(3)              | 2.9(8)                  |
| Cd <sup>2+, [a]</sup> | 4.21(2)  | 3.77(5)              | 2.5(3)                  |

<sup>[a]</sup> Die Konstanten mit Cd<sup>2+</sup> beziehen sich auf ein 0.1 M KNO<sub>3</sub>-Medium. <sup>[b]</sup> n. best. = der Wert der Konstante wurde nicht ermittelt.

Im Gegensatz zu daza, bei dem die Anlagerung einer zweiten Ligandeneinheit stark begünstigt ist,<sup>[14]</sup> wird durch eine Derivatisierung des Triamins die Bildung von bis-Komplexen fast vollständig verhindert. Schon für pydaza ist deren Bildung aufgrund der geringen individuellen Stabilitätskonstanten nur noch bei ausgewählten Metallen und einem großen Überschuss an Ligand nachweisbar. Dadurch stehen zumindest in Metallkomplexen der Derivate pydaza und py<sub>2</sub>daza zusätzliche Stellen zur Koordination labiler Liganden zur Verfügung. Somit ist eine wesentliche Voraussetzung für eine mögliche katalytische Aktivität dieser Verbindungen erfüllt. Aber auch für py<sub>3</sub>daza konnten [MLH<sub>1</sub>]-Sepzies ( $9.6 < pK_s < 10.5$ ) und mit Cd<sup>2+</sup> Komplexe der Zusammensetzung [MLCl] potentiometrisch nachgewiesen werden. Diese Beobachtungen sind entweder durch das Ausbleiben der Koordination von mindestens einem py<sub>3</sub>daza-Ligandatom oder aber durch das Vorliegen von Metallkomplexen mit Koordinationszahl 7 erklärbar.

Mit der zunehmenden Zähigkeit von pydaza zu py<sub>3</sub>daza einher geht auch die Zunahme der Ligandenfeldstärke der Chelatoren, wie aus UV/Vis-spektroskopischen Messungen der Ni(II)-Komplexe hervorgeht. Im Vergleich zu den 6-zähligen Liganden py<sub>3</sub>tacn und py<sub>3</sub>tach erzeugt py<sub>3</sub>daza jedoch ein schwächeres Ligandenfeld. Dies äußert sich unter anderem dadurch, dass sich nicht nur die Komplexe mit Mn<sup>2+</sup>, sondern auch die Komplexe von Fe<sup>2+</sup> mit py<sub>3</sub>daza im Gegensatz zu denen der verwandten Vertreter in einer high-spin Elektronenkonfiguration befinden. Mit Fe<sup>3+</sup>

findet ein Wechsel des Spinzustands im Bereich der Ligandenfeldstärke des Derivats py<sub>2</sub>daza statt.

In Tabelle 3.36 sind die mittels cyclischer Voltammetrie ermittelten Halbstufenpotentiale der Komplexe mit Mangan, Eisen und Cobalt zusammengestellt. Neben der durch die aromatischen Ringe bedingten  $\pi$ -Akzeptorfähigkeit der Liganden unter Stabilisierung der niedrigen Oxidationsstufe im Vergleich zu Komplexen mit ausschließlich aliphatischen Aminen wurde hierbei auch der Einfluss der Art der zusätzlich koordinierenden labilen Liganden auf das Redoxpotential ersichtlich.

**Tab. 3.36:** Übersicht über die Halbstufenpotentiale (vs. Ag/AgCl) der Derivate pydaza, py<sub>2</sub>daza und py<sub>3</sub>daza mit Mn<sup>3+/2+</sup>, Fe<sup>3+/2+</sup> und Co<sup>3+/2+</sup>. Die Bestimmungen mit Co<sup>3+/2+</sup> erfolgten im wässrigen Medium (0.5 M KCl), die mit Mn<sup>3+/2+</sup> und Fe<sup>3+/2+</sup> in Acetonitril (0.1 M Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>).

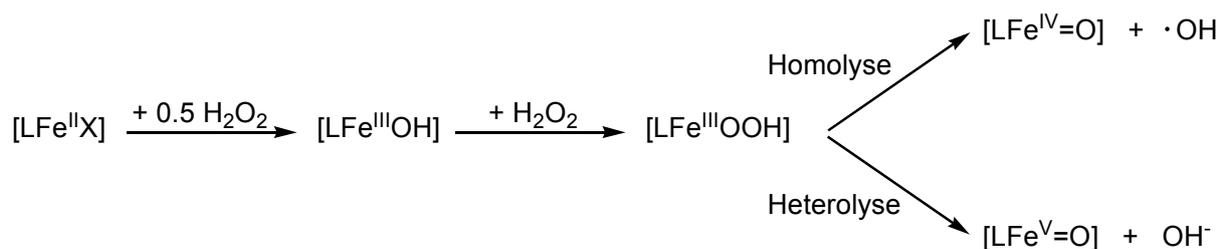
|                     | <b>pydaza</b> | <b>py<sub>2</sub>daza</b> | <b>py<sub>3</sub>daza</b> |
|---------------------|---------------|---------------------------|---------------------------|
| Mn <sup>3+/2+</sup> | +0.60 V       | +0.75 V                   | +0.84 V                   |
| Fe <sup>3+/2+</sup> | +0.07 V       | +0.34 V                   | +0.41 V                   |
| Co <sup>3+/2+</sup> | +0.69 V       | -0.10 V                   | +0.03 V                   |

# Kapitel 4

## Oxidationskatalytische Eigenschaften von Eisenkomplexen

### 4.1 Stand der Forschung

Die Oxidationschemie von Eisen(II)- und Eisen(III)-verbindungen ist seit den Tagen von Fenton und seiner Entdeckung, dass Eisen(II)-salze in Verbindung mit Wasserstoffperoxid in wässriger Lösung organische Substrate oxidieren können,<sup>[113]</sup> immer wieder untersucht und besprochen worden. Vor allem seit Mitte der 90er Jahre des vergangenen Jahrhunderts haben durch nicht-Häm-Eisen katalysierte Oxidationen von Kohlenwasserstoffen eine große Bedeutung erlangt.<sup>[64,65,114,115]</sup> Motivation dieser Untersuchungen ist neben der Suche nach neuen, effektiven Bleichkatalysatoren<sup>[55]</sup> und möglichen Anwendungen in der organischen Synthese<sup>[116]</sup> vor allem die bis heute noch nicht vollständig verstandene Wirkweise von aktiven Zentren in Eisenenzymen.<sup>[64,65]</sup> Es ist bekannt, dass einkernige Fe(III)-Peroxide und -Hydroperoxide in der biologischen Sauerstoffaktivierung eine große Rolle spielen. Beispiele hierfür sind das Häm-Eisenenzym P450,<sup>[117]</sup> der bereits in Kapitel 3.2 angesprochene nicht-Häm-Antitumorwirkstoff Bleomycin (Abb. 3.5)<sup>[64,65]</sup> und die nicht-Häm-Rieske-Dioxygenase.<sup>[118,119]</sup> Die heterolytische Spaltung der O–O-Bindung der end-on gebundenen Fe(III)-Hydroperoxokomplexe führt formal zu  $[\text{Fe}^{\text{V}}=\text{O}]$ -Verbindungen, die homolytische Spaltung zu  $[\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}]$ -Produkten (vgl. Abb. 4.1). Die hochvalenten Eisenkomplexe werden als katalytisch aktive Spezies vermutet, die homolytische Bindungsspaltung liefert zudem OH-Radikale, welche typische Radikalreaktionen starten können.

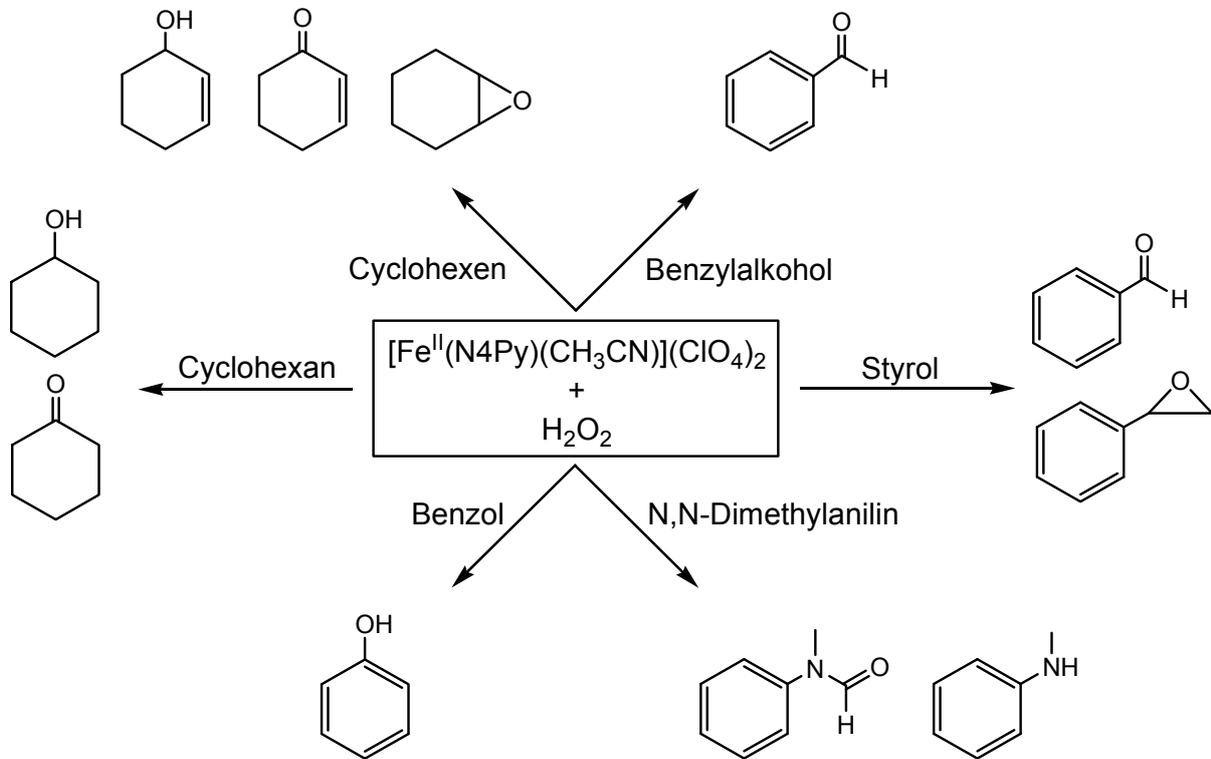


**Abb. 4.1:** Reaktionsschema eines Fe(II)-Komplexes mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> unter Bildung katalytisch aktiver, hochvalenter Eisenspezies (L = 4-/5-zähliger Ligand; X = Lösungsmittel/Cl<sup>-</sup>).

Vor allem die Arbeitsgruppe um Lawrence Que Jr. hat in der Vergangenheit die oxidationskatalytischen Eigenschaften von Eisenkomplexen einer Vielzahl 4- und 5-zähliger Liganden untersucht.<sup>[64,65,118-122]</sup> Dabei spielten in erster Linie Modellverbindungen mit Amin/Pyridin-Donoren eine Rolle. Für deren Katalysereaktionen wurden solide spektroskopische und strukturelle Hinweise auf end-on [Fe<sup>III</sup>(OOH)]-, side-on [Fe<sup>III</sup>(O<sub>2</sub>)]-<sup>[72,123-127]</sup> und [Fe<sup>IV</sup>=O]-Intermediate<sup>[66b,128-130]</sup> gefunden. Hinweise auf [Fe<sup>V</sup>=O]-Spezies sind dagegen rar und wenig eindeutig.<sup>[121]</sup>

Als Beispiel für ein gut untersuchtes System ist der 5-zählige Ligand N4Py (Abb. 3.5, S. 60) zu erwähnen, dessen Eisenkomplexe eine Reihe von Oxidationsreaktionen (mehr oder weniger stark ausgeprägt) katalysieren (Abb. 4.2).<sup>[66b,69,72,125-127]</sup> Aufgrund der engen strukturellen Verwandtschaft der Pyridylmethyl-derivate des daza zu diesem und auch anderen Modellsystemen (z.B. TPA = Tris(2-pyridylmethyl)amin)<sup>[118-122,125]</sup> kann auch von Eisenkomplexen dieser Liganden eine oxidationskatalytische Wirkung erwartet werden. Wie im vorhergehenden Kapitel diskutiert, stehen in Komplexen des 4-zähligen Liganden pydaza bei oktaedrischer Koordinationsumgebung zwei *cis*-labile Positionen zur Bindung und Aktivierung von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> zur Verfügung. Es wird vermutet, dass eine solche Anordnung im Komplex eine wesentliche Voraussetzung für die Katalyse von Dihydroxylierungsreaktionen ungesättigter Kohlenwasserstoffe ist.<sup>[64,118]</sup> Für Eisenkomplexe des 5-zähligen Derivats py<sub>2</sub>daza kann mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> eine ähnliche Oxidationschemie wie für N4Py erwartet werden. Die katalytische Aktivität von Eisenkomplexen des Liganden py<sub>3</sub>daza sollte dagegen aufgrund der fehlenden Koordinationsstellen für H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> eigentlich nicht oder nur gering ausgeprägt sein. Die im letzten Kapitel diskutierten Hinweise, dass die Substitution eines Donoratoms in

Komplexen des 6-zähligen Derivats vergleichsweise einfach verläuft, rechtfertigt allerdings auch eine Untersuchung der katalytischen Aktivität von Eisenkomplexen dieses Liganden.



**Abb. 4.2:** Übersicht über Oxidationsreaktionen mit  $\text{H}_2\text{O}_2$ , die von Eisenkomplexen des 5-zähligen Liganden N4Py katalysiert werden.

## 4.2 Charakterisierung von Zwischenprodukten

Allen von Eisenkomplexen katalysierten Oxidationsreaktionen gemeinsam ist die Beteiligung von  $[\text{LFe}^{\text{III}}(\text{OOH})]$ -Intermediaten, welche gemäß Abbildung 4.1 mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  aus Fe(II)- oder Fe(III)-Vorstufen gebildet werden können. In Abhängigkeit vom Spinzustand dieser Verbindung und der Natur des Liganden unterscheiden sich die Reaktivität dieser Hydroperoxokomplexe, der weitere Reaktionsverlauf sowie die Produktbildung.<sup>[64]</sup> Während eine vollständige Aufklärung der Reaktionsmechanismen noch aussteht, konnte gezielt eine oxidationskatalytische Wirksamkeit von Hydroperoxo-, Peroxo- und auch Eisen(IV)komplexen<sup>[128]</sup> nachgewiesen werden. Die im Folgenden beschriebenen Untersuchungen an Eisenkomplexen der Pyridylmethyl-derivate von daza ohne Substratbeteiligung sollten Informationen über die prinzipielle Eignung dieser Verbindungen als Oxidationskatalysatoren liefern.

### 4.2.1 Hydroperoxo- und Peroxo-Komplexe

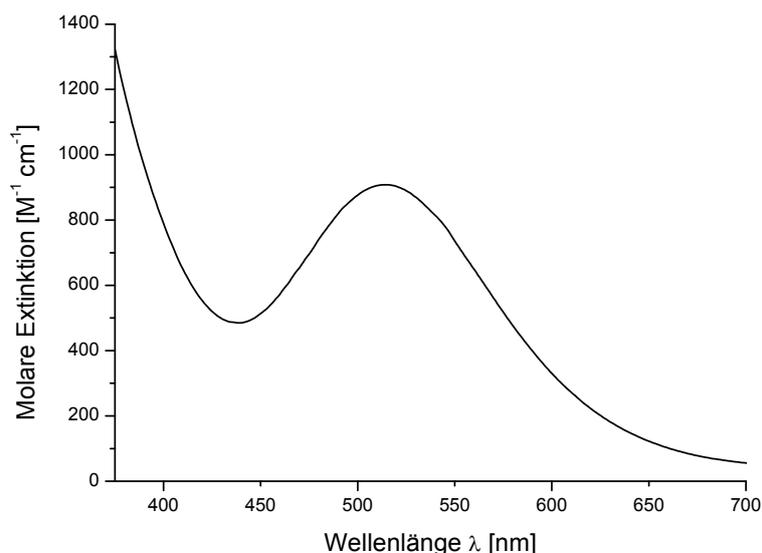
Eisen(III)hydroperoxokomplexe verschiedener 4- und 5-zähliger Liganden wurden von Que et al. durch Umsetzung von Eisen(II)- oder Eisen(III)-Precursoren mit einem großen Überschuss  $\text{H}_2\text{O}_2$  in einem organischen Lösungsmittel hergestellt und spektroskopisch charakterisiert.<sup>[72,123-127]</sup> Dabei wurden end-on  $[\text{LFe}^{\text{III}}(\eta^1\text{-OOH})]$ -Komplexe sowohl im low-spin<sup>[72,123]</sup> als auch im high-spin Zustand<sup>[64]</sup> identifiziert. Zudem gelang in vielen Fällen durch anschließende Zugabe einer Base die Charakterisierung von side-on  $[\text{LFe}^{\text{III}}(\eta^2\text{-O}_2)]$ -Spezies, welche stets in einer high-spin Elektronenkonfiguration vorlagen.<sup>[64,72,124]</sup> Letztgenannte Zwischenverbindung weist dabei im Allgemeinen eine geringe Reaktivität auf, in Umsetzungen mit Substraten ist eine Aktivierung der Verbindung (z.B. durch Protonierung) notwendig.

#### 4.2.1.1 Umsetzungen mit $[\text{Fepy}_2\text{daza}]$

Eine gesättigte Lösung der in Kapitel 3.3.3 beschriebenen Kristalle der Zusammensetzung  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{py}_2\text{daza})\text{Cl}](\text{ClO}_4)_2$  ( $\sim 1$  mM) in Aceton zeigte nach Zugabe von 100 Äquivalenten  $\text{H}_2\text{O}_2$  (7 %) eine intensive Rotfärbung ( $\lambda_{\text{max}} = 508$  nm), welche bei Raumtemperatur nach wenigen Sekunden wieder verschwand. Der Charge-Transfer-

Übergang in diesem Wellenlängenbereich kann einer Ligand-Metall-Reduktionsbande zugeordnet werden und ist charakteristisch für low-spin  $[\text{LFe}^{\text{III}}(\eta^1\text{-OOH})]$ -Komplexe.<sup>[64,72,123-127]</sup>

Aufgrund der schlechten Löslichkeit der Kristalle wurden Eisenkomplexe mit  $\text{py}_2\text{daza}$  für weitere Untersuchungen entsprechend der Vorgehensweise von Wieghardt et al.<sup>[123]</sup> direkt aus einem Eisensalz und dem deprotonierten Liganden in Methanol (mehr Vergleichsdaten als für Aceton) angesetzt ( $c = 1.8 \text{ mM}$ ). Dabei erwiesen sich Fe(II)-Vorstufen als wenig geeignet für die Bildung der Hydroperoxospezies: Nach Zugabe von  $\text{H}_2\text{O}_2$  war nur eine schwache Rotfärbung sowie eine starke Zersetzung des  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $\rightarrow$  Gasentwicklung) zu beobachten. Mit Fe(III)-Komplexen, die aus  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  angesetzt wurden, konnte dagegen mit 100 Äquivalenten 7 %-iger  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösung die in Abb. 4.3 dargestellte Charge-Transfer-Bande bei  $\lambda_{\text{max}} = 510 \text{ nm}$  erhalten werden. Mit  $910 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  liegt der Extinktionskoeffizient am unteren Ende der für verwandte Komplexe beobachteten Werte (vgl. Tab. 4.1). Bei Raumtemperatur findet allerdings eine schnelle Zersetzung der Verbindung statt ( $t_{1/2} \sim 5 - 10 \text{ s}$ ), welche von einer zunehmenden Gasentwicklung begleitet wird. Während die Hydroperoxoverbindung mit dem Liganden N4Py für etwa 15 Minuten stabil ist und bei erneuter Zugabe von  $\text{H}_2\text{O}_2$  zu etwa 80 % wiederhergestellt werden kann,<sup>[72]</sup> ist der Abbau der Spezies mit  $\text{py}_2\text{daza}$  irreversibel, ein bräunlicher Niederschlag deutet auf eine Deaktivierung unter Bildung von Eisenhydroxid hin.



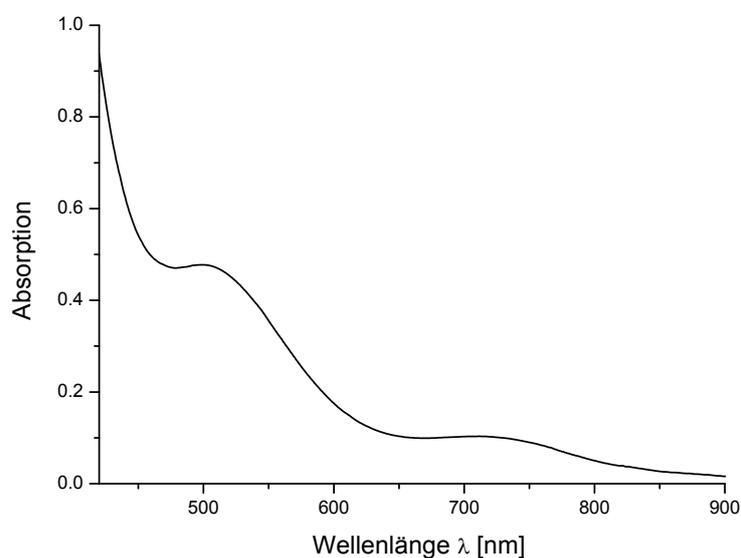
**Abb. 4.3:** Charge-Transfer-Bande, die bei Zugabe von 100 Äqu.  $\text{H}_2\text{O}_2$  zu einem  $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{py}_2\text{daza}]$ -Komplex entsteht. Die Halbwertszeit der als end-on Fe(III)-Hydroperoxokomplex identifizierten Verbindung beträgt bei Raumtemperatur weniger als 10 Sekunden.

**Tab. 4.1:** Vergleich der Charge-Transfer-Übergänge der Eisen(III)- $\eta^1$ -Hydroperoxo- und  $\eta^2$ -Peroxo-Komplexe von  $\text{py}_2\text{daza}$  mit denen verwandter 4- und 5-zähliger Liganden.

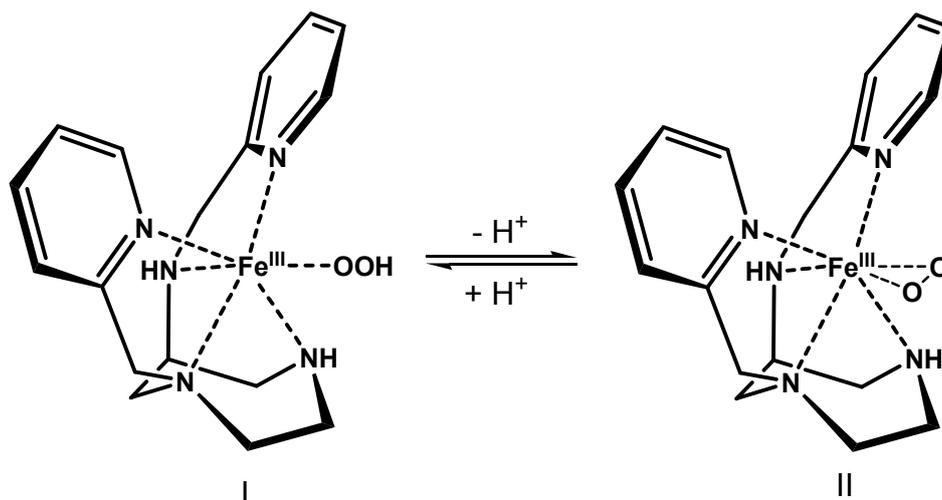
| Ligand L                 | $[\text{LFe}^{\text{III}}(\eta^1\text{-OOH})]$ , $\lambda_{\text{max}}$ (ε) | $[\text{LFe}^{\text{III}}(\eta^2\text{-O}_2)]$ , $\lambda_{\text{max}}$ (ε) | Literatur      |
|--------------------------|---|---|----------------|
| $\text{py}_2\text{daza}$ | 510 nm ( $910 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ )                             | 718 nm  | [diese Arbeit] |
| N4Py                     | 548 nm ( $1100 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ )                            | 685 nm ( $520 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ )                             | [72,126]       |
| TPA                      | 538 nm ( $1000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ )                            | nicht beobachtet  | [131]          |
| tpen                     | 541 nm ( $900 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ )                             | 755 nm ( $450 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ )                             | [132]          |
| TACNPy2                  | 520 nm (keine Angabe)   | -   | [126]          |

Gibt man zu dem tiefroten Eisen(III)-Hydroperoxokomplex 5 Äquivalente Triethylamin, so entsteht unter Verringerung der Intensität der Bande bei 510 nm eine zusätzliche Bande schwacher Intensität bei 718 nm (Abb. 4.4). Eine solche Rotverschiebung um etwa 200 nm ist typisch für die Bildung einer high-spin  $[\text{LFe}^{\text{III}}(\eta^2\text{-O}_2)]$ -Spezies (vgl. auch Tab. 4.1). Während im Falle verwandter Komplexe, z.B. mit N4Py,<sup>[72,126]</sup> die CT-Bande bei kürzeren Wellenlängen nach Basenzugabe vollständig verschwindet, wird hier offenbar nur ein Teil der Hydroperoxoverbindung in die Peroxoverbindung überführt. Zudem wird bei Zugabe der Base die Zersetzung der Komplexe noch weiter beschleunigt, was sich in einer stärkeren Gasentwicklung und

rascher Entfärbung der Lösung äußert. In Abb. 4.5 sind Strukturvorschläge für die beiden Komplexverbindungen in Anlehnung an die Befunde für das verwandte Derivat N4Py dargestellt.<sup>[72,126]</sup> Wieghardt et al. schlagen dagegen vor, dass in Komplexen eines 5-zähligen Liganden die Bildung der  $\eta^2$ -Peroxo-Verbindung unter Spaltung einer Fe–N-Bindung und Beibehaltung der Koordinationszahl 6 erfolgen sollte.<sup>[123]</sup> In Anbetracht der Ergebnisse des letzten Kapitels erscheint auch hier ein 4-zähliger Koordinationsmodus von py<sub>2</sub>daza unter Ausbleiben der Koordination der endocyclischen sekundären Aminogruppe durchaus plausibel.

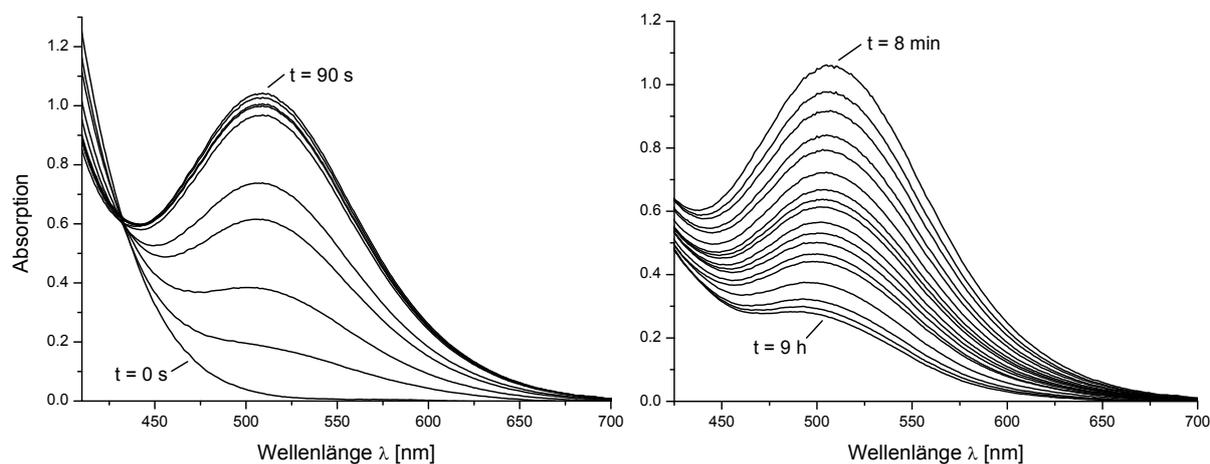


**Abb. 4.4:** Die bei Zugabe von 5 Äqu. NEt<sub>3</sub> zu dem Fe(III)-Hydroperoxokomplex von py<sub>2</sub>daza zusätzlich auftretende Bande bei  $\lambda_{\text{max}} = 718$  nm ist ein Indiz für die Bildung eines side-on Peroxo-komplexes.



**Abb. 4.5:** Strukturvorschläge für den end-on  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\eta^1\text{-OOH})(\text{py}_2\text{daza})]$ -Komplex I und die durch Deprotonierung zumindest teilweise gebildete side-on  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\eta^2\text{-O}_2)(\text{py}_2\text{daza})]$ -Spezies II. Für II wäre auch ein 4-zähliger Koordinationsmodus von  $\text{py}_2\text{daza}$  unter Erhalt der Koordinationszahl 6 denkbar.

Führt man die Umsetzungen mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  bei  $-78^\circ\text{C}$  (Trockeneis/Aceton-Kältemischung) durch, so bleibt die Hydroperoxospezies für mehrere Stunden stabil: Während das reaktive Zwischenprodukt bereits nach etwa 90 s vollständig gebildet ist, sind selbst nach 9 h noch signifikante Mengen des Komplexes nachweisbar (Abb. 4.6).



