

Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Ludwig-Maximilians-Universität München

Ungewöhnliche Koordinationsfiguren in High-Spin-Eisen(II)-, -Cobalt(II)- und -Nickel(II)-Komplexen

Franz-Xaver Wurzenberger
aus
München

2014

Erklärung

Diese Dissertation wurde im Sinne von § 7 der Promotionsordnung vom 28. November 2011 von Herrn Prof. Dr. Peter Klüfers betreut.

Eidesstattliche Versicherung

Diese Dissertation wurde eigenständig und ohne unerlaubte Hilfe erarbeitet.

München, den 17.01.2014

Franz-Xaver Wurzenberger

Dissertation eingereicht am 17.01.2014

1. Gutachter: Prof. Dr. Peter Klüfers
2. Gutachterin: Prof. Dr. Sonja Herres-Pawlis

Mündliche Prüfung am 25.02.2014

Diese Dissertation wurde in der Zeit von Dezember 2008 bis Dezember 2013 am Department für Chemie und Pharmazie der Ludwig-Maximilians-Universität München am Lehrstuhl für Bioanorganische Chemie und Koordinationschemie unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. Peter Klüfers durchgeführt.

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	12
Konventionen	13
1 Einführung	15
1.1 Eisen, Cobalt und Nickel in Natur und Technologie	15
1.2 Spinzustand und Multiplizität eines Metallkomplexes	16
1.3 Tetrakoordination als Strukturmotiv	17
1.3.1 Die „klassischen“ Koordinationsfiguren	18
1.3.2 Verzerrungen und Abweichungen	21
1.3.3 Präferenz und Häufigkeit der Figuren	23
1.3.4 Weitere Einflussgrößen der Stereochemie	25
1.3.5 Eisen(II)-Komplexe	26
1.3.6 Cobalt(II)-Komplexe	28
1.3.7 Nickel(II)-Komplexe	29
1.4 Literaturbekannte Verbindungen	32
1.4.1 Ungewöhnliche Tetrakoordinationsverbindungen	32
1.4.2 Bekannte Formylphenolat- und Anhydroerythritolatkomplexe	38
1.5 Computerchemie an Übergangsmetallkomplexen	39
1.5.1 Hyperflächen der potentiellen Energie	39
1.5.2 Die Simulation von Absorptionsspektren	39
1.5.3 Spin-Spin-Übergangsenergien	40

2 Zielsetzung	41
3 Ergebnisse	42
3.1 Eisen-Komplexe	42
3.1.1 Die Koordinationschemie von Eisen mit Anhydroerythrit	42
3.1.2 Die Koordinationschemie von Eisen mit Ethylenglycol	48
3.1.3 Die Koordinationschemie von Eisen mit Perfluorpinakol	50
3.1.4 Die Koordinationschemie von Eisen mit Salicylaldehyd	54
3.2 Cobalt-Komplexe	59
3.2.1 Die Koordinationschemie von Cobalt mit Anhydroerythrit	59
3.2.2 Die Koordinationschemie von Cobalt mit Perfluorpinakol	64
3.2.3 Die Koordinationschemie von Cobalt mit Endiolaten	66
3.2.4 Die Koordinationschemie von Cobalt mit Salicylaldehyd	72
3.3 Nickel-Komplexe	74
3.3.1 Die Koordinationschemie von Nickel mit Anhydroerythrit	74
3.3.2 Die Koordinationschemie von Nickel mit Salicylaldehyd	76
3.4 Computerchemische Berechnungen	80
3.4.1 Validierung der Methoden	80
3.4.2 TDDFT-Berechnungen	82
3.4.3 Potentialhyperflächen-Scans	84
4 Diskussion	94
4.1 Präparative Arbeit	94
4.1.1 Diolato-Komplexe mit Eisen(II)	94
4.1.2 Diolato-Komplexe mit Cobalt(II)	98
4.1.3 Diolato-Komplexe mit Nickel(II)	103
4.1.4 Formylphenolato-Komplexe mit Eisen(II), Cobalt(II) und Nickel(II)	103
4.2 Computerchemische Berechnungen	104
4.2.1 Berechnungen an präparativ erhaltenen Komplexen	104
4.2.2 TDDFT-Berechnungen	105

4.2.3	Scankurven von Modellverbindungen	106
5	Zusammenfassung und Ausblick	112
6	Experimenteller Teil	117
6.1	Analytische Methoden und Datenverarbeitung	117
6.2	Arbeitstechniken und Reagenzien	120
6.2.1	Allgemeine Arbeitstechniken	120
6.2.2	Präparation der Lösungsmittel	121
6.2.3	Reagenzien	121
6.2.4	Anhydroerythrit	123
6.2.5	Eisen(II)-acetat	124
6.2.6	Eisen(II)-tosylat	124
6.3	Eisen(II)-Komplexe	125
6.3.1	$\text{Li}_2[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{AnErytH}_{-2})_2] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	125
6.3.2	$\text{Na}_2[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{AnErytH}_{-2})_2] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	125
6.3.3	$\text{Na}_2[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{AnErytH}_{-2})_2] \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$	126
6.3.4	$\text{Cs}_2[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{AnErytH}_{-2})_2] \cdot 2 \text{DMSO} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	126
6.3.5	$\text{Na}_2[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{EthdH}_{-2})_2] \cdot 6 \text{Ethd}$	127
6.3.6	$\text{Li}(\text{PPN})[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{FpinH}_{-2})_2] \cdot 4 \text{MeOH}$	127
6.3.7	$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{OH}_2)_2(\text{SaldH}_{-1})_2]$	128
6.3.8	$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{MeOH})_2(\text{SaldH}_{-1})_2]$	128
6.3.9	$[\text{Fe}_3^{\text{II}}(\mu\text{-SaldH}_{-1})_6]$	128
6.4	Cobalt(II)-Komplexe	129
6.4.1	$[\text{Co}^{\text{II}}(\text{AnEryt})_2\text{Cl}_2]$	129
6.4.2	<i>catena</i> - $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{AnEryt})_2\text{Cl}_2]$	129
6.4.3	$\text{Na}_3[\text{Co}^{\text{II}}(\text{AnErytH}_{-2})_2(\text{OH})] \cdot 2 \text{H}_2\text{O} \cdot 3 \text{MeOH}$	129
6.4.4	$\text{Li}(\text{PPN})[\text{Co}^{\text{II}}(\text{FpinH}_{-2})_2] \cdot 4 \text{MeOH}$	130
6.4.5	$\text{Na}_2[\text{Co}^{\text{II}}(\text{FpinH}_{-2})_2] \cdot 4 \text{DME}$	130
6.4.6	$(\text{PPN})_2[\text{Co}^{\text{II}}(\text{FpinH}_{-2})_2] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	131

6.4.7	$\text{Na}_4[\text{Co}_2^{\text{II}}(\mu\text{-PhandH}_{-2})_2(\text{PhandH}_{-2})_2] \cdot 7.5 \text{ DME}$	131
6.4.8	$[\text{Co}^{\text{II}}(\text{MeOH})_2(\text{SaldH}_{-1})_2]$	132
6.4.9	$[\text{Co}_3^{\text{II}}(\mu\text{-SaldH}_{-1})_6]$	132
6.5	Nickel(II)-Komplexe	133
6.5.1	$\text{Na}_2[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{AnErytH}_{-2})_2] \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$	133
6.5.2	$[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{OH}_2)_2(\text{SaldH}_{-1})_2]$	133
6.5.3	$[\text{Ni}_2^{\text{II}}(\text{EtOH})_2(\mu\text{-SaldH}_{-1})_2(\text{SaldH}_{-1})_2]$	134
6.6	Computerchemische Methoden und Programme	135
6.6.1	Spezielle Methoden	135
6.6.2	Scankurven	135
A	Kristallographischer Anhang	137
B	Computerchemischer Anhang	145
B.1	Ergebnisse der Benchmark-Rechnungen	145
B.2	Einzelnachweise der Rechenergebnisse	147
	Literaturverzeichnis	148

Abbildungsverzeichnis

0.1	Wahl der kartesischen Achsen	13
1.1	Mögliche Spinzustände für sechs Elektronen	16
1.2	Häufigkeitsverteilung tetrakoordinierter Verbindungen nach Element (nach CIRERA)	19
1.3	Diagramm der d-Orbitale für <i>SP</i> -4, <i>T</i> -4 und <i>SS</i> -4 (CIRERA)	20
1.4	Verzerrungsmodi von Tetraeder und Quadrat (CIRERA)	22
1.5	<i>Shape measure</i> -Plots von Datensätzen mit Tetraoordination nach d-Elektronenzahl (CIRERA)	24
1.6	Von $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ realisierte Strukturen als Plot von <i>shape measures</i> (KEINAN und ALVAREZ)	25
1.7	Redoxpotentiale von Eisen bei pH 14	26
1.8	Energieprofil von Tetraeder–Quadrat-Umwandlungspfaden für $[\text{FeMe}_4]^{2-}$ und $[\text{FeCl}_4]^{2-}$ (CIRERA)	27
1.9	Redoxpotentiale von Cobalt bei pH 14	28
1.10	Energieprofil von Tetraeder–Quadrat-Umwandlungspfaden für $[\text{CoMe}_4]^{2-}$ und $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ (CIRERA)	29
1.11	Redoxpotential von Nickel bei pH 14	30
1.12	Beispielhafte <i>SP</i> -4-Monomer– <i>O</i> -6-Trimer-Gleichgewichtsreaktion von Nickel(II)	30
1.13	Energieprofil von Tetraeder–Quadrat-Umwandlungspfaden für $[\text{NiMe}_4]^{2-}$ und $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ (CIRERA)	31
1.14	Gillespit und Eudialyt im Muttergestein und als Strukturausschnitte	32
1.15	Strukturvisualisierung von SrFeO_2 und CaFeO_2 (TASSEL)	34
1.16	Die Bis(anhydroerythritolato)ferrat(II)-Komplexe von PIOTROWSKI	35
1.17	Strukturzeichnung des Komplexes 5 (mittlerweile zurückgezogen)	36
1.18	Strukturzeichnungen der Komplexe 3 , 4 , 6 , 8 und 7	37
3.1	Strukturzeichnung der mit Eisen(II) umgesetzten Liganden	42

3.2	ORTEP-Darstellung des Anions von $\text{Na}_2[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{AnErytH}_{-2})_2] \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ (9)	44
3.3	ORTEP-Darstellung einer Formeleinheit von $\text{Cs}_2[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{AnErytH}_{-2})_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O} \cdot 2 \text{DMSO}$ (10)	47
3.4	ORTEP-Darstellung von $\text{Na}_2[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{EthdH}_{-2})_2] \cdot 6 \text{Ethd}$ (11)	49
3.5	ORTEP-Darstellung von $\text{Li}(\text{PPN})[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{FpinH}_{-2})_2] \cdot 4 \text{MeOH}$ (12)	53
3.6	Exemplarisches Pulverdiffraktogramm des Produkts der YANG-Vorschrift	54
3.7	Strukturformeln der Nebenprodukte 16 und 17	55
3.8	ORTEP-Darstellung von $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{OH}_2)_2(\text{SaldH}_{-1})_2]$ (13)	56
3.9	ORTEP-Darstellung von $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{MeOH})_2(\text{SaldH}_{-1})_2]$ (14)	57
3.10	ORTEP-Darstellung von $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{EtOH})_2(\text{SaldH}_{-1})_2]$ (15)	58
3.11	ORTEP-Darstellung von $[\text{Fe}_3^{\text{II}}(\mu\text{-SaldH}_{-1})_6]$ (18)	60
3.12	Strukturzeichnung der kristallin erhaltenen $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{AnEryt})_2\text{Cl}_2]$ -Isomere 19 und 20	61
3.13	ORTEP-Darstellung von $\text{Na}_3[\text{Co}^{\text{II}}(\text{AnErytH}_{-2})_2(\text{OH})] \cdot 2 \text{H}_2\text{O} \cdot 3 \text{MeOH}$ (21)	63
3.14	ORTEP-Darstellung von $\text{Li}(\text{PPN})[\text{Co}^{\text{II}}(\text{FpinH}_{-2})_2] \cdot 4 \text{MeOH}$ (22)	65
3.15	ORTEP-Darstellung von $\text{Na}_2[\text{Co}^{\text{II}}(\text{FpinH}_{-2})_2] \cdot 4 \text{DME}$ (24)	67
3.16	ORTEP-Darstellung von $(\text{PPN})_2[\text{Co}^{\text{II}}(\text{FpinH}_{-2})_2] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (23)	68
3.17	Reaktionsschema der Darstellung des von WIEGHARDT <i>et al.</i> veröffentlichten Komplexes	70
3.18	Strukturzeichnungen der eingesetzten Diketone	70
3.19	SCHAKAL-Darstellung von $\text{Na}_4[\text{Co}_2^{\text{II}}(\mu\text{-PhandH}_{-2})_2(\text{PhandH}_{-2})_2] \cdot 7.5 \text{DME}$ (25)	73
3.20	ORTEP-Darstellung von $[\text{Co}_3^{\text{II}}(\mu\text{-SaldH}_{-1})_6]$ (26)	75
3.21	ORTEP-Darstellung von $\text{Na}_2[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{AnErytH}_{-2})_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (27)	77
3.22	ORTEP-Darstellung von $[\text{Ni}_2^{\text{II}}(\text{EtOH})_2(\mu\text{-SaldH}_{-1})_2(\text{SaldH}_{-1})_2]$ (28)	79
3.23	Die zur computerchemischen Validierung genutzten Modelle M1 und M2	80
3.24	Ergebnisse der computerchemischen Validierungsrechnungen (M1)	81
3.25	Ergebnisse der computerchemischen Validierungsrechnungen (M2)	82
3.26	Simulation der Absorptionsspektren von Ethd-Komplexen mittels TDDT	83
3.27	NTOs für die berechnete VIS-Absorption von $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{EthdH}_{-2})_2]^{2-}$	84
3.28	Visualisierung der D_2 - und C_{2h} -symmetrischen Chelatringkonformationen	85
3.29	Diederwinkelscan von $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{AnErytH}_{-2})_2]^{2-}$ und $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{EthdH}_{-2})_2]^{2-}$	86
3.30	Scan an $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{EthdH}_{-2})_2]^{2-}$ im High-Spin- und Intermediate-Spin-Zustand	86
3.31	Diederwinkelscan von $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{FpinH}_{-2})_2]^{2-}$ und $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{FpinH}_{-2})_2]^{2-}$	88
3.32	Scan von $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{FpinH}_{-2})_2]^{2-}$: Grundzustand und angeregter Zustand	89

Abbildungsverzeichnis

3.33	Strukturzeichnung der 13 Chelatkomplexsysteme für die weiteren Scans . . .	90
3.34	Die Ergebnisse der Scanrechnungen an den 13 Mangan(II)-Komplexen . . .	91
3.35	Die Energieprofile der Scanrechnungen der 3×13 Modellkomplexe.	92
3.36	Ergebnisse der Referenzierung der Scanrechnungen auf Mangan(II)	93
4.1	Korrelation der Vis-Absorption der Diolato-Komplexe mit der Torsion . . .	95
4.2	Anion-Kation-Kontakte in $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{FpinH}_{-2})_2]^{2-}$ -Komplexen	100
4.3	Korrelation der Vis-Absorption mit der Torsion in TDDFT-Rechnungen .	107
4.4	Korrelation der Planarisierungsenergie mit dem normalisierten Biss	108
4.5	Visualisierung des Bisswinkel in $[\text{M}^{\text{II}}(\text{EthdH}_{-2})_2]^{2-}$ -Komplexen	110

Tabellenverzeichnis

1.1	Spinzustand und Magnetismus von Fe ²⁺ , Co ²⁺ - und Ni ²⁺	18
1.2	Polyedersymbole nach IUPAC (Auszug)	19
1.3	<i>Shape measure</i> -Strukturdaten von Gillespit und Eudialyt	33
3.1	Abstände [Å] und Winkel [°] der Wasserstoffbrückenbindungen in 9	45
3.2	Abstände [Å] und Winkel [°] der Wasserstoffbrückenbindungen in 10	46
3.3	Abstände [Å] und Winkel [°] der Wasserstoffbrückenbindungen in 11	50
3.4	Ergänzende Angaben zu den Eisen(II)-Komplexen 9 , 10 , 11 und 12	51
3.5	Abstände [Å] und Winkel [°] der Wasserstoffbrückenbindungen in 12	52
3.6	Abstände [Å] und Winkel [°] der Wasserstoffbrückenbindungen in 13	55
3.7	Abstände [Å] und Winkel [°] der Wasserstoffbrückenbindungen in 14	58
3.8	Abstände [Å] und Winkel [°] der Wasserstoffbrückenbindungen in 15	58
3.9	Abstände [Å] und Winkel [°] der Wasserstoffbrückenbindungen in 21	63
3.10	Abstände [Å] und Winkel [°] der Wasserstoffbrückenbindungen in 22	66
3.11	Ergänzende Angaben zu den Cobalt(II)-Komplexen 8 , 22 , 24 und 23	69
3.12	Abstände [Å] und Winkel [°] der Wasserstoffbrückenbindungen in 27	76
3.13	Abstände [Å] und Winkel [°] der Wasserstoffbrückenbindungen in 28	78
A.1	Kristallographische Daten von 9 , 10 und 11	138
A.2	Kristallographische Daten von 12 , 16 und 17	139
A.3	Kristallographische Daten von 13 , 14 und 15	140
A.4	Kristallographische Daten von 18 , 19 und 20	141
A.5	Kristallographische Daten von 21 , 22 und 24	142
A.6	Kristallographische Daten von 23 , 25 und 26	143
A.7	Kristallographische Daten von 27 und 28	144
B.1	Abweichung der computerchemisch errechneten Strukturparameter (M2)	145
B.2	Abweichung der computerchemisch errechneten Strukturparameter (M1)	146

Abkürzungsverzeichnis

acac	Acetylaceton, Pentan-2,4-dion
ADF	<i>Amsterdam Density Functional</i>
Äq.	Äquivalente
AnEryt	Anhydroerythrit
CCDC	<i>Cambridge Crystallographic Data Centre</i>
CCSD	<i>Cambridge Crystal Structure Database</i>
DME	Dimethoxyethan
DMSO	Dimethylsulfoxid
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
Ethd	1,2-Ethandiol, Ethylenglycol
Fpin	Perfluorpinakol, 1,1,1,4,4,4-hexafluor-2,3-bis(trifluormethyl)butan-2,3-diol
GGA	<i>Generalized Gradient Approximation</i>
IEFPCM	Integral Equation Formalism of the Polarizable Continuum Model
Me	Methyl
MO	Molekülorbital
NBO	<i>Natural Bond Orbital</i>
NTO	<i>Natural Transition Orbital</i>
ORTEP	Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plot
Phand	Phenanthren-9,10-diol
PES	<i>Potential-Energy Surface</i> , Hyperfläche der potentiellen Energie
PPN	Bis(triphenylphosphan)iminium
Sald	Salicylaldehyd, 2-Formylphenol
Solv	Solvens oder Solvensmolekül
SCHAKAL	SCHAttierte KALotten
SCF	<i>Self-Consistent Field</i>
UV/VIS	<i>Ultraviolet/Visible</i>

Konventionen

Koordinationschemie und Stereochemie

- Die Begriffe „Koordinationsinheit“ und „Komplex“ werden in der neueren Literatur weitestgehend synonym gebraucht.^[1] Dem soll auch hier gefolgt werden.
- Die topographische Anordnung von Liganden um ein Zentralatom wird „Koordinationsfigur“ genannt. Diese gibt dabei das idealisierte Polyeder an, unabhängig von der Punktgruppensymmetrie oder geringen Verzerrungen der Realstruktur.
- Die Wahl der Achsen eines kartesischen Systems ist besonders für die Angabe der Orbitalrichtungen wichtig. Für die vorliegende Arbeit werden die Achsen wie in Abbildung 0.1 angegeben gewählt. Die Klammer deutet im Fall von Chelatliganden deren Rückgrat an, im Falle monodentater Liganden zeigt sie die näheren Paare an (falls vorhanden). Man beachte, dass dadurch zum Beispiel das höchstliegende d-Orbital im quadratisch-planaren Komplex d_{xy} - und nicht $d_{x^2-y^2}$ -Charakter hat.

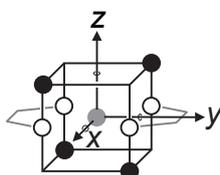


Abbildung 0.1: Wahl der kartesischen Achsen bezogen auf Bis-Chelatkomplexe oder entlang einer Achse verzerrter Monodentatkomplexe.

Chemische Nomenklatur

- Eine eindeutige Formel einer Koordinationsverbindung erfordert im Falle von Deprotonierung die Angabe der entfernten Wasserstoffatome und im Falle mehrerer denkbarer Ligandatome deren Angabe nach der κ -Nomenklatur. Wenn Mehrdeutigkeit ausgeschlossen ist, wird in dieser Arbeit der Übersichtlichkeit halber auf diese Regeln verzichtet; beispielsweise wird statt $[\text{Fe}(\text{EtGly}1,2\text{H}_{-2}\text{-}\kappa^2\text{O}^1, \text{O}^2)_2]^{2-}$ die vereinfachte Formel $[\text{Fe}(\text{EtGlyH}_{-2})_2]^{2-}$ angegeben.
- Der gängige Trivialname von *meso*-Oxolan-3,4-diol ist im Deutschen „Anhydroerythrit“. Sein Dianion wird hier der Verständlichkeit halber als „Anhydroerythritolat“ bezeichnet.

1 Einführung

1.1 Eisen, Cobalt und Nickel in Natur und Technologie

Die Elemente Eisen, Cobalt und Nickel sind sowohl in der Biosphäre als auch in der Kulturge-schichte des Menschen von immenser Bedeutung. Dies ist – neben ihrer vielfältigen Chemie – vor allem ihrer ubiquitären Verbreitung zuzuschreiben; in der Erdkruste ist Eisen das bei Weitem häufigste Übergangsmetall, da es das Endprodukt der Kernfusion in Sternen darstellt. Cobalt und Nickel gehören zwar zu den seltensten 3d-Elemente, sind aber immer noch um Zehnerpotenzen häufiger als die meisten schwereren Elemente.^[2]

Die heutige Bedeutung dieser Elemente für die Wissenschaft ist ebenfalls kaum zu gering ein-zuschätzen. Zum einen ist die Erforschung ihrer biologischen Relevanz längst nicht abgeschlossen, zum anderen basieren viele heute eingesetzte Katalysatoren auf Eisen, Cobalt oder Nickel.^[3] Vor allem aber stellen Anwendungen mit diesen Elementen in sehr vielen Technologiefeldern Fern-oder Wunschziele dar, was vor allem am den Einsparpotentialen beim Ersatz teurer Metalle durch billiges Eisen, Cobalt oder Nickel liegt. Darüber hinaus können beim Eisen aufgrund der meist fehlenden Toxizität auch Probleme beim Einsatz und bei der Entsorgung gelöst werden. Die Cytotoxizität vieler Cobalt- und Nickelspezies und von zweiwertigem Eisen wird hingegen genutzt, um neue Wirkstoffe zu synthetisieren. Zu den bedeutendsten Entwicklungen der letz-ten Jahre gehören wahrscheinlich die Forschung zur sogenannten „künstlichen Photosynthese“ sowie Farbstoffsolarzellen und Brennstoffzellen mit Cobalt- und Nickelkatalysatoren,^[4-7] die die Grundlage für eineregenerative Energiewirtschaft schaffen könnten, sowie neue antitumorale, an-timikrobielle und antifungale Verbindungen auf der Basis von Cobalt(II) und Nickel(II)^[8] oder Eisen(II),^[9,10] die in der Medizin neue Therapiemöglichkeiten versprechen. Auf reges Interes-se stoßen außerdem Konzepte zur Distickstoffaktivierung und -fixierung mit Eisen(II)^[11,12] und Nickel(I)-Komplexen,^[13] die unter Anderem effiziente Alternativen zum Haber–Bosch-Verfahren denkbar machen.

Wie im Folgenden deutlich werden soll, sind allerdings auch viele Phänomene in der Ko-ordinationschemie dieser Elemente nicht verstanden; hier sind noch genauere Untersuchungen notwendig, bevor eine wirklich effektive Entwicklung etwa leistungsstärkerer Katalysatoren oder

besserer Enzymmodelle beginnen kann. Diese Arbeit soll dazu beitragen.

1.2 Spinzustand und Multiplizität eines Metallkomplexes

In Metallkomplexen vor allem der ersten Übergangsmetallreihe haben die energetisch höchstliegenden Orbitale starken d-Charakter und liegen relativ eng beisammen. Aus dieser Tatsache ergibt sich, dass zwei Elektronen entweder gepaart ein Orbital besetzen oder aber sich in zwei Orbitale aufteilen können, da der Energieunterschied der Orbitale dem der Spinpaarungsenergie vergleichbar ist. Der letztere Fall wird „offenschalig“ oder (nach seinem magnetischen Verhalten) „paramagnetisch“ genannt. Die Anzahl ungepaarter Elektronen bestimmt, wie später noch diskutiert wird, das chemische Verhalten und die Struktur entscheidend mit; aus diesem Grund wird sie oft angegeben, gelegentlich direkt (n), häufiger aber als (elektronischer) Gesamtspin $S = n/2$ oder als Multiplizität $(2S + 1)$, die dann meist als Wort geschrieben wird (Singulett, Dublett, Triplett,...). Existieren zwei Möglichkeiten, wird diejenige mit dem höchstmöglichen Gesamtspin oft als „High-Spin“ und die mit dem niedrigstmöglichen als „Low-Spin“ angegeben. Gibt es noch eine Möglichkeit mit mittlerem Spin, wird sie als „Intermediate-Spin“ bezeichnet; in der Literatur wird gelegentlich auch der mittlere Spin als Low-Spin bezeichnet, falls der niedrigstmögliche Spin außer Frage steht. Abbildung 1.1 zeigt beispielhaft die Spinzustandsmöglichkeiten für ein d^6 -Zentralmetall.

Es ist anzumerken, dass die Angabe eines Spinzustandes den elektronischen Zustand einer Verbindung natürlich nicht vollständig charakterisiert. Dieser hängt von den tatsächlich besetzten Orbitalen ab, so dass sich wiederum verschiedene Möglichkeiten eröffnen. Beispielsweise wird für den Intermediate-Spin-Komplex Tetraphenylporphyrineisen(II) (siehe unten) 3E_gA als elektronischer Grundzustand angenommen, was der Besetzung $(d_{xy})^2(d_{xz}, d_{yz})^3(d_{z^2})^1$ entspricht, es wurde

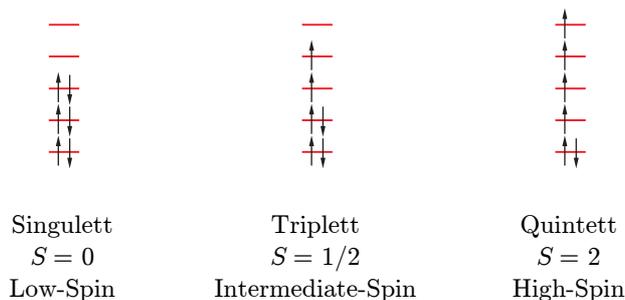


Abbildung 1.1: Visualisierung möglicher elektronischer Spinzustände für sechs Elektronen.

aber auch ein ${}^3A_{2g}$ -Zustand, also die $(d_{xy})^2(d_{xz}, d_{yz})^2(d_z^2)^2$ -Besetzung diskutiert.^[14]

Die Bestimmung von Spinzuständen erfolgt über die Messung der magnetischen Eigenschaften. Magnetische Waagen (Faraday-Waage, Guoy-Apparat) werden mittlerweile selten verwendet. Bei festen Proben werden inzwischen überwiegend SQUID-Magnetometer eingesetzt, bei denen das durch einen Magneten in der Probe erzeugte magnetische Feld mithilfe von Supraleitern detektiert wird. Bei Lösungen können NMR-Messungen die durch das Feld veränderten chemischen Verschiebungen der Signale von Sondenmolekülen verfolgen („Evans-Methode“).^[15,16] In beiden Fällen wird die molare Suszeptibilität χ_M des Stoffes ermittelt und in das effektive magnetische Moment umgerechnet:

$$\mu_{\text{eff}} = \sqrt{3k/N_A \mu_B^2 \chi_M T} = 2.83 \sqrt{\chi_M T} \quad (1.1)$$

(N_A : Avogadro-Konstante, k : Boltzmann-Konstante, μ_B : Bohrsches Magneton, T : Temperatur in Kelvin). μ_{eff} , die Zahl der Bohrschen Magnetonen, ist eine dimensionslose Größe.^[17] In dieser lässt sich ein ermittelter Wert leicht mit dem spin-bahn-kopplungsfreiem theoretischen Wert vergleichen (sogenannter *spin-only*-Wert):

$$\mu_S = g \sqrt{S(S+1)} \quad (1.2)$$

(g : Landé-Faktor). Liegt keine kugelsymmetrische Elektronenverteilung (etwa High-Spin- d^5) vor, so wirkt zusätzlich die Spin-Bahn-Kopplung, experimentell gefundene Werte weichen deshalb meist deutlich ab; in der Praxis werden meist Literaturwerte zum Vergleich hinzugezogen. In Tabelle 1.1 sind solche für die in dieser Arbeit relevanten Ionen zusammengefasst.

Hin und wieder werden auch andere Methoden benutzt, um Spinzustände zu ermitteln. Bei geeigneten Elementen (vor allem Eisen) kommt die Mößbauerspektroskopie zur Anwendung. Des Weiteren sind Metall-Ligand-Bindungslängen in der Regel charakteristisch für einen Spinzustand, so dass dieser zum Beispiel aus Röntgenstrukturanalysen abgeleitet werden kann, falls Vergleichsdaten (etwa aus computerchemischen Rechnungen oder Röntgenstrukturdaten vergleichbarer Verbindungen) vorliegen.

1.3 Tetrakoordination als Strukturmotiv

Ob in einer Komplexverbindung die Koordinationszahl vier oder eine andere realisiert wird, hängt zum einen von sterischen und elektrostatischen Faktoren ab (Größe und Ladung von Ligand und Metall), zum anderen vom Gewinn an Bindungsenergie. Da Letztere bei starker Feldaufspaltung vergleichsweise groß ist, beobachtet man in der metallorganischen Chemie häufig das Bestreben,

Tabelle 1.1: Spinzustände, Spin-Only-Werte und typische magnetische Momente tetrakoordinierter Fe²⁺-, Co²⁺- und Ni²⁺-Ionen in der Literatur.^[3]

Spinzustand-Ion	Repräsentation	μ (Spin-Only)	μ (Literatur)
Low-Spin-Fe ²⁺		0	0
Low-Spin-Ni ²⁺			
Low-Spin-Co ²⁺	1	1.73	2.1–2.9
Intermediate-Spin-Fe ²⁺			(2.6–4.4)*
High-Spin-Ni ²⁺	1 1	2.83	3.3–4.0
High-Spin-Co ²⁺	1 1 1	3.87	4.4–4.8
High-Spin-Fe ²⁺	1 1 1 1	4.90	5.1–5.7

*: Bei Intermediate-Spin-Eisen(II)-Komplexen schwanken die gemessenen Werte stark, so dass kein sinnvoll begrenzter Bereich angegeben werden kann.

(nur) bindende Molekülorbitale mit Elektronen zu füllen („18-Elektronen-Regel“), während in der klassischen WERNERSchen Koordinationschemie oft die Sterik und die Coulombwechselwirkung entscheidend sind.^[18]

Tetrakoordination kommt bei allen Elementen des d-Blocks vor; besonders häufig ist sie bei d⁸- und d¹⁰-Verbindungen von Rhodium(I), Nickel(II), Palladium(II), Platin(II), Kupfer(I), Gold(III) und Zink(II) (siehe Abbildung 1.2). Unter den strukturell untersuchten O_n-Verbindungen der *Cambridge Crystal Structure Database* („CCSD“) ist Tetrakoordination etwa ein Drittel so häufig wie Hexakoordination, gleich häufig wie Pentakoordination und viermal häufiger als Trikoordination.

1.3.1 Die „klassischen“ Koordinationsfiguren

Die Anordnung von Ligandatomen um ein Übergangsmetall entspricht in vielen einfachen Fällen den Ecken eines Polyeders, weshalb diese traditionell in der Komplexchemie zur Beschreibung der Koordinationsfigur genutzt werden. Geringe Abweichungen spielen dabei keine Rolle, ebenso wie die Tatsache, dass die Punktsymmetrie meist nicht die des Polyeders erreicht (etwa weil die Wasserstoffatome eines Tetraaqua-Kations die Punktgruppe T_d nicht zulassen). Eine solche Beschreibung hat sich in vielen Fällen als hilfreich erwiesen, weshalb sie in Form der „Polyedersymbole“ von der IUPAC empfohlen wird.^[20] In Tabelle 1.2 auf der nächsten Seite sind die für

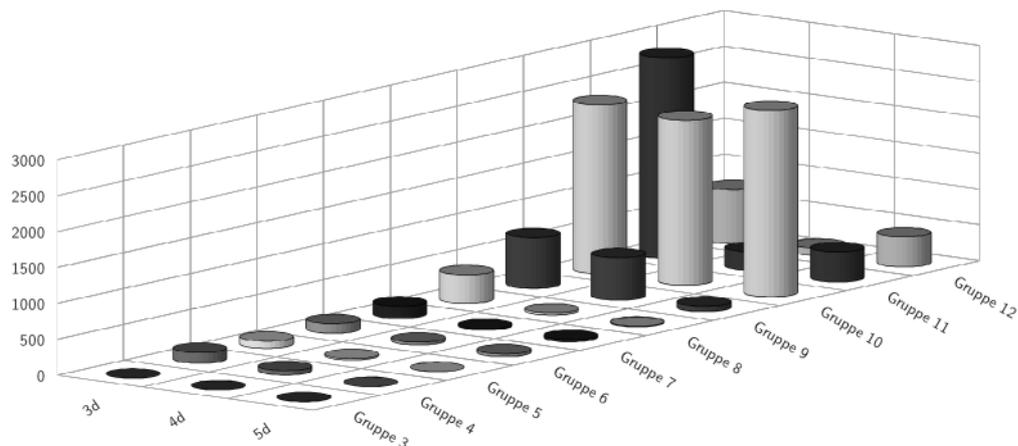


Abbildung 1.2: Häufigkeitsverteilung tetrakoordinierter Verbindungen nach Element in einer Studie von CIRERA.^[19]

diese Arbeit wichtigsten Symbole zusammengefasst.

Das Feld der Tetrakoordination dominieren zwei Koordinationsfiguren: Das Tetraeder und das Quadrat. Sie gehören zu den Punktgruppen T_d beziehungsweise D_{4h} . Seltener ist die Wippe (englisch *seesaw*), auch Sägebock oder *cis*-divakantes Oktaeder genannt. Gelegentlich wird versucht, diese Begriffe je nach dem Öffnungswinkel β der *cis*-oiden Liganden zu benutzen (siehe auch Abbildung 1.3 auf der nächsten Seite), dies hat sich jedoch nicht durchgesetzt. Auch sollte der Begriff „Sägebock“ (englisch *sawhorse*) vermieden werden, da er oft als irreführend empfunden wird. In jedem Fall gehört diese Figur zur Symmetrie C_{2v} , die eine Untergruppe von T_d wie

Tabelle 1.2: Polyedersymbole nach IUPAC (Auszug).^[20]

Koordinationspolyeder	Symbol
Tetraeder	$T-4$
Quadrat	$SP-4$
Wippe	$SS-4$
Quadratische Pyramide	$SPY-5$
Oktaeder	$OC-6$

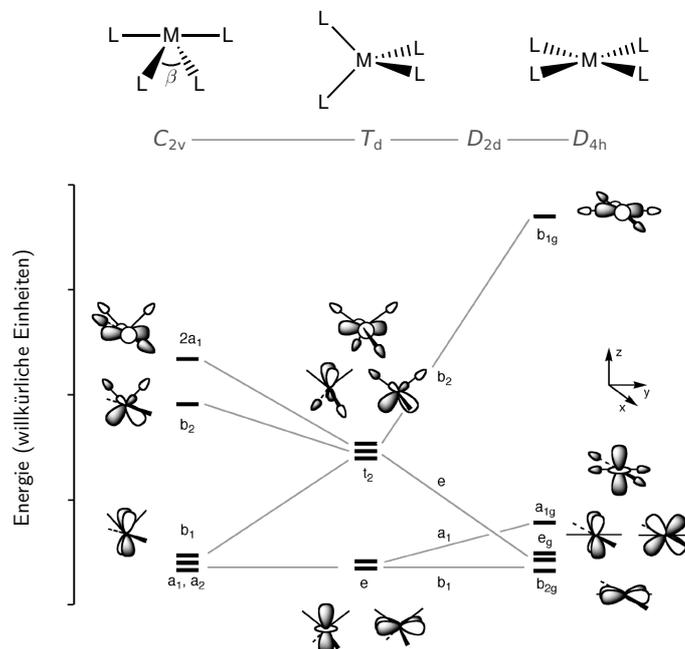


Abbildung 1.3: Walsh-artiges Diagramm der d-Orbitale für die Figuren *SP-4*, *T-4* und *SS-4*. Nach: CIRERA.^[19]

von D_{4h} ist.

Die verschiedenen Figuren der Tetrakoordination stellen Diastereomere dar, weshalb die Frage ihrer Topologie oft als „Stereochemie“ diskutiert wird. In diesem Zusammenhang werden sie gelegentlich auch als „Allogon-Isomere“ beschrieben.^[3]

Das Verhalten der d-Orbitale in diesen Strukturen nach dem Kristallfeldmodell ist in Abbildung 1.3 illustriert. Hieraus ist ersichtlich, dass im Tetraeder die Orbitale nur schwach aufgespalten sind, weshalb hier auch nur High-Spin-Konfigurationen vorkommen. Im Quadrat hingegen sind Orbitale mit z -Anteil deutlich abgesenkt, auf Kosten des d_{xy} -Orbitals (man beachte die Achsdefinition im *Konventionen*-Teil dieser Arbeit). In Molekülorbital-Betrachtungen hat das d_{xy} -Orbital stets antibindenden Charakter, während die tiefliegenden Orbitale im Wesentlichen nichtbindend sind. Von dieser Situation profitieren Komplexe mit einer überdurchschnittlichen Besetzung der tiefliegenden Orbitale, etwa in Low-Spin-Fällen; im Ligandenfeld-Modell spricht

man von einer hohen Ligandenfeld-Stabilisierungsenergie. Die sterische Abstoßung hingegen ist stärker als im Tetraeder, weswegen oft beide Effekte gegeneinander abgewogen werden müssen. In Wippen ist die sterische Situation noch ungünstiger; dies wird leicht deutlich, wenn man ein Quadrat als Wippe mit auf 180° aufgeweitetem β -Winkel betrachtet.

1.3.2 Verzerrungen und Abweichungen

Während die Angabe eines Polyeders oft ausreichend ist, entzieht sich dieses System jedoch fast vollständig der Charakterisierung von Unregelmäßigkeiten. Hochsymmetrische Verzerrungen sind vereinzelt noch erfassbar („gestrecktes Oktaeder“), die meisten Abweichungen aber kaum noch beschreibbar. Eine im Falle der Tetrakoordination relativ einfache Möglichkeit, Verzerrungen zu quantifizieren, ist die Verwendung einer aus auftretenden Winkeln gebildeten Variable τ_4 :^[21]

$$\tau_4 = \frac{360^\circ - (\alpha + \beta)}{141^\circ} \quad (1.3)$$

wobei α und β die beiden größten auftretenden Ligand–Metall–Ligand-Winkel sind. τ_4 nimmt als Grenzwerte für das Tetraeder den Zahlenwert 1, für das Quadrat den Wert 0 an.

Mächtiger, da auf beliebige Polyeder anwendbar, ist das System der *continuous shape measures* (CSM) nach PINSKY und AVNIR. Es beschreibt die Abweichung einer Struktur von einem beliebigen Polyeder quantitativ als Zahlenwert S :^[22]

$$S(\text{Referenz}) = \frac{\sum |\vec{Q}_k - \vec{R}_k|^2}{\sum |\vec{Q}_k - \vec{Q}_0|^2} \times 100 \quad (1.4)$$

(Q : Strukturvektoren, R : Strukturvektoren der Referenz). Auf dieser Grundlage lassen sich auch die Umwandlungspfade zwischen zwei Figuren anhand von Wertepaaren $S(R_1), S(R_2)$ beschreiben und sich Realstrukturen leicht einer Position auf einem Umwandlungspfad zuordnen - oder ihre Abweichung von diesem fassen.^[23]

Die Umwandlungspfade, auf denen die Strukturen am wenigsten Symmetrie einbüßen, können mithilfe der *shape measures* leicht identifiziert werden.^[24] Auch der Verlauf anderer Verzerrungen, beziehungsweise deren Ausmaß, lässt sich gut mithilfe solcher Werte oder Diagramme beschreiben. Für Strukturen, die auf Punkte eines Umwandlungspfades fallen, kann über den Parameter φ leicht der „prozentuale Fortschritt“ auf diesem Pfad erfasst werden:

$$\varphi_{(T \rightarrow P)} = \frac{100}{\theta_{TP}} \arcsin \left(\frac{\sqrt{S(T)}}{10} \right) \quad (1.5)$$

(θ_{TP} : Winkel des Sektors mit Eckpunkten T und P , wenn der T - P -Pfad als Kreisbogen)

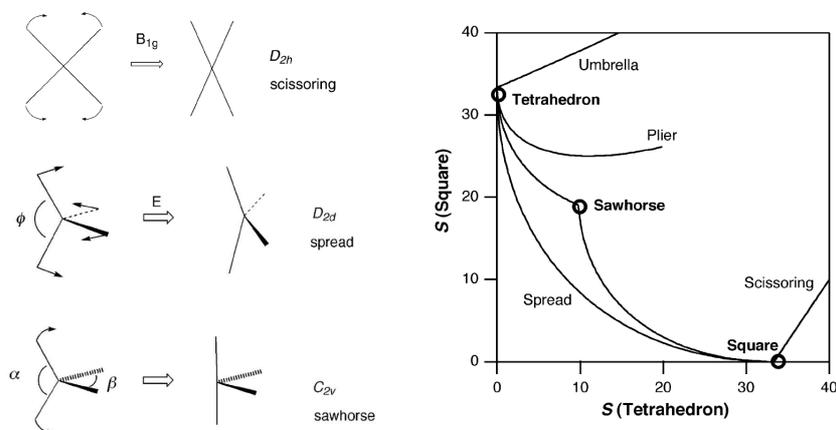


Abbildung 1.4: Symmetrische Verzerrungen bei Tetrakoordination und zugehörige Pfade im *shape measure*-Diagramm. Nach: CIRERA.^[19]

betrachtet wird). φ wird in der Literatur auch als *generalized polyhedral interconversion coordinate* bezeichnet. Ebenso kann man auch die Nähe beziehungsweise Abweichung einer Struktur von einem Pfad angeben:^[25]

$$\delta_{\text{Pfad}} = \frac{1}{\theta_{PT}} \left[\arcsin \sqrt{\frac{S(P)}{10}} + \arcsin \sqrt{\frac{S(T)}{10}} \right] - 1 \quad (1.6)$$

Die mit den *shape measures* verbundene Quantifizierbarkeit von Verzerrungen und damit leichte Vergleichbarkeit von Strukturen erlaubte es auch, erstmals eine große Zahl von Datensätzen aus der Koordinationschemie zu untersuchen und statistisch begründete Aussagen über Strukturvorlieben zu treffen.^[19]

Abweichungen der oben beschriebenen Tetrakoordinations-Struktur motive treten häufig auf. Die wichtigsten symmetrischen Verzerrungsmodi sind in Abbildung 1.4 dargestellt. Darunter ist ein Modus, der Tetraeder und Quadrat verbindet („spread“) und der Pfad zwischen Tetraeder und Wippe („sawhorse“). Vom Tetraeder ausgehend lässt sich noch eine zangen- und eine schirmartige Verzerrung beschreiben („plier“ und „umbrella“) sowie eine Verzerrung, bei der nur ein Ligand ausschert („off-axis“). Vom Quadrat ausgehend sind die scherenartige Verzerrung („scissor“) und die Pyramidalisierung („pyramidalization“) erreichbar.

Da für diese Arbeit die Umwandlung von Tetraeder und Quadrat ineinander nach dem „spread“-Pfad besonders wichtig ist, sei noch herausgestellt, dass in diesem Fall die Betrachtung des Win-

kels zwischen den Metall-Ligand-Ebenen eine intuitive Möglichkeit zur Erfassung des Verzerrungsgrades und Fortschritts der Umwandlung ist. Die Verkippung der Liganden gegeneinander kann als Torsion bezeichnet werden, der Winkel zwischen den Ebenen ist ein Diederwinkel. Er nimmt Werte zwischen 0° (*SP-4*) und 90° (*T-4*) an. Diese Angabe ist ohne Weiteres auch für kompliziertere Strukturen möglich, wenn die beiden Ebenen durch die Schwerpunkte des Metalls und jeweils zweier Ligandatome definiert und alle anderen Atome ignoriert werden. Im Folgenden wird dieser Diederwinkel als ζ bezeichnet. Er entspricht im Falle des „spread“-Pfades dem Fortschrittsparameter φ , ist aber auch im Falle von Pfadabweichungen eine wohldefinierte Größe.

1.3.3 Präferenz und Häufigkeit der Figuren

Wie oben beschrieben, erlaubt das Tetraeder die sterisch günstigere Anordnung der Liganden, während die starke Absenkung der Orbitale mit z-Anteil im Quadrat in einigen Fällen eine elektronisch begünstigte Situation ergibt. Dieser einfache Zusammenhang führte zu vielen in der Literatur zu findenden Regeln; die vielen Parameter der Komplexchemie - Biss und π -Orbitale des Liganden, Aufspaltung des Metalls, Elektronenzahl und Größe von beiden, Lösungsmittel- und Kristallpackungseffekte - verkomplizieren die Situation jedoch stark, so dass viele dieser Regeln nur in Einzelfällen gültig sind oder sich sogar als widersprüchlich herausstellten. Jüngere Untersuchungen an einer Vielzahl von Datensätzen belegen die Komplexität der Situation.^[18,19] Die folgenden, allgemeinen Regeln haben sich als weitestgehend gültig erwiesen:

1. Für kleine Zentralatome und große Liganden werden fast ausschließlich Tetraeder gefunden.
2. Die (High-Spin-)Fälle d^0 - d^2 , d^5 und d^{10} zeigen keine oder kaum elektronische Einflussnahme und werden deswegen fast ausschließlich tetraedrisch gefunden.
3. Die High-Spin-Fälle d^6 und d^7 zeigen ebenfalls kaum elektronische Einflussnahme und werden deswegen im Falle von monodentaten σ -Liganden tetraedrisch gefunden.
4. d^4 , d^8 - und d^9 -Komplexe mit Liganden großer Feldaufspaltung zeigen eine Präferenz für die quadratische Konformation.
5. 4d- und 5d-Elemente letzterer d-Elektronenzahlen begünstigen aufgrund der höheren Feldaufspaltung ebenfalls das Quadrat.

Eine statistische Untersuchung der ALVAREZ-Gruppe an über 13000 Datensätzen macht deutlich, wie weit verteilt reale Strukturen tatsächlich sind: Abbildung 1.5 auf der nächsten Seite zeigt Plots der gefundenen *shape measures* für die Konfigurationen d^5 - d^{10} .^[19] Diese zeigen einen kleinen Kreis für jede gefundene Struktur auf der in Abbildung 1.4 gezeigten Strukturkarte; ein

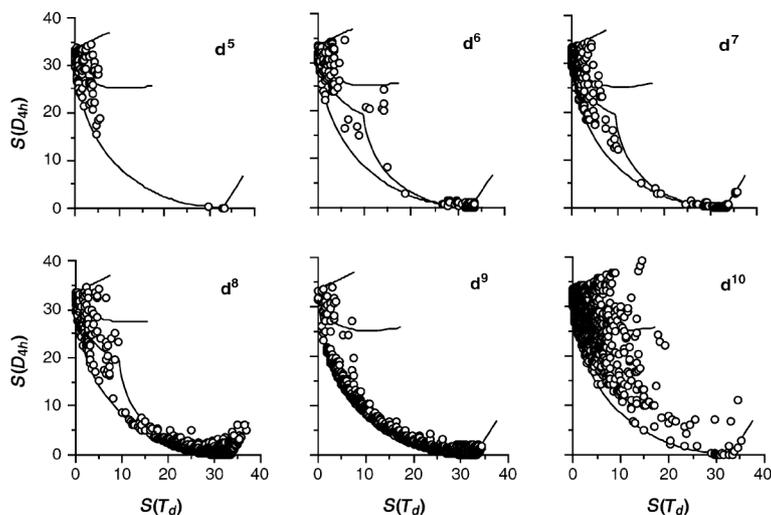


Abbildung 1.5: *Shape measure*-Plots von 13417 kristallographischen Datensätzen mit Tetrakoordination nach d-Elektronenzahl aus einer Studie von CIRERA.^[19]

Eintrag bei $(x=0, y=33.3)$ entspricht also einer perfekt tetraedrischen, ein Eintrag bei $(x=0, y=33.3)$ einer perfekt quadratischen Verbindung. Es ist unschwer zu erkennen, dass in fast allen d^n -Konfigurationen nicht nur Quadrate *und* Tetraeder, sondern auch eine große Bandbreite verzerrter Strukturen zu finden sind. Auch die oft als eindeutig empfundene d^{10} -Situation scheint je nach den anderen Parametern viele Figuren zu ermöglichen.

Selbst bei einer einzelnen, einfachen Verbindung kann im Falle flacher Potentialverläufe eine erstaunliche Varianz vorkommen; am Beispiel des $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ -Anions wird dies besonders deutlich: KEINAN und AVNIR untersuchten die Struktur dieses Anions in 131 diskreten Verbindungen.^[26] Sie konnten nachweisen, dass alle Strukturvarianten dieses Anions entlang des „spread“-Pfades fallen und nahezu überall entlang des Pfades vorkommen, mit einer Häufung etwa in der Mitte des Pfades. Ihre Berechnungen zeigen auch, dass der „spread“-Pfad, also der der geringsten Verzerrungen, einem energetischen Minimumpfad (einem „Tal“ auf der Potentialhyperfläche) entspricht, mit der niedrigsten Energie in der Nähe der Häufung. Abbildung 1.6 auf der nächsten Seite illustriert die Ergebnisse.

Insgesamt gesehen haben Quadrate in der oben erwähnten Studie der ALVAREZ-Gruppe den größten Anteil: Rund 72 % der Verbindungen weisen diese Koordinationsfigur auf. Dies hängt vor allem mit der hohen Anzahl der d^8 - und d^9 -Dateibankeinträge zusammen; für alle anderen d^n -Konfigurationen beträgt der Anteil des Quadrats lediglich 10 %, der des Tetraeders 79 %.

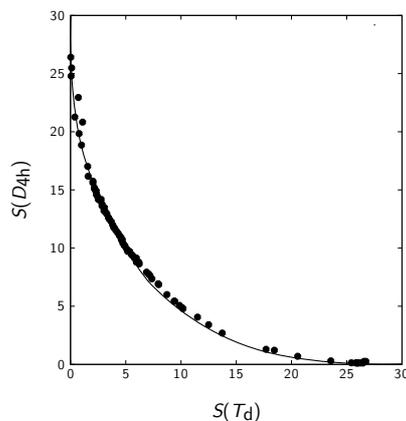


Abbildung 1.6: Von $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ realisierte Strukturen als Plot von *shape measures* (S). Nach: KEINAN und ALVAREZ.^[26]

Wippenförmige Strukturen sind relativ selten: Die Analyse der ALVAREZ-Gruppe ergab bei lockeren Kriterien etwa eine Häufigkeit von 0.7%. Die Autoren betonen, dass sich hierunter eine nennenswerte Anzahl Quecksilberverbindungen befindet, die auch als $[2+2]$ -koordiniert beschrieben werden können.

1.3.4 Weitere Einflussgrößen der Stereochemie

Die oben genannten Faustregeln geben eine stereochemische Tendenz in Abhängigkeit von d-Elektronenzahl und Feldaufspaltung an. Mehrere Parameter sind für diese Betrachtungen unberücksichtigt geblieben, vor allem der Einfluss von Chelatliganden. Monodentate Liganden ordnen sich - sind sie nicht sterisch eingeschränkt - so um ein Metallatom an, dass der größte Orbitalüberlapp entsteht. Chelatliganden können aufgrund ihres mal mehr, mal weniger steifen Molekülgerüsts oft diese Struktur nicht einnehmen. Als Maß für die Öffnung, die ein Chelatligand erreichen kann, wird der sogenannte normierte Biss herangezogen, definiert als Quotient aus Ligandatom-Ligandatom-Abstand und Ligandatom-Metall-Abstand. CIRERA gibt als Idealwerte dieses Parameters 1.63 für Tetraeder und 1.41 für Quadrate an.^[19] Des Weiteren ist die elektronische Struktur des Liganden von entscheidender Bedeutung. Oft wird nur nach Starkfeld- und Schwachfeldliganden unterschieden, in Grenzfällen ist aber die tatsächliche Lage und Besetzung von σ/π -Orbitalen entscheidend für Eigenschaften wie die Ladungsverteilung im Komplex oder die „Unschuldigkeit“ (Redox-Inaktivität) eines Liganden.

Auch die elektronische Bindungssituation selbst kann schwer abschätzbare Effekte enthalten,

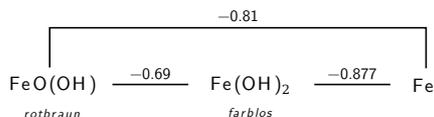


Abbildung 1.7: Redoxpotentiale von Eisen bei pH 14.^[3]

da sie nicht nur aus σ -Termen besteht; auch π - und δ -Bindungen und agostische Wechselwirkungen^[27] konkurrieren um den größten Überlapp.

Der Jahn–Teller-Effekt

Ein weiterer stereochemischer Effekt hat seinen Ursprung in der elektronischen Struktur eines Komplexes: Die Jahn–Teller-Verzerrung (erster Ordnung). Aus der Quantenmechanik folgt, dass, wenn das Direktprodukt der Molekülsymmetriedarstellung mit sich selbst einer nicht-totalsymmetrischen Schwingungsmoden entspricht ($\Gamma(\Phi) \otimes \Gamma(\Phi) = \Gamma(Q)$), eine Verzerrung entlang dieser Normalmode die Energie erniedrigt; dies trifft für entartete Grundzustände von nichtlinearen Systemen zu. Anders ausgedrückt, besagt das Jahn–Teller-Theorem: *Nichtlineare Moleküle mit ungleich besetzten entarteten Orbitalen sind instabil bezüglich einer Verzerrung.*^[28]

1.3.5 Eisen(II)-Komplexe

Im Sinne des HSAB-Konzeptes ist Fe^{2+} eine eher weiche Lewis-Säure und koordiniert Stickstoffbesser als Sauerstoffliganden.^[3] Es ist oxidationsempfindlich, vor allem im Basischen (siehe auch Abbildung 1.7). Üblicherweise werden die Koordinationszahlen vier oder sechs gefunden.

Das Ligandenfeld-Modell sagt für den High-Spin- d^6 -Fall nur eine leichte elektronische Stabilisierung des Quadrats gegenüber dem Tetraeder voraus, die Ligandenfeldstabilisierungsenergie (LFSE) beträgt $-2.5 Dq$.^[3] Auch mit Liganden mittlerer Größe können also aus sterischen Gründen Tetraeder erwartet werden. Das Intermediate-Spin-Quadrat ist gegenüber dem High-Spin-Tetraeder mit $-19.9 Dq$ stark begünstigt, wenn auch hier die Spinpaarungsenergie (als abstoßender Term) noch nicht berücksichtigt wurde. Ein High-Spin-Oktaeder bietet in diesem Bild eine ähnliche LFSE wie diese beiden Figuren, ein Intermediate-Spin-Oktaeder ist zumindest dem Tetraeder überlegen.

