

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

**Synthese und Charakterisierung der
Komplexverbindungen von 5-substituierten
1,2,3,4-Tetracyanocyclopentadienid-Liganden**

Patrick René Nimax

aus

Karlsruhe, Deutschland

2018

Erklärung:

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

Eidesstattliche Versicherung:

Diese Dissertation wurde eigenständig und ohne unerlaubte Hilfe erarbeitet.

München, 20.08.2018

Patrick Nimax

Dissertation eingereicht am: 30.08.2018

Erstgutachter: Prof. Dr. Sünkel

Zweitgutachter: Prof. Dr. Böttcher

Mündliche Prüfung am: 10.10.2018

Danksagung

Mein Dank gilt an erster Stelle Herrn Prof. Dr. Karlheinz Sünkel für die Bereitstellung eines interessanten Forschungsthemas und die freundliche und geduldige Unterstützung nicht nur in wissenschaftlichen Fragestellungen, die bei der Anfertigung dieser Dissertation von enormer Hilfe war.

Herrn Prof. Dr. Hans-Christian Böttcher möchte ich für die Anfertigung des Zweitgutachtens danken.

Des Weiteren danken möchte ich Herrn Prof. Dr. Wagner im Department Physik der TU München für seine Unterstützung im Rahmen der Mößbauer-Spektroskopie, Herrn Prof. Dr. Winter und Nils Rotthowe der Universität Konstanz für die Anfertigung der ESR-Messungen in Flüssigkeit, Frau Prof. Dr. Daumann für ihre hilfreiche Einweisung in ESR-Spektroskopie, Herrn Prof. Dr. Johrendt und Valentin Weippert für die PPMS-Messungen an den Eisenverbindungen der Liganden und den zahlreichen Mitgliedern der zentralen Analytik, ohne die diese Arbeit nie zu Stande gekommen wäre.

Mein Dank gilt außerdem meinen Bacheloranden und Forschungspraktikanten Andreas Drechsel, Sebastian Neidig und Yannick Kunzelmann, die ihren Notenschnitt bei Arbeiten an diesem Themengebiet aufs Spiel setzten. Außerdem möchte ich den Laborkollegen Dr. Stefan Weigand, Stefanie Bernhartzeder, Christian Klein-Heßling, Tobias Blockhaus und Frau Dr. Marion Graf für die hervorragende Arbeitsatmosphäre innerhalb des Arbeitskreises danken.

Ein ganz herzlicher Dank geht auch an meine gesamte Familie, der ich diese Arbeit widmen möchte.

Diese Arbeit wurde in der Zeit von April 2014 bis Juli 2018 am Department für Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität München im Lehrbereich Anorganische Chemie unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. Karlheinz Sünkel durchgeführt.

Teile dieser Arbeit wurden veröffentlicht:

Nimax P.R., Sünkel K.*, Sodium Salts of Substituted Tetracyanocyclopentadienides $[C_5(CN)_4X]^-$ (X= H, CN, NH₂, NO₂): Substituent Influence on the Crystal Structures of Potential Coordination Polymers. ChemistrySelect, 2018, **3**, 3330-3337.

Sünkel K.*, Nimax P.R. Structural differences in the alkaline earth metal compounds of tetra- and pentacyanocyclopentadienides. Dalton Transactions, 2018, **47**, 409-417.

Nimax P.R., Reimann D., Sünkel K.*, Solvent effects on the crystal structure of silver pentacyanocyclopentadienide: supramolecular isomerism and solvent coordination. Dalton Transactions, 2018, **47**, 8476 – 8482.

Karlheinz Sünkel*, Dietmar Reiman, Patrick Nimax, Synthesis, molecular, and crystal structures of 3d transition metal cyanocyclopentadienides $[M(MeOH)_n(H_2O)_{4-n}\{C_5(CN)_4X\}_2]$ (M=Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn; X=H, CN, NH₂, NO₂), Zeitschrift für Naturforschung B, 2018, doi: 10.1515/znb-2018-0175

Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden 5-substituierte Derivate von 1,2,3,4-Tetracyanocyclopentadienid ($X=H, -CN, -NH_2, -NO_2$) auf ihre Verwendbarkeit in koordinationspolymeren Strukturen getestet. Die Komplexverbindungen wurden über Massenspektrometrie, Elementaranalytik, Festkörper-NMR, Infrarot-Spektroskopie, Einkristalldiffraktometrie, Elektronenspinresonanz, Mößbauer-Spektrometrie und PPMS untersucht, um mögliche Anwendungsbereiche dieser Ligandenklasse zu finden und eine Charakterisierung deren Komplexverbindungen bereitzustellen.

Diese Arbeit zeigt eine hohe Affinität der Ligandensysteme für Hauptgruppenmetalle in der Darstellung hoch verknüpfter und strukturell stark variierender vernetzter Komplexverbindungen. Aufgrund der schwachen Bindungen dieses Ligandentyps ist die Art und der Vernetzungsgrad der entsprechenden Kristallgitter stark abhängig von Lösungsmittelleffekten und Wasserstoff-Brückenbindungen innerhalb des Koordinationspolymers, die Einfluss auf die Nukleation der Komplexverbindung nehmen. In diesem Licht sind Coliganden wie 4,4'-Bipyridyl nur bedingt verwendbar, um das entstehende Kristallgitter zu erweitern, da deren Beigabe zu einer komplexen Reaktionsumgebung und damit oft zu nicht nachvollziehbaren und steuerbaren koordinationspolymeren Strukturen, oder der Verdrängung des Polynitril-Liganden aus dem Koordinationspolyeder führt. Die Komplexchemie der Übergangsmetallverbindungen dieses Ligandentyps ist vielversprechend, da deren elektrochemische (und in geringem Maße dadurch induzierten magnetischen) Eigenschaften in den Eisen- und Kupferkomplexen gerade angesichts der in Betracht der elektronischen Eigenschaften ungewöhnlichen Stabilität der organischen Liganden herausstechen, wenn auch schwer zu kontrollieren sind. Aufgrund der hohen Affinität für Aqualiganden kann die Darstellung vernetzter Strukturen mit Übergangsmetallen nur unter Wasserausschluss erfolgen, was aufgrund der geringen Kristallisationsneigung eine Charakterisierung über Einkristalldiffraktometrie schwierig gestaltet. Einige Ergebnisse im Rahmen dieser Arbeit lassen allerdings darauf schließen, dass unter Verwendung langkettiger Alkohole eine eindimensionale, polymere Gitterstruktur in vielen Fällen erzielt werden kann und auch weitere Methoden existieren, über die Wahl des Lösungsmittels spezifische Typen von Gitterstrukturen zu erzeugen. Eine Ausnahme in der Reihe der Übergangsmetalle stellen Silberverbindungen des Liganden da, deren Komplexe eine ausgesprochen hohe Stabilität und einen hohen Verknüpfungsgrad aufweisen, und sich für die Synthese von Hohlraumstrukturen eignen.

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	7
1 Einleitung	1
1.1 Stickstoff-haltige Liganden für die Verwendung in Koordinationspolymeren	2
1.2 Polynitril-Liganden in Koordinationspolymeren.....	3
1.3 Topologische Klassifikationen in vernetzten Komplexverbindungen.....	6
1.4 Zielsetzung.....	7
2 Durchführung und Charakterisierung	9
2.1 Allgemeines	9
2.2 Synthese von Tetraethylammonium 1,2,3,4,5-Pentacyanocyclopentadienid und seiner Precursorverbindungen.....	11
2.2.1 Allgemeines	11
2.2.2 2,3,4,6-Tetracyano-1,4-dithiin.....	11
2.2.3 Tetraethylammonium 1,2,3,4,5-Pentacyanocyclopentadienid.....	12
2.3 Synthese von Diazo-1,2,3,4-tetracyanocyclopentadien und seinen Precursorverbindungen .	15
2.3.1 Allgemeines	15
2.3.2 Tetracyanoethylen und Tetracyanoethan	16
2.3.3 Natrium-1,1,2,3,4,4-hexacyanobutendiid	17
2.3.4 Tetraethylammonium 5-Amino-1,2,3,4-tetracyanocyclopentadienid (1b).....	18
2.3.5 5-Diazo-1,2,3,4-tetracyanocyclopentadien (1c)	19
2.4 Synthese der Tetraethylammoniumsalze von Tetracyanocyclopentadienid (1d), 5-Nitro-1,2,3,4-tetracyanocyclopentadienid (1e), 5-Chlor-1,2,3,4-tetracyanocyclopentadienid (1f), 5-Brom-1,2,3,4-tetracyanocyclopentadienid (1g), 1,1',2,2',3,3',4,4'-octacyanobicyclopentadiendiid (1h) und 5-Methoxy-1,2,3,4-tetracyanocyclopentadienid (1i).....	21
2.4.1 Allgemeines	21
2.4.2 Tetraethylammonium 1,2,3,4-Tetracyanocyclopentadienid (1d)	21
2.4.3 Tetraethylammonium 5-Nitro-1,2,3,4-tetracyanocyclopentadienid (1e)	24
2.4.4 Tetraethylammonium 5-Chlor- und Tetraethylammonium 5-Brom-1,2,3,4-tetracyanocyclopentadienid (1f, 1g).....	25
2.4.5 Tetraethylammonium 1,1',2,2',3,3',4,4'-Octacyanobicyclopentadiendiid (1h)	27
2.4.6 Natrium-5-methoxy-1,2,3,4-tetracyanocyclopentadienid (1i)	33
2.5 Synthese und Charakterisierung der Silbersalze von Pentacyanocyclopentadienid, Tetracyanocyclopentadienid, 5-Nitro-, 5-Amino-1,2,3,4-tetracyanocyclopentadienid und 1,1',2,2',3,3',4,4'-Octacyanobicyclopentadiendiid.....	34
2.5.1 Allgemeines	34

2.5.2	Darstellung der Silbersalze	35
2.5.3	Charakterisierung der Silbersalze	36
2.6	Synthese und Charakterisierung der Komplexverbindungen von Pentacyanocyclopentadienid, Tetracyanocyclopentadienid, 5-Nitro- und 5-Amino-1,2,3,4-tetracyanocyclopentadienid	57
2.6.1	Allgemeines	57
2.6.2	Darstellung der Komplexverbindungen der Polynitrilverbindungen	57
2.6.3	Charakterisierung der Komplexverbindungen von Pentacyanocyclopentadienid	58
2.6.4	Charakterisierung der Komplexverbindungen von Tetracyanocyclopentadienid.....	85
2.6.5	Charakterisierung der Komplexverbindungen von 5-Nitro-1,2,3,4-tetracyanocyclopentadienid.....	121
2.6.6	Charakterisierung der Komplexverbindungen von 5-Amino-1,2,3,4-tetracyanocyclopentadienid	127
2.7	Umsetzungen der Komplexverbindungen von Pentacyanocyclopentadienid mit 2,2'- und 4,4'- Bipyridyl und Charakterisierung der Produkte.....	134
2.7.1	Allgemeines und Darstellung.....	134
2.7.2	Charakterisierung der Komplexverbindungen des PCC-Liganden in Verbindung mit 2,2'- und 4,4'-Bipyridyl	135
3	Diskussion.....	164
3.1	Massenspektren	164
3.2	Infrarotspektroskopie und NMR-Spektroskopie	166
3.3	Elementaranalytik.....	168
3.4	Einkristallstrukturdaten.....	176
3.5	ESR, Mößbauer-Spektroskopie und magnetische Messungen.....	180
4	Ergebnisse	192
5	Experimenteller Teil	193
5.1	Chemikalien und Lösungsmittel	193
5.1.1	Reagenzien	193
5.2	Allgemeine Beschreibung der Arbeitstechniken	195
5.3	Verwendete Geräte	196
5.3.1	NMR-Spektren	196
5.3.2	Infrarot-Spektroskopie	196
5.3.3	Röntgenstrukturanalyse	196
5.3.4	Massenspektrometrie	197
5.3.5	Elementaranalyse/ICP/AAS	198
5.3.6	Pulverdiffraktometrie	198

5.4	Arbeitsvorschriften zur Synthese der Precursorverbindungen	198
5.4.1	Synthese von 2,3,5,6-Tetracyano-1,4-dithiin	198
5.4.2	Synthese von Tetraethylammonium 1,2,3,4,5-Pentacyanocyclopentadienid	199
5.4.3	Synthese von Silber(I)-pentacyanocyclopentadienid	199
5.4.4	Synthese von Dibromomalonsäuredinitril-Kaliumbromid-Komplex $\text{KBr}[\text{Br}_2\text{C}(\text{CN})_2]_4$	200
5.4.5	Synthese von Tetracyanoethen	200
5.4.6	Synthese von 1,1,2,2-Tetracyanoethan	201
5.4.7	Synthese von Natrium-1,1,2,3,4,4-Hexacyanobutendiid	201
5.4.8	Synthese von 5-Diazo-1,2,3,4-tetracyanocyclopentadien	201
5.4.9	Synthese von 1-Amino-2,3,4,5,5-pentacyanocyclopentadien	202
5.4.10	Synthese von Tetraethylammonium 5-Amino-1,2,3,4-tetracyanocyclopentadienid (1a) 202	
5.4.11	Synthese von Silber(I)-5-amino-1,2,3,4-tetracyanocyclopentadienid (1l)	203
5.4.12	Synthese von Tetraethylammonium 1,2,3,4- Tetracyanocyclopentadienid (1b)	203
5.4.13	Synthese von Silber(I)-1,2,3,4- tetracyanocyclopentadienid (1j)	204
5.4.14	Synthese von Tetraethylammonium 1,1',2,2',3,3',4,4'-octacyanobicyclopentadiendiid (1g) 204	
5.4.15	Synthese von Silber(I)- 1,1',2,2',3,3',4,4'-octacyanobicyclopentadiendiid (1m)	205
5.4.16	Synthese von Tetraethylammonium 5-Chlor-1,2,3,4- tetracyanocyclopentadienid (1e) 205	
5.4.17	Synthese von Tetraethylammonium 5-Brom-1,2,3,4- tetracyanocyclopentadienid (1f) 206	
5.4.18	Synthese von Tetraethylammonium-5-Nitro-1,2,3,4- tetracyanocyclopentadienid (1d) 206	
5.4.19	Synthese von Silber(I)-5-Nitro-1,2,3,4- tetracyanocyclopentadienid (1k)	207
5.4.20	Synthese von Natrium-5-Methoxy-1,2,3,4- tetracyanocyclopentadienid (1h)	207
5.5	Arbeitsvorschriften zu Darstellung der Komplexverbindungen	207
5.5.1	Darstellung von von $\text{Li}(\mu_3\text{-PCC})(\text{H}_2\text{O})$ (2a)	207
5.5.2	Darstellung von $\text{Na}(\mu_4\text{-PCC})(\mu_2\text{-MeOH})$ (2b)	208
5.5.3	Darstellung von $\text{K}(\mu_6\text{-PCC})$ (2c)	208
5.5.4	Darstellung von $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6 \cdot 2 \text{H}_2\text{O} \cdot 2 \text{PCC}$ (2d)	209
5.5.5	Darstellung $\text{Ca}(\mu_3\text{-PCC})(\text{PCC})(\text{H}_2\text{O})_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (2e)	209
5.5.6	Darstellung von $\text{Sr}_2(\text{PCC})_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O} \cdot \text{MeOH}$ (2f)	209
5.5.7	Darstellung von $\text{Ba}(\text{PCC})_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (2g)	210
5.5.8	Darstellung von $[\text{Mn}(\text{PCC})_2]$ (2f)	210
5.5.9	Darstellung von $[\text{Fe}(\text{PCC})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (2g)	211

5.5.10	Darstellung von $[\text{Fe}(\text{PCC})_3]$ (2h)	211
5.5.11	Darstellung von $[\text{Ni}(\text{PCC})_2]$ (2h)	211
5.5.12	Darstellung von $[\text{Cu}_2(\text{PCC})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{MeCN})_4]$ (2i)	212
5.5.13	Darstellung von $[\text{Cu}(\text{PCC})_2(\text{MeOH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (2j)	212
5.5.14	Darstellung von $[\text{Zn}(\text{PCC})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{MeOH}$ (2k)	212
5.5.15	Darstellung von $[\text{Pb}(\text{PCC})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2 \text{ MeOH}$ (2o)	213
5.5.16	Darstellung von LiTCC (3a)	213
5.5.17	Darstellung von NaTCC (3b)	214
5.5.18	Darstellung von KTCC (3c)	214
5.5.19	Darstellung von $\text{Ca}(\mu_2\text{-TCC})_2(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (3d)	214
5.5.20	Darstellung von $\text{Sr}(\mu_2\text{-TCC})_2(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (3e)	215
5.5.21	Darstellung von $\text{Ba}(\mu_3\text{-TCC})_2(\text{H}_2\text{O})_3$ (3f)	215
5.5.22	Darstellung von $[\text{Mn}(\text{TCC})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ (3g)	216
5.5.23	Darstellung von $[\text{Fe}(\text{TCC})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ (3h)	216
5.5.24	Darstellung von $[\text{Fe}(\text{TCC})_3]$ (3i)	216
5.5.25	Darstellung von $[\text{Co}(\text{TCC})_2]$ (3j)	217
5.5.26	Darstellung von $[\text{Ni}(\text{TCC})_2]$ (3k)	217
5.5.27	Darstellung von $[\text{Cu}(\text{TCC})_2(\text{MeOH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (3l)	217
5.5.28	Darstellung von $[\text{Zn}(\text{TCC})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ (3m)	218
5.5.29	Darstellung von $[\text{Sn}(\text{TCC})_2]$ (3n)	218
5.5.30	Darstellung von $\text{Na}(\mu_4\text{-NTCC})(\mu_2\text{-H}_2\text{O})_2$ (4a)	218
5.5.31	Darstellung von $[\text{Fe}(\text{NTCC})_3]$ (4b)	219
5.5.32	Darstellung von $[\text{Co}(\text{NTCC})_2]$ (4c)	219
5.5.33	Darstellung von $[\text{Cu}(\text{NTCC})_2]$ (4d)	220
5.5.34	Darstellung von $\text{Na}_2(\text{ATCC})_2(\text{H}_2\text{O})_8$ (5a)	220
5.5.35	Darstellung von $[\text{Mn}(\text{ATCC})_2]$ (5b)	220
5.5.36	Darstellung von $[\text{Fe}(\text{ATCC})_2]$ (5c)	221
5.5.37	Darstellung von $[\text{Fe}(\text{ATCC})_3]$ (5d)	221
5.5.38	Darstellung von $[\text{Co}(\text{ATCC})_2]$ (5e)	221
5.5.39	Darstellung von $[\text{Ni}(\text{ATCC})_2]$ (5f)	222
5.5.40	Darstellung von $[\text{Cu}(\text{ATCC})]$ (5g)	222
5.5.41	Darstellung von $[\text{Cu}(\text{ATCC})_2]$ (5h)	222
5.5.42	Darstellung von $[\text{Zn}(\text{ATCC})_2]$ (5i)	223
5.6	Arbeitsvorschriften zur Darstellung der Komplexverbindungen unter Verwendung von 2,2'- und 4,4'-Bipyridyl als Coliganden	223

5.6.1	Darstellung von $[\text{Ag}(\text{PCC})(\text{bipy})]$ (6h).....	223
5.6.2	Darstellung von $\text{Li}(\text{PCC})(\text{bipy})$ (6a).....	224
5.6.3	Darstellung von $\text{Na}(\mu_2\text{-PCC})(\mu_2\text{-bipy})(\text{H}_2\text{O})(\text{EtOH})$ (6b).....	224
5.6.4	Darstellung von $\text{K}(\mu_2\text{-PCC})(\mu_2\text{-H}_2\text{O})_2 \cdot 2 \text{ bipy}$ (6c).....	224
5.6.5	Darstellung von $\text{Mg}(\text{bipy})_2(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 2 \text{ PCC} \cdot \text{BuOH}$ (6d).....	225
5.6.6	Darstellung von $\text{Ca}(\text{bipy})_2(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot \text{bipy} \cdot 2 \text{ PCC}$ (6e).....	225
5.6.7	Darstellung von $\text{Sr}(\text{MeOH})_8 \cdot 2\text{PCC} \cdot 3 \text{ 4,4'-bipy}$ (6f1, 6f2).....	225
5.6.8	Darstellung von $\text{Ba}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{BuOH})_3(\mu_2\text{-PCC})_2(\mu_2\text{-PCC})_{2/2}(\text{PCC})(\text{bipy})_3 \cdot (\text{bipy})_{1.5}$ (6g).....	226
5.6.9	Darstellung von $[\text{Mn}(\text{bipy})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2 \text{ PCC} \cdot \text{BuOH}$ (6i).....	226
5.6.10	Darstellung von $[\text{Fe}(2,2'\text{-bipy})_3] \cdot 2 \text{ PCC}$ (6j).....	226
5.6.11	Darstellung von $[\text{Cu}(2,2'\text{-bipy})(\text{POP})(\text{PCC})(\text{H}_2\text{O})]$ (6k).....	227
5.7	Fehlgeschlagene Umsetzungen und Charakterisierungen.....	227
5.7.1	Umsetzung von AgPCC mit $\text{RuCl}_3 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$	227
5.7.2	Umsetzung von AgPCC mit $[\text{Pd}(\text{acac})\text{Cl}]$	228
5.7.3	Umsetzung von AgPCC mit $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$	228
5.7.4	Umsetzung von AgPCC mit $\text{NEt}_4[\text{AuCl}_4]$	228
5.7.5	Umsetzung von AgPCC mit Hg_2Cl_2	228
5.7.6	Umsetzung von AgTCC mit CuCl	228
5.7.7	Umsetzung von RhCl_3 mit AgPCC	229
5.7.8	Umsetzung von BiCl_3 mit AgPCC	229
5.7.9	Umsetzung von $[\text{Co}(\text{PCC})_2(\text{H}_2\text{O})_3(\text{MeOH})]$ mit 4,4'-Bipyridyl.....	229
5.7.10	Umsetzung von $[\text{Ni}(\text{PCC})_2(\text{MeOH})(\text{H}_2\text{O})_2]$ mit 4,4'-Bipyridyl.....	229
5.7.11	Umsetzung von $[\text{Cu}(\text{PCC})_2(\text{MeOH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ mit 4,4'-Bipyridyl.....	230
5.7.12	Umsetzung von $[\text{Zn}(\text{PCC})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{MeOH}$ mit 4,4'-Bipyridyl.....	230
5.7.13	Umsetzung von $[\text{Co}(\text{TCC})_2(\text{MeOH})_2]$ mit 4,4'-Bipyridyl.....	230
5.7.14	Umsetzung von $[\text{Ni}(\text{TCC})_2(\text{MeOH})_3(\text{H}_2\text{O})]$ mit 4,4'-Bipyridyl.....	230
5.7.15	Umsetzung von $[\text{Cu}(\text{TCC})_2(\text{MeOH})_2(\text{H}_2\text{O})]$ mit 4,4'-Bipyridyl.....	230
5.7.16	Umsetzung von $[\text{Mn}(\text{PCC})_2] \cdot 4 \text{ H}_2\text{O} \cdot \text{MeOH}$ mit 2,2'-Bipyridyl.....	231
5.7.17	Umsetzung von $[\text{Fe}(\text{PCC})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$ mit 4,4'-Bipyridyl.....	231
5.7.18	Umsetzung von $[\text{Ni}(\text{PCC})_2(\text{MeOH})(\text{H}_2\text{O})_2]$ mit 2,2'-Bipyridyl.....	231
5.7.19	Umsetzung von $[\text{Co}(\text{PCC})_2(\text{H}_2\text{O})_3(\text{MeOH})]$ mit 2,2'-Bipyridyl.....	231
5.7.20	Umsetzung von $[\text{Zn}(\text{PCC})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{MeOH}$ mit 2,2'-Bipyridyl.....	232
5.7.21	Umsetzung von $[\text{Fe}(\text{PCC})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$ mit 2,2'-Bipyridyl.....	232
6	Anhang.....	233
6.1	Kristallstrukturdaten.....	233

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1. Die Gitterstruktur von Berliner-Blau.....	1
Abbildung 2. Das Koordinationspolymer von Ni-TCNQ (a), und Mn-TCNQ (b). ^[25]	4
Abbildung 3. Die Struktur des zweidimensionalen Koordinationspolymers von [Mn[Mn ₃ (μ ₃ -F)(bta) ₃ (H ₂ O) ₆]] ^[29]	5
Abbildung 4. Beispiele von Komplexverbindungen und deren vereinfachten Strukturen. ^[40]	6
Abbildung 5. Beispiel eines vereinfachten Netzes von Wasserstoff-Brückenbindungen nach Hursthouse. ^[42]	7
Abbildung 6. ORTEP-Darstellung von 5-Diazo-1,2,3,4-tetracyanocyclopentadien inklusive Atom labeling.	19
Abbildung 7. ORTEP-Darstellung von Tetraethylammonium 1,1',2,2',3,3',4,4'-octacyanobicyclopentadiendiid inklusive Atom labeling.....	32
Abbildung 8. Ausschnitt eines Festkörper-NMR-Spektrums.....	35
Abbildung 9. ORTEP-Darstellung des Koordinationspolyeders des Silber(I)-Ions in [Ag(PCC)(MeCN)] inklusive Atom labeling	37
Abbildung 10. Koordinative Umgebung des Silber(I)-Ions in [Ag(PCC)(MeCN)]......	38
Abbildung 11. Ausschnitt der Kettenstruktur in [Ag(PCC)(MeCN)]......	39
Abbildung 12. Ein Ausschnitt der 2-fach-interpenetrierenden Ebenen in [Ag(PCC)(MeCN)].	40
Abbildung 13. Blick entlang der kristallographischen b-Achse von [Ag(PCC)(MeCN)]......	40
Abbildung 14. Festkörper- ¹³ C-NMR Spektrum von Silber-1,2,3,4-tetracyanocyclopentadienid.	42
Abbildung 15. Pulverdiffraktogramm von Silber-1,2,3,4-tetracyanocyclopentadienid.	43
Abbildung 16. ORTEP-Darstellung des Koordinationspolyeders des Silber(I)-Ions in [Ag(ATCC)(MeCN)] inklusive Atom labeling.	46
Abbildung 17. Koordinative Umgebung des Silber(I)-Ions in [Ag(ATCC)(MeCN)].	47
Abbildung 18. Abbildung der 14-gliedrigen (grün), 30-gliedrigen (blau) und 32-, bzw. 21-gliedrigen (rot) Ringe in [Ag(ATCC)(MeCN)]......	48
Abbildung 19. Eine Ansicht entlang der kristallographischen b-Achse auf die durch Aminofunktionen verknüpften Ebenen in [Ag(ATCC)(MeCN)]......	49
Abbildung 20. Eine Ansicht entlang der kristallographischen c-Achse auf die alternierenden Ebenen in [Ag(ATCC)(MeCN)]......	49
Abbildung 21. Auszug aus dem Festkörper- ¹³ C-NMR Spektrum von Silber-5-amino-1,2,3,4- tetracyanocyclopentadienid mit Signalen a-o.....	50
Abbildung 22. ORTEP-Darstellung des Koordinationspolyeders des Silber(I)-Ions in [Ag ₂ (OCBC)] inklusive Atom labeling.	52
Abbildung 23. Koordinative Umgebung des Silber(I)-Ions in [Ag ₂ (OCBC)].	54
Abbildung 24. Abbildung der 14-gliedrigen (rot), 20-gliedrigen (grün) und 25-gliedrigen (blau) Ringe in [Ag ₂ (OCBC)].	54
Abbildung 25. Ein Blick entlang der kristallographischen b-Achse in [Ag ₂ (OCBC)], das die gestapelten Liganden zeigt.....	55
Abbildung 26. Ein Blick entlang der kristallographischen a-Achse in [Ag ₂ (OCBC)].	55
Abbildung 27. Ein Blick entlang der kristallographischen a-Achse auf eine der Poren (violett) in [Ag ₂ (OCBC)].	56

Abbildung 28. Der PCC-Ligand in $\text{Li}(\mu_3\text{-PCC})(\text{H}_2\text{O})$ inklusive Atom labelling.....	59
Abbildung 29. Eine Ansicht entlang der kristallographischen c-Achse auf die unendlichen Ketten von $\text{Li}(\mu_3\text{-PCC})(\text{H}_2\text{O})$	59
Abbildung 30. Eine Ansicht entlang der kristallographischen b-Achse auf die Wasserstoff-Brückenbindungen zwischen unendlichen Ketten von $\text{Li}(\mu_3\text{-PCC})(\text{H}_2\text{O})$	60
Abbildung 31. Eine Ansicht entlang der kristallographischen b-Achse auf drei Ebenen der Wasserstoff-Brückengebundenen zweidimensionalen Gitterstruktur von $\text{Li}(\mu_3\text{-PCC})(\text{H}_2\text{O})$	61
Abbildung 32. Der PCC-Ligand in $\text{Na}(\mu_4\text{-PCC})(\mu_2\text{-MeOH})$ inklusive Atom labelling.....	61
Abbildung 33. Ein Überblick über den Koordinationspolyeder zweier verbrückter Natrium-Ionen in $\text{Na}(\mu_4\text{-PCC})(\mu_2\text{-MeOH})$	62
Abbildung 34. Ein Blick entlang der kristallographischen b-Achse auf die alternierenden Ebenen in $\text{Na}(\mu_4\text{-PCC})(\mu_2\text{-MeOH})$	63
Abbildung 35. Ein Blick entlang der kristallographischen a-Achse, die die Valenzbindungen in einem vereinfachten Netz von $\text{Na}(\mu_4\text{-PCC})(\mu_2\text{-MeOH})$ zeigt.....	63
Abbildung 36. ORTEP-Darstellung des Koordinationspolyeders des Kalium(I)-Ions in $\text{K}(\mu_6\text{-PCC})$ inklusive Atom labelling.....	64
Abbildung 37. Koordinationsumgebung des Kalium-Zentrums in $\text{K}(\mu_6\text{-PCC})$	66
Abbildung 38. Eine Ansicht entlang der kristallographischen b-Achse, die die gegeneinander versetzten Ebenen des PCC-Liganden zeigt.....	66
Abbildung 39. ORTEP-Darstellung des Koordinationspolyeders des Magnesium(II)-Ions in $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6 \cdot 2 \text{H}_2\text{O} \cdot 2 \text{PCC}$ inklusive Atom labeling.....	67
Abbildung 40. Die beiden nicht-äquivalenten PCC-Liganden in $\text{Ca}(\mu_3\text{-PCC})(\text{PCC})(\text{H}_2\text{O})_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ inklusive Atom labelling.....	69
Abbildung 41. linksgängige Helix, die entlang der kristallographischen b-Achse verläuft.....	69
Abbildung 42. Position der PCC-Einheiten in Relation zu den Calcium-Ionen in $\text{Ca}(\mu_3\text{-PCC})(\text{PCC})(\text{H}_2\text{O})_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$	71
Abbildung 43. Ein vereinfachtes Netz von $\text{Ca}(\mu_3\text{-PCC})(\text{PCC})(\text{H}_2\text{O})_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$, das lediglich die Valenzbindungen zwischen PCC-Liganden und dem Calcium-Ion entlang der kristallographischen a-Achse zeigt.....	72
Abbildung 44. Die Wasserstoff-Brückenbindungen in $\text{Ca}(\mu_3\text{-PCC})(\text{PCC})(\text{H}_2\text{O})_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$	72
Abbildung 45. ORTEP-Darstellung des Koordinationspolyeders des Mangan(II)-Ions in $[\text{Mn}(\text{PCC})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ inklusive Atom labeling.....	74
Abbildung 46. Koordinative Umgebung des Mangan(II)-Zentrums inklusive Wasserstoff-Brückenbindungen der Aqualiganden und benachbarter PCC-Liganden.....	75
Abbildung 47. ORTEP-Darstellung des Koordinationspolyeders des Eisen(II)-Ions in $[\text{Fe}(\text{PCC})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ inklusive Atom labeling.....	76
Abbildung 48. ORTEP-Darstellung des Koordinationspolyeders des Blei(II)-Ions in $[\text{Pb}(\text{PCC})_2(\text{MeNO}_2)_2] \cdot 2 \text{MeNO}_2$ inklusive Atom labeling.....	80
Abbildung 49. Koordinative Umgebung des Bleizentrums in $[\text{Pb}(\text{PCC})_2(\text{MeNO}_2)_2]$	82
Abbildung 50. Die 14- und 16-gliedrigen Ringsysteme in $[\text{Pb}(\text{PCC})_2(\text{MeNO}_2)_2]$	82
Abbildung 51. Zwei gegenläufige Ketten von $[\text{Pb}(\text{PCC})_2(\text{MeNO}_2)_2]$ (rot und grün) mit 14- und 16-gliedrigen Ringsystemen.....	83
Abbildung 52. Eine Abbildung des vereinfachten Netzes von $[\text{Pb}(\text{PCC})_2(\text{MeNO}_2)_2]$	83
Abbildung 53. Eine Ansicht von $[\text{Pb}(\text{PCC})_2(\text{MeNO}_2)_2]$ entlang der kristallographischen a-Achse.....	84
Abbildung 54. Einkristallstruktur von $(\text{NH}_4)_2\text{PCC}_2(\text{H}_2\text{O})$	84
Abbildung 55. ^{13}C -Festkörper-NMR von LiTCC.....	85

Abbildung 56. Die alternierenden Natriumzentren in $\text{NaTCC} \cdot \text{H}_2\text{O}$ entlang der kristallographischen a-Achse.	87
Abbildung 57. Die dreidimensionale Verknüpfung von $\text{NaTCC} \cdot \text{H}_2\text{O}$ entlang der kristallographischen a-Achse.	87
Abbildung 58. ^{13}C -Festkörper-NMR-Spektrum von 2c.	88
Abbildung 59. ORTEP-Darstellung des Koordinationspolyeders des Kalium-Ions in $\text{K}(\mu_7\text{-TCC})$ inklusive Atom labeling.	90
Abbildung 60. Koordinative Umgebung des Kalium-Ions in $\text{K}(\mu_7\text{-TCC})$ unter Berücksichtigung der Liganden (links) und der N-verknüpften Kaliumzentren (rechts).	91
Abbildung 61. Vereinfachtes Gitter der $\text{K}(\mu_7\text{-TCC})$ -Struktur entlang der kristallographischen b-Achse (a) und der kristallographischen c-Achse (b).	92
Abbildung 62. ^{13}C -Festkörper-NMR-Spektrum von $\text{Ca}(\mu_2\text{-TCC})_2(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	92
Abbildung 63. Der TCC-Ligand in $\text{Ca}(\mu_2\text{-TCC})_2(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ inklusive Atom labelling.	94
Abbildung 64. Eine Ansicht entlang der kristallographischen a-Achse auf die Bandstrukturen in $\text{Ca}(\mu_2\text{-TCC})_2(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	95
Abbildung 65. Ein Blick auf eine Kette der $\text{Ca}(\mu_2\text{-TCC})_2(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -Struktur inklusive der ausgebildeten Wasserstoff-Brückenbindungen zu benachbarten Ketten.	96
Abbildung 66. Der TCC-Ligand in $\text{Sr}(\mu_2\text{-TCC})_2(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ inklusive Atom labelling. b) Das Strontium-Ion in $\text{Sr}(\mu_2\text{-TCC})_2(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ inklusive der koordinativen Umgebung und Atom labelling.	97
Abbildung 67. Eine Ansicht entlang der kristallographischen a-Achse auf die Bandstrukturen in $\text{Sr}(\mu_2\text{-TCC})_2(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	98
Abbildung 68. Ein Blick auf eine Kettenstruktur von $\text{Sr}(\mu_2\text{-TCC})_2(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ inklusive der ausgebildeten Wasserstoff-Brückenbindungen zu benachbarten Ketten.	99
Abbildung 69. ORTEP-Darstellung der beiden nicht äquivalenten TCC-Liganden in $\text{Ba}(\mu_3\text{-TCC})_2(\text{H}_2\text{O})_3$ inklusive Atom labeling.	100
Abbildung 70. Ein Überblick über die koordinative Umgebung des Barium-Ions in $\text{Ba}(\mu_3\text{-TCC})_2(\text{H}_2\text{O})_3$ inklusive Wasserstoff-Brückenbindungen.	102
Abbildung 71. Das Netzwerk von $\text{Ba}(\mu_3\text{-TCC})_2(\text{H}_2\text{O})_3$, betrachtet entlang der kristallographischen a- (links) und b-Achse inklusive der vier helikalen Systeme der Verbindung.	102
Abbildung 72. Eine Ansicht entlang der kristallographischen a-Achse auf die alternierenden Ebenen von $\text{Ba}(\mu_3\text{-TCC})_2(\text{H}_2\text{O})_3$	103
Abbildung 73. Eine Ansicht entlang der b-Achse auf ein vereinfachtes Netz der Bandstruktur.	104
Abbildung 74. ORTEP-Darstellung des Koordinationspolyeders des Mangan(II)-Ions in $[\text{Mn}(\text{TCC})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ inklusive Atom labeling.	105
Abbildung 75. Das Monomer von $[\text{Mn}(\text{TCC})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$	106
Abbildung 76. ORTEP-Darstellung des Koordinationspolyeders des Mangan(II)-Ions in $[\text{Mn}(\text{TCC})_2(\text{EtOH})(\text{H}_2\text{O})]$ inklusive Atom labeling.	106
Abbildung 77. Das zweidimensionale Koordinationspolymer von $[\text{Mn}(\text{TCC})_2(\text{EtOH})(\text{H}_2\text{O})]$	108
Abbildung 78. ORTEP-Darstellung des Koordinationspolyeders des Eisen(II)-Ions in $[\text{Fe}(\text{TCC})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ inklusive Atom labeling.	109
Abbildung 79. ORTEP-Darstellung des Koordinationspolyeders des Kobalt(II)-Ions in $[\text{Co}_2(\text{TCC})_4(\text{H}_2\text{O})_7(\text{MeCN})]$ inklusive Atom labeling.	111
Abbildung 80. ^1H -NMR-Spektrum von $[\text{Cu}(\text{TCC})_2(\text{MeOH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ in Methanol-d ₄	113
Abbildung 81. ORTEP-Darstellung des Koordinationspolyeders des Kupfer(II)-Ions in $[\text{Cu}(\text{TCC})_2(\text{MeOH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ inklusive Atom labeling.	114

Abbildung 82. ORTEP-Darstellung des Koordinationspolyeders des Zink(II)-Ions in $[\text{Zn}(\text{TCC})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ inklusive Atom labeling.	116
Abbildung 83. ORTEP-Darstellung des Koordinationspolyeders des Zinn(II)-Ions in $[\text{Sn}(\mu_3\text{-TCC})_2(\text{H}_2\text{O})_3]$ inklusive Atom labeling.	117
Abbildung 84. Koordinative Umgebung des Zinn(II)-Zentrums in $[\text{Sn}(\mu_3\text{-TCC})_2(\text{H}_2\text{O})_3]$	118
Abbildung 85. 14- und 23-gliedrige Ringsysteme in $[\text{Sn}(\mu_3\text{-TCC})_2(\text{H}_2\text{O})_3]$	119
Abbildung 86. Blick entlang der kristallographischen b-Achse auf alternierende Schichten in $[\text{Sn}(\mu_3\text{-TCC})_2(\text{H}_2\text{O})_3]$	120
Abbildung 87. Vereinfachtes Netz von $[\text{Sn}(\mu_3\text{-TCC})_2(\text{H}_2\text{O})_3]$ entlang der kristallographischen a-Achse (a) und b-Achse (b).	120
Abbildung 88. ORTEP-Darstellung des NTCC-Liganden in $\text{Na}(\mu_4\text{-NTCC})(\mu_2\text{-H}_2\text{O})_2$ inklusive Atom labeling.	121
Abbildung 89. Eine Ansicht auf das vereinfachte Netz von $\text{Na}(\mu_4\text{-NTCC})(\mu_2\text{-H}_2\text{O})_2$ entlang der kristallographischen a- (a) und c-Achse (b).	122
Abbildung 90. Eine Übersicht der koordinativen Umgebung zweier H_2O -verbrückter Natriumzentren in $\text{Na}(\mu_4\text{-NTCC})(\mu_2\text{-H}_2\text{O})_2$	123
Abbildung 91. Eine Ansicht auf die gestaffelten NTCC-Liganden entlang der kristallographischen a-Achse.	123
Abbildung 92. Eine Ansicht auf die über O2-Nitrogruppen und N5-Nitrilgruppen vermittelte helikale Struktur in $\text{Na}(\mu_4\text{-NTCC})(\mu_2\text{-H}_2\text{O})_2$	124
Abbildung 93. ORTEP-Darstellung des Koordinationspolyeders des Cobalt(II)-Ions in $[\text{Co}(\text{NTCC})_2(\text{MeOH})_4]$ inklusive Atom labeling.	125
Abbildung 94. Wasserstoffbrückenbindungen in $[\text{Co}(\text{NTCC})_2(\text{MeOH})_4]$	126
Abbildung 95. ORTEP-Darstellung des Koordinationspolyeders des Natrium(I)-Ions in $[\text{Na}_2(\text{ATCC})_2(\text{H}_2\text{O})_8]$ inklusive Atom labeling.	128
Abbildung 96. Koordinationspolyeder des Na_2ATCC_2 -Dimers samt der koordinierenden ATCC-Liganden.	128
Abbildung 97. ORTEP-Darstellung des Koordinationspolyeders des Mangan(II)-Ions in $[\text{Mn}(\text{ATCC})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ inklusive Atom labeling.	130
Abbildung 98. ORTEP-Darstellung der erweiterten koordinativen Umgebung des Na(I)-Ions inklusive Atom labeling.	136
Abbildung 99. Ein Ausschnitt aus den parallel verlaufenden Bändern in $\text{Na}(\mu_2\text{-PCC})(\mu_2\text{-4,4'-bipy})(\text{H}_2\text{O})(\text{EtOH})$	138
Abbildung 100. ORTEP-Darstellung des erweiterten Koordinationspolyeders von $\text{K}(\mu_2\text{-PCC})(\mu_2\text{-H}_2\text{O})_2 \cdot 2(4,4'\text{-bipy})$ inklusive Liganden und Atom labeling.	139
Abbildung 101. 10-gliedrige Zickzack-Ketten von PCC- und H_2O -Liganden in $\text{K}(\mu_2\text{-PCC})(\mu_2\text{-H}_2\text{O})_2 \cdot 2(4,4'\text{-bipy})$	140
Abbildung 102. Wasserstoffbrückenbindungen zwischen H_2O -Liganden und bipy-Liganden in $\text{K}(\mu_2\text{-PCC})(\mu_2\text{-H}_2\text{O})_2 \cdot 2(4,4'\text{-bipy})$, die mehrere benachbarte PCC- und H_2O -koordinierten Kaliumketten verknüpfen.	141
Abbildung 103. ORTEP-Darstellung des erweiterten Koordinationspolyeders von $\text{Mg}(\text{bipy})_2(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 2\text{PCC} \cdot \text{BuOH}$ inklusive Liganden und Atom labeling.	142
Abbildung 104. Koordinative Umgebung des Magnesium(II)-Ions inklusive der ausgebildeten Wasserstoffbrücken-Bindungen in $\text{Mg}(\text{bipy})_2(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 2\text{PCC} \cdot \text{BuOH}$	143
Abbildung 105. ORTEP-Darstellung der erweiterten koordinativen Umgebung des Ca(II)-Ions in $\text{Ca}(4,4'\text{-bipy})_2(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot (4,4'\text{-bipy}) \cdot 2\text{PCC}$ inklusive Liganden und Atom labeling.	144

Abbildung 106. Koordinative Umgebung des Calcium(II)-Ions inklusive der ausgebildeten Wasserstoffbrücken-Bindungen in $\text{Ca}(4,4'\text{-bipy})_2(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot (4,4'\text{-bipy}) \cdot 2 \text{PCC}$.	145
Abbildung 107. Erweiterte koordinative Umgebung der beiden Sr(II)-Ionen in $\text{Sr}(\text{MeOH})_8 \cdot 2 \text{PCC} \cdot 3 (4,4'\text{-bipy})$ inklusive der zugehörigen Wasserstoff-Brückengebundenen Moleküle für jedes Metallzentrum und Atom-labeling	146
Abbildung 108. Kanal-artige Strukturen aus $\text{Sr}(\text{bipy})_3(\text{MeOH})_8$ in $\text{Sr}(\text{MeOH})_8 \cdot 2 \text{PCC} \cdot 3 (4,4'\text{-bipy})$.	148
Abbildung 109. Ein Blick entlang der kristallographischen a-Achse auf die Stacks von PCC und $\text{Sr}(\text{bipy})_3(\text{MeOH})_8$ in $\text{Sr}(\text{MeOH})_8 \cdot 2 \text{PCC} \cdot 3 (4,4'\text{-bipy})$.	148
Abbildung 110. Die koordinative Umgebung des Sr(II)-Ions in $\text{Sr}(\mu_2\text{-PCC})(4,4'\text{-bipy})_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{BuOH})_2 \cdot 2 (4,4'\text{-bipy})$ inklusive Liganden und Atom-labeling.	149
Abbildung 111. Ein Strang von $\text{Sr}(\mu_2\text{-PCC})(\text{PCC})(4,4'\text{-bipy})_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{BuOH})_2$ inklusive der Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Liganden des Strontium-Ions in $\text{Sr}(\mu_2\text{-PCC})(\text{PCC})(4,4'\text{-bipy})_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{BuOH})_2 \cdot 2 (4,4'\text{-bipy})$.	150
Abbildung 112. Gesamtbild der Kristallstruktur von $\text{Sr}(\mu_2\text{-PCC})(\text{PCC})(4,4'\text{-bipy})_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{BuOH})_2 \cdot 2 (4,4'\text{-bipy})$ inklusive Wasserstoffbrückengebundener $4,4'\text{-bipy}$ -Einheiten (grün).	151
Abbildung 113. Koordinative Umgebung und wasserstoffbrücken-gebundene Bipyridyl-Einheiten einer vierkernigen Einheit von $\text{Ba}_4(\text{H}_2\text{O})_8(\text{BuOH})_6(\mu_2\text{-PCC})_6(\text{PCC})_2(4,4'\text{-bipy})_6 \cdot (4,4'\text{-bipy})_3$ inklusive Atom-labeling.	153
Abbildung 114. Koordinationspolyhedra der beiden Barium-Ionen in $\text{Ba}_4(\text{H}_2\text{O})_8(\text{BuOH})_6(\mu_2\text{-PCC})_6(\text{PCC})_2(4,4'\text{-bipy})_6 \cdot (4,4'\text{-bipy})_3$.	153
Abbildung 115. Ansicht einer binuklearen Einheit von $\text{Ba}_4(\text{H}_2\text{O})_8(\text{BuOH})_6(\mu_2\text{-PCC})_6(\text{PCC})_2(4,4'\text{-bipy})_6 \cdot (4,4'\text{-bipy})_3$ inklusive der zugehörigen Wasserstoffbrücken-gebundenen Bipyridyl-Moleküle und Atom-labeling.	155
Abbildung 116. Orientierung und Koordination der PCC-Liganden in $\text{Ba}_4(\text{H}_2\text{O})_8(\text{BuOH})_6(\mu_2\text{-PCC})_6(\text{PCC})_2(4,4'\text{-bipy})_6 \cdot (4,4'\text{-bipy})_3$ inklusive Atom-labeling.	156
Abbildung 117. ORTEP-Darstellung des erweiterten Koordinationspolyeders von $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_4(4,4'\text{-bipy})_2] \cdot 2 \text{PCC} \cdot 2 \text{BuOH}$ inklusive Liganden und Atom labeling.	158
Abbildung 118. Koordinative Umgebung des Mn(II)-Ions in $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_4(4,4'\text{-bipy})_2] \cdot 2 \text{PCC} \cdot 2 \text{BuOH}$ inklusive wasserstoffbrücken-gebundener Moleküle und Atom-labeling.	159
Abbildung 119. Schichtstruktur der gestaffelten Monomere von $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_4(4,4'\text{-bipy})_2] \cdot 2 \text{PCC} \cdot 2 \text{BuOH}$ aus orthogonalen Blickwinkeln.	160
Abbildung 120. Koordinative Umgebung von $[\text{Fe}(2,2'\text{-bipy})_3] \cdot 2 \text{PCC}$ inklusive der Gegenionen und Atom-labeling.	161
Abbildung 121. Mehrere $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Reaktion von Silber(I)-TCC mit $\text{Cu}(\text{II})\text{Cl}_2$ in Methanol- d_4 .	167
Abbildung 122. Auswertung der Temperaturbedingten Veränderungen der Alkali- und Erdalkaliverbindungen des PCC-Liganden anhand elementaranalytischer Methoden.	170
Abbildung 123. Auswertung der Temperaturbedingten Abweichungen der Alkali- und Erdalkaliverbindungen des PCC-Liganden von einer lösungsmittelfreien Summenformel anhand elementaranalytischer Methoden.	170
Abbildung 124. Die Silberzentren von $[\text{Ag}(\text{PCC})]$, kristallisiert aus MeOH (a), MeCN (b) und EtOH (c).	176
Abbildung 125. Orientierung der PCC-Liganden im Kristallgitter von $[\text{Ag}(\text{PCC})]$, kristallisiert aus MeOH.	177
Abbildung 126. Orientierung der PCC-Liganden im Kristallgitter von $[\text{Ag}(\text{PCC})]$, kristallisiert aus EtOH.	177

Abbildung 127. Orientierung der PCC-Liganden im Kristallgitter von $[\text{Ag}(\text{PCC})(\text{MeCN})]$, kristallisiert aus MeCN.....	178
Abbildung 128. Die Motive der Natriumverbindungen aller Ligandensysteme der Polynitrile mit der Struktur des Natrium-TCCs (unten) als Vergleich.....	179
Abbildung 129. Festkörper-ESR-Spektrum der Cu(I) und Cu(II)-Verbindungen der Polynitril-Liganden.	181
Abbildung 130. Festkörper-ESR-Spektrum der Eisen(III)-Verbindungen der NTCC-, PCC-, und TCC-Liganden vor und nach Zugabe von 2,2'-Bipyridyl.....	182
Abbildung 131. Festkörper-ESR-Spektrum der Mn(II)-Komplexe der Polynitrilverbindungen.	182
Abbildung 132. Festkörper-ESR-Spektrum der Silber(I)-Verbindungen der Polynitril-Liganden.	183
Abbildung 133. Festkörper-ESR-Spektrum der Verbindungen von AgNTCC (a) und Ag_2OCBC (b) vor und nach der Zugabe von 2,2'-Bipyridyl.....	184
Abbildung 134. ESR-Spektrum von $(\text{Et}_4\text{N})\text{NTCC}$ in MeCN.....	185
Abbildung 135. ESR-Spektren der Eisen(III)-Komplexe der Liganden in MeCN.....	185
Abbildung 136. ESR-Spektrum von $[\text{Fe}(\text{TCC})_2]$ in MeCN.....	186
Abbildung 137. ESR-Spektrum von FeOCBC in MeCN.	186
Abbildung 138. Mößbauer-Spektren der Komplexe von FeATCC_3 (links) und FeNTCC_3 (rechts) zwei Wochen nach der Darstellung der Verbindungen.....	187
Abbildung 139. Mößbauer-Spektren der Komplexe von FePCC_3 zwei Wochen (links) und 6 Monate (rechts) nach der Darstellung der Verbindungen.....	187
Abbildung 140. Mößbauer-Spektren der Komplexe von FeTCC_3 zwei Wochen (links) und 6 Monate (rechts) nach der Darstellung der Verbindungen.....	188
Abbildung 141. Das Mößbauer-Spektrum von $[\text{Fe}(2,2'\text{-bipy})_3] \cdot 3 \text{PCC}$	188
Abbildung 142. Darstellung von χ_m^*T gegen T für die Komplexverbindungen von CoPCC_2 (a) und MnPCC_2 (b) bei 1 kOe.	189
Abbildung 143. Darstellung von χ_m^*T gegen T für die Komplexverbindungen von FePCC_3 direkt nach der Darstellung der Verbindung (a) und vier Wochen später (b) bei 1 kOe.	190
Abbildung 144. Darstellung von χ_m^*T gegen T für die Komplexverbindung von FePCC_2 bei 1 kOe...	190
Abbildung 145. Darstellung von χ_m^*T gegen T für die Komplexverbindungen von CuPCC_2 bei 1 kOe.	191

Verzeichnis der Schemata

Schema 1. Der unmodifizierte 4,4'-bipy-Ligand, zusammen mit durch 4,4'-Nitro ^[12] und 5,5'-Cyanosubstituierten modifizierten 2,2'-Bipyridyl-Molekülen. ^[13]	2
Schema 2. 2,6-Naphthyridin und 2,7-Bis(diphenylphosphino)-1,8-naphthyridin. ^[14]	3
Schema 3. Die Tricyanomethanid- und Tetracyanidoborat-Liganden.	4
Schema 4. Mögliche Substituenten für eine 5-Substitution von 1,2,3,4-Tetracyanocyclopentadienid. 6	
Schema 5. Synthese von 1,2,3,4,5-Pentacyanocyclopentadienid über elektrophile Substitution und eine anschließende Gattermann-Reaktion.	9
Schema 6. Synthese von 1,2,3,4-Tetracyanocyclopentadieniden mit variablem fünften Substituenten nach Sakai. ^[47]	10
Schema 7. Darstellung von Tetracyano-1,4-dithiin.	12
Schema 8. Synthese von Tetraethylammonium-pentacyanocyclopentadienid nach Simmons. ^[44a]	13
Schema 9. Die Stufen der Synthese von Diazotetracyanocyclopentadien.....	15

Schema 10. Synthese von Tetracyanoethylen.	16
Schema 11. Reduktion von Tetracyanoethylen zu Tetracyanoethan.....	16
Schema 12. Synthese von Dinatrium-1,1,2,3,4,4-hexacyanobutendiid.	17
Schema 13. Synthese von Tetraethylammonium 5-Amino-1,2,3,4-tetracyanocyclopentadienid.	18
Schema 14. Synthese von Diazotetracyanocyclopentadien.....	19
Schema 15. Synthese von Tetraethylammonium 1,2,3,4-Tetracyanocyclopentadienid.	22
Schema 16. Vermutete Strukturformeln der über massenspektrometrische Analyse (FAB ⁻) erhaltenen, negativ geladenen Fragmente von Umsetzungen des Diazotetracyanocyclopentadiens mit Kupferpulver bei 0 °C.....	22
Schema 17. Tetraethylammonium 1,2,3,4-Tetracyanocyclopentadienid inklusive der Kohlenstoff-Nummerierung des TCC-Liganden.....	23
Schema 18. Synthese von Tetraethylammonium 5-Nitro-1,2,3,4-tetracyanocyclopentadienid.	24
Schema 19. Tetraethylammonium 5-Nitro-1,2,3,4-tetracyanocyclopentadienid inklusive Kohlenstoff-Nummerierung des NTCC-Liganden.	24
Schema 20. Synthese von Tetraethylammonium 5-Chlor-1,2,3,4-tetracyanocyclopentadienid.	25
Schema 21. Synthese von Tetraethylammonium 5-Brom-1,2,3,4-tetracyanocyclopentadienid.....	25
Schema 22. Tetraethylammonium 5-Chlor-1,2,3,4-tetracyanocyclopentadienid und Tetraethylammonium 5-Brom-1,2,3,4-tetracyanocyclopentadienid inklusive Kohlenstoff-Nummerierung ClTCC und BrTCC-Liganden.	26
Schema 23. Das Carben, Radikalanion und Dimer des Tetracyanocyclopentadiens.	27
Schema 24. Postulierter Reaktionsmechanismus des Diazotetracyanocyclopentadiens mit Kupfer, der zur Bildung des OCBC-Anions führt.	30
Schema 25. Reaktionsmechnismus von Diazotetracyanocyclopentadien zu Natrium-5-methoxy-1,2,3,4-tetracyanocyclopentadienid	33
Schema 26. Salzmetathese zum Silbersalz der verwendeten Liganden. X=CN, H, NO ₂ , NH ₂ , C(C ₉ N ₄). .	35
Schema 27. Schema des TCC-Anions inklusive Kohlenstoff-Nummerierung.	41
Schema 28. Das ATCC-Anion inklusive Kohlenstoff-Nummerierung.....	45
Schema 29. Synthese der Komplexverbindungen aus dem Silbersalz der Liganden. X=CN, H, NO ₂ , NH ₂	58

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1. Tabelle zum Lösungsverhalten von Tetraethylammonium 1,2,3,4,5-Pentacyanocyclopentadienid . ^[36a]	14
Tabelle 2. Ausgewählte Bindungs- und Torsionswinkel der Verbindung [Ag(PCC)(MeCN)].	20
Tabelle 3. Ausgewählte Bindungslängen und Abstände der Verbindung [Ag(PCC)(MeCN)].	20
Tabelle 4. Identifizierte Fragmente des OCBC-Dimers im Rahmen der UV-Belichtung.....	28
Tabelle 5. Identifizierte Fragmente des OCBC-Anions über Katalyse mit [RuCl(Cp)(PPh ₃) ₃].....	28
Tabelle 6. Ausgewählte Bindungs- und Torsionswinkel der Verbindung Tetraethylammonium 1,1',2,2',3,3',4,4'-Octacyanobicyclopentadiendiid.....	32
Tabelle 7. Ausgewählte Bindungslängen und Abstände der Verbindung Tetraethylammonium 1,1',2,2',3,3',4,4'-Octacyanobicyclopentadiendiid.....	32
Tabelle 8. Tabelle zum Lösungsverhalten von Silber(I)-1,2,3,4,5-pentacyanocyclopentadienid. ^[36a] ...	36
Tabelle 9. Ausgewählte Bindungslängen und Abstände der Verbindung [Ag(PCC)(MeCN)].	38
Tabelle 10. Ausgewählte Bindungs- und Torsionswinkel der Verbindung [Ag(PCC)(MeCN)].	39

Tabelle 11. Tabelle zum Lösungsverhalten von Silber-1,2,3,4-tetracyanocyclopentadienid.....	41
Tabelle 12. Signale des Festkörper ¹³ C-NMR Spektrums von Silber-1,2,3,4-tetracyanocyclopentadienid.	42
Tabelle 13. Tabelle zum Lösungsverhalten von Silber-5-amino-1,2,3,4-tetracyanocyclopentadienid.	45
Tabelle 14. Ausgewählte Bindungslängen der Verbindung [Ag(ATCC)(MeCN)].....	47
Tabelle 15. Ausgewählte Bindungs- und Torsionswinkel der Verbindung [Ag(ATCC)(MeCN)]......	48
Tabelle 16. Wasserstoff-Brückenbindungen der Verbindung [Ag(ATCC)(MeCN)]......	48
Tabelle 17. Signale des Festkörper ¹³ C-NMR Spektrums von Silber-5-amino-1,2,3,4-tetracyanocyclopentadienid.....	51
Tabelle 18. Ausgewählte Bindungslängen der Verbindung [Ag ₂ (OCBC)].	53
Tabelle 19. Ausgewählte Bindungs- und Torsionswinkel der Verbindung [Ag ₂ (OCBC)]......	53
Tabelle 20. Ausgewählte Bindungslängen der Verbindung Li(μ ₃ -PCC)(H ₂ O).....	60
Tabelle 21. Ausgewählte Bindungs- und Torsionswinkel der Verbindung Li(μ ₃ -PCC)(H ₂ O).	60
Tabelle 22. Wasserstoff-Brückenbindungen der Verbindung Li(μ ₃ -PCC)(H ₂ O).	60
Tabelle 23. Ausgewählte Bindungslängen der Verbindung Na(μ ₄ -PCC)(μ ₂ -MeOH).	62
Tabelle 24. Ausgewählte Bindungs- und Torsionswinkel der Verbindung Na(μ ₄ -PCC)(μ ₂ -MeOH).	62
Tabelle 25. Wasserstoff-Brückenbindungen der Verbindung Na(μ ₄ -PCC)(μ ₂ -MeOH).....	63
Tabelle 26. Ausgewählte Bindungslängen der Verbindung K(μ ₆ -PCC).	65
Tabelle 27. Ausgewählte Bindungs- und Torsionswinkel der Verbindung K(μ ₆ -PCC).	65
Tabelle 28. Wasserstoff-Brückenbindungen der Verbindung Mg(H ₂ O) ₆ · 2 H ₂ O · 2 PCC.	68
Tabelle 29. Ausgewählte Bindungslängen der Verbindung Mg(H ₂ O) ₆ · 2 H ₂ O · 2 PCC.	68
Tabelle 30. Ausgewählte Bindungslängen und Abstände der Verbindung Ca(μ ₃ -PCC)(PCC)(H ₂ O) ₅ · H ₂ O.	70
Tabelle 31. Ausgewählte Bindungs- und Torsionswinkel der Verbindung Ca(μ ₃ -PCC)(PCC)(H ₂ O) ₅ · H ₂ O.	70
Tabelle 32. Wasserstoff-Brückenbindungen der Verbindung Ca(μ ₃ -PCC)(PCC)(H ₂ O) ₅ · H ₂ O.....	71
Tabelle 33. Ausgewählte Bindungslängen der Verbindung [Mn(PCC) ₂ (H ₂ O) ₄].....	74
Tabelle 34. Ausgewählte Bindungs- und Torsionswinkel der Verbindung [Mn(PCC) ₂ (H ₂ O) ₄].	74
Tabelle 35. Wasserstoff-Brückenbindungen der Verbindung [Mn(PCC) ₂ (H ₂ O) ₄].	75
Tabelle 36. Wasserstoff-Brückenbindungen der Verbindung [Fe(PCC) ₂ (H ₂ O) ₄] · H ₂ O.	76
Tabelle 37. Ausgewählte Bindungslängen der Verbindung [Fe(PCC) ₂ (H ₂ O) ₄] · H ₂ O.	77
Tabelle 38. Ausgewählte Bindungs- und Torsionswinkel der Verbindung [Fe(PCC) ₂ (H ₂ O) ₄] · H ₂ O.	77
Tabelle 39. Ausgewählte Bindungslängen der Verbindung [Pb(PCC) ₂ (MeNO ₂) ₂].	81
Tabelle 40. Ausgewählte Bindungs- und Torsionswinkel der Verbindung [Pb(PCC) ₂ (MeNO ₂) ₂].	81
Tabelle 41. Zuordnung der Signale des ¹³ C-Festkörper-NMR-Spektrums von LiTCC.....	86
Tabelle 42. Zuordnung der Signale des ¹³ C-Festkörper-NMR-Spektrums von KTCC.	89
Tabelle 43.. Ausgewählte Bindungslängen der Verbindung K(μ ₇ -TCC).....	90
Tabelle 44. Ausgewählte Bindungs- und Torsionswinkel der Verbindung K(μ ₇ -TCC).	91
Tabelle 45. Zuordnung der Signale des ¹³ C-Festkörper-NMR-Spektrums von Ca(μ ₂ -TCC) ₂ (H ₂ O) ₄ · H ₂ O.	93
Tabelle 46.. Ausgewählte Bindungslängen der Verbindung Ca(μ ₂ -TCC) ₂ (H ₂ O) ₄ · H ₂ O.....	94
Tabelle 47. Ausgewählte Bindungs- und Torsionswinkel der Verbindung Ca(μ ₂ -TCC) ₂ (H ₂ O) ₄ · H ₂ O.	94
Tabelle 48.. Wasserstoff-Brückenbindungen der Verbindung Ca(μ ₂ -TCC) ₂ (H ₂ O) ₄ · H ₂ O.	95
Tabelle 49. Ausgewählte Bindungslängen der Verbindung Sr(μ ₂ -TCC) ₂ (H ₂ O) ₄ · H ₂ O.....	97
Tabelle 50. Ausgewählte Bindungs- und Torsionswinkel der Verbindung Sr(μ ₂ -TCC) ₂ (H ₂ O) ₄ · H ₂ O.	99
Tabelle 51. Wasserstoff-Brückenbindungen der Verbindung Sr(μ ₂ -TCC) ₂ (H ₂ O) ₄ · H ₂ O.	99
Tabelle 52. Ausgewählte Bindungslängen der Verbindung Ba(μ ₃ -TCC) ₂ (H ₂ O) ₃	101

Tabelle 53. Ausgewählte Bindungs- und Torsionswinkel der Verbindung $\text{Ba}(\mu_3\text{-TCC})_2(\text{H}_2\text{O})_3$.	101
Tabelle 54. Wasserstoff-Brückenbindungen der Verbindung $\text{Ba}(\mu_3\text{-TCC})_2(\text{H}_2\text{O})_3$.	103
Tabelle 55. Ausgewählte Bindungslängen der Verbindung $[\text{Mn}(\text{TCC})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$.	105
Tabelle 56. Ausgewählte Bindungs- und Torsionswinkel der Verbindung $[\text{Mn}(\text{TCC})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$.	105
Tabelle 57. Wasserstoff-Brückenbindungen der Verbindung $[\text{Mn}(\text{TCC})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$.	106
Tabelle 58. Ausgewählte Bindungslängen der Verbindung $[\text{Mn}(\text{TCC})_2(\text{EtOH})(\text{H}_2\text{O})]$.	107
Tabelle 59. Ausgewählte Bindungs- und Torsionswinkel der Verbindung $[\text{Mn}(\text{TCC})_2(\text{EtOH})(\text{H}_2\text{O})]$.	107
Tabelle 60. Wasserstoff-Brückenbindungen der Verbindung $[\text{Mn}(\text{TCC})_2(\text{EtOH})(\text{H}_2\text{O})]$.	108
Tabelle 61. Ausgewählte Bindungslängen der Verbindung $[\text{Fe}(\text{TCC})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$.	109
Tabelle 62. Ausgewählte Bindungs- und Torsionswinkel der Verbindung $[\text{Fe}(\text{TCC})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$.	109
Tabelle 63. Wasserstoff-Brückenbindungen der Verbindung $[\text{Fe}(\text{TCC})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$.	109
Tabelle 64. Ausgewählte Bindungslängen der Verbindung $[\text{Co}_2(\text{TCC})_4(\text{H}_2\text{O})_7(\text{MeCN})]$.	111
Tabelle 65. Ausgewählte Bindungs- und Torsionswinkel der Verbindung $[\text{Co}_2(\text{TCC})_4(\text{H}_2\text{O})_7(\text{MeCN})]$.	112
Tabelle 66. Ausgewählte Bindungslängen der Verbindung $[\text{Cu}(\text{TCC})_2(\text{MeOH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$.	114
Tabelle 67. Ausgewählte Bindungs- und Torsionswinkel der Verbindung $[\text{Cu}(\text{TCC})_2(\text{MeOH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$.	115
Tabelle 68. Wasserstoff-Brückenbindungen der Verbindung $[\text{Cu}(\text{TCC})_2(\text{MeOH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$.	115
Tabelle 69. Ausgewählte Bindungslängen der Verbindung $[\text{Zn}(\text{TCC})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$.	116
Tabelle 70. Ausgewählte Bindungs- und Torsionswinkel der Verbindung $[\text{Zn}(\text{TCC})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$.	116
Tabelle 71. Wasserstoff-Brückenbindungen der Verbindung $[\text{Zn}(\text{TCC})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$.	116
Tabelle 72. Ausgewählte Bindungslängen der Verbindung $[\text{Sn}(\mu_3\text{-TCC})_2(\text{H}_2\text{O})_3]$.	118
Tabelle 73. Ausgewählte Bindungs- und Torsionswinkel der Verbindung $[\text{Sn}(\mu_3\text{-TCC})_2(\text{H}_2\text{O})_3]$.	119
Tabelle 74. Wasserstoff-Brückenbindungen der Verbindung $[\text{Sn}(\mu_3\text{-TCC})_2(\text{H}_2\text{O})_3]$.	120
Tabelle 75. Ausgewählte Bindungslängen der Verbindung $\text{Na}(\mu_4\text{-NTCC})(\mu_2\text{-H}_2\text{O})_2$.	122
Tabelle 76. Ausgewählte Bindungs- und Torsionswinkel der Verbindung $\text{Na}(\mu_4\text{-NTCC})(\mu_2\text{-H}_2\text{O})_2$.	122
Tabelle 77. Wasserstoff-Brückenbindungen der Verbindung $\text{Na}(\mu_4\text{-NTCC})(\mu_2\text{-H}_2\text{O})_2$.	124
Tabelle 78. Ausgewählte Bindungslängen der Verbindung $[\text{Co}(\text{NTCC})_2(\text{MeOH})_4]$.	125
Tabelle 79. Ausgewählte Bindungs- und Torsionswinkel der Verbindung $[\text{Co}(\text{NTCC})_2(\text{MeOH})_4]$.	126
Tabelle 80. Wasserstoff-Brückenbindungen der Verbindung $[\text{Co}(\text{NTCC})_2(\text{MeOH})_4]$.	126
Tabelle 81. Ausgewählte Bindungslängen der Verbindung $\text{Na}_2(\text{ATCC})_2(\text{H}_2\text{O})_8$.	128
Tabelle 82. Ausgewählte Bindungs- und Torsionswinkel der Verbindung $\text{Na}_2(\text{ATCC})_2(\text{H}_2\text{O})_8$.	129
Tabelle 83. Wasserstoff-Brückenbindungen der Verbindung $\text{Na}_2(\text{ATCC})_2(\text{H}_2\text{O})_8$.	129
Tabelle 84. Ausgewählte Bindungslängen der Verbindung $[\text{Mn}(\text{ATCC})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$.	130
Tabelle 85. Ausgewählte Bindungs- und Torsionswinkel der Verbindung $[\text{Mn}(\text{ATCC})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$.	131
Tabelle 86. Wasserstoff-Brückenbindungen der Verbindung $[\text{Mn}(\text{ATCC})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$.	131
Tabelle 87. Ausgewählte Bindungslängen der Verbindung $\text{Na}(\mu_2\text{-PCC})(\mu_2\text{-4,4'-bipy})(\text{H}_2\text{O})(\text{EtOH})$.	137
Tabelle 88. Ausgewählte Bindungs- und Torsionswinkel der Verbindung $\text{Na}(\mu_2\text{-PCC})(\mu_2\text{-4,4'-bipy})(\text{H}_2\text{O})(\text{EtOH})$.	137
Tabelle 89. Wasserstoff-Brückenbindungen der Verbindung $\text{Na}(\mu_2\text{-PCC})(\mu_2\text{-4,4'-bipy})(\text{H}_2\text{O})(\text{EtOH})$.	138
Tabelle 90. Ausgewählte Bindungslängen der Verbindung $\text{K}(\mu_2\text{-PCC})(\mu_2\text{-H}_2\text{O})_2 \cdot 2(4,4'\text{-bipy})$.	139
Tabelle 91. Ausgewählte Bindungs- und Torsionswinkel der Verbindung $\text{K}(\mu_2\text{-PCC})(\mu_2\text{-H}_2\text{O})_2 \cdot 2(4,4'\text{-bipy})$.	140
Tabelle 92. Wasserstoff-Brückenbindungen der Verbindung $\text{K}(\mu_2\text{-PCC})(\mu_2\text{-H}_2\text{O})_2 \cdot 2(4,4'\text{-bipy})$.	140
Tabelle 93. Ausgewählte Bindungslängen der Verbindung $\text{Mg}(\text{bipy})_2(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 2\text{PCC} \cdot \text{BuOH}$.	142
Tabelle 94. Ausgewählte Bindungs- und Torsionswinkel der Verbindung $\text{Mg}(\text{bipy})_2(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 2\text{PCC} \cdot \text{BuOH}$.	142
Tabelle 95. Wasserstoff-Brückenbindungen der Verbindung $\text{Mg}(\text{bipy})_2(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 2\text{PCC} \cdot \text{BuOH}$.	143

Tabelle 96. Ausgewählte Bindungslängen der Verbindung $\text{Ca}(4,4'\text{-bipy})_2(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot (4,4'\text{-bipy}) \cdot 2 \text{PCC}$.	144
Tabelle 97. Ausgewählte Bindungs- und Torsionswinkel der Verbindung $\text{Ca}(4,4'\text{-bipy})_2(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot (4,4'\text{-bipy}) \cdot 2 \text{PCC}$.	145
Tabelle 98. Wasserstoff-Brückenbindungen der Verbindung $\text{Ca}(4,4'\text{-bipy})_2(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot (4,4'\text{-bipy}) \cdot 2 \text{PCC}$.	145
Tabelle 99. Ausgewählte Bindungslängen der Verbindung $\text{Sr}(\text{MeOH})_8 \cdot 2\text{PCC} \cdot 3 (4,4'\text{-bipy})$.	147
Tabelle 100. Ausgewählte Bindungs- und Torsionswinkel der Verbindung $\text{Sr}(\text{MeOH})_8 \cdot 2\text{PCC} \cdot 3 (4,4'\text{-bipy})$.	147
Tabelle 101. Wasserstoff-Brückenbindungen der Verbindung $\text{Sr}(\text{MeOH})_8 \cdot 2\text{PCC} \cdot 3 (4,4'\text{-bipy})$.	149
Tabelle 102. Ausgewählte Bindungslängen der Verbindung $\text{Sr}(\mu_2\text{-PCC})(4,4'\text{-bipy})_{0,5}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{BuOH})_2 \cdot 2 (4,4'\text{-bipy})$.	150
Tabelle 103. Ausgewählte Bindungs- und Torsionswinkel der Verbindung $\text{Sr}(\mu_2\text{-PCC})(\text{PCC})(4,4'\text{-bipy})_{0,5}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{BuOH})_2 \cdot 2 (4,4'\text{-bipy})$.	151
Tabelle 104. Wasserstoff-Brückenbindungen der Verbindung $\text{Sr}(\mu_2\text{-PCC})(\text{PCC})(4,4'\text{-bipy})_{0,5}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{BuOH})_2 \cdot 2 (4,4'\text{-bipy})$.	152
Tabelle 105. Ausgewählte Bindungslängen der Verbindung $\text{Ba}_4(\text{H}_2\text{O})_8(\text{BuOH})_6(\mu_2\text{-PCC})_6(\text{PCC})_2(4,4'\text{-bipy})_6 \cdot (4,4'\text{-bipy})_3$.	154
Tabelle 106. Ausgewählte Bindungs- und Torsionswinkel der Verbindung $\text{Ba}_4(\text{H}_2\text{O})_8(\text{BuOH})_6(\mu_2\text{-PCC})_6(\text{PCC})_2(4,4'\text{-bipy})_6 \cdot (4,4'\text{-bipy})_3$.	154
Tabelle 107. Wasserstoff-Brückenbindungen der Verbindung $\text{Ba}_4(\text{H}_2\text{O})_8(\text{BuOH})_6(\mu_2\text{-PCC})_6(\text{PCC})_2(4,4'\text{-bipy})_6 \cdot (4,4'\text{-bipy})_3$.	157
Tabelle 108. Ausgewählte Bindungslängen der Verbindung $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_4(4,4'\text{-bipy})_2] \cdot 2 \text{PCC} \cdot 2 \text{BuOH}$.	158
Tabelle 109. Ausgewählte Bindungs- und Torsionswinkel der Verbindung $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_4(4,4'\text{-bipy})_2] \cdot 2 \text{PCC} \cdot 2 \text{BuOH}$.	159
Tabelle 110. Wasserstoff-Brückenbindungen der Verbindung $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_4(4,4'\text{-bipy})_2] \cdot 2 \text{PCC} \cdot 2 \text{BuOH}$.	160
Tabelle 111. Ausgewählte Bindungslängen der Verbindung $\text{Fe}(2,2'\text{-bipy})_3] \cdot 2 \text{PCC}$.	162
Tabelle 112. Ausgewählte Bindungs- und Torsionswinkel der Verbindung $\text{Fe}(2,2'\text{-bipy})_3] \cdot 2 \text{PCC}$.	162
Tabelle 113. Auflistung der erwarteten polymeren Verbindungen und der über Massenspektrometrie erhaltenen, relevanten Fragmente der Umsetzungen von Silber-1,2,3,4,5-pentacyanocyclopentadienid.	164
Tabelle 114. Auflistung der erwarteten polymeren Verbindungen und der über Massenspektrometrie erhaltenen, relevanten Fragmente der Umsetzungen von Silber-1,2,3,4-tetracyanocyclopentadienid.	165
Tabelle 115. Auflistung der erwarteten polymeren Verbindungen und der über Massenspektrometrie erhaltenen, relevanten Fragmente der Umsetzungen von Silber-5-nitro-1,2,3,4-tetracyanocyclopentadienid.	166
Tabelle 116. Auflistung der erwarteten polymeren Verbindungen und der über Massenspektrometrie erhaltenen, relevanten Fragmente der Umsetzungen von Silber-5-amino-1,2,3,4-tetracyanocyclopentadienid.	166
Tabelle 117. Ergebnisse der Elementaranalysen der Alkali -und Erdalkaliverbindungen des PCC-Liganden im Vergleich mit den berechneten prozentualen Verhältnissen der Elemente.	169
Tabelle 118. Ergebnisse der Elementaranalysen der Übergangsmetallverbindungen des PCC-Liganden im Vergleich mit den berechneten prozentualen Verhältnissen der Elemente.	172

Tabelle 119. Ergebnisse der Elementaranalysen der Komplexverbindungen des TCC-Liganden im Vergleich mit den berechneten prozentualen Verhältnissen der Elemente.....	173
Tabelle 120. Ergebnisse der Elementaranalysen der Komplexverbindungen des NTCC-Liganden im Vergleich mit den berechneten prozentualen Verhältnissen der Elemente.....	174
Tabelle 121. Ergebnisse der Elementaranalysen der Komplexverbindungen des ATCC-Liganden im Vergleich mit den berechneten prozentualen Verhältnissen der Elemente.....	175
Tabelle 122. Eisen(II)-Gehalt der vermessenen Verbindungen nach der ersten und zweiten Messung.	187
Tabelle 123: Kristallstrukturdaten von 1b, 1g und 2a.	233
Tabelle 124: Kristallstrukturdaten von 2b, 4a und 5a.	233
Tabelle 125: Kristallstrukturdaten von 2c, 3c und 2d.	234
Tabelle 126: Kristallstrukturdaten von 2e, 3d und 3e.	234
Tabelle 127: Kristallstrukturdaten von 3f und 2i.	235
Tabelle 128: Kristallstrukturdaten von 3g, 5b1 und 5b2.	235
Tabelle 129: Kristallstrukturdaten von 3j und 4b.	236
Tabelle 130: Kristallstrukturdaten von 3m, 2o und 3l.	236
Tabelle 131: Kristallstrukturdaten von 3n, 3h und 6b.	237
Tabelle 132: Kristallstrukturdaten von 6c, 6d und 6e.	238
Tabelle 133: Kristallstrukturdaten von 6f1, 6f2 und 6g.	238
Tabelle 134: Kristallstrukturdaten von 6i, 6j und 1j.	239
Tabelle 135: Kristallstrukturdaten von 1m, 1n und 5b.	239

Abkürzungsverzeichnis

Ac	Acetyl
acac	Acetylaceton
ATCC	5-Amino-1,2,3,4-tetracyanocyclopentadienid
ATR	attenuated total reflection
BuOH	Butanol
bipy	Bipyridyl
CIF	<i>crystallographic information file</i>
δ	chemische Verschiebung
DEI	Direkte Elektronenstoß-Ionisation
DME	Dimethoxyethan
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid

EtOH	Ethanol
eq	Äquivalente
ESI	Elektrospray Ionisation
ESR	Elektronenspinresonanz
Et	Ethyl
FAB	<i>fast atom bombardment</i>
FK	Festkörper
h	Stunde
H ₂ bta	Bis(tetrazolyl)amin
ICP-AAS	<i>inductively coupled plasma-atom absorption spectroscopy</i>
IR	Infrarot-Spektroskopie
konz	konzentriert
MALDI	Matrix-assistierte Laser-Desorption Ionisation
Me	Methyl
MeCN	Acetonitril
MeOH	Methanol
MeNO ₂	Nitromethan
min	Minute
MS	Massenspektrometrie
NBA	3-Nitrobenzylalkohol
NMR	<i>nuclear magnetic resonance</i>
NTCC	5-Nitro-1,2,3,4-tetracyanocyclopentadienid
OCBC	1,1',2,2',3,3',4,4'-Octacyanobicyclopentadiendiid
PCC	1,2,3,4,5-Pentacyanocyclopentadienid
ppm	<i>parts per million</i>
PPMS	<i>physical property measurement system</i>
RT	Raumtemperatur
TCC	1,2,3,4-Tetracyanocyclopentadienid

tcne	Tetracyanoethylen
tcnq	Tetracyanochinodimethan
THF	Tetrahydrofuran

1

Einleitung

Das Forschungsfeld von Koordinationspolymeren ist bereits seit mehr als 25 Jahren etabliert und während die Eigenschaften und Anwendungen der Gitterstrukturen von Aluminosilikaten dem Bereich Beachtung verschafften,^[1] markiert bereits die Darstellung der Komplexverbindung von $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ als das erste Koordinationspolymer^[2] die Entstehung dieses Forschungsgebiets zu Beginn des 18. Jahrhunderts (Abb. 1).

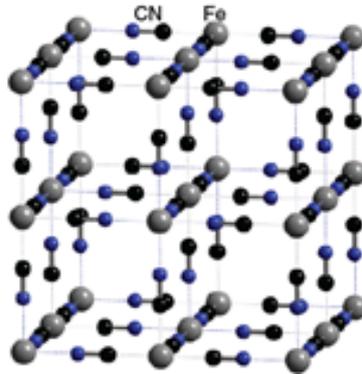


Abbildung 1. Die Gitterstruktur von Berliner-Blau.

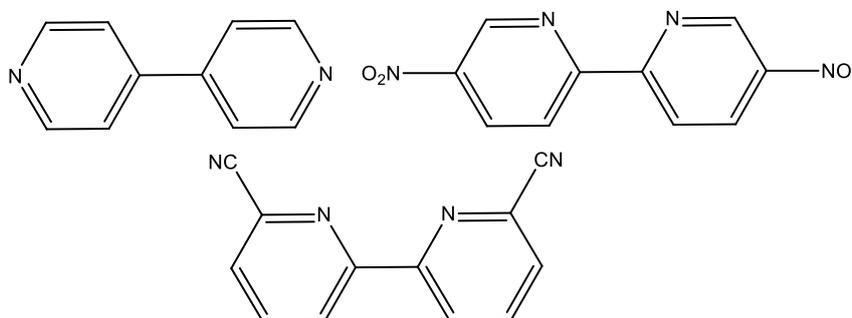
Jedes Eisen(III)-Ion ist hier über Cyanido-Gruppen an ein Eisen(II)-Ion gebunden, das oktaedrisch von fünf weiteren Eisen(III)-Ionen über Cyanido-Liganden verbunden ist. Dadurch entsteht ein unendlich fortgesetztes Gitter, in dem ein Linkermolekül mehrere Metallzentren verbindet und zu der intensiven Färbung der Verbindung beiträgt. Während sich heute auch im Fall des Hexacyanoferrat-Komplexes der Fokus der Forschung in Richtung der magnetischen und elektrochemischen Eigenschaften der Systeme bewegt, fand die Idee, Metalle über organische und anorganische Linker zu verbinden, zuerst in Form von Farbstoffen wie in Berliner Blau und später in Zeolithstrukturen Anwendung, in denen die von diesen Verbindungen häufig ausgebildeten Hohlraumstrukturen zur Speicherung von Fremdstoffen genutzt wurden. Für diesen Zweck wurden Aluminosilikate des Typs $\text{M}^{n+}_{x/n} [(\text{AlO}_2)^-{}_x (\text{SiO}_2)_y] \cdot z \text{H}_2\text{O}$ verwendet,^[3] die eine poröse, mikrokristalline Struktur ausbilden, um Kationen in den Hohlräumen einzufangen. Die Eigenschaft, Porengrößen zu verändern, um die Selektivität der "Molekularsieve" für bestimmte Substanzen zu erhöhen, gab den Verbindungen weite Anwendungsmöglichkeiten, die von Industrieprozessen^[4] über medizinische Anwendungen^[5] bis hin zum einfachen Trocknen von Lösungsmitteln reichen. Heute sind mehr als 200 verschiedene Zeolith-Typen bekannt, von denen ein Drittel in der Natur vorzufinden sind, während die restlichen zwei Drittel im Rahmen von explorativen Untersuchungen synthetisiert wurden.

Innerhalb des letzten Jahrzehnts entfernte sich der Fokus der Forschung jedoch von anorganischen Gerüsten und entwickelte sich zu der Verwendung organischer Linker als Liganden für Haupt- und Übergangsmetalle. Durch die große Anzahl an verfügbaren Zentralatomen lässt sich eine polymere Struktur theoretisch auf spezifische Anforderungen zuschneiden, was bereits zu einer großen Anzahl an vielversprechenden Anwendungen^[6] geführt hat, die in der Verstärkung magnetischer,^[7] leitfähiger^[8] und lumineszenter^[9] Eigenschaften der in Koordinationspolymeren verwendeten Zentralmetalle resultierten. Tatsächlich jedoch ist der Bildungsprozess dieser

Strukturen noch immer nicht voll verstanden, so dass Ansätze, koordinationspolymere Strukturen über rechnerische Methoden vorherzusagen, derzeit noch nicht vollständig ausgereift sind.^[10]

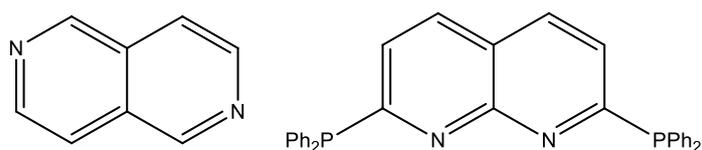
1.1 Stickstoff-haltige Liganden für die Verwendung in Koordinationspolymeren

Eine Großzahl an verbrückenden Liganden ist bereits bekannt, unter denen vor allem Moleküle mit konjugierten π -Systemen herausstechen, da sie nicht nur in der Lage sind, strukturell verbundene Polymerstrukturen zu erzeugen, sondern auch elektrochemische Eigenschaften über ein Netzwerk an koordinativen Bindungen weiterzuleiten. So sind zum Beispiel bipy-Derivate zu wichtigen Bausteinen in supramolekularen Strukturen geworden, da ihr aromatisches System und das freie Elektronenpaar der beiden Stickstoffe eine gute Kombination darstellen, um Metalle in ein polymeres Gerüst zu integrieren. Am verbreitetsten sind die 2,2'- und 4,4'-Isomere des bipy-Liganden, wobei ersteres als Chelatbildner dient, der lediglich ein Metall über die Stickstoffe seiner 2,2'-Positionen koordinieren kann, während zweiteres in der Lage ist, Metallzentren zu Koordinationspolymeren zu verknüpfen (Schema 1). Während diese Eigenschaft das 2,2'-bipy-Molekül eigentlich unbrauchbar für den Aufbau vernetzter Strukturen macht, ist die Tendenz des Moleküls, charge-transfer-Bindungen der chelatierenden Stickstoffe zu dem entsprechenden Zentralmetall aufzubauen, eine gewünschte Eigenschaft in vielen Koordinationspolymeren. Diese Wechselwirkungen führen generell zu einer starken Absorption im sichtbaren Spektrum, was zur Ausbildung stark gefärbter Substanzen, oder zu intensiver Lumineszenz führen kann.^[11]



Schema 1. Der unmodifizierte 4,4'-bipy-Ligand, zusammen mit durch 4,4'-Nitro-^[12] und 5,5'-Cyanosubstituierten modifizierten 2,2'-Bipyridyl-Molekülen.^[13]

Diese Eigenschaften haben zu einer Anzahl an modifizierten bipy-Liganden geführt, die nicht nur, wie im Fall des 4,4'-bipy, in der Lage sind, Metallzentren linear zu verbrücken, sondern ebenfalls die Eigenschaften der 2,2'-Chelatbindung mit den Möglichkeiten, ein verknüpftes Netzwerk auszubilden, kombinieren. Dieses Modell wurde in disubstituierten Terpyridinen weitergeführt, die ebenfalls eine Verknüpfung in ein dreidimensionales Netzwerk vermitteln können und in der Lage sind, über eine dreizählige Chelatbindung starke Valenzbindungen zu Metallzentren aufzubauen.

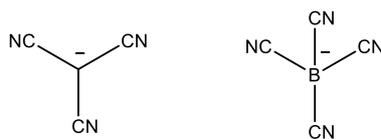


Schema 2. 2,6-Naphthyridin und 2,7-Bis(diphenylphosphino)-1,8-naphthyridin.^[14]

Ein weiteres, ähnliches Ligandensystem stellen die auf Pyridopyridin-Gruppen basierenden Naphthyridin-Liganden dar, die im Gegensatz zu Bipyridyl-Liganden über eine starre, planare Struktur verfügen (Schema 2). Zur Erzeugung von Koordinationspolymeren werden hier vor allem 2,6-Naphthyridin oder 2,7-disubstituierte 1,8-Naphthyridin-Liganden verwendet, die entweder als linear verknüpfende Liganden wirken, oder Zentralmetalle über vier funktionale Gruppen in stark directional ausgerichtete Strukturen vermitteln können. Tatsächlich gibt es mehrere Publikationen zu Gold(I)-, Platin(0)- und Silber(I)-Verbindungen des 2,7-Bis(diphenylphosphino)-1,8-naphthyridin-Liganden,^[15] die die verschiedenen Bindungsmöglichkeiten dieses Liganden aufzeigen. Ein Nachteil der erwähnten Verbindungen ist allerdings, dass die Struktur eines unmodifizierten, verbrückenden Grundkörpers lediglich eine lineare Vernetzung zulässt, während Modifikationen zwar den Vernetzungsgrad erhöhen können, aber auch schnell zur Ausbildung von sehr großen Ligandensystemen führen, was Interaktionen zwischen den Metallkernen erschweren kann.

1.2 Polynitril-Liganden in Koordinationspolymeren

Viele der Vorteile von heterocyclischen, konjugierten 6-Ringen mit N-Liganden können allerdings bereits durch mehrere Nitrilgruppen, die an einfache π -Systeme gebunden sind, gestellt werden. Im Gegensatz zu den auf aromatischen Sechsringen basierenden Liganden können kleine, elektronenreiche Polynitrilverbindungen aufgrund ihrer Eigenschaft als starke Elektronen-Akzeptoren, die ebenfalls in der Lage sind, über freie Elektronenpaare als Donor zu wirken, eine äußerst versatile Gruppe in Baublöcken für die Synthese von Koordinationspolymeren darstellen, die Metallzentren bereits über eine kurze Kette von aromatischen Kohlenstoffen und Heteroatomen verknüpfen kann. Die elektronenziehenden Eigenschaften der Nitrilgruppen machen sie außerdem resistent gegen Oxidation und Substitutionsreaktionen, was in großen, polymeren Strukturen eine wünschenswerte Eigenschaft für industrielle Anwendungen darstellt. Polynitril-substituierte Systeme sind aufgrund der linearen C-CN-Gruppen gewöhnlicherweise nicht in der Lage, Chelatbindungen mit Metallen mit kleineren Ionenradien auszubilden, wodurch einerseits die Metallbindung im Vergleich zu alternativen Liganden schwächer ausfallen kann, andererseits jedoch ein hoher Vernetzungsgrad garantiert wird. Zu den bekannteren Ligandensystemen gehören unter anderem der Tricyanomethanid-Ligand^[16] und das Tetracyanidoborat-Anion (Schema 3).^[17] Die Komplexchemie beider Substanzen ist gut untersucht und die beobachteten Verbindungen zeigen einige vielversprechende strukturelle,^[18] konduktive^[19] oder magnetische Eigenschaften,^[20] die Untersuchungen an weiteren polynitril-basierten Ligandensystemen rechtfertigen.



Schema 3. Die Tricyanomethanid- und Tetracyanidoborat-Liganden.

Die anionische Struktur in Kombination mit den elektronenziehenden Eigenschaften der Cyanogruppen der Liganden garantieren einen stöchiometrischen Einbau des Liganden während der Darstellung der Metallkomplexe, während die Ladung innerhalb des Ligandensystems verteilt werden kann, was das Risiko von Additionsreaktionen verringert.

In früheren Untersuchungen zeigten nitrilverbrückende, π -konjugierte Liganden eine hohe Tendenz zur Ausbildung von Eigenschaften, die Anwendungen im Bereich von Elektrochemie^[21] finden, und oft interessante magnetische Eigenschaften ausbilden.^[22] Magnetische Eigenschaften, die auf Ferro-, Antiferro- und Ferrimagnetismus basieren, sind auf die Wechselwirkungen zwischen paramagnetischen Metallen, die über diamagnetische, verbrückende Ligandensysteme vermittelt werden, zurückzuführen. Die vielzähligen Modifikationsmöglichkeiten, zum einen der Metallzentren und zum anderen der Substituenten des organischen Linkers, die sich auf Elektronendichte und Vernetzungsgrad auswirken können, lassen die Möglichkeit zu, eine Verbindung auf sehr spezifische Anwendungen als Leiter zurechtzuschneiden. Für starke magnetische Interaktionen ist eine starke magnetische Fernordnung nötig, die in Komplexen mit nitrilsubstituierten Liganden gut ausgeprägt ist.^[23] Aufgrund der freien Radikale, die oft zusätzlich zu den antiparallelen Spinkopplungen der Metallionen in diesen Verbindungen auftreten, sind antiferromagnetische Eigenschaften stark ausgeprägt und es existiert eine große Anzahl an Koordinationspolymeren dieses Typs. So zeigt zum Beispiel der TCNQ-Ligand eine hohe Leitfähigkeit, die auf einem radikalischen System basiert,^[24] und zur Ausbildung von Antiferromagnetismus in Verbindung mit Mangan(II)-Zentren, und Ferromagnetismus mit einem Nickel(II)-Zentrum führt (Abb. 2).^[25]

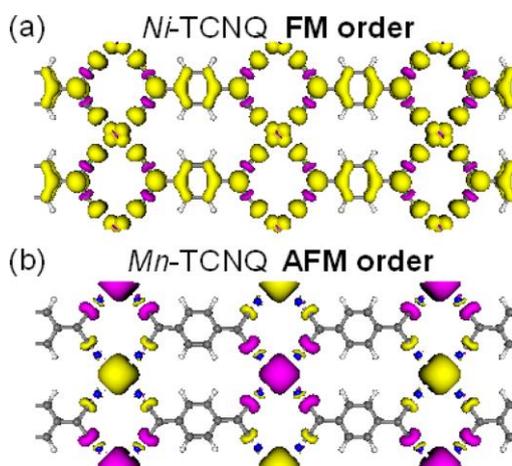


Abbildung 2. Das Koordinationspolymer von Ni-TCNQ (a), und Mn-TCNQ (b).^[25]

Auch Anwendungen im Bereich der Optik wurden diskutiert, da Strukturen dieses Typs einen über $\pi \rightarrow \pi^*$ -elektronische Übergänge vermittelten Dichroismus zeigen,^[26] der in der Darstellung von polarisiert lumineszierenden Materialien Anwendung finden kann.^[27]

Ein polynitril-substituiertes Cyclopentadienid-System ist in diesem Zusammenhang gut für die Verwendung als nitrilsubstituierter Ligand in Koordinationspolymeren geeignet, da die Delokalisation der Ladung über das aromatische Ringsystem und die Fähigkeit, durch verschiedene Koordinationsmodi als ein bis zu fünfzähliger Ligand zu wirken, eine hohe Bandbreite an potentiellen Anwendungen zulässt.

Ein pentanitril-substituiertes Cyclopentadienid ist dabei aufgrund seiner fünfzähligen Symmetrie nicht nur von besonderem kristallographischem Interesse,^[28] da die Molekülsymmetrie des Liganden kein Gegenstück in der Kristallsymmetrie besitzt. Dies könnte zur Ausprägung von ungewöhnlichen Eigenschaften führen, die auf die fehlende Fernordnung des Systems zurückzuführen sind.

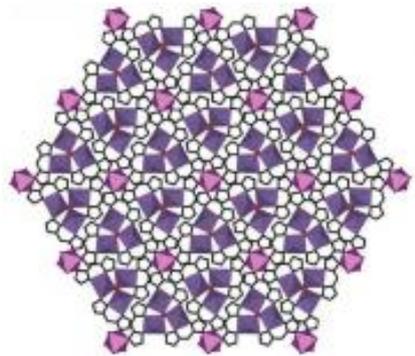


Abbildung 3. Die Struktur des zweidimensionalen Koordinationspolymers von $[Mn[Mn_3(\mu_3-F)(bta)_3(H_2O)_{62}]]$.^[29]

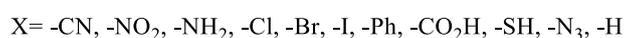
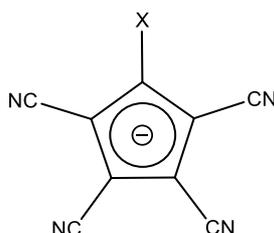
So zeigt zum Beispiel der Mangan(II)-Komplex $[Mn[Mn_3(\mu_3-F)(bta)_3(H_2O)_{62}]]$ mit H_2bta -Liganden ein stark geometrisch frustriertes zweidimensionales Koordinationspolymer, dessen reduzierte Fernordnung zu interessanten magnetischen Eigenschaften führt.^[29] Das pentanitril-substituierte Cyclopentadienid-Anion als planares Molekül mit einer fünffachen Symmetrie stellt hier ein interessantes Testobjekt dar und könnte ähnliche, frustrierte Koordinationspolymere hervorbringen (Abb. 3).

Die Delokalisation der negativen Ladung innerhalb des Ringsystems in Verbindung mit bis zu fünf elektronenziehenden Cyanogruppen führt zu ihrer Klassifikation als „weakly coordinating anions“,^[30] was sie unter anderem auch für die Verwendung in ionischen Flüssigkeiten qualifiziert.^[31] Eine schwache ionische Bindung ist der wichtigste Faktor in der Ausbildung eines flüssigen Salzes, wie auch anhand der klassischen ionischen Flüssigkeiten auf Imidazolium-Basis beobachtet werden kann. Tatsächlich hat die Elektronenaffinität des Pentanitrils einen Diskurs über eine Einstufung als potentielles Superhalogen^[32] und Supersäure^[33] hervorgebracht, die nach theoretischen Rechnungen eine Deprotonierungsenthalpie von 269.3 kcal/mol besitzt. Die schwache Koordination in Komplexverbindungen führt ebenfalls zu einem großen Einfluss von Lösungsmittelleffekten während der Aggregation der kristallinen Substanzen, wodurch die Wahl des Lösungsmittels die resultierende Kristallstruktur stark beeinflussen kann. Dies kann zur Untersuchung dieser Effekte genutzt werden, deren Verständnis als der Schlüssel zu der theoretischen Berechnung von koordinationspolymeren Strukturen betrachtet wird.^[34]

Während der Fokus der Forschung im Fall von nitrilsubstituierten Verbindungen eindeutig auf der Seite von elektrochemischen und magnetischen Anwendungen liegt, haben Untersuchungen an Pentacyanocyclopentadienid gezeigt, dass es als $GABA_A$ -Blocker wirken kann, indem es als Inhibitor für den γ -Aminobuttersäure Typ A-Rezeptor und viele andere cys-Loop Rezeptoren agiert,^[35] was es

als Baustein für Transportsysteme von biologisch aktiven Substanzen interessant macht, mit denen es in Tandem wirken kann.

In der Literatur wurde bisher bevorzugt über den PCC-Liganden berichtet,^[36] allerdings kann davon ausgegangen werden, dass dessen 5-substituierte 1,2,3,4-Tetracyanocyclopentadienid-Derivate ähnliche Eigenschaften zeigen. Gerade im Fall des Magnetismus der Metallverbindungen dieser Ligandenklasse könnte eine Substitution an 5-Position dazu genutzt werden, durch eine Veränderung der Elektronendichte innerhalb des Liganden die ausgeprägten magnetischen Eigenschaften der Komplexverbindungen, oder deren Vernetzung, zu verändern.



Schema 4. Mögliche Substituenten für eine 5-Substitution von 1,2,3,4-Tetracyanocyclopentadienid.

Viele 5-substituierte 1,2,3,4-Tetracyanocyclopentadienid-Anionen können über den von Webster *et al.* publizierten Syntheseweg synthetisiert werden,^[37] wobei die Komplexchemie dieser Verbindungen bisher nicht weiter verfolgt wurde (Schema 4).