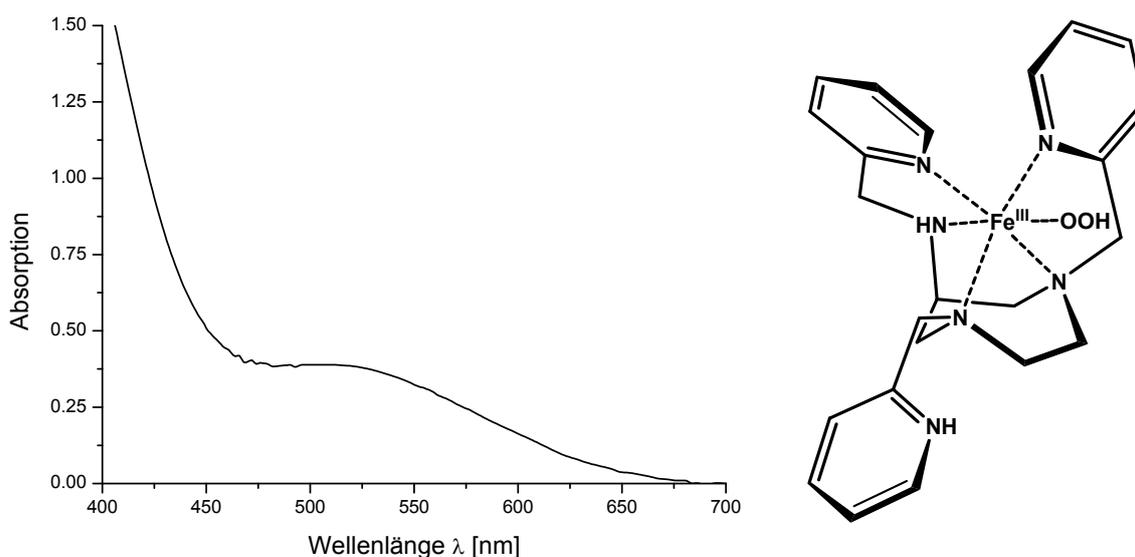
**Abb. 4.6:** Vis-spektroskopische Verfolgung der Bildung (links) und Zersetzung (rechts) des  $[\text{LFe}^{\text{III}}(\text{OOH})]$ -Komplexes von  $\text{py}_2\text{daza}$  bei  $-78^\circ\text{C}$ .

Ferner wurde versucht, den Hydroperoxokomplex mittels ESI-Massenspektrometrie zu charakterisieren: Dazu wurde eine frisch angesetzte, auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlt Probe manuell direkt in die Ionenquelle des Massenspektrometers eingespritzt, um eine Erwärmung

der Verbindung möglichst zu minimieren. Allerdings gibt es in den Massenspektren nur vage Hinweise auf Hydroperoxokomplexe. Es wird vermutet, dass die Verweilzeit im Spektrometer zu hoch ist, und daher hauptsächlich Abbauprodukte (Eisen-Oxo-/Eisen-Hydroxo-Komplexe) in den Massenspektren gefunden wurden.

#### 4.2.1.2 Umsetzungen mit [Fepydaza] und [Fepy<sub>3</sub>daza]

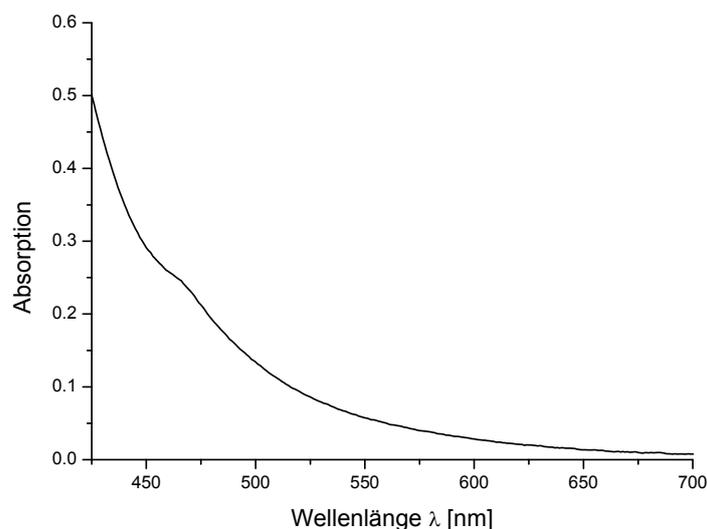
In Anlehnung an die für das Derivat py<sub>2</sub>daza geschilderten Umsetzungen mit Wasserstoffperoxid wurden in situ angesetzte Fe(III)-Vorstufen von pydaza und py<sub>3</sub>daza mit 100 Äqu. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> versetzt und der Reaktionsverlauf mittels UV/Vis-Spektroskopie verfolgt. Auch mit dem 6-zähligen Chelator py<sub>3</sub>daza ist eine Rotfärbung der Lösung zu beobachten. Das Vis-Spektrum der Verbindung (Abb. 4.7) zeigt eine Bande bei gleicher Energie wie für den Komplex mit py<sub>2</sub>daza ( $\lambda_{\text{max}} = 510$  nm), allerdings mit deutlich geringerer Intensität.



**Abb. 4.7:** Vis-Spektrum eines Fe(III)-Komplexes von py<sub>3</sub>daza nach Zugabe von 100 Äqu. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in Methanol (links). Strukturvorschlag für den gebildeten  $[\text{LFe}^{\text{III}}(\eta^1\text{-OOH})]$ -Komplex (rechts).

Diese Beobachtungen deuten darauf hin, dass einer der Pyridinringe durch ein Hydroperoxid-Ion unter Bildung der in Abbildung 4.7 vorgeschlagenen strukturell dem Hydroperoxokomplex von py<sub>2</sub>daza sehr ähnlichen Verbindung substituiert wurde. Der deutlich niedrigere Extinktionskoeffizient ( $\epsilon \sim 350 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) spricht jedoch dafür, dass die Substitution dabei nur teilweise erfolgt.

Umsetzungen von Fe(III)-Komplexen von pydaza mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  zeigen weder eine charakteristische Rotfärbung noch andere Charge-Transfer-Übergänge im UV/Vis-Spektrum. Bei zusätzlicher Zugabe von  $\text{NEt}_3$  ist eine schwache Rotfärbung erkennbar, welche im Vis-Spektrum als Schulter bei etwa 470 nm zu sehen ist (Abb. 4.8). Die Natur dieser Verbindung ist allerdings nicht geklärt.



**Abb. 4.8:** Vis-Spektrum eines Fe(III)-Komplexes von pydaza nach Zugabe von 100 Äqu.  $\text{H}_2\text{O}_2$  und 5 Äqu.  $\text{NEt}_3$  in Methanol.

### 4.2.2 Hochvalente Eisen-Oxo-Spezies

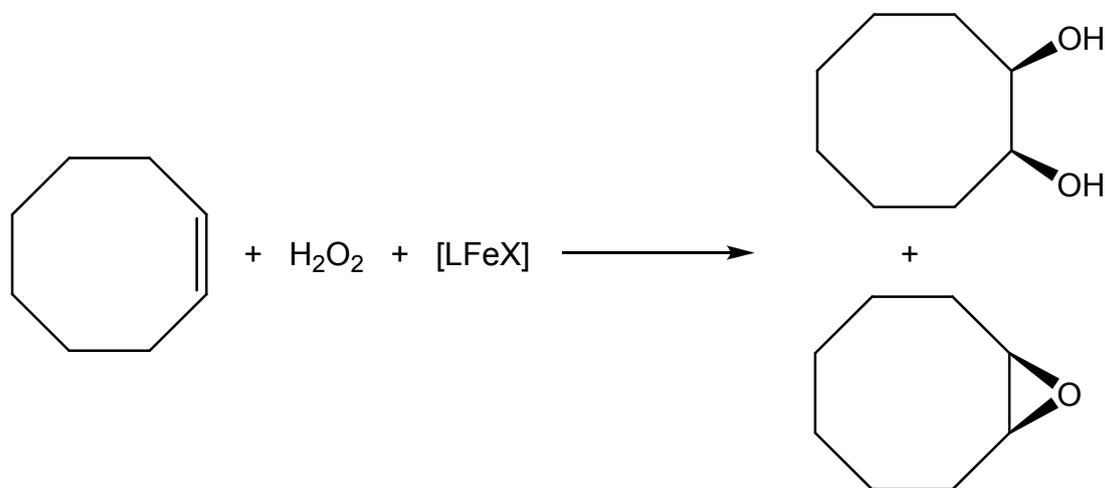
Wie am Anfang des Kapitels bereits erwähnt, gibt es für die Existenz von  $[\text{LFe}^{\text{V}}=\text{O}]$ -Komplexen keine eindeutigen Beweise. Zumeist resultiert die Vermutung, dass diese Spezies an Oxidationsreaktionen beteiligt sind, auf theoretischen Überlegungen und Berechnungen.<sup>[121]</sup> Dagegen wurden  $[\text{LFe}^{\text{IV}}=\text{O}]$ -Komplexe ausführlich spektroskopisch charakterisiert.<sup>[66b,128-130]</sup> Auch über eine Reihe von Einkristall-Röntgenstrukturanalysen solcher Verbindungen wurde in jüngster Zeit berichtet.<sup>[130,133]</sup> Die Synthese mit 4- und 5-zähligen Liganden (z.B. Derivate von cyclam und tacn oder auch N4Py sowie TPA) erfolgte dabei ausgehend von Fe(II)-Komplexen, welche mit starken Oxidationsmitteln wie Iodosylbenzol (PhIO), Hypochlorit ( $\text{ClO}^-$ ), Persäuren ( $\text{RCO}_3\text{H}$ ) oder Hydroperoxiden (z.B.  $^t\text{BuOOH}$ ) in die grünlichen ( $650 \text{ nm} < \lambda_{\text{max}} < 800 \text{ nm}$ ,  $300 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1} < \epsilon < 400 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) Verbindungen<sup>[64,66b]</sup> mit unterschiedlichster thermischer Stabilität überführt wurden. Dabei zeichnete sich der Komplex mit dem

Liganden N4Py durch eine außerordentlich hohe Beständigkeit aus, selbst bei Raumtemperatur betrug die Halbwertszeit noch etwa 60 h.<sup>[66b]</sup> In Reaktionen dieser high-spin Fe(IV)-Spezies mit gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffen konnte zudem ihre oxidationskatalytische Aktivität unter Abwesenheit von OH-Radikalen, welche bei einer homolytischen Bindungsspaltung von Fe(III)-Hydroperoxokomplexen zusätzlich anwesend sind (vgl. Abb. 4.1), bewiesen werden.

In Anlehnung an die Umsetzungen von Komplexen mit N4Py<sup>[66b]</sup> wurde versucht, Fe(II)-Komplexe der Pyridylmethyl-derivate von daza (2 mM Lösung der mit Eisen(II)-perchlorat hergestellten Komplexe) durch Reaktion mit Iodosylbenzol in Acetonitril sowohl bei Raumtemperatur als auch bei -20°C zu oxidieren und UV/Vis-spektroskopisch die Bildung von Fe(IV)-Komplexen zu verfolgen. Die Synthese des Iodosylbenzols erfolgte nach Saltzmann et al. durch Verseifung von Iodosylbenzoldiacetat.<sup>[134]</sup> Allerdings konnte mit keinem der drei Derivate Hinweise auf die Bildung von hochvalenten Eisenkomplexen erhalten werden. Eine braun-rote Verfärbung der Lösungen deutet in jedem Fall lediglich die Oxidation zu Fe(III)-Verbindungen an. Möglicherweise könnte hier eine Variation des Oxidationsmittels zum Erfolg führen: Es ist bekannt, dass je nach Ligand nur eine Auswahl der oben erwähnten Reagenzien für eine Oxidation geeignet ist.<sup>[64]</sup>

### 4.3 Epoxidierung und *cis*-Dihydroxylierung

Zu den gut untersuchten aber bislang mechanistisch noch nicht vollständig verstandenen Reaktionen gehört die durch Eisenkomplexe katalysierte Oxidation ungesättigter Kohlenwasserstoffe mittels Wasserstoffperoxid unter Bildung von Epoxiden und Diolen (Abb. 4.9).<sup>[64,116-120,135]</sup> Die Gesamtausbeute und Produktverteilung variieren dabei je nach dem für den Eisenkomplex verwendeten Liganden: Während mit cyclam beispielsweise eine hohe Selektivität zur Bildung des Epoxids beobachtet wurde,<sup>[136]</sup> zeigen Komplexe mit dem Liganden TPA (Tris(2-pyridyl-methyl)amin) keine selektive Produktverteilung.<sup>[118]</sup> Bei derivatisierten Verbindungen von TPA (z.B. 6-Me<sub>3</sub>-TPA) ist dagegen die Bildung des *cis*-Diols stark begünstigt.<sup>[118]</sup> Als Substrat wird zur Untersuchung der katalytischen Aktivität typischerweise Cycloocten verwendet. Die Frage, ob eine Übertragung chiraler Information vom Komplex auf den Liganden erfolgt, kann zudem durch Verwendung unsymmetrischer, prochiraler Alkene wie z.B. *cis*- oder *trans*-2-Hepten geklärt werden.<sup>[119,120]</sup>

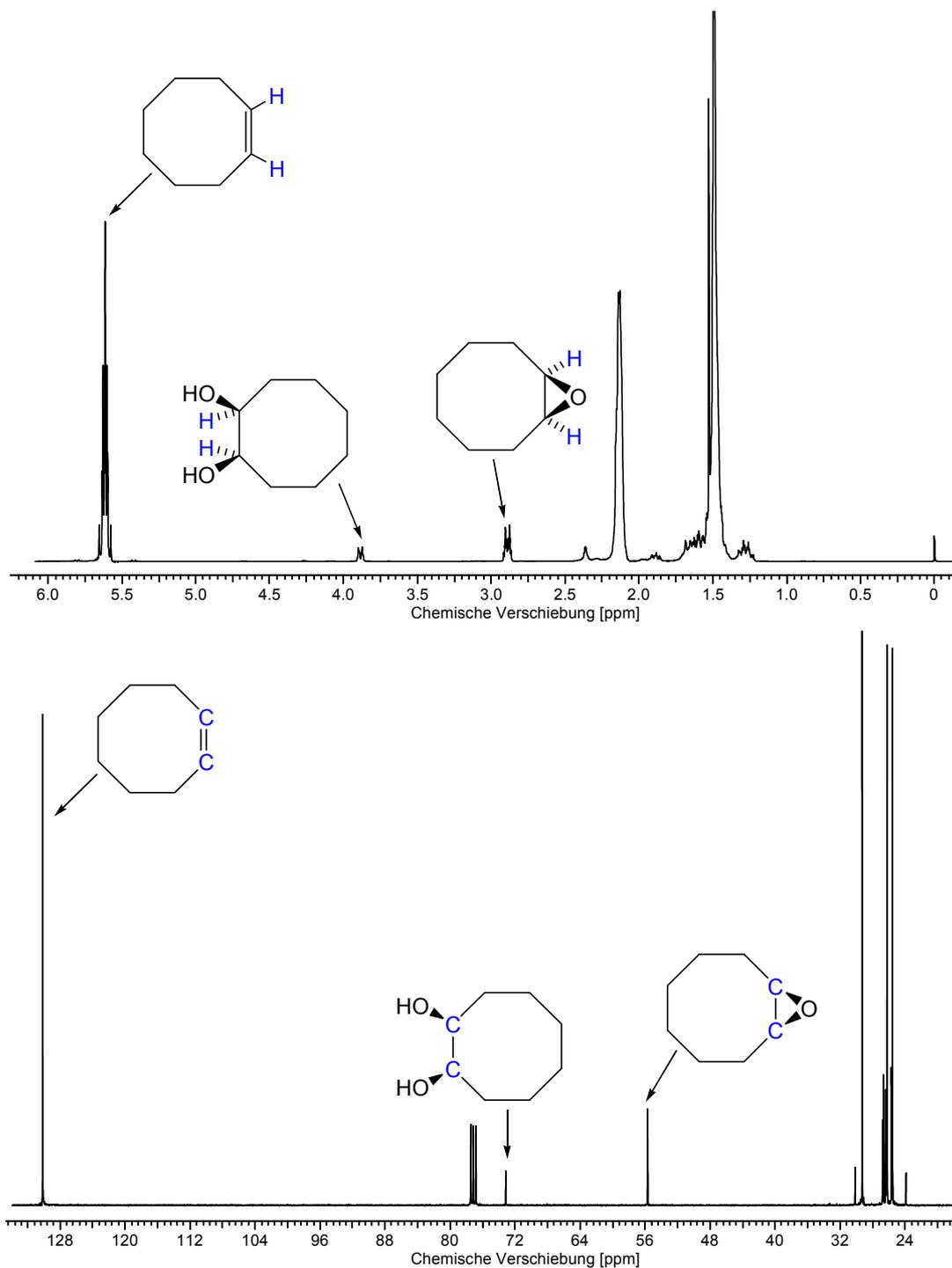


**Abb. 4.9:** Durch einen Eisenkomplex katalysierte Epoxidierungs- und *cis*-Dihydroxylierungsreaktion von Cycloocten mit Wasserstoffperoxid.

Die Fähigkeit von Eisenkomplexen der Verbindungen pydaza, py<sub>2</sub>daza und py<sub>3</sub>daza zur Katalyse der Epoxidierung und/oder *cis*-Dihydroxylierung von Cycloocten mittels Wasserstoffperoxid wurde in einem von Que et al. beschriebenen Verfahren unter-

sucht.<sup>[120]</sup> In einem typischen Experiment wurden 0.3 ml einer 70 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Lösung in Acetonitril (verdünnte 35 %-ige Lösung) zu 2.7 ml einer stark gerührten Acetonitril-Lösung gegeben, welche den Katalysator und das Olefinsubstrat enthielt. Um die Disproportionierung des Wasserstoffperoxids möglichst zu unterdrücken, erfolgte die Zugabe schrittweise (60 x 0.005 ml) über einen Zeitraum von ca. 30 Minuten mit einem üblicherweise für Titrationsexperimente verwendeten Dosimaten (Metrohm). Die Bedingungen wurden so gewählt, dass die Konzentrationen am Ende 0.7 mM an Eisenkomplex, 7 mM an H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> und 0.7 M an Substrat betragen (1 : 10 : 1000).

Die organischen Produkte wurden anschließend in Chloroform extrahiert und mittels NMR-Spektroskopie durch einen Vergleich der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren mit denen der reinen Verbindungen identifiziert. Abbildung 4.10 zeigt das <sup>1</sup>H-NMR- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum einer präparierten Probe bestehend aus Cycloocten, Cyclooctenoxid und *cis*-1,2-Cyclooctandiol. Die Lösung wurde entsprechend der oben beschriebenen Bedingungen angesetzt (ohne H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) unter Annahme der Bildung von jeweils 5 TON (= **turnover numbers**, mmol Produkt / mmol Katalysator) Epoxid und Diol und durch Extraktion aufgearbeitet. Die Produktbildung kann anhand der in Abbildung 4.10 hervorgehobenen charakteristischen Signale qualitativ überprüft werden.

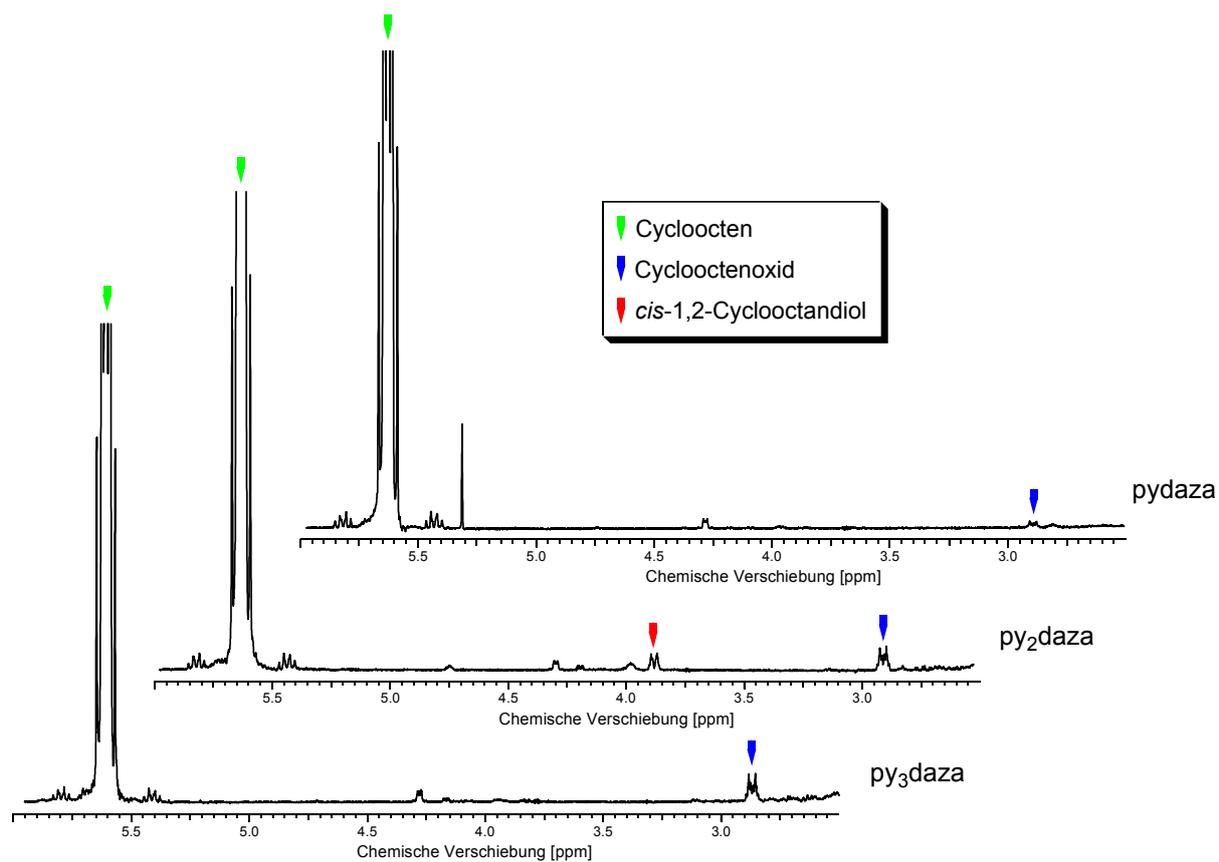


|                                | char. Signal $^1\text{H-NMR}$ | char. Signal $^{13}\text{C-NMR}$ |
|--------------------------------|-------------------------------|----------------------------------|
| Cycloocten                     | 5.62 ppm                      | 130.2 ppm                        |
| Cyclooctenoxid                 | 2.89 ppm                      | 55.7 ppm                         |
| <i>cis</i> -1,2-Cyclooctandiol | 3.89 ppm                      | 73.2 ppm                         |

**Abb. 4.10:**  $^1\text{H-NMR}$ - und  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum einer präparierten Probe aus Cycloocten, Cyclooctenoxid sowie *cis*-1,2-Cyclooctandiol (1000 : 5 : 5) mit den zur Identifizierung der Verbindungen aus einem Gemisch charakteristischen Signalen.

Ähnlich wie bei den in Kapitel 4.2.1 beschriebenen Umsetzungen ohne Substrat wurde auch bei den Experimenten mit Cycloocten die Oxidationsstufe der eingesetzten Eisenkomplexe von pydaza, py<sub>2</sub>daza und py<sub>3</sub>daza sowie die beteiligten Gegenionen (Cl<sup>-</sup> bzw. ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>) variiert. Während in den NMR-Spektren der Versuche, welche mit Fe(II)-Vorstufen durchgeführt wurden, keine Hinweise auf Epoxide oder Diole zu finden waren, erhielt man die besten Ergebnisse in Umsetzungen mit den aus Eisen(III)perchlorat angesetzten Katalysatoren (Abb. 4.11): Mit pydaza ist nur eine sehr geringe Bildung von Cyclooctenoxid zu beobachten, im Falle von py<sub>2</sub>daza und py<sub>3</sub>daza ist das Signal des Epoxids schon deutlich stärker ausgeprägt. Während für pydaza und py<sub>3</sub>daza keine *cis*-Dihydroxylierung nachgewiesen werden konnte, ist im Spektrum mit dem Liganden py<sub>2</sub>daza das für das Diol erwartete Signal deutlich erkennbar (Verhältnis Epoxid : Diol ~ 2 : 1). Wenn auch eine quantitative Auswertung mit der NMR-Spektroskopie stark fehlerbehaftet ist, ist die katalytische Aktivität bei einem Vergleich der Signalstärke von Edukt und Produkten in allen Fällen als gering zu bezeichnen (vgl. hierzu auch Verhältnis in gespikter Probe in Abb. 4.10).

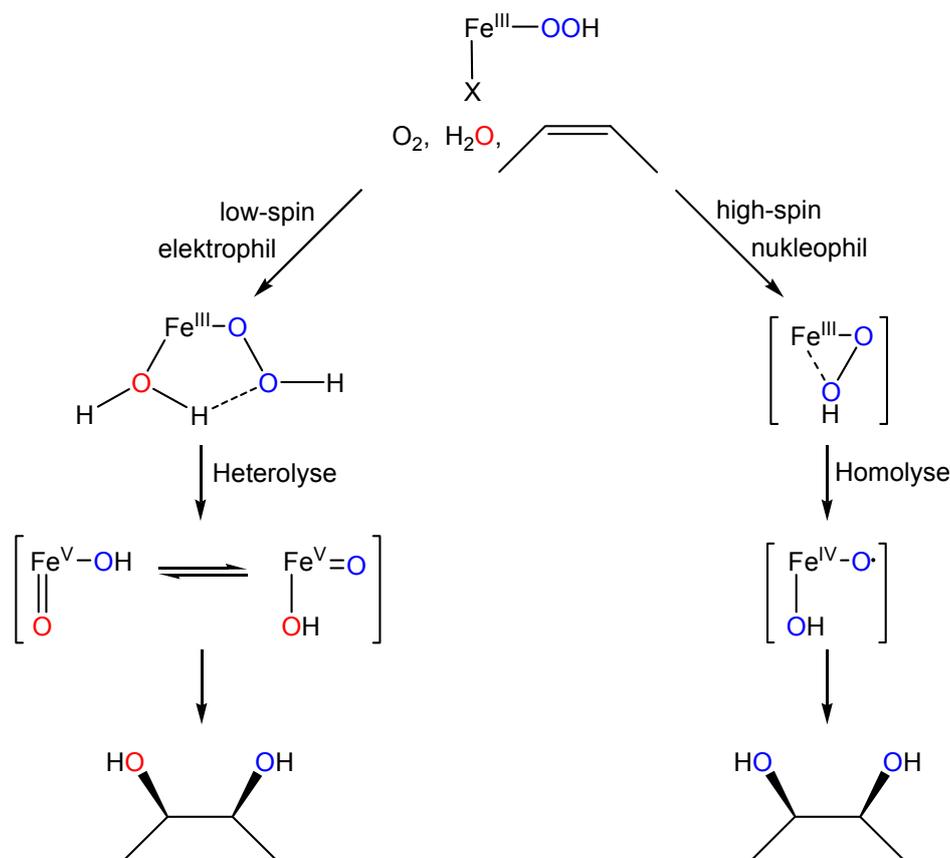
Zudem wurden Experimente durchgeführt, in denen die Menge des Oxidationsmittels erhöht wurde (Katalysator : H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> : Cycloocten 1 : 100 : 1000). Allerdings unterscheidet sich die Signalstärke der Produkte in den NMR-Spektren nur unwesentlich von der der zuvor beschriebenen Umsetzungen mit geringerer Wasserstoffperoxidkonzentration. Es ist daher zu vermuten, dass, ähnlich wie bei den Reaktionen ohne Substrat schon beobachtet, eine Deaktivierung der Eisenkomplexe nach einem oder mehreren Katalysezyklen stattfindet. Somit wären die Komplexe zumindest für die hier beschriebene Katalysereaktion nur bedingt geeignet.



**Abb. 4.11:**  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der aus den Katalyseexperimente von Cycloocten und  $\text{H}_2\text{O}_2$  mit Fe(III)-Komplexen von pydaza, py<sub>2</sub>daza und py<sub>3</sub>daza erhaltenen organischen Verbindungen.

## 4.4 Zusammenfassung und Diskussion

Zwar ist in Komplexen mit dem 4-zähligen Liganden pydaza die von Que et al. vorgeschlagene Voraussetzung zur Katalyse der *cis*-Dihydroxylierungsreaktion, dass im Komplex zwei *cis*-labile Positionen vorhanden sein müssen (daneben können Epoxide auf den gleichen Reaktionswegen gebildet werden; vgl. Abb. 4.12), erfüllt, jedoch zeigen die Katalyseexperimente mit diesem Derivat eine nur sehr geringe katalytische Aktivität.



**Abb. 4.12:** Vorschlag für den Reaktionsmechanismus der *cis*-Dihydroxylierung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen mit high-spin bzw. low-spin Eisen(III)hydroperoxokomplexen.<sup>[120]</sup> Daneben ist auf gleichem Reaktionsweg auch die Bildung von Epoxiden möglich.

Die Reaktivität der Eisenkomplexe mit dem 5-zähligen Liganden  $\text{py}_2\text{daza}$  ist dagegen ähnlich wie die der verwandten Verbindung  $\text{N4Py}$ : In Umsetzungen mit Wasserstoffperoxid ohne Substrat kann die Bildung einer tiefroten, kurzlebigen Spezies beobachtet werden, welche als low-spin  $[\text{LFe}^{\text{III}}(\eta^1\text{-OOH})]$ -Komplex identifiziert wurde. Die

Halbwertszeit des Zwischenproduktes mit  $\text{py}_2\text{daza}$  ist allerdings deutlich niedriger als mit  $\text{N4Py}$ .<sup>[72]</sup> Auch die Bildung einer  $[\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}]$ -Spezies durch Umsetzung einer  $\text{Fe}(\text{II})$ -Vorstufe mit Iodosylbenzol konnte im Falle von  $\text{py}_2\text{daza}$  (sowie auch für die beiden anderen Pyridylmethyl-derivate von  $\text{daza}$ ) nicht beobachtet werden. In der Reaktion mit Cycloocten bilden sich nur geringe Mengen des entsprechenden Epoxids. Ebenso ist die Wirkung von Eisenkomplexen mit  $\text{N4Py}$  für Epoxidierungs- und *cis*-Dihydroxylierungsreaktionen nur bedingt als katalytisch zu bezeichnen: In Umsetzungen mit Cycloocten unter gleichen Reaktionsbedingungen wie in Kapitel 4.3 beschrieben konnte für  $\text{N4Py}$  lediglich die Bildung von 0.6 TON Epoxid (0 TON *cis*-Diol) nachgewiesen werden.<sup>[118]</sup> Als Ursache hierfür wird das Fehlen einer *cis*-labilen Position zur Aktivierung des Hydroperoxokomplexes entsprechend des Reaktionsschemas in Abb. 4.12 genannt. Die Tatsache, dass sich mit  $\text{py}_2\text{daza}$  neben dem Epoxid auch geringe Mengen an *cis*-Diol bilden, zeigt, dass in diesem Fall offenbar die erforderliche Aktivierung möglich ist. Für eine weitere Diskussion wäre allerdings eine quantitative Charakterisierung der Produkte z.B. mittels Gaschromatographie notwendig.