Es ist anzumerken, dass sowohl Tetraeder als auch Quadrat im Ligandenfeldmodell mit High-Spin Jahn–Teller-Fälle sind: Das (einzige) doppelt besetzte d-Orbital (nach dem Kristallfeldmodell) ist eines der energetisch Tiefliegendsten, also d_{xz}/d_{yz} beim Quadrat und $d_{z^2}/d_{x^2-y^2}$ beim Tetraeder; da diese entartet und ansonsten nur einfach besetzt sind, resultiert ein entarteter Grundzustand und damit eine Jahn–Teller-Instabilität (siehe auch Abschnitt 1.3.4), beide werden also zumindest leicht verzerrt sein, falls die Orbitalentartung nicht aufgehoben wird.

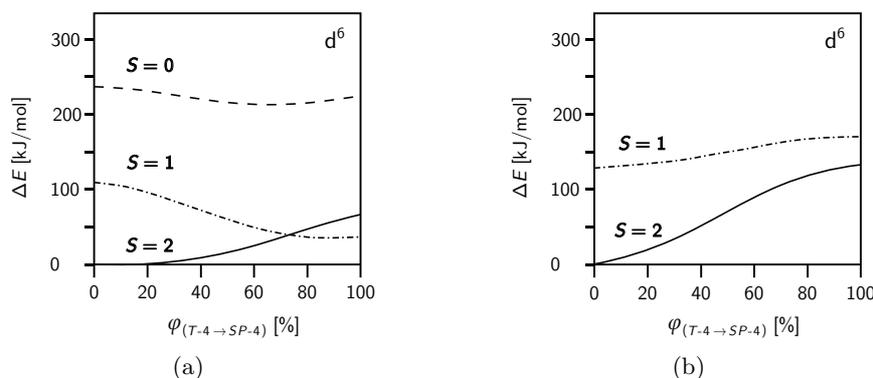


Abbildung 1.8: Energieprofil von Tetraeder-Quadrat-Umwandlungspfaden nach CIRERA:^[29] (a) für $[FeMe_4]^{2-}$, (b) für $[FeCl_4]^{2-}$.

Eine computerchemische Studie der ALVAREZ-Gruppe untersuchte $[Fe(Me)_4]^{2-}$ als reinen σ -Bindungs-Fall sowie $[FeCl_4]^{2-}$ als π -Bindungs-Fall.^[29] Es zeigte sich, dass ersteres System im High-Spin-Fall eine tetraedernahe Struktur bevorzugt, im Intermediate-Spin-Fall hingegen eine nahezu planare Struktur, die auch nur etwa 10 kJ mol^{-1} über dem High-Spin-Minimum liegt. Die Abweichungen von den idealen Polyedern sind als Jahn-Teller-Effekt erklärbar. Im Low-Spin-Fall wird eine wippenartige Struktur erhalten, die jedoch energetisch kaum erreichbar scheint. Bei $[FeCl_4]^{2-}$ sind im High-Spin- und Intermediate-Spin-Fall die planaren Strukturen sterisch stärker belastet, weshalb nun nur noch Tetraeder gefunden werden (Abbildung 1.8).

Experimentell wurden bisher fast ausschließlich High-Spin- $T-4$ - sowie einige Intermediate-Spin- $SP-4$ -Komplexe von Eisen(II) gefunden;^[18,19] erstere sind aus aufgrund des beschriebenen Jahn-Teller-Effekts meist etwas verzerrt. Die energetische Nähe dieser beiden Motive wird an den $[FeP_{(2)}Mes_2]$ -Komplexen deutlich ($P_{(2)}$: zwei monodentate oder ein chelatisierendes Phosphan, Mes: Mesitylrest): Je nach sterischem Anspruch und Biss des Liganden werden hier High-Spin- $T-4$ - oder Intermediate-Spin- $SP-4$ -Komplexe gefunden.^[30] Planare Intermediate-Spin-Dithiolato-Komplexe sind ebenfalls bekannt. In jüngerer Zeit wurde mithilfe eines Carben-Chelat-Liganden erstmals eine röntgenkristallographisch belegte planare $Fe^{II}C_4$ -Organometallverbindung publiziert ($S = 1$).^[31]

Tetradentate Liganden geben einem Zentralmetall eine – relativ – starre Umgebung vor. Über derartige Eisen(II)-Komplexe, von besonderer Bedeutung als Modellsysteme etwa für Hämoglobin und Myoglobin, wurde lange diskutiert; mittlerweile gilt als gesichert, dass sie, sofern sie planar sind, Intermediate-Spin-Konfiguration besitzen, wobei allerdings die Suszeptibi-

litätswerte einen außerordentlich weiten Bereich annehmen ($\mu_{\text{eff}} = 2.8\text{--}4.7$).^[32–34] Wahrscheinlich können verschiedene elektronische Grundzustände eingenommen werden.^[14,35] Angebliche High-Spin-Tetradentatkomplexe^[36,37] konnten nie kristallographisch belegt werden. Es wurde hierbei unter anderem diskutiert, ob ein um 0.5 Å aus der Ebene verschobenes Metallatom diese Situation ermöglichen könnte;^[38] auch intermolekulare Wechselwirkungen wie in einer der Tetraphenylporphineisen(II)-Modifikationen^[14] oder eine größere Koordinationszahl^[39] sind denkbar.

Eisen(II)-Verbindungen sind meist schwach blau bis grün gefärbt, außer im Falle auftretender Charge-Transfer-Absorptionen, wo auch kräftige rote und blaue Farben beobachtet werden. Typische Bindungslängen quadratischer $\text{Fe}(\text{O},\text{N})_4$ -Verbindungen sind 1.84–1.94 Å, im tetraedrischen Falle werden entweder 1.91–2.10 (überwiegend Stickstoffliganden) oder aber 1.82–1.92 Å (überwiegend Sauerstoffliganden) gefunden.

1.3.6 Cobalt(II)-Komplexe

Co^{2+} ist kleiner und etwas härter als Fe^{2+} , es wird damit etwas besser durch Sauerstoffliganden koordiniert. Cobalt(II)-Verbindungen sind oxidationsempfindlich, allerdings deutlich weniger als Eisen(II)-Verbindungen (siehe Abbildung 1.9).

Nach dem Ligandenfeldmodell ist beim High-Spin-Cobalt(II) das Quadrat gegenüber dem Tetraeder noch etwas günstiger als beim Eisen(II); das Oktaeder liegt etwa in der Mitte. Jahn-Teller-Verzerrungen werden hier nicht erwartet. Die ALVAREZ-Gruppe errechnete für $[\text{CoMe}_4]^{2-}$ ein Minimum beim High-Spin-Tetraeder statt beim Quadrat, wie beim Eisen(II) scheint hier die Sterik die LFSE deutlich überzukompensieren ($\Delta E = 100 \text{ kJ mol}^{-1}$). Auch die anderen Verhältnisse ähneln dem Eisen(II)-Fall: Das Low-Spin-Minimum ist das Quadrat, und es ist 10 kJ mol^{-1} ungünstiger als das High-Spin-Tetraeder. Beim $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ sind die errechneten Kurven hingegen flacher als beim Eisen. Am günstigsten ist eine tetraedernahe High-Spin-Struktur, das High-Spin-Quadrat ist aber gerade einmal um 10 kJ mol^{-1} ungünstiger. Im Low-Spin-Fall ist kein nennenswerter Tetraeder-Quadrat-Unterschied mehr vorhanden. Abbildung 1.10 zeigt die erhaltenen Kurven.

Von Cobalt(II) sind mehr tetraedrische Komplexe strukturell nachgewiesen als von jedem

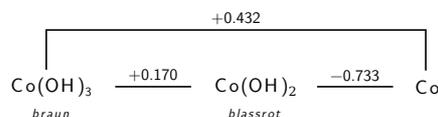


Abbildung 1.9: Redoxpotentiale von Cobalt bei pH 14.^[3]

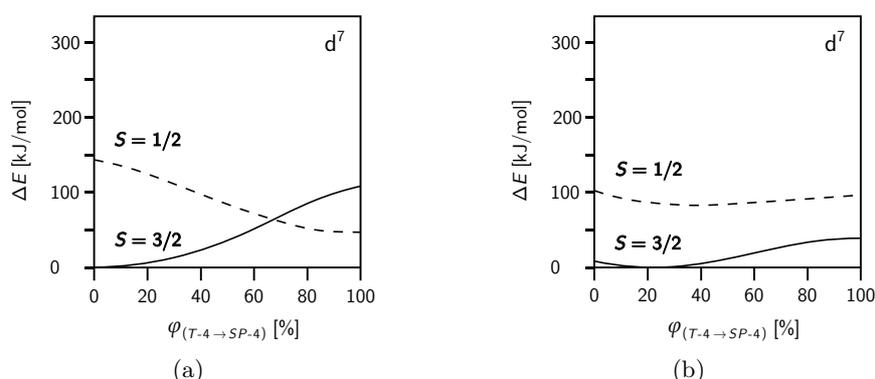


Abbildung 1.10: Energieprofil von Tetraeder-Quadrat-Umwandlungspfaden nach CIRERA:^[29] (a) für $[\text{CoMe}_4]^{2-}$, (b) für $[\text{CoCl}_4]^{2-}$.

anderen nicht- $d^{0/5/10}$ -Übergangsmetall; oktaedrische Komplexe sind nur wenig häufiger. In kristallographischen Datenbanken finden sich dabei zu rund 90 % tetraedernahe Figuren, was erneut zeigt, dass der Einfluss der Sterik den beschriebenen, leichten elektronischen Vorteil des Quadrats zumeist überwiegt. Mit Starkfeldliganden oder mehrzähligen Liganden entstehen Low-Spin-Verbindungen, die dann oft planar gebaut sind, etwa Cyanidokomplexe oder der (über Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Liganden zusätzlich stabilisierte) Bis(dimethylglyoximato)-Komplex.^[3] Bei einigen Komplexen der β -Ketoaminatocobalt(II)-Gruppe kann auch ein $SP-4$ – $T-4$ -Lösungsgleichgewicht beobachtet werden.^[40] Die Existenz von monomerem Bis(acetylacetonato)cobalt(II) im Gleichgewicht mit dem Tetramer ist – im Gegensatz zum Nickel(II)-Fall – bis heute umstritten.^[41] Typische Bindungslängen in $(\text{O},\text{N})_4$ -Bischelatverbindungen sind etwa 1.81–1.93 (Low-Spin- $SP-4$) und 1.94–2.06 Å (High-Spin- $T-4$). Die magnetischen Momente der High-Spin- $T-4$ -Cobalt(II)-Verbindungen sind im Allgemeinen kleiner als die der $O-6$ -Spezies, da Letztere aufgrund der Entartung einen hohen Bahnmomentsbeitrag beinhalten. Die Farben von Cobaltverbindungen sind sehr variabel, Low-Spin-Komplexe sind meist grün bis blau, $O-6$ -Komplexe oft pink bis violett, $T-4$ -Komplexe oft blau bis violett.

1.3.7 Nickel(II)-Komplexe

Ni^{2+} ist noch etwas kleiner und damit nach dem HSAB-Konzept härter als Co^{2+} . Es ist kaum oxidationsempfindlich, von Nickel(III) sind dementsprechend nur wenige klassische Komplexe bekannt.^[3]

Nach dem Ligandenfeldmodell ist bei Nickel(II) das Quadrat gegenüber Tetraeder und Ok-

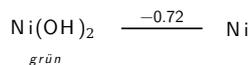


Abbildung 1.11: Redoxpotential von Nickel bei pH 14. [3]

taeder in beiden Spinzuständen LFSE-begünstigt, vor allem natürlich im Low-Spin-Fall. Das Tetraeder ist hier außerdem sowohl als Triplett als auch als Singulett Jahn-Teller-instabil. In der ALVAREZ-Analyse macht sich dies dadurch bemerkbar, dass $[\text{NiMe}_4]^{2-}$ als Low-Spin-Quadrat am stabilsten ist. Im High-Spin-Fall ist wiederum das Tetraeder günstig, es liegt aber etwa 15 kJ mol^{-1} darüber. Bei $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ ist wie bei Eisen und Cobalt das High-Spin-Tetraeder das globale Minimum.

In Analogie zu Cobalt und Eisen bildet Nickel(II) wieder tetraedrische High-Spin-Komplexe oder aber, mit stärkeren Liganden, quadratisch-planare Low-Spin-Komplexe; Erstere werden etwa mit Halogenidoliganden oder arylierten Phosphanen erhalten, Beispiele für Letztere sind etwa das $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ -Ion oder die Chelatkomplexe Bis(*N*-methylsalicylaldiminato)nickel(II) und Bis(diethylglyoximato)nickel(II) – nicht aber das bekannte Bis(dimethylglyoximato)nickel(II), das wegen Bildung von über Nickel verknüpften Ketten als eher oktaedrisch anzusehen ist. [3] Im Gegensatz zu zum Beispiel Kupfer(II)-Komplexen kommen Nickel(II)-Komplexe in beiden Figuren meist kaum verzerrt oder unverzerrt vor. [19,26]

Bei Nickel(II)-Komplexen werden häufig Lösungsgleichgewichte beobachtet, die jeweils zwischen der Low-Spin-*SP*-4-Verbindung und einer High-Spin-*T*-4- oder *O*-6-Verbindung bestehen; diese zeichnen sich durch charakteristische Farben und Metall-Ligandatom-Bindungslängen aus. [3] Sie machen deutlich, wie energetisch eng die jeweiligen Isomere beziehungsweise Verbindungen beieinanderliegen. So sind $[\text{NiX}_2(\text{PR}_3)_2]$ -Komplexe im Falle sterisch anspruchsvoller Liganden High-Spin-*T*-4-Verbindungen mit grüner bis blauer Farbe, bei kleineren Liganden Low-Spin-*SP*-4-Verbindungen und gelb bis rot gefärbt; in Grenzfällen liegt das Gleichgewicht

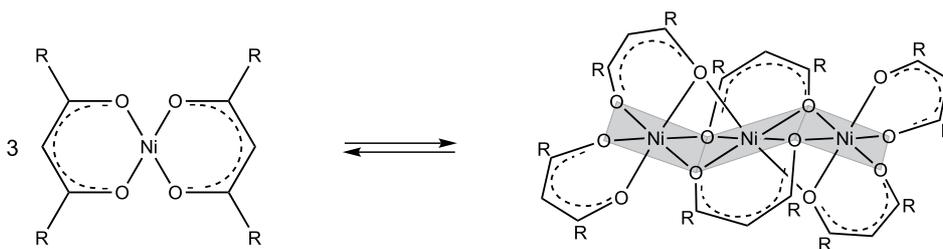


Abbildung 1.12: Beispielhafte *SP*-4-Monomer-*O*-6-Trimer-Gleichgewichtsreaktion von Nickel(II). [3,42]

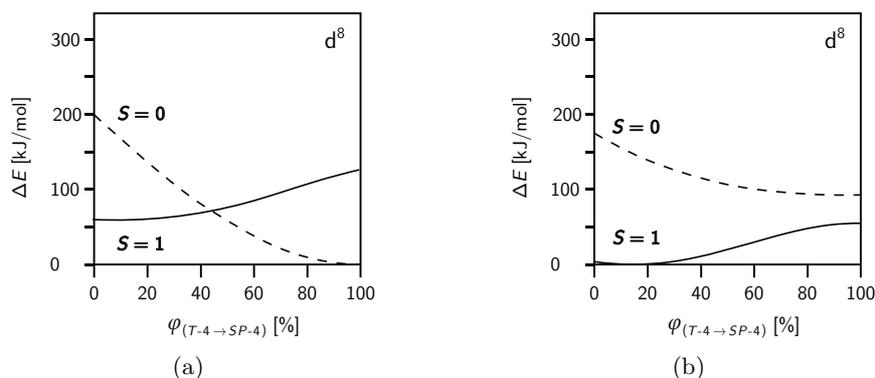


Abbildung 1.13: Energieprofil von Tetraeder-Quadrat-Umwandlungspfaden nach CIRERA:^[29] (a) für $[\text{NiMe}_4]^{2-}$, (b) für $[\text{NiCl}_4]^{2-}$.

der „Stereospinomere“^[25] in der Mitte. In analoger Weise werden bei sterisch anspruchsvollen Salicylaldiminato-Liganden und nichtkoordinierenden Lösungsmitteln Gleichgewichte beobachtet.^[43] Im Falle koordinierender Lösungsmittel kann bei Komplexen mit diesem Liganden, aber auch bei β -Ketoenolato-Liganden wie Acetylacetonat („acac“) oder Glyoximat, die Koordination zum solvensabgeschlossenen Oktaeder aufgeweitet werden.^[3] Damit verbunden ist ein Spinzustandswechsel von Low- nach High-Spin und ein Farbwechsel von Rot nach Grün. Bei Erwärmung oder Entfernung des Lösungsmittels tritt die Rückreaktion ein. Bei den „Lifschitz-Salzen“ $[\text{Ni}(\text{en})_2(\text{X}_2)]$ übernimmt ein Monoanion X die Rolle des Lösungsmittels (*SP-4* gelb, *O-6* blau).^[3,44] Sterisch weniger anspruchsvolle Salicylaldiminato- oder β -Ketoenolato-Komplexe in nichtkoordinierenden Lösungsmitteln stehen im konzentrations- und temperaturabhängigen Gleichgewicht mit ihren Oligomeren mit *O-6*-Koordination (Abbildung 1.12).^[3,42] Der monomere acac-Komplex beispielsweise ist intensiv rot und diamagnetisch, das Trimer leuchtend grün und paramagnetisch bis -200°C , darunter ferromagnetisch. Gelegentlich werden sogar in einer Verbindung verschieden koordinierte Nickel(II)-Ionen beobachtet,^[43,45] was die Energieähnlichkeit der Spezies deutlich macht. High-Spin-Nickel(II)-Verbindungen mit $(\text{O},\text{N})_4$ -Koordination weisen typischerweise Metall-Sauerstoffbindungsängen von 1.92–2.00 Å auf, Low-Spin-Verbindungen etwa 1.82–1.95 Å.

T-4-High-Spin-Nickel(II)-Komplexe weisen mit 3.3–4.0 vergleichsweise hohe μ_{eff} -Werte auf (*O-6*: 2.9–3.3); dies wird auf den hohen Bahnmomentsbeitrag des entarteten Triplett-Grundzustands zurückgeführt.

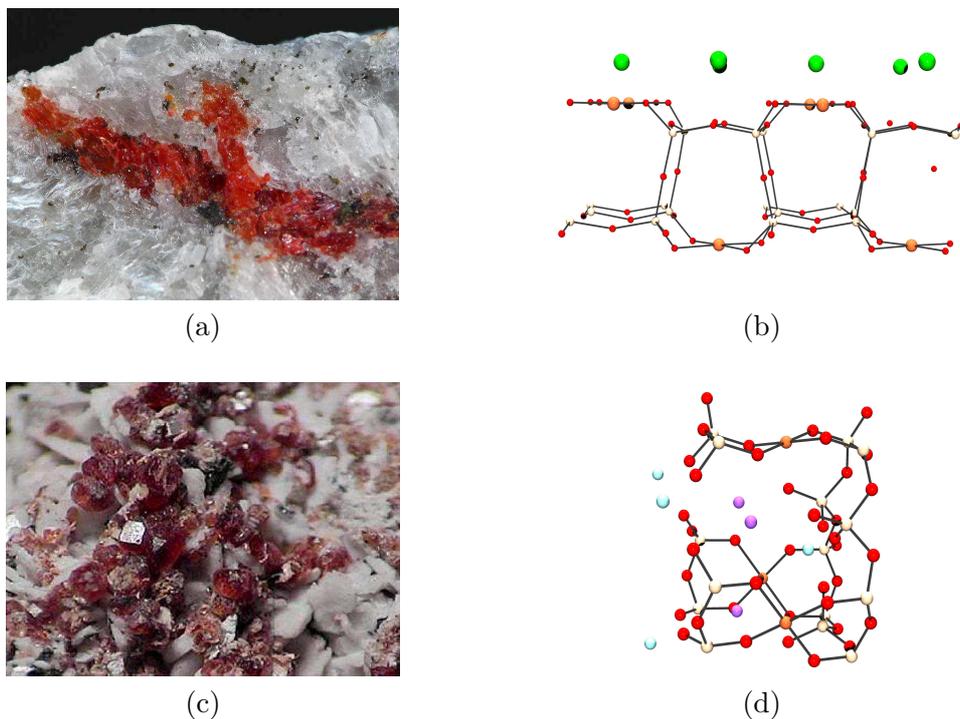


Abbildung 1.14: (a) Roter Gillespit auf Sanbornit,^[46] (b) Ausschnitt aus einer Gillespit-Schicht (grün: Barium, orange: Eisen, beige: Silicium), (c) dunkelroter Eudialyt auf Natrolit,^[47] (d) Ausschnitt aus einer Eudialyt-Schicht (zusätzlich violett: Natrium, türkis: Zirkonium).

1.4 Literaturbekannte Verbindungen

1.4.1 Ungewöhnliche Tetrakoordinationsverbindungen

Festkörperstrukturen mit Eisen(II)

In der Kristallographie sind *SP*-4-Systeme bei Eisen(II) bereits länger bekannt. Bereits 1922 wurde das Mineral Gillespit ($\text{BaFeSi}_4\text{O}_{10}$) entdeckt, ein seltenes, rotes Schichtsilikat, in dem SiO_4 -Tetraeder ein Eisen(II)-Ion nahezu perfekt quadratisch-planar koordinieren (siehe Abbildung 1.14). Die Farbe entsteht durch eine Absorption bei 500 nm, die einem ${}^5A_{1g} \rightarrow {}^5B_{1g}$ -Übergang zugeordnet wird; der Grundzustand ist also durch ein doppelt besetztes d_{z^2} -Orbital charakterisiert.^[48] Bei etwa 18 kbar Druck erfolgt ein reversibler Phasenübergang in eine blaue Hochdruckmodifikation, in der die Koordination des Eisenatoms näherungsweise als verzerrt-quadratisch

Tabelle 1.3: *Shape measure*-Strukturdaten von Gillespit und Eudialyt.

	<i>Druck</i> [kbar]	<i>S</i> (<i>SP</i> -4)	<i>S</i> (<i>T</i> -4)	δ_{spread}	$\varphi_{(SP-4 \rightarrow T-4)}$ [%]	ζ [°]
Gillespit ([50])	0.001	0.00	33.34	1.0	1.0	2.2
	9	0.00	33.34	1.1	1.1	2.4
	21	4.16	16.46	1.2	33.4	33.6
	45	5.07	15.09	1.7	36.9	36.9
Eudialyt ([51])	0.001	0.10	33.40	5.4	5.2	1.6

oder abgeflacht-tetraedrisch beschrieben werden kann. Der Spinzustand bleibt gleich, die Absorption verschiebt sich jedoch zu 590 nm.^[49,50] *Shape measure*-Angaben finden sich in Tabelle 1.3.

Das Cyclosilicatmineral Eudialyt, entdeckt bereits Anfang des 19. Jahrhunderts, hat aufgrund seiner variablen Zusammensetzung und großen Anzahl mitunter enthaltener Elemente zu vielen Diskussionen geführt;^[52] heute wird „Eudialyt“ vielmehr als Name der Gruppe der Natrium-Calcium-Eisen-Zirkonosilikate gebraucht, aus welcher mittlerweile über 45 Vertreter bekannt sind.^[53] Eisen ist kein notwendiger Teil der Struktur, sondern kann teilweise oder vollständig durch Mangan, Magnesium oder Calcium ersetzt sein; zumeist ist es jedoch als Hauptanteil dieser Elemente vorhanden und besetzt dann ebenfalls eine *SP*-4-artig von SiO_4 -Sauerstoffatomen umgebene Position, etwa im eigentlichen Eudialyt oder im Taseqit.^[52,54,55]

In einem einzelnen Fall wurde auch eine synthetische Variante des Alluaudit-Strukturtyps publiziert, die angeblich Eisen(III) in einer *SP*-4-Sauerstoff-Umgebung und Eisen(II) in *O*-6-Koordination enthält;^[56] diese ungewöhnliche Situation wurde allerdings nicht weiter untersucht.

2007 wurde mit den ternären Erdalkalioxidoferraten eine neue Verbindungsklasse entdeckt;^[58] bei dem ersten synthetisierten Vertreter, SrFeO_2 , ist das Eisenatom ebenfalls perfekt quadratisch-planar von Sauerstoffatomen umgeben, so dass ein Schachbrettmuster aus unbegrenzten FeO_2 -Schichten entsteht, zwischen denen sich die kubisch koordinierten Gegenionen befinden.^[59] Wird Strontium schrittweise gegen Calcium ausgetauscht, so bleibt die Struktur zunächst erhalten, ab der Zusammensetzung $\text{Sr}_{0,2}\text{Ca}_{0,8}\text{FeO}_2$ wellen sich die FeO_2 -Schichten (Abbildung 1.15).^[57]

$\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{FeO}_2$ sind High-Spin-Verbindungen mit antiferromagnetischer Ordnung und einer Übergangstemperatur jenseits der Raumtemperatur ($\mu_{\text{eff}} = 3.1$ bei 293 K), unter Druck zeigt SrFeO_2 einen High-Spin-Intermediate-Spin-Übergang.^[60]

Komplexe von Eisen(II)

Die ersten molekularen Verbindungen mit High-Spin-*SP*4-Eisen(II)-Koordination wurden 1999 von PIOTROWSKI beschrieben: Er beobachtete, dass basische Lösungen des Liganden *meso*-

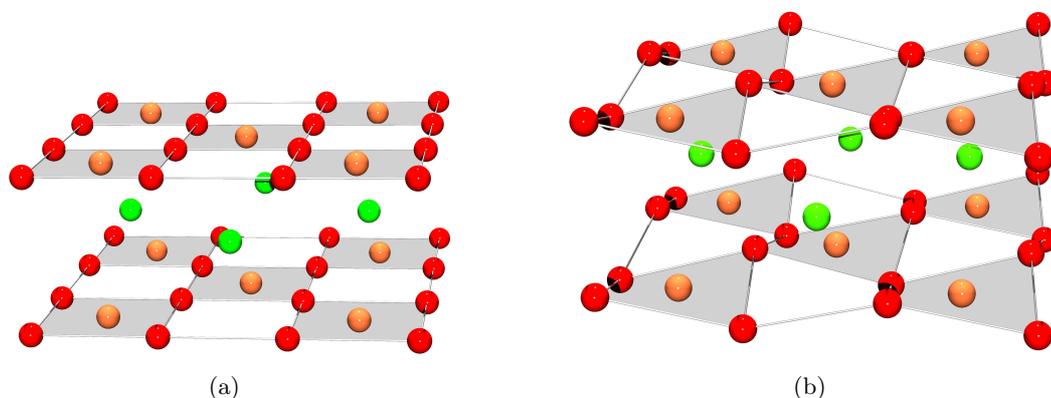


Abbildung 1.15: Strukturvisualisierung von a) SrFeO₂ und b) CaFeO₂. Grün: Strontium bzw. Barium, Rot: Sauerstoff, Orange: Eisen(II). Nach: TASSEL.^[57]

Oxolan-3,4-diolat (Anhydroerythritolat, „AnErytH₂“) bei Zugabe einer Fe²⁺-haltigen Lösung eine intensiv blauviolette Farbe annehmen. Es gelang ihm, aus solchen Lösungen den Bis(chelat)-Komplexe [Fe(AnErytH₂)₂]²⁻ als rotoranges Dinatrium-Tetrahydrat (**1**) und Dilithium-Tetrahydrat (**2**) zu kristallisieren (Abbildung 1.16).^[61] Das Eisenatom ist hier perfekt planar, aber leicht rechteckig statt quadratisch koordiniert und zeigt typische High-Spin-Bindungslängen (2.00 Å). Der Spinzustand wurde für die Lithiumverbindung durch SQUID-Messungen bestätigt. Die Verbindungen zeigen ähnliche optische Eigenschaften wie Gillespit; sie können also als aus dem Gillespit-Gerüst geschnittene Chromophore betrachtet werden.^[62]

Kurz darauf wurde ein Komplex, aufgebaut aus einem Calix[4]aren-Liganden und Eisen(II), publiziert (**3**, siehe auch Abbildung 1.18).^[63] Der tetradentate Ligand bindet hier über zwei Ether-Sauerstoffatome ($d(\text{Fe-O}) = 2.21 \text{ \AA}$) sowie zwei Alkoxido-Gruppen (1.83 Å) in einer leicht diagonal verzerrten, aber fast perfekt planaren *SP*-4-Anordnung. SQUID-Messungen charakterisieren diese Verbindung als High-Spin-Molekül, was mit der mittleren Fe-O-Bindungslänge von 2.02 Å gut übereinstimmt. Das Erscheinungsbild der Verbindung wird als „weißes Pulver“ angegeben (erhalten aus brauner Lösung), was im Hinblick auf die Gillespit- und PIOTROWSKI-Chromophore überrascht. Diese Verbindung ist somit das zweite High-Spin-*SP*-4-Beispiel, und der erste belegte Tetradentatkomplex dieser Art; diese Besonderheit wurde von den Autoren allerdings nicht beachtet.

Der Tetra(*iso*-propylphenolato)ferrat(II)-Komplex **4**, veröffentlicht als Radikalpolymerisationsinitiator von MCGUINNESS *et al.*, zeigt eine Koordinationsfigur auf dem „spread“-Pfad zwischen Tetraeder und Quadrat.^[64] Strukturell wurde die Verbindung zwar untersucht, ihre unge-

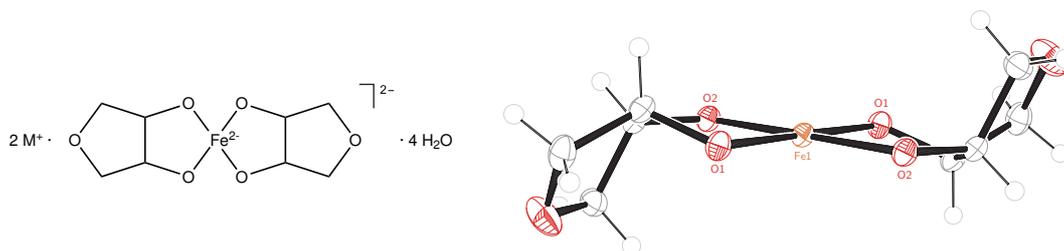


Abbildung 1.16: Die Bis(anhydroerythritolato)ferrat(II)-Komplexe von PIOTROWSKI.^[61] Links die Strukturformel ($M = \text{Li, Na}$), rechts die ORTEP-Darstellung des Komplexanions aus dem Dilithiumsalz. Ausgewählte Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$]: Fe–O1 1.9947(10), Fe–O2 2.0015(10), O1–Fe–O2 84.56(4).

wöhnliche Figur aber nicht diskutiert und keine magnetische Analytik durchgeführt. Die mittlere Fe–O-Bindungslänge beträgt jedoch 1.980 \AA , was High-Spin-typisch ist. Die Farbe wird als „graugrün“ angegeben. Interessanterweise zeigt eine verwandte Verbindung, Tetrakis(pentafluorphenolato)ferrat(II), tetraedrische Koordination;^[65] dies kann als Indiz für relativ geringe energetische Unterschiede zwischen den Figuren aufgefasst werden.

Bis(formylphenolato)eisen(II) (**5**), veröffentlicht 2007 als rote *SP*-4-Verbindung von YANG,^[21] hat sich mittlerweile als Fälschung herausgestellt und wurde zusammen mit 108 weiteren Strukturen zurückgezogen.^[66–69]

Im Jahr 2012 beschrieb die DOERRER-Gruppe den Komplex $\text{K}_2[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{FpinH}_{-2})_2] \cdot 4 \text{DME}$ (**6**, Abbildung 1.18) als violette, kristallin erhaltene Verbindung. Dieser wird durch das Dianion des Liganden Perfluorpinakol („Fpin“) aufgebaut und enthält, analog zu den Anhydroerythritolato-Verbindungen von PIOTROWSKI, ebenfalls planare High-Spin-Zentren.^[70] Diese Besonderheit wurde als ausschließlich vom Liganden verursacht und metallunabhängig beschrieben.

Das bisher letzte Beispiel dieser Reihe, ein zweikerniges Eisen(II)-Silanolat, wurde unlängst von der LIMBERG-Gruppe veröffentlicht (**7**, Abbildung 1.18).^[71] Es ist hierbei die erste polynukleare Verbindung, außerdem ist es wegen der Fe–O–Si-Bindungen dem Gillespit relativ ähnlich.

Komplexe von Cobalt(II)

Vor wenigen Jahren wurde die erste High-Spin-*SP*-4-Verbindung von Cobalt(II) entdeckt: Der rosafarbene Perfluorpinakolatkomplex $\text{K}_2[\text{Co}^{\text{II}}(\text{FpinH}_{-2})_2] \cdot 4 \text{DME}$ (**8**),^[70] analog aufgebaut zum oben beschriebenen Eisen(II)-komplex (ein kurz zuvor publiziertes Cobalt(II)-Oxysulfid^[72] ist besser als [4+2]-Verbindung zu beschreiben). Seit Längerem bekannt sind auch andere Kristallstrukturen, in denen Cobalt(II) planar koordiniert ist und deren Cobalt-Sauerstoff-Bindungslängen im typischen High-Spin-Bereich liegen ($>1.95 \text{\AA}$): diese enthalten jedoch stets mehrere Metal-

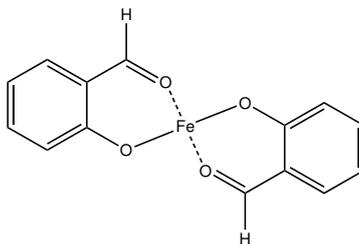


Abbildung 1.17: Strukturzeichnung des Komplexes **5**. Die Veröffentlichung wurde mittlerweile zurückgezogen.

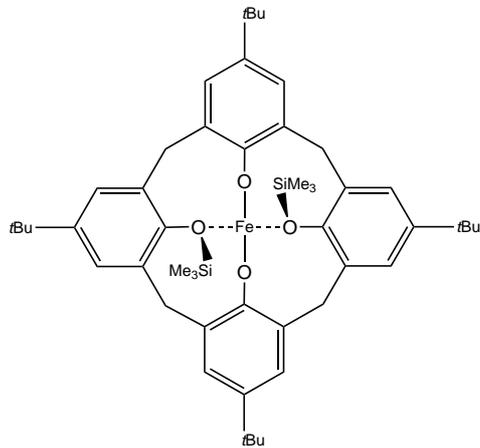
latome oder Koordinationsfiguren, so dass ein Nachweis des Spinzustands des *SP*-4-Cobaltatoms nicht möglich war.^[73–78]

Eine weitere erwähnenswerte Verbindung enthält das Bis(dimethylphenolato)cobaltat(II)-Ion: Es wurde strukturell etwa in der Mitte des „spread“-Umwandlungspfad gefunden.^[79] Die Autoren geben keinen Spinzustand an, die Cobalt-Sauerstoff-Bindungslängen (1.960 Å) sprechen jedoch für den High-Spin-Zustand. Als Farbe wird „violett“ angegeben, was ebenfalls typisch für diesen Zustand ist.

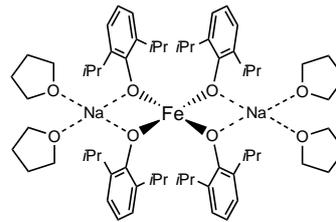
Auch eine Ausnahme der entgegengesetzten Art wurde jüngst entdeckt: eine verzerrt-tetraedrische Low-Spin-Spezies.^[80]

Komplexe von Nickel(II)

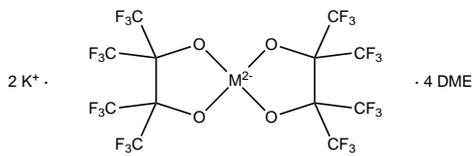
Anders als bei Eisen und Cobalt gibt es keine strukturell und magnetometrisch belegten High-Spin-*SP*-4-NiO₄-Verbindungen. Es sind allerdings wiederum Strukturen bekannt, die (verzerrte) *SP*-4-Nickel(II)-Zentren enthalten und deren Bindungslängen im typischen High-Spin-Bereich liegen: Im trimeren Bis(*iso*-propylphenolato)nickel(II) ist das mittlere Nickelatom verzerrt-quadratisch koordiniert und weist einen durchschnittlichen Ligandatom-Abstand von 1.94 Å auf.^[81] Die Autoren geben ein mittleres magnetisches Moment von 2.1 an, was zum Beispiel durch anti-ferromagnetisch koppelnde High-Spin-Zentren zustande kommen könnte. Auch in einem Komplex mit sterisch hochgradig abgeschirmten Phosphinatoliganden werden High-Spin-Bindungslängen gefunden, obwohl das Nickelatom fast perfekt planar koordiniert vorliegt; die Autoren machen jedoch keine Angabe über Magnetismus oder Spinzustand der Verbindung. Bei zwei weiteren Verbindungen dieses Typs verhindern zusätzliche Metallatome die nähere Charakterisierung,^[82,83] eine Verbindung wurde nur in chinesischer Sprache beschrieben.^[84]



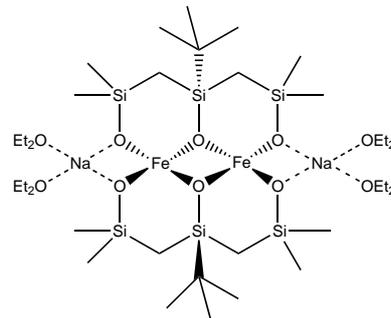
3



4



M = Fe: **6**, M = Co: **8**



7

Abbildung 1.18: Strukturzeichnungen der literaturbekannten Komplexe **3**, **4**, **6** (M = Fe) bzw. **8** (M = Co) und **7**.

1.4.2 Bekannte Formylphenolat- und Anhydroerythritolatkomplexe

Anhydroerythritolat

Anhydroerythrit (*meso*-Oxolan-3,4-diol, „AnEryt“) kann aus dem Zuckeralkohol Erythrit durch Entwässerung erhalten werden und ist ein beliebtes Modellsystem für kompliziertere Polyole wie Zucker, da es nur zwei koordinierende Hydroxygruppen zur Verfügung stellt. Des Weiteren führt es mehrere bei Polyolen beobachtete Reaktionen – etwa Reduktion und Konformationsänderung – nicht durch. Strukturell charakterisierte Übergangsmetallkomplexe dieses Liganden mit Tetrakoordination wurden mit den Zentralmetallen Kupfer^[85,86] und Palladium^[87,88] beschrieben. PIOTROWSKI gelang, neben den oben beschriebenen Eisenkomplexen, die Darstellung dreier kristalliner Verbindungen mit Nickel(II): $\text{Na}_2[\text{Ni}(\text{AnErytH}_{-2})_2] \cdot 6 \text{ Ethd}$, $\text{Li}_2[\text{Ni}(\text{AnErytH}_{-2})_2] \cdot 6 \text{ Ethd}$ und $\text{Li}_2[\text{Ni}(\text{AnErytH}_{-2})_2] \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$. Diese enthalten das gleiche, nur wenig „scissor“-verzerrte *SP*-4-Komplexanion (Chelatwinkel 77–88°) und sind violett gefärbt. Magnetische Untersuchungen wurden nicht durchgeführt, die Nickel-Sauerstoff-Bindungslängen (1.84–1.87 Å) sprechen jedoch für Low-Spin-Verbindungen.

Formylphenolat

Salicylaldehyd (2-Formylphenol, „Sald“) wird bereits seit dem frühen 20. Jahrhundert als Ligand verwendet. In seiner deprotonierten Form, Formylphenolat (gelegentlich auch als „Salicylaldehydat“ bezeichnet), ähnelt er dem Acetylacetonat-Liganden, erweitert dessen delokalisiertes System aber um einen Arylring. Bevor Röntgenkristallstrukturanalysen zur Verfügung standen, wurden mehrere Formylphenolatkomplexe mit angeblicher Tetrakoordination veröffentlicht;^[89] heute ist bekannt, dass diese in Lewis-basischen Lösungsmitteln meist zum solvensabgeschlossenen Oktaeder ergänzt werden. Strukturell belegt sind diese bei $[\text{Ni}(\text{SaldH}_{-1})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ ^[90] und $[\text{Co}(\text{SaldH}_{-1})_2(\text{MeOH})_2]$.^[91] Vom „solvensfreien“ $[\text{Ni}(\text{SaldH}_{-1})_2]$ ist seit den 1950er Jahren eine Elementarzelle bekannt. Hier wurde ein Trimer vermutet,^[92] da die trimere Natur von $[\text{Ni}(\text{acacH}_{-1})_2]_3$ bekannt war;^[93] eine Einkristallstrukturanalyse wurde trotz der Bedeutung für den Reppe-Prozess bis heute nicht vorgelegt. Der einzige kristallographisch nachgewiesene homoleptische Formylphenolatkomplex ist bis heute $[\text{Cu}(\text{SaldH}_{-1})_2]$.^[94]

Wie von Eisen(II) wurden vor einigen Jahren auch Kristallstrukturen der *SP*-4-Monomere von Bis(2-formylphenolato)nickel(II) ($[\text{Ni}(\text{SaldH}_{-1})_2]$)^[95] und Bis(2-formylphenolato)cobalt(II) ($[\text{Co}(\text{SaldH}_{-1})_2]$)^[96] publiziert. Auch diese wurden später als Fälschung entlarvt und zurückgezogen.^[66–69]

1.5 Computerchemie an Übergangsmetallkomplexen

Die meistgebrauchte Methode zur computerchemischen Untersuchung von Übergangsmetallkomplexen ist heutzutage zweifellos die Dichtefunktionaltheorie („DFT“). Sie erreicht bei Wahl eines geeigneten Funktionals nahezu die Genauigkeit korrelationskorrigierter Methoden wie etwa der MÖLLER–PLESSET-Störungstheorie, ohne aber deren Rechenzeitaufwand zu erfordern. DFT-Rechnungen sagen vor allem Molekülstrukturen gut voraus; ungenauer sind ihre Ergebnisse oft in der Behandlung dispersiver Wechselwirkungen (LONDON–VAN-DER-WAALS-Kräfte) und der Einschätzung von Energieunterschieden verschiedener Moleküle (etwa Reaktionenthalpien). Im Zusammenhang mit Übergangsmetallkomplexen erschwert dieser Sachverhalt vor allem den Vergleich von verschiedenen elektronischen Besetzungen wie etwa bei verschiedenen Multiplizitäten oder angeregten Zuständen.

1.5.1 Hyperflächen der potentiellen Energie

Unterscheiden sich Moleküle lediglich in ihrer Konformation, so wird eine computerchemische Methode jeweils ähnliche systematische Fehler erzeugen. Die energetischen *Unterschiede* können also zwischen Konformeren und auf Umwandlungspfaden als mit nur kleinen Fehlern behaftet angenommen werden.

Betrachtet man derartige Umwandlungspfade bezüglich nur einer oder zweier Koordinaten (etwa Bindungslängen oder Torsionswinkeln), so können die erhaltenen Energieprofile als (eindimensionale) Schnitte durch eine Hyperfläche bzw. (zweidimensionale) Ausschnitte aus dieser verstanden werden. Derartige Kurven bzw. Hyperflächen haben sich als beliebte Näherungen von realistischen Umwandlungspfaden entwickelt; Letztere sind wegen der Ausnutzung anderer Freiheitsgrade zwar als energieärmer zu erwarten, dennoch erlauben die Rechnungen oft eine Abschätzung von energetischen Barrieren und der Ursache von Energieunterschieden. Hyperflächen werden in der Regel nicht analytisch berechnet, sondern in äquidistanten Schritten gerastert („Scan“), weshalb die Methodik oft englisch als *potential energy surface scan* („PES scan“) bezeichnet wird.^[97]

1.5.2 Die Simulation von Absorptionsspektren

Die Dichtefunktionaltheorie ist von ihrem theoretischen Ansatz her auf die Berechnung des elektronischen Grundzustands ausgelegt, weshalb die Betrachtung angeregter Zustände mit erheblichen Fehlern behaftet sein kann. Nichtsdestotrotz hat sich die zeitabhängige DFT (*time-dependent DFT*, „TDDFT“) zur heute bestetablierten (*single-reference*-)Methode zur Behandlung elektronisch angeregter Zustände entwickelt.^[98] Ein exaktes Funktional kann im Prinzip alle

erlaubten Übergänge berechnen, die (meist verwendete) adiabatische Näherung gibt allerdings nur Ein-Elektronen-Übergänge wieder, was vor allem offenschalige Systeme betreffen soll.^[99] Außerdem können langreichweitige *charge transfer*-Anregungen mit größeren Fehlern behaftet sein, da reine DFT-Funktionale die Kern-Elektron-Anziehung bei größeren Distanzen unterschätzen („kurzreichweitige“ Funktionale). Dies kann durch verschiedene Ansätze korrigiert werden, bewährt haben sich unter anderem einige Hybridfunktionale. Das Funktional „PBE0“ wird in dieser Hinsicht häufig empfohlen.^[100–102] Darüberhinaus hat sich die Verwendung von Lösungsmittelmodellen und relativ großen Basissätzen als hilfreich erwiesen.

1.5.3 Spin–Spin-Übergangsenergien

Während Strukturen von (meta-)GGA-Funktionalen gut vorhergesagt werden, haben sich Spin–Spin-Übergangsenergien als große Herausforderung und hochgradig funktionalabhängig herausgestellt. Mehrere Veröffentlichungen haben ein vermeintlich überlegenes Funktional herausgestellt, etwa B3LYP*,^[103,104] TPSSh^[105] oder B2PLYP.^[106] Es zeichnet sich jedoch ab, dass die richtige Wahl des Funktionals vom betrachteten System abhängig ist. Zu den besser abschneidenden Funktionalen gehören wohl PBE0, OPBE, TPSSh and OLYP, im Allgemeinen scheinen Hybridfunktionale eine bessere Vorhersage zu liefern als solche ohne Hartree-Fock-Austauschterm. In manchen Fällen scheinen auch alle Funktionale zu versagen,^[107] was die Komplexität der Thematik unterstreicht.

2 Zielsetzung

Wie in der Einführung deutlich wurde, ist bis heute die Vorhersage, ja sogar das Verstehen der Koordinationsfiguren mancher Komplexe nur schwer möglich. Dies trifft vor allem zu, sobald mehrzählige Liganden und π -Wechselwirkungen auftreten. Ein profundes Wissen hierüber ist jedoch eine Vorbedingung etwa für die Analyse von Katalysezyklen oder auch das Design neuer funktionaler Stoffe.

Diese Arbeit soll durch die Analyse ungewöhnlicher Koordinationsstrukturen das Wissen um die Chemie der Übergangsmetalle Eisen, Cobalt und Nickel erweitern und die Bedingungen für ihr Auftreten untersuchen. Hierfür sollen zunächst die von PIOTROWSKI entdeckten Anhydroerythritolatokomplexe reproduziert und näher analysiert werden. Des Weiteren soll die Koordinationschemie der Liganden Perfluorpinakol und Salicylaldehyd untersucht werden, um das Auftreten der von DOERRER und YANG gefundenen Verbindungen zu analysieren. Zuletzt sollen durch Variation der Metalle, Liganden und Reaktionsbedingungen neue Komplexe synthetisiert und im Ergebnis ein Einblick in die koordinationschemischen Regeln und Phänomene des Gebiets gewonnen werden.

Zur Analyse der erhaltenen Strukturen wird der Einsatz der Röntgeneinkristallstrukturanalyse bevorzugt, um detaillierte Strukturdaten zu erhalten. UV/Vis-Spektroskopie, magnetische Analytiken und weitere geeignete Methoden sollen diese in sinnvollen Fällen ergänzen.

Neben der präparativen Chemie ist für diese Arbeit die quantenchemische Simulation die Untersuchungsmethode der Wahl. Zum Einen können bei bekannten Verbindungen analytische Daten berechnet und ihr Zustandekommen verständlich gemacht, zum Anderen präparativ nicht verfügbare Verbindungen simuliert und zum Vergleich herangezogen werden. Die Computerchemie soll bei gefundenen und publizierten Verbindungen die Gründe für ihre Stereochemie aufdecken. Hierfür müssen Molekülmodelle entwickelt werden, die dann mit Strukturoptimierungen, Hyperflächen-Scans und TDDFT untersucht werden können; zudem soll die Frage nach der Spinmultiplizität im Grundzustand diskutiert werden. In diesem Rahmen soll auch die Nützlichkeit der heute verfügbaren Dichtefunktionalmethoden für die Klärung derartiger Fragestellungen im Allgemeinen analysiert werden.

3 Ergebnisse

3.1 Eisen-Komplexe

Zur Synthese von Eisen(II)-Komplexen kamen vier Liganden zum Einsatz: Anhydroerythrit (AnEryt, *meso*-Oxolan-3,4-diol), Ethylenglycol (Ethd, 1,2-Ethandiol), Perfluorpinakol (Fpin, 1,1,1,4,4,4-hexafluor-2,3-bis(trifluormethyl)butan-2,3-diol) und Salicylaldehyd (Sald, 2-Formylphenol); diese sind in Abbildung 3.1 dargestellt. Das Sald-Anion wird hier als Formylphenolat geführt, in der Literatur findet sich vereinzelt auch die Bezeichnung Salicylaldehydat.

3.1.1 Die Koordinationschemie von Eisen mit Anhydroerythrit

Die Synthese von Bis(anhydroerythritolato)ferrat(II)-Komplexen ist nicht trivial. Werden Eisen(II)-Salze mit zwei Äquivalenten des Liganden gelöst und vier Äquivalente einer starken Base zugegeben, so erhält man grüne bis graugrüne Suspensionen oder Gele, teilweise auch flockige Niederschläge. Auch die Variation der Äquivalenzzahlen um einige Einheiten führt nicht zu klaren Lösungen oder definierten Niederschlägen. Erst das langsame Zutropfen von Eisen(II)-Lösungen zu stark basischen Lösungen eines großen Ligandüberschusses ändert dies.

Ansätze nach Piotrowski

Löst man Eisen(II)-Salze mit einem großen Überschuss an Alkalihydroxiden in Anhydroerythrit, werden violette bis blaue Lösungen erhalten. Ähnliche Farben können in wässrigen oder alko-

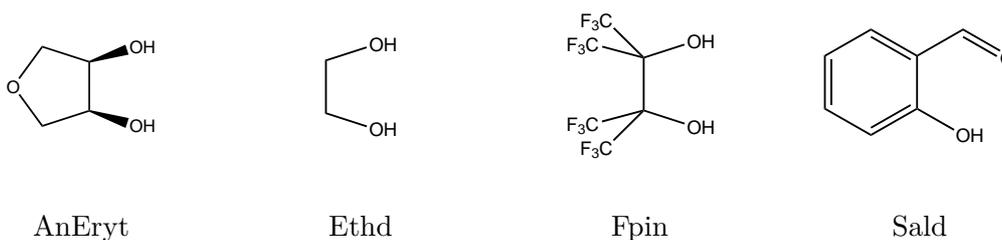


Abbildung 3.1: Strukturzeichnung der mit Eisen(II) umgesetzten Liganden und ihre Abkürzungen.

holischen Lösungen beobachtet werden, wenn ein deutlicher Überschuss n des Liganden und mindestens $2n$ Hydroxid verwendet werden. Bei $n < 6$ oder geringeren Basenmengen entstehen die oben beschriebenen, schlecht definierten Suspensionen oder Niederschläge; bei stöchiometrischen Verhältnissen von 1:8:16 oder höher wird eine klare violette Lösung erhalten. Deren Farbe ist auf eine breite Absorptionsbande mit Maximum bei etwa 560 nm zurückzuführen, die bei Luftkontakt rasch an Intensität verliert; zusätzlich ist im UV/VIS-Spektrum meist eine kleine Absorptionsspitze bei 459 nm erkennbar.

Ist deren Konzentration genügend groß, lassen sich daraus, wie von PIOTROWSKI beschrieben, orange bis rote Kristalle der Zusammensetzung $M_2[Fe^{II}(AnErytH_{-2})_2] \cdot 4H_2O$ gewinnen ($M = Li$ (**2**), Na (**1**)). Sie absorbieren Licht bei 489 nm (Li) beziehungsweise 494 nm (Na). Erste-re weisen einen block-artigen Habitus auf und sind recht luftstabil, Letztere sind meist nadelig und luftempfindlicher. Von Beiden werden teils passende, teils zu kohlenstoff- und wasserstoff-arme Elementaranalyseergebnisse erhalten; in EDX-Analysen werden häufig ein Siliciumgehalt von einigen wenigen Massenprozent beobachtet.

Das Eisenatom ist in **2** und **1** perfekt planar koordiniert; die Figur ist allerdings kein Quadrat, sondern leicht zum Rechteck verzerrt (O–Fe–O-Winkel: 85°). Die Fe–O-Bindungslängen (rund 2.0 Å) liegen im typischen High-Spin-Bereich. Die weitere Beschreibung findet sich bei PIOTROWSKI.^[61] Eine erneute SQUID-Messung ergab ebenfalls die zuvor gemessenen Werte ($\mu_{eff} = 5.16$ bei Raumtemperatur).

Variationen

Die Stabilität der beschriebenen Lösungen hängt auch von der Konzentration an Metall und Ligand ab. Sehr verdünnte Lösungen (unter etwa 0.1 M Eisen) verlieren bald unter Ausfällen eines grauen, ferromagnetischen Feststoffs ihre Farbe. Stellt man hingegen konzentrierte, aber nicht übersättigte Lösungen her, lassen sich aus natriumhaltigen Ansätzen in der Kälte oder durch Überschichten mit n -Pentan auch violette Kristalle der Zusammensetzung $Na_2[Fe^{II}(AnErytH_{-2})_2] \cdot 9H_2O$ (**9**) gewinnen (Absorption bei 526 nm). Diese sind noch luft- und feuchtigkeitsempfindlicher als die Kristalle der Tetrahydratspezies und entzogen sich elementaranalytischen und magnetischen Charakterisierungen. Kristalle des Tetrahydrats wandeln sich bei überstehender verdünnter Mutterlauge langsam in eine Spezies mit der Farbe der Nonahydratform um. Der umgekehrte Prozeß kann ebenso beobachtet werden, etwa bei scharfer Trocknung der Nonahydratform.

Werden die Natrium- beziehungsweise Lithiumionen des Ansatzes zu einem Teil durch andere Gegenionen ausgetauscht, so kristallisieren dennoch stets die beschriebenen Komplexe. Lediglich durch ausschließliche Verwendung von Caesiumhydroxid als Base konnte ein Komplex mit anderem Gegenion erhalten werden: Aus der wiederum violetten Mutterlauge, die nur durch

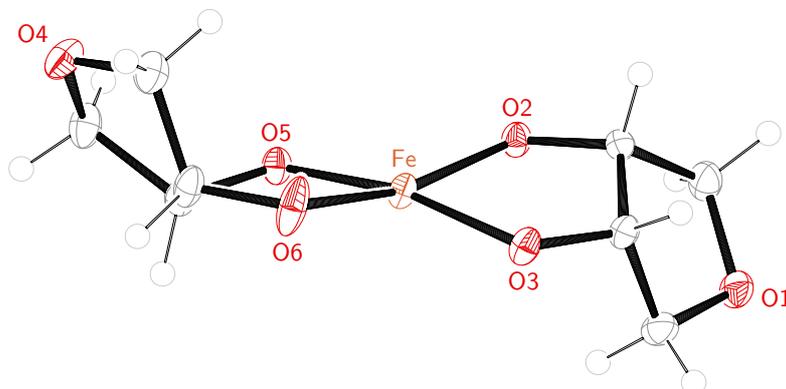


Abbildung 3.2: ORTEP-Darstellung des Anions von $\text{Na}_2[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{AnErytH}_{-2})_2] \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ (**9**). Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Fe–O6 1.9634(12), Fe–O3 1.9795(11), Fe–O2 2.0026(11), Fe–O5 2.0154(11); O6–Fe–O3 97.14(5), O6–Fe–O2 166.36(6), O3–Fe–O2 84.63(5), O6–Fe–O5 84.38(5), O3–Fe–O5 167.99(5), O2–Fe–O5 96.71(5).