1.3 Topologische Klassifikationen in vernetzten Komplexverbindungen

Da eine Charakterisierung von koordinationspolymeren Strukturen aufgrund von hunderten Atomen in einer Elementarzelle leicht zu einem Verlust der Übersicht führen kann, wurden in den letzten Jahren Methoden entwickelt,^[38] das atomare Netz einer Einkristallstruktur auf ein unterliegendes Netz herunterzubrechen, das mit den strukturell relevanten Gruppen der Ecken und Kanten einer Einkristallstruktur und den Verbindungen zwischen ihnen korreliert. Dabei werden nicht verbrückende Liganden entfernt und verbrückende Liganden wie Zentralmetalle auf Knotenpunkte reduziert, die ihrem Vernetzungsgrad entsprechen (Abb. 4). Dies ermöglicht die Untersuchung der grundlegenden Struktur der entsprechenden Verbindung und bietet nach deren Analyse die Möglichkeit, das Gitter durch Modifikationen im Ligandensystem oder durch Zugabe von Co-Liganden zu erweitern.^[39]

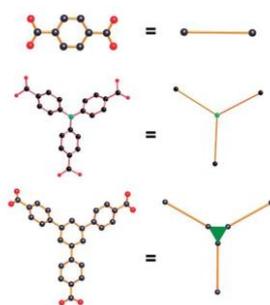


Abbildung 4. Beispiele von Komplexverbindungen und deren vereinfachten Strukturen.^[40]

Wird das unterliegende Netz betrachtet, können die Verbindungen über die Verknüpfung der entstehenden Netze klassifiziert werden und ermöglichen einen Abgleich mit ähnlichen Strukturen in Datenbanken.

Die zur Klassifikation der Strukturen verwendete Nomenklatur beruht auf der Vernetzung der entsprechenden Knotenpunkte. Eine uninodale Struktur besitzt die gleiche Anzahl an Verknüpfungen für jedes Element innerhalb des Gitters, während bi- oder trinodale Strukturen zwei oder drei unterschiedliche Knotenpunkte besitzen. Weitere Informationen können aus den Punktgruppen der vereinfachten Netze gezogen werden, die aus der Anzahl und Vernetzung der Vertices erhalten werden, die die sich wiederholenden sekundären Baueinheiten des Netzes stellen. Dabei wird ein Knotenpunkt festgelegt und, unter Berücksichtigung der Ringgröße, die Ringsysteme gezählt, die diesen Knotenpunkt teilen. Eine weitergehende Analyse über Vertexsymbole zieht ebenfalls die verschiedenen Möglichkeiten in Betracht,^[41] diese Ringsysteme zu konstruieren, soll im Rahmen dieser Doktorarbeit allerdings nicht verwendet werden.

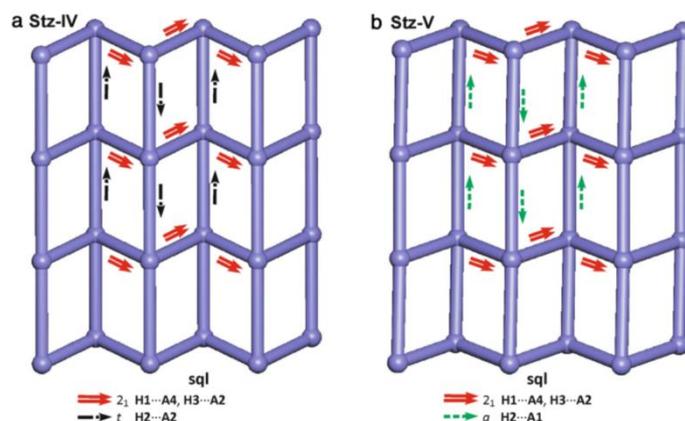


Abbildung 5. Beispiel eines vereinfachten Netzes von Wasserstoff-Brückenbindungen nach Hursthouse.^[42]

Die meisten diskutierten Koordinationspolymere werden lediglich im Rahmen ihrer koordinativen Bindungen diskutiert, allerdings sind im Laufe der letzten Jahre über die Forschung an Kohlenstoff-Nanoröhren^[43] auch Wasserstoffbrücken-gebundene Makrostrukturen in den Fokus geraten. Eine Möglichkeit, topologische Kristallchemie auf Wasserstoff-Brückenbindungen zu erweitern, wird von Hursthouse vorgeschlagen (Abb. 5).^[42] Dabei werden Wasserstoff-Brückenbindungen innerhalb von vereinfachten Netzen zur Erweiterung des Vernetzungsgrades zugelassen, werden aber innerhalb der Netzstruktur markiert und bei der Klassifikation des Netzes gesondert behandelt.

1.4 Zielsetzung

Im Rahmen dieser Arbeit sollten die Derivate des 1,2,3,4-Tetracyanocyclopentadienids auf ihre Verwendung in koordinationspolymeren Strukturen überprüft werden. Der Fokus lag hierbei in der kristallographischen Aufklärung der Strukturen der erhaltenen Verbindungen mit dem Ziel, den Vernetzungsgrad, sowie die Tendenz, Hohlraumstrukturen auszubilden für verschiedene Alkali-, Erdalkali-, Übergangs- und Hauptgruppenmetalle zu überprüfen, um einen Überblick über die Koordinationschemie dieser Liganden zu erhalten. Dabei sollte unter anderem überprüft werden, wie

stark der Einfluss von Lösungsmittel auf die Strukturen dieses Ligandensystems ist. Es sollten vor allem verschiedene Alkohole, aber auch unpolare Lösungsmittel wie Acetonitril, Nitromethan oder Ethylacetat verwendet werden, um die entsprechenden Verbindungen mit dem Ziel, vergleichbare Einkristallstrukturen zu erhalten, umzukristallisieren.

Des Weiteren sollten die Übergangsmetallkomplexe der Liganden auf Eigenschaften geprüft werden, die eine Anwendung im Bereich von Mikroelektronik oder Elektrochemie erlauben, und Coliganden in Form von 2,2'- und 4,4'-bipy eingeführt werden, um auf deren Kompatibilität als Neutralliganden mit dem Polynitrilcyclopentadienid-System zu testen.

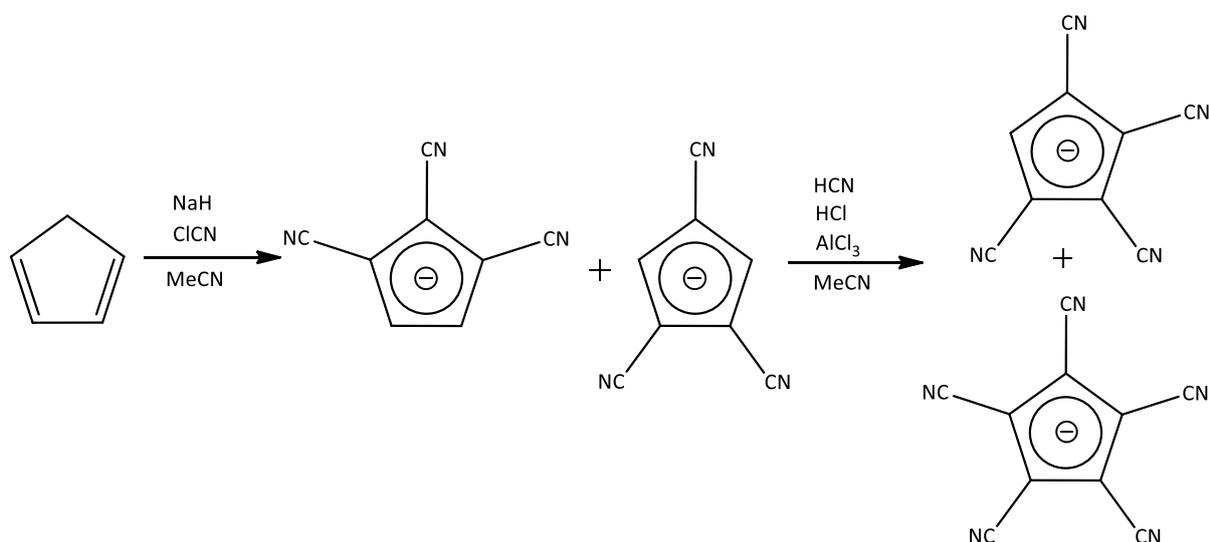
Als Mittel zur Charakterisierung der Substanzen sollte vor allem die Einkristallstrukturanalyse dienen, allerdings konnten Massenspektrometrie, Infrarotspektroskopie, Elementaranalytik verbunden mit Atomabsorptionsspektrometrie und, unter gewissen Bedingungen, Festkörper-NMR-Spektroskopie ebenfalls Einblicke in die Zusammensetzung der dargestellten Verbindungen erlauben.

2

Durchführung und Charakterisierung

2.1 Allgemeines

Für die Synthese von Polycyanocyclopentadienid-Salzen sind mehrere direkte Wege literaturbekannt.^[37, 44] Während eine Darstellung von bis zu dreifach Nitril-substituierten Cyclopentadieniden über eine Umsetzung mit Natriumhydrid und Chlorcyan literaturbekannt ist,^[45] sind höher substituierte Verbindungen aufgrund des starken induktiven Effekts der Nitrilgruppen nur schwer erreichbar. Ein vier- und fünffach Nitril-substituiertes Cyclopentadienid kann nach Webster ausgehend von 1,2,3-Tricyanocyclopentadienid über schrittweise Gattermann-Formylierung synthetisiert werden (Schema 5),^[45] allerdings eignet sich die Synthese aufgrund der toxischen Edukte, den gefährlichen Reaktionsbedingungen und den wegen auftretenden Nebenreaktionen geringen Ausbeuten, speziell im Fall der fünffach-substituierten Spezies, nicht für präparative Zwecke.



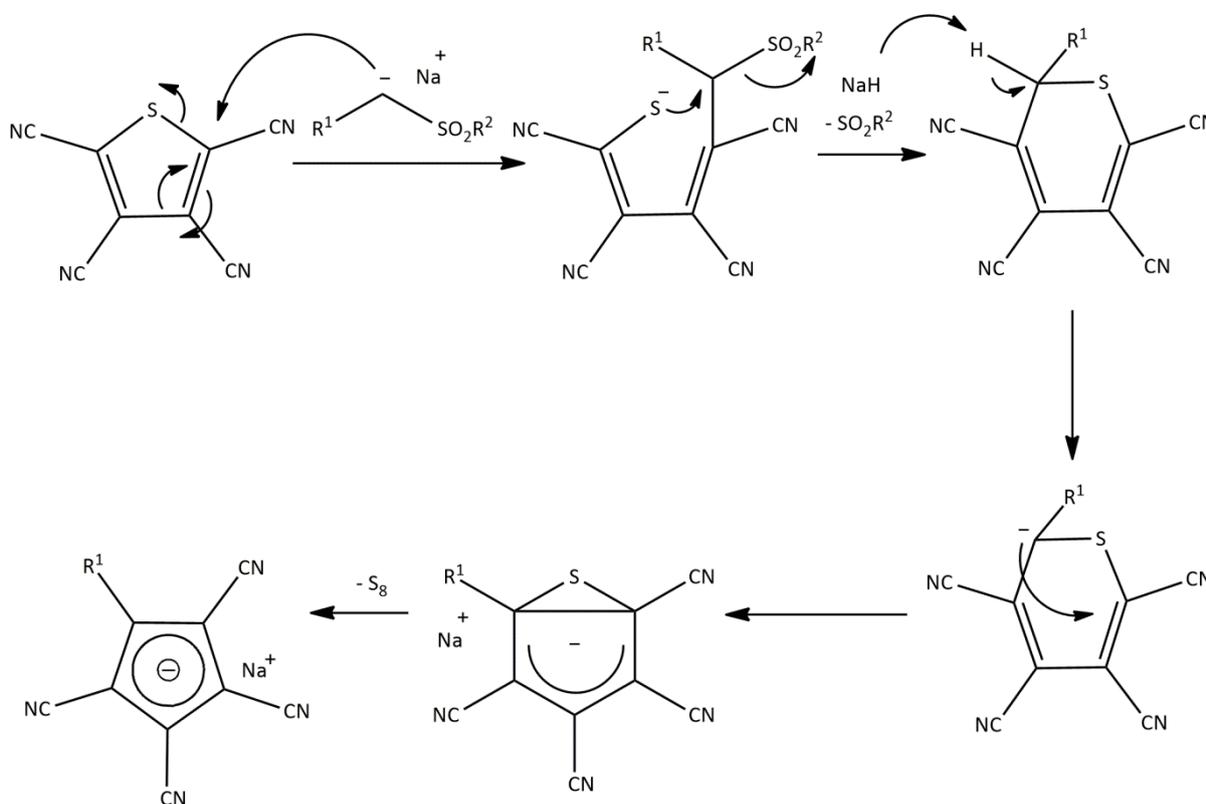
Schema 5. Synthese von 1,2,3,4,5-Pentacyanocyclopentadienid über elektrophile Substitution und eine anschließende Gattermann-Reaktion.

Eine weitere Möglichkeit zur Darstellung des Tetracyanocyclopentadienid-Anions wird von Friedrich diskutiert,^[46] der *trans*-1,2,3,4-Cyclopentantetracarbonsäure mit Phosphorpentachlorid in Benzol umsetzt, um ein 1,2,3,4-Tetracarbonsäurechlorid-substituiertes Cyclopentadienid zu erhalten, das in Folge über die Stufen des Tetraamids und des Tetracyanocyclopentans zu dem gewünschten Anion umgewandelt wird. Leider ist auch hier aufgrund der drastischen Bedingungen für die meisten Reaktionsschritte ein hoher Ausbeuteverlust zu erwarten.

Andere Synthesen höher substituerter Polynitrilcyclopentadienide sind vor allem von Webster beschrieben, bei denen als Ausgangspunkt Diazotetracyanocyclopentadien verwendet wird, das in Folgeschritten unter Abspaltung von Stickstoff in die gewünschten Tetracyanocyclopentadienide überführt wird^[37]. Über diese Reaktion ist theoretisch eine große Anzahl an Verbindungen zugänglich, allerdings ist der Reaktionsmechanismus der Synthese größtenteils ungeklärt. Wegen der aufgrund des radikalischen Mechanismus auftretenden, oft unerwarteten Nebenprodukte lassen sich über diesen Weg allerdings viele Verbindungen nicht synthetisieren, und unter Anderem die Synthese von Pentacyanocyclopentadienid erweist sich als schwierig.

Für die Synthese von 1,2,3,4,5-Pentacyanocyclopentadienid-Salzen wird stattdessen der von Simmons *et al.* postulierte Reaktionsweg genutzt.^[44a] Statt einer Diazo-Verbindung wird hier die Schwefelverbindung 2,3,5,6-Tetracyano-1,4-dithiin als Vorstufe genutzt. Der Reaktionsmechanismus lässt theoretisch die Integration einer großen Anzahl an elektronenziehenden Substituenten als fünfte Gruppe zu, die Synthese scheitert letztendlich jedoch an dem zu ähnlichen Löslichkeitsverhalten der meisten Tetracyanocyclopentadienide zu mitgeführten Polyschwefelverbindungen, die in Aufreinigungsschritten nicht erfolgreich abgetrennt werden können. So zeigt ein Versuch der Synthese von 5-Nitro-1,2,3,4-tetracyanocyclopentadienid über diesen Reaktionsweg größere Mengen der im Laufe der Synthese entstehenden, offenkettigen Schwefelverbindung.

Ein alternativer Syntheseweg zu Penta- und vielen Tetracyanocyclopentadienidverbindungen stellt die von Sakai und Mori entwickelte Darstellung über die Reaktion von Tetracyanothiophen mit Sulfonen dar (Schema 6).^[47]



Schema 6. Synthese von 1,2,3,4-Tetracyanocyclopentadieniden mit variablem fünften Substituenten nach Sakai.^[47]

Der Reaktionsmechanismus entspricht größtenteils dem von Simmons benutzten Reaktionsweg, wurde jedoch an einigen Stellen modifiziert, um eine größere Anzahl an möglichen Reaktanden zu gewährleisten. Statt 2,3,5,6-Tetracyano-1,4-dithiin wird hier als Edukt 1,2,3,4-Tetracyanothiophen verwendet, das durch einfaches Erhitzen des Dithiins auf 200 °C erzeugt werden kann. Die Verwendung von Sulfonen als Abgangsgruppe ermöglicht die Einführung einer größeren Zahl von funktionalen Gruppen. Durch die Verwendung von CF₃-Gruppen als R²-Reste ist sogar die Einbringung von Phenylgruppen möglich. Die Vorteile dieser Synthese im Vergleich zu einer Reaktion, die das Dithiin direkt als Edukt benutzt, sind vor allem die hohe Ausbeute und das potentielle Fehlen von Schwefelverbindungen, die eine Aufreinigung erschweren, allerdings sind die benötigten Sulfone oft nicht kommerziell erhältlich und die Darstellung mit erheblichem Aufwand verbunden. Daher wurde

im Rahmen dieser Arbeit auf die von Webster verwendete Darstellung über Diazocyclopentadien für die Tetranitrilverbindungen, und die ursprüngliche Synthese des Pentacyanocyclopentadienids von Simmons zurückgegriffen.

2.2 Synthese von Tetraethylammonium 1,2,3,4,5-Pentacyanocyclopentadienid und seiner Precursorverbindungen

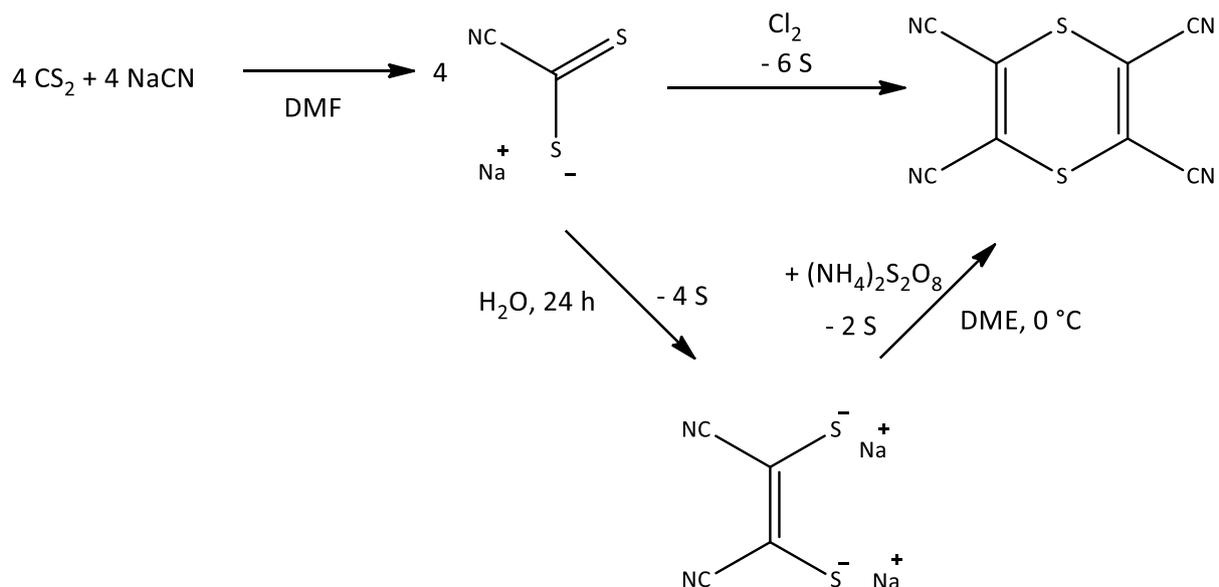
2.2.1 Allgemeines

Das Tetraethylammoniumsalz des PCC wird über eine mehrstufige Synthese, ausgehend von Natriumcyanid und Dischwefelkohlenstoff, hergestellt. Die Darstellung verläuft über 2,3,5,6-Tetracyano-dithiin als Zwischenstufe, die in Folgeschritten zu PCC umgewandelt wird. Das so erhaltene Natriumsalz eignet sich nicht für die weitere Verwendung, so dass die Verbindung stattdessen als Tetraethylammoniumsalz isoliert wird.

2.2.2 2,3,4,6-Tetracyano-1,4-dithiin

2.2.2.1 Synthese von 2,3,5,6-Tetracyano-1,4-dithiin

Ausgehend von Natriumcyanid und Dischwefelkohlenstoff entsteht in wasserfreiem DMF über nukleophile Substitution Natrium-dithiocyanoformiat, das über Schwefelabscheidung durch die Zugabe starker Oxidationsmittel entweder direkt zu 2,3,5,6-Tetracyano-1,4-dithiin umgewandelt, ^[44b] oder schrittweise zunächst zu Dinatrium-dimercaptomaleonitril^[48] und durch Zugabe von Ammoniumperoxodisulfat zum Dithiin oxidiert werden kann (Schema 7). Während die Verwendung einer Eintopfreaktion die Synthese vereinfacht, wird durch die bevorzugte schrittweise Darstellung eine größere Ausbeute erhalten. Die Lösung wird nach erfolgter Bildung des Natrium-cyanothioformiat mit großen Mengen Wasser verdünnt und für 24 h gelagert, um die Abscheidung von Schwefel anzuregen. Die Bildung des Mercaptomaleonitrils ist unter diesen Bedingungen begünstigt, so dass ein Angriff auf den α - Kohlenstoff des Formiat ohne weitere Aktivierung erfolgt.



Schema 7. Darstellung von Tetracyano-1,4-dithiin.

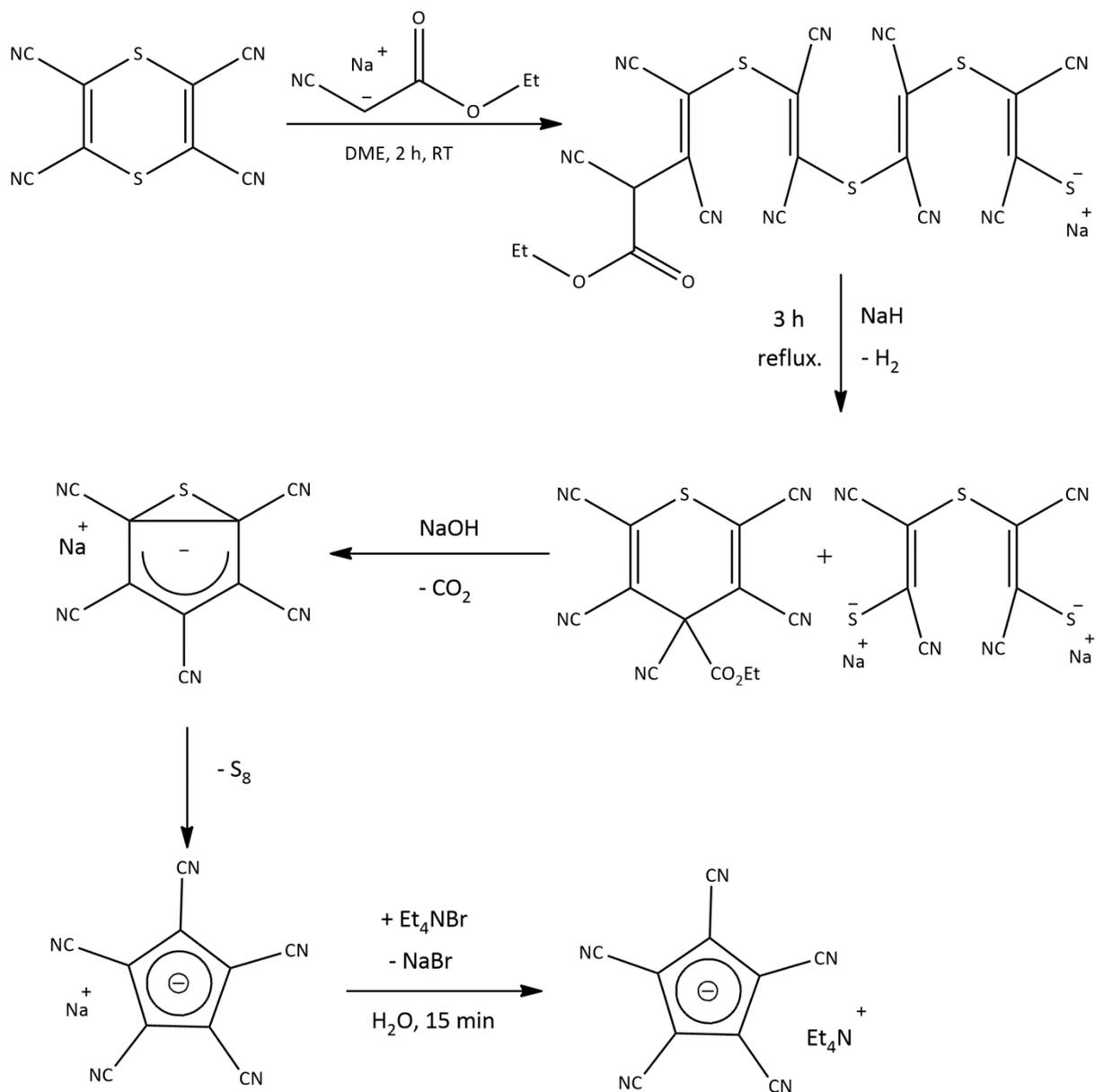
Nach Abtrennung des Schwefels und eventuellen Resten von Cyanid wird das gebildete Dinatrium-mercaptomaleonitril für einen zweiten Dimerisierungsschritt in wässriger Lösung mit Ammoniumperoxodisulfat versetzt, worauf das Produkt als gelber Feststoff aus der Lösung ausfällt.

2.2.3 Tetraethylammonium 1,2,3,4,5-Pentacyanocyclopentadienid

2.2.3.1 Synthese des Tetraethylammonium-Salzes von 1,2,3,4,5-pentacyanocyclopentadienid (1a)

Für die Synthese des Tetraethylammoniumsalzes nach Simmons *et al.*^[44a] wird 2,3,5,6-Tetracyano-1,4-dithiin als Vorstufe verwendet. Auf eine Deprotonierung des eingesetzten Cyanessigsäuremethylesters an seiner α -Position durch Zugabe von Natriumhydrid folgt die nukleophile Addition an den Kohlenstoff des Ringsystems des Dithiins und dessen Zerfall unter Bildung eines offenkettigen Dimers.

Eine weitere Deprotonierung durch Natriumhydrid an dem α -Kohlenstoff des gebundenen Nitrilesters und ein nukleophiler Angriff auf den α -Kohlenstoff des Thioethers führen zu einer Ringschluss-Reaktion unter Zerfall des Dimers durch Abspaltung des Thiols. Die folgende basenkatalysierte Decarboxylierung führt zur Ausbildung eines Fünfrings, der unter Abspaltung des Schwefels Pentacyanocyclopentadienid als Produkt bildet (Schema 8). Da das Produkt als Natriumsalz eine für die Folgeschritte ungünstig gute Löslichkeit besitzt, wird es zu Tetraethylammonium-PCC umgesetzt.



Schema 8. Synthese von Tetraethylammonium-pentacyanocyclopentadienid nach Simmons.^[44a]

Während der Synthese im Rahmen der Dimerisierung des Dithiins geht die Hälfte des Edukts als offenkettiges Natrium-dithiolat verloren, was eine Aufreinigung des Produkts nötig macht. Pentacyanocyclopentadienid ist aufgrund der fünf Nitrilsubstituenten stark elektronenarm und auch bei hohen Temperaturen und in starken Säuren stabil. Das Tetraethylammoniumsalz im Besonderen zeigt eine schlechte Löslichkeit in fast allen Lösungsmitteln und ist somit gut geeignet, um während der Reaktion entstandene besser lösliche Verunreinigungen abzutrennen. Eine Aufreinigung kann in konzentrierter Salpetersäure erfolgen, in der es eine gute Löslichkeit aufweist, durch Verdünnung und Kühlung der Lösung aber wieder isolierbar ist. Da die meisten Verunreinigungen durch Schwefelverbindungen in Salpetersäure gelöst bleiben, kann man durch mehrmalige Umkristallisation reines Tetraethylammonium-PCC erhalten.

2.1.3.2 Charakterisierung von Tetraethylammonium 1,2,3,4,5-Pentacyanocyclopentadienid

Wie in Tab. 1 gezeigt, ist das Tetraethylammoniumsalz eine in vielen Lösungsmitteln schlecht lösliche Verbindung,^[36a] die einen für organische Verbindungen ungewöhnlich hohen Schmelzpunkt und eine hohe Stabilität besitzt. Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt nach Webster *et al.* bei 362 °C.^[44a] Während Nitrilverbindungen bei höheren Temperaturen normalerweise Zersetzungsreaktionen wie der Hydrolyse der Nitrilgruppen zu Carboxylaten und Amiden unterliegen, konnte dies bei Tetraethylammonium-PCC nicht beobachtet werden.^[36a]

Tabelle 1. Tabelle zum Lösungsverhalten von Tetraethylammonium 1,2,3,4,5-Pentacyanocyclopentadienid.^[36a]

Lösungsmittel	Aceton	Acetonitril	Alkane	Chloroform	DMSO	Diethylether	DME
Löslichkeit von NEt ₄ PCC	gut	sehr gut	keine	keine	gut	keine	keine-schlecht
Lösungsmittel	Ethanol	Methanol	Toluol	DMF	THF	Salpetersäure (konz.)	Wasser
Löslichkeit von NEt ₄ PCC	schlecht	schlecht	schlecht	sehr gut	schlecht	sehr gut	keine

Im Rahmen der ¹³C-NMR-spektroskopischen Untersuchung der Verbindung in DMSO-d₆ konnten zwei Signale identifiziert werden, die den Kohlenstoffen des PCC-Rings (101.72 ppm) und der Nitrilgruppe (113.01 ppm) zugeordnet werden konnten. Weitere zwei Signale bei 51.38 ppm und 7.03 ppm wurden für die Kohlenstoffe des Gegenions erhalten. Die chemisch induzierten Verschiebungen des PCC-Rings decken sich auch mit denen, die in Literaturquellen für die Natriumverbindung des Liganden erhalten wurden.^[47]

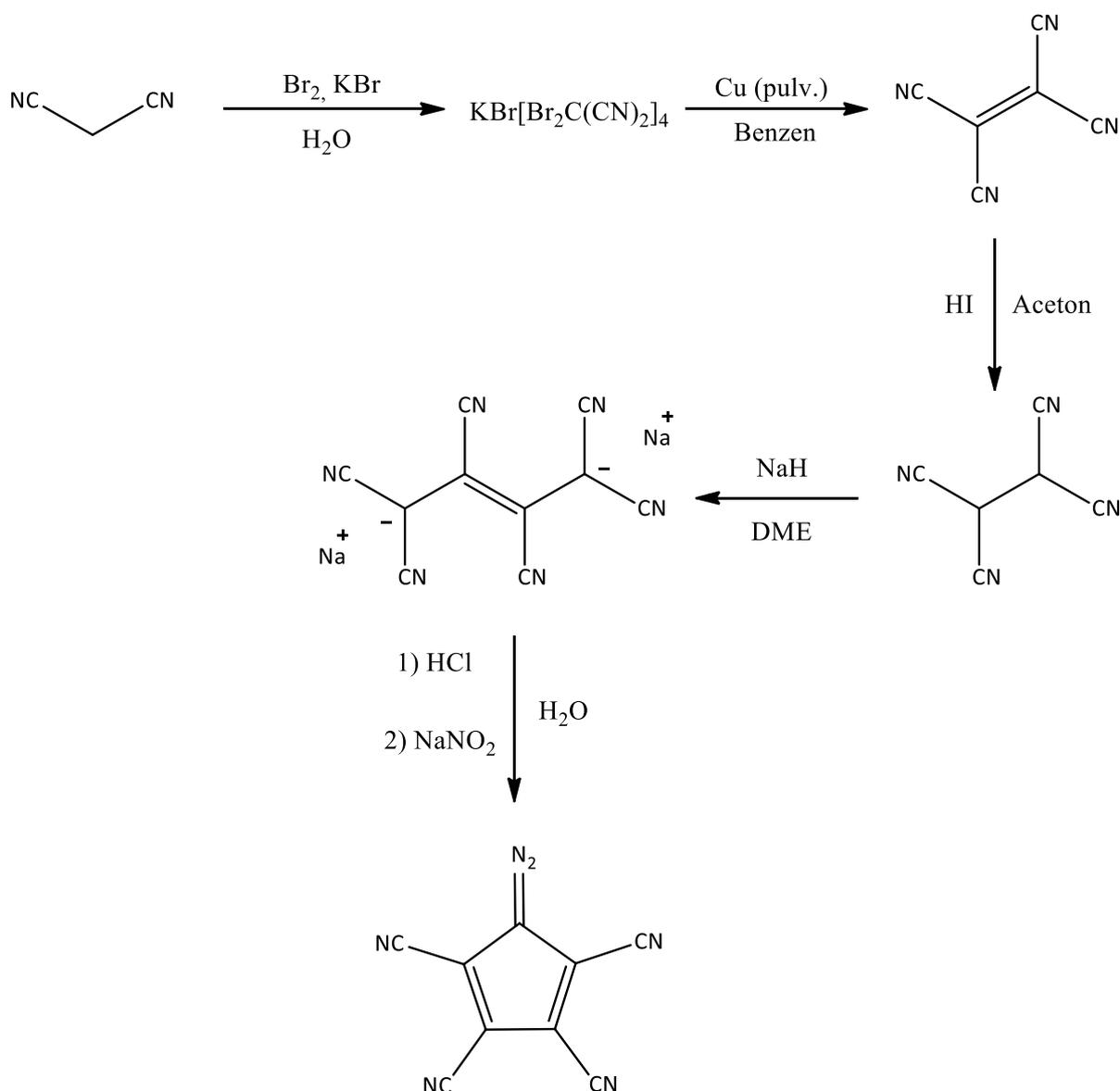
Eine massenspektrometrische Analyse über Detektion positiver Fragmente zeigt Tetraethylammonium als Ion bei $m/z = 130.3$, während das Pentacyanocyclopentadienid-Anion in FAB⁻ direkt bei $m/z = 190.3$ und über eine Reaktion mit der Matrixverbindung bei $m/z = 343.0$ detektiert werden kann. Aufgrund fehlender Literaturwerte kann hier ein Abgleich mit der erhaltenen Analyse nicht erfolgen.

Der Vergleich der Ergebnisse einer Elementaranalyse mit den theoretisch berechneten Verhältnissen der Elemente ergibt ebenfalls eine annehmbare Übereinstimmung mit Abweichungen des Massenanteils von -0.95 % des Kohlenstoff-Gehalts, -0.24 % des Stickstoff-Gehalts und -0.14 % des Wasserstoff-Gehalts, was sich gut mit den in der Literatur gegebenen Werten deckt.^[37]

2.3 Synthese von Diazo-1,2,3,4-tetracyanocyclopentadien und seinen Precursorverbindungen

2.3.1 Allgemeines

Im Gegensatz zu Pentacyanocyclopentadienid erfolgt die Darstellung der Tetranitril-substituierten Cyclopentadienide über Diazo-1,2,3,4-tetracyanocyclopentadien als Vorstufe.^[37] In Folgeschritten kann die fünfte funktionale Gruppe über einen Kupfer(0)-vermittelten Mechanismus eingefügt werden. Während der Darstellung der Diazo-Verbindung fällt außerdem Amino-1,2,3,4-tetracyanocyclopentadienid an, das ebenfalls auf seine Komplexchemie untersucht wird.

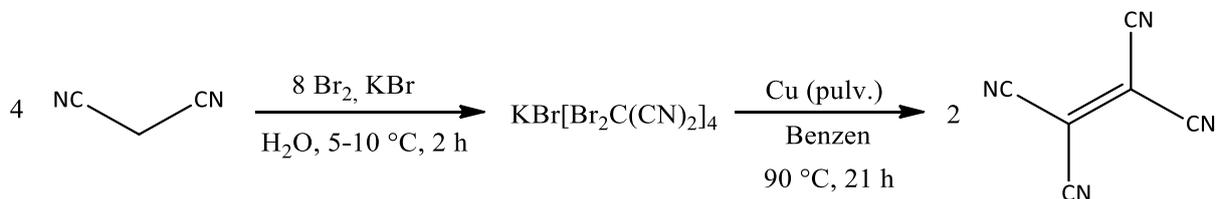


Schema 9. Die Stufen der Synthese von Diazotetracyanocyclopentadien.

Die Precursor-Verbindung an sich wird über eine mehrstufige Synthese, ausgehend von Malonsäuredinitril über Tetracyanoethylen und Dinatriumhexacyanobutendiid dargestellt (Schema 9).

2.3.2 Tetracyanoethylen und Tetracyanoethan

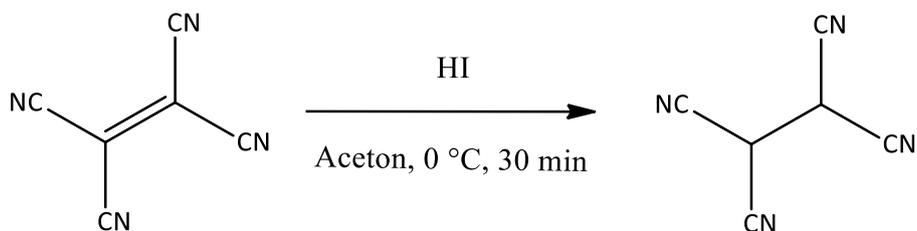
2.3.2.1 Darstellung von Tetracyanoethylen



Schema 10. Synthese von Tetracyanoethylen.

Die Darstellung von Tetracyanoethen erfolgt nach Carboni *et al.*^[49] über die Bromierung von Malonsäuredinitril. Das so entstandene Zwischenprodukt kann durch Zugabe von Kaliumbromid als Komplex isoliert werden (Schema 10). Anschließend ergibt eine Reduktion des Komplexes durch Kupfer das gewünschte Produkt. Aufgrund der Verwendung von Kupfer, und der Anfälligkeit des Produkts gegenüber Hydrolysereaktionen unter Freisetzung von Blausäure, ist auf strikten Wasserausschluss zu achten, da bereits geringe Mengen zu einem drastischen Ausbeuteverlust führen können.

2.3.2.2 Reduktion von Tetracyanoethen zu Tetracyanoethan

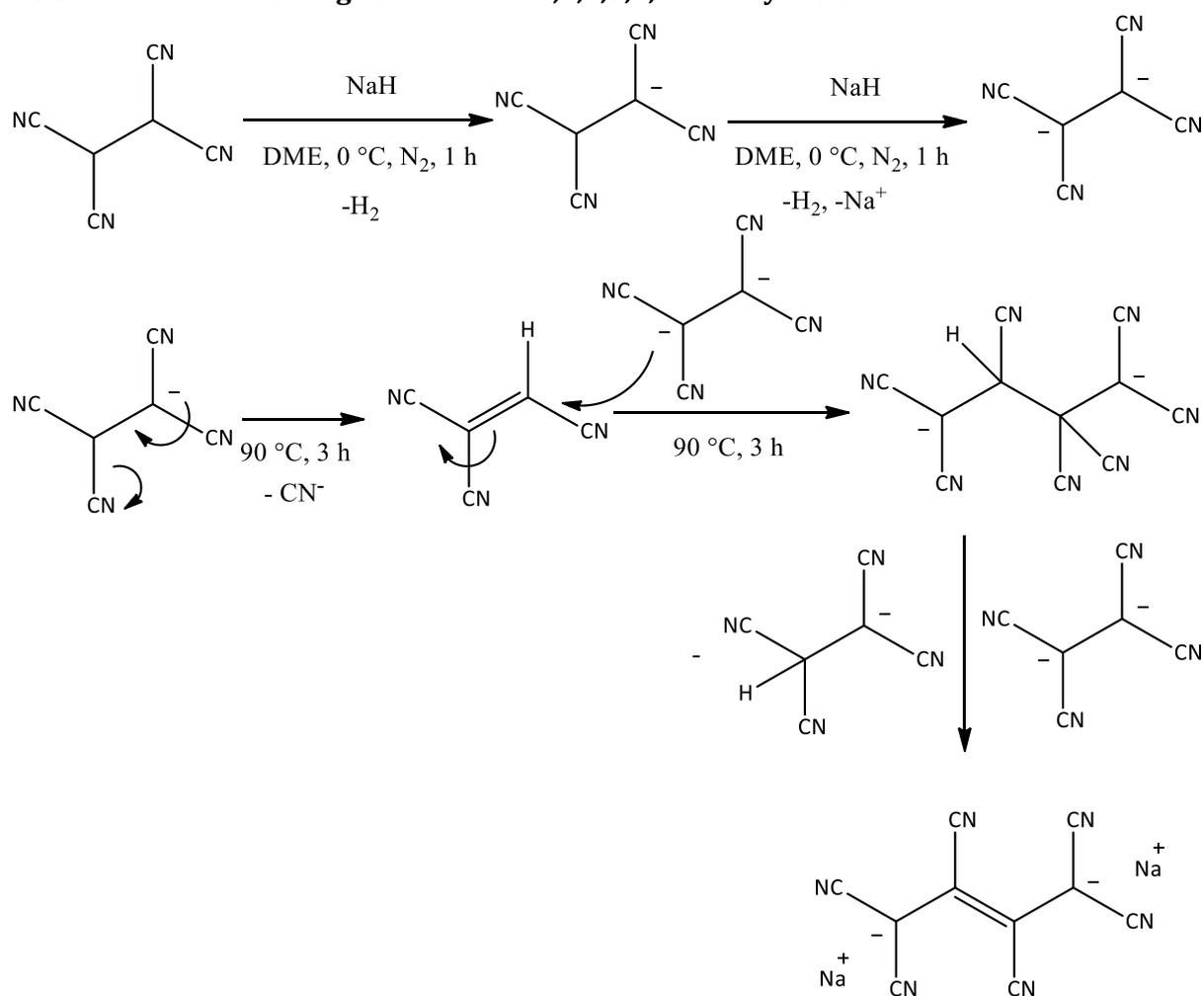


Schema 11. Reduktion von Tetracyanoethylen zu Tetracyanoethan.

Für die Verwendung in Folgeschritten zur Darstellung von Hexacyanobutendiid muss das Alken in einem ersten Schritt reduziert werden. Von Krespan *et al.* werden mehrere Methoden vorgeschlagen,^[50] von denen sich die Reduktion mit Iodwasserstoff oder die Verwendung von Mercaptoessigsäure als Reduktionsmittel als am wirkungsvollsten herausstellten (Schema 11). Die Reaktionsbedingungen für beide Reagenzien sind identisch und lieferten im Fall der Mercaptoessigsäure eine geringfügig höhere Ausbeute. Aufgrund der besseren Verfügbarkeit wurde in den meisten Umsetzungen dennoch Iodwasserstoff verwendet.

2.3.3 Natrium-1,1,2,3,4,4-hexacyanobutendiid

2.3.3.1 Darstellung von Natrium-1,1,2,3,4,4-Hexacyanobutendiid



Schema 12. Synthese von Dinatrium-1,1,2,3,4,4-hexacyanobutendiid.

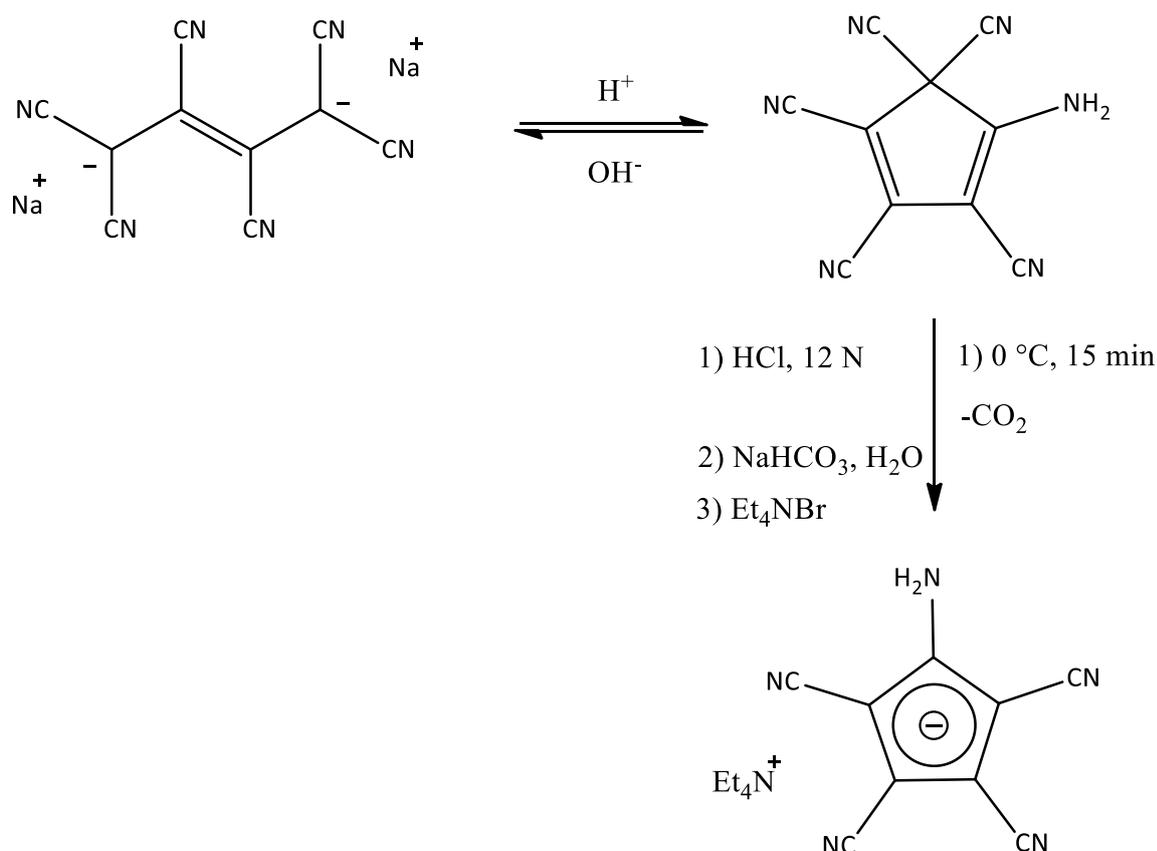
Die Darstellung von Hexacyanobutendiid erfolgt nach Webster *et al.*^[51] aus Tetracyanoethan. Dieses kann durch Natriumhydrid bis zu zweimal deprotoniert werden, wobei beide Spezies wichtig für den Reaktionsverlauf sind. Wird die Zugabe von Natriumhydrid über einen Zeitraum von mehr als einer Stunde durchgeführt, liegen zu große Mengen der zweifach deprotonierten Spezies vor, was die Ausbeute der Reaktion drastisch verringern oder eine Reaktion sogar komplett verhindern kann (Schema 12). Statt der von Webster vorgeschlagenen Reaktionsdauer wurde im Rahmen der Doktorarbeit festgestellt, dass bereits eine kurze Reaktionszeit bei 0 °C-25 °C ausreicht, um den Mechanismus zu starten. Daher wurde das Gemisch nach erfolgter Zugabe von Natriumhydrid über maximal eine Stunde sofort erhitzt.

Erhitzen des Gemischs auf 90 °C startet die Abspaltung von Cyanid von einfach deprotoniertem Tetracyanoethan und somit den eigentlichen Mechanismus, in Folge dessen das entstandene Tricyanoethylen von Tetracyanoethandiid nukleophil angegriffen wird. Durch eine weitere Deprotonierung entsteht das Produkt als Dinatriumsalz. Als Nebenprodukt entstehen größere Mengen an Natriumcyanid, das durch den Wechsel des Lösungsmittels zu Acetonitril über Filtration

abgetrennt werden kann. Wegen der größeren Menge an eingesetztem Natriumhydrid ist während der Reaktion, sowie in Folgeschritten auf strikten Wasserausschluss zu achten. Nicht reagiertes Hydrid wird zusammen mit Natriumcyanid in Acetonitril ausgefällt.

2.3.4 Tetraethylammonium 5-Amino-1,2,3,4-tetracyanocyclopentadienid (1b)

2.3.4.1 Darstellung des Tetraethylammoniumsalzes von 5-Amino-1,2,3,4-tetracyanocyclopentadienid



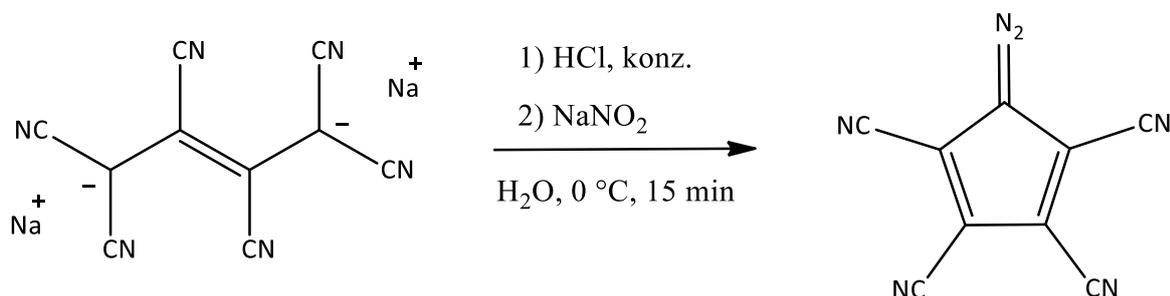
Schema 13. Synthese von Tetraethylammonium 5-Amino-1,2,3,4-tetracyanocyclopentadienid.

Die Reaktion zu Tetraethylammonium 5-Amino-1,2,3,4-tetracyanocyclopentadienid wird von Webster beschrieben.^[37] Wird Hexacyanobutendiid in wässriger Lösung Säuren ausgesetzt, kommt es zu einer reversiblen Ringschlussreaktion unter der Bildung von 1-Amino-2,3,4,5-pentacyanocyclopentadien. Die weitere Zugabe starker Säuren führt zur Hydrolyse einer Nitrilgruppe und deren Abspaltung unter Freisetzung von CO₂. Das Produkt kann durch Zugabe von Tetraethylammoniumbromid aus wässriger Lösung isoliert werden, nachdem das Gemisch neutralisiert wurde (Schema 13). Da während der Präparation von Natrium-1,2,3,4,4-Hexacyanobutendiid Natriumcyanid als Nebenprodukt angefallen ist, können hier erhebliche Mengen an Blausäure freigesetzt werden, sollte keine vollständige Aufreinigung erfolgt sein.

2.3.5 5-Diazo-1,2,3,4-tetracyanocyclopentadien (1c)

2.3.5.1 Darstellung von 5-Diazo-1,2,3,4-tetracyanocyclopentadien

Die Darstellung der Diazoverbindung ist eine Fortsetzung der Reaktion ausgehend von 5-Amino-1,2,3,4-tetracyanocyclopentadienid.^[37] Ihr liegt eine einfache Diazotierungsreaktion unter Verwendung von Natriumnitrit in salzsaurer Lösung zu Grunde. Protonierung der salpetrigen Säure führt zur Bildung eines Nitrosylkations, das durch den Stickstoff des Amins nukleophil angegriffen wird.



Schema 14. Synthese von Diazotetracyanocyclopentadien.

Allerdings kann die Reaktion auch in einem Schritt ausgehend von Natrium-hexacyanobutendiid durchgeführt werden, was die Ausbeute dieser Synthese geringfügig erhöhen kann (Schema 14).

2.3.5.2 Charakterisierung von 5-Diazo-1,2,3,4-tetracyanocyclopentadien

In einer massenspektrometrischen Analyse über direkte Elektronenstoßionisation findet sich das Molekülion des Produkts bei $m/z = 192.1$. Ein weiteres Signal bei $m/z = 164.1$ wird wahrscheinlich durch Verlust von Stickstoff hervorgerufen.

Die Einkristallstrukturanalyse eines aus MeCN/Toluol erhaltenen Einkristalls zeigt das 5-Diazo-1,2,3,4-tetracyanocyclopentadien-Molekül in einem orthorhombischen Kristallsystem mit der Raumgruppe *Pbca* (Abb. 6).

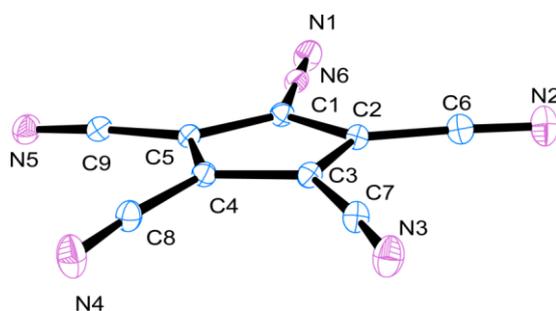


Abbildung 6. ORTEP-Darstellung von 5-Diazo-1,2,3,4-tetracyanocyclopentadien inklusive Atom labeling.

Der Ring des Moleküls und sämtliche funktionalen Gruppen sind auffallend planar und sowohl die Diazogruppe, als auch die Nitrile sind wie erwartet nahezu linear mit Bindungswinkeln nahe 180 ° (Tab. 2).

Tabelle 2. Ausgewählte Bindungs- und Torsionswinkel der Verbindung [Ag(PCC)(MeCN)].

Bindung	Bindungswinkel [°]	Bindung	Torsionswinkel [°]
C1-N6-N1	179.7(1)	C1-C2-C3-C4	0.2(1)
C2-C6-N2	175.4(1)	N6-C1-C2-C3	-178.9(1)
C3-C7-N3	174.8(1)	C6-C2-C3-C4	-178.4(1)

Die Bindungslängen entsprechen den Erwartungen eines Neutramoleküls mit verkürzten C2-C3- und C1-C5-Bindungen, die im Bereich einer Kohlenstoff-Doppelbindung liegen, während die restlichen Kohlenstoffe des Rings mit 1.4 Å Bindungslängen besitzen, die zwischen klassischen Einfach- und Doppelbindungen einzuordnen sind. Der Bindungsabstand des C1-Ringkohlenstoffs zu der Diazogruppe weist ebenfalls auf eine Doppelbindung hin und der Abstand der Stickstoffe der Diazogruppe bewegt sich am oberen Ende der bekannten Parameter.^[52] Da es sich hier allerdings, im Gegensatz zu den meisten Verbindungen, die Diazogruppen enthalten, um ein Neutramolekül handelt, ist eine Abweichung zu erwarten. Die Nitrilgruppen des Moleküls weisen mit Bindungslängen von 1.14 Å keine Besonderheiten auf (Tab. 3).

Tabelle 3. Ausgewählte Bindungslängen und Abstände der Verbindung [Ag(PCC)(MeCN)].

Bindung/Abstand	Bindungslänge [Å]
C1-C2	1.420(1)
C2-C3	1.392(1)
C3-C4	1.413(1)
C1-N6	1.357(1)
C2-C6	1.425(1)
N6-N1	1.102(1)
C6-N2	1.149(2)
C7-N3	1.150(2)

2.4 Synthese der Tetraethylammoniumsalze von Tetracyanocyclopentadienid (1d), 5-Nitro-1,2,3,4-tetracyanocyclopentadienid (1e), 5-Chlor-1,2,3,4-tetracyanocyclopentadienid (1f), 5-Brom-1,2,3,4-tetracyanocyclopentadienid (1g), 1,1',2,2',3,3',4, 4'-Octacyanobicyclopentadiendiid (1h) und 5-Methoxy-1,2,3,4-tetracyanocyclopentadienid (1i)

2.4.1 Allgemeines

Die Darstellung der Edukte erfolgt, bis auf die Synthese von 5-Nitro- und 5-Brom-1,2,3,4-tetracyanocyclopentadienid, über die kupfervermittelte Umsetzung von Diazotetracyanocyclopentadien. Der Mechanismus der Reaktion ist nicht vollständig geklärt, und während Webster *et al.* ein Tetracyanocyclopentadienyl-Radikal als Zwischenstufe vorschlagen,^[37] deuten Befunde im Rahmen dieser Doktorarbeit auf mindestens einen alternativen Mechanismus, in den das Dimer 1,1',2,2',3,3',4,4'-octacyanobicyclopentadiendiid involviert ist. Betrachtet man die von Webster synthetisierten Verbindungen, fällt auf, dass lediglich schwerere Halogenide in der Lage sind, die Reaktion ohne Zugabe von Kupfer zu starten. Neben Kupfer sind auch Bromonium- und Iodonium-Kationen bekannt für die Ausbildung verbrückender Bindungen zu benachbarten Kohlenstoffen,^[53] und es ist denkbar, dass ein Start der Reaktion erst durch die Verbrückung zweier Diazotetracyanocyclopentadiene und der darauf folgenden Bildung eines Dimers möglich ist.

Im Laufe dieser Doktorarbeit musste festgestellt werden, dass viele der von Webster synthetisierten Verbindungen nicht als Reinstoff darstellbar, und in größerem Maßstab kaum aufzureinigen sind. Das während der Reaktion gebildete Zwischenprodukt erweist sich als so reaktiv, dass bei Zugabe von wasserstoffhaltigen organischen Molekülen immer Tetracyanocyclopentadienid als Neben- und teilweise als Hauptprodukt anfällt. Dies würde die These einer radikal-anionischen Spezies bestätigen und ebenfalls einige der ungewöhnlichen Phenyl- und Phenolsubstituierten Produkte erklären, die von Webster publiziert wurden.^[37]

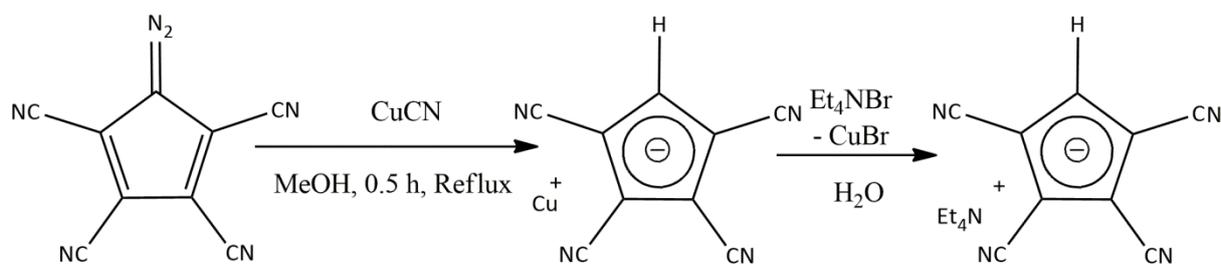
Eine Ausnahme ist die Darstellung von 5-Nitro-1,2,3,4-tetracyanocyclopentadienid über die Zugabe von Natriumnitrit, die nicht nur keine der beobachteten Nebenprodukte zeigt, sondern auch ohne die Hilfe von Kupfer, oder genereller, ohne eine Möglichkeit zur Überbrückung zweier Eduktmoleküle startet.

2.4.2 Tetraethylammonium 1,2,3,4-Tetracyanocyclopentadienid (1d)

2.4.2.1 Darstellung von Tetraethylammonium 1,2,3,4-Tetracyanocyclopentadienid

Die Darstellung von Tetraethylammonium-tetracyanocyclopentadienid erfolgt nach Webster *et al.*^[37] über die Zugabe von Diazotetracyanocyclopentadien zu einer Lösung von Kupfercyanid in Methanol (Schema 15). Nach erfolgter Reaktion wird das Lösungsmittel auf Wasser umgestellt, worauf nach

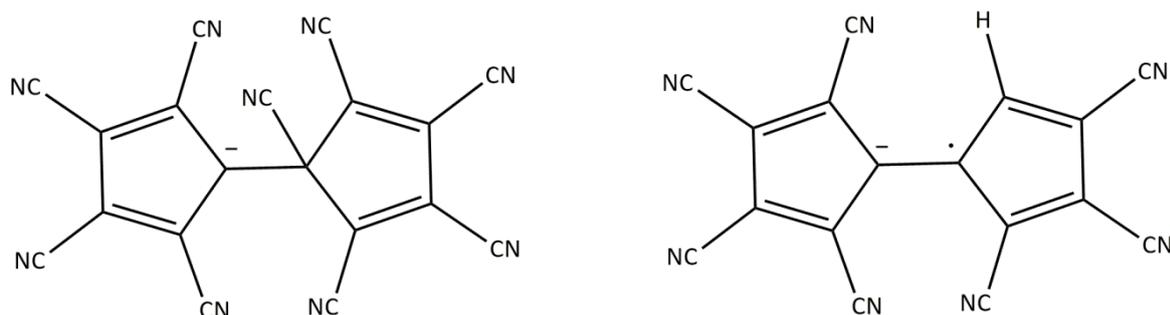
Zugabe von Tetraethylammoniumbromid das Produkt durch Filtration isoliert werden kann. Während die von Webster verwendeten Reaktionsbedingungen eine Sandmeyer-Reaktion vermuten lassen,^[54] scheint die Reaktion äußerst schwer zu kontrollieren zu sein. So führt die Verwendung von CuCN lediglich unter Verwendung von Acetonitril als Lösungsmittel zur Addition des Nitrils als fünfte funktionale Gruppe, während die Verwendung protischer Lösungsmittel das Tetracyanocyclopentadienid-Anion ergibt.



Schema 15. Synthese von Tetraethylammonium 1,2,3,4-Tetracyanocyclopentadienid.

Weitere Umsetzungen im Rahmen der Doktorarbeit zeigen außerdem, dass sich das Tetracyanocyclopentadienid (TCC) Anion unter fast beliebigen Bedingungen über die Zugabe von Kupferpulver synthetisieren lässt. Eine hochreaktive radikalische Zwischenstufe der Reaktion scheint die Abstraktion von Wasserstoffatomen von Wasser, Alkoholen, Alkylgruppen und Benzen bis zu einer Temperatur von $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ zu erlauben. Ab diesem Punkt stoppt die Reaktion komplett und keine weitere Stickstoffentwicklung kann beobachtet werden. Mit fallender Temperatur nimmt der Zeitraum zur vollständigen Umsetzung des Edukts, gemessen an der Entstehung von N_2 , von ca. 30 Sekunden bei $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ zu 5 Minuten bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ zu, genau wie die Anzahl an Nebenprodukten der Reaktion.

Einige Nebenprodukte der bei tiefen Temperaturen unter Verwendung von Kupferpulver durchgeführten Reaktion können über massenspektrometrische Untersuchungen in einem FAB^- Spektrum bei $m/z = 303.1$ und $m/z = 354.3$ identifiziert werden.



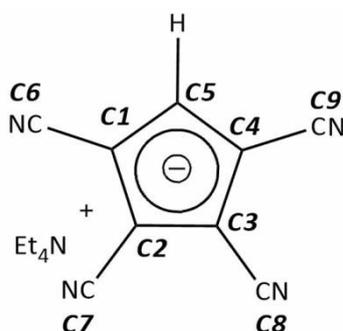
Schema 16. Vermutete Strukturformeln der über massenspektrometrische Analyse (FAB^-) erhaltenen, negativ geladenen Fragmente von Umsetzungen des Diazotetracyanocyclopentadiens mit Kupferpulver bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$.

So gehören geringe Mengen des später diskutierten Dimers, zusammen mit den Produkten einer Nitril-Abstraktion sowie $-$ Addition (Schema 16), zu den beobachteten Molekülen. Dies lässt auch hier, wie bereits von Webster bei Reaktionen zwischen der Diazoverbindung und Halogeniden vermutet,^[37] einen radikalischen Charakter der Reaktion wahrscheinlich erscheinen.

2.4.2.2 Charakterisierung von Tetraethylammonium 1,2,3,4-Tetracyanocyclopentadienid

Die Darstellung von Tetraethylammonium-tetracyanocyclopentadienid wurde im Rahmen der Doktorarbeit, wie oben beschrieben, über mehrere Methoden durchgeführt. Die Verwendung von CuCN und Cu-Pulver führt in diesen Umsetzungen zu identischen Charakterisierungen, und lediglich bei Veränderung der Temperatur können in massenspektrometrischen Untersuchungen neue Fragmente beobachtet werden. Aufgrund des Alters der entsprechenden Veröffentlichung entsprechen die dort durchgeführten Charakterisierungen nicht mehr den aktuellen wissenschaftlichen Standards, so dass eine neue Charakterisierung über Massenspektrometrie und NMR-spektroskopische Methoden durchgeführt wurde.

Eine massenspektrometrische Untersuchung über FAB⁻ zeigt das negative Fragment des TCC-Liganden bei $m/z = 165.1$, sowie das positive Fragment des Tetraethylammoniums in einem FAB⁺-Spektrum bei $m/z = 130.2$.

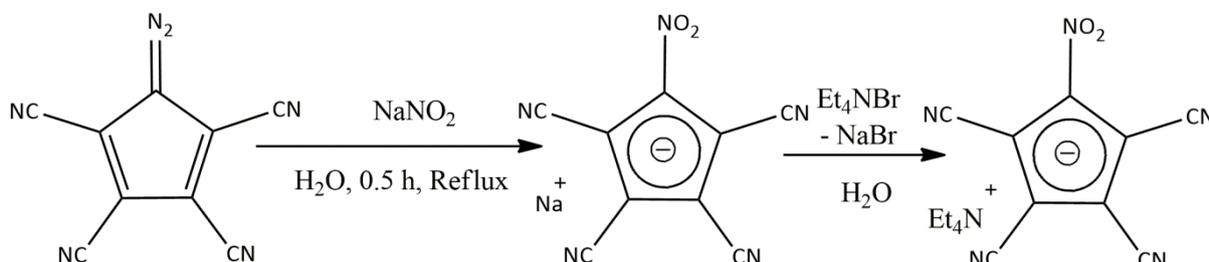


Schema 17. Tetraethylammonium 1,2,3,4-Tetracyanocyclopentadienid inklusive der Kohlenstoff-Nummerierung des TCC-Liganden.

Eine Charakterisierung über NMR-Spektroskopie unter Verwendung von DMSO-d₆ zeigt ein stark ins Tieffeld verschobenes Singulett-Signal im ¹H-NMR Spektrum der Verbindung bei 6.92 ppm und zwei Signale bei 3.18 ppm und 1.15 ppm für das Tetraethylammoniumion. Das ¹³C-NMR Spektrum zeigt zwei Signale der Nitrile, die den Kohlenstoffen C6/C9 bei 116.70 ppm und C7/C8 bei 113.13 ppm zugeordnet werden können. Für die Ringkohlenstoffe lassen sich drei Signale identifizieren, von denen der Methinkohlenstoff stark Tieffeld-verschoben bei 124.62 ppm zu finden ist, während die restlichen beiden Signale bei 100.03 ppm für C1/C4 und 96.94 ppm für C2/C3 auffindbar sind (siehe Schema 17). Die Signale des Tetraethylammoniumions sind bei 51.38 ppm und 7.03 ppm zu beobachten. Die Festlegung der Signale auf die entsprechenden Kohlenstoffe erfolgte auf Basis der entsprechenden Inkrementrechnungen zu der Verbindung.

2.4.3 Tetraethylammonium 5-Nitro-1,2,3,4-tetracyanocyclopentadienid (1e)

2.4.3.1 Darstellung von Tetraethylammonium 5-Nitro-1,2,3,4-tetracyanocyclopentadienid

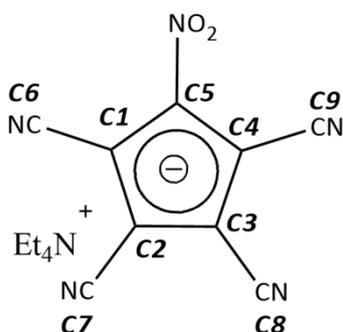


Schema 18. Synthese von Tetraethylammonium 5-Nitro-1,2,3,4-tetracyanocyclopentadienid.

Die Synthese des 5-Nitro-1,2,3,4-tetracyanocyclopentadienid (NTCC) Anions erfolgt über die Zugabe von Natriumnitrit zu einer Lösung aus Diazotetracyanocyclopentadien in Wasser und läuft höchstwahrscheinlich über eine Sandmeyer-artige Reaktion ohne die Hilfe eines Katalysators ab (Schema 18).

2.4.3.2 Charakterisierung von Tetraethylammonium 5-Nitro-1,2,3,4-tetracyanocyclopentadienid

Im Gegensatz zu den meisten anderen von Webster beschriebenen Reaktionen des Diazotetracyanocyclopentadiens verläuft die Reaktion mit Natriumnitrit ohne die Bildung von TCC als Nebenprodukt. Aufgrund des Alters der entsprechenden Veröffentlichung entsprechen die dort durchgeführten Charakterisierungen nicht mehr den aktuellen wissenschaftlichen Standards, so dass eine neue Charakterisierung über NMR-Spektroskopie durchgeführt wurde.



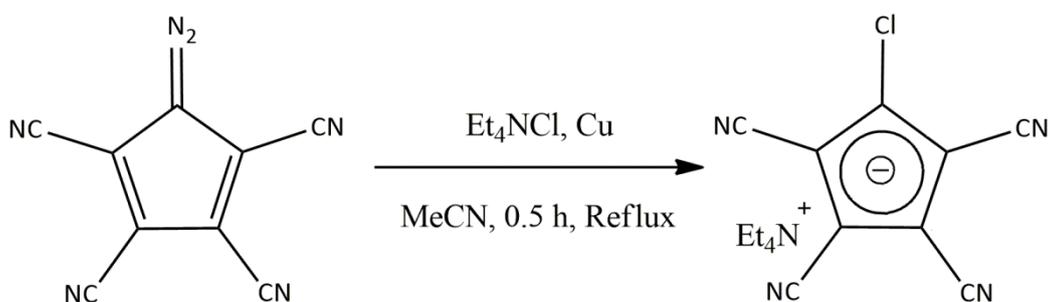
Schema 19. Tetraethylammonium 5-Nitro-1,2,3,4-tetracyanocyclopentadienid inklusive Kohlenstoff-Nummerierung des NTCC-Liganden.

Das Tetraethylammoniumsalz der Verbindung wird über eine NMR-spektroskopische Untersuchung in DMSO-d₆ charakterisiert. Das Spektrum zeigt einen stark Tieffeld-verschobenen C5-Ringkohlenstoff bei 125.23 ppm, während die restlichen Signale der C1-, C2-, C3- und

C4-Ringkohlenstoffe unter drei Signalen bei 102.21 ppm, 101.55 ppm und 96.08 ppm zu finden sind. Die Präsenz von drei Signalen ist sehr wahrscheinlich auf ein Artefakt zurückzuführen, das bei 102.21 ppm oder 101.55 ppm lokalisiert werden kann. Die C5-, C7-, C8- und C9-Kohlenstoffatome der Nitrilgruppen zeigen eine Aufspaltung und unter den Signalen bei 114.56 ppm, 114.23 ppm, 113.31 ppm und 113.15 ppm zu finden, wobei zwei der Signale auf Artefakte zurückzuführen sein könnten (Schema 19). Die Signale des Tetraethylammoniumions sind bei 51.31 ppm und 7.01 ppm zu beobachten. Die Festlegung der Signale auf die entsprechenden Kohlenstoffe erfolgte auf Basis der entsprechenden Inkrementrechnungen zu der Verbindung.

2.4.4 Tetraethylammonium 5-Chlor- und Tetraethylammonium 5-Brom-1,2,3,4-tetracyanocyclopentadienid (1f, 1g)

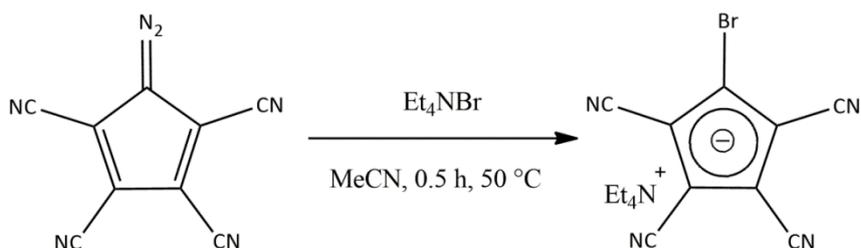
2.4.4.1 Darstellung von Tetraethylammonium 5-Chlor-1,2,3,4-tetracyanocyclopentadienid



Schema 20. Synthese von Tetraethylammonium 5-Chlor-1,2,3,4-tetracyanocyclopentadienid.

Die Darstellung verläuft über die Zugabe von Diazotetracyanocyclopentadien zu Tetraethylammoniumchlorid. Für die Reaktion wird Kupfer-Pulver als Katalysator benötigt. Der genaue Mechanismus der Reaktion ist ungeklärt, jedoch geht Webster von einer radikal-anionischen Zwischenstufe aus (Schema 20).

2.4.4.2 Darstellung von Tetraethylammonium 5-Brom-1,2,3,4-tetracyanocyclopentadienid



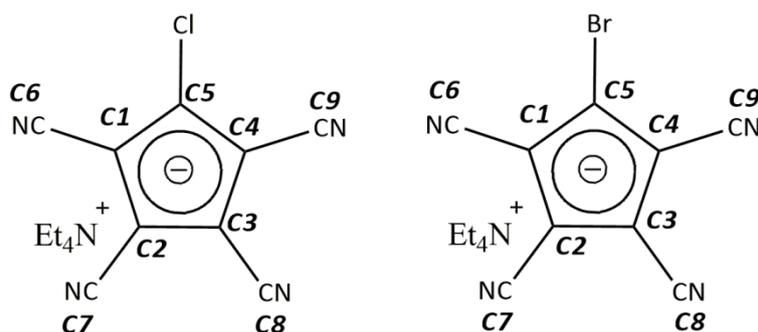
Schema 21. Synthese von Tetraethylammonium 5-Brom-1,2,3,4-tetracyanocyclopentadienid.

Die Reaktion verläuft ähnlich der Darstellung der Chlorverbindung unter Verwendung von Tetraethylammoniumbromid. Im Vergleich ist die Darstellung der Bromverbindung jedoch schon bei niedrigen Temperaturen durchführbar und benötigt kein Kupfer-Pulver als Katalysator (Schema 21).

2.4.4.3 Charakterisierung von Tetraethylammonium 5-Chlor- und Tetraethylammonium 5-Brom-1,2,3,4-tetracyanocyclopentadienid

Aufgrund des Alters der entsprechenden Veröffentlichung entsprechen die dort durchgeführten Charakterisierungen nicht mehr den aktuellen wissenschaftlichen Standards, so dass eine neue Charakterisierung über Massenspektrometrie und NMR-Spektroskopische Methoden durchgeführt wurde.

Eine massenspektrometrische Analyse der Chlorverbindung über FAB^+ zeigt das Tetraethylammonium-Kation bei $m/z = 130.2$. Als Anion lässt sich 5-Chlor-1,2,3,4-tetracyanocyclopentadienid im FAB^- -Spektrum bei $m/z = 199.2$ nachweisen. Die Analyse der Bromverbindung zeigt ebenfalls das Tetraethylammonium-Kation im FAB^+ -Spektrum und die Präsenz von 5-Brom-1,2,3,4-tetracyanocyclopentadienid unter Detektion negativ geladener Ionen in Form zweier Signale bei $m/z = 243.1$.



Schema 22. Tetraethylammonium 5-Chlor-1,2,3,4-tetracyanocyclopentadienid und Tetraethylammonium 5-Brom-1,2,3,4-tetracyanocyclopentadienid inklusive Kohlenstoff-Nummerierung CITCC und BrTCC-Liganden.

Die Halogenverbindungen lassen sich ebenfalls mittels NMR-Spektroskopie in DMSO- d_6 charakterisieren. Im ^1H -NMR-Spektrum der Chlorverbindung finden sich die zu erwartenden Signale von Tetraethylammonium. Zusätzlich findet sich jedoch ein Singulett (6.93 ppm), welches dem TCC Anion zuzuordnen ist. Diese Verunreinigung mit TCC wird durch das ^{13}C -NMR-Spektrum bestätigt. Die Signale bei 123.91 ppm, 116.04 ppm, 114.82 ppm, 99.38 ppm und 96.27 ppm sind TCC zuzuordnen. Die restlichen Signale gehören zu 5-Chlor-1,2,3,4-tetracyanocyclopentadienid. Aus Gründen der Symmetrie fallen die Signale von C1 und C4 bei 99.79 ppm, sowie C2 und C3 bei 96.85 ppm zusammen. Selbiges gilt für die jeweiligen Kohlenstoffe der Nitrilgruppen bei 115.11 ppm und 114.48 ppm. Das einzige verbleibende Signal erscheint bei 95.51 ppm und ist somit dem C5-Atom zuzuordnen (Schema 22).

Das ^1H -NMR-Spektrum des 5-Brom-1,2,3,4-tetracyanocyclopentadienids zeigt neben den Signalen des Tetraethylammoniums ebenfalls ein Singulett (6.93 ppm), welches dem TCC zuzuordnen ist. Auch das ^{13}C -NMR-Spektrum bestätigt die Präsenz von TCC über die oben erwähnten Signale. 5-Brom-1,2,3,4-tetracyanocyclopentadienid sind die Signale von C1 und C4 bei 99.99 ppm, sowie C2

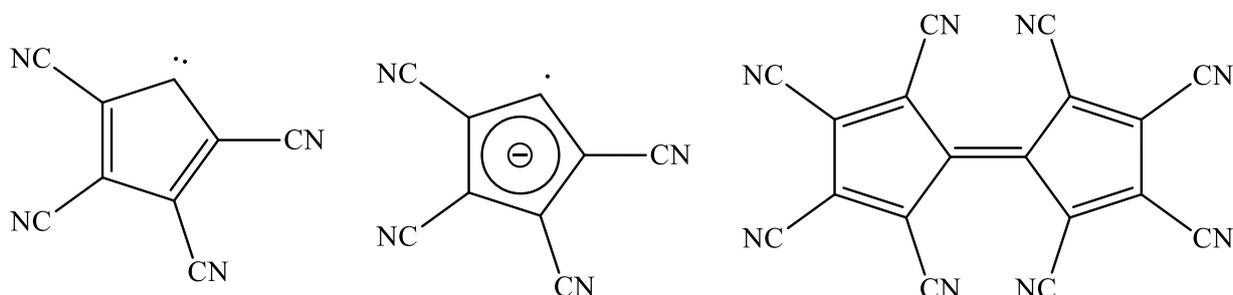
und C3 bei 98.33 ppm zuzuordnen. Die Signale der Nitrilgruppen bei 114.57 ppm und 113.93 ppm und das Signal von C5 bei 107.23 ppm komplettieren das Spektrum der Bromverbindung (Schema 22). Die Festlegung der Signale auf die entsprechenden Kohlenstoffe erfolgte auf Basis der entsprechenden Inkrementrechnungen zu der Verbindung.

2.4.5 Tetraethylammonium 1,1',2,2',3,3',4,4'-Octacyanobicyclopentadiendiid (1h)

2.4.5.1 Synthese von Tetraethylammonium 1,1',2,2',3,3',4,4'-Octacyanobicyclopentadiendiid

Das 1,1',2,2',3,3',4,4'-Octacyanobicyclopentadiendiid (OCBC) Anion kann bei mehreren Reaktionen als Nebenprodukt erhalten und aufgrund der größeren Molekülmasse leicht über Säulenchromatographie aufgereinigt werden. So ergibt die Synthese von Tetraethylammonium 5-Chlor-1,2,3,4-tetracyanocyclopentadienid größere Mengen des Dimers, was auch an der weiteren Reaktion der Chlorverbindung über eine kupfervermittelte Ullmann-Kopplung liegen könnte,^[55] für die während der Umsetzung gute Reaktionsbedingungen gegeben sind.

Betrachtet man die bisherigen Reaktionen des Diazotetracyanocyclopentadiens unter der Beigabe von Kupfer, so sind drei mögliche Reaktionswege mit einem Carben, einem Radikalanion, oder einem aus zwei Carbenen gebildeten Alken als Zwischenprodukt möglich (Schema 23). Im Folgenden soll versucht werden, anhand von experimentellen Resultaten eine Erklärung für die Reaktivität der Umsetzungen zu finden und einen möglichen Reaktionsmechanismus zu formulieren.



Schema 23. Das Carben, Radikalanion und Dimer des Tetracyanocyclopentadiens.

Webster vermutet eine radikal-anionische Zwischenstufe bei der Entstehung der Tetranitrilverbindungen, was einer Sandmeyer-Reaktion entsprechen würde.^[54] Die starke Bildungstendenz von TCC in allen Reaktionen bis auf die Darstellung des NTCC-Anions, die mechanistisch an eine Sandmeyer-artige Reaktion ohne den Einfluss eines Katalysators erinnert, würde dem Tetranitrilcyclopentadienid-Radikalanion eine äußerst hohe Reaktivität zusprechen. Dafür würde sprechen, dass nach einem Sandmeyer-Mechanismus bei einer Reaktion der Diazoverbindung mit CuCN das Pentanitril das eigentlich zu erwartende Hauptprodukt wäre, das unter diesen Bedingungen aber lediglich in Acetonitril gebildet wird, während protische Lösungsmittel zu 1,2,3,4-Tetracyanocyclopentadienid führen. Für die Entstehung des Tetracyanocyclopentadienid-Radikals ist eine Reduktion des Edukts notwendig, da ein Kupfervermittelter Neutralverlust von Stickstoff die Diazoverbindung lediglich in ein Carben

umwandeln würde. Die Bildung des TCC-Anions in Umsetzungen mit Bromid und Iodid ohne Hilfe von elementarem Kupfer wirft in diesem Zusammenhang ebenfalls Fragen auf, genau wie die Bildung des OCBC-Dimers, die über eine Abbruchreaktion durch das Treffen zweier Radikalanionen stattfinden müsste, was anhand der hohen Bildungstendenz des TCCs aber fragwürdig erscheinen könnte. Während der von Webster postulierte Mechanismus nicht ausgeschlossen werden kann, ist es wahrscheinlich, dass weitere Reaktionsmechanismen involviert sind, die einige der gebildeten Produkte besser erklären können.

Massenspektrometrische Untersuchungen im Rahmen von Experimenten an Diazotetracyanocyclopentadien im Zuge dieser Doktorarbeit haben gezeigt, dass dessen Carben durch Bestrahlung mit UV-Licht dargestellt werden kann. Eine längere Belichtungsdauer scheint zur Bildung kleiner Mengen des Dianions zu führen (Tab. 4).

Tabelle 4. Identifizierte Fragmente des OCBC-Dimers im Rahmen der UV-Belichtung.

identifizierte Fragmente von Carbenen oder Dimeren im Rahmen der UV-Belichtung von Diazotetracyanocyclopentadien	m/z
$[\text{C}_9\text{N}_4]^+$	164.1 (DEI ⁺)
$[\text{C}_9\text{N}_4]^-$ oder $[\text{C}_{18}\text{N}_8]^{2-}$	164.1 (FAB ⁻)
$[\text{C}_{18}\text{N}_8]^-$	328.3 (FAB ⁻)

Die Übergangsmetallvermittelte Dimerisierung von Carbenen ist literaturbekannt. Nach Hodgson ist unter anderem der Grubbs-Katalysator in der Lage, Diazoniumverbindungen zu ihren entsprechenden Alkenen zu dimerisieren.^[56] Eine bessere Ausbeute kann unter Umständen aber bereits durch eine Kontrolle der Reaktion über sterisch anspruchsvollere Katalysatoren erreicht werden. Ein Massenspektrum einer Umsetzung von Diazotetracyanocyclopentadien mit $[\text{RuCl}(\text{Cp})(\text{PPh}_3)_2]$ zeigt mehrere Fragmente der Komplexverbindung, sowie das OCBC-Dianion bei $m/z = 164.1$ und eine einfach geladene Spezies bei $m/z = 328.3$ neben geringen Mengen des TCCs bei $m/z = 165.1$, was eine mögliche Darstellung über die rutheniumvermittelte Bildung einer dimeren Zwischenstufe bestätigt. Komplexverbindungen des TCC-Anions mit Ruthenium können nicht beobachtet werden (Tab. 5). Da die Reaktion von 5-Diazo-1,2,3,4-Tetracyanocyclopentadienid mit Triphenylphosphan bereits von Webster beschrieben wurde,^[37] startet der erste Schritt der Reaktion mit der Addition von PPh_3 an das Edukt, wodurch die für die Katalyse benötigten Bindungsstellen an dem Rutheniumzentrum verfügbar werden.

Tabelle 5. Identifizierte Fragmente des OCBC-Anions über Katalyse mit $[\text{RuCl}(\text{Cp})(\text{PPh}_3)_2]$.

identifizierte Fragmente von OCBC-Komplexen und Fragmenten im Rahmen der Umsetzung mit $[\text{RuCl}(\text{Cp})(\text{PPh}_3)_2]$	m/z
$[\text{OCBC}]^{2-}$	164.1
$[\text{OCBC}]^-$	328.3

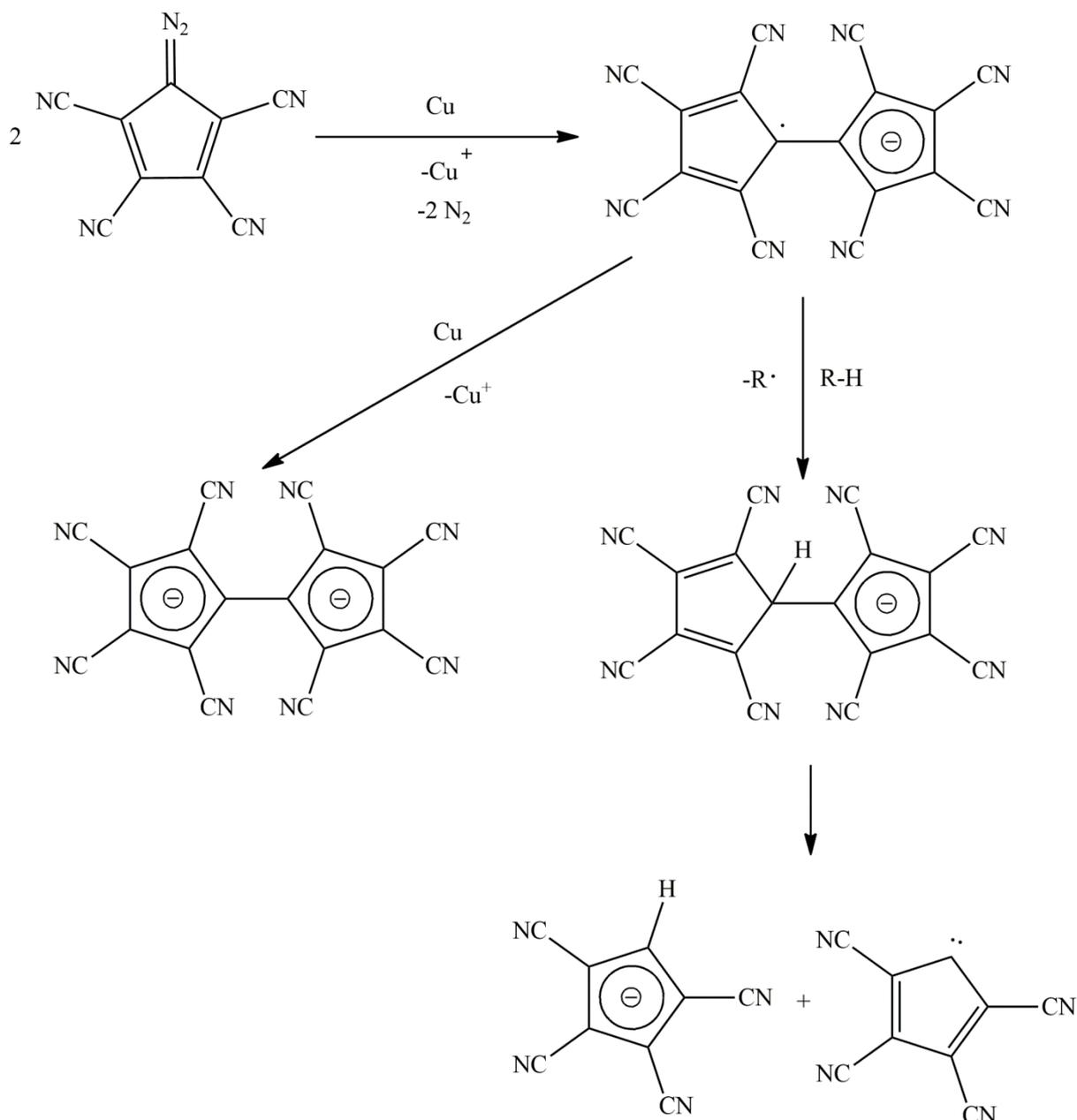
Dies kann über die in der Massenspektrometrie detektierten Fragmente des Katalysators bestätigt werden, die häufig Abspaltungen von Triphenylphosphan in Rutheniumkomplexen zeigen, aber ohne den OCBC Liganden.

Die Rolle des Rutheniums könnte im Rahmen der von Webster publizierten Umsetzungen von Kupfer übernommen werden. Da in diesem Fall keine sterische Hemmung durch umliegende

Triphenylphosphangruppen eintritt, ist eine hohe Reaktivität zu erwarten. Um das OCBC-Dianion als Produkt zu erhalten, ist bei der Darstellung der Verbindung neben einer metallvermittelten Dimerisierung allerdings auch eine Reduktion des Alkens nötig. Die Quelle einer solchen Redoxreaktion kann in dem involvierten Kupfer liegen, das in Folge oxidiert werden sollte. Reduktive Kopplungen sind zwar bekannte Mechanismen, denen häufig TiCl_4/Zn -Systeme zu Grunde liegen.^[57] Allerdings sind diese Systeme abhängig von der Anwesenheit von Carbonylgruppen. Ein solcher Mechanismus bezüglich einer Carben-Dimerisierung ist nicht literaturbekannt.

Die Befunde von Nitrilwanderungen bei Tieftemperaturumsetzungen (Abb. 22) lassen aber vermuten, dass die Bildung des OCBC-Dianions ein Ergebnis eines im Zuge der kupfervermittelten Dimerisierung von Diazotetracyanocyclopentadien entstandenen Radikalanions ist. Während eine Anlagerung des Kupfers mit folgender Reduktion eventuell durch die Untersuchungen von Lemal *et al.*^[58] zu Wanzlick-Gleichgewichten zwischen stabilen Carbenen und deren Dimeren in Tetraaminoethylenen erklärt werden könnte,^[59] handelt es sich hier im Gegensatz zu den elektronenarmen Polycyanocyclopentadieniden um elektronenreiche Systeme. Daher könnte vermutet werden, dass sich in Folge der Addition von Kupfer(0) an 5-Diazo-1,2,3,4-Tetracyanocyclopentadien eine Organokupferverbindung bildet, die im Zuge der Dimerisierung an die entstehende Bindung zwischen den beiden Ringsystemen anlagert und oxidiert wird.

Der Abgang des Kupfers nach erfolgter Dimerisierung könnte zu einer Übertragung eines Elektrons ähnlich dem Verhalten von Chinonen führen. Tatsächlich gibt es mit Tetracyanochinodimethan eine Verbindung, die für die Bildung radikalischer Spezies bekannt ist^[8a] und Ähnlichkeiten mit dem OCBC-System besitzt. Die Bildung eines Radikalanions als Zwischenstufe (Schema 24), würde dazu führen, dass die Verbindung bei einer Abstraktion von Wasserstoff ein Proton zwischen den beiden Ringsystemen lokalisiert, das eine Schwächung der 1'-Dicyclopentadien-Bindung und den Zerfall des Dimers zu TCC und dem entsprechenden Carben verursacht. Wird das Radikal jedoch durch eine Oxidation des Kupfers abgefangen, entsteht das OCBC-Dianion. Auch die Bildung der Bromverbindung, die nach diesem Mechanismus über Bromonium-Ionen verlaufen könnte, sowie die bei deren Synthese beobachtete Bildung des TCC-Anions könnte über diesen Mechanismus erklärt werden.



Schema 24. Postulierter Reaktionsmechanismus des Diazotetracyanocyclopentadiens mit Kupfer, der zur Bildung des OCBC-Anions führt.

Im Rahmen der Arbeit wurde versucht, die Verbindung als Reinstoff zu synthetisieren, allerdings trat bei den meisten Mechanismen, die Kupfer als Vermittler benutzten, TCC als Hauptprodukt auf, sobald ein wasserstoffhaltiges Lösungsmittel benutzt wurde. Versuche, die Verbindung über Bestrahlung mit UV-Licht in flüssigem SO_2 bei niedrigen Temperaturen herzustellen, sind in kleinstmengen erfolgreich, in größeren Umsetzungen jedoch aufgrund der schlechten Löslichkeit der Diazoverbindung in dem ausgewählten Lösungsmittel mit sehr langen Reaktionszeiten und einer dementsprechend großen Zahl an Nebenreaktionen verbunden.

Im Vergleich mit der Beigabe von Kupfer als Katalysator erlaubt die Verwendung von $[\text{RuCl}(\text{Cp})(\text{PPh}_3)_2]$ dagegen aufgrund der sterischen Abschirmung des Metallzentrums und einer Vielzahl an potentiellen Abgangsgruppen eine bessere Kontrolle des Mechanismus. Mehrere Versuche zeigten, dass eine Verringerung der Menge an beigesetztem Katalysator und der

Temperatur auf 0 °C die besten Bedingungen für die Synthese des Dimers schafft, während mit steigender Temperatur und Katalysatormenge die Menge an TCC zunimmt. Die Reaktion ist allerdings, höchstwahrscheinlich aufgrund der Reaktion des Edukts mit Triphenylphosphan, äußerst empfindlich gegenüber Änderungen von Temperatur und Katalysatormenge, und während in einer Umsetzung eine Ausbeute von ca. 60 % erreicht werden kann, führen schon geringe Abweichungen zu drastischen Ausbeuteverlusten von bis zu 50 %, was eine Skalierung der Reaktion über einen kleinen Reaktionsmaßstab hinaus schwierig gestaltet. Ein echter Grubbs-Katalysator sollte allerdings in der Lage sein, die Synthese zuverlässig und in hohen Ausbeuten zu garantieren.

2.4.5.2 Charakterisierung von Tetraethylammonium 1,1',2,2',3,3',4,4'-Octacyanobicyclopentadiendiid

Die Charakterisierung der Verbindung über massenspektrometrische Untersuchungen zeigt ein ungewöhnliches Verhalten. So ist die zweifach negativ geladene Verbindung oft nicht zu beobachten, und bei einer Anwesenheit aufgrund der ähnlichen Werte für m/z nur schwer von den Signalen des TCCs zu unterscheiden.

In einer massenspektrometrischen Analyse über Fast Atom Bombardement findet sich erwartungsgemäß das Tetraethylammonium-Kation bei $m/z = 130.3$. Als Anionen lassen sich hier das Radikal-Anion bei $m/z = 328.3$ und als Ionenpaar mit einem Äquivalent Tetraethylammonium bei $m/z = 458.5$ nachweisen.

Die Einkristallstrukturanalyse eines auf MeCN/Toluol erhaltenen Kristalls zeigt ein orthorhombisches Kristallsystem mit der Raumgruppe Pbcn (Abb. 7).

Der OCBC-Ligand besteht aus zwei gegeneinander verdrehten Cyclopentadienid-Ringen und weist eine Drehspiegelsymmetrie entlang der C1-C1'-Bindung auf. Die dadurch symmetrischen Ringe sind vollständig planar mit einem C1-C2-C3-C4-Torsionswinkel von 0.1 °, und auch die Nitrilgruppen weichen wenig aus der Ebene des Ringsystems ab. Die 3,4-Funktionen des Ringsystems sind hierbei stärker gewinkelt mit einer Divergenz von 2.4 ° im Vergleich zu den 2,5-Funktionen, die nur eine Abweichung von 0.5 ° zeigen (Tab. 6).

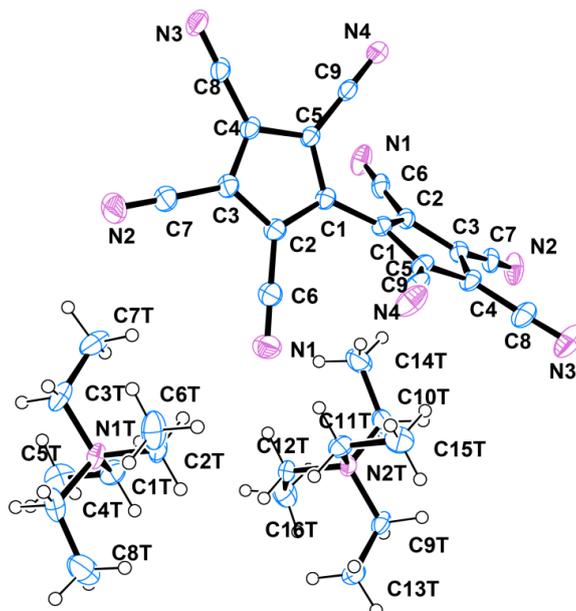


Abbildung 7. ORTEP-Darstellung von Tetraethylammonium 1,1',2,2',3,3',4,4'-octacyanobicyclopentadiendiid inklusive Atom labeling.

Tabelle 6. Ausgewählte Bindungs- und Torsionswinkel der Verbindung Tetraethylammonium 1,1',2,2',3,3',4,4'-Octacyanobicyclopentadiendiid.

Bindung	Bindungswinkel [°]	Bindung	Torsionswinkel [°]
C1-C1-C2	126.7(2)	C1-C2-C3-C4	-0.1(3)
C5-C9-N4	178.7(3)	C3-C4-C5-C9	-179.9(2)
C4-C8-N3	176.8(3)	C2-C3-C4-C8	-179.8(2)

Eine Untersuchung der Bindungsabstände zeigt die Ladungsdichte in den Ringsystemen mit einem C1-C1-Abstand von 1.47 Å, der im Bereich einer Einfachbindung liegt. Die Bindungslängen der Ringkohlenstoffe liegen, wie von einem aromatischen System zu erwarten ist, zwischen denen klassischer Einfach- und Doppelbindungen (Tab. 7).

Tabelle 7. Ausgewählte Bindungslängen und Abstände der Verbindung Tetraethylammonium 1,1',2,2',3,3',4,4'-Octacyanobicyclopentadiendiid.

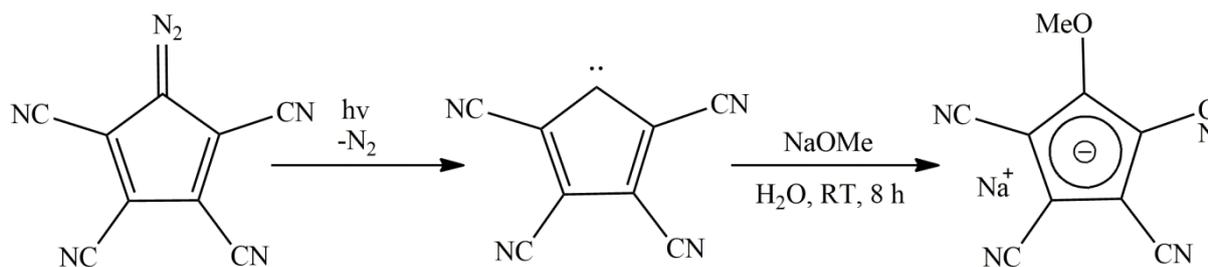
Bindung/Abstand	Bindungslänge [Å]
C1-C1	1.467(4)
C5-C9	1.416(3)
C9-N4	1.150(3)
C4-C8	1.423(3)
C8-N3	1.144(3)
C3-C4	1.399(3)

Die Bindungslängen zu und in den Nitrilgruppen zeigen keine Besonderheiten, allerdings sind die C-C-Bindungen zu den 3,4-Nitrilfunktionen geringfügig verlängert, und deren Dreifachbindungen leicht verkürzt.

2.4.6 Natrium-5-methoxy-1,2,3,4-tetracyanocyclopentadienid (1i)

2.4.6.1 Synthese von Natrium-5-methoxy-1,2,3,4-tetracyanocyclopentadienid

Die Synthese von Etherverbindungen des 1,2,3,4-Tetracyanocyclopentadienids kann über die UV-Belichtung von Diazotetracyanocyclopentadien über einen Zeitraum von 8 h erfolgen. Während im Rahmen der Arbeit nur die Synthese der Methoxyverbindung nachgewiesen wurde, ist es anzunehmen, dass dieser Mechanismus eine große Anzahl an Alkoholaten als Reaktanden erlaubt.



Schema 25. Reaktionsmechanismus von Diazotetracyanocyclopentadien zu Natrium-5-methoxy-1,2,3,4-tetracyanocyclopentadienid

Der Reaktionsmechanismus scheint eine Additionsreaktion des Alkoholats an das gebildete Carben zu sein. Interessanterweise scheint die Addition von OH⁻ nur in sehr geringem Maß zu erfolgen (Schema 25).