$\text{py}_3\text{daza}$  zeigt ein ähnliches Reaktionsverhalten wie  $\text{N4Py}$ : Die Umsetzungen mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  ohne Substrat sowie die geringe Aktivität für Epoxidierungsreaktionen (aber keine *cis*-Dihydroxylierung) lässt vermuten, dass die Wasserstoffperoxidaktivierung durch Substitution eines koordinierenden Pyridylmethylrestes im Komplex unter Bildung einer strukturell zum Zwischenprodukt mit  $\text{N4Py}$  verwandten Spezies stattfindet.

Aufgrund der Verwandtschaft und vergleichbaren Reaktivität der Eisenkomplexe von  $\text{py}_2\text{daza}$  und  $\text{py}_3\text{daza}$  mit den Komplexen von  $\text{N4Py}$  liegt es daher für zukünftige Arbeiten nahe, deren Katalyseaktivität für Oxidationsreaktionen zu überprüfen, bei denen sich  $\text{N4Py}$ -Komplexe als ausgezeichnete Katalysatoren erwiesen haben: Dazu zählt neben der Oxidation von Alkoholen zu Aldehyden und Ketonen auch die  $\text{CH}$ -Oxidation gesättigter Kohlenwasserstoffe zu entsprechenden Alkoholen (vgl. auch Abb. 4.2).<sup>[69]</sup>

# Kapitel 5

## Experimenteller Teil

### 5.1 Chemikalien

Es wurden handelsübliche Chemikalien in höchstmöglicher Reinheit der Firmen Fluka AG, Sigma-Aldrich Chemie GmbH und Merck AG verwendet und ohne weitere Reinigung eingesetzt. Pyridin-2-carbaldehyd (Fluka AG) wurde vor Gebrauch frisch destilliert. Der nicht im Handel erhältliche Ligand *cis*-dapi (*cis*-3,5-Diaminopiperidin) wurde von Herrn Anton Zschka hergestellt. Die in den Konkurrenztitrationen verwendeten Liganden Triethylentetramin (trien) und 1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecan (cyclam) wurden von der Firma Fluka AG, Cycloocten, Cyclooctenoxid sowie *cis*-1,2-Cyclooctandiol für Katalyseexperimente von der Firma Sigma-Aldrich Chemie GmbH erworben. Deuterierte Lösungsmittel und NMR-Referenzsubstanzen stammten von den Firmen CIL (Cambridge Isotope Laboratories), Armar, Euriso-Top und Aldrich. Als Ionenaustauscherharze wurden DOWEX 1-X4 (Anionenaustauscher, 50 - 100 mesh, Cl<sup>-</sup>-Form) und DOWEX 50 W-X2 (Kationenaustauscher, 100 - 200 mesh, H<sup>+</sup>-Form) von der Firma Fluka AG verwendet. Zur Säulenchromatographie wurde ferner SP-Sephadex C25 der Firma Sigma-Aldrich Chemie GmbH verwendet.

### 5.2 Analytik

**Elementaranalysen** (C, H, N) wurden von Herrn Anton Zschka an einem Vario EL Elementar-Analysator der Firma Elementar Analysensysteme GmbH im Arbeitskreis für Instrumentelle Analytik und Bioanalytik (Prof. C. Huber) durchgeführt. Die Elementaranalyse des vierkernigen  $\text{Fe}_4(\mu\text{-O})_2(\text{aaz})_4\{\mu\text{-H}_2\text{aaz}(\text{CO}_2)_2\}_2^{4+}$ -Komplexes erfolgte am Max-Planck Institut für Bioanorganische Chemie in Mühlheim a. d. Ruhr.

**NMR-Spektren** wurden an einem Avance Ultrashield 400 der Firma Bruker (Resonanzfrequenz 400.13 MHz für <sup>1</sup>H- bzw. 100.6 MHz für <sup>13</sup>C-Kern) aufgenommen.

Die Messtemperatur betrug sofern nicht anders vermerkt 294 K. Als Lösungsmittel wurden DMSO- $d_6$ ,  $CDCl_3$ , Aceton- $d_6$ , MeOD- $d_4$  oder  $D_2O$  verwendet. Die chemischen Verschiebungen  $\delta$  sind in ppm bezüglich Tetramethylsilan (TMS) für nichtwässrige Lösungsmittel und bezüglich Natrium(trimethylsilyl)propionat- $d_4$  (TMPS) für  $D_2O$  angegeben. Multiplizitäten werden wie folgt abgekürzt: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, m = Multiplett, dd = dublettiertes Dublett, tt = triplettiertes Triplett, dt = dublettiertes Triplett, ddd = dublettiertes Doppeldublett, tdd = triplettiertes Doppeldublett. Die Kopplungskonstanten sind in Hz angegeben. Bei Messungen in Abhängigkeit von  $pH^*$  wurde dieser durch Zugabe von DCl oder KOD in  $D_2O$  eingestellt. Die Messung des  $pH^*$  erfolgte mit einer im wässrigen Medium kalibrierten Glaselektrode der Firma Metrohm (Dreipunktkalibrierung mit Standardpuffern der Firma FLUKA AG von  $pH$  2.0,  $pH$  7.0 und  $pH$  10.0). Die  $^1H$ -NMR-Titrationen wurden mit dem Programm *NMR-Tit* ausgewertet.<sup>[50]</sup>

**IR-Spektren** wurden auf einem Spektrometer Vector 22 MIR mit einer ATR-Einheit der Firma Bruker aufgenommen. Die Auswertung der Spektren erfolgte mit der Software *OPUS NT 3.1*. Die Bandenlagen sind als Wellenzahlen in  $cm^{-1}$  angegeben. Für die Kennzeichnung breiter Banden wird die Abkürzung 'br' verwendet.

**Cyclovoltammetrische Messungen** wurden in einer BAS C2 Messzelle mit einem BAS 100B/W2 Potentiostaten bei Raumtemperatur durchgeführt. Als Referenzelektrode wurde eine Ag/AgCl-Elektrode verwendet, deren Potential gegen NHE im wässrigen Medium mit Hilfe von Kaliumhexacyanoferrat (5 mM in 0.01 N NaOH, 0.5 M KCl als Leitelektrolyt) und in Acetonitril mittels Ferrocen (5 mM, 0.1 M  $(Bu)_4N(PF_6)$  als Leitelektrolyt) bestimmt wurde.<sup>[137]</sup> Als Gegenelektrode wurde ein Platindraht verwendet, als Arbeitselektrode dienten entweder eine Quecksilbertropfelektrode (zur Bestimmung negativer Redoxpotentiale) oder eine Gold-, Platin- oder Glaskohlenstoffelektrode. Die Probelösungen wurden in situ aus den deprotonierten Liganden und entsprechenden Metallsalzen/Metallsalzstammlösungen hergestellt.

**Kristallstrukturanalysen** wurden von Dr. V. Huch (Institut für Anorganische Chemie, Universität des Saarlandes) auf einem Stoe IPDS (bei 200 K) oder einem Bruker X8 Apex (bei 100 K) durchgeführt. Die Berechnung der Datensätze erfolgte unter Verwendung der Programme *SHELXS-97*<sup>[138]</sup> und *SHELXL-97*.<sup>[139]</sup> Gelöst wurden die Röntgenstrukturanalysen entweder mit Hilfe der Direkt- oder der Patterson-Methode, verfeinert wurde jeweils gegen  $F^2$ . Wenn nicht anders angegeben wurden alle Nichtwasserstoffatome anisotrop verfeinert und die Positionen aller CH-Wasserstoffatome nach dem Riding-Modell berechnet. NH- und OH-Wasserstoffatome wurden auf einer Differenz-Fourier-Karte lokalisiert und isotrop verfeinert. Die Verfeinerung der Acetonmoleküle in der Struktur des daza-Phosphinimids und  $[\text{Ni}_2(\text{pydaza})_2(\mu\text{-Cl})_2]^{2+}$  (Atome C18 und O5 auf spezieller Lage) erfolgte ausschließlich isotrop. In den Röntgenstrukturanalysen von  $[\text{Co}(\text{Hpy}_3\text{daza})\text{Cl}]^{3+}$ ,  $[\text{Co}(\text{C}_5\text{-py}_2\text{aaz})\text{Cl}]^{2+}$ ,  $[\text{Cu}(\text{Hpy}_3\text{daza})\text{Cl}]^{2+}$ ,  $[\text{Ni}(\text{py}_3\text{daza})]^{2+}$  und  $[\text{Zn}(\text{Hpy}_2\text{daza})\text{Cl}]^{2+}$  wurden nicht alle H-Atome des enthaltenen Kristallwassers berücksichtigt. Die Fehlordnungen der Perchloratgegenionen in den Kristallstrukturen von  $[\text{Fe}(\text{aaz})_2]^{3+}$ ,  $[\text{Co}(\text{py}_2\text{daza})\text{Cl}]^{2+}$ ,  $[\text{Co}(\text{Hpy}_3\text{daza})\text{Cl}]^{3+}$ ,  $[\text{Co}(\text{py}_2\text{dazaOH})\text{Cl}]^{2+}$ ,  $[\text{Co}(\text{C}_1\text{-py}_2\text{aaz})\text{Cl}]^{2+}$ ,  $[\text{Ni}_2(\text{pydaza})_2(\mu\text{-Cl})_2]^{2+}$ ,  $[\text{Cu}(\text{Hpy}_2\text{dapi})\text{Cl}]^{2+}$ ,  $[\text{Ni}(\text{py}_3\text{daza})]^{2+}$  und  $[\text{Cd}(\text{Hpy}_3\text{daza})\text{Cl}]^{2+}$  wurden jeweils als Superpositionen von zwei oder drei Perchlorationen beschrieben, deren Besetzungsgrade getrennt verfeinert wurden (in der Summe zu je 100 %). Die Messung und Berechnung der Röntgenstrukturanalyse des  $\text{Fe}_4(\mu\text{-O})_2(\text{aaz})_4\{\mu\text{-H}_2\text{aaz}(\text{CO}_2)_2\}_2^{4+}$ -Komplexes erfolgte durch Dr. Thomas Weyhermüller (Max-Planck-Institut für Bioanorganische Chemie, Mülheim). Zur Darstellung der Strukturen als ORTEP-Plot wurde das Programm *Diamond 3.1 (Vers. f)* verwendet. Die Berechnung der Puckering-Parameter erfolgte mit dem Programm *Platon*.<sup>[45]</sup>

**UV/Vis-Spektren und kinetische Untersuchungen** wurden an einem UVIKON 940/941 Zweistrahlenspektrophotometer der Firma Kontron Instruments bei 25°C in Quarzküvetten von 1 cm Kantenlänge aufgenommen. Ebenfalls wurde ein TIDAS UV-NIR/100-1 Diodenarray-Spektrometer der Firma J&M verwendet. Dabei wurde eine Tauchsonde (Strahlengang: 1 cm) der Firma HELIMA benutzt. Die Bandenlage ist durch die Wellenlänge  $\lambda$  [nm], die Absorption durch den molaren dekadischen

Extinktionskoeffizienten  $\varepsilon$  [ $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ] charakterisiert. Zur Kennzeichnung einer Schulter im UV/Vis-Spektrum wird die Abkürzung 'sh' verwendet.

Für die **Potentiometrischen Titrationsen** wurden pH/mV-Meter 713 oder 780 und pH-Einstabmessketten der Firma Metrohm AG mit interner Ag/AgCl-Referenzelektrode benutzt. 50 ml der jeweiligen Lösung wurde mit 0.1 M KOH bzw. 0.1 M HCl (Merck) unter Benutzung einer vollautomatischen Kolbenbürette Metrohm Dosimat 665 oder 765 titriert. Die Steuerung der Titrationsanlage und die automatisierte Datenaufnahme erfolgten mit dem Programm *MESLABOR*.<sup>[140]</sup> Die Ionenstärke der Lösungen wurde durch Zugabe eines Inertelektrolyten (KCl oder  $\text{KNO}_3$ ) auf 0.1 M (1.0 M) eingestellt. Vor und nach jeder Messung erfolgte eine Kalibrierung der Elektrode durch Aufnahme einer Titrationskurve einer 2 mM HCl-Lösung ( $\text{HNO}_3$ ), deren Ionenstärke ebenfalls auf 0.1 M (1.0 M) eingestellt wurde. Aus den Kalibrierungen wurde mit Hilfe des Computerprogramms *TITKURVE*<sup>[141]</sup> das Standardpotential der Elektrode ( $E^0$ ) und der  $\text{pK}_w$ -Wert ermittelt. Alle Messungen wurden in thermostatisierten Glasgefäßen bei 25°C unter Stickstoffatmosphäre (Argonatmosphäre für Titrationsen mit  $\text{Co}^{2+}$  und  $\text{Fe}^{2+}$ ) durchgeführt. Das Inertgas wurde zuvor durch eine 0.1 M KCl-Lösung geleitet. Zur Überprüfung der Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichtes bei der gewählten Mischzeit wurde jeweils eine alkalimetrische Titration acidimetrisch rücktitriert. Für die Bestimmung der  $\text{pK}_s$ -Werte sowie der Komplexstabilitätskonstanten wurden mindestens sechs Messungen durchgeführt. Da alle untersuchten Liganden eine sehr hohe Hygroskopie aufwiesen, wurden zur Titration Stammlösungen der Liganden verwendet. Auch zur Durchführung von Konkurrenztitrationen wurden Stammlösungen der Konkurrenzliganden cyclam und trien mit je 4 Äquivalenten HCl hergestellt. Zum Ansetzen der Titrationslösungen wurden ferner Metallsalzstammlösungen der Firma Merck benutzt. Diskontinuierliche Titrationsen (Batch-Verfahren) wurden in thermostatisierten Glasgefäßen bei ebenfalls 25°C durchgeführt. Die pH-Werte der Metall-Metall-Konkurrenztitrationen wurden mit einer Dreipunkt-kalibrierten Glaselektrode gemessen.

Die **Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten** (Konzentrationskonstanten) erfolgte mit dem Computerprogramm *HYPERQUAD* (Version 2006 bzw. 2008).<sup>[142]</sup> Der pH-Wert ist definiert als  $-\log[\text{H}^+]$ . Der Wert des Ionenproduktes des Wassers ( $\text{p}K_w = 13.78$  bei  $I = 0.1 \text{ M} / 1 \text{ M}$  und  $25^\circ\text{C}$ ) sowie die Metall- und Ligandkonzentrationen wurden bei den Auswertungen nicht verfeinert. In Ausnahmefällen erfolgte eine Verfeinerung der Protonenkonzentrationen. Das Standardpotential  $E^0$  der eingesetzten Elektrode wurde jeweils aus den Kalibriertitrations erhalten. Aus den bestimmten Gleichgewichtskonstanten wurden die Teilchenverteilungen mit dem Programm *HYSS 2006* berechnet.<sup>[143]</sup>

**Spektrophotometrische Titrations** wurden mit einem Tidas-UV NIR/100-1 Diodenarray-Spektrophotometer der Firma J&M mit einer HELLMA Tauchsonde durchgeführt. Hierbei wurde parallel zu einer potentiometrischen Messung an jedem Punkt der Titration ein UV/Vis-Spektrum der Titrationslösung aufgenommen. Zur spektrophotometrischen Untersuchung der diskontinuierlichen Titrations wurde das Zweistrahl-Spektrophotometer UVIKON 940/941 der Firma Kontron Instruments verwendet. Die Auswertung der spektrophotometrischen Messungen erfolgte mit dem Programm *SPECFIT*.<sup>[144]</sup> Die UV/Vis-Spektren von  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  und  $[\text{Cu}(\text{cyclam})]^{2+}$  wurden separat bestimmt und in den Auswertungen der Komplexgleichgewichte konstant vorgegeben. Die Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichts der diskontinuierlichen Titrations wurde jeweils spektrophotometrisch durch Messen der Absorption bei einer charakteristischen Wellenlänge (UVIKON) bis zur Konstanz überprüft.

**Mößbauer-Spektren** des  $\text{Fe}_4(\mu\text{-O})_2(\text{aaz})_4\{\mu\text{-H}_2\text{aaz}(\text{CO}_2)_2\}_2^{4+}$ -Komplexes wurden am Max-Planck-Institut für Bioanorganische Chemie in Mülheim auf einem konventionellen Spektrometer für  $^{57}\text{Fe}$  im Modus konstanter Beschleunigung (Eigenentwicklung) an nicht angereicherten Pulverproben gemessen. Die Proben temperatur wurde mit Hilfe eines Badkryostaten (Variox, Oxford Instruments) konstant gehalten. Die minimale experimentelle Linienbreite war 0.24 m/s (full-width at half-height). Isomerieverschiebungen sind relativ zu  $\alpha$ -Eisen bei Raumtemperatur angegeben.

Die **magnetische Suszeptibilität** des  $\text{Fe}_4(\mu\text{-O})_2(\text{aaz})_4\{\mu\text{-H}_2\text{aaz}(\text{CO}_2)_2\}_2^{4+}$ -Komplexes wurde am Max-Planck-Institut für Bioanorganische Chemie (Mülheim) mit einem SQUID-Suszeptometer (MPMS-7 von Quantum Design) von Pulverproben in Temperaturbereich 2-300 K bei einem Feld von  $B = 1$  T gemessen. Der diamagnetische Beitrag wurde mit Hilfe von Pascal'schen Konstanten berechnet und von den experimentellen Daten abgezogen, ebenso wie eventuell verwendete Beiträge von TIP (temperaturunabhängiger Paramagnetismus). Die molaren magnetischen Suszeptibilitäten ( $\chi \cdot T$ ) wurden auf der Grundlage eines Spin-Hamilton-Operators für ein symmetrisches Dimer von zwei Austausch-gekoppelten Spins  $S_i = 5/2$  simuliert:

$$\hat{H} = -2J[\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2 + g\beta(\hat{S}_1 + \hat{S}_2) \cdot \bar{B}] + \sum_{i=1,2} D[\hat{S}_{i,z}^2 - 1/3 S(S+1) + E/D(\hat{S}_{i,x}^2 - \hat{S}_{i,y}^2)]$$

wobei  $J$  die Austauschkopplungskonstante ist,  $g$  der elektronische  $g$ -Wert und  $D$  und  $E/D$  die lokalen Nullfeldaufspaltungparameter der Eisenionen. Das Programm (*julX*) wurde von Eckhard Bill entwickelt; für die Pulvermittlung wurde über ein 16-Punkte Lebedev Gitter gemittelt.

Die Bestimmung des **Spinzustands** der untersuchten Eisen- und Mangankomplexe erfolgte mittels NMR-spektroskopischer Messungen nach der Methode von Evans.<sup>[59]</sup> Dazu wurden Metallkomplexe im Konzentrationsbereich von 10 - 50 mM in einem aprotischen Lösungsmittel (Acetonitril- $d_3$ , MeOD- $d_4$ , DMSO- $d_6$ ) aus Ligand-/Metallsalzstammlösungen hergestellt. Als interner Standard wurde den Probelösungen 3 % tert-Butanol zugesetzt. Zusätzlich wurde als externer Standard eine Lösung des reinen Lösungsmittels mit ebenfalls 3 % tert-Butanol verwendet. Zunächst wurde der externe Standard in handelsüblichen NMR-Röhrchen vermessen ( $^1\text{H}$ -Experiment). Die Probelösung wurde in Kapillarröhrchen zur Schmelzpunktsbestimmung gefüllt, in das NMR-Röhrchen mit dem externen Standard zugegeben, und in einem weiteren  $^1\text{H}$ -Experiment wurde die Anzahl ungepaarter Elektronen aus der Verschiebung des Standards durch den paramagnetischen Einfluss der Probe bestimmt.

---

Die **Massenspektren** des  $[\text{LFe}^{\text{III}}(\text{OOH})]$ -Komplexes von  $\text{py}_2\text{daza}$  wurden von M. Großer auf einer Waters-LC/MS-Anlage aufgenommen, bestehend aus einem ZQ 4000-ESI-Massenspektrometer (Single-Quadrupol), einer binären Waters 1525-HPLC-Pumpe, einem Waters 2487-UV/Vis-Detektor, einem PAL-CTC-Autosampler und einem Waters In-Line Degasser AF.

## 5.3 Allgemeine Arbeitsvorschriften (AAV)

### *AAV 1: Konditionierung des Kationenaustauscherharzes*

100 g Kationenaustauscherharz DOWEX 50 W-X2 wurden - nach vorhergehendem Quellen in 500 ml Wasser über Nacht - in eine Chromatographiesäule gefüllt. Anschließend wurde mit 1 l Wasser und 0.5 l 6 M Salzsäure eluiert. Danach wurde die Säule erneut mit Wasser bis zur neutralen Reaktion des Eluats gewaschen. Nach jeder Verwendung der Trennsäule wurde diese mit 1 l 6 M Salzsäure konditioniert und anschließend mit destilliertem Wasser bis zur neutralen Reaktion des Eluats gespült.

### *AAV 2: Konditionierung des Anionenaustauscherharzes*

100 g Anionenaustauscherharz DOWEX 1-X4 wurden - nach vorhergehendem Quellen in 500 ml Wasser über Nacht - in eine Chromatographiesäule gefüllt. Anschließend wurde mit 1 l Wasser und 1 l 3 M Salzsäure eluiert. Nachdem das Harz mit destilliertem Wasser neutral gespült wurde, wurde der Anionenaustauscher mit 1 l 0.5 M Natronlauge in die OH-Form überführt und erneut mit destilliertem Wasser neutral gewaschen. Nach jeder Verwendung der Säule wurde diese zur Aufbewahrung mit 1 l 3 M Salzsäure in die Cl<sup>-</sup>-Form überführt und mit 1 l Wasser neutral gewaschen.

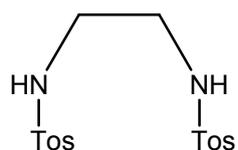
### *AAV 3: Konditionierung des SP-Sephadex C25*

50 g SP-Sephadex C25 wurden - nach vorhergehendem Quellen in 500 ml Wasser über Nacht - in eine Chromatographiesäule gefüllt und mit 1 l destilliertem Wasser gespült. Nach jeder Verwendung der Säule wurde diese mit einer 0.1 M Lösung des Elutionsmittels gespült und mit Wasser bis zur neutralen Reaktion des Eluats gewaschen.

## 5.4 Ligandsynthesen

### 5.4.1 Synthese von *daza* und seinen Derivaten

#### Synthese von N,N'-Ditosyl-1,2-ethylendiamin



Zu einer Suspension von 95.0 g (0.50 mol) *para*-Toluolsulfonsäurechlorid in 200 ml Diethylether wurde unter Eisbadkühlung eine Lösung bestehend aus 100 ml 5 M Natronlauge und 16.7 ml (0.25 mol) Ethylendiamin getropft. Die entstandene weiße Suspension wurde eine Stunde unter Eisbadkühlung und anschließend über Nacht bei RT gerührt. Der weiße Feststoff wurde abfiltriert, aus Methanol umkristallisiert und im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 84.2 g (0.23 mol), 91 %.

$^1\text{H-NMR}$  (DMSO- $d_6$ ): 7.63 (d,  $J = 8.2$  Hz, 4H); 7.38 (d,  $J = 8.2$  Hz, 4H); 2.73 (s, 4H); 2.38 (s, 6H)

$^{13}\text{C-NMR}$  (DMSO- $d_6$ ): 142.6; 137.2; 129.6; 126.4; 42.1; 20.9

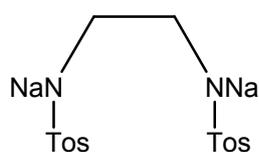
IR: 3282; 1597; 1496; 1451; 1404; 1330; 1306; 1291; 1239; 1187; 1152; 1092; 1059; 1020; 875; 817; 748; 709; 662

CHN-Analyse:  $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_2$  (368.5 g/mol)

berechnet: C 52.15 %      H 5.47 %      N 7.60 %

gefunden: C 52.09 %      H 5.28 %      N 7.61 %

#### Synthese von Dinatrium-N,N'-ditosyl-1,2-ethylendiamin



4.6 g (0.20 mol) Natrium wurden in 150 ml absolutem Methanol gelöst. Nach Zugabe von 36.8 g (0.10 mol) N,N'-Ditosyl-1,2-ethylendiamin wurde die entstandene Suspension 30 Minuten

unter Rückfluss gerührt. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt und der weiße Feststoff im HV getrocknet. Ausbeute: 40.0 g (0.097 mol), 97 %.

**<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>):** 7.47 (d, *J* = 7.6 Hz, 4H); 7.11 (d, *J* = 7.6 Hz, 4H); 2.54 (s, 4H); 2.29 (s, 6H)

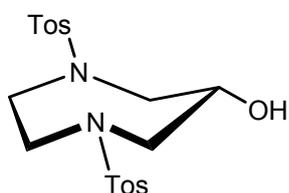
**<sup>13</sup>C-NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>):** 144.6; 137.7; 128.0; 126.2; 47.7; 20.7

**IR:** 1153; 1117; 1072; 982; 884; 844; 811; 708; 658

**CHN-Analyse:** C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>Na<sub>2</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub> (412.4 g/mol)

|            |           |          |          |
|------------|-----------|----------|----------|
| berechnet: | C 46.59 % | H 4.40 % | N 6.79 % |
| gefunden:  | C 46.53 % | H 4.42 % | N 6.60 % |

### Synthese von 1,4-Ditosyl-1,4-diazepan-6-ol



3.1 g (54.6 mmol) fein gepulverte KOH wurden in 250 ml absolutem Ethanol gelöst und zu der klaren Lösung 6.0 ml (58.4 mmol) 2,3-Dibrom-1-propanol getropft. Nach erfolgter Zugabe wurde die weiße Lösung zum Sieden erhitzt und 22.5 g (54.6 mmol) Dinatrium-N,N'-ditosyl-1,2-ethylendiamin zugegeben. Die entstandene zähe Suspension wurde 5 h unter Rückfluss gerührt und anschließend heiß abfiltriert. Nach Abkühlen des Filtrats auf 4°C über Nacht wurde der gebildete farblose, kristalline Feststoff abgetrennt und im HV getrocknet. Ausbeute: 14.4 g (33.9 mmol), 62 %.

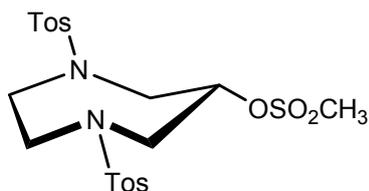
**<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>):** 7.66 (d, *J* = 8.1 Hz, 4H); 7.42 (d, *J* = 8.1 Hz, 4H); 5.30 (s, OH); 3.75 (m, 1H); 3.48 (m, 4H); 3.11 (m, 2H); 2.85 (dd, *J* = 13.9 Hz, *J* = 8.1 Hz, 2H); 2.39 (s, 6H)

**<sup>13</sup>C-NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>):** 143.2; 135.5; 129.8; 126.6; 68.4; 53.0; 49.0; 20.9

**IR:** 3506; 2978; 2920; 1597; 1492; 1443; 1399; 1330; 1297; 1265; 1150; 1116; 1085; 1036; 1011; 972; 911; 805; 745; 722; 701; 653; 610

|                     |                                       |          |          |
|---------------------|---------------------------------------|----------|----------|
| <b>CHN-Analyse:</b> | $C_{19}H_{24}N_2O_5S_2$ (424.5 g/mol) |          |          |
| berechnet:          | C 53.75 %                             | H 5.70 % | N 6.60 % |
| gefunden:           | C 53.38 %                             | H 5.52 % | N 6.31 % |

### Synthese von 1,4-Ditosyl-1,4-diazepan-6-mesylat



Zu einer Lösung von 12.5 g (29.4 mmol) 1,4-Ditosyl-1,4-diazepan-6-ol in 50 ml wasserfreiem Pyridin wurden unter Eisbadkühlung 2.3 ml (29.4 mmol) Methansulfonylchlorid getropft. Die gelbliche Suspension wurde 2 h bei RT gerührt. Anschließend erfolgte unter erneuter Eisbadkühlung Zugabe von 200 ml 3 M HCl. Das Reaktionsgemisch wurde 2 h bei RT weiter gerührt. Nach Abtrennen des weißen Niederschlags wurde dieser in 150 ml Ethanol aufgenommen und unter Rückfluss erhitzt. Die Suspension wurde heiß abfiltriert und der weiße Feststoff im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 12.5 g (24.8 mmol), 85 %.

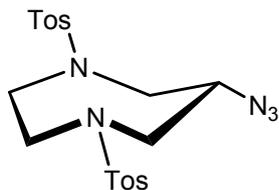
**$^1\text{H-NMR}$  (DMSO- $d_6$ ):** 7.68 (d,  $J = 8.2$  Hz, 4H); 7.43 (d,  $J = 8.2$  Hz, 4H); 4.88 (m, 1H); 3.51 (d,  $J = 5.1$  Hz, 4H); 3.39 (m, 2H); 3.28 (s, 3H); 3.23 (m, 2H); 2.40 (s, 6H)

**$^{13}\text{C-NMR}$  (DMSO- $d_6$ ):** 143.6; 135.5; 129.9; 126.7; 76.7; 51.2; 50.4; 37.8; 20.9

**IR:** 3502; 1597; 1496; 1442; 1365; 1349; 1332; 1310; 1282; 1161; 1148; 1090; 1074; 1017; 1001; 974; 950; 916; 903; 864; 807; 743; 716; 702; 652; 610

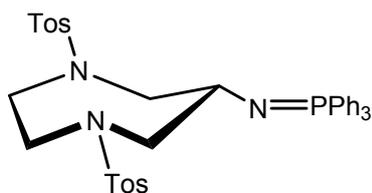
|                     |                                       |          |          |
|---------------------|---------------------------------------|----------|----------|
| <b>CHN-Analyse:</b> | $C_{20}H_{26}N_2O_7S_3$ (502.6 g/mol) |          |          |
| berechnet:          | C 47.79 %                             | H 5.21 % | N 5.57 % |
| gefunden:           | C 47.83 %                             | H 5.34 % | N 5.55 % |

### Synthese von 6-Azido-1,4-ditosyl-1,4-diazepan



5.0 g (9.9 mmol) 1,4-Ditosyl-1,4-diazepan-6-mesylat wurden in 100 ml absolutem DMF suspendiert und nach Zugabe von 2.0 g (30.8 mmol) Natriumazid bei einer Ölbadtemperatur von 115°C 48 h gerührt. Aus der zu Anfang klaren Lösung entstand eine gelbliche Suspension. Nach Abkühlen wurde der weiße Feststoff abfiltriert. Das gelbe Filtrat wurde ohne Aufarbeitung in der nächsten Stufe eingesetzt.