Mischen mit viel Dimethylsulfoxid zur Kristallisation gebracht werden konnte, wurden so feine, rotviolette Kristallnadeln der Zusammensetzung $\text{Cs}_2[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{AnErytH}_{-2})_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O} \cdot 2 \text{DMSO}$ (**10**) erhalten. Es wurden nur wenige Exemplare gewonnen, so dass lediglich eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt werden konnte.

Ersetzt man das Lösungsmittel Wasser in derartigen Lösungen durch Methanol oder Ethanol, so werden die gleichen Farben und kristallinen Spezies beobachtet; die Löslichkeit der Verbindungen nimmt jedoch deutlich ab. Mit Dimethylsulfoxid werden hingegen rote (Absorption bei 486 nm), mit Dimethylformamid rotviolette Lösungen (Absorption bei 509 nm) erhalten. Die Stabilität aller nicht-wässrigen Lösungen ist kleiner als die der wässrigen, so dass auch unter Argon gelagerte Ansätze nach wenigen Tagen blass werden und graue Niederschläge entstehen.

Magnetische Messungen an den wässrigen Mutterlaugen nach der EVANS-Methode ergeben ein effektives magnetisches Moment von 4.6 (Caesium), 4.7 (Natrium) und 5.1 (Lithium).

Die Kristallstruktur von $\text{Na}_2[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{AnErytH}_{-2})_2] \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ (**9**)

9 kristallisiert in Form violetter, teils büscheliger Nadeln. Diese weisen die Raumgruppe $P2_1/n$ auf und beinhalten vier Formeleinheiten pro Elementarzelle.

Im Komplexanion $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{AnErytH}_{-2})_2]^{2-}$ wird das Eisenatom verzerrt quadratisch-planar von vier Alkoxidgruppen koordiniert. Die O–Fe–O-Winkel sind ähnlich wie in **1**; die Verkippung der Liganden, also der Diederwinkel ζ zwischen den beiden O–Fe–O-Ebenen, beträgt 19.2°. Anhand

3 Ergebnisse

Tabelle 3.1: Abstände [Å] und Winkel [°] der Wasserstoffbrückenbindungen in **9**.

Donor	Wasserstoffatom	Akzeptor	$d(\text{D-H})$	$d(\text{H} \cdots \text{A})$	$d(\text{D} \cdots \text{A})$	$\alpha(\text{D-H} \cdots \text{A})$
O91	H911	O99	0.83	2.03 ⁱ	2.8441(17)	165.1
O91	H912	O99	0.82	1.92 ⁱⁱ	2.7277(18)	174.2
O92	H921	O1	0.83	1.99 ⁱⁱⁱ	2.8200(17)	178.1
O92	H922	O98	0.83	2.03 ^{iv}	2.8491(18)	171.1
O93	H931	O6	0.84	1.73 ^v	2.5634(17)	174.4
O93	H932	O4	0.82	2.30 ⁱ	3.1095(17)	172.7
O94	H941	O93	0.81	2.46 ^{vi}	2.9815(18)	123.8
O94	H942	O3	0.85	1.82 ^v	2.6620(17)	172.0
O95	H951	O3	0.82	1.90 ^{vii}	2.7176(17)	175.4
O95	H952	O98	0.83	2.10 ^{vii}	2.9323(17)	175.1
O96	H961	O97	0.83	2.00 ⁱⁱ	2.8204(17)	168.3
O96	H962	O91	0.84	2.04 ^{vi}	2.8705(17)	171.7
O97	H971	O2	0.86	1.82 ^{vi}	2.6774(16)	173.3
O97	H972	O5	0.86	1.80	2.6615(16)	175.6
O98	H981	O2	0.83	1.89 ^{viii}	2.7126(17)	178.3
O98	H982	O97	0.83	2.11 ^{viii}	2.9187(17)	166.7
O99	H991	O5	0.85	1.82 ^{vi}	2.6683(17)	176.2
O99	H992	O97	0.84	2.08	2.9178(17)	174.5

Symmetrieschlüssel: i = $x - 1, y, z$; ii = $-x + 1, -y + 2, -z$; iii = $x + 1/2, -y + 3/2, z - 1/2$; iv = $x - 1/2, -y + 3/2, z - 1/2$; v = $-x, -y + 1, -z$; vi = $x + 1, y, z$; vii = $-x + 1/2, y + 1/2, -z + 1/2$; viii = $-x + 1/2, y - 1/2, -z + 1/2$.

Tabelle 3.2: Abstände [Å] und Winkel [°] der Wasserstoffbrückenbindungen in **10**.

Donor	Wasserstoffatom	Akzeptor	$d(\text{D-H})$	$d(\text{H}\cdots\text{A})$	$d(\text{D}\cdots\text{A})$	$\alpha(\text{D-H}\cdots\text{A})$
O91	H911	O3 ⁱ	0.83(2)	1.91(3)	2.738(3)	178(3)
O91	H912	O2 ⁱⁱ	0.83(3)	1.87(3)	2.696(3)	178(4)

Symmetrieschlüssel: i = $x, -y + 1, z + 1/2$; ii = $x, -y, z + 1/2$.

der *shape measure*-Werte lässt sich der Komplex als nahe dem Quadrat, aber etwa 20 % auf dem „spread“-Pfad in Richtung Tetraeder verzerrt beschreiben (siehe auch Tabelle 3.4 auf Seite 51). Die nächstgelegenen Atome senkrecht zur Komplexebene sind zwei kohlenstoffständige Protonen im Abstand von rund 3.1 Å.

Die Anionen bilden in **9** Stapel entlang der kristallographischen a -Achse. Die Alkoxido-Sauerstoffatome bilden Wasserstoffbrückenbindungen zu den Kristallwassermolekülen aus, die Oxolan-Sauerstoffatome koordinieren die Natrium-Ionen. Die Natrium-Gegenionen binden hier – im Gegensatz zum Tetrahydrat – nicht an die Alkoxido-Sauerstoffatome, sondern sind oktaedrisch von einem Oxolan-Sauerstoffatom und fünf Kristallwassermolekülen umgeben. Diese Oktaeder sind kantenverknüpft und bilden so Ketten, die parallel zu den Anion-Stapeln liegen. Die drei nicht an Natriumatome bindenden Kristallwassermoleküle bilden ein Wasserstoffbrückenbindungs-System zwischen den Anionenstapeln und den Gegenion-Ketten.

Die Kristallstruktur von $\text{Cs}_2[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{AnErytH}_2)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{DMSO}$ (**10**)

Kristalle von **10** weisen eine rotviolette Farbe und einen nadeligen Habitus auf. Ihre Raumgruppe ist $C2/c$, wobei acht Formeleinheiten in der Elementarzelle zu finden sind.

Die Struktur des Komplexanions ähnelt stark der von **9**: Der Diederwinkel der Ligandenebenen beträgt 18.6°, die prozentuale Position auf dem „spread“-Pfad ist 19.4 %. Die Fe–O-Bindungslängen und -winkel sind ebenfalls ähnlich (vergleiche Abbildung 3.3 und Tabelle 3.4). Die nächstgelegenen Atome senkrecht zur Komplexebene sind zwei kohlenstoffständige Protonen im Abstand von rund 3.4 Å.

Das Caesiumatom wird durch zwei DMSO-Sauerstoffatome, ein Kristallwassermolekül und zwei Alkoxido-Sauerstoffatome und zwei Oxolan-Sauerstoffatome insgesamt siebenfach koordiniert. Dabei sind jeweils zwei Caesiumatome über die Oxolan- und DMSO-Sauerstoffatome verbrückt. Die Alkoxido-Sauerstoffatome sind jeweils von einem Caesium- und einem Kristallwassermolekül umgeben, wobei Letzteres über eine Wasserstoffbrückenbindung bindet.

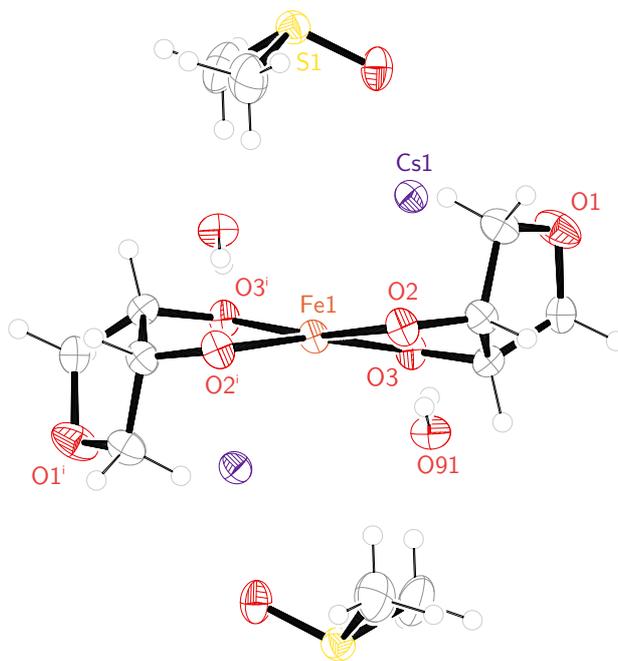


Abbildung 3.3: ORTEP-Darstellung einer Formeleinheit von $\text{Cs}_2[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{AnErytH}_{-2})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{DM-SO}$ (**10**). Ausgewählte Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$]: Fe1-O2 1.983(2), Fe1-O3 1.992(2); O2-Fe1-O2 95.16(11), O2-Fe1-O3 85.30(8), O2-Fe1-O3^i 167.42(8), O3-Fe1-O3^i 96.99(11). Symmetrieschlüssel: $i = -x + 1, y, -z + 1/2$.

3.1.2 Die Koordinationschemie von Eisen mit Ethylenglycol

Ethylenglycol (1,2-Ethandiol, Ethd) stellt in der Koordinationschemie zusammen mit seinen Anionen einen gängigen Liganden dar. Aufgrund seiner geringen Acidität sind homoleptische, strukturell untersuchte Komplexe des Dianions jedoch relativ selten, und nur im Falle von Bis(ethandiolato)cuprat(II) ist die Tetrakoordination bekannt. Neben der Grundlagenbedeutung solch einfacher Komplexe für die Koordinationschemie sind Ethylenglycolkomplexe auch als mögliche Intermediate in der Herstellung feinverteilter Metalle definierter Partikelgrößen von Bedeutung.^[108]

Wird eine Synthese analog den AnEryt-Komplexen versucht, so können lediglich schwach bläulich gefärbte Lösungen erhalten werden; das Gleiche gilt für methanolischen Ansätze mit Alkoxidbasen oder auch Lithiumhydrid als Base. Erst mit Natrium oder Natriumhydrid als Base und in den Lösungsmitteln Ethanol und Ethylenglycol werden kräftiger gefärbte, stabile Lösungen erhalten, wenn auch häufig als Überstand über farblosem bis grauem Niederschlag. Verwendet man wasserfreie Eisen(II)-Quellen wie etwa Eisen(II)-acetat oder -tosylat und hohe Überschüsse an Ethylenglycol und Base, so werden intensiv blaue Lösungen erhalten. Aus diesen scheidet sich bei genügend hoher Konzentration (etwa 0.09 M an Eisen in Ethanol, 0.11 M in Ethylenglycol) ein rosafarbener Niederschlag ab. UV/VIS-Spektren der Lösungen zeigen eine breite Bande bei etwa 550 sowie eine kleine, spitzere Bande bei etwa 470 nm (gemessen in Ethanol), der rosafarbene Feststoff absorbiert bei 509 nm. Letzterer wurde gelegentlich in Form feiner Kristallnadeln erhalten, die jedoch aufgrund ihrer Qualität und Empfindlichkeit röntgenstrukturanalytisch nicht zu verwerten waren.

Aus dem Lösungsmittel Ethylenglycol lassen sich ab etwa 0.09 M blaue Kristalle des Komplexes $\text{Na}_2[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{EthdH}_{-2})_2] \cdot 6 \text{Ethd}$ (**11**) gewinnen. Diese schieden sich meist bereits durch Kühlstellen (etwa 5 °C) ab, ansonsten kann die Kristallisation durch Überschichten mit *n*-Pentan oder Zugabe von DMSO eingeleitet werden. Die Kristalle zeigen eine Absorptionsbande bei 560 nm und sind stark hygroskopisch sowie luft- und vakuumempfindlich.

Die beschriebenen blauen Lösungen wurden mit der Evans-Methode magnetisch untersucht und ergaben durchweg ein effektives magnetisches Moment von 4.7.

Die Kristallstruktur von $\text{Na}_2[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{EthdH}_{-2})_2] \cdot 6 \text{Ethd}$ (**11**)

11 kristallisiert in Form dunkelblauer Stäbchen in der Raumgruppe $P\bar{1}$. Die Elementarzelle enthält zwei Formeleinheiten.

Die Koordinationsfigur des Komplexanions $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{EthdH}_{-2})_2]^{2-}$ kann wie bei **9** und **10** als verzerrtes Quadrat beschrieben werden. Die O–Fe–O–Winkel sind wiederum etwa 85°, der Biss des Liganden entspricht also dem des AnErytH₋₂-Liganden. Die Ligandenverkipfung ζ beträgt

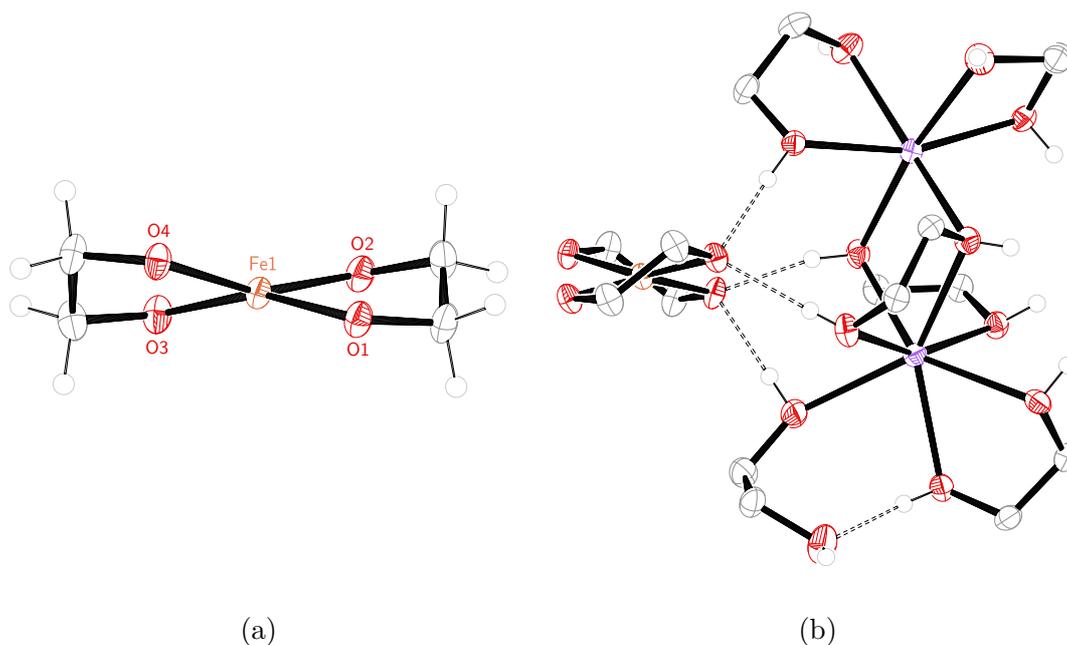


Abbildung 3.4: ORTEP-Darstellung von $\text{Na}_2[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{EthdH}_{-2})_2] \cdot 6 \text{Ethd}$ (**11**): (a) das Komplexanion, (b) ein Ausschnitt des Wasserstoffbrückenbindungssystems; die kohlenstoffständigen Protonen und die Fehlordnung einzelner Ethylenglycolmoleküle wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Fe1–O4 1.9774(12), Fe1–O1 1.9826(12), Fe1–O3 1.9873(12), Fe1–O2 1.9880(12); O4–Fe1–O1 97.98(5), O4–Fe1–O3 85.18(5), O1–Fe1–O3 158.62(5), O4–Fe1–O2 159.66(5), O1–Fe1–O2 85.67(5), O3–Fe1–O2 98.73(5).

Tabelle 3.3: Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$] der Wasserstoffbrückenbindungen in **11**.

Donor	Wasserstoffatom	Akzeptor	$d(\text{D-H})$	$d(\text{H}\cdots\text{A})$	$d(\text{D}\cdots\text{A})$	$\alpha(\text{D-H}\cdots\text{A})$
O16	H816	O3 ⁱ	0.84	1.77	2.6094(17)	176.7
O12	H812	O1	0.84	1.79	2.6288(17)	177.4
O11	H811	O16 ⁱⁱ	0.84	1.98	2.8027(18)	166.0
O5	H85	O3 ⁱ	0.84	1.86	2.6770(18)	162.3
O6	H86	O4	0.84	1.84	2.6570(18)	164.5
O9	H89	O2 ⁱ	0.84	1.79	2.6166(17)	169.3
O10	H810	O14	0.84	1.86	2.700(2)	177.0
O7	H87	O2 ⁱ	0.78(2)	1.93(2)	2.7037(19)	173(2)
O8	H88	O1	0.76(2)	1.95(2)	2.707(2)	178(3)
O15	H815	O10 ⁱⁱⁱ	0.84	2.02	2.8486(18)	169.8
O14	H814	O9 ^{iv}	0.71(3)	2.04(3)	2.744(2)	171(3)
O13	H813	O4	0.82(3)	1.83(3)	2.6498(19)	178(3)

Symmetrieschlüssel: i = $x, y - 1, z$; ii = $-x, -y, -z + 1$; iii = $x - 1, y, z$; iv = $-x + 1, -y, -z$.

18.6°. Weitere Strukturdaten finden sich in Tabelle 3.4. Die nächstgelegenen Atome senkrecht zur Komplexebene sind zwei kohlenstoffständige Protonen im Abstand von rund 3.0 und 3.4 \AA .

Die Anionen bilden Stapel entlang der kristallographischen a -Achse. Die Alkoxido-Sauerstoffatome sind Wasserstoffbrückenbindungsakzeptoren für je zwei Hydroxidgruppen von Ethylen-glycol-Molekülen. Eines der Natrium-Gegenionen ist sechsfach, das andere siebenfach von Ethylen-glycol-Sauerstoffatomen umgeben. Sie sind über zwei dieser Hydroxyfunktionen zu Dimeren verbrückt.

3.1.3 Die Koordinationschemie von Eisen mit Perfluorpinakol

Perfluorpinakol ist wegen seiner einfachen Darstellung und chemischen Stabilität ein beliebter perfluorierter Ligand. Es lässt sich außerdem leichter deprotonieren als viele andere Diole ($\text{p}K_{\text{a}1} = 5.95$).^[110] Komplexe mit mehreren 3d-Metallen sind bekannt,^[111] hier sei vor allem auch der zweite bekannt gewordene SP -4-High-Spin-Eisen(II)-Komplex erwähnt (siehe Abschnitt 1.4.1 auf Seite 32).^[70]

Eisen(II)-triflat-Dimethanol löst sich mit schwach gelber Farbe in niederen Alkoholen. Die Farbe der Lösungen schlägt bei Zugabe von zwei Äquivalenten Perfluorpinakol und vier Äquivalenten einer Alkali-Alkoholatbase ins Blaue um. Aus einer solchen, lithiummethanolathaltigen Lösung kristallisiert durch Zugabe von Bis(triphenylphosphan)iminium-nitrat (PPN-Nitrat) der blaue Komplex $\text{Li}(\text{PPN})[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{FpinH}_{-2})_2] \cdot 4 \text{MeOH}$ (**12**) aus. Er kann, im Gegensatz zu den Anhydroerythritolat-Komplexen, in Alkoholen auch wieder gelöst werden. Die Synthese dieser Verbindung erfolgte durch Frau Christine Neumann. Bei Kontakt mit Luftsauerstoff nehmen die

Tabelle 3.4: Ergänzende Angaben zu den Eisen(II)-Komplexverbindungen **9**, **10**, **11** und **12** im Vergleich mit Literaturverbindungen.

#	Verbindung	Vis-Absorption [nm]	$S(SP-4)$, $S(T-4)$, δ_{spread} , φ	ζ [°]
	Gillespit I ([50])	500	0.00, 33.34, 1.0, 1.0	2.2
	Gillespit II ([50])	590	4.16, 16.46, 1.2, 33.4	33.6
	Eudialyt ([51])	(530) ^a	0.10, 33.40, 5.4, 5.2	1.6
1	$\text{Li}_2[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{AnErytH}_{-2})_2] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ ([61])	494	0.23, 33.48, 8.0, 7.7	0.0
2	$\text{Na}_2[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{AnErytH}_{-2})_2] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ ([61])	489	0.25, 33.50, 8.3, 8.0	0.0
6	$\text{K}_2[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{FpinH}_{-2})_2] \cdot 4 \text{DME}$ ([70])	553	0.34, 33.56, 9.8, 9.4	0.0
9	$\text{Na}_2[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{AnErytH}_{-2})_2] \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$	526	1.55, 23.50, 2.5, 20.3	19.2
10	$\text{Cs}_2[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{AnErytH}_{-2})_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O} \cdot 2 \text{DMSO}$?	1.42, 23.65, 1.9, 19.4	18.6
11	$\text{Na}_2[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{EthdH}_{-2})_2] \cdot 6 \text{Ethd}$	560	3.61, 17.89, 2.0, 31.0	31.0
12	$\text{Li}(\text{PPN})[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{FpinH}_{-2})_2] \cdot 4 \text{MeOH}$	(600-800) ^b	7.76, 13.28, 6.5, 45.9	46.2

a: Aufgrund der unterschiedlichen Zusammensetzung uneinheitliches Absorptionsverhalten, die Bande bei 530 nm wird jedoch meistens beobachtet.^[109]

b: Siehe Text.

Tabelle 3.5: Abstände [Å] und Winkel [°] der Wasserstoffbrückenbindungen in **12**.

Donor	Wasserstoffatom	Akzeptor	$d(\text{D-H})$	$d(\text{H}\cdots\text{A})$	$d(\text{D}\cdots\text{A})$	$\alpha(\text{D-H}\cdots\text{A})$
O5	H85	O1 ⁱ	0.822(10)	1.843(11)	2.657(2)	171(3)
O6	H86	O4 ⁱ	0.829(10)	1.841(12)	2.661(3)	170(4)
O7	H87	O3	0.836(10)	1.855(17)	2.644(3)	157(3)
O8	H88	O2	0.825(10)	1.845(11)	2.669(3)	178(4)

Symmetrieschlüssel: $i = x, -y + 1/2, z - 1/2$.

Lösungen schnell eine gelb-braune Farbe an.

Durch die hellblaue Farbe der Kristalle von **12** unterscheidet sich der Komplex optisch deutlich von den Anhydroerythritolat-Komplexen, die deutlich dunkler, intensiver und rotstichiger gefärbt sind („blauviolett“). Im UV/VIS-Spektrum macht sich dies zum einen durch geringere Absorptionsintensitäten, aber auch durch die Bandenverteilung deutlich: Während im letzteren Fall eine einzelne, wenn auch breite Bande zu identifizieren ist, zeigt **12** von etwa 600 bis 800 nm eine nicht aufzulösende Gruppe von vielen relativ schwachen Banden. Bei etwa 429 nm ist eine zusätzliche, schwache Bande erkennbar. Die Absorptionsspektren der Mutterlauge der Kristalle ähneln hingegen denen der Anhydroerythritolato-Mutterlauge: Hier ist eine Absorptionsspitze bei 537 und eine breite Bande bei 596 nm vorhanden.

Die Kristallstruktur von $\text{Li}(\text{PPN})[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{FpinH}_{-2})_2] \cdot 4 \text{ MeOH}$ (**12**)

12 kristallisiert in Form hellblauer Blöcke in der Raumgruppe $P2_1/c$. Die Elementarzelle enthält vier Formeleinheiten. Das Komplexanion ist nicht planar, wie im Komplex der DOERRER-Gruppe, sondern sogar strukturell weiter entfernt vom Quadrat als die obigen AnEryt- und Ethd-Verbindungen; die *shape measure*-Werte weisen es als ziemlich genau in der Mitte zwischen Quadrat und Tetrader befindlich aus (siehe Tabelle 3.4). Der Diederwinkel ζ beträgt 46.2°. Der Biss des Liganden ist etwas kleiner als der in den AnEryt-Komplexen, der O-Fe-O-Winkel beträgt rund 81° (siehe auch Abbildung 3.5).

Die Lithiumkationen werden von je vier Methanolkolekülen koordiniert, die Zusammensetzung kann also auch als $(\text{PPN})[\text{Li}(\text{MeOH})_4][\text{Fe}(\text{FpinH}_{-2})_2]$ formuliert werden. Die $[\text{Li}(\text{MeOH})_4]^+$ -Komplekationen bilden über die Methanol-Hydroxygruppen Wasserstoffbrückenbindungen zu den Alkoxido-Sauerstoffatomen aus, und zwar zwei zu Alkoxido-Sauerstoffatomen eines Anions und zwei zu einem anderen Anion. Auf diese Weise entstehen wasserstoffverbrückte Kation-Anion-Ketten entlang der kristallographischen c -Achse; die PPN-Kationen liegen zwischen diesen.

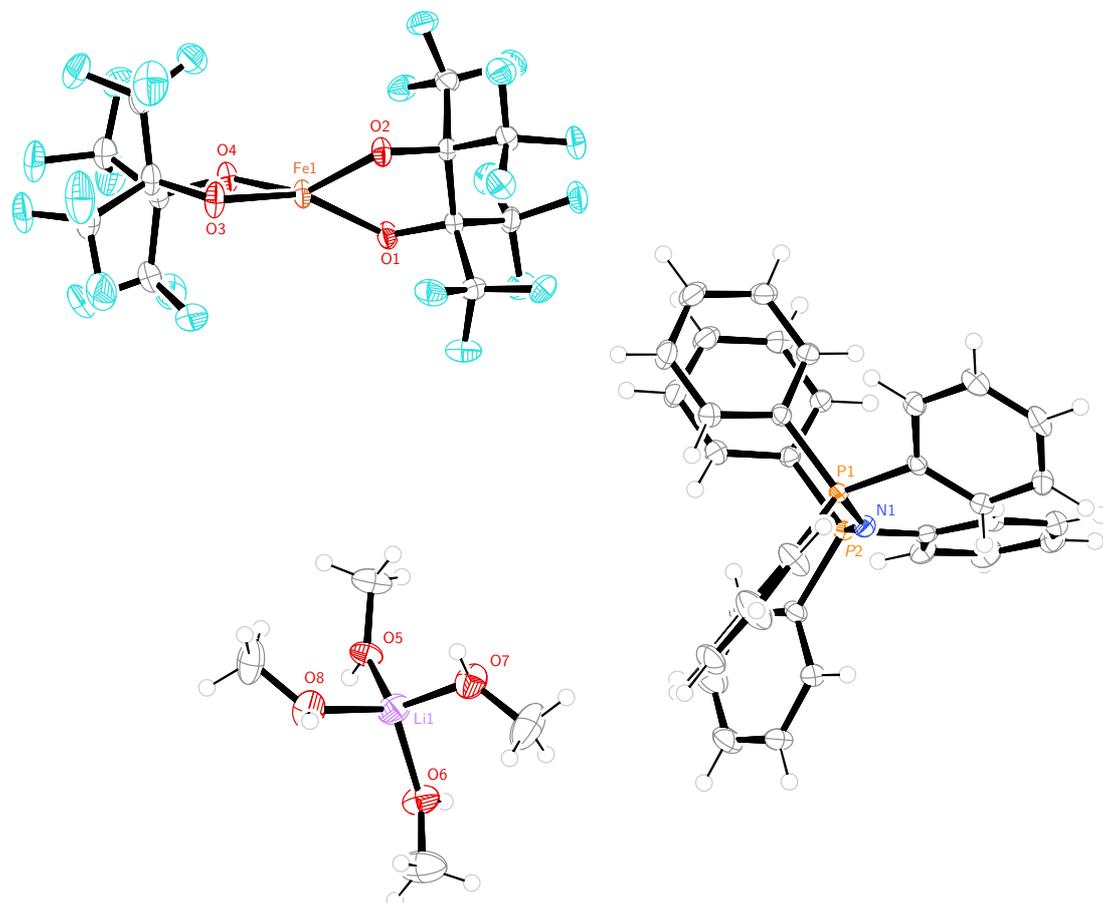


Abbildung 3.5: ORTEP-Darstellung von $\text{Li}(\text{PPN})[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{FpinH}_2)_2] \cdot 4 \text{ MeOH}$ (**12**); gezeigt ist eine Formeleinheit. Ausgewählte Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$]: Fe1–O3 1.9812(17), Fe1–O2 1.9813(16), Fe1–O1 1.9905(17), Fe1–O4 1.9907(17); O3–Fe1–O2 107.44(7), O3–Fe1–O1 153.95(8), O2–Fe1–O1 81.41(7), O3–Fe1–O4 81.32(7), O2–Fe1–O4 146.97(7), O1–Fe1–O4 104.84(7).

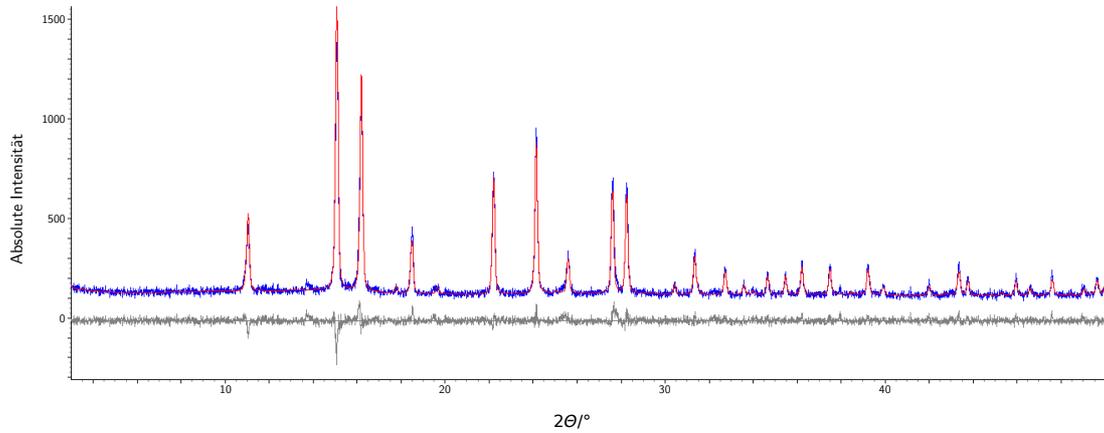


Abbildung 3.6: Exemplarisches Röntgendiffraktogramm eines Pulvers, wie es nach der Vorschrift von YANG erhalten wird. Blaue Linie: Erhaltene Beugungsdaten, rote Linie: Beugungsdaten einer Hämatit-Probe, graue Linie: Abweichung davon.

3.1.4 Die Koordinationschemie von Eisen mit Salicylaldehyd

Ansätze nach Yang

Wie von YANG beschrieben, wird in einer Solvothermalumsetzung von Salicylaldehyd mit Eisen(II)-chlorid-Tetrahydrat in Ethanol-Wasser-Mischungen (180 °C, 24 h) ein rötliches Pulver erhalten. Variiert man Temperatur und -verlauf, Lösungsmittel und Reaktionsdauer, können auch gelbe bis braune Pulver erhalten werden, oft ist die Farbe jedoch nahe an der der Originalvorschrift. Die Pulver erwiesen sich oft als mikrokristallin, in keinem Versuch konnten jedoch Einkristalle in einer für die Röntgenstrukturanalyse geeigneten Größe erhalten werden. Pulverdiffraktometrische Untersuchungen charakterisierten die Produkte als gut kristallin (rot) bis mäßig kristallin (gelb-braun) und gut übereinstimmend mit bekannten Reflexen von Eisen(III)-oxid in der Hämatit-Modifikation (rot) und Eisen(III)-oxidhydroxiden (gelb bis braun). Elementaranalytische Untersuchungen zeigen einen Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt im einstelligen Prozentbereich.

Variationen

Wässrige Eisen(II)-salz-Lösungen färben sich bei Zugabe der doppelmolaren Menge Salicylaldehyd rot. Da der Ligand jedoch nicht vollständig wassermischbar ist, kommt es zur Phasentrennung. Alkoholische Lösungen oder Wasser-Alkohol-Lösungen färben sich dunkelrot und scheiden bei Kühlung auf etwa 5 °C einige, bei Zugabe von Base viele schwarze Kristallnadeln aus. Diese

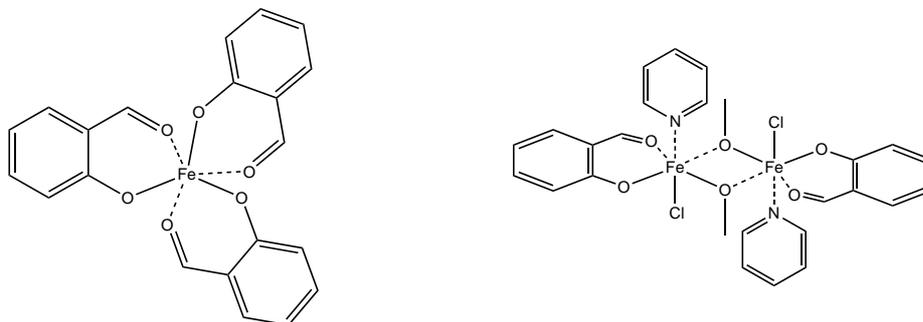


Abbildung 3.7: Strukturformeln der erhaltenen Nebenprodukte **16** (links) und **17** (rechts).

Tabelle 3.6: Abstände [Å] und Winkel [°] der Wasserstoffbrückenbindungen in **13**.

Donor	Wasserstoffatom	Akzeptor	$d(\text{D}-\text{H})$	$d(\text{H} \cdots \text{A})$	$d(\text{D} \cdots \text{A})$	$\alpha(\text{D}-\text{H} \cdots \text{A})$
O99	H991	O2 ⁱ	0.776(18)	1.972(18)	2.733(2)	167(3)
O99	H992	O4	0.769(18)	2.062(18)	2.831(2)	177(3)
O98	H981	O4 ⁱ	0.774(18)	1.970(18)	2.743(3)	177(3)
O98	H982	O1 ⁱⁱ	0.769(18)	2.032(19)	2.788(2)	168(3)

Symmetrieschlüssel: i = $x + 1, y, z$; ii = $-x + 2, -y, -z + 1$.

enthalten oktaedrisch von 2-Formylphenolat und zwei *trans*-ständigen Solvensmolekülen koordinierte Fe^{2+} -Atome. Es konnten der Diaqua- (**13**), Dimethanol- (**14**) und Diethanolkomplex (**15**) kristallisiert werden, hierbei wurde die Ligandenaffinität $\text{H}_2\text{O} > \text{MeOH} > \text{EtOH}$ beobachtet.

Längerfristig gelagerte, basische Eisen(II)-Salicylaldehyd-Lösungen scheiden häufig kristalline Eisen(III)-Komplexe ab; so wurde beispielsweise die Entstehung von $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{SaldH}_{-1})_3]$ (**16**) und des Methoxido-verbrückten Zweikernkomplexes $[\text{Fe}_2^{\text{III}}\text{Cl}_2(\mu\text{-OMe})_2(\text{py})_2(\text{SaldH}_{-1})_2]$ (**17**) beobachtet; siehe auch Abbildung 3.7). Diese sollen hier nicht näher betrachtet werden, weitere Angaben zu den Kristallstrukturen sind aber im kristallographischen Anhang dieser Arbeit zu finden.

Von koordinierenden Lösungsmitteln freie Eisen(II)-Formylphenolat-Lösungen können erhalten werden, indem Eisenpentacarbonyl mit Salicylaldehyd in Toluol gelöst und mehrere Stunden refluxiert wird; diese kristallisieren zu einem schwarzen Feststoff der Zusammensetzung $[\text{Fe}_3^{\text{II}}(\mu\text{-SaldH}_{-1})_6]$ (**18**).

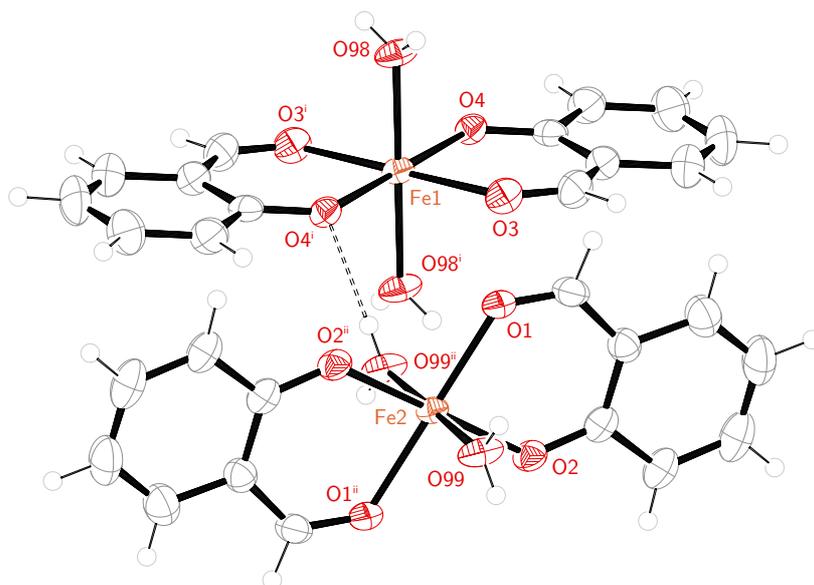


Abbildung 3.8: ORTEP-Darstellung von $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{OH}_2)_2(\text{SaldH}_{-1})_2]$ (**13**); gezeigt ist die ergänzte asymmetrische Einheit. Ausgewählte Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$]: Fe1–O98 2.1102(18), Fe1–O4 2.0382(17), Fe1–O3 2.0867(19), Fe2–O2 2.0368(17), Fe2–O1 2.0807(18), Fe2–O99 2.1325(19); O3–Fe1–O4 87.66(7), O3–Fe1–O98 89.77(8), O1–Fe2–O2 87.41(7), O1–Fe2–O99 91.31(8). Symmetrieschlüssel: i = $-x+2, -y+1, -z+1$; ii = $-x+1, -y, -z+1$.

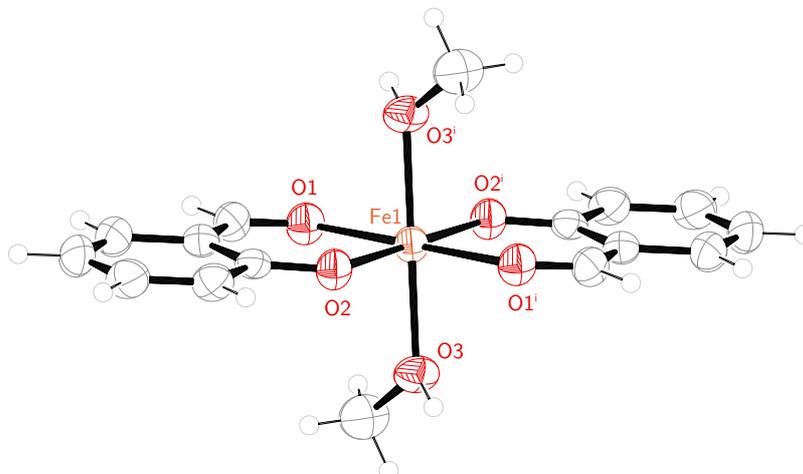


Abbildung 3.9: ORTEP-Darstellung von $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{MeOH})_2(\text{SaldH}_{-1})_2]$ (**14**); gezeigt ist die ergänzte asymmetrische Einheit. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Fe–O2 2.0207(11), Fe–O1 2.0885(13), Fe–O1 2.0885(13), Fe–O3 2.1554(13); O1–Fe–O2 87.75(5), O1–Fe–O3 86.27(5). Symmetrieschlüssel: $i = -x + 1, -y, -z + 1$.

Die Kristallstruktur von $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{OH}_2)_2(\text{SaldH}_{-1})_2]$ (**13**)

Die violetten Kristallplättchen von **13** weisen die Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle auf. Der Komplex ist oktaedrisch aufgebaut, die Aqua-Liganden sind in *trans*-Stellung zueinander. Drei der Aqua-Wasserstoffatome bilden Wasserstoff-Brückenbindungen zu Alkoxido-Sauerstoffatomen aus, das vierte zu einem Aldehyd-Sauerstoffatom. Die Orientierung der Moleküle der Elementarzelle unterscheidet sich um 90° , so dass im Kristall die Salicylaldehyd-Ebene der Hälfte der Moleküle senkrecht zu der der anderen Hälfte steht.

Die Kristallstrukturen von $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{MeOH})_2(\text{SaldH}_{-1})_2]$ (**14**) und $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{EtOH})_2(\text{SaldH}_{-1})_2]$ (**15**)

Die Dimethanolverbindung kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/n$, die Diethanolverbindung in der Raumgruppe $P2_1$. Beide Strukturen enthalten zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Sie sind ähnlich der Diaquaverbindung zu beschreiben, mit dem Unterschied dass die senkrecht zueinander stehenden Komplexmoleküle sich etwas anders anordnen; außerdem sind die Alkoholliganden nur zur Ausbildung jeweils einer Wasserstoffbrücke fähig.

Tabelle 3.7: Abstände [Å] und Winkel [°] der Wasserstoffbrückenbindungen in **14**.

Donor	Wasserstoffatom	Akzeptor	$d(\text{D-H})$	$d(\text{H}\cdots\text{A})$	$d(\text{D}\cdots\text{A})$	$\alpha(\text{D-H}\cdots\text{A})$
O3	H831	O2 ⁱ	0.84	1.85	2.6863(17)	174.5

Symmetrieschlüssel: $i = -x + 2, -y, -z + 1$.

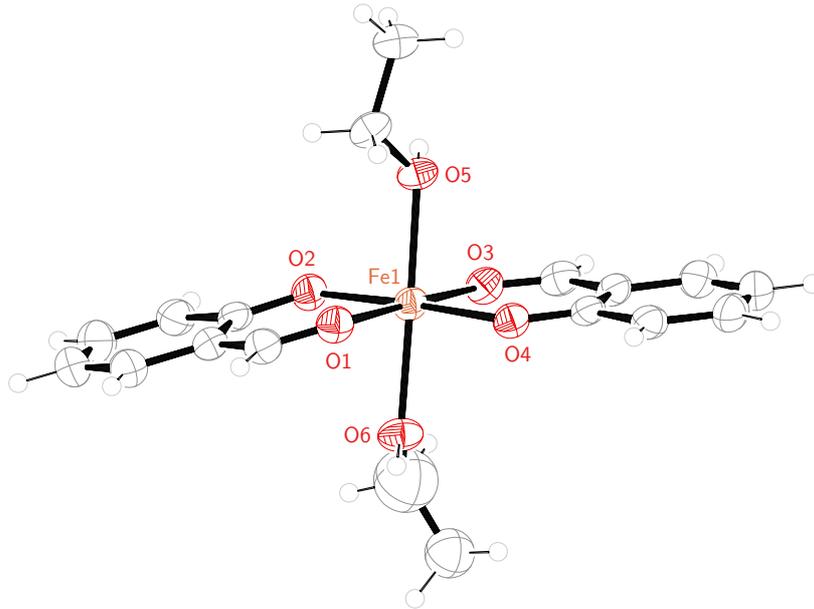


Abbildung 3.10: ORTEP-Darstellung von $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{EtOH})_2(\text{SaldH}_{-1})_2]$ (**15**); gezeigt ist die asymmetrische Einheit, die Fehlordnung des hier unteren Ethanolliganden wurde nicht dargestellt. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Fe1–O1 2.078(3), Fe1–O2 2.021(2), Fe1–O3 2.074(3), Fe1–O4 2.012(2), Fe1–O5 2.172(3), Fe1–O6 2.192(3); O1–Fe1–O2 88.0(1), O3–Fe1–O4 88.3(1), O1–Fe1–O5 95.7(1), O1–Fe1–O6 83.1(1).

Tabelle 3.8: Abstände [Å] und Winkel [°] der Wasserstoffbrückenbindungen in **15**.

Donor	Wasserstoffatom	Akzeptor	$d(\text{D-H})$	$d(\text{H}\cdots\text{A})$	$d(\text{D}\cdots\text{A})$	$\alpha(\text{D-H}\cdots\text{A})$
O5	H85	O4 ⁱ	0.84	1.90	2.728(3)	170.2
O6	H86	O2 ⁱⁱ	0.84	1.88	2.714(4)	172.6

Symmetrieschlüssel: $i = x, y + 1, z$; $ii = x, y - 1, z$.

Die Kristallstruktur von $[\text{Fe}_3^{\text{II}}(\mu\text{-SaldH}_{-1})_6]$ (**18**)

18 kristallisiert als dendritisch verwachsene Nadeln, bei langsamer Kristallisation auch in plättchenartiger Form. Die Raumgruppe ist $C2/c$, es befinden sich vier Formeleinheiten in der Elementarzelle.

Der Komplex ist dreikernig aufgebaut: Drei Eisen(II)-Atome liegen im Abstand von 2.84 Å linear vor, das mittlere liegt auf der zweizähligen Drehachse. Die äußeren Metallatome sind von drei 2-Formylphenolat-Liganden koordiniert, deren Ebene leicht schräg zur Metall-Achse steht. Es kommt dabei annähernd zu einer D_3 -Symmetrie. Die Alkoxido-Sauerstoffatome stehen dabei auf der Innenseite und verbrücken die äußeren Sauerstoffatome mit dem mittleren Sauerstoffatom; die Aldehyd-Sauerstoffatome stehen auf den Außenseiten. Die terminalen Eisenatome sind somit durch drei Alkoxido- und drei Aldehydgruppen sechsfach koordiniert, die Figur ist annähernd oktaedrisch ($S(O-6) = 1.20$); das mittlere Eisenatom ist durch sechs Alkoxidofunktionen ebenfalls sechsfach koordiniert, die Figur ist anschaulich als verdrilltes Prisma zu beschreiben, unter den *shape measure*-Polyedern entspricht es am besten ebenfalls dem Oktaeder ($S(O-6) = 2.12$).

Intermolekular stehen je zwei Liganden-Arylringe nahezu parallel, es sind also möglicherweise π -Stacking-Wechselwirkungen vorhanden. Intermolekulare Wechselwirkungen wie Wasserstoffbrückenbindungen oder π -Stacking sind nicht erkennbar.

3.2 Cobalt-Komplexe

3.2.1 Die Koordinationschemie von Cobalt mit Anhydroerythrit

In Diolen lassen sich Cobalt(II)-Salze lösen, so auch in Anhydroerythrit. Derartige, rotviolette Lösungen lassen sich durch Mischung mit organischen Lösungsmitteln kristallisieren. So konnten durch Zugabe von Dioxan Einkristalle von $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{AnEryt})_2\text{Cl}_2]$ (**19**) erhalten werden, und durch Zugabe von *iso*-Propanol Einkristalle von **20**, eines *catena*-Koordinationspolymers der selben Zusammensetzung (siehe Abbildung 3.12). Diese Verbindungen sollen hier nicht näher betrachtet werden, weitere Daten finden sich jedoch im kristallographischen Anhang.

Noch leichter lösen sich Cobalt(II)-Salze in Wasser, Alkoholen und deren Mischungen, es entstehen dabei rosa bis intensiv blaue Lösungen. Bei Zugabe von Anhydroerythrit wird die Farbe merklich violetter; das Zutropfen einer Base färbt sie dann dunkler. Überschreitet die Basenmenge 1 Äquivalent pro Cobaltatom, so fallen bald dunkelviolette, pulverige Niederschläge aus, bei sehr konzentrierten Ansätzen auch farblose und würfelig kristallisierende Niederschläge; all dies wird bei sämtlichen Metall:Ligand:Base-Verhältnissen zwischen etwa 1:2:1 und 1:12:6 beobachtet, solange weniger als zwei Äquivalente Base pro Ligand zugegeben werden. Die violetten

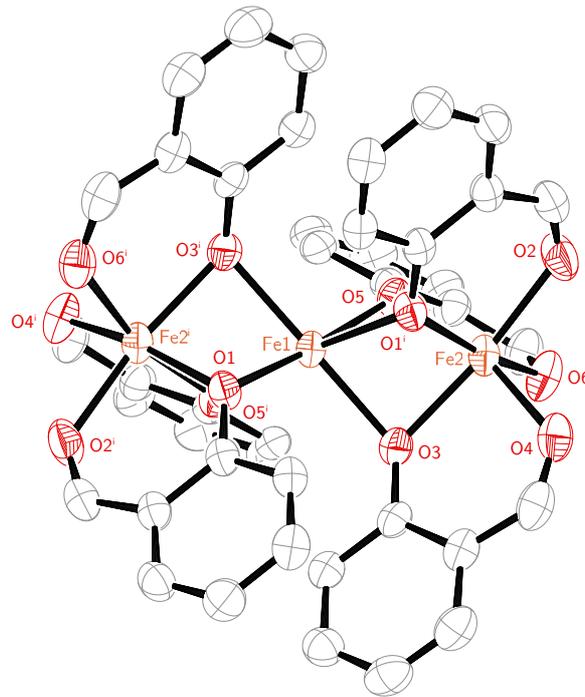


Abbildung 3.11: ORTEP-Darstellung von $[\text{Fe}_3(\mu\text{-SaldH}_{-1})_6]$ (**18**); gezeigt ist die ergänzte asymmetrische Einheit. Ausgewählte Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$]: Fe1–Fe2 2.8355(4), Fe2–O1ⁱ 2.090(2), Fe2–O2 2.069(2), Fe2–O3 2.073(2), Fe2–O4 2.087(2), Fe2–O5 2.086(2), Fe2–O6 2.092(2), Fe1–O1 2.155(2), Fe1–O3 2.133(2), Fe1–O5 2.128(2), Fe2–Fe1–Fe2 178.06(3), O2–Fe2–O3 167.84(9), O3–Fe2–O4 85.52(9), O2–Fe2–O1ⁱ 86.45(9), O3–Fe2–O6 101.81(9), O5–Fe2–O6 85.84(8), O5–Fe1–O1 174.71(7), Fe2–O1ⁱ–Fe1 83.82(7), Fe2–O3–Fe1 84.76(8), Fe2–O5–Fe1 84.57(8). Symmetrieschlüssel: $i = -x + 1, y, -z + 1/2$.

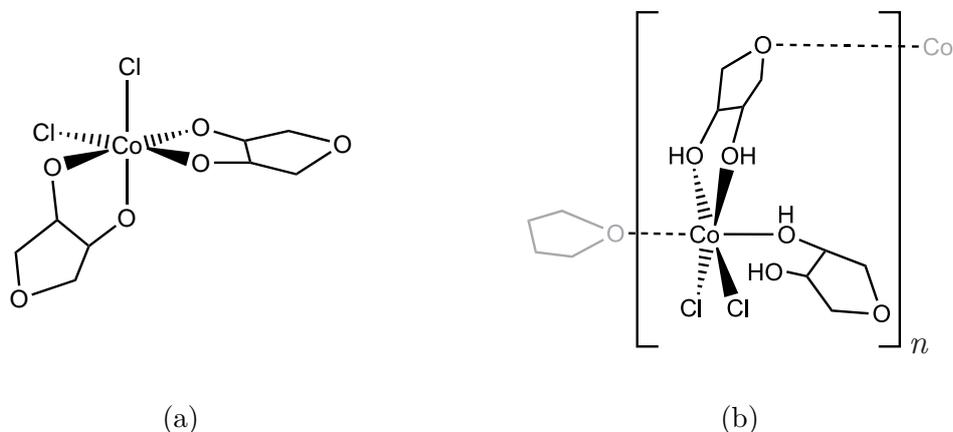


Abbildung 3.12: Strukturzeichnung der kristallin erhaltenen Isomere von $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{AnEryt})_2\text{Cl}_2]$: (a) **19**, (b) **20**.

Pulver lassen sich in Wasser und organischen Lösungsmitteln nicht wieder auflösen; in elementaranalytischen Untersuchungen wurden Kohlenstoffgehalte zwischen 24 und 26 % ermittelt. Für die Einkristallstrukturanalytik geeignete Kristalle konnten auch durch starke Verdünnung der Lösungen und langsame Diffusionszucht nicht erhalten werden.

Werden in derartigen Mischungen zwei bis sechs Äquivalente Base pro Ligand und mehr als zwei Äquivalente Ligand pro Metall eingesetzt, so entstehen rosa bis pinke (Wasser) oder rotviolette (Alkohole) Lösungen. Aus wässrigen Lösungen fallen hierbei bald rosafarbene Niederschläge aus, deren Cobalt-Gehalt nach Elementaranalyse 61–64 % beträgt. Auch bei alkoholischen Lösungen wird dies häufig beobachtet, wobei methanolische Lösungen und die Gegenionen Lithium und Natrium weniger, ethanolische Lösungen und das Gegenion Kalium eher stabile Lösungen ergeben. Magnetische Messungen an solchen instabilen, rosafarbenen 1:2:4-Lösungen nach der Evans-Methode ergeben Werte von 4.5 (Lithium) bis 4.6 (Kalium) als effektives magnetisches Moment.

Bei alkoholischen Lösungen ist oft zu beobachten, dass diese vollständig oder an der Oberfläche einen Farbumschlag ins Grüne zeigen. Dies geschieht auch unter strengem Luftausschluss und häufig beim Umfüllen oder Verdünnen der Lösungen. Bei weniger als 2 Äquivalenten Base pro Ligand werden die Lösungen schnell grün, bei mehr ist dies deutlich verlangsamt. Konzentrierte Ansätze scheinen ebenfalls stabiler zu sein. Nach dem Farbumschlag werden nur geringfügig höhere magnetische Momente ermittelt (etwa +0.15). Die grünen Lösungen werden teilweise wieder violett, wenn sie erhitzt oder eingeengt werden; auch scheiden sich aus grün gewordenen Lösungen (zum Beispiel in der Kälte) oft wieder violette Niederschläge ab. Beim Mischen mit

polaren Lösungsmitteln zeigen sie einen Farbumschlag ins Gelbe, wonach oft gelbe bis braune Ausfällungen beobachtet werden.

Die Synthese eines Anhydroerythritolato-Komplexes von Cobalt(II) gelang erst durch die Anwendung der Techniken, die bereits bei Eisen(II) zum Erfolg führten: Die Verwendung eines $n > 6$ -fachen Ligandenüberschusses (pro Metall) und der mindestens $2n$ -fachen Basenmenge sowie dem Zutropfen der Metallsalzlösung in die basische Ligandenlösung, um einen plötzlichen Wechsel des pH-Wertes zu erreichen. Auf diese Weise kann aus einem 1:20:41-Ansatz unter Verwendung von Natriumhydroxid als Base und einer Methanol-Wasser-Mischung der Komplex $\text{Na}_3[\text{Co}^{\text{II}}(\text{AnErytH}_{-2})_2(\text{OH})] \cdot 2 \text{H}_2\text{O} \cdot 3 \text{MeOH}$ (**21**) kristallisiert werden. Mutterlauge und Kristallnadeln weisen dabei dieselbe blauviolette Farbe auf. Das Absorptionsspektrum der Mutterlauge weist zwei Banden im sichtbaren Bereich auf, eine bei 470 und eine bei etwa 585 nm; die langwelligere Absorption ist wahrscheinlich aus drei Banden bei etwa 565, 587 und 602 nm zusammengesetzt. Schlägt die Farbe ins Grüne um, so sind nur noch zwei Banden bei 650 und 450 nm mit deutlich stärkerer Absorption zu identifizieren. Ein Spektrum der Kristalle konnte aufgrund deren Empfindlichkeit nicht aufgenommen werden.