2.4.6.2 Charakterisierung von Natrium-5-methoxy-1,2,3,4-tetracyanocyclopentadienid

Die Verbindung wurde im Rahmen einer in stark reduziertem Maßstab durchgeführten Konzeptreaktion dargestellt und lediglich über eine massenspektrometrische Analyse charakterisiert. Eine Aussage über Ausbeute und Reinheit des Produkts ist daher nicht möglich. Man kann das Fragment des Liganden über ein FAB⁻-Spektrum bei $m/z=195.2$, sowie ein Fragment von Na(5-methoxy-TCC)₂ bei $m/z=413.3$ beobachten. Neben dem Signal des Produkts lässt sich ebenfalls ein Signal von 5-Hydroxy-tetracyanocyclopentadienid bei $m/z=181.2$ beobachten, das jedoch lediglich eine sehr geringe Intensität aufweist.

2.5 **Synthese und Charakterisierung der Silbersalze von Pentacyanocyclopentadienid, Tetracyanocyclopentadienid, 5-Nitro-, 5-Amino-1,2,3,4-tetracyanocyclopentadienid und 1,1',2,2',3,3',4,4'-Octacyanobicyclopentadiendiid**

2.5.1 **Allgemeines**

Da sich während der Untersuchungen von D. Reimann zeigte, dass das Tetraethylammoniumsalz des Pentacyanocyclopentadienids eine sehr schlechte Löslichkeit in den meisten Lösungsmitteln besitzt,^[36a] wird es für die Verwendung in Synthesen zu einem anderen Salz überführt. Hier bietet sich das Silbersalz an, da es zwar ebenfalls keine gute Löslichkeit in Methanol aufweist, aber bei der Verwendung von Metallhalogeniden als Reaktionspartner über Salzmetathese die Bildung von Metall-pentacyanocyclopentadienid-Verbindungen begünstigt. Da das entsprechende Silberhalogenid in den verwendeten Lösungsmitteln nahezu unlöslich ist und aus der Reaktionslösung ausfällt und abgetrennt werden kann, steht es nicht mehr als Koordinationspartner zur Verfügung, was die Bildung des Produkts vorantreibt. Nach vollständiger Entfernung des Lösungsmittels liegt zwangsläufig der gewünschte Komplex aus Metall und Pentacyanocyclopentadienid vor.

Des Weiteren kann man sich die hohe Bildungstendenz der Silberhalogenide zu Nutze machen, um eine Reaktion schon bei niedrigen Temperaturen durchzuführen. Dies ist vor allem hilfreich, da die Nitrilgruppen von verwandten Verbindungen wie dem Tetracyanopyrrolidin-Anion in Gegenwart von Metallen bei höheren Temperaturen Hydrolysereaktionen unter dem Verlust von Cyanogruppen unterworfen zu sein scheinen.^[60]

Eine Charakterisierung der Substanzen kann hauptsächlich über Elementaranalytik, Einkristallstrukturanalyse und Massenspektrometrie erfolgen, da die koordinativen Bindungen der Liganden oft zu schwach sind, um sie über Flüssigkeits-NMR- oder IR-spektroskopische Methoden zu detektieren.

Eine weitere Analytikmethode stellt die Festkörper-NMR-Spektroskopie da. Während in Lösungsmitteln keine chemisch induzierte Verschiebung durch das Metallion sichtbar ist, kann eine Festkörper-NMR-spektroskopische Untersuchung den Effekt des Kations auf das Ligandensystem aufzeigen und ergibt oft koordinativ induzierte chemische Verschiebungen, die Schlüsse auf die Taktizität des Koordinationspolymers zulassen, wenn keine Kristallstruktur verfügbar ist. Leider ist die Methode in den zu untersuchenden Ligandensystemen selbst bei diamagnetischen Substanzen nur bedingt anwendbar, da geringe Intensitäten und hohe Spinpolarisation bei Kernen wie ^{13}C , die nur eine niedrige Häufigkeit besitzen, äußerst lange Messzeiten voraussetzen. Um diesem Problem entgegenzuwirken, wird in Festkörper-NMR Spektren normalerweise Kreuzpolarisation verwendet, indem die kurze Relaxationszeit des ^1H -Kerns genutzt wird, um die Signale des ^{13}C -NMRs über Polarisationstransfer zu verstärken.^[61] Für Ligandensysteme mit alleinig quartären Kohlenstoffen kann diese Methode allerdings nicht verwendet werden.

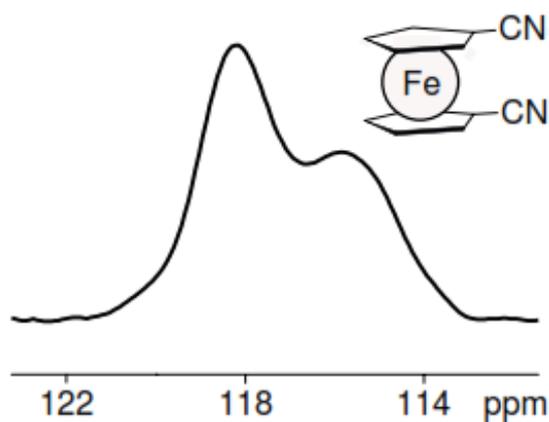
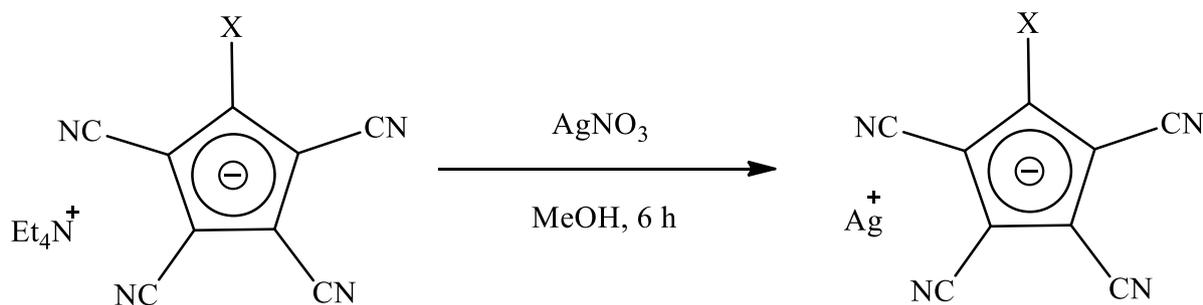


Abbildung 8. Ausschnitt eines Festkörper-NMR-Spektrums. Das ^{13}C -Signal der 1,1-Nitrilgruppe zeigt ein asymmetrisches Dublett aufgrund Quadrupol-Kopplungen zweiter Ordnung zwischen ^{13}C - und ^{14}N -Kern.^[22]

Ein weiteres Problem ist die mögliche Bildung asymmetrischer Dubletts durch Quadrupolkopplungen zweiter Ordnung zwischen den ^{13}C - und ^{14}N -Kernen der Liganden, für die Nitrile das Lehrbeispiel darstellen.^[62] Die starke Quadrupol-Wechselwirkung des ^{14}N -Kerns mit dem elektrischen Feldgradienten lässt sich durch Magic-Angle-Spinning nicht vollständig unterdrücken, was zu einer Entkopplung der Quantisierungsachse und zur Ausbildung von Wechselwirkungen zweiter Ordnung führt. Die Intensitätsverteilung beträgt normalerweise 2:1 (Abb. 8). Da allerdings bis zu fünf Nitrilgruppen in einem Molekül vorhanden sind, kann dies die Zuordnung der Signale im Bereich der Nitrilgruppen stark erschweren.

2.5.2 Darstellung der Silbersalze

Die Umsetzung nach Reed^[33a] wird im Rahmen der Arbeit leicht modifiziert, so dass die Salzmetathese-Reaktion in Methanol mit einer kürzeren Reaktionszeit stattfindet. Die Reaktion ist je nach Substanz nach drei bis 6 Stunden beendet (Schema 26).



Schema 26. Salzmetathese zum Silbersalz der verwendeten Liganden. $X = \text{CN}, \text{H}, \text{NO}_2, \text{NH}_2, \text{C}(\text{C}_9\text{N}_4)$.

Das entstehende Tetraethylammoniumnitrat kann durch eine folgende Säulenchromatographie mit einem Acetonitril/Toluolgemisch als mobile Phase einfach abgetrennt werden, da es ungelöst auf der Säule zurückbleibt.

2.5.3 Charakterisierung der Silbersalze

2.5.3.1 Charakterisierung von Silber-pentacyanocyclopentadienid (1j)

Die Löslichkeit von Silber-PCC in Alkoholen ist besser als die ihrer Precursorverbindung (siehe Tab. 4)^[36a] und ermöglicht daher Umsetzungen in diesen schlecht koordinierenden Lösungsmitteln. In Alkoholen nimmt die Löslichkeit mit steigender Länge der Alkylkette ab, so dass die Verbindung in Alkoholen mit einer Kettenlänge von $n > 4$ unlöslich ist (Tab. 8).

Tabelle 8. Tabelle zum Lösungsverhalten von Silber(I)-1,2,3,4,5-pentacyanocyclopentadienid.^[36a]

Lösungsmittel	Aceton	Acetonitril	Alkane	Dichlormethan	DMSO	Diethylether	1,4-Dioxan
Löslichkeit von AgPCC	mittel	sehr gut	keine	keine	gut	schlecht	schlecht
Lösungsmittel	Ethanol	Methanol	Toluol	DMF	THF	Salpetersäure (konz.)	Wasser
Löslichkeit von AgPCC	mittel	mittel	keine-schlecht	sehr gut	schlecht	schlecht	keine

Silber-PCC kann, genau wie das in Folge einer Umsetzung mit Metallchloriden entstehende AgCl aufgrund seiner schwereren Löslichkeit durch Präzipitation oder bereits nach einem Einengen des Lösungsmittels leicht aus einer methanolischen Reaktionslösung abgetrennt werden. Dies vereinfacht die Aufreinigung der Reaktionsprodukte, die nach Zugabe von Alkanen, Dichlormethan oder Diethylether durch Filtration isoliert werden können.

Eine ¹³C-NMR-spektroskopische Untersuchung zeigt die 2 Signale, die den quartären Kohlenstoffen des PCC-Rings bei 101.78 ppm und den Nitrilgruppen bei 113.01 ppm zugeordnet werden können. Da die Löslichkeit des Silbersalzes in nicht-koordinierenden Lösungsmitteln zu gering war, um eine befriedigende Auflösung des ¹³C-Spektrums zu erreichen, wurde als Lösungsmittel DMSO-d₆ verwendet. Es ist daher anzunehmen, dass die erhaltenen Signale keine chemisch induzierte Verschiebung aufgrund der Silber-Koordination zeigen. Diese Vermutung lässt sich durch den Vergleich mit dem ¹³C-NMR-Spektrum der Tetraethylammonium-Vorstufe, und den in der Literatur erwähnten NMR-spektroskopischen Untersuchungen an NaPCC^[47] bestätigen, in denen die gleiche Verschiebung beobachtet werden kann.

IR-spektroskopische Untersuchungen (ATR) lassen keine Wasserbanden im Bereich von 3400 cm⁻¹ und nur eine schwache Bande bei 1650 cm⁻¹ erkennen, was zeigt, dass kein Kristallwasser in die Kristallstruktur des Silbersalzes eingebaut wurde. Die Streckschwingungen der Nitrilgruppen des PCCs sind als intensive Banden bei 2245 cm⁻¹ und 2215 cm⁻¹ sichtbar.

In einer massenspektrometrischen Analyse über Elektronenstoßionisation lassen sich diverse kationische Fragmente der Verbindung identifizieren. Das positiv geladene PCC-Fragment kann im DEI⁺-Spektrum bei $m/z = 190.1$ detektiert werden. Das Silber-Ion und das Molekülion waren bei $m/z = 107.0$ und $m/z = 109.0$ und $m/z = 297.0$ und $m/z = 299.0$ entsprechend der Isotope Ag¹⁰⁷ und Ag¹⁰⁹ sichtbar. Ein Fragment in der Form von $[Ag_2(PCC)^+]$ lässt sich bei $m/z = 404.0$, $m/z = 406.1$ und $m/z = 408.1$ für die verschiedenen Isotopenzusammensetzungen des Silbers in der

Komplexverbindung beobachten. Mögliche Zersetzungsprodukte lassen sich bei $m/z = 52.1$ in Form von Dicyan identifizieren. Drei Signale, dessen höchstes bei $m/z = 241.9$ liegt, zeigt ein weiteres mögliches Zersetzungsprodukt in Form eines Cyanido-disilber(I)-Komplexes, höchstwahrscheinlich mit einander überlagernden Signalen für verschiedene Isotopenzusammensetzungen des Silber(I)-Kerns. Aufgrund der beobachteten, hohen Stabilität des Silbersalzes ist es allerdings wahrscheinlich, dass die dadurch angedeutete Abspaltung von Nitrilgruppen im Rahmen der extremen Bedingungen der Messung stattfand.

Eine Elementaranalyse der aus MeOH dargestellten Verbindung zeigt gute Übereinstimmung mit den errechneten Prozentverhältnissen der Elemente für eine Summenformel von $[\text{Ag}(\text{PCC})]$ mit Abweichungen der Masseprozent des Kohlenstoffgehalts von -0.28% und des Stickstoffgehalts von -0.32% . Eine Analyse des Wasserstoffgehalts bestätigt außerdem, dass kein Kristallwasser vorhanden ist, das die weiteren Synthesen beeinflussen könnte. Eine Elementaranalyse des aus MeOH dargestellten Silberkomplexes des PCC-Liganden wird von da Silva *et al.* beschrieben,^[63] zeigt jedoch starke Abweichungen sowohl von der im Rahmen der Doktorarbeit erhaltenen Analyse, als auch von den Idealwerten der entsprechenden Zusammensetzung.

Die Verbindung kristallisiert aus MeCN/Toluol in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$. Die asymmetrische Einheit enthält einen MeCN Liganden, ein Silber(I)-Kation und ein PCC-Anion (Abb. 9).

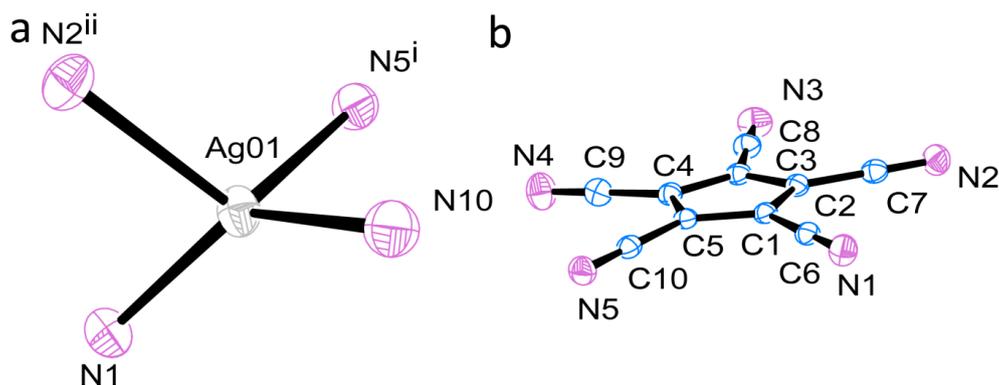


Abbildung 9. a) ORTEP-Darstellung des Koordinationspolyeders des Silber(I)-Ions in $[\text{Ag}(\text{PCC})(\text{MeCN})]$ inklusive Atom labeling. Symmetrie-Operationen: *i*: $1-x, 2-y, 1-z$; *ii*: $1-x, 1+y, -z+1/2$. b) ORTEP-Darstellung des PCC-Liganden in $[\text{Ag}(\text{PCC})(\text{MeCN})]$ inklusive Atom labeling.

Im Gegensatz zu der von Reimann erhaltenen Struktur aus Methanol, die ein fünffach koordiniertes Silber und einen fünffach verbrückenden PCC Liganden zeigt,^[36a] agiert das PCC bei einer Kristallisation aus Acetonitril als μ_3 -verbrückender Ligand (Abb. 10). Dies ist insofern ungewöhnlich, als dass die alleinige Anwesenheit des schwach koordinierenden PCC Liganden die Kristallstruktur in eine quadratisch-pyramidale Koordinationsumgebung dirigiert, während die Anwesenheit eines weiteren Neutralliganden wie MeCN zu der Ausbildung einer tetraedrischen Struktur führt.

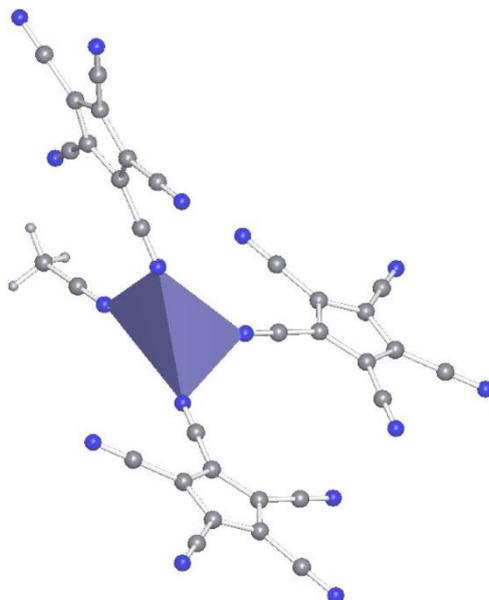


Abbildung 10. Koordinative Umgebung des Silber(I)-Ions in $[Ag(PCC)(MeCN)]$.

Die Winkel zwischen den Metall-Ligand-Bindungen des Koordinationstetraeders bewegen sich im Rahmen von ca. 100° , und lediglich die N1-Ag-N10- und N2-Ag-N5-Winkel bilden eine Ausnahme mit 141.2° und 115.9° , was zu einer Verzerrung des Tetraeders führt. Die beobachteten, großen Bindungslängen der Silber-Nitril-Bindungen decken sich mit denen anderer schwach koordinierender Liganden,^[64] sind jedoch teilweise um 0.2 \AA kleiner als in dem μ_5 -Komplex.^[36a] Der MeCN-Ligand wird nicht von Wasserstoff-Brückenbindungen stabilisiert, und während eine C-H \cdots N4 Bindung formuliert werden kann, bewegen sich deren Parameter mit einem D \cdots A-Abstand von 3.532 \AA und einem D-H \cdots A-Winkel von 144.8° jenseits der üblichen Bindungslängen und -winkel dieser Nebervalenzbindungen (Tab. 9).

Tabelle 9. Ausgewählte Bindungslängen und Abstände der Verbindung $[Ag(PCC)(MeCN)]$.

Bindung/Abstand	Bindungslänge [\AA]
N10-Ag	2.240(2)
N1-Ag	2.271(2)
N5-Ag	2.337(2)
N2-Ag	2.344(2)
C7-N2	1.143(3)
C2-C7	1.422(3)
C6-N1	1.144(3)
C1-C6	1.420(3)
C1/C1	7.661(3)

Die Bindungsabstände und -winkel innerhalb des Liganden sind von der Koordination fast unbeeinflusst und bewegen sich im Bereich der Standardbindungslängen und -winkel. Die Nitrilbindungen sind nur minimal verkürzt und die Kohlenstoffbindungen bewegen sich wie erwartet im Bereich eines aromatischen Systems. Der Cyclopentadienid-Ring des Liganden ist komplett planar und auch die Nitrilgruppen bewegen sich kaum aus der Fläche des Ringsystems (Tab. 10).

Tabelle 10. Ausgewählte Bindungs- und Torsionswinkel der Verbindung [Ag(PCC)(MeCN)].

Bindung	Bindungswinkel [°]	Bindung	Torsionswinkel [°]
C2AN-N10-Ag	172.2(2)	C6-C1-C2-C7	-1.0(4)
C6-N1-Ag	169.7(2)	C10-C5-C4-C9	-0.0(4)
C10-N5-Ag	168.3(2)	C9-C4-C3-C8	2.9(4)
C7-N2-Ag	153.7(2)	C1-C5-C4-C3	0.4(3)
N10-Ag01-N2	98.9(8)		
N10-Ag01-N5	103.3(8)		
N2-Ag01-N1	97.9(8)		
N5-Ag01-N1	100.0(8)		
N1-Ag-N10	141.2(9)		
N1-Ag-N5	100.0(8)		
N1-Ag-N2	97.9(8)		
N2-Ag-N5	115.9(8)		

Je zwei PCC-Liganden nutzen zwei ihrer Nitrilgruppen, um zwei Silberionen in einer Ebene in einem 14-gliedrigen Ring zu koordinieren, während der dritte Ligand ein Silberzentrum einer benachbarten, orthogonalen Ebene koordiniert. Dies führt zur Entstehung von Zickzack-förmigen Bändern aus 14-gliedrigen Ringen, die untereinander durch den dritten μ_3 -Liganden verknüpft sind. Der MeCN-Ligand besitzt eine kappende Funktion, die die Gitterstruktur auf ein zweidimensionales Netz beschränkt (Abb. 11).

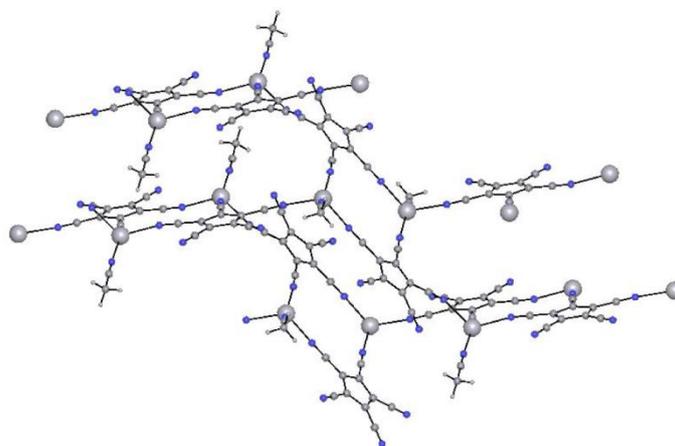


Abbildung 11. Ausschnitt der Kettenstruktur in [Ag(PCC)(MeCN)].

Zudem weist der Komplex eine zweifache Interpenetration nicht miteinander verknüpfender Schichten auf, die zu einer komplexen Gesamtstruktur führen. Die 14-gliedrigen Ringe liegen entlang der kristallographischen *b*-Achse mit einem Abstand von 7.661 Å zwischen den PCC-Ringen übereinander, während die beiden zickzackförmigen Kettenstrukturen den dritten PCC-Liganden nutzen, um Silberionen in benachbarten Ebenen zu komplexieren. Die sich dabei kreuzenden PCC-Liganden führen zur Interpenetration der entstandenen 2D-Schichtstrukturen (Abb. 12).

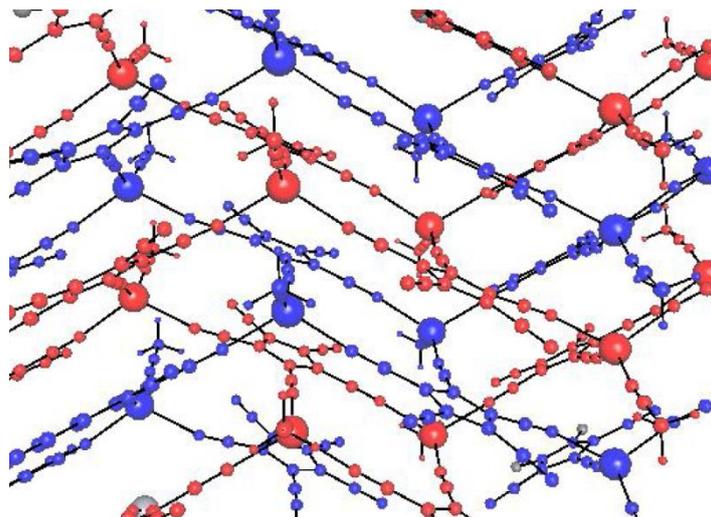


Abbildung 12. Ein Ausschnitt der 2-fach-interpenetrierenden Ebenen in $[Ag(PCC)(MeCN)]$. Für eine bessere Übersicht wurden die Ebenen rot und blau gefärbt.

Die Gesamtstruktur der Verbindung ist ein interpenetrierendes 2D-Koordinationspolymer aus stark verwobenen und verbundenen $[Ag(PCC)(MeCN)]$ -Einzelstrukturen, das sich entlang der kristallographischen a -Achse und senkrecht zur b -Achse fortsetzt. Jede der Schichten hat die Breite eines $[Ag_2(PCC)_2(MeCN)_2]$ -Rings und wird an den Rändern durch den MeCN-Liganden des Koordinationstetraeders begrenzt. Betrachtet man die Struktur entlang der kristallographischen c -Achse, kann man alternierende Lagen von je einem PCC-Liganden und einem Silberion der beiden $[Ag(PCC)(MeCN)]$ -Bänder erkennen, die durch die Zickzack-Struktur der kettenförmigen Unterstrukturen entstehen (Abb. 13).

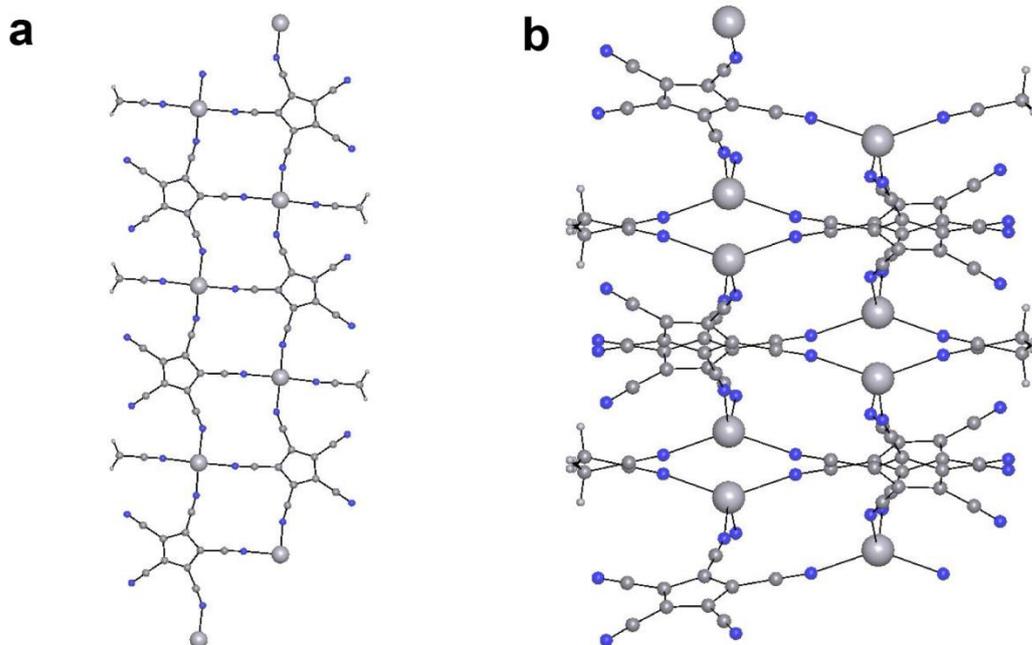


Abbildung 13. a) Blick entlang der kristallographischen b -Achse von $[Ag(PCC)(MeCN)]$. b) Blick entlang der kristallographischen c -Achse.

Eine topologische Analyse der Struktur zeigt eine Übereinstimmung mit dem RCSR tts shubnikov-Ebenennetz, in dem über 1,2-Koordination des Liganden verknüpfte $[\text{Ag}_2(\text{PCC})_2(\text{MeCN})_2]$ -Ringe enthalten sind.

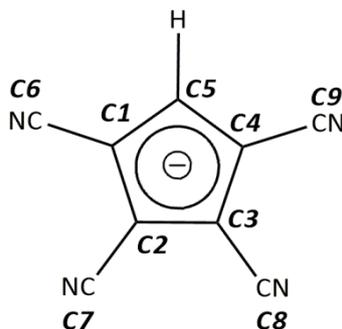
2.5.3.2 Charakterisierung von Silber-tetracyanocyclopentadienid (1k)

Die Löslichkeit des Silber-TCC ist im Vergleich zu der pentasubstituierten Spezies etwas schlechter. Vor allem in Diethylether und 1,4-Dioxan kann keine Löslichkeit mehr festgestellt werden (Tab. 11). In Lösungsmitteln wie Acetonitril und DMF lässt sich keine Änderung der Löslichkeit beobachten, in Alkoholen nimmt diese jedoch mit steigender Länge der Alkylkette stärker ab als in PCC.

Tabelle 11. Tabelle zum Lösungsverhalten von Silber-1,2,3,4-tetracyanocyclopentadienid.

Lösungsmittel	Aceton	Acetonitril	Alkane	Chloroform	Dichlormethan	Diethylether	1,4-Dioxan
Löslichkeit von AgTCC	mittel	sehr gut	keine	keine	keine	keine	keine
Lösungsmittel	1-Butanol	Ethanol	Methanol	Toluol	DMF	Wasser	DMSO
Löslichkeit von AgTCC	schlecht	mittel	mittel	keine-schlecht	sehr gut	keine	gut

Eine Charakterisierung über NMR-spektroskopische Untersuchungen der Substanz in DMSO-d₆ zeigt ein stark ins Tieffeld verschobenes Singulett-Signal im ¹H-NMR Spektrum der Verbindung bei 6.94 ppm. Das ¹³C-NMR Spektrum zeigt zwei Signale der Nitrile, die den Kohlenstoffen C6/C9 bei 116.71 ppm und C7/C8 bei 115.49 ppm zugeordnet werden können. Für die Ringkohlenstoffe lassen sich drei Signale identifizieren, von denen der Methinkohlenstoff stark Tieffeld-verschoben bei 124.65 ppm zu finden ist, während die restlichen beiden Signale bei 100.07 ppm für C1/C4 und 96.95 ppm für C2/C3 auffindbar sind (Schema 27). Die Festlegung der Signale auf die entsprechenden Kohlenstoffe erfolgte auf Basis der entsprechenden Inkrementrechnungen zu der Verbindung. Die chemisch induzierten Verschiebungen sind, wie auch schon im Fall des PCCs, identisch mit denen des Tetraethylammoniumsalzes und somit unbeeinflusst von einem koordinativen Effekt des Silberions.



Schema 27. Schema des TCC-Anions inklusive Kohlenstoff-Nummerierung.

Die Anwesenheit von Wasserstoff-Atomen im Ligandensystem erlaubt die Verwendung von Festkörper-NMR Spektroskopie als zusätzliche analytische Methode und lässt einen Schluss auf die Koordinationsumgebung des Silberions zu.

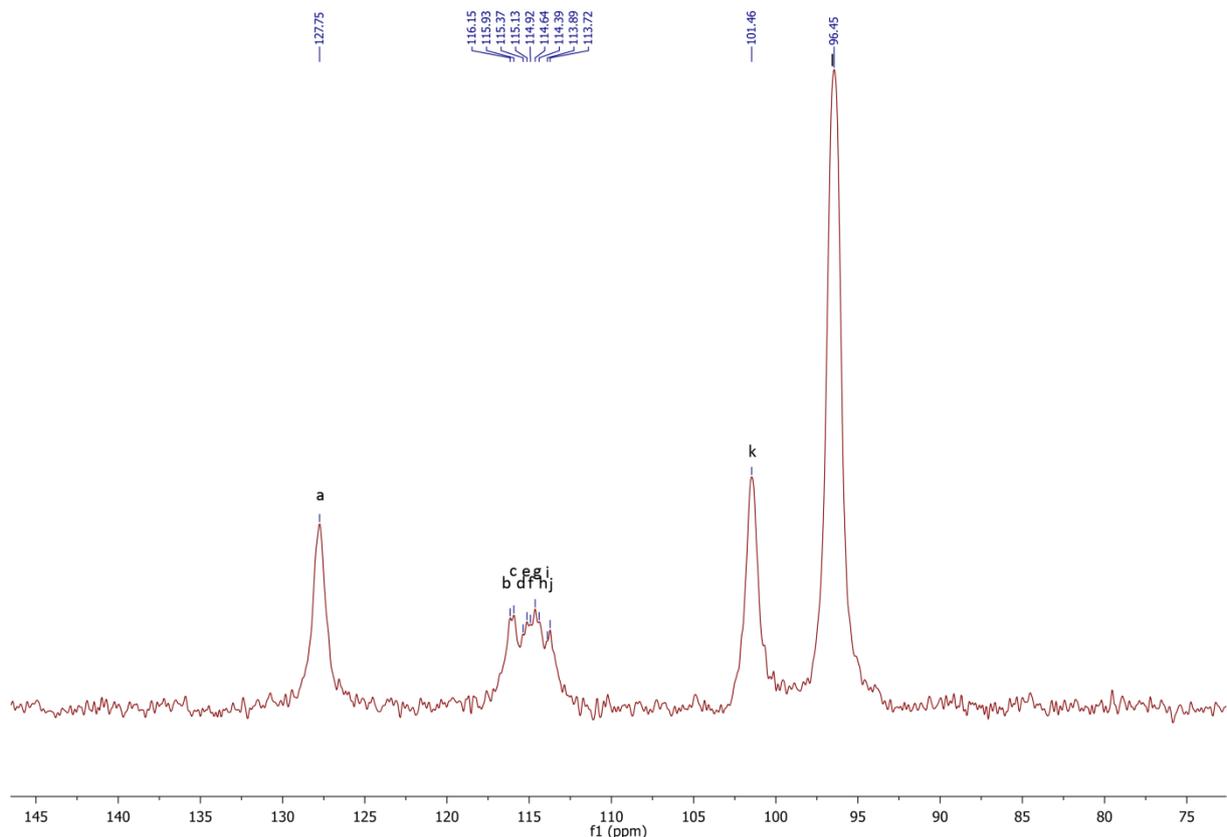


Abbildung 14. Festkörper- ^{13}C -NMR Spektrum von Silber-1,2,3,4-tetracyanocyclopentadienid.

Wieder lässt sich eine Gruppierung der Signale in C5-Ringkohlenstoff bei 127.75 ppm, den Nitrilgruppen zwischen 116.15 ppm und 113.72 ppm, und den restlichen Ringkohlenstoffen bei 101.46 ppm und 96.46 ppm beobachten (Tab. 12). Während die Signale der Nitrilgruppen nur schwer zuzuordnen sind, sind die Ringkohlenstoffe nicht aufgespalten und eine Festlegung der entsprechenden Kohlenstoffatome auf Basis von Inkrementrechnungen zu der Verbindung kann erfolgen.. Während einige der Signale auf asymmetrische Dubletts zurückzuführen sein könnten, wäre eine schwache Koordination des Liganden^[65] ein weiterer Grund, die fehlende Aufspaltung der Ringkohlenstoffe und auch die schwachen Aufspaltungen der Nitrilsignale zu erklären (Abb. 14).

Tabelle 12. Signale des Festkörper ^{13}C -NMR Spektrums von Silber-1,2,3,4-tetracyanocyclopentadienid.

^{13}C -NMR-Signale	a	b	c	d	e	f	g	h	i	j	k	l
chemisch induzierte Verschiebungen [ppm]	127.75	116.15	115.93	115.37	115.13	114.92	114.64	114.39	113.89	113.72	101.46	96.45
zugeordnete Kohlenstoffe des Liganden	C5-H	-C≡N	-C1/4(CN)	-C2/3(CN)								

Die geringen Unterschiede zwischen den Nitrilsignalen machen eine Bestimmung ihrer genauen Anzahl und die Zuordnung der Signale schwierig. Die Anzahl der Signale im Bereich der Nitrilfunktionen und die nicht aufgespaltenen Signale der Ringkohlenstoffe lassen allerdings auf die Präsenz mehrerer verschieden koordinierter, oder zumindest magnetisch nicht äquivalenter Metallzentren schließen, was auf ein komplexes Koordinationspolymer deuten könnte. Des Weiteren lässt eine niedrige Anzahl an Signalen der Ringkohlenstoffe einen μ_2 - oder μ_4 -verbrückenden

Liganden vermuten. Tatsächlich scheiterten Versuche, die Verbindung zu kristallisieren, an der amorphen Struktur der erhaltenen Feststoffe, die durch eine diffuse Mischung verschieden koordinierender Liganden und der damit fehlenden Fernordnung erklärbar wäre.

Ein Pulverdiffraktogramm der Verbindung deutet auf ein monoklines Kristallsystem hin. Der Versuch, aus dem Pulverdiffraktogramm eine passende Kristallstruktur zu errechnen, zeigt die besten Ergebnisse in einer P2/m Raumgruppe, allerdings kann keine genügende Übereinstimmung erreicht werden, um auf eine Struktur zu schließen (Abb. 15).

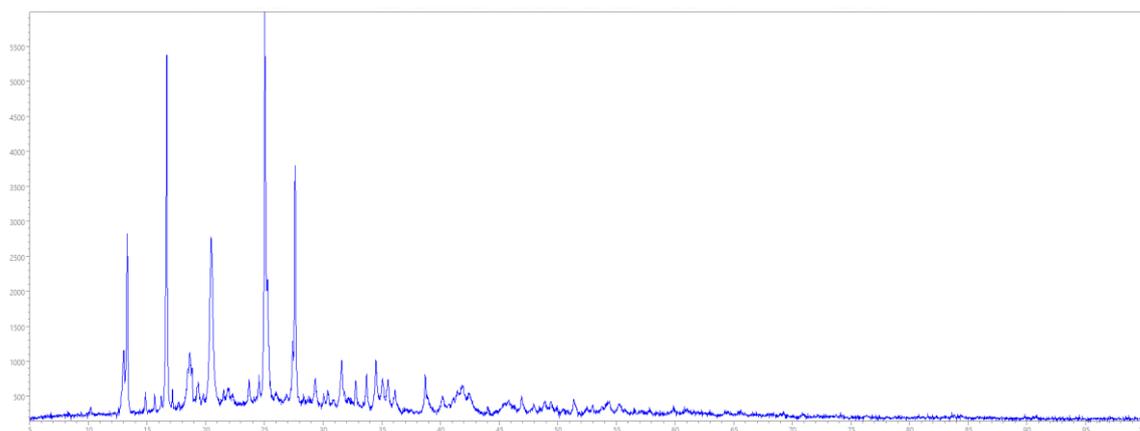


Abbildung 15. Pulverdiffraktogramm von Silber-1,2,3,4-tetracyanocyclopentadienid.

Ein Abgleich mit dem von da Silva *et al.* erhaltenen Pulverdiffraktogramm von Silber-PCC^[63] zeigt wenige Gemeinsamkeiten. Während im Fall des Literaturberichts von AgPCC ein Signal von elementarem Silber sichtbar war, sind hier maximal Spuren des Signals erkennbar. Die Signalmuster und Intensitäten der beiden Diffraktogramme unterscheiden sich stark, und es ist anzunehmen, dass keine strukturelle Ähnlichkeit zwischen den Verbindungen besteht. Des Weiteren lassen Versuche, das Diffraktogramm auf eine Kristallstruktur zurückzurechnen, genau wie die Ergebnisse des Festkörper-NMRs die Präsenz mehrerer Metallkerne vermuten, da jeweils nur eine komplette Übereinstimmung mit zwei bis dreien der fünf starken Signale des Diffraktogramms gefunden werden kann, während die weniger prominenten Signale eine relativ gute Korrelation zeigen.

IR-spektroskopische Untersuchungen über ATR lassen keine Banden von Wasser im Bereich von 3400 cm^{-1} erkennen, was auf eine alleinige Koordination des TCC-Liganden hindeutet. Die Streckschwingungen der Nitrilgruppen des unkoordinierten TCCs sind als intensive Banden bei 2243 cm^{-1} und 2210 cm^{-1} sichtbar.

Eine massenspektrometrische Analyse der Verbindung über Matrix-unterstützte Laser-Desorption/Ionisation zeigt mehrere negativ geladene Fragmente im MALDI-Spektrum, die der Substanz zugeordnet werden können. Das Signal des TCC-Anions ist bei $m/z = 165.4$ zu beobachten, während höhere Addukte in Form von $[\text{Ag}(\text{TCC})_2]^-$ -Fragmenten bei $m/z = 435.7$ und $m/z = 437.6$ mit passendem Isotopenmuster, sowie $[\text{Ag}_2(\text{TCC})_3]^-$ -Fragmenten bei $m/z = 710.2$ mit einem den Silber(I)-Isotopen entsprechendem Isotopenmuster identifizierbar sind.

Eine Elementaranalyse der Verbindung zeigt gute Übereinstimmung mit den errechneten idealen Prozentverhältnissen der Elemente der Verbindung $[\text{Ag}(\text{TCC})]$ mit Abweichungen in Masseprozent des Kohlenstoffgehalts von 0.17 % und des Stickstoffgehalts von -0.02 %. Eine Abweichung des

Gehalts von Wasserstoff von 0.26 % könnte auf die Präsenz von Lösungsmittelmolekülen hindeuten, die nicht stöchiometrisch eingebaut wurden.

2.5.3.3 Charakterisierung von Silber-5-nitro-1,2,3,4-tetracyanocyclopentadienid (1)

Im Vergleich mit den Silbersalzen der TCC- und PCC-Liganden ist Silber-5-nitro-1,2,3,4-tetracyanocyclopentadienid vergleichsweise gut löslich. Es löst sich sichtbar gut in Diethylether und 1,4-Dioxan und gut in den entsprechenden Alkoholen. Eine Löslichkeit in Wasser ist nicht bemerkbar. Die Löslichkeit in Acetonitril dagegen nimmt geringfügig ab.

Die Charakterisierung der Verbindung erfolgt über eine massenspektrometrische Analyse, NMR-spektroskopische Untersuchungen und eine Elementaranalyse.

Eine massenspektrometrische Untersuchung über Matrix-unterstützte Laser-Desorption/Ionisation zeigt negative Fragmente in Form des isolierten Liganden bei $m/z=210.4$ und einem Teil des Komplexpolymers in Form eines $[\text{Ag}(\text{NTCC})_2]$ -Fragments bei $m/z=526.8$ ppm und $m/z=528.8$ entsprechend dem Isotopenmuster von Silber(I). Neben den Signalen des Produkts sind jedoch auch Signale geringer Intensität zu erkennen, die Nebenprodukten der Synthese zugeordnet, und durch Aufreinigungsschritte nicht abgetrennt werden können. So ist ein Signal bei $m/z=180.4$, das dem 5-Hydroxy-1,2,3,4-tetracyanocyclopentadienid-Anion zugeordnet werden könnte, sowie das PCC-Anion bei $m/z=190.5$ zu beobachten.

Ein ^{13}C -NMR Spektrum unter Verwendung von DMSO- d_6 als Lösungsmittel zeigt acht Signale, die den entsprechenden Kohlenstoffen zugeordnet werden können. Der Kohlenstoff mit Nitrosubstituenten lässt sich isoliert bei 125.48 ppm beobachten, während die restlichen Ringkohlenstoffe zweien der drei Signale bei 102.46 ppm, 101.80 ppm und 96.33 ppm zuzuordnen sind. Ein Vergleich der Signale und Kopplungskonstanten mit dem Tetraethylammoniumsalz der Verbindung lässt die gleiche Substanz vermuten, was anhand der identischen chemisch induzierten Verschiebungen für die Komplexverbindungen anderer diskutierter Polynitril-Liganden nicht überrascht. Auffallend ist in diesem Fall aber eine Abweichung, die sehr wahrscheinlich auf geringe Abweichungen der Referenz zurückzuführen sind. Da Inhomogenitäten in dem Magnetfeld aufgrund von fehlerhaftem „shimming“ eine Ursache für ein solches Verhalten sein könnten, ist ebenfalls anzunehmen, dass das zusätzliche Kohlenstoff-Signal auf ein Artefakt zurückzuführen ist. Im Bereich der Nitrilgruppen des Systems sind ebenfalls vier Signale bei 114.81 ppm, 114.58 ppm, 113.56 ppm und 113.40 ppm zu finden, von denen zwei dem Liganden zugeordnet werden können und die restlichen beiden Signale sehr wahrscheinlich ebenfalls auf Artefakte zurückzuführen sind. Eine weitere Möglichkeit wären magnetisch nicht äquivalente Kohlenstoffe, die auf eine asymmetrische Nitrogruppe zurückzuführen sind, wie sie in späteren Kristallstrukturen des Liganden beobachtet werden kann (vide infra). Die Festlegung der Signale auf die entsprechenden Kohlenstoffe erfolgte nach der Orientierung an den entsprechenden Inkrementrechnungen zu der Verbindung.

Eine Elementaranalyse der Verbindung nach einer Aufreinigung durch Umkristallisation aus MeCN/Toluol lässt sich auf einen Komplex von $[\text{Ag}(\text{NTCC})] \cdot \text{MeCN} \cdot 0.25 \text{ Toluol}$ rechnen. Die Abweichungen in Massenprozent des Kohlenstoffgehalts und Stickstoffgehalts sind jedoch

verhältnismäßig hoch und betragen -0.94 % und 0.37 %. Der Wasserstoffgehalt stimmt mit einer Abweichung von -0.03 % gut überein.

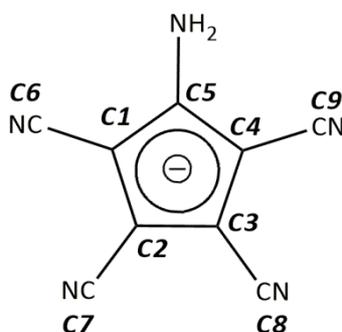
2.5.3.4 Charakterisierung von Silber-5-amino-1,2,3,4-tetracyanocyclopentadienid (1m)

Das Silbersalz des 5-Amino-1,2,3,4-tetracyanocyclopentadienids besitzt die beste Löslichkeit der getesteten Liganden. In unpolaren Lösungsmitteln oder Wasser ist es allerdings trotz allem nicht löslich (Tab. 13).

Tabelle 13. Tabelle zum Lösungsverhalten von Silber-5-amino-1,2,3,4-tetracyanocyclopentadienid.

Lösungsmittel	Aceton	Acetonitril	Alkane	Chloroform	Dichlormethan	Diethylether	1,4-Dioxan
Löslichkeit von AgATCC	gut	sehr gut	keine	keine	keine	mittelschlecht	mittelschlecht
Lösungsmittel	1-Butanol	Ethanol	Methanol	Toluol	DMF	Wasser	
Löslichkeit von AgATCC	mittel	gut	gut	schlecht	sehr gut	keine	

In einer massenspektrometrischen Analyse über Fast Atom Bombardement findet sich erwartungsgemäß das Silber(I)-Kation im FAB⁺-Spektrum bei m/z = 107.1 und 109.1. Das 5-Amino-1,2,3,4-tetracyanocyclopentadienid-Anion kann im FAB⁻-Spektrum bei m/z = 180.2 beobachtet werden.



Schema 28. Das ATCC-Anion inklusive Kohlenstoff-Nummerierung.

Im ¹H-Flüssigkeits-NMR-Spektrum unter Verwendung von DMSO-d₆ sind die Tetraethylammonium-Signale nicht mehr zu beobachten. Das Signal der Aminogruppe bei 5.40 ppm erscheint im Vergleich zum Signal im Spektrum des als Edukt eingesetzten Tetraethylammoniumsalzes verbreitert. Das Signal des aminosubstituierten Kohlenstoffs ist im ¹³C-NMR-Spektrum bei 148.37 ppm durch seine besonders starke Verschiebung identifizierbar. Die Signale von C1 und C4 liegen bei 79.92 ppm und die Signale von C2 und C3 sind bei 95.16 ppm auffindbar. Selbiges gilt für die jeweiligen Nitrilgruppen bei 116.44 ppm und 115.99 ppm (siehe Schema 28). Die Festlegung der Signale auf die entsprechenden Kohlenstoffe erfolgte nach der Orientierung an den entsprechenden Inkrementrechnungen zu der Verbindung. Im Vergleich mit dem Tetraethylammoniumsalz lässt sich

keine nennenswerte koordinativ-induzierte chemische Verschiebung der Ligandensignale durch das Silber(I)-Ion beobachten.

Eine IR-spektrometrische Untersuchung über ATR zeigt zwei relativ breite Signale bei 3242 cm^{-1} , 3143 cm^{-1} , die der N-H-Valenzschwingung der Aminogruppe zugeordnet werden können. Sehr prägnante Signale sind bei 2227 cm^{-1} und 2206 cm^{-1} zu beobachten. Sie werden von der C-N-Valenzschwingung der Nitrilgruppen hervorgerufen. Die starken oder sehr starken Signale bei 1506 cm^{-1} bis 1360 cm^{-1} werden durch die C-C-Valenzschwingung des aromatischen Systems verursacht. Außerdem findet sich eine Signalhäufung im Bereich um $1635/1616\text{ cm}^{-1}$, die auf die N-H-Deformationsschwingung der Aminogruppe zurückzuführen sein könnte.

Eine Elementaranalyse der aus MeCN/Toluol umkristallisierten Verbindung zeigt eine Übereinstimmung mit der Summenformel $[\text{Ag}(\text{ATCC})] \cdot 0.5\text{ MeCN}$ mit Abweichungen in Massenprozent des Kohlenstoff-Gehalts von 0.79 %, des Stickstoff-Gehalts von 0.70 % und des Wasserstoff-Gehalts von 0.01 %.

Die Verbindung kristallisiert aus MeCN/Toluol in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$. Die asymmetrische Einheit enthält ein Silber(I)-Ion, ein ATCC-Anion und ein Acetonitril Molekül (Abb. 16).

Das Silberion wird tetraedrisch von vier ATCC-Liganden über deren 1,3,4,5-Funktionen koordiniert, wobei drei der Liganden eine Ebene aufspannen und über ihre Nitrilgruppen koordinieren, während der letzte μ_4 -Ligand das Silber über seine Aminogruppe komplexiert. Dies führt zu einer verzerrt tetraedrischen Koordinationsumgebung des Silber-Ions mit Ligand-Metall-Bindungswinkeln von 136° und 111° zwischen den Liganden der Bodenfläche des Polyeders und kleinen Bindungswinkeln von 90.8° bis 98.1° zur Spitze der Pyramide an N5.

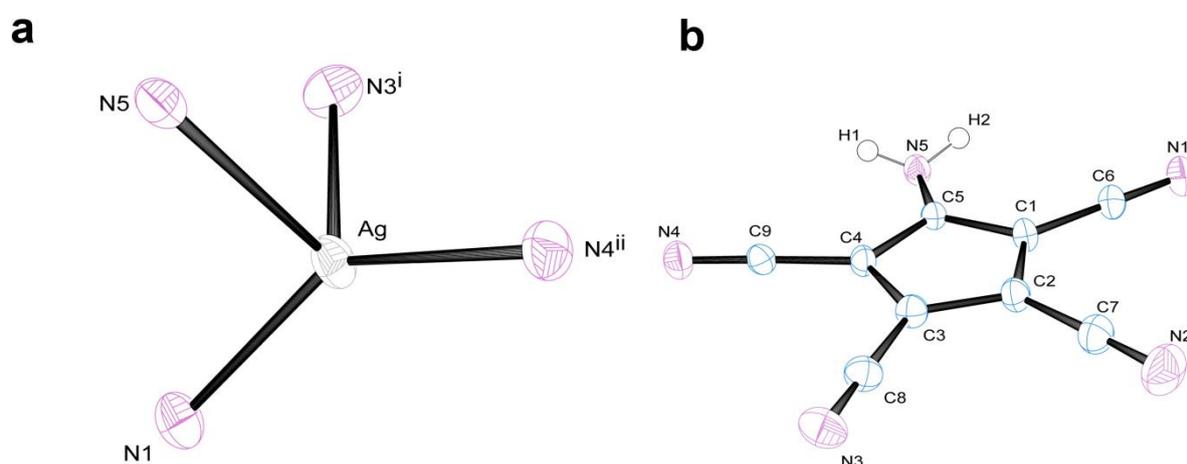


Abbildung 16. a) ORTEP-Darstellung des Koordinationspolyeders des Silber(I)-Ions in $[\text{Ag}(\text{ATCC})(\text{MeCN})]$ inklusive Atom labeling. Symmetrie-Operationen: *i*: $-x, y-1, -z+1/2$, *ii*: $x-1.5; -y+1/2, z-1/2z$. b) ORTEP-Darstellung des ATCC-Liganden in $[\text{Ag}(\text{ATCC})(\text{MeCN})]$ inklusive Atom labeling.

Das Silberzentrum liegt dabei nahezu in einer Ebene mit dreien der koordinierenden ATCC-Liganden, mit Bindungswinkeln der Nitril-Metall-Bindungen zwischen 157.9° und 169.9° (Abb. 17).

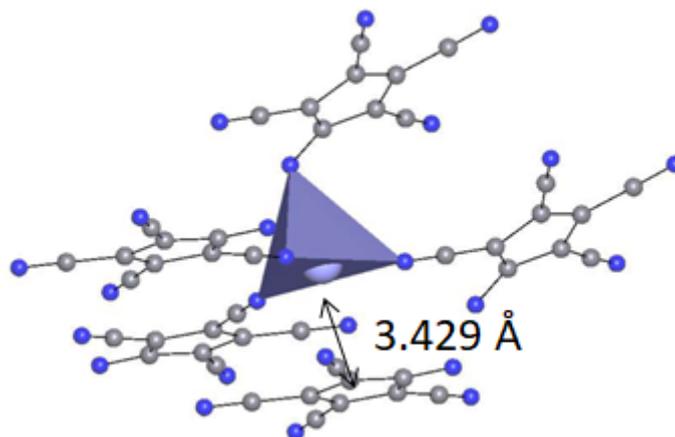


Abbildung 17. Koordinative Umgebung des Silber(I)-Ions in $[Ag(ATCC)(MeCN)]$.

Die Bindungslängen der Metall-Ligand-Bindungen der Nitrilgruppen sind nahezu identisch und mit 2.203 Å bis 2.272 Å kürzer als in den meisten anderen Polynitril-Liganden. Da es sich bei dem ATCC-Liganden um den elektronenreichsten Liganden der getesteten Polynitrile handelt, entspricht dies durchaus den Erwartungen. Auffallend ist jedoch die lange Metall-Ligand-Bindung der Aminogruppe, die mit 2.569 Å den längsten Bindungsabstand besitzt. Die Aminogruppe koordiniert das Silber-Ion in einem Tetraederwinkel von 106° (Tab. 14, 15). Des Weiteren ist eine Kationen- π -Wechselwirkung mit einem ATCC-Liganden in einem Abstand von 3.429 Å vorhanden, die auch in Silberverbindungen des PCC-Liganden beobachtet werden kann.^[36a] Während im Fall des PCCs die Ausbildung dieser Bindungen unter Verwendung von MeCN nicht mehr auftritt, ist mit dem elektronenreicheren ATCC-Liganden auch hier eine Wechselwirkung sichtbar.

Tabelle 14. Ausgewählte Bindungslängen der Verbindung $[Ag(ATCC)(MeCN)]$.

Bindung	Bindungslänge [Å]
N1-Ag	2.203(1)
N3-Ag	2.272(1)
N4-Ag	2.209(1)
N5-Ag	2.569(1)
C6-N1	1.148(2)
C1-C6	1.409(2)
C8-N3	1.144(3)
C3-C8	1.414(2)
C5-N5	1.381(2)
Ct-Ag	3.429(2)

Das MeCN-Molekül liegt als Gastmolekül vor, das durch Wasserstoffbrückenbindungen zwischen der Aminogruppe des ATCC-Liganden und dem Nitril des Lösungsmittelmoleküls in der Struktur stabilisiert wird. Die relevanten Abstände der Brückenbindung sind verhältnismäßig kurz und die Wasserstoffbrücke ist mit einem Winkel von 171.6° stark ausgerichtet (Tab. 15).

Tabelle 15. Ausgewählte Bindungs- und Torsionswinkel der Verbindung [Ag(ATCC)(MeCN)].

Bindung	Bindungswinkel [°]	Bindung	Torsionswinkel [°]
C6-N1-Ag	169.9(1)	C6-C1-C2-C7	-0.6(3)
C8-N3-Ag	157.9(1)	N5-C5-C4-C9	-5.4(3)
C9-N4-Ag	160.7(1)	C9-C4-C3-C8	2.2(3)
C5-N5-Ag	106.3(1)	C1-C5-C4-C3	0.3(2)
N1-Ag-N4	136.6(1)		
N1-Ag-N3	111.6(1)		
N1-Ag-N5	98.1(1)		
N-Ag-N5	90.8(1)		
N4-Ag-N5	95.1(1)		

Tabelle 16. Wasserstoff-Brückenbindungen der Verbindung [Ag(ATCC)(MeCN)].

D-H...A	D-H [Å]	H...A [Å]	D...A [Å]	∠ D-H...A [°]
N5-H1...N6	0.782(3)	2.247(3)	3.023(3)	171.6(3)

Wie bereits im Fall des [Ag(PCC)(MeCN)]-Komplexes beobachtet, verknüpfen zwei ATCC-Liganden zwei Silberionen in einer Ebene in einem 14-gliedrigen Ring. Der dritte nitrilkoordinierende Ligand komplexiert ein Silber in derselben Ebene, wodurch ein zweiter, 32-gliedriger Ring entsteht. Ein weiterer, 29-gliedriger Ring lässt sich formulieren, wenn man die Koordination der Aminogruppe des ATCC-Liganden mit in Betracht zieht. Die gleiche Koordination erlaubt ebenfalls die Formulierung eines kleineren, 21-gliedrigen Ringsystems, das aus drei Silberzentren und drei ATCC-Liganden in zwei benachbarten Schichten besteht (Abb. 18).

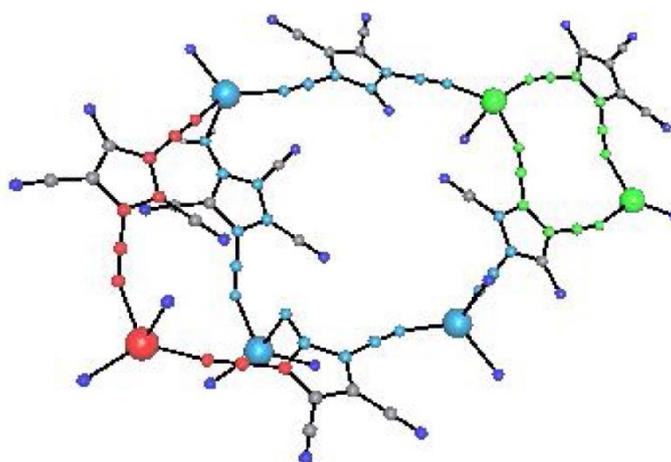


Abbildung 18. Abbildung der 14-gliedrigen (grün), 30-gliedrigen (blau) und 32-, bzw. 21-gliedrigen (rot) Ringe in [Ag(ATCC)(MeCN)].

Die Verknüpfung der benachbarten Schichten findet lediglich durch die Koordination des Silbers an die Aminogruppe des Liganden statt. Dadurch ließe sich der hohe Bindungsabstand der entsprechenden Metall-Ligand-Bindung durch sterische Einwirkungen erklären, da der Abstand zwischen den Schichten mit nur ca. 3.2 Å äußerst gering ist.

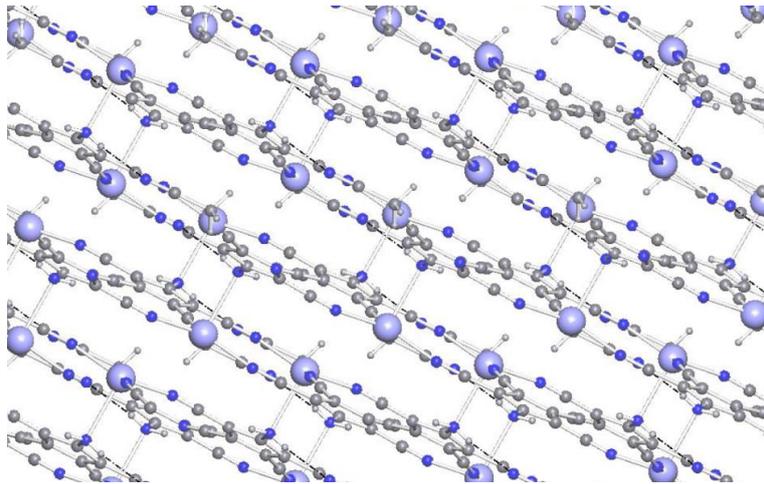


Abbildung 19. Eine Ansicht entlang der kristallographischen *b*-Achse auf die durch Aminofunktionen verknüpften Ebenen in $[Ag(ATCC)(MeCN)]$.

Die Silberionen sind über dem Ringsystem der benachbarten ATCC-Liganden in einem Abstand von 3.2 Å zentriert, was zur Ausbildung von abwechselnden Schichten entlang der kristallographischen *b*-Achse führt (Abb. 19).

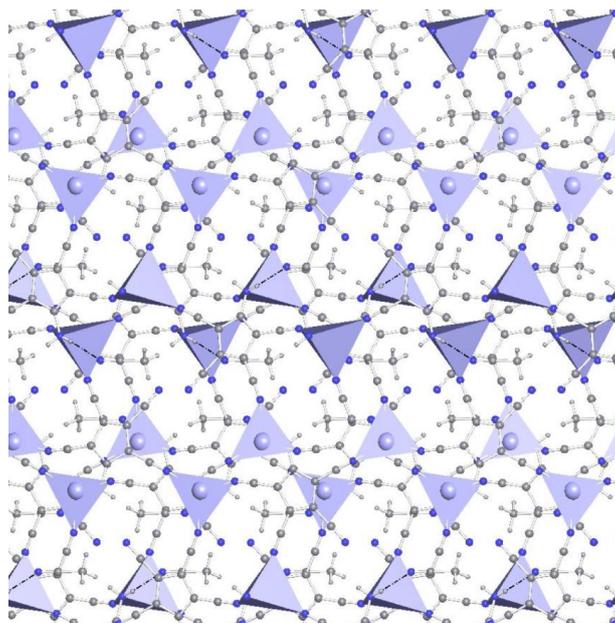


Abbildung 20. Eine Ansicht entlang der kristallographischen *c*-Achse auf die alternierenden Ebenen in $[Ag(ATCC)(MeCN)]$.

Je drei ATCC-Liganden bilden eine wellenförmige Schicht aus, die durch die leichte Verdrehung der Liganden hervorgerufen wird. Eine dreidimensionale Verknüpfung findet über die Koordination der Aminogruppe in benachbarte Schichten statt (Abb. 20).

Eine topologische Untersuchung der Struktur unter Vereinfachung des ATCC-Liganden als Node in der Struktur zeigt ein dreidimensional expandierendes und dicht gepacktes Koordinationspolymer, das einem uninodalen 4-c Netz vom crt/BCT-Typus entspricht.

Ein Festkörper-NMR Spektrum (Abb. 21, Tab. 17) bestätigt die Befunde der Flüssigkeits-NMR-spektroskopischen Analyse und zeigt ebenfalls eine Verteilung der Signale über ein weiteres Feld als in den Spektren des TCCs und PCCs. Allerdings ist das erhaltene ^{13}C -NMR Spektrum

schlecht aufgelöst, so dass eine Überlagerung mehrerer Signale, besonders im Bereich von 86.36 ppm bis 80.14 ppm, wahrscheinlich ist.

Neben dem prominenten Signal **a** des C5-Kohlenstoffs bei 148.38 ppm sind die Signale **b-g** in Dreiergruppen angeordnet. Zusätzlich existieren im Hochfeldbereich mehrere Signale, die Acetonitril als eingebautem Lösungsmittel zugeordnet werden können. Hierbei existieren die üblichen chemisch induzierten Verschiebungen des Acetonitril-Moleküls bei 118.12 ppm (**b**) und 1.75 ppm (**m**) neben einem zusätzlichen Signal bei 15.40 ppm (**l**), das aufgrund seiner Lage nicht dem Ringsystem des Liganden angerechnet werden kann. Die im Flüssigkeits-NMR-Spektrum beobachteten Signale sind hier mitunter durch koordinativen Effekten bedingten starken chemisch induzierten Verschiebungen und Aufspaltungen unterworfen, so dass sich eine genaue Zuordnung der Signale schwer gestaltet. Eine Koordination von Silber scheint zu einem starken abschirmenden Effekt zu führen. Die ungewöhnliche Gruppierung der Signale macht selbst eine Zuordnung zu den entsprechenden funktionalen Gruppen fragwürdig.

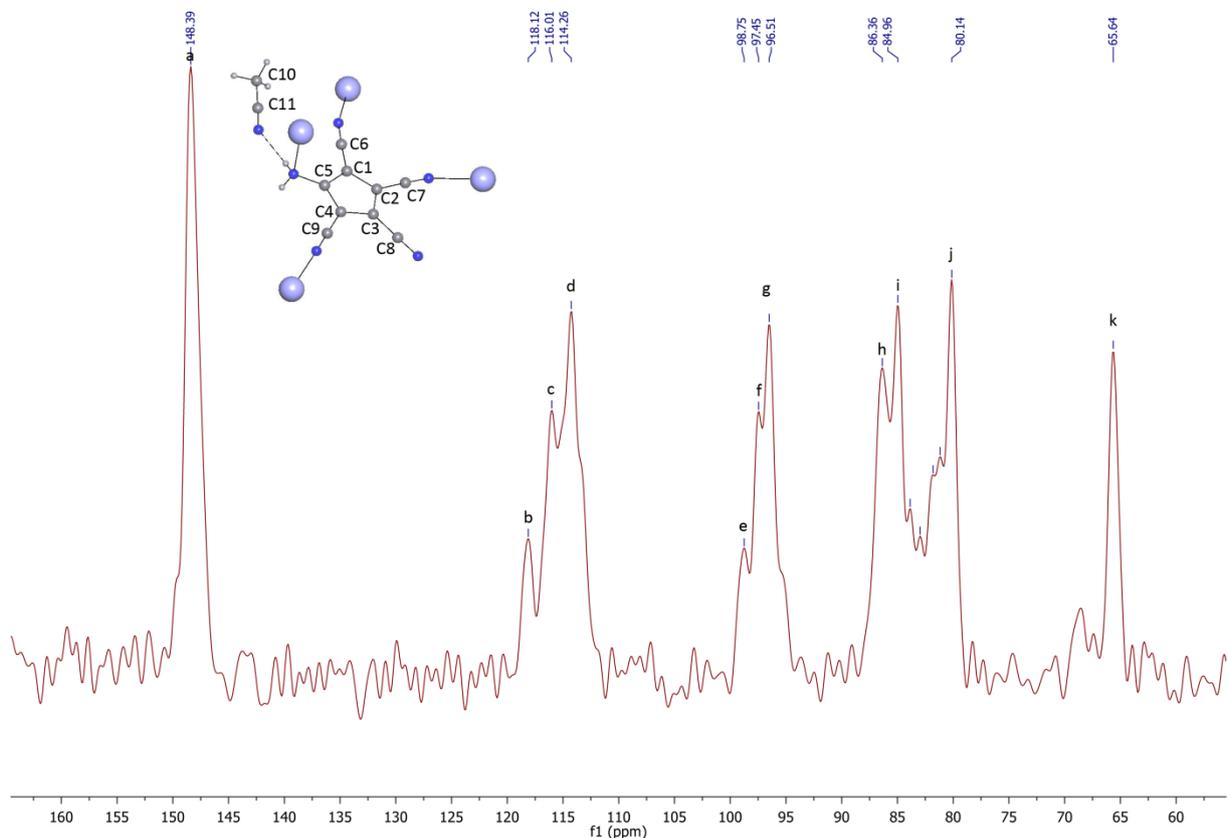


Abbildung 21. Auszug aus dem Festkörper- ^{13}C -NMR Spektrum von Silber-5-amino-1,2,3,4-tetracyanocyclopentadienid mit Signalen **a-o**.

Da ein Einkristall aus einer Umkristallisation der Verbindung aus Acetonitril/Toluol gewonnen werden konnte, kann ein Abgleich mit den Signalen des Festkörper-NMR Spektrums erfolgen. Durch die Koordination der Nitrilgruppen über drei Silberionen werden im ^{13}C -NMR Spektrum vier Nitrilsignale erwartet. Es ist daher anzunehmen, dass Signale **c,d,f** und **g** den Nitrilgruppen zugeordnet werden können. Signal **e** liegt ebenfalls im Signalbereich der Nitrilgruppen und könnte zu einem Acetonitril-Molekül gehören, was ebenfalls die Anwesenheit von Signal **l** bei 15.40 ppm erklären

würde. Im Fall der Ringkohlenstoffe C1-C4 können ebenfalls vier Signale erwartet werden. Anhand der Position zwischen den meisten verbrückenden funktionalen Gruppen wäre C1 bei einer stark Hochfeld-verschobenen Position zu erwarten, was auf Signal **k** zutreffen würde.

Tabelle 17. Signale des Festkörper ^{13}C -NMR Spektrums von Silber-5-amino-1,2,3,4-tetracyanocyclopentadienid.

^{13}C -NMR-Signale	a	b	c	d	e	f	g	h	i	j	k
chemisch induzierte Verschiebungen [ppm]	148.38	118.12	116.01	114.26	98.75	97.45	96.51	86.36	84.96	80.14	65.64
zugeordnete Kohlenstoffe des Liganden	C5-NH ₂	MeCN	-C≡N	-C≡N	MeCN	-C≡N	-C≡N	C3-CN	C2-CN	C4-CN	C1-CN

^{13}C -NMR-Signale	l	m
chemisch induzierte Verschiebungen [ppm]	15.40	1.75
zugeordnete Kohlenstoffe des Liganden	MeCN	MeCN

Der C4-Kohlenstoff sollte aufgrund seiner Nachbarschaft zu der koordinierenden Aminogruppe ebenfalls stark abgeschirmt sein, was Signal **j** entsprechen würde. Bei den Kohlenstoffen C2 und C3 ist die geringste Abschirmung zu erwarten, wodurch sie Signalen **i** im Fall von C2 und **h** im Fall des C3-Kohlenstoffs zugeordnet werden können.

Im Bereich der Ringkohlenstoffe C1-C4 sind vier weitere kleine Signale sichtbar, die nicht der Struktur zugeordnet werden können, allerdings ist es ebenso möglich, dass sie durch Überlagerungen mit dem Hintergrund entstanden sind.

2.5.3.5 Charakterisierung von Silber-1,1',2,2',3,3',4,4'-octacyanobicyclopentadiendiid (1n)

In einer massenspektrometrischen Analyse über Fast Atom Bombardement finden sich keine Signale der Verbindung. Eine Analyse mittels Matrix-unterstützter Laser-Desorption/Ionisation (MALDI) hingegen liefert ein Signal unter Detektion negativ geladener Fragmente bei $m/z = 328.1$, welches dem Radikalanion des Octacyanobicyclopentadiendiids zuzuordnen ist. Silber(I) kann unter Verwendung direkter Elektronenstoßionisation (DEI⁺) bei $m/z = 106.9$ und $m/z = 108.9$ nachgewiesen werden.

Die hohe Symmetrie der Verbindung wird im ^{13}C -Spektrum einer Flüssigkeits-NMR-spektroskopischen Untersuchung unter Verwendung von DMSO-d₆ als Lösungsmittel deutlich. Es sind nur fünf Signale erkennbar. Das Signal des verbrückenden Kohlenstoff-Atoms und seines chemischen Äquivalents ist relativ weit im Tieffeld bei 127.92 ppm zu finden. Die Signale der Kohlenstoffe der Nitrilgruppen liegen bei 115.15 ppm und 114.52 ppm. Das Signal bei 99.84 ppm kann den äußeren Kohlenstoff-Atomen und das Signal bei 96.90 ppm dem Kohlenstoff in Nachbarschaft zu der Brücke zwischen beiden Ringsystemen zugeordnet werden. Die Festlegung der Signale auf die entsprechenden Kohlenstoffe erfolgte auf Basis der entsprechenden Inkrementrechnungen zu der Verbindung.

Eine IR-spektroskopische Untersuchung über ATR zeigt eine intensive Bande bei 2218 cm^{-1} , die der Valenzschwingung der Nitrilgruppen zuzuordnen ist. Eine Signalhäufung um 1653 cm^{-1} sowie die Signale bei 1465 cm^{-1} und 1437 cm^{-1} deuten auf ein aromatisches System hin. Es kann jedoch nicht mit Sicherheit bestimmt werden, ob es sich um das Produkt oder um Toluol handelt. Im Fingerprintbereich finden sich zwei intensive Signale bei 730 cm^{-1} und 695 cm^{-1} . Sie könnten von den Deformationsschwingungen der C-H-Bindungen des aromatischen Systems von Toluol stammen, das in Folge der Umkristallisation aus MeCN/Toluol in die Struktur eingeschlossen wurde.

Die Elementaranalyse der Verbindung nach der Aufreinigung aus MeCN/Toluol zeigt eine starke Abweichung vom theoretischen Wert mit Abweichungen in Massenprozent des Kohlenstoffgehalts von -11.79% und des Stickstoffgehalts von 3.63% . Der Wasserstoff-Gehalt weicht mit -2.29% von dem theoretischen Idealwert ab. Der Anstieg des Masseanteils von Kohlenstoff und Wasserstoff bei gleichzeitigem Sinken des Stickstoffwertes deutet auf einen Rückstand von Toluol hin. Während die Aufreinigung über Säulenchromatographie wie in den restlichen Verbindungen Erfolg im Abtrennen von Nebenprodukten zeigte, führte die Verwendung des Acetonitril/Toluol-Gemischs hier anscheinend zu dem Einbau von Toluol in den Kristall. Erst eine Umkristallisation der Verbindung aus Methanol ergibt eine brauchbare Elementaranalyse, die mit der Summenformel $\text{Ag}_2\text{OCBC} \cdot 0.35\text{ MeOH} \cdot 0.05\text{ H}_2\text{O}$ korreliert und Abweichungen in Massenprozent von 0.14% des Kohlenstoff-Gehalts, 0.35% des Stickstoff-Gehalts, und 0.35% des Wasserstoff-Gehalts aufweist.

Die Verbindung kristallisiert als Zwilling aus einer Mischung von Toluol und Acetonitril in der monoklinen Raumgruppe $C 2/c$ (Abb. 22).

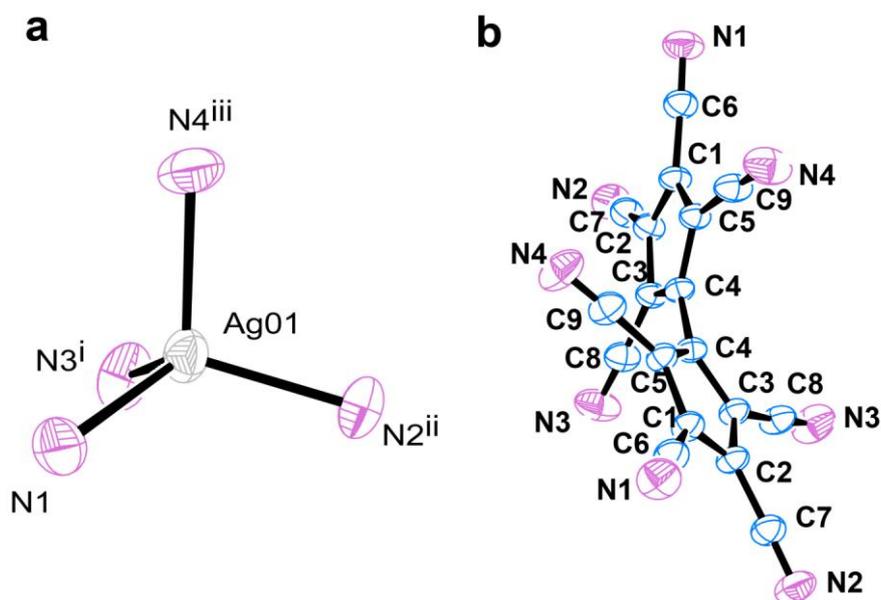


Abbildung 22. a) ORTEP-Darstellung des Koordinationspolyeders des Silber(I)-Ions in $[\text{Ag}_2(\text{OCBC})]$ inklusive Atom labeling. Symmetrie-Operationen: i: $x-1/2, -y+1.5, z-1/2$; ii: $-x+1/2, y-1/2, -z+1.5$, iii: $x+1/2, -y+1/2, z+1.5$. b) ORTEP-Darstellung des OCDC-Liganden in $[\text{Ag}_2(\text{OCBC})]$ inklusive Atom labeling.

Die Kristallstruktur enthält größere Mengen an fehlgeordnetem Toluol in ihren Hohlräumen, das in den Darstellungen im Sinne der Übersicht entfernt wurde. Der OCBC-Ligand ist drehspiegelsymmetrisch und die beiden Ringe des Liganden sind um 122.7° gegeneinander verdreht. Er koordiniert die Silberzentren des Komplexes über alle acht Nitrilfunktionen, wobei jedes Nitril zu

einem anderen Silberion verknüpft. Das Silberion selbst nimmt eine tetraedrische Konfiguration mit Bindungswinkeln von 103.5 ° bis 117.6 ° zwischen den Liganden ein (Tab. 19).

Tabelle 18. Ausgewählte Bindungslängen der Verbindung [Ag₂(OCBC)].

Bindung	Bindungslänge [Å]
N1-Ag	2.262(5)
N2-Ag	2.269(5)
N3-Ag	2.340(5)
N4-Ag	2.346(5)
C4-C4	1.460(7)
C9-N4	1.124(7)
C5-C9	1.417(7)
C6-N1	1.139(7)
C1-C6	1.411(6)
C2-C2	7.496(6)

Die Metall-Ligand-Bindungen bewegen sich in einem Bereich von 2.263 Å bis 2.347 Å, wobei eine Differenz zwischen den 1,3- und 3,5-Funktionen des Liganden auffällig ist. So sind die Bindungslängen der 3,5-Nitrilfunktionen um etwa 0.1 Å länger. Die C4-C4-Bindungslänge liegt mit 1.461 Å zwischen einer Einfach- und Doppelbindung (Tab. 18).

Tabelle 19. Ausgewählte Bindungs- und Torsionswinkel der Verbindung [Ag₂(OCBC)].

Bindung	Bindungswinkel [°]	Bindung	Torsionswinkel [°]
C6-N1-Ag	70.4(5)	C6-C1-C2-C7	3.1(9)
C7-N2-Ag	70.5(5)	C4-C4-C5-C9	7.3(9)
C8-N3-Ag	166.1(6)	C4-C4-C3-C8	6.9(9)
C9-N4-Ag	165.8(6)	C1-C5-C4-C3	0.0(6)
N1-Ag-N2	117.6(1)	C5-C4-C4-C5	-122.6(6)
N1-Ag-N3	103.5(2)		
N1-Ag-N4	111.1(2)		
N2-Ag-N4	103.5(2)		
N3-Ag-N4	111.0(2)		

Die beiden Ringsysteme des Dimers sind planar und übertreffen mit Torsionswinkeln von 0 ° sogar die aller anderen getesteten Polynitril-Liganden. Die Nitrilfunktionen sind jedoch geringfügig abgewinkelt, was auf die Tatsache zurückzuführen sein könnte, dass die koordinierten Silberzentren ober- oder unterhalb der Fläche des Ringsystems des Liganden liegen und eine Ausrichtung der Nitrile nötig machen (Abb. 23).

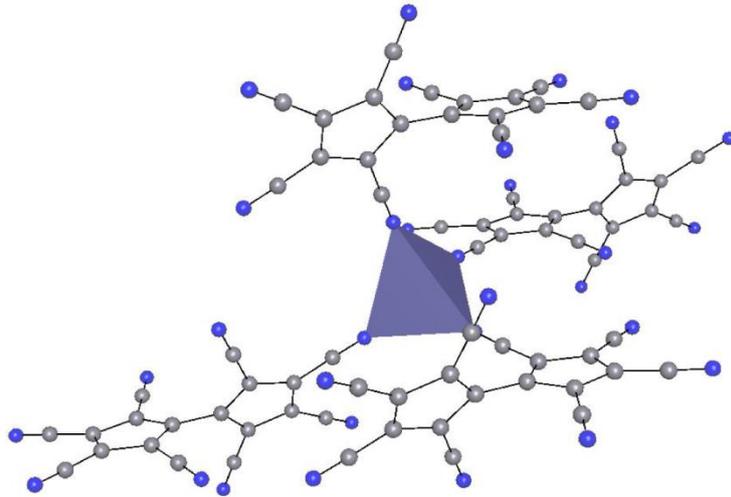


Abbildung 23. Koordinative Umgebung des Silber(I)-Ions in $[Ag_2(OCBC)]$.

Durch die aufgrund der gegeneinander verdrehten Ringsysteme mögliche dreidimensionale Vernetzung des Dimers und dessen Funktion als μ_8 -Ligand entsteht eine komplexe Gesamtstruktur. Die Ringe je zweier OCBC-Liganden koordinieren vier Silberzentren in einem 14-gliedrigen Ring über ihre 1,5- und 2,3-Nitrilfunktionen, der auch schon in vorherigen Systemen beobachtet wurde. Zusätzlich folgt eine Koordination von vier Silberzentren über die gesamte Länge des Dimers mit den 1,3'-, beziehungsweise 2,5'-Funktionen des Dimers, was zur Ausbildung eines 20-gliedrigen Ringes führt. Schlussendlich erfolgt eine Koordination über drei Silberzentren mit zwei 1,2-verbrückenden und einem 1,5-verbrückenden OCBC-Liganden, die die Bildung eines 25-gliedrigen Ringsystems zur Folge hat (Abb. 24).

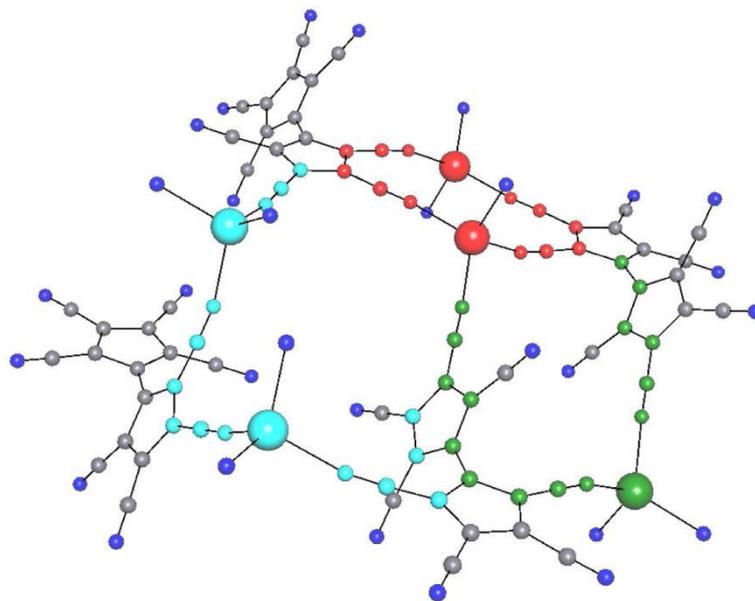


Abbildung 24. Abbildung der 14-gliedrigen (rot), 20-gliedrigen (grün) und 25-gliedrigen (blau) Ringe in $[Ag_2(OCBC)]$.

Die Struktur des Koordinationspolymers expandiert, nicht zuletzt aufgrund der verdrehten Ringsysteme des OCBC-Liganden, dreidimensional, wobei sich Ligand und Metallzentrum entlang der kristallographischen *b*-Achse stapeln. Der Abstand zwischen den Ringsystemen des OCBC-Liganden beträgt hier 7.497 Å, was die Anwesenheit von π - π -Wechselwirkungen zwischen den Liganden ausschließt

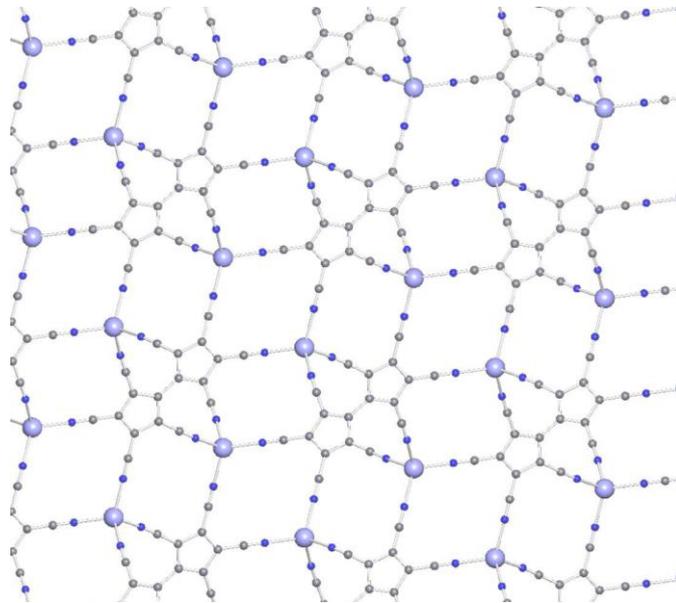


Abbildung 25. Ein Blick entlang der kristallographischen *b*-Achse in $[Ag_2(OCBC)]$, das die gestapelten Liganden zeigt.

Der OCBC-Ligand agiert bei der Verknüpfung von Metallzentren als eine Art „Leiter“, indem er vier verschiedene Schichten verbindet, was gut durch einen Blick entlang der kristallographischen *a*-Achse beobachtet werden kann, an der sich Flächen von $[Ag_2(OCBC)]$ -Einheiten fortsetzen (Abb. 25, 26).

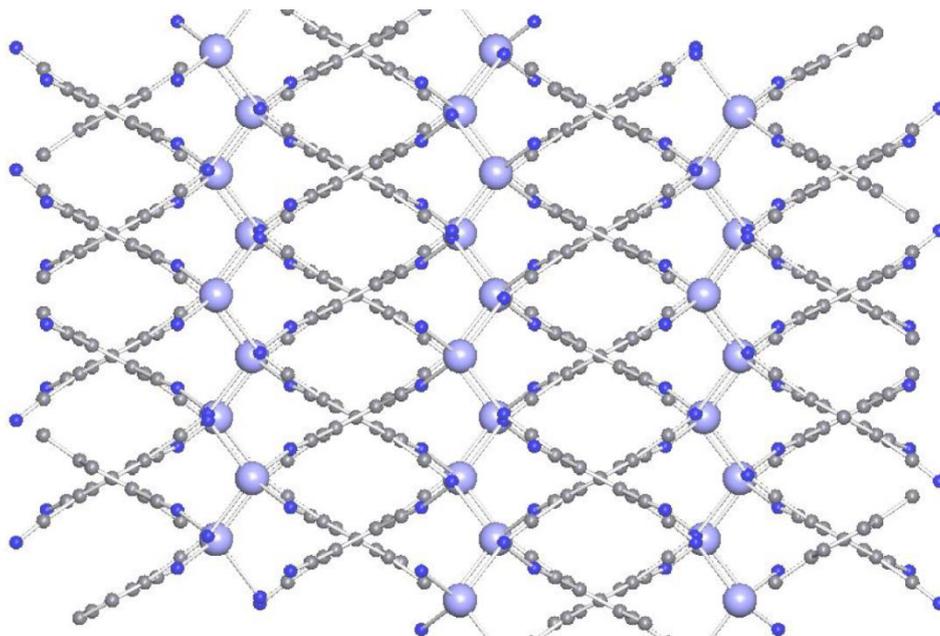


Abbildung 26. Ein Blick entlang der kristallographischen *a*-Achse in $[Ag_2(OCBC)]$.

Dies führt zur Ausbildung alternierender Schichtstrukturen in einer zweiperiodischen Folge parallel zu der kristallographischen a -Achse.

Eine topologische Untersuchung unter Entfernung des Lösungsmittels und Vereinfachung des OCBC-Liganden zu einem Nodus zeigt ein 3D-Koordinationspolymer mit einem binodalen 4,8-c Netz des Typs alb-4, 8-Fddd.

Zudem besitzt die Struktur Poren, die in diesem Fall Toluol als Gastmolekül enthalten, das in der Einkristallstruktur als diffuse Elektronendichte sichtbar ist.

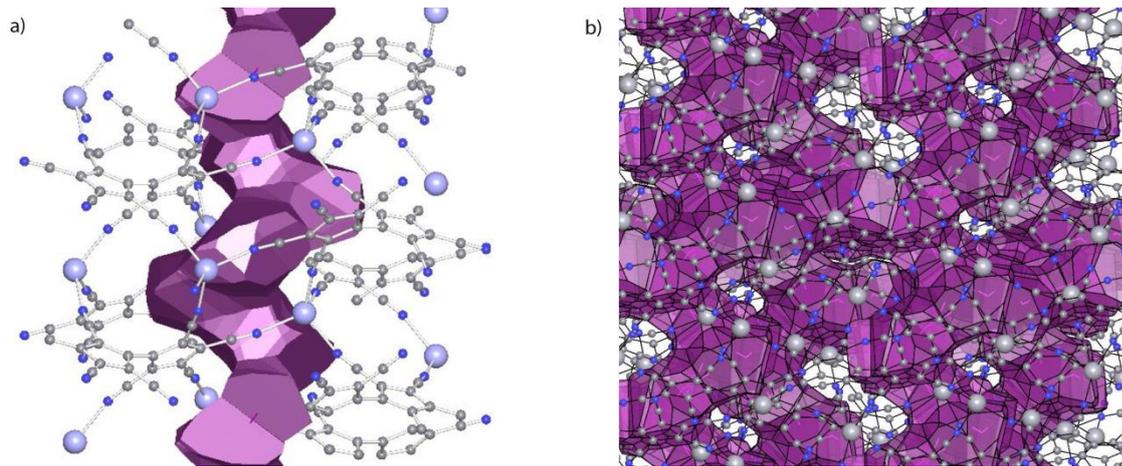


Abbildung 27. a) Ein Blick entlang der kristallographischen a -Achse auf eine der Poren (violett) in $[Ag_2(OCBC)]$. b) Die gleiche Ansicht unter Einbeziehung der orthogonalen Hohlräume, die zu einer zweidimensionalen Porenstruktur führen.

Wird das Toluol von der Rechnung ausgeschlossen, lässt sich ein Porendurchmesser von 5.88 \AA am Flaschenhals der Struktur errechnen, während mit der Anwesenheit des Gastmoleküls mit einem kritischen Durchmesser von 6.7 \AA ^[66] nur ein Durchmesser von 3.0 \AA verbleibt. Eine Berechnung der lösungsmittelzugänglichen Hohlräume der Struktur nach Entfernung der Gastmoleküle zeigt ein Volumen von 1664.1 \AA^3 pro Elementarzelle, was einem Anteil am Zellvolumen von 55.9% entspricht (Abb. 27).

Dies lässt sich durch die Struktur der Poren erklären, die sich in einem zweidimensionalen Netzwerk durch die Struktur ziehen. Eine helikale Pore zieht sich parallel der kristallographischen b -Achse durch die Verbindung, indem sie die Hohlräume der alternierenden Schichten nutzt. Orthogonal dazu laufen Hohlräume, die sich mit den Poren der b -Achse kreuzen und ein komplexes zweidimensionales Netzwerk an Hohlraumstrukturen erschaffen.

2.6 Synthese und Charakterisierung der Komplexverbindungen von Pentacyanocyclopentadienid, Tetracyanocyclopentadienid, 5-Nitro- und 5-Amino-1,2,3,4-tetracyanocyclopentadienid

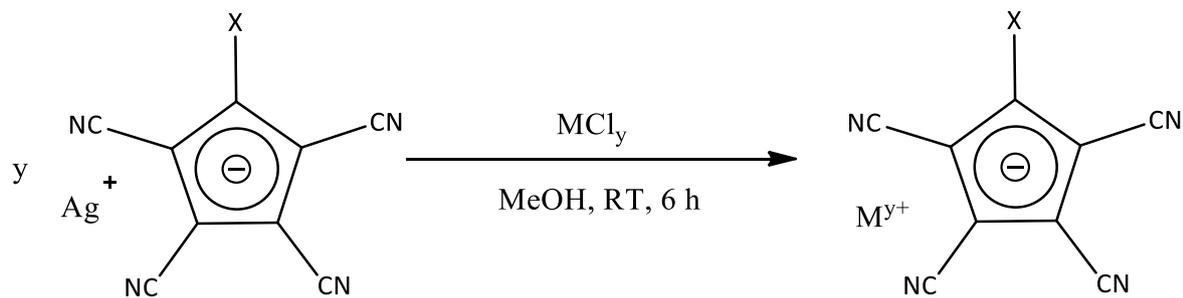
2.6.1 Allgemeines

Eine tiefere Untersuchung zu der Stabilität der Verbindungen des PCC-Liganden, die in Abschnitt 3 eingehend diskutiert wird, zeigte, dass die Stabilität des organischen Liganden unter hohen Drücken und Temperaturen, wie sie vor allem im Rahmen von Solvothermalreaktionen zu finden sind, nur im Fall der Hauptgruppenmetalle gewährleistet war, während Übergangsmetallkomplexe Anzeichen von Zersetzungsreaktionen des Ringsystems zeigten. Um mögliche Nebenreaktionen durch die oft katalytisch aktiven Übergangsmetalle zu verringern, wurden deshalb Reaktionsbedingungen gewählt, die eine Umsetzung bei Raumtemperatur ermöglichen. Während die Darstellung der Verbindungen dadurch sehr vereinfacht wird und ohne Probleme verläuft, erwies sich die anschließende Charakterisierung besonders der Übergangsmetallkomplexe der Liganden als kompliziert. NMR-spektroskopische Untersuchungen in Lösungsmitteln zeigten oft nur die Signale des unkoordinierten Liganden und Spektren von Festkörper-¹³C-NMR-Analysen waren aufgrund der langen Messzeiten bei Liganden ohne die Möglichkeit der Kreuzkopplung mit Protonenspektren, beziehungsweise dem oft inhärenten Paramagnetismus der Verbindungen, selten möglich. IR-spektroskopische Untersuchungen zeigten aufgrund der schwachen Koordination der Liganden in den seltensten Fällen eine Verschiebung oder Aufspaltung der Banden und massenspektrometrische Analysen zeigten zwar oft Fragmente der Komplexverbindungen, aber ohne Spuren der Coliganden, die in den Kristallstrukturen der Verbindungen sichtbar sind, so dass ein Schluss auf die Struktur der Komplexe nur sehr begrenzt möglich ist. Die Präsenz höhermolekularer Fragmente in massenspektrometrischen Untersuchungen über FAB oder MALDI scheint allerdings häufig mit einem hohen Vernetzungsgrad der polymeren Struktur einherzugehen. Elementaranalytische und Atomabsorptionsspektrometrische Methoden sind hilfreich in der Bestätigung einer erfolgreichen Umsetzung und lassen einen Schluss auf die Koordinationssphäre des Zentralmetalls zu, geben aber keinen kompletten Aufschluss über die dreidimensionale Struktur der Verbindung. Dazu kommt, dass die Elementaranalytik einiger Ligandensysteme bei Umsetzungen mit Übergangsmetallverbindungen unstimulierende Ergebnisse lieferte, die sich mit Gastmolekülen allein nicht erklären lassen. Letztendlich war eine Einkristallstrukturanalyse oft der einzige Weg, um die Verbindung komplett zu charakterisieren.

2.6.2 Darstellung der Komplexverbindungen der Polynitrilverbindungen

Die Synthese der Komplexverbindungen kann über eine einfache Salzmetathese mit den entsprechenden Metallchloriden bei Raumtemperatur erreicht werden (Schema 29). Das entstehende Silberchlorid kann durch Filtration abgetrennt werden, so dass in Lösung nur noch das gewünschte Produkt vorliegt, das durch ein Entfernen des Lösungsmittels oder durch die Zugabe von DCM oder Ether isoliert werden kann. Die verwendete Methode bedeutet allerdings auch, dass

Salzmetathesereaktionen nur möglich sind, wenn die Metallchloride der Reaktanden eine bessere Löslichkeit als das entstehende Silberchlorid aufweisen.



Schema 29. Synthese der Komplexverbindungen aus dem Silbersalz der Liganden. $X = \text{CN}, \text{H}, \text{NO}_2, \text{NH}_2$.

Dies schließt viele der schwereren 4d-Übergangsmetallchloride und alle 5d-Übergangsmetalle von der Synthese aus. So waren zum Beispiel Reaktionen mit Iridium, Palladium oder Platin nicht möglich, und selbst wenn Komplexe mit Coliganden verwendet wurden, die die Löslichkeit der Metallchloride erhöhen, konnten nach Ablauf der Reaktionszeit nur die Edukte isoliert werden.

Eine Abweichung von dem beschriebenen Syntheseweg musste im Fall der Cu(I)-Verbindungen in Betracht gezogen werden, die aufgrund des Löslichkeitsverhaltens des Cu(I)-Salzes entweder aus Acetonitril, oder einer MeOH/Et₂O-Mischung dargestellt wurden.

2.6.3 Charakterisierung der Komplexverbindungen von Pentacyanocyclopentadienid

Viele der Komplexverbindungen des PCCs wurden bereits im Rahmen der Masterarbeit teilweise charakterisiert,^[67] aufgrund von neuen Ergebnissen und dem Hinzuziehen neuer Analytikmethoden sollen hier allerdings einige alte Charakterisierungen miteinbezogen werden. Wie auch bei den anderen Ligandensystemen konnten in Flüssigkeits-NMR-spektroskopischen Untersuchungen von Komplexen mit PCC-Liganden nur die isolierten Liganden beobachtet werden. Festkörper-NMR Spektroskopie konnte im Fall der PCC-Liganden ebenfalls nicht angewendet werden, da die Abwesenheit von Protonen im Ligandensystem zu unrealistischen Messzeiten führt.

IR-spektroskopische Untersuchungen an den Komplexverbindungen des PCCs wurden bereits im Rahmen der Masterarbeit durchgeführt und zeigten zwischen den Metallkomplexen lediglich Unterschiede in den Intensitäten der relevanten Banden. Eine Verschiebung oder Aufspaltung der Banden konnte nicht beobachtet werden. Dies ist auch bei den neu synthetisierten Verbindungen der Fall, so dass eine Charakterisierung über diese Methode hier nicht weiter diskutiert werden soll.

2.6.3.1 Charakterisierung von Li(μ₃-PCC)(H₂O) (2a)

Das Produkt weist eine sehr gute Löslichkeit in Alkoholen auf und kann auch durch die Zugabe von Diethylether nicht ausgefällt werden. Stattdessen muss die Lösung stark eingeeengt und mit DCM versetzt werden, um das Produkt zu isolieren.

Eine erfolgreiche Synthese lässt sich über die Fragmente des Produkts im Massenspektrum (FAB) bestätigen. Neben dem Signal des Liganden im FAB-Spektrum bei $m/z = 190.2$ lassen sich Fragmente beobachten, die $\text{Li}(\text{PCC})_2^-$ bei $m/z = 387.3$ zugeordnet werden können. Auch positiv geladene Fragmente sind in FAB^+ in Form von $\text{Li}_2(\text{PCC})^+$ bei $m/z = 204.2$ sichtbar.

Eine Elementaranalyse des aus Methanol erhaltenen Produkts in Pulverform zeigt eine Übereinstimmung mit einer Stöchiometrie von $\text{Li}(\mu_3\text{-PCC})(\text{H}_2\text{O})$ und zeigt Abweichungen in Massenprozent des Kohlenstoff-Gehalts von 0.40 %, des Stickstoff-Gehalts von -0.53 % und des Wasserstoff-Gehalts von 0.02 %.

Kristalle der Verbindung lassen sich über eine Umkristallisation aus MeOH erhalten, zeigen allerdings keine Spuren des verwendeten Lösungsmittels. $\text{Li}(\mu_3\text{-PCC})(\text{H}_2\text{O})$ kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe Pnma (Abb. 28).

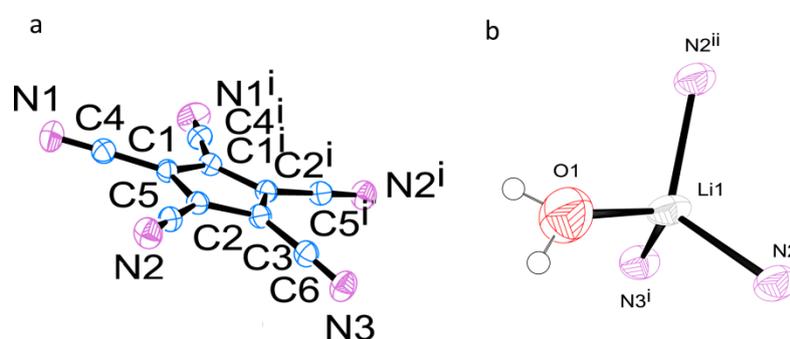


Abbildung 28. a) Der PCC-Ligand in $\text{Li}(\mu_3\text{-PCC})(\text{H}_2\text{O})$ inklusive Atom labelling. Symmetrie-Operatoren: $i: x, -y+1/2, z$. b) Das Lithium-Ion in $\text{Li}(\mu_3\text{-PCC})(\text{H}_2\text{O})$ inklusive seines Koordinationspolyeders mit Atom labelling. Symmetrie-Operatoren: $i: -x+3, y-1/2, -z+1$; $ii: x, -y-1/2, z$.