### Synthese von Triphenylphosphin-1,4-ditosyl-1,4-diazepan-6-imid · 0.5Aceton



Das Filtrat der letzten Stufe wurde mit 3.0 g (11.4 mmol) Triphenylphosphin versetzt und über Nacht bei RT gerührt. Der ausgefallene weiße Feststoff wurde abfiltriert und aus Aceton umkristallisiert. Ausbeute: 4.7 g (6.6 mmol), 67 %.

Durch langsames Abkühlen des in der Siedehitze in Aceton gelösten Phosphinimids erhielt man prismenförmige Kristalle, welche einer Röntgenstrukturanalyse zugeführt wurden.

**<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>):** 7.53-7.66 (m, 15H); 7.43 (d, *J* = 8.3 Hz, 4H); 7.32 (d, *J* = 8.3 Hz, 4H); 3.63 (m, 2H); 3.34 (m, 1H); 3.28 (m, 2H); 2.94 (m, 2H); 2.60 (m, 2H); 2.37 (s, 6H)

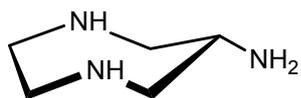
**<sup>13</sup>C-NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>):** 142.9; 135.7; 132.2; 131.9; 131.8; 131.5; 131.4; 131.2; 129.6; 128.6; 128.5; 126.4; 55.6; 55.4; 55.3; 47.8; 20.9

**<sup>31</sup>P-NMR (CDCl<sub>3</sub>):** 29.7 (s)

**IR:** 1598; 1455; 1434; 1333; 1257; 1224; 1184; 1155; 1089; 1033; 972; 913; 864; 840; 814; 750; 724; 696; 655

|                     |  |          |          |
|---------------------|--|----------|----------|
| <b>CHN-Analyse:</b> | $C_{37}H_{38}N_3O_4S_2P \cdot 0.5(CH_3)_2CO$ (712.9 g/mol) |          |          |
| berechnet:          | C 64.87 %  | H 5.80 % | N 5.90 % |
| gefunden:           | C 64.76 %  | H 6.03 % | N 6.21 % |

### Synthese von 1,4-Diazepan-6-amin-trihydrobromid (daza · 3HBr)



5.0 g (7.0 mmol) Triphenylphosphin-1,4-ditosyl-1,4-diazepan-6-imid · 0.5(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO wurden mit 100 ml konzentrierter HBr (48 %) versetzt und 3 h unter Rückfluss erhitzt bis eine klare Lösung entstand. Nach Abkühlen der Lösung wurden 150 ml Ethanol zugesetzt. Bei 4°C erhielt man einen kristallinen weißen Feststoff, welcher abfiltriert, mit wenig Ethanol gewaschen und im Hochvakuum getrocknet wurde. Ausbeute: 2.3 g (6.4 mmol), 92 %.

**<sup>1</sup>H-NMR (D<sub>2</sub>O, pH\* < 3):** 4.12 (tt, *J* = 9.4 Hz, *J* = 3.4 Hz, 1H); 3.77 (dd, *J* = 14.3 Hz, *J* = 3.4 Hz, 2H); 3.62 (m, 4H); 3.54 (dd, *J* = 14.3 Hz, *J* = 9.4 Hz, 2H)

**<sup>13</sup>C-NMR (D<sub>2</sub>O, pH\* < 3):** 49.3; 47.2; 46.0

**IR:** 2776 (br); 1526; 1465; 1448; 1429; 1391; 1299; 1265; 1229; 1180; 1127; 1050; 1020; 990; 910; 882; 864; 844; 767

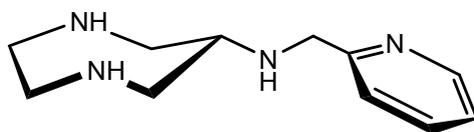
|                     |   |          |           |
|---------------------|---|----------|-----------|
| <b>CHN-Analyse:</b> | $C_5H_{13}N_3 \cdot 3HBr$ (357.9 g/mol) |          |           |
| berechnet:          | C 16.78 %                               | H 4.51 % | N 11.74 % |
| gefunden:           | C 16.75 %                               | H 4.44 % | N 11.67 % |

**Synthese von N-(2-Pyridylmethyl)-1,4-diazepan-6-amin (pydaza · 4HCl · 2H<sub>2</sub>O), N,1-Bis(2-pyridylmethyl)-1,4-diazepan-6-amin (py<sub>2</sub>daza · 5HCl · 4H<sub>2</sub>O) und N,1,4-Tris(2-pyridylmethyl)-1,4-diazepan-6-amin (py<sub>3</sub>daza · 5.5HCl · 4H<sub>2</sub>O)**

Die Suspension bestehend aus 3.0 g (8.4 mmol) daza · 3HBr in 80 ml wasserfreiem Methanol wurde unter Bildung einer klaren Lösung mit 4.7 ml (33.6 mmol, 4 Äqu.) Triethylamin versetzt. Nach Zutropfen von 10.5 ml (0.11 mol, 13 Äqu.) Pyridin-2-carbaldehyd wurde die gelbe Lösung über Nacht gerührt. Anschließend erfolgte die portionsweise Zugabe von 4.2 g (0.11 mol) NaBH<sub>4</sub> über einen Zeitraum von 10 h. Nach Hydrolyse mit 50 ml 3 M HCl wurde das Produktgemisch über einen Kationenaustauscher DOWEX 50 entsalzt (Elution der Produkte mit 6 M HCl). Der braune Rückstand wurde in wenig Wasser aufgenommen, der pH-Wert mit 3 M KOH auf ~ 9 eingestellt und 1.4 g (8.4 mmol) CuCl<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O zugegeben. Die dunkelblaue Lösung wurde auf eine SP-Sephadex C25-Säule aufgegeben. Die Elution erfolgte mit einer 0.05 M Trinatriumcitratlösung. Drei Hauptfraktionen wurden dabei getrennt (1. Fraktion: [Cupydaza]<sup>2+</sup>, 2. Fraktion: [Cupy<sub>2</sub>daza]<sup>2+</sup>, 3. Fraktion: [Cupy<sub>3</sub>daza]<sup>2+</sup>) und anschließend nacheinander über einen Kationenaustauscher DOWEX 50 entsalzt. In jedem Fall wurde die Säule mit H<sub>2</sub>O (1 l), 0.5 M HCl (1 l), 1 M HCl (1 l) und 3 M HCl (1 l) gespült, und die Produkte wurden mit 6 M HCl (2 - 3 l) eluiert. Die Lösungen wurden zur Trockne eingengt und die zum Teil stark hygroskopischen, bräunlichen Feststoffe im Hochvakuum getrocknet. Gesamtausbeute: 72 %.

*pydaza* · 4HCl · 2H<sub>2</sub>O: Ausbeute: 0.9 g (2.3 mmol), 28 %.

**Struktur:**



**<sup>1</sup>H-NMR (D<sub>2</sub>O/DCl, pH\* < 1):** 8.83 (d, *J* = 6.0 Hz, 1H); 8.65 (m, 1H); 8.19 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H); 8.08 (m, 1H); 4.62 (s, 2H); 4.03 (tt, *J* = 8.4 Hz, *J* = 2.8 Hz, 1H); 3.90 (dd, *J* = 14.4 Hz, *J* = 2.8 Hz, 2H); 3.82 (m, 4H); 3.75 (m, 2H)

**<sup>13</sup>C-NMR (D<sub>2</sub>O/DCl, pH\* < 1):** 152.8; 150.4; 144.4; 130.1; 129.7; 53.7; 49.8; 49.5; 45.6

**IR:** 2996; 2709 (br); 2309; 2080; 2006; 1614; 1543; 1472; 1435; 1389; 1317; 1234; 1148; 1040; 1001; 973; 897; 771; 619

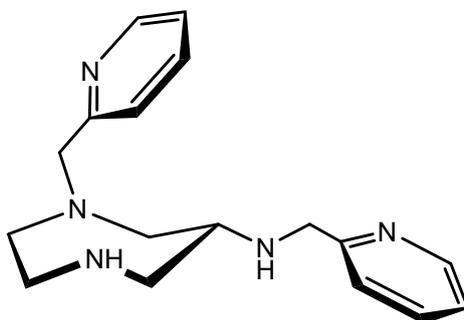
**CHN-Analyse:** C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>N<sub>4</sub> · 4HCl · 2H<sub>2</sub>O (388.2 g/mol)

berechnet: C 34.04 %      H 6.75 %      N 14.43 %

gefunden: C 34.12 %      H 6.75 %      N 14.20 %

*py<sub>2</sub>daza* · 5HCl · 4H<sub>2</sub>O: Ausbeute: 1.2 g (2.2 mmol), 26 %.

**Struktur:**



**<sup>1</sup>H-NMR (D<sub>2</sub>O/DCl, pH\* < 1):** 8.92 (d, *J* = 5.6 Hz, 1H); 8.78 (d, *J* = 6.0 Hz, 1H); 8.71 (dt, *J* = 8.0 Hz, *J* = 1.6 Hz, 1H); 8.61 (dt, *J* = 8.0 Hz, *J* = 1.6 Hz, 1H); 8.32 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H); 8.19 (t, *J* = 6.8 Hz, 1H); 8.12 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H); 8.03 (t, *J* = 6.8 Hz, 1H); 4.90 (d, *J* = 14.4 Hz, 1H); 4.84 (d, *J* = 14.4 Hz, 1H); 4.49 (d, *J* = 16.4 Hz, 1H); 4.44 (d, *J* = 16.4 Hz, 1H); 4.24 (m, 1H); 4.02 (dd, *J* = 14.4 Hz, *J* = 5.2 Hz, 1H); 3.86 (dd, *J* = 14.4 Hz, *J* = 8.0 Hz, 1H); 3.61 (dd, *J* = 14.4 Hz, *J* = 4.0 Hz, 1H); 3.52 (m, 3H); 3.14 (m, 2H)

**<sup>13</sup>C-NMR (D<sub>2</sub>O/DCl, pH\* < 1):** 154.8; 150.8; 150.5; 147.5; 146.0; 144.3; 131.6; 131.1; 130.1; 129.4; 61.6; 58.2; 58.1; 54.1; 49.8; 48.9; 48.4

**IR:** 2362 (br); 1615; 1540; 1455; 1227; 1165; 1003; 934; 764; 625; 593

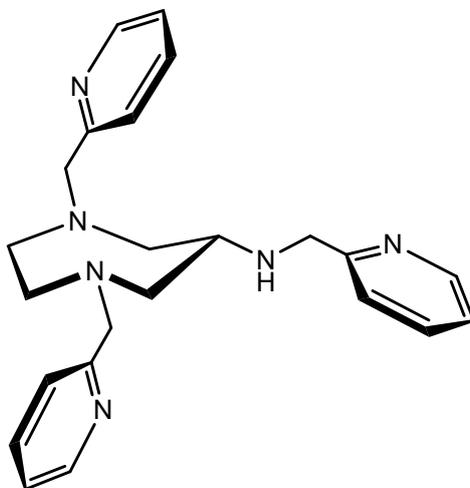
**CHN-Analyse:** C<sub>17</sub>H<sub>23</sub>N<sub>5</sub> · 5HCl · 4H<sub>2</sub>O (551.8 g/mol)

berechnet: C 37.01 %      H 6.58 %      N 12.69 %

gefunden: C 36.66 %      H 6.32 %      N 12.42 %

*py*<sub>3</sub>daza · 5.5HCl · 4H<sub>2</sub>O: Ausbeute: 1.0 g (1.5 mmol), 18 %.

**Struktur:**



**<sup>1</sup>H-NMR (D<sub>2</sub>O/DCl, pH\* < 1):** 8.92 (dd, *J* = 5.6 Hz, *J* = 1.2 Hz, 1H); 8.81 (dd, *J* = 6.0 Hz, *J* = 1.2 Hz, 2H); 8.72 (dt, *J* = 8.0 Hz, *J* = 1.6 Hz, 1H); 8.60 (dt, *J* = 8.0 Hz, *J* = 1.6 Hz, 2H); 8.38 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H); 8.18 (m, 1H); 8.14 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H); 8.04 (m, 2H); 4.86 (s, 2H); 4.53 (d, *J* = 16.0 Hz, 2H); 4.47 (d, *J* = 16.0 Hz, 2H); 4.11 (m, 1H); 3.62 (m, 4H); 3.03 (m, 4H)

**<sup>13</sup>C-NMR (D<sub>2</sub>O/DCl, pH\* < 1):** 153.6; 150.8; 150.3; 147.7; 145.7; 144.6; 132.0; 131.1; 130.5; 129.6; 61.8; 59.9; 58.1; 57.2; 48.5

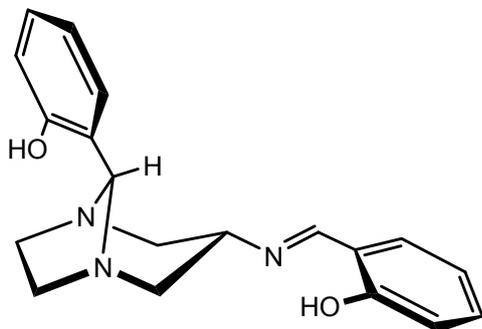
**IR:** 3377 (br); 2484 (br); 1616; 1543; 1462; 1228; 1161; 1002; 764; 624; 574

**CHN-Analyse:** C<sub>23</sub>H<sub>28</sub>N<sub>6</sub> · 5.5HCl · 4H<sub>2</sub>O (661.1 g/mol)

berechnet: C 41.79 %      H 6.33 %      N 12.71 %

gefunden: C 41.97 %      H 6.36 %      N 12.87 %

## Synthese von 2-((E)-{[8-(2-hydroxyphenyl)-1,5-diazabicyclo[3.2.1]oct-3-yl]imino}methyl)phenol (sal<sub>2</sub>daza-Imin)



Die Suspension aus 1.5 g (4.2 mmol) daza · 3HBr in 50 ml absolutem Methanol wurde unter Bildung einer klaren Lösung mit 2.3 ml (16.8 mmol, 4 Äqu.) Triethylamin versetzt. 4.4 ml (42.0 mmol, 10 Äqu.) Salicylaldehyd wurden langsam zutropft, und die Lösung wurde 2 h gerührt bis ein gelber Niederschlag ausfiel. Das Produkt wurde abfiltriert und im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 1.2 g (3.7 mmol), 88 %.

Einkristalle der Zusammensetzung sal<sub>2</sub>daza-Imin · MeOH konnten durch langsames Abkühlen einer heißen Lösung der Verbindung in Methanol erhalten werden.

**<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>):** 13.09 (s, OH); 12.06 (s, OH); 8.62 (s, 1H); 7.43 (dd, *J* = 7.6 Hz, *J* = 1.6 Hz, 1H); 7.34 (m, 1H); 7.30 (d, *J* = 7.2 Hz, 1H); 7.11 (t, *J* = 7.2 Hz, 1H); 6.92 (m, 1H); 6.89 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H); 6.75 (t, *J* = 7.2 Hz, 1H); 6.68 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H); 5.46 (s, 1H); 3.97 (m, 1H); 3.30 (d, *J* = 10.8 Hz, 2H); 3.20 (m, 2H); 3.16 (m, 2H); 2.67 (m, 2H)

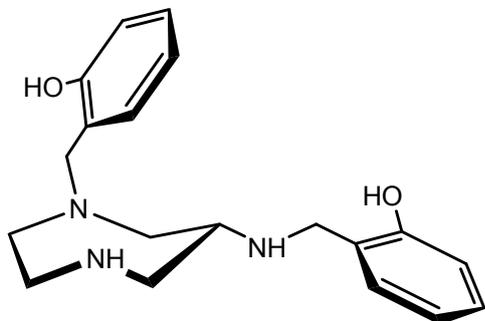
**<sup>13</sup>C-NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>):** 166.4; 160.1; 157.1; 132.4; 131.4; 129.1; 126.8; 120.5; 118.7; 118.5 (× 2); 116.3; 115.9; 86.0; 59.0; 57.5; 49.6

**IR:** 1624; 1579; 1494; 1465; 1415; 1349; 1276; 1257; 1149; 1059; 1008; 968; 854; 820; 787; 766; 746; 724; 580; 563; 552; 534; 516

**CHN-Analyse:** C<sub>19</sub>H<sub>21</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub> (323.4 g/mol)

|            |           |          |           |
|------------|-----------|----------|-----------|
| berechnet: | C 70.57 % | H 6.55 % | N 12.99 % |
| gefunden:  | C 70.37 % | H 6.64 % | N 12.89 % |

## Synthese von N,3-Bis(2-hydroxybenzyl)-1,4-diazepan-6-amin ( $\text{sal}_2\text{daza} \cdot 4\text{HCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ )



0.50 g (13.2 mmol)  $\text{NaBH}_4$  wurden in 50 ml absolutem Methanol gelöst. Dazu wurden 0.75 g (2.3 mmol) 2-((E)-{[8-(2-hydroxyphenyl)-1,5-diazabicyclo[3.2.1]oct-3-yl]imino}methyl)phenol portionsweise hinzugefügt, wobei sich die zu Anfang gelbe Lösung nach einer exothermen Reaktion schnell entfärbte. Nach Zugabe von 0.5 M HCl (20 ml) wurde das Methanol abdestilliert, und das Produkt wurde mit 1 M KOH (bis pH  $\sim$  9) gefällt. Der zähe Rückstand wurde in 3 M HCl aufgenommen. Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer lieferte einen weißen Feststoff, welcher im Hochvakuum getrocknet wurde. Ausbeute: 0.5 g (1.0 mmol), 45 %.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{D}_2\text{O}/\text{DCl}$ , pH\* < 1): 7.46 (m, 2H); 7.40 (dt,  $J = 7.2$  Hz,  $J = 1.6$  Hz, 1H); 7.32 (dd,  $J = 7.2$  Hz,  $J = 1.2$  Hz, 1H); 7.06 (m, 2H); 6.99 (m, 2H); 4.62 (d,  $J = 13.2$  Hz, 1H); 4.56 (d,  $J = 13.2$  Hz, 1H); 4.42 (m, 1H); 4.36 (m, 2H); 4.13 (m, 1H); 4.07 (m, 1H); 3.95 (m, 4H); 3.88 (m, 1H); 3.84 (m, 1H)

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{D}_2\text{O}/\text{DCl}$ , pH\* < 1): 158.5; 157.9; 135.9; 135.7; 135.0; 134.6; 123.8; 123.6; 118.9 ( $\times 2$ ); 118.5; 117.3; 60.4; 55.1; 53.4; 52.0; 48.9; 47.9; 44.2

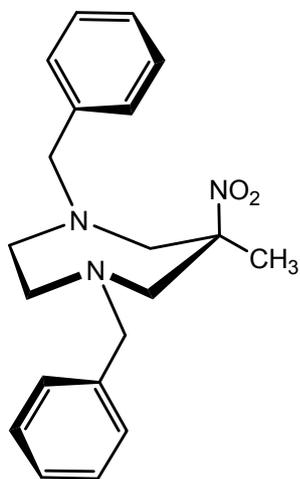
**IR:** 2950 (br); 2639 (br); 1598; 1505; 1458; 1361; 1243; 1184; 1108; 1040; 754; 675; 638; 621; 593; 582; 566; 538

**CHN-Analyse:**  $\text{C}_{19}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{O}_2 \cdot 4\text{HCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$  (491.3 g/mol)

|            |           |          |          |
|------------|-----------|----------|----------|
| berechnet: | C 46.45 % | H 6.36 % | N 8.55 % |
| gefunden:  | C 46.25 % | H 6.27 % | N 8.40 % |

## 5.4.2 *Synthese von aaz und seinen Derivaten*

### Synthese von 1,4-Dibenzyl-6-methyl-6-nitro-1,4-diazepan



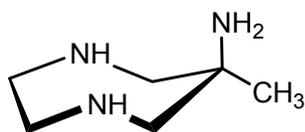
36.8 g (0.10 mol) N,N'-Dibenzylethylendiamin-diacetat und 7.3 ml (0.10 mol) Nitroethan wurden in 160 ml Ethanol unter leichtem Erwärmen gelöst. Nach Zugabe von 10.0 g (0.33 mol bezogen auf das Monomer) Paraformaldehyd wurde das Gemisch 3 h unter Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wurde abdestilliert, das schwarz-braune Öl in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> aufgenommen und mit gesättigter wässriger Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung extrahiert. Die organische Phase wurde eingeeengt und der Rückstand über eine Kieselgelsäule mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> als Elutionsmittel filtriert. Die

gelbliche Fraktion wurde gesammelt, und nach Entfernen des Lösungsmittels erhielt man das Produkt als gelbliche, ölige Flüssigkeit. Ausbeute: 25.8 g.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 7.23 (m, 10H); 3.67 (d, *J* = 13.2 Hz, 2H); 3.54 (d, *J* = 13.2 Hz, 2H); 3.52 (d, *J* = 14.0 Hz, 2H); 2.87 (d, *J* = 13.6 Hz, 2H); 2.49 (m, 4H); 1.24 (s, 3H)

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 139.0; 128.8; 128.1; 127.1; 91.3; 63.6; 63.2; 57.9; 24.1

### Synthese von 6-Methyl-1,4-diazepan-6-amin-trihydrochlorid (aaz · 3HCl · 1/3H<sub>2</sub>O)



12.5 g 1,4-Dibenzyl-6-methyl-6-nitro-1,4-diazepan wurden in 100 ml eines Ethanol/Wasser-Gemisches (9:1) mit 2.0 g Pd/C (10 %) im Autoklav bei einem Wasserstoffdruck von 5 bar

während 48 h hydriert. Nachdem das Reaktionsgemisch über Celite filtriert und am Rotationsverdampfer eingeeengt wurde, wurde das Rohprodukt mit 3 M HCl in die Hydrochloridform überführt und über einen Kationenaustauscher gereinigt (Elution mit je 1 l H<sub>2</sub>O, 0.5 M HCl, 1 M HCl und 3 M HCl). Nach Einengen der letzten Fraktion erhielt man das Produkt als farblosen Feststoff, welcher im Hochvakuum getrocknet

wurde. Ausbeute: 6.3 g (25.8 mmol), 53 % (bezogen auf eingesetztes N,N'-Dibenzyl-ethylendiamin-diacetat).

**$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{D}_2\text{O}/\text{NaOD}$ ,  $\text{pH}^* > 13$ ):** 2.88 (m, 4H); 2.80 (d,  $J = 14.0$  Hz, 2H); 2.71 (d,  $J = 14.0$  Hz, 2H); 1.10 (s, 3H)

**$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{D}_2\text{O}/\text{NaOD}$ ,  $\text{pH}^* > 13$ ):** 62.3; 56.8; 53.0; 27.7

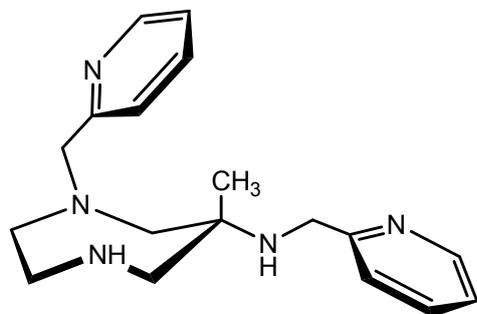
**IR:** 2934 (br); 2755 (br); 2647 (br); 2565; 1741; 1585; 1557; 1516; 1454; 1414; 1323; 1251; 1136; 1106; 1059; 963; 931; 840; 698

**CHN-Analyse:**  $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}_3 \cdot 3\text{HCl} \cdot \frac{1}{3}\text{H}_2\text{O}$  (244.6 g/mol)

berechnet: C 29.46 %      H 7.69 %      N 17.18 %

gefunden: C 29.84 %      H 7.76 %      N 16.91 %

### Synthese von N,1-Bis(2-pyridylmethyl)-6-methyl-1,4-diazepan-6-amin ( $\text{C}_1\text{-py}_2\text{aaz} \cdot x\text{HCl} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ )



3.8 g (15.5 mmol) über einen Anionenaustauscher DOWEX 1-X4 deprotoniertes  $\text{aaz} \cdot 3\text{HCl} \cdot \frac{1}{3}\text{H}_2\text{O}$  wurden in 100 ml wasserfreiem Methanol gelöst und 14.8 ml (0.155 mol, 10 Äqu.) Pyridin-2-carbaldehyd langsam zugetropft. Nach Rühren bei RT über Nacht erfolgte die portionsweise Zugabe von 5.9 g (0.155 mol)  $\text{NaBH}_4$  über einen Zeitraum von 10 h. Nach Hydrolyse mit 50 ml 3 M HCl wurde das Reaktionsgemisch über einen Kationenaustauscher DOWEX 50 entsalzt (Elution der Produkte mit 6 M HCl). Der braune Rückstand wurde in wenig Wasser aufgenommen, der pH-Wert mit 3 M KOH auf  $\sim 9$  eingestellt und 2.6 g (15.5 mmol)  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  zugegeben. Die dunkelblaue Lösung wurde auf eine SP-Sephadex C25-Säule gegeben und mit 0.05 M Trinatriumcitratlösung eluiert. Die zweite von insgesamt drei blauen Banden wurde gesammelt, über einen Kationenaustauscher entsalzt (1 l  $\text{H}_2\text{O}$ , 1 l 0.5 M HCl, 1 l 1 M HCl, 1 l 3 M HCl), und das

Produkt wurde mit 6 M HCl (3 l) eluiert. Die Lösung wurde zur Trockne eingengt und der gelb-braune, stark hygroskopische Feststoff im HV getrocknet. Ausbeute: 0.23 g.

*Anmerkung:* Während die erste Fraktion der Sephadextrennung laut NMR-Spektrum unter anderem ein einfach alkyliertes Derivat enthielt, konnte in der dritten Fraktion neben zahlreichen Verunreinigungen ein symmetrisch an den beiden endocyclischen Stickstoffatomen alkyliertes Derivat nachgewiesen werden (siehe Kristallstruktur von  $[\text{Co}(\text{C}_5\text{-py}_2\text{aaz})\text{Cl}]^{3+}$ ). Eine vollständige Aufreinigung dieser Derivate konnte allerdings auf dem Weg der Sephadextrennung nicht erreicht werden.

**$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{D}_2\text{O}/\text{DCl}$ ,  $\text{pH}^* < 1$ ):** 8.77 (m, 2H); 8.59 (t,  $J = 8.0$  Hz, 1H); 8.51 (t,  $J = 8.0$  Hz, 1H); 8.11 (m, 2H); 8.01 (t,  $J = 7.2$  Hz, 1H); 7.97 (t,  $J = 7.2$  Hz, 1H); 4.61 (d,  $J = 16.0$  Hz, 1H); 4.57 (d,  $J = 16.0$  Hz, 1H); 4.40 (d,  $J = 15.6$  Hz, 1H); 4.35 (d,  $J = 15.6$  Hz, 1H); 3.78 (d,  $J = 14.8$  Hz, 1H); 3.60 (d,  $J = 14.8$  Hz, 1H); 3.57 (m, 1H); 3.45 (m, 1H); 3.39 (d,  $J = 15.2$  Hz, 1H); 3.31 (d,  $J = 15.2$  Hz, 1H); 3.11 (m, 2H); 1.48 (s, 3H)

**$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{D}_2\text{O}/\text{DCl}$ ,  $\text{pH}^* < 1$ ):** 154.8; 152.3; 150.4; 148.7; 146.2; 144.3; 130.2; 129.9; 129.6; 129.4; 65.3; 62.2; 62.0; 54.6; 54.5; 50.2; 45.7; 23.2

**CHN-Analyse:** eine CHN-Analyse konnte aufgrund der hohen Hygroskopie des Liganden nicht erhalten werden.

### 5.4.3 *Synthese von Derivaten des cis-dapi*

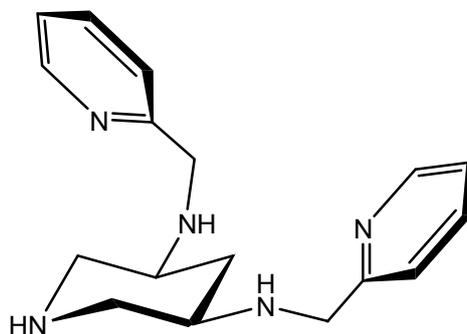
#### **Synthese von N<sup>3</sup>,N<sup>5</sup>-Bis(2-pyridylmethyl)-cis-3,5-diaminopiperidin (py<sub>2</sub>dapi · 3HCl · 7.5H<sub>2</sub>O) und N<sup>3</sup>,N<sup>5</sup>,1-Tris(2-pyridylmethyl)-cis-3,5-diaminopiperidin (py<sub>3</sub>dapi · 6HCl · 6.5H<sub>2</sub>O)**

Die Suspension bestehend aus 0.5 g (2.2 mmol) dapi · 3HCl in 30 ml wasserfreiem Methanol wurde mit 0.9 ml (6.6 mmol, 3 Äqu.) Triethylamin unter Bildung einer klaren Lösung versetzt. Nach Zutropfen von 0.4 ml (4.4 mmol, 2 Äqu.) Pyridin-2-carbaldehyd wurde die gelbe Lösung 6 h gerührt. Anschließend erfolgte die portionsweise Zugabe von 1.0 g (26.4 mmol) NaBH<sub>4</sub> über einen Zeitraum von 4 h. Nach Hydrolyse mit 50 ml 3 M HCl erfolgte die Entsalzung über einen Kationenaustauscher DOWEX 50 (Elution der Produkte mit 6 M HCl). Der braune Rückstand wurde in wenig Wasser aufgenommen, der pH-Wert mit 3 M KOH auf ~ 9 eingestellt und 0.4 g (2.2 mmol) CuCl<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O zugegeben. Die dunkelblaue Lösung wurde auf eine 2 m lange SP-Sephadex C25-Säule gegeben und durch Elution mit 0.05 M Trinatriumcitratlösung aufgetrennt. Man erhielt zwei Banden, welche gesammelt und nacheinander über einen Kationenaustauscher entsalzt wurden. In jedem Fall wurde die Säule mit H<sub>2</sub>O (1 l), 0.5 M HCl (1 l), 1 M HCl (1 l) und 3 M HCl (1 l) gespült, und die Produkte wurden mit 6 M HCl (3 l) eluiert. Die Lösungen wurden zur Trockne eingengt und die hygroskopischen, gelblichen Feststoffe im Hochvakuum getrocknet. Gesamtausbeute: 73 %.