Die Kristallstruktur von $\text{Na}_3[\text{Co}^{\text{II}}(\text{AnErytH}_{-2})_2(\text{OH})] \cdot 2 \text{H}_2\text{O} \cdot 3 \text{MeOH}$ (**21**)

21 kristallisiert als blauviolette Nadeln in der Raumgruppe $P2_1/n$ mit einer Formeleinheit in der Elementarzelle.

Das Anion enthält ein pentakoordiniertes Cobalt(II)-Atom, die Liganden sind zwei Anhydroerythritolat-Moleküle und ein Hydroxid-Ion. Die Koordinationsfigur des Komplexanions kann als quadratische Pyramide mit den beiden Chelatliganden als unebener Grundfläche aufgefasst werden ($S = 2.55$); etwas näher liegt nach den *shape measures* aber die trigonale Bipyramide ($S = 1.01$), bei der O3 und O5 axial stehen. Auf beiden Seiten des Anions binden Natriumionen an die Alkoxidgruppen und verbrücken so die Liganden.

Des Weiteren sind die Gegenionen von den Wasser- und Methanolkolekülen verzerrt oktaedrisch umgeben; die beiden Alkoxido-bindenden Natriumionen weisen dabei je eine verlängerte Bindung auf, so dass die Koordination als „5+1“ beschrieben werden sollte. Die Methanolkoleküle sind Wasserstoff-Brückenbindungsdonoren für Alkoxido- und Hydroxidoliganden. Die Kristallwassermoleküle sind Donoren für Brücken zu den Alkoxido- und Oxolan-Atomen. Jedes Alkoxido-Sauerstoffatom weist eine Wasserstoffbrücke und einen Gegenion-Kontakt auf.

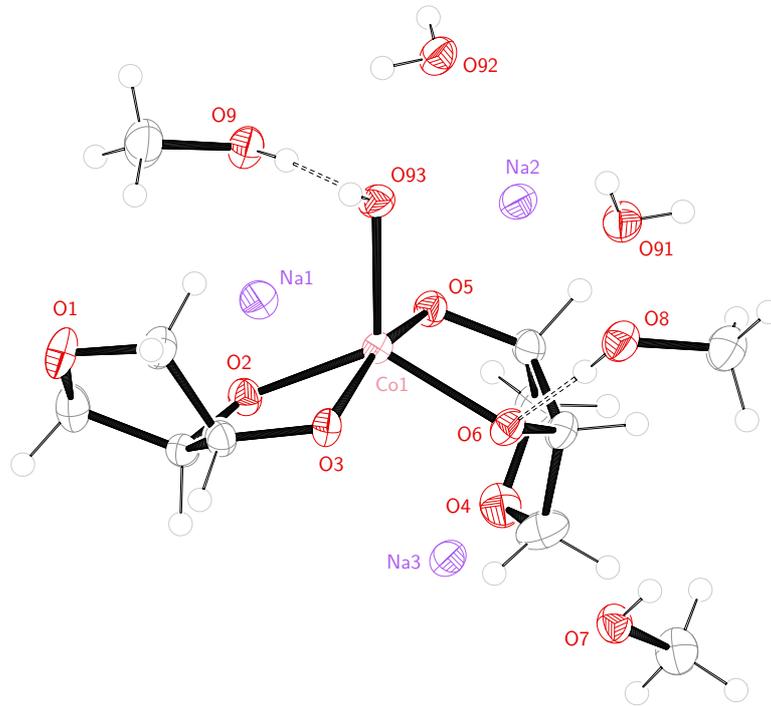


Abbildung 3.13: ORTEP-Darstellung von $\text{Na}_3[\text{Co}^{\text{II}}(\text{AnErytH}_2)_2(\text{OH})] \cdot 2 \text{H}_2\text{O} \cdot 3 \text{MeOH}$ (**21**); gezeigt ist die asymmetrische Einheit. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Co1–O2 1.991(2), Co1–O6 1.9953(19), Co1–O93 2.027(2), Co1–O5 2.0825(19), Co1–O3 2.1153(19); O2–Co1–O3 82.63(8), O6–Co1–O5 83.95(8), O5–Co1–O93 92.74(9), O6–Co1–O93 119.08(9).

Tabelle 3.9: Abstände [Å] und Winkel [°] der Wasserstoffbrückenbindungen in **21**.

Donor	Wasserstoffatom	Akzeptor	$d(\text{D}-\text{H})$	$d(\text{H} \cdots \text{A})$	$d(\text{D} \cdots \text{A})$	$\alpha(\text{D}-\text{H} \cdots \text{A})$
O8	H98	O6	0.84	1.74	2.574(3)	176.3
O7	H87	O3 ⁱ	0.84	1.70	2.537(3)	171.8
O9	H89	O93	0.84	1.82	2.656(3)	173.8
O92	H921	O5 ⁱⁱ	0.813(19)	1.76(2)	2.571(3)	176(4)
O92	H922	O1 ⁱⁱⁱ	0.810(19)	2.27(2)	3.065(3)	166(3)
O91	H911	O4 ^v	0.809(19)	2.007(19)	2.815(3)	176(3)
O91	H912	O2 ^v	0.816(19)	1.87(2)	2.688(3)	175(4)

Symmetrieschlüssel: i = $-x + 1, -y, -z + 1$; ii = $-x + 1/2, y - 1/2, -z + 1/2$; iii = $-x + 3/2, y - 1/2, -z + 1/2$; v = $x, y - 1, z$.

3.2.2 Die Koordinationschemie von Cobalt mit Perfluorpinakol

Wasserfreie Cobalt(II)-Salze wie Cobalt(II)-chlorid und Cobalt(II)-triflat-Dimethanol lösen sich leicht und mit rosa bis roter Farbe in Alkoholen oder Dimethoxyethan. Bei Zugabe von Perfluorpinakol und einer Alkoholatbase werden die Lösungen pink bis magentafarben. Aus derartigen Ansätzen lassen sich durch Zugabe von Bis(triphenylphosphan)iminium-Salzen leicht Kristalle des Bis(perfluorpinakolato)cobaltat(II)-Komplexes als Lithium-PPN- (**22**) und Di(PPN)-Salz (**23**) gewinnen. Das Dinatriumsalz (**24**) kann aus Dimethoxyethan gewonnen werden. Die Synthese dieser Verbindungen erfolgte durch Frau Christine Neumann.

Die Lösungen des Komplexes sind recht stabil und weisen auch nach einigen Stunden an Luft noch keine Verfärbung auf; ein Umschlagen der Farbe ins Grüne, wie bei den Anhydroerythritolato-Lösungen, ist ebenfalls nicht zu beobachten. Die Mutterlaugen lassen mehr Banden im Bereich des sichtbaren Lichts erkennen als die AnEryt-Lösungen, außerdem sind diese weniger stark verbreitert. Exponiert sind meist zwei Banden, in Lösungen mit PPN bei 555 und 575 nm, ohne PPN bei 500 und 530 nm. Zwischen diesen und dem UV-Bereich sind stets weitere, mehr oder weniger intensive Banden zu erkennen.

Das Lithium-PPN- und das Di(PPN)-Salz weisen eine intensiv rote bis purpurrote Farbe auf, die durch zwei breite UV/VIS-Banden bei etwa 425 und 555 nm, jede bestehend aus mindestens vier schlecht aufgelösten Einzelbanden, zustande kommt. Das Dinatriumsalz zeigt keine Farbe, lediglich ein schwacher Grünstich ist erkennbar. Im sichtbaren Bereich des Absorptionsspektrums sind zwei Banden bei 487 und 700 nm (neben einigen sehr schwachen Banden) erkennbar.

Die Kristallstruktur von $\text{Li(PPN)[Co}^{\text{II}}(\text{FpinH}_{-2})_2] \cdot 4 \text{ MeOH}$ (**22**)

22 wird in Form roter, blockartiger Kristalle in der Raumgruppe $P2_1/c$ erhalten; es befinden sich vier Formeleinheiten in der Elementarzelle.

Das Komplexanion ist sowohl vom Tetraeder als auch vom Quadrat deutlich entfernt, nach der *shape measure*-Analyse liegt es strukturell ziemlich genau in deren Mitte auf dem spread-Pfad ($\varphi = 54.5$, weitere Angaben in Tabelle 3.11 auf Seite 69). Es ist damit etwas „tetraedrischer“ als die isotype Eisenspezies (**12**). Der Biss des Liganden ist hier etwas größer (O–Co–O-Winkel 84 gegenüber 81°). In allen weiteren Punkten kann die Struktur als analog zur isotypen Eisenverbindung beschrieben werden (siehe Seite 52).

Die Kristallstruktur von $\text{Na}_2[\text{Co}^{\text{II}}(\text{FpinH}_{-2})_2] \cdot 4 \text{ DME}$ (**24**)

Kristalle von **24** sind farblose, teils grünstichige Kristallblöcke. Sie weisen die Raumgruppe $P2_1/n$ auf, die Elementarzelle beinhaltet zwei Formeleinheiten. Das Cobaltatom liegt auf einem Inver-

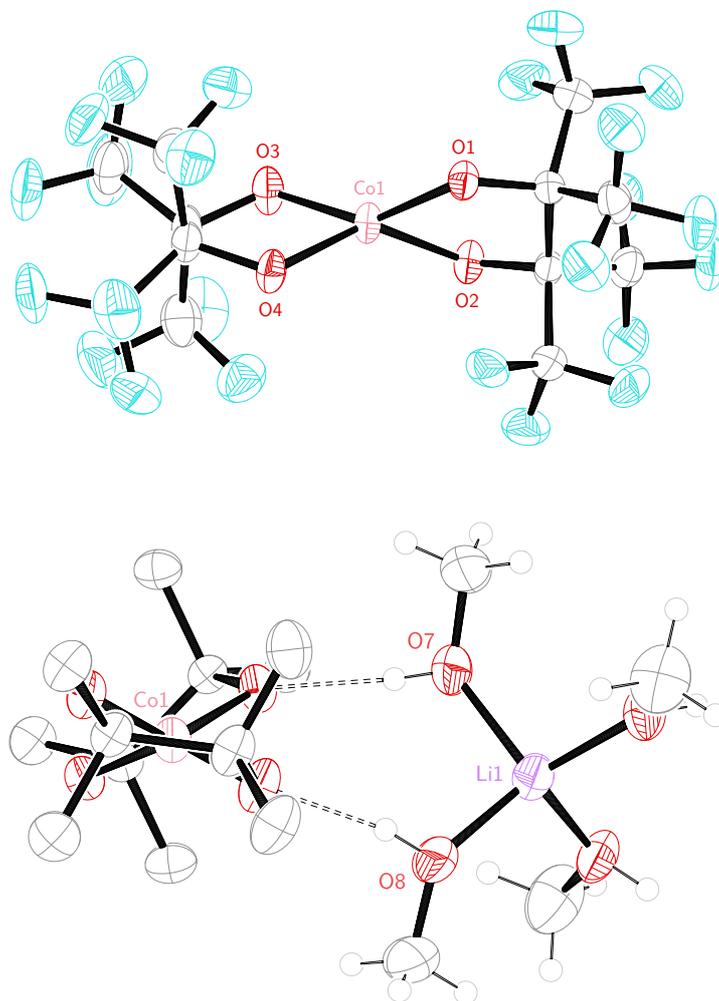


Abbildung 3.14: ORTEP-Darstellung von $\text{Li}(\text{PPN})[\text{Co}^{\text{II}}(\text{FpinH}_2)_2] \cdot 4 \text{ MeOH}$ (**22**): Oben das Komplexanion, unten die Wasserstoffbrücken zwischen Kation und Anion (Fluoratome nicht gezeigt). Ausgewählte Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$]: Co1–O1 1.9484(14), Co1–O3 1.9515(14), Co1–O2 1.9531(13), Co1–O4 1.9542(14); O1–Co1–O3 146.72(7), O1–Co1–O2 83.42(6), O3–Co1–O2 107.83(6), O1–Co1–O4 107.51(6), O3–Co1–O4 83.65(6), O2–Co1–O4 141.06(6).

Tabelle 3.10: Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$] der Wasserstoffbrückenbindungen in **22**.

Donor	Wasserstoffatom	Akzeptor	$d(\text{D-H})$	$d(\text{H}\cdots\text{A})$	$d(\text{D}\cdots\text{A})$	$\alpha(\text{D-H}\cdots\text{A})$
O5	H85	O1 ⁱ	0.825(10)	1.849(11)	2.667(2)	172(3)
O6	H86	O4 ⁱ	0.822(10)	1.880(12)	2.689(2)	168(3)
O7	H87	O3	0.830(10)	1.827(12)	2.640(2)	166(3)
O8	H88	O2	0.824(10)	1.862(11)	2.679(2)	171(3)

Symmetrieschlüssel: $i = x, -y + 1/2, z - 1/2$.

sionzentrum.

Das Zentralatom ist perfekt planar, aber leicht scherenartig-verzerrt koordiniert (O–Co–O: 85° , $S(SP-4) = 0.2$). Die Natriumatome binden seitlich über zwei Alkoxido-Sauerstoffatome an das Anion und ergänzen ihre Koordinationssphäre durch zwei Dimethoxyethan-Moleküle auf sechs. Die Komplexe sind nicht durch Wasserstoffbrücken oder andere starke Wechselwirkungen verbunden.

Die Kristallstruktur von $(\text{PPN})_2[\text{Co}^{\text{II}}(\text{FpinH}_2)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**23**)

Der Komplex **23** kristallisiert in roten Kristallnadeln der Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Das Komplexanion kann strukturell wiederum als zwischen Tetraeder und Quadrat befindlich aufgefasst werden, es ist aber geometrisch gesehen etwas näher am Quadrat als die bisher vorgestellten Verbindungen ($S(SP-4) = 40.9$). Die voluminösen PPN-Kationen bilden keine erkennbaren starken Wechselwirkungen untereinander oder mit dem Komplexanion aus.

In der Kristallstruktur sind drei Kristallwassermoleküle zu finden; diese sind teilweise fehlgeordnet und teilbesetzt, weswegen Wasserstoffatome hier nicht zugeordnet wurden. Die Existenz von Wasserstoffbrückenbindungen ist somit nicht auszuschließen.

3.2.3 Die Koordinationschemie von Cobalt mit Endiolaten

2008 veröffentlichte die WIEGHARDT-Gruppe eine Studie über Zink(II)- und Cobalt(II)-Komplexe mit reduzierten 1,2-Diketonliganden.^[112] Darunter findet sich $\text{Na}_2[\text{Co}^{\text{II}}(\text{L}_2^{\text{Red}})] \cdot 4\text{Et}_2\text{O}$, dessen Liganden L^{Red} vicinale Endiolate sind (siehe Abbildung 3.17). Dieses Ligandsystem bietet, neben seiner elektronischen Struktur, auch eine geometrisch andere Koordinationsfähigkeit als die bisher vorgestellten Liganden: Die O–C–C–O-Torsion beträgt hier gerade einmal 2° (gemessen im genannten Komplex), der Ligand ist also zur Ausbildung eines nahezu planaren Chelat-Fünfringes fähig, während die Torsion in den beschriebenen AnEryt- und Fpin-Komplexen mit circa 35 und

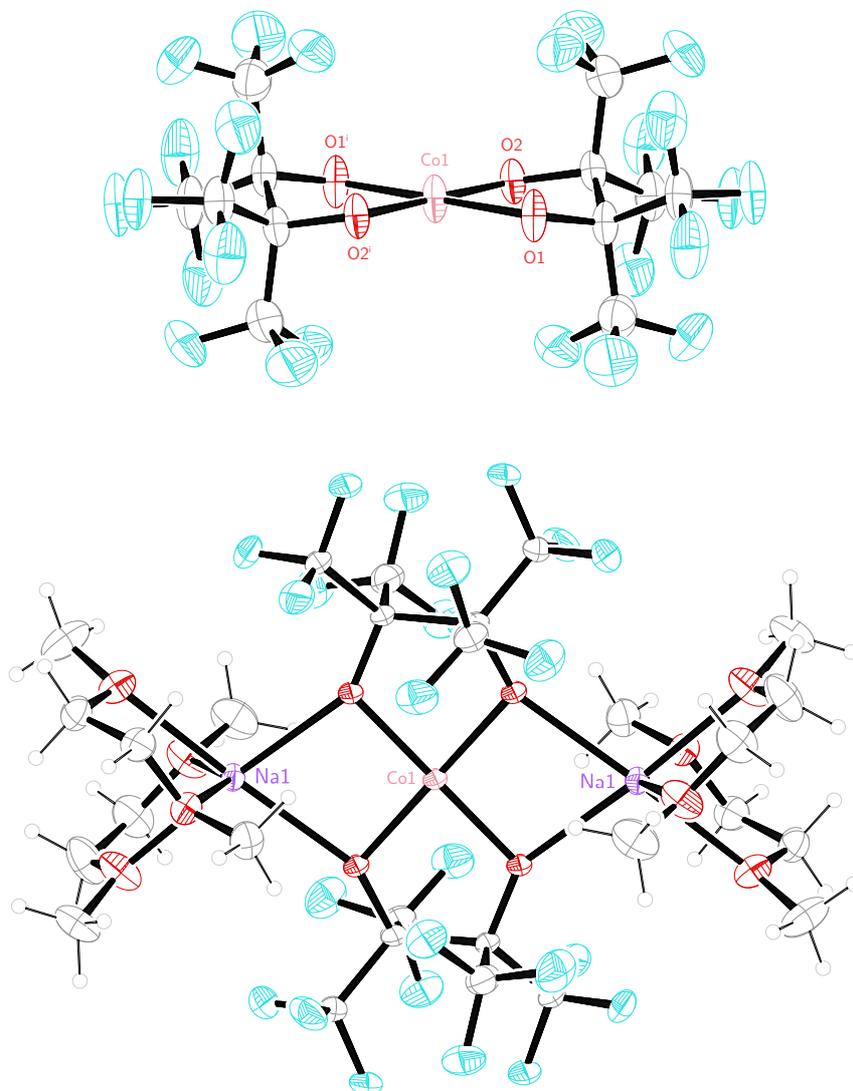


Abbildung 3.15: ORTEP-Darstellungen von $\text{Na}_2[\text{Co}^{\text{II}}(\text{FpinH}_{-2})_2] \cdot 4 \text{DME}$ (**24**): Oben ist das Komplexanion dargestellt, unten die Kation-Anion-Kontakte. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Co1–O1 1.9395(15), Co1–O2 1.9413(16); O1–Co1–O2 84.90(6). Symmetrieschlüssel: $i = -x, -y + 1, -z + 1$.

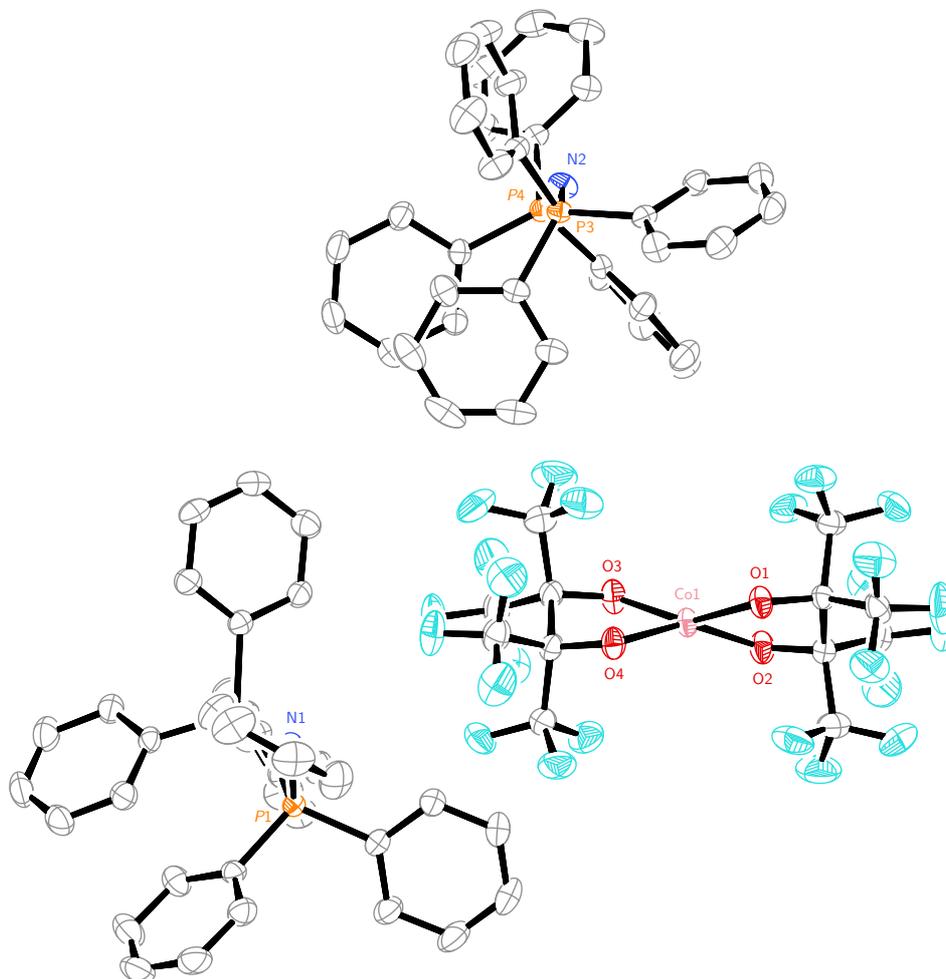


Abbildung 3.16: ORTEP-Darstellung von $(\text{PPN})_2[\text{Co}^{\text{II}}(\text{FpinH}_{-2})_2] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (**23**); gezeigt ist die asymmetrische Einheit, aus der die Wasserstoffatome und Solvensmoleküle der Übersichtlichkeit halber entfernt wurden. Ausgewählte Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$]: Co1–O3 1.9456(15), Co1–O4 1.9463(15), Co1–O1 1.9571(14), Co1–O2 1.9607(15); O1–Co1–O2 83.57(6), O3–Co1–O4 84.26(6), O3–Co1–O1 152.93(7).

Tabelle 3.11: Ergänzende Angaben zu den Cobalt(II)-Komplexverbindungen **8**, **22**, **24** und **23**.

#	Verbindung	Vis-Absorption [nm]	$S(SP-4)$, $S(T-4)$, δ_{spread} , $\varphi_{(SP-4 \rightarrow T-4)}$	$\zeta [^\circ]$
8	$\text{K}_2[\text{Co}^{\text{II}}(\text{FpinH}_{-2})_2] \cdot 4 \text{DME}$ ([70])	525	0.25, 33.50, 8.4, 8.1	0.0
22	$\text{Li}(\text{PPN})[\text{Co}^{\text{II}}(\text{FpinH}_{-2})_2] \cdot 4 \text{MeOH}$	435, 560	10.84, 9.77, 6.1, 54.5	55.6
24	$\text{Na}_2[\text{Co}^{\text{II}}(\text{FpinH}_{-2})_2] \cdot 4 \text{DME}$	487, 700	0.20, 33.47, 7.6, 7.3	0.0
23	$(\text{PPN})_2[\text{Co}^{\text{II}}(\text{FpinH}_{-2})_2] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	415, 550	6.22, 14.17, 3.6, 40.9	42.0

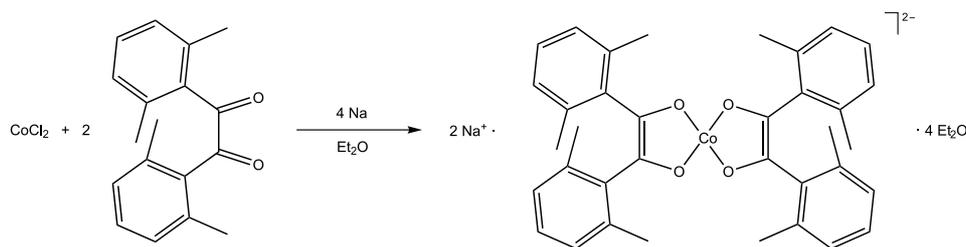


Abbildung 3.17: Reaktionsschema der Darstellung des von WIEGHARDT *et al.* veröffentlichten Komplexes.^[112]

38° eine deutliche Faltung (*twist*-Konformation) notwendig macht. Der Biss hingegen ist bei allen drei Liganden vergleichbar (rund 85° O–M–O-Winkel in den beschriebenen Komplexen).

Ethandiolatliganden können nach der Vorgehensweise von WIEGHARDT aus Diketonen erhalten werden, indem diese *in situ* in zwei Ein-Elektron-Reduktionsschritten mit Natrium reduziert werden. Pro Metallatom werden hier also vier Äquivalente Alkalimetall eingesetzt. Für diese Arbeit wurden die leicht verfügbaren Diketone Benzil, 9,10-Phenanthrenchinon, Diacetyl und 1,2-Cyclopentandion verwendet, um die Koordinationschemie von Alkandiolatliganden mit der von Alkandiolaten zu vergleichen. Diese sind in Abbildung 3.18 dargestellt.

Benzil

Wird Cobalt(II)-triflat-Dimethanol mit zwei Äquivalenten Benzil und vier Äquivalenten Natriummethanol in Ether umgesetzt, so wird eine Suspension mit viel braunem Niederschlag erhalten. Der Einsatz von Cobalt(II)-chlorid führt hingegen zu gelb-braunen Lösungen, aus denen sich nur wenig brauner Niederschlag absetzt. Letzterer weist einen Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt

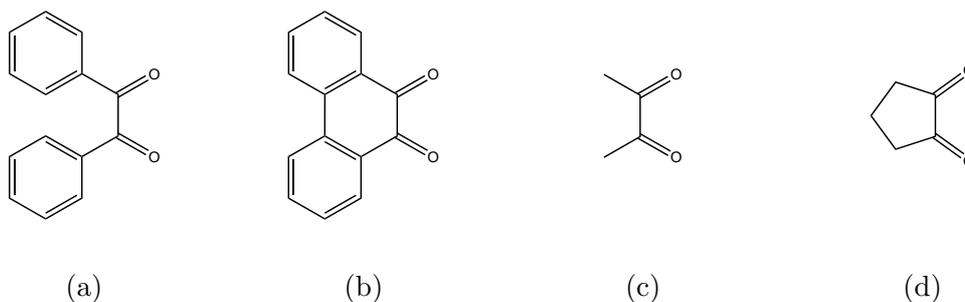


Abbildung 3.18: Strukturzeichnungen der eingesetzten Diketone: (a) Benzil, (b) 9,10-Phenanthrenchinon, (c) Diacetyl und (d) 1,2-Cyclopentandion.

von 50.33 beziehungsweise 3.55% auf. Bei Verwendung nicht-absolutierten Ethers scheiden sich überdies bald farblose Kristalle ab, die röntgenkristallographisch als Benzil identifiziert werden konnten. Wird die Reaktion in Dimethoxyethan durchgeführt, so ist lediglich etwas farbloser Niederschlag (Elementaranalyse: C 3.67, H 0.49%) zu beobachten.

Die Reaktion kann mittels Infrarotspektroskopie verfolgt werden, da in ihrem Verlauf die intensivste Bande (1690 cm^{-1}) verschwindet. Im UV/VIS-Spektrum sind drei Banden bei 333, 406 und 554 nm zu erkennen, während Lösungen von Benzil, sowie mit Luft in Kontakt gekommene Reaktionslösungen, nur zwei Banden zeigen (366 und 386 nm). Beide Methoden werden durch die hohe Luftempfindlichkeit der Lösungen deutlich erschwert. Evans-Spektroskopie ergab ein effektives magnetisches Moment von 4.59 in Dimethoxyethan. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten nicht gewonnen werden.

9,10-Phenanthrenchinon

Über eine Umsetzung nach dem selben Schema mit 9,10-Phenanthrenchinon wurde bereits vor Längerem von DÖHRING und WALDBACH berichtet.^[113] Sie beschrieben das erhaltene Produkt als $\text{Na}_2(\text{TMED})_2[\text{Co}_2^{\text{II}}(\text{PhandH}_2)_2]$, wobei TMED für das Lösungsmittel 1,1,2,2-Tetramethylethylendiamin und PhandH₂ für den reduzierten Liganden, Phenanthren-9,10-diolat, stehen. Es wurde ein magnetisches Moment von $\mu_{\text{eff}} = 4.42$ gemessen. Der Komplex wurde ansonsten allerdings nur IR-spektroskopisch sowie elementaranalytisch untersucht; Aussagen über die Struktur und damit auch Koordinationszahl oder -figur sind damit nicht möglich. Die Aussage der Autoren, es sollte eine tetraedrische Umgebung vorliegen, scheint spekulativ, insbesondere da die Möglichkeit einer TMED-Koordination nicht in Betracht gezogen wurde. Aus diesen Gründen wurden erneut Versuche zur Koordinationschemie dieses Diolats durchgeführt.

Wird 9,10-Phenanthrenchinon nach dem bereits beschriebenen Schema mit Cobalt(II)-chlorid umgesetzt, so fällt aus Diethylether und Dimethoxyethan ein grünes, in vielen Lösungsmitteln unlösliches Pulver, das viel Kohlenstoff und wenig Cobalt enthält (elementaranalytisch C 64.5, H 3.1, Co 3.5%). Durch Verringerung der Konzentration unter 0.025 M und die Verwendung von Tetrahydrofuran als Lösungsmittel kann die Fällung auf ein Minimum reduziert werden, wodurch nach Filtration eine dunkelgrüne Lösung erhalten wird. Aus dieser kristallisieren durch Kühlung auf $-25\text{ }^\circ\text{C}$ nach einigen Tagen dunkelrote Kristalle der Zusammensetzung $\text{Na}_4[\text{Co}_2^{\text{II}}(\mu\text{-PhandH}_2)_2(\text{PhandH}_2)_2] \cdot 7.5\text{ DME}$ (**25**) mit Phenanthren-9,10-diolat (PhandH₂) als Liganden. Noch besser gewachsene Einkristalle konnten aus Kristallisationsansätzen mit DME/Et₂O (1:1) gewonnen werden. Die Reaktionslösung zeigt in der Evans-Analytik ein effektives magnetisches Moment von 4.33 (THF). Die Reaktion kann, wie mit Benzil, infrarotspektroskopisch beobachtet werden, die UV/VIS-Analytik wird durch die intensiven Absorptionen von Dimethoxyethan erschwert.

Diacetyl, 1,2-Cyclopentandion

Beim Einsatz der aliphatischen Liganden Diacetyl und 1,2-Cyclopentandion wurde keine Reaktion des Cobalt(II)-chlorids beobachtet. Dies betraf sowohl Reaktionen nach obigen Bedingungen als auch solche mit längerer Reaktionsdauer oder bei Temperaturen von bis zu 60 °C.

Die Kristallstruktur von $\text{Na}_4[\text{Co}_2^{\text{II}}(\mu\text{-PhandH}_{-2})_2(\text{PhandH}_{-2})_2] \cdot 7.5 \text{ DME (25)}$

Der Komplex **25** wird als dunkelrote, blockartige Kristalle der Raumgruppe $P\bar{1}$ erhalten. Es befinden sich zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle.

Der Komplex kann als Dimer beschrieben werden, das aus zwei relativ flachen $\text{Na}_2[\text{CoL}_2]$ -Einheiten besteht. Die Dimerisierung erweitert die Koordination der Cobaltatome von vier auf fünf, und die zweier Natriumatome von zwei auf drei Alkoxido-Sauerstoffatome. Es entsteht dabei ein verzerrter Würfel, dessen Ecken von zwei Cobalt-, zwei Natrium- und vier Ligand-Sauerstoffatomen besetzt sind. Die beiden Natriumatome, die nicht Teil des Würfels sind, werden von je zwei Nicht-Würfel-Ligandsauerstoffatomen koordiniert und ergänzen ihre Sphäre durch zwei Dimethoxyethan-Moleküle auf sechs. Die Würfel-Natriumatome erreichen die gleiche Koordinationszahl, indem sie noch von „eineinhalb“ Dimethoxyethan-Molekülen koordiniert werden.

Die Koordinationsfigur der Cobaltatome ist nach den *shape measures* am besten als quadratische Pyramide aufzufassen ($S(\text{SPY-5}) = 2.6$ und 3.0). Sie sind durch zwei Sauerstoffatome verknüpft, und dieser viergliedrige Co–O–Co–O-Ring bildet eine der sechs Würfel­flächen. Die Sauerstoff-Kohlenstoff-Bindungslängen im Liganden betragen 1.36 Å, einen für C–O-Einfachbindungen typischen Wert.

Die gerade beschriebene Koordinationseinheit umfasst also mit der Ausnahme des halben Dimethoxyethan-Moleküls die gesamte Formeleinheit. Derartige Koordinationseinheiten liegen nahezu isoliert im Kristall vor, sie sind weder durch Wasserstoffbrücken noch durch π -Stacking-Wechselwirkungen verbunden. Der Raum zwischen ihnen wird durch die übrigen Dimethoxyethan-Einheiten gefüllt.

3.2.4 Die Koordinationschemie von Cobalt mit Salicylaldehyd

Cobalt(II) bildet mit dem Salicylaldehyd-Anion Formylphenolat, analog zu Eisen(II) und Nickel(II), solvensabgeschlossene Oktaeder: Die Kristallstruktur von $[\text{Co}(\text{SaldH}_{-1})_2(\text{MeOH})_2]$ ist seit Längerem bekannt.^[91] Um angesichts der jüngst veröffentlichten und wieder zurückgezogenen *SP-4*- $[\text{Co}(\text{SaldH}_{-1})_2]$ -Struktur die Chemie von Formylphenolato-Cobalt(II)-Komplexen zu untersuchen, wurde ihre Reproduzierbarkeit überprüft. Die publizierte Synthese verläuft über die Darstellung des Diaquakomplexes und seine Entwässerung; Kristalle der Verbindung konnten

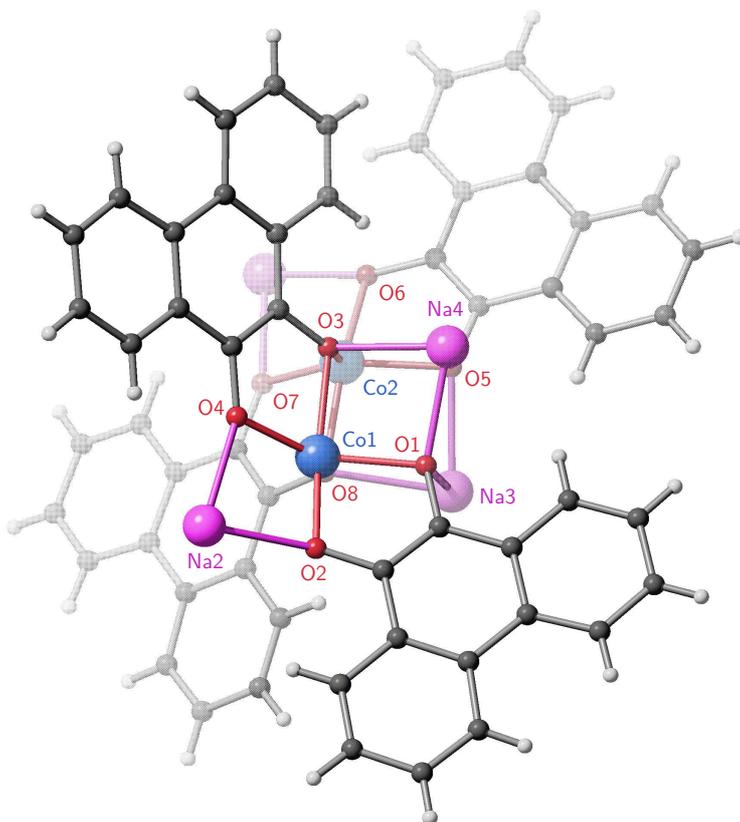


Abbildung 3.19: SCHAKAL-Darstellung des Komplexanions von $\text{Na}_4[\text{Co}_2^{\text{II}}(\mu\text{-PhandH}_{-2})_2(\text{PhandH}_{-2})_2] \cdot 7.5 \text{ DME}$ (**25**) mit Gegenionen. Ausgewählte Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$]: Co1–O4 1.9831(16), Co1–O2 2.0109(16), Co1–O8 2.0413(17), Co1–O1 2.0531(16), Co1–O3 2.1495(16), Co2–O7 1.9870(17), Co2–O6 2.0103(16), Co2–O5 2.0355(16), Co2–O3 2.0508(17), Co2–O8 2.1347(16); O1–Co1–O2 82.96(6), O3–Co1–O4 80.87(6), O1–Co1–O3 94.62(6), O1–Co1–O4 145.08(7), O1–Co1–O8 89.99(7), O3–Co1–O8 83.00(6), O5–Co2–O6 83.85(6), O8–Co2–O7 80.84(6), O8–Co2–O5 90.70(6), O8–Co2–O3 83.14(6), O6–Co2–O8 162.95(7), O5–Co2–O3 92.03(6).

allerdings mühelos durch Zusatz von Salicylaldehyd und Natriummethanolat zu einer (wasserfreien) methanolischen Cobalt(II)-chlorid-Lösung gewonnen werden. Es entstehen dabei gelbe bis orange, oft verwachsene Kristallnadeln und -büschel.

Um einen homoleptischen Formylphenolat-Komplex von Cobalt zu synthetisieren, kann eine ähnliche Reaktionsführung verwendet werden; es müssen dabei zur Koordination fähige Lösungsmittel und Basen vermieden werden. Dies gelingt bei Cobalt(II) leichter als bei Eisen(II) und Nickel(II), da es sich viel bereitwilliger in solchen Lösungsmitteln löst. So kann eine blaue Lösung von Cobalt(II)-chlorid und Salicylaldehyd in Acetonitril hergestellt und mit Tributylamin der pH-Wert gesenkt werden, bis zunächst ein Farbumschlag ins Dunkelgrüne und später das Ausfallen eines orangen Niederschlages beobachtet wird. Dieser enthält nach Elementaranalytik noch etwa ein halbes Prozent Stickstoff (C 55.5, H 3.3, N 0.6 %).

Der erhaltene Niederschlag ist im frisch gefällten Zustand aus unpolaren Lösungsmitteln wie Chloroform umkristallisierbar. Es werden dabei kleine rote bis orangefarbene Plättchen des Komplexes $[\text{Co}_3^{\text{II}}(\mu\text{-SaldH}_{-1})_6]$ (**26**) erhalten. Auch eine zu Eisen analoge Darstellung (siehe oben) aus Dicobaltoctacarbonyl in Tetrahydrofuran in der Siedehitze gelang.

Es kann überdies ein Farbumschlag der dunkelgrünen Lösungen ins Orange beobachtet werden, wenn die doppelte Menge der Base verwendet wird; aus diesem konnten allerdings im Versuch nur voluminöse, graue Niederschläge erhalten werden.

Die Kristallstruktur von $[\text{Co}_3^{\text{II}}(\mu\text{-SaldH}_{-1})_6]$ (**26**)

26 kristallisiert in Form kräftig roter Rauten in der Raumgruppe $C2/c$, eine halbe Formeleinheit befindet sich in der asymmetrischen Einheit. Die Metall–Metall- und Metall–Sauerstoff-Bindungslängen sind hier etwas kürzer als in der isotypen Eisen(II)-Verbindung, ansonsten ist der Komplex analog gebaut (siehe Abschnitt 3.2.1 auf Seite 62).

3.3 Nickel-Komplexe

3.3.1 Die Koordinationschemie von Nickel mit Anhydroerythrit

Aus wässrigen Nickel(II)-salz-Lösungen mit stöchiometrischen Mengen Anhydroerythrit und Alkalihydroxidbase werden grüne, schlecht definierte Niederschläge mit überstehenden grau-grünen Lösungen erhalten. Werden starke Ligand- und Basenüberschüsse nach der oben beschriebenen Methode der Eisen(II)-Komplexe eingesetzt, so können niederschlagsfreie, violette Lösungen erhalten werden. Hieraus kristallisierte PIOTROWSKI den violetten Komplex $\text{Li}_2[\text{Ni}(\text{AnErytH}_{-2})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Unter Verwendung von Alkalimetallen als Base und von Ethylenglycol als Lösungs-

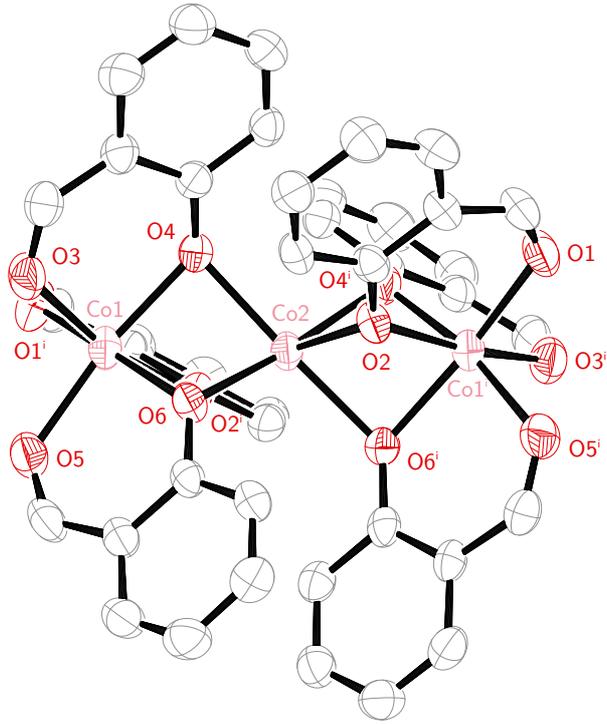


Abbildung 3.20: ORTEP-Darstellung von $[\text{Co}_3^{\text{H}}(\mu\text{-SaldH}_{-1})_6]$ (**26**); gezeigt ist die ergänzte asymmetrische Einheit. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Co1–Co2 2.8276(6), Co1–O1ⁱ 2.063(3), Co1–O2ⁱ 2.052(3), Co1–O3 2.045(3), Co1–O4 2.057(2), Co1–O6 2.058(3), Co1–O5 2.068(3), Co2–O6 2.093(2), Co2–O2 2.095(3), Co2–O4 2.121(2); Co1–Co2–Co1 178.48(3), O3–Co1–O4 88.79(11), O2–Co1–O1 87.98(11), O4–Co1–O1 99.83(10), O4–Co1–O5 167.21(11), O6–Co1–O5 88.12(10), O6–Co2–O4 77.72(10), Co1–O2–Co2 85.97(9), Co1–O4–Co2 85.16(9), Co1–O6–Co2 85.88(9). Symmetrieschlüssel: $i = -x + 1, y, -z + 1/2$.

Tabelle 3.12: Abstände [Å] und Winkel [°] der Wasserstoffbrückenbindungen in **27**.

Donor	Wasserstoffatom	Akzeptor	$d(\text{D-H})$	$d(\text{H}\cdots\text{A})$	$d(\text{D}\cdots\text{A})$	$\alpha(\text{D-H}\cdots\text{A})$
O91	H912	O3 ⁱ	0.84(2)	1.86(2)	2.676(2)	167(3)
O91	H911	O1 ⁱⁱ	0.84(2)	1.99(2)	2.773(2)	155(3)

Symmetrieschlüssel: i = $-x, -y + 1, -z + 1$, ii = $-x + 1, -y, -z + 1$.

mittel kristallisierte er die ebenfalls violetten Verbindungen $\text{Li}_2[\text{Ni}(\text{AnErytH}_{-2})_2] \cdot 6 \text{ Ethd}$ und $\text{Na}_2[\text{Ni}(\text{AnErytH}_{-2})_2] \cdot 6 \text{ Ethd}$.^[61]

Der Komplex $\text{Li}_2[\text{Ni}(\text{AnErytH}_{-2})_2] \cdot 6 \text{ Ethd}$ konnte erfolgreich reproduziert werden. Die Mutterlauge weist eine Absorptionsbande bei 540 nm auf, die Kristalle absorbieren bei 523 nm. Aus wässriger Lösung und mit Natriumhydroxid als Base kann überdies die Verbindung $\text{Na}_2[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{AnErytH}_{-2})_2] \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ (**27**) kristallisiert werden; dies ist besonders erfolgreich bei Zugabe von Dimethylsulfoxid zur fast gesättigten Lösung. Die Kristalle werden in Form blauvioletter Plättchen gewonnen. Sie sind, wie die Lösung, luftempfindlich und verlieren im feuchten Zustand nach einigen Minuten, im trockenen Zustand nach wenigen Stunden unter Zersetzung ihre Farbe. Die Mutterlauge weist eine schwache Absorptionsbande bei 535 nm auf.

Der Spinzustand der Verbindung wurde mit Hilfe der AC-Suszeptometrie untersucht; es wurde hierbei kein Paramagnetismus festgestellt. Ein scharfes NMR-Spektrum der Mutterlauge konnte ebenfalls erhalten werden.

Die Kristallstruktur von $\text{Na}_2[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{AnErytH}_{-2})_2] \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ (**27**)

Die violetten Plättchen von **27** weisen die Raumgruppe $P\bar{1}$ auf, es befindet sich eine Formeleinheit in der Elementarzelle. Das Nickelatom liegt auf dem Inversionszentrum der Zelle, es ist also perfekt planar koordiniert. Von der quadratischen Form weicht es nur unwesentlich ab (O–Fe–O: 89.7°). Die Natriumatome werden von drei Alkoxido- und zwei Kristallwassermolekülen pyramidal koordiniert, wobei sie so zwei Komplexanionen verbrücken. Die Kristallwassermoleküle bilden Wasserstoffbrückenbindungen zu einem Oxolan- und einem Alkoxidosauerstoffatom aus.

Die Anionen sind entlang der kristallographischen a -Achse gestapelt. Die NaO_5 -Polyeder sind kantenverknüpft und bilden Ketten, die zwischen den Stapeln verlaufen und je zwei davon über Na–O- und O–H \cdots O-Kontakte verknüpfen.

3.3.2 Die Koordinationschemie von Nickel mit Salicylaldehyd

Es ist bereits seit dem Jahr 1956 bekannt, dass Ni^{2+} mit dem Liganden Acetylacetonat unter geeigneten Bedingungen den trimeren Komplex $[\text{Ni}(\text{acacH}_{-1})_2]_3$ bildet;^[114] Für den „wasserfreien“

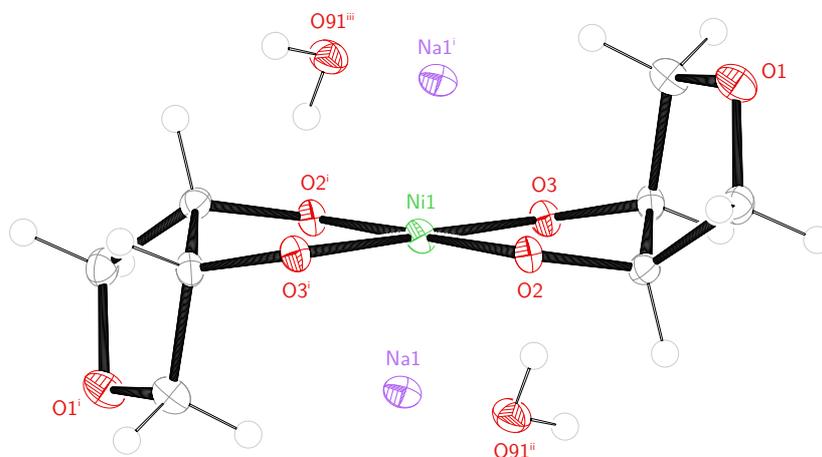


Abbildung 3.21: ORTEP-Darstellung von $\text{Na}_2[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{AnErytH}_{-2})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**27**); abgebildet ist eine Formeleinheit. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Ni1–O3 1.8618(16), Ni1–O2 1.8629(15); O3–Ni1–O2 89.73(7). Symmetrieschlüssel: i = $-x + 1, -y + 1, -z + 1$; ii = $-x, 1 - y, 1 - z$; iii = $1 + x, +y, +z$.

Formylphenolato-Komplex wurde die gleiche Struktur vermutet und wenige Jahre später eine passende Elementarzelle veröffentlicht.^[92] Eine angekündigte Röntgenstrukturanalyse wurde jedoch nie publiziert. Die einzige einfache, strukturell bekannte Formylphenolato-Nickel(II)-Verbindung ist bis heute $[\text{Ni}(\text{SaldH}_{-1})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$, das einen Oktaeder mit *trans*-ständigen Solvensmolekülen bildet.^[90]

Die Kristallisation solvenshaltiger Verbindungen ist vergleichsweise einfach und verläuft nach den bereits vorgestellten Schemata, was anhand der Reproduktion von $[\text{Ni}(\text{SaldH}_{-1})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ nachgeprüft wurde; dieses kristallisierte hier allerdings in der Raumgruppe $P\bar{1}$ anstatt $A2/m$. Eine weniger Solvensmoleküle pro Nickelatom enthaltende Spezies kann erhalten werden, indem diese Verbindung in siedendem Ethanol gelöst wird und die gesättigte Lösung dann kühlgestellt wird: Es scheiden sich so kristalline Plättchen der Verbindung $[\text{Ni}_2^{\text{II}}(\text{EtOH})_2(\mu\text{-SaldH}_{-1})_2(\text{SaldH}_{-1})_2]$ (**28**) ab.

Beim Versuch, homoleptische Formylphenolato-Komplexe zu gewinnen, können schwach koordinierende Lösungsmittel wie Acetonitril eingesetzt werden. Es bilden sich dabei aus wasserfreiem Nickel(II)-chlorid und Salicylaldehyd gelbe Lösungen, die sich bei Zugabe von Triethylamin gelbgrün färben. Diese zeigt Thermochromie, in der Hitze schlägt die Farbe in ein dunkles tannengrün um. Aus solchen Ansätzen fällt – auch bei sehr vorsichtiger – Übersättigung stets ein hellgrüner, mikrokristalliner bis pulveriger Niederschlag aus. Für Röntgenanalysen geeignete Kristalle

Tabelle 3.13: Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$] der Wasserstoffbrückenbindungen in **28**.

Donor	Wasserstoffatom	Akzeptor	$d(\text{D-H})$	$d(\text{H}\cdots\text{A})$	$d(\text{D}\cdots\text{A})$	$\alpha(\text{D-H}\cdots\text{A})$
O5	H85	O2 ⁱ	0.95(5)	1.79(5)	2.732(4)	168(4)

Symmetrieschlüssel: $i = -x, -y + 1, -z + 1$.

konnten in keinem Fall gewonnen werden. Die Kristallisation durch Sublimation schlug fehl, da sich das Pulver dabei überwiegend zersetzte, vor allem aber da am Kühlfinger aufwachsenden Kristalle stark verwachsen und ebenso mikrokristallin waren.

Die gelbgrünen Acetonitril-Lösungen zeigen des Weiteren zwei bemerkenswerte Farbumschläge: Zum einen zeigen sie Thermochromie, in der Hitze wechselt die Farbe in ein dunkles tannengrün. Zum anderen verändert sich die Farbe beim langsamen Entfernen des Lösungsmittels, es wird ein rötliches Öl erhalten.

Die Kristallstruktur von $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{EtOH})_2(\mu\text{-SaldH}_{-1})_2(\text{SaldH}_{-1})_2]$ (**28**)

28 kristallisiert als hellgrüne Plättchen in der Raumgruppe $P\bar{1}$. Es befindet sich eine Formel-einheit in der Elementarzelle, da das Inversionszentrum in der Mitte der beiden Nickelatome lokalisiert ist. Der Komplex ist zweikernig aufgebaut, wobei die Nickelatome über die Alkoxido-funktionen zweier Formylphenolatmoleküle verbrückt sind. Je eine der Aldehydfunktionen sowie ein weiteres Formylphenolatmolekül und ein Ethanolmolekül binden an jedes Metallatom. Die so erreichte Sechsfachkoordination kann hinsichtlich der Figur als leicht verzerrtes Oktaeder beschrieben werden. Die Hydroxyfunktion des Ethanolmoleküls bildet eine intramolekulare Wasserstoffbrücke zur nahegelegenen Alkoxidogruppe aus. Intermolekulare Wechselwirkungen wie π -Stacking sind nicht vorhanden.

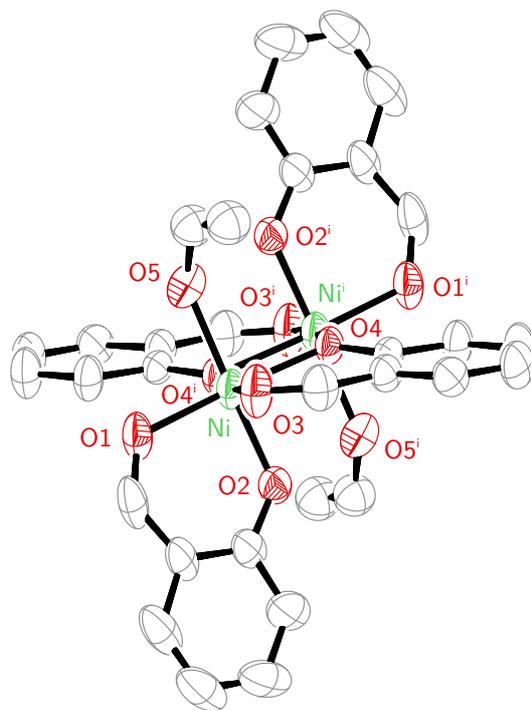


Abbildung 3.22: ORTEP-Darstellung von $[\text{Ni}_2^{\text{II}}(\text{EtOH})_2(\mu\text{-SaldH}_{-1})_2(\text{SaldH}_{-1})_2]$ (**28**). Gezeigt ist eine Formeleinheit, Wasserstoffatome und die Fehlordnung der Ethanolmoleküle sind aus Gründen der Übersichtlichkeit jedoch nicht dargestellt. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Ni–O1 2.026(2), Ni–O2 1.992(3), Ni–O3 2.037(2), Ni–O4 2.022(2), Ni–O4ⁱ 2.070(2), Ni–O5 2.083(3); Ni–O4–Niⁱ 97.49(8), O1–Ni–O2 91.28(11), O3–Ni–O4 89.68(9), O2–Ni–O4 87.42(9), O2–Ni–O5 168.62(11). Symmetrieschlüssel: $i = -x, -y + 1, -z + 1$.

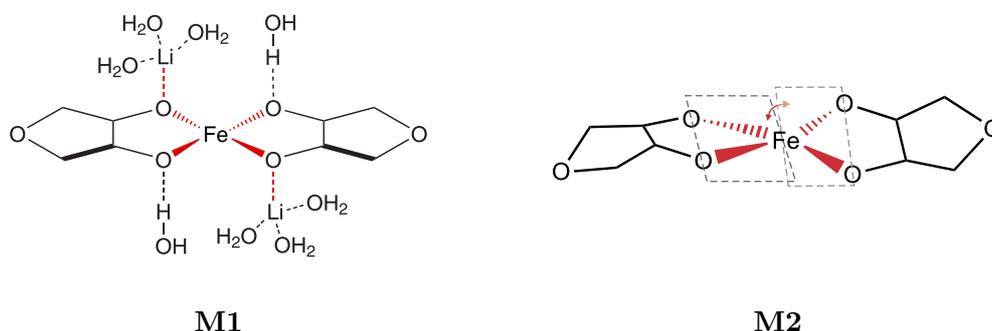


Abbildung 3.23: Strukturzeichnung der zur computerchemischen Validierung genutzten Modelle **M1** und **M2**. Die betrachteten Strukturparameter sind rot markiert.

3.4 Computerchemische Berechnungen

3.4.1 Validierung der Methoden

Um die Validität computerchemischer Methoden zu überprüfen, wurden zwei Molekülmodelle erstellt, die sich von den kristallisierten Bis(anhydroerythritolato)ferrat-Komplexen ableiten.