Die asymmetrische Einheit besteht aus einem Lithium-Ion, einem H_2O -Molekül und einem $[\text{C}_3(\text{CN})_3]$ -Fragment des PCC-Liganden. Ein Lithium-Ion wird dabei von drei Nitrilgruppen unterschiedlicher PCC-Liganden und einem H_2O -Molekül koordiniert. Die Kristallstruktur bildet ein eindimensionales Koordinationpolymer des Leiter-Typs aus. Während die PCC-Liganden parallel in einer Ebene liegen, alternieren die Lithium-Ionen über und unter dieser Ebene, wobei die koordinierenden H_2O -Moleküle jeweils die Unter- oder Oberseite der Kettenstruktur begrenzen. Zwei PCC-Liganden verbrücken zwei Lithium-Zentren über ihre 1,2-Positionen und schließen einen 14-gliedrigen Ring (Abb. 29).

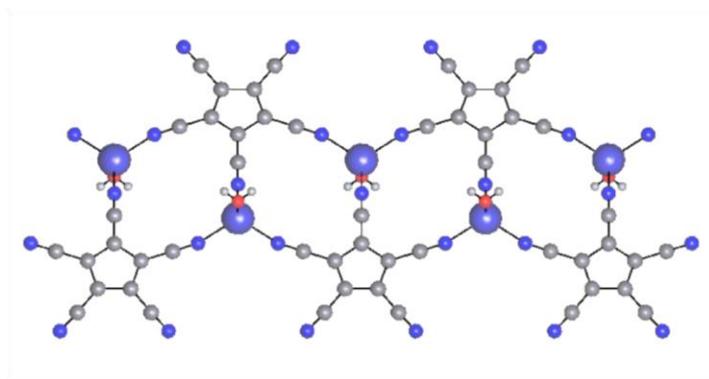


Abbildung 29. Eine Ansicht entlang der kristallographischen c -Achse auf die unendlichen Ketten von $\text{Li}(\mu_3\text{-PCC})(\text{H}_2\text{O})$.

Tabelle 20. Ausgewählte Bindungslängen der Verbindung $\text{Li}(\mu_3\text{-PCC})(\text{H}_2\text{O})$.

Bindung	Bindungslänge [Å]
N2-Li	2.019(1)
N3-Li	2.048(1)
C5-N2	1.143(1)
C2-C5	1.418(1)
C6-N3	1.142(1)
C3-C6	1.423(1)

Die N-Li-Bindungsabstände unterscheiden sich um 0.03 Å, wobei die N3-Li-Bindung mit 2.05 Å geringfügig länger ausfällt. Die Koordinationsumgebung des Lithium-Ions ist mit Bindungswinkeln von 109.0° zwischen den Nitrilen des Systems und 105.4° zwischen den Nitril- und H₂O-Liganden tetraedrisch (Tab. 20, 21).

Tabelle 21. Ausgewählte Bindungs- und Torsionswinkel der Verbindung $\text{Li}(\mu_3\text{-PCC})(\text{H}_2\text{O})$.

Bindung	Bindungswinkel [°]	Bindung	Torsionswinkel [°]
C5-N2-Li	161.3(1)	C5-C3-C2-C6	6.8(4)
C6-N3-Li	168.7(1)	C1-C2-C3-C2	-0.7(3)
N2-Li-N2	114.6(4)		
N2-Li-N3	109.0(4)		
N2-Li-O1	105.4(4)		

Die Bindung eines tetraedrisch koordinierten Lithium-Ions an drei Nitrilgruppen und einen H₂O-Liganden ist nicht literaturbekannt, allerdings können mehrere Literaturbeispiele gefunden werden, die nicht nur eine Chelatbindung durch Pentamethyldiethylentriamin,^[68] sondern auch eine Koordination des Lithiumzentrums durch drei Aminliganden und eine H₂O-Gruppe enthalten.^[69]

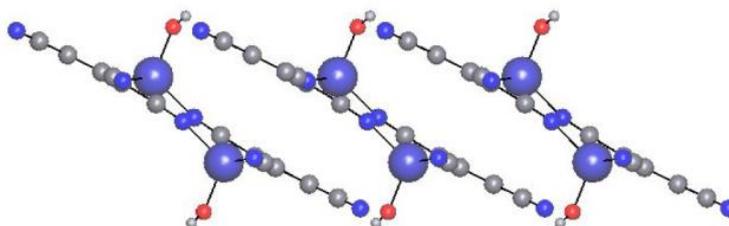


Abbildung 30. Eine Ansicht entlang der kristallographischen *b*-Achse auf die Wasserstoff-Brückenbindungen zwischen unendlichen Ketten von $\text{Li}(\mu_3\text{-PCC})(\text{H}_2\text{O})$.

Tabelle 22. Wasserstoff-Brückenbindungen der Verbindung $\text{Li}(\mu_3\text{-PCC})(\text{H}_2\text{O})$.

D-H...A	D-H [Å]	H...A [Å]	D...A [Å]	∠ D-H...A [°]
O1-H1B...N1	0.823(3)	2.489(3)	3.113(3)	133.4(3)

Benachbarte Ketten werden entlang der *c*-Achse durch Wasserstoff-Brückenbindungen zwischen den H₂O-Molekülen und den verbleibenden, nicht an koordinativen Bindungen beteiligten Nitrilen der PCC-Einheit zu Schichten verknüpft, die parallel der kristallographischen *b*-Achse über koordinative

Bindungen und parallel der *c*-Achse über Wasserstoff-Brückenbindungen aufgespannt werden (Abb. 30, Tab. 22). Wasserstoff-Brückenbindungen zwischen den alternierenden Schichten existieren nicht, so dass ein eindimensionales Koordinationspolymer entsteht, das durch Wasserstoff-Brückenbindungen in eine zweidimensionale Gesamtstruktur von parallelen, alternierenden Schichten überführt wird (Abb. 31).

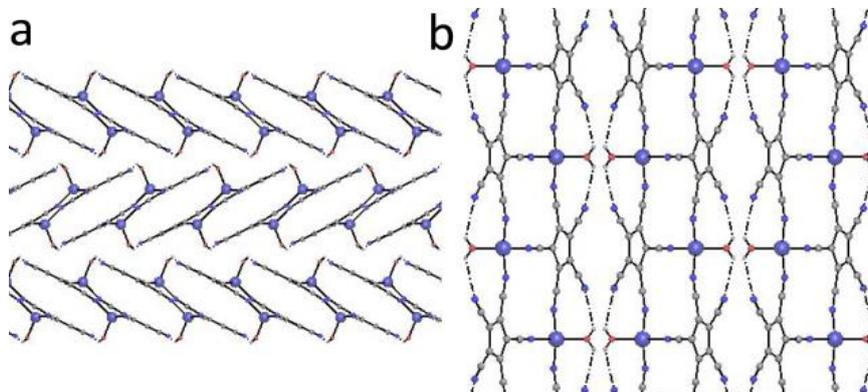


Abbildung 31. a) Eine Ansicht entlang der kristallographischen *b*-Achse auf drei Ebenen der Wasserstoff-Brückengebundenen zweidimensionalen Gitterstruktur von $\text{Li}(\mu_3\text{-PCC})(\text{H}_2\text{O})$. b) Die gleichen Ebenen, betrachtet entlang der kristallographischen *a*-Achse, die die unendlichen Bänder von $\text{Li}(\mu_3\text{-PCC})(\text{H}_2\text{O})$ zeigen.

2.6.3.2 Charakterisierung von $\text{Na}(\mu_4\text{-PCC})(\mu_2\text{-MeOH})$ (2b)

Eine massenspektrometrische Untersuchung (FAB) zeigt eine Vielzahl an Signalen positiv und negativ geladener Fragmente, die auf eine erfolgreiche Darstellung hindeuten. So können unter Detektion positiv geladener Ionen bei $m/z = 236.2$ und $m/z = 449.0$ Signale der Fragmente von $\text{Na}_2(\text{PCC})^+$ und $\text{Na}_3(\text{PCC})_2^+$ identifiziert werden, während im FAB^- -Spektrum mit $m/z = 403.5$ für $\text{Na}(\text{PCC})_2^-$ und $m/z = 616.6$ für $\text{Na}_2(\text{PCC})_3^-$ zwei negativ geladene Fragmente vorhanden sind.

Ein Einkristall kann durch Umkristallisation aus Methanol erhalten werden.

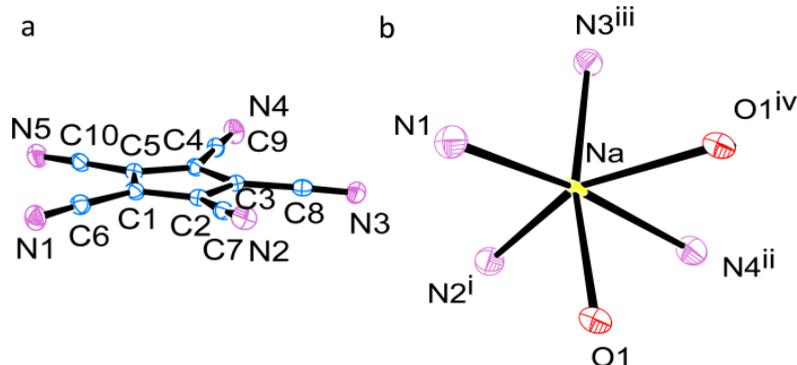


Abbildung 32. a) Der PCC-Ligand in $\text{Na}(\mu_4\text{-PCC})(\mu_2\text{-MeOH})$ inklusive Atom labelling. b) Das Natrium-Ion von $\text{Na}(\mu_4\text{-PCC})(\mu_2\text{-MeOH})$ inklusive der koordinativen Umgebung und Atom labelling. Symmetrie-Operatoren: i: x, y, z ; ii: $x-1, y-1, z-1$; iii: $x, y-1, z-1$; iv: $-x, -y-1, -z$.

Die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe *P*-1. Die asymmetrische Einheit enthält ein Natrium-Ion, ein PCC-Anion und ein Methanol-Molekül. Die Verbindung ist hoch vernetzt und enthält nur Brückenliganden (Abb. 32).

Tabelle 23. Ausgewählte Bindungslängen der Verbindung $\text{Na}(\mu_4\text{-PCC})(\mu_2\text{-MeOH})$.

Bindung	Bindungslänge [Å]
Na1-N1	2.460(1)
Na1-N2	2.440(1)
Na1-N3	2.592(1)
Na1-N4	2.473(1)
Na1-O1	2.398(1)
Na1-O1	2.462(1)

Jedes Natrium-Ion wird von vier unterschiedlichen PCC-Liganden koordiniert. Zwei verbrückende MeOH-Liganden komplettieren die oktaedrische Koordinationsumgebung, indem sie zwei benachbarte Natrium-Ionen verknüpfen (Abb. 33). Der Bindungsabstand der N-Na-Interaktionen unterscheidet sich für jedes der vier koordinierenden Nitrile und beträgt zwischen 2.41 Å bis 2.59 Å, während die N3-Na-Bindungen den längsten Abstand besitzen (Tab. 23).

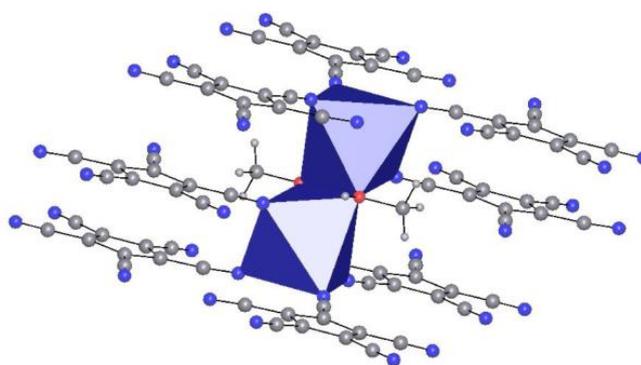


Abbildung 33. Ein Überblick über den Koordinationspolyeder zweier verbrückter Natrium-Ionen in $\text{Na}(\mu_4\text{-PCC})(\mu_2\text{-MeOH})$.

Tabelle 24. Ausgewählte Bindungs- und Torsionswinkel der Verbindung $\text{Na}(\mu_4\text{-PCC})(\mu_2\text{-MeOH})$.

Bindung	Bindungswinkel [°]	Bindung	Torsionswinkel [°]
Na1-N1-C6	149.4(2)	C8-C3-C4-C9	5.6(3)
Na1-N2-C7	150.9(2)	C7-C2-C3-C8	-6.6(3)
Na1-N3-C8	153.1(2)	C7-C2-C1-C6	10.1(3)
Na1-N5-C10	156.9(2)	C6-C1-C5-C10	-9.8(3)
Na1-O1-C18	116.8(1)	C9-C4-C5-C10	0.8(3)
Na1-O1-C18	123.5(1)	C3-C2-C1-C5	0.3(3)

Die Bindungslängen der N1/2/4-Na-Interaktionen zeigen mit 2.44 Å bis 2.47 Å nur geringfügige Abweichungen. Die Bindungswinkel zwischen den Nitrilen bewegen sich im Rahmen von 80.7 ° für die N2-Na-N3-Winkel bis zu 99.2 ° im Fall des N1-Na-N4-Winkels, was zu einer verzerrten oktaedrischen Umgebung um das zentrale Natrium-Ion führt. Die CN-Na-Bindungswinkel der koordinierenden Nitrilgruppen auf das Natriumion sind mit 149.4° für Na1-N1-C6 bis zu 156.9° für Na-N5-C10 nicht stark gerichtet (Tab. 24).

Tabelle 25. Wasserstoff-Brückenbindungen der Verbindung $\text{Na}(\mu_4\text{-PCC})(\mu_2\text{-MeOH})$.

D–H···A	D–H [Å]	H···A [Å]	D···A [Å]	∠ D–H···A [°]
O1–H1–N3	0.92(3)	2.08(3)	2.913(2)	150(3)

Eine sauerstoff-vermittelte Brückenbindung zwischen Natrium-Ionen ist ein literaturbekanntes Muster, das in einer Vielzahl von Verbindungen auftritt,^[70] eine ähnliche Struktur, in der eine Nitrilkoordination des Natrium-Ions vorliegt, wird allerdings nicht erwähnt. Auch in Verbindung mit N-Liganden im Allgemeinen gibt es wenige Beispiele, die die Präsenz von μ_2 -Sauerstoffen zeigen.^[71]

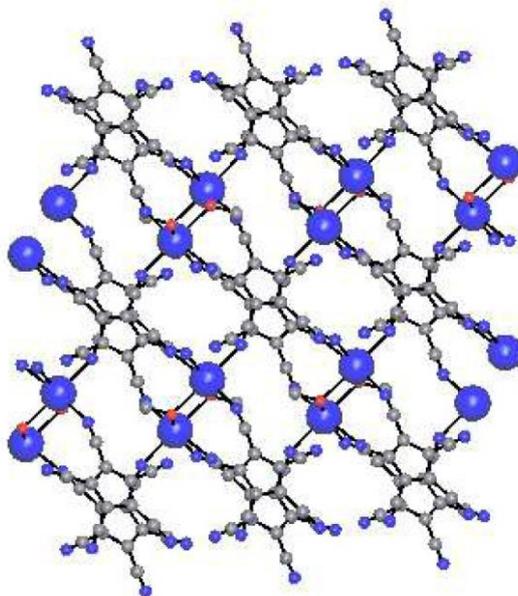


Abbildung 34. Ein Blick entlang der kristallographischen b-Achse auf die alternierenden Ebenen in $\text{Na}(\mu_4\text{-PCC})(\mu_2\text{-MeOH})$.

Die PCC-Einheiten bilden zwei Schichten parallel der kristallographischen a-Achse in einem Abstand von 4.05 Å aus, in dem PCC-Liganden gegeneinander verschoben sind und verbinden Natrium-Ionen über und unter der Ebene, wobei ein 14-gliedriger Ring entsteht (Abb. 34). MeOH-Liganden, die als

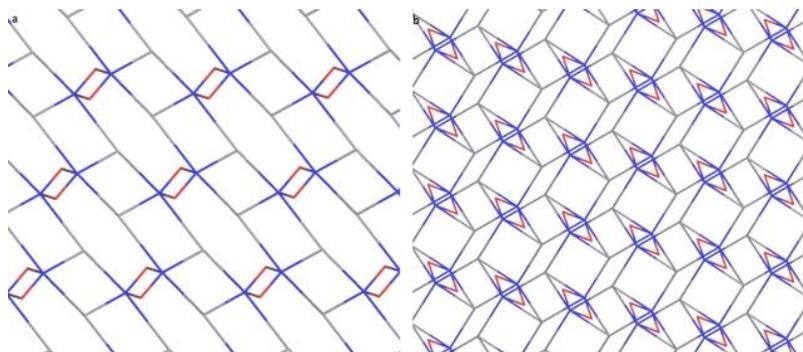


Abbildung 35. a) Ein Blick entlang der kristallographischen a-Achse, die die Valenzbindungen in einem vereinfachten Netz von $\text{Na}(\mu_4\text{-PCC})(\mu_2\text{-MeOH})$ zeigt. b) Das gleiche vereinfachte Netz, betrachtet entlang der kristallographischen c-Achse. Blau: Natrium-Ionen; rot: MeOH-Moleküle; grau: PCC-Liganden.

μ_2 -verbrückende Liganden für zwei Natrium-Ionen agieren, verknüpfen die Struktur entlang der kristallographischen c-Achse weiter und führen zur Ausbildung einer trinodalen 2,4,6-c-Netz-Gitterstruktur eines bisher in den RCSR-Datenbanken nicht erwähnten topologischen Typs (Abb. 35).

Zusätzlich zu den Valenzbindungen existieren Wasserstoff-Brückenbindungen zwischen den MeOH-Liganden und dem verbleibenden, nicht an koordinativen Bindungen beteiligten Nitril der PCC-Einheit, die Ebenen durch O1-H-N3-Interaktionen verknüpft (Tab. 25).

2.6.3.3 Charakterisierung von $K(\mu_6\text{-PCC})$ (2c)

Eine massenspektrometrische Untersuchung über FAB zeigt den negativ geladenen PCC-Ring bei $m/z=190.3$ neben zusätzlichen Signalen, die $K(\text{PCC})_2^-$ bei $m/z= 419.4$ und $K_2(\text{PCC})_3^-$ bei $m/z= 648.5$ zugeordnet werden können.

Die IR-spektroskopische Analyse (ATR) deckt sich weitestgehend mit den Ergebnissen von Wright *et al.* und zeigt überlagernde Banden bei 2244 cm^{-1} und 2219 cm^{-1} , die den Nitrilschwingungen zuzuordnen sind. Zusätzlich ist eine Bande bei 2298 cm^{-1} sichtbar, die von Wright nicht erwähnt wird. Signale bei 1706 cm^{-1} sind den Streckschwingungen der Kohlenstoffbindungen zuzuordnen und eine breite Bande bei 3605 cm^{-1} deutet auf die Anwesenheit von Wasser hin.

Eine Elementaranalyse der Verbindung zeigt eine grobe Übereinstimmung mit den Idealwerten einer Stöchiometrie von $K(\text{PCC}) \cdot 0.2\text{ MeOH}$. Massenprozent von Kohlenstoff-Gehalt und Stickstoff-Gehalt weichen um 0.27 % ab. Die Analyse zeigt mit einer Abweichung von 0.20 % ebenfalls geringe Abweichungen des Wasserstoff-Gehalts an. Die Existenz von Lösungsmittelmolekülen deckt sich gut mit den IR-spektroskopischen Untersuchungen, die ebenfalls Banden von MeOH oder H_2O zeigen.

Die Verbindung wurde bereits von Wright über die Umsetzung von Et_3NHPCC mit K_2CO_3 synthetisiert und über IR-Spektroskopie, Elementaranalytik und eine Einkristallstrukturanalyse charakterisiert.^[36d] Die im Rahmen der Doktorarbeit erhaltenen Ergebnisse decken sich mit diesen Befunden, die restliche Analytik zeigt jedoch die Präsenz von Lösungsmittelmolekülen in der Verbindung.

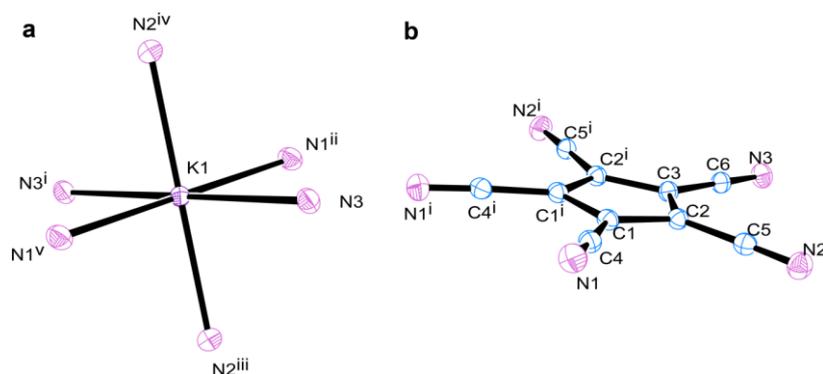


Abbildung 36. a) ORTEP-Darstellung des Koordinationspolyeders des Kalium(I)-Ions in $K(\mu_6\text{-PCC})$ inklusive Atom labeling. Symmetrie-Operatoren: i: $-x+1.5, -y+1/2, -z$; ii: $-x+1.5, y-1/2, -z+1/2$; iii: $x, -y+1, z-1/2$; iv: $x, -y+1, z-1/2$; v: $-x+1.5, y-1/2, -z+1/2$. b) ORTEP-Darstellung des PCC-Liganden in $K(\mu_6\text{-PCC})$ inklusive Atom labeling.

Die Verbindung kristallisiert aus MeOH jedoch in der gleichen Kristallstruktur, die von Wright *et al.* publiziert wurde,^[36d] ohne das verwendete Lösungsmittel zu integrieren. Das Kristallsystem ist monoklin und besitzt die Raumgruppe $C 2/c$ (Abb. 36).

Die asymmetrische Einheit besteht aus einem Kalium-Ion und einem halbierten PCC-Ring, dessen Spiegelachse auf den C3-C6-N3-Bindungen liegt. Der Kristall enthält keinerlei Lösungsmittel als

Gastmolekül und entspricht hiermit der von Wright aus Propan-2-ol/Pentan erhaltenen Struktur der Verbindung.^[36d] Das Kalium-Ion wird oktaedrisch von sechs PCC-Liganden koordiniert, wobei N3 an zwei Kaliumzentren koordiniert. Ein ähnliches Muster lässt sich in den Umsetzungen von Kalium-Ionen mit 4,5-Dicyanimidazolen finden, die ebenfalls zu einer Koordination des Kaliumzentrums über die Nitrilgruppen von sechs Liganden tendieren,^[72] was, wie auch in diesem Fall, zu der Entstehung von dreidimensionalen Koordinationspolymeren führt.

Table 26. Ausgewählte Bindungslängen der Verbindung $K(\mu_6\text{-PCC})$.

Bindung	Bindungslänge [Å]
N1-K	2.808(1)
N2-K	2.766(1)
N3-K	2.931(7)
N1-C4	1.148(2)
C1-C4	1.422(2)
N2-C5	1.148(2)
C2-C5	1.422(2)
N3-C6	1.151(2)
C3-C6	1.421(2)

Die Bindungslängen der Kalium-Ligand-Bindung bewegen sich in einem verhältnismäßig großen Bereich zwischen 2.77 Å für die N2-K-Bindung und 2.93 Å für den N3-K-Abstand (Tab. 26). Die höhere Bindungslänge der N3-K-Bindung ist höchstwahrscheinlich auf die Koordination zweier Kaliumzentren durch diese Nitrilgruppe zurückzuführen (Abb. 36).

Table 27. Ausgewählte Bindungs- und Torsionswinkel der Verbindung $K(\mu_6\text{-PCC})$.

Bindung	Bindungswinkel [°]	Bindung	Torsionswinkel [°]
C4-N1-K	133.2(9)	C4-C1-C2-C5	4.3(2)
C5-N2-K	137.9(1)	C5-C2-C3-C6	-0.8(2)
C6-N3-K	121.9(1)	C1-C2-C3-C2	-0.1(2)
N1-K-N2	93.6(3)		
N1-K-N3	77.5(4)		
N2-K-N3	81.9(4)		

Die Bindungswinkel am Kalium entspricht mit Werten zwischen 77.5° und 93.6° zwischen den Liganden des Kalium-Ions einem typischen Oktaeder. Die Nitrilgruppen sind mit CN-K-Winkeln zwischen 121.9° und 137.9° nicht stark auf das Zentralatom ausgerichtet. Die Winkel in dem Liganden zeigen dagegen keine Besonderheiten, so ist der PCC-Ring mit einem Torsionswinkel zwischen C1-C2-C3-C2 mit 0.1° planar (Tab. 27).

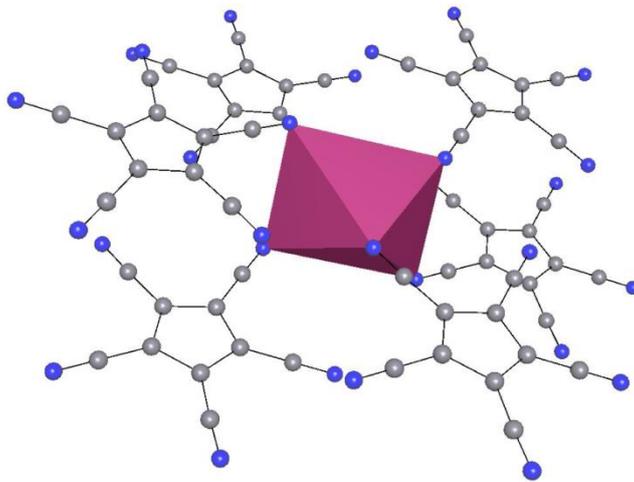


Abbildung 37. Koordinationsumgebung des Kalium-Zentrums in $K(\mu_6\text{-PCC})$.

Die PCC-Liganden ordnen sich um das Kalium-Ion an, wobei je drei der μ_6 -Liganden in der gleichen Ebene liegen (Abb. 37). Dies führt zur Ausbildung von gegeneinander verschobenen Schichten von PCC parallel der kristallographischen c -Achse, zwischen denen die Kaliumzentren lokalisiert sind. Zwei PCC-Einheiten verknüpfen dabei zwei Kalium-Ionen in zwei verschiedenen Schichten über 1,3- und 1,2-Koordination in einem 15-gliedrigen Ring. Ein zweiter, 14-gliedriger Ring wird über die Koordination des Liganden über seine 1,2-Nitrilfunktionen gebildet.

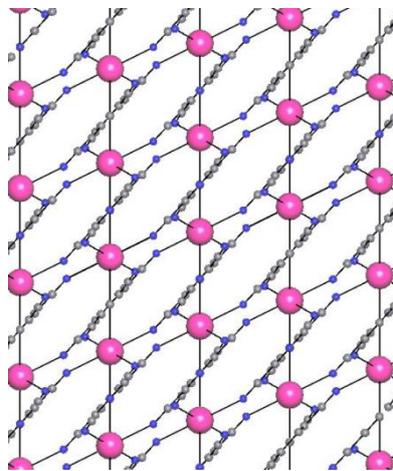


Abbildung 38. Eine Ansicht entlang der kristallographischen b -Achse, die die gegeneinander versetzten Ebenen des PCC-Liganden zeigt.

Durch die Abwesenheit von Lösungsmittelmolekülen entsteht eine sehr dicht gepackte, dreidimensionale Struktur (Abb. 38). Eine topologische Analyse zeigt ein uninodales 6-c Netz des pcu α -Po primitiv kubischen Typs der RCSR Klassifikation sqc -1.

2.6.3.4 Charakterisierung von $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6 \cdot 2 \text{H}_2\text{O} \cdot 2 \text{PCC}$ (2d)

Eine massenspektrometrische Analyse über FAB zeigt im FAB^- -Spektrum neben dem negativ geladenen Liganden bei $m/z=190.3$ auch Signale, die $\text{Mg}(\text{PCC})_3^-$ bei $m/z=594.7$ und $\text{Mg}_2(\text{PCC})_5^-$ bei $m/z=999.0$ zugeordnet werden können. Dies ist insofern interessant, als dass es sich nach der unten diskutierten Einkristallstrukturanalyse um eine monomere Verbindung zu handeln scheint, obwohl die Ergebnisse der Massenspektrometrie auf ein Koordinationspolymer hindeuten. Zwar wurde der erhaltene Einkristall aus einer Umkristallisation in MeNO_2 gewonnen, während die restliche Analytik der Darstellung in Methanol zuzuordnen ist, aber die alleinige Präsenz von H_2O -Liganden in dem System und die Ergebnisse der Elementaranalytik lassen jedoch vermuten, dass die Änderung des Lösungsmittelsystems keine Veränderung der koordinativen Umgebung der Einkristallstruktur zur Folge hatte. Das Ergebnis der Einkristallstruktur deckt sich nicht mit Befunden von Umsetzungen der Erdalkalimetalle mit Bis[(trifluoromethyl)sulfonyl]imid und Tetracyanidoborat,^[73] die polymere Strukturen zeigen.

Eine Elementaranalyse der aus MeOH dargestellten Verbindung lässt sich auf die Magnesiumverbindung als Hexahydrat mit einem zusätzlichen Molekül MeOH rechnen und zeigt Abweichungen in Massenprozent des Kohlenstoff-Gehalts von 0.38 %, Stickstoff-Gehalts von 0.11 % und Wasserstoff-Gehalts von -0.32 %. Es ist wahrscheinlich, dass bei einem Wechsel von MeOH auf MeNO_2 lediglich die Gastmoleküle ausgetauscht wurden, während die Liganden des Magnesiums in beiden Fällen aus H_2O -Molekülen bestehen.

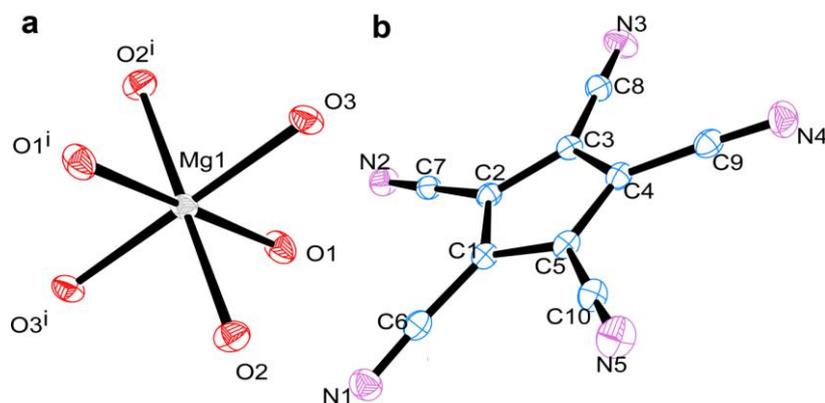


Abbildung 39. a) ORTEP-Darstellung des Koordinationspolyeders des Magnesium(II)-Ions in $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6 \cdot 2 \text{H}_2\text{O} \cdot 2 \text{PCC}$ inklusive Atom labeling. Symmetrie-Operatoren: $i: -x+1, -y, -z$. b) ORTEP-Darstellung des PCC-Liganden in $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6 \cdot 2 \text{H}_2\text{O} \cdot 2 \text{PCC}$ inklusive Atom labeling.

Der Einkristall von $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6 \cdot 2 \text{H}_2\text{O} \cdot 2 \text{PCC}$ kristallisiert in einem monoklinen Kristallsystem mit der Raumgruppe $P 2_1/c$. Man beobachtet eine monomere Struktur aus einem von sechs H_2O -Liganden oktaedrisch koordinierten Magnesium(II)-Ion und zwei PCC-Einheiten, die lediglich über Wasserstoff-Brückenbindungen stabilisiert werden (Abb. 39).

Tabelle 28. Wasserstoff-Brückenbindungen der Verbindung $Mg(H_2O)_6 \cdot 2 H_2O \cdot 2 PCC$.

D–H…A	D–H [Å]	H…A [Å]	D…A [Å]	∠ D–H…A [°]
O1-H11…O1W	0.83(3)	1.92 (3)	2.744(2)	175.2(2)
O1-H12…O2W	0.91(3)	2.03(3)	2.894(2)	157.3(2)
O2-H21…O1W	0.82(3)	1.95(3)	2.774(2)	175.1(2)
O2-H22…N4	0.89(2)	2.08(2)	2.968(2)	171.8(2)
O3-H31…O2W	0.929(2)	1.91(2)	2.822(1)	167.3(2)
O3-H32…N2	0.823(2)	2.10(2)	2.910(1)	169.9(2)
O1W-H101…N3	0.85(2)	2.06(2)	2.860(2)	158.4(2)
O1W-H102…N1	0.87(2)	2.07(2)	2.932(2)	167.3(2)
O2W-H201…N5	0.941(2)	1.93(2)	2.855(2)	168.2(2)

Die drei nicht-äquivalenten H_2O -Liganden des Magnesiumzentrums formen Wasserstoff-Brückenbindungen zu den beiden H_2O -Gastmolekülen, die in der Struktur vorliegen, wobei O2 und O3 ebenfalls die PCC-Einheit stabilisieren. Der Großteil der Wasserstoffbrückenbindungen zu den Nitrilen des PCCs findet jedoch über die freien Gastmoleküle der Verbindung statt, die O1W-H101…N3, O1W-H102…N1 und O2W-H201…N5 Interaktionen formen. Die Länge der Brückenbindungen bewegt sich zwischen 2.74 Å und 2.97 Å, wobei die Bindungen zu den Nitrilgruppen die längsten Bindungsabstände besitzen (Tab. 28).

Tabelle 29. Ausgewählte Bindungslängen der Verbindung $Mg(H_2O)_6 \cdot 2 H_2O \cdot 2 PCC$.

Bindung	Bindungslänge [Å]
O1-Mg	2.058(2)
O2-Mg	2.057(2)
O3-Mg	2.070(2)

Die Bindungslängen innerhalb des Koordinationsoktaeders liegen mit 2.06 Å, beziehungsweise 2.07 Å nahe beieinander und entsprechen den Standardbindungslängen für H_2O -Liganden an Magnesium-Ionen (Tab. 29).^[74]

2.6.3.5 Charakterisierung von $Ca(\mu_3\text{-PCC})(PCC)(H_2O)_5 \cdot H_2O$ (2e)

Die Calciumverbindung des PCCs weist, ähnlich wie die anderen Erdalkaliverbindungen des Systems, eine schlechtere Löslichkeit in Alkoholen auf als die entsprechenden Alkaliverbindungen und kann leicht über die Zugabe von unpolaren Lösungsmitteln als Feststoff erhalten werden.

Eine erfolgreiche Synthese kann über eine massenspektrometrische Analyse (FAB) nachgewiesen werden und zeigt sowohl das PCC-Anion bei $m/z=190.3$, als auch das negativ geladene Fragment von $[Ca(PCC)_3]^-$ bei $m/z=611.8$.

Eine IR-spektroskopische Untersuchung über ATR zeigt eine isolierte Bande des Nitrils bei $\nu=2200\text{ cm}^{-1}$, während eine breite Bande bei $\nu=3445\text{ cm}^{-1}$ die Präsenz von Wasser vermuten lässt. Ein Signal bei $\nu=1465\text{ cm}^{-1}$ kann dem aromatischen System des Cyclopentadienid-Rings zugeordnet werden.

Elementaranalytische Untersuchungen an dem aus MeOH dargestellten Produkt in Pulverform lassen auf eine Struktur mit der Summenformel $\text{Ca}(\text{PCC})_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ schließen, was mit den Ergebnissen vorheriger Analytik in Einklang steht. Die Abweichungen in Massenprozent von Kohlenstoff-, Stickstoff- und Wasserstoff-Gehalt betragen 0.14 %, -0.20 % und -0.22 % unter Annahme der oben genannten Zusammensetzung.

Ein Einkristall kann durch eine Umkristallisation aus MeNO_2 oder Dioxan erhalten werden, integriert allerdings lediglich H_2O als Liganden und Gastmolekül und deckt sich größtenteils mit den Befunden der Elementaranalytik des aus MeOH gewonnenen Pulvers, beinhaltet allerdings ein Lösungsmolekül weniger. Die Verbindung kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $\text{P2}_1\text{2}_1\text{2}_1$.

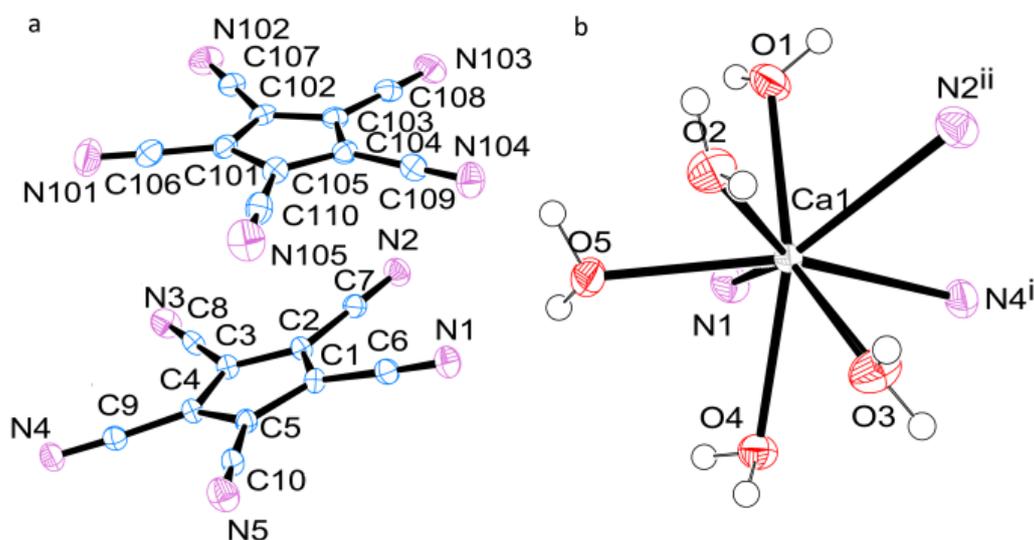


Abbildung 40. a) Die beiden nicht-äquivalenten PCC-Liganden in $\text{Ca}(\mu_3\text{-PCC})(\text{PCC})(\text{H}_2\text{O})_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ inklusive Atom labelling. b) Das Calcium-Ion in $\text{Ca}(\mu_3\text{-PCC})(\text{PCC})(\text{H}_2\text{O})_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ inklusive der koordinativen Umgebung und Atom labelling. Symmetrie-Operatoren: i: $-x+1/2, -y+1, z+1/2$; ii: $-x+1, y-1/2, -z+1/2$.

Die asymmetrische Einheit ist zusammengesetzt aus einem Calcium-Ion, zwei PCC-Liganden und sechs H_2O -Molekülen, wobei fünf davon als Liganden für das Calcium-Zentrum fungieren und eines als Gastmolekül vorliegt (Abb. 40). Eine kristallographische Analyse zeigt zwei Arten von PCC-Molekülen, von denen eines als Ligand des Calcium-Ions wirkt, während das zweite keine Valenzbindungen ausbildet und sich mit dem koordinierenden Anion in einem Abstand von 3.97 Å zwischen den planaren Ringen anlagert (Tab. 30).

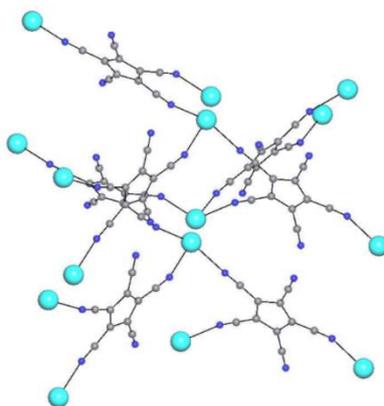


Abbildung 41. linksgängige Helix, die entlang der kristallographischen b-Achse verläuft.

Tabelle 30. Ausgewählte Bindungslängen und Abstände der Verbindung $\text{Ca}(\mu_3\text{-PCC})(\text{PCC})(\text{H}_2\text{O})_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Bindung/Abstand	Bindungslänge [Å]
N1-Ca	2.682(2)
N2-Ca	2.676(2)
N4-Ca	2.542(2)
N1-C6	1.143(2)
C1-C6	1.425(3)
N4-C9	1.144(2)
C4-C9	1.425(3)
O1-Ca	2.365(2)
O2-Ca	2.405(2)
O3-Ca	2.295(2)
O4-Ca	2.452(2)
O5-Ca	2.414(2)
C3/C102	3.968(2)

Das Calcium-Zentrum ist von einem Koordinationsdodekaeder aus drei äquivalenten PCC-Liganden und fünf H_2O -Molekülen umgeben. Die μ_3 -verbrückenden Liganden koordinieren das Calcium-Ion über ihre N1, N2, und N4-Nitrile und ziehen zwei benachbarte Flächen des Dodekaeders auf, indem N4 und O1 die innere Kante stellen. Die Bindungsabstände der CN-Ca-Interaktionen sind fast identisch, wobei die Bindungslänge des N4-Nitrils mit 2.54 Å geringfügig kleiner als die der N1- und N2-Nitrile mit 2.68 Å (Tab. 30).

Tabelle 31. Ausgewählte Bindungs- und Torsionswinkel der Verbindung $\text{Ca}(\mu_3\text{-PCC})(\text{PCC})(\text{H}_2\text{O})_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Bindung	Bindungswinkel [°]	Bindung	Torsionswinkel [°]
C6-N1-Ca	155.4(2)	C6-C1-C2-C7	2.1(3)
C7-N2-Ca	165.3(2)	C7-C2-C3-C8	-3.6(4)
C9-N4-Ca	161.0(2)	C8-C3-C4-C9	0.8(3)
N1-Ca-N2	129.9(6)	C1-C2-C3-C4	-0.4(2)
N1-Ca-N4	75.6(6)	C106-C101-C105-C110	0.7(3)
N2-Ca-N4	71.4(6)	C110-C105-C104-C109	0.2(4)
N1-Ca-O1	74.6(6)	C109-C104-C103-C108	-2.5(2)
N1-Ca-O2	138.6(6)	C101-C102-C103-C104	0.4(3)
N1-Ca-O3	139.0(6)		
N1-Ca-O4	69.1(6)		
N1-ca-O5	71.4(6)		

Die Bindungswinkel zwischen den Liganden, die die Calcium-Zentren verbrücken, betragen 75.7 ° für den N1-Ca-N4-Winkel und 71.5 ° für die N2-Ca-N4-Winkel mit einem Winkel von 130.0 ° zwischen den N1- und N2-Nitrilen (Tab. 31). Dies führt zur Entstehung eines uninodalen 3-c Netzes mit der topologischen Klassifikation eines srs SrSi_2 -Gitters.

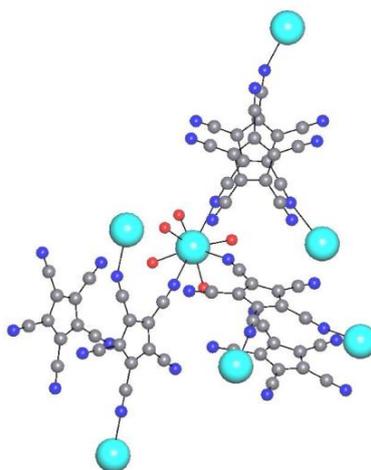


Abbildung 42. Position der PCC-Einheiten in Relation zu den Calcium-Ionen in $\text{Ca}(\mu_3\text{-PCC})(\text{PCC})(\text{H}_2\text{O})_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Ein ähnlicher Koordinationspolyeder des Calciums ist in Umsetzungen von 1,3-Dionaten und entsprechenden N-Liganden zu finden,^[75] wobei allerdings lediglich dimere Verbindungen entstehen. Auch verwandte Ligandensysteme bilden andersartige Strukturen aus, wie am Beispiel von Tricyanomethanid-Liganden verdeutlicht werden kann, die ein sechsfach nitrilkoordiniertes Calcium-Zentrum zeigen.^[76]

Tabelle 32. Wasserstoff-Brückenbindungen der Verbindung $\text{Ca}(\mu_3\text{-PCC})(\text{PCC})(\text{H}_2\text{O})_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

D-H...A	D-H [Å]	H...A [Å]	D...A [Å]	∠ D-H...A [°]
O1-H11...O4	0.90(3)	2.09(3)	2.851(2)	160(3)
O2-H21...O10	0.82(3)	2.14(4)	2.952(3)	169(3)
O2-H22...N101	0.80(4)	2.17(4)	2.938(4)	163(3)
O3-H31...N103	0.84(3)	2.13(4)	2.930(4)	160(4)
O3-H32...O10	0.74(3)	2.24(3)	2.946(3)	159(3)
O4-H41...N105	0.86(3)	1.96(3)	2.805(3)	167(3)
O4-H42...N3	0.82(3)	2.19(3)	2.946(3)	154(3)
O5-H51...N5	0.88(3)	2.00(4)	2.855(3)	165(3)

Der μ_3 -PCC-Ligand bildet verknüpfte, helikale Strukturen aus, die in zwei Richtungen entlang der kristallographischen *a*- und *b*-Achsen verlaufen, indem sie Calcium-Ionen in benachbarten Ebenen koordinieren (Abb. 43). Entlang der *a*-Achse alterniert nicht koordinierendes PCC mit dem μ_3 -PCC-Liganden und erzeugt eine gestaffelte Formation, deren Abstand von 3.97 Å und Orientierung die Präsenz von schwachen π -Wechselwirkungen zwischen den Ringen vermuten lässt (Tab. 30, Abb. 41, 42).

Die Struktur wird durch Wasserstoff-Brückenbindungen weiter verknüpft. Nicht-koordinierendes PCC formt Wasserstoff-Brückenbindungen zu den O2-, O3-, O4-, O5-H₂O-Molekülen und dem Gastmolekül über alle funktionalen Gruppen, indem es zu den H₂O-Liganden dreier Calcium-Zentren verbindet (Abb. 44, Tab. 32).

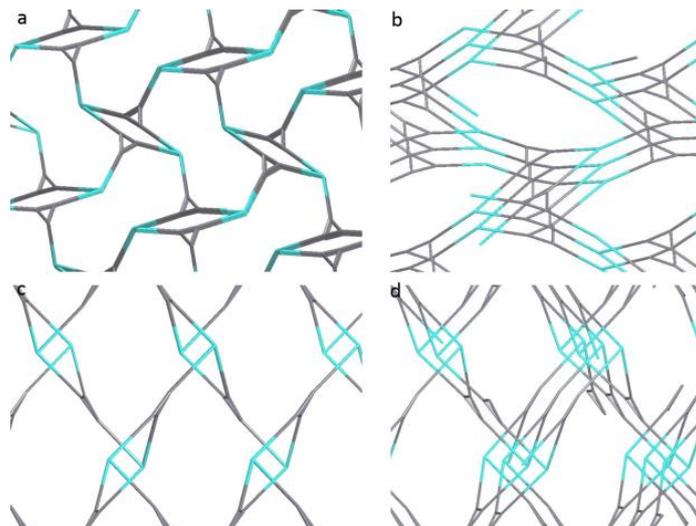


Abbildung 43. a) Ein vereinfachtes Netz von $\text{Ca}(\mu_3\text{-PCC})(\text{PCC})(\text{H}_2\text{O})_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$, das lediglich die Valenzbindungen zwischen PCC-Liganden und dem Calcium-Ion entlang der kristallographischen a -Achse zeigt. b) Das gleiche Netz in einer geringfügig geneigten Ansicht, um die Konnektivität der PCC-Liganden entlang der a -Achse zu zeigen. c) Das gleiche Netz entlang der kristallographischen b -Achse. d) Die leicht geneigte Ansicht der kristallographischen b -Achse. Blau: Calcium-Ionen; Grau: PCC-Liganden.

Der μ_3 -Ligand formt Wasserstoff-Brückenbindungen über O4-H-N3- und O5-H-N5-Interaktionen über die verbleibenden Nitrilgruppen, was zu einem dicht verknüpften dreidimensionalen Koordinationspolymer führt.

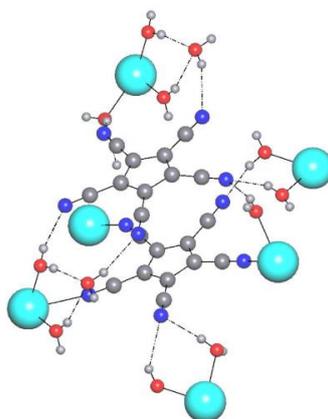


Abbildung 44. Die Wasserstoff-Brückenbindungen in $\text{Ca}(\mu_3\text{-PCC})(\text{PCC})(\text{H}_2\text{O})_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

2.6.3.6 Charakterisierung von $\text{Sr}_2(\text{PCC})_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O} \cdot \text{MeOH}$ (2f)

Die erfolgreiche Synthese kann durch eine massenspektrometrische Untersuchung über FAB bestätigt werden und zeigt den negativ geladenen PCC-Liganden im FAB^- -Spektrum bei $m/z = 190.3$ neben einem weiteren Signal, das als $\text{Sr}(\text{PCC})_3^-$ bei $m/z = 658.4$ identifiziert werden kann.

Eine IR-spektroskopische Analyse über ATR zeigt nur eine geringe Anzahl an Banden. Eine breite Bande bei $\nu = 3448 \text{ cm}^{-1}$ und $\nu = 1624 \text{ cm}^{-1}$ lässt auf die Präsenz von Wasser schließen, und Banden im Bereich der Nitril-Streckschwingungen bei $\nu = 2221 \text{ cm}^{-1}$ deuten auf die Präsenz des Liganden hin.

Elementaranalytische Untersuchungen lassen auf eine Verbindung mit der Summenformel $\text{Sr}_2(\text{PCC})_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O} \cdot \text{MeOH}$ schließen. Die Abweichungen in Massenprozent des Kohlenstoff-, Stickstoff- und Wasserstoff-Gehalts von dem Idealwert dieser Zusammensetzung betragen 0.52 %, -0.12 % und -0.23 %.

2.6.3.7 Charakterisierung von $\text{Ba}(\text{PCC})_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (2g)

Die Bariumverbindung des PCCs besitzt die schlechteste Löslichkeit der Erdalkaliverbindungen und ist nur schwer löslich in MeNO_2 , Dioxan und ähnlichen Lösungsmitteln.

Eine massenspektrometrische Analyse über FAB bestätigt eine erfolgreiche Synthese und zeigt neben dem Signal des negativ geladenen Liganden im FAB^- -Spektrum bei $m/z = 190.3$ auch ein Signal bei $m/z = 708.6$, das dem Fragment $\text{Ba}(\text{PCC})_3^-$ zugeordnet werden kann.

Eine IR-spektroskopische Untersuchung (ATR) bestätigt diesen Befund und zeigt zwei Banden im Bereich der Nitrilschwingungen bei 2300 cm^{-1} und 2219 cm^{-1} . Eine zusätzliche, breite Bande bei 3480 cm^{-1} und zwei Banden bei 1699 cm^{-1} und 1653 cm^{-1} lassen auf die Anwesenheit von Wasser schließen.

Eine Elementaranalytik zeigt ebenfalls die Präsenz von Wasser und lässt die Summenformel $\text{Ba}(\text{PCC})_2 \cdot 3.5 \text{H}_2\text{O}$ vermuten, und zeigt Abweichungen in Massenprozent von dem Idealgewicht dieser Zusammensetzung, die 0.17 % im Fall des Kohlenstoff-Gehalts, 0.32 % für den Gehalt an Stickstoff, und -0.01 % für den Wasserstoff-Gehalt betragen.

2.6.3.8 Charakterisierung von $[\text{Mn}(\text{PCC})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ (2h)

Eine massenspektrometrische Untersuchung über MALDI zeigt unter Detektion negativ geladener Fragmente lediglich das Anion des Liganden bei $m/z = 190.3$ und keine Spuren des Mangan-Ions. Über FAB^- können jedoch Fragmente der Komplexverbindung in Form von $[\text{Mn}(\text{PCC})_3]^-$ bei $m/z = 625.6$ und $[\text{Mn}(\text{PCC})_3(\text{H}_2\text{O})_4]^-$ bei $m/z = 696.6$ erhalten werden.

Eine Elementaranalytik zeigt eine gute Übereinstimmung mit der Summenformel $[\text{Mn}(\text{PCC})_2] \cdot 4 \text{H}_2\text{O} \cdot \text{MeOH}$ mit Abweichungen in Massenprozent von -0.25 % im Kohlenstoff-Gehalt, -0.16 % im Stickstoff-Gehalt und 0.01 % im Wasserstoff-Gehalt der Verbindung. Während eine genaue Aussage zu der koordinativen Umgebung des Mangan-Ions nicht möglich ist, zeigen die Untersuchungen von anderen Übergangsmetall- und Erdalkaliverbindungen oft die Präsenz von H_2O -Molekülen als Liganden, während das verwendete Lösungsmittel als Gastmolekül vorliegt. Vergleicht man die erhaltene Summenformel mit dem als Edukt verwendeten MnCl_2 , fällt eine Analogie zu dem ebenfalls stabilen $\text{MnCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ ^[77] auf.

Wird die Verbindung aus Methanol umkristallisiert, lassen sich Einkristalle erhalten, die sich für eine Einkristalldiffraktometrie eignen. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $\text{P2}_1/\text{c}$ (Abb. 45).

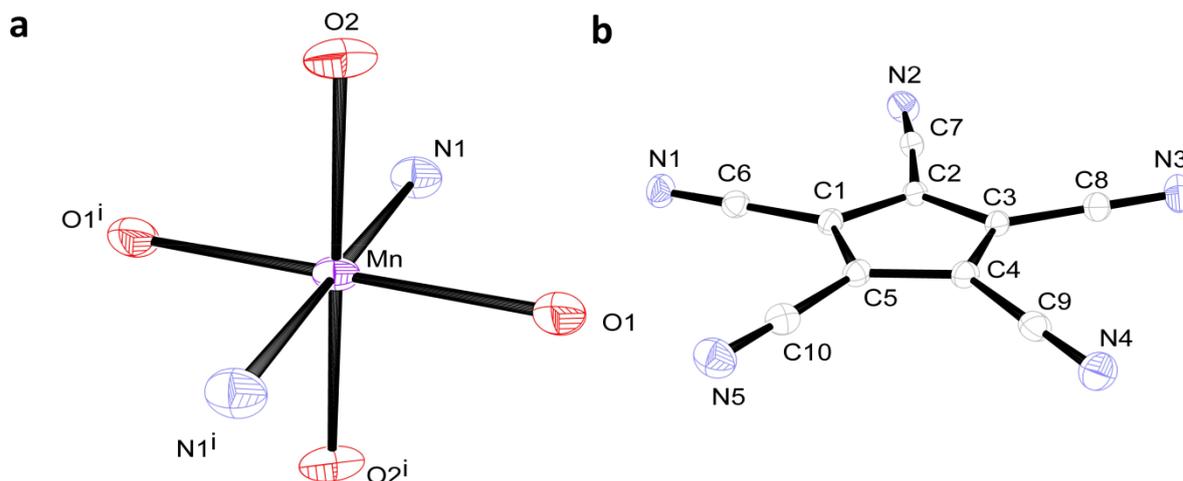


Abbildung 45. a) ORTEP-Darstellung des Koordinationspolyeders des Mangan(II)-Ions in $[Mn(PCC)_2(H_2O)_4]$ inklusive Atom labeling. Symmetrie-Operatoren: $i: -x+1, -y+1, -z+1$. b) ORTEP-Darstellung des PCC-Liganden in $[Mn(PCC)_2(H_2O)_4]$ inklusive Atom labeling.

Die asymmetrische Einheit besteht aus einem Mangan(II)-Ion, einem PCC-Anion und zwei Aqualiganden. Das Zentralmetall wird von vier Aqualiganden und zwei PCC-Liganden oktaedrisch koordiniert, wobei die PCC-Liganden an gegenüberliegenden Ecken des Koordinationspolyeders liegen.

Tabelle 33. Ausgewählte Bindungslängen der Verbindung $[Mn(PCC)_2(H_2O)_4]$.

Bindung	Bindungslänge [Å]
N1-Mn	2.245(1)
O1-Mn	2.153(1)
O2-Mn	2.149(1)
N1-C6	1.145(1)
C1-C6	1.418(1)

Die Bindungslängen und -winkel innerhalb des Koordinationspolyeders liegen nahe denen eines idealen Oktaeders mit Bindungswinkeln zwischen 89.2 ° und 93.4 ° (Tab. 33, 34).

Tabelle 34. Ausgewählte Bindungs- und Torsionswinkel der Verbindung $[Mn(PCC)_2(H_2O)_4]$.

Bindung	Bindungswinkel [°]	Bindung	Torsionswinkel [°]
N1-Mn-O1	93.39(5)	C6-C1-C2-C7	1.45(2)
N1-Mn-O2	89.17(5)		
C6-N1-Mn	168.0(1)		

Die monomere Molekülstruktur ist über Wasserstoff-Brückenbindungen der O1- und O2-Aqualiganden zu benachbarten Nitrilgruppen des PCC-Liganden in eine vernetzte Gitterstruktur integriert. Dabei werden die N2-, N3- und N4-Nitrilgruppen des Liganden genutzt, während das N5-Nitril keine Wasserstoff-Brückenbindungen aufbaut (Tab. 35).

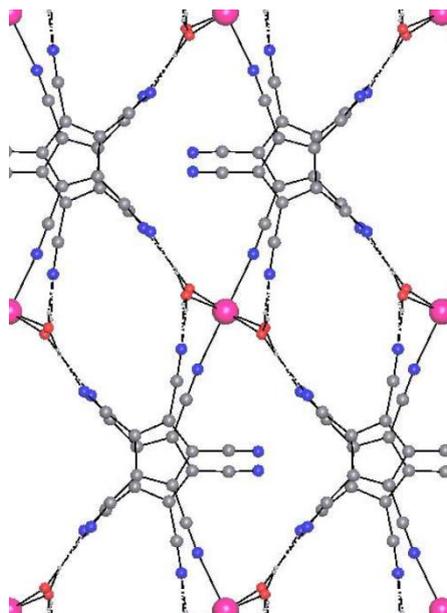


Abbildung 46. Koordinative Umgebung des Mangan(II)-Zentrums inklusive Wasserstoff-Brückenbindungen der Aqualiganden und benachbarter PCC-Liganden.

Die PCC-Liganden liegen wie in vielen anderen monomeren Strukturen dieser Ligandenklasse entlang der kristallographischen *c*-Achse fast gestaffelt in einem Abstand von 3.85 Å vor, was auf schwache π - π -Wechselwirkungen hindeuten könnte (Abb. 46).

Tabelle 35. Wasserstoff-Brückenbindungen der Verbindung $[\text{Mn}(\text{PCC})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$.

D–H···A	D–H [Å]	H···A [Å]	D···A [Å]	∠ D–H···A [°]
O1–H11···N4	0.83(3)	2.18(3)	2.995(2)	165(3)
O1–H12···N2	0.87(3)	1.95(3)	2.800(2)	166(3)
O2–H21···N4	0.81(3)	2.14(3)	2.838(2)	177(2)
O2–H22···N3	0.87(2)	1.99(2)	2.942(2)	163(2)

2.6.3.9 Charakterisierung von $[\text{Fe}(\text{PCC})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (2i)

Die Verbindung ist gut löslich in Alkoholen und kann unter Zugabe von DCM nur unter hohen Ausbeuteverlusten als gelbes Pulver erhalten werden. Wird die restliche Lösung eingengt, lässt sich ein rotes Gel erhalten, das nach weiterem Trocknen zu einer braunen Substanz zusammenfällt.

Eine massenspektrometrische Untersuchung des aus Methanol erhaltenen Produkts über FAB zeigt keine Unterschiede zwischen beiden Phasen. Neben dem negativ geladenen Liganden bei $m/z = 190.3$ existieren im FAB⁻-Spektrum auch Signale, die dem Eisenkomplex zugeordnet werden können. So kann ein Fragment von $[\text{Fe}(\text{PCC})_3]^-$ bei $m/z = 626.6$ beobachtet werden.

Die Elementaranalyse der in Pulverform durch Filtration isolierten Verbindung lässt sich schwer mit einer Summenformel in Einklang bringen. Eine Summenformel von $[\text{Fe}(\text{PCC})_2] \cdot 9 \text{H}_2\text{O} \cdot \text{MeOH}$ zeigt die beste Übereinstimmung mit der Elementaranalytik. Die Abweichungen in Massenprozent der Kohlenstoff- und Stickstoff-Gehalte von dem Idealwert liegen bei 0.20 % und 0.19 %, allerdings ist der

über Atomabsorptionsspektroskopie bestimmte Eisen-Gehalt mit einer Abweichung von über 3 Massenprozent weit über den erwarteten Parametern. Die Abweichungen können durch einen teilweisen Austausch an Lösungsmittel nicht erklärt werden.

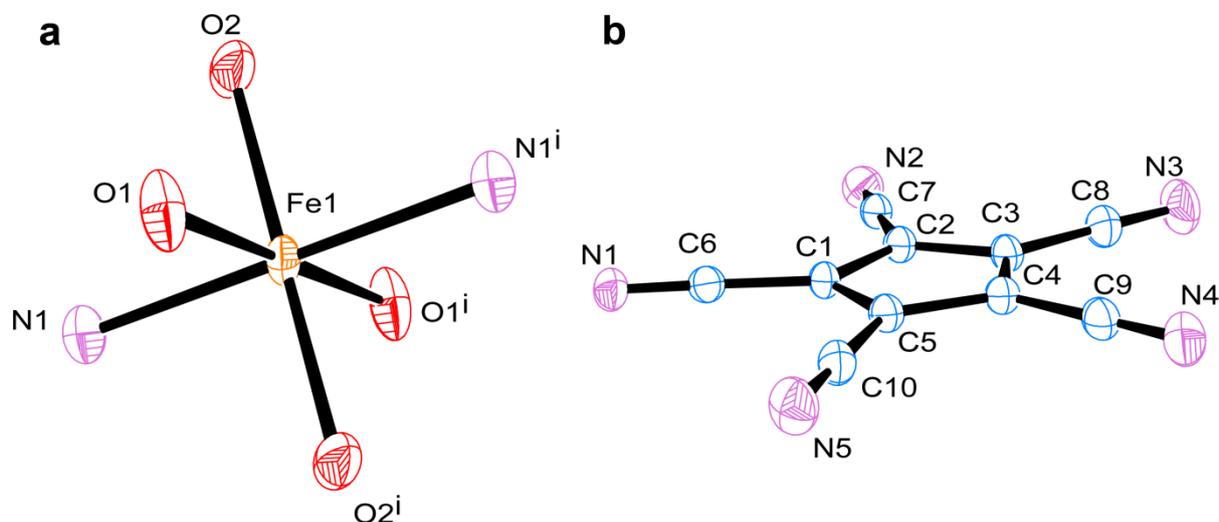


Abbildung 47. a) ORTEP-Darstellung des Koordinationspolyeders des Eisen(II)-Ions in $[Fe(PCC)_2(H_2O)_4] \cdot H_2O$ inklusive Atom labeling. Symmetrie-Operatoren: $i: -x+2, -y+1, -z$. b) ORTEP-Darstellung des PCC-Liganden in $[Fe(PCC)_2(H_2O)_4] \cdot H_2O$ inklusive Atom labeling.

Ein Einkristall der Verbindung kann durch Umkristallisation aus Methanol erhalten werden und zeigt einen monomeren Komplex, was den beobachteten Fragmenten des Massenspektrums widerspricht. Die Substanz kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ und weist ein oktaedrisch koordiniertes Eisen(II)-Zentrum auf, das von vier Aqualiganden und zwei PCC-Anionen umgeben ist (Abb. 47). Ein weiteres H_2O -Molekül liegt als Gastmolekül in dem Kristallgitter vor.

Jeder PCC-Ligand koordiniert nur ein einziges Eisen(II)-Zentrum, was zu einer monomeren Struktur führt, die nur über den Aufbau von Wasserstoff-Brückenbindungen eine dreidimensionale Verknüpfung erreicht, wobei zwei der vier Wasserstoff-Brückenbindungen über das Gastmolekül verlaufen (Tab. 36). Im Gegenteil zu anderen Strukturen dieses Typs existieren hier keine π - π -Wechselwirkungen zwischen den Ringsystemen des Liganden.

Tabelle 36. Wasserstoff-Brückenbindungen der Verbindung $[Fe(PCC)_2(H_2O)_4] \cdot H_2O$.

D-H...A	D-H [Å]	H...A [Å]	D...A [Å]	\angle D-H...A [°]
O1-H11...O3	0.80(2)	1.99(2)	2.79(2)	174(2)
O1-H12...N5	0.78(2)	2.15(2)	2.93(2)	173(2)
O2-H21...O3	0.84(2)	1.90(2)	2.73(2)	167(2)
O2-H22...N4	0.73(2)	2.16(2)	2.88(2)	164(2)

Die Bindungswinkel innerhalb des Koordinationspolyeders sind mit 90.9° bis 94.4° nahe an den Werten eines idealen Oktaeders, und die Nitril-Eisen-Bindung entspricht mit 2.177 \AA einer schwachen koordinativen Bindung. Dementsprechend sind die Nitrilfunktionen des Liganden mit einem CN-Fe-Winkel von 151.4° nicht direkt auf das Metallzentrum ausgerichtet, was einen Kompromiss mit der sterischen Situation innerhalb des Kristallgitters darstellen könnte (Tab. 37, 38). Eine Tendenz zur Ausbildung von Tetraaqua-Komplexen kann in einigen Literaturbeispielen verwandter Ligandensysteme gefunden werden.^[78] Andere Polynitrilanionen wie Tricyanomethanid

teilen diese Tendenz allerdings nicht und verdrängen im Gegenteil sogar Aqualiganden aus der Koordinationssphäre.^[79]

Tabelle 37. Ausgewählte Bindungslängen der Verbindung $[\text{Fe}(\text{PCC})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Bindung	Bindungslänge [Å]
N1-Fe1	2.177(1)
O1-Fe1	2.099(1)
O2-Fe1	2.062(1)
N1-C6	1.145(2)
C1-C6	1.419(2)

Interessant ist die Analogie zu dem verwendeten Edukt von $\text{FeCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, das nicht nur den gleichen Koordinationspolyeder, sondern auch die gleiche (standardisierte) Raumgruppe $\text{P2}_1/\text{c}$ besitzt,^[80] was einer direkten Substitution von Chlorid durch den PCC-Liganden entsprechen würde.

Tabelle 38. Ausgewählte Bindungs- und Torsionswinkel der Verbindung $[\text{Fe}(\text{PCC})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Bindung	Bindungswinkel [°]	Bindung	Torsionswinkel [°]
O1-Fe1-O2	90.93(5)	C7-C2-C1-C6	3.1(2)
N1-Fe1-O1	94.35(5)	C7-C2-C3-C8	-1.9(2)
N1-Fe1-O2	92.77(5)		
C6-N1-Fe1	151.4(1)		

2.6.3.10 Charakterisierung von $[\text{Fe}(\text{PCC})_3]$ (2j)

Von der Verbindung wurden eine massenspektrometrische Untersuchung und eine Elementaranalyse durchgeführt. Zusätzlich wurde der Eisen-Gehalt der Probe über Atomabsorptionsspektrometrie bestimmt. Eine IR-spektroskopische Untersuchung ist in diesem Fall in der Masterarbeit zu finden^[67] und soll nicht weiter erwähnt werden.

Neben dem negativ geladenen Liganden bei $m/z = 190.3$ können über eine massenspektrometrische Untersuchung über FAB^- auch die $[\text{Fe}(\text{PCC})_4]^-$ - und $[\text{Fe}(\text{PCC})_3]^-$ -Fragmente bei $m/z = 817.8$ und $m/z = 626.6$ beobachtet werden, was auf eine zumindest zum Teil erfolgreiche Darstellung hindeutet.

Die Elementaranalyse der Verbindung lässt sich allerdings nicht mit einer logischen Summenformel in Einklang bringen. Wie auch im Fall der Eisen(II)-Verbindung sind die Kohlenstoff- und Stickstoff-Werte stark erniedrigt, und der Eisen-Anteil der Verbindung mehr als doppelt so hoch wie erwartet. Eine Halogenanalyse kann die Präsenz von Chlorid aufgrund von nicht abreagiertem FeCl_3 ausschließen. Die erhaltenen Werte könnten aber ein Hinweis auf eine Reaktion des PCC-Liganden in Gegenwart von Eisen-Ionen sein. Würde sich der Ring des Liganden in Folge zersetzen, könnte dies einen Überschuss an Eisen(III)-Ionen erklären.

2.6.3.11 Charakterisierung von [Ni(PCC)₂] (2k)

Der PCC-Komplex des Nickels zeigt auffallende Lösungs- und optische Eigenschaften, die auf schwach gebundene Wassermoleküle innerhalb der Struktur zurückzuführen sein könnten. So ist die Verbindung äußerst gut löslich und kann durch ein Entfernen des Lösungsmittels als grünes Gel erhalten werden. Weiteres Trocknen führt zu einer Verfärbung der Substanz zu einem tiefblauen Farbton und zu einer äußerst schlechten Löslichkeit in den zuvor verwendeten Lösungsmitteln. Wird die Verbindung stattdessen über die Zugabe von großen Mengen an CH₂Cl₂ präzipitiert, kann sie in Form eines farblosen Pulvers isoliert werden. Diese Eigenschaften machen die Zucht von Kristallen leider ebenfalls so gut wie unmöglich, so dass sich eine Charakterisierung der Substanz als schwierig erweist. Von der Verbindung wurden eine massenspektrometrische Untersuchung und eine Elementaranalyse durchgeführt. Auch wurde der Nickel-Gehalt über Atomabsorptionsspektrometrie bestimmt. Eine IR-spektroskopische Untersuchung soll hier nicht erwähnt werden, da sie sich nicht von der bereits im Rahmen der Masterarbeit durchgeführten Analytik^[67] unterscheidet.

Eine massenspektrometrische Untersuchung der aus Methanol erhaltenen, getrockneten Substanz über FAB⁻ zeigt interessanterweise als einzige der PCC-Verbindungen keine Spuren des isolierten Liganden, allerdings lässt sich das [Ni(PCC)₃]⁻-Fragment der Verbindung bei m/z= 627.9 identifizieren.

Die Elementaranalyse der gleichen Verbindung lässt sich nicht mit der Reinverbindung in Einklang bringen. Während die Ergebnisse der Elementaranalytik mit einer Summenformel von [Ni(PCC)₂(MeOH)(H₂O)₂] in Einklang gebracht werden können, allerdings trotz allem noch hohe Abweichungen in Massenprozent des Kohlenstoff- und Stickstoff-Gehalts von 0.73 % und -0.68 % aufweisen liegt der Nickel-Wert mit einer Abweichung von 3.66 Massenprozent weit über Parametern, die mit dieser Summenformel vereinbar wären. Interessanterweise liegt er ebenfalls über den Werten einer Lösungsmittelfreien Verbindung, was nur durch die Präsenz eines Zweikernkomplexes erklärbar wäre. Allerdings zeigt eine Elementaranalyse keine Spuren von Chlorid. Eine weitere Möglichkeit wäre die Annahme von Hydroxid-verknüpften Ni-Zentren, wobei eine Summenformel von Ni(PCC)₂ · 1.8 MeOH · 0.22 Ni(OH)₂ mit Abweichungen vom Idealwert von lediglich -0.17 % des Kohlenstoff-Gehalts, -0.15 % des Stickstoff-Gehalts und 0.13 % des Wasserstoff-Gehalts formuliert werden könnte. Der über ICP-AAS bestimmte Nickel-Gehalt weicht damit um 1.40 Massenprozent ab.

2.6.3.12 Charakterisierung von [Cu₂(PCC)₂(H₂O)(MeCN)₄] (2l)

Die Verbindung wurde über eine massenspektrometrische Untersuchung und eine Elementaranalyse charakterisiert. Über FAB⁻ lassen sich anionische Fragmente des PCC-Liganden bei m/z= 190.2 und der Verbindung über ein [Cu(PCC)₂]⁻-Fragment bei m/z= 443.1 nachweisen.

Die Elementaranalytik der Verbindung stimmt mit der Summenformel Cu(PCC) · 0.5 H₂O · 2 MeCN überein und zeigt Abweichungen in Massenprozent des Kohlenstoff-Gehalts von 0.08 %, Stickstoff-Gehalts von -0.60 % und Wasserstoff-Gehalts von -0.06 %. Die Summenformel könnte einen Zweikernkomplex vermuten lassen, der entweder durch Aqualiganden oder PCC-Liganden verbrückt wird. Der Aufbau der Verbindung erinnert allerdings an die von Wright publizierte Struktur

von $[\text{Cu}(\text{PCC})(\text{MeCN})_2]$, das aus einem Cu(II)-Ansatz gewonnen wurde und eine polymere Kettenstruktur ausbildet.^[36b]

2.6.3.13 Charakterisierung von $[\text{Cu}(\text{PCC})_2(\text{MeOH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (**2m**)

Der Kupfer(II)-Komplex weist eine äußerst gute Löslichkeit auf und kann nicht über die Zugabe von Et_2O oder CH_2Cl_2 zu der methanolischen Lösung isoliert werden. Die Löslichkeit der Verbindung in Wasser ist dagegen minimal, was zu einer Aufreinigung der Substanz genutzt werden kann. Die Verbindung scheint sich schnell zu zersetzen und tatsächlich zeigen eine Publikation der Umsetzung in Acetonitril einen Einkristall von Kupfer(I),^[36b, c] was auf einen zugrundeliegenden Redox-Mechanismus hindeutet. Eine IR-spektroskopische Untersuchung zeigt keine Besonderheiten und ist in der Masterarbeit zu finden.^[67]

Eine erfolgreiche Darstellung kann durch eine massenspektrometrische Analyse über FAB^- nicht nachgewiesen werden, da sowohl das PCC-Anion bei $m/z=190.3$, als auch das $[\text{Cu}(\text{PCC})_2]^-$ -Fragment bei $m/z=443.1$ zeigt, das allerdings ein Kupfer(I)-Ion enthält und demnach der Charakterisierung von **2l** entspricht.

Eine passende Elementaranalyse konnte über die zeitnahe Präzipitation der Verbindung durch Zugabe von Wasser zu einer methanolischen Lösung erreicht werden. Eine Lagerung in Lösung oder als Feststoff führen zu starken Abweichungen von der gezeigten Stöchiometrie. Die Elementaranalyse der Verbindung stimmt mit der Summenformel $[\text{Cu}(\text{PCC})_2(\text{MeOH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ überein und zeigt Abweichungen in Massenprozent vom Idealwert mit -0.18 % des Kohlenstoff-, -0.60 % des Stickstoff- und -0.03 % des Wasserstoff-Gehalts.

Wird die Verbindung aus Ethanol statt Methanol dargestellt, lässt sich ein gelbes Pulver erhalten, das mit der Zeit eine schwarze Farbe annimmt. Eine elementaranalytische Untersuchung zum Zeitpunkt der Darstellung ergibt keine Übereinstimmung mit möglichen Summenformeln mit stark erniedrigten Werten für Kohlenstoff und Stickstoff, die an die Analytik der Eisenverbindungen erinnern.

2.6.3.14 Charakterisierung von $[\text{Zn}(\text{PCC})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{MeOH}$ (**2n**)

Neben dem einfach negativ geladenen Liganden bei $m/z=190.3$ zeigt eine massenspektrometrische Analyse über FAB^- das $[\text{Zn}(\text{PCC})_3]^-$ -Fragment der Verbindung bei 634.5, was eine erfolgreiche Darstellung der Verbindung bestätigt.

Die Elementaranalyse der Verbindung stimmt teilweise mit der Summenformel $[\text{Zn}(\text{PCC})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{MeOH}$ überein, zeigt allerdings hohe Abweichungen in Massenprozent des Stickstoff-Gehalts mit -1.25 % von dem Idealwert. Auch die Werte des Kohlenstoff- und Wasserstoff-Gehalts weichen mit -0.37 % und -0.20 % ab.

2.6.3.15 Charakterisierung von $[\text{Pb}(\text{PCC})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2 \text{ MeOH}$ und $[\text{Pb}(\text{PCC})_2(\text{MeNO}_2)_2] \cdot 2 \text{ MeNO}_2$ (2o)

Die Verbindung weist keine herausstechenden Lösungseigenschaften auf und kann durch Zugabe von CH_2Cl_2 zu der methanolischen Lösung des Produkts als weißes Pulver ausgefällt werden.

Eine massenspektrometrische Analyse über MALDI zeigt unter Detektion negativ geladener Fragmente lediglich das Anion des Liganden bei $m/z = 190.3$. Keine Spuren des Blei-Ions, weder isoliert, noch in Verbindung mit dem Liganden können über MALDI beobachtet werden.

Die Elementaranalytik der aus methanolischer Lösung isolierten Verbindung stimmt mit der Summenformel $[\text{Pb}(\text{PCC})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2 \text{ MeOH}$ überein und zeigt die größten Abweichungen in Massenprozent vom Idealwert dieser Zusammensetzung im Fall des Kohlenstoff-Gehalts mit -0.41% und Wasserstoff-Gehalts mit -0.44% . Die Werte des Stickstoff-Gehalts weichen mit 0.04% nur geringfügig ab.

Wird die Substanz aus MeNO_2 umkristallisiert, lassen sich aber innerhalb weniger Tage größere Mengen an Einkristallen erhalten, die in der monoklinen Raumgruppe $I 2/a$ kristallisieren.

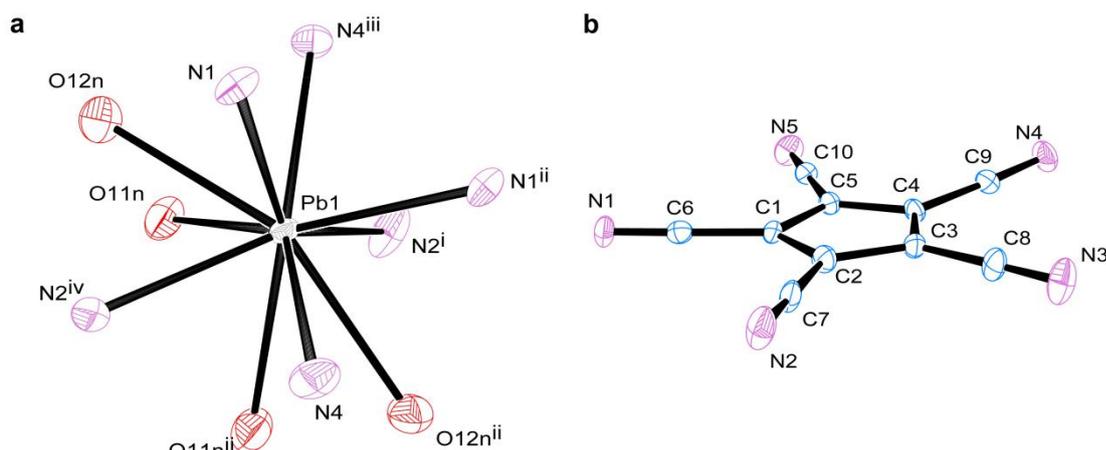


Abbildung 48. a) ORTEP-Darstellung des Koordinationspolyeders des Blei(II)-Ions in $[\text{Pb}(\text{PCC})_2(\text{MeNO}_2)_2] \cdot 2 \text{ MeNO}_2$ inklusive Atom labeling. Symmetrie-Operatoren: i: $-x+1/2, y, -z+2$; ii: $-x+1, -y+2, -z+2$; iii: $-x+1/2, -y+1.5, -z+1.5$; iv: $-x+1, -y+2, -z+2$. b) ORTEP-Darstellung des PCC-Liganden in $[[\text{Pb}(\text{PCC})_2(\text{MeNO}_2)_2] \cdot 2 \text{ MeNO}_2$ inklusive Atom labeling.

Das Bleizentrum wird in einem ikosaedrischen Koordinationspolyeder von sechs PCC-Liganden und zwei Nitromethan-Molekülen koordiniert, wobei Nitromethan als nicht in ein polymeres Netzwerk vernetzender Ligand eine μ_2 -Position einnimmt, indem beide Sauerstoffe das Zentralatom koordinieren. Die beiden Moleküle sind auf einer Seite der Koordinationssphäre konzentriert, so dass sich je ein Sauerstoff jedes Nitromethans eine Kante des Ikosaeders teilt und eine Fläche mit einem zusätzlichen PCC-Liganden aufspannt (Abb. 48, 49). Die Bindungswinkel zwischen den koordinierenden Nitrilen und auch der O11n-Gruppe des Nitromethans bewegen sich im Bereich von 74.0° bis 79.3° , die O12n-Gruppe liegt dagegen mit 63.4° unter dem zu erwartenden Winkel eines regelmäßigen 20-Flächners von 69.1° (Tab. 40).

Tabelle 39. Ausgewählte Bindungslängen der Verbindung $[Pb(PCC)_2(MeNO_2)_2]$.

Bindung	Bindungslänge [Å]
N1-Pb1	2.651(5)
N2-Pb1	2.699(4)
N4-Pb1	2.729(4)
O11N-Pb1	2.873(4)
O12N-Pb1	2.913(5)
C6-N1	1.142(7)
C1-C6	1.421(7)
C7-N2	1.138(6)
C2-C7	1.421(6)
C8-N3	1.150(7)
C3-C8	1.426(7)
C9-N4	1.146(5)
C4-C9	1.420(6)

Der PCC-Ligand selbst agiert als μ_3 -Ligand und koordiniert über die 1,2,4-Nitrilfunktionen drei unterschiedliche Bleizentren. Die Nitrile in 2,4-Position verknüpfen dabei Blei-Ionen in der gleichen Fläche, während das letzte Nitril eine koordinative Bindung zu einem Bleizentrum in benachbarten Flächen knüpft. Die koordinativen Bindungen der Nitrile des Liganden weisen mit Längen von 2.65 und 2.73 Å keine größeren Unterschiede auf, sprechen allerdings für eine äußerst schwache Wechselwirkung. Die Bindungswinkel zeigen jedoch größere Unterschiede. So ist die Bindung des N1-Nitrils in die benachbarten Schichten der Kristallstruktur stark gewinkelt, und auch das N2-Nitril ist nicht stark auf das Zentralatom ausgerichtet (Tab. 39, 40).

Tabelle 40. Ausgewählte Bindungs- und Torsionswinkel der Verbindung $[Pb(PCC)_2(MeNO_2)_2]$.

Bindung	Bindungswinkel [°]	Bindung	Torsionswinkel [°]
N1-Pb1-N2	79.3(1)	C6-C1-C2-C7	2.9(7)
N1-Pb1-N4	74.0(1)	C7-C2-C3-C8	-0.4(7)
N1-Pb1-O11N	74.0(1)	C9-C4-C5-C10	5.5(7)
N1-Pb1-O12N	63.4(1)		
C6-N1-Pb1	122.8(3)		
C7-N2-Pb1	144.4(4)		
C9-N4-Pb1	168.5(4)		

Je drei der PCC-Liganden nehmen eine parallele Konfiguration ein, liegen allerdings in verschiedenen Schichten und orthogonal zu der zweiten Gruppe PCC-Liganden (Abb. 49).

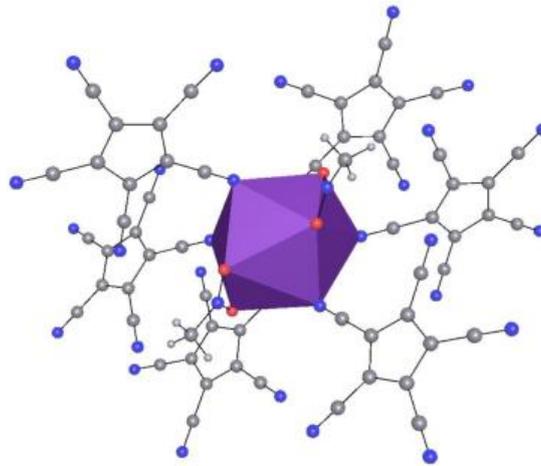


Abbildung 49. Koordinative Umgebung des Bleizentrums in $[Pb(PCC)_2(MeNO_2)_2]$.

Dies führt zur Ausbildung von Ketten aus 1,2-koordinierendem PCC in Form eines 14-gliedrigen Ringsystems, sowie eines 16-gliedrigen Ringsystems über die 1,3-Koordination der Nitrile innerhalb der Kette. 16-gliedrige Ketten verknüpfen ebenfalls die gegenläufigen Ketten zu einer komplexen Struktur in einem dicht verknüpften Koordinationspolymer (Abb. 50, 51).

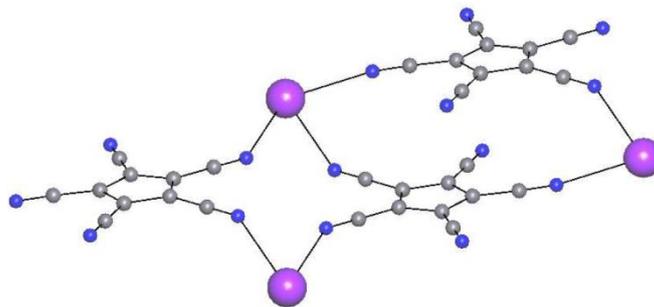


Abbildung 50. Die 14- und 16-gliedrigen Ringsysteme in $[Pb(PCC)_2(MeNO_2)_2]$.

Die Funktion von PCC als dreifach verknüpfenden Liganden in der Kristallstruktur kann in einer vereinfachten Darstellung des Kristallsystems entlang der kristallographischen *b*-Achse gezeigt werden. Eine vereinfachte Struktur der Verbindung, betrachtet entlang der kristallographischen *c*-Achse, zeigt die Orientierung der Nitromethan-Liganden auf den Außenseiten der Ketten, sowie die entlang der *c*-Achse angeordneten, alternierenden, und orthogonal verlaufenden PCC-Liganden (Abb. 52).

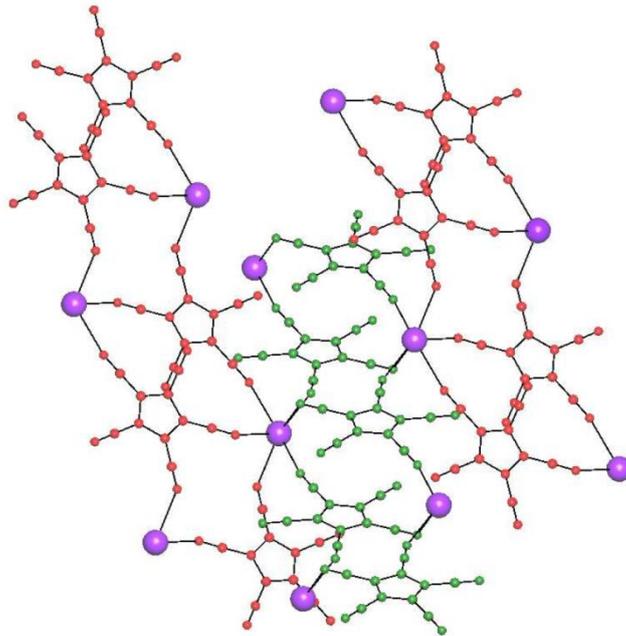


Abbildung 51. Zwei gegenläufige Ketten von $[Pb(PCC)_2(MeNO_2)_2]$ (rot und grün) mit 14- und 16-gliedrigen Ringsystemen.

Betrachtet man die Struktur entlang der kristallographischen a-Achse, zeigt sich, dass die Chelation durch die beiden Nitromethan-Liganden zur Ausbildung von Poren beiträgt, deren Wände durch die PCC-Liganden definiert werden (Abb. 53). Die ovalen Poren besitzen ein Porenvolumen von 373 \AA^3 und haben einen Anteil von 12 Volumenprozent an der Einheitszelle. An der schmalsten Stelle des Kanals sind in der vorliegenden Kristallstruktur zwei Nitromethan-Moleküle als Gastmoleküle vorhanden, die jedoch keine Wasserstoffbrückenbindungen mit den Liganden eingehen.

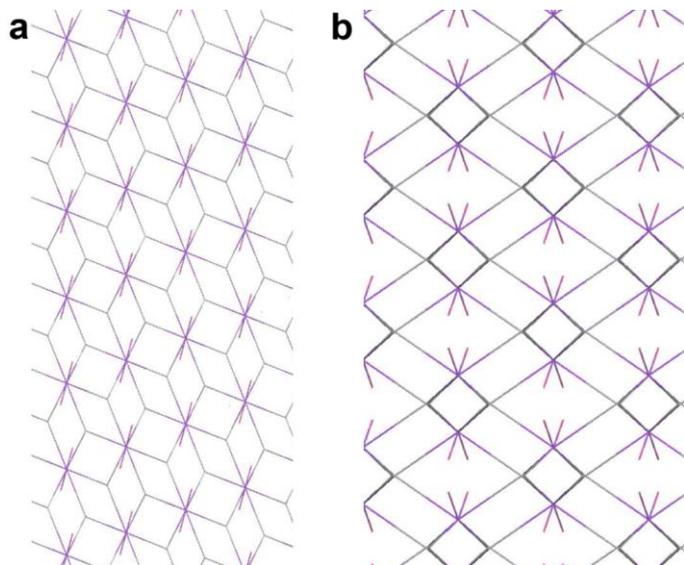


Abbildung 52. Eine Abbildung des vereinfachten Netzes von $[Pb(PCC)_2(MeNO_2)_2]$. a) Eine Ansicht entlang der kristallographischen b-Achse. b) Das gleiche Netz entlang der kristallographischen c-Achse. grau: PCC-Liganden, lila: Bleizentren, rot: Nitromethan.

Eine Kristallstruktur mit einem ähnlichen Koordinationspolyeder ist in der Literatur nicht auffindbar, allerdings gibt es eine literaturbekannte Blei(II)-Verbindung, die ein durch neun Tricyanomethanid-Liganden koordiniertes Bleizentrum besitzt.^[81] Eine topologische Analyse der dreidimensionalen Struktur über die Entfernung der Lösungsmittel-Liganden und einer

Vereinfachung des PCC-Liganden auf eine Node zeigt eine Übereinstimmung mit einem binodalen 3,6-c Netz vom **ant/anatase**-Typus. Die beiden Nitromethan-Liganden haben einen strukturgebenden Einfluss auf dieses System, so dass die Ausbildung einer ähnlichen Struktur in anderen Lösungsmitteln unwahrscheinlich ist (Abb. 52).

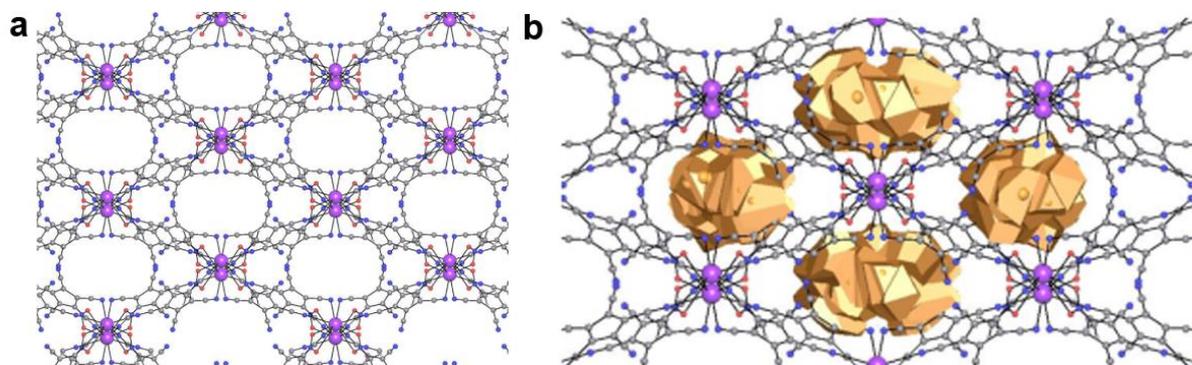


Abbildung 53. a) Eine Ansicht von $[Pb(PCC)_2(MeNO_2)_2]$ entlang der kristallographischen a-Achse. Das Nitromethan, das als Gastmolekül in den Poren vorliegt, wurde entfernt. b) Die Poren der $[Pb(PCC)_2(MeNO_2)_2]$, in der Einzelkristallstrukturanalyse gefüllt mit zwei Gastmolekülen Nitromethan.

2.6.3.16 Charakterisierung der Umsetzung von $BiCl_3$ mit $AgPCC$ (2p)

Die Aufreinigung der Substanz wird durch eine ungewöhnlich gute Löslichkeit in Methanol und Wasser erschwert. Stattdessen wird die Verbindung nach erfolgter Umsetzung lediglich filtriert, bevor das Lösungsmittel entfernt wird.

Eine massenspektrometrische Untersuchung über FAB^- kann nur das Anion des Liganden bei $m/z = 190.3$ detektieren und zeigt keine Spuren des Bismut(III)-Ions.

Wird die Verbindung aus MeOH umkristallisiert, können Einkristalle von $(NH_4)_2PCC_2(H_2O)$ erhalten werden, was für eine Zersetzung der Verbindung spricht, und auf eine Bismut-katalysierte Reaktion zurückzuführen sein könnte (Abb. 54).

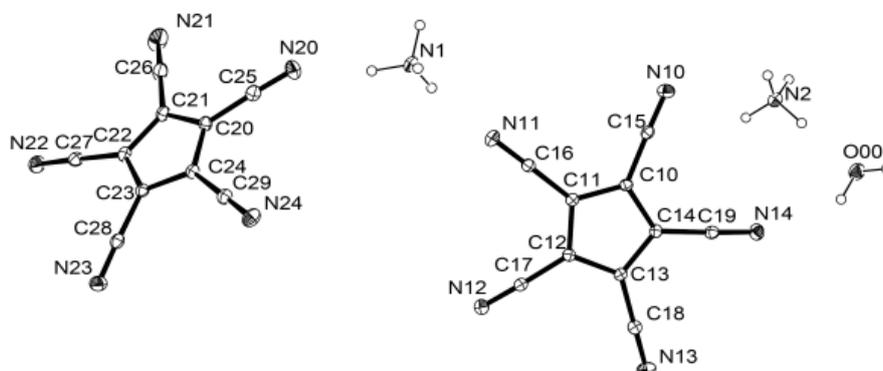


Abbildung 54. Einkristallstruktur von $(NH_4)_2PCC_2(H_2O)$.

So ist die Synthese von Amiden über die von Bismut-Triflat katalysierte Reaktion von Nitrilen mit tertiären Alkoholen literaturbekannt^[82]. Auch sind mehrere Hydroaminierungsreaktionen bekannt, die in diesem Fall eine Rolle im Zersetzungsprozess spielen könnten^[83].

2.6.4 Charakterisierung der Komplexverbindungen von Tetracyanocyclopentadienid

2.6.4.1 Charakterisierung von LiTCC (3a)

Die Substanz ist sehr gut löslich in Alkoholen und Diethylether, und kann selbst durch Zugabe von Dichlormethan nur in großer Verdünnung und einer Lagerung bei -30°C präzipitiert werden.

Die Präsenz eines Protons im Ringsystem des Liganden ermöglicht eine Charakterisierung über FK-NMR, die einen Einblick in die Struktur des Feststoffes erlaubt, ohne auf Einkristallstrukturanalytik zurückgreifen zu müssen.

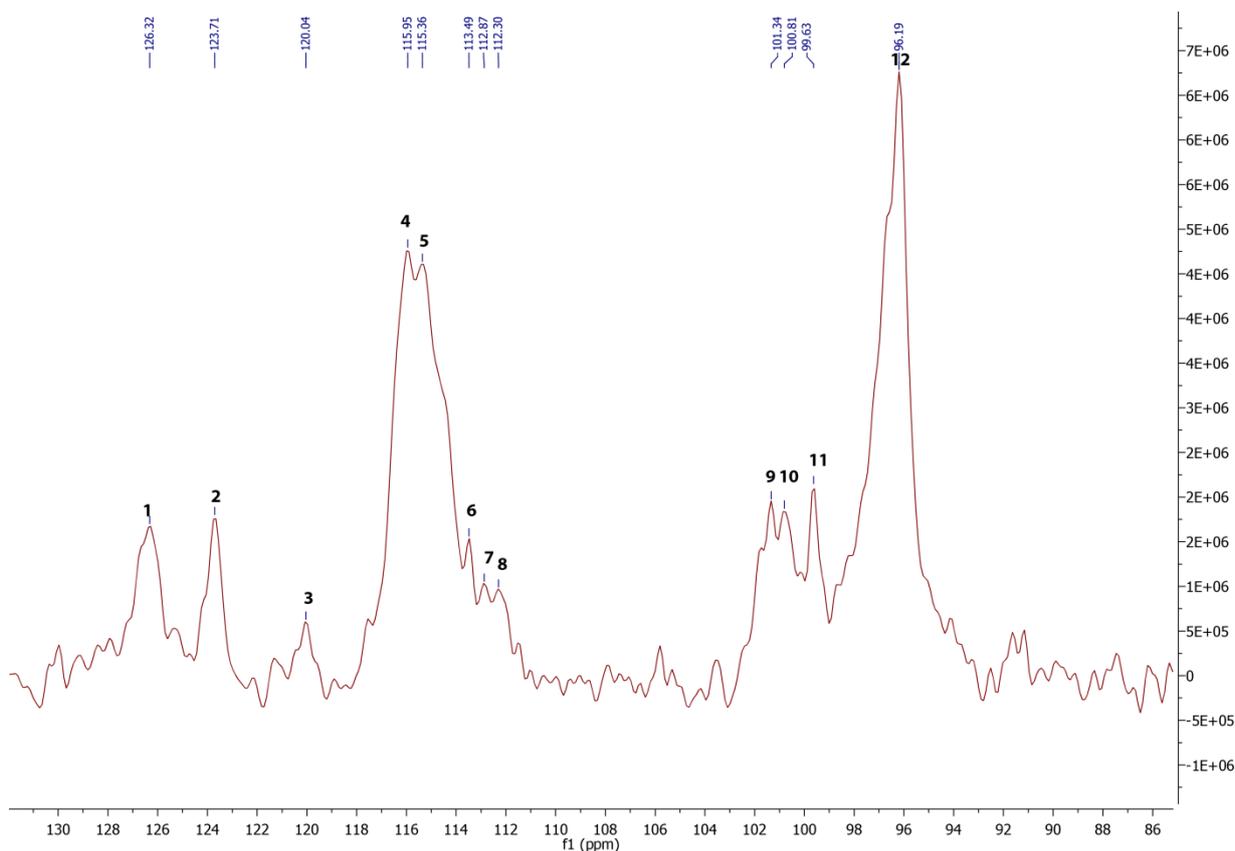


Abbildung 55. ¹³C-Festkörper-NMR von LiTCC.

Das ¹³C-Festkörper-NMR Spektrum der Verbindung zeigt mehrere TCC-Liganden in unterschiedlichen Koordinationsumgebungen und eine genaue Identifikation der vorhandenen Signale ist aufgrund eines starken Hintergrunds nur schwer möglich (Abb. 55). Allerdings zeigt das ¹³C-FK-NMR-Spektrum einige Gemeinsamkeiten mit dem später diskutierten Spektrum der Kaliumverbindung des TCCs, bei dem eine Einkristallstrukturanalyse die Zuordnung vereinfacht.

Tabelle 41. Zuordnung der Signale des ^{13}C -Festkörper-NMR-Spektrums von LiTCC.

^{13}C (δ in ppm)	Label	Zuordnung
126.32	1	-C-H
123.71	2	-C-H
120.04	3	-C \equiv N
115.95	4	-C \equiv N
115.36	5	-C \equiv N
113.49	6	-C \equiv N
112.87	7	-C \equiv N
112.30	8	-C \equiv N
101.34	9	-C-CN
100.81	10	-C-CN
99.63	11	-C-CN
96.19	12	-C-CN

Demnach kann bei Annahme eines niedrigsymmetrischen, triklinen Kristallsystems entweder von zwei identisch koordinierten, aber nicht magnetisch äquivalenten TCC-Liganden, oder einer unterschiedlichen Lage des nicht koordinierenden Nitrils im Liganden ausgegangen werden, deren Methingruppen in den Signalen **1-2** zu finden sind. Des Weiteren können sechs Signale (**3-8**) den einzelnen Nitrilfunktionen zugeordnet werden. Die Identifikation der Ringkohlenstoffe ist durch den starken Hintergrund erschwert, allerdings können vier prominente Signale (**9-12**) identifiziert werden (Tab. 41).