*py*<sub>2</sub>*dapi* · 3HCl · 7.5H<sub>2</sub>O:

Ausbeute: 0.6 g (1.1 mmol), 50 %.

**Struktur:**



<sup>1</sup>H-NMR (D<sub>2</sub>O/DCl, pH\* < 1): 8.97 (d, *J* = 5.9 Hz, 2H); 8.77 (dt, *J* = 8.0 Hz, *J* = 1.5 Hz, 2H); 8.38 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H); 8.23 (dt, *J* = 6.9 Hz, *J* = 1.0 Hz, 2H); 5.05 (d, *J* = 14.3 Hz, 2H); 4.96 (d, *J* = 14.3 Hz, 2H); 4.22 (m, 2H); 4.14 (m, 2H); 3.49 (t, *J* = 12.2 Hz, 2H); 3.26 (m, 1H); 2.35 (m, 1H)

<sup>13</sup>C-NMR (D<sub>2</sub>O/DCl, pH\* < 1): 151.1; 146.3; 145.5; 131.5; 131.1; 53.5; 53.3; 48.0; 30.8

**CHN-Analyse:** C<sub>17</sub>H<sub>23</sub>N<sub>5</sub> · 3HCl · 7.5H<sub>2</sub>O (541.9 g/mol)

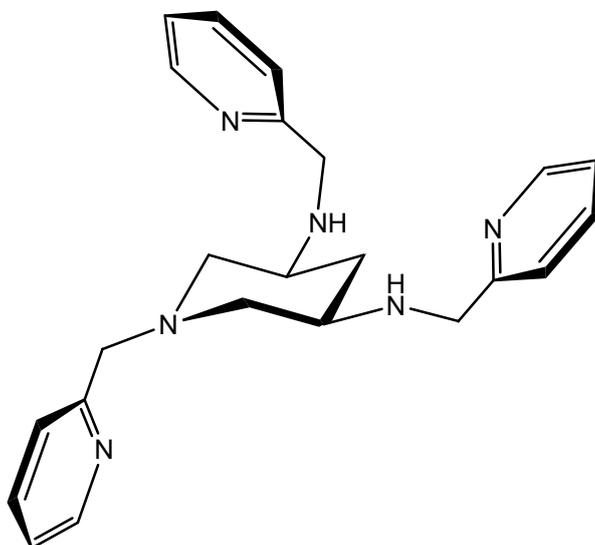
berechnet: C 37.68 %      H 7.63 %      N 12.92 %

gefunden: C 38.02 %      H 7.64 %      N 12.64 %

*py*<sub>3</sub>dapi · 6HCl · 6.5H<sub>2</sub>O:

Ausbeute: 0.35 g (0.5 mmol), 22 %.

**Struktur:**



**<sup>1</sup>H-NMR (D<sub>2</sub>O/DCl, pH\* < 1):** 8.94 (d, *J* = 5.0 Hz, 2H); 8.75 (m, 3H); 8.62 (t, *J* = 8.0 Hz, 1H); 8.35 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H); 8.21 (t, *J* = 6.8 Hz, 2H); 8.09 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H); 8.03 (m, 1H); 4.97 (d, *J* = 14.4 Hz, 2H); 4.88 (d, *J* = 14.4 Hz, 2H); 4.37 (s, 2H); 4.07 (m, 2H); 3.52 (m, 2H); 3.09 (m, 1H); 2.83 (m, 2H); 2.01 (m, 1H)

**<sup>13</sup>C-NMR (D<sub>2</sub>O/DCl, pH\* < 1):** 154.4; 151.0; 150.0; 146.4; 145.7; 143.9; 131.5; 131.0; 129.6; 129.0; 59.4; 56.1; 55.2; 47.8; 31.7

**CHN-Analyse:** C<sub>23</sub>H<sub>28</sub>N<sub>6</sub> · 6HCl · 6.5H<sub>2</sub>O (724.4 g/mol)

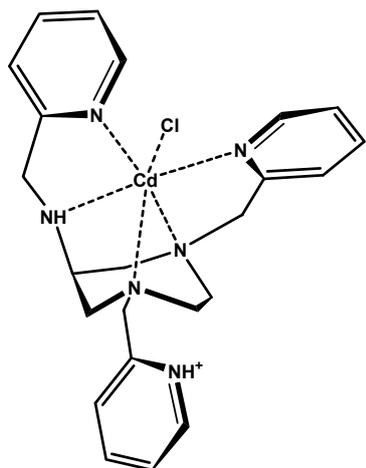
berechnet: C 38.14 %      H 6.54 %      N 11.60 %

gefunden: C 37.56 %      H 6.46 %      N 12.01 %

## 5.5 Metallkomplexsynthesen

### 5.5.1 Synthese von Cd(II)-Komplexen

#### Synthese von $[\text{Cd}(\text{Hpy}_3\text{daza})\text{Cl}](\text{ClO}_4)_2$



18 mg (0.08 mmol)  $\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  wurden zu einer Lösung von 50 mg (0.08 mmol)  $\text{py}_3\text{daza} \cdot 5.5\text{HCl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  in 2 ml Wasser gegeben. Der pH-Wert wurde mit 0.1 M NaOH auf  $\sim 2.5$  eingestellt. 0.5 g  $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (3.6 mmol) wurden ebenfalls in 2 ml Wasser gelöst, und beide Lösungen wurden vereinigt. Die Suspension wurde erhitzt bis eine klare Lösung entstand. Durch langsames Abkühlen auf RT erhielt man  $[\text{Cd}(\text{Hpy}_3\text{daza})\text{Cl}](\text{ClO}_4)_2$  als farblose, prismenförmige Kristalle, welche einer Röntgenstrukturanalyse unterzogen wurden.

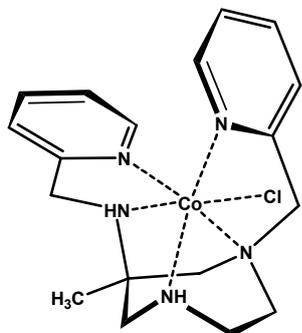
**IR:** 3273; 2358; 1602; 1538; 1468; 1438; 1358; 1063; 921; 765; 619; 545; 532; 518

**CHN-Analyse:**  $\text{C}_{23}\text{H}_{29}\text{CdCl}_3\text{N}_6\text{O}_8$  (736.3 g/mol)

|            |           |          |           |
|------------|-----------|----------|-----------|
| berechnet: | C 37.52 % | H 3.97 % | N 11.41 % |
| gefunden:  | C 37.39 % | H 3.82 % | N 11.10 % |

## 5.5.2 Synthese von Co(III)-Komplexen

### Synthese von $[\text{Co}(\text{C}_1\text{-py}_2\text{aaz})\text{Cl}](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$



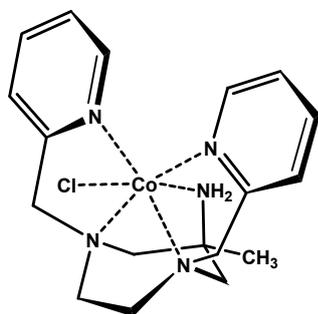
50 mg  $\text{C}_1\text{-py}_2\text{aaz} \cdot x\text{HCl} \cdot y\text{H}_2\text{O}$  wurden in 2 ml Wasser gelöst und mit 21 mg (0.09 mmol)  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  versetzt. Nach Zugabe von 0.2 g (1.42 mmol)  $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  wurde die Lösung 2 h an der Luft gerührt. Durch langsames Abdampfen des Lösungsmittels über mehrere Tage erhielt man rote, prismenförmige Kristalle, welche einer Röntgenstrukturanalyse zugeführt wurden.

**IR:** 3618; 3546; 3178; 1642; 1610; 1478; 1443; 1425; 1378; 1316; 1076; 930; 903; 888; 864; 807; 776; 762; 723; 620

**CHN-Analyse:**  $\text{C}_{18}\text{H}_{25}\text{Cl}_3\text{CoN}_5\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (622.7 g/mol)

|            |           |          |           |
|------------|-----------|----------|-----------|
| berechnet: | C 34.72 % | H 4.37 % | N 11.25 % |
| gefunden:  | C 34.66 % | H 4.38 % | N 10.96 % |

### Synthese von $[\text{Co}(\text{C}_5\text{-py}_2\text{aaz})\text{Cl}](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$



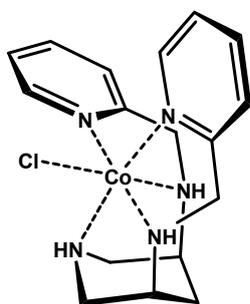
Die in der Synthese von  $\text{C}_1\text{-py}_2\text{aaz} \cdot x\text{HCl} \cdot y\text{H}_2\text{O}$  bei der Trennung über die Sephadexsäule erhaltene dritte Fraktion wurde am Kationenaustauscher entsalzt. Mit 50 mg des so erhaltenen Produktes konnten nach der gleichen Methode wie für  $[\text{Co}(\text{C}_1\text{-py}_2\text{aaz})\text{Cl}](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  rote, prismenförmige Einkristalle gewonnen werden, welche für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.

**IR:** 3553; 3228; 3127; 1610; 1476; 1447; 1305; 1067; 934; 884; 868; 829; 806; 763; 724; 656

|                     |  |          |           |
|---------------------|--|----------|-----------|
| <b>CHN-Analyse:</b> | $C_{18}H_{25}Cl_3CoN_5O_8 \cdot 1.5H_2O$ (631.7 g/mol) |          |           |
| berechnet:          | C 34.22 %  | H 4.47 % | N 11.09 % |
| gefunden:           | C 34.37 %  | H 4.36 % | N 10.88 % |

(Die Röntgenstrukturanalyse ergab für den Komplex die Zusammensetzung  $C_{18}H_{25}Cl_3CoN_5O_8 \cdot H_2O$ )

### Synthese von $[Co(py_2dapi)Cl](ClO_4)_2$

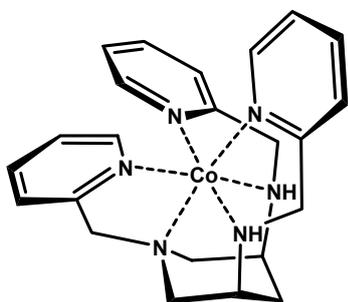


50 mg (0.09 mmol)  $py_2dapi \cdot 3HCl \cdot 7.5H_2O$  wurden in 2 ml Wasser gelöst und der pH-Wert der Lösung mit 0.5 M NaOH auf  $\sim 5$  eingestellt. 21 mg (0.09 mmol)  $CoCl_2 \cdot 6H_2O$  wurden hinzugefügt, wonach eine orange-gelbe Lösung entstand. Nach Einleiten von reinem Sauerstoff für 1 h war ein Farbumschlag nach dunkelrot zu erkennen. 1 ml 1 M  $HClO_4$  wurden zugegeben, so dass ein pH-Wert von  $\sim 1$  resultierte. Durch langsames Verdunsten des Lösungsmittels an der Luft erhielt man 21 mg (0.04 mmol, 40 %) rote, prismenförmige Kristalle, welche mittels Röntgenstrukturanalyse charakterisiert wurden.

**IR:** 3246; 3201; 1611; 1475; 1442; 1407; 1375; 1283; 1228; 1071; 1029; 954; 931; 918; 896; 858; 827; 768; 716; 620; 561

|                     |  |          |           |
|---------------------|--|----------|-----------|
| <b>CHN-Analyse:</b> | $C_{17}H_{23}Cl_3CoN_5O_8$ (590.7 g/mol) |          |           |
| berechnet:          | C 34.57 %                                | H 3.93 % | N 11.86 % |
| gefunden:           | C 34.27 %                                | H 4.25 % | N 11.65 % |

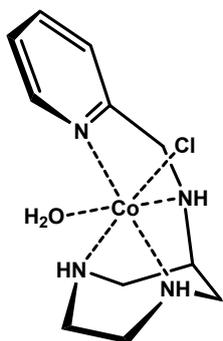
### Synthese von $[\text{Co}(\text{py}_3\text{dapi})][\text{CoCl}_4]\text{ClO}_4$



Der Komplex wurde ausgehend von 50 mg (0.07 mmol)  $\text{py}_3\text{dapi} \cdot 6\text{HCl} \cdot 6.5\text{H}_2\text{O}$  und 34 mg (0.14 mmol)  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  unter Verwendung der Versuchsvorschrift von  $[\text{Co}(\text{py}_2\text{dapi})\text{Cl}](\text{ClO}_4)_2$  synthetisiert. Aus der tiefroten Lösung kristallisierten wenige prismenförmige Einkristalle, welche einer Röntgenstrukturanalyse zugeführt wurden.

**IR:** 3135; 1613; 1477; 1440; 1286; 1085; 1012; 993; 936; 899; 886; 828; 789; 760; 718; 700; 620; 562

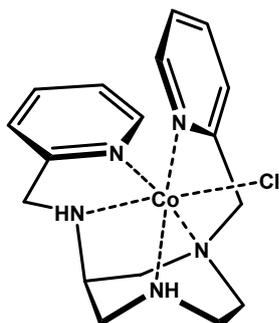
### Synthese von $[\text{Co}(\text{pydaza})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}](\text{ClO}_4)_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$



Der Komplex wurde ausgehend von 50 mg (0.13 mmol)  $\text{pydaza} \cdot 4\text{HCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  und 31 mg (0.13 mmol)  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  entsprechend der Synthesevorschrift für  $[\text{Co}(\text{py}_2\text{dapi})\text{Cl}](\text{ClO}_4)_2$  erhalten. Die durch langsames Eindampfen der Lösung an der Luft erhaltenen roten Einkristalle konnten mittels Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden.

**IR:** 3479 (br); 3182; 1613; 1482; 1436; 1361; 1291; 1226; 1052; 980; 827; 805; 775; 619; 587

### Synthese von $[\text{Co}(\text{py}_2\text{daza})\text{Cl}](\text{ClO}_4)_2$



Der Komplex wurde hergestellt ausgehend von 100 mg (0.18 mmol)  $\text{py}_2\text{daza} \cdot 5\text{HCl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  und 43 mg (0.18 mmol)  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  unter Verwendung der Synthesevorschrift des  $[\text{Co}(\text{py}_2\text{dapi})\text{Cl}](\text{ClO}_4)_2$ -Komplexes. Durch langsames Abdampfen des Lösungsmittels an der Luft erhielt man rote,

prismenförmige Einkristalle, welche für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.

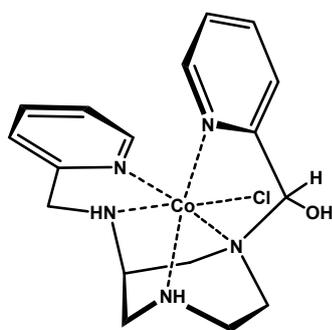
**IR:** 3210; 2360; 2341; 1610; 1478; 1445; 1375; 1315; 1290; 1229; 1068; 948; 905; 811; 785; 762; 720; 689; 619

**CHN-Analyse:**  $C_{17}H_{23}Cl_3CoN_5O_8 \cdot 0.5H_2O$  (599.7 g/mol)

berechnet: C 34.05 % H 4.03 % N 11.68 %

gefunden: C 33.87 % H 3.76 % N 11.32 %

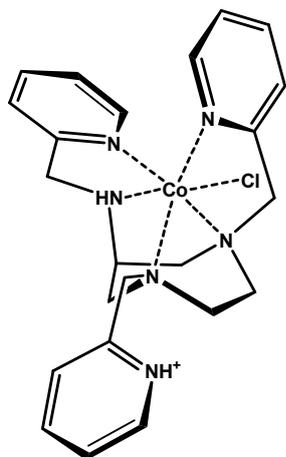
### Synthese von $[Co(py_2dazaOH)Cl](ClO_4)Br$



50 mg (0.09 mmol)  $py_2daza \cdot 5HCl \cdot 4H_2O$  wurden in 2 ml Wasser gelöst und der pH-Wert mit 0.5 M NaOH auf  $\sim 9$  eingestellt. 21 mg (0.09 mmol)  $CoCl_2 \cdot 6H_2O$  wurden unter Bildung einer orange-gelben Lösung hinzugefügt. Diese wurde 24 h an der Luft gerührt, und 1 ml 1 M  $HClO_4$  wurden hinzugegeben. Durch langsames Abdampfen des Lösungsmittels erhielt man Kristalle, welche allerdings nicht für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Durch Wiederauflösen der Kristalle in 1 ml Wasser und Zugabe von 1 ml 1 M HBr konnten nach Stehen lassen an der Luft über mehrere Wochen wenige rote Einkristalle erhalten werden, welche mittels Röntgenstrukturanalyse charakterisiert wurden.

**IR:** 3283 (br); 3075; 1608; 1478; 1445; 1368; 1289; 1241; 1133; 1088; 1057; 1021; 963; 915; 769; 695; 660; 621; 586

### Synthese von $[\text{Co}(\text{Hpy}_3\text{daza})\text{Cl}](\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$



Der Komplex wurde ausgehend von 50 mg (0.08 mmol)  $\text{py}_3\text{daza} \cdot 5.5\text{HCl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  und 19 mg (0.08 mmol)  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  entsprechend der Synthesevorschrift des  $[\text{Co}(\text{py}_2\text{dapi})\text{Cl}](\text{ClO}_4)_2$ -Komplexes (bei  $\text{pH} < 3$ ) hergestellt, wobei rote, prismenförmige Kristalle erhalten wurden, welche für eine Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignet waren.

#### CHN-Analyse:

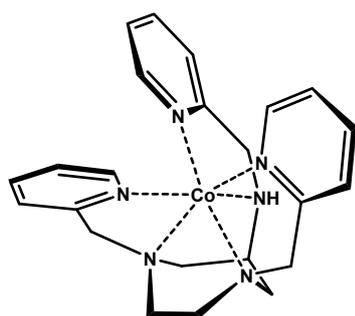
$\text{C}_{23}\text{H}_{29}\text{CoN}_6\text{Cl}_4\text{O}_{12}$  (782.3 g/mol)

berechnet: C 35.31 %      H 3.74 %      N 10.74 %

gefunden: C 35.79 %      H 3.91 %      N 10.79 %

*Anmerkung:* Die Elementaranalyse ohne Kristallwasser wurde nach Trocknen ausgewählter Kristalle im Hochvakuum erhalten. Im Bulk lagen laut CHN-Analyse Kristalle der Zusammensetzung  $[\text{Co}(\text{py}_3\text{daza})](\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  vor.

### Synthese von $[\text{Co}(\text{py}_3\text{daza})](\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$



Der Komplex wurde ausgehend von 50 mg (0.08 mmol)  $\text{py}_3\text{daza} \cdot 5.5\text{HCl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  und 19 mg (0.08 mmol)  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  nach der Synthesevorschrift des  $[\text{Co}(\text{C}_1\text{-py}_2\text{aaz})\text{Cl}](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -Komplexes bei  $\text{pH} \sim 5$  hergestellt. Man erhielt 35 mg (0.05 mmol, 57 %) rote, stark verwachsene, plättchenförmige Kristalle, welche nicht für eine

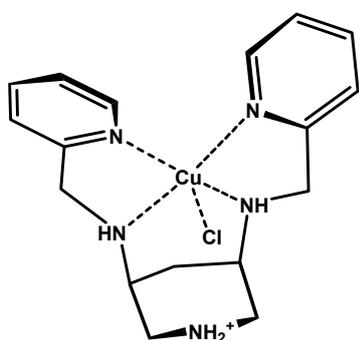
Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.

**IR:** 2361; 1613; 1475; 1438; 1294; 1072; 931; 891; 822; 802; 764; 711; 655; 619; 577

|                     |  |          |           |
|---------------------|--|----------|-----------|
| <b>CHN-Analyse:</b> | $C_{23}H_{28}CoN_6Cl_3O_{12} \cdot H_2O$ (763.8 g/mol) |          |           |
| berechnet:          | C 36.18 %  | H 3.96 % | N 11.00 % |
| gefunden:           | C 36.07 %  | H 3.70 % | N 10.95 % |

### 5.5.3 Synthese von Cu(II)-Komplexen

#### Synthese von $[Cu(Hpy_2dapi)Cl](ClO_4)_2$



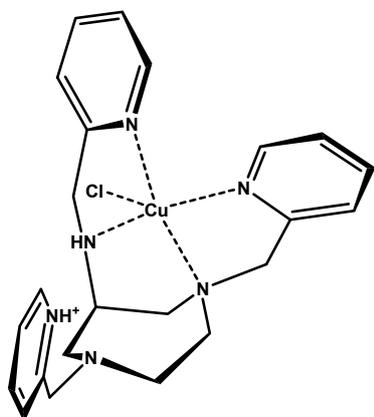
15 mg (0.09 mmol)  $CuCl_2 \cdot 2H_2O$  wurden zu einer Lösung aus 50 mg (0.09 mmol)  $py_2dapi \cdot 3HCl \cdot 7.5H_2O$  in 2 ml Wasser (pH  $\sim$  1) gegeben. 0.5 g (3.56 mmol)  $NaClO_4 \cdot H_2O$  wurden ebenfalls in 2 ml Wasser gelöst, und beide Lösungen wurden vereinigt. Nach langsamem Eindampfen der Lösung über mehrere Wochen erhielt man blaue

Kristalle, welche abfiltriert, an der Luft getrocknet und einer Röntgenstrukturanalyse zugeführt wurden. Ausbeute: 23 mg (0.04 mmol), 43 %.

**IR:** 3178; 1611; 1449; 1268; 1216; 1040; 920; 862; 774; 757; 732; 652; 619; 555

|                     |  |          |           |
|---------------------|--|----------|-----------|
| <b>CHN-Analyse:</b> | $C_{17}H_{24}Cl_3CuN_5O_8$ (596.3 g/mol) |          |           |
| berechnet:          | C 34.24 %                                | H 4.06 % | N 11.75 % |
| gefunden:           | C 34.19 %                                | H 4.46 % | N 11.38 % |

### Synthese von $[\text{Cu}(\text{Hpy}_3\text{daza})\text{Cl}](\text{ClO}_4)_2 \cdot 0.75\text{H}_2\text{O}$



Der Komplex wurde ausgehend von 14 mg (0.08 mmol)  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  und 50 mg (0.08 mmol)  $\text{py}_3\text{daza} \cdot 5.5\text{HCl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  unter Verwendung der Synthesevorschrift für  $[\text{Cu}(\text{Hpy}_2\text{dapi})\text{Cl}](\text{ClO}_4)_2$  hergestellt. Nach Abdampfen des Lösungsmittels über mehrere Tage erhielt man blaue, nadelförmige Kristalle, welche mittels Röntgenstrukturanalyse charakterisiert wurden. Ausbeute: 24 mg (0.03 mmol), 43 %.

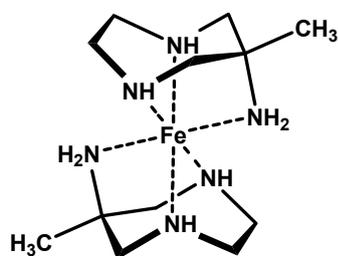
**IR:** 3234; 2928 (br); 1610; 1524; 1461; 1349; 1288; 1164; 1063; 972; 929; 834; 763; 702; 652; 620; 579

**CHN-Analyse:**  $\text{C}_{23}\text{H}_{29}\text{Cl}_3\text{CuN}_6\text{O}_8 \cdot 0.75\text{H}_2\text{O}$  (700.9 g/mol)

|            |           |          |           |
|------------|-----------|----------|-----------|
| berechnet: | C 39.41 % | H 4.39 % | N 11.99 % |
| gefunden:  | C 39.24 % | H 4.29 % | N 11.66 % |

### 5.5.4 Synthese von Fe(III)-Komplexen

#### Synthese von $[\text{Fe}(\text{aaz})_2](\text{ClO}_4)_3 \cdot 0.75\text{CH}_3\text{CN} \cdot 0.5\text{MeOH}$



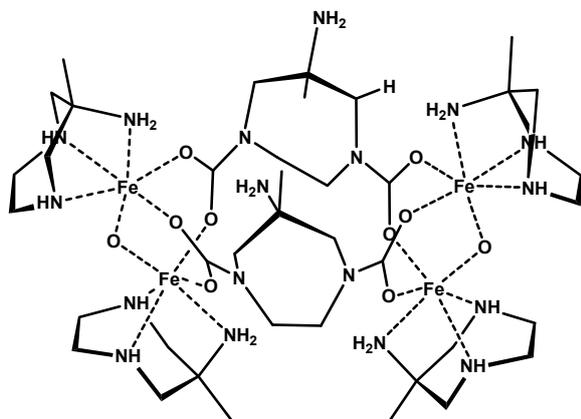
95 mg (0.39 mmol) über einen Anionenaustauscher DOWEX 1-X4 deprotoniertes  $\text{aaz} \cdot 3\text{HCl} \cdot \frac{1}{3}\text{H}_2\text{O}$  wurden in 3 ml Methanol gelöst und 90 mg (0.19 mmol)  $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  gelöst in 3 ml Acetonitril zugegeben. Die orange-rote Lösung wurde in einem offenen Gefäß in einen Exsikkator gestellt, in dem sich in einem separaten Becherglas Essigsäureethylester (50 ml) befand. Nach drei Tagen erhielt man orange Kristalle, welche einer Röntgenstrukturanalyse zugeführt wurden. Ausbeute: 60 mg (0.09 mmol), 47 % (bezogen auf Fe).

**IR:** 3254 (br); 1588; 1494; 1465; 1426; 1370; 1220; 1043 (br); 1000; 970; 928; 824; 761; 692; 620

**CHN-Analyse:**  $\text{FeC}_{12}\text{H}_{30}\text{N}_6\text{Cl}_3\text{O}_{12} \cdot 0.75\text{CH}_3\text{CN} \cdot 0.5\text{MeOH}$  (659.4 g/mol)  
 berechnet: C 25.50 %      H 5.24 %      N 14.34 %  
 gefunden: C 25.86 %      H 5.16 %      N 14.39 %

*Anmerkung:* In der Röntgenstrukturanalyse mussten die Lösungsmittelmoleküle aufgrund der starken Fehlordnung mit der in Platon<sup>[45]</sup> implementierten SQUEEZE-Option entfernt werden, verfeinert wurde anschließend nur die Struktur der Zusammensetzung  $[\text{Fe}(\text{aaz})_2](\text{ClO}_4)_3$ .

### Synthese von $\text{Fe}_4(\mu\text{-O})_2(\text{aaz})_4\{\mu\text{-H}_2\text{aaz}(\text{CO}_2)_2\}_2(\text{ClO}_4)_4 \cdot 6\text{MeOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$



50 mg (0.39 mmol) über einen Anionen-austauscher DOWEX 1-X4 deprotoniertes aaz wurden in 3 ml Methanol gelöst und anschließend während 30 Minuten mit  $\text{CO}_2$  begast. Zu dieser Lösung gab man 113 mg (0.39 mmol)  $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  gelöst in 2.5 ml Acetonitril. Anschließend gab man

nochmals 50 mg (0.39 mmol) aaz zum Reaktionsgemisch. Die resultierende klare, gelbbraune Lösung wurde in einem offenen Gefäß in einen Exsikkator gestellt, in dem sich in einem separaten Glas Essigsäureethylester (50 ml) befand. Innerhalb von 24 h bildeten sich gelb-braune Kristalle, welche abfiltriert und im Vakuum getrocknet wurden. Ausbeute: 120 mg (0.07 mmol), 70 % (bezogen auf Fe).

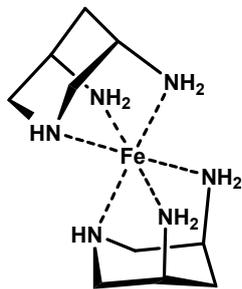
**IR:** 3317; 3282; 2880; 1598; 1514; 1456; 1424; 1372; 1318; 1279; 1236; 1156; 1069; 982; 925; 906; 829; 789; 744; 709; 683; 620

**CHN-Analyse:**  $\text{C}_{40}\text{H}_{86}\text{Cl}_4\text{Fe}_4\text{N}_{18}\text{O}_{26} \cdot 3\text{MeOH} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (1750.6 g/mol)

|            |           |          |           |
|------------|-----------|----------|-----------|
| berechnet: | C 29.50 % | H 5.99 % | N 14.40 % |
| gefunden:  | C 29.68 % | H 5.68 % | N 14.37 % |

*Anmerkung:* Kristalle der Zusammensetzung  $\text{Fe}_4(\mu\text{-O})_2(\text{aaz})_4\{\mu\text{-H}_2\text{aaz}(\text{CO}_2)_2\}_2(\text{ClO}_4)_4 \cdot 6\text{MeOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  verwittern leicht; sie wurden deshalb für die Röntgenstrukturanalyse direkt der Lösung entnommen.

### Synthese von $[\text{Fe}(\text{dapi})_2](\text{ClO}_4)_3$



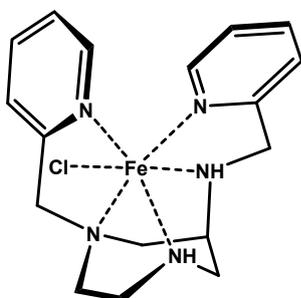
Der Komplex wurde hergestellt ausgehend von 45 mg (0.39 mmol) *cis*-dapi und 90 mg (0.19 mmol)  $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  entsprechend der Synthesevorschrift für  $[\text{Fe}(\text{aaz})_2](\text{ClO}_4)_3 \cdot 0.75 \text{CH}_3\text{CN} \cdot 0.5\text{MeOH}$ . Nach einigen Wochen erhielt man wenige orangefarbene Kristalle, welche einer Röntgenstrukturanalyse zugeführt wurden.