- Modell **M1** beinhaltet eine aus der Kristallstruktur von **1** geschnittene Formeleinheit. Diese wurde um vier Kristallwassermoleküle ergänzt und die bereits vorhandenen so nachmodelliert, dass das Wasserstoffbrückenbindungssystem der Kristallstruktur näherungsweise abgebildet wird.
- Modell **M2** ist das Anion aus der Kristallstruktur der verkippten Nonahydrat-Verbindung (**9**), das um das Lösungsmittelmodell IEFPCM erweitert wurde.

Abbildung 3.23 zeigt eine graphische Repräsentation der Modelle.

Die Modelle wurden jeweils mit den Funktionalen BP86, BLYP, B3LYP, OLYP und TPSSh einer Strukturoptimierung unterworfen. Bei Modell **M1** wurden zusätzlich Kombinationen der Basissätze TZV oder TVZP (Eisen) und TZV, 6-31G, 6-31G(d,p), 6-31+G oder 6-31G(d,p) (Leichtatome) evaluiert. Die Abweichung der errechneten von der im Kristall gefundenen Figur wurde dann anhand von Strukturparametern beurteilt.

Ergebnisse für M1

Abbildung 3.24 zeigt die Abweichung der durchschnittlichen Alkoxido-Eisen- und Alkoxido-Lithium-Bindungslängen von denen der Kristallstruktur von **2**. Es zeigt sich, dass die Basissatzkombination $\text{TZV}^{\text{Fe}} + 6\text{-}31\text{G}(\text{d,p})^{\text{C,H,O,Li}}$ durchweg die besten Ergebnisse liefert. Die strukturelle

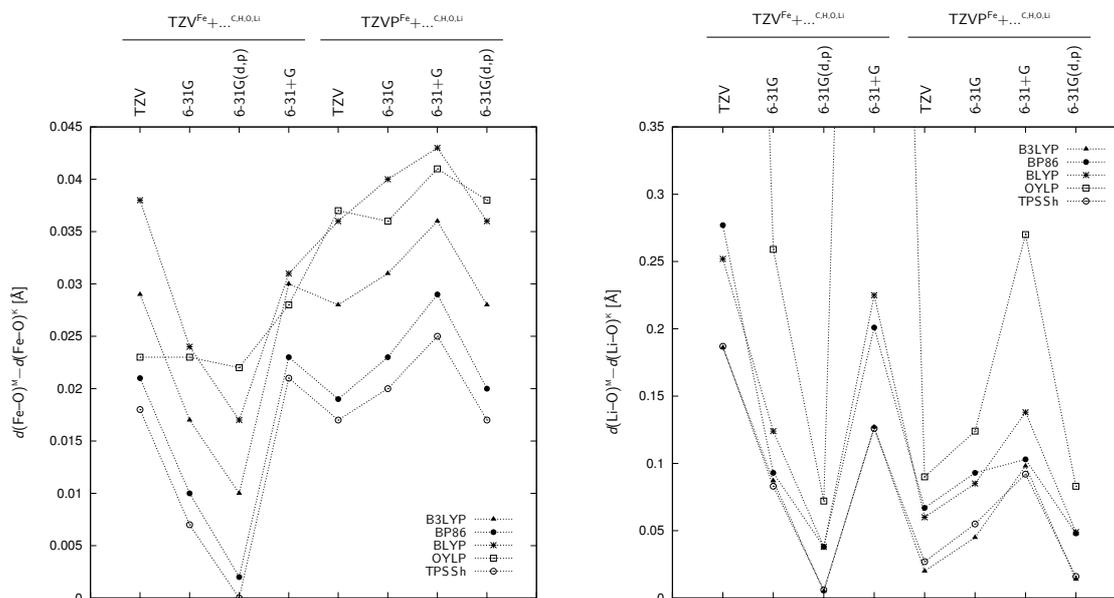


Abbildung 3.24: Ergebnisse der computerchemischen Validierungsrechnungen am Modell M1: Abweichung der Fe–O-Bindungslängen (links) und Li–O-Bindungslängen (rechts) von denen der Kristallstruktur von **2**. Die beiden rechts nicht gezeigten Punkte (OLYP: $\text{TZV}^{\text{Fe}} + 6\text{-}31\text{G}^{\text{C,H,O,Li}}$ sowie $\text{TZV}^{\text{Fe}} + 6\text{-}31 + \text{G}^{\text{C,H,O,Li}}$) liegen bei 1,42 und 1,38 Å.

Abweichung zwischen zwei Basissatzkombinationen ist mit Ausnahme von OLYP sogar innerhalb jedes Funktionals sehr ähnlich.

Die geringsten Unterschiede in der Länge der Fe–O-Bindungen sind beim Einsatz des Funktionals TPSSh zu finden; BP86 zeigt eine fast ebenso gute Präzision. Bei den Li–O-Bindungen ist ebenfalls TPSSh am genauesten, gleichauf mit B3LYP; BP86 folgt mit geringer Abweichung. Die Zahlenwerte sind im computerchemischen Anhang dieser Arbeit zu finden (Tabelle B.2 auf Seite 146).

Ergebnisse für M2

Abbildung 3.25 zeigt die Abweichung der durchschnittlichen Alkoxido-Eisen-Bindungslänge von der der Kristallstruktur von **9**. Das Funktional TPSSh bewirkt hier die geringste Abweichung, OLYP die stärkste. B3LYP und B3YP sind am zweitnächsten am Experiment, BP86 landet im Mittelfeld. Der Diederwinkel ζ der Liganden wird hingegen durch BP86 sehr gut beschrieben; B3LYP folgt knapp dahinter, TPSSh und BLYP sind am Weitesten entfernt, OLYP dazwischen. Die Zahlenwerte sind im computerchemischen Anhang dieser Arbeit zu finden (Tabelle B.1 auf

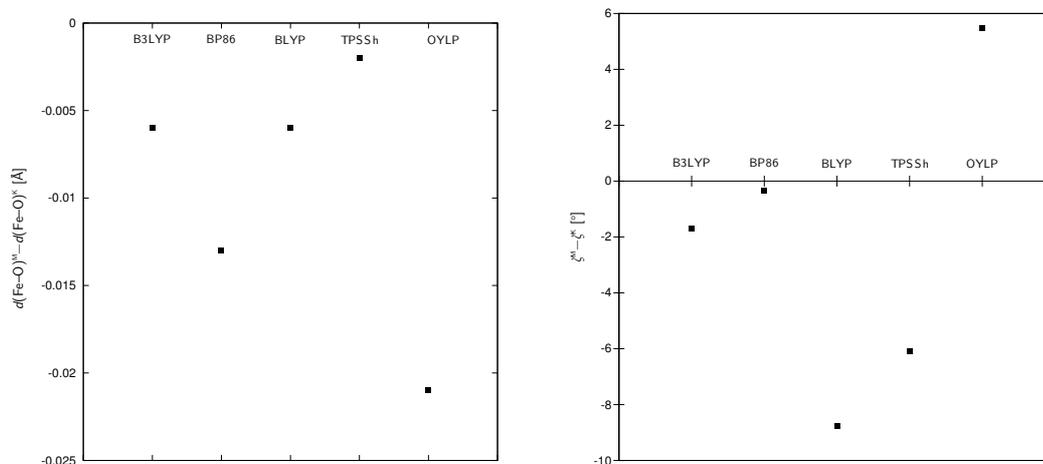


Abbildung 3.25: Ergebnisse der computerchemischen Validierungsrechnungen am Modell **M2**: Abweichung der Fe–O-Bindungslängen (links) und des Diederwinkels ζ (rechts) von denen der Kristallstruktur von **9**.

Seite 145).

Wahl des theoretischen Niveaus

Die Wahl des Basissatzes bereitete keine Schwierigkeiten, da $\text{TZV}^{\text{Fe}} + 6\text{-}31\text{G}(\text{d,p})^{\text{C,H,O,Li}}$ fast funktionalunabhängig die besten Ergebnisse lieferte. Die Entscheidung bezüglich des Funktionals war nicht trivial, da TPSSh, BP86 und B3LYP jeweils Stärken und Schwächen aufwiesen. Sie fiel schließlich aus zwei Gründen auf BP86: Zum Einen wurde der Diederwinkel im Modell **M2** als überdurchschnittlich wichtig erachtet; zum Anderen benötigen Berechnungen mit diesem Funktional im Vergleich mit TPSSh nur einen Bruchteil der Rechenzeit bei fast vergleichbarer Leistung.

3.4.2 TDDFT-Berechnungen

Zur Simulation der optischen Eigenschaften der Ethd-Komplexe wurde der zeitabhängige DFT-Formalismus („TDDFT“) eingesetzt. Zunächst wurden Strukturoptimierungen der C_2 -symmetrischen $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{EthdH}_2)_2]^{2-}$ -Komplexanionen bei konstantem Diederwinkel für $\zeta = 0, 10, 20, 30$ und 40° durchgeführt. Dies geschah mit den validierten Methoden (siehe oben), jedoch ohne Lösungsmittelmodell, da dies zu besser übereinstimmenden Simulationen führte. Nach der Optimierung wurde eine TDDFT-Berechnung für 25 angeregte Zustände durchgeführt; hierbei jedoch nicht die validierten Funktionale und Basissätze, sondern aufgrund von Literaturempfehlungen das

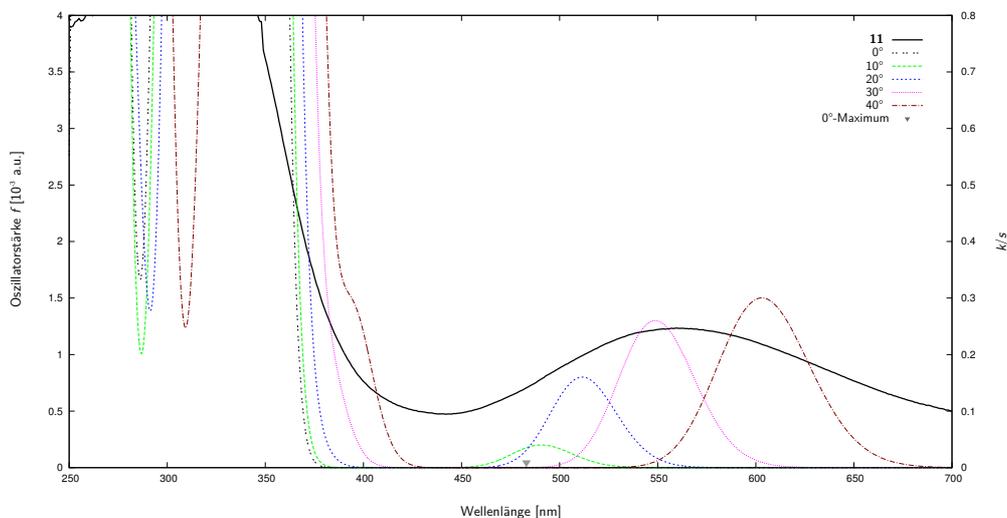


Abbildung 3.26: Ergebnisse der Simulation der Absorptionsspektren von Ethd-Komplexen mittels TDDFT. Die schwarze Kurve gibt das experimentelle Spektrum von **11** wieder und bezieht sich auf die k/s -Skala (Kubelka-Munk-Funktion), die gestrichelten Kurven sind die Simulationsergebnisse des $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{EthdH}_{-2})_2]^{2-}$ -Komplexanions bei $\zeta = 0, 10, 20, 30$ oder 40° (Oszillatorstärke-Skala).

Funktional PBE0, die Basissatzkombination QZVP/6-31++G(d,p) und das Lösungsmittelmodell IEFPCM verwendet (siehe zum Beispiel [100], [101] und [102]; vergleiche auch Abschnitt 1.5). Für die gefundenen Übergänge wurde die Oszillatorstärke (f) ermittelt. Zur Simulation eines realistischen Absorptionsspektrums wurden für die Absorptionslinien die einhüllenden Gauss-Funktionen berechnet und diese überlagert. Die so erhaltenen Kurven sind in Abbildung 3.26 dargestellt.

Für die D_2 -Konformation wurden ebenfalls Absorptionsspektren berechnet, diese gaben die experimentellen Daten aber ungleich schlechter wieder. Berechnet man die C_2 -Spektren in Dimethylsulfoxid als Lösungsmittel, werden die selben Maxima erhalten.

Der Übergang, der die Absorption im sichtbaren Bereich der Spektren verursacht, kann interpretiert werden, indem die beteiligten Orbitale mit der NTO-Methode näherungsweise zu einem Start- und einem Zielorbital lokalisiert werden.^[115] In allen berechneten Fällen hat Ersteres d_{z^2} -Charakter, Letzteres d_{xy} -Charakter. Beispielhaft ist das Paar des $\zeta=20^\circ$ -Konformers in Abbildung 3.27 dargestellt.

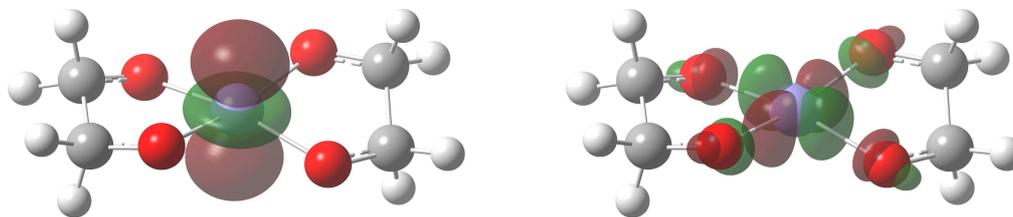


Abbildung 3.27: *Natural transition orbitals* (NTOs) von $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{EthdH}_{-2})_2]^{2-}$ ($\zeta=20^\circ$) für die per TDDFT berechnete Absorption im VIS-Bereich. Links das „Startorbital“, rechts das „Zielorbital“.

3.4.3 Potentialhyperflächen-Scans

Um ein Energieprofil der $SP-4 \rightarrow T-4$ -Umwandlung zu erhalten, wurden sogenannte relaxierte Scans der Potentialhyperfläche durchgeführt. Hierfür wurde der Diederwinkel ζ zwischen den Liganden, wie er in der Einführung dieser Arbeit beschrieben wurde, in 2° -Schritten von 0 bis 90° verändert und danach eine Strukturoptimierung durchgeführt. Diese Vorgehensweise wurde zusätzlich in inverser Richtung eingesetzt, um bei Kreuzungen verschiedener Hyperflächen nicht eine falsche elektronische Besetzung zu berechnen. Im Folgenden sind die erhaltenen Energieprofile als Auftragung der Energie gegen den Diederwinkel dargestellt, wobei $\zeta = 0^\circ$ der planaren Struktur ($SP-4$) und $\zeta = 90^\circ$ der tetraedrischen Struktur ($T-4$) entspricht. Die Energie ist dabei der relative Energieunterschied zur der tetraedrischen Form in kJ mol^{-1} ($\Delta E = E(SP-4) - E(T-4)$).

Konformation der Molekülmodelle

Bei Liganden, die ein sp^3 -hybridisiertes Rückgrat aufweisen, sind zwei hochsymmetrische Konformationen denkbar: Die eine weist C_2 -Symmetrie (beziehungsweise C_{2h} im planaren Komplex), die andere D_2 -Symmetrie auf (vergleiche Abbildung 3.28). Wenn nicht anders beschrieben, wurde stets die C_2 -Konformation verwendet.

In den zu vergleichenden Kristallstrukturen kommen beide Konformationen vor: D_2 in den Verbindungen $\text{Na}_2[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{AnErytH}_{-2})_2] \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$, $\text{Cs}_2[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{AnErytH}_{-2})_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O} \cdot 2 \text{DMSO}$, $\text{Na}_2[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{EthdH}_{-2})_2] \cdot 6 \text{Ethd}$ und $(\text{PPN})_2[\text{Co}^{\text{II}}(\text{FpinH}_{-2})_2] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$; C_2 in den $\text{M}_2[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{AnErytH}_{-2})_2] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ - und den restlichen Perfluorpinakol-Komplexen. Bei den AnEryt-Komplexen spielt außerdem noch die Konformation der Oxolanringe eine Rolle; diese wurde analog der in den Kristall-

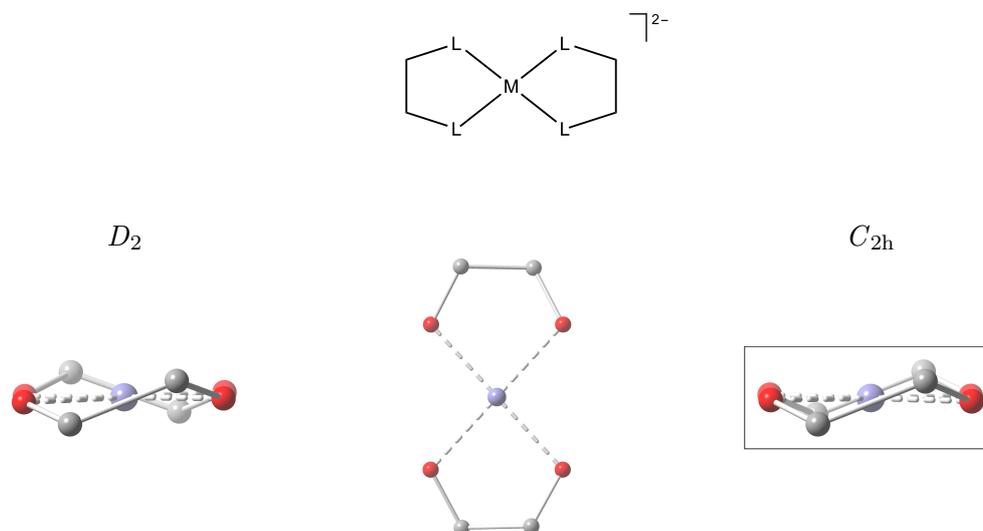


Abbildung 3.28: Visualisierung der Chelatringkonformationen, die in den Komplexen zu D_2 - (links) und C_{2h} -Symmetrie (rechts) führen. In computerchemischen Experimenten wurden nur $C_{2(h)}$ -symmetrische Konformere betrachtet, wenn nichts weiter angegeben ist.

strukturen gefundenen Konformation modelliert.

Anhydroerythritol- und Ethandiolatkomplexe

Zunächst wurden die Komplexanionen $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{AnErytH}_{-2})_2]^{2-}$ und $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{EthdH}_{-2})_2]^{2-}$ einem Diederwinkelscan unterzogen; das erhaltene Energieprofil ist in Abbildung 3.29 dargestellt. Es wurden dabei sowohl die C_2 - als auch die D_2 -Konformation berücksichtigt, um sie mit allen Kristallstrukturen vergleichen zu können.

Die errechneten Kurven zeigen übereinstimmend jeweils eine Stabilisierung der quadrat-nahen Strukturen gegenüber dem Tetraeder um rund 25 kJ mol^{-1} . Für die beiden Komplexanionen werden relativ ähnliche Kurven erhalten; vor allem im C_2 -Fall sind die Unterschiede klein. Im AnEryt-Komplex ist der Energieunterschied zwischen den beiden Konformationen in der linken Hälfte der Kurven äußerst gering; es existiert hier also ein vergleichsweise großer struktureller Bereich, etwa $0\text{--}40^\circ$, der in beiden Konformationen ohne nennenswerten Energieaufwand erreichbar ist. Im Ethd-Fall zeigt die D_2 -Kurve dort ein tieferes Minimum, sie liegt einige kJ mol^{-1} unter der C_2 -Kurve. Sie ist ebenfalls flach, so dass Konformationen zwischen $10\text{--}35^\circ$ praktisch isoenergetisch sind.

3 Ergebnisse

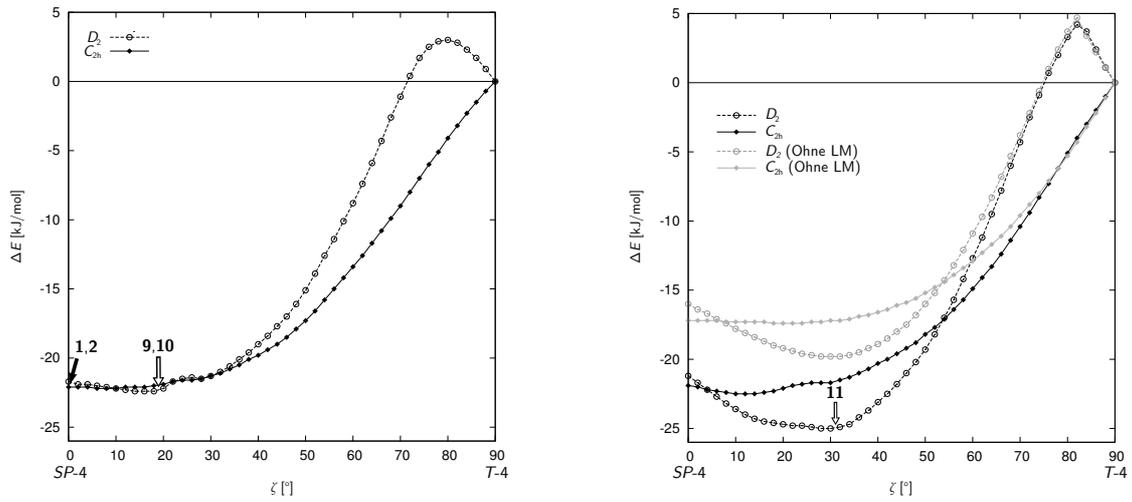


Abbildung 3.29: Ergebnisse des Diederwinkelscans an den Verbindungen $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{AnErythH}_{-2})_2]^{2-}$ (links) und $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{EthdH}_{-2})_2]^{2-}$ (rechts). Bei den Ethd-Kurven sind in grau die entsprechenden Ergebnisse ohne das Lösungsmittelmodell IEFPCM eingezeichnet (Beschriftung „Ohne LM“). Zusätzlich markiert sind die experimentell gefundenen Diederwinkel auf der entsprechenden Konformationskurve.

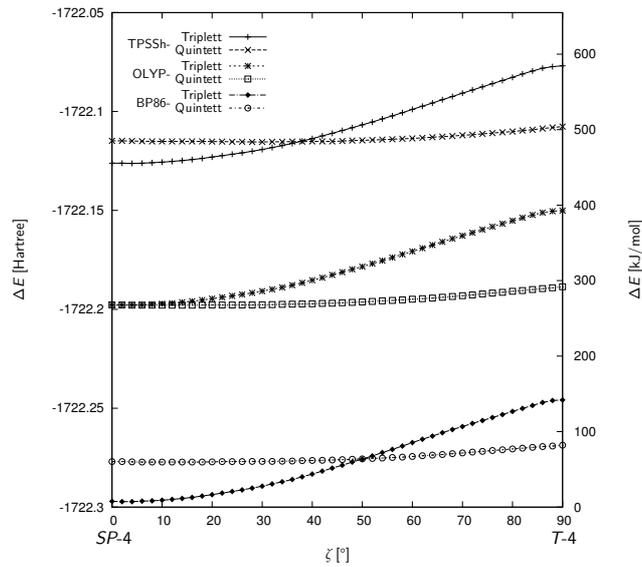


Abbildung 3.30: Diederwinkelscan an $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{EthdH}_{-2})_2]^{2-}$ im High-Spin- und Intermediate-Spin-Zustand mit den Funktionalen TPSSh, OLYP und BP86.

Die Simulation mit Dimethylsulfoxid als Lösungsmittel ergibt keine nennenswerte Änderung. Werden die Rechnungen ohne ein Lösungsmittelmodell durchgeführt, so wird ebenfalls im Wesentlichen die selbe Kurvenform erhalten, mit der Ausnahme, dass die *SP-4*-Seite um etwa 5 kJ mol^{-1} destabilisiert ist.

Die elektronische Konfiguration der Komplexe wurde auf der *SP-4*-Seite der Kurven hinsichtlich der d-Orbitale als jeweils $(d_z^2)^2, (d_{x^2-y^2})^1, (d_{xz})^1, (d_{yz})^1$ -artig festgestellt. Auf der *T-4*-Seite ist das doppelt besetzte Molekülorbital am Besten als $d_{y^2-z^2}$ zu beschreiben.

Um die Vorhersage des experimentell gefundenen Spinzustands bei verschiedenen Funktionalen zu überprüfen, wurde der gleiche Scan im Quintett- und Triplettzustand sowohl mit BP86 als auch mit den Funktionalen OLYP und TPSSh durchgeführt; Abbildung 3.30 zeigt die Ergebnisse. OLYP sagt beide Zustände als im *SP-4*-Minimum isoenergetisch voraus, TPSSh sieht das High-Spin-Molekül dort als 30 kJ mol^{-1} ungünstiger an, BP86 errechnet sogar 53 kJ mol^{-1} Destabilisierung.

Perfluorpinakolatkomplexe

Der Scan des $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{FpinH}_{-2})_2]^{2-}$ und des $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{FpinH}_{-2})_2]^{2-}$ -Komplexanions in C_2 - und D_2 -Konformation ergab die in Abbildung 3.31 dargestellten Ergebnisse. Es wurden dabei ohne Schwierigkeiten in beiden Scanrichtungen glatte, übereinstimmende Kurven erhalten. Überraschenderweise unterscheiden sich die Profile der Cobalt-Verbindung beide deutlich von der von DOERRER *et al.* errechneten Kurve; es wurden daher weitere Untersuchungen unternommen, um diesen Widerspruch aufzuklären.

Bei beiden Symmetrien von $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{FpinH}_{-2})_2]^{2-}$ ist die elektronische Besetzung hinsichtlich der β -Spins im *T-4*-Minimum $(d_{xz})^1, (d_{yz})^1$. Bei etwa 70° wird eine Intersektion durchlaufen und es kommt zum Besetzungswechsel, so dass sie im Planaren $(d_z^2)^1, (d_{x^2-y^2})^1$ ist (man beachte die Achsdefinition im Konventionen-Teil dieser Arbeit; das $d_{x^2-y^2}$ -Orbital zeigt zwischen die Ligandatome, nicht auf sie zu). Im D_2 -Fall existiert ein weiteres Minimum bei 42.1° Torsion, in dem die Besetzung $(d_z^2)^1, (d_{x^2-y^2})^1$ ist. Die publizierte Kurve konnte erst reproduziert werden, als die Methodik der Literatur verwendet wurde. Hierzu kam das Programm ADF zum Einsatz. Der verwendete Basissatz war TZ2P, das Funktional blieb BP86, ein Lösungsmittelmodell wurde nicht verwendet. Die so erhaltene Kurve ist in Abbildung 3.32 dargestellt (Beschriftung „Angeregter Zustand“). Sie entspricht der veröffentlichten Kurve, einschließlich der Tatsache, dass jenseits von etwa 80° keine Konvergenz mehr erreicht wird und die Berechnung abgebrochen werden muss. Die elektronische Besetzung ist hier stets $(d_{xz})^1, (d_{yz})^1$. Führt man die selbe Berechnung in umgekehrter Richtung aus, oder ändert man den Startpunkt oder die anfängliche elektronische Besetzung, wird hingegen stets die energetisch tieferliegende Kurve erhalten, die mit unserer

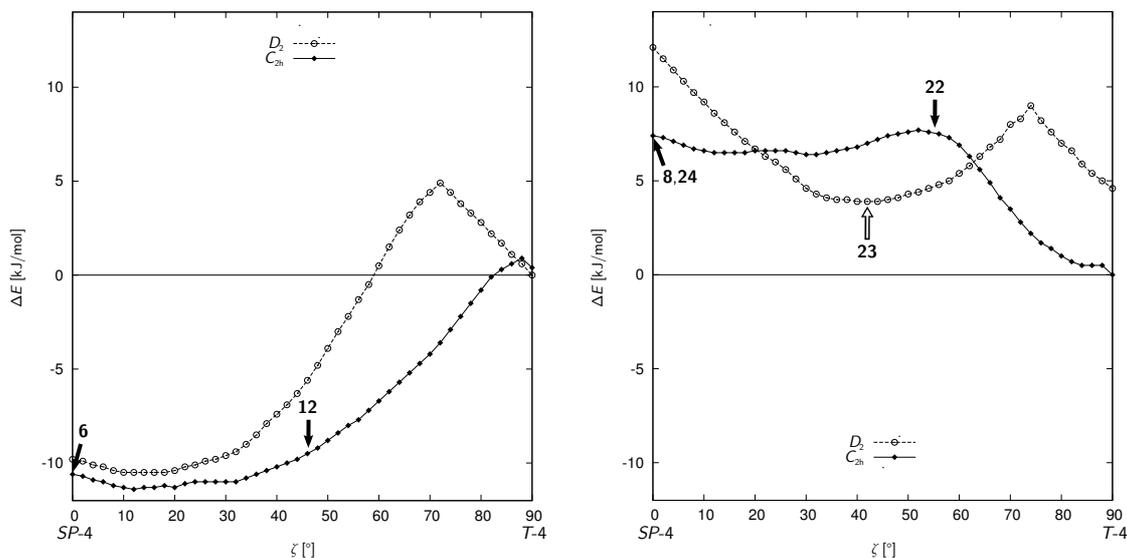


Abbildung 3.31: Ergebnisse des Diederwinkelscans an den Verbindungen $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{FpinH}_{-2})_2]^{2-}$ (links) und $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{FpinH}_{-2})_2]^{2-}$ (rechts). Zusätzlich markiert sind die experimentell gefundenen Diederwinkel auf der entsprechenden Konformationskurve.

Methodik errechnet wurde (Abbildung 3.32: Beschriftung „Grundzustand“). Dieser Sachverhalt wurde auch in der Literatur diskutiert.^[116]

Weitere Chelatkomplexe

Um einen tieferen Einblick zu gewinnen, welche Ligandfaktoren eine planare Koordinationsfigur bei einem High-Spin-Eisen(II)-, Cobalt(II)- oder Nickel(II)-Komplex ermöglichen, wurden Modelle hypothetischer Koordinationsverbindungen aufgestellt und berechnet. Es handelt sich bei diesen um Bischelat-Komplexe mit neutralen und dianionischen Liganden, also $[\text{M}^{\text{II}}\text{L}_2]$ -Dikationen und -Dianionen. Die hierbei verwendeten 13 Liganden sind in Abbildung 3.33 dargestellt. Mit diesen wurden wiederum Scans durchgeführt, um ein Profil der Potentialhyperfläche zu errechnen.

Mangan(II)

High-Spin-Mangan(II) hat eine sphärische d^5 -Elektronenverteilung und zeigt keine Ligandenfeldstabilisierungsenergien. Es sollte also keine Präferenz für bestimmte Koordinationsfiguren zeigen und gibt daher die Einflüsse der Liganden gut wieder.

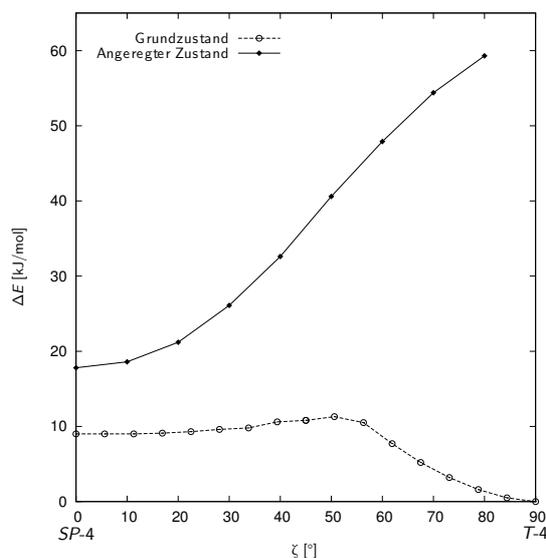


Abbildung 3.32: Ergebnisse des Diederwinkelscans an der Verbindung $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{FpinH}_{-2})_2]^{2-}$ in C_2 -Symmetrie im Grundzustand und einem angeregten Zustand. Methode: BP86, Basis TZ2P, kein Lösungsmittelmodell.

Alle berechneten Mangan(II)-Komplexe sind als Tetraeder stabil. Der Ligand Carba bewirkt mit fast 100 kJ mol^{-1} mit Abstand die stärkste Destabilisierung der SP -4-Anordnung; es folgen die stark σ -basischen Liganden Glylm2- und En2-. Die Anderen kostet die Planarisierung mit $10\text{--}30 \text{ kJ mol}^{-1}$ deutlich weniger Energie. Der Mittelwert der „Planarisierungskosten“ beträgt 27 kJ mol^{-1} .

Eisen(II), Cobalt(II), Nickel(II)

Im Vergleich zum Mangan(II) kostet die Planarisierung des Tetraeders beim High-Spin-Eisen(II) bei allen Liganden weniger Energie, mit der Ausnahme von En und EthenD. Es haben sogar alle Sauerstoff- und zwei Stickstoff-Liganden ihr globales Minimum auf der planaren Seite der Kurve. Die mittlere nötige Planarisierungsenergie aller Komplexe beträgt 1 kJ mol^{-1} .

In den High-Spin-Cobalt(II)-Scankurven zeigen die Liganden wieder eine leichte Präferenz für die T -4-Seite, wenn auch mehrere Kurven im Rahmen der Rechengenauigkeit ein ausgeglichenes Profil zeigen. Der Carba-Komplex ist im Quadrat wieder so stark destabilisiert wie beim Mangan. Durchschnittlich liegen die quadratischen Strukturen 9 kJ mol^{-1} über dem Tetraeder.

Im High-Spin-Nickel(II)-Fall liegt das globale Minimum der meisten Komplexe auf der Seite des Quadrats, nur die mit En2- und Carba treten noch tetraedrisch auf. Letzterer ist im SP -4-

3 Ergebnisse

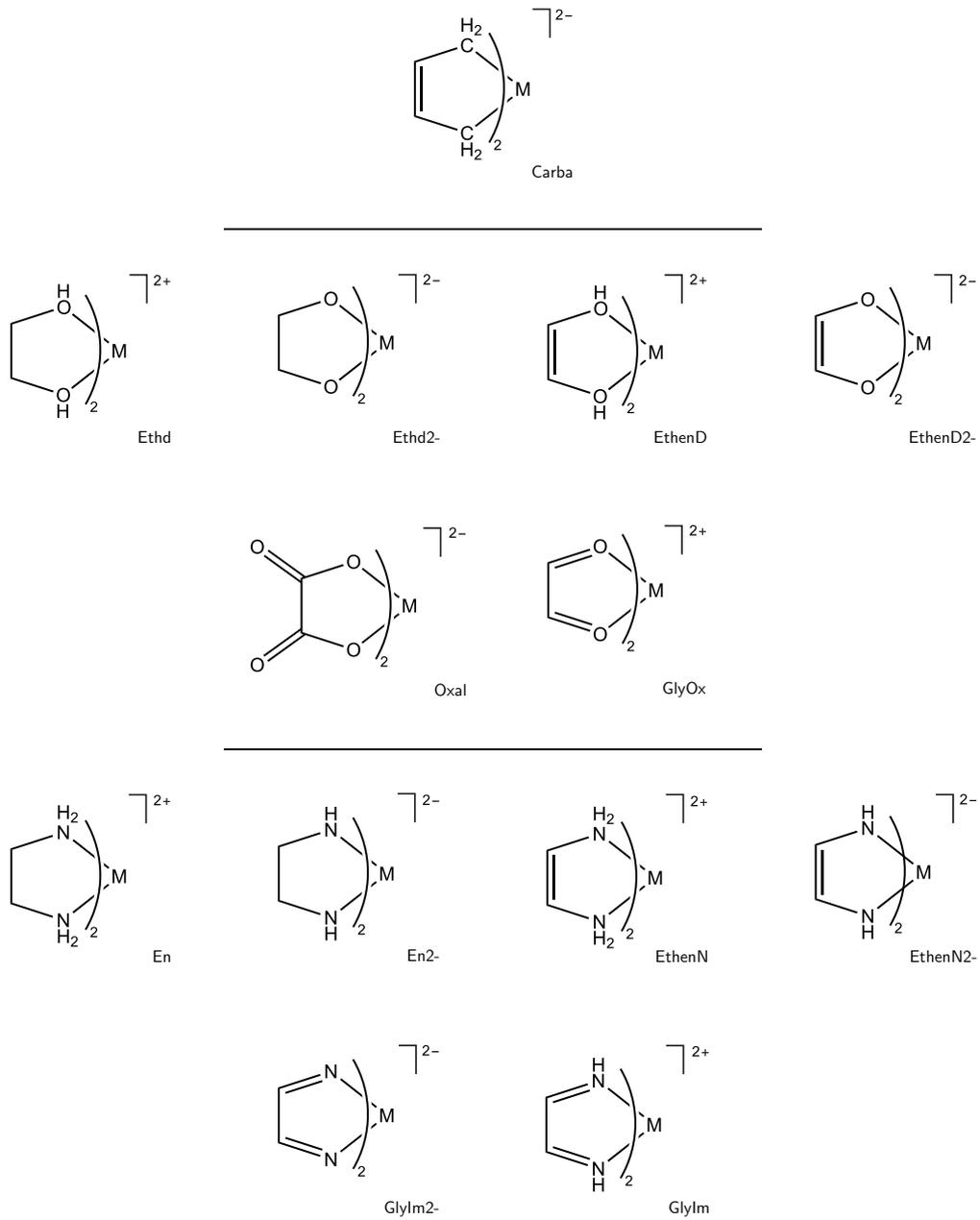


Abbildung 3.33: Strukturzeichnung der 13 Chelatkomplexsysteme, für deren Mangan(II)-, Eisen(II)-, Cobalt(II)- und Nickel(II)-Derivate Scankurven errechnet wurden.

3 Ergebnisse

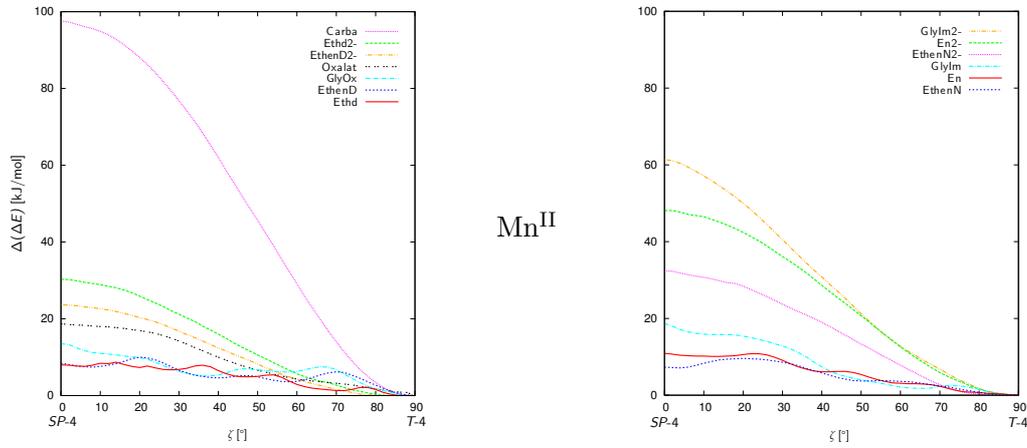


Abbildung 3.34: Die Ergebnisse der Scanrechnungen an den 13 verglichenen Mangan(II)-Komplexen.

Zustand wieder fast so stark destabilisiert wie im Mangan- und Cobaltkomplex. Der Mittelwert aller Planarisierungsenergien ist -14 kJ mol^{-1} .

Referenzierung auf Mangan(II)

Da bei den Eisen(II)-, Cobalt(II)- und Nickel(II)-Komplexen vor allem auch der Unterschied zum Mangan(II) interessiert, wurden die erhaltenen Profile darauf referenziert. Dafür wurde die Mangan(II)-Kurve als „Nulllinie“ verwendet:

$$\Delta(\Delta E) = \Delta E^{\text{Fe/Co/Ni}} - \Delta E^{\text{Mn}} \quad (3.1)$$

Dies führt zu 3×13 neuen Kurven, die in Abbildung 3.36 dargestellt sind.

Es ist so zu erkennen, dass im Vergleich zum Mangan(II) beim Eisen(II) besonders stark die *SP-4*-Konformationen der Komplexe mit anionischen Liganden begünstigt sind, mit Ausnahme von Oxalat und Glylm2-; aber auch die *SP-4*-GlyOx- und Glylm-Strukturen stabilisieren sich durch den Wechsel des Zentralmetalls. Beim Übergang von Mangan(II) zu Cobalt(II) werden die planaren Strukturen mit GlyOx, EthenN2-, En2- und Glylm2- deutlich günstiger. *SP-4*-Nickel-Komplexe sind bei allen Liganden stabiler als beim Mangan. Die mittlere Stabilisierung des Quadrats beträgt mit Eisen -27 , mit Cobalt -18 und mit Nickel -41 kJ mol^{-1} gegenüber dem Mangan.

3 Ergebnisse

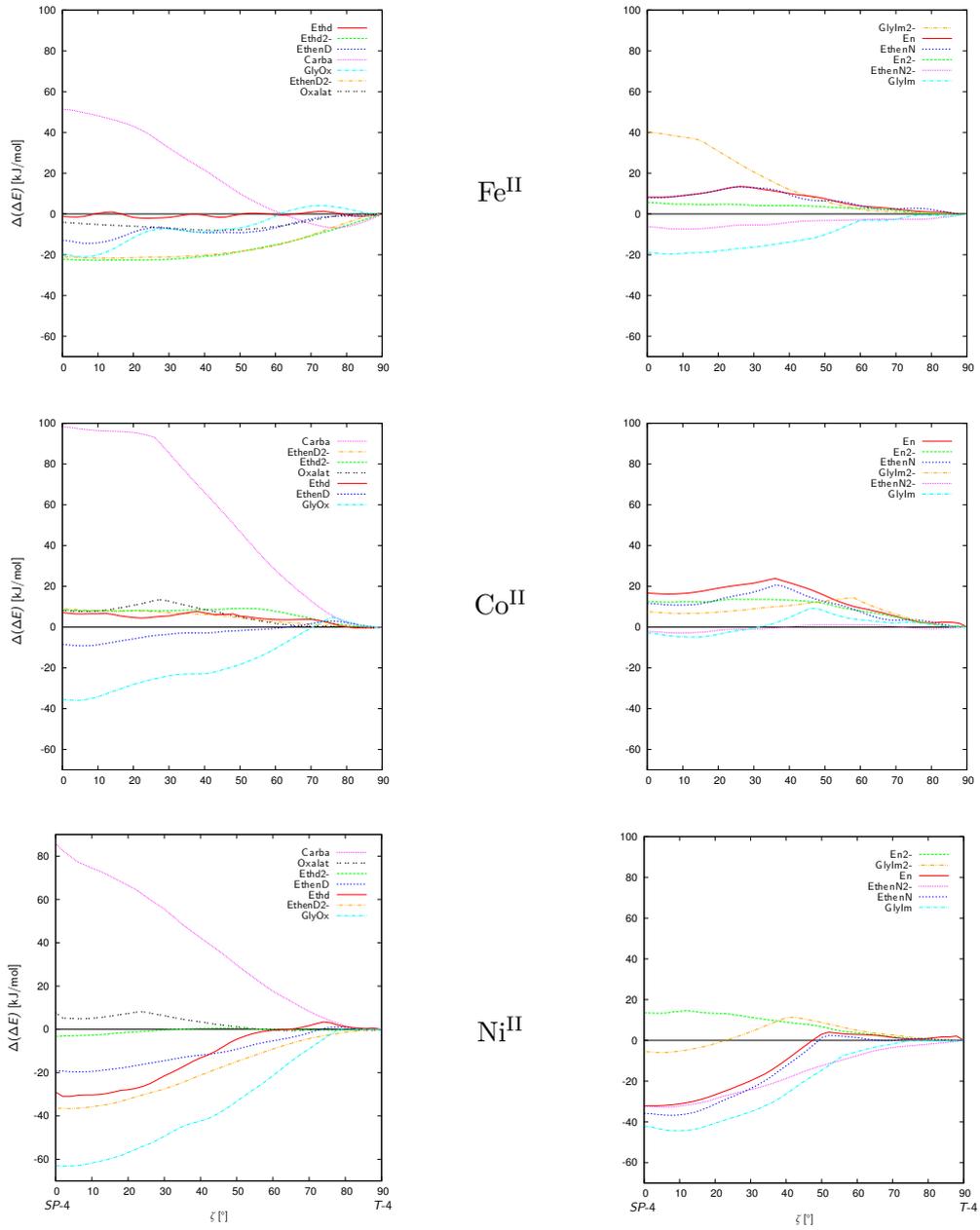


Abbildung 3.35: Die Energieprofile der Scanrechnungen der 3×13 Modellkomplexe.

3 Ergebnisse

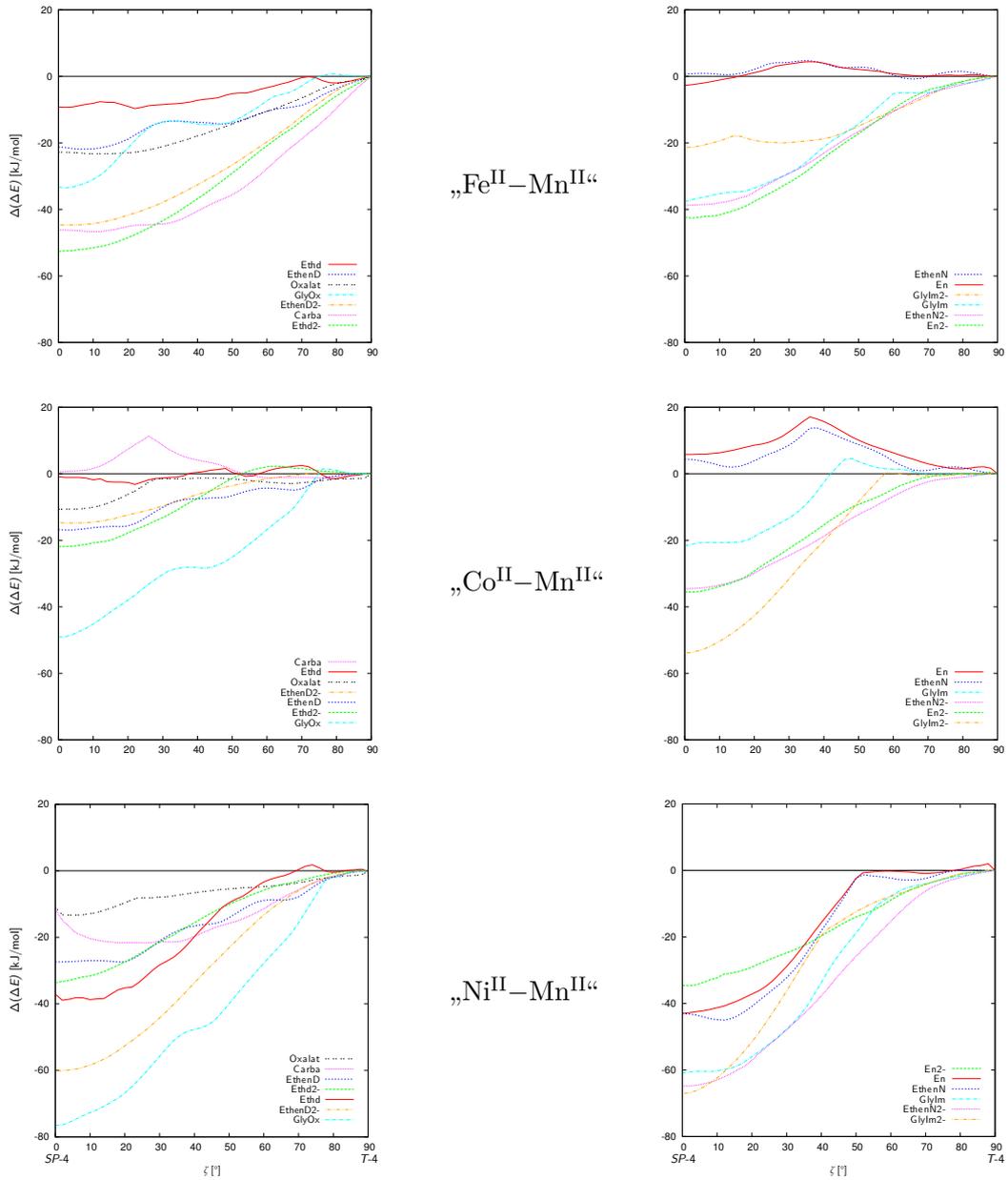


Abbildung 3.36: Die Ergebnisse der Referenzierung der Scanrechnungen auf die jeweiligen Mangan(II)-Kurven.

4 Diskussion

4.1 Präparative Arbeit

4.1.1 Diolato-Komplexe mit Eisen(II)

Reaktionsführung

Der hohe pH-Wert und der große Ligandüberschuss, die benötigt werden um stabile Anhydroerythritolatoferat(II)-Lösungen herzustellen, zeigen eine ungünstige Gleichgewichtslage an. Die in AnEryt-Ansätzen bei zu niedrigen pH-Werten auftretenden grünlichen Färbungen, sowie die Reversibilität des Farbumschlags, lassen hier teilweise protonierte oder hydrolysierte Komplexe vermuten. Das Entstehen gelartiger bis flockiger Ausfällungen in diesem Bereich könnte mit dem Auftreten oligomerer Verbindungen zusammenhängen. Noch ungünstiger ist die Situation bei Ethandiol, wo aufgrund der geringeren Acidität sogar Natriumhydrid oder Natrium als Base in einem alkoholischen Lösungsmittel nötig sind. Die Synthese der Perfluorpinakolkomplexe gelang aufgrund der durch die Perfluorierung hohen Acidität hingegen auch in Ansätzen der Produktstöchiometrie 1:2:4 (Metall:Ligand:Base). Das Auftreten von Silicatverunreinigungen bei der Verwendung von Glasgefäßen zeigt eine weitere Schwierigkeit dieser Chemie.

Absorptionsspektren

Die Farbe der anderen AnEryt-Komplexe in wässriger oder alkoholischer Lösung und Kristall ist durchweg violett. Bei den Mutterlaugen und dem kristallinen Nonahydrat-Komplex begründet sich dies in der Rotverschiebung des d-d-Überganges zu etwa 560 (Laugen) und 526 nm ($\text{Na}_2[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{AnErytH}_{-2})_2] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$). Für Letzteren kann davon ausgegangen werden, dass die veränderte Koordinationsfigur diese Verschiebung bewirkt; der ζ -Winkel beträgt hier etwa 20° und nähert sich damit in beiden Eigenschaften dem Gillespit II an (590 nm, 33.6°). Diese Daten lassen eine Korrelation zwischen Torsion und Absorptionsbande vermuten, wie sie in Abbildung 4.1 dargestellt ist. Ein Spektrum des Komplexes $\text{Cs}_2[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{AnErytH}_{-2})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{DMSO}$ konnte nicht erhalten werden, Farbe und Torsion passen aber ebenfalls gut in diese Korrelation.

Die Farbe des Komplexes $\text{Na}_2[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{EthdH}_{-2})_2] \cdot 6\text{Ethd}$ im Kristall sowie seiner Mutterlauge ist der Farbe der Anhydroerythritolato-Komplexe sehr ähnlich. Dementsprechend ist auch

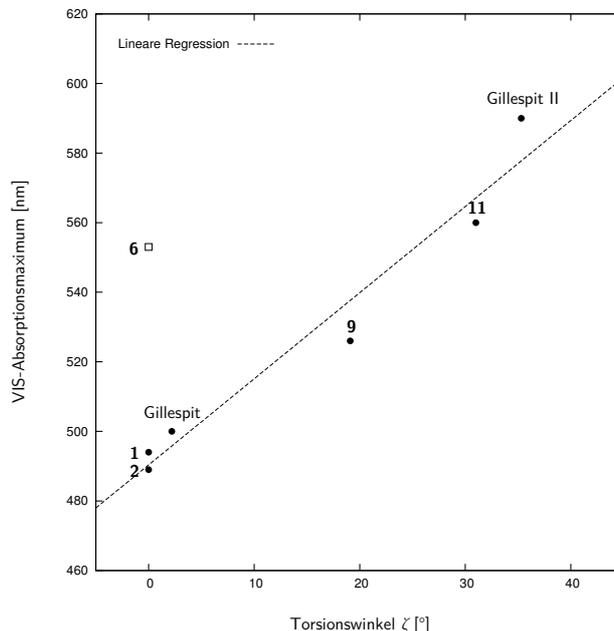


Abbildung 4.1: Korrelation der Vis-Absorption der Diolato-Komplexe mit dem Diederwinkel ζ . Die gestrichelte Linie zeigt das Ergebnis einer linearen Regressionsrechnung mit dem Bestimmtheitsmaß $R^2 = 0.96$ (**6** nicht mit einbezogen).

im Absorptionsspektrum eine einzelne Bande ähnlicher Wellenlänge zu erkennen. Diese passt gut in die dort beobachtete Korrelation zwischen d–d-Übergang und Diederwinkel (vergleiche Abbildung 4.1). Aufgrund der bisher erhobenen Daten, und der guten Übereinstimmung der Anhydroerythritolato- mit den Ethylenglycolatokomplexen, liegt es darüberhinaus nahe, in den erhaltenen feinkristallinen, rosafarbenen Pulvern einen planaren Komplex des Anions $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{EthdH}_2)_2]^{2-}$ zu vermuten, da diese bei 509 nm absorbieren.

Schwieriger einzuordnen sind die Perfluorpinakolato-Komplexe. Für die DOERRERSche Verbindung wird eine Absorption bei 553 nm angegeben, was im Vergleich mit den gerade besprochenen, ebenfalls planaren Systemen recht hoch ist; offensichtlich erzeugt dieser Ligand eine sehr kleine Felddaufspaltung. Dies erscheint nachvollziehbar, wenn man berücksichtigt, dass die Perfluorierung eine Elektronenarmut im σ -Gerüst bewirken sollte. Der in dieser Arbeit vorgestellte Fpin-Komplex zeigt keine Absorptionsbande mit vergleichbarer Intensität im sichtbaren Bereich. Bei steigendem Diederwinkel sollte sich die große d–d-Aufspaltung nach dem Kristallfeldmodell deutlich verkleinern; unter Umständen liegt aus diesem Grund der oben diskutierte Übergang

bei $\text{Li}(\text{PPN})[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{FpinH}_{-2})_2] \cdot 4 \text{ MeOH}$ ($\zeta = 46^\circ$) nicht mehr im Vis-Bereich.

Bemerkenswert ist auch das Auftreten einer kleinen, vergleichsweise scharfen Bande in allen Mutterlaugen. Absorptionen derartiger Form und Lage werden in der Literatur gelegentlich mit dem Auftreten von *spin-flip*-Übergängen erklärt, etwa in Eisen(III)-Komplexen.^[117] Aufgrund der Unabhängigkeit von Molekülschwingungen und der Ähnlichkeit der Potentialkurve des angeregten Zustands sind hier relativ scharfe Banden zu erwarten; die Intensität sollte aufgrund von Spin- und Laporteverbot gering sein. Dies deckt sich durchaus mit den Beobachtungen.

Spinzustände und Koordinationszahl

SQUID-Messungen an $\text{Li}_2[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{AnErytH}_{-2})_2] \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$ und Evans-Messungen an dessen Mutterlauge zeigen zweifelsfrei den High-Spin-Zustand dieses Komplexes in Lösung wie im Festkörper. Auch die caesium- und natriumhaltigen Ansätze zeigen in Lösung ein High-Spin-Moment; für die kristallinen Verbindungen $\text{Na}_2[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{AnErytH}_{-2})_2] \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{AnErytH}_{-2})_2] \cdot 9 \text{ H}_2\text{O}$ und $\text{Cs}_2[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{AnErytH}_{-2})_2] \cdot 2 \text{ H}_2\text{O} \cdot 2 \text{ DMSO}$ liegt keine magnetische Analytik vor, der Spinzustand kann aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit zu $\text{Li}_2[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{AnErytH}_{-2})_2] \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$, der spektralen Ähnlichkeit zur Lösung und der Evans-Analytik jedoch mit großer Wahrscheinlichkeit als ebenfalls High-Spin angenommen werden. Überdies liegen die Fe–O-Abstände in allen Komplexen im typischen High-Spin-Bereich.