Eine genauere Charakterisierung über Festkörper-NMR erweist sich als schwierig, da wie im Fall der Kaliumverbindung **2c** nicht direkt auf die chemisch induzierten Verschiebungen von zwei nicht magnetisch äquivalenten, aber identisch koordinierenden Liganden geschlossen werden kann.

Eine massenspektrometrische Untersuchung über MALDI zeigt das TCC-Anion bei $m/z = 165.5$ und bestätigt die Darstellung der Lithiumverbindung über ein Fragment von $[\text{Li}(\text{TCC})_2]$ bei $m/z = 337.4$.

Die Elementaranalyse der Verbindung stimmt gut mit der Summenformel $\text{Li}(\text{TCC}) \cdot 2 \text{H}_2\text{O} \cdot 2 \text{MeOH}$ überein und zeigt lediglich im Fall des Kohlenstoff-Gehalts Abweichungen in Massenprozent vom Idealwert von 0.09 %.

2.6.4.2 Charakterisierung von NaTCC (**3b**)

Eine massenspektrometrische Untersuchung über FAB^- zeigt das Anion des Liganden bei $m/z = 165.1$ und weitere Fragmente der Verbindung bei $m/z = 353.2$ für $[\text{Na}(\text{TCC})_2]$ und $m/z = 341.2$ durch Interaktion des NaTCC-Komplexes mit der 3-Nitrobenzylalkohol-Matrix. Im Gegensatz zu den meisten anderen Verbindungen können hier ebenfalls positiv geladene Fragmente in Form von $[\text{Na}_2(\text{TCC})^+]$ bei $m/z = 211.2$ detektiert werden.

Die Elementaranalyse der aus Methanol erhaltenen Verbindung stimmt mit der Summenformel $\text{Na}_2(\text{TCC})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ überein und zeigt Abweichungen in Massenprozent des Kohlenstoff-Gehalts

von -0.40 %, Stickstoff-Gehalts von -0.27 % und Wasserstoff-Gehalts von 0.12 % von dem Idealwert dieser Zusammensetzung.

Es können Einkristalle der Verbindung durch eine Umkristallisation aus Methanol erhalten werden, aus der eine Struktur errechnet werden konnte. Leider war die Qualität der Kristalle aufgrund von Verzwilligungen nicht ausreichend, um eine tiefergehende Analyse durchzuführen.

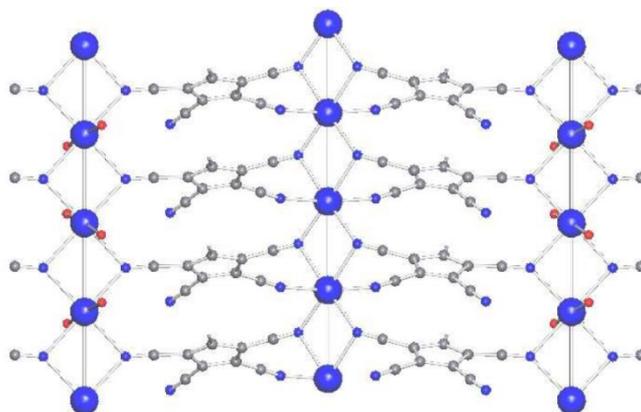


Abbildung 56. Die alternierenden Natriumzentren in $\text{NaTCC} \cdot \text{H}_2\text{O}$ entlang der kristallographischen a -Achse.

Dennoch lässt sich eine zweikernige Struktur erkennen, in der ein von zwei H_2O -Liganden und zwei μ_3 -TCC koordiniertes Natrium mit einem von vier μ_3 -TCC-Liganden oktaedrisch koordiniertem Natrium alternieren (Abb. 56). Dabei werden Ketten von gestapelten Natriumionen entlang der kristallographischen b -Achse ausgebildet, die von jeweils einem Nitril des TCC-Liganden verknüpft werden. Auffallend ist hier der stark von der Linearität abweichende Bindungswinkel der Nitril-Natrium-Bindung, der sich zwischen 129.9° und 142.7° bewegt und die Natriumionen in einem Winkel von 92.7° bis 93.0° verbindet. Vergleiche mit den Natriumverbindungen der strukturell verwandten NTCC, ATCC und PCC-Liganden zeigt ein Muster mit ähnlichen Bindungswinkeln zwischen den Natriumzentren und deren zweifach verbrückenden, sauerstoffhaltigen Lösungsmittelliganden. Neben einer verbrückenden Koordination von O-Liganden sind auch literaturbekannte Beispiele von N-Liganden auffindbar,^[84] die zwei Natrium-Ionen über ihren Stickstoff verbrücken. Von Nitrilen sind in diesem Fall allerdings nur sehr wenige Beispiele bekannt, in denen immer Eisen- oder Ruthenium-koordinierende Cyanido-Liganden ein Natrium-Zentrum über ihre N-Funktion koordinieren.^[85]

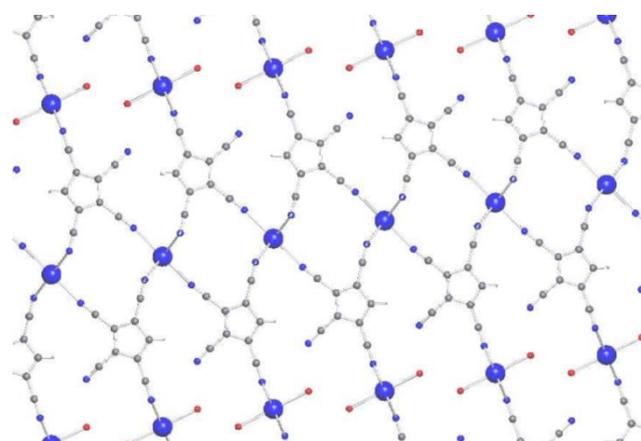


Abbildung 57. Die dreidimensionale Verknüpfung von $\text{NaTCC} \cdot \text{H}_2\text{O}$ entlang der kristallographischen a -Achse.

Eine 1,3-Koordination der N1/N4-Nitrile verbindet die beiden alternierenden Natriumzentren in eine Kettenstruktur, die über die N3-Nitrilgruppen des Liganden zu benachbarten Ketten von Natriumionen verknüpfen (Abb. 57). Jedes TCC-Ion koordiniert somit drei verschiedene Natriumzentren in eine dreidimensionale Struktur, deren Verknüpfung über die Zentren der alleinig Nitril-koordinierten Natriumionen vermittelt wird.

2.6.4.3 Charakterisierung von KTCC (3c)

Die Kaliumverbindung weist eine auffallend schlechtere Löslichkeit als die beiden anderen Alkaliverbindungen auf. Sie kann durch ein Versetzen der methanolischen Lösung des Produkts mit Et₂O oder CH₂Cl₂ als ein farbloses Pulver isoliert werden.

Über eine massenspektrometrische Analyse (MALDI) können sowohl das Anion des Liganden unter Detektion negativ geladener Fragmente bei m/z= 165.5, als auch das positiv geladene Fragment von [K₂(TCC)⁺] in MALDI⁺ bei m/z=242.9 detektiert werden.

Über das Proton des TCC-Liganden kann die Substanz über eine Festkörper-NMR-Spektroskopie charakterisiert werden. Wie auch im Fall der Lithiumverbindung des Liganden kann das

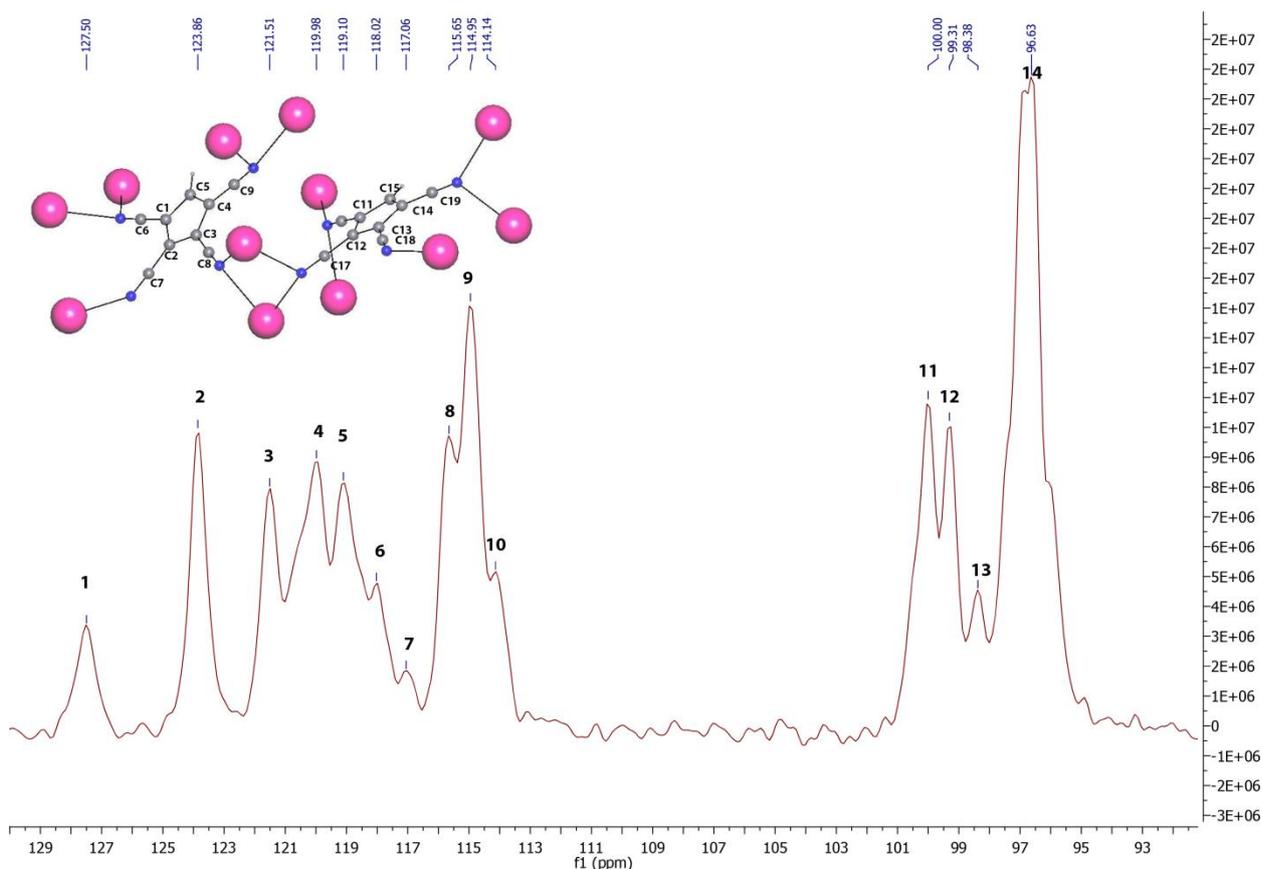


Abbildung 58. ¹³C-Festkörper-NMR-Spektrum von 2c.

¹³C-Festkörper-NMR-Spektrum nur über die Annahme mehrerer TCC-Einheiten in unterschiedlichen Umgebungen erklärt werden. Interessanterweise lässt sich ein entsprechender Einkristall allerdings

besser in einer höheren Symmetrie lösen, die lediglich eine einzige, symmetrische TCC-Einheit hervorbringt.

Tabelle 42. Zuordnung der Signale des ^{13}C -Festkörper-NMR-Spektrums von KTCC.

^{13}C (δ in ppm)	Label	Zuordnung
127.50	1	-C-H
123.86	2	-C-H
121.51	3	-C \equiv N
119.98	4	-C \equiv N
119.10	5	-C \equiv N
118.02	6	-C \equiv N
117.06	7	-C \equiv N
115.65	8	-C \equiv N
114.95	9	-C \equiv N
114.14	10	-C \equiv N
100.00	11	-C-CN
99.31	12	-C-CN
98.38	13	-C-CN
96.63	14	-C-CN

Dies könnte ein Hinweis auf eine polykristalline Mischsubstanz sein, die durch unterschiedliche Orientierungen des Liganden in Einkristallgittern entstanden ist. Aufgrund der Koordination von drei Nitrilgruppen an zwei Kalium-Ionen in der vorliegenden Einkristallstruktur sind zwei unterschiedliche Lagen des einfach koordinierenden Nitrils im Liganden denkbar.

Die Signale können den korrespondierenden funktionalen Gruppen und Ringkohlenstoffen zugeordnet werden. Wie bereits erwähnt, lässt sich die Anzahl der Signale unmöglich mit einem einzigen, symmetrieequivalenten TCC-Liganden in Einklang bringen, und auch wenn die starke Tieffeldverschiebung der Signale der Nitrilgruppen diese Zuordnung nicht zweifelsfrei ermöglicht, deuten Signale **1** und **2** auf zwei TCC-Liganden hin. Insgesamt acht Signale der Nitrilgruppen (3-10) und vier Signale (11-14), die den Ringkohlenstoffen zugeordnet werden können, sind im ^{13}C -Festkörper-NMR-Spektrum sichtbar (Abb. 58).

Die Signale der Methin-Kohlenstoffe des Systems (1-2) sind über einen großen Bereich verteilt und nicht direkt von denen der Nitrilgruppen getrennt, weswegen die Präsenz von zwei oder drei TCC-Liganden in unterschiedlichen Koordinationsumgebungen nicht ausgeschlossen werden kann (Tab. 42). Basierend auf der Kristallstruktur von KTCC kann eine Charakterisierung der Liganden versucht werden, die auf die Präsenz von zwei Liganden hindeutet, deren Nitrile teilweise an zwei Kaliumzentren anlagern. Beide Kaliumzentren des in einer niedrigen Symmetriegruppe gelösten Datensatzes der Einkristallstrukturdiffraktometrie koordinieren die gleiche Anzahl an TCC-Liganden in der gleichen Konfiguration, wobei sich lediglich die Entfernung und die Bindungswinkel der Bindungspartner innerhalb des Kristallgitters unterscheiden. Dies würde sich in hohem Maßstab auf die chemisch induzierten Verschiebungen innerhalb des ^{13}C -Festkörper-NMR-Spektrums auswirken. Eine Zuordnung zu den Kohlenstoff-Atomen der beiden magnetisch nicht äquivalenten Liganden ist allerdings nicht möglich. Jeder Kohlenstoff des Systems besitzt jedoch unterschiedliche Verschiebungen und die Anzahl der Signale deckt sich mit dem Ergebnis einer Lösung des

Datensatzes der Einkristalldiffraktometrie in einer niedrigsymmetrischen Umgebung mit zwei nicht äquivalenten Kaliumzentren.

Interessanterweise zeigt das ^1H -Festkörper-NMR-Spektrum lediglich ein Signal für den Wasserstoff des Methin-Kohlenstoffs bei $\delta = 5.95$ ppm, und geringe Mengen an Wasser bei $\delta = 3.19$ ppm. Dies könnte auf eine Überlagerung der Signale zurückzuführen sein.

Die Elementaranalytik der Verbindung stimmt mit der Summenformel $\text{K}(\text{TCC}) \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 0.33 \text{ MeOH}$ überein und zeigt Abweichungen in Massenprozent von -0.51% des Kohlenstoff-Gehalts, -0.02% des Stickstoff-Gehalts und 0.52% des Wasserstoff-Gehalts von dem Idealwert dieser Zusammensetzung. Dies deckt sich mit den Ergebnissen des ^1H -Festkörper-NMR-Spektrums, das ebenfalls geringe Mengen an Wasser in der Struktur zeigt.

Eine Einkristallstrukturanalyse der aus MeOH erhaltenen Verbindung lässt sich am Besten in der Raumgruppe $C 2/c$ verfeinern und zeigt, wie bereits im Fall des KPCC beobachtet, eine hochverknüpfte Struktur ohne Lösungsmittelkoordination.

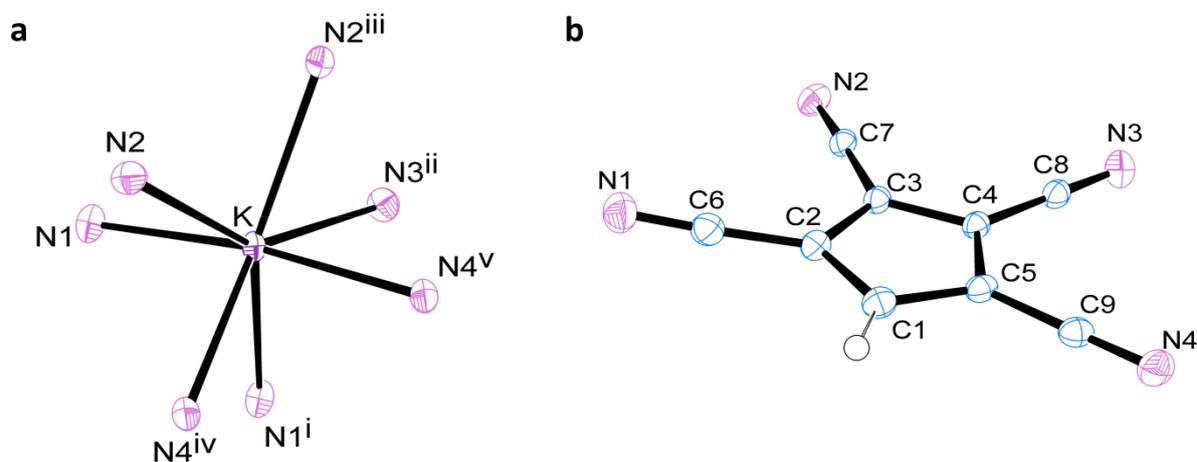


Abbildung 59. a) ORTEP-Darstellung des Koordinationspolyeders des Kalium-Ions in $\text{K}(\mu_7\text{TCC})$ inklusive Atom labeling. Symmetrie-Operator: i: $x+1/2, -y+1.5, z+1/2$; ii: $-x+1, y+1, -z+1.5$; iii: $-x+1/2, y+1/2, -z+1.5$; iv: $x, y+1, z$; v: $-x, -y+1, -z$. b) ORTEP-Darstellung des TCC-Liganden in $\text{K}(\mu_7\text{TCC})$ inklusive Atom labeling.

Die asymmetrische Einheit besteht aus einem Kalium-Ion und einem TCC-Liganden (Abb. 59), wobei das Metallzentrum von sieben Nitrilen benachbarter Liganden koordiniert wird.

Tabelle 43. Ausgewählte Bindungslängen der Verbindung $\text{K}(\mu_7\text{TCC})$.

Bindung	Bindungslänge [Å]
K-N1	2.916(1)
K'-N1	2.892(1)
K-N2	2.889(1)
K'-N2	2.851(1)
K-N3	2.809(1)
K-N4	2.798(1)
K'-N4	3.097(1)
C8-N3	1.149(2)
C7-N2	1.147(2)
C6-N1	1.147(2)

Das dabei entstehende Polyeder kann als verzerrte tetragonale Bipyramide mit Kalium-Nitril-Bindungswinkeln zwischen 111° und 138° beschrieben werden, wobei die verbrückenden N4-Nitrilbindungen die stärksten Abweichungen zeigen (Abb. 60, Tab. 43).

Um die hohe Koordinationszahl mit nur einem symmetrieäquivalenten Liganden zu erreichen, koordinieren drei der Nitrile jeweils zwei verschiedene Metallzentren, während der vierte Arm des Liganden nur zu einem Kaliumzentrum verknüpft.

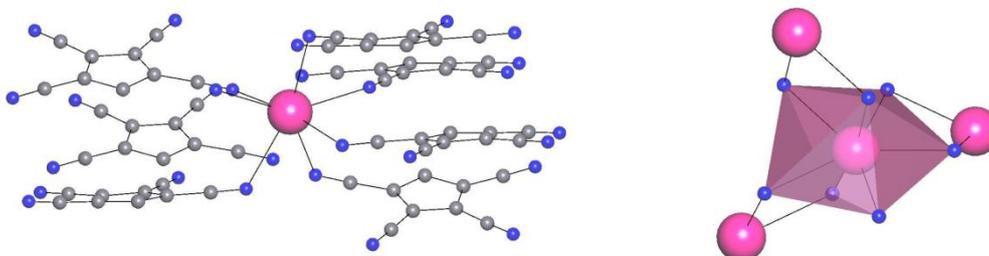


Abbildung 60. Koordinative Umgebung des Kalium-Ions in $K(\mu_7\text{-TCC})$ unter Berücksichtigung der Liganden (links) und der N-verknüpften Kaliumzentren (rechts).

Die Bindungslängen der Nitril-Kaliumbindungen bewegen sich zwischen 2.80 \AA und 3.10 \AA und sprechen für verhältnismäßig schwache Bindungen, was mit den wenig auf das Metallzentrum ausgerichteten Nitrilgruppen und deren teilweisen $\eta^1\text{-}\eta^1$ -Koordination von Kaliumzentren gut korreliert (Tab. 44).

Tabelle 44. Ausgewählte Bindungs- und Torsionswinkel der Verbindung $K(\mu_7\text{-TCC})$.

Bindung	Bindungswinkel [°]	Bindung	Torsionswinkel [°]
C9-N4-K	137.62/110.84	C6-C2-C3-C7	-0.70(2)
C8-N3-K	135.52	C9-C5-C4-C8	-5.38(2)
C7-N2-K	122.87/129.22		
C6-N1-K	134.95/116.37		

Im Vergleich zu der Kaliumverbindung des PCC-Liganden, die lediglich einen Koordinationsoktaeder und ein einziges zweifach koordinierendes Nitril des Liganden enthielt, bildet die Kaliumverbindung des TCC-Liganden eine komplexere Kristallstruktur aus. Alle Liganden liegen in anderen Schichten des Kristallgitters, wodurch es angebracht ist, die Struktur über die durch N1-, N2- und N4-Nitrilgruppen in Ketten verknüpften Kaliumzentren zu beschreiben, die parallel $(8\ 0\ 3)$ oder $(13\ -2\ -2)$ verlaufen (Abb. 61). Eine topologische Analyse der Struktur unter Vereinfachung des TCC-Liganden als siebenfach verknüpfende Node zeigt ein binodales 7,7-c Gitter mit den Punktsymbolen $\{4^{16}.6^5\}$, dessen Topologie keinem in den RSCS-Datenbanken aufgeführten Typus entspricht.

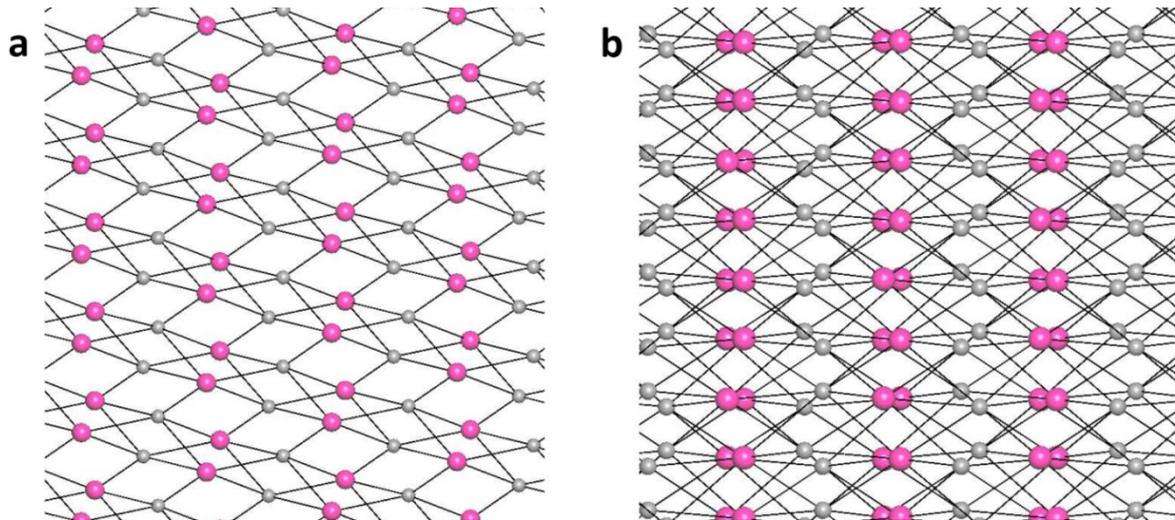


Abbildung 61. Vereinfachtes Gitter der $K(\mu_7\text{-TCC})$ -Struktur entlang der kristallographischen b -Achse (a) und der kristallographischen c -Achse (b).

2.6.4.4 Charakterisierung von $\text{Ca}(\mu_2\text{-TCC})_2(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (3d)

Eine Charakterisierung über Massenspektrometrie (FAB^-) zeigt das Anion des Liganden bei $m/z = 165.4$ und negative Fragmente des Komplexes bei $m/z = 535.5$ für $[\text{Ca}(\text{TCC})_3]^-$, während im FAB^+ -Spektrum ein Fragment bei $m/z = 205.1$ für $[\text{Ca}(\text{TCC})]^+$ zu beobachten ist.

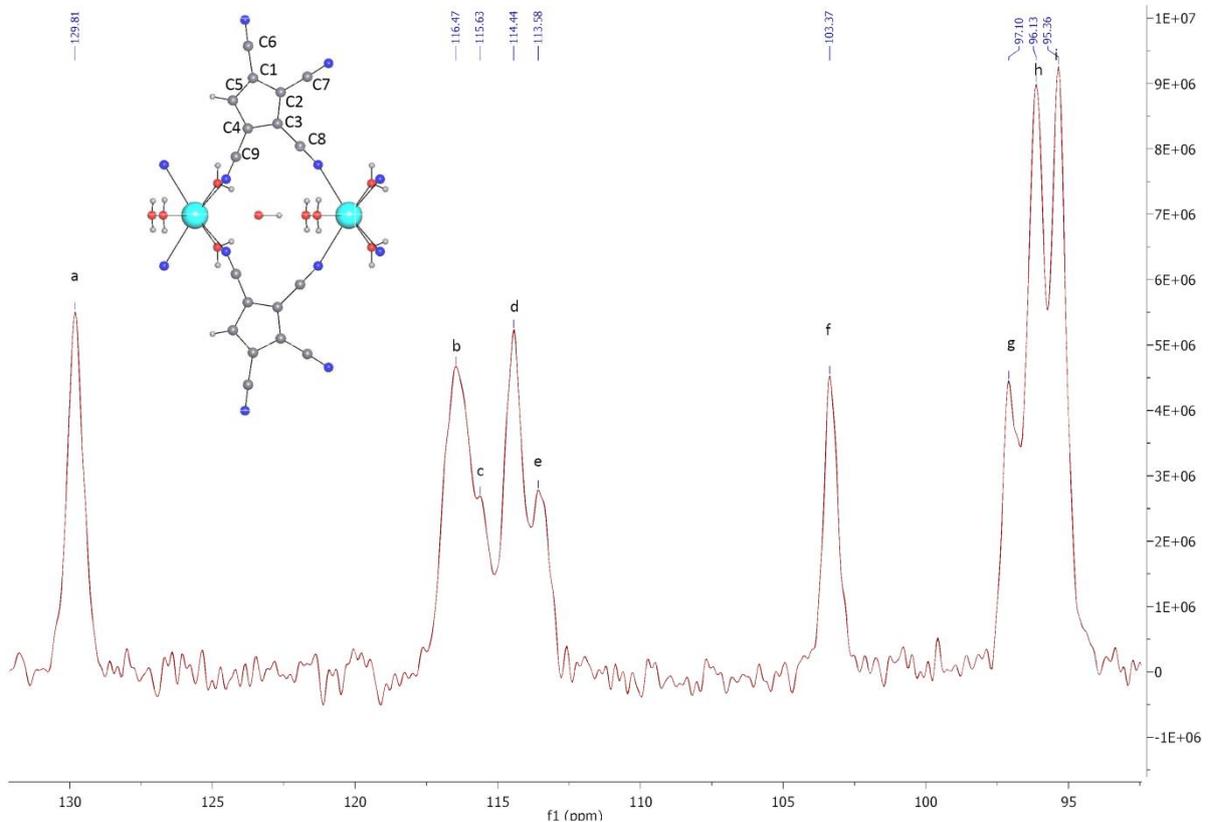


Abbildung 62. ^{13}C -Festkörper-NMR-Spektrum von $\text{Ca}(\mu_2\text{-TCC})_2(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Eine Charakterisierung über ^{13}C -Festkörper-NMR-Spektroskopie zeigt im Gegensatz zu den Verbindungen der Alkalimetalle nur eine einzige Orientierung des Liganden und deckt sich gut mit der erhaltenen Einkristallstruktur (Abb. 62).

Im Gegensatz zu den Verbindungen der Alkalimetalle sind hier im ^{13}C -Festkörper-NMR-Spektrum klar definierte Gruppen von Signalen sichtbar, die eine Zuordnung der Signale nicht nur zu der Methingruppe des Ringsystems (a), sondern auch zu den anderen Kohlenstoffatomen des Cyclopentadienidrings erlauben. Anhand von Inkrementrechnungen und Flüssigkeits-NMR-Spektren des isolierten Liganden können die C1- und C4-Kohlenstoffe den Signalen i und g zugeordnet werden, während Signale h und f zu den C2- und C3-Ringkohlenstoffen gehören. Eine Koordination des Calcium-Ions durch die zugehörigen Nitrilgruppen führt dabei entsprechend den Erwartungen zu einer Entschirmung und Tieffeld-Verschiebung der Signale (Tab. 45).

Tabelle 45. Zuordnung der Signale des ^{13}C -Festkörper-NMR-Spektrums von $\text{Ca}(\mu_2\text{-TCC})_2(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

^{13}C (δ in ppm)	Label	Assignment
129.81	a	-C5-H
116.47	b	-C \equiv N
115.63	c	-C \equiv N
114.44	d	-C \equiv N
113.58	e	-C \equiv N
103.37	f	-C3-CN
97.10	g	-C4-CN
96.13	h	-C2-CN
95.36	i	-C1-CN

Die genaue Zuordnung der Nitrilgruppen ist aufgrund ihrer räumlichen Nähe im Spektrum nicht möglich.

Die Elementaranalyse des aus Methanol dargestellten Pulvers zeigt eine gute Übereinstimmung mit der Summenformel $[\text{Ca}(\text{TCC})_2] \cdot 4 \text{H}_2\text{O} \cdot \text{MeOH}$ mit Abweichungen in Massenprozent des Kohlenstoff-Gehalts von 0.26 %, des Stickstoff-Gehalts von -0.07 % und des Wasserstoff-Gehalts von -0.15 %.

Bei einer Umkristallisation der Verbindung sowohl aus MeOH, als auch aus MeNO_2 können Einkristalle erhalten werden, die in der monoklinen Raumgruppe $\text{P}2_1/\text{m}$ kristallisieren. Die asymmetrische Einheit besteht aus dem Calcium-Ion, einem TCC-Liganden, zwei vollständigen H_2O -Molekülen und zwei OH-Gruppen (Abb. 63).

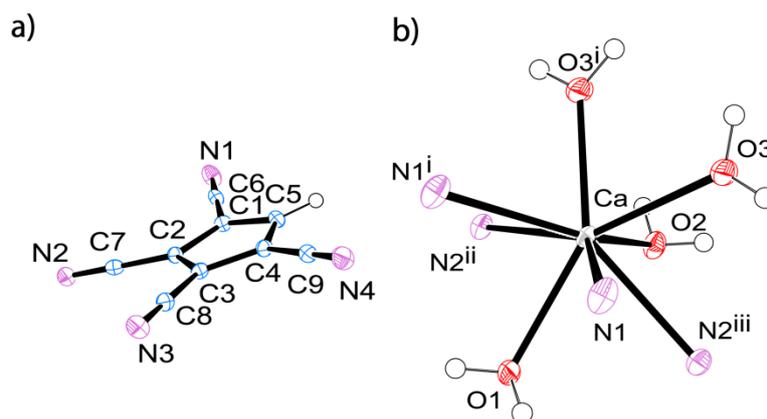


Abbildung 63. a) Der TCC-Ligand in $\text{Ca}(\mu_2\text{-TCC})_2(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ inklusive Atom labelling. b) Das Calcium-Ion in $\text{Ca}(\mu_2\text{-TCC})_2(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ inklusive der koordinativen Umgebung und Atom labelling. Symmetrie-Operator: i: x, y, z; ii: x, -y+1.5, z+1; iii: x, y, z+1.

Das Calcium-Zentrum ist von vier TCC-Liganden und vier H_2O -Molekülen achtfach koordiniert, wobei zwei der Wassermoleküle symmetrieäquivalent sind. Der Koordinationspolyeder kann als verzerrt antiprismatisch beschrieben werden, obwohl Lippard's Winkelparameter^[86] mit einem Winkel von 86.0° einen Dodekaeder als bessere Lösung vorschlägt (Tab. 47).

Tabelle 46.. Ausgewählte Bindungslängen der Verbindung $\text{Ca}(\mu_2\text{-TCC})_2(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Bindung	Bindungslänge [Å]
O1-Ca	2.429(2)
O2-Ca	2.478(3)
O3-Ca	2.368(1)
N1-Ca	2.556(2)
N2-Ca	2.599(1)
N1-C6	1.149(2)
C6-C1	1.424(2)
N2-C7	1.149(2)
C7-C2	1.420(2)
N3-C8	1.148(3)
C8-C3	1.424(2)

Ein identischer Koordinationspolyeder kann in Umsetzungen zu Tetraphenylborat-Salzen beobachtet werden,^[87] wobei THF und MeCN die Rollen der O- und Nitril-Liganden übernehmen, was zur Ausbildung von monomeren Strukturen führt.

Tabelle 47. Ausgewählte Bindungs- und Torsionswinkel der Verbindung $\text{Ca}(\mu_2\text{-TCC})_2(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Bindung	Bindungswinkel [°]	Bindung	Torsionswinkel [°]
N1-Ca-N2	73.83(5)	C6-C1-C2-C7	-3.26(3)
N1-Ca-O1	80.28(6)	C7-C2-C3-C8	2.5(3)
N1-Ca-O3	78.69(5)	C8-C3-C4-C9	-1.3(3)
N2-Ca-O2	68.46(6)		
C6-N1-Ca	159.4(1)		
C7-N2-Ca	162.7(1)		

Die Bindungslängen der Valenzbindungen zwischen H₂O-Liganden und dem Calcium-Zentrum variieren mit 2.37 Å für die O3-Ca-Bindung bis zu 2.48 Å im Fall der O1-Ca-Bindung verhältnismäßig stark, während die Bindungslängen der Nitril-Metall-Bindungen des TCC-Liganden mit einer Varianz von 0.04 Å fast identisch sind (Tab. 46).

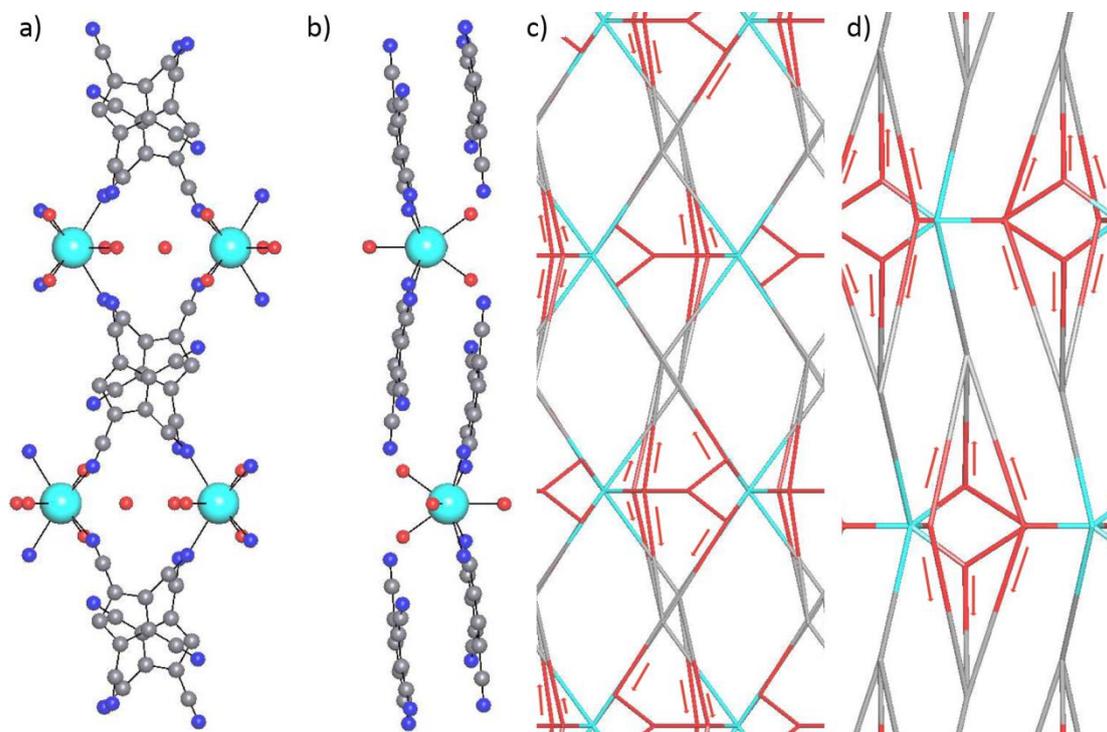


Abbildung 64. a) Eine Ansicht entlang der kristallographischen *a*-Achse auf die Bandstrukturen in $\text{Ca}(\mu_2\text{-TCC})_2(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. b) Eine Ansicht entlang der kristallographischen *b*-Achse auf die Bänder der $\text{Ca}(\mu_2\text{-TCC})_2(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -Struktur. c) Eine Ansicht entlang der *a*-Achse auf ein vereinfachtes Netz der Bandstruktur. d) Das vereinfachte Netz der Struktur entlang der *b*-Achse. Pfeile markieren die Wasserstoff-Brückenbindungen innerhalb der Struktur. Türkis: Calcium-Ionen; rot: H₂O-Moleküle; grau: TCC-Liganden.

Der TCC-Ligand koordiniert zwei Calcium-Ionen über zwei Nitrile in 1,2-Position und formt so eine Kettenstruktur entlang der kristallographischen *c*-Achse. In jeder Kette werden benachbarte TCC-Liganden über schwache Wasserstoff-Brückenbindungen zwischen der C-H-Gruppe des Liganden und dem N3-Nitril des TCCs verbunden (Abb. 64).

Tabelle 48.. Wasserstoff-Brückenbindungen der Verbindung $\text{Ca}(\mu_2\text{-TCC})_2(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

D–H···A	D–H [Å]	H···A [Å]	D···A [Å]	∠ D–H···A [°]
O3–H32···O4	0.87(3)	1.94(3)	2.77(2)	159(3)
O3–H31···N3	0.79(3)	2.13(3)	2.91(2)	169(3)
O2–H21···N4	0.81(3)	2.24(3)	3.05(2)	179(3)
O4–H41···O1	0.99(6)	1.85(6)	2.84(3)	178(5)
O1–H11···N4	0.83(3)	2.11(2)	2.92(2)	165(2)
C5–H1···N3	0.96(2)	2.53(2)	3.399(3)	151(2)

Parallel zu jeder Kette und versetzt durch die Schraubenachse des Systems verlaufen zwei weitere Ketten, die in Richtung der kristallographischen a - und b -Achsen über Wasserstoff-Brückenbindungen zwischen den nicht koordinierenden Nitrilen des TCC-Liganden und allen H_2O -Liganden der Koordinationssphäre verknüpft werden (Abb. 65, Tab. 48).

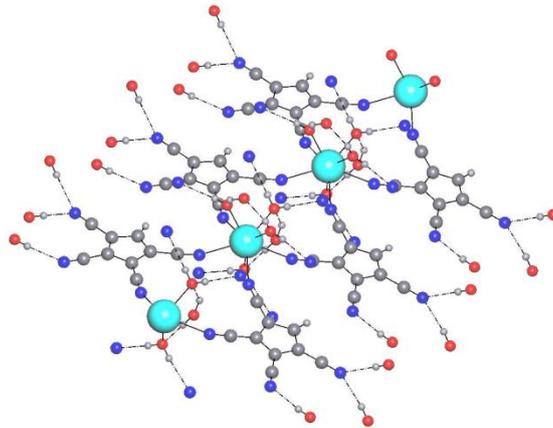


Abbildung 65. Ein Blick auf eine Kette der $\text{Ca}(\mu_2\text{-TCC})_2(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -Struktur inklusive der ausgebildeten Wasserstoff-Brückenbindungen zu benachbarten Ketten.

Die N4-Nitrilgruppe dient dabei als Akzeptor für zwei Wasserstoffe der O1- und O2-Wassermoleküle, während das N3-Nitril lediglich eine Wasserstoff-Brückenbindung zu dem O3-Wassermolekül aufbaut. Das Gastmolekül ist ebenfalls in die Wasserstoff-Brückenbindungen involviert und dient als Akzeptor für einen O3-Wasserstoff, während es selbst eine Brückenbindung zu O1 aufbaut.

Weiterhin deutet die Stapelung der Ringsysteme von TCC-Liganden in einem Abstand von 3.4 Å auf π -Interaktionen hin, allerdings sind beide Ringe leicht versetzt, was ein Anzeichen für eine äußerst schwache Wechselwirkung ist.

In der Struktur sind Hohlräume entlang der kristallographischen c -Achse zwischen den Calcium-Ionen sichtbar, die von den koordinierten H_2O -Molekülen ausgekleidet und in der erhaltenen Einkristallstruktur von einem H_2O -Gastmolekül besetzt werden. So besetzt zeigt sich bei Rechnungen mit PLATON lediglich ein Lösungsmittel-zugänglicher Raum, der 1.4 % des Zellvolumens ausmacht, während unter Einbezug des Gastmoleküls ein Porenradius von 1.50 Å erreicht wird, was genug für die Bewegung eines H_2O -Moleküls innerhalb des Hohlraums darstellt.

Die Substanz scheint im Rahmen des Kristallisationsprozesses einen Austausch des MeOH-Gastmoleküls gegen ein Wasser vollzogen zu haben, was auf die Größe der vorliegenden Poren von 3.0 Å zurückzuführen sein könnte, die ein Wassermolekül besser akkomodieren können. Die im Rahmen der Charakterisierung durchgeführte Festkörper-NMR-Spektroskopie des Pulvers macht es wahrscheinlich, dass kein Austausch der Calciumgebundenen Lösungsmittelmoleküle, noch eine Änderung der Struktur zwischen Pulver und Einkristall stattfand.

2.6.4.5 Charakterisierung von $\text{Sr}(\mu_2\text{-TCC})_2(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (3e)

Eine massenspektrometrische Untersuchung über MALDI kann unter Detektion negativ geladener Fragmente lediglich das Anion des Liganden bei $m/z=165.4$ detektieren, während über FAB zusätzliche Fragmente in Form von $[\text{Sr}(\text{TCC})_3^-]$ bei $m/z=582.9$ und $[\text{Sr}(\text{TCC})^+]$ bei $m/z=253.0$ sichtbar sind.

Die Elementaranalyse der Verbindung stimmt mit der Summenformel $\text{Sr}(\text{TCC})_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ überein und zeigt Abweichungen von dem Idealwert dieser Zusammensetzung in Massenprozent im Fall des Kohlenstoff-Gehalts mit 0.49 %, des Stickstoff-Gehalts mit -0.01 % und des Wasserstoff-Gehalts mit -0.08 %.

Eine Umkristallisation der Verbindung aus MeOH führte zum Erhalt von Einkristallen von $\text{Sr}(\mu_2\text{-TCC})_2(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Die Verbindung kristallisiert aus der Raumgruppe $P2_1/m$ und bildet eine mit der Calcium-Verbindung des TCCs fast identische Struktur aus (Abb. 66).

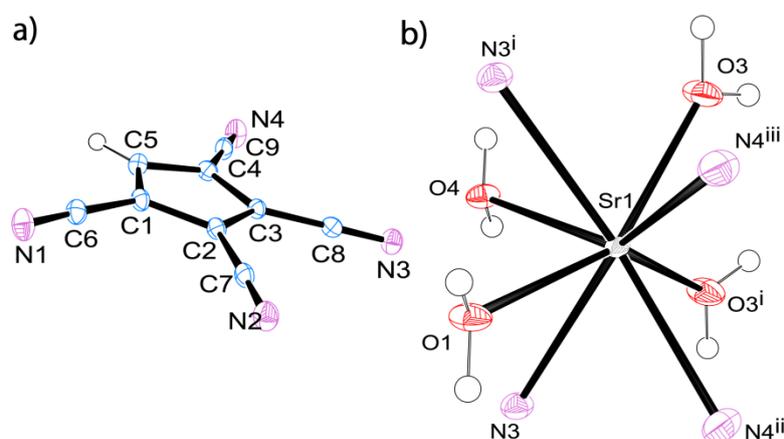


Abbildung 66. a) Der TCC-Ligand in $\text{Sr}(\mu_2\text{-TCC})_2(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ inklusive Atom labelling. b) Das Strontium-Ion in $\text{Sr}(\mu_2\text{-TCC})_2(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ inklusive der koordinativen Umgebung und Atom labelling. Symmetrie-Operator: i: $x, -y+1.5, z$; ii: $x, y, z-1$; iii: $x, y+1, z-1$.

Tabelle 49. Ausgewählte Bindungslängen der Verbindung $\text{Sr}(\mu_2\text{-TCC})_2(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Bindung	Bindungslänge [Å]
O1-Sr1	2.573(3)
O3- Sr1	2.512(1)
O4- Sr1	2.635(3)
N103- Sr1	2.719(1)
N104- Sr1	2.691(2)
N103-C113	1.149(2)
C113-C103	1.417(2)
N104-C114	1.147(2)
C114-C104	1.420(2)
N101-C111	1.148(2)
C111-C101	1.422(2)

Die asymmetrische Einheit besteht aus dem Strontium-Ion, einem TCC-Liganden, zwei vollständigen H₂O-Molekülen und zwei OH-Gruppen. Die Koordinationssphäre ist identisch mit der des Ca-Ions in Ca(μ_2 -TCC)₂(H₂O)₄ · H₂O, allerdings existieren Unterschiede in den Bindungslängen, die durch die Größe des Strontium-Ions gegeben sind (Tab. 49, 50).

Im Gegensatz zu der strukturell verwandten Calcium-Verbindung des TCC-Liganden sind hier keine Literaturbeispiele verfügbar, die einen ähnlichen Aufbau zeigen. Auch wenn man die Suche auf N-Liganden erweitert, beinhalten die meisten Einkristallstrukturen, die diesen Koordinationspolyeder abbilden, Chelatbindungen^[88] oder Kronenether.^[89] Nur wenige Strukturen zeigen einzelne, verbrückende Liganden,^[90] die jedoch von der hier beobachteten Struktur stark abweichen.

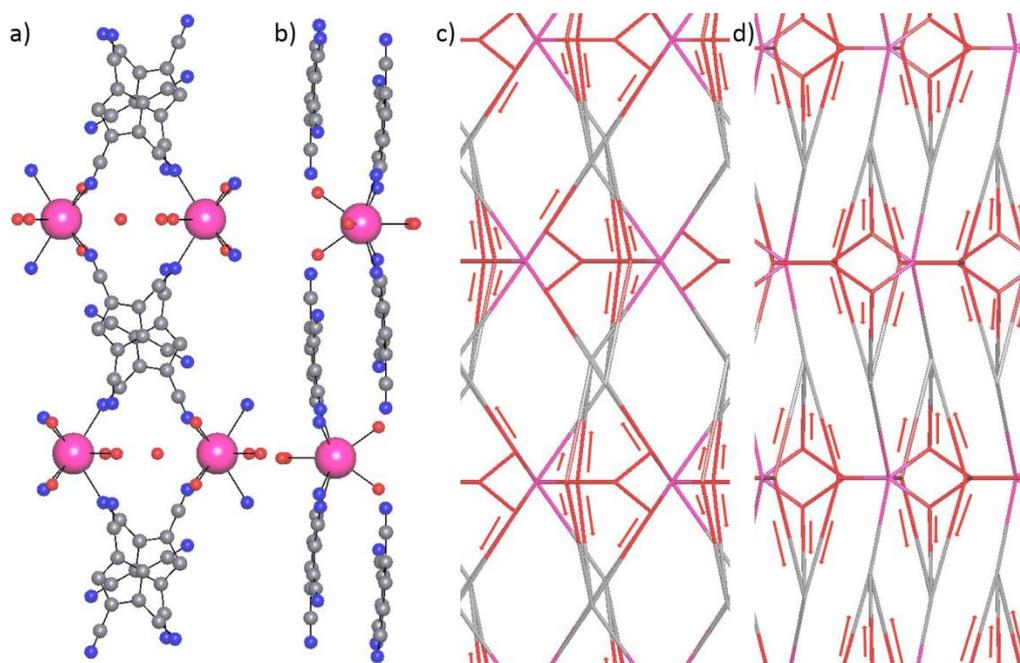


Abbildung 67. a) Eine Ansicht entlang der kristallographischen a-Achse auf die Bandstrukturen in Sr(μ_2 -TCC)₂(H₂O)₄ · H₂O. b) Eine Ansicht entlang der kristallographischen c-Achse auf die Bänder der Sr(μ_2 -TCC)₂(H₂O)₄ · H₂O -Struktur. c) Eine Ansicht entlang der a-Achse auf ein vereinfachtes Netz der Bandstruktur. d) Das vereinfachte Netz der Struktur entlang der c-Achse. Pfeile markieren die Wasserstoff-Brückenbindungen innerhalb der Struktur. Rote Pfeile markieren die Wasserstoff-Brückenbindungen innerhalb der Struktur. Pink: Strontium-Ionen; rot: H₂O-Moleküle; grau: TCC-Liganden.

So sind die koordinativen Bindungen der H₂O-Liganden in der Regel um mindestens 0.1 Å verlängert, und auch die Nitril-Strontium-Bindungen sind mit 2.69 Å bis 2.72 Å länger als in ihrem Calcium-Gegenstück. Während im Fall der Calcium-Verbindung zwei Wassermoleküle mit einer fast identischen Ca-O-Bindungslänge vorlagen und der dritte Ligand in seinem Abstand verringert war, ist hier der Bindungsabstand des dritten H₂O-Liganden auf 2.64 Å vergrößert (Tab. 49).

Die Winkel innerhalb des Koordinationspolyeders des Strontiums sind im Vergleich mit der Calcium-Verbindung verringert, was ebenfalls auf die Größe des Strontium-Ions zurückgeführt werden kann (Tab. 50).

Tabelle 50. Ausgewählte Bindungs- und Torsionswinkel der Verbindung $\text{Sr}(\mu_2\text{-TCC})_2(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Bindung	Bindungswinkel [°]	Bindung	Torsionswinkel [°]
N103-Sr1-N104	73.17(5)	C114-C104-C103-C113	2.7(3)
N103-Sr1-O1	70.39(6)	C113-C103-C102-C112	-2.0(3)
N103-Sr1-O3	74.67(5)	C112-C102-C101-C111	-0.4(3)
N103-Sr1-O4	67.58(6)		
C113-N103-Sr1	162.13(1)		
C114-N104-Sr1	157.90(2)		

Wie auch im Fall der Calcium-Verbindung des TCC-Liganden führt die 1,2-Koordination des TCC-Liganden zur Ausbildung von eindimensionalen Ketten, die mit ihren leicht versetzten Nachbarketten eine Wasserstoff-Brückengebundene dreidimensionale Kristallgitterstruktur schaffen (Abb. 67). Ein Unterschied ist allerdings die Laufrichtung der Ketten, die sich hier in Richtung der kristallographischen *b*-Achse teilweise überlagern. Der Abstand zwischen den Ringsystemen des TCC-Liganden ist mit 3.5 Å vergrößert. Während die Wasserstoff-Brückenbindungsängen durch den Wechsel des Zentralmetalls nicht stark verändert wurden, sind die Winkel der Bindungen generell verringert, was auf eine Abschwächung der Bindungen deutet (Abb. 68). Die einzige Ausnahme stellt die Wasserstoff-Brückenbindung des TCC-Wasserstoffs da, der geringfügig stärker ausgerichtet ist und über kürzere Bindungsabstände verfügt.

Tabelle 51. Wasserstoff-Brückenbindungen der Verbindung $\text{Sr}(\mu_2\text{-TCC})_2(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

D-H...A	D-H [Å]	H...A [Å]	D...A [Å]	∠ D-H...A [°]
O3-H31W...O2	0.85(2)	1.98(2)	2.775(2)	155(3)
O3-H32W...N102	0.91(2)	2.03(3)	2.916(3)	167(3)
O2-H22W...O1	0.83(2)	2.03(3)	2.848(4)	168(2)
O2-H21...O4	0.91(2)	2.16(2)	3.011(2)	154(2)
O1-H11W...N101	0.85(2)	2.07(3)	2.910(3)	169(3)
O4-H41W...N101	0.83(2)	2.21(3)	3.037(3)	173(3)
C5-H1...N1	0.94(2)	2.56(2)	3.426(2)	152(3)

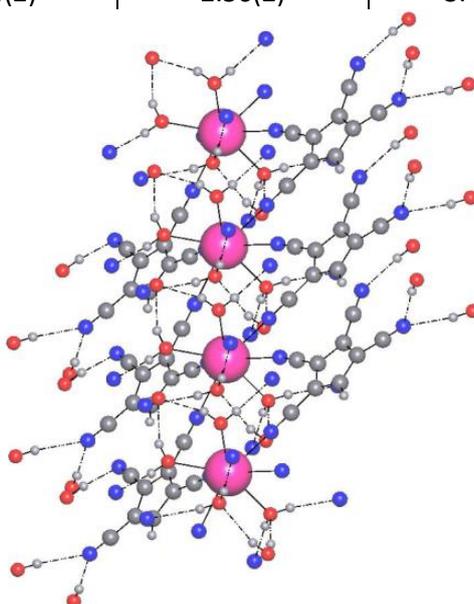


Abbildung 68. Ein Blick auf eine Kettenstruktur von $\text{Sr}(\mu_2\text{-TCC})_2(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ inklusive der ausgebildeten Wasserstoff-Brückenbindungen zu benachbarten Ketten.

Die Änderungen innerhalb der Einkristallstruktur akkumulieren bei der Berechnung der Poren innerhalb der Struktur. So zeigt die Verbindung unter Rücksichtnahme auf das integrierte Gastmolekül bei Berechnungen über PLATON keine Hohlräume für Lösungsmittelmoleküle mehr an. Wird das H₂O-Molekül-Gastmolekül in den Porenraum mit einbezogen, lässt sich wie im Fall der Calciumstruktur ein 3.0 Å großer Hohlraum beobachten.

2.6.4.6 Charakterisierung von Ba(μ₃-TCC)₂(H₂O)₃ (3f)

Eine Charakterisierung über Massenspektrometrie (FAB⁻) zeigt das Anion des TCC-Liganden bei m/z= 165.1, sowie eine Bestätigung der erfolgten Synthese der Verbindung über das [Ba(TCC)₃]⁻-Fragment der Substanz bei m/z= 632.9.

Die Elementaranalyse der aus Methanol dargestellten Verbindung in Pulverform stimmt mit der Summenformel Ba(TCC)₂ · 2 H₂O · MeOH überein, zeigt allerdings mit Abweichungen in Massenprozent im Kohlenstoff-Gehalt von -0.56 % und des Stickstoff-Gehalts von -0.56 % stärkere Divergenz vom Idealwert. Der Wasserstoff-Gehalt weicht lediglich um -0.06 % ab.

Wird die Verbindung aus MeOH umkristallisiert, können Einkristalle von Ba(μ₃-TCC)₂(H₂O)₃ erhalten werden. Die Verbindung kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe Pbn2₁ und wurde als Zwillings verfeinert (Abb. 69).

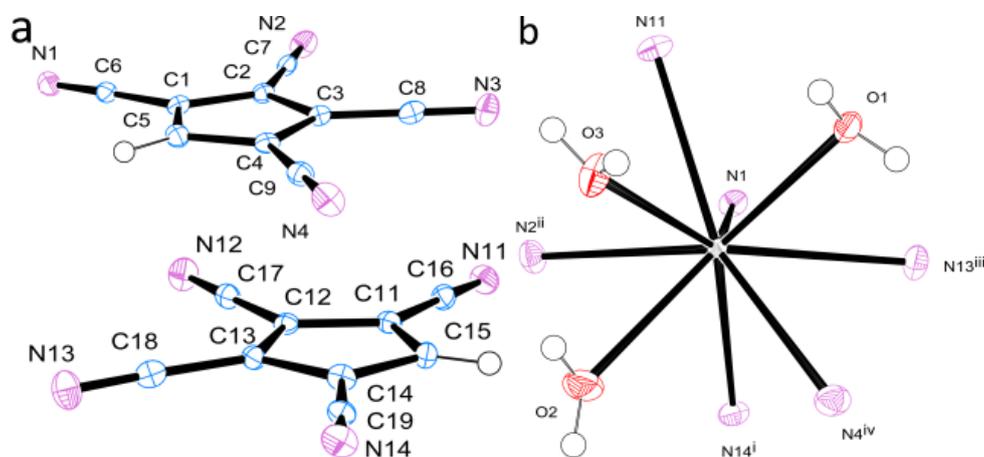


Abbildung 69. a) ORTEP-Darstellung der beiden nicht äquivalenten TCC-Liganden in Ba(μ₃-TCC)₂(H₂O)₃ inklusive Atom labeling. b) ORTEP-Darstellung des Koordinationspolyeders des Barium(II)-Ions in Ba(μ₃-TCC)₂(H₂O)₃ inklusive Atom labeling. Symmetrie-Operator: i: +1/2x, -y+1/2, z+1/2; ii: -x+1, -y, z+1/2; iii: -x+1/2, y+1/2, z; iv: x-1/2, -y+1/2, z+1/2.

Die asymmetrische Einheit besteht aus einem Barium-Ion, zwei TCC-Ionen und drei H₂O-Molekülen. Das Barium-Zentrum wird über insgesamt neun Liganden von sechs Nitrilgruppen unterschiedlicher TCC-Liganden und drei Wassermolekülen koordiniert, so dass ein Koordinationspolyeder entsteht, der als ein gekapptes, planares Antiprisma beschrieben werden kann.

Tabelle 52. Ausgewählte Bindungslängen der Verbindung $Ba(\mu_3\text{-TCC})_2(\text{H}_2\text{O})_3$.

Bindung	Bindungslänge [Å]
Ba1-N11	2.962(3)
Ba1-N12	2.923(3)
Ba1-N14	2.859(3)
Ba1-N21	2.943(3)
Ba1-N23	2.938(3)
Ba1-N24	2.942(3)
Ba1-O1	2.785(3)
Ba1-O2	2.757(2)
Ba1-O3	2.768(3)
N11-C16	1.148(4)
C16-C11	1.426(4)
N12-C17	1.146(4)
C17-C12	1.419(4)
N14-C19	1.145(4)
C19-C14	1.427(4)
N21-C26	1.152(4)
C26-C21	1.421(4)
N24-C29	1.147(4)
C29-C24	1.419(4)

Interessant ist hier vor allem die neunfache Koordination des Bariumzentrums durch sechs N- und drei O-Liganden, die in Literaturquellen nur über Chelatbildner erzeugt werden kann.^[91] Ein ähnliches System, in dem Nitrilliganden vorliegen, ist nicht literaturbekannt, allerdings sind Parallelen zu der Struktur von $Ba(\text{C}(\text{CN})_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ erkennbar, in der fünf Stickstoffe der Tricyanomethanid-Liganden und vier Sauerstoffe das Bariumzentrum koordinieren.^[76]

Tabelle 53. Ausgewählte Bindungs- und Torsionswinkel der Verbindung $Ba(\mu_3\text{-TCC})_2(\text{H}_2\text{O})_3$.

Bindung	Bindungswinkel [°]	Bindung	Torsionswinkel [°]
N11-Ba1-N12	70.00(8)	C16-C11-C12-C17	1.7(5)
N11-Ba1-N23	68.23(8)	C17-C12-C13-C18	-0.0(5)
N11-Ba1-N24	68.15(8)	C18-C13-C14-C19	1.0(5)
N11-Ba1-N21	68.89(8)	C26-C21-C22-C27	-3.3(5)
N14-Ba1-N24	73.83(8)	C27-C22-C23-C28	3.5(%)
N14-Ba1-O1	75.34(7)	C28-C23-C24-C29	-5.1(5)
N14-Ba1-O2	68.69(8)		
N14-Ba1-O3	93.94(8)		

Die Nitrilgruppen der TCC-Liganden belegen dabei die Ecken vier benachbarter Flächen des Polyeders, während die Aqualiganden sich auf einer Seite des Polyeders konzentrieren und eine Vernetzung in ein polymeres Netzwerk in dieser Richtung erschweren. Die meisten Bindungslängen der Nitril-Metall-Bindungen bewegen sich zwischen 2.92 Å und 2.96 Å und sind damit bis auf die Ausnahme der N4-Nitrilbindung, die mit einem kürzeren Bindungsabstand von 2.86 Å auffällt, fast identisch (Tab. 52). Die Bindungswinkel zwischen den Nitrilen bewegen sich in einem Rahmen von 69.4 ° im Fall der N4-Ba-N13-Bindungen bis zu 77.8 ° im Fall der N2-Ba-N14-Bindung (Tab. 53).

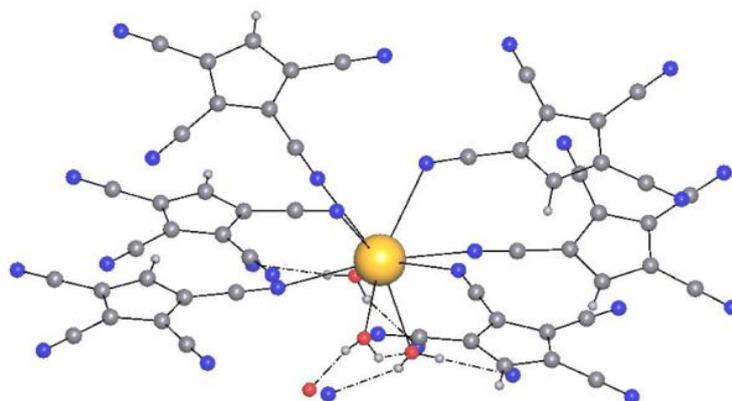


Abbildung 70. Ein Überblick über die koordinative Umgebung des Barium-Ions in $Ba(\mu_3\text{-TCC})_2(\text{H}_2\text{O})_3$ inklusive Wasserstoff-Brückenbindungen.

Obwohl sie nicht symmetrieäquivalent sind, agieren beide TCC-Liganden als μ_3 -verbrückende Liganden, indem sie zwei Barium-Ionen in der gleichen Ebene, und ein Barium-Zentrum in einer benachbarten Ebene verknüpfen. Dadurch werden alternierende Schichten ausgebildet. Innerhalb des Kristallgitters können vier helikale Systeme (Abb. 70, 71) beobachtet werden, von denen jeweils zwei entlang der kristallographischen a -Achse herauf, oder herunter verlaufen.

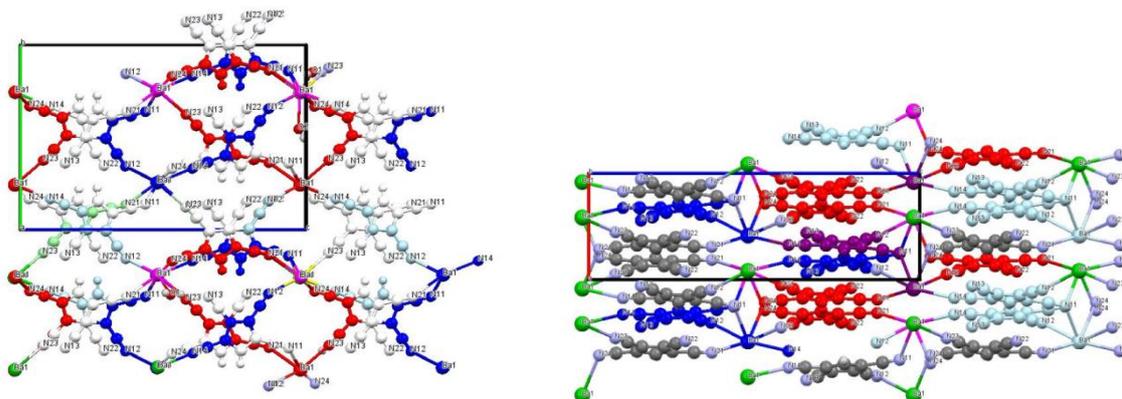


Abbildung 71. Das Netzwerk von $Ba(\mu_3\text{-TCC})_2(\text{H}_2\text{O})_3$, betrachtet entlang der kristallographischen a - (links) und b -Achse inklusive der vier helikalen Systeme der Verbindung.

Wenn man die Verbindung entlang der kristallographischen a -Achse betrachtet, kann man erkennen, wie die TCC-Einheiten mit der übernächsten Schicht überlagern, während die Liganden der dazwischen liegenden Ebenen versetzt sind. Ebenfalls sichtbar ist die 2_1 -Schraubenachse, die zur Ausbildung dieses uninodalen 10-c-Netzes mit der topologischen Klassifikation eines cco -Gitters beiträgt. Die Cyclopentadienid-Ringe der Systeme sind entlang der kristallographischen bc -Ebene parallel orientiert und zeigen eine dazu senkrechte Überlappung, allerdings sind mit einem Abstand von 3.68 \AA zwischen den Ringsystemen die Wechselwirkungen als äußerst niedrig einzustufen (Abb. 72).

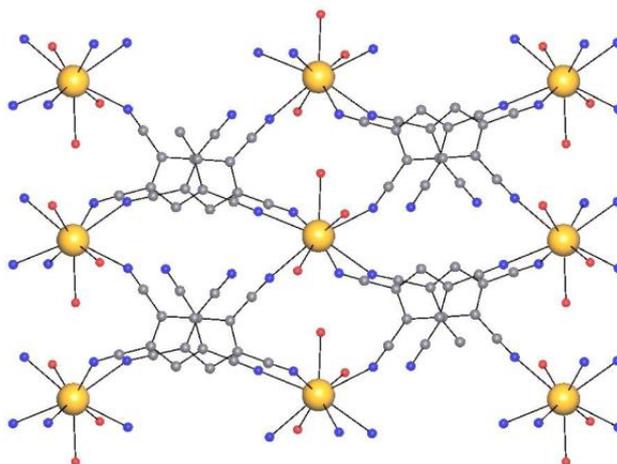


Abbildung 72. Eine Ansicht entlang der kristallographischen *a*-Achse auf die alternierenden Ebenen von $Ba(\mu_3\text{-TCC})_2(\text{H}_2\text{O})_3$.

Tabelle 54. Wasserstoff-Brückenbindungen der Verbindung $Ba(\mu_3\text{-TCC})_2(\text{H}_2\text{O})_3$.

D–H···A	D–H [Å]	H···A [Å]	D···A [Å]	∠ D–H···A [°]
O1–H11W···N11	0.78(2)	2.21(4)	2.956(4)	160(4)
O1–H12W···N13	0.76(4)	2.10(2)	2.858(4)	171(4)
O2–H21W···O1	0.78(3)	2.10(4)	2.872(4)	168(4)
O3–H31W···N22	0.77(3)	2.14(3)	2.850(4)	153(4)
O3–H32W···N24	0.77(4)	2.27(4)	2.972(4)	151(4)

Wasserstoff-Brückenbindungen zwischen den H_2O -Liganden O1 und O3 und den N11- und N13-, N22- und N24-Nitrilgruppen des TCC-Liganden, sowie eine Brückenbindung zwischen den O1- und O2- H_2O -Liganden komplettieren die Struktur (Abb. 73, Tab. 54).

Obwohl starke strukturelle Unterschiede zwischen der Bariumverbindung des TCC-Liganden und den diskutierten Calcium- und Strontium-Verbindungen in der Verzweigung der TCC-Einheiten bestehen, lassen sich unterliegende Gemeinsamkeiten finden. Betrachtet man ein vereinfachtes Netz der Struktur entlang der kristallographischen *a*-Achse, lassen sich die Kettenstrukturen erkennen, die ebenfalls in den Calcium- und Strontium-Verbindungen zu Tage traten. Aufgrund weiterer Verbindungen des Barium-Zentrums in benachbarte Ebenen und zusätzlicher Symmetrieelemente wird allerdings in diesem Fall ein dreidimensionales Koordinationspolymer ausgebildet.

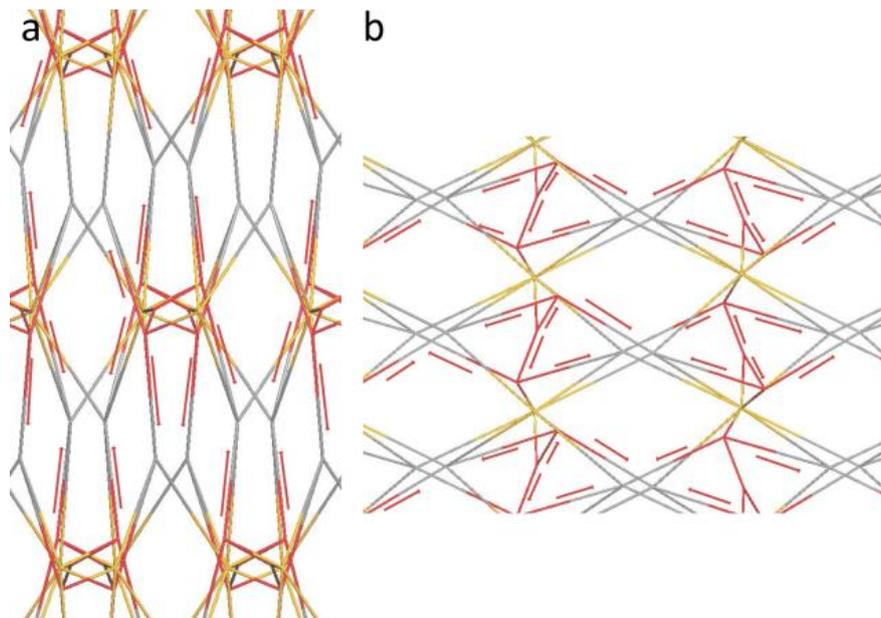


Abbildung 73. a) Eine Ansicht entlang der *b*-Achse auf ein vereinfachtes Netz der Bandstruktur. b) Das vereinfachte Netz der Struktur entlang der *a*-Achse. Pfeile markieren die Wasserstoff-Brückenbindungen innerhalb der Struktur. Rote Pfeile markieren die Wasserstoff-Brückenbindungen innerhalb der Struktur. Gelb: Barium-Ionen; rot: H_2O -Moleküle; grau: TCC-Liganden.

Wie auch im Fall der anderen Erdalkali-Strukturen des TCC-Liganden sind mögliche Hohlräume zwischen den Bariumzentren angedeutet, allerdings ist der Durchmesser in diesem Fall zu klein, um den Eintritt von Wassermolekülen zu erlauben.

2.6.4.7 Charakterisierung von $[Mn(TCC)_2(H_2O)_4]$ und $[Mn(TCC)_2(EtOH)(H_2O)]$ (3g)

Eine massenspektrometrische Charakterisierung über MALDI zeigt unter Detektion negativ geladener Ionen das Anion des Liganden bei $m/z = 165.5$ und kann über ein weiteres Fragment von $[Mn(TCC)_3]^-$ bei $m/z = 549.7$ zur Bestätigung einer erfolgten Darstellung beitragen.

Die Elementaranalytik der aus EtOH erhaltenen Verbindung in Pulverform zeigt Übereinstimmungen mit der Summenformel $Mn(TCC)_2 \cdot 2 H_2O \cdot 2 EtOH$, allerdings ist die Abweichung in Massenprozent der Wasserstoff-Werte dieser Rechnung mit -0.63% verhältnismäßig hoch. Die Abweichungen der Kohlenstoff- und Stickstoff-Gehalte sind mit 0.09% und -0.29% geringer. Diese Stöchiometrie setzt die Präsenz von einem EtOH- und einem H_2O -Molekül als Gastmolekül in der Pulverform des Feststoffs voraus, was jedoch auch anderen Verbindungen der Ligandenklasse entspricht, die verglichen mit den in Kristallstrukturen enthaltenen Gastmolekülen und koordinierendem Lösungsmittel eine größere Anzahl an Lösungsmittelmolekülen in Pulverform aufzuweisen scheinen. Dies könnte erklärt werden, indem eine diffuse Verteilung weiteren Lösungsmittels innerhalb des Kristalls angenommen wird.

Ein Einkristall der Verbindung, umkristallisiert aus Methanol, zeigt eine isolierte Struktur von Mangan(II) und zwei TCC-, sowie vier H_2O -Liganden und kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P 2_1/c$.

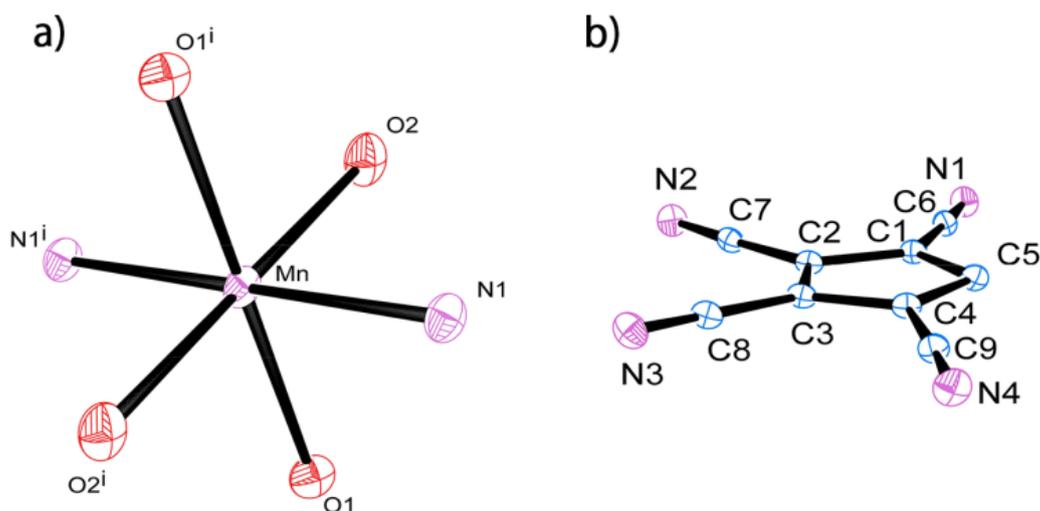


Abbildung 74. a) ORTEP-Darstellung des Koordinationspolyeders des Mangan(II)-Ions in $[Mn(TCC)_2(H_2O)_4]$ inklusive Atom labeling. Symmetrie-Operator: $i x, y+1, z+1$. b) ORTEP-Darstellung des TCC-Liganden in $[Mn(TCC)_2(H_2O)_4]$ inklusive Atom labeling.

Das Mangan-Zentrum ist oktaedrisch koordiniert, wobei eine Fläche je von zwei Sauerstoffen der H_2O -Liganden und einem Nitril des TCCs aufgespannt wird (Abb. 74, 75).

Tabelle 55. Ausgewählte Bindungslängen der Verbindung $[Mn(TCC)_2(H_2O)_4]$.

Bindung	Bindungslänge [Å]
N1-Mn	2.193(3)
O1-Mn	2.216(1)
O2-Mn	2.179(2)
N1-C6	1.146(2)
C6-C1	1.415(2)

Die Bindungslängen der O2- und N1-Mangan-Bindung sind mit 2.18 Å und 2.19 Å nahezu identisch, während die O1-Bindungen zu dem Metallzentrum mit 2.22 Å länger sind und zu der Entstehung eines verzerrten Oktaeders beitragen (Tab. 55).

Tabelle 56. Ausgewählte Bindungs- und Torsionswinkel der Verbindung $[Mn(TCC)_2(H_2O)_4]$.

Bindung	Bindungswinkel [°]	Bindung	Torsionswinkel [°]
N1-Mn-O1	90.63(6)	C6-C1-C2-C7	3.9(3)
N1-Mn-O2	87.57(6)	C7-C2-C3-C8	-0.6(3)
C6-N1-Mn	168.7(1)	C8-C3-C4-C9	-6.5(3)

Die Bindungswinkel zwischen den Ligand-Metall-Bindungen entsprechen mit 87.6- und 90.6° den Erwartungen eines oktaedrischen Koordinationspolyeders und die CN-Mn-Bindung des Nitrils ist mit 168.7° verhältnismäßig stark auf das Zentralatom ausgerichtet (Tab. 56). Ein ähnlicher Komplex ist ebenfalls in dem verwandten Pentacyanopropenido-Liganden zu finden^[92] und stellt außerdem einen direkten Bezug zu dem verwendeten Edukt von $MnCl_2 \cdot 4 H_2O$ da, das nicht nur einen identischen Koordinationspolyeder besitzt, sondern auch in der Raumgruppe $P 2_1/c$ kristallisiert.

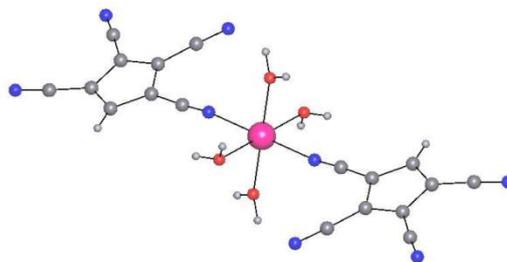


Abbildung 75. Das Monomer von $[Mn(TCC)_2(H_2O)_4]$.

Intermolekulare Wechselwirkungen sind in Form von Wasserstoffbrückenbindungen vorhanden, die zwischen den beiden nicht-äquivalenten Aqualiganden, sowie den drei freien Nitrilen des TCCs gebildet werden (Tab. 57). Eine Beteiligung des C-H Protons des TCC-Liganden ist, wie auch in anderen TCC-Komplexen, nicht zu beobachten. Erwähnenswert sind außerdem die schwach gestaffelten Ringsysteme des TCC-Liganden in einem Abstand von 3.94 Å, was auf äußerst schwache π -Wechselwirkungen deuten könnte.

Tabelle 57. Wasserstoff-Brückenbindungen der Verbindung $[Mn(TCC)_2(H_2O)_4]$.

D-H...A	D-H [Å]	H...A [Å]	D...A [Å]	\angle D-H...A [°]
O1-H11...N4	0.972(4)	1.895(4)	2.823(2)	159(4)
O1-H12...N3	0.784(4)	2.082(4)	2.833(2)	160(3)
O2-H21...O1	0.907(3)	2.066(3)	2.967(2)	171(3)
O2-H22...N2	0.767(4)	2.902(4)	2.902(2)	167(3)

Es steht zu vermuten, dass die ausgebildete Struktur hauptsächlich durch die gebildeten Wasserstoffbrücken zwischen isolierten $[Mn(TCC)_2(H_2O)_4]$ -Einheiten stabilisiert wird. Wird die Verbindung stattdessen aus Ethanol umkristallisiert, lässt sich ein Koordinationspolymer erhalten, in dem Aqualiganden teilweise durch Ethanol substituiert werden. Im Vergleich zu $[Mn(TCC)_2(H_2O)_4]$ führt dies zu einem größeren Abstand der Manganzentren, so dass Wasserstoffbrückenbindungen zwischen potentiellen Monomeren nicht mehr gebildet werden können (Abb. 76).

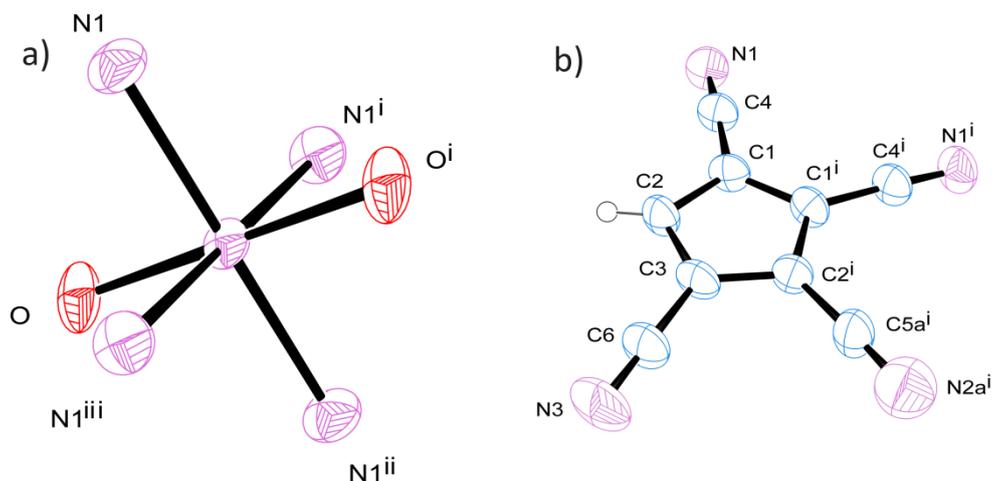


Abbildung 76. a) ORTEP-Darstellung des Koordinationspolyeders des Mangan(II)-Ions in $[Mn(TCC)_2(EtOH)(H_2O)]$ inklusive Atom labeling. Symmetrie-Operator: $i: -x+1, y, -z$; $ii: -x+1, -y+1, -z$; $iii: x+1/2, y+1/5, z$. b) ORTEP-Darstellung des TCC-Liganden in $[Mn(TCC)_2(EtOH)(H_2O)]$ inklusive Atom labeling.

Leider zeigt die Einkristallstruktur eine in Systemen von TCC-Liganden häufig auftretende Fehlordnung, die aus unterschiedlichen Orientierungen des C5-Protons im Kristallgitter resultiert. Zusätzlich ist auch ein Ethanol-Ligand fehlgeordnet und teilt sich einen Platz mit einem Aqualiganden, wodurch viele Parameter der Struktur zu unscharf sind, um eine Diskussion zu rechtfertigen. Diese beobachtete Fehlordnung im Kristallgitter der Einkristallstruktur könnte auf eine hygroskopische Verbindung hindeuten. Der Bindungsmodus des Mangan(II)-Zentrums mit Nitrilen ist wie auch im Fall des Monomers literaturbekannt^[93] und ist häufig mit elektronenarmen Nitrilgruppen anzutreffen, die im Rahmen eines Zweikernkomplexes bereits als Cyanido-Ligand ein Metallion komplexieren und über ihre N-Funktion eine weitere Metallbindung zu einem Mangan(II)-Zentrum aufbauen.^[94]

Tabelle 58. Ausgewählte Bindungslängen der Verbindung $[Mn(TCC)_2(EtOH)(H_2O)]$.

Bindung	Bindungslänge [Å]
N1-Mn	2.248(4)
O-Mn	2.141(6)
N1-C4	1.140(6)
C4-C1	1.411(7)
N3-C6	1.159(9)
C6-C3	1.421(9)

Die TCC-Metallbindung ist mit 2.25 Å länger als in der isolierten Struktur von $[Mn(TCC)_2(H_2O)_4]$ beobachtet, die N1-Mn-N1- und N1-Mn-O1-Bindungswinkel dagegen sind mit 91.5 und 91.8° fast identisch für alle Liganden der Einkristallstruktur. Das koordinierende Nitril des TCC-Liganden ist mit 175.1° direkt auf das Metallzentrum ausgerichtet, was ein Anzeichen für eine stärkere Bindung darstellen könnte. Dies steht jedoch in Widerspruch mit der längeren Bindung der N1-Mn Interaktion (Tab. 58, 59). Es ist stattdessen anzunehmen, dass die sterisch anspruchsvollere Metallkoordination von vier planaren TCC-Liganden in einer Schicht für dieses Motiv verantwortlich ist.

Tabelle 59. Ausgewählte Bindungs- und Torsionswinkel der Verbindung $[Mn(TCC)_2(EtOH)(H_2O)]$.

Bindung	Bindungswinkel [°]	Bindung	Torsionswinkel [°]
N1-Mn-N1	91.8(2)	C4-C1-C1-C4	0.0(8)
N1-Mn-O	91.5(2)		
C4-N1-Mn	175.1(4)		

Eine Diskussion der Bindungsverhältnisse innerhalb des Liganden ist aufgrund von Fehlordnungen leider größtenteils nicht möglich. Die Bindungslängen der N1-C4- und C4-C1-Bindungen sind allerdings, verglichen mit anderen Kristallstrukturen des TCCs, verhältnismäßig klein, sind aber auch mit hohen Standardabweichungen behaftet.

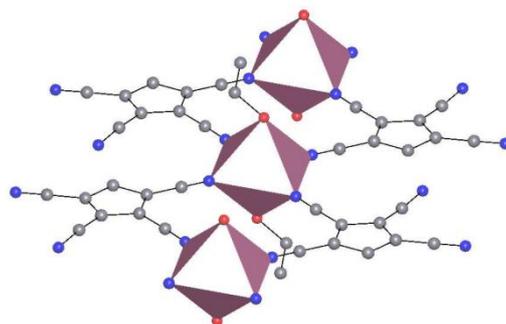


Abbildung 77. Das zweidimensionale Koordinationspolymer von $[Mn(TCC)_2(EtOH)(H_2O)]$.

Die Struktur bildet Ketten von Manganzentren aus, die von TCC-Liganden planar koordiniert werden, während EtOH-Liganden über- und unterhalb der von der Kette ausgebildeten Schicht liegen (Abb. 77). Eine Interaktion findet lediglich durch das Proton des Ethanols statt, das eine Wasserstoffbrückenbindung zu dem äußeren N3-Nitril benachbarter TCC-Ketten aufbaut und so das uninodeale 2-c-Netz des 2D-Koordinationspolymers in eine dreidimensionale Struktur verknüpft (Tab. 60).

Tabelle 60. Wasserstoff-Brückenbindungen der Verbindung $[Mn(TCC)_2(EtOH)(H_2O)]$.

D–H⋯A	D–H [Å]	H⋯A [Å]	D⋯A [Å]	∠ D–H⋯A [°]
O–H1E⋯N3	1.01(6)	1.77(6)	2.778(7)	177(7)

2.6.4.8 Charakterisierung von $[Fe(TCC)_2(H_2O)_4] \cdot 2 H_2O$ (3h)

Eine massenspektrometrische Untersuchung über MALDI⁺ zeigt das Anion des Liganden bei $m/z = 165.4$, sowie auch ein $[Fe(TCC)_3]^-$ -Fragment bei $m/z = 550.5$, was eine erfolgreiche Darstellung der Eisen(II)-Verbindung bestätigt.

Eine elementaranalytische Untersuchung des aus Methanol dargestellten Pulvers zeigt die beste Übereinstimmung mit der Summenformel $Fe(TCC)_2 \cdot 3.35 MeOH$, mit Abweichungen in Massenprozent des Kohlenstoff-Gehalts von -0.51% , des Stickstoff-Gehalts von -0.23% und des Wasserstoff-Gehalts von -0.55% .

Wird die Verbindung aus Methanol umkristallisiert, können Einkristalle von $[Fe(TCC)_2(H_2O)_4] \cdot 2 H_2O$ erhalten werden, die einen deutlich höheren Gehalt an Lösungsmittelmolekülen in der Kristallstruktur beobachten lassen, als in der Elementaranalyse des entsprechenden Pulvers. Die Verbindung kristallisiert als Monomer in der Raumgruppe $P2_1/n$. Wie auch im Fall des entsprechenden Komplexes des PCC-Liganden ist eine Verwandtschaft mit dem als Edukt verwendeten $FeCl_2 \cdot 4 H_2O$ sichtbar, das in der Raumgruppe $P2_1/c$ kristallisiert.

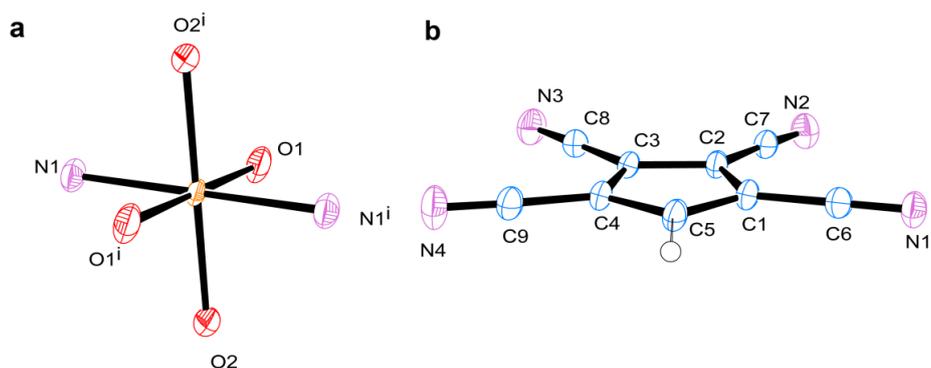


Abbildung 78. a) ORTEP-Darstellung des Koordinationspolyeders des Eisen(II)-Ions in $[\text{Fe}(\text{TCC})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ inklusive Atom labeling. Symmetrie-Operator: $I -x, -y+1, -z+1$. b) ORTEP-Darstellung des TCC-Liganden in $[\text{Fe}(\text{TCC})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ inklusive Atom labeling.

Das Eisen(II)-Zentrum wird oktaedrisch von zwei TCC-Liganden und vier Aqua-Liganden koordiniert, wobei die N1-Fe- und O2-Fe-Bindungslängen mit 2.16 Å und 2.13 Å geringfügig länger sind als die O1-Fe-Bindungen der übrigen Aqualiganden (Abb. 78, Tab. 61).

Tabelle 61. Ausgewählte Bindungslängen der Verbindung $[\text{Fe}(\text{TCC})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$.

Bindung	Bindungslänge [Å]
N1-Fe	2.160(2)
O1-Fe	2.098(2)
O2-Fe	2.127(2)
N1-C6	1.145(3)
C6-C1	1.422(3)

Die Bindungswinkel innerhalb des Koordinationspolyeders entsprechen mit 92.6° und 86.0° denen eines verzerrten Oktaeders, während die koordinierende Nitrilfunktion des TCCs mit 162.8° auf das zentrale Eisen-Ion ausgerichtet ist (Tab. 62).

Tabelle 62. Ausgewählte Bindungs- und Torsionswinkel der Verbindung $[\text{Fe}(\text{TCC})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$.

Bindung	Bindungswinkel [°]	Bindung	Torsionswinkel [°]
N1-Fe-O1	92.63(9)	C6-C1-C2-C7	4.5(4)
N1-Fe-O2	85.94(9)	C7-C2-C3-C8	-1.9(5)
C6-N1-Fe	162.77(2)	C8-C3-C4-C9	-3.0(4)

Die restlichen Nitrile des TCCs dienen zum Aufbau von Wasserstoffbrückenbindungen zu benachbarten Aqualiganden. Dabei werden zwei benachbarte $[\text{Fe}(\text{TCC})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ -Einheiten in der gleichen Ebene durch Nitrile, und zwei weitere Einheiten indirekt über Wechselwirkungen von Aqualiganden zu zwei freien H_2O -Molekülen verknüpft (Tab. 63).

Tabelle 63. Wasserstoff-Brückenbindungen der Verbindung $[\text{Fe}(\text{TCC})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$.

D-H...A	D-H [Å]	H...A [Å]	D...A [Å]	∠ D-H...A [°]
O1-H11...N3	0.84(4)	2.08(5)	2.888(3)	159(4)
O1-H12...O3	0.85(3)	1.89(3)	2.737(3)	172(4)
O2-H21...N2	0.90(5)	1.98(5)	2.843(3)	159(5)
O2-H22...O3	0.79(4)	1.96(4)	2.736(3)	170(4)
O3-H31...N4	0.84(4)	1.94(4)	2.783(4)	174(4)

2.6.4.9 Charakterisierung von [Fe(TCC)₃] (3i)

Eine massenspektrometrische Untersuchung über MALDI⁺ zeigt neben dem Anion des Liganden bei $m/z = 165.4$ und auch ein [Fe(TCC)₃]-Fragment bei $m/z = 550.5$, was auf die Präsenz von Fe(II) hindeutet.

Dieser Befund spiegelt sich auch in der elementaranalytischen Untersuchung wieder, die sich nur schwer mit einer sinnvollen Summenformel in Verbindung bringen lässt, solange eine Fe(III)-Spezies angenommen wird. Die beste Näherung würde einem Eisen(III)-Komplex mit fünf Aqua- und einem MeOH-Liganden entsprechen, allerdings sind auch hier, abgesehen von der hohen Anzahl an Lösungsmittelmolekülen, die Abweichungen von den theoretischen Idealwerten zu hoch um eine tatsächliche Übereinstimmung mit dieser Zusammensetzung zu vermuten. Zudem zeigt eine Bestimmung des Eisengehalts über ICP/AAS einen Wert von 10.01 Massenprozent, was erstaunlich nahe an dem Wert der lösungsmittelfreien [Fe(TCC)₃]-Verbindung von 10.13 % liegt. Wird stattdessen eine größtenteils erfolgte Umwandlung in eine Eisen(II)-Spezies angenommen, lässt sich eine Übereinstimmung mit einer Zusammensetzung von Fe(TCC)₂ · 1.45 MeOH · 3H₂O erzielen, was zu Abweichungen in Massenprozent von dem Idealwert dieser Verbindung mit 0.16 % im Fall des Kohlenstoff-Gehalts, 0.32 % im Fall des Stickstoff-Gehalts und 0.35 % im Fall des Wasserstoff-Gehalts führt, während der Anteil an Eisen 11.4 Massenprozent beträgt. Dies lässt einen zu hohen Anteil an Eisen unter Annahme einer vollständigen Reduktion vermuten, was im Folgeschluss bedeuten könnte, dass entweder noch ein Teil der Verbindung als Fe(III) vorliegt, oder einige der TCC-Liganden nicht länger als Anion vorliegen.

Die im Rahmen einer Umkristallisation aus MeOH erhaltenen Einkristalle entsprachen ebenfalls der Eisen(II)-Verbindung **2h**, was auf eine zumindest teilweise Reduktion des Zentralmetalls hindeutet.

2.6.4.10 Charakterisierung von [Co(TCC)₂] (3j)

Ein Versuch, die Verbindung über eine massenspektrometrische Untersuchung nachzuweisen, führte über MALDI⁺ lediglich zu dem Signal des anionischen Liganden bei $m/z = 165.4$.

Eine Elementaranalyse des aus methanolischer Lösung isolierten Pulvers lässt sich mit einer Summenformel von Co(TCC)₂ · 2 MeOH · 0.5 H₂O in Einklang bringen. Abweichungen von dem Idealwert der Zusammensetzung sind gering mit Differenzen im Kohlenstoff-Gehalt von 0.07 Massenprozent, 0.02 Massenprozent an Stickstoff und -0.13 Massenprozent an Wasserstoff. Eine Metallanalyse über ICP-AAS zeigt einen Gehalt von 13.80% Cobalt, was sich mit den Werten der obigen Zusammensetzungen mit einer Abweichung von -1.10 allerdings kaum deckt.

Bei einer Umkristallisation aus Acetonitril können allerdings Einkristalle der Verbindung erhalten werden, die in einem monoklinen Kristallsystem der Raumgruppe P 2₁ kristallisieren. Der Einkristall weist eine Fehlordnung an der Position eines Aqua-Liganden auf, die zur Hälfte durch ein Acetonitril besetzt wird und durch eine Aufspaltung in zwei symmetrieunabhängige Moleküle gelöst werden kann. Dies erinnert an die Struktur der Kobaltverbindung des PCCs,^[67] in dem ebenfalls Fehlorderungen der Aqua-Liganden vorlagen.

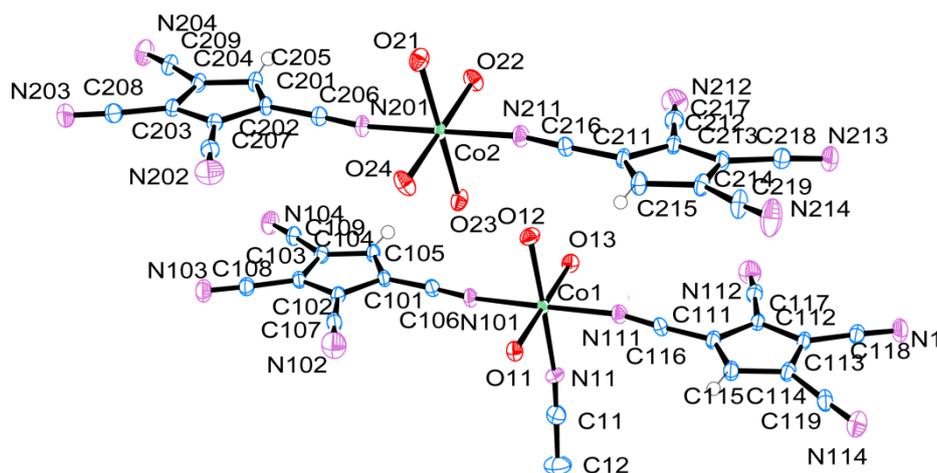


Abbildung 79. a) ORTEP-Darstellung des Koordinationspolyeders des Kobalt(II)-Ions in $[Co_2(TCC)_4(H_2O)_7(MeCN)]$ inklusive Atom labeling. b) ORTEP-Darstellung des TCC-Liganden in $[Co_2(TCC)_4(H_2O)_7(MeCN)]$ inklusive Atom labeling.

Tabelle 64. Ausgewählte Bindungslängen der Verbindung $[Co_2(TCC)_4(H_2O)_7(MeCN)]$.

Bindung	Bindungslänge [Å]
N101-Co1	2.097(3)
N111-Co1	2.110(3)
N201-Co2	2.088(3)
N211-Co2	2.090(3)
O11-Co1	2.098(2)
O12-Co1	2.087(2)
O13-Co1	2.100(2)
N11-Co1	2.094(3)
O21-Co2	2.062(2)
O22-Co2	2.085(3)
O23-Co2	2.077(2)
O24-Co2	2.071(3)
N101-C106	1.147(5)
C106-C101	1.410(5)
N111-C116	1.148(5)
C116-C111	1.419(5)

Im Gegensatz zu der Struktur der PCC-Verbindung wird hier allerdings ein Monomer ausgebildet, dessen Aufbau identisch mit anderen Übergangsmetallverbindungen des TCCs ist (Abb. 79). Das Kobalt-Zentrum wird oktaedrisch von vier Lösungsmittelmolekülen und zwei TCC-Liganden koordiniert, so dass jede Fläche des entstehenden Oktaeders von einem Nitril des TCCs und zwei Lösungsmittel-Liganden aufgespannt wird. Wieder ist eine Analogie zu dem Koordinationspolyeder des Chlorids der Verbindung zu erkennen,^[95] allerdings kristallisiert das Salz aus einer anderen Raumgruppe.

Während sich die Bindungslängen der Metall-Ligand-Bindungen zwischen den verschiedenen koordinierten Komplexen nicht stark unterscheiden, sind die Abstände im Fall des Tetraaqua-Komplexes geringfügig vergrößert (Tab. 64). Die Bindungswinkel sprechen für einen regelmäßigeren Koordinationspolyeder im Fall des $[Co(TCC)_2(H_2O)_4]$ -Komplexes, was den Erwartungen einer Koordination durch vier gleichwertige Liganden entspricht (Tab. 65).

Tabelle 65. Ausgewählte Bindungs- und Torsionswinkel der Verbindung $[\text{Co}_2(\text{TCC})_4(\text{H}_2\text{O})_7(\text{MeCN})]$.

Bindung	Bindungswinkel [°]	Bindung	Torsionswinkel [°]
N101-Co1-O11	93.2(1)	C116-C111-C112-C117	-5(6)
N101-Co1-O12	87.3(1)	C117-C112-C113-C118	1(6)
N101-Co1-O13	86.9(1)	C118-C113-C114-C119	1(4)
N101-Co1-N11	92.1(1)	C106-C101-C102-C107	2(6)
N11-Co1-N111	88.0(1)	C107-C102-C103-C108	1(6)
C106-N101-Co1	173.1(1)	C108.C103-C104-C109	-4(4)
C116-N111-Co1	168.9(1)		
N201-Co2-O21	89.3(1)		
N201-Co2-O22	89.6(1)		
N201-Co2-O23	89.7(1)		
N201-Co2-O24	89.9(1)		
O23-Co2-N211	90.2(1)		
C206-N201-Co2	169.3(1)		
C216-N211-Co2	178.2(1)		

In beiden Fällen sind die Nitrile stark ausgerichtet, jedoch mit sichtbaren Unterschieden zwischen den TCC-Liganden.

Eine tiefergehende Diskussion der Wasserstoffbrückenbindungen kann aufgrund des offensichtlich stattfindenden Austauschs von MeCN und H_2O -Liganden nur schwer vollzogen werden.