**IR:** 3257; 1602; 1484; 1419; 1366; 1290; 1121; 1052; 938; 911; 882; 758; 618; 583; 544

**CHN-Analyse:**  $\text{C}_{10}\text{H}_{26}\text{Cl}_3\text{FeN}_6\text{O}_{12}$  (584.6 g/mol)

|            |           |          |           |
|------------|-----------|----------|-----------|
| berechnet: | C 20.55 % | H 4.48 % | N 14.38 % |
| gefunden:  | C 20.70 % | H 4.42 % | N 14.11 % |

### Synthese von $[\text{Fe}(\text{py}_2\text{daza})\text{Cl}](\text{ClO}_4)_2$



138 mg (0.25 mmol)  $\text{py}_2\text{daza} \cdot 5\text{HCl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  wurden über einen Anionenaustauscher DOWEX 1-X4 deprotoniert und in 2 ml Methanol gelöst. Dazu gab man 115 mg (0.25 mmol)  $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  gelöst in 2 ml Acetonitril. Die orange Lösung wurde in einem Exsikkator über ein Essigsäureethylesterbad gestellt. Nach einigen Tagen erhielt man orangefarbene Kristalle, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Ausbeute: 40 mg (0.07 mmol), 27 %.

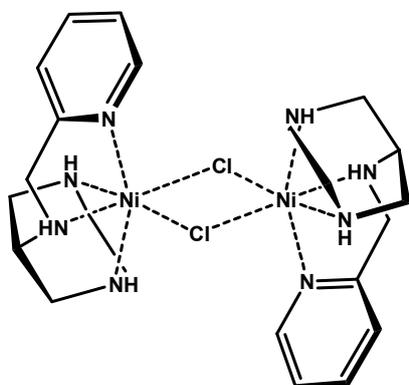
**IR:** 3247; 1609; 1481; 1446; 1381; 1295; 1075; 1024; 944; 924; 899; 853; 823; 801; 780; 765; 721; 653; 620; 553

**CHN-Analyse:**  $\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{Cl}_3\text{FeN}_5\text{O}_8$  (587.6 g/mol)

|            |           |          |           |
|------------|-----------|----------|-----------|
| berechnet: | C 34.75 % | H 3.95 % | N 11.92 % |
| gefunden:  | C 35.27 % | H 4.26 % | N 11.72 % |

### 5.5.5 Synthese von Ni(II)-Komplexen

#### Synthese von $[\text{Ni}_2(\text{pydaza})_2(\mu\text{-Cl})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot (\text{CH}_3)_2\text{CO}$

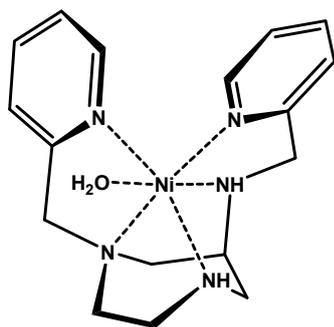


93 mg (0.24 mmol) über einen Anionenaustauscher deprotoniertes pydaza  $\cdot$  4HCl  $\cdot$  2H<sub>2</sub>O wurden in 4 ml Methanol gelöst. Hierzu gab man eine Lösung bestehend aus 57 mg (0.24 mmol) NiCl<sub>2</sub>  $\cdot$  6H<sub>2</sub>O in 3 ml Acetonitril. Nach Zugabe von 34 mg (0.24 mmol) NaClO<sub>4</sub>  $\cdot$  H<sub>2</sub>O ließ man die violette Lösung zur Trockne eindampfen. Der Niederschlag wurde in Aceton wieder

gelöst und erneutes langsames Verdunsten des Lösungsmittels lieferte prismenförmige, blau-violette Kristalle, welche mittels Röntgenstrukturanalyse untersucht wurden.

**IR:** 3328; 3283; 2917; 2361; 2334; 1636; 1608; 1572; 1456; 1434; 1331; 1290; 1142; 1072; 979; 900; 756; 717; 669; 647; 620; 586; 563; 551; 524; 517

#### Synthese von $[\text{Ni}(\text{py}_2\text{daza})(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_2$



Zu einer Lösung von 43 mg (0.18 mmol) NiCl<sub>2</sub>  $\cdot$  6H<sub>2</sub>O in 2 ml H<sub>2</sub>O gab man eine Lösung bestehend aus 100 mg (0.18 mmol) py<sub>2</sub>daza  $\cdot$  5HCl  $\cdot$  4H<sub>2</sub>O in 2 ml H<sub>2</sub>O. Die Lösung wurde 5 min auf 60°C erhitzt (Farbänderung nach violett) und 1 M HClO<sub>4</sub> wurde hinzugefügt bis pH  $\sim$  1. Durch langsames Abkühlen der Lösung auf RT erhielt man violette,

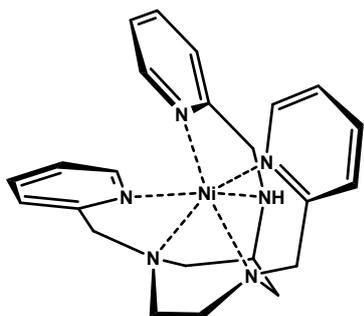
prismenförmige Kristalle, welche abfiltriert, an der Luft getrocknet und mittels Röntgenstrukturanalyse charakterisiert wurden. Ausbeute: 53 mg (0.10 mmol), 55 %.

**IR:** 3423; 3327; 3278; 2358; 1606; 1571; 1483; 1435; 1297; 1051; 983; 917; 894; 858; 824; 796; 768; 728; 668; 620; 580

**CHN-Analyse:**  $C_{17}H_{25}Cl_2N_5NiO_9$  (537.0 g/mol)

|            |           |          |           |
|------------|-----------|----------|-----------|
| berechnet: | C 35.63 % | H 4.40 % | N 12.22 % |
| gefunden:  | C 35.38 % | H 4.30 % | N 11.91 % |

### Synthese von $[Ni(py_3daza)](ClO_4)_2 \cdot 0.4H_2O$



Die Synthese erfolgte ausgehend von 50 mg (0.08 mmol)  $py_3daza \cdot 5.5HCl \cdot 4H_2O$  und 19 mg (0.08 mmol)  $NiCl_2 \cdot 6H_2O$  in Anlehnung an die Versuchsvorschrift des  $[Ni(py_2daza)(H_2O)]$ -Komplexes. Man erhielt violette Kristalle, die abfiltriert, an der Luft getrocknet und mittels Röntgenstrukturanalyse untersucht wurden. Ausbeute: 30 mg (0.05 mmol), 57 %.

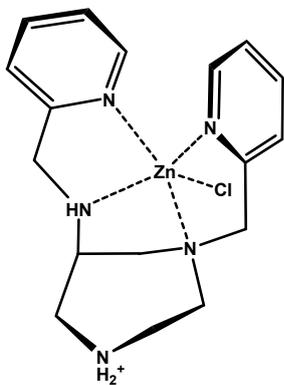
**IR:** 3296; 2930 (br); 2360; 1607; 1569; 1471; 1432; 1302; 1284; 1161; 1078; 1020; 934; 870; 832; 790; 762; 718; 649; 619

**CHN-Analyse:**  $C_{23}H_{28}Cl_2N_6NiO_8 \cdot 0.4H_2O$  (653.3 g/mol)

|            |           |          |           |
|------------|-----------|----------|-----------|
| berechnet: | C 42.28 % | H 4.44 % | N 12.86 % |
| gefunden:  | C 41.98 % | H 4.08 % | N 12.76 % |

### 5.5.6 Synthese von Zn(II)-Komplexen

#### Synthese von $[\text{Zn}(\text{Hpy}_2\text{daza})\text{Cl}][\text{ZnCl}_4] \cdot 0.8\text{H}_2\text{O}$



Zu einer Lösung aus 100 mg (0.18 mmol)  $\text{py}_2\text{daza} \cdot 5\text{HCl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  in 2 ml  $\text{H}_2\text{O}$  (pH  $\sim$  3) wurden 25 mg (0.18 mmol)  $\text{ZnCl}_2$  gegeben. Die farblose Lösung wurde mit Ethanol versetzt, und das Lösungsmittel liess man über mehrere Tage langsam eindampfen. Man erhielt farblose, prismenförmige Kristalle, welche abfiltriert und im Hochvakuum getrocknet wurden. Zur Charakterisierung mittels Röntgenstrukturanalyse wurden die

Kristalle direkt der Lösung entnommen.

**IR:** 3184; 2977; 2357; 1608; 1588; 1573; 1486; 1441; 1342; 1299; 1157; 1140; 1092; 1065; 1053; 1024; 938; 855; 829; 765; 738; 712; 648; 582; 567

**CHN-Analyse:**  $\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{Cl}_5\text{N}_5\text{Zn}_2$  (606.4 g/mol)

|            |           |          |           |
|------------|-----------|----------|-----------|
| berechnet: | C 33.67 % | H 3.99 % | N 11.55 % |
| gefunden:  | C 34.02 % | H 3.85 % | N 11.25 % |

(Die Röntgenstrukturanalyse ergab für den Komplex die Zusammensetzung  $\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{Cl}_5\text{N}_5\text{Zn}_2 \cdot 0.8\text{H}_2\text{O}$ )

# Kristallographischer Anhang

## Triphenylphosphin-1,4-ditosyl-1,4-diazepan-6-imid · 0.5(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO

|                                    |   |                |
|------------------------------------|---|----------------|
| Operator                           | Dr. V. Huch   |                |
| Diffraktometer                     | Stoe IPDS   |                |
| Identifikationscode                | sh2589  |                |
| Summenformel                       | C <sub>38.50</sub> H <sub>41</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4.50</sub> PS <sub>2</sub> |                |
| Formelmasse                        | 712.83 g/mol  |                |
| Temperatur                         | 200(2) K  |                |
| Wellenlänge                        | 0.71073 Å   |                |
| Kristallsystem                     | monoklin  |                |
| Raumgruppe                         | P2 <sub>1</sub> /c  |                |
| Zellkonstanten                     | a = 13.216(3) Å   | α = 90°        |
|                                    | b = 26.044(5) Å   | β = 105.49(3)° |
|                                    | c = 11.680(2) Å   | γ = 90°        |
| Zellvolumen                        | 3874.4(13) Å <sup>3</sup>   |                |
| Z                                  | 4   |                |
| Dichte (berechnet)                 | 1.222 g/cm <sup>3</sup>   |                |
| Absorptionskoeffizient             | 0.222 mm <sup>-1</sup>  |                |
| F(000)                             | 1504  |                |
| Kristallgröße                      | 0.3 x 0.2 x 0.1 mm <sup>3</sup>   |                |
| theta - Bereich                    | 1.78 bis 24.22°   |                |
| hkl - Bereich                      | -14 ≤ h ≤ 15, -29 ≤ k ≤ 29, -13 ≤ l ≤ 13  |                |
| Gemessene Reflexe                  | 33259   |                |
| Unabhängige Reflexe                | 6124 [R(int) = 0.1160]  |                |
| Vollständigkeit bis theta = 24.22° | 98.1 %  |                |
| Absorptionskorrektur               | keine   |                |
| Verfeinerungsmethode               | Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>   |                |
| Daten / Restraints / Parameter     | 6124 / 0 / 442  |                |
| Goodness-of-fit                    | 0.800   |                |
| R-Werte [I > 2σ(I)]                | R <sub>1</sub> = 0.0540, wR <sub>2</sub> = 0.1230                                   |                |
| R-Werte (alle Daten)               | R <sub>1</sub> = 0.1320, wR <sub>2</sub> = 0.1438                                   |                |
| Restelektronendichte/größte Lücke  | 0.797 und -0.225 eÅ <sup>-3</sup>   |                |

**sal<sub>2</sub>daza-Imin · CH<sub>3</sub>OH**

|                                    |   |                            |
|------------------------------------|---|----------------------------|
| Operator                           | Dr. V. Huch   |                            |
| Diffraktometer                     | Bruker X8 Apex  |                            |
| Identifikationscode                | sh2597  |                            |
| Summenformel                       | C <sub>20</sub> H <sub>25</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> |                            |
| Formelmasse                        | 355.43 g/mol  |                            |
| Temperatur                         | 100(2) K  |                            |
| Wellenlänge                        | 0.71073 Å   |                            |
| Kristallsystem                     | triklin   |                            |
| Raumgruppe                         | P $\bar{1}$   |                            |
| Zellkonstanten                     | a = 7.6263(7) Å   | $\alpha = 78.746(5)^\circ$ |
|                                    | b = 9.2366(8) Å   | $\beta = 83.991(5)^\circ$  |
|                                    | c = 13.2126(11) Å   | $\gamma = 79.734(5)^\circ$ |
| Zellvolumen                        | 895.84(14) Å <sup>3</sup>                                     |                            |
| Z                                  | 2   |                            |
| Dichte (berechnet)                 | 1.318 g/cm <sup>3</sup>                                       |                            |
| Absorptionskoeffizient             | 0.090 mm <sup>-1</sup>  |                            |
| F(000)                             | 380   |                            |
| Kristallgröße                      | 0.20 x 0.05 x 0.05 mm <sup>3</sup>                            |                            |
| theta - Bereich                    | 1.58 bis 26.00°   |                            |
| hkl - Bereich                      | -9 ≤ h ≤ 9, -11 ≤ k ≤ 11, -16 ≤ l ≤ 16                        |                            |
| gemessene Reflexe                  | 17000   |                            |
| unabhängige Reflexe                | 3520 [R(int) = 0.0395]  |                            |
| Vollständigkeit bis theta = 26.00° | 99.9 %  |                            |
| Absorptionskorrektur               | Multi-scan  |                            |
| max. und min. Transmission         | 0.9955 und 0.9823   |                            |
| Verfeinerungsmethode               | Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>                   |                            |
| Daten / Restraints / Parameter     | 3520 / 0 / 284  |                            |
| Goodness-of-fit                    | 1.081   |                            |
| R-Werte [I > 2σ(I)]                | R <sub>1</sub> = 0.0442, wR <sub>2</sub> = 0.0990             |                            |
| R-Werte (alle Daten)               | R <sub>1</sub> = 0.0774, wR <sub>2</sub> = 0.1188             |                            |
| Restelektronendichte, größte Lücke | 0.190 und -0.194 eÅ <sup>-3</sup>                             |                            |

---

**[Cd(Hpy<sub>3</sub>daza)Cl](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>**


---

|                                    |   |                            |
|------------------------------------|---|----------------------------|
| Operator                           | Dr. V. Huch   |                            |
| Diffraktometer                     | Stoe IPDS   |                            |
| Identifikationscode                | sh2607a   |                            |
| Summenformel                       | C <sub>23</sub> H <sub>29</sub> CdCl <sub>3</sub> N <sub>6</sub> O <sub>8</sub> |                            |
| Formelmasse                        | 736.27 g/mol  |                            |
| Temperatur                         | 200(2) K  |                            |
| Wellenlänge                        | 0.71073 Å   |                            |
| Kristallsystem                     | triklin   |                            |
| Raumgruppe                         | P $\bar{1}$   |                            |
| Zellkonstanten                     | a = 8.6864(17) Å  | $\alpha = 111.99(3)^\circ$ |
|                                    | b = 12.391(3) Å   | $\beta = 90.42(3)^\circ$   |
|                                    | c = 14.887(3) Å   | $\gamma = 103.05(3)^\circ$ |
| Zellvolumen                        | 1439.9(5) Å <sup>3</sup>  |                            |
| Z                                  | 2   |                            |
| Dichte (berechnet)                 | 1.698 g/cm <sup>3</sup>   |                            |
| Absorptionskoeffizient             | 1.094 mm <sup>-1</sup>  |                            |
| F(000)                             | 744   |                            |
| Kristallgröße                      | 0.33 x 0.25 x 0.12 mm <sup>3</sup>  |                            |
| theta - Bereich                    | 2.42 bis 26.00°   |                            |
| hkl - Bereich                      | -10 ≤ h ≤ 10, -15 ≤ k ≤ 14, -18 ≤ l ≤ 18  |                            |
| Gemessene Reflexe                  | 11533   |                            |
| Unabhängige Reflexe                | 5315 [R(int) = 0.0377]  |                            |
| Vollständigkeit bis theta = 26.00° | 93.8 %  |                            |
| Absorptionskorrektur               | empirisch   |                            |
| max. und min. Transmission         | 0.8800 und 0.7142   |                            |
| Verfeinerungsmethode               | Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>                                     |                            |
| Daten / Restraints / Parameter     | 5315 / 108 / 497  |                            |
| Goodness-of-fit                    | 1.034   |                            |
| R-Werte [I > 2σ(I)]                | R <sub>1</sub> = 0.0447, wR <sub>2</sub> = 0.1051                               |                            |
| R-Werte (alle Daten)               | R <sub>1</sub> = 0.0716, wR <sub>2</sub> = 0.1145                               |                            |
| Restelektronendichte/größte Lücke  | 1.005 und -0.596 eÅ <sup>-3</sup>   |                            |

---

**[Co(C<sub>1</sub>-py<sub>2</sub>aaz)Cl](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O**


---

|                                    |   |                  |
|------------------------------------|---|------------------|
| Operator                           | Dr. V. Huch   |                  |
| Diffraktometer                     | Stoe IPDS   |                  |
| Identifikationscode                | sh2543  |                  |
| Summenformel                       | C <sub>18</sub> H <sub>27</sub> Cl <sub>3</sub> CoN <sub>5</sub> O <sub>9</sub> |                  |
| Formelmasse                        | 622.73 g/mol  |                  |
| Temperatur                         | 200(2) K  |                  |
| Wellenlänge                        | 0.71073 Å   |                  |
| Kristallsystem                     | monoklin  |                  |
| Raumgruppe                         | P2 <sub>1</sub> /c  |                  |
| Zellkonstanten                     | a = 8.433(3) Å  | α = 90°          |
|                                    | b = 26.620(8) Å   | β = 113.602(16)° |
|                                    | c = 11.868(3) Å   | γ = 90°          |
| Zellvolumen                        | 2441.3(13) Å <sup>3</sup>   |                  |
| Z                                  | 4   |                  |
| Dichte (berechnet)                 | 1.694 g/cm <sup>3</sup>   |                  |
| Absorptionskoeffizient             | 1.091 mm <sup>-1</sup>  |                  |
| F(000)                             | 1280  |                  |
| Kristallgröße                      | 0.25 x 0.20 x 0.10 mm <sup>3</sup>  |                  |
| theta - Bereich                    | 2.64 bis 26.00°   |                  |
| hkl - Bereich                      | -10 ≤ h ≤ 10, -32 ≤ k ≤ 32, -14 ≤ l ≤ 14  |                  |
| Gemessene Reflexe                  | 19208   |                  |
| Unabhängige Reflexe                | 4739 [R(int) = 0.1553]  |                  |
| Vollständigkeit bis theta = 26.00° | 98.7 %  |                  |
| Absorptionskorrektur               | keine   |                  |
| Verfeinerungsmethode               | Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>                                     |                  |
| Daten / Restraints / Parameter     | 4739 / 0 / 345  |                  |
| Goodness-of-fit                    | 1.087   |                  |
| R-Werte [I > 2σ(I)]                | R <sub>1</sub> = 0.0519, wR <sub>2</sub> = 0.1291                               |                  |
| R-Werte (alle Daten)               | R <sub>1</sub> = 0.0670, wR <sub>2</sub> = 0.1492                               |                  |
| Restelektronendichte/größte Lücke  | 0.968 und -0.945 eÅ <sup>-3</sup>   |                  |

---

**[Co(C<sub>5</sub>-py<sub>2</sub>aaz)Cl](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O**


---

|                                    |   |                           |
|------------------------------------|---|---------------------------|
| Operator                           | Dr. V. Huch   |                           |
| Diffraktometer                     | Stoe IPDS   |                           |
| Identifikationscode                | sh2546  |                           |
| Summenformel                       | C <sub>18</sub> H <sub>27</sub> Cl <sub>3</sub> CoN <sub>5</sub> O <sub>9</sub> |                           |
| Formelmasse                        | 622.73 g/mol  |                           |
| Temperatur                         | 200(2) K  |                           |
| Wellenlänge                        | 0.71073 Å   |                           |
| Kristallsystem                     | triklin   |                           |
| Raumgruppe                         | P $\bar{1}$   |                           |
| Zellkonstanten                     | a = 11.803(4) Å   | $\alpha = 88.46(3)^\circ$ |
|                                    | b = 14.729(3) Å   | $\beta = 82.16(2)^\circ$  |
|                                    | c = 15.8705 Å   | $\gamma = 66.75(3)^\circ$ |
| Zellvolumen                        | 2510.1(13) Å <sup>3</sup>   |                           |
| Z                                  | 4   |                           |
| Dichte (berechnet)                 | 1.648 g/cm <sup>3</sup>   |                           |
| Absorptionskoeffizient             | 1.061 mm <sup>-1</sup>  |                           |
| F(000)                             | 1280  |                           |
| Kristallgröße                      | 0.25 x 0.20 x 0.10 mm <sup>3</sup>  |                           |
| theta - Bereich                    | 2.42 bis 25.50°   |                           |
| hkl - Bereich                      | -14 ≤ h ≤ 14, -17 ≤ k ≤ 17, -19 ≤ l ≤ 19  |                           |
| Gemessene Reflexe                  | 18598   |                           |
| Unabhängige Reflexe                | 8779 [R(int) = 0.0592]  |                           |
| Vollständigkeit bis theta = 25.50° | 93.3 %  |                           |
| Absorptionskorrektur               | keine   |                           |
| Verfeinerungsmethode               | Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>                                     |                           |
| Daten / Restraints / Parameter     | 8779 / 0 / 673  |                           |
| Goodness-of-fit                    | 0.879   |                           |
| R-Werte [I > 2σ(I)]                | R <sub>1</sub> = 0.0400, wR <sub>2</sub> = 0.0849                               |                           |
| R-Werte (alle Daten)               | R <sub>1</sub> = 0.0656, wR <sub>2</sub> = 0.0916                               |                           |
| Restelektronendichte/größte Lücke  | 0.500 und -0.462 eÅ <sup>-3</sup>   |                           |

---

**[Co(py<sub>2</sub>dapi)Cl](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>**


---

|                                    |   |                   |
|------------------------------------|---|-------------------|
| Operator                           | Dr. V. Huch   |                   |
| Diffraktometer                     | Bruker X8 Apex  |                   |
| Identifikationscode                | sh2401  |                   |
| Summenformel                       | C <sub>17</sub> H <sub>23</sub> Cl <sub>3</sub> CoN <sub>5</sub> O <sub>8</sub> |                   |
| Formelmasse                        | 590.68 g/mol  |                   |
| Temperatur                         | 100(2) K  |                   |
| Wellenlänge                        | 0.71073 Å   |                   |
| Kristallsystem                     | monoklin  |                   |
| Raumgruppe                         | Cc  |                   |
| Zellkonstanten                     | a = 12.2971(3) Å  | α = 90°           |
|                                    | b = 27.3942(7) Å  | β = 122.2900(10)° |
|                                    | c = 7.7236(2) Å   | γ = 90°           |
| Zellvolumen                        | 2199.48(10) Å <sup>3</sup>  |                   |
| Z                                  | 4   |                   |
| Dichte (berechnet)                 | 1.784 g/cm <sup>3</sup>   |                   |
| Absorptionskoeffizient             | 1.202 mm <sup>-1</sup>  |                   |
| F(000)                             | 1208  |                   |
| Kristallgröße                      | 0.20 x 0.20 x 0.15 mm <sup>3</sup>  |                   |
| theta - Bereich                    | 1.49 bis 26.00°   |                   |
| hkl - Bereich                      | -15 ≤ h ≤ 15, -33 ≤ k ≤ 33, -9 ≤ l ≤ 9  |                   |
| Gemessene Reflexe                  | 24011   |                   |
| Unabhängige Reflexe                | 4314 [R(int) = 0.0221]  |                   |
| Vollständigkeit bis theta = 26.00° | 100.0 %   |                   |
| Absorptionskorrektur               | Multi-scan  |                   |
| max. und min. Transmission         | 0.8402 und 0.7950   |                   |
| Verfeinerungsmethode               | Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>                                     |                   |
| Daten / Restraints / Parameter     | 4314 / 2 / 319  |                   |
| Goodness-of-fit                    | 1.042   |                   |
| R-Werte [I > 2σ(I)]                | R <sub>1</sub> = 0.0177, wR <sub>2</sub> = 0.0456                               |                   |
| R-Werte (alle Daten)               | R <sub>1</sub> = 0.0178, wR <sub>2</sub> = 0.0457                               |                   |
| Flack - Parameter                  | 0.024(7)  |                   |
| Restelektronendichte/größte Lücke  | 0.599 und -0.344 eÅ <sup>-3</sup>   |                   |

---

**[Co(py<sub>3</sub>dapi)][CoCl<sub>4</sub>]ClO<sub>4</sub>**


---

|                                    |   |         |
|------------------------------------|---|---------|
| Operator                           | Dr. V. Huch   |         |
| Diffraktometer                     | Bruker X8 Apex  |         |
| Identifikationscode                | sh2430  |         |
| Summenformel                       | C <sub>23</sub> H <sub>28</sub> Cl <sub>5</sub> Co <sub>2</sub> N <sub>6</sub> O <sub>4</sub> |         |
| Formelmasse                        | 747.62 g/mol  |         |
| Temperatur                         | 100(2) K  |         |
| Wellenlänge                        | 0.71073 Å   |         |
| Kristallsystem                     | orthorhombisch  |         |
| Raumgruppe                         | Pbca  |         |
| Zellkonstanten                     | a = 15.1432(10) Å   | α = 90° |
|                                    | b = 13.7276(10) Å   | β = 90° |
|                                    | c = 27.6901(18) Å   | γ = 90° |
| Zellvolumen                        | 5756.2(7) Å <sup>3</sup>  |         |
| Z                                  | 8   |         |
| Dichte (berechnet)                 | 1.725 g/cm <sup>3</sup>   |         |
| Absorptionskoeffizient             | 1.659 mm <sup>-1</sup>  |         |
| F(000)                             | 3032  |         |
| Kristallgröße                      | 0.30 x 0.20 x 0.15 mm <sup>3</sup>  |         |
| theta - Bereich                    | 1.99 bis 26.00°   |         |
| hkl - Bereich                      | -18 ≤ h ≤ 15, -16 ≤ k ≤ 16, -34 ≤ l ≤ 34  |         |
| Gemessene Reflexe                  | 41474   |         |
| Unabhängige Reflexe                | 5637 [R(int) = 0.0346]  |         |
| Vollständigkeit bis theta = 26.00° | 99.6 %  |         |
| Absorptionskorrektur               | Multi-scan  |         |
| max. und min. Transmission         | 0.7889 and 0.6359   |         |
| Verfeinerungsmethode               | Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>   |         |
| Daten / Restraints / Parameter     | 5637 / 0 / 370  |         |
| Goodness-of-fit                    | 1.047   |         |
| R-Werte [I > 2σ(I)]                | R <sub>1</sub> = 0.0358, wR <sub>2</sub> = 0.0953   |         |
| R-Werte (alle Daten)               | R <sub>1</sub> = 0.0383, wR <sub>2</sub> = 0.0975   |         |
| Restelektronendichte/größte Lücke  | 1.661 und -0.698 eÅ <sup>-3</sup>   |         |

---

**[Co(pydaza)(H<sub>2</sub>O)Cl](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 1.5H<sub>2</sub>O**


---

|                                    |   |                 |
|------------------------------------|---|-----------------|
| Operator                           | Dr. V. Huch   |                 |
| Diffraktometer                     | Bruker X8 Apex  |                 |
| Identifikationscode                | sh2411  |                 |
| Summenformel                       | C <sub>11</sub> H <sub>23</sub> Cl <sub>3</sub> CoN <sub>4</sub> O <sub>10.50</sub> |                 |
| Formelmasse                        | 544.61 g/mol  |                 |
| Temperatur                         | 100(2) K  |                 |
| Wellenlänge                        | 0.71073 Å   |                 |
| Kristallsystem                     | monoklin  |                 |
| Raumgruppe                         | C2/c  |                 |
| Zellkonstanten                     | a = 29.1944(15) Å   | α = 90°         |
|                                    | b = 9.3937(4) Å   | β = 100.404(5)° |
|                                    | c = 14.9592(6) Å  | γ = 90°         |
| Zellvolumen                        | 4035.0(3) Å <sup>3</sup>  |                 |
| Z                                  | 8   |                 |
| Dichte (berechnet)                 | 1.793 g/cm <sup>3</sup>   |                 |
| Absorptionskoeffizient             | 1.309 mm <sup>-1</sup>  |                 |
| F(000)                             | 2232  |                 |
| Kristallgröße                      | 0.30 x 0.05 x 0.05 mm <sup>3</sup>  |                 |
| theta - Bereich                    | 1.42 bis 25.00°   |                 |
| hkl - Bereich                      | -34 ≤ h ≤ 34, -11 ≤ k ≤ 11, -17 ≤ l ≤ 17  |                 |
| Gemessene Reflexe                  | 14570   |                 |
| Unabhängige Reflexe                | 3548 [R(int) = 0.0339]  |                 |
| Vollständigkeit bis theta = 25.00° | 100.0 %   |                 |
| Absorptionskorrektur               | Multi-scan  |                 |
| max. und min. Transmission         | 0.9374 und 0.6947   |                 |
| Verfeinerungsmethode               | Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>   |                 |
| Daten / Restraints / Parameter     | 3548 / 0 / 299  |                 |
| Goodness-of-fit                    | 1.040   |                 |
| R-Werte [I > 2σ(I)]                | R <sub>1</sub> = 0.0460, wR <sub>2</sub> = 0.1096                                   |                 |
| R-Werte (alle Daten)               | R <sub>1</sub> = 0.0597, wR <sub>2</sub> = 0.1188                                   |                 |
| Restelektronendichte/größte Lücke  | 1.382 und -0.662 eÅ <sup>-3</sup>   |                 |