Der Komplex $\text{Li}(\text{PPN})[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{FpinH}_{-2})_2] \cdot 4 \text{ MeOH}$ weist unter den diskutierten Diolato-Verbindungen die größte Torsion auf, seine übrigen Strukturparameter ähneln denen der anderen Komplexen. Die durchschnittliche Fe–O-Bindungslänge im High-Spin-DOERRER-Komplex beträgt 1.97 Å, hier beträgt sie mit 1.99 Å sogar noch etwas mehr, weshalb auch hier ohne weitere Untersuchungen vom selben Spinzustand ausgegangen werden kann.

Die nächsten Kontakte der Eisenatome senkrecht zur Komplexebene sind durchweg kohlenstoffständige Wasserstoffatome. Diese sind bei $\text{Li}_2[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{AnErytH}_{-2})_2] \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$ mit rund 2.8 Å am kürzesten, bei allen anderen Komplexen mit mehr als 3.0 Å noch weiter entfernt. Eine sogenannte „4+2“-Koordinationsart liegt also nicht vor.

Literaturvergleich

Die planaren beziehungsweise verkippten Koordinationsfiguren, die in den Anhydroerythritolato-, Ethandiolato- und Perfluorpinakolato-ferrat(II)-Komplexen gefunden werden, sind in mehrfacher Hinsicht unerwartet. Zunächst hätte man bei Eisen(II) eine – zum Beispiel solvensabgeschlossene – oktaedrische Koordination erwarten können, wie sie bei Eisen(II)-Sauerstoffkomplexen zumeist vorkommt. Ein Blick in die Literatur zeigt allerdings, dass bis heute überhaupt nur vier röntgenkristallographisch charakterisierte Bis(diolato)-Komplexe von Eisen(II) bekannt sind; unter diesen sind zwei mit Pentakoordination und zwei Diaqua-Oktaeder, allerdings mit Aryldiolatliganden. Die genannten Komplexe sind also zum einen die ersten tetrakoordinierten

Bis(diolato)ferrate überhaupt; zum anderen stehen sie dadurch auch nicht in einem strukturellen Widerspruch zu bisherigen präparativen Ergebnissen. Interessanterweise ist auch belegt, dass sich bereits mit einem Elektron weniger die Tetrakoordination nicht mehr ausbildet: Eisen(III) bildet hier einen Komplex mit Pentakoordination mit einem Hydroxid-Molekül als fünftem Liganden.^[117]

Des Weiteren überrascht vor allem die nicht-tetraedrische Koordinationsfigur. Wie in der Einführung dargelegt wurde, sind Übergangsmetall(II)-Komplexe im High-Spin-Zustand bei Tetrakoordination fast ausnahmslos tetraedrisch. Die Festkörperstrukturen wurden als starres Netzwerk beschrieben, das den Eisen(II)-Atomen diese Figur aufzwänge; die Erklärung der DOERRER-Gruppe, die Figur sei durch die Liganden verursacht und metallunabhängig, zielt in die selbe Richtung. Die in dieser Arbeit vorgestellten Komplexe zeigen, dass bei dem selben Liganden neben der planaren Anordnung auch verkippte Strukturen mit Diederwinkeln zwischen 0 und 50° ohne Weiteres zu erreichen sind. Dies bedeutet, dass auch das Quadrat kein singuläres Energieminimum darstellt, sondern vielmehr der „spread“-Verzerrungspfad einen Anschnitt auf einer hier flachen Potentialhyperfläche darstellt; diese kann durch weitere Wechselwirkungen noch leicht verändert werden kann, so dass die tatsächliche Minimumsstruktur unterschiedlich ausfällt.

Sterische Wechselwirkungen als Grund für die Tetrakoordination im Allgemeinen und die nicht-tetraedrische Struktur der Komplexe im Besonderen – verursacht durch die Trifluormethylgruppen des Perfluorpinakolatoliganden oder den Oxolanring des Anhydroerythritololiganden – können mit Blick auf den erhaltenen Ethandiolatokomplex **11** ausgeschlossen werden.

Torsion

Die Komplexe **1** und **9** weisen einen recht ähnlichen Diederwinkel ζ auf; sie zeichnen sich darüberhinaus im Vergleich mit den anderen Anhydroerythritolato-Komplexen durch einen höheren Solvensmolekülgehalt beziehungsweise große Gegenionen aus. Dies wird im Allgemeinen als „weiche“, sprich als von starken Wechselwirkungen freie Kristallpackung beschrieben, da vor allem Wasserstoffbrückenbindungen und Kation-Anion-Kontakte mit kleinen Kraftkonstanten vorliegen. Es kann daher vermutet werden, dass eine Torsion von etwa 20° dem Minimum des wechselwirkungsfreien Komplexanions nahekommt. Im Gegensatz dazu liegt in den Tetrahydrat-Komplexen eine andersartige Kristallpackung vor, in der strukturbestimmende Kation-Anion-Kontakte vorliegen. Die größtmögliche Stabilisierung wird hierbei offensichtlich im *SP-4*-Fall erreicht.

Im $\text{Li(PPN)[Fe}^{\text{II}}(\text{FpinH}_{-2})_2] \cdot 4 \text{ MeOH}$ wird mit 46.2° der größte Winkel ζ gefunden, während im Literaturkomplex $\text{K}_2[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{FpinH}_{-2})_2] \cdot 4 \text{ DME}$ eine perfekt planare Konformation realisiert ist; hier ist der Effekt der Kation-Anion-Wechselwirkungen also noch entscheidender. In Letzterem überbrücken die Kalium-Ionen je zwei Alkoxido-Sauerstoffatome an beiden Seiten des

Komplexes. Hier ist besonders deutlich, dass die Planarisierung durch Optimierung der Kation-Anion-Abstände oder -winkel induziert wird.

Der Diederwinkel der Lösungsspezies kann abgeschätzt werden, wenn man die für die kristallinen Strukturen erhaltene Korrelation zwischen Absorptionswellenlänge und Torsion zu Hilfe nimmt. Die Spezies in der Mutterlauge der Anhydroerythritoloferrat-Komplexe würden demnach, leicht abhängig vom Gegenion, einen Diederwinkel ζ von etwa 25° aufweisen. Dies passt gut zu der eben getroffenen Vermutung, dass in der Nonahydrat-Struktur (20°) eine fast wechselwirkungsfreie Torsion vorliegt. Dass in Dimethylsulfoxid rote (486 nm), mit Dimethylformamid rotviolette (509 nm) Lösungen erhalten werden, ist in diesem Zusammenhang besonders interessant, weil daraus geschlossen werden kann, dass hier auch Lösungsspezies mit deutlich kleinerer Torsion (etwa 0 beziehungsweise 8 nm) erhalten werden; dies bedeutet wiederum, dass die Potentialhyperfläche hier so flach ist, dass selbst Solvenseigenschaften wie Dipol- und H-Brücken-Donorstärke die Minimumlage merklich verändern.

Die Mutterlauge des Ethd-Komplexes könnte analog geschätzt 24° aufweisen, knapp unterhalb der Torsion im Feststoff (**11**: 31°). Bei Abschätzung der Fpin-Mutterlauge gelangt man zu einer Verdrehung von etwa 42° , es kann also davon ausgegangen werden, dass eine ähnliche Konformation wie im Kristall vorliegt (**12**: 46°). Auch bei diesen beiden Liganden kann also vermutet werden, dass Packungseffekte in den gefundenen Kristallstrukturen eher vernachlässigbar sind.

4.1.2 Diolato-Komplexe mit Cobalt(II)

Reaktionsführung

Der Aufbau von Anhydroerythritolatokomplexen ist mit Cobalt(II) anscheinend ähnlich ungünstig wie beim Eisen, da vergleichbare Ligand- und Basenüberschüsse verwendet werden müssen. Das Grünwerden der Lösungen könnte als Oxidation interpretiert werden; durch die dabei beobachtete Reversibilität bei Temperatur- oder Konzentrationsänderungen erscheint dies aber sehr unwahrscheinlich. Realistischer scheint das Vorliegen von Lösungsgleichgewichten, etwa durch Ligandenaustausch oder Koordinationszahländerung, die mit einer gewissen Aktivierungsschwelle verbunden sind. Ein leichter Ligandenaustausch könnte auch zum Farbumschlag ins Gelbe bei Zugabe polarer Lösungsmittel passen.

Im Vergleich dazu ist die Synthese von Perfluorpinakolato-Komplexen sehr einfach: Diese bilden sich auch in stöchiometrischen Ansätzen (2 Äq. Ligand, 4 Äq. Base) und zeigen keine Tendenz zu Farbänderungen, sie bleiben sogar bei Luftkontakt zunächst stabil. Ein Grund für die Stabilität der Lösungen liegt wahrscheinlich in der geringeren Basizität des Fpin-Dianions und seiner Komplexe. Darüberhinaus sollten aber noch andere Effekte eine Rolle spielen, zum Beispiel ist

eine höhere kinetische Stabilität des Anions wegen der besseren sterischen Abschirmung durch die CF_3 -Gruppen denkbar.

Absorptionsspektren

Die Absorptionsspektren der Cobalt-Komplexe weisen einen deutlich komplexeren Vis-Bereich auf als die entsprechenden Eisen-Komplexe. Die Mutterlaugen weisen statt einer einzelnen, eine Doppel- bis Dreifachbande auf (Mittelwerte: 585 (AnEryt), 515 (Fpin) und 565 nm (Fpin mit PPN)). Zudem sind zwischen diesen und dem *charge transfer*-Bereich noch mehrere schwächere Banden vorhanden.

Besonders auffällig ist zudem, dass die Farbe der AnEryt-Lösungen und -Kristalle bei Cobalt sehr ähnlich der der Mutterlauge bei Eisen ist, obwohl sich im Festkörper sogar die Koordinationszahl unterscheidet. Die Frage nach der Lösungsspezies muss unbeantwortet bleiben, vor allem auch da kein Spektrum der Kristalle erhalten werden konnte. Die Farbe der Fpin-Kristalle ist rötlich, bis auf die fast farblose Dinatriumspezies; da diese eine perfekt planare *SP*-4-Koordination aufweist, kann dies mit der Wirkung des Laporte-Verbots erklärt werden.

Spinzustände und Koordination

Evans-Messungen an den instabilen, rosafarbenen AnEryt-Lösungen der Stöchiometrie 1:2:4 (Cobalt:Ligand:Base) ergeben ein effektives magnetisches Moment von 4.5–4.6, nach dem Farbumschlag ins Grüne von etwa 4.7. Beides liegt im erwarteten Bereich für High-Spin-Cobalt(II)-Komplexe. Die Werte von High-Spin-Cobalt(III)-Komplexen können laut Literatur zwar ebenfalls in diesem Bereich liegen,^[3] eine Oxidation ohne Spinzustandswechsel scheint hier aber sehr unwahrscheinlich.

Aus Ansätzen mit deutlich höheren Ligand- und Baseüberschüssen wird schließlich $\text{Na}_3[\text{Co}^{\text{II}}(\text{AnErytH}_{-2})_2(\text{OH})] \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{MeOH}$, ein Komplex mit O_5 -koordiniertem Cobalt(II), erhalten. Die in der röntgenkristallographisch ermittelten Struktur gemessenen Bindungslängen (Mittelwert 2.04 Å) sprechen eindeutig für einen High-Spin-Komplex. Es ist daher durchaus realistisch anzunehmen, dass in den magnetisch vermessenen 1:2:4-Lösungen bereits ähnliche Spezies vorliegen, auch wenn sich die Farbe etwas unterscheidet.

In den $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{FpinH}_{-2})_2]^{2-}$ -Strukturen finden sich mittlere Co–O-Bindungslängen von 1.95 (**22**, **23**) und 1.94 Å (**24**); dies entspricht der DOERRER-Struktur, für die der High-Spin-Zustand nachgewiesen wurde. Dass die koordinativen Bindungen hier deutlich kürzer ausfallen als beim Eisen(II), ist wohl mit dem kleineren Zentralmetall zu erklären.

Literaturvergleich

Bis(diolato)cobaltat(II)-Komplexe sind eine sehr seltene Spezies. Das in der Einleitung beschriebene High-Spin-Pinakolat von DOERRER (siehe Abschnitt 1.4.1 auf Seite 32) und das Low-Spin-

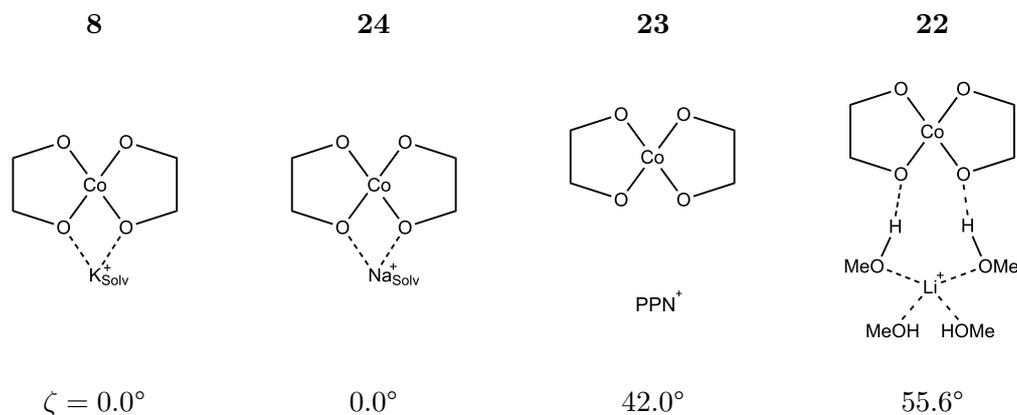


Abbildung 4.2: Anion-Kation-Kontakte in $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{FpinH}_{-2})_2]^{2-}$ -Komplexen und ihr Diederwinkel ζ .

Endiolat von WIEGHARDT (siehe Abschnitt 3.17 auf Seite 70) sind die bisher einzigen strukturell untersuchten Verbindungen dieses Typs. Auch gibt es bei High-Spin-Cobalt(II), im Gegensatz zum Eisen(II), im Tetraeder-Fall keine Jahn–Teller-Instabilität, weswegen (verzerrt) planare Strukturen aufgrund von anderen Wechselwirkungen diese Figur bevorzugen müssen. Generell ist aber O_4 -Koordination bei Cobalt(II)-Komplexen deutlich seltener dokumentiert als O_5 -Koordination.

Bei Einsatz des Liganden AnEryt wird, unter sehr ähnlichen Bedingungen zur beschriebenen Eisen(II)-Chemie, mit Cobalt(II) hingegen ein Komplex mit Pentakoordination erhalten; die fünfte Koordinationsstelle wird durch einen Hydroxido-Liganden besetzt. Bemerkenswerterweise ist eine Verbindung literaturbekannt, die einen dianionischen Eisen(III)-Komplex mit der selben Koordination aufweist: Das Doppelsalz $\text{Na}_5[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{AnErytH}_{-2})_2(\text{OH})]\text{NO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.^[117] Dort ist allerdings die Bindung zum Hydroxidoliganden kürzer als der Mittelwert der anderen Fe–O-Abstände ($1.90 < 1.97 \text{ \AA}$), während beim Cobalt alle koordinativen Bindungen um den Mittelwert von 2.04 \AA herum liegen.

Im Gegensatz zum Anhydroerythritolat wird mit dem Liganden Perfluorpinakolat auch beim Cobalt(II) wieder Tetrakoordination aufgebaut, es gibt also trotz der beim Eisen beobachteten Ähnlichkeiten auch Unterschiede in der Koordinationschemie der beiden Liganden.

Torsion

DOERRER nahm aufgrund der mit Cobalt(II) wie Eisen(II) *SP*-4-förmigen Komplexe an, es gäbe in Komplexen dieses Liganden keine strukturelle Metallabhängigkeit. Der oben vorgestellte Eisen(II)-Komplex **12** bewies bereits, dass beim Eisen bei anderen sekundären Wechselwirkun-

gen auch deutlich andere Konformationen möglich sind als die veröffentlichte (0 vs. 46°). Die kristallisierten Na₂-, PPN₂- und Li(PPN)-Salze des [Co(FpinH₂)₂]²⁻-Anions zeigen, dass beim Cobalt(II) sogar Diederwinkel zwischen 0 und 56° realisierbar sind. In Abbildung 4.2 sind die Kation-Anion-Kontakte schematisch dargestellt, die gefunden wurden. Es ist anzunehmen, dass diese, zusammen mit dadurch induzierten Änderungen (zum Beispiel in der Lösungsmittelhülle), hauptverantwortlich für die unterschiedlichen Torsionen sind. Die Annahme, Perfluorpinakol zwingt beliebigen Metallionen eine SP-4-Struktur auf, kann also widerlegt werden (siehe auch [116]).

Auch wenn eine planare Konformation nicht erzwungen wird, so ist eine Tendenz des Fpin-Liganden zum Aufbau einer nicht-tetraedrischen Konformation dennoch erkennbar; das es Wechselwirkungen geben muss, die eine T-4-ähnliche Konformation destabilisieren, kann auch erkannt werden, wenn die ebenfalls von DOERRER publizierte Verbindung K₂[Zn(FpinH₂)₂] · 4DME betrachtet wird, die ebenfalls nicht tetraedrisch ist, sondern eine Torsion von 54.7° aufweist. Zink(II) ist wegen seiner sphärischen Elektronenverteilung zur Bevorzugung einer Koordinationsfigur nicht in der Lage. Es erscheint auch nicht realistisch, dass die Struktur ausschließlich durch Kristallpackungseffekte zustande kommt. Möglichkeiten, die diese Vorliebe des Liganden erklären, beinhalten zum Beispiel den Biss des Liganden oder je nach Konformation unterschiedliche π-Bindungsenergien. Diese werden zusammen mit den computerchemischen Ergebnissen im Kapitel 4.2 noch diskutiert.

Komplexchemie von 1,2-Diketon-Liganden

Diacetyl, 1,2-Cyclopentandion und Benzil

Die Darstellung stabiler Lösungen von Endiolat-Komplexen schlug fehl, sobald Methanol oder auch Spuren von Wasser vorhanden waren; dies ist durch die wahrscheinlich hohe Basizität des reduzierten Liganden sowie der Produktkomplexe leicht verständlich. Dass Endiole durchaus reaktive Intermediate darstellen können, ist aus der organischen Chemie hinreichend bekannt; so werden in der sogenannten „Acyloin-Kondensation“ intermediär ebenfalls aus Natrium und 1,2-Diketonen Endiolate gebildet, in Anwesenheit protischer Lösungsmittel reagieren diese aber zu α-Hydroxyketonen ab. Die Verbindungen Diacetyl und 1,2-Cyclopentandion sollten also durchaus Endiolate bilden können. Eine Quelle für die anschließende Abreaktion nötigen Protonen ist nicht ersichtlich; dennoch erscheint eine solche oder ähnliche Reaktion durchaus wahrscheinlich, sie könnte das Fehlschlagen der Versuche mit diesen Verbindungen erklären.

Das aus Benzil gebildete Endiolat sollte durch Stabilisierung der Doppelbindung durch die Phenylgruppen etwas stabiler sein; tatsächlich kommt es in trockenen Lösungsmitteln zur Umsetzung des Cobaltsalzes und zum Farbumschlag ins Braune. Das in den Lösungen gemessene

effektive magnetische Moment von 4.59 pro Cobaltatom liegt im typischen High-Spin-Bereich. Die Farbe des *Wieghardtschen* Komplexes sowie seiner Mutterlauge wird als (dunkel-)orange bis rot beschrieben. Das magnetische Moment der Lösung ist nicht bekannt, das des kristallinen Feststoffs liegt bei 2.1 und damit eindeutig im Low-Spin-Bereich. Es ist damit schwer abzuschätzen, ob mit Benzil eine ähnliche Reaktion und Komplexbildung abläuft. Wenn dies der Fall ist, so liegt der Komplex zumindest in Lösung im High-Spin- statt im Low-Spin-Zustand vor.

9,10-Phenanthrenchinon

Das Phenanthrendiolat sollte das Stabilste der genannten Diolate sein, da es ein ausgedehntes aromatisches System besitzt, welches bei einer Abreaktion nach der Acyloin-Reaktion gebrochen werden müsste; aber auch andere störende Nebenreaktionen scheinen hier nicht in nennenswertem Umfang abzulaufen. In den erhaltenen grünen Lösungen wird ein magnetisches Moment von 4.33 gemessen, was etwas unterhalb des High-Spin-Bereichs liegt. Das kristallin erhaltene Dimer ist hingegen von intensiv dunkelroter Farbe. Die gefundenen Cobalt-Sauerstoff-Bindungslängen betragen im Mittel 2.05 Å, was für einen High-Spin-Zustand der Cobalt-Atome spricht (Low-Spin-Komplex von Wieghardt: 1.87 Å). Es liegt also nahe, für die Lösung eine vom kristallinen Zustand verschiedene Spezies anzunehmen, etwa das entsprechende (High-Spin-)Monomer. Im erhaltenen, ebenfalls grünen Pulver sind prozentuale Anteile der Elemente enthalten, wie sie für einen $\text{Na}_2[\text{Co}^{\text{II}}(\text{PhandH}_{-2})_2]$ -Komplex zu erwarten wären (C 64.01, H 3.84, Co 11.22%), mit Ausnahme eines zu geringen Cobalt-Wertes; der Großteil des Niederschlag könnte daher aus dem Natriumsalz des Liganden bestehen ($\text{Na}_2(\text{PhandH}_{-2})$, C 65.63, H 3.93%), da das Phand-Dianion ebenfalls eine grüne Farbe aufweist.

Das Dimer überrascht hinsichtlich der Ergebnisse der WIEGHARDT-Gruppe, da dieser einen monomeren Komplex der selben Farbe erhalten hatte. Der augenfälligste Unterschied der verwendeten Liganden ist der größere sterische Anspruch des *iso*-Propylphenylsystems; es kann also vermutet werden, dass dort die energetisch vorteilhafte Dimerisierung sterisch unterbunden wird.

Die magnetische Ordnung des Dimers konnte nicht untersucht werden; von vergleichbaren, literaturbekannten Verbindungen mit viergliedrigen Co–O–Co–O-Ringen ist aber bekannt, dass diese bei Superaustausch-Winkeln von mehr als 90° deutliche antiferromagnetische Wechselwirkungen aufweisen.^[118,119] Aufgrund der hier gefundenen Co–O–Co-Winkel von 96.4 und 97.2° kann deshalb davon ausgegangen werden, dass auch das Dimer nennenswerte antiferromagnetische Kopplung aufweist.

4.1.3 Diolato-Komplexe mit Nickel(II)

Die Synthese von Anhydroerythritolato-Nickel(II)-Komplexen gestaltet sich noch schwieriger als die der Eisen(II)-Komplexe; es wird hier meist ein grünliches Pulver erhalten, bei dem es sich wahrscheinlich um Nickelhydroxid handelt.

Um das $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{AnErytH}_{-2})_2]^{2-}$ -Anion näher zu untersuchen und eine weitere Eisen(II)-analoge Verbindung zu erhalten, wurde $\text{Na}_2[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{AnErytH}_{-2})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dargestellt. Magnetische Untersuchungen bestätigen, dass es sich dabei um eine diamagnetische Verbindung handelt; dies passt gut zu den Ni-O-Bindungslängen, die durchschnittlich 1.86 Å messen, und zu den erhaltenen scharfen NMR-Spektren. Aufgrund der großen strukturellen Ähnlichkeit kann demnach auch für die drei $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{AnErytH}_{-2})_2]^{2-}$ -Verbindungen von Piotrowski ein Low-Spin-Zustand angenommen werden.

Planare Low-Spin-Nickel(II)-Komplexe sind keine Seltenheit; homoleptische Diolato-komplexe sind es schon, hier ist bislang nur der ebenfalls violette Low-Spin-Komplex $\text{K}_2[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{FpinH}_{-2})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ bekannt.^[120] Interessant ist aber vor allem, dass die sowohl von AnEryt als auch von Fpin mit Nickel(II) sehr ähnliche Komplexe wie mit Eisen(II) aufgebaut werden, allerdings als Low-Spin- statt High-Spin-Komplex. Dies überrascht, da die Feldaufspaltung des Nickel(II)-Ions im Allgemeinen als etwas kleiner angegeben wird.^[3] Der Grund dafür ist zunächst nicht ersichtlich.

Bemerkenswert ist darüberhinaus, dass die synthetisierten Eisen(II)-, Cobalt(II)- und Nickel(II)-Verbindungen in Feststoff wie in Lösung fast ausschließlich die selbe Farbe aufweisen, trotzdem unterschiedliche Konformationen, Koordinationszahlen und sogar Spinzustände vorliegen. Sie scheint auf einen einzigen d-d-Übergang zurückzuführen zu sein, der sich im Wesentlichen nicht verändert.

4.1.4 Formylphenolato-Komplexe mit Eisen(II), Cobalt(II) und Nickel(II)

Die besser untersuchte Koordinationschemie von Acetylacetonat lässt sich als Vergleich für die von Formylphenolat heranziehen. Hier ist lange bekannt, dass sich bei Ionen wie Eisen(II), Cobalt(II) und Nickel(II) in koordinierenden Lösungsmitteln in der Regel solvensabgeschlossene Oktaeder der Zusammensetzung $[\text{M}^{\text{II}}(\text{acacH}_{-1})_2(\text{Solv})_2]$ bilden.^[121,122] In nichtkoordinierenden Lösungsmitteln oligomerisieren die $[\text{M}^{\text{II}}(\text{acacH}_{-1})_2]$ -Monomere teilweise, mit Eisen(II) liegen zum Beispiel Monomere bis Hexamere vor;^[123] strukturell bekannt ist mit Eisen(II) lediglich ein Dimer,^[124] mit Nickel(II) ein Trimer^[114] und mit Cobalt(II) Trimer und Tetramer.^[125] Die Existenz des (Low-Spin-)Monomers ist für Nickel(II) zumindest in der Gasphase nachgewiesen;^[126] über das Cobalt(II)-Monomer wurde eine kristallographische Studie veröffentlicht, aufgrund fehlender Reproduzierbarkeit und anderer Schwächen der Veröffentlichung ist dessen Darstellbarkeit

allerdings zweifelhaft.^[41,125]

Mit Formylphenolat wurden in den Experimenten ähnliche Phänomene beobachtet. So kristallisieren aus Wasser und Alkoholen die oktaedrischen Diaqua- oder Dialkoholkomplexe von Eisen(II), Cobalt(II) und Nickel(II); das Vorhandensein nennenswerter Mengen der entsprechenden homoleptischen $[M(\text{SaldH}_{-1})_2]$ -Spezies im Lösungsgleichgewicht erscheint unwahrscheinlich, da die Solvensaddition weder kinetisch, etwa durch sterische Hinderung, noch thermodynamisch, zum Beispiel durch hohe Ladungsdichte, verhindert werden würde. Die von YANG veröffentlichte Synthesevorschrift lässt vermuten, dass hier zunächst ebenfalls der Diaqua-Komplex entsteht; die hohen Temperaturen und Reaktionsdauern lassen allerdings letztendlich Eisenoxide und -hydroxide entstehen. Der aus Toluol erhaltene trinukleare Komplex $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{SaldH}_{-1})_3]$ passt ebenfalls gut zu den Erfahrungen der acac-Chemie.

Mit Cobalt(II) gelang es, $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{SaldH}_{-1})_3]$ zu kristallisieren. Es werden zunächst orange Pulver erhalten, die nach der Elementaranalytik zu urteilen noch etwa 0.2 Moleküle Lösungsmittel pro Komplexmolekül enthalten; diese können aber im frischen Zustand gut umkristallisiert werden. Dieser trinukleare Komplex ist ebenfalls erste bekannte homoleptische Formylphenolat-Komplex dieses Metalls. Er zeigt die Ähnlichkeit zur Eisen(II)-Chemie und wiederum zur Acetylacetonat-chemie.

Im Gegensatz dazu konnten mit Nickel(II), wohl aufgrund der geringen Neigung zur Bildung von Einkristallen einer Spezies, aus nichtkoordinierenden Lösungsmitteln nur Pulver gewonnen werden. Jedoch deutet vieles daraufhin, dass auch hier eine oligomere Spezies entsteht. Dazu passt auch die erhaltene Kristallstruktur von $[\text{Ni}_2^{\text{II}}(\text{EtOH})_2(\mu\text{-SaldH}_{-1})_2(\text{SaldH}_{-1})_2]$, die als teilweise solvatisiertes Dimer aufgefasst werden kann.

Bei der Betrachtung der trinuklearen Komplexe stellt sich die Frage nach ihrer magnetischen Ordnung. Zu diesem Punkt wurden keine Untersuchungen angestellt; es steht jedoch zu vermuten, dass hier eine magnetische Kopplung vorhanden sein könnte. Die O–Fe–O-Winkel im $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{SaldH}_{-1})_3]$ betragen beispielsweise durchschnittlich 84.4° , die im $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{SaldH}_{-1})_3]$ 85.7° . Die Abweichung vom rechten Winkel ist also wahrscheinlich ausreichend, um in beiden Komplexen Superaustausch zuzulassen und eine gewisse antiferromagnetische Kopplung zu beobachten.

4.2 Computerchemische Berechnungen

4.2.1 Berechnungen an präparativ erhaltenen Komplexen

Die Wahl einer geeigneten Basissatzkombination bereitete keine Schwierigkeiten, da genau eine Möglichkeit die geringste Abweichung von den experimentellen Werten ergab. Es bestätigte sich dabei allerdings auch das bekannte Phänomen, dass nicht unbedingt der größte Basissatz die

besten Ergebnisse mit sich bringt. Die Wahl des Funktionals folgte hingegen einem Kompromiss. Im Ganzen kann das gewählte theoretische Niveau als gut validiert betrachtet werden.

Scankurven der AnEryt- und Ethd-Komplexe

Die erhaltenen Scankurven der Anhydroerythritolato- und Ethandiolatokomplexe sind untereinander recht ähnlich, was deutlich macht, dass der Oxolanring keinen nennenswerten Einfluss auf die Struktur des Komplexes ausübt. Insgesamt sind die Energieunterschiede zwischen *T*-4- und *SP*-4-Konformation klein, was darauf schließen lässt, dass sich sterische Abstoßung und elektronische Stabilisierung auf beiden Seiten nahezu kompensieren. Die besonders flachen Bereiche der Hyperflächen in der Nähe der planaren Konformation bewirken außerdem, dass hier ohne weiteren Energieaufwand verschiedene Torsionen eingestellt werden können, was auch den deutlichen Einfluss der sekundären Wechselwirkungen erklärt.

Das Lösungsmittelmodell stabilisiert die *SP*-4-Konformation zusätzlich, weil es hilft, die Coulomb-Kräfte zwischen den Liganden abzumildern. Ein Wechsel des Lösungsmittels zu Dimethylsulfoxid ändert nichts am Energieprofil, so dass die im Experiment beobachtete Farbänderung zu roten Lösungen hier nicht erklärt werden kann.

Die elektronische Konfiguration der *SP*-4-Diolatoferrat-Komplexe entspricht der bereits für Gillespit gefundenen. Die Doppeltbesetzung des d_{z^2} -Orbitals macht deutlich, dass dieses energetisch günstiger ist als die d_{xz} - und d_{yz} -Orbitale. Dies könnte mit dem Auftreten von π -Bindungen bei Letzteren zusammenhängen.^[70,127]

Bei Betrachtung der von TPSSh, OLYP und BP86 vorhergesagten Spinzustände fällt auf, dass BP86 und TPSSh beide den Low-Spin-Zustand fälschlicherweise für deutlich stabiler halten. Während bekannt ist, dass DFT-Funktionale die Energieunterschiede zwischen verschiedenen Spinzuständen eines Moleküls falsch einschätzen, wurden TPSSh und OLYP als geeignet beschrieben.^[105,128] OLYP sagt beide Zustände als im *SP*-4-Minimum immerhin als isoenergetisch voraus. Es ist allerdings anzumerken, dass im Experiment keinerlei Hinweise auf Spin-Crossover-Phänomene gefunden wurden, die einen sehr geringen Energieunterschied zwischen High-Spin- und Intermediate-Spin belegen könnten.

4.2.2 TDDFT-Berechnungen

Die für das Bis(ethandiolato)ferrat(II)-Anion berechneten Absorptionswellenlängen des Vis-Übergangs zeigen eine gute Übereinstimmung mit den Messungen am kristallisierten Ethandiolat-Komplex. Bei Betrachtung der beteiligten Orbitale, insbesondere derer der NTO-Rechnungen, besteht kein Zweifel, dass es sich bei den beobachteten Vis-Absorptionsbanden um den bereits bei Gillespit gefundenen Übergang handelt. Dieser sollte aufgrund der quantenmechanischen Aus-

wahlregeln für die Absorption eines Photons keine Intensität aufweisen („Laporte-Verbot“ bei gleicher Parität); in der Rechnung wird dementsprechend für die Konformation mit $\zeta = 0$ keine Absorptionsintensität gefunden.

In Abhängigkeit des Diederwinkels passen die gefundenen Wellenlängen auch gut zu den Anhydroerythritolat-Komplexen und sogar den beiden Gillespit-Phasen. Die etwas willkürliche erscheinende Wahl der Berechnungsparameter (nur C_2 -Konformation, Optimierung ohne Lösungsmittelmodell) macht allerdings auch deutlich, dass hier wahrscheinlich signifikante Fehlerkompensationseffekte auftreten. Dass die TDDFT-Berechnungen mit Dimethylsulfoxid statt Wasser als Lösungsmittel zu den gleichen Absorptionsspektren führen, bietet ebenfalls keine Erklärung für die im Experiment beobachteten, roten statt violetten Dimethylsulfoxid-Lösungen.

Vergleicht den durch die TDDFT gefundenen Zusammenhang der Diederwinkel mit den Wellenlängen mit der im präparativen Teil diskutierten Torsions-Absorptionswellenlängen-Korrelation (Abbildung 4.1 auf Seite 95), so wird hier ein ähnlicher Zusammenhang gefunden; die Abhängigkeit ist aber deutlich als exponentiell zu erkennen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.3 dargestellt. Unter der Annahme der Korrektheit der berechneten Absorptionen muss also angenommen werden, dass die AnEryt- und Ethd-Komplexe keine lineare, sondern eine exponentielle Korrelation zwischen Kristallfeldaufspaltung und Torsion aufweisen.

4.2.3 Scankurven von Modellverbindungen

Mangan(II) als Referenz

Der Energieunterschied zwischen planarer und tetraedrischer Konformation (ΔE) ist offensichtlich von mehreren Ligand- und Metallfaktoren abhängig. Wird Mn^{2+} als Zentralmetall betrachtet, so sollte ΔE aufgrund dessen sphärischer Elektronenverteilung nur noch von Ligandcharakteristika abhängen. Am Bedeutendsten sind wahrscheinlich die höhere Ligand-Ligand-Abstoßung im $SP-4$ -Fall (Sterik, Coulomb-Kraft) und die geometrische Eignung zum Aufbau von Elektronenpaarbindungen („Biss“).

Die Ligand-Ligandabstoßung ist nur schwer in einem allgemeingültigen Zahlenwert zu erfassen. Der Biss hingegen ist leicht messbar, etwa als Ligand-Metall-Ligand-Winkel oder als sogenannter „normalisierter Biss“ $d(L-L)/d(M-L)$.^[19] Ein Plot dieses Parameters gegen die ΔE -Werte jedes Liganden ist in Abbildung 4.4 gezeigt. Es ist eine gewisse, aber nur schwache Korrelation zu erkennen, wie es bei Vernachlässigung der Ligand-Ligand-Abstoßung zu erwarten ist.

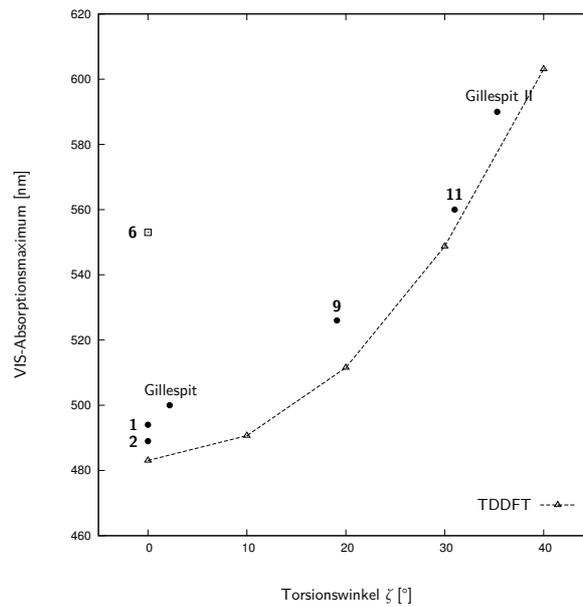


Abbildung 4.3: Korrelation der Vis-Absorption der Diolato-Komplexe mit dem Torsionswinkel ζ in Experiment und TDDFT-Rechnungen.

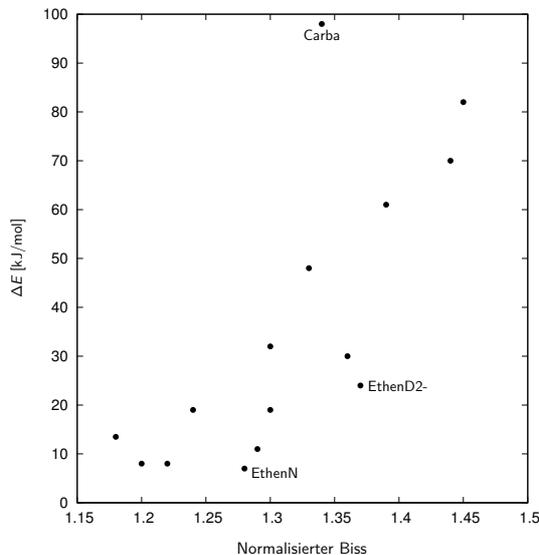


Abbildung 4.4: Korrelation der nötigen Planarisierungsenergie (ΔE) mit dem „normalisierten Biss“ in den 13 berechneten Mangan(II)-Komplexen sowie $[\text{MnF}_4]^{2-}$ und $[\text{MnH}_4]^{2-}$, gemessen bei $\zeta = 45^\circ$. Einige schlecht passende Liganden sind markiert.

Abweichung der Eisen(II)-, Cobalt(II)- und Nickel(II)-Kurven

Bei High-Spin-Eisen(II) erfährt das Quadrat eine etwas größere Ligandenfeldstabilisierungsenergie als das Tetraeder. Dieses destabilisiert außerdem der Jahn–Teller-Effekt. Aufgrund dieser beiden Effekte ist es leicht zu verstehen, dass die planaren Spezies alle deutlich weniger destabilisiert sind als beim Mangan. Welcher Effekt hier welchen Anteil hat, ist nicht ohne Weiteres zu errechnen. Es fällt ins Auge, dass *SP*-4-Komplexe mit anionischen Liganden durch den Metallwechsel deutlich stabilisiert werden. Interpretiert man den Jahn–Teller-Effekt als Abstoßung zwischen d_{z^2} -Orbital und den Ligandatomen, so sollte eine hohe Ladung an Letzteren die Repulsion erhöhen, das Tetraeder destabilisieren und somit ΔE erniedrigen. Aber auch die LFSE könnte durch anionische Liganden wachsen, da diese durch kovalentere Bindungen zu einer stärkeren Aufspaltung führen sollten. Vor dem Hintergrund dieser Überlegungen überrascht die Stabilisierung der GlyOx- und GlyIm-Liganden.

Bei Cobalt(II) ist eine etwas größere Ligandenfeldstabilisierung der *SP*-4-Konformation zu erwarten; einen Jahn–Teller-Effekt im Tetraeder gibt es hingegen hier nicht. Die Liganden zeigen eine Stabilisierung fast aller planaren Komplexe gegenüber den analogen Mangan-Spezies, aber eine geringere als dies beim Eisen der Fall ist. Dies könnte bedeuten, dass die LFSE nicht die

entscheidende Einflussgröße ist, oder zumindest in ihrer Bedeutung hinter dem Jahn–Teller-Effekt des Eisens zurückbleibt. Überraschenderweise sind es andere Liganden als beim Eisen, die die Cobalt-Komplexe als Quadrat stabilisieren: Die Spezies mit Glylm²⁻- und GlyOx erfahren hier die größte Änderung, während zum Beispiel der Carba-Komplex keine Stabilisierung zeigt. Der Grund hierfür ist aus den Rechenergebnissen nicht erkennbar.

Nickel(II)-Quadrate weisen im Kristallfeldmodell die mit Abstand größte LFSE der betrachteten Metalle auf. Außerdem wirkt hier wieder ein Jahn–Teller-Effekt im Tetraeder; da dieser seinen Ursprung in antibindenden Orbitalen hat statt, wie beim Eisen, in nichtbindenden, sollte er besonders stark ausfallen. Erwartungsgemäß zeigen die meisten Komplexe ein Minimum im planaren Fall, Carba bleibt die Ausnahme. Im Bezug auf Mangan sinken die Planarisierungsenergien bei Komplexen mit GlyOx, EthenD²⁻-, Glylm, Glylm²⁻- und EthenN²⁻- am Stärksten, aber auch andere N- und O-Liganden erfahren eine nennenswerte Stabilisierung.

Es könnte erwartet werden, dass bei Abnahme des Atomradius des Metalls der relative Biss des Liganden zunimmt, es also immer besser zum Aufbau eines Tetraeders fähig ist - und dieses daher energetisch stabilisiert wird. In den hier vorgestellten Rechnungen ist dies allerdings nicht zu erkennen; vermutlich ist dieser Effekt schlichtweg nicht groß genug, um sich in Konkurrenz mit den anderen Faktoren bemerkbar zu machen.

Die Relevanz von π -Bindungen

Die DOERRER-Gruppe postulierte die Notwendigkeit von π -basischen Liganden zur Erzeugung von quadratisch-planaren High-Spin-Eisen(II)/Cobalt(II)-Strukturen. Nach der Ligandenfeldtheorie hingegen verkleinert sich bei solchen Liganden die Feldaufspaltung, was gleichzeitig den LFSE-Vorteil des Quadrats bei Eisen(II), Cobalt(II) und Nickel(II) verringern sollte.

In den Scankurven der Mangan(II)-Komplexe sind keine deutlichen Unterschiede im Energieprofil von Liganden wie GlyOx (π -sauer), EthenD²⁻ (π -basisch) oder En (kein π) zu sehen; dies muss so interpretiert werden, dass zumindest im Fall isotroper Elektronenverteilung Tetraeder und Quadrat zur Ausbildung von π -Bindungen im gleichen Maße fähig sind. Von diesen Kurven ausgehend sinken die energetischen Planarisierungskosten der π -basischen Liganden beim Wechsel zum Eisen, Cobalt oder Nickel zwar deutlich, aber im Durchschnitt nicht stärker als die der anderen Liganden. Es fällt sogar auf, dass bei Eisen SP-4-Komplexe mit dem reinen σ -Ligand Carba und bei Cobalt und Nickel die mit der π -Säure GlyOx besonders deutlich stabilisieren.

In der Konsequenz kann ein in Richtung planarer Konformation steuernder Effekt π -basischer Liganden mit den ausgeführten Rechnungen nicht belegt werden. Ein Vorteil gegenüber andersartigen Liganden, oder gar eine Notwendigkeit solcher Wechselwirkungen scheint aber auszuschließen zu sein.

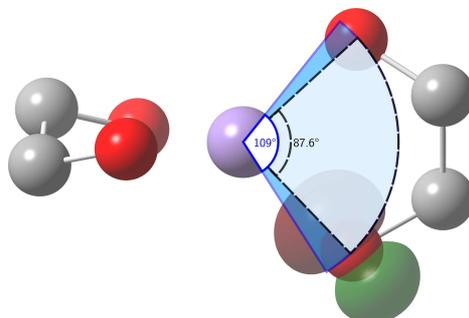


Abbildung 4.5: Visualisierung des Bisswinkels in $[M^{\text{II}}(\text{EthdH}_2)_2]^{2-}$ -Komplexen. Ergebnis einer computerchemischen Rechnung mit Mangan(II), mit Darstellung eines koordinierenden NBO am Sauerstoff. Als Vergleich ist der ideale Tetraederwinkel eingezeichnet.

Die Bedeutung anderer Faktoren

Die ausgeführten Rechnungen können die verschiedenen Wirkfaktoren nicht scharf trennen, sie lassen aber Tendenzen erkennen.

Ligandenfeldstabilisierungsenergie

Die beim Quadrat höhere LFSE scheint einen deutlichen Einfluss zu haben. Die nötige Planarisierungsenergie ist für die hier untersuchten Liganden beim Cobalt im Mittel 18 kJ mol^{-1} geringer als beim Mangan. Noch wichtiger scheint allerdings die Jahn–Teller-Destabilisierung des Tetraeders zu sein: Eisen sollte nur etwa die Hälfte der Cobalt-LFSE aufweisen, die Planarisierung „kostet“ aber sogar durchschnittlich 27 kJ mol^{-1} weniger. Dass bei Nickel, wo die höchste LFSE und ein Jahn–Teller-Tetraeder auftreten, 41 kJ mol^{-1} gespart werden, passt gut ins Bild.

Biss

Wichtig für die Synthese quadratisch-planarer High-Spin-Eisen(II)/Cobalt(II)- oder auch Nickel(II)-Komplexe scheint des Weiteren ein kleiner Biss des Liganden zu sein, da dieser (wie beim Mangan zu erkennen) unabhängig von der d^n -Konfiguration für eine Destabilisierung des Tetraeders sorgt. Liganden, die Chelat-Fünfringe statt der hier diskutierten Chelat-Sechsringe aufbauen, könnten einen noch kleineren Biss aufweisen und SP -4-Konformationen weiter stabilisieren.

Vergleicht man die bei CIRERA angegebenen, theoretischen Idealwerte des normalisierten Bisses für Tetraeder und Quadrat^[19] (vergleiche auch Abschnitt 1.3.4) mit den Werten der Korrelati-

on in Abbildung 4.4 auf Seite 108, so wird deutlich, dass der passende Biss zwar ein notwendiges, aber kein hinreichendes Kriterium ist. So weist zum Beispiel Glylm²⁻ im Mangan(II)-Komplex zwar einen nahezu idealen Biss auf (1.39 statt 1.41), das Minimum dieses Komplexes wird natürlich trotzdem im Tetraederfall gefunden. Andererseits weist trotz der Bandbreite der betrachteten Liganden keiner einen Biss auf, der dem *T*-4-Idealwert 1.63 nahekommt. Das Unvermögen vieler Liganden, einen 109°-Winkel aufzuspannen, ist in Abbildung 4.5 an NBO-Orbitalen des tetraedrischen [Mn^{II}(EthdH₂)₂]²⁻-Komplexes verdeutlicht.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Diese Arbeit befasst sich, ausgehend von den PIOTROWSKI'schen Anhydroerythritolato- und DOERRER'schen Perfluorpinakolatokomplexen, mit der Koordinationschemie von High-Spin-Eisen(II), -Nickel(II) und -Cobalt(II). Diese waren, neben einigen wenigen Low-Spin-Komplexen, die ersten Bis(diolato)-Komplexe dieser Metalle, weswegen auch die Chemie dieser Verbindungen untersucht wurde. Zusätzlich wurde das Verhalten des Salicylaldehyd-Anions Formylphenolat untersucht, um angesichts einiger zurückgezogener Veröffentlichungen mehr Klarheit über dessen Komplexchemie zu gewinnen.

Anhydroerythritolat, Ethandiolat, Perfluorpinakolat und Phenanthren-9,10-diolat

Die (verzerrt) quadratisch-planaren Anhydroerythritoltoferrate und -nickelate konnten inklusive der magnetischen Analytik gemäß der Literatur reproduziert werden. Hierfür müssen aufgrund der ungünstigen Gleichgewichtslage große Ligandüberschüsse in einer stark basischen Reaktionslösung eingesetzt werden.

Nach dieser Methodik wurden sodann zwei neue, violette Ferratkomplexe dieses Anions synthetisiert und analysiert: $\text{Na}_2[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{AnErytH}_{-2})_2] \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{Cs}_2[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{AnErytH}_{-2})_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O} \cdot 2 \text{DMSO}$. Deren Röntgenstrukturanalyse zeigt, dass diese nun eine Koordinationsfigur mit zwei leicht gegeneinander verkippten Chelatliganden aufweisen (Torsion jeweils 19°). Computerchemische Analysen ergaben, dass die Potentialkurve zwischen etwa 5 und 30° sehr flach ist und diese Strukturen weitgehend den Minimumsstrukturen in Lösung entsprechen. Mit dem noch basischeren Liganden Ethandiolat wurde ein analoger Komplex dargestellt, $\text{Na}_2[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{EthdH}_{-2})_2] \cdot 6 \text{Ethd}$. Dieser weist eine Verkippung von 31° in der Koordination sowie die gleiche Farbe auf. Dies beweist, dass die Oxolanringe obiger Komplexe keinen entscheidenden Einfluss auf den Komplex haben; Simulationsrechnungen stützen diesen Befund. Diese drei Komplexe konnten nicht magnetisch untersucht werden, sie weisen aber sehr ähnliche Fe–O-Bindungslängen wie die PIOTROWSKI-Komplexe auf. Zusätzlich wurde mit der Evans-Methode festgestellt, dass in allen Mutterlaugen High-Spin-Eisen(II) vorliegt.

Im Vergleich der AnEryt- und Ethd-Komplexe mit dem Mineral Gillespit wurde ein Zusammenhang zwischen Torsionswinkel und der Wellenlänge der Bande im VIS-Bereich des Absorptionsspektrums gefunden. TDDFT-Analysen errechneten einen exponentiellen Zusammenhang,

und ordneten der Absorption einen $d_{z^2} \rightarrow d_{xy}$ -Übergang zu, wie er für Gillespit auch in der Literatur vermutet wurde. Aus dieser Korrelation kann die Torsion der Komplexe in Lösung zu etwa 25° (AnEryt in Wasser), nahe 0° (AnEryt in Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid) und 24° (Ethd in Ethanol) abgeschätzt werden.

Perfluorpinakol wurde verwendet, um einen weiteren Eisen(II)-Komplex mit Bis(diolato)-Koordinatation aufzubauen: $\text{Li(PPN)[Fe}^{\text{II}}(\text{FpinH}_{-2})_2]$ weist im Gegensatz zum planaren DOERRER-Komplex eine Struktur zwischen Quadrat und Tetraeder auf (Torsion 46°); bei Gültigkeit der vorher gefundenen Korrelation sollte in der Mutterlauge eine Spezies mit ähnlicher Verdrehung vorliegen (42°).

Das Zentralmetall Cobalt(II) baut mit Anhydroerythritolat hingegen einen High-Spin-Komplex mit Penta- statt Tetrakoordinatation auf: $\text{Na}_3[\text{Co}^{\text{II}}(\text{AnErytH}_{-2})_2(\text{OH})] \cdot 2 \text{H}_2\text{O} \cdot 3 \text{MeOH}$ wurde in Form violetter Kristalle erhalten, indem die bei Eisen(II) erfolgreiche Synthesestrategie auch hier angewandt wurde. Die Koordinationsfigur entspricht laut Strukturanalyse am Besten der trigonale Bipyramide. Die Bindungslängen liegen im typischen High-Spin-Bereich; an Lösungen der Stöchiometrie $\text{Co} : 2 \text{AnEryt} : 4 \text{Base}$ konnte gezeigt werden, dass hier ebenfalls ein High-Spin-Komplex vorliegt.

Des Weiteren wurde versucht, nach dem Vorbild von WIEGHARDT durch Reduktion von Diketonen mit Natrium Endiolato-Cobalt(II)-Komplexe zu synthetisieren. Mit den Edukten Diacetyl und 1,2-Cyclopentandion konnten keine Komplexe gewonnen werden, mit Benzil war zumindest die Charakterisierung der Prokulte nicht erfolgreich, es konnten auch keine Einkristalle erhalten werden. Mit 9,10-Phenanthrenchinon hingegen wurde zunächst eine grüne, paramagnetische Dimethoxyethan-Lösung erhalten und aus dieser schließlich der rote Komplex $\text{Na}_4[\text{Co}_2^{\text{II}}(\mu\text{-PhandH}_{-2})_2(\text{PhandH}_{-2})_2] \cdot 7.5 \text{DME}$ kristallisiert. Er zeigt eine zweikernige Struktur, in deren Innerem zwei Cobaltatome mit vier Alkoxidosauerstoff- und zwei Natriumatomen einen Kubus aufbauen. An jedes Cobaltatom koordiniert noch ein weiteres Diolat, so dass die Metallatome pentakoordiniert sind. Die Bindungslängen lassen auf einen High-Spin-Zustand schließen, in der Mutterlauge konnte dieser sogar nachgewiesen werden; aufgrund der anderen Farbe muss aber in der Lösung eine andere Spezies vermutet werden, etwa das entsprechende „monomere“ Dianion. WIEGHARDT hatte mit einem sterisch etwas anspruchsvolleren Diketon eine einkernige Low-Spin-Verbindung erhalten; es kann also daraus geschlossen werden, dass vermutlich Bis(endiolato)-Cobalt(II)-Komplexe eine Neigung zur Aufweitung ihrer Koordination, verbunden mit einem Spinzustandswechsel, besitzen.

Mit Perfluorpinakolat hingegen können wiederum, wie bereits anhand von einer Verbindung von Doerrer beschrieben wurde, Tetrakoordinationskomplexe synthetisiert werden: $\text{Li(PPN)[Co}^{\text{II}}(\text{FpinH}_{-2})_2] \cdot 4 \text{MeOH}$, $\text{Na}_2[\text{Co}^{\text{II}}(\text{FpinH}_{-2})_2] \cdot 4 \text{DME}$ und $(\text{PPN})_2[\text{Co}^{\text{II}}(\text{FpinH}_{-2})_2] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ konn-

ten erfolgreich kristallisiert und charakterisiert werden. Computerchemische Rechnungen zeigen, dass planare Komplexe von Cobalt(II) mit Perfluorpinakolat, aber auch anderen Liganden, nur wenig gegenüber dem Tetraeder destabilisiert sind, so dass Koordinationsfiguren auf dem gesamten Umwandlungspfad von $SP-4$ zu $T-4$ zu erwarten sind. Wie leicht die tatsächliche Minimumsstruktur in dieser Beziehung noch zu verändern ist, kann an den vier diskutierten $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{FpinH}_{-2})_2]^{2-}$ -Komplexen erkannt werden: Hier sorgen Unterschiede in der Kristallpackung, allen voran wohl Kation-Anion-Kontakte, dafür, dass Ligandtorsionen zwischen 0 und 56° realisiert werden.

Im Falle von Nickel(II) wurde $\text{Li}_2[\text{Ni}(\text{AnErytH}_{-2})_2] \cdot 6 \text{ Ethd}$ gemäß der Literatur reproduziert und zusätzlich nach der selben Methodik $\text{Na}_2[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{AnErytH}_{-2})_2] \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ synthetisiert. Dieses liegt laut magnetischer Analytik im Low-Spin-Zustand vor, durch Vergleich der Strukturparameter kann dies auch den anderen Anhydroerythritolatonickelat(II)-Komplexen zugeschrieben werden. Ein Perfluorpinakolatokomplex von Nickel(II) ist literaturbekannt, es handelt sich ebenfalls um eine quadratisch-planare Low-Spin-Spezies. Überraschenderweise sind sämtliche beschriebenen Nickel(II)-Komplexe, wie auch die Eisen(II)-Komplexe, dunkelviolett; es ist zu vermuten, dass dies auf die gleiche Absorption im VIS-Bereich zurückzuführen ist, die sich trotz der Änderung von Metall und Spinzustand nicht wesentlich unterscheidet.