2.6.4.11 Charakterisierung von $[\text{Ni}(\text{TCC})_2]$ (3k)

Wie auch das PCC-Analog der Verbindung ist die Nickelverbindung des TCCs überraschend schwer löslich und es ist anzunehmen, dass Filtrationsschritte im Zuge der Aufreinigung zu großen Ausbeuteverlusten führen. Im Gegensatz zu der stark gefärbten PCC-Verbindung lässt sich der Nickel-Komplex des TCCs allerdings nur als ein farbloses Pulver isolieren.

Eine massenspektrometrische Untersuchung über MALDI⁻ zeigt lediglich die Signale des Liganden bei $m/z = 165.1$.

Eine elementaranalytische Charakterisierung der Substanz zeigt eine Übereinstimmung mit der Summenformel $\text{Ni}(\text{TCC})_2 \cdot 2.4 \text{ MeOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, wobei die stärkste Abweichung von theoretischen Werten im prozentualen Verhältnis des Stickstoff-Gehalts mit -0.35 Massenprozent von dem Idealwert zu finden ist. Kohlenstoff-Gehalt und Wasserstoff-Gehalt zeigen Abweichungen in Massenprozent von -0.24 % und 0.21 %. Ähnliche Tendenzen zum Einbau von Lösungsmittel und Wassermolekülen sind in vielen der Verbindungen zu finden und unter anderem in den Einkristallstrukturen der Kobaltverbindungen des TCC- und PCC-Liganden prominent.^[67]

2.6.4.12 Charakterisierung von $[\text{Cu}(\text{TCC})_2(\text{MeOH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (**31**)

Der Kupfer(II)-Komplex des TCCs ist gut löslich in Alkoholen und kann durch Versetzen der methanolischen Lösung der Verbindung mit CH_2Cl_2 als intensiv gelbes Pulver erhalten werden.

Eine massenspektrometrische Charakterisierung über MALDI⁻ zeigt das Anion des Liganden bei $m/z = 165.4$ und Fragmente von $[\text{Cu}(\text{TCC})_2]^-$ bei $m/z = 393.1$, sowie $[\text{Cu}_2(\text{TCC})_3]^-$ bei $m/z = 620.7$. Interessanterweise zeichnen beide Fragmente des Komplexes das Bild einer Kupfer(I)-Verbindung, was, wie auch im Fall der Komplexverbindung des PCCs, auf eine Reduktion des Zentralmetalls in MALDI hindeutet. Ein Fragment eines Kupfer(II)-Komplexes kann über FAB⁻ bei $m/z = 686.4$ in Form von $[\text{Cu}(\text{TCC})_3(\text{MeOH})_4]^-$ detektiert werden.

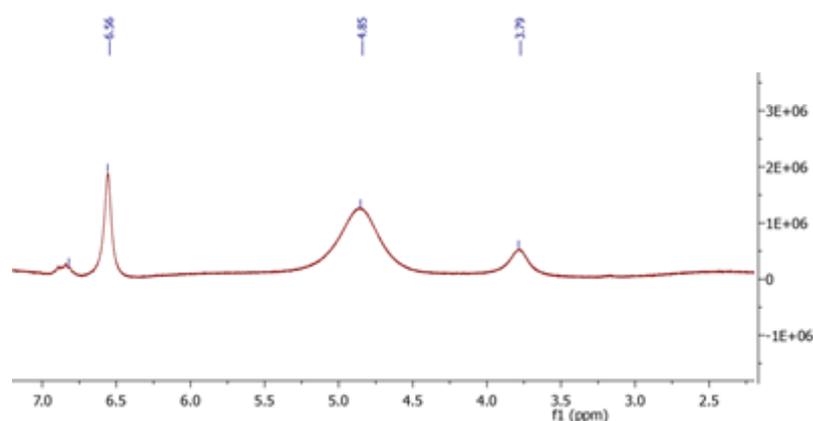


Abbildung 80. ^1H -NMR-Spektrum von $[\text{Cu}(\text{TCC})_2(\text{MeOH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ in Methanol- d_4 .

Im Gegensatz zu anderen paramagnetischen Komplexverbindungen des TCC-Liganden zeigen sich im Fall der Kupfer(II)-Verbindung Flüssigkeits-NMR-Spektren, die nur gering verbreiterte Signale aufweisen. Im Gegensatz zu dem aus DMSO- d_6 erhaltenen ^1H -NMR-Spektrum der Tetraethylammoniumverbindung des TCC-Liganden ist das Signal des TCC-Protons in dem aus MeOH- d_4 erhaltenen ^1H -NMR-Spektrum von **31** bei $\delta = 6.56$ ppm Hochfeld-verschoben (Abb. 80).

Während ein ^{13}C -NMR-Spektrum lediglich die Signale des Liganden zeigt, die aufgrund des paramagnetischen Metalls verbreitert sind, kann im ^1H -NMR-Spektrum unter Verwendung von Methanol- d_4 als Lösungsmittel ein Signal des TCC-Liganden bei 6.56 ppm beobachtet werden, was im Einklang mit den Signalen eines isolierten Liganden steht. Zwei weitere Signale bei 6.82 ppm und 2.00 ppm sind Toluol zuzuordnen, das im Zuge einer Umkristallisation nicht vollständig entfernt werden konnte. Allerdings lässt sich ein Singulett-Signal bei 1.65 ppm nicht identifizieren und könnte auf eine koordinativ induzierte chemische Verschiebung zurückzuführen sein.

Die Ergebnisse von Elementaranalytik und Atomabsorptionsspektroskopie der aus Methanol erhaltenen Verbindung in Pulverform stimmen mit der Summenformel $\text{Cu}(\text{TCC})_2 \cdot 2.14 \text{ MeOH} \cdot 0.54 \text{ H}_2\text{O}$ überein, wobei auch hier das Zentralmetall in der höheren Oxidationsstufe vorliegt. Die Abweichungen von dem Idealwert in Massenprozent im Fall der Kohlenstoff-, Stickstoff- und Wasserstoff-Gehalte sind gering mit 0.00 %, 0.00 % und -0.23 %, der über ICP-AAS erhaltene Kupfer-Gehalt zeigt eine Abweichung von dem Idealwert von 0.74 Massenprozent. Es kann angenommen werden, dass, wie im Fall der Eisenverbindungen, eine teilweise Reduktion des

Zentralmetalls vorliegt. Die, im Vergleich zu der Kupferverbindung des PCC-Liganden, relativ gute Übereinstimmung mit einer plausiblen Summenformel würde in diesem Fall allerdings für eine vergleichsweise langsame Reaktion sprechen.

Ein interessanterweise farbloser Einkristall lässt sich durch Umkristallisation der Substanz aus Methanol erhalten und zeigt, wie andere Übergangsmetallverbindungen des TCCs, isolierte Monomere aus Einheiten von zwei TCC-Liganden und vier Lösungsmittelmolekülen. Entgegen entsprechenden Erwartungen liegt das Zentralmetall hier allerdings als Kupfer(II) vor. Die Verbindung kristallisiert aus der Raumgruppe $P 2_1/c$. Im Gegensatz zu anderen Übergangsmetallkomplexen der Polynitrilcyclopentadienide kann hier keine Ähnlichkeit mit dem Chlorid des Kupfers festgestellt werden, das in einer quadratisch planaren Konfiguration als Dihydrat kristallisiert.^[96] Allerdings gibt es zahlreiche Verweise auf nitrilsubstituierte Liganden, die Kupfer(II)-Zentren in ähnlichen Konfigurationen komplexieren.^[97]

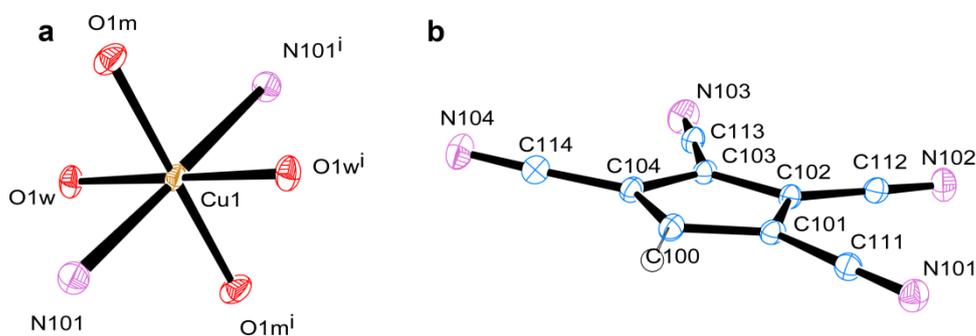


Abbildung 81. a) ORTEP-Darstellung des Koordinationspolyeders des Kupfer(II)-Ions in $[Cu(TCC)_2(MeOH)_2(H_2O)_2]$ inklusive Atom labeling. Symmetrie-Operator: $i -x+1, -y, -z+1$. b) ORTEP-Darstellung des TCC-Liganden in $[Cu(TCC)_2(MeOH)_2(H_2O)_2]$ inklusive Atom labeling.

Das Kupfer-Ion wird oktaedrisch von zwei H_2O -, zwei $MeOH$ -, und zwei TCC-Liganden koordiniert, so dass eine Fläche des Koordinationspolyeders je von einem der drei Liganden aufgespannt wird (Abb. 81). Die Bindungsabstände zwischen TCC-Liganden und dem Kupferzentrum sind mit 2.38 \AA verhältnismäßig lang,^[98] während die Bindungslängen der Kupfer-aqua und -methanolo-Bindungen keine Besonderheiten zeigen (Tab. 66).^[99]

Tabelle 66. Ausgewählte Bindungslängen der Verbindung $[Cu(TCC)_2(MeOH)_2(H_2O)_2]$.

Bindung	Bindungslänge [\AA]
N101-Cu1	2.376(2)
O1M-Cu1	1.993(1)
O1W-Cu1	1.951(1)
N101-C111	1.146(3)
C111-C101	1.423(3)

Die Bindungswinkel innerhalb des Koordinationspolyeders sprechen mit 83.4° und 90.9° für einen verzerrten Oktaeder, während das Nitril des TCC-Liganden mit 163.4° auf das Zentralatom ausgerichtet ist (Tab. 67).

Tabelle 67. Ausgewählte Bindungs- und Torsionswinkel der Verbindung $[\text{Cu}(\text{TCC})_2(\text{MeOH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$.

Bindung	Bindungswinkel [°]	Bindung	Torsionswinkel [°]
N101-Cu1-O1M	83.35(5)	C111-C101-C102-C112	-1.8(3)
N101-Cu1-O1W	90.85(5)	C112-C102-C103-C113	-1.1(3)
C111-N101-Cu1	163.4(1)	C113-C103-C104-C114	3.9(3)

Das $[\text{Cu}(\text{TCC})_2(\text{MeOH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ -Monomer ist über alle sauerstoffgebundenen Wasserstoffe der Lösungsmittel-Liganden in eine dreidimensionale Struktur eingebunden. Die Wasserstoffbrückenbindungen verlaufen dabei zu allen drei freien Nitrilen des TCC-Liganden von neun Monomeren (Tab. 68).

Tabelle 68. Wasserstoff-Brückenbindungen der Verbindung $[\text{Cu}(\text{TCC})_2(\text{MeOH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$.

D–H…A	D–H [Å]	H…A [Å]	D…A [Å]	∠ D–H…A [°]
O1M-H1M…N102	0.84(4)	1.98(3)	2.792(2)	160(3)
O1W-H1W…N104	0.72(3)	2.13(3)	2.799(2)	160(3)
O1W-H2W…N103	0.86(3)	1.96(3)	2.820(2)	163(3)

2.6.4.13 Charakterisierung von $[\text{Zn}(\text{TCC})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ (3m)

Eine Überprüfung auf eine erfolgte Darstellung des Zink(II)-Komplexes des TCCs über Massenspektrometrie (MALDI) zeigt im negativen Spektrum lediglich das Anion des TCC-Liganden bei $m/z = 165.4$.

Eine elementaranalytische Charakterisierung und ICP/AAS-Spektroskopie der aus Methanol gewonnenen Substanz in Pulverform zeigt die beste Korrelation in der Summenformel $\text{Zn}(\text{TCC})_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 2 \text{MeOH}$, allerdings unter Abweichungen in Kohlenstoff- und Stickstoff-Gehalt der Analyse von -0.83 Massenprozent und -0.69 Massenprozent. Die Abweichungen in Massenprozent von Wasserstoff- und Zink-Gehalt liegen bei -0.12 % und 0.56 % im Vergleich zu den Idealwerten dieser Zusammensetzung.

Die Verbindung kann aus Methanol umkristallisiert werden, um Einkristalle von monomeren Einheiten aus $[\text{Zn}(\text{TCC})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ zu erhalten. Wie auch die Kupferverbindung kristallisiert die Substanz in der Raumgruppe $P 2_1/c$. Ein Vergleich mit Strukturen von ZnCl_2 gestaltet sich aufgrund der Anzahl an verschiedenen, bekannten Zinkstrukturen als schwierig,^[100] zeigen allerdings in allen Fällen zweikernige Komplexe, die im Fall des $[\text{Zn}(\text{TCC})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ nicht auftreten. Einige Beispiele von monomeren Zink(II)-komplexen verwandter Ligandensysteme sind in Literaturquellen bekannt und zeigen einen vergleichbaren Koordinationspolyeder.^[101]

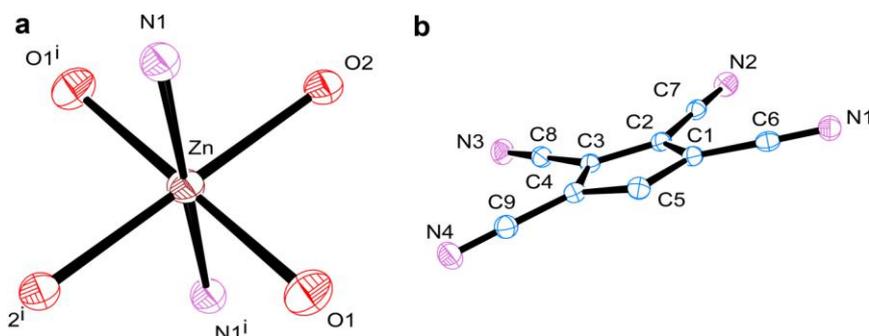


Abbildung 82. a) ORTEP-Darstellung des Koordinationspolyeders des Zink(II)-Ions in $[Zn(TCC)_2(H_2O)_4]$ inklusive Atom labeling. Symmetrie-Operator: $i -x+1, -y+1, -z+1$. b) ORTEP-Darstellung des TCC-Liganden in $[Zn(TCC)_2(H_2O)_4]$ inklusive Atom labeling.

Der Zink-Komplex des TCCs ist nahezu identisch mit anderen monomeren Verbindungen dieses Liganden. Im Vergleich zu der Kupferverbindung sind hier keine MeOH-Liganden an der oktaedrischen Koordination des Zinkzentrums beteiligt (Abb. 82).

Tabelle 69. Ausgewählte Bindungslängen der Verbindung $[Zn(TCC)_2(H_2O)_4]$.

Bindung	Bindungslänge [Å]
N1-Zn	2.098(3)
O1-Zn	2.100(3)
O2-Zn	2.133(2)
N1-C15	1.145(4)
C15-C11	1.416(4)

Die Ligand-Zink-Bindungen sowohl der Aqua-Liganden, als auch des TCCs sind um 0.2 Å kürzer als in der Kupferverbindung, während die Bindungswinkel innerhalb des Koordinationspolyeders mit 91.6° und 88.8° verhältnismäßig nahe an denen eines regelmäßigen Oktaeders liegen (Tab. 69, 70).

Tabelle 70. Ausgewählte Bindungs- und Torsionswinkel der Verbindung $[Zn(TCC)_2(H_2O)_4]$.

Bindung	Bindungswinkel [°]	Bindung	Torsionswinkel [°]
N1-Zn-O1	91.6(1)	C15-C11-C12-C16	3.5(5)
N1-Zn-O2	88.9(1)	C16-C12-C13-C17	-0.3(5)
C15-N1-Zn	169.7(1)	C17-C13-C14-C18	-6.9(5)

Das Nitril des TCC-Liganden ist stark auf das Zentralatom ausgerichtet und wie auch in anderen monomeren Einkristallstrukturen des TCC-Liganden sind die Ringsysteme der Liganden von benachbarten Monomeren mit einem Abstand von 3.88 Å leicht verschoben gestaffelt, was auf die Präsenz äußerst schwacher π -Wechselwirkungen hindeuten könnte.

Tabelle 71. Wasserstoff-Brückenbindungen der Verbindung $[Zn(TCC)_2(H_2O)_4]$.

D-H...A	D-H [Å]	H...A [Å]	D...A [Å]	∠ D-H...A [°]
O1-H11...O2	0.78(5)	2.25(5)	3.021(4)	171(5)
O1-H12...N2	0.83(4)	2.08(4)	2.895(4)	167(5)
O2-H21...N4	0.81(4)	2.06(4)	2.829(4)	158(4)
O2-H22...N3	0.85(4)	2.04(4)	2.837(4)	154(4)

Wie auch im Fall der meisten anderen Komplexe dieses Typs verknüpfen Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Aqua-Liganden und den freien Nitrilen des TCCs mehrere monomere $[\text{Zn}(\text{TCC})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ -Einheiten in eine dreidimensionale Struktur. In diesem Fall besteht außer den Wasser-Nitril-Bindungen ebenfalls eine Wasserstoffbrückenbindung zwischen den $\text{O1-H11}\cdots\text{O2}$ -Aqualiganden, so dass ein Monomer insgesamt zehn benachbarte $[\text{Zn}(\text{TCC})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ -Einheiten verbindet (Tab. 71).

2.6.4.14 Charakterisierung von $[\text{Sn}(\mu_3\text{-TCC})_2(\text{H}_2\text{O})_3]$ (**3n**)

Die Zinn(II)-Verbindung kann aufgrund ihrer guten Löslichkeit nur durch Zugabe von größeren Mengen an Dichlormethan zu der methanolischen Lösung als braunes Pulver erhalten werden.

Neben dem Anion des TCC-Liganden bei $m/z=165.4$ kann eine massenspektrometrische Untersuchung über MALDI⁻ auch ein Fragment der Verbindung in Form von $[\text{Sn}(\text{TCC})_2]^-$ bei $m/z=449.0$ detektiert werden.

Eine elementaranalytische Charakterisierung der aus Methanol dargestellten Substanz in Pulverform und Untersuchungen über ICP/AAS lassen eine Summenformel von $\text{Sn}(\text{TCC})_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O} \cdot 3 \text{MeOH}$ vermuten, was eine ungewöhnlich hohe Anzahl an Gastmolekülen voraussetzen würde. Die Abweichungen sind jedoch verhältnismäßig hoch, und betragen gerade im Fall des Stickstoff- und Wasserstoff-Gehalts 0.85 und -0.49 Massenprozent. Die Abweichung des Kohlenstoff- und des über ICP-AAS ermittelten Zinn-Gehalts sind mit 0.15 % und 0.13 % gering für die obige Zusammensetzung.

Bei einer Umkristallisation aus MeOH können Einkristalle erhalten werden, die sich für eine Einkristallstrukturdiffraktometrie eignen. Der Kristall liegt in der orthorhombischen Raumgruppe $\text{Pna}2_1$ vor.

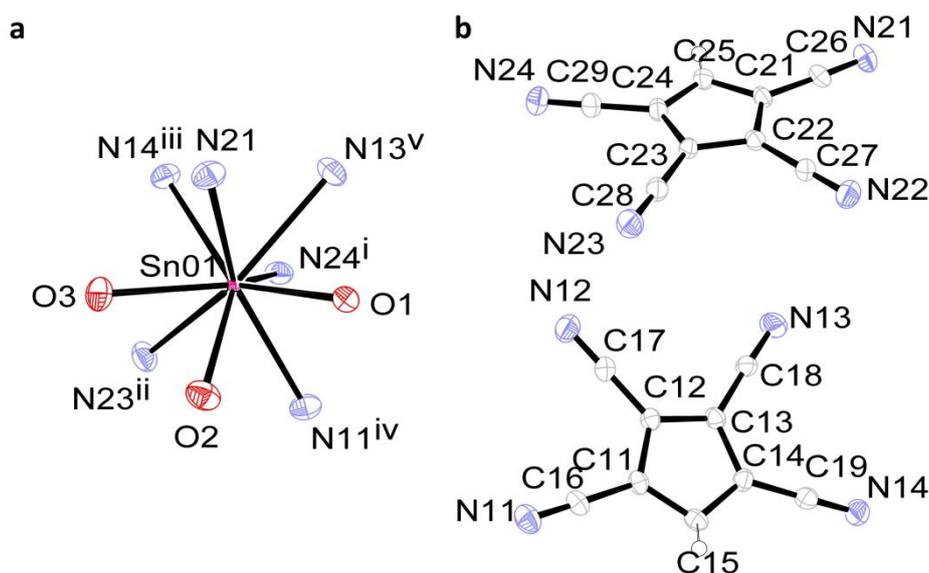


Abbildung 83. a) ORTEP-Darstellung des Koordinationspolyeders des Zinn(II)-Ions in $[\text{Sn}(\mu_3\text{-TCC})_2(\text{H}_2\text{O})_3]$ inklusive Atom labeling. Symmetrie-Operator: *i* $-x, -y, z+1/2$; *ii*: $-x+1/2, y-1/2, z-1/2$, *iii*: $-x+1, -y, z+1/2$, *iv*: $x-1/2, -y+1/2, z$, *v*: $-x+1/2, y-1/2, z+1/2$. b) ORTEP-Darstellung des TCC-Liganden in $[\text{Sn}(\mu_3\text{-TCC})_2(\text{H}_2\text{O})_3]$ inklusive Atom labeling.

Das Zentralatom wird von sechs TCC-Liganden und drei Aqualiganden koordiniert. Je zwei der koordinierenden TCC-Liganden liegen mit einem Abstand von ca. 3.7 Å in parallelen Gitterebenen, sind für eine gestaffelte Formation jedoch zu stark gegeneinander verschoben (Abb. 83, 84).

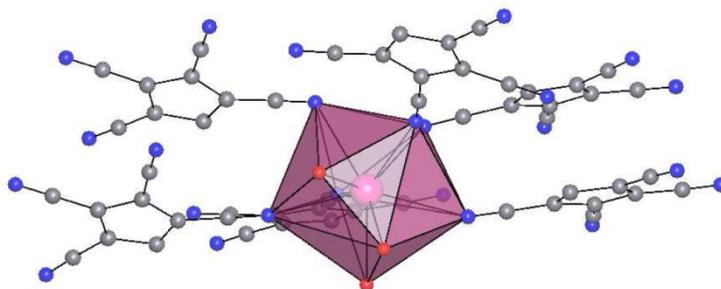


Abbildung 84. Koordinative Umgebung des Zinn(II)-Zentrums in $[\text{Sn}(\mu_3\text{-TCC})_2(\text{H}_2\text{O})_3]$.

Tabelle 72. Ausgewählte Bindungslängen der Verbindung $[\text{Sn}(\mu_3\text{-TCC})_2(\text{H}_2\text{O})_3]$.

Bindung	Bindungslänge [Å]
Sn-O1	2.798(4)
Sn-O2	2.781(4)
Sn-O3	2.765(5)
Sn-N11	2.944(4)
Sn-N13	2.942(4)
Sn-N14	2.945(5)
Sn-N21	2.856(5)
Sn-N23	2.962(4)
Sn-N24	2.917(5)

Die Zinn-Nitrilbindungen bewegen sich alle im Bereich von 2.86 Å bis 2.96 Å und sind damit länger als die Bindungen der Aqualiganden. Bindungswinkel zwischen Nitril-Stickstoffen, Zentralmetall und koordinierenden Aqua-Liganden bewegen sich im Bereich von 71.0° und 76.2°, wodurch ein verzerrter Polyeder entsteht, der an ein tetragonales Antiprisma erinnert (Tab. 72, 73).

Wie auch bereits in der Hauptgruppenverbindung des PbPCC₂ beobachtet, sind die Nitrilgruppen oft nur wenig auf das Zentralmetall gerichtet, was bei CN-Sn-Bindungswinkeln von etwa 120° auf eine Interaktion mit p-Orbitalen, oder den antibindenden Orbitalen der Dreifachbindung zurückzuführen sein könnte. Lediglich die N13- und N21-Nitrilgruppen sind mit Winkeln von 168.1° und 173.2° stark gerichtet (Tab. 73).

Tabelle 73. Ausgewählte Bindungs- und Torsionswinkel der Verbindung $[Sn(\mu_3\text{-TCC})_2(\text{H}_2\text{O})_3]$.

Bindung	Bindungswinkel [°]	Bindung	Torsionswinkel [°]
O1-Sn-O2	70.2(1)	C16-C11-C12-C17	3.2(7)
O1-Sn-O3	115.4(1)	C17-C12-C11-C18	2.2(8)
O1-Sn-N11	76.2(1)	C26-C21-C22-C27	0.4(7)
O1-Sn-N13	71.0(1)	C27-C22-C23-C28	-1.0(8)
O1-Sn-N14	137.9(1)		
O1-Sn-N21	75.1(1)		
O1-Sn-N23	114.2(1)		
O1-Sn-N24	144.1(1)		
C16-N11-Sn	152.4(4)		
C18-N13-Sn	173.2(4)		
C19-N14-Sn	124.4(4)		
C26-N21-Sn	168.1(4)		
C28-N23-Sn	149.1(4)		
C29-N24-Sn	124.6(4)		

Jeder TCC-Ligand koordiniert drei Zinn-Zentren über eine 1,2-Koordination und 1,3-Koordination der C1/2- und C1/4-Nitrilgruppen, wodurch sich zwei 14- und 23-gliedrige Ringe ausbilden. Der größere Ring verläuft dabei über drei Zinn(II)-Ionen (Abb. 85).

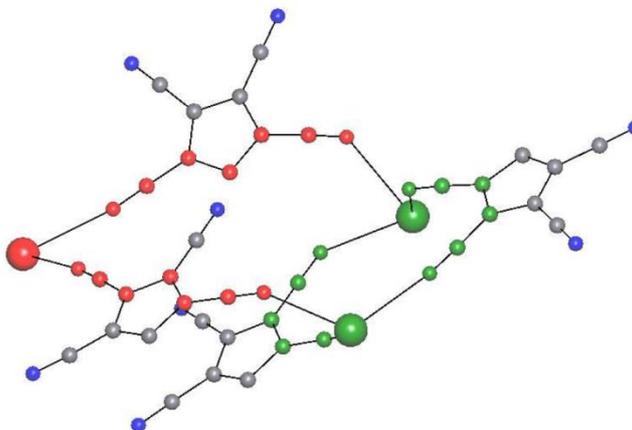


Abbildung 85. 14- und 23-gliedrige Ringsysteme in $[Sn(\mu_3\text{-TCC})_2(\text{H}_2\text{O})_3]$.

Durch die verschiedenen Orientierungen der beiden TCC-Liganden entstehen zwei gegeneinander versetzte, wellenförmige Schichten aus TCC-Liganden, die entlang der kristallographischen *c*-Achse verlaufen und durch eine Rotations- Inversionsachse projiziert werden, die entlang der kristallographischen *c*-Achse verläuft (Abb. 86).

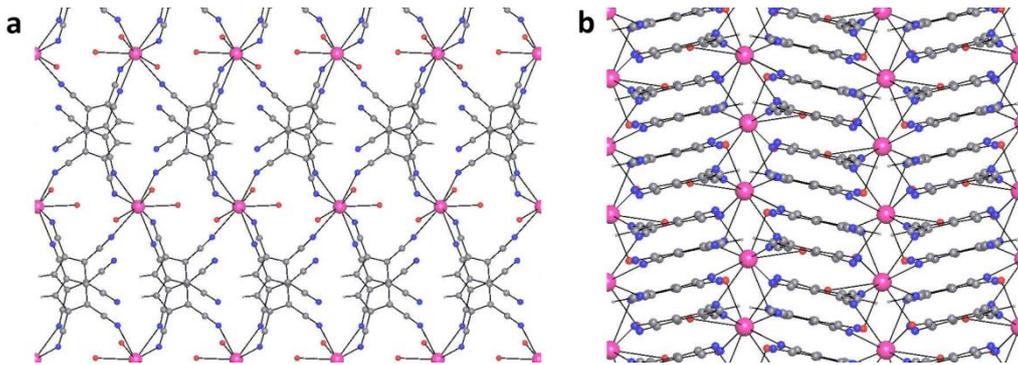


Abbildung 86. a) Blick entlang der kristallographischen *b*-Achse auf alternierende Schichten in $[\text{Sn}(\mu_3\text{-TCC})_2(\text{H}_2\text{O})_3]$. b) Blick entlang der kristallographischen *c*-Achse auf wellenförmige Schichten aus TCC-Liganden.

Es existieren mehrere potentielle Wasserstoff-Brückenbindungen in dem Kristallgitter, die allerdings nicht vollständig diskutiert werden können, da die entsprechenden Protonen nicht aufgelöst werden konnten. Insgesamt sind fünf Wechselwirkungen möglich, die Donor-Akzeptor-Bindungslängen von 2.83 Å bis 2.98 Å entsprechen. Vier davon können zwischen den O1/O2-Sauerstoffen und den freien Nitrilgruppen des TCC-Liganden formuliert werden, während für O3 lediglich eine einzige Wasserstoff-Brückenbindung zu benachbarten O1-Sauerstoffen möglich ist (Tab. 74).

Tabelle 74. Wasserstoff-Brückenbindungen der Verbindung $[\text{Sn}(\mu_3\text{-TCC})_2(\text{H}_2\text{O})_3]$.

D–H···A	D···A [Å]
O1–H11···N22	2.83(4)
O1–H12···N24	2.97(4)
O2–H21···N12	2.84(4)
O2–H21···N14	2.98(4)
O3–H31···O1	2.88(5)

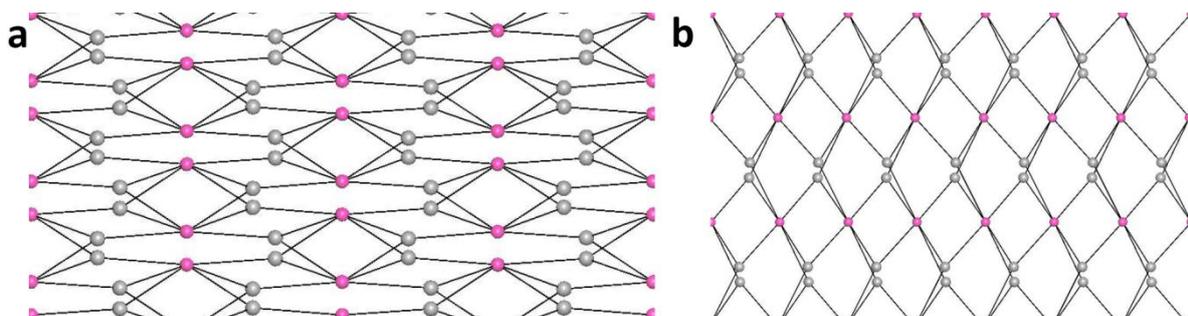


Abbildung 87. Vereinfachtes Netz von $[\text{Sn}(\mu_3\text{-TCC})_2(\text{H}_2\text{O})_3]$ entlang der kristallographischen *a*-Achse (a) und *b*-Achse (b).

Wird das Kristallgitter unter Entfernung einfach koordinierender Liganden und der Transformation des TCC-Liganden als dreifach verbrückende Node vereinfacht, lassen sich die alternierenden Lagen des Systems gut erkennen (Abb. 87). Eine topologische Analyse der Struktur ergibt ein binodales 3,6-c Netz mit der Punktgruppe $\{4.6^2\}_2\{4^2.6^9.8^4\}$, das mit dem RCSR-Typ apo/alpha-PbO₂ übereinstimmt.

2.6.5 Charakterisierung der Komplexverbindungen von 5-Nitro-1,2,3,4-tetracyanocyclopentadienid

2.6.5.1 Charakterisierung von $\text{Na}(\mu_4\text{-NTCC})(\mu_2\text{-H}_2\text{O})_2$ (4a)

Die Darstellung der Verbindung kann über eine massenspektrometrische Untersuchung bestätigt werden, die über FAB^- neben dem Anion des TCC-Liganden bei $m/z=210.1$ auch Fragmente von $[\text{Na}_2(\text{NTCC})^+]$ bei $m/z=257.1$ zeigt.

Eine Elementaranalyse des aus MeOH isolierten Pulvers lässt eine Summenformel von $\text{Na}(\text{NTCC}) \cdot 0.1 \text{ MeOH} \cdot 1.25 \text{ H}_2\text{O}$ vermuten, die Abweichungen in Massenprozent des Kohlenstoff-Gehalts von -0.01% , des Stickstoff-Gehalts von 0.12% und des Wasserstoff-Gehalts von 0.11 voraussetzt.

Einkristalle der Verbindung können durch eine Umkristallisation aus Methanol gewonnen werden und kristallisieren in der Raumgruppe P-1. Sie zeigen eine Struktur, die stark an bereits mit anderen Natrium-polynitrilcyclopentadieniden erhaltene Strukturen erinnert.

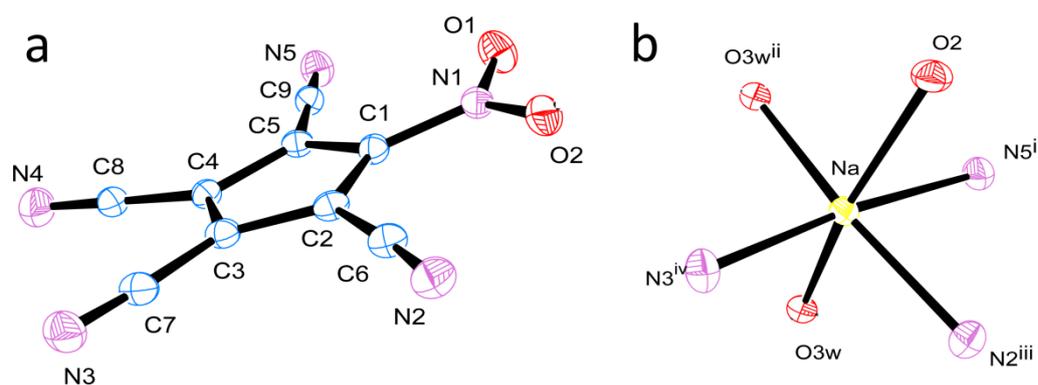


Abbildung 88. a) ORTEP-Darstellung des NTCC-Liganden in $\text{Na}(\mu_4\text{-NTCC})(\mu_2\text{-H}_2\text{O})_2$ inklusive Atom labeling. b) ORTEP-Darstellung des Koordinationspolyeders des $\text{Na}(\text{I})$ -Ions in $\text{Na}(\mu_4\text{-NTCC})(\mu_2\text{-H}_2\text{O})_2$ inklusive Atom labeling. Symmetrie-Operator: i: $x-1, y, z$; ii: $-x, -y, -z+2$; iii: $-x, -y, -z+1$; iv: $x, y-1, z+1$.

Die asymmetrische Einheit besteht aus einem $\text{Na}(\text{I})$ -Ion, einem H_2O -Liganden und einem NTCC-Anion. Das Zentralmetall wird durch zwei Aqualiganden und vier NTCC-Liganden koordiniert, von der eine Bindung über die Nitrogruppe des Liganden stattfindet. Die Koordination des μ_4 -NTCC Liganden findet über die N2-, N3-, N5-Nitrilgruppen und den O2-Sauerstoff der Nitrogruppe statt (Abb. 88).

Die Nitrilbindungen besitzen ähnliche Bindungsabstände zwischen 2.45 \AA und 2.48 \AA in den N2/N3-Na Interaktionen und 2.59 \AA im Fall der N5-Nitrilgruppe. Die Bindungslänge der H_2O -Liganden und der Nitrogruppe zu dem Metallzentrum sind fast identisch mit einer Bindungslänge von 2.38 \AA für die H_2O -Liganden und 2.40 \AA im Fall der Nitrogruppe (Tab. 75).

Tabelle 75. Ausgewählte Bindungslängen der Verbindung $\text{Na}(\mu_4\text{-NTCC})(\mu_2\text{-H}_2\text{O})_2$.

Bindung	Bindungslänge [Å]
N2-Na	2.479(3)
N3-Na	2.450(2)
N5-Na	2.538(2)
O3W-Na	2.376(2)
O2-Na	2.398(2)
O1-N1	1.244(3)
O2-N1	1.233(3)
N1-C1	1.426(3)
N2-C6	1.150(3)
C6-C2	1.426(4)
N3-C7	1.144(3)
C7-C3	1.427(3)
N5-C9	1.153(3)
C9-C5	1.425(3)

Mit Bindungswinkeln von 105.4° zwischen N3/O2 und 79.6° zwischen N5/O2 spannen die Liganden ein oktaedrisches Koordinationspolyeder auf, in dem N5-, N2-, N3- Stickstoffe der Nitrilgruppen und ein H_2O -Ligand in einer Ebene liegen. Die Nitrilgruppen sind mit CN-Na-Bindungswinkeln von 134.4° bis 152.9° nicht stark auf das Natriumzentrum ausgerichtet (Tab. 76).

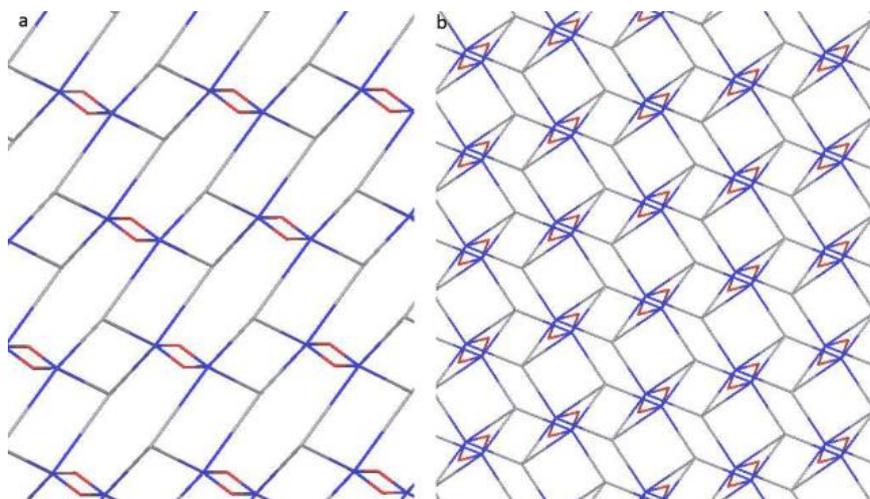


Abbildung 89. Eine Ansicht auf das vereinfachte Netz von $\text{Na}(\mu_4\text{-NTCC})(\mu_2\text{-H}_2\text{O})_2$ entlang der kristallographischen *a*- (**a**) und *c*-Achse (**b**).

Tabelle 76. Ausgewählte Bindungs- und Torsionswinkel der Verbindung $\text{Na}(\mu_4\text{-NTCC})(\mu_2\text{-H}_2\text{O})_2$.

Bindung	Bindungswinkel [°]	Bindung	Torsionswinkel [°]
N2-Na-N3	91.70(8)	C6-C2-C1-N1	-7.5(4)
N2-Na-N5	84.52(8)	C6-C2-C3-C7	8.5(4)
N2-Na-O2	91.73(7)	C7-C3-C4-C8	-0.7(4)
N2-Na-O3W	91.45(7)	C8-C4-C5-C9	-4.5(4)
N1-O2-Na	131.70(8)		
C6-N2-Na	149.2(2)		
C7-N3-Na	152.9(2)		
C9-N5-Na	134.3(2)		

Der Aufbau des Kristallgitters besitzt große Ähnlichkeiten mit der in $\text{Na}(\mu_4\text{-PCC})(\mu_2\text{-MeOH})$ beobachteten Struktur (Abb. 89, 90), obwohl die Koordination einer Nitrilgruppe hier durch die Nitrogruppe des NTCC-Liganden übernommen wird. Wie auch in der Struktur des PCC-Liganden über MeOH-Liganden vermittelt, übernehmen hier die H_2O -Moleküle die Rolle von μ_2 -verbrückenden Liganden.

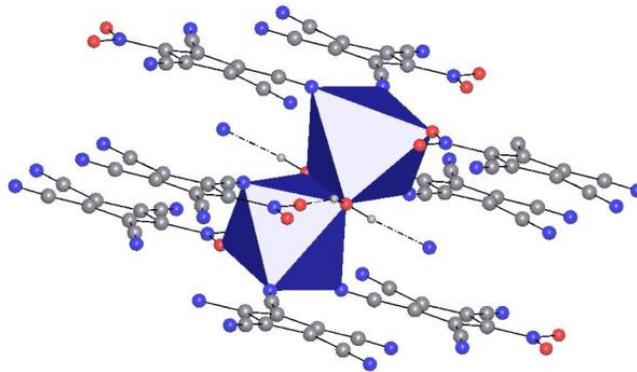


Abbildung 90. Eine Übersicht der koordinativen Umgebung zweier H_2O -verbrückter Natriumzentren in $\text{Na}(\mu_4\text{-NTCC})(\mu_2\text{-H}_2\text{O})_2$.

Aufeinanderfolgende Schichten, die durch die NTCC-Liganden gebildet werden, sind gegeneinander invertiert. Die NTCC-Liganden sind orthogonal der kristallographischen a -Achse in einem Abstand von 7.62 \AA gestaffelt (Abb. 91).

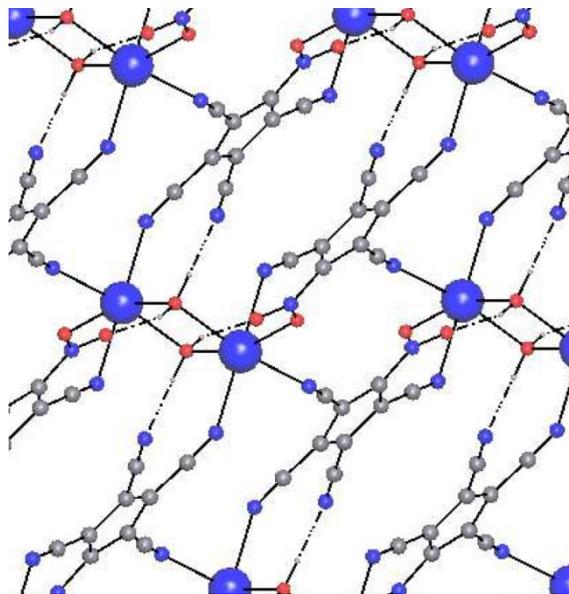


Abbildung 91. Eine Ansicht auf die gestaffelten NTCC-Liganden entlang der kristallographischen a -Achse.

Dies führt zur Ausbildung von helikalen Strukturen, die über den O2-Sauerstoff der Nitrogruppe und das N5-Nitril des NTCC-Liganden verlaufen (Abb. 92). Vier dieser Helices werden durch die Nitrilgruppen N3 und N4 verknüpft, die Aqualiganden O3 verbinden.

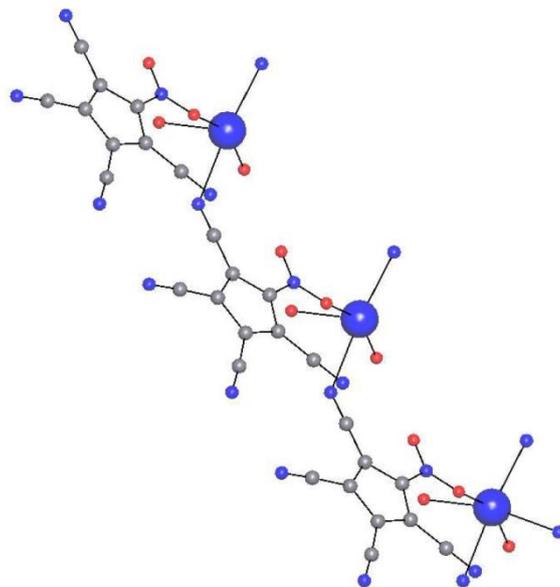


Abbildung 92. Eine Ansicht auf die über O2-Nitrogruppen und N5-Nitrilgruppen vermittelte helikale Struktur in $\text{Na}(\mu_4\text{-NTCC})(\mu_2\text{-H}_2\text{O})_2$.

Tabelle 77. Wasserstoff-Brückenbindungen der Verbindung $\text{Na}(\mu_4\text{-NTCC})(\mu_2\text{-H}_2\text{O})_2$.

D–H···A	D–H [Å]	H···A [Å]	D···A [Å]	∠ D–H···A [°]
O3W–H1W···N4	0.88(4)	2.04(5)	2.876(3)	159(4)
O3W–H2W···O1	0.84(6)	2.21(7)	3.030(3)	164(6)

Verglichen mit der Kristallstruktur der PCC-Verbindung ermöglichen die koordinierenden H_2O -Liganden und die Sauerstoffatome der Nitrogruppe ebenfalls zusätzliche Wasserstoff-Brückenbindungen, die in den O3–H···O1-Interaktionen beobachtet werden können. Zusätzlich existieren die bereits in der Struktur der PCC-Verbindung beobachteten O3–H···N4-Interaktionen zwischen der N4-Nitrilgruppe und dem μ_2 -Liganden (Tab. 77).

Eine topologische Analyse der Struktur zeigt ein trinodales 2,4,6-c Netz mit der Punktgruppe $\{4^3 \cdot 6^3\}\{4^4 \cdot 6^3 \cdot 8^6 \cdot 10^2\}\{4\}$ und unbekannter Topologie.

2.6.5.2 Charakterisierung von $[\text{Co}(\text{NTCC})_2]$ (4b)

Die Substanz weist, wie alle Verbindungen des NTCC-Liganden, eine äußerst gute Löslichkeit auf und kann so auch durch Zugabe von Dichlormethan oder Diethylether nicht präzipitiert werden. Wird das Lösungsmittel entfernt, lässt sich die Substanz als brauner Feststoff isolieren.

Neben dem Anion des Liganden bei $m/z = 210.2$ kann eine massenspektrometrische Untersuchung über FAB⁻ auch Fragmente des Molekülanions bei $m/z = 479.0$ für $[\text{Co}(\text{NTCC})_2]^-$ und $m/z = 689.5$ für $[\text{Co}(\text{NTCC})_3]^-$ detektieren.

Die Elementaranalyse des aus Methanol erhaltenen Pulvers stimmt mit der Summenformel $\text{Co}(\text{NTCC})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O} \cdot 3 \text{MeOH}$ überein, und zeigt Abweichungen von dem Idealwert, die -0.32

Massenprozent für den Kohlenstoff-Gehalt, 0.24 Massenprozent im Fall des Stickstoff-Gehalts und -0.12 % für den Wasserstoff-Gehalt betragen.

Ein Einkristall aus Methanol zeigt eine Struktur von $[\text{Co}(\text{NTCC})_2(\text{MeOH})_4]$ -Monomeren, die in der Raumgruppe P-1 kristallisieren.

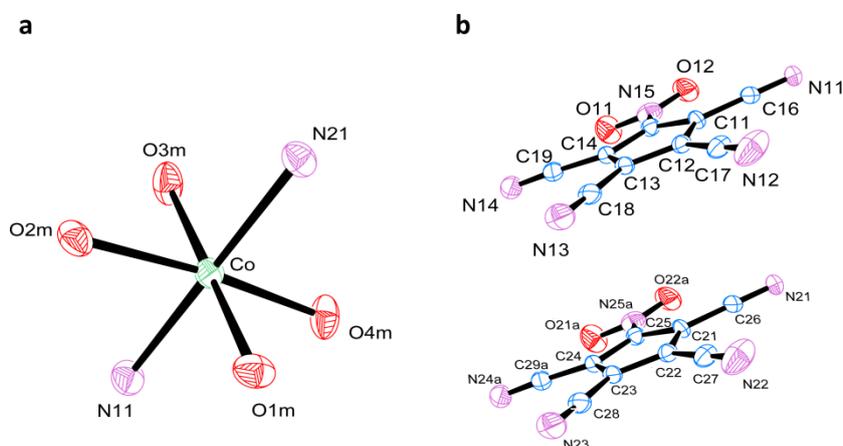


Abbildung 93. a) ORTEP-Darstellung des Koordinationspolyeders des Cobalt(II)-Ions in $[\text{Co}(\text{NTCC})_2(\text{MeOH})_4]$ inklusive Atom labeling. b) ORTEP-Darstellung der beiden NTCC-Liganden in $[\text{Co}(\text{NTCC})_2(\text{MeOH})_4]$ inklusive Atom labeling.

Das zentrale Cobalt-Ion wird oktaedrisch von vier MeOH-Liganden und zwei NTCC-Liganden koordiniert. Die Nitrogruppe des NTCC-Liganden ist dabei über zwei Positionen im Kristallgitter fehlgeordnet. Sie ist nicht an koordinativen Bindungen beteiligt (Abb. 93).

Tabelle 78. Ausgewählte Bindungslängen der Verbindung $[\text{Co}(\text{NTCC})_2(\text{MeOH})_4]$.

Bindung	Bindungslänge [Å]
N11-Co	2.118(2)
N21-Co	2.120(2)
O1M-Co	2.070(3)
O2M-Co	2.072(3)
O3M-Co	2.060(3)
O4M-Co	2.048(3)
N11-C16	1.142(4)
C16-C11	1.421(4)
N21-C26	1.138(4)
C26-C21	1.420(4)
N15-O11	1.289(4)
N15-O12	1.197(4)

Der Bindungsabstand der Metall-Nitril-Bindung beträgt 2.12 Å und ist im Vergleich mit Cobaltverbindungen anderer Polynitrilliganden um mindestens 0.01 Å leicht vergrößert. Interessant ist die Differenz der N15-O11- und N15-O12-Bindungen der üblicherweise symmetrischen Nitrogruppe, die eine Differenz von 0.09 Å aufweisen. Lediglich O3M-Co und O4M-Co-Bindungen sind geringfügig verkürzt. Die restlichen Bindungsabstände der Ligand-Metall-Bindungen zeigt keine Auffälligkeiten (Tab. 78).^[99]

Tabelle 79. Ausgewählte Bindungs- und Torsionswinkel der Verbindung $[Co(NTCC)_2(MeOH)_4]$.

Bindung	Bindungswinkel [°]	Bindung	Torsionswinkel [°]
N11-Co-O1M	94.7(1)	C16-C11-C15-N15	1.8(6)
N11-Co-O2M	86.4(1)	C16-C11-C12-C17	1.5(6)
N11-Co-O3M	86.0(1)	C17-C12-C13-C18	1.6(6)
N11-Co-O4M	87.6(1)	C18-C13-C14-C19	-2.2(6)
N21-Co-O1M	86.5(1)	O12-N15-C15-C11	-6.7(6)
C16-N11-Co	171.7(1)		
C26-N21-Co	167.8(1)		

Die Bindungswinkel des Koordinationspolyeders entsprechen einer leicht verzerrten oktaedrischen Konfiguration mit stark gerichteten Nitrilbindungen von 171.7°. Der Ligand selbst ist, wie ähnliche Ligandensysteme, planar, und auch die Nitrogruppe liegt mit einem Torsionswinkel von -6.8° in einer Ebene mit dem Ringsystem (Tab. 79).

Tabelle 80. Wasserstoff-Brückenbindungen der Verbindung $[Co(NTCC)_2(MeOH)_4]$.

D-H...A	D-H [Å]	H...A [Å]	D...A [Å]	∠ D-H...A [°]
O1M-H1M...N23	0.84(6)	1.97(5)	2.784(5)	162(5)
O2M-H2M...N14	0.73(4)	2.09(4)	2.804(4)	169(6)
O3M-H3M...N22	0.66(5)	2.21(5)	2.832(5)	160(5)
O4M-H4M...N13	0.77(6)	2.02(6)	2.785(4)	177(6)

Die Verbindung bildet mehrere Wasserstoffbrückenbindungen zu benachbarten Monomeren aus, wobei interessanterweise lediglich Nitril-MeOH-Bindungen bestehen und die Nitrogruppe des Liganden somit in keinerlei Bindung involviert ist (Tab80).

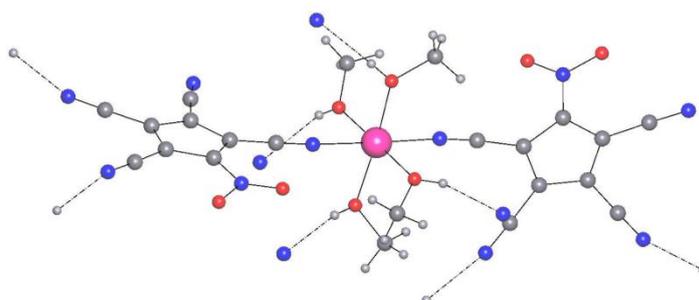


Abbildung 94. Wasserstoffbrückenbindungen in $[Co(NTCC)_2(MeOH)_4]$.

Eine weitere Besonderheit ist, dass im Vergleich zu TCC-Liganden in einem monomeren Komplexsystem nicht alle Nitrilgruppen an Wasserstoffbrückenbindungen beteiligt sind (Abb. 94). Die Donor-Akzeptor-Abstände besitzen mit 2.79 bis 2.83 Å keine herausstechenden Parameter.^[102]

2.6.5.3 Charakterisierung von $[\text{Cu}(\text{NTCC})_2]$ (4c)

Wie auch die Cobaltverbindung des NTCC-Liganden weist die Kupfer(II)-Verbindung eine zu gute Löslichkeit in Dichlormethan auf, um die Substanz durch Präzipitation zu isolieren, und kann nur durch ein Entfernen des Lösungsmittels als braunes Pulver erhalten werden.

Eine massenspektrometrische Analyse über FAB^- zeigt das Anion des Liganden bei $m/z=210.3$ und Fragmente des reduzierten Kupfer(I)-Komplexes bei $m/z=483.1$ für $[\text{Cu}(\text{NTCC})_2]^-$.

Über eine elementaranalytische Charakterisierung kann eine Übereinstimmung mit einer Summenformel von $\text{Cu}(\text{NTCC})_2 \cdot 2.5 \text{ MeOH} \cdot 4.6 \text{ H}_2\text{O}$ errechnet werden. Die Abweichungen in Massenprozent von den Idealwerten dieser Zusammensetzung betragen maximal 0.27 % für den Wasserstoff- und Stickstoff-Gehalt und -0.25 % im Fall des Kohlenstoff-Gehalts.

2.6.6 Charakterisierung der Komplexverbindungen von 5-Amino-1,2,3,4-tetracyanocyclopentadienid

2.6.6.1 Charakterisierung von $\text{Na}_2(\text{ATCC})_2(\text{H}_2\text{O})_8$ (5a)

Die Natriumverbindung des ATCC-Liganden löst sich, wie auch bei den NTCC-Liganden beobachtet, vergleichsweise gut, kann aber noch über die Zugabe von Dichlormethan präzipitiert werden. Lösungen der Verbindung nehmen eine orangefarbene, oft tiefrote Farbe an, die untypisch für Gruppe 1-Salze ist und so auch in den Verbindungen des NTCC-Liganden anzutreffen war.

Eine massenspektrometrische Untersuchung über FAB^- zeigt das Anion des ATCC-Liganden bei $m/z=180.3$. Zusätzlich können Fragmente der Natriumverbindung bei $m/z=383.5$ für $[\text{Na}(\text{ATCC})_2]^-$ und $m/z=356.4$ über eine Interaktion von $[\text{Na}(\text{ATCC})]$ mit der NTBA-Matrix detektiert werden.

Eine elementaranalytische Untersuchung kann leider keinen weiteren Aufschluss über die Verbindung geben, da Parameter für Kohlenstoff- und Stickstoffgehalt unter Annahme einer Summenformel von $\text{Na}(\text{ATCC}) \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$ mit -0.51 % und -0.66 % unter den erwarteten Werten liegen. Zwar lassen Werte für den Wasserstoff-Gehalt die Präsenz von Lösungsmittelmolekülen erwarten, allerdings wäre eine größere Menge an Gastmolekülen nötig, um die erhaltene Analyse zu erklären, was sich nicht in dem Wasserstoffgehalt der Analyse widerspiegelt.

Durch eine Umkristallisation der Substanz aus MeOH können Einkristalle erhalten werden, die zentrosymmetrische $\text{Na}_2(\text{ATCC})_2(\text{H}_2\text{O})_8$ -Dimere zeigen. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P 2_1/c$ wobei jedes Natrium-Ion von fünf H_2O -Liganden und einem ATCC-Liganden in einem Oktaeder koordiniert wird (Abb. 95).

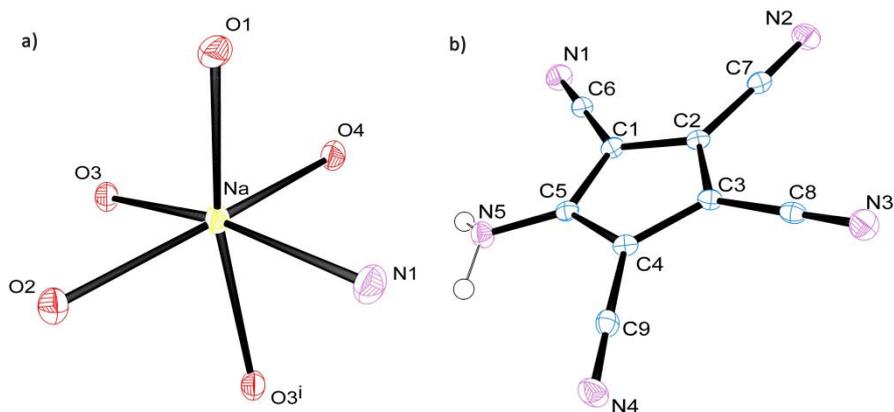


Abbildung 95. a) ORTEP-Darstellung des Koordinationspolyeders des Natrium(I)-Ions in $[Na_2(ATCC)_2(H_2O)_8]$ inklusive Atom labeling. Symmetrie-Operator: $i -x+2, -y+1, -z+1$. b) ORTEP-Darstellung des ATCC-Liganden in $[Na_2(ATCC)_2(H_2O)_8]$ inklusive Atom labeling.

Tabelle 81. Ausgewählte Bindungslängen der Verbindung $Na_2(ATCC)_2(H_2O)_8$.

Bindung	Bindungslänge [Å]
N1-Na	2.476(3)
O1- Na	2.379(1)
O2- Na	2.393(1)
O3- Na	2.470(1)
O3'-Na	2.370(1)
O4- Na	2.374(1)
C6-N1	1.150(2)

Die Länge der Nitril-Natrium-Bindung entspricht dabei denen der Alkaliverbindungen der verwandten Ligandensystemen, während die Na-O-Bindungen keine äquivalenten Bindungslängen aufweisen und zwischen 2.38 Å und 2.47 Å variieren, was zu einem verzerrten oktaedrischen Koordinationspolyeder führt. Die verbrückenden O3-Na und O3'-Na-Bindungen weisen unterschiedliche Bindungslängen auf, was einer unsymmetrischen $Na(\mu_2-H_2O)_2Na$ -Brücke entspricht (Tab. 81).

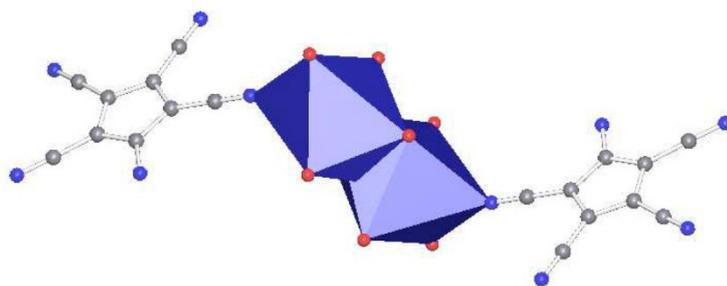


Abbildung 96. Koordinationspolyeder des Na_2ATCC_2 -Dimers samt der koordinierenden ATCC-Liganden.

Auch die Bindungswinkel innerhalb des Koordinationspolyeders spiegeln das Bild eines verzerrten Oktaeders wieder (Abb. 96, Tab. 82). Äquivalente Winkel existieren lediglich im Fall der verbrückenden Na-O3-Na und Na-O3'-Na-Bindungen und ähnliche Parameter sind auch in den Natriumverbindungen der PCC- und ATCC-Liganden zu finden.

Tabelle 82. Ausgewählte Bindungs- und Torsionswinkel der Verbindung $\text{Na}_2(\text{ATCC})_2(\text{H}_2\text{O})_8$.

Bindung	Bindungswinkel [°]	Bindung	Torsionswinkel [°]
N1-Na-O1	84.36(5)	C6-C1-C5-N5	6.0(2)
N1-Na-O2	102.80(5)	C6-C1-C2-C7	-6.4(2)
N1-Na-O3	81.06(5)	C7-C2-C3-C8	0.2(2)
N1-Na-O4	92.97(5)		
N1-Na-O5	167.80(5)		
C6-N1-Na	161.01(1)		
Na-O3-Na	93.05(5)		

Während intermolekulare Wasserstoffbrücken-Bindungen zwischen einzelnen Dimeren der Verbindung existieren, ist es interessant zu sehen, dass sowohl die Wasserstoffe, als auch der Stickstoff der Aminogruppe an keiner der Bindungen beteiligt sind (Tab. 83). Ein $\text{Na}_2(\text{ATCC})_2(\text{H}_2\text{O})_8$ -Dimer ist dabei in eine dreidimensionale Struktur über Wasserstoff-Brückenbindungen zu vier benachbarten Dimeren über O-H...O-Interaktionen und zu zwei weiteren Dimeren über O-H...N-Interaktionen zu dem ATCC-Liganden eingegliedert.

Tabelle 83. Wasserstoff-Brückenbindungen der Verbindung $\text{Na}_2(\text{ATCC})_2(\text{H}_2\text{O})_8$.

D-H...A	D-H [Å]	H...A [Å]	D...A [Å]	∠ D-H...A [°]
O1-H11...N4	0.79(2)	2.22(2)	2.982(2)	161(2)
O1-H12...O4	0.75(3)	2.03(3)	2.797(2)	176(3)
O2-H21...N4	0.80(2)	2.26(2)	3.042(2)	169(2)
O2-H22...O4	0.78(2)	2.03(2)	2.800(2)	165(3)
O3-H31...N4	0.80(2)	2.16(2)	2.950(2)	168(2)
O3-H32...N2	0.80(2)	2.16(2)	2.951(2)	172(3)
O4-H41...N3	0.79(2)	2.18(2)	2.952(2)	176(2)
O4-H42...O1	0.76(3)	2.03(3)	2.787(2)	165(2)

2.6.6.2 Charakterisierung von $[\text{Mn}(\text{ATCC})_2]$ (5b)

Die Verbindung ist wie alle Komplexe des ATCC-Liganden gut löslich in Alkoholen, Acetonitril, Aceton und Dioxan und zeigt gelöst eine intensive, tiefrote Färbung. Über Dichlormethan kann die Substanz ausgefällt und als rotes Pulver erhalten werden.

Eine massenspektrometrische Untersuchung über FAB^- zeigt das Anion des Liganden bei $m/z = 180.1$, es lassen sich allerdings keine weiteren Signale nachweisen, die auf eine Darstellung des Mangan(II)-Komplexes schließen lassen.

Über Elementaranalyse und ICP/AAS-Spektrometrie des aus Methanol erhaltenen Pulvers kann eine Summenformel von $\text{Mn}(\text{ATCC})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O} \cdot 0.5 \text{MeOH}$ erzielen, die Abweichungen von dem Idealwert der Zusammensetzung in Massenprozent von 0.37 % des Kohlenstoff-Gehalts, -0.05 % des Stickstoff-Gehalts und -0.10 % des Wasserstoff-Gehalts aufweist. Über ICP-AAS erhaltene Werte des Mangan-Gehalts zeigen unter Annahme dieser Summenformel eine Abweichung von 0.29 Massenprozent.

Ein Einkristall von $[\text{Mn}(\text{ATCC})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$, der nach einer Umkristallisation aus Methanol erhalten werden konnte, zeigt, wie in den Ligandensystemen des TCCs und NTCCs bereits beobachtet, lediglich eine monomere Kristallstruktur.

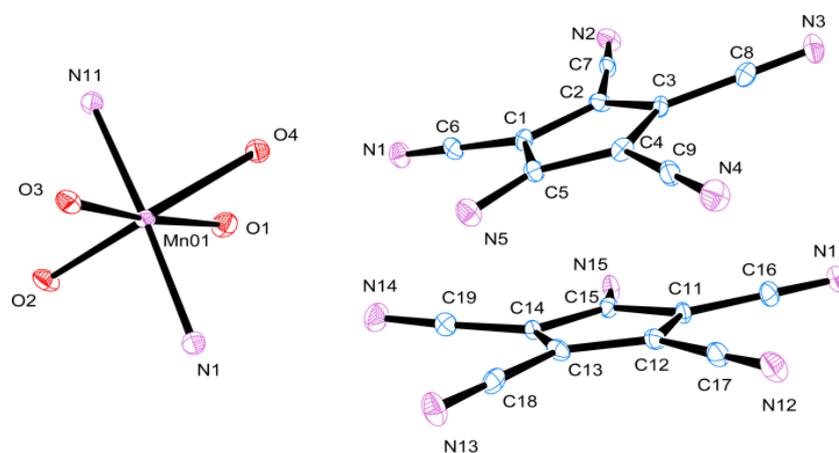


Abbildung 97. a) ORTEP-Darstellung des Koordinationspolyeders des Mangan(II)-Ions in $[\text{Mn}(\text{ATCC})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ inklusive Atom labeling. b) ORTEP-Darstellung des ATCC-Liganden in $[\text{Mn}(\text{ATCC})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ inklusive Atom labeling.

Die Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/n$. Das Mangan(II)-Ion wird von vier Aqua Liganden und zwei ATCC-Liganden oktaedrisch koordiniert, wobei die Nitrile des ATCCs an entgegengesetzten Seiten des Oktaeders koordinieren (Abb. 97).

Tabelle 84. Ausgewählte Bindungslängen der Verbindung $[\text{Mn}(\text{ATCC})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$.

Bindung	Bindungslänge [Å]
N1-Mn	2.187(4)
N11-Mn	2.196(4)
O1-Mn	2.176(4)
O2-Mn	2.148(4)
O3-Mn	2.178(4)
O4-Mn	2.259(4)
C6-N1	1.143(6)
C6-C1	1.413(6)
C5-N5	1.357(8)
C16-N11	1.149(6)
C16-C11	1.4005(6)
C15-N15	1.372(6)

Drei der Mn-O-Bindungen der H_2O -Liganden sind sich mit Bindungslängen von 2.15 Å bis 2.18 Å ähnlich, während die vierte Bindung des Aqualiganden mit 2.26 Å eine größere Distanz zu dem Zentralatom als selbst die Nitrilgruppen des ATCC-Liganden besitzt (Tab. 84). Die Aminogruppe des Liganden ist an keiner koordinativen Bindung beteiligt. Sie liegt mit einem C-N-Bindungsabstand von 1.36 Å bis 1.37 Å unter den Standard-C-N-Bindungslängen von Aminen^[103] und erinnert eher an die Bindungsdistanzen, die in Amiden oder den sp^2 -Bindungen von Iminen beobachtet werden, was für eine deutliche Delokalisation der Elektronendichte des Amins in Richtung des Ringsystems spricht.

Tabelle 85. Ausgewählte Bindungs- und Torsionswinkel der Verbindung $[Mn(ATCC)_2(H_2O)_4]$.

Bindung	Bindungswinkel [°]	Bindung	Torsionswinkel [°]
N1-MnO1-O1	91.4(1)	C6-C1-C5-N5	-4.1(8)
N1-MnO1-O2	90.2(2)	C6-C1-C2-C7	4.7(8)
N1-MnO1-O3	89.6(2)	C7-C2-C3-C8	-2.2(9)
N1-MnO1-O4	91.4(2)		
N11-MnO1-O1	90.5(2)		
C6-N1-MnO1	168.8(4)		
C16-N11-MnO1	168.9(4)		

Die Bindungswinkel zwischen den Liganden des Komplexes sind mit 89.5° bis 91.4° trotz der Differenz in Bindungslängen nahe an denen eines idealen Oktaeders. Die Nitrilgruppen des ATCC-Liganden sind mit C-N-Mn-Winkeln von 168.8° und 168.9° stark auf das Zentralatom ausgerichtet (Tab. 85).

Tabelle 86. Wasserstoff-Brückenbindungen der Verbindung $[Mn(ATCC)_2(H_2O)_4]$.

D-H...A	D-H [Å]	H...A [Å]	D...A [Å]	∠ D-H...A [°]
O1-H102...N2	0.85(4)	2.03(4)	2.895(6)	163(6)
O1-H101...O4	0.85(4)	2.10(4)	2.949(5)	175(5)
O2-H111...N4	0.86(6)	2.12(5)	2.954(6)	165(6)
O2-H112...N3	0.85(5)	2.04(4)	2.885(6)	166(6)
O3-H121...N4	0.86(6)	2.22(5)	2.851(6)	163(5)
O3-H122...N12	0.86(5)	2.06(5)	2.887(6)	160(6)
O4-H131...N14	0.86(6)	1.99(6)	2.829(6)	165(6)
O4-H132...N13	0.86(4)	2.02(4)	2.868(6)	170(6)

Wasserstoff-Brückenbindungen zwischen den Wasserstoffen der Aqua-Liganden und den freien Nitrilen integrieren das Monomer in eine dreidimensionale Struktur (Tab. 86). Der Amin-Stickstoff der Verbindung ist dabei an keiner der Wasserstoff-Brückenbindungen beteiligt, was auf die geringere Effektivität von Aminogruppen als Akzeptoren zurückzuführen sein dürfte.^[104] Interessant ist allerdings, dass auch die Wasserstoffe des Amins keine Brückenbindungen aufbauen.

2.6.6.3 Charakterisierung von $[Fe(ATCC)_2]$ (5c)

Die tiefrote Verbindung kann durch Zugabe von Dichlormethan nur in äußerst geringen Mengen ausgefällt werden und wird besser durch die Entfernung des Lösungsmittels isoliert.

Eine massenspektrometrische Analyse über FAB⁻ zeigt lediglich den Liganden der Verbindung bei m/z= 180.1.

Aus einer Elementaranalyse der aus Methanol erhaltenen Verbindung lässt sich eine sehr gute Übereinstimmung mit der Summenformel $Fe(ATCC)_2 \cdot 0.45 MeOH \cdot 3.75 H_2O$ errechnen, die Abweichungen in Massenprozent von den gefundenen Werten mit einem Stickstoff-Gehalt von 0.03 % und einem Wasserstoff-Gehalt von -0.05 % zeigt.

2.6.6.4 Charakterisierung von [Fe(ATCC)₃] (5d)

Genau wie die Verbindung **5c** liegt die Substanz als ein tiefrotes Pulver vor und zeigt eine gute Löslichkeit nicht nur in den Alkoholen, sondern auch in Dichlormethan und Diethylether.

Neben dem Anion des Liganden bei $m/z = 180.1$ zeigt eine massenspektrometrische Analyse der Substanz über FAB^- keine weiteren Signale, die auf eine Darstellung der Komplexverbindung hindeuten.

Eine elementaranalytische Untersuchung zeigt eine gute Übereinstimmung mit der Summenformel $Fe(ATCC)_3 \cdot 6 H_2O$, wobei unklar ist, welche der Liganden die Koordinationssphäre errichten. Abweichungen in Massenprozent der gefundenen Werte betragen 0.22 % des Kohlenstoff-Gehalts, 0.16 % des Stickstoff-Gehalts und -0.33 des Wasserstoff-Gehalts.

2.6.6.5 Charakterisierung von [Co(ATCC)₂] (5e)

Massenspektrometrische Analysen über FAB^- und $MALDI^-$ lassen nur das Signal des ATCC-Anions bei $m/z = 180.4$ detektieren.

Eine elementaranalytische Untersuchung, zusammen mit ICP/AAS-Spektrometrie lässt auf die Summenformel $Co(ATCC)_2 \cdot 1.55 MeOH \cdot 2.9 H_2O$ schließen und zeigt Abweichungen in Massenprozent des Kohlenstoff-Gehalts von 0.11 %, des Stickstoff-Gehalts von -0.01 % und des Wasserstoff-Gehalts von -0.09 %. Eine über ICP-AAS durchgeführte Bestimmung des Cobalt-Gehalts zeigt eine Abweichung von 0.02 % von den Idealwerten der oben angegebenen Zusammenformel.

2.6.6.6 Charakterisierung von [Ni(ATCC)₂] (5f)

Die Verbindung kann in Form eines roten Pulvers isoliert werden und zeigt die gleiche Löslichkeit in DCM und Et_2O , die auch in allen anderen Komplexverbindungen des ATCCs anzutreffen ist.

Der Nickel(II)-Komplex des ATCC-Liganden zeigt in massenspektrometrischen Untersuchungen über FAB^- und $MALDI^-$ lediglich das Signal des Anions bei $m/z = 180.4$.

Über eine Elementaranalytik und ICP/AAS-Spektrometrie der aus Methanol isolierten Verbindung kann auf eine Summenformel von $Ni(ATCC)_2 \cdot 2 MeOH \cdot 2 H_2O$ geschlossen werden, was im Einklang mit der der Cobalt(II)-Verbindung des Liganden steht. Die Abweichung von den Idealwerten der Zusammensetzungen betragen 0.14 Massenprozent für den Kohlenstoff-Gehalt, 0.50 % im Fall des Stickstoff-Gehalts und -0.03 Massenprozent für den Wasserstoff-Gehalt. Ein über ICP-AAS bestimmter Nickel-Gehalt zeigt eine Abweichung von 0.34 von den Idealwerten der obigen Zusammensetzung.

2.6.6.7 Charakterisierung von [Cu(ATCC)] (5g)

Die Verbindung kann in Form eines roten Pulvers isoliert werden und zeigt die gleiche Löslichkeit in DCM und Et₂O, die auch in allen anderen Komplexverbindungen des ATCCs anzutreffen ist.

Eine massenspektrometrische Analyse der Kupfer(I)-Verbindung über FAB⁻ zeigt lediglich das Anion des Liganden bei m/z= 180.4. In dem Spektrum sind auch Signale zu finden, die auf eine teilweise Zersetzung hindeuten könnten. So kann zum Beispiel ein Fragment bei m/z= 277.4 identifiziert werden, dass auf [Cu(ATCC)(OH)₂]⁻ hindeuten könnte. Diese Summenformel lässt sich jedoch nur mit der Ladung des Systems in Einklang bringen, wenn eine teilweise Hydrolyse der Nitrilgruppen in Betracht gezogen wird. Tatsächlich ist die Wahrscheinlichkeit von Nebenreaktionen der Übergangsmetalle mit dem Liganden im Fall der Kupferverbindungen aufgrund ihrer literaturbekannten Tendenz zu Kopplungsreaktionen auch mit Aminen und Nitrilen am höchsten.^[105]

Eine Elementaranalyse könnte auf eine Summenformel von Cu₂(ATCC) · 1.55 MeOH schließen lassen, was eine teilweise Reduktion des Kupferzentrums zu Cu(0) voraussetzen würde. Die Abweichungen in Massenprozent betragen 0.48 % für den Kohlenstoff-Gehalt, 0.48 % im Fall des Stickstoff-Gehalts und -0.23 % für den Wasserstoff-Gehalt.

2.6.6.8 Charakterisierung von [Cu(ATCC)₂] (5h)

Die Verbindung kann in Form eines tiefroten Pulvers isoliert werden und zeigt die gleiche Löslichkeit in DCM und Et₂O, die auch in allen anderen Komplexverbindungen des ATCCs anzutreffen ist.

Eine massenspektrometrische Analyse des Kupfer(II)-Komplexes über FAB zeigt neben dem Anion des Liganden bei m/z= 180.3 im FAB⁻-Spektrum auch Signale unter der Detektion positiv geladener Fragmente, die auf eine mögliche Dimerisierungsreaktion des ATCC-Liganden hindeuten. Die entsprechenden Signale für die Fragmente [(ATCC)₂-H⁺] und [(ATCC)₃-H⁺] sind bei m/z= 361.4 und m/z= 542.6 zu finden. Wie auch im Fall der Kupfer(I)-Verbindung ist die Tendenz des Übergangsmetalls zur Katalyse von Kopplungsreaktionen literaturbekannt.

Eine Untersuchung der aus Methanol erhaltenen Substanz über Elementaranalyse und ICP/AAS-Spektroskopie zeigt eine überraschend gute Übereinstimmung mit der Summenformel Cu(ATCC)₂ · 0.9 MeOH · 0.5 H₂O. Die Abweichungen in Massenprozent von dem Idealwert der Zusammensetzung betragen -0.08 % für den Kohlenstoff-Gehalt, -0.09 % für den Stickstoff-Gehalt und -0.04 % für den Wasserstoff-Gehalt. In Anbetracht der Ergebnisse der Massenspektrometrie ist die Wahrscheinlichkeit einer falschen Zuordnung verhältnismäßig hoch, zumal die Summenformel für ein hoch verknüpftes Koordinationspolymer sprechen würde, was sich nicht mit den isolierten Strukturen ähnlicher Verbindungen deckt. Da ein Massenspektrum Signale von polymeren Verbindungen des Liganden zeigt, ist es auch denkbar, dass die Kupferionen, oder elementares Kupfer im Rahmen der Polymerisierung in das Netzwerk eingeschlossen wurden.

2.6.6.9 Charakterisierung von $[\text{Zn}(\text{ATCC})_2]$ (5i)

Die Verbindung kann in Form eines gelben Pulvers isoliert werden und zeigt die gleiche Löslichkeit in DCM und Et_2O , die auch in allen anderen Komplexverbindungen des ATCCs anzutreffen ist.

Eine massenspektrometrische Analyse des Zink-Komplexes über FAB^- und MALDI^- zeigt lediglich das Anion des Liganden bei $m/z = 180.3$.

Eine elementaranalytische Charakterisierung und ICP/AAS-Spektrometrie könnte auf eine Summenformel von $\text{Zn}(\text{ATCC})_2 \cdot \text{MeOH} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ hindeuten, was in gutem Einklang mit anderen erhaltenen Verbindungen stehen würde. Die Abweichungen im Bereich des Kohlenstoff-Gehalts sind allerdings erwähnenswert mit -0.86 Massenprozent, während Stickstoff-Gehalt mit 0.05% und Wasserstoff-Gehalt mit -0.04% abweichen. Der über ICP-AAS bestimmte Zink-Gehalt weicht unter Annahme der obigen Zusammensetzung um 0.05 Massenprozent ab.

2.7 Umsetzungen der Komplexverbindungen von Pentacyanocyclopentadienid mit 2,2'- und 4,4'-Bipyridyl und Charakterisierung der Produkte

2.7.1 Allgemeines und Darstellung

4,4'-Bipyridyl-Liganden sind bereits seit über 30 Jahren ein fester Bestandteil der Koordinationschemie.^[106] Die in Ligandensystemen von 4,4'-Bipyridyl-Molekülen gezeigten photochemischen,^[107] optischen^[108] und elektrochemischen^[109] Eigenschaften machen es theoretisch zu einem idealen Co-Liganden für Polynitril-basierte Systeme. Die Stickstoffe des Liganden koordinieren als σ -Donor und bieten eine π -Rückbindung über ihre Molekülorbitale,^[110] was ebenfalls im Einklang mit den verwendeten Polynitrilcyclopentadieniden steht. Während 4,4'-Bipyridyl als verknüpfender Ligand zur Darstellung von polymeren Koordinationssystemen eingesetzt werden kann, dient 2,2'-Bipyridyl über die Ausbildung von Chelatbindungen in diesen Fällen als kappender Ligand.

Eine Zugabe von 4,4'-Bipyridyl zu den Metallchloriden mit folgender Umsetzung mit Silber-polynitrilcyclopentadienid-Komplexen, oder den Silber-polynitrilcyclopentadienid-Komplexen selbst führt aufgrund ihrer schweren Löslichkeit immer zu der Entstehung der entsprechenden 4,4'-Bipyridyl-Silberkomplexe und nicht zu einer Umsetzung mit den Metallchloriden. Die Verwendung des Lösungsmittels spielt dabei keine Rolle, da selbst in Lösungsmitteln wie MeCN keine Umsetzung über diesen Reaktionsweg möglich ist. Daher werden die Komplexverbindungen des 4,4'-Bipyridyls direkt aus den erhaltenen Metallpolynitrilcyclopentadieniden in Methanol dargestellt. Dies bringt allerdings das Problem mit sich, dass die Stöchiometrie der entsprechenden Edukte verifizierbar sein muss, was viele Übergangsmetallkomplexe der Polynitril-Liganden anhand der abweichenden Elementaranalyse ungeeignet für eine Umsetzung macht. Die meisten Alkali- und Erdalkaliverbindungen erfüllen jedoch dieses Kriterium und könnten einen Einblick in den Effekt von

zusätzlichen verbrückenden Liganden auf die Struktur der Verbindung geben. Die Umsetzungen mit 2,2'-Bipyridyl werden über die gleiche Methode durchgeführt.

Während 4,4'-Bipyridyl in vielen Fällen zu schwer löslichen Komplexen führt, ist die Darstellung von 2,2'-Bipyridylverbindungen einfacher, birgt allerdings eine hohe Wahrscheinlichkeit, in den ohnehin schon zur Ausbildung von Monomeren geeigneten Polynitril-Komplexen diese Eigenschaft weiter zu verstärken. Komplexe von 2,2'-Bipyridyl allerdings sind ebenfalls literaturbekannt dafür, lumineszente Eigenschaften von Verbindungen zu verstärken.^[111] Eine Großzahl von Komplexen diesen Typs ist bekannt^[112] und könnte benutzt werden, um auf Lumineszenz in PCC-Komplexen zu testen.

2.7.2 Charakterisierung der Komplexverbindungen des PCC-Liganden in Verbindung mit 2,2'- und 4,4'-Bipyridyl

Die Komplexverbindungen von 4,4'-Bipyridyl mit Alkali- und Erdalkaliverbindungen erweisen sich als schwierig zu charakterisieren, da sich herausstellte, dass die Stöchiometrie des Einbaus des neutralen Brückenliganden von verschiedenen Faktoren abhängt. So ist die Zusammensetzung der Verbindungen oft abhängig von dem verwendeten Lösungsmittel. Bei den Übergangsmetallverbindungen verdrängen sowohl 4,4'-, als auch 2,2'-Bindung den PCC-Liganden bevorzugt aus der Koordinationssphäre. Sollte die Reaktion ein zu geringes Mengenverhältnis des Neutralliganden enthalten, entstehen zwangsläufig Substanzgemische. Dies führt bei einer Charakterisierung über Elementaranalyse der Rohprodukte zu Summenformeln ohne Aussagekraft, da zu wenige Gleichungen für die Zahl an Unbekannten aufgestellt werden können.

Die entsprechenden Übergangsmetallverbindungen mit 4,4'-Bipyridyl erweisen sich als nahezu unlöslich in vielen für PCC-Komplexe verwendeten Lösungsmitteln und die Verbindungen des 2,2-Bipyridyls zeigen eine äußerst geringe Neigung zur Kristallisation.

Des Weiteren liegen die 4,4'-Bipyridyl-Liganden in massenspektrometrischen Analysen, sollten sie überhaupt Signale zeigen, als isolierte Liganden vor, was eine Bestätigung der erfolgten Synthese und eine Charakterisierung der Substanz äußerst schwierig gestaltet.

2.7.2.1 Charakterisierung von Li(PCC)(4,4'-bipy) (6a)

Die gelbliche Substanz ist gut löslich in Alkoholen und Acetonitril, kann durch Zugabe von Dichlormethan oder Diethylether jedoch präzipitiert werden.

Über eine massenspektrometrische Analyse (FAB⁻) konnte das negativ geladene Fragment des PCC-Liganden bei $m/z = 190.2$, sowie das positive Fragment des 4,4'-Bipyridyls im FAB⁺-Spektrum bei $m/z = 157.0$ detektiert werden. Leider waren keine Fragmente der Komplexverbindung sichtbar.

Eine elementaranalytische Charakterisierung der aus Methanol dargestellten Verbindung lässt sich mit der Summenformel $\text{Li(PCC)} \cdot \text{bipy} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ in Einklang bringen, zeigt aber größere Abweichungen in

Massenprozent im Bereich des Stickstoff-Gehalts mit 0.60 %, während Abweichungen in Kohlenstoff- und Wasserstoff-Gehalt bei 0.14 % und 0.35 % liegen.

2.7.2.2 Charakterisierung von $\text{Na}(\mu_2\text{-PCC})(\mu_2\text{-4,4'-bipy})(\text{H}_2\text{O})(\text{EtOH})$ (6b)

Die farblose Substanz ist gut löslich in Alkoholen und Acetonitril, kann durch Zugabe von Dichlormethan oder Diethylether jedoch präzipitiert werden.

Eine massenspektrometrische Analyse der Substanz über FAB kann keinen Aufschluss über die Struktur der Verbindung geben, da lediglich die Fragmente des 4,4'-Bipyridyls bei $m/z = 157.0$ im FAB^+ -Spektrum und des PCC-Anions bei $m/z = 190.3$ im FAB^- -Spektrum detektiert werden können.

Die Elementaranalyse des aus Ethanol dargestellten Pulvers stimmt mit der Summenformel $\text{Na}(\text{PCC}) \cdot 4,4'\text{-bipy} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ überein und zeigt Abweichungen in Massenprozent von -0.45 % des Kohlenstoff-Gehalts, 0.31 % des Stickstoff-Gehalts und 0.09 % des Wasserstoff-Gehalts.

Ein Einkristall kann über eine Umkristallisation in Ethanol erhalten. Jedes Natrium-Ion wird von einem H_2O -Molekül, einem Ethanol-Molekül, zwei symmetrie-äquivalenten PCC-Liganden und zwei symmetrie-äquivalenten 4,4'-Bipyridyl-Liganden oktaedrisch koordiniert (Abb. 98).

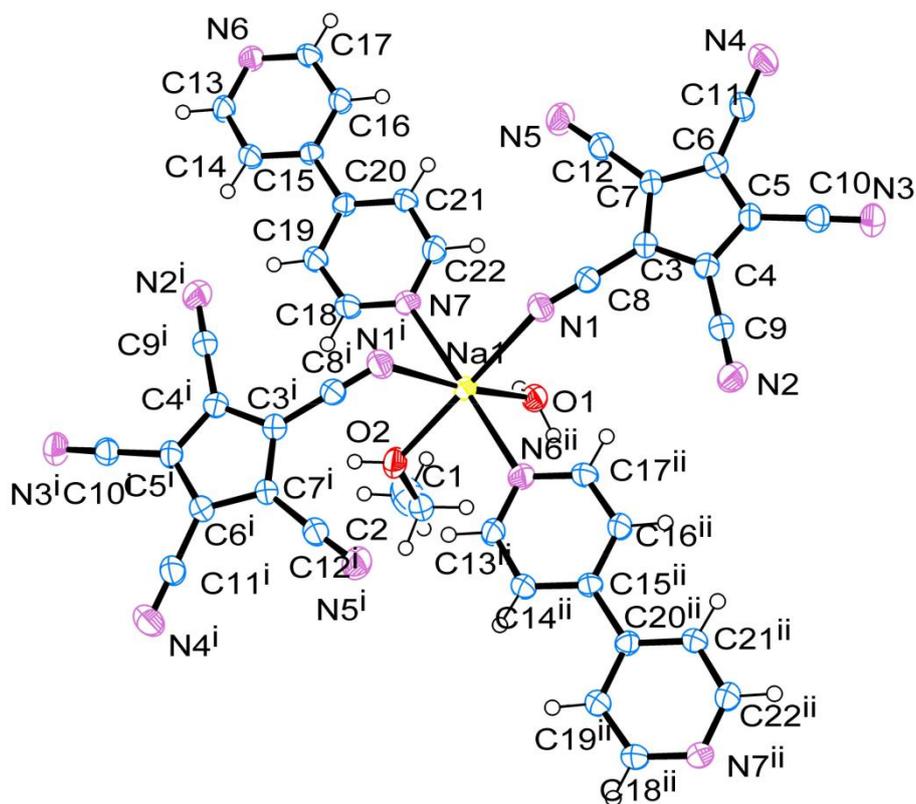


Abbildung 98. ORTEP-Darstellung der erweiterten koordinativen Umgebung des Na(I) -Ions inklusive Atom labeling
Symmetrieoperatoren: $i -x+1, -y+1, -z+1$; $ii x+1, y+1, z$.

Table 87. Ausgewählte Bindungslängen der Verbindung $\text{Na}(\mu_2\text{-PCC})(\mu_2\text{-4,4'-bipy})(\text{H}_2\text{O})(\text{EtOH})$.

Bindung	Bindungslänge [Å]
N1-Na	2.574(2)
N1 ⁱ -Na	2.746(2)
N6-Na	2.488(2)
N7 ⁱⁱ -Na	2.500(2)
O1-Na	2.364(2)
O2-Na	2.355(2)

Die Bindungen der $\eta^1\text{-}\eta^1$ -verbrückenden Nitrile der PCC-Liganden zu zwei Natriumzentren unterscheiden sich mit 2.57 Å und 2.75 Å stark in ihrer Länge. H₂O und EtOH-Liganden sind auf den Außenseiten der Kettenstruktur und der äußeren Kante des Koordinationspolyeders orientiert, während die zwei PCC-Liganden und je ein 4,4'-Bipyridyl-Ligand eine Fläche des Oktaeders auf der Innenseite der parallelen Kettenstrukturen aufziehen (Tab. 87, Abb. 98, 99).

Table 88. Ausgewählte Bindungs- und Torsionswinkel der Verbindung $\text{Na}(\mu_2\text{-PCC})(\mu_2\text{-4,4'-bipy})(\text{H}_2\text{O})(\text{EtOH})$.

Bindung	Bindungswinkel [°]	Bindung	Torsionswinkel [°]
N1-Na-N1 ⁱ	87.89(7)	C12-C13-C16-C17	-1.8(3)
N1-Na-N6	81.26(7)		
N1-Na-N7 ⁱⁱ	95.37(7)		
N1 ⁱ -Na-O1	174.33(7)		
N1 ⁱ -Na-O2	87.73(7)		
Na-N1-Na ⁱ	92.11(7)		

Die Bindungswinkel weichen mit Differenzen von bis zu 8.3 ° in dem N1-Na-N6-Winkel von den idealen Winkeln eines Oktaeders ab und der Winkel zwischen den Natrium-Zentren an dem verbrückenden Nitril beträgt 92.1 °, was sich mit Befunden aus den beschriebenen Kristallstrukturen des Natriums der anderen Polynitrilsysteme deckt (Tab. 88).

Vor allem die $\eta^1\text{-}\eta^1$ -überbrückende Nitrilgruppe des PCCs stellt ein Motiv da, dass in den Strukturen der Polynitril-Liganden selten auftritt, was hier im Vergleich zu anderen erhaltenen Strukturen eine Erweiterung der Grundstruktur durch parallel laufende, koordinierende 4,4'-Bipyridyl-Liganden zu einem eindimensionalen, trinodalen 4,7,8-c-Netz-Koordinationspolymer mit bisher unbekannter Topologie zur Folge hat (Abb. 99).

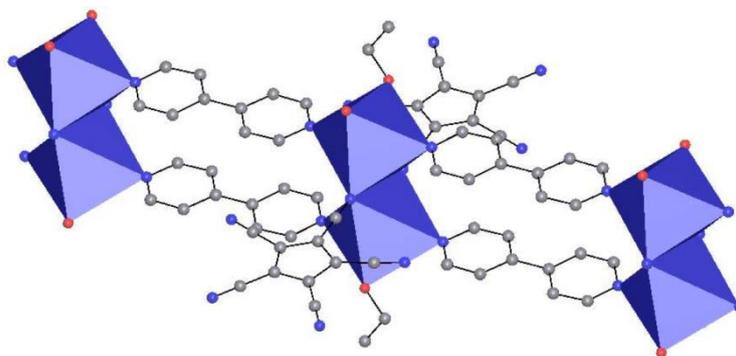


Abbildung 99. Ein Ausschnitt aus den parallel verlaufenden Bändern in $\text{Na}(\mu_2\text{-PCC})(\mu_2\text{-4,4'-bipy})(\text{H}_2\text{O})(\text{EtOH})$.

Eine Integration in eine dreidimensionale, Wasserstoff-brückenverbundene Struktur wird vor allem durch Wechselwirkungen zwischen H_2O -Liganden und den Nitrilgruppen N3 und N5 des PCC-Liganden vermittelt (Tab. 89). Eine weitere Brückenbindung wird zwischen den EtOH-Liganden und dem N4-Nitril des PCCs ausgebildet, so dass jeder Koordinationspolyeder zwei benachbarte Ketten und jede Kette drei benachbarte Ketten über Wasserstoff-Brückenbindungen verknüpft.

Tabelle 89. Wasserstoff-Brückenbindungen der Verbindung $\text{Na}(\mu_2\text{-PCC})(\mu_2\text{-4,4'-bipy})(\text{H}_2\text{O})(\text{EtOH})$.

D–H···A	D–H [Å]	H···A [Å]	D···A [Å]	∠ D–H···A [°]
O1–H1···N2	0.86(3)	2.06(3)	2.894(3)	166(3)
O1–H2···N5	0.94(5)	2.00(5)	2.931(3)	167(5)
O2–H3···N4	0.90(3)	2.02(3)	2.927(2)	177(3)

Die Wasserstoff-Brückenbindungen sind mit Winkeln von mindestens 166° bis 177° stark gerichtet, aber mit D-H-Bindungslängen von 0.86 \AA bis 0.95 \AA verhältnismäßig schwach.

2.7.2.3 Charakterisierung von $\text{K}(\mu_2\text{-PCC})(\mu_2\text{-H}_2\text{O})_2 \cdot 2 (4,4'\text{-bipy})$ (6c)

Die farblose Substanz ist gut löslich in Lösungsmittel wie Alkoholen und Acetonitril und in Dichlormethan oder Diethylether unlöslich.

Eine massenspektrometrische Untersuchung über FAB zeigt das Anion des PCCs bei $m/z = 190.3$ unter Detektion negativ geladener Fragmente neben 4,4'-Bipyridyl im FAB^+ -Spektrum bei $m/z = 157.0$. Leider können keine weiteren Fragmente detektiert werden, die auf eine erfolgreiche Umsetzung schließen lassen.

Die Elementaranalyse der aus Methanol erhaltenen pulverförmigen Verbindung stimmt mit der Summenformel $\text{K}(\mu_2\text{-PCC})(\text{H}_2\text{O})_3(\text{MeOH}) \cdot 2 (4,4'\text{-bipy})$ überein, zeigt jedoch Abweichungen in Massenprozent im Kohlenstoff-Gehalt von 0.52% , während die restlichen Abweichungen mit 0.20% für den Stickstoff-Gehalt und 0.25% für den Wasserstoff-Gehalt geringer sind.

Wird die Verbindung aus Methanol umkristallisiert, können Einkristalle erhalten werden, die sich für eine Einkristallstrukturanalyse eignen. Es muss erwähnt werden, dass die erhaltenen Einkristalle aus einer Umsetzung von $\text{K}(\text{PCC})$ mit einem Äquivalent von 4,4'-Bipyridyl stammen. Die Tendenz zur

Ausbildung einer einzigen Festkörperstruktur unabhängig von der Stöchiometrie der Edukte zeigt sich in allen Alkali- und Erdalkaliverbindungen dieses Typs.

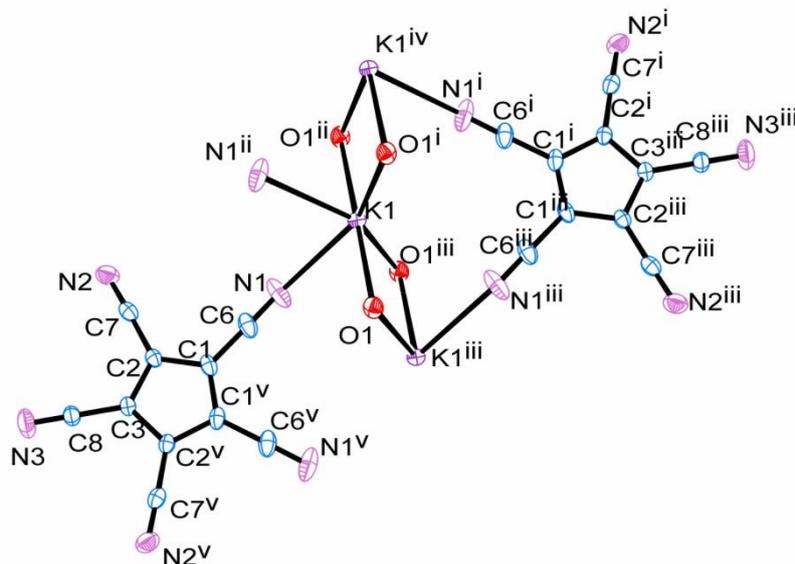


Abbildung 100. ORTEP-Darstellung des erweiterten Koordinationspolyeders von $K(\mu_2\text{-PCC})(\mu_2\text{-H}_2\text{O})_2 \cdot 2 (4,4'\text{-bipy})$ inklusive Liganden und Atom labeling. Symmetrie-Operatoren: i: $x, -y+1, z+1/2$; ii: $-x-1, y, -z+1.5$; iii: $-x-1, -y, -z$; iv: $-x-1, -y+1, -z+2$; v: $-x-1, y, -z+1/2$.

Die Substanz kristallisiert in einem monoklinen Kristallsystem der Raumgruppe $C2/c$. Ein Kalium-Ion wird von vier H_2O -Molekülen und zwei PCC-Liganden in einem stark verzerrten Oktaeder koordiniert (Abb. 100).

Das Kaliumzentrum liegt auf einer zweizähligen Drehachse, so dass paarweise zwei K-O-Bindungen und eine K-N-Bindung auftreten, was zu einer sich fortsetzenden Kettenstruktur führt, in der sowohl H_2O und der PCC-Ligand als μ_2 -verbrückende Liganden agieren. Verglichen mit der Kristallstruktur von **2c**, in der interessanterweise keine Aqualiganden vorliegen, liegen die K-N-Bindungslängen hier eher im oberen Bereich und tendieren zu Werten, die dort 1,1'-koordinierende Nitrilgruppen aufweisen (Tab. 90).

Tabelle 90. Ausgewählte Bindungslängen der Verbindung $K(\mu_2\text{-PCC})(\mu_2\text{-H}_2\text{O})_2 \cdot 2 (4,4'\text{-bipy})$.

Bindung	Bindungslänge [Å]
N1-K	2.900(2)
O1/O1 ⁱⁱⁱ -K	2.684(2)
O1 ⁱ /O1 ⁱⁱ -K	2.694(1)
C15-C2	3.642(3)

Während die H_2O -Moleküle als μ_2 -Liganden zwei benachbarte Kalium-Ionen in einem Winkel von 90.5° verbrücken, agiert das PCC als ein 1,2-koordinierender Ligand und verbrückt jedes zweite Kalium-Ion in der entstehenden Kette. Die Nitrilgruppen sind mit C-N-K-Winkeln von 150.59° auf das Zentralatom ausgerichtet (Abb. 101, Tab. 91).

Tabelle 91. Ausgewählte Bindungs- und Torsionswinkel der Verbindung $K(\mu_2\text{-PCC})(\mu_2\text{-H}_2\text{O})_2 \cdot 2(4,4'\text{-bipy})$.

Bindung	Bindungswinkel [°]	Bindung	Torsionswinkel [°]
N1-K-O1	71.99(6)	C15-C14-C14-C15	0.00(3)
N1-K-O1 ⁱ	146.44(6)	C8-C9-C9-C8	-34.30(3)
N1-K-O1 ⁱⁱ	101.68(6)	C4-C1-C1-C4	5.10(3)
N1-K-O1 ⁱⁱⁱ	77.98(6)		
O1-K-O1	90.66(6)		
K-O1-K	90.51(6)		
C6-N1-K	150.59(6)		

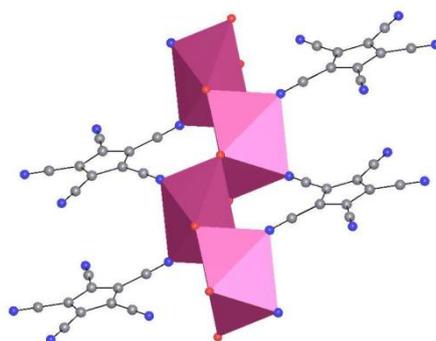


Abbildung 101. 10-gliedrige Zickzack-Ketten von PCC- und H_2O -Liganden in $K(\mu_2\text{-PCC})(\mu_2\text{-H}_2\text{O})_2 \cdot 2(4,4'\text{-bipy})$.