---

**[Co(py<sub>2</sub>daza)Cl](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 0.5H<sub>2</sub>O**


---

|                                    |   |                |
|------------------------------------|---|----------------|
| Operator                           | Dr. V. Huch   |                |
| Diffraktometer                     | Stoe IPDS   |                |
| Identifikationscode                | sh2235  |                |
| Summenformel                       | C <sub>17</sub> H <sub>23</sub> Cl <sub>3</sub> CoN <sub>5</sub> O <sub>8</sub> |                |
| Formelmasse                        | 590.68 g/mol  |                |
| Temperatur                         | 200(2) K  |                |
| Wellenlänge                        | 0.71073 Å   |                |
| Kristallsystem                     | monoklin  |                |
| Raumgruppe                         | P2 <sub>1</sub> /n  |                |
| Zellkonstanten                     | a = 8.7605(18) Å  | α = 90°        |
|                                    | b = 17.807(4) Å   | β = 104.26(3)° |
|                                    | c = 15.406(3) Å   | γ = 90°        |
| Zellvolumen                        | 2329.3(8) Å <sup>3</sup>  |                |
| Z                                  | 4   |                |
| Dichte (berechnet)                 | 1.684 g/cm <sup>3</sup>   |                |
| Absorptionskoeffizient             | 1.135 mm <sup>-1</sup>  |                |
| F(000)                             | 1208  |                |
| Kristallgröße                      | 0.30 x 0.20 x 0.20 mm <sup>3</sup>  |                |
| theta - Bereich                    | 2.29 bis 24.01°   |                |
| hkl - Bereich                      | -9 ≤ h ≤ 10, -20 ≤ k ≤ 20, -17 ≤ l ≤ 17   |                |
| Gemessene Reflexe                  | 14375   |                |
| Unabhängige Reflexe                | 3584 [R(int) = 0.0598]  |                |
| Vollständigkeit bis theta = 24.01° | 98.1 %  |                |
| Absorptionskorrektur               | keine   |                |
| Verfeinerungsmethode               | Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>                                     |                |
| Daten / Restraints / Parameter     | 3584 / 43 / 330   |                |
| Goodness-of-fit                    | 0.895   |                |
| R-Werte [I > 2σ(I)]                | R <sub>1</sub> = 0.0482, wR <sub>2</sub> = 0.1184                               |                |
| R-Werte (alle Daten)               | R <sub>1</sub> = 0.0739, wR <sub>2</sub> = 0.1280                               |                |
| Restelektronendichte/größte Lücke  | 0.834 und -0.375 eÅ <sup>-3</sup>   |                |

---

**[Co(py<sub>2</sub>dazaOH)Cl](ClO<sub>4</sub>)Br**


---

|                                    |   |                |
|------------------------------------|---|----------------|
| Operator                           | Dr. V. Huch   |                |
| Diffraktometer                     | Stoe IPDS   |                |
| Identifikationscode                | sh2354  |                |
| Summenformel                       | C <sub>17</sub> H <sub>23</sub> BrCl <sub>2</sub> CoN <sub>5</sub> O <sub>5</sub> |                |
| Formelmasse                        | 587.14 g/mol  |                |
| Temperatur                         | 200(2) K  |                |
| Wellenlänge                        | 0.71073 Å   |                |
| Kristallsystem                     | monoklin  |                |
| Raumgruppe                         | P2 <sub>1</sub> /n  |                |
| Zellkonstanten                     | a = 8.6603(17) Å  | α = 90°        |
|                                    | b = 17.924(4) Å   | β = 105.67(3)° |
|                                    | c = 14.802(3) Å   | γ = 90°        |
| Zellvolumen                        | 2212.3(8) Å <sup>3</sup>  |                |
| Z                                  | 4   |                |
| Dichte (berechnet)                 | 1.763 g/cm <sup>3</sup>   |                |
| Absorptionskoeffizient             | 2.863 mm <sup>-1</sup>  |                |
| F(000)                             | 1184  |                |
| Kristallgröße                      | 0.30 x 0.20 x 0.15 mm <sup>3</sup>  |                |
| theta - Bereich                    | 2.47 bis 26.00°   |                |
| hkl - Bereich                      | -10 ≤ h ≤ 10, -21 ≤ k ≤ 22, -18 ≤ l ≤ 17  |                |
| Gemessene Reflexe                  | 17419   |                |
| Unabhängige Reflexe                | 4316 [R(int) = 0.0546]  |                |
| Vollständigkeit bis theta = 26.00° | 99.1 %  |                |
| Absorptionskorrektur               | keine   |                |
| Verfeinerungsmethode               | Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>                                       |                |
| Daten / Restraints / Parameter     | 4316 / 0 / 338  |                |
| Goodness-of-fit                    | 0.944   |                |
| R-Werte [I > 2σ(I)]                | R <sub>1</sub> = 0.0386, wR <sub>2</sub> = 0.0937                                 |                |
| R-Werte (alle Daten)               | R <sub>1</sub> = 0.0496, wR <sub>2</sub> = 0.0981                                 |                |
| Restelektronendichte/größte Lücke  | 0.933 und -0.998 eÅ <sup>-3</sup>   |                |

---

**[Co(Hpy<sub>3</sub>daza)Cl](ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O**


---

|                                    |  |                           |
|------------------------------------|--|---------------------------|
| Operator                           | Dr. V. Huch  |                           |
| Diffraktometer                     | Stoe IPDS  |                           |
| Identifikationscode                | sh2269   |                           |
| Summenformel                       | C <sub>23</sub> H <sub>31</sub> Cl <sub>4</sub> CoN <sub>6</sub> O <sub>13</sub> |                           |
| Formelmasse                        | 800.27 g/mol   |                           |
| Temperatur                         | 200(2) K   |                           |
| Wellenlänge                        | 0.71073 Å  |                           |
| Kristallsystem                     | triklin  |                           |
| Raumgruppe                         | P $\bar{1}$  |                           |
| Zellkonstanten                     | a = 8.3075(17) Å   | $\alpha = 74.10(3)^\circ$ |
|                                    | b = 13.002(3) Å  | $\beta = 82.68(3)^\circ$  |
|                                    | c = 15.644(3) Å  | $\gamma = 74.68(3)^\circ$ |
| Zellvolumen                        | 1564.5(5) Å <sup>3</sup>   |                           |
| Z                                  | 2  |                           |
| Dichte (berechnet)                 | 1.699 g/cm <sup>3</sup>  |                           |
| Absorptionskoeffizient             | 0.965 mm <sup>-1</sup>   |                           |
| F(000)                             | 820  |                           |
| Kristallgröße                      | 0.20 x 0.15 x 0.10 mm <sup>3</sup>   |                           |
| theta - Bereich                    | 1.87 bis 23.91°  |                           |
| hkl - Bereich                      | -9 ≤ h ≤ 9, -14 ≤ k ≤ 14, -17 ≤ l ≤ 17   |                           |
| Gemessene Reflexe                  | 9758   |                           |
| Unabhängige Reflexe                | 4535 [R(int) = 0.0668]   |                           |
| Vollständigkeit bis theta = 23.91° | 92.9 %   |                           |
| Absorptionskorrektur               | keine  |                           |
| Verfeinerungsmethode               | Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>                                      |                           |
| Daten / Restraints / Parameter     | 4535 / 0 / 444   |                           |
| Goodness-of-fit                    | 1.034  |                           |
| R-Werte [I > 2σ(I)]                | R <sub>1</sub> = 0.0512, wR <sub>2</sub> = 0.1313                                |                           |
| R-Werte (alle Daten)               | R <sub>1</sub> = 0.0634, wR <sub>2</sub> = 0.1384                                |                           |
| Restelektronendichte/größte Lücke  | 0.716 und -0.639 eÅ <sup>-3</sup>  |                           |

---

**[Cu(Hpy<sub>2</sub>dapi)Cl](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>**


---

|                                    |   |                |
|------------------------------------|---|----------------|
| Operator                           | Dr. V. Huch   |                |
| Diffraktometer                     | Stoe IPDS   |                |
| Identifikationscode                | sh2532  |                |
| Summenformel                       | C <sub>17</sub> H <sub>24</sub> Cl <sub>3</sub> CuN <sub>5</sub> O <sub>8</sub> |                |
| Formelmasse                        | 596.30 g/mol  |                |
| Temperatur                         | 200(2) K  |                |
| Wellenlänge                        | 0.71073 Å   |                |
| Kristallsystem                     | monoklin  |                |
| Raumgruppe                         | P2 <sub>1</sub> /c  |                |
| Zellkonstanten                     | a = 8.6089(17) Å  | α = 90°        |
|                                    | b = 18.982(4) Å   | β = 101.77(3)° |
|                                    | c = 14.757(3) Å   | γ = 90°        |
| Zellvolumen                        | 2360.7(8) Å <sup>3</sup>  |                |
| Z                                  | 4   |                |
| Dichte (berechnet)                 | 1.678 g/cm <sup>3</sup>   |                |
| Absorptionskoeffizient             | 1.319 mm <sup>-1</sup>  |                |
| F(000)                             | 1220  |                |
| Kristallgröße                      | 0.3 x 0.2 x 0.15 mm <sup>3</sup>  |                |
| theta - Bereich                    | 2.57 bis 26.00°   |                |
| hkl - Bereich                      | -10 ≤ h ≤ 10, -23 ≤ k ≤ 23, -18 ≤ l ≤ 18  |                |
| Gemessene Reflexe                  | 18692   |                |
| Unabhängige Reflexe                | 4450 [R(int) = 0.0538]  |                |
| Vollständigkeit bis theta = 26.00° | 95.7 %  |                |
| Absorptionskorrektur               | keine   |                |
| Verfeinerungsmethode               | Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>                                     |                |
| Daten / Restraints / Parameter     | 4450 / 0 / 338  |                |
| Goodness-of-fit                    | 1.049   |                |
| R-Werte [I > 2σ(I)]                | R <sub>1</sub> = 0.0487, wR <sub>2</sub> = 0.1287                               |                |
| R-Werte (alle Daten)               | R <sub>1</sub> = 0.0638, wR <sub>2</sub> = 0.1360                               |                |
| Restelektronendichte/größte Lücke  | 0.923 und -0.742 eÅ <sup>-3</sup>   |                |

---

**[Cu(Hpy<sub>3</sub>daza)Cl](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 0.75H<sub>2</sub>O**


---

|                                    |   |                |
|------------------------------------|---|----------------|
| Operator                           | Dr. V. Huch   |                |
| Diffraktometer                     | Bruker X8 Apex  |                |
| Identifikationscode                | sh2550a   |                |
| Summenformel                       | C <sub>23</sub> H <sub>30.50</sub> Cl <sub>3</sub> CuN <sub>6</sub> O <sub>8.75</sub> |                |
| Formelmasse                        | 700.92 g/mol  |                |
| Temperatur                         | 100(2) K  |                |
| Wellenlänge                        | 0.71073 Å   |                |
| Kristallsystem                     | monoklin  |                |
| Raumgruppe                         | P2 <sub>1</sub> /n  |                |
| Zellkonstanten                     | a = 11.0785(19) Å   | α = 90°        |
|                                    | b = 7.6331(13) Å  | β = 90.886(4)° |
|                                    | c = 33.839(6) Å   | γ = 90°        |
| Volume                             | 2861.2(9) Å <sup>3</sup>  |                |
| Z                                  | 4   |                |
| Dichte (berechnet)                 | 1.627 g/cm <sup>3</sup>   |                |
| Absorptionskoeffizient             | 1.104 mm <sup>-1</sup>  |                |
| F(000)                             | 1442  |                |
| Kristallgröße                      | 0.30 x 0.05 x 0.05 mm <sup>3</sup>  |                |
| theta - Bereich                    | 1.20 bis 26.00°   |                |
| hkl - Bereich                      | -12 ≤ h ≤ 13, -8 ≤ k ≤ 9, -39 ≤ l ≤ 41  |                |
| Gemessene Reflexe                  | 28366   |                |
| Unabhängige Reflexe                | 5624 [R(int) = 0.0394]  |                |
| Vollständigkeit bis theta = 26.00° | 99.9 %  |                |
| Absorptionskorrektur               | Multi-scan  |                |
| max. und min. Transmission         | 0.9469 und 0.7329   |                |
| Verfeinerungsmethode               | Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>   |                |
| Daten / Restraints / Parameter     | 5624 / 0 / 388  |                |
| Goodness-of-fit                    | 1.044   |                |
| R-Werte [I > 2σ(I)]                | R <sub>1</sub> = 0.0343, wR <sub>2</sub> = 0.0784                                     |                |
| R-Werte (alle Daten)               | R <sub>1</sub> = 0.0461, wR <sub>2</sub> = 0.0842                                     |                |
| Restelektronendichte/größte Lücke  | 0.488 und -0.390 eÅ <sup>-3</sup>   |                |

**[Fe(aaz)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>**

|                                    |  |         |
|------------------------------------|--|---------|
| Operator                           | Dr. V. Huch  |         |
| Diffraktometer                     | Bruker X8 Apex   |         |
| Identifikationscode                | sh2497   |         |
| Summenformel                       | C <sub>12</sub> H <sub>30</sub> Cl <sub>3</sub> FeN <sub>6</sub> O <sub>12</sub> |         |
| Formelmasse                        | 612.62 g/mol   |         |
| Temperatur                         | 100(2) K   |         |
| Wellenlänge                        | 0.71073 Å  |         |
| Kristallsystem                     | orthorhombisch   |         |
| Raumgruppe                         | Pnma   |         |
| Zellkonstanten                     | a = 16.8754(7) Å   | α = 90° |
|                                    | b = 8.0046(3) Å  | β = 90° |
|                                    | c = 18.9265(8) Å   | γ = 90° |
| Zellvolumen                        | 2556.61(18) Å <sup>3</sup>   |         |
| Z                                  | 4  |         |
| Dichte (berechnet)                 | 1.592 g/cm <sup>3</sup>  |         |
| Absorptionskoeffizient             | 0.968 mm <sup>-1</sup>   |         |
| F(000)                             | 1268   |         |
| Kristallgröße                      | 0.30 x 0.15 x 0.10 mm <sup>3</sup>   |         |
| theta - Bereich                    | 1.62 bis 25.99°  |         |
| hkl - Bereich                      | -11 ≤ h ≤ 20, -9 ≤ k ≤ 7, -18 ≤ l ≤ 23   |         |
| Gemessene Reflexe                  | 9591   |         |
| Unabhängige Reflexe                | 2670 [R(int) = 0.0208]   |         |
| Vollständigkeit bis theta = 25.99° | 99.0 %   |         |
| Absorptionskorrektur               | Multi-scan   |         |
| max. und min. Transmission         | 0.9094 und 0.7599  |         |
| Verfeinerungsmethode               | Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>                                      |         |
| Daten / Restraints / Parameter     | 2670 / 36 / 213  |         |
| Goodness-of-fit                    | 1.060  |         |
| R-Werte [I > 2σ(I)]                | R <sub>1</sub> = 0.0501, wR <sub>2</sub> = 0.1472                                |         |
| R-Werte (alle Daten)               | R <sub>1</sub> = 0.0590, wR <sub>2</sub> = 0.1550                                |         |
| Restelektronendichte/größte Lücke  | 0.835 und -0.638 eÅ <sup>-3</sup>  |         |

---

 **$\text{Fe}_4(\mu\text{-O})_2(\text{aaz})_4\{\mu\text{-H}_2\text{aaz}(\text{CO}_2)_2\}_2(\text{ClO}_4)_4 \cdot 6\text{MeOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$** 


---

|                                    |   |                            |
|------------------------------------|---|----------------------------|
| Operator                           | Dr. T. Weyhermüller   |                            |
| Diffraktometer                     | Bruker Nonius-Kappa CCD   |                            |
| Identifikationscode                | 5844  |                            |
| Summenformel                       | $\text{C}_{46}\text{H}_{112}\text{Cl}_4\text{Fe}_4\text{N}_{18}\text{O}_{33}$ |                            |
| Formelmasse                        | 1810.74 g/mol   |                            |
| Temperatur                         | 100(2) K  |                            |
| Wellenlänge                        | 0.71073 Å   |                            |
| Kristallsystem                     | monoklin  |                            |
| Raumgruppe                         | C2/c  |                            |
| Zellkonstanten                     | $a = 17.4978(5)$ Å  | $\alpha = 90^\circ$        |
|                                    | $b = 27.9355(8)$ Å  | $\beta = 108.277(3)^\circ$ |
|                                    | $c = 19.1930(6)$ Å  | $\gamma = 90^\circ$        |
| Zellvolumen                        | 8908.4(5) Å <sup>3</sup>  |                            |
| Z                                  | 4   |                            |
| Dichte (berechnet)                 | 1.350 g/cm <sup>3</sup>   |                            |
| Absorptionskoeffizient             | 0.839 mm <sup>-1</sup>  |                            |
| F(000)                             | 3800  |                            |
| Kristallgröße                      | 0.26 x 0.10 x 0.05 mm <sup>3</sup>  |                            |
| theta - Bereich                    | 2.96 bis 26.00°   |                            |
| hkl - Bereich                      | $-21 \leq h \leq 21, -34 \leq k \leq 34, -23 \leq l \leq 23$                  |                            |
| Gemessene Reflexe                  | 81435   |                            |
| Unabhängige Reflexe                | 8748 [R(int) = 0.0464]  |                            |
| Vollständigkeit bis theta = 26.00° | 99.5 %  |                            |
| Absorptionskorrektur               | semi-empirisch  |                            |
| max. und min. Transmission         | 0.9492 und 0.8345   |                            |
| Verfeinerungsmethode               | Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>                                   |                            |
| Daten / Restraints / Parameter     | 8748 / 26 / 512   |                            |
| Goodness-of-fit                    | 1.028   |                            |
| R-Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]       | $R_1 = 0.0727, wR_2 = 0.2135$   |                            |
| R-Werte (alle Daten)               | $R_1 = 0.0891, wR_2 = 0.2308$   |                            |
| Restelektronendichte/größte Lücke  | 1.046 und -0.687 eÅ <sup>-3</sup>   |                            |

**[Fe(dapi)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>**

|                                    |  |         |
|------------------------------------|--|---------|
| Operator                           | Dr. V. Huch  |         |
| Diffraktometer                     | Stoe IPDS  |         |
| Identifikationscode                | sh2575   |         |
| Summenformel                       | C <sub>10</sub> H <sub>26</sub> Cl <sub>3</sub> FeN <sub>6</sub> O <sub>12</sub> |         |
| Formelmasse                        | 584.57 g/mol   |         |
| Temperatur                         | 200(2) K   |         |
| Wellenlänge                        | 0.71073 Å  |         |
| Kristallsystem                     | orthorhombisch   |         |
| Raumgruppe                         | Pbcn   |         |
| Zellkonstanten                     | a = 9.944(2) Å   | α = 90° |
|                                    | b = 14.016(3) Å  | β = 90° |
|                                    | c = 14.770(3) Å  | γ = 90° |
| Zellvolumen                        | 2058.5(7) Å <sup>3</sup>   |         |
| Z                                  | 4  |         |
| Dichte (berechnet)                 | 1.886 g/cm <sup>3</sup>  |         |
| Absorptionskoeffizient             | 1.198 mm <sup>-1</sup>   |         |
| F(000)                             | 1204   |         |
| Kristallgröße                      | 0.20 x 0.15 x 0.10 mm <sup>3</sup>   |         |
| theta - Bereich                    | 2.51 bis 23.96°  |         |
| hkl - Bereich                      | -11 ≤ h ≤ 11, -15 ≤ k ≤ 15, -16 ≤ l ≤ 16   |         |
| Gemessene Reflexe                  | 11015  |         |
| Unabhängige Reflexe                | 1594 [R(int) = 0.1217]   |         |
| Vollständigkeit bis theta = 23.96° | 99.0 %   |         |
| Absorptionskorrektur               | keine  |         |
| Verfeinerungsmethode               | Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>                                      |         |
| Daten / Restraints / Parameter     | 1594 / 0 / 166   |         |
| Goodness-of-fit                    | 0.822  |         |
| R-Werte [I > 2σ(I)]                | R <sub>1</sub> = 0.0376, wR <sub>2</sub> = 0.0746                                |         |
| R-Werte (alle Daten)               | R <sub>1</sub> = 0.0748, wR <sub>2</sub> = 0.0817                                |         |
| Restelektronendichte/größte Lücke  | 0.473 und -0.348 eÅ <sup>-3</sup>  |         |

---

**[Fe(py<sub>2</sub>daza)Cl](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>**


---

|                                    |   |                 |
|------------------------------------|---|-----------------|
| Operator                           | Dr. V. Huch   |                 |
| Diffraktometer                     | Bruker X8 Apex  |                 |
| Identifikationscode                | sh2397  |                 |
| Summenformel                       | C <sub>17</sub> H <sub>23</sub> Cl <sub>3</sub> FeN <sub>5</sub> O <sub>8</sub> |                 |
| Formelmasse                        | 587.60 g/mol  |                 |
| Temperatur                         | 100(2) K  |                 |
| Wellenlänge                        | 0.71073 Å   |                 |
| Kristallsystem                     | monoklin  |                 |
| Raumgruppe                         | P2 <sub>1</sub> /n  |                 |
| Zellkonstanten                     | a = 8.8728(4) Å   | α = 90°         |
|                                    | b = 17.6989(9) Å  | β = 106.586(3)° |
|                                    | c = 15.3954(7) Å  | γ = 90°         |
| Zellvolumen                        | 2317.08(19) Å <sup>3</sup>  |                 |
| Z                                  | 4   |                 |
| Dichte (berechnet)                 | 1.684 g/cm <sup>3</sup>   |                 |
| Absorptionskoeffizient             | 1.052 mm <sup>-1</sup>  |                 |
| F(000)                             | 1204  |                 |
| Kristallgröße                      | 0.20 x 0.15 x 0.10 mm <sup>3</sup>  |                 |
| theta - Bereich                    | 1.80 bis 26.00°   |                 |
| hkl - Bereich                      | -10 ≤ h ≤ 10, -21 ≤ k ≤ 21, -18 ≤ l ≤ 18  |                 |
| Gemessene Reflexe                  | 41375   |                 |
| Unabhängige Reflexe                | 4537 [R(int) = 0.0468]  |                 |
| Vollständigkeit bis theta = 26.00° | 99.9 %  |                 |
| Absorptionskorrektur               | Multi-scan  |                 |
| max. und min. Transmission         | 0.9021 und 0.8172   |                 |
| Verfeinerungsmethode               | Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>                                     |                 |
| Daten / Restraints / Parameter     | 4537 / 0 / 315  |                 |
| Goodness-of-fit                    | 1.069   |                 |
| R-Werte [I > 2σ(I)]                | R <sub>1</sub> = 0.0389, wR <sub>2</sub> = 0.0963                               |                 |
| R-Werte (alle Daten)               | R <sub>1</sub> = 0.0530, wR <sub>2</sub> = 0.1081                               |                 |
| Restelektronendichte/größte Lücke  | 1.234 und -0.503 eÅ <sup>-3</sup>   |                 |

---

**[Ni<sub>2</sub>(pydaza)<sub>2</sub>(μ-Cl)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO**


---

|                                    |   |               |
|------------------------------------|---|---------------|
| Operator                           | Dr. V. Huch   |               |
| Diffraktometer                     | Stoe IPDS   |               |
| Identifikationscode                | sh2735  |               |
| Summenformel                       | C <sub>25</sub> H <sub>42</sub> C <sub>14</sub> N <sub>8</sub> Ni <sub>2</sub> O <sub>9</sub> |               |
| Formelmasse                        | 857.89 g/mol  |               |
| Temperatur                         | 200(2) K  |               |
| Wellenlänge                        | 0.71073 Å   |               |
| Kristallsystem                     | monoklin  |               |
| Raumgruppe                         | C2/c  |               |
| Zellkonstanten                     | a = 23.083(5) Å   | α = 90°       |
|                                    | b = 11.919(2) Å   | β = 97.33(3)° |
|                                    | c = 13.601(3) Å   | γ = 90°       |
| Zellvolumen                        | 3711.4(13) Å <sup>3</sup>   |               |
| Z                                  | 4   |               |
| Dichte (berechnet)                 | 1.535 g/cm <sup>3</sup>   |               |
| Absorptionskoeffizient             | 1.360 mm <sup>-1</sup>  |               |
| F(000)                             | 1776  |               |
| Kristallgröße                      | 0.20 x 0.20 x 0.15 mm <sup>3</sup>  |               |
| theta - Bereich                    | 2.52 bis 26.00°   |               |
| hkl - Bereich                      | -28 ≤ h ≤ 28, -14 ≤ k ≤ 14, -16 ≤ l ≤ 16  |               |
| Gemessene Reflexe                  | 14387   |               |
| Unabhängige Reflexe                | 3568 [R(int) = 0.0844]  |               |
| Vollständigkeit bis theta = 26.00° | 97.6 %  |               |
| Absorptionskorrektur               | keine   |               |
| Verfeinerungsmethode               | Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>   |               |
| Daten / Restraints / Parameter     | 3568 / 0 / 230  |               |
| Goodness-of-fit                    | 1.025   |               |
| R-Werte [I > 2σ(I)]                | R <sub>1</sub> = 0.0479, wR <sub>2</sub> = 0.1322   |               |
| R-Werte (alle Daten)               | R <sub>1</sub> = 0.0590, wR <sub>2</sub> = 0.1395   |               |
| Restelektronendichte/größte Lücke  | 1.254 und -0.712 eÅ <sup>-3</sup>   |               |

---

**[Ni(py<sub>2</sub>daza)(H<sub>2</sub>O)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>**


---

|                                    |   |                 |
|------------------------------------|---|-----------------|
| Operator                           | Dr. V. Huch   |                 |
| Diffraktometer                     | Stoe IPDS   |                 |
| Identifikationscode                | sh2300  |                 |
| Summenformel                       | C <sub>17</sub> H <sub>25</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>5</sub> NiO <sub>9</sub> |                 |
| Formelmasse                        | 573.03 g/mol  |                 |
| Temperatur                         | 100(2) K  |                 |
| Wellenlänge                        | 0.71073 Å   |                 |
| Kristallsystem                     | monoklin  |                 |
| Raumgruppe                         | P2 <sub>1</sub> /c  |                 |
| Zellkonstanten                     | a = 8.7944(12) Å  | α = 90°         |
|                                    | b = 29.890(4) Å   | β = 102.277(3)° |
|                                    | c = 8.7368(11) Å  | γ = 90°         |
| Zellvolumen                        | 2244.1(5) Å <sup>3</sup>  |                 |
| Z                                  | 4   |                 |
| Dichte (berechnet)                 | 1.696 g/cm <sup>3</sup>   |                 |
| Absorptionskoeffizient             | 1.164 mm <sup>-1</sup>  |                 |
| F(000)                             | 1184  |                 |
| Kristallgröße                      | 0.20 x 0.15 x 0.10 mm <sup>3</sup>  |                 |
| theta - Bereich                    | 1.36 bis 26.00°   |                 |
| hkl - Bereich                      | -10 ≤ h ≤ 10, -36 ≤ k ≤ 36, -6 ≤ l ≤ 10   |                 |
| Gemessene Reflexe                  | 24070   |                 |
| Unabhängige Reflexe                | 4363 [R(int) = 0.0257]  |                 |
| Vollständigkeit bis theta = 26.00° | 99.0 %  |                 |
| Absorptionskorrektur               | Multi-scan  |                 |
| max. und min. Transmission         | 0.8925 und 0.8006   |                 |
| Verfeinerungsmethode               | Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>                                     |                 |
| Daten / Restraints / Parameter     | 4363 / 0 / 350  |                 |
| Goodness-of-fit                    | 1.246   |                 |
| R-Werte [I > 2σ(I)]                | R <sub>1</sub> = 0.0510, wR <sub>2</sub> = 0.1067                               |                 |
| R-Werte (alle Daten)               | R <sub>1</sub> = 0.0563, wR <sub>2</sub> = 0.1088                               |                 |
| Restelektronendichte/größte Lücke  | 0.490 und -0.849 eÅ <sup>-3</sup>   |                 |

---

**[Ni(py<sub>3</sub>daza)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 0.4H<sub>2</sub>O**


---

|                                    |   |               |
|------------------------------------|---|---------------|
| Operator                           | Dr. V. Huch   |               |
| Diffraktometer                     | Stoe IPDS   |               |
| Identifikationscode                | sh2257  |               |
| Summenformel                       | C <sub>23</sub> H <sub>28.80</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>6</sub> NiO <sub>8.40</sub> |               |
| Formelmasse                        | 653.33 g/mol  |               |
| Temperatur                         | 200(2) K  |               |
| Wellenlänge                        | 0.71073 Å   |               |
| Kristallsystem                     | monoklin  |               |
| Raumgruppe                         | P2 <sub>1</sub> /c  |               |
| Zellkonstanten                     | a = 16.194(3) Å   | α = 90°       |
|                                    | b = 8.0514(16) Å  | β = 92.42(3)° |
|                                    | c = 21.163(4) Å   | γ = 90°       |
| Zellvolumen                        | 2756.9(9) Å <sup>3</sup>  |               |
| Z                                  | 4   |               |
| Dichte (berechnet)                 | 1.574 g/cm <sup>3</sup>   |               |
| Absorptionskoeffizient             | 0.957 mm <sup>-1</sup>  |               |
| F(000)                             | 1352  |               |
| Kristallgröße                      | 0.3 x 0.1 x 0.1 mm <sup>3</sup>   |               |
| theta - Bereich                    | 1.93 bis 24.01°   |               |
| hkl - Bereich                      | -18 ≤ h ≤ 18, -8 ≤ k ≤ 8, -23 ≤ l ≤ 24  |               |
| Gemessene Reflexe                  | 16474   |               |
| Unabhängige Reflexe                | 4109 [R(int) = 0.0591]  |               |
| Vollständigkeit bis theta = 24.01° | 94.5 %  |               |
| Absorptionskorrektur               | keine   |               |
| Verfeinerungsmethode               | Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>   |               |
| Daten / Restraints / Parameter     | 4109 / 0 / 386  |               |
| Goodness-of-fit                    | 1.037   |               |
| R-Werte [I > 2σ(I)]                | R <sub>1</sub> = 0.0552, wR <sub>2</sub> = 0.1503                                     |               |
| R-Werte (alle Daten)               | R <sub>1</sub> = 0.0681, wR <sub>2</sub> = 0.1589                                     |               |
| Restelektronendichte/größte Lücke  | 0.649 und -0.451 eÅ <sup>-3</sup>   |               |