Formylphenolat

Die beobachtete Koordinationschemie des 2-Formylphenolatoliganden entspricht weitgehend der des gut untersuchten Acetylacetonatoliganden. Die von YANG veröffentlichte und später zurückgezogene Synthese von monomerem High-Spin- $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{SaldH}_{-1})_2]$ aus Wasser und Ethanol widerspricht also der Erwartung, und folgerichtig konnte in allen Reproduktionsversuchen und Variationen nur die Entstehung von Eisen(III)-oxiden oder -hydroxiden beobachtet werden. Bei vorsichtigerer Reaktionsführung wurde durch Kristallisation die Bildung von $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{Solv})_2(\text{SaldH}_{-1})_2]$ mit $\text{Solv} = \text{H}_2\text{O}, \text{MeOH}, \text{EtOH}$ nachgewiesen werden. In nichtkoordinierenden Lösungsmitteln sollten im Analogieschluss zur acac-Chemie Oligomere von $[\text{M}^{\text{II}}(\text{SaldH}_{-1})_2]$ vorliegen; strukturelle Nachweise gab es für Eisen, Cobalt und Nickel bislang nicht. Es gelang, $[\text{Fe}_3^{\text{II}}(\mu\text{-SaldH}_{-1})_6]$ und $[\text{Co}_3^{\text{II}}(\mu\text{-SaldH}_{-1})_6]$ darzustellen und in Form schwarzer Nadeln beziehungsweise roter Rauten zu kristallisieren; dies sind nach $[\text{Cu}(\text{SaldH}_{-1})_2]$ zugleich die ersten strukturell bekannten homoleptischen Formylphenolatokomplexe.

Computerchemie

Um das Auftreten der beobachteten Koordinationsfiguren besser zu verstehen, wurden weitere computerchemische Berechnungen mithilfe der Dichtefunktionaltheorie durchgeführt. High-Spin- $[\text{Mn}^{\text{II}}\text{L}_2]$ -Komplexe mit 13 Liganden wurden als Tetraeder und planarer Komplex optimiert und das Energieprofil der Umwandlung der Figuren ineinander berechnet. An diesen LFSE-freien

Komplexen wurden die Koordinationspräferenzen der Liganden diskutiert. Es kann erkannt werden, dass neben der (hier nicht quantifizierbaren) sterischen Abstoßung der Biss des Liganden eine entscheidende Rolle spielt. Ein nennenswerter Einfluss von π -Bindungen, wie von Doerrert postuliert, ist hingegen nicht herauszulesen.

Daraufhin wurden die „energetischen Planarisierungskosten“ der 13 analogen Eisen(II)-, Cobalt(II)- und Nickel(II)-Komplexe berechnet, um den Einfluss der jeweiligen anisotropen Elektronenverteilung der Metalle im Vergleich zum Mangan(II) herauszuarbeiten. Es zeigt sich, dass wahrscheinlich vor allem der Jahn–Teller-Effekt, der tetraedrische Strukturen von Fe^{2+} und Ni^{2+} destabilisiert, planare Konformationen ermöglicht, während die Ligandenfeldstabilisierungsenergie einen kleineren Einfluss hat; so haben viele der Eisen- und Nickelkomplexe ihr Minimum auf der *SP-4*-Seite, während für Cobalt(II) oft eine (im Rahmen der Rechengenauigkeit) ausgeglichene *SP-4–T-4*-Energiebilanz vorliegt.

Schlussfolgerungen

Aus den synthetisierten und computerchemisch berechneten Tetrakoordinationskomplexen lässt sich bezüglich ihrer konformationellen Minimumstrukturen schlussfolgern:

- Quadratisch-planare Komplexe können nur dann entstehen, wenn die sterische Abstoßung der Liganden untereinander gering ist. Diese kann auch durch Kation-Überbrückungen, intermolekulare Wasserstoffbrücken oder Ähnliches verringert werden. Es gilt außerdem zu bedenken, dass bei monodentaten Liganden vier abstoßende Wechselwirkungen auftreten, während sich bei Chelatliganden nur noch zwei auswirken.
- Viele Liganden, die bei der Komplexbildung Chelat-Fünfringe aufbauen, sind nicht in der Lage, einen Tetraederwinkel vollständig zu überspannen; anders ausgedrückt, ihr Biss ist zu klein. Je kürzer das Ligandenrückgrat, desto mehr wird der Tetraeder destabilisiert, desto leichter ist eine planare Struktur zu erreichen.
- Während die beiden genannten Gesichtspunkte wichtige Faktoren sind, sind sie zum Beispiel bei Mangan(II)-Komplexen nicht hinreichend, um das Minimum in der Nähe der *SP-4*-Struktur zu finden. Die Stabilisierung des Quadrats durch anisotrope Elektronenverteilung, im Ligandenfeldmodell LFSE genannt, liefert einen weiteren Beitrag. Sie ist besonders groß für d^2-d^4 und d^7-d^9 , sowie in Low-Spin-Komplexen.
- Für die Konfigurationen d^1 , d^3 , d^4 , d^6 , d^8 und d^9 ist das (ideale) High-Spin-Tetraeder Jahn–Teller-instabil, was es gegenüber dem Quadrat weiter destabilisiert.
- Eine weitere Einflussgröße sind Kristallpackungseffekte beziehungsweise sogenannte „sekundäre Wechselwirkungen“: Durch Solvatation, Kation-Anion-Kontakte, Wasserstoffbrü-

cken und wahrscheinlich viele weitere Wechselwirkungen kann das Minimum auf einer bereits flachen Hyperfläche noch deutlich verschoben werden.

Daraus ergibt sich, dass die ungewöhnlich erscheinenden (verzerrt-)planaren Koordinationsfiguren von Gillespit und Eudialyt, aus den Arbeiten von Piotrowski, Doerrer oder aus dieser Dissertation auf gut bekannten Mustern beruhen, die nur in einer unerwarteten Kombination aufeinandertreffen. Dies ist vor allem der Tatsache zuzuschreiben, dass Komplexe von Schwachfeldliganden häufig Oktaeder bilden und die hier diskutierten Diolatoliganden, überwiegend wohl wegen ihrer starken Basizität, noch kaum untersucht sind.

Ausblick

Hinsichtlich der durchgeführten computerchemischen Analysen bleibt zu erwähnen, dass je nach Metall unterschiedliche Liganden von der Planarisierung profitierten. Es liegt nahe, zu vermuten, dass dies mit aufgebauten π (-Rück)-Bindungen zusammenhängt, die sich bei Mangan(II) noch nicht konformationsabhängig zeigten. Um diese Vermutung zu untersuchen, sollten weitere Analysen durchgeführt werden. Zusätzlich wäre es sinnvoll, die aus den hier untersuchten Komplexen gezogenen Schlussfolgerungen weiter zu verallgemeinern, indem sie an weiteren Liganden und Metallionen überprüft werden. Es könnte insbesondere lehrreich sein, Liganden mit noch kleinerem Biss einzusetzen, etwa vicinale Diole.

Auch manche der in dieser Arbeit vorgestellten Komplexe könnten bei näherer Untersuchung noch interessante Effekte aufweisen; so deuten zum Beispiel computerchemische Rechnungen an, dass analoge Intermediate-Spin-Komplexe energetisch nicht sehr weit entfernt sein sollten, was zum Beispiel Spin-Crossover-Phänome ermöglichen könnte. Die vorgestellten mehrkernigen Komplexe weisen darüberhinaus Strukturmerkmale auf, die das Auftreten von magnetischer Kopplung realistisch erscheinen lässt; dies könnte bedeuten, dass vielleicht antiferromagnetische Wechselwirkungen zu beobachten wären, wie sie für funktionelle Materialien wie auch für die Grundlagenforschung begehrt sind.

6 Experimenteller Teil

6.1 Analytische Methoden und Datenverarbeitung

Ausbeuteberechnung: Die Ausbeuten beziehen sich auf die im Unterschuss eingesetzte Komponente und sind nicht optimiert. Bei Präparaten, die nicht als Ausgangsstoff für weitere Versuche dienen, wurde die Kristallisation bei 30 % abgebrochen; in diesen Fällen wird keine Ausbeute angegeben.

Kernmagnetische Resonanzspektroskopie: Die NMR-Messungen wurden von Christine Neumann und Peter Mayer auf Spektrometern des Typs *Jeol Eclipse 270*, *Jeol Eclipse 400* und *Jeol Ex 400* gemessen. Die gemessenen chemischen Verschiebungen δ beziehen sich in allen Fällen auf das verwendete Lösungsmittel („solvent residual peak“ nach GÖTTLIEB^[129] und FULMER^[130]). Die Evans-Methode^[15] wurde mithilfe einer abgeschmolzenen Kapillare des reinen Lösungsmittels, versetzt mit dem selben inerten Sondenmolekül wie die Probe (meist 5 % Aceton oder Cyclohexan), durchgeführt. Das magnetische Moment wurde nach

$$\mu_{\text{eff}} = \sqrt{\frac{1}{2 \times 10^9} \frac{k}{N_A \mu_0 \mu_B^2} \frac{T \delta \nu}{c}} = 4.37 \times 10^{-2} \sqrt{\frac{T \Delta \nu}{c}} \quad (6.1)$$

berechnet (k : Boltzmann-Konstante, N_A : Avogadro-Konstante, μ_0 : magn. Feldkonstante im Vakuum, μ_B : Bohrsches Magneton, $\Delta \nu$: Evans-NMR-Verschiebung in ppm; Formel nach GRANT,^[16] modifiziert um den Faktor $\sqrt{1/2}$ wegen der in supraleitenden NMR-Geräten zum magnetischen Feld parallelen Probenausrichtung).

Massenspektrometrie: Die Aufnahme von Massenspektren wurde von Brigitte Breitenstein und Armin Andres auf einem *Jeol MStation JMS 700*-Spektrometer durchgeführt. Als Methoden wurden DEI mit einer Ionisierungsenergie von 70 eV und FAB mit 3-Nitrobenzylalkohol als Matrix gewählt. Die zuordbaren Peaks wurden auf die Intensität 100 normiert als „m/z-Wert“ angegeben.

EDX: Elektronenmikroskopische Aufnahmen und EDX-Spektroskopie wurden von Christian Minke auf einem *Jeol JSM-6500F* mit *Oxford Instruments*-Detektor durchgeführt. Die Pro-

benoberfläche wurde hierfür mit Kohlenstoff beschichtet.

Infrarot-Spektroskopie: Die IR-Spektren wurden eigenhändig auf einem Spektrometer des Typs *Jasco FT/IR-460 Plus* aufgenommen. Die Substanzen wurden ohne Präparation auf die ATR-Einheit des Geräts aufgebracht. Zur Charakterisierung der Intensität der Absorptionsbanden werden die Abkürzungen s (*strong*), m (*medium*), und w (*weak*) verwendet.

UV/VIS-Spektroskopie: Flüssige Proben wurden in Quartzglas-Küvetten (Spezifikation Q, QW oder QX) der Dicke 1 cm oder 1 mm in einem *Cary 50 Conc UV-Visible-Spectrophotometer* gemessen. Die Messwerte wurden um die Absorption von Küvette und reinem Lösungsmittel korrigiert. Feste Proben wurden als dünne Schicht zwischen zwei Glasplatten fixiert und mithilfe einer *Labsphere DRA-CA-5500*-Photometerkugel in einem *Cary 500 Scan UV-Vis-NIR-Spectrophotometer* die diffuse Remission (Reflexion) gemessen und um die Werte der Glasplatten korrigiert. Die Kurve wurden mithilfe der Kubelka-Munk-Funktion^[131]

$$k/s = \frac{(1 - R)^2}{2R} \quad (6.2)$$

umgerechnet, um mit Absorptionsexperimenten vergleichbar zu sein (R : Remissionsgrad, k : Absorptionskoeffizient, s : Streukoeffizient). Die Absorptionsmaxima wurden manuell bestimmt.

Elementaranalytik: Die CHN-Analysen wurden im mikroanalytischen Labor von Gertraut Käser und Susanne Sauerer auf dem Gerät *Haereus Elementar Vario EL* durchgeführt. Der Halogengehalt wurde von Robert Eicher auf dem Gerät *Metrohm Titroprocessor 686* durchgeführt.

Röntgenstrukturanalysen wurden eigenhändig oder von Dr. Peter Mayer auf Drehanoden-Diffraktometern des Typs *Enraf Nonius Kappa CCD* und *Bruker D8 Venture* mit Mo-K $_{\alpha}$ -Strahlung angefertigt. Die Strukturlösung erfolgte mit direkten Methoden. Bei der Strukturverfeinerung wurden Differenz-Fourier-Rechnungen nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen die Differenz der quadrierten beobachteten und berechneten Strukturfaktoren ($F_o^2 - F_c^2$) eingesetzt. Hierbei kamen die Softwarepakete *SHELX-97*^[132] und

PLATON^[133] zum Einsatz. Die angegebenen Gütefaktoren sind wie folgt definiert:

$$R(F) = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|} \quad (6.3)$$

$$R_{\text{int}} = \frac{\sum |F_o^2 - \langle F_o \rangle^2|}{\sum F_o^2} \quad (6.4)$$

$$wR(F^2) = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum w(F_o^2)^2}} \quad (6.5)$$

$$S = \sqrt{\sum \frac{w(F_o^2 - F_c^2)^2}{N_{\text{hkl}} - N_{\text{Parameter}}}} \quad (6.6)$$

Die Wichtungsfaktoren w und P sind dabei wie folgt definiert:

$$w = \frac{1}{\sigma^2(F_o^2) + (0.02P)^2} \quad (6.7)$$

$$P = \frac{\max(F_o^2, 0) + 2F_c^2}{3} \quad (6.8)$$

Die Werte der Parameter x und y wurden gemäß *SHELXL-97* so gewählt, daß die Varianz von $w(F_c^2/F_o^2)$ über verschiedene, bezüglich ihrer Intensität geordnete Reflexgruppen möglichst gering ist.

Der Koeffizient U_{eq} ist als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors definiert:

$$U_{\text{eq}} = \frac{1}{3} \left(\sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 U_{ij} a_i a_j a_i^* a_j^* \right) \quad (6.9)$$

Der Wert von „shift/error_{max}“ gibt die maximale Parameterverschiebung dividiert durch die Standardabweichung im letzten Verfeinerungszyklus an.

Suszeptibilitäts-Messungen wurden von Wolfgang Bauer, Daniel Bichler und Markus Tegel an einem *Quantum-Design MPMS-XL5*-SQUID-Magnetometer mit 5-T-Magneten bei einer

Feldstärke von 500 G im Temperaturbereich von 10 bis 300 K durchgeführt. Die Proben wurden in Gelatinekapseln präpariert und die Messdaten um die Magnetisierung des Probenhalters und den Diamagnetismus der Liganden korrigiert. Letzterer wurde durch $\chi_D = -0.5M \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ angenähert (M : molare Masse).^[134] Das effektive magnetische Moment μ_{eff} berechnet sich durch:

$$\mu_{\text{eff}} = \sqrt{3k/N_A \mu_B^2 \chi_M T} = 2.83 \sqrt{\chi_M T} \quad (6.10)$$

(N_A : Avogadro-Konstante, k : Boltzmann-Konstante, μ_B : Bohrsches Magneton). Trägt man μ_{eff} gegen die Temperatur auf, kann der Gesamtspin S der Probe ermittelt werden, da μ_{eff} dem „*spin-only*“-Erwartungswert μ_S entspricht, wenn die Bahnanteile am magnetischen Moment vernachlässigbar sind (näherungsweise gültig für $3d^6$ -Ionen). Den „*spin-only*“-Erwartungswert erhält man aus der Beziehung:

$$\mu_S = g \sqrt{S(S+1)} \quad (6.11)$$

($g = 2.0023$: Landé-Faktor).

3D-Strukturvisualisierung wurden mit den Programmen *SCHAKAL 99*,^[135] *ORTEP-3 for Windows*, *POV-Ray 3* und *GaussView 5*^[136] erstellt. Falls nicht anders angegeben, repräsentieren Schwingungsellipsoide eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %.

Strukturanalyse und die Messung der Torsionswinkel ζ wurden mit der Software *Mercury* durchgeführt. *Shape measures*, *polyhedral interconversion coordinates* und die *path deviation* wurden mit dem Programm *SHAPE 2.0* berechnet.^[137]

Datenanalyse und Plotting wurde mit *LibreOffice*, *Gnuplot* und *G3Data* vorgenommen.

Dokumenterstellung dieser Arbeit erfolgte mit L^AT_EX mittels *pdfTeXk*, *Kile*, *BibTeX* und *JabRef*. Rastergraphiken wurden mithilfe von *GIMP*, Vektorgraphiken mit *Inkscape* erstellt. Strukturzeichnungen wurden mit *ChemDraw 10* angefertigt.

6.2 Arbeitstechniken und Reagenzien

6.2.1 Allgemeine Arbeitstechniken

Sämtliche Versuche wurden, soweit nicht anders vermerkt, mithilfe der Schlenktechnik unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss durchgeführt. Glasgeräte wurden zunächst unter Feinvakuum

(1×10^{-2} mbar) sekuriert, die Versuche dann im geschlossenen Gefäß oder mithilfe der Gegenstromtechnik unter Argonatmosphäre (Reinheitsgrad N50, Air Liquide GmbH) durchgeführt. Die für die Analytik benötigten Proben wurden ebenfalls unter Argon abgefüllt. Die angegebenen Ausbeuten beziehen sich auf die im Unterschuss eingesetzte Komponente und wurden nicht optimiert.

6.2.2 Präparation der Lösungsmittel

Organische Lösungsmittel wurden von gelöstem Sauerstoff befreit, indem sie unter Argonatmosphäre 5 min unter Rückfluss erhitzt wurden. Durch Wasser wurde aufgrund der geringeren Sauerstofflöslichkeit lediglich unter Rühren 5 min Argongas geleitet. Die letztere Methode liefert bereits vergleichbare Ergebnisse wie die aufwändige *Freeze-Pump-Thaw*-Methode.^[138] Alle Lösungsmittel wurden nach dem Entgasen zur Trockenhaltung mit bei 110 °C ausgeheiztem Molsieb einer geeigneten Porengröße^[139] versetzt und unter Argon gelagert. Aufgrund der höheren Löslichkeit von Argon müssen die Lösungsmittel auch bei kurzem Sauerstoffkontakt nicht erneut entgast werden.^[140]

6.2.3 Reagenzien

Die folgenden Chemikalien wurden für die beschriebenen Experimente eingesetzt. Lösungsmittel wurden, wie oben beschrieben, nachgetrocknet und entgast; Alle Anderen wurden, soweit nicht anders angegeben, ohne weitere Aufreinigung und ohne ihre Reinheit rechnerisch zu berücksichtigen verwendet.

Name	Spezifikation	Hersteller	Anmerkung
<i>Edukte</i>			
Acetonitril	99.8 %	VWR	
Amberlite IR-120	-	Merck	
1,4-Anhydroerythrit	95 %	Sigma-Aldrich	0)
Caesiumhydroxid-Monohydrat	99.5 %	Acros Organics	
Chloroform-d	99.8 %	Eurisotop	
Cobalt, gepulvert	≥ 98.5 %	Sigma-Aldrich	
Cobalt(II)-chlorid-Hexahydrat	99 %	Merck	
Cobalt(II)-chlorid wasserfrei			1)
Cobalt(II)-triflat-Dimethanol			2)

6 Experimenteller Teil

Eisen, gepulvert	≥98.5 %	Sigma-Aldrich	
Eisen(II)-chlorid-Tetrahydrat	≥99 %	Fluka	
Eisen(II)-triflat-Dimethanol			3)
Erythrit	99 %	abcr	
Essigsäure	>99 %	Verschiedene	
Essigsäureanhydrid	≥99 %	Acros Organics	
Ethylenglycol	zur Synthese	Verschiedene	
Kaliummethanolat, Lösung in Methanol	25 %	Sigma-Aldrich	
Lithium	-	Merck	
Lithiumhydroxid-Monohydrat	≥99 %	Fluka	
Lithiummethanolat			4)
Natrium, unter Kerosin	-	Fluka	
Natriumhydrid, Dispersion in Mineralöl	60 %	Sigma-Aldrich	
Natriumhydroxid	≥98 %	Fluka	
Natriummethanolat			5)
Nickel(II)-acetat wasserfrei			6)
Nickel(II)-chlorid-Hexahydrat	≥98 %	Fluka	
Nickel(II)-chlorid wasserfrei	pure	Riedel-de-Haën	
Perfluorpinakol	97 %	abcr	
9,10-Phenanthrenchinon	≥99 %	Sigma-Aldrich	
Phosphorpentoxid	98.5 %	VWR	
Salicylaldehyd	98 %	Sigma-Aldrich	
<i>p</i> -Toluolsulfonsäure-Monohydrat	≥98.5 %	Fluka	
Bis(triphenyl)iminium-chlorid	97 %	Lancaster	
Bis(triphenyl)iminium-nitrat			7)

Lösungsmittel

Aceton	≥99.5 %	Sigma-Aldrich	
Benzol	zur Synthese	Verschiedene	
Cyclohexan	reinst	Verschiedene	
Dichlormethan	≥99.8 %	Acros Organics	
Diethylether	99.9 %	VWR	
Dimethoxyethan	>98.0 %	Fluka	8)
Dimethylsulfoxid	zur Synthese	Verschiedene	
Dioxan	99.0 %	Fluka	
Ethanol, unvergällt	99.9 %	Acros	

6 Experimenteller Teil

<i>n</i> -Hexan	reinst	Verschiedene
Methanol	puriss.	Fluka
<i>n</i> -Pentan	reinst	Verschiedene
<i>iso</i> -Propanol	≥99.7 %	Biesterfeld Graën
Tetrahydrofuran	≥99.5 %	Fluka
Toluol	reinst	Verschiedene
Wasser	entionisiert	Hausleitung

- 0) Das kommerzielle Reagenz wurde in allen Vorschriften eingesetzt, die Synthesevorschrift wurde nur der Vollständigkeit und Reproduzierbarkeit halber angegeben.
- 1) Bestände des Arbeitskreises, Darstellung nach CLARK^[141]
 - 2) Bestände des Arbeitskreises, Darstellung nach HAGEN^[142] mit Cobaltpulver aus Methanol
 - 3) Bestände des Arbeitskreises, Darstellung nach HAGEN^[142] mit Eisenpulver aus Methanol
 - 4) Bestände des Arbeitskreises, aus Lithium und Methanol hergestellt
 - 5) Bestände des Arbeitskreises, aus Natrium und Methanol hergestellt
 - 6) Bestände des Arbeitskreises, hergestellt nach HARDT^[143]
 - 7) Darstellung nach RUFF^[144]
 - 8) Redestilliert und über Molsieb gelagert

6.2.4 Darstellung von Anhydroerythrit, *meso*-Oxolan-3,4-diol

Arbeitsvorschrift: Erythrit (30.0 g, 245 mmol) wird mit dem sauren Ionenaustauscher Amberlite IR-120 (3.00 g) bis zur Schmelze erhitzt (145 °C) und anschließend das entstehende Produkt laufend abdestilliert (Siedepunkt bei 1.0×10^{-1} mbar: 102 °C). Die erhaltene, farblose Flüssigkeit wird mehrere Tage über Phosphorpentoxid getrocknet. Falls Erythrit im Produkt vorhanden ist, scheidet sich dieses innerhalb von einigen Tagen quantitativ in pyramidenförmigen, farblosen Kristallen ab und kann so entfernt werden.

Erscheinungsbild: Viskose Flüssigkeit, die auch im stark Alkalischen keine Färbung annimmt.

Ausbeute: 54 %

Reinheit: 98.3 % ($C_4H_8O_3 \cdot 0.1 H_2O$)

EA: [%] ber. für $C_4H_8O_3 \cdot 0.1 H_2O$ (gef.): C 45.36 (45.26), H 7.80 (7.58)

NMR: $^{13}C\{^1H\}$, $CDCl_3$; δ [ppm] = 71.2 (C2, C3), 72.4 (C1, C4)

MS: DEI+: $m/z = 105.1$ ($[M+H]^+$)

IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3353^m, 2945^w, 2875^w, 2362^{vw}, 1415^w, 1329^m, 1211^m, 1121^s, 1030^s, 989^s, 900^s, 870^m, 730^m

Literatur: [145]

6.2.5 Darstellung von Eisen(II)-acetat

Arbeitsvorschrift: Konzentrierte Essigsäure (>99 %; 115 mL, 2.01 mol) und Essigsäureanhydrid (10.0 mL, 106 mmol) werden unter einer mit Eisenpulver (5.0 g, 90 mmol) beschickten Glasfilterfritte (G3, mit Druckausgleichsrohr) zum Sieden erhitzt. Nach ca. 2 h beginnt das Ausfallen eines farblosen Niederschlags; die Extraktion kann weitergeführt werden bis sich keine weiße Färbung der Eisenoberfläche mehr zeigt. Der Niederschlag wird abfiltriert, zweimal mit Diethylether (je 30 mL) gewaschen und unter Erwärmen im Feinvakuum getrocknet.

Erscheinungsbild: reinweiße Kristalle, im feuchten Zustand sehr luftempfindlich, löslich in Wasser, Methanol und Ethanol

Ausbeute: bei einer Extraktionsdauer von 3 h rund 30 %, bei Verlängerung stetig steigend

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 1574^s, 1556^s, 1535^s, 1510^s, 1444^s, 1380^s, 1350^s, 1332^s, 1272^m, 1227^m, 1047^m, 1033^m, 1010^m, 953^w, 941^w, 876^{vw}, 668^s, 659^s, 614^m

Magnetisches Verhalten: $\mu_{\text{eff}} = 5.3$ (298 K)

Literatur: [146], [147]

6.2.6 Darstellung von Eisen(II)-tosylat

Syntheseprotokoll: Eisenpulver (2.79 g, 50.0 mmol, 1.00 Äq.), *p*-Toluolsulfonsäure-Monohydrat (20.0 g, 105 mmol, 1.05 Äq.) und Molekularsieb (Porengröße 3 Å, 100 mg) wurden vorgelegt und unter Rühren Methanol (100 mL) zugegeben. Die Reaktionslösung wurde unter Rückfluss erhitzt bis keine Wasserstoffentwicklung mehr zu beobachten war (etwa 3.5 h). Die auf Raumtemperatur abgekühlte Reaktionslösung wurde über Kieselgur filtriert, im Vakuum auf die Hälfte ihres Volumens eingengt und bei 4 °C 1 h stehengelassen, wobei ein blassgrüner Niederschlag ausfiel. Dieser wurde dreimal mit Diethylether (je 20 mL) gewaschen und im Feinvakuum bei moderater Hitze getrocknet (4 h, 80 °C, 3.0×10^{-2} bar).

Erscheinungsbild: Mikrokristallines, farbloses bis gelbstichiges Pulver

Ausbeute: 25.0 %

Reinheit: 98.4 % (C₁₄H₁₄FeO₆S₂ · 0.3 H₂O)

EA: [%] ber. für C₁₄H₁₄FeO₆S₂ · 0.3 H₂O (gef.): C 41.66 (41.65), H 3.65 (3.78), S 15.89 (16.03)

MS: DEI+: $m/z = 398.1$ (M⁺)

IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 1668^m, 1644^m, 1599^w, 1496^w, 1447^w, 1395^w, 1384^w, 1182^s, 1124^s, 1037^s, 1011^s, 844^w, 813^s, 734^m, 709^m, 678^s

Literatur: [148]

6.3 Eisen(II)-Komplexe

6.3.1 Darstellung von $\text{Li}_2[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{AnErytH}_{-2})_2] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (2),

Dilithium-bis(*meso*-oxolan-3,4-diolato- $\kappa^2 O^{2,3}$)ferrat(II)-Tetrahydrat

Arbeitsvorschrift: Eine Lösung von Eisen(II)-chlorid-Tetrahydrat (214 mg, 1.08 mmol, 1.00 Äq.) und Anhydroerythrit (529 mL, 6.46 mmol, 6.00 Äq.) in Wasser (1.09 mL) wird langsam zu einer Suspension von $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (542 mg, 12.9 mmol, 12 Äq.) und Anhydroerythrit (529 mL, 6.46 mmol, 6.00 Äq.) in Wasser (1.09 mL) getropft. Die Mischung wird 30 min gerührt und dann filtriert. Kristalle werden durch Stehenlassen bei Raumtemperatur über Nacht erhalten.

Erscheinungsbild: verwachsene, orange Plättchen

EA: [%] ber. für $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{FeLi}_2\text{O}_{10}$ (gef.): C 27.77 (27.69), H 5.83 (5.86)

IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3852^w, 3710^w, 3461^w, 3159^w, 3033^w, 2944^w, 2868^m, 2698^w, 2308^w, 1671^w, 1567^w, 1473^w, 1462^w, 1372^w, 1347^w, 1308^w, 1249^w, 1210^w, 1119^s, 1086^m, 1059^s, 1000^m, 972^m, 903^s, 869^m, 798^m, 739^m, 669^s

UV/VIS: λ [nm] = 235, 302, 489

Magnetisches Verhalten: $\mu_{\text{eff}} = 5.16$

Literatur: [61]

6.3.2 Darstellung von $\text{Na}_2[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{AnErytH}_{-2})_2] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (1),

Dinatrium-bis(*meso*-oxolan-3,4-diolato- $\kappa^2 O^{2,3}$)ferrat(II)-Tetrahydrat

Arbeitsvorschrift: Eine Lösung von Eisen(II)-chlorid-Tetrahydrat (747 mg, 3.76 mmol, 1.00 Äq.) und Anhydroerythrit (4.31 mL, 52.6 mmol, 14.0 Äq.) in Wasser (5.00 mL) wird langsam in eine Suspension von NaOH (8.42 mL, 210 mmol, 56.0 Äq.) und Anhydroerythrit (4.31 mL, 52.6 mmol, 14.0 Äq.) in Wasser (10.2 mL) getropft, wobei die Farbe der Mischung ins Violette umschlägt. Sie wird 30 min gerührt und dann filtriert. Kristalle des Tetrahydrats werden durch Stehenlassen bei Raumtemperatur nach zwei Tagen erhalten, mit wenig kaltem Ethanol gewaschen und kurz im Vakuum getrocknet.

Erscheinungsbild: orangerote Nadeln

EA: [%] ber. für $\text{Na}_2\text{FeC}_8\text{H}_{20}\text{O}_{10}$ (gef.): C 25.42 (25.24), H 5.33 (5.06)

IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3638^w, 3577^w, 2954^w, 2942^w, 2927^w, 2849^w, 2837^m, 2323^w, 1634^w, 1464^w, 1368^w, 1357^w, 1337^w, 1208^w, 1120^s, 1086^m, 1051^s, 999^s, 905^s, 873^m, 844^s, 803^m, 716^s, 668^s, 617^s, 603^s

UV/VIS: λ [nm] = 225, 281, 494

Literatur: [61]

6.3.3 Darstellung von $\text{Na}_2[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{AnErytH}_{-2})_2] \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ (9), Dinatrium-bis(*meso*-oxolan-3,4-diolato- $\kappa^2\text{O}^{2,3}$)ferrat(II)-Nonahydrat

Arbeitsvorschrift: Wie bei der Synthese von **1** beschrieben, wird eine violette Mutterlauge erzeugt. Vor der Filtration wird diese noch mit Wasser (0.5 mL) verdünnt, um ein Auskristallisieren von **1** zu vermeiden. Nach der Filtration werden Kristalle des Nonahydrats durch Lagerung bei 4 °C oder Übersichtung mit *n*-Pentan erhalten. Sie können lediglich kurz mit wenig kaltem Ethanol gewaschen und nicht im Vakuum getrocknet werden.

Erscheinungsbild: Luft- und vakuumempfindliche, violette Stäbchen

IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3733^w, 3627^w, 3396^w, 2841^w, 2359^w, 2341^w, 1684^w, 1635^w, 1465^w, 1370^w, 1357^w, 1338^w, 1265^w, 1209^w

UV/VIS: λ [nm] = 219, 313, 526

6.3.4 Darstellung von $\text{Cs}_2[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{AnErytH}_{-2})_2] \cdot 2 \text{DMSO} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (10), Dicaesium-bis(*meso*-oxolan-3,4-diolato- $\kappa^2\text{O}^{2,3}$)ferrat(II)- bis(Dimethylsulfoxid)-dihydrat

Arbeitsvorschrift: Eisen(II)-chlorid-Tetrahydrat (460 mg, 2.13 mmol, 1.00 Äq.) und Anhydroerythrit (1.52 mL, 18.5 mmol, 8.00 Äq.) werden in Wasser (2.00 mL) gelöst und langsam zu einer Lösung von Caesiumhydroxid-Monohydrat (13.2 g, 78.7 mmol, 34.0 Äq.) und Anhydroerythrit (1.52 mL, 18.5 mmol, 8.00 Äq.) in Wasser (3.06 mL) getropft. Das entstehende Reaktionsgemisch zeigt dabei einen Farbumschlag von hellbraun nach violett. Die Lösung wird weitere 30 min gerührt, filtriert und dann stehengelassen. Durch starkes Verdünnen der Lösung mit Dimethylsulfoxid (etwa 1:10) lassen sich über Nacht Kristalle gewinnen.

Erscheinungsbild: rotviolette Kristallnadeln

Ausbeute: wenige Kristalle

6.3.5 Darstellung von $\text{Na}_2[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{EthdH}_{-2})_2] \cdot 6 \text{Ethd}$ (**11**), Dinatrium-bis(1,2-ethandiolato)ferrat(II)-Hexaethandiol

Arbeitsvorschrift: In Mineralöl dispergiertes Natriumhydrid (60 %; 1.14 g, 28.4 mmol, 24.0 Äq.) wurde 5 min in *n*-Hexan gerührt, letzteres abpipettiert und der Rückstand 5 min im Feinvakuum getrocknet. Im Eisbad wurde langsam Ethylenglycol (2.37 mL, 42.4 mmol, 36.9 Äq.) dazugetropft und die entstandene, dicke Suspension nach Beendigung der Gas- und Hitzeentwicklung noch 5 min gerührt. Anschließend wurde eine Suspension von Eisen(II)-acetat (206 mg, 1.18 mmol, 1.00 Äq.) in Ethylenglycol (7.00 mL, 125 mmol, 106 Äq.) in der selben Weise zugegeben. Nach einem Tag wurde **11** in Form kleiner, violetter Kristalle erhalten und diese vorsichtig mit wenig Diethylether gewaschen.

Erscheinungsbild: kleine, blauviolette Kristallnadeln; hygroskopisch und luftempfindlich

EA: [%] ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{44}\text{FeNa}_2\text{O}_{16} \cdot 1.95 \text{EG}$ (gef.): C 34.94 (34.84), H 8.21 (8.31)

UV/VIS: λ [nm] = 323, 560

6.3.6 Darstellung von $\text{Li}(\text{PPN})[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{FpinH}_{-2})_2] \cdot 4 \text{MeOH}$ (**12**), Lithiumbis(triphenylphosphan)iminium-bis{1,1,1,4,4,4-hexafluor-2,3-bis(trifluormethyl)butan-2,3-diolato}cobaltat(II)-Tetramethanol

Arbeitsvorschrift: Eine Lösung von Eisen(II)-triflat-Dimethanol (421 mg, 1.00 mmol, 1.00 Äq.) und Perfluorpinakol (357 μL , 2.00 mmol, 2.00 Äq.) in Methanol (20.0 mL) werden unter Rühren zu einer Lösung von Lithiummethanolat (152 mg, 4.00 mmol, 4.00 Äq.) in Methanol (10.0 mL) gegeben. Bis(triphenylphosphan)iminiumnitrat (2.40 g, 4.00 mmol, 4.00 Äq.) wird in Methanol (6.0 mL) gelöst und zur blauen Eisen-Lösung gegeben. Im Vakuum wird daraufhin langsam soviel Lösungsmittel entfernt bis eine Fällung sichtbar wird. Diese wird in der Wärme wieder gelöst und die Lösung bei 4 °C stengelassen. Nach wenigen Tagen bilden sich Kristalle von **12**.

Erscheinungsbild: Hellblaue Nadeln

UV/VIS: λ [nm] = 274, 429, 600–800

6.3.7 Darstellung von $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{OH}_2)_2(\text{SaldH}_{-1})_2]$ (13), Diaquabis(2-formylphenolato)eisen(II)

Arbeitsvorschrift: Eisen(II)-chlorid-Tetrahydrat (220 mg, 1.11 mmol, 1.00 Äq.) wird mit Salicylaldehyd (1.16 mL, 11.1 mmol, 10.0 Äq.) in Wasser (2.0 mL) gelöst und langsam zu einer Suspension von Natriumhydroxid (443 mg, 11.1 mmol, 10.0 Äq.) und Salicylaldehyd (1.16 mL, 11.1 mmol, 10.0 Äq.) in Wasser (12.0 mL) getropft. Die entstehende, grau-violette Suspension wird filtriert und der zurückbleibende, schwarzviolette Feststoff mit Diethylether gewaschen.

Erscheinungsbild: violettes Pulver

EA: [%] ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{FeO}_6 \cdot 0.1 \text{H}_2\text{O}$ (gef.): C 50.06 (50.10), H 4.26 (4.22)

IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3451^w, 3170^w, 3013^w, 2873^w, 2783^w, 1670^w, 1626^s, 1610^m, 1515^m, 1465^s, 1442^s, 1404^m, 1354^m, 1339^m, 1322^m, 1244^m, 1199^m, 1178^s, 1152^s, 1124^s, 1029^m, 900^s, 855^w, 779^w, 754^s, 731^s, 658^s

6.3.8 Darstellung von $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{MeOH})_2(\text{SaldH}_{-1})_2]$ (14), Bis(2-formylphenolato)bismethanoleisen(II)

Arbeitsvorschrift: Eisen(II)-chlorid-Tetrahydrat (150 mg, 0.754 mmol, 1.00 Äq.) wird mit Salicylaldehyd (159 μL , 1.51 mmol, 2.00 Äq.) werden in Methanol (20.0 mL) gelöst. Die rote Lösung wird mit Natriumhydroxid (90 mg, 2.3 mmol, 3.0 Äq.) versetzt, wobei sich die Farbe fast bis ins Schwarze verdunkelt. Nach Filtration und Stehen über Nacht bei 4 °C kristallisiert **14** in Form schwarzer Kristalle.

Erscheinungsbild: schwarzviolette Kristallnadeln

EA: [%] ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{FeO}_6 \cdot 0.3 \text{H}_2\text{O}$ (gef.): C 52.28 (52.28), H 5.01 (5.02)

IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3031^w, 3016^w, 2924^w, 2806^w, 2767^w, 1605^s, 1527^s, 1460^m, 1434^m, 1399^m, 1324^m, 1182^m, 1147^s, 1125^m, 1038^m, 899^s, 758^s, 731^m, 657^m, 604^m

6.3.9 Darstellung von $[\text{Fe}_3^{\text{II}}(\mu\text{-SaldH}_{-1})_6]$ (18), Hexa(μ -2-formylphenolato)triseisen(II)

Arbeitsvorschrift: Eisenpentacarbonyl (0.5 mL, 3.70 mmol, 1.00 Äq.) und Salicylaldehyd (0.818 mL, 7.77 mmol, 2.10 Äq.) werden in Toluol (50.0 mL) gelöst und 3 h unter Rückfluss erhitzt, wobei die Farbe bald von orangebraun nach dunkelrot umschlägt. Die Lösung wird über

Nacht stehengelassen, vom gebildeten schwarzgrauen Niederschlag abfiltriert und daraufhin gegebenenfalls vorsichtig eingeengt, bis Kristalle erhalten werden.

Erscheinungsbild: Schwarze Kristallnadeln

IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2963^w, 1608^m, 1531^w, 1462^w, 1434^w, 1398^w, 1317^w, 1259^m, 1182^m, 1143^m, 1069^s, 1017^s, 901^m, 858^w, 793^s, 757^m, 734^w, 701^w, 660^m

6.4 Cobalt(II)-Komplexe

6.4.1 Darstellung von $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{AnEryt})_2\text{Cl}_2]$ (**19**), Dichloridobis(*meso*-oxolan-3,4-diol- $\kappa^2 O^{2,3}$)cobalt(II)

Syntheseprotokoll: Cobalt(II)-chlorid (178 mg, 1.37 mmol, 1.00 Äq.) wurde in Anhydroerythrit (1.35 mL, 16.5 mmol, 12.0 Äq.) suspendiert und über Nacht gerührt. Der Rückstand wurde abfiltriert und das violette Filtrat mit Dioxan (1.00 mL) versetzt. Nach zwei Tagen wurden Kristalle von **19** erhalten.

Erscheinungsbild: mäßig luft- und feuchtigkeitsempfindliche, rotviolette Kristallnadeln

6.4.2 Darstellung von *catena*-poly $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{AnEryt})\text{Cl}_2-\mu-(\text{AnEryt}-O^2:O^1)]$ (**20**), *catena*-poly[Dichlorido(*meso*-oxolan-3,4-diol- $\kappa^2 O^{2,3}$)cobalt(II)- μ - (*meso*-oxolan-3,4-diol- $O^2:O^1$)]

Syntheseprotokoll: Cobalt(II)-chlorid (147 mg, 1.13 mmol, 1.00 Äq.) wurde in Anhydroerythrit (1.11 mL, 13.6 mmol, 12.0 Äq.) aufgeschlämmt und über Nacht gerührt. Die violette Suspension wurde anschließend mit 2-Propanol (1.04 mL) versetzt und für weitere 6 h gerührt. Der Rückstand wurde über eine Glasfilterfritte abgetrennt und die klare violette Lösung bei Raumtemperatur gelagert. Nach vier Wochen wurden Kristalle von **20** erhalten.

Erscheinungsbild: mäßig luft- und feuchtigkeitsempfindliche, violette Kristallplättchen

6.4.3 Darstellung von $\text{Na}_3[\text{Co}^{\text{II}}(\text{AnErytH}_{-2})_2(\text{OH})] \cdot 2 \text{H}_2\text{O} \cdot 3 \text{MeOH}$ (**21**), Trinatrium-hydroxidobis(*meso*-oxolan-3,4-diolato- $\kappa^2 O^{2,3}$)cobaltat(II)- Dihydrat-trimethanol

Arbeitsvorschrift: Zur einer Suspension von NaOH (1.05 g, 26.3 mmol, 41.1 Äq.) und Anhydroerythrit (525 μL , 5.04 mmol, 10.0 Äq.) in Methanol (1.00 mL) und Wasser (0.48 mL) wird

langsam eine Lösung von $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (152 mg, 0.639 mmol, 1.00 Äq.) und Anhydroerythrit (525 μL , 5.04 mmol, 10.0 Äq.) in Methanol (0.75 mL) getropft. Eine violette, viskose Lösung entsteht, aus der nach einem Tag ein farbloser Niederschlag ausfällt. Nach Filtration und Stehenlassen bei Raumtemperatur für zwei Tage werden violette Kristalle erhalten.

Erscheinungsbild: violette Kristallnadeln, sehr luft- und feuchtigkeitsempfindlich

6.4.4 Darstellung von $\text{Li}(\text{PPN})[\text{Co}^{\text{II}}(\text{FpinH}_{-2})_2] \cdot 4 \text{MeOH}$ (22), Lithiumbis(triphenylphosphan)iminium-bis{1,1,1,4,4,4-hexafluor-2,3-bis(trifluormethyl)butan-2,3-diolato}cobaltat(II)-Tetramethanol

Arbeitsvorschrift: Eine Lösung von Cobalt(II)-triflat-Dimethanol (421 mg, 1.00 mmol, 1.00 Äq.) und Perfluorpinakol (357 μL , 2.00 mmol, 2.00 Äq.) in Methanol (20.0 mL) wird unter Rühren zu einer Lösung von Lithiummethanolat (152 mg, 4.00 mmol, 4.00 Äq.) in Methanol (10.0 mL) getropft. Bis(triphenylphosphan)iminiumnitrat (2.40 g, 4.00 mmol, 4.00 Äq.) wird in Methanol (6.0 mL) gelöst und zur rot-violetten Cobalt-Lösung gegeben. Im Vakuum wird daraufhin langsam so viel Lösungsmittel entfernt bis eine Fällung sichtbar wird. Diese wird in der Wärme wieder gelöst und die Lösung bei 4 °C stengelassen. Nach wenigen Tagen bilden sich Kristalle von **22**.

Erscheinungsbild: Rote, blockförmige Kristalle

UV/VIS: λ [nm] = 251, 259, 380, 407, 414, 435, 547, 559, 575, 597

6.4.5 Darstellung von $\text{Na}_2[\text{Co}^{\text{II}}(\text{FpinH}_{-2})_2] \cdot 4 \text{DME}$ (24), Dinatriumdi{bis(triphenylphosphan)iminium}-bis{1,1,1,4,4,4-hexafluor-2,3-bis(trifluormethyl)butan-2,3-diolato}cobaltat(II)-Tetrakis(Dimethoxyethan)

Syntheseprotokoll: Cobalt(II)-triflat-Dimethanol (421 mg, 1.00 Äq.) wurde in Methanol (20.0 mL) gelöst und eine Lösung von Natriummethanolat (37 mg, 2.0 mmol) in Methanol (3.09 mL) zugegeben. Nach 10 min wurde der entstandenen blauen Suspension Perfluorpinakol (0.37 mL, 2 mmol) zugesetzt, woraufhin diese aufklarte und die Farbe ins Pinke umschlug. Nach Verdünnen mit Methanol (10 mL) und 1 h Rühren wurde erneut Natriummethanolat (37 mg, 2.0 mmol) in Methanol (3.09 mL) zugesetzt und dann über Nacht gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der himbeerfarbene Rückstand in Dimethoxyethan gelöst. Kristalle wurden erhalten, indem die Lösung 2:1 mit *n*-Hexan verdünnt und dann mehrere Wochen bei -25 °C gelagert wurde.

Erscheinungsbild: farblose bis grünstichige Kristallblöcke

UV/VIS: λ [nm] = 259, 354, 384, 396, 429, 487, 567, 591, 630, 700

**6.4.6 Darstellung von $(\text{PPN})_2[\text{Co}^{\text{II}}(\text{FpinH}_{-2})_2] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (23),
Di{Bis(triphenylphosphan)iminium}-bis{1,1,1,4,4,4-hexafluor-2,3-
bis(trifluormethyl)butan-2,3-diolato}cobaltat(II)-Trihydrat**

Arbeitsvorschrift: Die Darstellung erfolgt analog $\text{Li}(\text{PPN})[\text{Co}^{\text{II}}(\text{FpinH}_{-2})_2] \cdot 4 \text{MeOH}$ (22), mit der Ausnahme dass Natriummethanolat anstatt Lithiummethanolat als Base eingesetzt wird.

Erscheinungsbild: Rote, nadelförmige Kristalle

UV/VIS: λ [nm] = 276, 380, 408, 415, 428, 509, 530, 558, 576, 591

**6.4.7 Darstellung von $\text{Na}_4[\text{Co}_2^{\text{II}}(\mu\text{-PhandH}_{-2})_2(\text{PhandH}_{-2})_2] \cdot 7.5 \text{DME}$ (25),
Natrium-Di(μ -phenanthren-9,10-diolato)di(phenanthren-9,10-
diolato)dicobaltat(II)-Dimethoxyethan
(4:1:7.5)**

Arbeitsvorschrift: Cobalt(II)-chlorid (130 mg, 1.00 mmol, 1.00 Äq.) wird zu einer Lösung von 9,10-Phenanthrenchinon (437 mg, 2.10 mmol, 2.10 Äq.) in Tetrahydrofuran (30.0 mL) gegeben. Die entstandene, gelbe Lösung wird mit Natrium (97 mg, 4.2 mmol, 4.2 Äq.) versetzt, woraufhin die Farbe ins Dunkelgrüne umschlägt. Der Reaktionsansatz wird mit einem Überdruckventil versehen und 24 h gerührt, wobei sich ein dunkelgrüner Niederschlag bildet. Dieser wird abfiltriert und die Lösung dann bei -25°C stehengelassen. Nach mehreren Tagen werden rote Kristalle erhalten.

Erscheinungsbild: Dunkelrote Kristallpättchen.

Ausbeute: wenige Kristalle

IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 1454^m, 1193^m, 1026^s, 850^m

UV/VIS: λ [nm] = 695, 380

6.4.8 Darstellung von $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{MeOH})_2(\text{SaldH}_{-1})_2]$, Bis(2-formylphenolato)bismethanolcobalt(II)

Arbeitsvorschrift: Cobalt(II)-chlorid (224 mg, 1.72 mmol, 1.00 Äq.) und Salicylaldehyd (0.364 mL, 3.46 mmol, 2.01 Äq.) werden in Methanol (10.0 mL) gerührt bis eine lilafarbene Lösung entsteht. Anschließend wird langsam eine Natriummethanolat-Methanol-Lösung (0.241 M; 4.00 mL, 0.964 mmol, 0.560 Äq.) zugetropft. Die Farbe schlägt über braun nach orange um. Die Lösung wird vom weißen Niederschlag abfiltriert und bei 4 °C stengelassen. Nach einem Tag kristallisiert die Verbindung in Form gelb-oranger Nadeln.

Erscheinungsbild: gelb-orange Kristallnadeln

EA: [%] ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{CoO}_6 \cdot 0.45\text{H}_2\text{O}$ (gef.): 51.47 (51.33), H 5.1 (4.97)

Literatur: [91]

6.4.9 Darstellung von $[\text{Co}_3^{\text{II}}(\mu\text{-SaldH}_{-1})_6]$ (26), Hexa(μ -2-formylphenolato)tricobalt(II)

Arbeitsvorschrift: Wasserfreies Cobalt(II)-chlorid (208 mg, 1.60 mmol, 1.00 Äq.) wird mit Salicylaldehyd (350 μL , 3.36 mmol, 2.1 Äq.) und einigen Körnern Molekularsieb (3 Å) vorgelegt und Acetonitril (25.0 mL) zugegeben. Zu der entstandenen, dunkelblauen Lösung wird daraufhin unter Rühren langsam eine Lösung von Tributylamin (1.11 mL, 4.80 mmol, 3.00 Äq.) in Acetonitril (2.0 mL) getropft, wobei diese bald einen Farbumschlag ins Grüne zeigt. Gegen Ende des Zutropfens setzt sich ein oranger Niederschlag ab, der abfiltriert und im Vakuum (1×10^{-2} mbar) getrocknet wird. Das Produkt wird als feinkristalliner, orangefarbener Feststoff erhalten und kann aus Chloroform oder Toluol umkristallisiert werden.

Erscheinungsbild: orange Kristallplättchen

EA: [%] ber. für $\text{C}_{42}\text{H}_{30}\text{Co}_3\text{O}_{12} \cdot 0.2\text{MeCN}$ (gef.): 55.86 (55.51), H 3.38 (3.26), N 0.31 (0.63)

IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2855^w, 2782^w, 1616^s, 1601^s, 1529^s, 1459^m, 1440^s, 1408^s, 1352^w, 1313^s, 1249^w, 1181^s, 1145^s, 1125^m, 1027^m, 944^w, 898^s, 859^s, 787^m, 774^m, 755^m, 738^m, 661^s

Alternative Vorschrift: Dicobaltoctacarbonyl (187 mg, 547 μmol , 1.00 Äq.) und Salicylaldehyd (120 μL , 1.15 mmol, 2.10 Äq.) werden in Tetrahydrofuran (25.0 mL) suspendiert und 2 h unter Rückfluss erhitzt, wobei die Mischung eine orange Farbe annimmt. Sie wird daraufhin filtriert und gerade soviel Lösungsmittel entfernt, dass die Kristallisation einsetzt. Es wird ein gelber bis roter Feststoff aus verwachsenen Kristallplättchen erhalten, der wie oben beschrieben umkristallisiert werden kann.

6.5 Nickel(II)-Komplexe

6.5.1 Darstellung von $\text{Na}_2[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{AnErytH}_{-2})_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (27), Dinatrium-bis(*meso*-oxolan-3,4-diolato- $\kappa^2 O^{2,3}$)nickelat(II)-Dihydrat

Arbeitsvorschrift: Nickel(II)-chlorid-Hexahydrat (400 mg, 1.68 mmol, 1.00 Äq.) und Anhydroerythrit (830 μL , 10.1 mmol, 6.00 Äq.) werden in Wasser (0.50 mL) gelöst und langsam zu einer Lösung von NaOH (1.68 g, 42.1 mmol, 25.0 Äq.) und Anhydroerythrit (830 μL , 10.1 mmol, 6.00 Äq.) in Wasser (2.90 mL) getropft. Die entstehende Suspension verfärbt sich allmählich violett. Es wird noch etwa 1 h gerührt. Der violette Feststoff wird abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Durch Zugabe von DMSO zu der noch violetten Lösung und anschließender Aufbewahrung bei Raumtemperatur lassen sich nach einigen Tagen violette Kristalle gewinnen.

Erscheinungsbild: feuchtigkeitsempfindliche, dunkelviolette Kristallplättchen

IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2952^w, 2875^w, 2358^w, 2332^w, 2090^w, 1647^s, 1467^w, 1403^w, 1340^w, 1261^w, 1116^s, 1048^w, 989^w, 895^w

6.5.2 Darstellung von $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{OH}_2)_2(\text{SaldH}_{-1})_2]$, Diaquabis(2-formylphenolato)nickelat(II)

Arbeitsvorschrift: Nickel(II)-nitrat-Hexahydrat (0.500 g, 1.72 mmol, 1.00 Äq.) und Salicylaldehyd (0.359 mL, 3.44 mmol, 2.00 Äq.) werden in Wasser (0.700 mL) gelöst und es wird langsam eine Lösung von NaOH (0.144 g, 3.61 mmol, 2.10 Äq.) in Wasser (3.50 mL) zugetropft. Die Lösung erwärmt sich und ein gelb-grüner Feststoff fällt aus. Die Suspension wird anschließend 15 min unter Rückfluss erhitzt und dann langsam auf 4 °C abgekühlt. Das Produkt wird abfiltriert und an Luft getrocknet. Kristalle werden gewonnen, indem das erhaltene Pulver in Wasser 1 h unter Rückfluss erhitzt, die entstandene Suspension heiß filtriert und das Filtrat anschließend zwei Tage erschütterungsfrei bei Raumtemperatur stehengelassen wird.

Erscheinungsbild: gelb-grünes Pulver

Ausbeute: 71.4%

IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 790^w, 1638^s, 1604^m, 1527^s, 1463^s, 1412^m, 1361^m, 1329^m, 1252^w, 1175^m, 1153^s, 1127^s, 1034^m, 902^s, 852^m, 780^m, 728^s, 663^s

Literatur: [89], [90]

**6.5.3 Darstellung von $[\text{Ni}^{\text{II}}_2(\text{EtOH})_2(\mu\text{-SaldH}_{-1})_2(\text{SaldH}_{-1})_2]$ (28),
Di(ethanol)di(μ -2-formylphenolato)di(2-formylphenolato)dinickel(II)**

Syntheseprotokoll: $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{OH}_2)_2(\text{SaldH}_{-1})_2]$ (590 mg, 0.152 mmol) wird in Ethanol (48.0 mL) suspendiert, 30 min unter Rückfluss erhitzt und heiß über eine Glasfritte (G3) filtriert. Die Kristallisation wird durch Kühlung auf 4 °C und Überschichtung mit *n*-Pentan eingeleitet. Durch Übersättigung am Wasserabscheider können ebenfalls Kristalle erhalten werden.

Erscheinungsbild: hellgrüne Kristallplättchen

6.6 Computerchemische Methoden und Programme

Die für diese Arbeit berechneten Molekülstrukturen und Energien wurden durchweg quantenchemisch mithilfe des Molekülorbital-Verfahrens erzeugt. Hierbei wurde stets die Dichtefunktionalmethode als Kompromiss zwischen energetischer Genauigkeit und Rechenzeit gewählt.