Dementsprechend sind die Bindungswinkel der N1-K-O1ⁱ/O1ⁱⁱ-Bindungen mit 146.4° / 101.6° erweitert, während die N1-K-O1/O1ⁱⁱⁱ-Winkel durch die 1,2-Koordination der Kaliumzentren auf 72.0° / 77.98° limitiert ist. Die K-O1-K'-Bindungswinkel liegen nahe den erwarteten 90°, während der Winkel zwischen allen O1-K-O1' ebenfalls 90.6° beträgt.

Tabelle 92. Wasserstoff-Brückenbindungen der Verbindung $K(\mu_2\text{-PCC})(\mu_2\text{-H}_2\text{O})_2 \cdot 2(4,4'\text{-bipy})$.

D-H...A	D-H [Å]	H...A [Å]	D...A [Å]	∠ D-H...A [°]
O1-H1...N20	0.838(2)	2.042(2)	2.877(2)	174.0(1)
O1-H2...N10	0.872(1)	2.063(2)	2.912(2)	164.2(1)

Das 4,4'-bipy-Molekül ist nicht an koordinativen Bindungen innerhalb der Struktur beteiligt und verknüpft stattdessen benachbarte Ketten von $[K(\mu_2\text{-PCC})(\mu_2\text{-H}_2\text{O})_2]_\infty$ über Wasserstoff-Brückenbindungen zwischen den Stickstoffen des 4,4'-bipy-Moleküle und den Wasserstoffen der H_2O -Liganden (Abb. 102, Tab. 92).

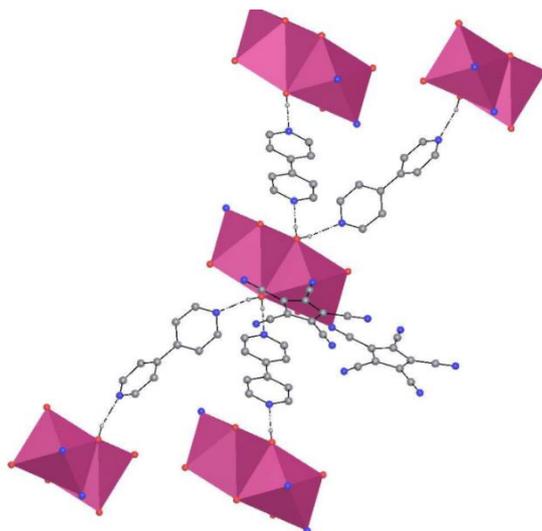


Abbildung 102. Wasserstoffbrückenbindungen zwischen H_2O -Liganden und bipy-Liganden in $K(\mu_2\text{-PCC})(\mu_2\text{-H}_2\text{O})_2 \cdot 2$ (4,4'-bipy), die mehrere benachbarte PCC- und H_2O -koordinierten Kaliumketten verknüpfen.

Dabei verknüpft eine Kette an $[K(\mu_2\text{-PCC})(\mu_2\text{-H}_2\text{O})_2]_\infty$ über vier 4,4'-bipy-Moleküle vier benachbarte Ketten in eine Wasserstoff-Brückengebundene, dreidimensionale Struktur.

Interessanterweise sind die Ringsysteme eines der beteiligten 4,4'-bipy-Moleküle, das die Ketten entlang der kristallographischen a -Achse verknüpft mit einem Torsionswinkel von -34.3° ineinander verdreht, während das zweite 4,4'-Bipyridyl-Molekül, das Wasserstoff-Brückenbindungen entlang der kristallographischen b -Achse ausbildet, planar ist. Dies könnte auf π -Stacking zurückzuführen sein, da die ebenfalls in der kristallographischen b -Achse befindlichen PCC-Liganden eine schwache Staffelung mit einem Abstand von 3.64 \AA zeigen.

2.7.2.4 Charakterisierung von $Mg(4,4'\text{-bipy})_2(H_2O)_4 \cdot 2 \text{ PCC} \cdot \text{BuOH}$ (6d)

Die leicht gelbliche Substanz ist gut löslich in Lösungsmittel wie Alkoholen und Acetonitril und in Dichlormethan oder Diethylether unlöslich.

Die Verbindung kann über eine massenspektrometrische Analyse über FAB nicht hinreichend charakterisiert werden, da im FAB^+ -Spektrum nur Fragmente des bipy-Liganden bei $m/z=157.0$ und im FAB^- Spektrum nur Signale des PCC-Liganden bei $m/z=190.3$ detektiert werden können.

Die Elementaranalytik des aus BuOH erhaltenen Pulvers lässt sich nur schwer mit einer Summenformel in Einklang bringen und zeigt eine schlechte Übereinstimmung mit der Zusammensetzung $Mg(\text{PCC})_2 \cdot 2$ (4,4'-bipy) $\cdot 7 H_2O$. Die Abweichungen in Massenprozent von dem Idealwert dieser Zusammensetzung sind allerdings mit Werten des Kohlenstoff-Gehalts von 0.54% , des Stickstoff-Gehalts von 0.95% und des Wasserstoff-Gehalts von 0.30% äußerst hoch. Dies könnte zwar Analogien zu der Verbindung von $Mg(H_2O)_6 \cdot 2 H_2O \cdot 2 \text{ PCC}$ zeigen, die als isolierte Magnesiumstruktur ebenfalls große Mengen an Kristallwasser enthält, es ist jedoch wahrscheinlicher, dass die Abweichungen des Stickstoff- und Kohlenstoff-Werts ein Zeichen einer Unterbesetzung von bipy-Lagen und dem Vorliegen einer Mischverbindung aus Edukt und Produkt sind.

Einkristalle der Verbindung können durch eine Umkristallisation aus Butanol erhalten werden. Eine Einkristallstrukturanalyse zeigt die Raumgruppe C2/c. Das Zentralmetall wird oktaedrisch von vier H₂O-Molekülen und zwei 4,4'-Bipyridyl koordiniert, wobei die bipy-Liganden entgegengesetzte Positionen innerhalb des Koordinationspolyeders einnehmen. Die PCC-Liganden liegen als Gegenionen außerhalb der Koordinationsumgebung des Magnesiums vor (Abb. 103).

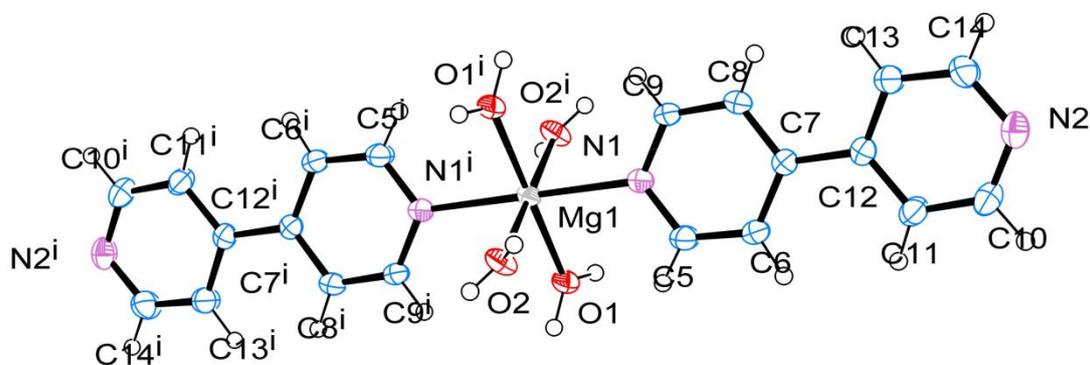


Abbildung 103. ORTEP-Darstellung des erweiterten Koordinationspolyeders von $Mg(bipy)_2(H_2O)_4 \cdot 2 PCC \cdot BuOH$ inklusive Liganden und Atom labeling. Symmetrieoperatoren: $i -x+1/2, -y+1/2, -z+2$.

Tabelle 93. Ausgewählte Bindungslängen der Verbindung $Mg(bipy)_2(H_2O)_4 \cdot 2 PCC \cdot BuOH$.

Bindung	Bindungslänge [Å]
N1-Mg	2.224(2)
O1- Mg	2.031(2)
O2- Mg	2.061(2)

Je zwei der koordinierenden H₂O-Moleküle und auch die beiden bipy-Liganden sind symmetrieäquivalent und koordinieren das Zentralatom mit Bindungslängen zwischen 2.03 bis 2.06 Å im Fall der H₂O-Liganden und 2.22 Å für die bipy-Magnesium-Bindung (Tab. 93). Die koordinierenden Liganden zeigen nahezu ideale N1-Mg-O1/O2 Bindungswinkel von 90.7 bis 90.8 ° (Tab. 94). Ein ähnlicher Aufbau des Koordinationspolyeders lässt sich in einem Literaturbericht zu $[Mg(H_2O)_4(4,4'-bipy)_{2/2}]I_2 \cdot (4,4'-bipy)$ finden,^[113] in dem auch ähnliche Bindungsverhältnisse beobachtet werden können. Allerdings handelt es sich im Gegensatz zu der erhaltenen PCC-Verbindung in diesem Fall interessanterweise um eine polymere Struktur, in der der 4,4'-bipy Ligand vernetzend auftritt.

Tabelle 94. Ausgewählte Bindungs- und Torsionswinkel der Verbindung $Mg(bipy)_2(H_2O)_4 \cdot 2 PCC \cdot BuOH$.

Bindung	Bindungswinkel [°]
N1-Mg-O1	90.70(8)
N1-Mg-O2	90.82(8)

Wasserstoffbrücken-Bindungen zu PCC-Ionen werden über BuOH-Moleküle ausgebildet, die als Gastmolekül vorliegen und ihrerseits über eine Wasserstoff-Brückenbindung zwischen den O1-Wasserstoffen und der Sauerstoffgruppe des Alkohols an den Koordinationspolyeder gebunden sind (Abb. 104).

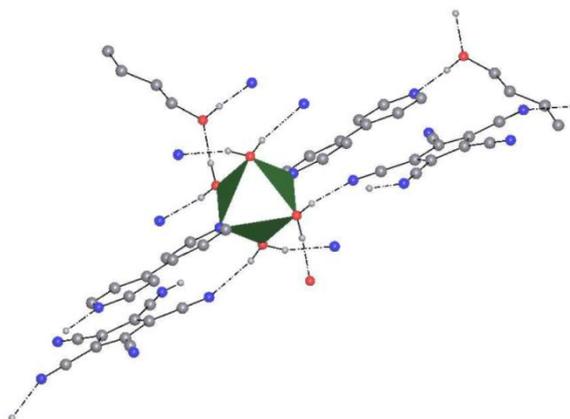


Abbildung 104. Koordinative Umgebung des Magnesium(II)-Ions inklusive der ausgebildeten Wasserstoffbrücken-Bindungen in $Mg(bipy)_2(H_2O)_4 \cdot 2 PCC \cdot BuOH$.

Tabelle 95. Wasserstoff-Brückenbindungen der Verbindung $Mg(bipy)_2(H_2O)_4 \cdot 2 PCC \cdot BuOH$.

D—H···A	D—H [Å]	H···A [Å]	D···A [Å]	∠ D—H···A [°]
O3-H1···N2	0.92(4)	1.81(4)	2.727(3)	173(4)
O1-H19···N1	0.89(5)	2.01(5)	2.886(3)	167(3)
O1-H20···O1	0.89(4)	1.69(4)	2.583(3)	176(4)
O2-H21···N3	0.77(4)	2.02(4)	2.835(3)	166(4)
O2-H22···N5	0.90(4)	2.18(4)	2.891(3)	162(4)

Eine Verknüpfung zu benachbarten Monomeren findet lediglich über Wechselwirkungen zwischen dem Wasserstoff des Butanols und dem N2-Stickstoff des 4,4'-Bipyridyl-Liganden, beziehungsweise über Wasserstoff-Brückenbindungen zwischen den Wasserstoffen von O2 eines H_2O -Liganden und N3- und N5-Stickstoffen des PCC-Liganden statt (Tab. 95).

2.7.2.5 Charakterisierung von $Ca(4,4'-bipy)_2(H_2O)_4 \cdot (4,4'-bipy) \cdot 2 PCC$ (6e)

Die farblose Substanz ist gut löslich in Lösungsmittel wie Alkoholen und Acetonitril und in Dichlormethan oder Diethylether unlöslich.

Eine massenspektrometrische Analyse über FAB zeigt lediglich Fragmente der Verbindung bei $m/z=157.0$ für $[bipy]^+$ im FAB^+ -Spektrum und den PCC-Liganden bei $m/z=190.3$ unter Detektion negativ geladener Fragmente.

Eine elementaranalytische Charakterisierung fand, im Gegensatz zu der Zusammensetzung der unten aufgeführten Kristallstrukturanalyse, lediglich aus dem pulverförmigen Produkt der Umsetzung mit zwei Äquivalenten von 4,4'-Bipyridyl in Methanol statt. Während die elementaranalytische Charakterisierung eine Summenformel von $Ca(PCC)_2 \cdot 2.35 (4,4'-bipy) \cdot 5 H_2O$ vermuten lässt, die Abweichungen von 0.34 Massenprozent im Kohlenstoff-Gehalt, 0.13 % im Stickstoff-Gehalt und -0.29 % im Wasserstoff-Gehalt beinhaltet, zeigt die Zusammensetzung ebenfalls, dass kein

gerader Anteil an Bipyridyl enthalten ist, was eine nicht-stöchiometrische Einlagerung von Bipyridyl wahrscheinlich erscheinen lässt.

Über eine Umkristallisation aus Methanol kann ein Einkristall erhalten werden, der in der Raumgruppe $P2_1$ kristallisiert und eine monomere Verbindung von $\text{Ca}(4,4'\text{-bipy})_2(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot (4,4'\text{-bipy}) \cdot 2 \text{PCC}$ zeigt.

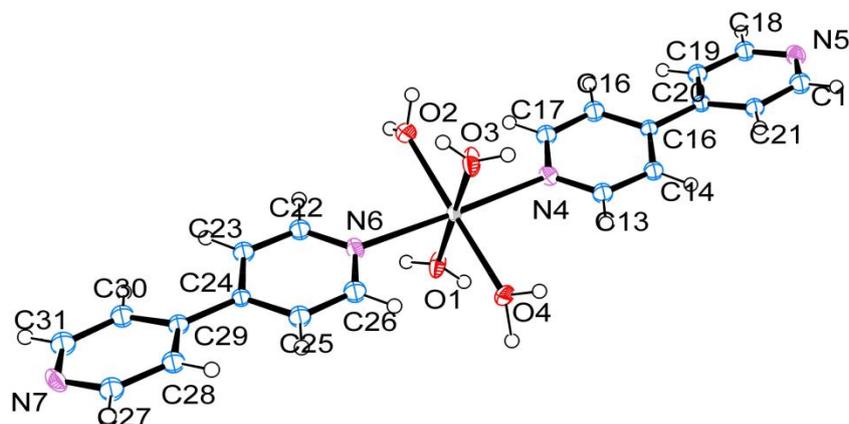


Abbildung 105. ORTEP-Darstellung der erweiterten koordinativen Umgebung des Ca(II)-Ions in $\text{Ca}(4,4'\text{-bipy})_2(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot (4,4'\text{-bipy}) \cdot 2 \text{PCC}$ inklusive Liganden und Atom labeling.

Wie bereits im Fall der Magnesiumverbindung **6d** lässt sich auch hier eine Kristallstruktur beobachten, in dem das Zentralatom lediglich von Wasser und 4,4'-Bipyridyl-Liganden koordiniert wird, während das PCC-Anion als Gegenion vorliegt und nicht an der Ausbildung des Koordinationspolyeders beteiligt ist (Abb. 105). Das Calcium-Ion wird oktaedrisch von vier H_2O -Molekülen und zwei 4,4'-Bipyridyl-Liganden koordiniert, wobei keiner der Liganden symmetrieäquivalent ist. Mit Bindungslängen von 2.32 bis 2.33 Å im Fall des H_2O und Differenzen von 0.02 Å im Fall des 4,4'-Bipyridyls sind diese Unterschiede jedoch marginal (Tab. 96).

Tabelle 96. Ausgewählte Bindungslängen der Verbindung $\text{Ca}(4,4'\text{-bipy})_2(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot (4,4'\text{-bipy}) \cdot 2 \text{PCC}$.

Bindung	Bindungslänge [Å]
N4-Ca	2.511(4)
N6-Ca	2.494(4)
O1- Ca	2.323(3)
O2- Ca	2.319(4)
O3- Ca	2.331(3)
O4- Ca	2.325(3)

Die Länge der N-Ca- und O-Ca-Bindungen ist, wie erwartet, im Vergleich zu der diskutierten Magnesiumstruktur deutlich größer, die Bindungswinkel innerhalb des Koordinationspolyeders weichen aber stärker von den idealen Winkeln ab (Tab. 97).

Tabelle 97. Ausgewählte Bindungs- und Torsionswinkel der Verbindung $\text{Ca}(4,4'\text{-bipy})_2(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot (4,4'\text{-bipy}) \cdot 2 \text{PCC}$.

Bindung	Bindungswinkel [°]	Bindung	Torsionswinkel [°]
N4-Ca-O1	88.8(1)	C7-C8-C3-C4	-17.6(7)
N4-Ca-O2	87.9(1)		
N4-Ca-O3	92.0(1)		
N4-Ca-O4	91.2(1)		
N4-Ca-N6	177.8(1)		

Die monomere Einheit der Verbindung verknüpft benachbarte Monomere über ein komplexes Netzwerk an Wasserstoff-Brückenbindungen sowohl direkt, als auch das als Gegenion fungierende PCC und einen bipy-Liganden, der lediglich über Wasserstoffbrückenbindungen in die Struktur integriert ist.

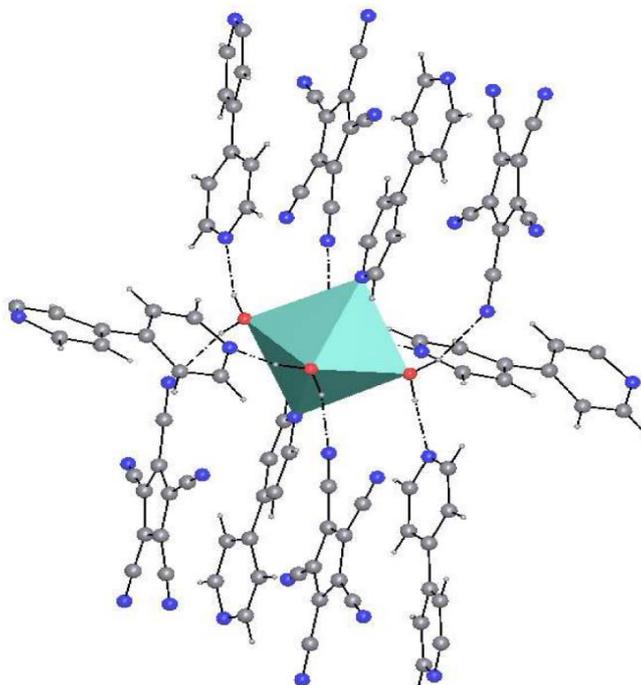


Abbildung 106. Koordinative Umgebung des Calcium(II)-Ions inklusive der ausgebildeten Wasserstoffbrücken-Bindungen in $\text{Ca}(4,4'\text{-bipy})_2(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot (4,4'\text{-bipy}) \cdot 2 \text{PCC}$.

Je ein PCC-Anion und ein freies 4,4'-Bipyridyl wird dabei über die Wasserstoffe der O2- und O4-H₂O-Moleküle gebunden, während über die beiden übrigen H₂O-Liganden je eine Wasserstoff-Brückenbindung zu den koordinierenden bipy-Liganden benachbarter Monomere, sowie zu deren PCC-Einheiten aufgebaut wird (Abb. 106, Tab. 98).

Tabelle 98. Wasserstoff-Brückenbindungen der Verbindung $\text{Ca}(4,4'\text{-bipy})_2(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot (4,4'\text{-bipy}) \cdot 2 \text{PCC}$.

D-H...A	D-H [Å]	H...A [Å]	D...A [Å]	∠ D-H...A [°]
O1-H11...N6	0.91(6)	1.86(7)	2.891(6)	167(6)
O1-H12...N10	0.80(6)	2.11(7)	2.732(6)	161(6)
O2-H15...N2	0.96(6)	1.77(6)	2.712(6)	168(5)
O2-H17...N8	0.71(9)	2.33(9)	2.884(6)	137(10)
O3-H13...N1	0.89(7)	2.05(7)	2.724(6)	170(6)
O3-H16...N7	0.85(7)	1.89(7)	2.905(6)	160(6)
O4-H10...N15	0.90(4)	2.01(4)	2.895(6)	166(4)
O4-H14...N3	1.1(1)	1.6(1)	2.722(6)	168(8)

2.7.2.6 Charakterisierung von $\text{Sr}(\text{MeOH})_8 \cdot 2 \text{PCC} \cdot 3 (4,4'\text{-bipy})$ und $\text{Sr}(\mu_2\text{-PCC})(\text{PCC})(4,4'\text{-bipy})_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{BuOH})_2 \cdot 2 (4,4'\text{-bipy})$ (6f1, 6f2)

Die farblose Substanz ist gut löslich in Lösungsmitteln wie Alkoholen und Acetonitril und in Dichlormethan oder Diethylether unlöslich.

Eine massenspektrometrische Untersuchung der aus Methanol dargestellten Verbindung über FAB kann nicht zur Charakterisierung der Substanz beitragen, da im FAB^+ -Spektrum lediglich Fragmente der 4,4'-Bipyridyl-Liganden bei $m/z = 157.0$ und unter Detektion von negativ geladenen Fragmenten das PCC-Anion bei $m/z = 190.1$.

Die Elementaranalytik der aus Methanol dargestellten Verbindung in Pulverform zeigt eine grobe Übereinstimmung mit der Summenformel $\text{Sr}(\text{PCC})_2 \cdot 3 (4,4'\text{-bipy}) \cdot 7 \text{MeOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ mit Abweichungen in Massenprozent von dem Idealwert der Zusammensetzung, die -0.63% für den Kohlenstoff-Gehalt, -0.22% für den Stickstoff-Gehalt und 0.12% für den Wasserstoff-Gehalt betragen. Wie in anderen Verbindungen, bei denen Bipyridyl als Co-Ligand zugegeben wurde, kann auch hier aufgrund der relativ hohen Abweichungen das Vorliegen einer gemischten Substanz angenommen werden. Auffallend ist hier der ebenfalls mit der Einkristallstruktur korrelierende hohe Gehalt an Methanol, der nötig ist, um eine verwendbare Zusammensetzung zu erhalten, da andere Verbindungen dieses Typs eine Präferenz für H_2O zur Schau stellen.

Einkristalle der Verbindung können bei einer Umkristallisation aus Methanol gewonnen werden. Die Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe $\text{P2}_1/\text{c}$. Eine Einkristallstrukturanalyse zeigt eine fast vollständig über Wasserstoff-Brückenbindungen verknüpfte Struktur, in der das zentrale Strontium-Ion von acht Methanol-Molekülen koordiniert wird.

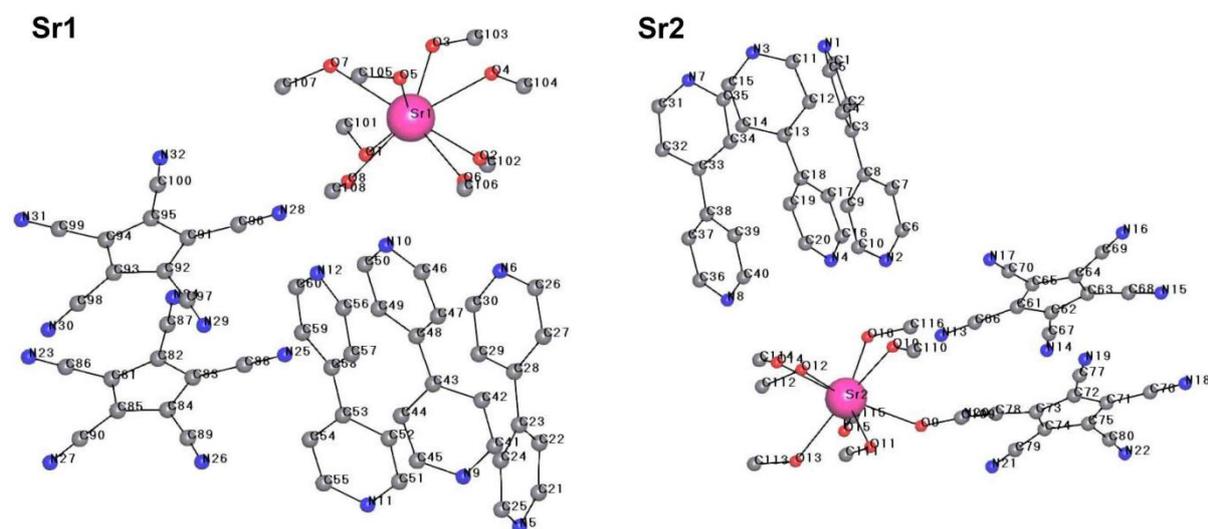


Abbildung 107. Erweiterte koordinative Umgebung der beiden $\text{Sr}(\text{II})$ -Ionen in $\text{Sr}(\text{MeOH})_8 \cdot 2\text{PCC} \cdot 3 (4,4'\text{-bipy})$ inklusive der zugehörigen Wasserstoff-Brückengebundenen Moleküle für jedes Metallzentrum und Atom-labeling.

In der Struktur existieren zwei nicht äquivalente Strontium-Ionen, deren Existenz auf die unterschiedlichen Orientierungen des PCC-Anionen zurückzuführen sein könnte (Abb. 107). Die

koordinierenden MeOH-Moleküle sind untereinander ebenfalls nicht äquivalent und variieren in ihren Bindungslängen von 2.56 Å bis 2.63 Å (Tab. 99).

Tabelle 99. Ausgewählte Bindungslängen der Verbindung $\text{Sr}(\text{MeOH})_8 \cdot 2\text{PCC} \cdot 3(4,4'\text{-bipy})$.

Bindung	Bindungslänge [Å]
O1-Sr1	2.556(3)
O2-Sr1	2.642(3)
O3-Sr1	2.626(3)
O4-Sr1	2.602(3)
O5-Sr1	2.589(3)
O6-Sr1	2.612(3)
O7-Sr1	2.597(3)
O8-Sr1	2.607(3)
O9-Sr2	2.598(3)
O10-Sr2	2.560(3)
O11-Sr2	2.587(3)
O12-Sr2	2.621(3)
O13-Sr2	2.567(3)
O14-Sr2	2.575(3)
O15-Sr2	2.578(3)
O16-Sr2	2.598(3)
C63-C91	3.906(5)

Die Bindungswinkel zwischen den MeOH-Liganden liegen im Bereich von 70.4 bis 85.0°. Die MeOH-Liganden spannen einen Trigondodekaeder mit zwölf Flächen um das zentrale Strontium-Ion (Tab. 100).

Tabelle 100. Ausgewählte Bindungs- und Torsionswinkel der Verbindung $\text{Sr}(\text{MeOH})_8 \cdot 2\text{PCC} \cdot 3(4,4'\text{-bipy})$.

Bindung	Bindungswinkel [°]	Bindung	Torsionswinkel [°]
O1-Sr1-O2	74.10(9)	C9-C8-C3-C4	-33.1(6)
O1-Sr1-O3	85.00(9)	C17-C18-C13-C12	0.0(5)
O1-Sr1-O4	143.55(9)	C39-C38-C33-C34	-27.1(6)
O1-Sr1-O5	144.99(9)	C27-C28-C23-C22	-22.5(6)
O1-Sr1-O6	113.81(9)	C47-C48-C43-C42	-31.2(6)
O1-Sr1-O7	77.08(9)	C57-C58-C53-C52	-32.1(6)
O1-Sr1-O8	72.54(9)		
O9-Sr2-O10	79.41(9)		
O9-Sr2-O11	72.74(9)		
O9-Sr2-O12	142.01(9)		
O9-Sr2-O13	108.16(9)		
O9-Sr2-O14	147.85(9)		
O9-Sr2-O15	70.48(9)		
O9-Sr2-O16	82.64(9)		

Moleküle von 4,4'-Bipyridyl und PCC sind innerhalb der Struktur lediglich über Wasserstoff-Brückenbindungen integriert (Tab. 101). Über Wechselwirkungen des Methanols zu den Stickstoffen der 4,4'-Bipyridyl-Liganden entstehen Kanal-artige Strukturen, die zwischen den MeOH-koordinierten Strontiumzentren und einem aus drei 4,4'-Bipyridin-Molekülen gebildeten

Kanal alternieren (Abb. 108). Innerhalb der Kanäle liegen äquivalente (jeweils nur Sr1 oder Sr2) Koordinationspolyeder des Strontiums vor. Dabei sind sechs der MeOH-Liganden an Wasserstoff-Brückenbindungen zu 4,4'-bipy-Liganden beteiligt, während die restlichen zwei MeOH eine Wechselwirkung zu PCC-Liganden aufbauen, die in einer gestaffelten Formation neben den Kanälen vorliegen und mit einem Abstand von 3.90 Å über π -stacking stabilisiert werden (Abb. 109).

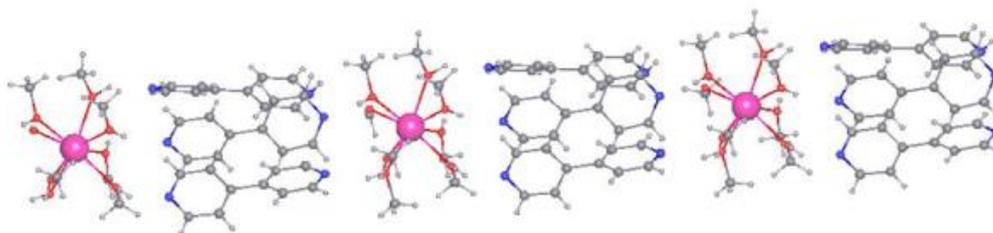


Abbildung 108. Kanal-artige Strukturen aus $Sr(bipy)_3(MeOH)_8$ in $Sr(MeOH)_8 \cdot 2PCC \cdot 3(4,4'-bipy)$.

Die Moleküle von 4,4'-Bipyridyl sind bis auf eine Ausnahme mit Torsionswinkeln von -22.54 bis -33.11° zwischen ihren Pyridinringen ineinander verdreht, weisen allerdings ebenfalls eine Staffelung mit einem benachbarten 4,4'-Bipyridyl-Molekül mit einem Abstand von 4.05 Å auf, was auch für (äußerst) schwache Wechselwirkungen sprechen könnte. Ein bipy-Molekül zeigt allerdings eine planare Konfiguration.

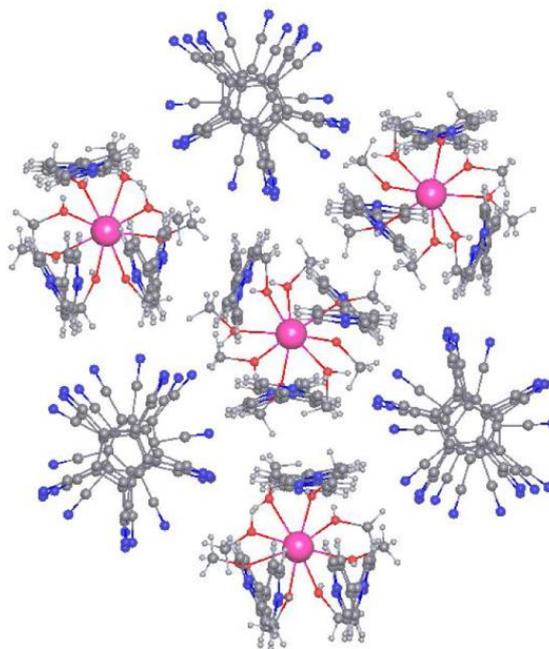


Abbildung 109. Ein Blick entlang der kristallographischen a -Achse auf die Stacks von PCC und $Sr(bipy)_3(MeOH)_8$ in $Sr(MeOH)_8 \cdot 2PCC \cdot 3(4,4'-bipy)$.

Die PCC-Moleküle eines Stacks bauen Wasserstoff-Brückenbindungen zu sechs verschiedenen Strontium-Zentren auf, die sich in einer Ringformation um die Anionen anordnen. Um mit fünf Nitrilgruppen des Liganden jedes der sechs Zentren zu verbinden, sind innerhalb des Stacks PCC-Liganden gegeneinander verdreht, was entlang der kristallographischen a -Achse eine „quasi-hexagonale“ Symmetrie vortäuscht.

Tabelle 101. Wasserstoff-Brückenbindungen der Verbindung $\text{Sr}(\text{MeOH})_8 \cdot 2\text{PCC} \cdot 3\text{4,4'-bipy}$.

D-H...A	D-H [Å]	H...A [Å]	D...A [Å]	\angle D-H...A [°]
O1-H73...N10	0.84(2)	1.95(2)	2.772(5)	166(6)
O2-H74...N14	0.88(3)	2.35(4)	2.938(4)	124(4)
O3-H75...N9	0.88(4)	1.90(3)	2.759(4)	164(4)
O4-H76...N32	0.85(5)	2.39(5)	2.912(4)	120(4)
O5-H77...N5	0.82(3)	2.01(3)	2.814(5)	165(6)
O6-H78...N6	0.90(3)	1.91(3)	2.799(4)	177(4)
O7-H79...N11	0.90(3)	2.01(3)	2.808(4)	149(4)
O8-H80...N12	0.69(6)	2.17(6)	2.849(5)	168(6)
O10-H106...N2	0.83(3)	2.08(2)	2.777(4)	157(4)
O11-H107...N1	0.86(4)	2.02(3)	2.789(4)	149(4)
O12-H108...N15	0.86(4)	2.10(3)	2.944(5)	165(6)
O13-H109...N7	0.86(4)	2.02(5)	2.820(4)	154(4)
O14-H110...N14	0.88(4)	1.97(4)	2.834(5)	165(6)
O15-H111...N3	0.88(4)	1.95(3)	2.733(4)	148(4)

Die Wasserstoff-Brückenbindungen sind bis auf wenige Ausnahmen stark gerichtet. Die stärksten Bindungen werden zwischen den MeOH-Liganden und den 4,4'-Bipyridyl-Liganden ausgebildet, während die Bindungen des O12- und O4-Wasserstoffs zu den Nitrilen des PCCs als eher schwach einzustufen ist und die Konsequenz eines Rotationsfrei-raums im Stack der PCC-Liganden sein könnte.

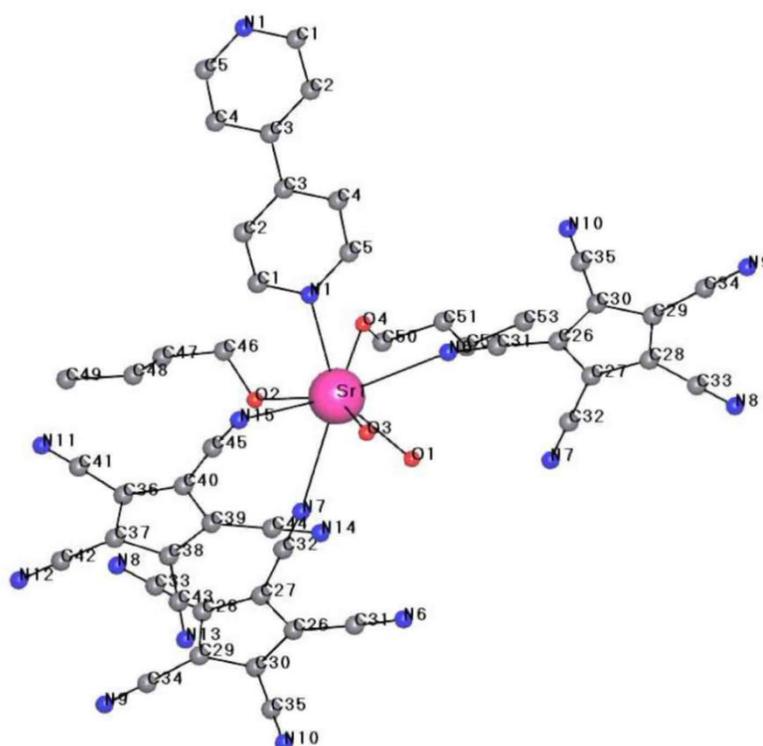


Abbildung 110. Die koordinative Umgebung des Sr(II)-Ions in $\text{Sr}(\mu_2\text{-PCC})(4,4'\text{-bipy})_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{BuOH})_2 \cdot 2(4,4'\text{-bipy})$ inklusive Liganden und Atom-labeling.

Wird die Substanz aus Butanol umkristallisiert, kann eine drastische Änderung in der Einkristallstruktur der Verbindung beobachtet werden. Die Verbindung kristallisiert unter diesen Umständen in der triklinen Raumgruppe P-1. Statt $\text{Sr}(\text{MeOH})_8 \cdot 2 \text{PCC} \cdot 3 (4,4'\text{-bipy})$ wird nun unter einem Teilverlust von 4,4'-bipy eine Verbindung der Struktur $\text{Sr}(\mu_2\text{-PCC})(4,4'\text{-bipy})_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{BuOH})_2 \cdot 2 (4,4'\text{-bipy})$ erhalten, die mit der vorherigen Struktur nur noch wenige Gemeinsamkeiten teilt.

Das Zentralatom wird von zwei zweifach verbrückenden und einem einfach koordinierenden PCC-Liganden, einem 4,4'-bipy-Liganden, zwei BuOH- und zwei H₂O-Liganden in einem Trigondodekaeder koordiniert, wobei ein H₂O-Molekül und zwei BuOH-Moleküle eine Fläche des Polyeders aufspannen und die H₂O-Liganden sich zwei Ebenen mit je einem Nitril des μ_2 -PCCs teilen (Abb. 110).

Tabelle 102. Ausgewählte Bindungslängen der Verbindung $\text{Sr}(\mu_2\text{-PCC})(4,4'\text{-bipy})_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{BuOH})_2 \cdot 2 (4,4'\text{-bipy})$.

Bindung	Bindungslänge [Å]
N1-Sr	2.704(2)
N6-Sr	2.816(3)
N7-Sr	2.815(2)
N15-Sr	2.781(3)
O1-Sr	2.506(2)
O2-Sr	2.527(2)
O3-Sr	2.518(2)
O4-Sr	2.567(2)
N6-C81	1.146(4)
N7-C82	1.143(4)
N15-C45	1.146(4)

Die Liganden des Koordinationspolyeders variieren geringfügig in ihren Bindungslängen zum Zentralatom um 0.04 Å im Fall der PCC-Liganden, 0.01 Å im Fall der H₂O-Liganden und 0.03 Å im Fall des Butanols (Tab. 103).

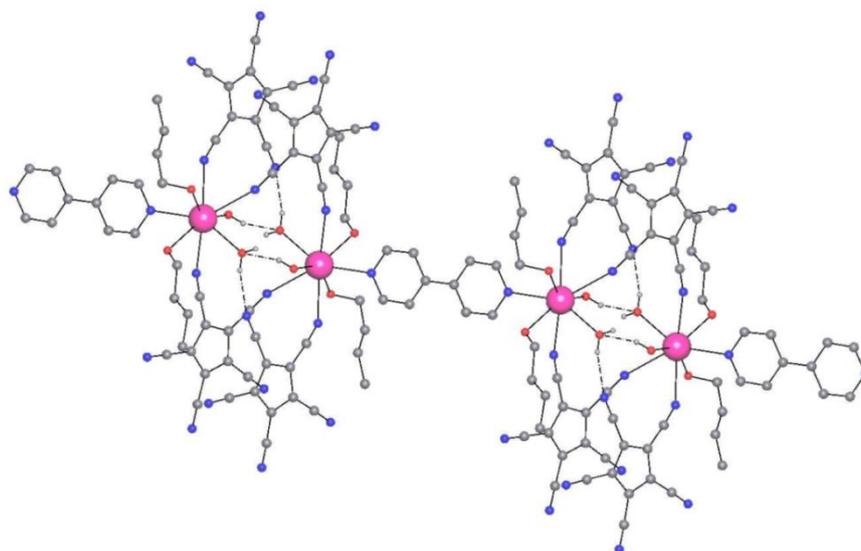


Abbildung 111. Ein Strang von $\text{Sr}(\mu_2\text{-PCC})(\text{PCC})(4,4'\text{-bipy})_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{BuOH})_2$ inklusive der Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Liganden des Strontium-Ions in $\text{Sr}(\mu_2\text{-PCC})(\text{PCC})(4,4'\text{-bipy})_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{BuOH})_2 \cdot 2 (4,4'\text{-bipy})$.

Die koordinierenden 4,4'-bipy-Liganden sind planar und verbrücken je zwei $[\text{Sr}_2(\mu_2\text{-PCC})_2]$ -Zentren. Die Butanol-Liganden sind in Richtung des 4,4'-bipy-Liganden orientiert, während die H_2O -Liganden zwischen den beiden Strontium-Ionen zur Stabilisierung der Struktur über gegenseitige Wasserstoff-Brückenbindungen beitragen. Dies führt zur Ausbildung von Strängen PCC-koordinierter Strontiumzentren, die über 4,4'-Bipyridyl-Liganden in ein eindimensionales Koordinationspolymer verknüpft werden (Abb. 111).

Tabelle 103. Ausgewählte Bindungs- und Torsionswinkel der Verbindung $\text{Sr}(\mu_2\text{-PCC})(\text{PCC})(4,4'\text{-bipy})_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{BuOH})_2 \cdot 2 (4,4'\text{-bipy})$.

Bindung	Bindungswinkel [°]	Bindung	Torsionswinkel [°]
N1-Sr-N6	79.46(7)	C2-C3-C3-C4	0.0(5)
N1-Sr-N7	143.47(7)		
N1-Sr-N15	75.50(7)		
N1-Sr-O1	148.51(7)		
N1-Sr-O2	97.93(7)		
N1-Sr-O3	88.47(7)		
N1-Sr-O8	77.86(7)		

Zwei weitere 4,4'-bipy-Liganden sind lediglich über Wasserstoff-Brückenbindungen in die Gesamtstruktur integriert und liegen parallel zu den koordinierenden 4,4'-bipy-Liganden, wobei sie Wasserstoff-Brückenbindungen zu den H_2O - und BuOH -Liganden sowohl des gleichen, als auch zu benachbarten Strängen ausbilden (Abb. 112).

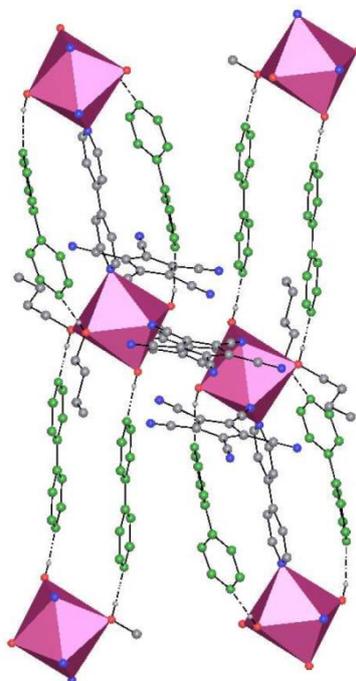


Abbildung 112. Gesamtbild der Kristallstruktur von $\text{Sr}(\mu_2\text{-PCC})(\text{PCC})(4,4'\text{-bipy})_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{BuOH})_2 \cdot 2 (4,4'\text{-bipy})$ inklusive Wasserstoffbrückengebundener 4,4'-bipy-Einheiten (grün).

Dabei bilden O3- H_2O und O4- BuOH Wasserstoff-Brückenbindungen zu 4,4'-Bipyridylen aus, die parallel zu dem koordinierenden 4,4'-bipy-Liganden stehen, während O1- H_2O und O2- BuOH zu zwei

4,4'-bipy-Molekülen verknüpfen, die in eine Wasserstoff-Brückengebundene dreidimensionale Struktur vermitteln (Tab. 104).

Tabelle 104. Wasserstoff-Brückenbindungen der Verbindung $\text{Sr}(\mu_2\text{-PCC})(\text{PCC})(4,4'\text{-bipy})_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{BuOH})_2 \cdot 2 (4,4'\text{-bipy})$.

D-H...A	D-H [Å]	H...A [Å]	D...A [Å]	∠ D-H...A [°]
O1-H39...N3	0.88(3)	1.86(3)	2.722(2)	168(3)
O2-H40...N14	0.79(5)	2.11(5)	2.874(4)	163(4)
O2-H42...N2	0.84(3)	1.88(3)	2.728(4)	177(4)
O3-H41...O1	0.63(4)	2.20(4)	2.970(2)	155(4)
O3-H44...N4	0.78(4)	2.02(4)	2.782(3)	164(4)
O4-H43...N5	0.83(4)	1.95(4)	2.769(3)	169(4)

2.7.2.7 Charakterisierung von $\text{Ba}_4(\text{H}_2\text{O})_8(\text{BuOH})_6(\mu_2\text{-PCC})_6(\text{PCC})_2(4,4'\text{-bipy})_6 \cdot (4,4'\text{-bipy})_3$ (6g)

Die farblose Substanz ist gut löslich in Lösungsmittel wie Alkoholen und Acetonitril und in Dichlormethan oder Diethylether unlöslich.

Eine massenspektrometrische Analyse über FAB zeigt unter Detektion positiv geladener Fragmente lediglich Fragmente des 4,4'-bipy-Liganden bei $m/z = 157.0$, während das FAB⁻-Spektrum das Anion des PCCs bei $m/z = 190.3$ zeigt.

Eine elementaranalytische Untersuchung der aus Methanol dargestellten Verbindung zeigt keine Übereinstimmung mit der unten diskutierten Einkristallstruktur, und es kann davon ausgegangen werden, dass das Lösungsmittel eine andere Gitterstruktur und ein anderes Verhältnis von 4,4'-Bipyridyl hervorbringt. Wird die Verbindung in dem erhaltenen Verhältnis aus BuOH dargestellt, zeigt sich eine grobe Übereinstimmung mit der Summenformel des Kristalls lediglich, wenn große Mengen an zusätzlichem Lösungsmittel eingerechnet werden: $\text{Ba}_4(\text{H}_2\text{O})_8(\text{BuOH})_6(\mu_2\text{-PCC})_6(\text{PCC})_2(4,4'\text{-bipy})_6 \cdot (4,4'\text{-bipy})_3 \cdot 1.3 \text{ BuOH} \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$. So kann eine Übereinstimmung mit Abweichungen in Massenprozent des Kohlenstoff-Gehalts von -0.67 %, des Stickstoff-Gehalts von 0.67 % und des Wasserstoff-Gehalts von 0.44 erhalten werden.

Wird die Substanz aus Butanol umkristallisiert, lassen sich Einkristalle erhalten, die in der monoklinen Raumgruppe $P 2_1/n$ kristallisieren und eine vierkernige Struktur von zwei $\text{Ba}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{BuOH})_3(\mu_2\text{-PCC})_3(\text{PCC})(4,4'\text{-bipy})_3 \cdot (4,4'\text{-bipy})_{1.5}$ -Einheiten zeigen.

Eine Analyse der Einkristallstruktur zeigt eine komplexe vierkernige Struktur, dessen asymmetrische Einheit aus zwei Barium-Ionen, vier nicht äquivalenten PCC-Liganden, 4,5 nicht äquivalenten Molekülen 4,4'-Bipyridyl, drei nicht äquivalenten BuOH-Liganden und vier H₂O Liganden besteht.

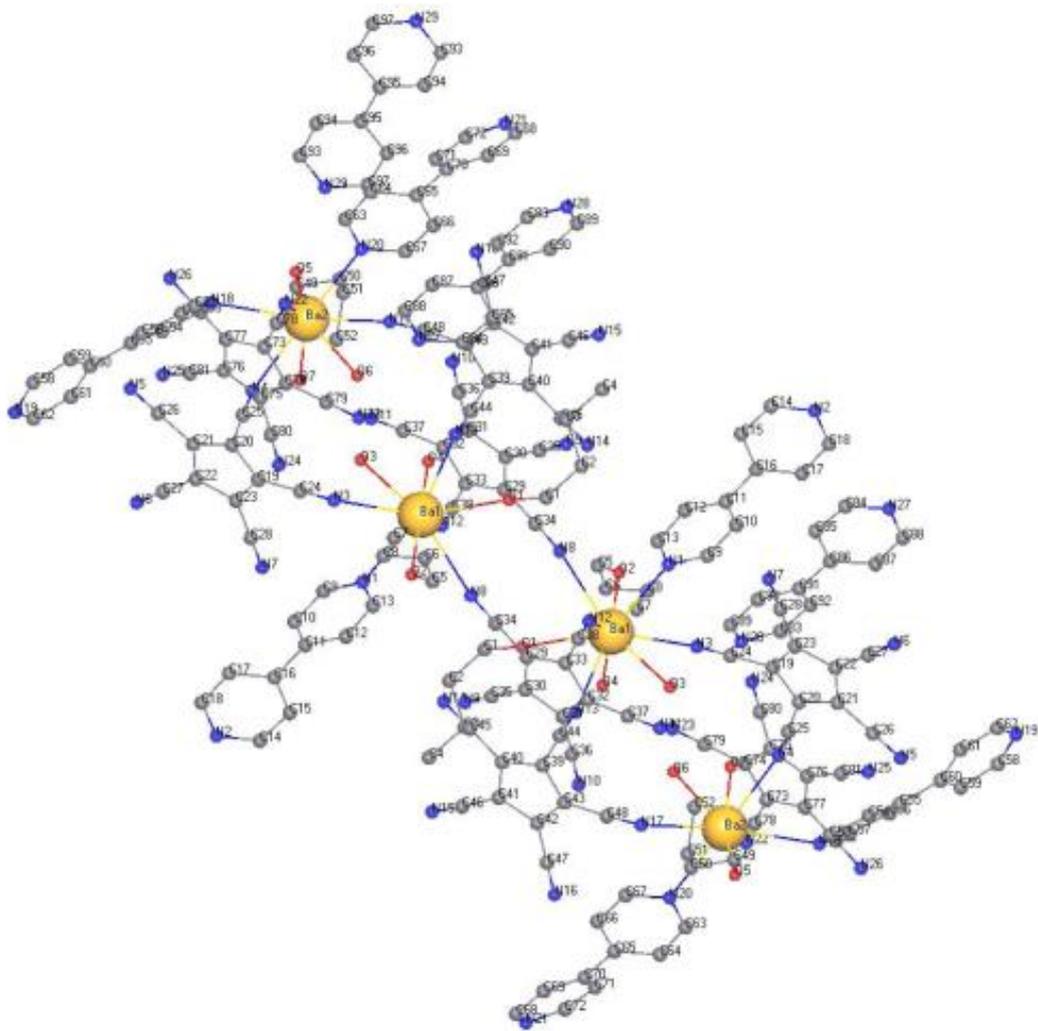


Abbildung 113. Koordinative Umgebung und wasserstoffbrücken-gebundene Bipyridyl-Einheiten einer vierkernigen Einheit von $Ba_4(H_2O)_8(BuOH)_6(\mu_2-PCC)_6(PCC)_2(4,4'-bipy)_6 \cdot (4,4'-bipy)_3$ inklusive Atom-labeling.

Ba1 wird von neun Liganden koordiniert, davon vier PCC Liganden, ein 4,4'-Bipyridyl Ligand, zwei H_2O -Liganden und zwei BuOH-Liganden. Die BuOH- und H_2O -Liganden spannen mit zwei PCC-Liganden fünf benachbarte Flächen des Koordinationspolyeders auf (Abb. 113).

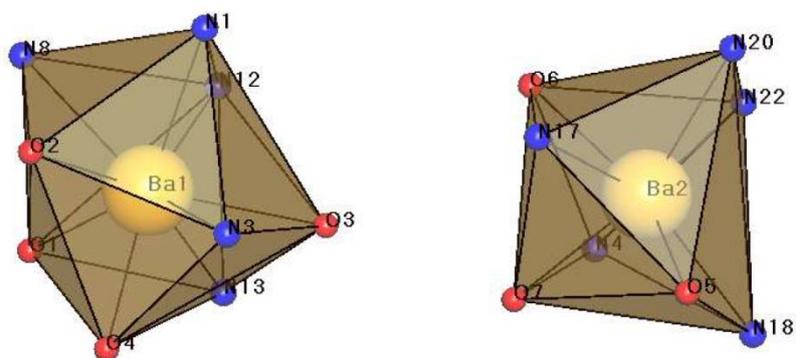


Abbildung 114. Koordinationspolyhedra der beiden Barium-Ionen in $Ba_4(H_2O)_8(BuOH)_6(\mu_2-PCC)_6(PCC)_2(4,4'-bipy)_6 \cdot (4,4'-bipy)_3$.

Ba2 weist mit einer Koordinationszahl von 8 einen Koordinationspolyeder auf, wie er im Fall von Gruppe 1 und 2 Metallen häufig beobachtet wird. Zu den koordinierenden Liganden zählen zwei

4,4'-Bipyridyl-Liganden, zwei verbrückenden und einem einzähnigen PCC-Liganden, zwei H₂O- und ein BuOH-Ligand (Abb. 114). Zusätzlich liegen drei unkoordinierte Bipyridyl-Moleküle vor.

Tabelle 105. Ausgewählte Bindungslängen der Verbindung $Ba_4(H_2O)_8(BuOH)_6(\mu_2-PCC)_6(PCC)_2(4,4'-bipy)_6 \cdot (4,4'-bipy)_3$.

Bindung	Bindungslänge [Å]
Ba1-O1	2.754(3)
Ba1-O2	2.739(3)
Ba1-O3	2.796(3)
Ba1-O4	2.648(4)
Ba1-N1	2.895(4)
Ba1-N3	2.967(4)
Ba1-N8	2.938(4)
Ba1-N12	2.969(4)
Ba1-N13	3.006(4)
Ba2-O5	2.777(4)
Ba2-O6	2.664(3)
Ba2-O7	2.616(3)
Ba2-N4	2.986(3)
Ba2-N17	2.955(3)
Ba2-N18	2.919(4)
Ba2-N20	2.893(3)
Ba2-N22	2.929(4)

Tabelle 106. Ausgewählte Bindungs- und Torsionswinkel der Verbindung $Ba_4(H_2O)_8(BuOH)_6(\mu_2-PCC)_6(PCC)_2(4,4'-bipy)_6 \cdot (4,4'-bipy)_3$.

Bindung	Bindungswinkel [°]	Bindung	Torsionswinkel [°]
O4-Ba1-O1	96.5(1)	C12-C11-C16-C15	27.9(4)
O4-Ba1-O2	126.2(1)	C56-C55-C60-C61	0.0(4)
O4-Ba1-O3	73.1(1)	C66-C65-C70-C69	34.2(4)
O4-Ba1-N1	139.1(1)	C92-C91-C86-C87	0.0(4)
O4-Ba1-N3	141.6(1)		
O4-Ba1-N8	69.1(1)		
O4-Ba1-N12	85.7(1)		
O4-Ba1-N13	64.6(1)		
O5-Ba2-O6	144.2(1)		
O5-Ba2-O7	77.1(1)		
O5-Ba2-N4	130.5(1)		
O5-Ba2-N17	71.2(1)		
O5-Ba2-N18	75.9(1)		
O5-Ba2-N20	89.5(1)		
O5-Ba2-N22	135.9(1)		
C24-N3-Ba1	173.9(1)		
C34-N8-Ba1	159.3(1)		
C38-N12-Ba1	145.3(1)		
C44-N13-Ba1	163.0(1)		
C25-N4-Ba2	153.5(1)		
C48-N17-Ba2	164.6(1)		
C78-N22-Ba2	140.4(1)		

Die Bindungslängen der Ligand-Metallbindungen der H₂O- und BuOH-Liganden bewegen sich im Bereich von 2.6 Å bis 2.8 Å. Die Nitrile lassen sich von den Pyridylgruppen der Bipyridyl-Liganden unterscheiden, da sie mit 2.9 Å und 3.0 Å höhere Bindungsabstände aufweisen. Eine Ausnahme stellt der über N13-Stickstoffe koordinierende Bipyridyl-Ligand da, der eine auffallend längere Bindung aufweist. Zwischen den beiden Bariumzentren lassen sich keine größeren Unterschiede beobachten, allerdings sind die Bindungsabstände des Ba1-Zentrums generell geringfügig länger, was auf die höhere Koordinationszahl zurückzuführen sein könnte (Tab. 105).

Bindungswinkel beider Koordinationspolyhedra zeigen eine verzerrte Umgebung. Die Nitrilbindungen der PCC-Liganden sind mit Ausnahme des N3-Arms nicht stark auf das Metallzentrum ausgerichtet, was ebenfalls auf die Sterik dieser dicht gepackten Einkristallstruktur zurückzuführen sein könnte. Interessant ist unter diesem Aspekt ebenfalls, dass sowohl planare, als auch verdrehte Bipyridyl-Liganden in dem Gitter vorhanden sind (Tab. 106). Dabei ist das koordinierende Bipyridyl auf der Außenseite des vierkernigen Komplexes, sowie ein lediglich durch Wasserstoff-Brückenbindungen integriertes Molekül coplanar, während die Ringsysteme weniger frei beweglicher Liganden eine gegeneinander verdrehte Konformation aufweisen (Abb. 115).

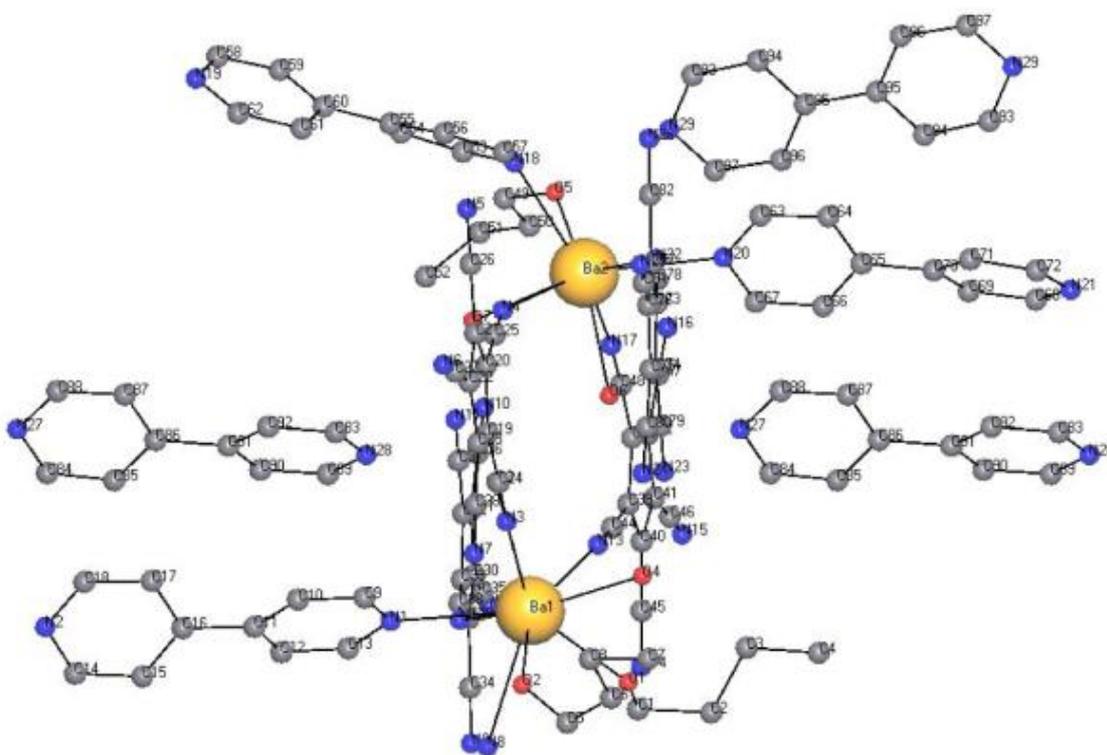


Abbildung 115. Ansicht einer binuklearen Einheit von $Ba_4(H_2O)_8(BuOH)_6(\mu_2-PCC)_6(PCC)_2(4,4'-bipy)_6 \cdot (4,4'-bipy)_3$ inklusive der zugehörigen Wasserstoffbrücken-gebundenen Bipyridyl-Moleküle und Atom-labeling.

Die PCC-Liganden benachbarter Ba1- und Ba2-Kerne liegen teilweise deckungsgleich in einem Abstand von 3.76 Å übereinander, genau wie koordinierende und wasserstoffbrücken-gebundene Bipyridyl-Liganden, deren Abstand 3.85 Å und 3.88 Å betragen. Dabei werden koordinierende

Bipyridyl-Liganden benachbarter vierkerniger Strukturen neben Wasserstoffbrücken-Bindungen auch über π -Brückenbindungen verknüpft.

Einer der PCC-Liganden verknüpft die Ba1- und Ba2-Zentren über eine 1,2-Koordination der N2- und N3-Nitrile, während die Verknüpfung zweier benachbarter Ba1-Zentren über die N8- und N12-Nitrilgruppen eines 1,2-verbrückenden PCC-Liganden gebildet wird. Ein weiterer Ba2-koordinierter PCC-Ligand an den Grenzen des vierkernigen Komplexes baut keine verbrückenden Wechselwirkungen auf und begrenzt so den Komplex auf eine isolierte Struktur.

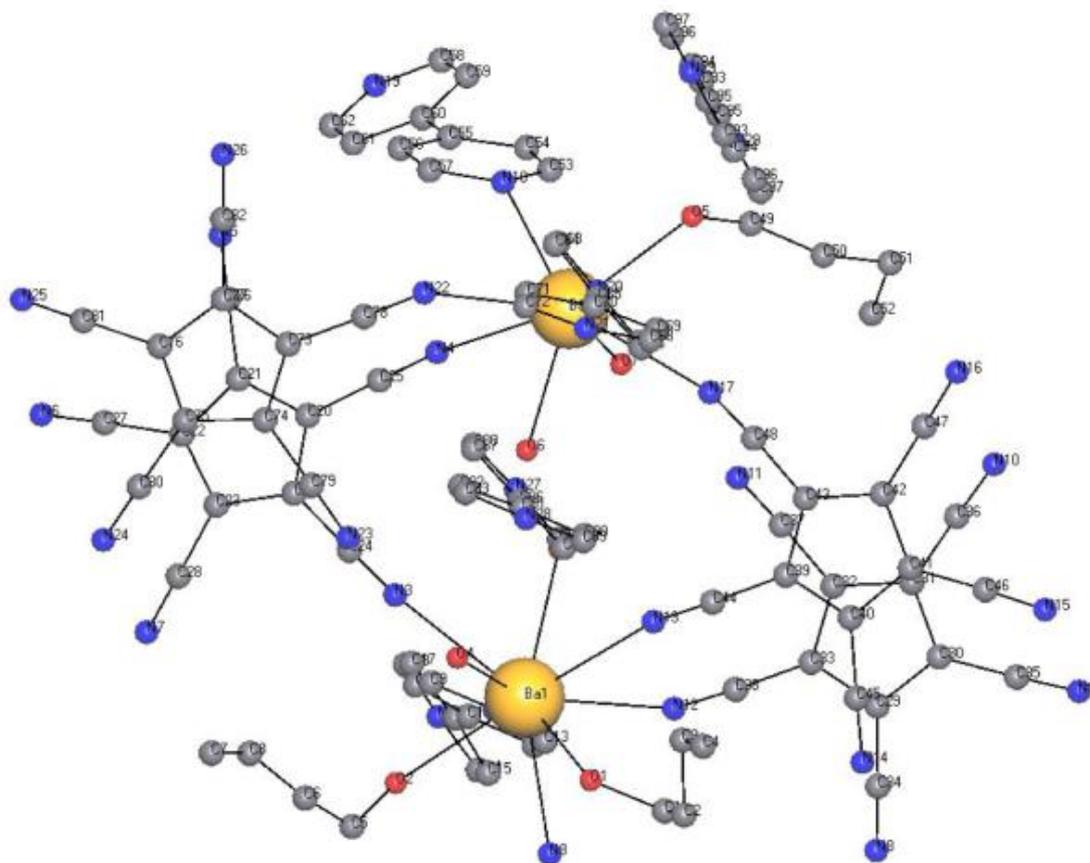


Abbildung 116. Orientierung und Koordination der PCC-Liganden in $Ba_4(H_2O)_8(BuOH)_6(\mu_2-PCC)_6(PCC)_2(4,4'-bipy)_6 \cdot (4,4'-bipy)_3$ inklusive Atom-labeling.

Die BuOH-Liganden und das an Ba2 gebundene Bipyridyl weisen eine kappende Funktion auf und verhindern eine polymere Struktur indem sie den Komplex an den außenstehenden Ba2-Ionen von benachbarten Metallzentren abgrenzen (Abb. 116). Interessant ist die Rolle des 4,4'-Bipyridyls, das, obwohl es als Brückenligand agieren kann, den Komplex isoliert und ein zweites Pyridyl lediglich zur Ausbildung von Wasserstoff-Brückenbindungen nutzt.

Tabelle 107. Wasserstoff-Brückenbindungen der Verbindung $Ba_4(H_2O)_8(BuOH)_6(\mu_2-PCC)_6(PCC)_2(4,4'-bipy)_6 \cdot (4,4'-bipy)_3$.

D–H···A	D–H [Å]	H···A [Å]	D···A [Å]	∠ D–H···A [°]
O1–H19···N26	0.86(5)	1.99(5)	2.828(5)	163(5)
O2–H20···N19	0.84(6)	1.93(6)	2.764(6)	169(5)
O3–H21···N28	0.79(5)	1.98(5)	2.752(5)	166(5)
O4–H23···N23	0.82(5)	2.08(5)	2.897(6)	174(5)
O4–H24···N2	0.74(7)	2.05(7)	2.772(6)	166(8)
O5–H42···N29	0.86(6)	1.91(6)	2.768(7)	169(6)
O6–H43···N27	0.91(6)	1.85(6)	2.748(6)	167(5)
O6–H44···O3	0.81(6)	2.16(6)	2.945(6)	163(4)
O7–H45···N21	0.96(6)	1.77(6)	2.706(5)	166(5)
O7–H46···N11	0.76(5)	2.13(5)	2.894(6)	177(6)

Diese Bindungen integrieren benachbarte vierkernige Komplexe in eine verknüpfte Gesamtstruktur, während Wasserstoff-Brückenbindungen zu den N11-, N17-, N23- und N26-Nitrilgruppen der PCC-Liganden genau wie O–H···O-Interaktionen lediglich innerhalb der dimeren Struktur stattfinden (Tab. 107).

2.7.2.8 Charakterisierung von $[Ag(PCC)(4,4'-bipy)]$ (6h)

Die Löslichkeit des farblosen Silberkomplexes des PCCs wird durch Zugabe von 4,4'-Bipyridyl stark erniedrigt. Während Umsetzungen in Methanol noch möglich sind, ist in Ethanol so gut wie keine Löslichkeit mehr festzustellen, was diese Verbindung als Vorstufe für Übergangsmetallkomplexe ungeeignet macht.

Eine massenspektrometrische Analyse über FAB zeigt das Fragment des 4,4'-Bipyridyls bei $m/z = 157.0$ im FAB^+ -Spektrum und das Anion des PCCs bei $m/z = 190.3$ im FAB^- -Spektrum.

Eine elementaranalytische Untersuchung kann dagegen eine Umsetzung über eine gute Übereinstimmung mit den Idealwerten der Zusammensetzung $Ag(PCC) \cdot (bipy)$ bestätigen und zeigt geringe Abweichungen in Kohlenstoff-Gehalt von -0.07 Massenprozent, des Stickstoff-Gehalts von -0.06 Massenprozent und des Wasserstoff-Gehalts von 0.03 Massenprozent.

2.7.2.9 Charakterisierung von $[Mn(H_2O)_4(4,4'-bipy)_2] \cdot 2 PCC \cdot 2 BuOH$ (6i)

Die gelbe Substanz ist gut löslich in Acetonitril und Methanol und besitzt mäßige Löslichkeit in höherkettigen Alkoholen bis zu Butanol.

Eine massenspektrometrische Analyse über FAB zeigt lediglich Fragmente des 4,4'-bipy-Liganden bei $m/z = 157.0$ unter Detektion positiv geladener Fragmente und dem Anion des PCCs bei $m/z = 190.3$ im FAB^- -Spektrum.

Eine elementaranalytische Untersuchung der aus Methanol dargestellten Verbindung in Pulverform zeigt eine gute Übereinstimmung mit der Summenformel $[\text{Mn}(\text{PCC})_2(\text{bipy})_2] \cdot 0.3 \text{ MeOH} \cdot 7.75 \text{ H}_2\text{O}$ mit Abweichungen in Massenprozent im Kohlenstoff-Gehalt von -0.30 %, Stickstoff-Gehalt von 0.30 % und Wasserstoff-Gehalt von 0.30 %.

Wird die Substanz aus BuOH umkristallisiert, lassen sich Einkristalle erhalten, die über Einkristallstrukturdiffraktometrie vermessen werden können. Die Substanz kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe C2/c und bildet Einheiten von $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_4(4,4'\text{-bipy})_2] \cdot 2 \text{ PCC} \cdot 2 \text{ BuOH}$ aus.

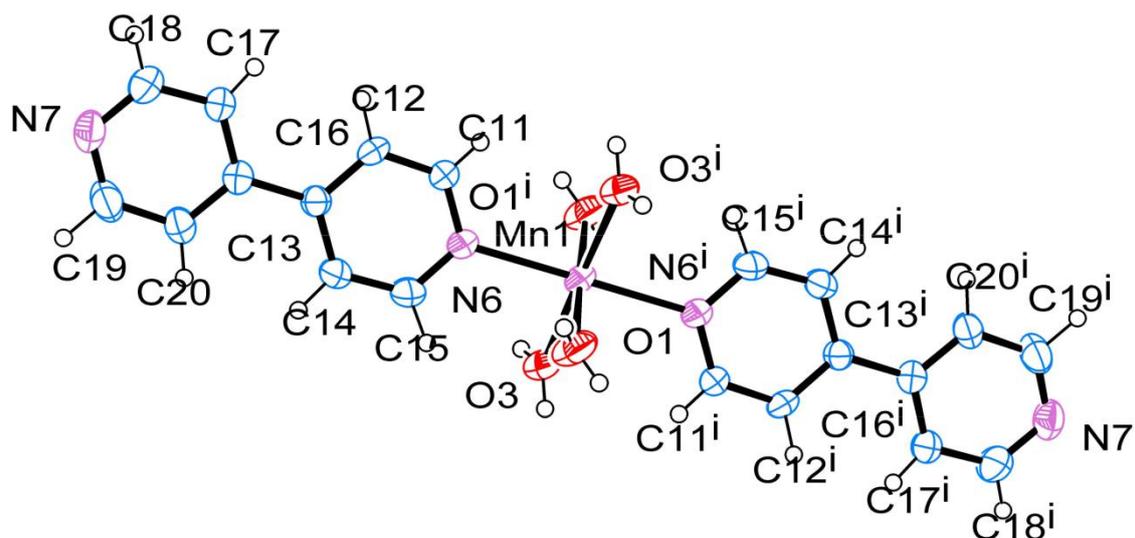


Abbildung 117. ORTEP-Darstellung des erweiterten Koordinationspolyeders von $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_4(4,4'\text{-bipy})_2] \cdot 2 \text{ PCC} \cdot 2 \text{ BuOH}$ inklusive Liganden und Atom labeling. Symmetrieoperatoren: $i = -x+1/2, -y+1/2, -z$.

Die asymmetrische Einheit besteht neben dem Mangan(II)-Ion aus einem 4,4'-Bipyridyl-Liganden, einem PCC-Anion, einem BuOH-Molekül, das als Gastmolekül vorliegt, sowie zwei Aqualiganden (Abb. 117).

Das Metallzentrum wird von vier Aqualiganden und zwei Bipyridyl Liganden koordiniert, während das PCC als Gegenion vorliegt. Zwei Moleküle Butanol sind ebenfalls lediglich über Wasserstoff-Brückenbindungen in die Gesamtstruktur integriert.

Tabelle 108. Ausgewählte Bindungslängen der Verbindung $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_4(4,4'\text{-bipy})_2] \cdot 2 \text{ PCC} \cdot 2 \text{ BuOH}$.

Bindung	Bindungslänge [Å]
Mn-O1W	2.180(3)
Mn-O2W	2.141(3)
Mn-N6	2.270(3)

Der Koordinationspolyeder stellt einen fast idealen Oktaeder mit nahezu identischen Bindungslängen und Bindungswinkeln zwischen 89.0° und 90.4° da, in dem Bipyridyl-Liganden die gegenüberliegenden Ecken des Oktaeders aufziehen. Der Bipyridyl-Ligand agiert nur als einzähniger Terminalligand und die Ringsysteme des Bipyridyls sind mit 5.3° leicht gegeneinander verdreht (Abb. 118, Tab. 108, 109).

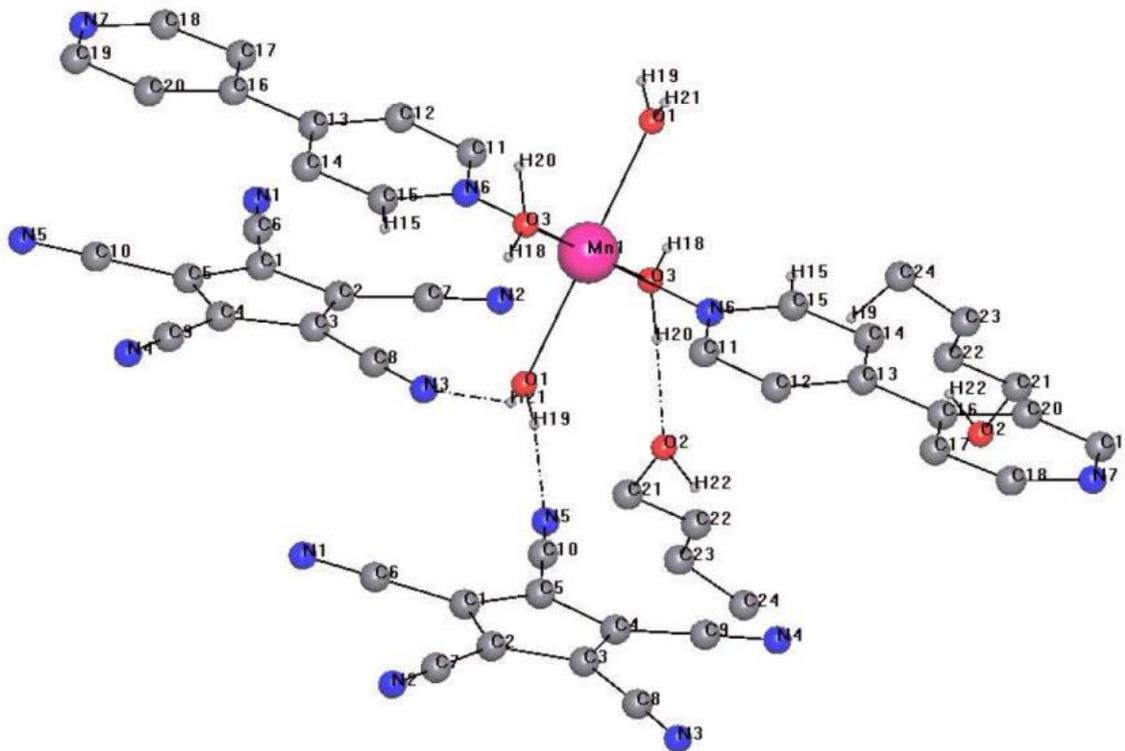


Abbildung 118. Koordinative Umgebung des Mn(II)-Ions in $[Mn(H_2O)_4(4,4'-bipy)_2] \cdot 2 PCC \cdot 2 BuOH$ inklusive wasserstoffbrücken-gebundener Moleküle und Atom-labeling.

Tabelle 109. Ausgewählte Bindungs- und Torsionswinkel der Verbindung $[Mn(H_2O)_4(4,4'-bipy)_2] \cdot 2 PCC \cdot 2 BuOH$.

Bindung	Bindungswinkel [°]	Bindung	Torsionswinkel [°]
O1W-Mn-O2W	90.4(1)	C14-C13-C16-C20	5.3(5)
O1W-Mn-N6	89.8(1)		
N6-Mn-O1W	89.0(1)		

Dies führt zur Ausbildung von monomeren Einheiten von $[Mn(H_2O)_4(4,4'-bipy)_2]$, die sich durch Interaktion der π -Systeme der Bipyridyl-Ringe in zwei Schichten staffeln, bis sie sich mit in zwei Schichten gestaffelten PCC-Anionen abwechseln. Es entsteht eine verschachtelte Anordnung von zwei Monomeren, deren Bipyridyl-Liganden in zwei Schichten gestaffelt vorliegen, bevor das Motiv von PCC-Anionen unterbrochen wird, und die untereinander über Wasserstoff-Brückenbindungen zu benachbarten Monomeren verknüpft sind (Abb. 119).

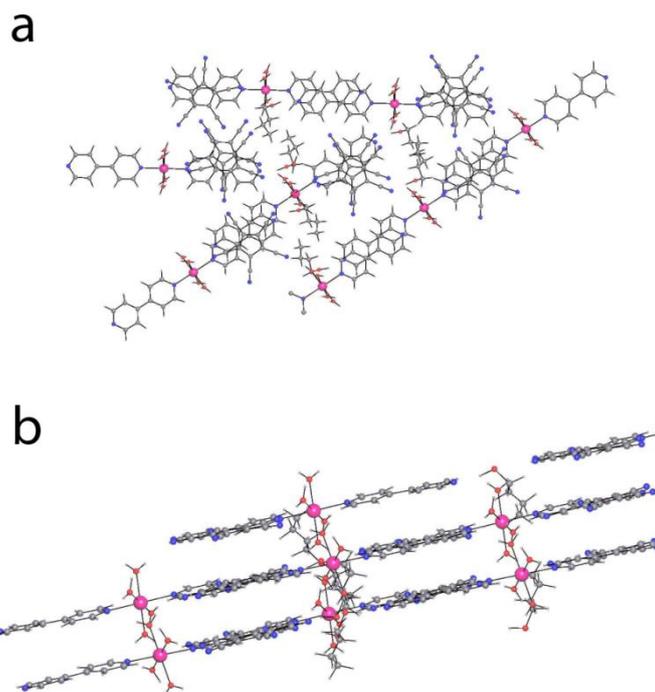


Abbildung 119. Schichtstruktur der gestaffelten Monomere von $[Mn(H_2O)_4(4,4'-bipy)_2] \cdot 2 PCC \cdot 2 BuOH$ aus orthogonalen Blickwinkeln.

Der größte Anteil der Brückenbindungen verläuft über die N1-, N3- und N5-Nitrilgruppen des PCC-Anions, allerdings bildet das Bipyridyl über seine freie N7-Amingruppe genau wie ein Wasserstoff der Mangan-gebundenen Aqualiganden ebenfalls Bindungen zu dem freien Butanol-Molekül aus (Tab. 110).

Tabelle 110. Wasserstoff-Brückenbindungen der Verbindung $[Mn(H_2O)_4(4,4'-bipy)_2] \cdot 2 PCC \cdot 2 BuOH$.

D–H…A	D–H [Å]	H…A [Å]	D…A [Å]	∠ D–H…A [°]
O1W–H11W…N5	0.78(5)	2.17(5)	2.932(5)	168(5)
O1W–H12W…N3	0.81(5)	2.19(5)	2.903(5)	147(5)
O2W–H21W…O1Bu	0.86(5)	1.78(5)	2.569(5)	179(5)
O2W–H22W…N1	0.83(4)	2.07(4)	2.067(5)	169(4)
O1Bu–H1Bu…N7	0.99(7)	1.77(7)	2.711(5)	158(6)

Die Funktion des 4,4'-Bipyridyls als terminaler Ligand ist ungewöhnlich. Allerdings sind mehrere Literaturbeispiele mit Mangankomplexen des 4,4'-Bipyridyls und 3-sulfobenzoessäure^[114] und 4-sulfobenzoessäure^[115] bekannt, die dieses Muster ebenfalls zeigen und in den Mn-N-Bindungslängen lediglich geringe Abweichungen zu **6i** zeigen.

2.7.2.10 Charakterisierung von $[Fe(2,2'-bipy)_3] \cdot 2 PCC$ (**6j**)

Die gelbe Substanz ist gut löslich in polaren Lösungsmitteln wie Alkoholen und besitzt eine mäßige Löslichkeit in Dichlormethan und Diethylether.

Über massenspektrometrische Untersuchungen können lediglich die Fragmente des Komplexes detektiert werden. Neben dem Signal des negativ geladenen PCC-Liganden bei $m/z=190.2$ im FAB^- -Spektrum kann unter Detektion positiver Fragmente auch ein positives Fragment des 2,2'-Bipyridyl-Liganden bei $m/z=157.0$ beobachtet werden.

Eine elementaranalytische Untersuchung zeigt eine Übereinstimmung mit der Summenformel $[Fe(2,2'\text{-bipy})_3] \cdot 2 \text{ PCC} \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ und zeigt Abweichungen in Massenprozent von dem Idealwert dieser Zusammensetzung mit -0.23% des Kohlenstoff-Gehalts, 0.05% des Stickstoff-Gehalts und 0.02% des Wasserstoff-Gehalts.

Es sollte vermerkt werden, dass die erhaltenen Einkristalle aus einer Umsetzung mit nur einem Äquivalent an 2,2'-Bipyridyl erhalten wurden. Wird die Substanz aus Methanol umkristallisiert, können Einkristalle erhalten werden, die in der Raumgruppe P-1 vorliegen. Es existieren drei nicht symmetrieäquivalente Bipyridyl-Liganden, sowie zwei Einheiten des PCC-Anions neben dem Eisen(II)-Zentrum.

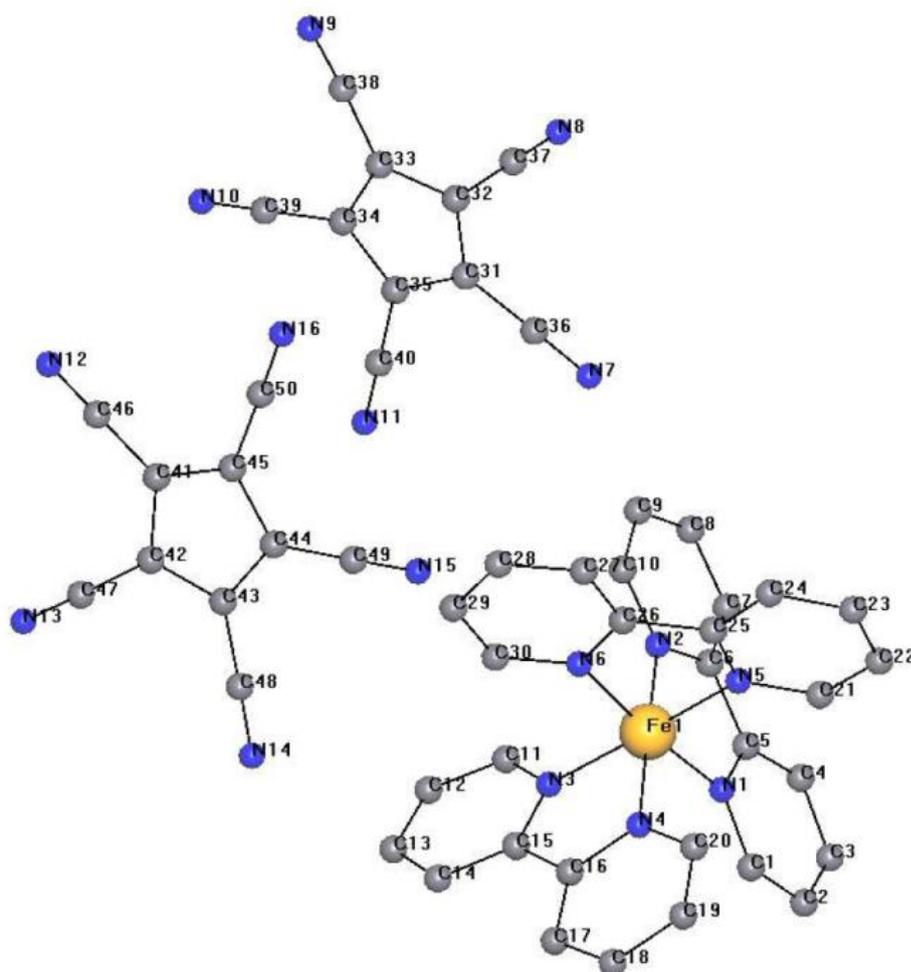


Abbildung 120. Koordinative Umgebung von $[Fe(2,2'\text{-bipy})_3] \cdot 2 \text{ PCC}$ inklusive der Gegenionen und Atom-labeling.

Das Eisenzentrum wird von drei 2,2'-Bipyridyl Liganden koordiniert, das den PCC-Liganden und eventuelle Lösungsmittelliganden vollständig verdrängt hat. Das Anion liegt dabei vollständig unkoordiniert als reines Gegenion vor (Abb. 120). Eine Großzahl solcher Strukturen mit

unterschiedlichen Gegenionen sind literaturbekannt^[116] und zeigen eine ähnliche koordinative Umgebung des Zentralmetalls, deren Parameter auch im Fall von **6j** kaum von den Literaturwerten abweichen.

Tabelle 111. Ausgewählte Bindungslängen der Verbindung $Fe(2,2'-bipy)_3] \cdot 2 PCC$.

Bindung	Bindungslänge [Å]
N1-Fe	1.962(2)
N2-Fe	1.973(1)
N3-Fe	1.963(2)
N4-Fe	1.970(1)
N5-Fe	1.980(2)
N6-Fe	1.966(2)

Die Bindungslängen der koordinierenden Stickstoffe zu dem Zentralmetall bewegen sich im Bereich von 1.9 Å und entsprechen damit typischen Chelatbindungen des 2,2'-Bipyridyls. Die Liganden bilden einen sehr leicht verzerrten Koordinationsoktaeder mit Bindungswinkeln zwischen 89.6° und 96.0° aus (Tab. 111, 112).

Tabelle 112. Ausgewählte Bindungs- und Torsionswinkel der Verbindung $Fe(2,2'-bipy)_3] \cdot 2 PCC$.

Bindung	Bindungswinkel [°]	Bindung	Torsionswinkel [°]
N4-Fe-N6	89.69(6)	N3-C24-C25-N4	6.5(2)
N4-Fe-N1	94.54(6)	N1-C14-C15-N2	-0.5(2)
N2-Fe-N3	96.00(6)	N5-C34-C35-N6	0.5(2)
N2-Fe-N5	90.13(6)		

Die Ringsysteme des Bipyridyl-Liganden sind mit der Ausnahme des N3/N4-Ringe, die geringfügig verdreht sind, weitgehend coplanar.

2.7.2.11 Charakterisierung von $[Cu(2,2'-bipy)(POP)](PCC) \cdot H_2O$ (**6k**)

Nach der Zugabe von Bis[(2-diphenylphosphino)phenyl]-ether und 2,2'-Bipyridyl zu der farblosen Verbindung des $[Cu(PCC)(MeCN)_2]$ -Komplexes lässt sich die Verbindung als leuchtend gelbes Pulver isolieren. Die Substanz weist eine verhältnismäßig gute Löslichkeit auf und löst sich ebenfalls in Lösungsmitteln wie Et_2O , die für einen reinen PCC-Komplex nicht zugänglich waren.

Eine massenspektrometrische Analyse über FAB^+ zeigt Fragmente des bipy-Liganden bei $m/z=157.0$ und des PCC-Liganden bei $m/z=190.3$ im FAB^- -Spektrum. Ein Fragment des POP-Liganden kann im FAB^- bei $m/z=539.2$ detektiert werden. Ein Fragment der Komplexverbindung kann leider nicht beobachtet werden.

Über eine elementaranalytische Charakterisierung kann eine wahrscheinliche Summenformel von $[Cu(2,2'-bipy)(POP)](PCC) \cdot H_2O$ errechnet werden, die eine Abweichung in Massenprozent von -0.31 % des Kohlenstoff-Gehalts, 0.22 % des Stickstoff-Gehalts und 0.01 % des Wasserstoff-Gehalts voraussetzt. Da sowohl 2,2'-Bipyridyl als auch POP zweizählige Liganden sind, ist anhand von anderen erhaltenen Kristallstrukturen des PCCs die Koordination des POP-Liganden

und des 2,2'-Bipyridyls zu erwarten. Es liegt nahe, isolierte PCC-Liganden und damit eine monomere Komplexverbindung zu erwarten.

Unter Anregung mit lang- oder kurzwelligem UV-Licht lässt sich keine starke Fluoreszenz in der Verbindung beobachten.

3 Diskussion

3.1 Massenspektren

Massenspektrometrische Methoden über FAB oder MALDI eignen sich gut zur Überprüfung auf eine erfolgte Synthese, allerdings gibt es starke Differenzen zwischen den untersuchten Ligandensystemen. Hierbei sind vor allem die anionischen Fragmente von Bedeutung, die oft ähnliche Fragmentationsmuster zeigen. Massenspektren unter Detektion positiver Fragmente zeigen hingegen meistens nur im Rahmen der Analyse entstandene Zerfallsprodukte. Die bevorzugte Aufspaltung in negativ geladene Fragmente könnte eine Konsequenz der elektronenarmen Liganden und schwachen koordinativen Bindungen sein, die dazu führen, dass im Fall von positiven Fragmenten ein Zerfall der polymeren Struktur auftritt. Die kleinsten Fragmente des Koordinationspolymers können in nahezu jedem Massenspektrum des PCC-Liganden beobachtet werden, höhermolekulare Fragmente sind jedoch nur in wenigen Fällen sichtbar.

Tabelle 113. Auflistung der erwarteten polymeren Verbindungen und der über Massenspektrometrie erhaltenen, relevanten Fragmente der Umsetzungen von Silber-1,2,3,4,5-pentacyanocyclopentadienid.

Erwartete Verbindung	beobachtete Fragmente der Verbindungen	m/z	Beobachtete Fragmente der reduzierten Verbindungen	m/z
$[\text{Li}(\text{C}_5(\text{CN})_5)]_x$	$[\text{Li}(\text{C}_5(\text{CN})_5)_2]^-$ $[\text{Li}_2(\text{C}_5(\text{CN})_5)]^+$	387.3 204.2	-	-
$[\text{Na}(\text{C}_5(\text{CN})_5)]_x$	$[\text{Na}(\text{C}_5(\text{CN})_5)_2]^-$ $[\text{Na}_2(\text{C}_5(\text{CN})_5)_3]^-$ $[\text{Na}_2(\text{C}_5(\text{CN})_5)]^+$ $[\text{Na}_3(\text{C}_5(\text{CN})_5)_2]^+$	403.5 616.6 236.2 449.0	-	-
$[\text{Mg}(\text{C}_5(\text{CN})_5)_2]_x$	$[\text{Mg}(\text{C}_5(\text{CN})_5)_3]^-$	594.5	-	-
$[\text{Ca}(\text{C}_5(\text{CN})_5)_2]_x$	$[\text{Ca}(\text{C}_5(\text{CN})_5)_3]^-$	610.5	-	-
$[\text{Sr}(\text{C}_5(\text{CN})_5)_2]_x$	$[\text{Sr}(\text{C}_5(\text{CN})_5)_3]^-$	658.4	-	-
$[\text{Ba}(\text{C}_5(\text{CN})_5)_2]_x$	$[\text{Ba}(\text{C}_5(\text{CN})_5)_3]^-$ $[\text{Ba}(\text{C}_5(\text{CN})_5)]^+$	708.5 328.0	-	-
$[\text{Cr(III)}(\text{C}_5(\text{CN})_5)_3]_x$	$[\text{Cr(III)}(\text{C}_5(\text{CN})_5)_4]^- + \text{H}$	813.7	$[\text{Cr(II)}(\text{C}_5(\text{CN})_5)_3]^-$	622.5
$[\text{Mn(II)}(\text{C}_5(\text{CN})_5)_2]_x$	$[\text{Mn(II)}(\text{C}_5(\text{CN})_5)_3]^-$	625.5	-	-
$[\text{Fe}(\text{C}_5(\text{CN})_5)_3]_x$	$[\text{Fe(III)}(\text{C}_5(\text{CN})_5)_4]^-$	817.8	$[\text{Fe(I)}(\text{C}_5(\text{CN})_5)_2]^-$ $[\text{Fe(II)}(\text{C}_5(\text{CN})_5)_3]^-$ $[\text{Fe(II)}_2(\text{C}_5(\text{CN})_5)_5]^-$	436.5 626.7 1062.9
$[\text{Co}(\text{C}_5(\text{CN})_5)_2]_x$	$[\text{Co(II)}(\text{C}_5(\text{CN})_5)_3]^-$	629.5	$[\text{Co(I)}(\text{C}_5(\text{CN})_5)_2]^-$	439.0
$[\text{Ni}(\text{C}_5(\text{CN})_5)_2]_x$	$[\text{Ni(II)}(\text{C}_5(\text{CN})_5)_3]^-$ $[\text{Ni(II)}_2(\text{C}_5(\text{CN})_5)_3]^+$	627.9 685.8	-	-
$[\text{Cu}(\text{C}_5(\text{CN})_5)_2]_x$	-	-	$[\text{Cu(I)}(\text{C}_5(\text{CN})_5)_2]^-$	443.3
$[\text{Zn}(\text{C}_5(\text{CN})_5)_2]_x$	$[\text{Zn(II)}(\text{C}_5(\text{CN})_5)_3]^-$	634.5	-	-
$[\text{Pb}(\text{C}_5(\text{CN})_5)_2]_x$	$[\text{Pb(II)}(\text{C}_5(\text{CN})_5)_3]^-$	778.7	$[\text{Pb(I)}(\text{C}_5(\text{CN})_5)_2]^-$	588.5

Im Fall der anderen Polynitrilcyclopentadienide nimmt die Häufigkeit, die kleinsten Fragmente einer Verbindung anzutreffen, ab. Ein deutlicher Unterschied ist zwischen den Spektren der Alkali- bzw.

Erdalkalimetalle und denen der Übergangsmetalle sichtbar. So ist im Fall der ersteren häufig eine Interaktion mit der verwendeten Matrix sichtbar, die in Übergangsmetallen nie auftritt. Ebenfalls zeigen die Alkaliverbindungen der Ligandensysteme auch positive Fragmente. Dies lässt sich gut in der Natriumverbindung des PCCs beobachten, die nicht nur die meisten positiven, sondern auch die meisten höhermolekularen Fragmente zeigt, was gut mit der hohen Affinität der PCC-Liganden für Natrium korreliert und ein Zeichen für ein äußerst adaptives und stabiles polymeres Gitter sein könnte (Tab. 113).

Während die Massenspektren der Komplexverbindungen von Gruppe 1 und -2 Metallen keine weiteren Besonderheiten zeigen, sind in Übergangsmetallverbindungen des PCC-Liganden häufig Fragmente sichtbar, die reduzierte Formen der Metallzentren enthalten. Während dies auf den ersten Blick als ein Effekt der verwendeten Analyseverfahren betrachtet werden kann, zeigten auch andere Analytikmethoden Hinweise auf eine teilweise reduktive Aktivität des Ligandensystems (Tab. 114).

Tabelle 114. Auflistung der erwarteten polymeren Verbindungen und der über Massenspektrometrie erhaltenen, relevanten Fragmente der Umsetzungen von Silber-1,2,3,4-tetracyanocyclopentadienid.

Erwartete Verbindung	beobachtete Fragmente der Verbindungen	m/z	Beobachtete Fragmente der reduzierten Verbindungen	m/z
$[\text{Li}(\text{C}_5(\text{CN})_4\text{H})]_x$	$[\text{Li}(\text{TCC})_2^-]$	337.4	-	-
$[\text{Na}(\text{C}_5(\text{CN})_4\text{H})]_x$	$[\text{Na}(\text{TCC})_2^-]$ $[\text{Na}_2(\text{TCC})^+]$	353.2 211.1	-	-
$[\text{K}(\text{C}_5(\text{CN})_4\text{H})]_x$	$[\text{K}_2(\text{TCC})^+]$	242.9	-	-
$[\text{Ca}(\text{C}_5(\text{CN})_4\text{H})_2]_x$	$[\text{Ca}(\text{TCC})^+]$ $[\text{Ca}(\text{TCC})_3^-]$	205.1 535.5	-	-
$[\text{Sr}(\text{C}_5(\text{CN})_4\text{H})_2]_x$	$[\text{Sr}(\text{TCC})^+]$ $[\text{Sr}(\text{TCC})_3^-]$	253.0 582.9	-	-
$[\text{Ba}(\text{C}_5(\text{CN})_4\text{H})_2]_x$	$[\text{Ba}(\text{TCC})_3^-]$	632.8	-	-
$[\text{Mn}(\text{II})(\text{C}_5(\text{CN})_4\text{H})_2]_x$	$[\text{Mn}(\text{TCC})_3^-]$	549.7	-	-
$[\text{Fe}(\text{C}_5(\text{CN})_4\text{H})_3]_x$	-	-	$[\text{Fe}(\text{TCC})_3^-]$	550.5
$[\text{Cu}(\text{C}_5(\text{CN})_4\text{H})_2]_x$	$[\text{Cu}(\text{TCC})_3(\text{MeOH})_4^-]$	686.4	$[\text{Cu}(\text{TCC})_2^-]$ $[\text{Cu}_2(\text{TCC})_3^-]$	393.1 620.7
$[\text{Zn}(\text{C}_5(\text{CN})_4\text{H})_2]_x$	-	-	-	-
$[\text{Sn}(\text{C}_5(\text{CN})_4\text{H})_2]_x$	-	-	$[\text{Sn}(\text{TCC})_2^-]$	449.0

Betrachtet man die Übergangsmetallverbindungen, in denen dieser Effekt auftritt, zeigt sich, dass in manchen Fällen lediglich die reduzierte Form als Komplex mit PCC sichtbar ist. Als Beispiel dient hier die Kupferverbindung $[\text{Cu}(\text{PCC})_2]_x$, von der lediglich die reduzierte Form detektiert werden kann. In der Tat gibt es Literaturquellen, die bei Umsetzungen von Cu(II)-Salzen mit PCC lediglich die Kristalle des Cu(I)-Komplexes isolieren konnten.^[36c] Außerdem fallen die Eisenverbindungen des PCCs aufgrund der Präsenz von drei verschiedenen Oxidationsstufen ins Auge. Während es für die Eisenkomplexe keine Literaturquellen gibt, ließen sich im Rahmen der Doktorarbeit nur

Eisen(II)-Komplexe dieses Typs isolieren. In Übergangsmetallkomplexen des PCCs können höhermolekulare Fragmente nur in Form eines $[\text{Fe}_2(\text{PCC})_5]^-$ -Fragments bei $m/z = 1062.9$ und eines $[\text{Ni}_2(\text{PCC})_3]^+$ -Fragments bei $m/z = 685.8$ beobachtet werden.

Tabelle 115. Auflistung der erwarteten polymeren Verbindungen und der über Massenspektrometrie erhaltenen, relevanten Fragmente der Umsetzungen von Silber-5-nitro-1,2,3,4-tetracyanocyclopentadienid.

Erwartete Verbindung	beobachtete Fragmente der Verbindungen	m/z	Beobachtete Fragmente der reduzierten Verbindungen	m/z
$[\text{Na}(\text{C}_5(\text{CN})_4(\text{NO}_2))]_x$	$[\text{Na}_2(\text{NTCC})^+]$	257.1	-	-
$[\text{Co}(\text{C}_5(\text{CN})_4(\text{NO}_2))_2]_x$	$[\text{Co}(\text{NTCC})_3^-]$	689.5	$[\text{Co}(\text{NTCC})_2^-]$	479.0
$[\text{Cu}(\text{C}_5(\text{CN})_4(\text{NO}_2))_2]_x$	-	-	$[\text{Cu}(\text{NTCC})_2^-]$	483.1

In den Verbindungen der TCC- und NTCC-Liganden lassen sich Fragmente reduzierter Verbindungen im Fall der Kupfer(II)- und Eisen(III)-Komplexe detektieren, die wie auch in dem Kupfer(II)-Komplex des PCC-Liganden keine Fragmente der ursprünglichen Oxidationsstufe zeigen. Allerdings müssen für die Charakterisierung der TCC-Komplexe massenspektrometrische Untersuchungen über MALDI herangezogen werden, die erfahrungsgemäß eine geringere Anzahl an Fragmenten ergeben. Während die Fragmente der dargestellten Verbindungen im Fall der TCC-Komplexe noch über MALDI detektiert werden können, sind bei Verbindungen des ATCC-Liganden überhaupt keine Fragmente neben dem Anion des Liganden mehr sichtbar.