---

**[Zn(Hpy<sub>2</sub>daza)Cl][ZnCl<sub>4</sub>] · 0.8H<sub>2</sub>O**


---

|                                    |   |                            |
|------------------------------------|---|----------------------------|
| Operator                           | Dr. V. Huch   |                            |
| Diffraktometer                     | Stoe IPDS   |                            |
| Identifikationscode                | sh2263  |                            |
| Summenformel                       | C <sub>17</sub> H <sub>25.60</sub> Cl <sub>5</sub> N <sub>5</sub> O <sub>0.80</sub> Zn <sub>2</sub> |                            |
| Formelmasse                        | 620.81 g/mol  |                            |
| Temperatur                         | 200(2) K  |                            |
| Wellenlänge                        | 0.71073 Å   |                            |
| Kristallsystem                     | triklin   |                            |
| Raumgruppe                         | P $\bar{1}$   |                            |
| Zellkonstanten                     | a = 7.6122(15) Å  | $\alpha = 101.29(3)^\circ$ |
|                                    | b = 12.261(2) Å   | $\beta = 91.17(3)^\circ$   |
|                                    | c = 13.769(3) Å   | $\gamma = 92.92(3)^\circ$  |
| Zellvolumen                        | 1258.0(4) Å <sup>3</sup>  |                            |
| Z                                  | 2   |                            |
| Dichte (berechnet)                 | 1.639 g/cm <sup>3</sup>   |                            |
| Absorptionskoeffizient             | 2.456 mm <sup>-1</sup>  |                            |
| F(000)                             | 628   |                            |
| Kristallgröße                      | 0.4 x 0.3 x 0.2 mm <sup>3</sup>   |                            |
| theta - Bereich                    | 2.04 bis 23.98°   |                            |
| hkl - Bereich                      | -7 ≤ h ≤ 8, -13 ≤ k ≤ 13, -15 ≤ l ≤ 15  |                            |
| Gemessene Reflexe                  | 7897  |                            |
| Unabhängige Reflexe                | 3647 [R(int) = 0.0385]  |                            |
| Vollständigkeit bis theta = 23.98° | 92.8 %  |                            |
| Absorptionskorrektur               | keine   |                            |
| Verfeinerungsmethode               | Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>   |                            |
| Daten / Restraints / Parameter     | 3647 / 0 / 293  |                            |
| Goodness-of-fit on                 | 1.058   |                            |
| R-Werte [I > 2σ(I)]                | R <sub>1</sub> = 0.0404, wR <sub>2</sub> = 0.1094   |                            |
| R-Werte (alle Daten)               | R <sub>1</sub> = 0.0432, wR <sub>2</sub> = 0.1114   |                            |
| Restelektronendichte/größte Lücke  | 1.104 und -1.228 eÅ <sup>-3</sup>   |                            |

---

## Weiterführende Informationen

Die beiliegende CD-ROM enthält folgende Zusatzinformationen:

- *cif*-Dateien der im kristallographischen Anhang aufgeführten Kristallstrukturen
- Kristallographische Tabellen mit Daten zur Messung und Verfeinerung der Röntgenstrukturanalysen, Atomkoordinaten mit äquivalenten Auslenkungsparametern  $U_{eq}$ , vollständigen Bindungslängen und -winkeln, den anisotropen Auslenkungsparametern  $U_{ij}$  sowie den Koordinaten und isotropen Auslenkungsparametern der H-Atome
- Beispielhafte HYPERQUAD-Auswertung sowie Titrationskurve mit FIT und Teilchenverteilung zu jeder potentiometrisch bestimmten Gleichgewichtskonstante
- NMR-Spektren der hergestellten Liganden
- IR-Spektren der hergestellten Liganden und Metallkomplexe
- Dissertation im *pdf*-Format

## Literaturverzeichnis

- [1] a) G. Park, J. Shao, F. H. Lu, R. D. Rogers, N. D. Chasteen, M. W. Brechbiel, R. P. Planalp, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 4167-4175. b) E. Boseggia, M. Gatos, L. Lucatello, F. Mancin, S. Moro, M. Palumbo, C. Sissi, P. Tecilla, U. Tonellato, G. Zagotto, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 4543-4549. c) C. Sissi, F. Mancin, M. Gatos, M. Palumbo, P. Tecilla, U. Tonellato, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 2310-2317.
- [2] a) U. Bossek, T. Weyhermüller, K. Wieghardt, B. Nuber, J. Weiss, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 6387f. b) U. Bossek, M. Saher, T. Weyhermüller, K. Wieghardt, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 1780-1782. c) U. Bossek, H. Hummel, T. Weyhermüller, E. Bill, K. Wieghardt, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2642-2645.
- [3] a) G. Seeber, A. L. Pickering, D. L. Long, L. Cronin, *Chem. Commun.* **2003**, 2002f. b) A. L. Pickering, D. L. Long, L. Cronin, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 4953-4961.
- [4] a) F. Lions, K. V. Martin, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 1572-1575. b) O. Hassell, K. Lunde, *Research (London)* **1950**, *3*, 454.
- [5] a) H. Koyama, T. Yoshino, *Bull. Chem. Soc. Jap.* **1972**, *45*, 481-484. b) D. H. Peacock, Y. S. Gwan, *J. Chem. Soc.* **1937**, 1468-1471.
- [6] a) P. A. Brauner, G. Schwarzenbach, *Helv. Chim. Acta* **1962**, *45*, 2030-2036. b) R. F. Childers, R. A. D. Wentworth, L. J. Zompa, *Inorg. Chem.* **1971**, *10*, 302-306. c) W. A. Freeman, C. F. Liu, *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 2120-2124. d) D. Parker, K. Senanayake, J. Vepsäläinen, S. Williams, A. S. Batsanov, J. A. K. Howard, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **1997**, *2*, 1445-1452. e) F. M. Menger, J. Bian, V. A. Azov, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2581-2584. f) L. Turculet, T. D. Tilley, *Organometallics* **2004**, *23*, 1542-1553.
- [7] a) P. Chaudhuri, K. Wieghardt, *Progress in Inorganic Chemistry* **1989**, *35*, 329. b) R. Yang, L. J. Zompa, *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 1499-1502. c) J. H. Koek, S. W. Russell, L. van der Wolf, R. Hage, J. B. Warnaar, A. L. Spek, J. Kerschner, L. DelPizzo, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 353-362. d) C. Bolm, N. Meyer, G. Raabe, T. Weyhermüller, E. Bothe, *Chem. Commun.* **2000**, 2435f. e) L. D. Slep, A. Mijovilovich, W. Meyer-Klaucke, T. Weyhermüller, E. Bill, E. Bothe, F. Neese, K. Wieghardt, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 15554-15570.

- 
- [8] R. M. Smith, A. E. Martell, R. J. Motekaitis, K. Hegetschweiler, S. Stucky, *Critically Selected Stability Constants of Metal Complexes*, NIST Standard Reference Database 46 (Version 9.0), Universität des Saarlandes, Saarbücken **2009**.
- [9] a) K. Wieghardt, U. Bossek, B. Nuber, J. Weiss, J. Bonvoisin, M. Corbella, S. E. Vitols, J. J. Girerd, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 7398-7411. b) F. Favre, R. Hage, K. van der Helm-Rademacher, J. H. Koek, R. J. Martens, T. Swarthoff, M. R. P. van Vliet (Unilever), EP-B-0458397, **1990** (*Chem. Abstr.* **1991**, *116*, 154241).
- [10] H. Luo, N. Eberly, R. D. Rogers, M. W. Brechbiel, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 493-498.
- [11] a) M. Ghisletta, L. Hausherr-Primo, K. Gajda-Schranz, G. Machula, L. Nagy, H. W. Schmale, G. Rihs, F. Endres, K. Hegetschweiler, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 997-1008. b) K. Hegetschweiler, *Chem. Soc. Rev.* **1999**, *28*, 239-249. c) M. Weber, D. Kuppert, K. Hegetschweiler, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 859-868.
- [12] J. W. Pauly, J. Sander, D. Kuppert, M. Winter, G. J. Reiss, F. Zürcher, R. Hoffmann, T. F. Fässler, K. Hegetschweiler, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 2830-2846.
- [13] D. Kuppert, J. Sander, C. Roth, M. Wörle, T. Weyhermüller, G. J. Reiss, U. Schilde, I. Müller, K. Hegetschweiler, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 2525-2542.
- [14] J. Romba, D. Kuppert, B. Morgenstern, C. Neis, S. Steinhauser, T. Weyhermüller, K. Hegetschweiler, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 314-328.
- [15] a) C. König, *Staatsexamensarbeit*, Saarbrücken **2003**. b) M. Becker, *Diplomarbeit*, Saarbrücken **2008**.
- [16] S. Aime, L. Calabi, C. Cavallotti, E. Gianolio, G. B. Giovenzana, P. Losi, A. Maiocchi, G. Palmisano, M. Sisti, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 7588-7590.
- [17] a) R. A. Peralta, A. Neves, A. J. Bortoluzzi, A. Casellato, A. dos Anjos, A. Greatti, F. R. Xavier, B. Szpoganicz, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 7690-7692. b) A. J. Bortoluzzi, A. Neves, G. G. Terra, *Acta Cryst.* **2006**, *E62*, m2965f. c) S. Ge, S. Bambera, A. Meetsma, B. Hessen, *Chem. Commun.* **2006**, 3320-3322.
- [18] D. Petry, *Diplomarbeit*, Saarbrücken **2006**.
- [19] L. Christiansen, D. N. Hendrickson, H. Toftlund, S. R. Wilson, C. L. Xie, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 2813-2818.
- [20] K. Wieghardt, E. Schöffmann, B. Nuber, J. Weiss, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 4877-4883.
- [21] T. Bowen, R. P. Planalp, M. W. Brechbiel, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **1996**, *6*, 807-810.

- [22] a) E. A. Lewis, J. R. Lindsay Smith, P. H. Walton, S. J. Archibald, S. P. Foxon, G. M. P. Giblin, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 1159-1161. b) E. A. Lewis, H. H. Khodr, R. C. Hider, J. R. Lindsay Smith, P. H. Walton, *Dalton Trans.* **2004**, 187f.
- [23] U. Auerbach, U. Eckert, K. Wieghardt, B. Nuber, J. Weiss, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 938-944.
- [24] J. Sander, *Dissertation*, Saarbrücken **2000**.
- [25] J. Huppert, *Dissertation*, Saarbrücken **2006**.
- [26] G. A. McLachlan, G. D. Fallon, R. L. Martin, B. Moubaraki, K. S. Murray, L. Spiccia, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 4663-4668.
- [27] H. Chong, F. M. Torti, S. V. Torti, M. W. Brechbiel, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 8072-8078.
- [28] K. A. Hilfiker, M. W. Brechbiel, R. D. Rogers, R. P. Planalp, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 4600-4603.
- [29] G. Park, A. M. Przyborowska, N. Ye, N. M. Tsoupas, C. B. Bauer, G. A. Broker, R. D. Rogers, M. W. Brechbiel, R. P. Planalp, *Dalton Trans.* **2003**, *3*, 318-324.
- [30] M. L. Childers, F. Su, A. M. Przyborowska, B. Bishwokarma, G. Park, M. W. Brechbiel, S. V. Torti, F. M. Torti, G. Broker, J. S. Alexander, R. D. Rogers, K. Ruhlandt-Senge, R. P. Planalp, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, *19*, 3971-3982.
- [31] G. A. McLachlan, G. D. Fallon, R. L. Martin, L. Spiccia, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 254-261.
- [32] M. Koikawa, K. B. Jensen, H. Matsushima, T. Tokii, H. Toftlund, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, *7*, 1085f.
- [33] G. D. Fallon, G. A. McLachlan, B. Moubaraki, K. S. Murray, L. O'Brien, L. Spiccia, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, *16*, 2765-2769.
- [34] W. Han, Z. D. Wang, C. Z. Xie, Z. Q. Liu, S. P. Yan, D. Z. Liao, Z. H. Jiang, P. Cheng, *J. Chem. Cryst.* **2004**, *34*, 495-500.
- [35] J. Sander, K. Hegetschweiler, *Z. Kristallogr. NCS* **2000**, *215*, 186-188.
- [36] S. V. Torti, F. M. Torti, S. P. Whitman, M. W. Brechbiel, G. Park, R. P. Planalp, *Blood* **1998**, *92*, 1384-1389.
- [37] J. Romba, *Dissertation*, Saarbrücken **2004**.
- [38] H. Staudinger, J. Meyer, *Helv. Chim. Acta* **1919**, *2*, 635.
- [39] Y. G. Gololobov, I. N. Zhmurova, L. F. Kasukhin, *Tetrahedron* **1981**, *37*, 437-472.
- [40] J. E. Leffler, R. D. Temple, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 5235-5246.

- [41] a) M. Vaultier, N. Knouzi, R. Carrie, *Tetrahedron Letters* **1983**, *24*, 763f. b) A. Koziara, K. Osowska-Pacewicka, S. Zawadzki, A. Zwierzak, *Synthesis* **1987**, 487-489. c) A. Koziara, A. Zwierzak, *Synthesis* **1992**, 1063-1065.
- [42] Cambridge Crystallographic Data Center, *Cambridge Structural Database*, Vers. 5.30, Cambridge **2008**. Mittlere Bindungslängen wurden berechnet aus Kristallstrukturen mit Strukturcode: BAKWUF, ECISOZ, RAZREP, SADQAP.
- [43] I. K. Boessenkool, J. C. A. Boeyens, *J. Cryst. Mol. Struc.* **1980**, *10*, 11-18.
- [44] D. Cremer, J. A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 1354-1358.
- [45] A. L. Spek, *PLATON*, Utrecht University, Niederlande **2006**; siehe auch: P. v. d. Sluis, A. L. Spek, *Acta Cryst.* **1990**, *A46*, 194-201.
- [46] A. G. Orpen, L. Brammer, F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, R. Taylor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1989**, S1-S83.
- [47] C. Neis, *Diplomarbeit*, Saarbrücken **2005**.
- [48] A. G. J. Ligtenbarg, R. Hage, A. Meetsma, B. L. Feringa, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **1999**, *2*, 807-812.
- [49] G. Anderegg, E. Hubmann, N. G. Podder, F. Wenk, *Helv. Chim. Acta* **1977**, *60*, 123-140.
- [50] A. Ries, *Diplomarbeit*, Saarbrücken **1997**.
- [51] P. W. Atkins, *Physikalische Chemie*, 2. Auflage, VCH-Verlag, Weinheim **1999**.
- [52] M. Rossignoli, T. W. Hambley, G. A. Lawrance, M. Maeder, *Aust. J. Chem.* **1997**, *50*, 241-245.
- [53] J. Pauly, *Dissertation*, Saarbrücken **2000**.
- [54] A. F. Holleman, N. Wiberg, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102. Auflage, Walter de Gruyter Verlag, Berlin **2007**.
- [55] R. Hage, A. Lienke, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 212-229.
- [56] a) D. Reinehr, G. Metzger (Ciba), WO-A-9719162, **1995** [*Chem. Abstr.* **1997**, *127*, 67687]. b) F. Bachmann, J. Dannacher, M. Hazenkamp, G. Schlingloff, G. Richter, H. Dbaly, R. H. Traber (Ciba), WO-A-200105925, **1999** [*Chem. Abstr.* **2001**, *134*, 133329]. c) M. Hazenkamp, F. Bachmann, C. Makowka, M. J. Dubs, G. Richter, G. Schlingloff, J. Dannacher, P. Weingartner (Ciba), WO-A-200053712, **1999** [*Chem. Abstr.* **2000**, *133*, 239758].
- [57] a) G. Schlingloff, T. Wieprecht, F. Bachmann, J. Dannacher, M. J. Dubs, M. Hazenkamp, G. Richter (Ciba), WO-A-2002088289, **2001** [*Chem. Abstr.* **2002**, *137*, 254716]. b) G. Schlingloff, T. Wieprecht, F. Bachmann, J. Dannacher, M. J. Dubs. M.

- Hazenkamp, U. Heinz, M. Frey, A. Schneider (Ciba), WO-A-2004007657, **2004** [*Chem. Abstr.* **2004**, 140, 113271].
- [58] T. Riebold, *Dissertation*, Saarbrücken **2008**.
- [59] D. F. Evans, *J. Chem. Soc.* **1959**, 2003-2005.
- [60] D. H. Grant, *J. Chem. Ed.* **1995**, 72, 39f.
- [61] D. M. Corsi, C. Platas-Iglesias, H. van Bekkum, J. A. Peters, *Magn. Reson. Chem.* **2001**, 39, 723-726.
- [62] J. Heinze, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 823-840.
- [63] T. Wieprecht, *mündliche Mitteilung* **2006**.
- [64] M. Costas, M. P. Mehn, M. P. Jensen, L. Que, Jr., *Chem. Rev.* **2004**, 104, 939-986.
- [65] L. Que, Jr., R. Y. N. Ho, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 2607-2624.
- [66] a) K. Chen, L. Que, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 6327-6337. b) J. Kaizer, E. J. Klinker, N. Y. Oh, J. U. Rohde, W. J. Song, A. Stubna, J. Kim, E. Münck, W. Nam, L. Que, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 472f.
- [67] B. L. Feringa, M. Lubben, R. M. Hermant, R. S. Twisker, L. Que, Jr. (Unilever), WO-A-9534268, **1994** [*Chem. Abstr.* **1995**, 124, 205657].
- [68] O. C. P. Beers, M. C. M. Gribnau, R. Hage, R. M. Hermant, R. E. Kalmeijer, J. H. Koek, C. Lamers, S. W. Russell, R. S. Twisker, B. L. Feringa, J. G. Roelfes (Unilever), EP-B-0909809, **1999** [*Chem. Abstr.* **1999**, 130, 313501].
- [69] G. Roelfes, M. Lubben, R. Hage, L. Que, Jr., B. L. Feringa, *Chem. Eur. J.* **2000**, 6, 2152-2159.
- [70] M. Hammerschmitt, *Staatsexamensarbeit*, Saarbrücken **2007**.
- [71] G. Park, F. H. Lu, N. Ye, M. W. Brechbiel, S. V. Torti, F. M. Torti, R. P. Planalp, *J. Bio. Inorg. Chem.* **1998**, 3, 449-457.
- [72] G. Roelfes, M. Lubben, K. Chen, R. Y. N. Ho, A. Meetsma, S. Genseberger, R. M. Hermant, R. Hage, S. K. Mandal, V. G. Young, Jr., Y. Zang, H. Kooijman, A. L. Spek, L. Que, Jr., B. L. Feringa, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 1929-1936.
- [73] E. Prinz, *Vertiefungsarbeit*, Saarbrücken **2007**.
- [74] a) J. C. A. Boeyens, A. G. S. Forbes, R. D. Hancock, K. Wieghardt, *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 2926-2931. b) R. E. Marsh, *Acta Cryst.* **1987**, B43, 174-178.
- [75] K. Hegetschweiler, M. Weber, V. Huch, M. Veith, H. W. Schmalle, A. Linden, R. J. Geue, P. Osvath, A. M. Sargeson, A. C. Willis, W. Angst, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 4121-4127.

- [76] K. Wieghardt, W. Schmidt, W. Herrmann, H. J. Küppers, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 2953-2956.
- [77] T. Kojima, R. A. Leising, S. Yan, L. Que, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 11328-11335.
- [78] Y. Zang, J. Kim, Y. Dong, E. C. Wilkinson, E. H. Appelman, L. Que, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 4197-4205.
- [79] E. I. Stiefel, G. F. Brown, *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 434-436.
- [80] P. Gütllich, Y. Garcia, H. A. Goodwin, *Chem. Soc. Rev.* **2000**, *29*, 419-427.
- [81] D. B. Dell'Amico, F. Calderazzo, L. Labella, F. Marchetti, G. Pampaloni, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 3857 - 3897.
- [82] a) D. Walther, C. Fugger, H. Schreer, R. Kilian, H. Görls, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 5214-5221. b) U. Baisch, D. B. Dell'Amico, F. Calderazzo, L. Labella, F. Marchetti, A. Merigo, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 1219-1224.
- [83] a) D. Walther, M. Ruben, S. Rau, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *182*, 67-100; b) M. T. Caudle, J. W. Kampf, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 5474f. c) M. Ruben, D. Walther, R. Knake, H. Görls, R. Beckert, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 1055-1060. d) S. Buchler, F. Meyer, E. Kaifer, H. Pritzkow, *Inorg. Chim. Acta* **2002**, *337*, 371-386. e) B. Verdejo, J. Aguilar, E. Garcia-Espana, P. Gavina, J. Latorre, C. Soriano, M. Llinares, A. Domenech, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 3803-3815.
- [84] S. Drüeke, K. Wieghardt, B. Nuber, J. Weiss, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 1414-1417.
- [85] N. E. Brese, M. O'Keefe, *Acta Cryst.* **1991**, *B47*, 192-197.
- [86] a) F. J. Wu, D. M. Kurtz, Jr., K. S. Hagen, P. D. Nyman, P. G. Debrunner, V. A. Vankai, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 5174-5183. b) R. H. Beer, W. B. Tolman, S. G. Bott, S. J. Lippard, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 2082-2092.
- [87] D. M. Kurtz, Jr., *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 585-606.
- [88] W. Schmitt, C. E. Anson, R. Sessoli, M. van Veen, A. K. Powell, *J. Inorg. Biochem.* **2002**, *91*, 173-189.
- [89] H. Jakob, U. Kunz (Degussa), EP-A-1199402, **2001** (*Chem. Abstr.* **2000**, *136*, 31157).
- [90] a) W. G. Jackson, A. J. Dickie, R. Bhula, J. A. McKeon, L. Spiccia, S. J. Brudenell, D. C. R. Hockless, A. C. Willis, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 6549-6556. b) X. Zhou, A. I. Day, A. J. Edwards, A. C. Willis, W. G. Jackson, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 452-460.
- [91] F. R. Keene, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *187*, 121-149.
- [92] A. E. Martell, R. J. Motekaitis, *Determination and Use of Stability Constants*, 2. Auflage, VCH Verlag, Weinheim **1992**.

- [93] R. J. Motekaitis, A. E. Martell, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 1646-1651.
- [94] a) H. Irving, D. H. Mellor, *J. Chem. Soc.* **1955**, 3457-3462. b) W. R. Harris, A. E. Martell, *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 713-720.
- [95] W. R. Harris, R. J. Motekaitis, A. E. Martell, *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 974-978.
- [96] H. Ackermann, G. Schwarzenbach, *Helv. Chim. Acta* **1949**, *32*, 1543-1554.
- [97] a) R. D. Hancock, R. J. Motekaitis, J. Mashishi, I. Cukrowski, J. H. Reibenspies, A. E. Martell, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **1996**, *2*, 1925-1929. b) R. J. Motekaitis, B. E. Rogers, D. E. Reichert, A. E. Martell, M. J. Welch, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 3821-3827. c) F. P. Hinz, D. W. Margerum, *Inorg. Chem.* **1974**, *13*, 2941-2949.
- [98] A. Zimmer, D. Kuppert, T. Weyhermüller, I. Müller, K. Hegetschweiler, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 917-931.
- [99] a) B. J. Hathaway, R. J. Dudley, P. Nicholls, *J. Chem. Soc. (A)* **1969**, 1845-1848. b) B. J. Hathaway, I. M. Procter, R. C. Slade, A. A. G. Tomlinson, *J. Chem. Soc. (A)* **1969**, 2219-2224.
- [100] G. Anderegg, N. G. Podder, P. Bläuenstein, M. Hangartner, H. Stünzi, *J. Coord. Chem.* **1975**, *4*, 267-275.
- [101] C. K. Jorgensen, *Acta Chem. Scand.* **1955**, *9*, 1362-1377.
- [102] a) A. Tamayo, L. Escriche, C. Lodeiro, J. Ribas-Arino, J. Ribas, B. Covelo, J. Casabo, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 7621-7627. Eine CSD-Suche strukturverwandter Komplexe befindet sich in den Supporting Information. b) A. Tamayo, J. Casab, L. Escriche, C. Lodeiro, B. Covelo, C. D. Brondino, R. Kiveks, R. Sillamp, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 1140-1149.
- [103] C. Ochs, F. E. Hahn, T. Lügger, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 1279-1285.
- [104] B. Tong, R. E. Norman, S. C. Chang, *Acta Cryst.* **1999**, *C55*, 1236-1238.
- [105] S. P. Yan, L. Zhang, H. L. Yan, D. Z. Liao, Z. H. Jiang, G. L. Wang, H. G. Wang, X. K. Yao, *Acta Chim. Sinica* **1999**, *57*, 583-589.
- [106] A. W. Addison, T. N. Rao, J. Reedijk, J. van Rijn, G. C. Verschoor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 1349-1356.
- [107] J. Bjerrum, B. V. Argawala, *Acta Chem. Scand.* **1980**, *A34*, 475-481.
- [108] R. B. Martin, H. Siegel, *Chem. Soc. Rev.* **1994**, *23*, 83-96.
- [109] D. L. Kepert, *Inorganic Stereochemistry*, M. Becke, C. Jorgensen, M. Lippert, S. Lippard, J. Margrave, K. Niedenzu, R. Parry, H. Yamatera, ed., Springer Verlag, Berlin **1982**, 92.

- [110] G. Park, E. Dadachova, A. Przyborowska, S. J. Lai, D. Ma, G. Broker, R. D. Rogers, R. P. Planalp, M. W. Brechbiel, *Polyhedron* **2001**, *20*, 3155-3163.
- [111] a) H. Irving, R. J. P. Williams, *Nature* **1948**, *162*, 746f. b) H. Irving, R. J. P. Williams, *J. Chem. Soc.* **1953**, 3192-3210.
- [112] H. Irving, H. Rossotti, *Acta Chem. Scand.* **1956**, *10*, 72-93.
- [113] H. J. H. Fenton, *J. Chem. Soc.* **1894**, *65*, 889-910.
- [114] B. Meunier, Metal-Oxo and Metal-Peroxo Species in Catalytic Oxidations, *Struct. Bonding*, Berlin **2000**, *97*.
- [115] B. Meunier, Biomimetic Oxidations Catalyzed by Transition Metal Complexes, *Imperial College Press*, London **2000**.
- [116] J. Y. Ryu, J. Kim, M. Costas, K. Chen, W. Nam, L. Que, Jr., *Chem. Commun.* **2002**, 1288f.
- [117] B. Meunier, S. P. de Visser, S. Shaik, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 3947-3980.
- [118] K. Chen, L. Que, Jr., *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2227-2229.
- [119] M. Costas, A. K. Tipton, K. Chen, D. H. Jo, L. Que, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6722f.
- [120] K. Chen, M. Costas, J. Kim, A. K. Tipton, L. Que, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 3026-3035.
- [121] K. Chen, M. Costas, L. Que, Jr., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 672-679.
- [122] M. R. Bukowski, P. Comba, A. Lienke, C. Limberg, C. Lopez de Laorden, R. Mas-Balleste, M. Merz, L. Que, Jr., *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3524-3528.
- [123] A. J. Simaan, F. Banse, J. J. Girerd, K. Wieghardt, E. Bill, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 6538-6540.
- [124] M. E. de Vries, R. M. La Crois, G. Roelfes, H. Kooijman, A. L. Spek, R. Hage, B. L. Feringa, *Chem. Commun.* **1997**, 1549f.
- [125] M. R. Bukowski, P. Comba, C. Limberg, M. Merz, L. Que, Jr., T. Wistuba, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1283-1287.
- [126] G. Roelfes, V. Vrajmasu, K. Chen, R. Y. N. Ho, J. U. Rohde, C. Zondervan, R. M. la Crois, E. P. Schudde, M. Lutz, A. L. Spek, R. Hage, B. L. Feringa, E. Münck, L. Que, Jr., *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 2639-2653.
- [127] M. Lubben, A. Meetsma, E. C. Wilkinson, B. Feringa, L. Que, Jr., *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 1512-1514.
- [128] V. Bolland, M. F. Charlot, F. Banse, J. J. Girerd, T. A. Mattioli, E. Bill, J. F. Bartoli, P. Battioni, D. Mansuy, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 301-308.

- 
- [129] J. Bautz, M. R. Bukowski, M. Kerscher, A. Stubna, P. Comba, A. Lienke, E. Münck, L. Que, Jr., *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 5810-5813.
- [130] A. Thibon, J. England, M. Martinho, V. G. Young, Jr., J. R. Frisch, R. Guillot, J. J. Girerd, E. Münck, L. Que, Jr., F. Banse, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 7172-7175.
- [131] R. Y. N. Ho, G. Roelfes, B. L. Feringa, L. Que, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 264f.
- [132] A. J. Simaan, S. Döpner, F. Banse, S. Bourcier, G. Bouchoux, A. Boussac, P. Hildebrandt, J. J. Girerd, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 1627-1633.
- [133] J. U. Rohde, J. H. In, M. H. Lim, W. W. Brennessel, M. R. Bukowski, A. Stubna, E. Münck, W. Nam, L. Que, Jr., *Science* **2003**, *299*, 1037-1039.
- [134] H. Saltzman, J. G. Sharefkin, *Organic Synthesis* **1973**, *5*, 658f.
- [135] M. C. White, A. G. Doyle, E. N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7194f.
- [136] W. Nam, R. Y. N. Ho, J. S. Valentine, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7052-7054.
- [137] D. R. Lide, *Handbook of Chemistry and Physics*, 74<sup>th</sup> Edition, CRC Press Inc., Boca Raton, Florida **1993-1994**.
- [138] G. M. Sheldrick, SHELXS-97 (Version 2), *Program for Crystal Structure Solution*, Göttingen **1997**.
- [139] G. M. Sheldrick, SHELXL-97 (Version 2), *Program for Crystal Structure Refinement*, Göttingen **1997**.
- [140] Scien Tec GmbH, *MESSLABOR*, Saarbrücken **2002**.
- [141] K. Hegetschweiler, *TITKURVE Programm Titrationskurven Vers. 1.1* (unveröffentlicht), Zürich **1993**.
- [142] a) P. Gans, A. Sabatini, A. Vacca, *Talanta* **1996**, *43*, 1739-1753. b) D. W. Marquardt, *J. Soc. Ind. Appl. Math.* **1963**, *11*, 463.
- [143] L. Alderighi, P. Gans, A. Ienco, D. Peters, A. Sabatini, A. Vacca, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *184*, 311-318.
- [144] a) R. M. Dyson, S. Kaderli, G. A. Lawrence, M. Maeder, A. D. Zuberbühler, *Anal. Chim. Acta* **1997**, *353*, 381-393. b) H. Gamp, M. Maeder, C. J. Meyer, A. D. Zuberbühler, *Talanta* **1985**, *32*, 257-264.
- [145] R. D. Hancock, A. E. Martell, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1875-1914.
- [146] L. H. Gade, *Koordinationschemie*, VCH-Verlag, 1. Auflage, Weinheim **1998**.