Soweit nicht anders angegeben, wurde folgendes Standard-Schema eingesetzt: Mithilfe des Programmpakets Gaussian 09 (Rev. A.02)^[136] wurde für eine freihand als Z-Matrix definierte Struktur eine Wellenfunktion berechnet, die Raumstruktur dann optimiert (*volgo* „geometrie-optimiert“) und schließlich eine Frequenzanalyse durchgeführt. Die theoretische Methode war das GGA-Funktional BP86, definiert durch den Austauschterm nach BECKE (1988)^[149] und den Korrelationsterm nach PERDEW (1986).^[150] Als Basissatz wurde 6-31G(d,p) nach POPLE^[151–153] für Atome zwischen Wasserstoff und Argon sowie TZV nach AHLRICHS^[154] für Schwerelemente gewählt. Zusätzlich wurde ein selbstkonsistentes Reaktionsfeld eingesetzt, um den Bezug zur Chemie in Lösung wahren (IEFPCM mit der relativen Permittivität von Wasser sowie Standard-einstellungen).^[155]

6.6.1 Spezielle Methoden

Wo angegeben, kamen zum Vergleich auch die Funktionale OLYP (GGA; OPTX^[156,157]-Austausch, Korrelation nach LEE, YOUNG und PARR^[158,159]) und TPSSh (*meta*-GGA; Hybridorbital nach TAO *et al.*^[160]) zum Einsatz. Andere Methoden wurden nur zum Leistungsvergleich benutzt (BLYP,^[149,158,159] B3LYP mit VWN-III,^[149,158,159,161] 6-31G-Varianten,^[151–153] TZVP sowie QZVP^[154]). Für einen bestimmten PES-Scan wurde, wie angegeben, das Programmpaket ADF (Version 2012-01) benutzt.^[162]

Zur Berechnung von Absorptionsspektren wurde der zeitabhängige DFT-Formalismus („TD-DFT“) eingesetzt. Das Funktional PBE0 (auch: PBE1PBE; hybridisiertes PBE-Funktional, nach ADAMO^[163]) und größere Basissätze wurden hier benutzt. Aus den erhaltenen Linienspektren wurden mithilfe des Programms *orca_mapspc* aus der ORCA-Suite^[164] unter Annahme der Kurvenform von Gauss-Funktionen mit konstanten Linienbreiten ein simuliertes Spektrum erzeugt, das mit dem UV/VIS-Experiment verglichen werden kann. Die beteiligten Orbitale wurden zur leichteren Interpretation mithilfe der NTO-Methode lokalisiert.^[115]

6.6.2 Scankurven

Um den Übergang zwischen zwei Raumstrukturen zu untersuchen, wurde ein frei gewählter geometrischer Pfad zwischen ihnen definiert. Dieser entspricht einem Schnitt durch die Hyperfläche der potentiellen Energie (*potential energy surface*, PES) und kann durch die Berechnung einer

Folge auf diesem Pfad liegender Strukturen angenähert werden. Dieses in der Literatur PES *scan* oder *linear transit* genannte Verfahren wird meist mit (eingeschränkten) Strukturoptimierungen an jedem Punkt durchgeführt, was dann durch den Zusatz *relaxed* gekennzeichnet wird.^[97] Die in dieser Arbeit durchgeführten Scans wurden nach diesem Verfahren und in beide Richtungen, oft auch mit mehreren Startpunkten durchgeführt, um die Berechnung einer nicht-Grundzustands-Hyperfläche zu vermeiden.

Für die Rechnung wurde das Molekülmodell als symmetrische Z-Matrix aufgestellt (Chelatkomplexe: C_2 - oder D_2 -Symmetrie, siehe Ergebnisteil dieser Arbeit). Die Scanpunkte wurden mithilfe einer einzigen Variable dieser Z-Matrix und, auf diese bezogen, äquidistant gewählt. Es erwies sich als vorteilhaft, bei schlechter Konvergenz die NEWTON-RAPHSON-SCF-Methode an- und die Orbitalsymmetrienerhaltung auszuschalten (Gaussian: Anweisungen *scf=xqc* und *nosym*).

A Kristallographischer Anhang

Die folgenden Tabellen geben eine Übersicht über die wichtigsten Details der Röntgenstrukturanalyse. Sofern bei „Verfeinerung“ nichts weiter angegeben ist, erfolgte die Strukturverfeinerung hinsichtlich der Wasserstoffatompositionen geometrisch. Bei C- und N-ständigen Protonen wurden hierfür HFIX-Anweisungen und ein gemeinsamer Temperaturfaktor verwendet; bei Kristallwassermolekülen wurden mithilfe von DFIX-Anweisungen einheitliche Bindungslängen und -winkel erzwungen und die Temperaturfaktor individuell verfeinert. Weitere Informationen finden sich im Abschnitt „Analytische Methoden und Datenverarbeitung“.

Die Kristallstrukturen von **9**, **12** und **22** wurden bereits veröffentlicht,^[62,116] ausführliche kristallographische Daten zu diesen Verbindungen sind über die Referenznummern 799105, 921627 und 921626 beim *Cambridge Crystallographic Data Centre* über die URL www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif erhältlich. Die für diese Arbeit neu bestimmten Kristallstrukturen der bekannten Verbindungen **2** (799104) und **1** (799103) sind dort ebenfalls zu finden. Daten aller neu beschriebenen Verbindungen finden sich in *crystallographic information file* (CIF)-Format unter dem in den folgenden Tabellen angegebenen Messcode mit der Dateiendung „.ar“ auf der beiliegenden CD (Unterordner „cif“).

Tabelle A.1: Kristallographische Daten von **9**, **10** und **11**.

	9	10	11
Messcode / CCDC	nn474 / 799105	qn108	qv046
Formel	Na ₂ [Fe ^{II} (AnErytH ₋₂) ₂] · 9 H ₂ O	Cs ₂ [Fe ^{II} (AnErytH ₋₂) ₂] · 2 H ₂ O · 2 DMSO	Na ₂ [Fe ^{II} (EthdH ₋₂) ₂] · 6 Ethd
Summenformel	C ₈ H ₃₀ FeNa ₂ O ₁₅	C ₁₂ H ₂₈ Cs ₂ FeO ₁₀ S ₂	C ₁₆ H ₄₄ FeNa ₂ O ₁₆
M_r /g mol ⁻¹	468.15	718.13	594.34
Kristallsystem	monoklin	monoklin	triklin
Raumgruppe	$P2_1/n$	$C2/c$	$P\bar{1}$
$a/\text{Å}$	5.56970(10)	18.5832(6)	8.8516(4)
$b/\text{Å}$	12.2906(2)	7.0450(2)	9.7060(4)
$c/\text{Å}$	28.5083(3)	17.6155(5)	16.2631(6)
$\alpha/^\circ$	90	90	85.8337(13)
$\beta/^\circ$	91.4190(10)	102.287(2)	88.8277(12)
$\gamma/^\circ$	90	90	83.3622(13)
$V/\text{Å}^3$	1950.94(5)	2253.37(12)	1384.09(10)
Z	4	4	2
ρ /g cm ⁻³	1.594	2.117	1.426
μ /mm ⁻¹	0.886	4.082	0.644
Kristallgröße/mm	0.25 × 0.11 × 0.08	0.305 × 0.065 × 0.041	0.257 × 0.082 × 0.054
Temperatur/K	173(2)	173(2)	153(2)
Diffraktometer	Kappa CCD	Kappa CCD	D8Venture
Aufnahmeleistung/kW	3.025	3.025	2.5
θ -Bereich/ $^\circ$	3.30–27.48	3.23–27.56	2.38–27.62
Reflexe für Metrik	7667	4669	100
Absorptionskorrektur	keine	multi-scan	multi-scan
Transmissionsfaktoren	–	0.590061–0.846	0.7028–0.7456
Reflexe gemessen	15468	17422	17499
unabhängige Reflexe	4455	2577	6292
R_{int}	0.0207	0.0562	0.0288
Mittelwert $\sigma(I)/I$	0.0215	0.0357	0.0372
Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$	3968	2163	5150
x, y (Wichtung)	0.0275, 0.7581	0.0161, 3.6948	0.0303, 0.7521
Verfeinerung			a
Parameter	235	134	380
<i>restraints</i>	0	3	0
$R(F_{\text{obs}})$	0.0237	0.0254	0.0344
$R_w(F^2)$	0.0824	0.0535	0.0805
S	1.374	1.052	1.047
<i>shift/error</i> _{max}	0.001	0.002	0.001
max. Restdichte/eÅ ⁻³	0.462	0.918	1.032
min. Restdichte/eÅ ⁻³	–0.350	–0.679	–0.504

a: H87, H88, H813 und H814 wurden aufgrund der Fehlordnung frei auf der Differenzelektronendichtekarte gefunden und der Temperaturfaktor individuell verfeinert.

Tabelle A.2: Kristallographische Daten von **12**, **16** und **17**.

	12	16	17
Messcode / CCDC	qv002 / 921627	nn216	nn087
Formel	Li(PPN)[Fe ^{II} (FpinH ₋₂) ₂] · 4 MeOH	[Fe ^{III} (SaldH ₋₁) ₃]	[Fe ^{III} Cl ₂ (μ- OMe) ₂ (Py) ₂ (SaldH ₋₁) ₂]
Summenformel	C ₅₂ H ₄₆ F ₂₄ FeLiNO ₈ P ₂	C ₄₂ H ₃₀ Fe ₃ O ₁₂	C ₂₆ H ₂₆ Cl ₂ Fe ₂ N ₂ O ₆
M_r /g mol ⁻¹	1393.63	894.21	645.09
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$	$C2/c$	$P2_1/n$
a /Å	19.5459(8)	19.5938(7)	8.4309(6)
b /Å	17.4775(6)	12.4260(4)	19.8518(14)
c /Å	18.8345(8)	15.3016(6)	9.0820(6)
α /°	90	90	90
β /°	116.7122(13)	97.217(2)	116.091(4)
γ /°	90	90	90
V /Å ³	5747.4(4)	3696.0(2)	1365.14(16)
Z	4	4	2
ρ /g cm ⁻³	1.611	1.607	1.569
μ /mm ⁻¹	0.449	1.230	1.302
Kristallgröße/mm	0.151 × 0.144 × 0.129	0.14 × 0.13 × 0.06	0.15 × 0.05 × 0.04
Temperatur/K	100	173(2)	200(2)
Diffraktometer	D8 Venture	Kappa CCD	Kappa CCD
Aufnahmeleistung/kW	2.5	3.025	3.025
θ -Bereich/°	2.75–27.52	3.19–27.47	3.23–21.61
Reflexe für Metrik	115	7710	3170
Absorptionskorrektur	multi-scan	keine	keine
Transmissionsfaktoren	0.6633–0.6942	–	–
Reflexe gemessen	70610	14317	6051
unabhängige Reflexe	13225	4214	1583
R_{int}	0.0507	0.0516	0.1283
Mittelwert $\sigma(I)/I$	0.0394	0.0404	0.1212
Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$	10071	3009	973
x, y (Wichtung)	0.0525, 7.6367	0.0610, 6.3308	0.0489, 3.4984
Parameter	818	258	173
<i>restraints</i>	4	0	0
$R(F_{\text{obs}})$	0.0463	0.0470	0.0718
$R_w(F^2)$	0.1215	0.1325	0.1680
S	1.020	1.043	1.049
<i>shift/error</i> _{max}	0.001	0.001	0.001
max. Restdichte/eÅ ⁻³	1.289	0.543	0.415
min. Restdichte/eÅ ⁻³	-0.738	-0.585	-0.381

Tabelle A.3: Kristallographische Daten von **13**, **14** und **15**.

	13	14	15
Messcode / CCDC	nn189	nn092	on077
Formel	[Fe ^{II} (OH ₂) ₂ (SaldH ₋₁) ₂]	[Fe ^{II} (MeOH) ₂ (SaldH ₋₁) ₂]	[Fe ^{II} (OH ₂) ₂ (SaldH ₋₁) ₂]
Summenformel	C ₁₄ H ₁₄ FeO ₆	C ₁₆ H ₁₈ FeO ₆	C ₁₈ H ₂₂ FeO ₆
M_r /g mol ⁻¹	334.10	362.15	390.21
Kristallsystem	triklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P2_1/n$	$P2_1$
$a/\text{Å}$	5.1020(2)	5.11890(10)	9.7770(3)
$b/\text{Å}$	10.4340(6)	18.7220(5)	5.1000(2)
$c/\text{Å}$	13.5500(8)	8.6671(3)	18.3320(6)
$\alpha/^\circ$	97.243(3)	90	90
$\beta/^\circ$	95.058(4)	100.408(2)	99.495(2)
$\gamma/^\circ$	93.826(4)	90	90
$V/\text{Å}^3$	710.57(6)	816.95(4)	901.56(5)
Z	2	2	2
ρ /g cm ⁻³	1.562	1.472	1.437
μ /mm ⁻¹	1.085	0.950	0.866
Kristallgröße/mm	0.28 × 0.12 × 0.01	0.81 × 0.10 × 0.02	0.31 × 0.04 × 0.02
Temperatur/K	200(2)	200(2)	173(2)
Diffraktometer	Kappa CCD	Kappa CCD	Kappa CCD
Aufnahmeleistung/kW	3.025	3.025	3.025
θ -Bereich/ $^\circ$	3.40–27.33	3.23–27.46	3.68–27.09
Reflexe für Metrik	3099	3440	3658
Absorptionskorrektur	keine	keine	keine
Reflexe gemessen	6034	6733	6832
unabhängige Reflexe	3200	1865	3958
R_{int}	0.0373	0.0263	0.0208
Mittelwert $\sigma(I)/I$	0.0575	0.0237	0.0350
Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$	2390	1514	3553
x, y (Wichtung)	0.0411, 0.2616	0.0390, 0.2670	0.0551, 0.7430
Flack-Parameter	–	–	0.31(2)
Parameter	207	108	226
<i>restraints</i>	6	0	1
$R(F_{\text{obs}})$	0.0408	0.0305	0.0462
$R_w(F^2)$	0.1026	0.0823	0.1177
S	1.068	1.053	1.084
<i>shift/error</i> _{max}	0.001	0.001	0.001
max. Restdichte/eÅ ⁻³	0.586	0.181	0.716
min. Restdichte/eÅ ⁻³	-0.632	-0.289	-0.547

Tabelle A.4: Kristallographische Daten von **18**, **19** und **20**.

	18	19	20
Messcode / CCDC	nn520	on227	on302
Formel	[Fe ^{II} (OH ₂) ₂ (SaldH ₋₁) ₂]	[Co ^{II} (AnEryt) ₂ Cl ₂]	<i>catena</i> - [Co ^{II} (AnEryt) ₂ Cl ₂]
Summenformel	C ₄₂ H ₃₀ Fe ₃ O ₁₂	C ₈ H ₁₆ Cl ₂ CoO ₆	C ₈ H ₁₆ Cl ₂ CoO ₆
M_r /g mol ⁻¹	894.21	338.04	338.04
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
$a/\text{Å}$	19.5938(7)	18.1380(6)	13.8200(5)
$b/\text{Å}$	12.4260(4)	7.5920(3)	7.9860(3)
$c/\text{Å}$	15.3016(6)	10.8490(4)	11.7540(6)
$\alpha/^\circ$	90	90	90
$\beta/^\circ$	97.217(2)	123.059(2)	112.526(2)
$\gamma/^\circ$	90	90	90
$V/\text{Å}^3$	3696.0(2)	1252.09(8)	1198.28(9)
Z	4	4	4
$\rho/\text{g cm}^{-3}$	1.607	1.793	1.874
μ/mm^{-1}	1.230	1.809	1.890
Kristallgröße/mm	0.14 × 0.13 × 0.06	0.08 × 0.04 × 0.03	0.06 × 0.06 × 0.02
Temperatur/K	173(2)	173(2)	173(2)
Diffraktometer	Kappa CCD	Kappa CCD	Kappa CCD
Aufnahmeleistung/kW	3.025	3.025	3.025
θ -Bereich/ $^\circ$	3.19–27.47	3.28–27.48	3.17–25.35
Reflexe für Metrik	7710	1541	4238
Absorptionskorrektur	keine	keine	keine
Reflexe gemessen	14317	2746	7764
unabhängige Reflexe	4214	1434	2196
R_{int}	0.0516	0.0239	0.0531
Mittelwert $\sigma(I)/I$	0.0404	0.0334	0.0469
Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$	3009	1239	1752
x, y (Wichtung)	0.0610, 6.3308	0.0201, 1.5352	0.0269, 1.2219
Parameter	258	80	158
<i>restraints</i>	0	0	0
$R(F_{\text{obs}})$	0.0470	0.0270	0.0294
$R_w(F^2)$	0.1325	0.0581	0.0658
S	1.043	1.038	0.925
<i>shift/error</i> _{max}	0.001	0.001	0.001
max. Restdichte/eÅ ⁻³	0.543	0.393	0.314
min. Restdichte/eÅ ⁻³	-0.585	-0.322	-0.340

Tabelle A.5: Kristallographische Daten von **21**, **22** und **24**.

	21	22	24
Messcode / CCDC	pn078	qq001 / 921626	qq008
Formel	$\text{Na}_3[\text{Co}^{\text{II}}(\text{AnErytH}_{-2})_2(\text{OH})] \cdot 2 \text{H}_2\text{O} \cdot 3 \text{MeOH}$	$\text{Li}(\text{PPN})[\text{Co}^{\text{II}}(\text{FpinH}_{-2})_2] \cdot 4 \text{MeOH}$	$\text{Na}_2[\text{Co}^{\text{II}}(\text{FpinH}_{-2})_2] \cdot 4 \text{DME}$
Summenformel	$\text{C}_{11}\text{H}_{29}\text{CoNa}_3\text{O}_{12}$	$\text{C}_{52}\text{H}_{46}\text{CoF}_{24}\text{LiNO}_8\text{P}_2$	$\text{C}_{84}\text{H}_{66}\text{CoF}_{24}\text{N}_2\text{O}_7\text{P}_4$
$M_r/\text{g mol}^{-1}$	481.24	1396.71	1854.25
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$	$P2_1/c$	$P2_1/c$
$a/\text{\AA}$	9.8130(3)	19.3947(7)	22.2342(7)
$b/\text{\AA}$	9.3740(3)	17.6340(7)	20.8703(7)
$c/\text{\AA}$	21.2910(5)	19.0096(7)	17.7787(5)
$\alpha/^\circ$	90	90	90
$\beta/^\circ$	94.2010(15)	116.0836(10)	98.7719(16)
$\gamma/^\circ$	90	90	90
$V/\text{\AA}^3$	1953.23(10)	5839.3(4)	8153.4(4)
Z	4	4	4
$\rho/\text{g cm}^{-3}$	1.637	1.589	1.506
μ/mm^{-1}	1.002	0.478	0.400
Kristallgröße/mm	$0.20 \times 0.07 \times 0.04$	$0.243 \times 0.140 \times 0.136$	$0.261 \times 0.231 \times 0.126$
Temperatur/K	173(2)	200	200(2)
Diffraktometer	Kappa CCD	D8 Quest	D8 Quest
Aufnahmeleistung/kW	3.025	0.05	0.05
θ -Bereich/ $^\circ$	3.20–27.09	2.31–27.53	2.36–26.46
Reflexe für Metrik	7594	122	169
Absorptionskorrektur	keine	multi-scan	multi-scan
Transmissionsfaktoren	–	0.933–1.000	0.7219–0.7454
Reflexe gemessen	14634	64798	201443
unabhängige Reflexe	4281	13140	16733
R_{int}	0.0821	0.0271	0.0353
Mittelwert $\sigma(I)/I$	0.0670	0.0225	0.0170
Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$	2959	10530	13287
x, y (Wichtung)	0.0227, 2.4139	0.0403, 5.3718	0.0605, 7.0258
Verfeinerung	^a		
Extinktionsparameter	?	0.00118(13)	?
Parameter	268	819	1151
<i>restraints</i>	6	4	2
$R(F_{\text{obs}})$	0.0413	0.0388	0.0425
$R_w(F^2)$	0.0905	0.1025	0.1250
S	1.028	1.023	1.058
<i>shift/error</i> _{max}	0.001	0.001	0.001
max. Restdichte/ $\text{e}\text{\AA}^{-3}$	0.384	0.344	0.971
min. Restdichte/ $\text{e}\text{\AA}^{-3}$	–0.399	–0.348	–0.335

a: Das Proton des Hydroxyliganden wurde frei auf der Differenzelektronendichtekarte gefunden und mit einem eigenen Temperaturfaktor verfeinert.

Tabelle A.6: Kristallographische Daten von **23**, **25** und **26**.

	23	25	26
Messcode / CCDC	qq053	rv055	pn429
Formel	(PPN) ₂ [Co ^{II} (FpinH ₋₂) ₂] · 3 H ₂ O	Na ₄ [Co ₂ ^{II} (μ- PhandH ₋₂) ₂ (PhandH ₋₂) ₂] · 7.5 DME	[Co ₃ ^{II} (μ-SaldH ₋₁) ₆]
Summenformel	C ₈₄ H ₆₆ CoF ₂₄ N ₂ O ₇ P ₄	C _{85.97} H _{106.94} Co ₂ Na ₄ O ₂₃	C ₄₂ H ₃₀ Co ₃ O ₁₂
<i>M_r</i> /g mol ⁻¹	1854.25	1718.11	903.45
Kristallsystem	monoklin	triklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>C</i> 2/ <i>c</i>
<i>a</i> /Å	22.2342(7)	15.5955(8)	19.4570(8)
<i>b</i> /Å	20.8703(7)	15.7328(8)	12.3666(7)
<i>c</i> /Å	17.7787(5)	20.7182(10)	15.3383(9)
α /°	90	75.7016(13)	90
β /°	98.7719(16)	70.3865(13)	96.848(3)
γ /°	90	63.1127(13)	90
<i>V</i> /Å ³	8153.4(4)	4243.4(4)	3664.3(3)
<i>Z</i>	4	2	4
ρ /g cm ⁻³	1.506	1.345	1.638
μ /mm ⁻¹	0.400	0.485	1.411
Kristallgröße/mm	0.261 × 0.231 × 0.126	0.204 × 0.147 × 0.140	0.070 × 0.070 × 0.069
Temperatur/K	200(2)	150(2)	173(2)
Diffraktometer	D8 Quest	D8 Venture	Kappa CCD
Aufnahmeleistung/kW	0.05	2.5	3.025
θ -Bereich/°	2.36–26.46	2.21–25.37	3.21–26.07
Reflexe für Metrik	169	188	6929
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan	keine
Transmissionsfaktoren	0.7219–0.7454	0.6969–0.7452	–
Reflexe gemessen	201443	97768	12718
unabhängige Reflexe	16733	15471	3607
<i>R</i> _{int}	0.0353	0.0488	0.1053
Mittelwert $\sigma(I)/I$	0.0170	0.0354	0.0808
Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$	13287	11910	2174
<i>x</i> , <i>y</i> (Wichtung)	0.0605, 7.0258	0.0501, 4.4993	0.0458, 3.0278
Parameter	1151	1081	258
<i>restraints</i>	2	0	0
<i>R</i> (<i>F</i> _{obs})	0.0425	0.0427	0.0479
<i>R</i> _w (<i>F</i> ²)	0.1250	0.1138	0.1149
<i>S</i>	1.058	1.027	1.028
<i>shift/error</i> _{max}	0.001	0.001	0.001
max. Restdichte/eÅ ⁻³	0.971	0.726	0.486
min. Restdichte/eÅ ⁻³	–0.335	–0.393	–0.333

Tabelle A.7: Kristallographische Daten von **27** und **28**

	27	28
Messcode / CCDC	on128	pn246
Formel	$\text{Na}_2[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{AnErytH}_{-2})_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	$[\text{Ni}_2^{\text{II}}(\text{EtOH})_2(\mu\text{-SaldH}_{-1})_2(\text{SaldH}_{-1})_2]$
Summenformel	$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{Na}_2\text{NiO}_8$	$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{NiO}_5$
$M_r/\text{g mol}^{-1}$	344.90	347.00
Kristallsystem	triklin	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
$a/\text{\AA}$	5.8050(3)	8.7290(7)
$b/\text{\AA}$	6.0130(6)	10.2010(8)
$c/\text{\AA}$	8.9100(9)	10.3120(7)
$\alpha/^\circ$	88.541(4)	62.060(3)
$\beta/^\circ$	81.612(5)	82.270(5)
$\gamma/^\circ$	81.685(5)	67.750(4)
$V/\text{\AA}^3$	304.44(5)	749.76(10)
Z	1	2
$\rho/\text{g cm}^{-3}$	1.881	1.537
μ/mm^{-1}	1.696	1.314
Kristallgröße/mm	$0.083 \times 0.080 \times 0.030$	$0.09 \times 0.07 \times 0.05$
Temperatur/K	173(2)	173(2)
Diffraktometer	Kappa CCD	Kappa CCD
Aufnahmeleistung/kW	3.025	3.025
θ -Bereich/ $^\circ$	3.58–27.52	3.46–27.47
Reflexe für Metrik	875	2169
Absorptionskorrektur	keine	keine
Reflexe gemessen	2020	5036
unabhängige Reflexe	1381	3391
R_{int}	0.0242	0.0351
Mittelwert $\sigma(I)/I$	0.0541	0.0748
Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$	1207	2189
x, y (Wichtung)	0.0084, 0.1859	0.0478, 0.2141
Verfeinerung		a
Parameter	97	225
<i>restraints</i>	3	0
$R(F_{\text{obs}})$	0.0345	0.0496
$R_w(F^2)$	0.0679	0.1245
S	1.064	1.033
<i>shift/error</i> _{max}	0.001	0.001
max. Restdichte/ $\text{e}\text{\AA}^{-3}$	0.362	0.464
min. Restdichte/ $\text{e}\text{\AA}^{-3}$	−0.353	−0.441

a: Das Hydroxylproton eines Ethanolliganden (H85) wurde aufgrund dessen Fehlordnung frei auf der Differenzelektronendichtekarte gefunden und der Temperaturfaktor individuell verfeinert.

B Computerchemischer Anhang

B.1 Ergebnisse der Benchmark-Rechnungen

Es folgen die Zahlenwerte der im Ergebnisteil dieser Arbeit dargestellten Plots. Die Indices K und M verweisen auf den entsprechenden Wert der Kristallstruktur beziehungsweise des Modells. Die Sauerstoffatome sind jeweils die koordinierenden, nicht die des Kristallwassers.

Tabelle B.1: Abweichung der computerchemisch errechneten Strukturparameter des Modells **M2** von denen der Kristallstrukturen.

Funktional	$d(\text{Fe-O})^{\text{M}}$ [Å]	$d(\text{Fe-O})^{\text{M}} - d(\text{Fe-O})^{\text{K}}$ [Å]	ζ^{M} [°]	$\zeta^{\text{M}} - \zeta^{\text{K}}$ [°]
B3LYP	1.991	-0.006	17.45	-1.700
BP86	1.977	-0.013	18.80	-0.350
BLYP	1.991	-0.006	10.40	-8.750
OLYP	1.995	-0.002	13.05	-6.100
TPSSh	1.976	-0.021	24.62	5.470

Tabelle B.2: Abweichung der computerch. errechneten Strukturparameter des Modells **M1** von denen der Kristallstrukturen.

Funktional	Basis ^{Fe} +Basis ^{C,H,O,Li}	$d(\text{Fe-O})^{\text{M}}$ [Å]	$d(\text{Fe-O})^{\text{M}}-d(\text{Fe-O})^{\text{K}}$ [Å]	$d(\text{O-Li})^{\text{M}}$ [Å]	$d(\text{O-Li})^{\text{M}}-d(\text{O-Li})^{\text{K}}$ [Å]
B3LYP	TZV+TZV	2.026	0.029	2.151	0.186
	TZV+6-31G	2.014	0.017	2.052	0.087
	TZV+6-31G(d)	2.007	0.010	1.970	0.005
	TZV+6-31+G	2.027	0.030	2.092	0.127
	TZV+6-31+G(d,p)	2.025	0.028	1.985	0.020
	TZVP+TZVP	2.029	0.031	2.010	0.045
	TZVP+6-31G	2.033	0.036	2.063	0.098
	TZVP+6-31G(d,p)	2.026	0.028	1.979	0.014
BP86	TZV+TZV	2.019	0.021	2.242	0.277
	TZV+6-31G	2.007	0.010	2.058	0.093
	TZV+6-31G(d,p)	1.999	0.002	2.003	0.038
	TZV+6-31+G	2.020	0.023	2.166	0.201
	TZV+6-31+G(d,p)	2.016	0.019	2.032	0.067
	TZVP+TZVP	2.020	0.023	2.058	0.093
	TZVP+6-31G	2.026	0.029	2.068	0.103
	TZVP+6-31G(d,p)	2.017	0.020	2.013	0.048
BLYP	TZV+TZV	2.035	0.038	2.217	0.252
	TZV+6-31G	2.021	0.024	2.089	0.124
	TZV+6-31G(d,p)	2.015	0.017	2.003	0.038
	TZV+6-31+G	2.028	0.031	2.190	0.225
	TZV+6-31+G(d,p)	2.033	0.036	2.025	0.060
	TZVP+TZVP	2.038	0.040	2.050	0.085
	TZVP+6-31G	2.040	0.043	2.103	0.138
	TZVP+6-31G(d,p)	2.033	0.036	2.014	0.049
OLYP	TZV+TZV	2.020	0.023	3.389	1.424
	TZV+6-31G	2.020	0.023	2.224	0.259
	TZV+6-31G(d,p)	2.019	0.022	2.037	0.072
	TZV+6-31+G	2.025	0.028	3.348	1.383
	TZV+6-31+G(d,p)	2.034	0.037	2.055	0.090
	TZVP+TZVP	2.033	0.036	2.089	0.124
	TZVP+6-31G	2.038	0.041	2.235	0.270
	TZVP+6-31G(d,p)	2.035	0.038	2.048	0.083
TPSSH	TZV+TZV	2.016	0.018	2.152	0.187
	TZV+6-31G	2.004	0.007	2.048	0.083
	TZV+6-31G(d,p)	1.997	0.000	1.971	0.006
	TZV+6-31+G	2.018	0.021	2.091	0.126
	TZV+6-31+G(d,p)	2.014	0.017	1.992	0.027
	TZVP+TZVP	2.017	0.020	2.020	0.055
	TZVP+6-31G	2.022	0.025	2.057	0.092
	TZVP+6-31G(d,p)	2.014	0.017	1.981	0.016

B.2 Einzelnachweise der Rechenergebnisse

Aufgrund der großen Datenmenge sollen hier die Vorgaben und Ergebnisse der durchgeführten Rechnungen nicht einzeln aufgeführt werden. Stattdessen liegt dieser Arbeit eine CD bei, die sämtliche erhaltenen alphanumerischen Informationen in Form von Textdateien enthält. Diese sind im *logfile*-Format der Software Gaussian (Unterordner *gaussian09*, Dateiendung „.log“) beziehungsweise ADF (Unterordner *adf2012*, diverse Dateien).

Sie befinden sich in Unterordnern der Nomenklatur *elementname_ligandabkürzung_LadungMultiplizität* und der Konformationssymmetrie (siehe Abschnitt 3.4). Ergebnisse zum High-Spin-Komplex $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{EthdH}_2)_2]^{2-}$ finden sich also beispielsweise im Ordner *log/co-ethd2_24/c2h*. Dateinamen folgen dem gleichen Muster, setzen sich aber fort nach dem Schema *__computername_konformation_methode_(Lösungsmittelmodell_)anweisung* wobei „Methode“ und „Anweisung“ *codes* nach folgenden Muster sind:

code	Bedeutung
btp	Funktional „BP86“, Basissatz: TZV ^{Fe} +6-31G(d,p) ^{C,H,O,Li}
otp	Funktional „OLYP“, Basissatz: s. o.
ttp	Funktional „TPSSh“, Basissatz: s. o.
ptppp	Funktional „PBE0PBE“, Basissatz: QZVP ^{Fe} ,6-31++G(d,p) ^{C,H,O,Li}
sp-Xdeg	single-point-Berechnung bei $\zeta = X^\circ$
opt-Xdeg	Strukturoptimierung bei $\zeta = X^\circ$
scanX-Y-Z	PES-Scan von X° bis Y° , Schrittweite Z°
pcm-tddft	TDDFT-Rechnung mit PCM-Modell

Fortgesetzte Rechnungen erhalten zusätzlich den Anhang *_2*, *_3*, *et cetera*. Geringe Abweichungen von diesem Schema kennzeichnen erneute Versuche der Berechnung mit leicht veränderten Startparametern.

Die Benchmark-Rechnungen befinden sich in den *gaussian09*-Unterordnern *fe-li-h2o05/M1* und *fe-aneryt-25/M2*. Die TDDFT- und NTO-Protokolldateien finden sich unter *gaussian09/fe-ethd-25/c2h/tddft*.

Literaturverzeichnis

- [1] L. H. GADE, *Koordinationschemie*; Wiley-VCH, Weinheim, 1. Auflage, **1998**, 1.
- [2] D. R. LIDE (Hrsg.); *CRC Handbook of Chemistry and Physics*; CRC Press, Boca Raton, Florida, 84. Auflage, **2003**, 14-17.
- [3] A. F. HOLLEMAN, E. WIBERG, N. WIBERG, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*; Walter de Gruyter, Berlin, 102. Auflage, **2007**, 1313, 1366, 1647 ff., 1683 ff., 1712 ff.
- [4] J. BARBER, P. D. TRAN, *J. R. Soc. Interface* **2013**, 10, 20120984.
- [5] J. J. CONCEPCION, R. L. HOUSE, J. M. PAPANIKOLAS, T. J. MEYER, *Proc. Nat. Acad. Sci.* **2012**, 109, 15560–15564.
- [6] V. ARTERO, M. CHAVAROT-KERLIDOU, M. FONTECAVE, *Angew. Chem.* **2011**, 123, 7376–7405; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 7238–7266.
- [7] B. E. HARDIN, H. J. SNAITH, M. D. MCGEHEE, *Nat. Photon.* **2012**, 6, 162–169.
- [8] G. PSOMAS, D. P. KESSISOGLU, *Dalton Trans.* **2013**, 42, 6252–6276.
- [9] L. B. WILLIAMS, *et al.*, *Environ. Sci. Technol.* **2011**, 45, 3768–3773.
- [10] P. B. PANSURIYA, M. N. PATEL, *Appl. Organomet. Chem.* **2007**, 21, 926–934.
- [11] M. M. RODRIGUEZ, E. BILL, W. W. BRENNESSEL, P. L. HOLLAND, *Science* **2011**, 334, 780–783.
- [12] J. L. CROSSLAND, D. R. TYLER, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, 254, 1883–1894.
- [13] B. HORN, *et al.*, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2011**, 637, 1169–1174.
- [14] C. HU, B. C. NOLL, C. E. SCHULZ, W. R. SCHEIDT, *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 619–621.
- [15] D. F. EVANS, *J. Chem. Soc.* **1959**, 2003–2005.
- [16] D. H. GRANT, *J. Chem. Ed.* **1995**, 72, 39–40.
- [17] S. HATSCHER, H. SCHILDER, H. LUEKEN, W. URLAND, *Pure Appl. Chem.* **2005**, 77, 497–511.

- [18] R. POLI, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 2135–2204.
- [19] J. CIRERA, P. ALEMANY, S. ALVAREZ, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 190–207.
- [20] R. M. HARTSHORN, N. G. CONNELLY, T. DAMHUS, A. T. HUTTON (Hrsg.); *Nomenclature of Inorganic Chemistry; IUPAC Recommendations 2005*; RSC Publishing, London, 1. Auflage, **2005**, 175–178.
- [21] Y.-M. YANG, P.-C. LU, T.-T. ZHU, C.-H. LIU, *Acta Cryst. E* **2007**, *63*, m1613.
- [22] M. PINSKY, D. AVNIR, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 5575–5582.
- [23] S. ALVAREZ, *et al.*, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 1693–1708; 36th International Conference on Coordination Chemistry, Merida, Mexico, July 2004.
- [24] D. CASANOVA, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1755–1763.
- [25] J. CIRERA, E. RUIZ, S. ALVAREZ, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 2871–2889.
- [26] S. KEINAN, D. AVNIR, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 318–323.
- [27] M. BROOKHART, M. L. H. GREEN, G. PARKIN, *Proc. Nat. Acad. Sci.* **2007**, *104*, 6908–6914.
- [28] J. R. GISPERT, *Coordination Chemistry*; Wiley-VCH, Weinheim, **2008**, 81–90.
- [29] J. CIRERA, E. RUIZ, S. ALVAREZ, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 3162–3167.
- [30] E. J. HAWRELAK, *et al.*, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 3103–3111.
- [31] S. ZLATOGORSKY, *et al.*, *Organometallics* **2011**, *30*, 4974–4982.
- [32] R. G. LITTLE, J. A. IBERS, J. E. BALDWIN, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 7049–7053.
- [33] J. P. COLLMAN, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 2676–2681.
- [34] S. H. STRAUSS, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 4207–4215.
- [35] G. FILOTI, M. D. KUZ'MIN, J. BAROLOMÉ, *Phys. Rev. B* **2006**, *74*, 134420.
- [36] H. KOBAYASHI, Y. YANAGAWA, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1972**, *45*, 450–456.
- [37] J. R. SAMS, T. B. TSIN, *Chem. Phys. Lett.* **1974**, *25*, 599–601.
- [38] M. ZERNER, M. GOUTERMAN, H. KOBAYASHI, *Theo. Chim. Act.* **1966**, *6*, 363–400.
- [39] J. M. JEFFERIS, G. S. GIROLAMI, *Organometallics* **1998**, *17*, 3630–3632.
- [40] G. W. EVERETT, R. H. HOLM, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 5266–5267.

- [41] J. BURGESS, J. FAWCETT, D. R. RUSSELL, *Acta Cryst. C* **2011**, *67*, e13.
- [42] A. DÖHRING, *et al.*, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 177–183.
- [43] B. T. KILBOURN, H. M. POWELL, *J. Chem. Soc. A* **1970**, 1688–1693.
- [44] C. J. BALLHAUSEN, A. D. LIEHR, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 538–542.
- [45] A. I. M. RAE, E. N. MASLEN, *Z. Kristallogr. - Cryst. Mat.* **1966**, *123*, 391–396.
- [46] *Fotographie von dakotamatrix.com: Hellrote Gillespit-Ader in einer Sanbornitmatrix. Größe: 5.5 × 4 × 3 cm. Fundort: El Rosario, Mun. de Ensenada, Baja California, Mexico, Copyright: Tom Loomis, verwendet mit Genehmigung.*
- [47] *Fotographie von webminerals.com: Druse roter Eudialytkristalle von bis zu einem Millimeter auf weißem Natrolit. Fundort: Mt. St. Hilaire, Quebec, Kanada, Copyright: John Veevaert, verwendet mit Genehmigung.*
- [48] R. G. BURNS, M. G. CLARK, A. J. STONE, *Inorg. Chem.* **1966**, *5*, 1268–1272.
- [49] R. M. HAZEN, C. W. BURNHAM, *Am. Mineral.* **1974**, *59*, 1166–1176.
- [50] R. M. HAZEN, L. W. FINGER, *Am. Mineral.* **1983**, *68*, 595–603.
- [51] G. GIUSEPPEPPI, F. MAZZI, C. TADINI, *Tscher. Miner. Petrog.* **1971**, *16*, 105–127.
- [52] O. JOHNSEN, J. D. GRICE, *Can. Mineral.* **1999**, *37*, 865–891.
- [53] R. K. RASTSVETAeva, *Cryst. Reports (Kristallografiya)* **2007**, *52*, 47–64.
- [54] O. PETERSEN, *et al.*, *Neues Jb. Miner. Monat.* **2004**, *2004*, 83–96.
- [55] I. A. EKIMENKOVA, R. K. RASTSVETAeva, A. P. KHOMYAKOV, *Crystallogr. Rep.* **2000**, *45*, 930–933.
- [56] M. B. KORZENSKI, G. L. SCHIMEK, J. W. KOLIS, G. J. LONG, *J. Solid State Chem.* **1998**, *139*, 152–160.
- [57] C. TASSEL, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 221–229.
- [58] C. TASSEL, H. KAGEYAMA, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 2025–2035.
- [59] Y. TSUJIMOTO, *et al.*, *Nature* **2007**, *450*, 1062–1065.
- [60] T. KAWAKAMI, *et al.*, *Nat. Chem.* **2009**, *1*, 371–376.
- [61] H. PIOTROWSKI, *Polyolato-Komplexe mit Eisen(II) und Eisen(III)*, Dissertation, Universität Karlsruhe, **1999**.

- [62] X. WURZENBERGER, H. PIOTROWSKI, P. KLÜFERS, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 5078–5082; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 4974–4978.
- [63] V. ESPOSITO, *et al.*, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 2604–2613; CCSD Refcode „QISZIB“.
- [64] D. S. MCGUINNESS, E. L. MARSHALL, V. C. GIBSON, J. W. STEED, *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* **2003**, *41*, 3798–3803.
- [65] S. A. CANTALUPO, *et al.*, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 6584–6596; CCDC Refcode „UCIWOU“.
- [66] W. T. A. HARRISON, J. SIMPSON, M. WEIL, *Acta Cryst. E* **2010**, *66*, e1–e2.
- [67] H. ZHONG, *et al.*, *Acta Cryst. E* **2010**, *66*, e11–e12.
- [68] T. LIU, *et al.*, *Acta Cryst. E* **2010**, *66*, e13–e14.
- [69] IUCR EDITORIAL OFFICE, *Acta Cryst. E* **2010**, *66*, e21–e22.
- [70] S. A. CANTALUPO, *et al.*, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 1024–1029; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 1000–1005.
- [71] D. PINKERT, *et al.*, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 5260–5263; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 5155–5158.
- [72] C. F. SMURA, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 2691–2705.
- [73] Y. WANG, *et al.*, *J. Mol. Struct.* **2003**, *657*, 301–309; CCDC Refcode „AKETAL“.
- [74] Y.-L. WANG, *et al.*, *Inorg. Chem. Comm.* **2011**, *14*, 380–383; CCDC Refcode „XAPSOY“.
- [75] L.-J. ZHANG, *et al.*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2003**, *76*, 1179–1184; CCDC Refcode „BA-XXAA“.
- [76] C.-C. SHI, G.-P. YANG, Y.-Y. WANG, Q.-Z. SHI, *Synth. React. Inorg., Met.-Org., Nano-Met. Chem.* **2011**, *41*, 820–824; CCDC Refcode „UZEGEM“.
- [77] K. C. MONDAL, *et al.*, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 9205–9213; CCDC Refcode „HUNHEE“.
- [78] M. HONG, *et al.*, *Inorg. Chim. Acta* **1997**, *256*, 137–141; CCDC Refcode „NIHNUN“.
- [79] T. J. BOYLE, *et al.*, *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 3903–3912.
- [80] D. M. JENKINS, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 15336–15350.
- [81] J. CÁMPORA, M. L. REYES, K. MEREITER, *Organometallics* **2002**, *21*, 1014–1016.
- [82] B. M. . FOXMAN, H. MAZUREK, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 113–116; CCDC Refcode „AC-NICP“.

- [83] R. DE ZORZI, N. GUIDOLIN, L. RANDACCIO, S. GEREMIA, *CrystEngComm* **2010**, *12*, 4056–4058; CCDC Refcode „LABHED“.
- [84] L. ZHOU, M. BAO, R. HE, *Fenzi Kexue Xuebao (Chin.) (J. Mol. Sci.)* **2009**, *25*, 19; CCDC Refcode „SUWCAP“.
- [85] M. KLAASSEN, P. KLÜFERS, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, *619*, 661–668; CCDC Refcode „JUYJUI“.
- [86] N. HABERMANN, G. JUNG, M. KLAASSEN, P. KLÜFERS, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 809–814; CCDC Refcodes „VOWKIB“ und „VOWKEX“.
- [87] M. ACHTERNBOSCH, P. KLÜFERS, *Acta Cryst. C* **1994**, *50*, 175–178.
- [88] R. AHLRICHS, *et al.*, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 835–844.
- [89] G. N. TYSON, S. C. ADAMS, *J. Am. Chem. Soc.* **1940**, *62*, 1228–1229.
- [90] J. M. STEWART, E. C. LINGAFELTER, J. D. BREAZEALE, *Acta Cryst.* **1961**, *14*, 888–891; CCDC Refcode „SALANI“.
- [91] C. PFLUGER, P. HON, R. HARLOW, *J. Cryst. Mol. Struct.* **1974**, *4*, 55–61; CCDC Refcode „MESACO“.
- [92] F. K. C. LYLE, B. MOROSIN, E. C. LINGAFELTER, *Acta Cryst.* **1959**, *12*, 938–939.
- [93] G. J. BULLEN, *Nature* **1956**, *177*, 537–538.
- [94] A. ELMALI, Y. ELERMAN, H. F. I. SVOBODA, *Z. Kristallogr. - Cryst. Mat.* **1995**, *210*, 612.
- [95] Y.-G. LI, H.-J. CHEN, *Acta Cryst. E* **2006**, *62*, m1038–m1039.
- [96] X.-Y. QIU, *Acta Cryst. E* **2006**, *62*, m1190–m1191.
- [97] E. G. LEWARS, *Computational Chemistry*; Springer, Berlin, 2. Auflage, **2011**, 9–40.
- [98] H. COX, A. J. STACE, *Int. Rev. Phys. Chem.* **2010**, *29*, 555–588.
- [99] M. E. CASIDA, in *Recent Advances in Density Functional Methods, Part I*, 155 ff.; D. P. CHONG (Hrsg.); World Scientific, Singapore, **1995**.
- [100] A. VLČEK, S. ZÁLIŠ, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 258–287.
- [101] C. ADAMO, V. BARONE, *Theor. Chem. Acc.* **2000**, *105*, 169–172.
- [102] M. RUDOLPH, J. AUTSCHBACH, *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 14677–14686.

- [103] M. REIHER, O. SALOMON, B. A. HESS, *Theor. Chem. Acc.* **2001**, *107*, 48–55.
- [104] O. SALOMON, M. REIHER, B. A. HESS, *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 4729–4737.
- [105] K. P. JENSEN, J. CIRERA, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 10033–10039.
- [106] S. YE, F. NEESE, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 772–774.
- [107] M. KEPENEKIAN, *et al.*, *J. Chem. Theory Comput.* **2011**, *7*, 3532–3539.
- [108] J. H. RIVERS, K. J. CARROLL, R. A. JONES, E. E. CARPENTER, *Acta Cryst. C* **2010**, *66*, m83–m85.
- [109] E. POL'SHIN, *et al.*, *Phys. Chem. Miner.* **1991**, *18*, 117–125.
- [110] C. J. WILLIS, *Coord. Chem. Rev.* **1988**, *88*, 133–202.
- [111] M. ALLAN, C. J. WILLIS, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 5343–5344.
- [112] G. H. SPIKES, *et al.*, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 11745–11754.
- [113] M. DÖHRING, T. WALDBACH, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1989**, *577*, 93–101.
- [114] G. J. BULLEN, R. MASON, P. PAULING, *Inorg. Chem.* **1965**, *4*, 456–462.
- [115] R. L. MARTIN, *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 4775–4777.
- [116] X. WURZENBERGER, C. NEUMANN, P. KLÜFERS, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 5264–5266;
Angew. Chem. Int. Ed. **2013**, *52*, 5159–5161.
- [117] J. BURGER, P. KLÜFERS, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, *622*, 1740–1748.
- [118] J. LAUGIER, V. OVCHARENKO, P. REY, *Inorg. Chim. Acta* **1995**, *236*, 49–53.
- [119] M.-H. ZENG, S. GAO, X.-M. CHEN, *Inorg. Chem. Comm.* **2004**, *7*, 864–867.
- [120] D. M. BARNHART, E. C. LINGAFELTER, *Cryst. Struct. Commun.* **1982**, *11*, 733–739.
- [121] Z. XUE, J.-C. DARAN, Y. CHAMPOURET, R. POLI, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 11543–11551.
- [122] O. METIN, L. T. YILDIRIM, S. OZKAR, *Inorg. Chem. Comm.* **2007**, *10*, 1121–1123.
- [123] D. BUCKINGHAM, R. GORGES, J. HENRY, *Aust. J. Chem.* **1967**, *20*, 281–296.
- [124] S. SHIBATA, S. ONUMA, A. IWASE, H. INOUE, *Inorg. Chim. Acta* **1977**, *25*, 33–39.
- [125] V. D. VRESHCH, *et al.*, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 8430–8434.
- [126] S. SHIBATA, M. OHTA, R. TANI, *J. Mol. Struct.* **1981**, *73*, 119–124.

- [127] Y. NISHIDA, S. KIDA, *Coord. Chem. Rev.* **1979**, 27, 275–298.
- [128] K. BOGUSLAWSKI, C. R. JACOB, M. REIHER, *J. Chem. Theory Comput.* **2011**, 7, 2740–2752.
- [129] H. E. GOTTLIEB, V. KOTLYAR, A. NUDELMAN, *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 7512–7515.
- [130] G. R. FULMER, *et al.*, *Organometallics* **2010**, 29, 2176–2179.
- [131] G. KORTÜM, *Reflexionsspektroskopie*; Springer, Berlin, **1969**, 725 ff.
- [132] G. M. SHELDRIK, *Acta Cryst. A* **2008**, A64, 112–122.
- [133] A. L. SPEK, *Acta Cryst. D* **2009**, 65, 148–155.
- [134] O. KAHN, *Molecular Magnetism*; VCH, New York, **1993**, 2.
- [135] E. KELLER, *SCHAKAL 99: A computer program for the graphic representation of molecular and solid-state structure models*, **1999**, Universität Freiburg.
- [136] M. J. FRISCH, *et al.*, *Gaussian 09, Revision A.02*, **2004**, Gaussian, Inc., Wallingford, CT.
- [137] M. LLUNELL, *et al.*, *SHAPE, v.2.0: Program for the Stereochemical Analysis of Molecular Fragments by Means of Continuous Shape Measures and Associated Tools*, Departament de Química Física, Departament de Química Inorgànica, and Institut de Química Teòrica i Computacional – Universitat de Barcelona, Barcelona, Spain.
- [138] T. VENCEL, *et al.*, *Chem. Pap.* **2005**, 59, 271–274.
- [139] “Trocknungsmittel”, Broschüre der Firma Merck, Darmstadt.
- [140] S. R. BAKALYAR, M. P. T. BRADLEY, R. HONGANEN, *J. Chromatogr.* **1978**, 158, 277–293.
- [141] G. L. CLARK, A. J. QUICK, W. D. HARKINS, *J. Am. Chem. Soc.* **1920**, 42, 2483–2498.
- [142] K. S. HAGEN, *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 5867–5869.
- [143] H.-D. HARDT, H. POHLMANN, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1966**, 343, 92–100.
- [144] J. K. RUFF, *et al.*, μ -Nitrido-bis(Triphenylphosphorus)(1+) (“PPN”) Salts with Metal Carbonylanions. In: *Inorganic Syntheses*, 84–90; Wiley, New York, **2007**.
- [145] F. OTEY, C. MEHLTRETTER, *J. Org. Chem.* **1961**, 26, 1673–1673.
- [146] H. D. HARDT, W. MÖLLER, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1961**, 313, 57–69.

- [147] B. HEYN, *et al.*, *Anorganische Synthesechemie*; Springer, Berlin, 2. Auflage, **1990**, 142–143.
- [148] S. M. HOLMES, S. G. MCKINLEY, G. S. GIROLAMI, in *Inorganic Syntheses*, Band 33, 91–103; D. COUCOUVANIS (Hrsg.); John Wiley & Sons, Inc., New York, **2002**.
- [149] A. D. BECKE, *Phys. Rev. A* **1988**, 38, 3098–3100.
- [150] J. P. PERDEW, *Phys. Rev. B* **1986**, 33, 8822–8824.
- [151] W. J. HEHRE, R. DITCHFIELD, J. A. POPLE, *J. Chem. Phys.* **1972**, 56, 2257–2261.
- [152] P. HARIHARAN, J. POPLE, *Theo. Chim. Act.* **1973**, 28, 213–222.
- [153] M. M. FRANCL, *et al.*, *J. Chem. Phys.* **1982**, 77, 3654–3665.
- [154] A. SCHAFFER, C. HUBER, R. AHLRICHS, *J. Chem. Phys.* **1994**, 100, 5829–5835.
- [155] J. TOMASI, B. MENNUCCI, R. CAMMI, *Chem. Rev.* **2005**, 105, 2999–3094.
- [156] N. C. HANDY, A. J. COHEN, *Mol. Phys.* **2001**, 99, 403–412.
- [157] W.-M. HOE, A. J. COHEN, N. C. HANDY, *Chem. Phys. Lett.* **2001**, 341, 319–328.
- [158] C. LEE, W. YANG, R. G. PARR, *Phys. Rev. B* **1988**, 37, 785–789.
- [159] B. MIEHLICH, A. SAVIN, H. STOLL, H. PREUSS, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, 157, 200–206.
- [160] J. TAO, J. P. PERDEW, V. N. STAROVEROV, G. E. SCUSERIA, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, 91, 146401.
- [161] S. H. VOSKO, L. WILK, M. NUSAIR, *Can. J. Phys.* **1980**, 58, 1200–1211.
- [162] G. TE VELDE, *et al.*, *J. Comput. Chem.* **2001**, 22, 931–967.
- [163] C. ADAMO, V. BARONE, *J. Chem. Phys.* **1999**, 110, 6158–6170.
- [164] F. NEESE, *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2012**, 2, 73–78.

Danksagung

Ich bedanke mich herzlich bei Herrn Klüfers für die interessante Themenstellung, die anregenden Diskussionen und den gewährten Freiraum in der wissenschaftlichen Arbeit. Genauso möchte ich aber auch danken für die gute Arbeitsatmosphäre, die er geschaffen hat, und die Einblicke in ein hohes Niveau der Menschenführung und Diskussionskultur.

Mein Dank gilt auch Frau Herres-Pawlis, für die Übernahme der Zweitgutachterschaft, aber ebenso für die erhellenden Diskussionen im Oberseminar und außerhalb. Des Weiteren gilt er den Mitgliedern der Promotionskommission, Herrn Karaghiosoff (auch für die Unterstützung während meiner Studienzeit), Herrn Böttcher, Herrn Lorenz und Herrn Ochsenfeld.

Diese Arbeit wäre auch nicht zustande gekommen ohne die Bemühungen meiner Praktikanten und Bacheloranden, Andreas Lange, Andreas Huber, Anna Kalinnik, Thomas Hörner, Hannelore Hartmann, Markus Herman, Enrico Greul, Oliver Richter und Manuel Gailer und Tatjana Huber. Ich danke euch herzlich für eure Bemühungen. Genauso tatkräftig unterstützt wurde ich durch die technischen Angestellten des Arbeitskreises, Christine Neumann, Xaver Kästele, Peter Mayer und Sandra Albrecht, die mir ein effektives und frustrationsarmes Arbeiten ermöglichten.

Darüberhinaus möchte ich allen Mitgliedern der Arbeitskreise Klüfers und Weber danken, die ich kennenlernen durfte, insbesondere Tobias Kerscher und Richard Betz für ihre Hilfsbereitschaft beim Beginn meiner Promotion, sowie Anna Gallien, Christine Sturm, Tobias Mayer und Markus Wolf für die freundschaftliche Zusammenarbeit; ebenso meinen Studienfreunden Marius Schulte, Alexander Penger und Felicia Wagner.

Ich danke auch allen hilfsbereiten Menschen, die mir im Laufe der vergangenen fünf Jahre begegnet sind und die ich hier nicht namentlich erwähnen kann. Danke für eure Zeit und Unterstützung.

Ich widme diese Arbeit meiner Familie und meiner Freundin Dina Grütter, denen ich ohnehin nicht genügend danken kann.