Tabelle 116. Auflistung der erwarteten polymeren Verbindungen und der über Massenspektrometrie erhaltenen, relevanten Fragmente der Umsetzungen von Silber-5-amino-1,2,3,4-tetracyanocyclopentadienid.

Erwartete Verbindung	beobachtete Fragmente der Verbindungen	m/z	Beobachtete Fragmente der reduzierten Verbindungen	m/z
$[\text{Na}(\text{C}_5(\text{CN})_4(\text{NH}_2))]_x$	$[\text{Na}(\text{ATCC})_2^-]$	383.5	-	-
$[\text{Cu}(\text{C}_5(\text{CN})_4(\text{NH}_2))]_x$	$[\text{Cu}(\text{ATCC})(\text{OH})_2]$	277.4	-	-

Die einzigen Ausnahmen stellen die Natriumverbindung des ATCC-Liganden und dessen Kupfer(I)-Verbindung da, für die ein Fragment identifiziert werden könnte, das allerdings eine teilweise Zersetzung unter Hydrolyse, oder einen neutralen ATCC-Liganden annimmt, um die nötige Ladung zu erhalten (Tab. 115, 116).

3.2 Infrarotspektroskopie und NMR-Spektroskopie

Eine Charakterisierung über NMR- oder IR-spektroskopische Methoden ist nur bedingt möglich. Bis auf wenige Ausnahmen zeigen IR-spektroskopische Untersuchungen nahezu identische Spektren, die keinen Aufschluss über die koordinative Umgebung der Verbindungen geben. Auch im Fall des

elektronenreichsten ATCC-Systemen sind die Spektren verschiedener Übergangsmetalle faktisch nicht voneinander zu unterscheiden.

Eine Analyse über Festkörper-NMR-spektroskopische Methoden kann eine Struktur hinreichend charakterisieren, ist jedoch mit paramagnetischen Substanzen und Substanzen ohne Protonen nicht durchführbar. Da den untersuchten Ligandensystemen eine inhärente Redox-Chemie zu Grunde liegt, schließt dies nahezu alle Übergangsmetalle und alle Systeme, die auf PCC-, NTCC- oder OCBC-Liganden basieren, aus.

Interessant sind in diesem Aspekt die Festkörper-NMR-Spektren der Alkalimetallverbindungen des TCC-Liganden, die auf mehrere verschieden koordinierende Liganden oder Mischverbindungen hindeuten. Die Ergebnisse der Einkristallstruktur von KTCC decken sich nicht mit dem erhaltenen NMR-Spektrum. In Anbetracht der erhaltenen Kristallstruktur der Natrium-Verbindung des TCC-Liganden, die sich stark von den Natriumverbindungen der anderen Polynitril-Liganden abhebt, ist eine komplexere Kristallgitterstruktur oder das Vorliegen von gemischten Verbindungen in Komplexen von Gruppe 1-Metallen mit dem TCC Liganden nicht auszuschließen.

Flüssigkeits-NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigen bis auf die Kupferverbindungen lediglich die Signale der isolierten Liganden. Im Fall der Kupfer(II)-Verbindung des TCCs kann so der zeitliche Ablauf der Salz-Metathese-Reaktion von Silber(I)-TCC mit Kupfer(II)-Chlorid über eine ^1H -Sonde verfolgt werden. Wird die Probe im Laufe mehrerer Wochen neu vermessen, zeigt sich ein Muster, das auch andere Befunde zu den Kupfer(II)-Verbindungen erklären kann (Abb. 121).

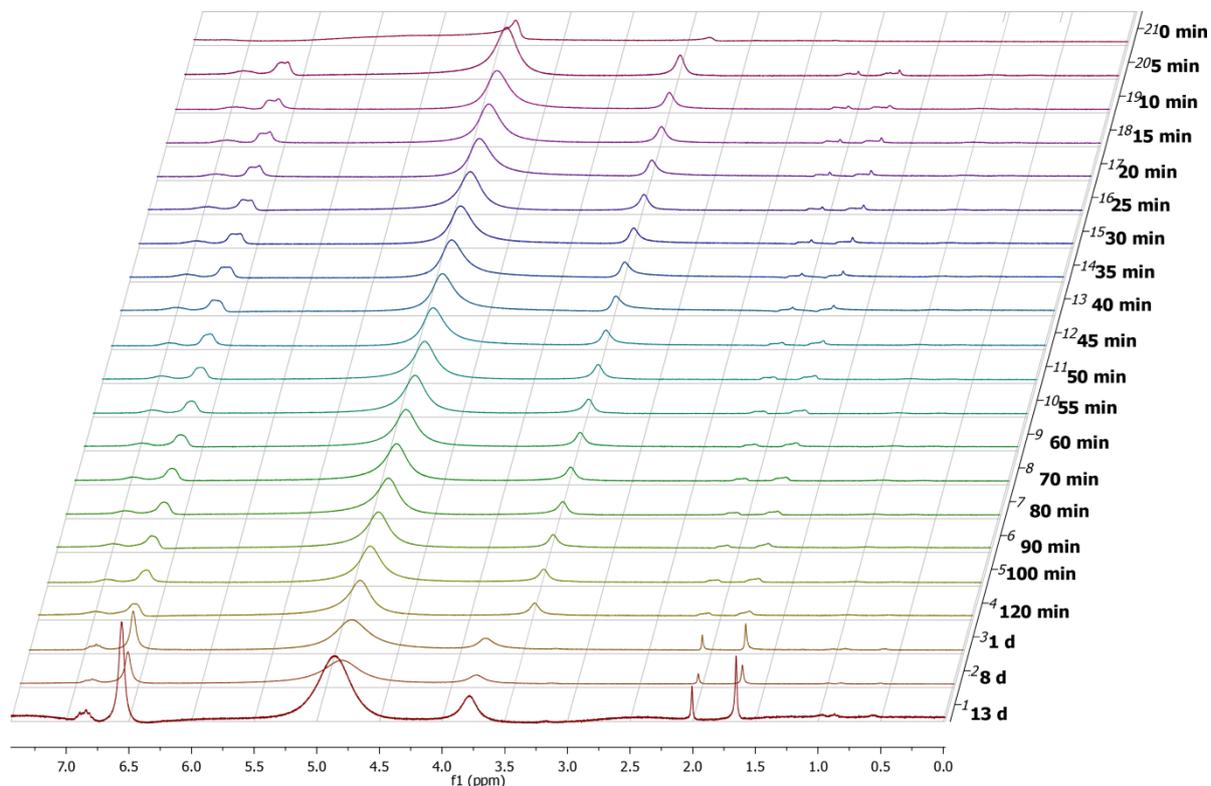


Abbildung 121. Mehrere ^1H -NMR-Spektren der Reaktion von Silber(I)-TCC mit Cu(II)Cl_2 in Methanol- d_4 , geeicht auf 4.78 ppm unter Zusatz von geringen Mengen an Toluol. Die Messungen erfolgten in einem Zeitraum von 5 Minuten, später mit einer Messdauer von 10 Minuten und schließlich über mehrere Tage verteilt mit einer Messdauer von 10 Minuten.

Anhand der NMR-Spektren lässt sich nach Addition von einer geringen Menge an Toluol anhand der Toluol-Signale und dem Signal der Protonensonde bei $\delta = 6.56$ ppm vor allem der starke Paramagnetismus beobachten, der über einen Zeitraum von zwei Wochen immer stärker abnimmt, bis nach dreizehn Tagen kaum noch paramagnetische Effekte im ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung sichtbar sind. Ein Großteil des Paramagnetismus scheint bereits nach einem Tag verloren gegangen zu sein. In Anbetracht der Reduktion von Eisen(III)-Zentren, die in allen untersuchten Liganden zu finden sind, und dem starken Hinweis auf eine weitgehende Reduktion der Kupfer(II)-Verbindung des PCC-Liganden, scheint hier ebenfalls eine Reduktion des Kupfer(II)-Zentrums stattzufinden, die allerdings im Vergleich zu der Kupferverbindung des Pentacyanocyclopentadienid-Liganden stark verlangsamt abläuft.

3.3 Elementaranalytik

3.3.1 Untersuchungen zu dem Einfluss von Temperatur und Druck auf die Alkali- und Erdalkaliverbindungen des PCC-Liganden

Im Rahmen der Doktorarbeit fielen gerade bei Umsetzungen bei hohen Temperaturen und Drücken häufig Elementaranalysen und NMR-spektroskopische Untersuchungen auf, die auf eine Zersetzung des Ringsystems der Polynitril-Liganden schließen lassen. Um auszuschließen, dass eine thermische Instabilität der Liganden für die abweichenden Elementaranalysen verantwortlich ist, die ebenfalls bereits in vorherigen Arbeiten identifiziert wurden,^[36a, 67] wurden mehrere Verbindungen des PCC-Liganden bei 0 °C, und in Autoklaven bei 50 °C und 95 °C dargestellt und deren Elementaranalytik verglichen.

Zwar wurde dem Liganden in Gegenwart eines organischen Gegenions eine hohe Stabilität attestiert, allerdings konnten keine Messungen gefunden werden, die diese These unterstützen.

Im Gegensatz zu den Übergangsmetallverbindungen spielen bei den Alkali- und Erdalkaliverbindungen des PCC-Liganden katalysierte Sekundärreaktionen keine Rolle, so dass Abweichungen ein direktes Resultat eines instabilen Ligandensystems wären.

Ein erster Blick auf die Strukturen zeigt, dass bis auf die Ausnahme der Kaliumverbindung des PCC-Liganden eine Tendenz zur Integration von Lösungsmittelmolekülen besteht. Besonders ausgeprägt ist diese Tendenz im Fall der Magnesium- Calcium und Natriumverbindungen, während der Massenanteil an Wasserstoff im Fall der Lithium- und Bariumverbindung eher gering ausfällt (Abb. 122, 123; Tab. 117).

Tabelle 117. Ergebnisse der Elementaranalysen der Alkali- und Erdalkaliverbindungen des PCC-Liganden im Vergleich mit den berechneten prozentualen Verhältnissen der Elemente.

		Li(C₅(CN)₅) [0°C, 3d]				Li(C₅(CN)₅) [50°C, 5h]				Li(C₅(CN)₅) [95°C, 5h]			
		C	N	H	C/N	C	N	H	C/N	C	N	H	C/N
berechnet		60.94	35.54	0.00	2.00	60.94	35.54	0.00	2.00	60.94	35.54	0.00	2.00
gefunden		51.92	29.51	1.75	2.05	54.35	31.12	1.35	2.03	54.71	21.89	5.14	2.91
Abweichung		9.02	6.03	-1.75	-0.05	6.59	4.42	-1.35	-0.03	6.23	13.65	-5.14	-0.91
		Na(C₅(CN)₅) [0°C, 3d]				Na(C₅(CN)₅) [50°C, 5h]				Na(C₅(CN)₅) [95°C, 5h]			
		C	N	H	C/N	C	N	H	C/N	C	N	H	C/N
berechnet		56.35	32.86	0.00	2.00	56.35	32.86	0.00	2.00	56.35	32.86	0.00	2.00
gefunden		52.65	24.12	2.51	2.54	53.29	27.21	1.90	2.28	52.09	26.52	2.04	2.29
Abweichung		3.70	8.74	-2.51	-0.54	3.06	5.65	-1.90	-0.28	4.26	6.34	-2.04	-0.29
		K(C₅(CN)₅) [0°C, 3d]				K(C₅(CN)₅) [50°C, 5h]				K(C₅(CN)₅) [95°C, 5h]			
		C	N	H	C/N	C	N	H	C/N	C	N	H	C/N
berechnet		52.39	30.55	0.00	2.00	52.39	30.55	0.00	2.00	52.39	30.55	0.00	2.00
gefunden		51.02	29.43	0.41	2.02	52.18	29.49	0.54	2.06	52.51	28.88	0.68	2.12
Abweichung		1.37	1.12	-0.41	-0.02	0.21	1.06	-0.54	-0.06	-0.12	1.67	-0.68	-0.12
		Mg(C₅(CN)₅)₂ [0°C, 3d]				Mg(C₅(CN)₅)₂ [50°C, 5h]				Mg(C₅(CN)₅)₂ [95°C, 5h]			
		C	N	H	C/N	C	N	H	C/N	C	N	H	C/N
berechnet		59.37	34.62	0.00	2.00	59.37	34.62	0.00	2.00	59.37	34.62	0.00	2.00
gefunden		46.83	25.86	2.72	2.11	46.61	26.27	2.52	2.06	46.68	25.82	2.64	2.10
Abweichung		12.54	8.76	-2.72	-0.11	12.76	8.35	-2.52	-0.06	12.69	8.80	-2.64	-0.10
		Ca(C₅(CN)₅)₂ [0°C, 3d]				Ca(C₅(CN)₅)₂ [50°C, 5h]				Ca(C₅(CN)₅)₂ [95°C, 5h]			
		C	N	H	C/N	C	N	H	C/N	C	N	H	C/N
berechnet		57.14	33.32	0.00	2.00	57.14	33.32	0.00	2.00	57.14	33.32	0.00	2.00
gefunden		45.60	26.31	2.07	2.02	47.48	26.69	2.24	2.07	50.10	24.01	3.09	2.43
Abweichung		11.54	7.01	-2.07	-0.02	9.66	6.63	-2.24	-0.07	7.04	9.31	-3.09	-0.43
		Ba(C₅(CN)₅)₂ [0°C, 3d]				Ba(C₅(CN)₅)₂ [50°C, 5h]				Ba(C₅(CN)₅)₂ [95°C, 5h]			
		C	N	H	C/N	C	N	H	C/N	C	N	H	C/N
berechnet		46.41	27.06	0.00	2.00	46.41	27.06	0.00	2.00	46.41	27.06	0.00	2.00
gefunden		41.54	23.80	1.23	2.03	42.80	22.26	1.70	2.24	40.62	22.76	1.46	2.08
Abweichung		4.87	3.26	-1.23	-0.03	3.61	4.80	-1.70	-0.24	5.79	4.30	-1.46	-0.08

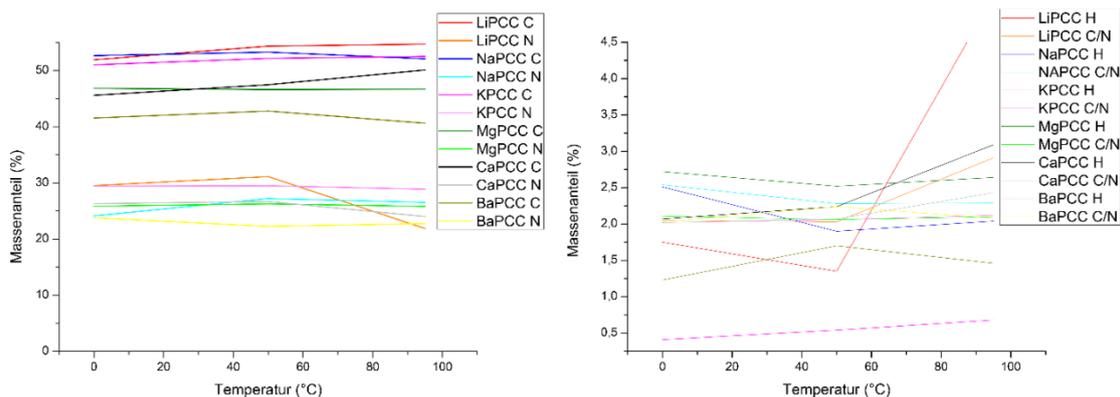


Abbildung 122. Auswertung der Temperaturbedingten Veränderungen der Alkali- und Erdalkaliverbindungen des PCC-Liganden anhand elementaranalytischer Methoden. Links: Massenanteile an Kohlenstoff und Stickstoff der Verbindung. Rechts: Massenanteile an Wasserstoff und C/N-Verhältnis der Verbindungen.

Bei steigender Temperatur und steigendem Druck sollte der Wasserstoff-Gehalt der Verbindungen zunehmen, da aufgrund der höheren Konzentration und Dynamik des Systems ein Austausch der bevorzugten H_2O -Liganden gegen das als Lösungsmittel verwendete Methanol stattfindet. Dies sollte ebenfalls zu einem steigenden Kohlenstoff-Gehalt und einem fallenden Stickstoff-Gehalt führen, während der Wert für das C/N-Verhältnis zunimmt.

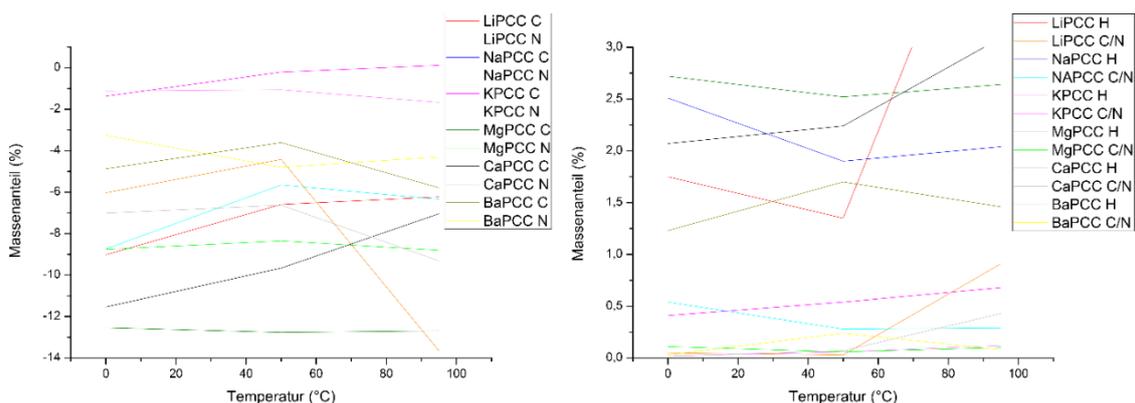


Abbildung 123. Auswertung der Temperaturbedingten Abweichungen der Alkali- und Erdalkaliverbindungen des PCC-Liganden von einer lösungsmittelfreien Summenformel anhand elementaranalytischer Methoden. Links: Abweichungen der Massenanteile an Kohlenstoff und Stickstoff der Verbindung. Rechts: Abweichungen der Massenanteile an Wasserstoff und C/N-Verhältnis der Verbindungen.

Eine Zersetzung des Ringsystems des Liganden hätte dagegen eine Verringerung des Massenanteils an Kohlenstoff und Stickstoff zur Folge, während der Wasserstoff-Gehalt steigen sollte, da mit einer Fragmentation des Cyclopentadienid-Rings der Massenanteil der präsenten H_2O - und $MeOH$ -Liganden zunimmt, die einen geringeren Massenanteil an Kohlenstoff als das PCC-System besitzen.

Betrachtet man den Verlauf der Graphen, kann man eine Tendenz zum Einbau von Methanol bei höheren Temperaturen vor allem im Fall der Kalium- und Calciumverbindungen beobachten. Auffallend ist vor allem die Lithiumverbindung des PCC-Liganden, die bei hohen Temperaturen eine große Menge an Lösungsmittelmolekülen zu integrieren scheint, was eventuell auf eine Änderung der Gitterstruktur zu einem porösen System hindeuten könnte. Ein direkter Hinweis auf eine Zersetzung des Ringsystems ist allerdings nicht zu erkennen, da alle beobachteten Veränderungen mit dem Einbau von Lösungsmittelmolekülen erklärt werden können. Alle C/N-Werte liegen über

dem Wert von 2.0 der Lösungsmittelfreien Verbindungen, was auf einen Einbau von mindestens einem Methanol-Molekül schließen lässt, sind allerdings bis auf den Fall der Calciumverbindung bei hohen Temperaturen zu gering, um einen vollständigen Austausch der H₂O-Liganden anzunehmen, was für eine starke Präferenz von H₂O-Liganden spricht.

Eine Charakterisierung der Polymere des Polynitrilcyclopentadienids über elementaranalytische Untersuchungen kann zwar über die Einbeziehung von nicht-ganzzahligen Stöchiometrien in vielen Fällen verbessert werden. Verglichen mit den erhaltenen Kristallstrukturen der Verbindungen setzen die Elementaranalysen der Pulver der Verbindungen in vielen Fällen aber eine größere Menge an Lösungsmittel voraus.

3.3.2 Elementaranalytik der Metall- und Übergangsmetallverbindungen

Die elementaranalytischen Untersuchungen der Übergangsmetallverbindungen der Polynitrilcyclopentadienide zeigen teilweise starke Abweichungen von berechneten Summenformeln, die von ganzzahligen Stöchiometrien ausgehen. Die stärksten Abweichungen sind hier in den Komplexen des PCC-Liganden zu finden, wobei die Verbindungen des Nickels, Eisens, Zink und Kupfers herausstechen, während die Mangan(II)-, und Silber(I)-Komplexe oft gute Übereinstimmungen zeigen (Tab. 118). Eine Annahme nicht-ganzzahliger Stöchiometrien führt oft zu passenderen Elementaranalysen.

Es bietet sich an, starke Abweichungen durch eine katalytische Aktivität der betroffenen Pentacyanocyclopentadienide zu erklären, da gerade Eisen(III)- und Eisen(II)-Verbindungen eine gut dokumentierte Geschichte von Reaktionen besitzen, die von einer Reduktion von Nitrilen zu ihren entsprechenden Aminen^[117] bis zu Kreuz-Kopplungsreaktionen von Nitrilen mit diversen Reaktanden^[118] reicht. Auch Kupferkatalysierte Reaktionen an Nitrilen mit dem Ziel einer Kopplung an freie Amingruppen oder zu Triazolen sind literaturbekannt.^[119]

Tabelle 118. Ergebnisse der Elementaranalysen der Übergangsmetallverbindungen des PCC-Liganden im Vergleich mit den berechneten prozentualen Verhältnissen der Elemente.

		[Mn(C₅(CN)₅)₂] · 4 H₂O · MeOH					[Fe(C₅(CN)₅)₂] · 7 H₂O				
		C	N	H	C/N	Mn	C	N	H	C/N	Fe
berechnet		46.77	25.97	2.24	2.10	46.77	42.72	24.91	2.51	1.99	9.93
gefunden		47.02	25.81	2.25	2.12	47.02	40.22	22.41	2.51	2.09	12.9
Abweichung		-0.25	-0.16	0.01	0.02	-0.25	-2.50	-2.50	0.00	0.10	2.97
		Fe(C₅(CN)₅)₃					[Co(C₅(CN)₅)₂] · 2 MeOH · 2 H₂O				
		C	N	H	C/N	Fe	C	N	H	C/N	
berechnet		57.53	33.55	0.00	2.00	8.92	48.99	25.97	2.24	2.19	
gefunden		41.05	21.87	3.63	2.18	19.4	46.15	25.10	2.21	2.14	
Abweichung		-16.48	-11.68	3.63	0.18	-10.48	-2.84	-0.89	-0.03	-0.05	
		[Ni(C₅(CN)₅)₂] · 1.8 MeOH · 0.22 Ni(OH)₂					[Cu₂(C₅(CN)₅)₂] · H₂O · 4 MeCN				
		C	N	H	C/N	Ni	C	N	H	C/N	
berechnet		50.64	27.09	1.49	2.18	13.84	48.77	28.44	2.05	1.99	
gefunden		50.47	26.94	1.62	2.18	15.24	48.85	27.84	1.99	2.04	
Abweichung		-0.17	-0.15	0.13	0.00	1.40	0.08	-0.40	-0.06	0.06	
		[Cu(C₅(CN)₅)₂] · 2 MeOH · 2 H₂O					[Zn(C₅(CN)₅)₂(H₂O)₄] · H₂O · MeOH				
		C	N	H	C/N		C	N	H	C/N	
berechnet		50.24	26.63	1.92	2.19		44.42	24.67	2.49	2.09	
gefunden		50.06	26.03	1.89	2.24		44.05	23.42	2.26	2.19	
Abweichung		-0.18	-0.60	-0.03	0.05		-0.37	-1.25	-0.20	0.10	
		[Ag(C₅(CN)₅)]					[Rh(C₅(CN)₅)₂](Cl) · MeOH · 4 H₂O				
		C	N	H	C/N		C	N	H	C/N	Rh
berechnet		40.30	23.50	0.00	2.00		40.35	21.39	2.46	2.19	15.72
gefunden		40.02	23.18	0.00	2.01		40.19	20.58	2.38	2.27	13.68
Abweichung		-0.28	-0.32	0.00	0.01		-0.16	-0.81	-0.08	0.08	-2.04
		[Pb(C₅(CN)₅)₂] · 2 MeOH · 4 H₂O									
		C	N	H	C/N						
berechnet		35.63	18.80	2.45	2.20						
gefunden		35.22	18.84	2.01	2.18						
Abweichung		-0.41	0.04	-0.44	-0.02						

Die bereits diskutierten Befunde der Darstellung von Bi(PCC)₃ lassen ebenfalls eine katalytische Aktivität vermuten. Im Gegensatz zu dem Fall der Bismuth-Verbindung lassen sich in den anderen

Fällen bei Umsetzungen bei Raumtemperatur allerdings keine Nebenprodukte isolieren, die auf eine Reaktion der Nitrilgruppen oder eine Zersetzung des Cyclopentadienidrings schließen lassen, und NMR-spektroskopische Untersuchungen an den Substanzen zeigen sogar zwei Jahre nach der erfolgten Darstellung ein sauberes Spektrum.

Tabelle 119. Ergebnisse der Elementaranalysen der Komplexverbindungen des TCC-Liganden im Vergleich mit den berechneten prozentualen Verhältnissen der Elemente.

	[Mn(C₅(CN)₄H)₂] · 2H₂O · 2EtOH					[Fe(C₅(CN)₄H)₂] · 3,35 MeOH				
	C	N	H	C/N		C	N	H	C/N	
berechnet	51.47	21.83	3.53	2.74		51.97	22.71	3.15	2.66	
gefunden	51.56	21.54	2.90	2.79		51.46	22.48	2.60	2.66	
Abweichung	0.09	-0.29	-0.63	0.05		0.51	0.23	0.55	0.00	
	[Fe(C₅(CN)₄H)₃] · MeOH · 5 H₂O					[Co(C₅(CN)₄H)₂] · 2 MeOH · 0.5 H₂O				
	C	N	H	C/N	Fe	C	N	H	C/N	Co
berechnet	49.94	24.96	2.54	2.33	8.26	51.90	24.20	2.40	2.50	12.70
gefunden	48.17	22.71	2.51	2.47	10.01	52.06	24.22	2.27	2.50	13.80
Abweichung	-1.77	-2.25	-0.03	0.14	1.75	-0.16	-0.02	0.13	0.00	-1.10
	[Ni(C₅(CN)₄H)₂] · 2.4 MeOH · H₂O					[Cu(C₅(CN)₄H)₂] · 2 MeOH · H₂O				
	C	N	H	C/N		C	N	H	C/N	Cu
berechnet	50.64	23.40	2.83	2.52		50.47	23.55	2.54	2.49	13.35
gefunden	50.40	23.05	3.04	2.54		51.23	23.72	2.26	2.51	14.20
Abweichung	-0.24	-0.35	0.21	-0.02		0.76	0.17	-0.28	0.02	0.85
	[Zn(C₅(CN)₄H)₂] · 2 MeOH · H₂O					[Ag(C₅(CN)₄H)]				
	C	N	H	C/N	Zn	C	N	H	C/N	
berechnet	50.28	23.45	2.53	2.49	13.69	39.60	20.52	0.37	2.25	
gefunden	49.45	22.76	2.41	2.53	14.25	39.77	20.50	0.63	2.26	
Abweichung	-0.83	-0.69	-0.12	-0.04	0.56	0.17	-0.02	0.26	0.01	
	[Sn(C₅(CN)₄H)₂] · 3 MeOH · 3 H₂O									
	C	N	H	C/N	Sn					
berechnet	42.34	20.20	3.07	2.44	19.02					
gefunden	42.49	19.35	2.58	2.55	19.15					
Abweichung	0.15	-0.85	-0.49	0.11	0.13					

Der Fall der Nickel(II)-Verbindung des PCC Liganden ist interessant, da eine Übereinstimmung lediglich unter Einbeziehung eines Überschusses an Ni, zum Beispiel durch einen geringen Anteil an Ni(OH)₂ erzielt werden kann. Dies würde bei der Annahme einer stöchiometrischen Einwaage

bedeuten, dass ein Teil des eingesetzten PCC-Liganden nicht an das Metallzentrum koordiniert, da stattdessen Hydroxylgruppen vorgezogen werden.

Betrachtet man die Übergangsmetallkomplexe der verwandten Ligandensysteme von Tetracyanocyclopentadienid, so zeigt sich eine bessere Übereinstimmung der Verbindungen mit den erhaltenen Elementaranalysen. Im Gegensatz zu den entsprechenden PCC-Verbindungen zeigt der Kupfer(II)-Komplex des TCCs keine Abweichungen, und lediglich die Eisen(III)-Verbindung zeigt eine starke Abweichung von den möglichen Zusammensetzungen (Tab. 119).

Die Nickel(II)- und Cobalt(II)-Komplexe lassen sich leicht Summenformeln zuordnen, besonders wenn nicht ganzzahlige Verhältnisse in Betracht gezogen werden. Die Zinkverbindung des TCCS zeigt größere Abweichungen von der über eine Einkristallstrukturanalyse erhaltene Summenformel von $[\text{Zn}(\text{TCC})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{MeOH})_2]$ und ergibt die beste Übereinstimmung bei einer Summenformel, die einen ungesättigten Koordinationspolyeder annimmt. Die dabei entstehenden Abweichungen können auf die Präsenz eines vierten Lösungsmittelliganden in Form einer Mischung von MeOH und H_2O zurückzuführen sein. Die gute Übereinstimmung mit Elementaranalysen deckt sich ebenfalls mit der höheren Zahl an erhaltenen Einkristallstrukturen dieses Ligandensystems, stellt allerdings eine katalytische Aktivität der Übergangsmetallverbindungen in Frage, da eine Erklärung, warum mit dem Austausch eines Nitril-Substituenten an einem Polynitril-substituierten System eine eventuelle katalysierte Reaktion stark verlangsamt wurde, nur schwer zu finden ist.

Table 120. Ergebnisse der Elementaranalysen der Komplexverbindungen des NTCC-Liganden im Vergleich mit den berechneten prozentualen Verhältnissen der Elemente.

$[\text{Co}(\text{C}_5(\text{CN})_4\text{NO}_2)_2] \cdot 3 \text{ MeOH} \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$					$[\text{Cu}(\text{C}_5(\text{CN})_4\text{NO}_2)_2] \cdot 2.5 \text{ MeOH} \cdot 4.6 \text{ H}_2\text{O}$			
	C	N	H	C/N	C	N	H	C/N
berechnet	41.26	22.91	2.64	2.09	38.07	21.66	2.99	2.05
gefunden	40.94	23.15	2.52	2.06	37.82	21.93	3.26	2.01
Abweichung	-0.32	0.24	-0.12	-0.03	-0.25	-0.27	-0.17	0.04
$[\text{Ag}_4(\text{C}_5(\text{CN})_4\text{NO}_2)_4] \cdot 4 \text{ MeCN} \cdot \text{toluol}$								
	C	N	H	C/N				
berechnet	40.08	22.00	1.32	2.12				
gefunden	39.14	22.37	1.29	2.03				
Abweichung	-0.94	0.37	-0.03	-0.09				

Die Elementaranalysen der Komplexe des NTCCs lassen sich gut möglichen Zusammensetzungen zuordnen. Im Fall der Kupferverbindung des Liganden lässt sich unter der Annahme eines nicht ganzzahligen Einbaus von Lösungsmittel eine gute Übereinstimmung erzielen (Tab. 120).

Die Komplexe des ATCC-Liganden zeigen eine definitive katalytische Aktivität im Fall der Kupferverbindungen, die bereits diskutiert wurde und hauptsächlich auf Kopplungsreaktionen zwischen den Amin- und Nitrilsubstituenten des Liganden zurückzuführen sein dürfte. Andere Verbindungen zeigen allerdings, wie auch in den Verbindungen der TCC- und NTCC-Liganden, eine

gute Übereinstimmung mit den im Rahmen einer elementaranalytischen Untersuchung erhaltenen Werte und selbst der Eisen(III)-Komplex des ATCCs zeigen eine auffallend gute Übereinstimmung mit einer denkbaren Stöchiometrie (Tab. 121).

Table 121. Ergebnisse der Elementaranalysen der Komplexverbindungen des ATCC-Liganden im Vergleich mit den berechneten prozentualen Verhältnissen der Elemente.

	[Mn(C₅(CN)₄NH₂)₂] · MeOH · 8 H₂O					[Fe(C₅(CN)₄NH₂)₂] · 3.75 H₂O · 0.45 MeOH				
	C	N	H	C/N	Mn	C	N	H	C/N	
berechnet	44.15	27.83	2.80	1.84	10.92	44.94	28.12	2.69	1.86	
gefunden	44.52	27.78	2.70	1.86	11.21	44.49	28.15	2.64	1.84	
Abweichung	0.37	-0.05	-0.10	0.02	0.19	0.45	-0.03	-0.05	-0.02	
	[Fe(C₅(CN)₄NH₂)₃] · 6 H₂O					Co(ATCC)₂ · 1.55 MeOH · 2.9 H₂O				
	C	N	H	C/N		C	N	H	C/N	Co
berechnet	46.04	29.58	2.83	1.81		45.00	26.80	3.12	1.96	11.30
gefunden	46.26	29.74	2.50	1.81		45.11	26.79	3.03	1.96	11.33
Abweichung	0.22	0.16	-0.33	0.00		-0.11	0.01	0.09	0.00	-0.03
	[Ni(C₅(CN)₄NH₂)₂] · 2MeOH · 2 H₂O					[Cu(C₅(CN)₄NH₂)₂]				
	C	N	H	C/N	Ni	C	N	H	C/N	
berechnet	46.85	28.76	2.48	1.89	12.05	44.36	28.74	0.84	1.79	
gefunden	46.99	29.26	2.45	1.87	12.39	35.98	20.10	1.94	2.08	
Abweichung	0.14	0.50	-0.03	-0.02	0.34	-8.38	-8.64	-1.10	0.29	
	[Cu(C₅(CN)₄NH₂)₂] · MeOH					[Zn(C₅(CN)₄NH₂)₂] · MeOH · 3 H₂O				
	C	N	H	C/N	Cu	C	N	H	C/N	Zn
berechnet	50.06	30.72	1.77	1.89	13.94	44.59	27.37	2.76	1.89	12.78
gefunden	49.09	30.24	1.84	1.89		43.73	27.42	2.72	1.85	12.83
Abweichung	-0.97	-0.48	0.07	0.00		-0.86	0.05	-0.04	-0.04	0.05
	[Ag₂(C₅(CN)₄NH₂)₂] · MeCN									
	C	N	H	C/N						
berechnet	37.53	23.03	1.33	1.90						
gefunden	38.32	23.73	1.34	1.88						
Abweichung	0.79	0.70	0.01	-0.02						

Wie auch in den Komplexen der PCC- und TCC-Liganden zeigt der Mangan(II)-Komplex des ATCC-Liganden eine äußerst gute Übereinstimmung mit elementaranalytischen Untersuchungen, die sonst nur im Fall der Silber(I)-Komplexe zu beobachten ist. Wie auch im Fall des entsprechenden

TCC-Komplexes deuten C/N-Verhältnis und Kohlenstoff-Gehalt im Fall des Cobalt(II)-Komplexes auf die einen nicht ganzzahligen Einbau von Lösungsmittelmolekülen hin, unter deren Annahme auch eine gute Übereinstimmung mit den Werten der Elementaranalyse erreicht werden kann, während im Fall der Nickel(II)-Verbindung ein teilweiser Ligandenaustausch eines MeOH-Moleküls mit einem Aqualiganden die beobachteten Abweichungen erklären würde.

3.4 Einkristallstrukturdaten

Die schwache Koordination des Polynitril-Liganden macht die Komplexverbindungen dieses Systems äußerst anfällig für Lösungsmittelleffekte, die besonders gut unter Einbeziehung zweier erstmals von Reimann^[36a] dargestellten und charakterisierten Silberkomplexe des PCC-Liganden gezeigt werden können. Die aus MeOH und EtOH gewonnenen Verbindungen stellen supramolekulare Isomere da, die zwei ohne die Koordination von Lösungsmittel unterschiedlich verknüpfte Koordinationspolymere zeigen (Abb. 124).

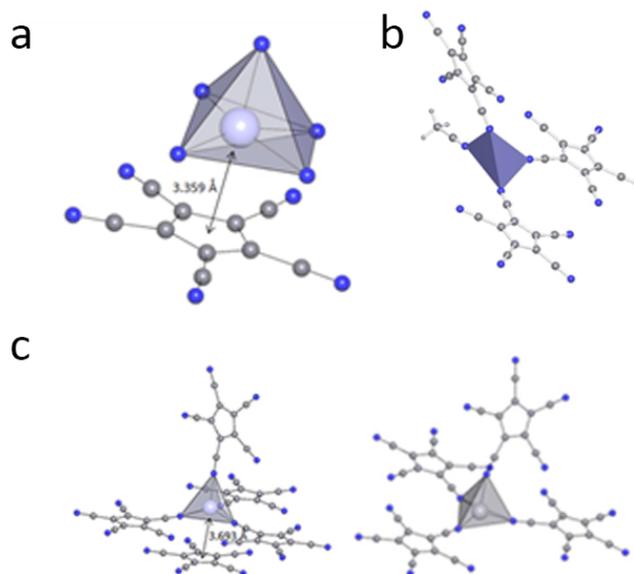


Abbildung 124. Die Silberzentren von $[Ag(PCC)]$, kristallisiert aus MeOH (a), MeCN (b) und EtOH (c).

Unter Berücksichtigung der Struktur von $[Ag(PCC)(MeCN)]$, die im Rahmen dieser Arbeit bereits diskutiert wurde, lässt sich eine Korrelation von bestimmten Kristallstrukturen mit der Polarität des Lösungsmittels ableiten. Demnach nimmt in der Silberverbindung mit zunehmender Weichheit des Lösungsmittels die Tendenz zur Ausbildung von π -Wechselwirkungen zwischen den Ringsystemen des Liganden ab, während hoch verknüpfte Koordinationspolymere Kettenstrukturen mit Lösungsmittelkoordination weichen, bis mit Acetonitril ein Lösungsmittel erreicht wird, das auf einer HSAB-Skala nahe bei dem Wert der verwendeten Liganden liegt.

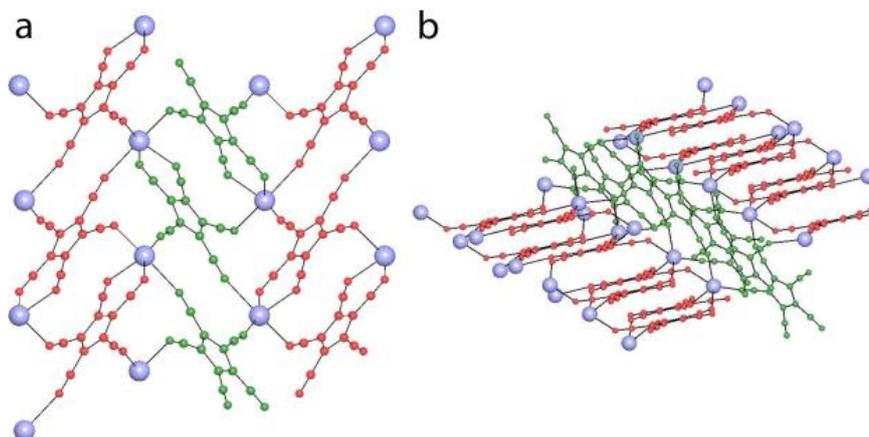


Abbildung 125. Orientierung der PCC-Liganden im Kristallgitter von $[Ag(PCC)]$, kristallisiert aus MeOH.

Die drei Silberkomplexe des PCCs zeigen diesen Übergang von einer hoch verknüpften Struktur der MeOH-Verbindung über eine EtOH-Verbindung, an der ein gradueller Übergang erkennbar ist, bis zu der MeCN-Struktur, die eine rein zweidimensional verknüpfte Kristallstruktur in einem Lösungsmittel zeigt, dessen Härte mit der des Liganden vergleichbar ist (Abb. 125, 126). Es ist anzunehmen, dass sich diese Tendenz bei weicheren Lösungsmitteln nach dem Erreichen der Polarität des Liganden umkehrt, so dass bei einer Kristallisation aus einem MeCN/Toluol-Gemisch, das zur Darstellung der Silbersalze und zur Anfertigung der entsprechenden Elementaranalytik genutzt wird, erneut ein hoch verknüpfter Komplex ohne Lösungsmittelkoordination und ohne größere Hohlräume entsteht.

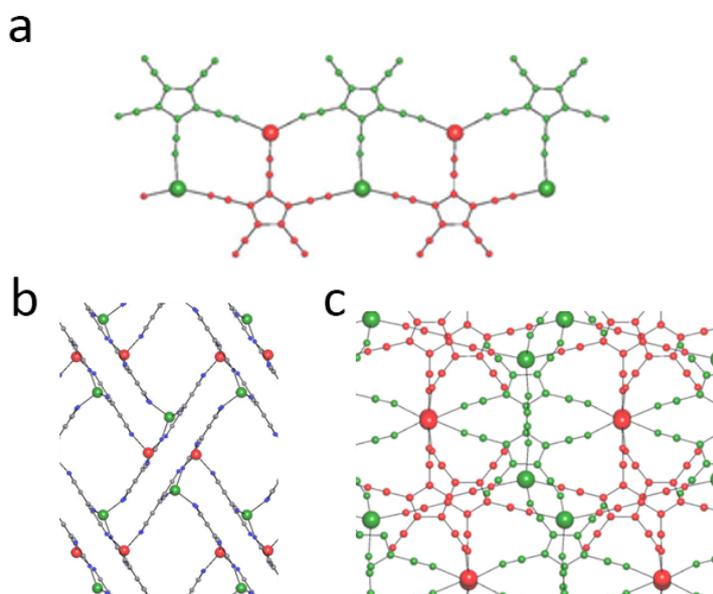


Abbildung 126. Orientierung der PCC-Liganden im Kristallgitter von $[Ag(PCC)]$, kristallisiert aus EtOH. a) Ketten nicht äquivalenter $Ag(PCC)$ -Einheiten (grün und rot). b) Hohlraumstrukturen und nicht äquivalente Silber(I)-Ionen (grün und rot). c) PCC- und Silber-Einheiten mit Kationen- π -Interaktionen (grün) und ohne Interaktionen (rot).

Während in der aus MeOH dargestellten Verbindung ein komplexes dreidimensionales Koordinationspolymer mit einem fünffach koordinierenden Liganden und Kationen- π -Wechselwirkungen zwischen dem Silberion und dem Cyclopentadienid-Ring des Liganden mit einem Abstand von 3.359 Å vorliegen, führt ein Wechsel zu EtOH als Lösungsmittel zu einer Struktur, bei der es sich um ein Zweikernsystem mit zwei nicht äquivalenten Silberionen, in dem ein

Silberion noch eine sehr schwache Kationen- π -Wechselwirkung aufweist, handelt. Beide Metallionen sind nur noch tetraedrisch koordiniert und verknüpfen über je zwei nicht äquivalente PCC-Liganden in einem Muster einer Kettenstruktur in verschiedene Richtungen, wodurch Hohlräumstrukturen entstehen, die ca. 40% des Zellvolumens einnehmen. In $[\text{Ag}(\text{PCC})(\text{MeCN})]$ hingegen ist die dreidimensionale Verknüpfung komplett aufgehoben, stattdessen bilden sich interpenetrierende zickzack-förmige zweidimensionale Strukturen aus, die die gleiche Kettenstruktur als Untereinheit des Gitters besitzen, die bereits in der EtOH-Struktur zu beobachten war (Abb. 127).

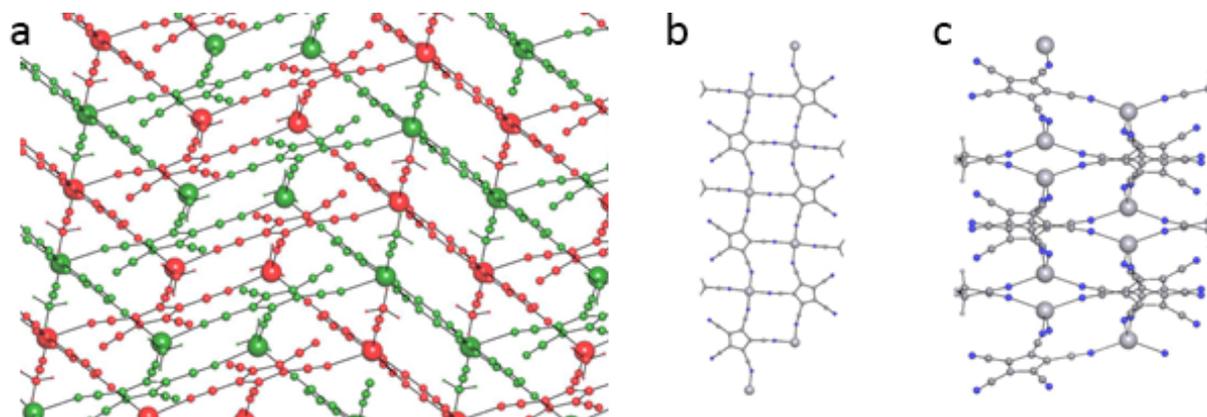


Abbildung 127. Orientierung der PCC-Liganden im Kristallgitter von $[\text{Ag}(\text{PCC})(\text{MeCN})]$, kristallisiert aus MeCN. a) Interpenetrierende Struktur von $[\text{Ag}(\text{PCC})(\text{MeCN})]$, beide polymere Netzwerke in grün und rot. b) Ketten aus äquivalenten $\text{Ag}(\text{PCC})$ -Einheiten. c) Orientierung der $\text{Ag}(\text{PCC})(\text{MeCN})$ -Netze im Kristallgitter.

Während dies zumindest im Fall der Silberverbindung die Wahl des Lösungsmittels erleichtert, um bestimmte Kristallstrukturen zu erreichen, lässt sich diese Erkenntnis nicht vollständig auf andere Übergangsmetalle übertragen, die zusätzlich anderen Effekten unterworfen zu sein scheinen. Während Alkali- und Erdalkaliverbindungen der Ligandensysteme eine hohe Tendenz zur Ausbildung von koordinationspolymeren Strukturen zeigen, ist dies im Fall der anderen Übergangsmetallverbindungen leider nicht zutreffend. Stattdessen ist die Neigung zur Ausbildung von monomeren, isolierten Strukturen groß, was nicht zuletzt auf die Präsenz von Aqualiganden zurückzuführen ist. In Anbetracht der aufgrund der Silberkomplexe gewonnenen Informationen und der Tatsache, dass Aqualiganden in der Komplexchemie des verwandten Tricyanomethanid-Liganden keine Rolle spielen,^[18b, 64, 76, 120] lässt sich die Bevorzugung des harten Aqualiganden in allen Übergangsmetallverbindungen dieses Typs (mit Silber(I) als der Ausnahme) schwer über seine Stellung in der spektrochemischen Reihe erklären. Es kann deswegen vermutet werden, dass der Einbau von H_2O sterischen Effekten wie zum Beispiel eine Erhöhung der Stabilität dieser Verbindungen durch eine Verbindung der monomeren Einheiten über Wasserstoff-Brückenbindungen zuzuordnen ist, oder anderen Effekten zuzuordnen ist, die innerhalb der Polynitrilcyclopentadienid-Liganden auftreten. Einen weiteren Faktor könnten π - π -Bindungen zwischen Cyclopentadienidringen der Ligandensysteme darstellen, die in Komplexen des Tricyanomethanid-Liganden nicht auftreten können und in mehreren monomeren Komplexen der Polynitril-Liganden vorhanden sind.

Tatsächlich kann anhand von $[\text{Mn}(\text{TCC})_2(\text{EtOH})(\text{H}_2\text{O})]$ und auch der im Rahmen der Masterarbeit erhaltenen Struktur von $[\text{Co}(\text{PCC})(\text{MeOH})_3(\text{H}_2\text{O})]$ PCC vermutet werden, dass ein Einbau von wasserfreien Alkoholen in vielen Komplexen der Liganden zu der Etablierung von polymeren Strukturen führt. Dies könnte auf das Aufbrechen von wasserstoff- und π -verbrückten monomeren Strukturen durch längere Alkylketten zurückzuführen sein. Diese Strukturen sind allerdings

empfindlich gegenüber Luftfeuchtigkeit und tauschen bei entsprechender Lagerung ihre Lösungsmittelliganden schnell gegen Aqualiganden aus, so dass Einkristallstrukturdaten dieser Verbindungen fast unmöglich zu erhalten sind. Dies kann in verwandten Ligandensystemen nicht beobachtet werden, und in der Literatur konnten lediglich Beispiele eines Ligandenaustauschs von Propionitril-Liganden gegen H₂O in Komplexen von Tetrazol-Liganden gefunden werden.^[121] Da polymer verbrückende Strukturen in vielen Fällen eine Bedingung für die Ausbildung magnetischer Eigenschaften sind, ist die Steuerung von monomeren Verbindungen dieses Ligandensystems in eine verknüpfte Gitterstruktur von großer Bedeutung.

Ein weiteres interessantes Werkzeug kann die anhand der Verbindung von [Pb(PCC)₂(MeNO₂)₂] · 2 MeNO₂ demonstrierte Möglichkeit, durch Einsatz von mehrzähniem Lösungsmittel einen Teil des Koordinationspolyeders zu blockieren, darstellen. Aufgrund der hohen Tendenz zur 1,2-Koordination von benachbarten Metallzentren neigen die beobachteten Polynitrilcyclopentadienide von Metallen mit hohen Koordinationszahlen zur Ausbildung stark vernetzter Strukturen. Wird ein zweizähniiger Coligand eingeführt, ist dieser Koordinationsmodus nur schwer zu erreichen, da durch das mehrzähniige Lösungsmittel zwei bis vier Positionen des Koordinationspolyeders blockiert werden und den Polynitril-Liganden zur Ausbildung längerer verbrückender Bindungen oder alternativer Bindungsmodi zwingen. Echte Hohlraumstrukturen sind mit diesen Liganden gerade aufgrund der 1,2-Koordination selten zu erreichen, weswegen eine Möglichkeit, den Liganden über sterische Komplikationen zu einer Koordination über seine 1,3-Nitrilfunktionen, und damit zur Ausbildung von längeren, schwach gewinkelten Brückenbindungen zu bewegen, ein hilfreiches Werkzeug darstellen kann. Auch wenn die Auflösung der Kristallstrukturdaten keinen genauen Schluss auf die Lage der Lösungsmittelliganden geben kann, ist anzunehmen, dass die von Wright *et al.* publizierte Fulleren-analoge Struktur von [Na₄₆(PCC)₄₈][Na]₂·(MeNO₂)_x(Et₂O)_y^[122] ebenfalls über dieses Prinzip dargestellt wurde.

Den Einfluss von zu Brückenbindungen fähigen Wasserstoffen innerhalb des Liganden auf die entstehende Gitterstruktur kann man gut anhand der Natriumverbindung des TCC-Liganden beobachten. Der ringgebundene Wasserstoff besitzt einen stark strukturgebenden Einfluss, indem er Wasserstoff-Brückenbindungen zu Nitrilen benachbarter TCC-Liganden aufbaut.

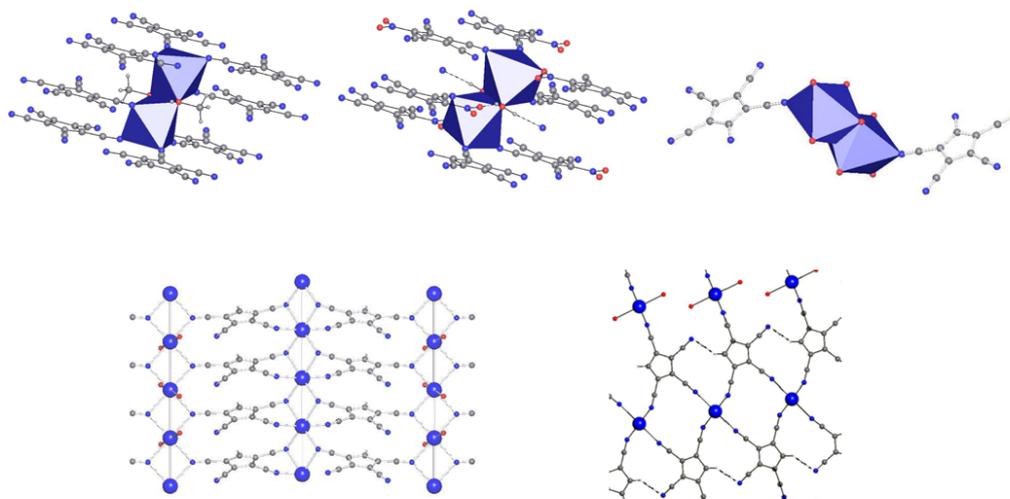


Abbildung 128. Die Motive der Natriumverbindungen aller Ligandensysteme der Polynitrile mit der Struktur des Natrium-TCCs (unten) als Vergleich.

Als direkte Folge dessen zeigen sämtliche Koordinationspolymere des TCC-Liganden eine Gitterstruktur, die sich stark von den anderen Liganden abhebt und hauptsächlich von planaren μ_2 -verknüpfenden Kettenstrukturen oder μ_3 -verbrückenden Flächenstrukturen dominiert wird (Abb. 128). Die Stärke der Wasserstoffbrücken-Bindung scheint dabei von sekundärer Bedeutung zu sein, da sie in allen beobachteten Fällen zwar einen verhältnismäßig kurzen Bindungsabstand, aber auch einen stark reduzierten Bindungswinkel besitzt. Erst unter Verwendung von schweren Zentralmetallen wie Barium zeigen sich andere strukturelle Motive im Kristallgitter, was mit hoher Wahrscheinlichkeit auf den Ionenradius des Metalls und der damit verbundenen Komplikation im Aufbau von Wasserstoff-Brückenbindungen zurückzuführen ist. Dies könnte ebenfalls die Schwierigkeiten in der Charakterisierung von Gruppe 11 Metallen dieses Liganden erklären, da ein μ_3 -koordinierender Ligand selbst im Fall der Natriumverbindung zu einer homobinuklearen Verbindung führt, während in Silber(I)-Verbindungen der Liganden generell ein viel höherer Vernetzungsgrad zu beobachten ist.

3.5 ESR, Mößbauer-Spektroskopie und magnetische Messungen

Im Laufe der Arbeit zeigten Übergangsmetallverbindungen, besonders des Eisens und Kupfers, eine auffallende Unstimmigkeit mit erhaltenen Elementaranalysen. Da diese Abweichungen nicht in Alkali- und Erdalkaliverbindungen der Liganden zu finden waren, ist eine Einwirkung von in Poren gespeichertem Lösungsmittel auf die erhaltene Analysen unwahrscheinlich. Zudem ergaben Einkristallstrukturanalysen der Eisen(III)- und teilweise der Kupfer(II)-komplexe der Liganden oft nur die reduzierten Metalle als Metallzentren der Verbindung. So konnte von Less und Wright bei Umsetzungen des PCCs mit Kupfer(II) nur der Kupfer(I)-Komplex erhalten werden^[123]. Ein Kupfer(II)-Komplex von $[\text{Cu}(\text{TCC})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ war allerdings im Rahmen dieser Arbeit als Einkristall isolierbar, es fehlen hier aber auch die Abweichungen in Elementaranalysen der Kupferverbindungen von TCC, die in Komplexen mit PCC und ATCC präsent waren. Die Eisen(III)-Verbindungen aller Polynitrile zeigten jedoch Abweichungen und ergaben die Einkristalle der Eisen(II)-Komplexe im Fall von PCC, TCC und ATCC als Liganden. Aufgrund der offensichtlichen Fähigkeit der Liganden zur Reduktion von Metallen wurden an den Übergangsmetallverbindungen der Liganden ESR-Messungen durchgeführt und deren neu dargestellte Eisen(III)-Verbindungen über einen Zeitraum von sechs Monaten zwei Mößbauer-Messungen unterzogen, um den Eisen(II)-Anteil im Verlauf der Zeit zu bestimmen. Außerdem wurden magnetische Messungen über PPMS an den Verbindungen der PCC- und TCC-Liganden durchgeführt, um den Einfluss der ausgebildeten Strukturen auf den ausgeprägten Magnetismus zu studieren.

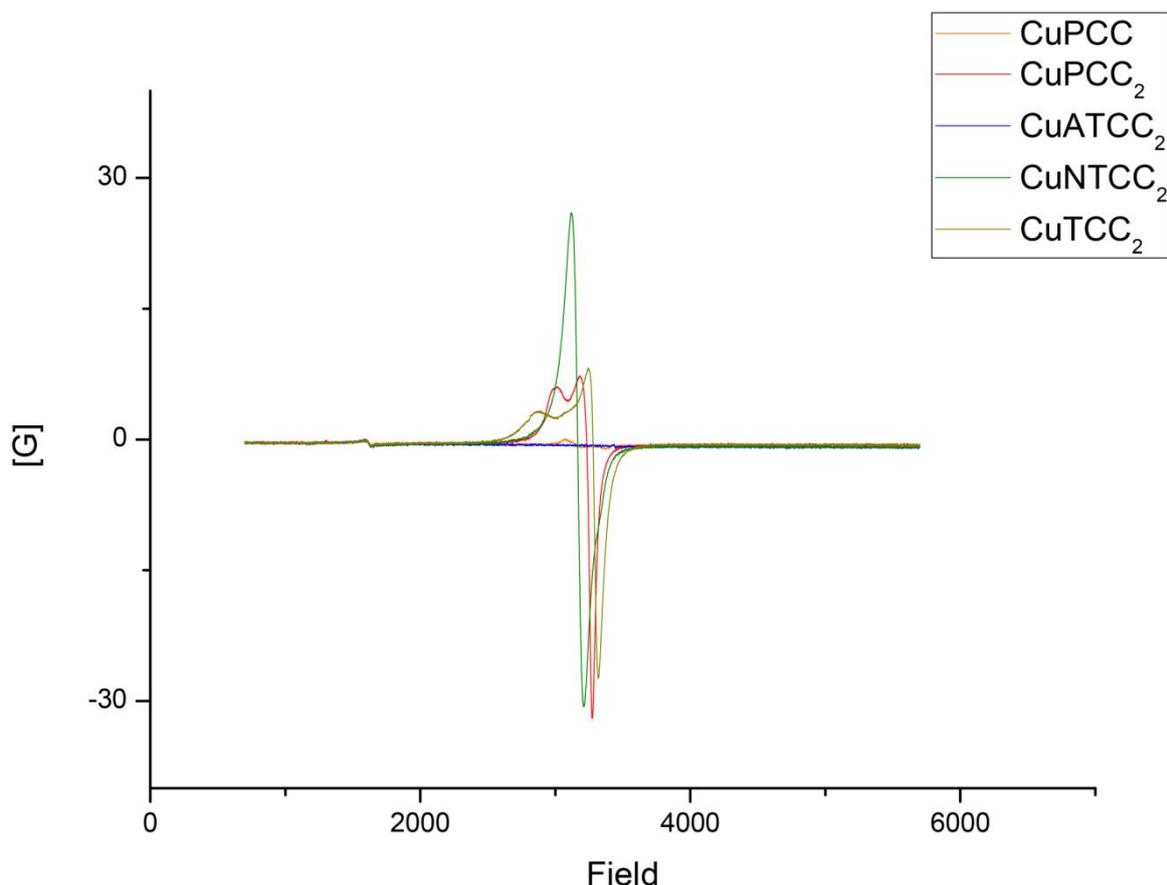


Abbildung 129. Festkörper-ESR-Spektrum der Cu(I) und Cu(II)-Verbindungen der Polynitril-Liganden.

Über Festkörper-ESR können ungepaarte Elektronen in Komplexverbindungen, sowie freie Radikale in organischen Molekülen nachgewiesen werden. Über den g -Wert der vermessenen Substanzen kann eine Aussage über die Lokalisation der freien Elektronen getroffen werden, die bei hohen g -Werten stärker Metall- und bei niedrigen g -Werten stärker ligandengebunden sind. Als möglichen Orientierungspunkt kann der g -Wert eines freien Radikals bei $g = 2.002$ zugezogen werden. Dies kann zum Erhalt von Informationen über die nähere Umgebung von Metallzentren, aber auch zum Nachweis von Radikalen in organischen Ligandensystemen genutzt werden.

Betrachtet man die ESR-Spektren der Kupferverbindungen, kann man erkennen, dass alle Kupfer(II)-Verbindungen breite Signale ergeben, die im Fall der Verbindungen von PCC- und TCC-Liganden eine Aufspaltung zeigen (Abb. 129). Die Verbindung des ATCC-Liganden zeigte keine Signale, was mit der bereits diskutierten kupfervermittelten Polymerisierung der Cyclopentadienidringe gut in Einklang zu bringen ist, da aufgrund der Reaktion eine Änderung der Oxidationszahl, oder sogar der komplette Ausschluss des Kupfers aus der Struktur angenommen werden kann. Ein starkes Signal ist im Fall des NTCC-Liganden zu beobachten, der im Vergleich zu anderen Ligandensystemen ebenfalls heraussteicht, da keine Aufspaltung des Absorptionsspektrums zu beobachten ist. Interessant ist das Signal der Kupfer(I)-Verbindung des PCC-Liganden, die entweder auf eine teilweise Elektronenübertragung in dem d^{10} -Komplex, oder auf Verunreinigungen mit Kupfer(II), die in dem verwendeten Edukt CuCl häufiger auftreten können, hindeutet. Die g -Werte der Cu(I)-Verbindung des PCCs und des CuNTCC₂-Komplexes sind mit $g_{\text{eff}} = 2.170$ im Fall des CuPCCs, und $g_{\text{eff}} = 2.165$ im Fall der Nitroverbindung erhöht, was sie sehr nahe an den g -Wert des als Edukt verwendeten CuCl₂ mit $g_{\perp} = 2.175$ und $g_{\parallel} = 2.035$ bringt.

Die Verbindungen des PCC- und TCC-Liganden zeigen Anzeichen einer verzerrt oktaedrischen Konfiguration, die in der Präsenz von $g_{||}$ und g_{\perp} innerhalb des ESR-Spektrums resultiert. Nimmt man anhand der vorliegenden Einkristallstruktur von $[\text{Cu}(\text{TCC})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ eine Konzentration des ungepaarten Elektrons in der z-Achse des Koordinationspolyeders, die beide TCC-Liganden beheimatet, an, so lässt sich auf $g_{||} > g_{\perp}$ schließen. Der Komplex des TCC-Liganden zeigt mit $g_{\perp}=2.091$ und $g_{||}=2.415$ die größte Distanz zwischen den Werten, sowie die niedrigsten und höchsten Werte für g_{\perp} und $g_{||}$. CuPCC_2 liegt mit g-Werten von $g_{\perp}=2.121$ und $g_{||}=2.289$ dazwischen.

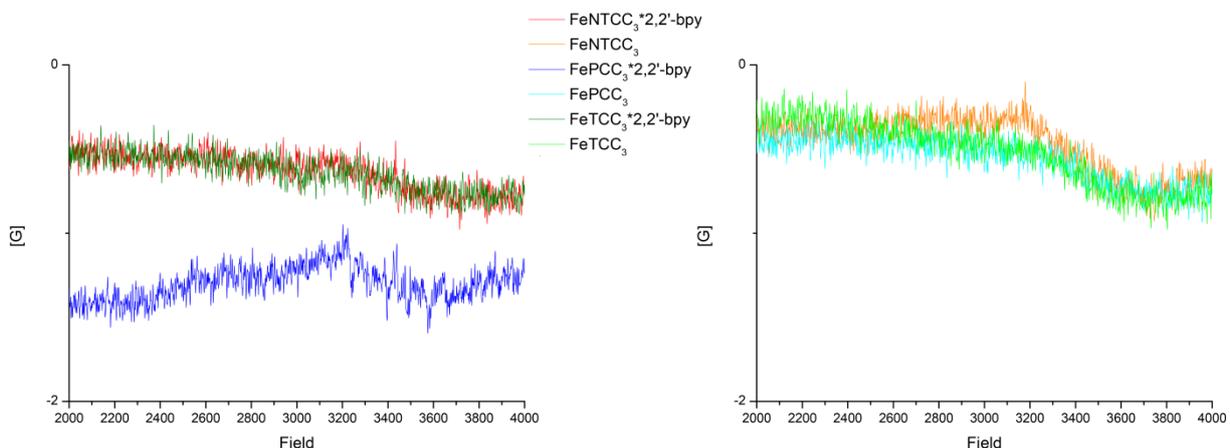


Abbildung 130. Festkörper-ESR-Spektrum der Eisen(III)-Verbindungen der NTCC-, PCC-, und TCC-Liganden vor und nach Zugabe von 2,2'-Bipyridyl.

Die Signale der Eisen(III)-Verbindungen sind stark verbreitert und sehr schwach, was eine Bestimmung der entsprechenden g-Werte stark erschwert (Abb. 130). Eine Auswertung soll im Folgenden versucht werden, allerdings sind die erhaltenen Ergebnisse offen zur Interpretation. Für die Eisenverbindungen aller Liganden könnte sich ein $g_{\text{eff}} = 1.89 \pm 0.03$ festlegen lassen. Wird 2,2'-bipy als Co-Ligand zugegeben, können keine g-Werte ermittelt werden, da die Signale selbst für eine generelle Aussage zu unscharf sind, was auf Änderung der Orbitalkonfiguration des Bipyridyl-Komplexes^[124] zurückzuführen sein könnte.

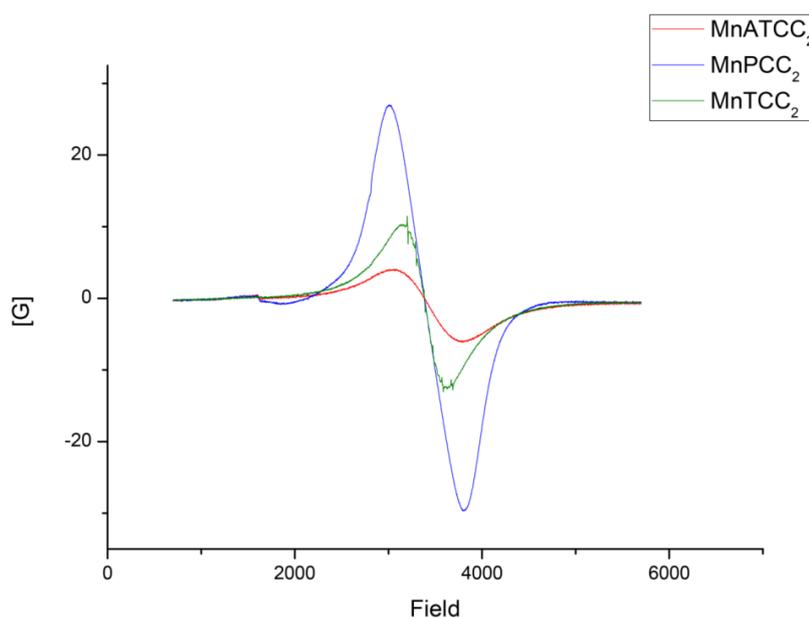


Abbildung 131. Festkörper-ESR-Spektrum der Mn(II)-Komplexe der Polynitrilverbindungen.

Ein Signal im Spektrum des FeNTCC₃-Komplexes könnte bei $g_{\text{eff}}=1.962$ festgelegt werden. Im Fall der FePCC₃-Verbindung wäre die Präsenz eines Signals bei einem ähnlichen g -Wert von $g_{\text{eff}}=1.932$ möglich. Die Tatsache, dass beide Signale allerdings äußerst schwach sind, und im Fall von FeTCC₃ kein solches Signal detektiert werden kann, macht eine Interpretation fragwürdig.

Die Mangan(II)-Spektren liefern aufgrund ihrer stark verbreiterten Signale in niedrigem Magnetfeld wenige Informationen zu den Verbindungen (Abb. 131). Die g -Werte der Verbindungen betragen $g_{\text{eff}}=2.022$ für MnATCC₂, $g_{\text{eff}}=2.025$ für MnPCC₂ und $g_{\text{eff}}=2.026$ im Fall der TCC-Verbindung des Mangans. Verglichen mit dem als Edukt verwendeten MnCl₂ absorbieren die Verbindungen in einem geringfügig höheren Magnetfeld und besitzen stärker ligandenorientierte freie Elektronen, was anhand des g -Werts von $g_{\text{eff}}=2.093$ für MnCl₂ · 4 H₂O ersichtlich ist.

Interessant sind allerdings die d¹⁰-Komplexe des Silbers, die entgegen den Erwartungen im Fall der ATCC-, NTCC- und OCBC-Liganden Signale zeigten (Abb. 132). Diese lassen eindeutig auf eine Radikalaktivität innerhalb des Systems schließen, die zu einer ungepaarten Elektronenkonfiguration des Silbers durch Reduktion, oder zur Entstehung von ligandenbasierten freien Radikalen führt. Besonders prominent ist hier das Spektrum des Komplexes des NTCC-Liganden, was auf die Eigenschaft von Nitrogruppen als Radikalfänger zurückzuführen sein könnte.^[125] Der dimere OCBC-Ligand zeigte ebenfalls eine geringe Aktivität in dieser ESR-Messung, was ihn erneut in die Nähe des TCNQ-Liganden rückt, der ebenfalls dafür bekannt ist, Radikale zu stabilisieren.^[126]

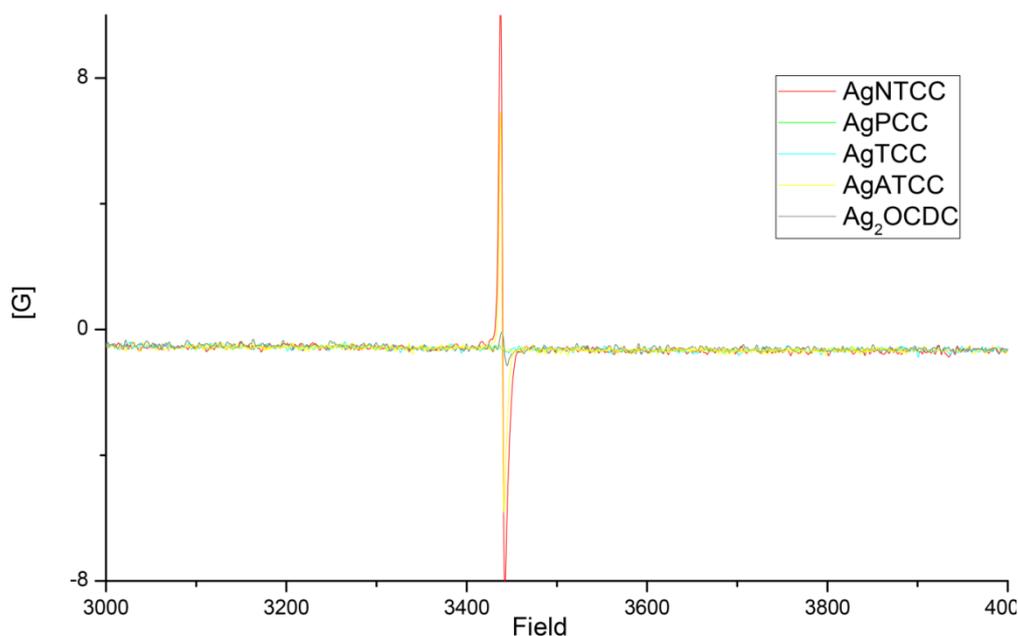


Abbildung 132. Festkörper-ESR-Spektrum der Silber(I)-Verbindungen der Polynitril-Liganden.

Die g -Werte aller beobachteten Signale der Silber(I)-Verbindungen stimmen überein und betragen $g_{\text{eff}}=1.993$ für NTCC- und ATCC-Liganden, und $g_{\text{eff}}=1.994$ für das OCBC-Ligandensystem, was nahe an die Werte eines freien Radikals von $g_{\text{eff}}= 2.002$ kommt. Anhand der Einkristallstrukturen, die hoch vernetzte Koordinationspolymere zeigen, könnte dies auf die Präsenz des Radikals im Liganden der Komplexe hinweisen. Wird 2,2'-Bipyridyl als Co-Ligand zugegeben, verschwinden die ESR-Signale, was aufgrund der Chelatierung des Metallzentrums auf eine Notwendigkeit für einen direkten Kontakt des Liganden zu den Silberatomen der Verbindung hindeuten könnte. Eine weitere Erklärungsmöglichkeit wäre die Tendenz des Bipyridyls, oxidativ erzeugte Radikale auszubilden,^[127]

während das hier diskutierte Polynitrilcyclopentadienid-System reduktiv erzeugte Radikale produziert, wie an der Reduktion der Komplexverbindungen von Eisen(III) und teilweise Kupfer(II) erkenntlich wird. Dies könnte aufgrund der „Inkompatibilität“ der beiden Moleküle dazu führen, dass sie sich gegenseitig behindern und es dadurch nicht zu einer Ausbildung von freien Radikalen kommt (Abb. 133).

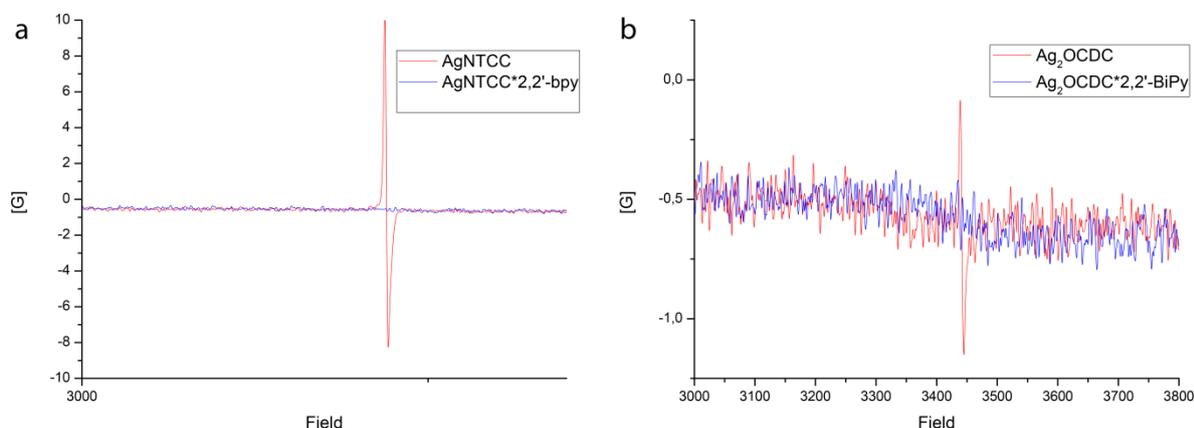


Abbildung 133. Festkörper-ESR-Spektrum der Verbindungen von AgNTCC (a) und Ag₂OCBC (b) vor und nach der Zugabe von 2,2'-Bipyridyl.

Aufgrund dieser Ergebnisse wurden die Tetraethylammonium-Salze der Liganden vermessen und zeigten ebenfalls Signale im Fall der NTCC-Verbindung, die bei einem g-Wert von $g_{\text{eff}}=1.903$ liegen. Interessanterweise liegen diese unterhalb der für Silber(I)-Verbindungen erhaltenen Werte und sind damit weiter von dem Literaturwert eines freien Radikals entfernt, was für eine Ligandenbindung sprechen könnte. Die OCBC-Verbindung konnte leider nicht vermessen werden, da keine Substanz dieser Verbindung mehr verfügbar war, die restlichen Liganden allerdings zeigten keine Signale. Eine Möglichkeit, weswegen im Fall der PCC- und TCC-Liganden keine Signale zu beobachten sind, könnte in der kurzen Lebensdauer von freien Radikalen in diesen Ligandensystemen liegen, wodurch anhand der Ergebnisse der ESR-Messungen eine Reihe für die Stabilität der Radikale aufgestellt werden kann, die gut mit theoretischen Überlegungen in Einklang zu bringen ist:



Das Tetraethylammoniumsalz des NTCC-Liganden wurde im Folgenden einer ESR-Spektroskopie in Acetonitril unterzogen und zeigte ein Signalmuster aus einem 6-Linienspektrum von Hyperfeinaufspaltungen unterschiedlicher Intensitäten, das nur schwer zu erklären ist (Abb. 134). Zum einen zeigt das Spektrum eindeutig die Präsenz eines freien Radikals, zum anderen lässt sich die beobachtete Hyperfeinaufspaltung nicht mit dem NTCC-System in Einklang bringen und kann nur durch die Annahme einer weiteren Spezies in Lösung erklärt werden.

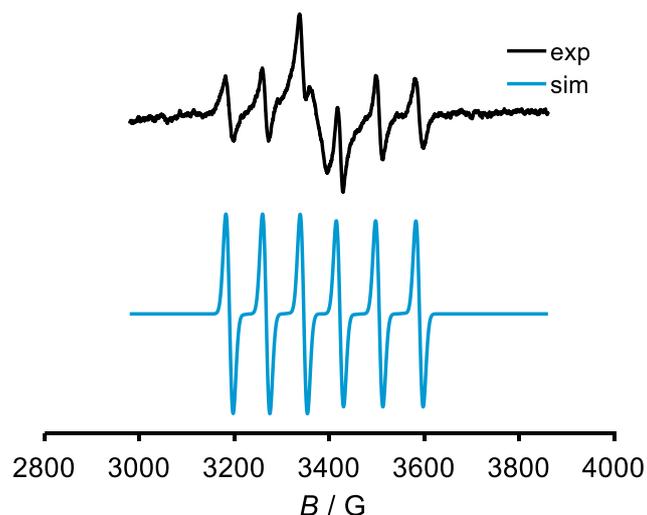


Abbildung 134. ESR-Spektrum von $(Et_4N)NTCC$ in MeCN.

Weitere ESR-Messungen von Metallkomplexen in Lösung konnten neben den Effekten der Festkörpermessungen zusätzliche Informationen über Hyperfeinaufspaltungen geben. Dies erlaubt unter anderem einen Rückschluss auf die Koordination des Liganden und kann genutzt werden, um die koordinative Umgebung des Metalls zu untersuchen. Diese Messungen eignen sich vor allem für die Eisen(III)- und der über Festkörper-Untersuchungen in diesem Fall nicht zugänglichen Eisen(II)-Kerne der Liganden, da sie neben einer weiteren Strukturaufklärung auch die Präsenz von zwei verschiedenen Redox-Stufen zeigen können.

So zeigten die Eisenverbindungen der Liganden bei ESR-Messungen in MeCN zwei unterschiedliche Hyperfeinaufspaltungen für ihre beiden Oxidationsstufen. In als Eisen(III)-Komplex dargestellten Verbindungen war immer ein 6-Linienspektrum mit nahezu gleicher Intensität zu beobachten, das sowohl in seiner Lage als auch in seiner Form dem Spektrum des $Et_4NNTCCs$ ähnelt und ein freies Radikal vermuten lässt, allerdings genau wie im Fall des $Et_4NNTCCs$ nur mit einem Zweikomponentensystem in Einklang gebracht werden kann (Abb. 135).

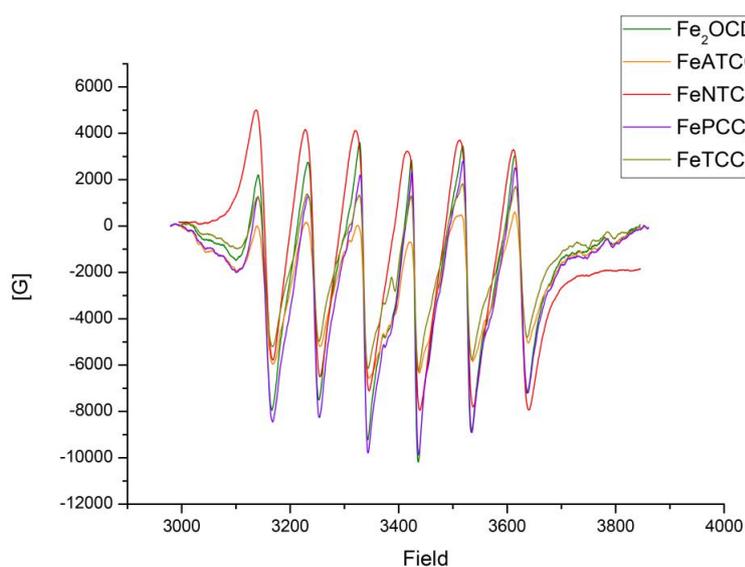


Abbildung 135. ESR-Spektren der Eisen(III)-Komplexe der Liganden in MeCN.

Werden zwei verschiedene Komponenten angenommen, ergeben sich je zwei Spins mit unterschiedlichen g -Werten und einer Hyperfeinaufspaltung zu einem ^{14}N -Kern mit je einem Signaltuplett. Auffallend ist allerdings die gleiche Intensität der beiden Tuplett-Signale, die ein identisches Mengenverhältnis in allen Komplexen der Polynitril-Liganden voraussetzen würde. Dies könnte auf ein dynamisches Gleichgewicht in Lösung hindeuten.

Eine Abweichung ließ sich allerdings im Spektrum der Eisen(II)-Kerne beobachten. Während FePCC_2 die gleichen Hyperfeinkopplungen der entsprechenden Eisen(III)-Verbindung zeigte, war in FeTCC_2 ein isotropes Singulett ohne Hyperfeinaufspaltung sichtbar. Dies könnte durch eine ^1H -Hyperfeinkopplung erklärt werden (Abb. 136). Da das Spektrum der Eisen(III)-Verbindung des TCC-Liganden allerdings ebenfalls ein 6-Linienspektrum zeigt, wäre hier unter der Annahme eines Zweikomponentensystems ein Tuplett zu erwarten gewesen. Dies könnte darauf hindeuten, dass der Prozess, der im Fall des PCC-Liganden ebenfalls in Eisen(II)-Komplexen in Lösung abläuft, im Fall des TCC-Liganden aus unbekanntem Gründen gehemmt oder verhindert sein könnte.

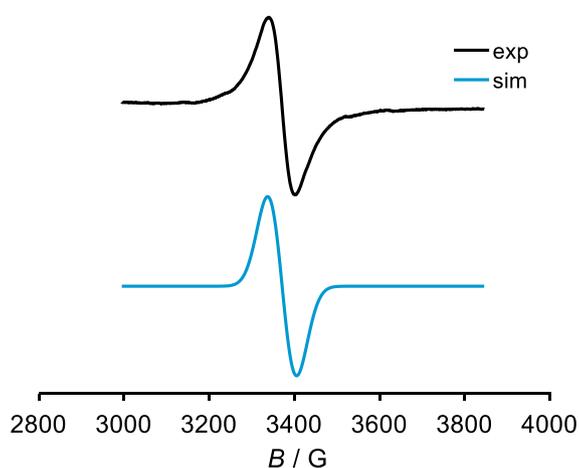


Abbildung 136. ESR-Spektrum von $[\text{Fe}(\text{TCC})_2]$ in MeCN.

Genau wie FeTCC_2 zeigte auch FeOCBC ein Singulett oder Multiplett mit nicht aufgelösten Hyperfeinaufspaltungen. Das Signal ist im Vergleich zu dem Komplex des TCC-Liganden nicht vollständig isotrop, was auf einen Metallbeitrag hindeuten könnte (Abb. 137).

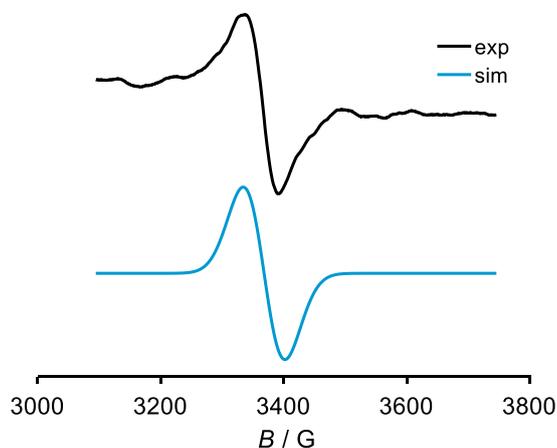


Abbildung 137. ESR-Spektrum von FeOCBC in MeCN.

Um einen besseren Überblick der radikalischen Aktivität innerhalb dieser Systeme zu bekommen, wurden Eisen(III)-Verbindungen über Mößbauer-Spektrometrie vermessen.

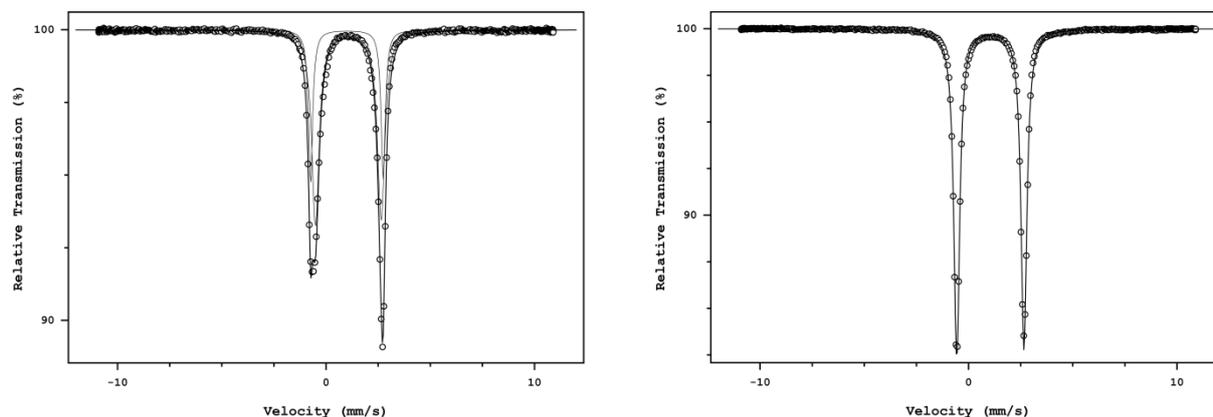


Abbildung 138. Mößbauer-Spektren der Komplexe von FeATCC₃ (links) und FeNTCC₃ (rechts) zwei Wochen nach der Darstellung der Verbindungen.

Die Ergebnisse der ersten Mößbauer-Messung, durchgeführt zwei Wochen nach der Darstellung der Substanzen, zeigten einen Eisen(II)-Gehalt von 100% in den Verbindungen von Fe(III)NTCC und Fe(III)ATCC. Fe(III)TCC zeigte einen Eisen(II)-Gehalt von 32% und für Fe(III)PCC konnte ein Eisen(II)-Gehalt von 5% bestimmt werden. Eine weitere Messung nach einem Zeitraum von fünf Monaten zeigte einen weiteren Zerfall der Eisen(III)-Spezies in deren PCC- und TCC-Komplexen zu einem Verhältnis von 24% Fe(II) in FePCC₃ und 65% Fe(II) in FeTCC₃ (Abb. 138, 139, 140; Tab. 122).

Tabelle 122. Eisen(II)-Gehalt der vermessenen Verbindungen nach der ersten und zweiten Messung.

vermessene Verbindung	1. Messung	2. Messung
FePCC ₃	5%	24%
FeTCC ₃	32%	65%
FeNTCC ₃	100 %	-
FeATCC ₃	100 %	-
FePCC ₃ · 3 2,2'-bipy	-	10%

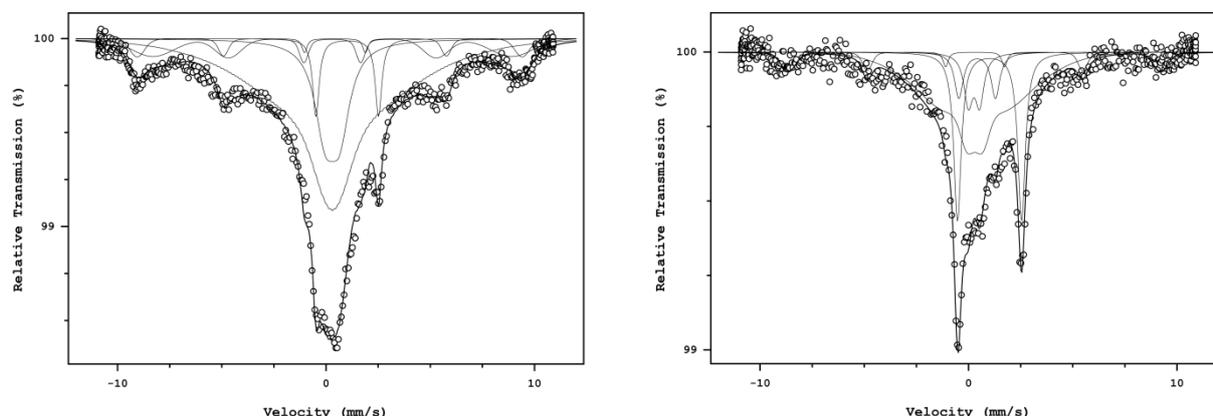


Abbildung 139. Mößbauer-Spektren der Komplexe von FePCC₃ zwei Wochen (links) und 6 Monate (rechts) nach der Darstellung der Verbindungen.

Die Befunde sind gut mit den Ergebnissen der ESR-Messung in Einklang zu bringen, da die schnellste Reduktionsgeschwindigkeit von Liganden mit einer guten Radikalstabilisierung gezeigt wird, während

die Konversion zu Eisen(II) in schlecht stabilisierenden Systemen länger dauert. Bezüglich der PCC- und TCC-Liganden ist dies allerdings nicht eindeutig: Ein zugrunde liegender Mechanismus der auf freien Radikalen basiert würde in TCC aufgrund fehlender Resonanzstabilisierung die geringste Stabilität zeigen, allerdings deckt sich dies nicht mit den Messungen des PCC-Systems.

Für keinen der Liganden können definitive Zerfallsprodukte isoliert werden, die die Konsequenz einer reduktiven Aktivität wären. Zwar eignet sich der kleine Maßstab der durchgeführten Ansätze kaum für eine präparative Aufreinigung von Nebenprodukten, allerdings wirft das Fehlen von Zersetzungsprodukten Fragen auf.

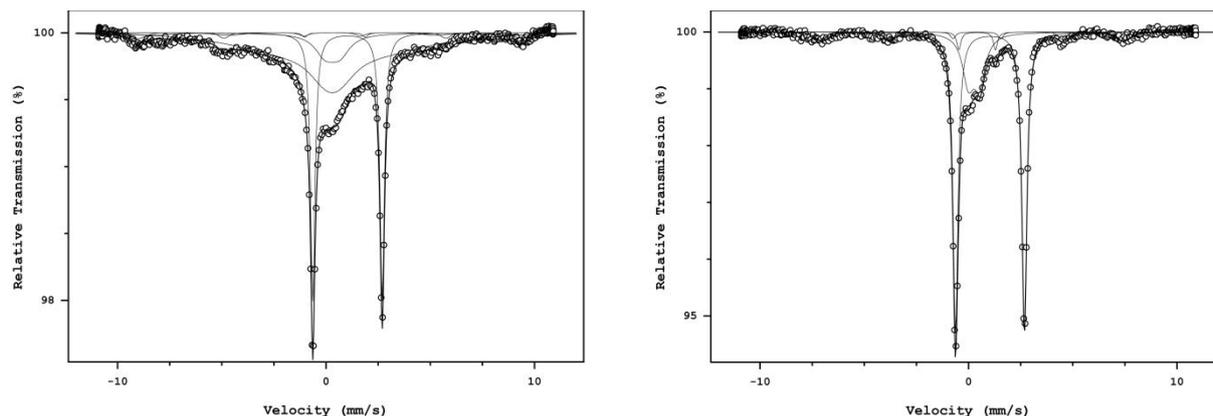


Abbildung 140. Mößbauer-Spektren der Komplexe von FeTCC_3 zwei Wochen (links) und 6 Monate (rechts) nach der Darstellung der Verbindungen.

Um zu überprüfen, ob eine Metall-Ligand Bindung für die Reduktion nötig ist, und zur Bestätigung einer Radikalaktivität, sowie der Kontrolle der über ESR-Spektroskopie erhaltenen Ergebnisse wurde nach der ersten Mößbauer-Messung ein Teil des Fe(III)PCCs mit einem Überschuss an 2,2'-Bipyridin versetzt. Neben ihren im ESR-Abschnitt des Texts bereits beschriebenen elektronischen Eigenschaften^[127] sind Komplexe von Übergangsmetallen mit 2,2'-bipy literaturbekannt für die Eigenschaften des Chelatliganden, die Koordinationssphäre des Zentralmetalls zu sättigen und in diesem Prozess Coliganden zu verdrängen.^[84] Die Umsetzung von Übergangsmetallen mit 2,2'-bipy führt zu low-Spin-Komplexen,^{[85], [122]} die in einem Mößbauer-Spektrum identifizierbar wären.

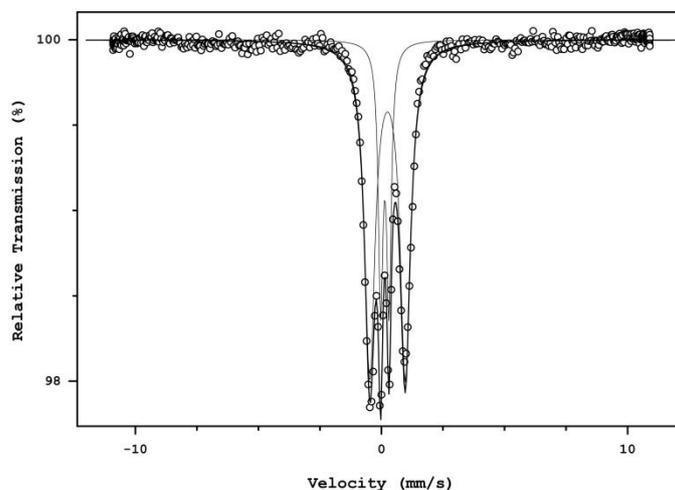


Abbildung 141. Das Mößbauer-Spektrum von $[\text{Fe}(2,2'\text{-bipy})_3] \cdot 3 \text{PCC}$.

Tatsächlich zeigt das Mößbauer-Spektrum die Präsenz von Eisen(III) und Eisen(II) in Form von zwei verschiedenen, nicht magnetisch aufgespaltenen Verbindungen (Abb. 141). Dies ist nicht überraschend, da $[\text{Fe}(\text{bipy})_3]^{2+}$ -Verbindungen mit $0.3\text{-}0.4\text{ mms}^{-1}$ aufgrund der Abschirmung durch die Liganden deutlich geringere Quadrupol-Aufspaltungen zeigen können, als von einem Eisen(II)-Kern zu erwarten wäre, allerdings liegt die Isomere Shift von 0.1361 mms^{-1} außerhalb der experimentell bestimmten, möglichen Lage von Eisen(II)-Signalen.^[128] Das zweite Signal-Dublett deckt sich hingegen gut mit Literaturwerten eines $[\text{Fe}(\text{bipy})_3]^{3+}$ -Systems.^[129] Der Anteil von Eisen(II) entspricht etwa 10% der Gesamtverbindung, so dass ein Stopp, oder zumindest eine Verlangsamung des Reduktionsprozesses stattgefunden hat, da selbst nach der ersten Messung der Verbindung bereits ein Eisen(II)-Anteil von 5% vorlag und der Fe(II)-Anteil der ursprünglichen Probe ohne die Zugabe von 2,2'-Bipyridin bei der zweiten Messung um einen Faktor von ungefähr 6 erhöht wurde. Auffallend sind hier die deutlichen Signale der Eisenkerne, die in den Spektren der reinen Polynitril-Liganden stark verbreitert waren. Diese lassen sich nicht allein durch die Präsenz zweier verschiedener Oxidationszahlen erklären und ähneln Mößbauer-Spektren an Verbindungen, die Spin-Crossover-Effekte zeigen.^{[130] [131]}

Nachdem eine Probe des $[\text{Fe}(\text{bipy})_3]\text{PCC}_2$ -Systems mit konzentrierter Salpetersäure versetzt wurde, konnte eine Rückreaktion zu Fe(III) durch den Farbwechsel der Lösung von Rot zu Blau beobachtet werden,^[132] was für eine Regeneration der Verbindung spricht. Eine Charakterisierung der regenerierten Verbindung über ^{13}C - und ^1H -NMR-Spektroskopie zeigte ein makelloses Spektrum ohne die Präsenz von Verunreinigungen, die auf eine Zersetzung der Verbindung hindeuten würden. Weitere Versuche zeigten, dass eine Regeneration der Verbindung ebenfalls ohne die Zugabe von 2,2-Bipyridin möglich sein könnte, was eine Steuerung des Reduktionsprozesses von Eisen(III)-Verbindungen der Ligandensysteme ermöglichen könnte.

Magnetische Messungen der Cobalt(II)- und Mangan(II)-Komplexe des PCC-Liganden entsprechen in ihrem Temperaturverlauf weitestgehend den literaturbekannten Beispielen von Verbindungen dieser Übergangsmetalle,^[133] zeigen jedoch ausgesprochen niedrige $\chi_m T$ -Werte (Abb. 142). Während diese bei der Cobalt(II)-Verbindung bis zu einem für Cobalt(II)-Komplexe niedrigen Wert von $\chi_m T = 1.61\ \mu_B$ bei 149 K ansteigen und dann geringfügig abfallen, erreicht sie einen der Norm entsprechenden Wert von $\chi_m T = 3.62\ \mu_B$ bei 300 K für den entsprechenden Mangan(II)-Komplex.

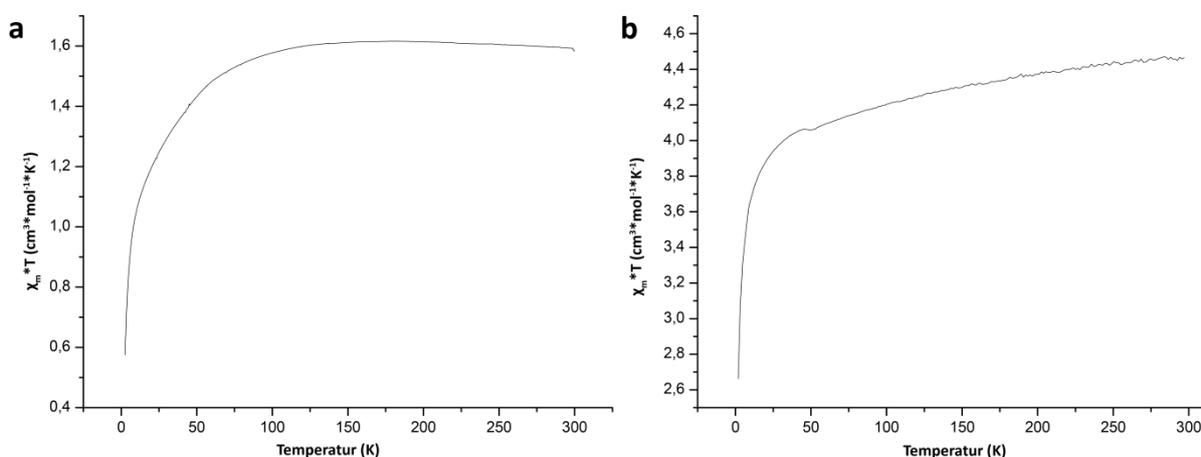


Abbildung 142. Darstellung von $\chi_m T$ gegen T für die Komplexverbindungen von CoPCC_2 (a) und MnPCC_2 (b) bei 1 kOe.

Der temperaturabhängige Verlauf der magnetischen Suszeptibilität entspricht bei beiden Verbindungen dem einer paramagnetischen Substanz.

Betrachtet man die Eisen- und Kupferverbindungen des PCC-Liganden, finden sich dagegen äußerst atypische Kurvenverläufe. So zeigt die Eisen(III)-Verbindung ein Plateau von $\chi_m T = 2.88 \mu_B$ zwischen 10 K und 35 K, bevor sie einen zweiten Hochpunkt von $\chi_m T = 3.03 \mu_B$ bei 169 K erreicht. Eine Messung des Eisen(II)-Komplexes dagegen zeigt ab 10 K einen beinahe linearen Anstieg (Abb. 143a). Eine zeitliche Umwandlung der Eisen(III)-Verbindung lässt sich ebenfalls über den Verlauf der magnetischen Suszeptibilität verfolgen, die vier Wochen nach der Darstellung der Verbindung nicht nur abgenommen hat, sondern auch ein komplett anderes Temperaturverhalten zeigt (Abb. 143b)

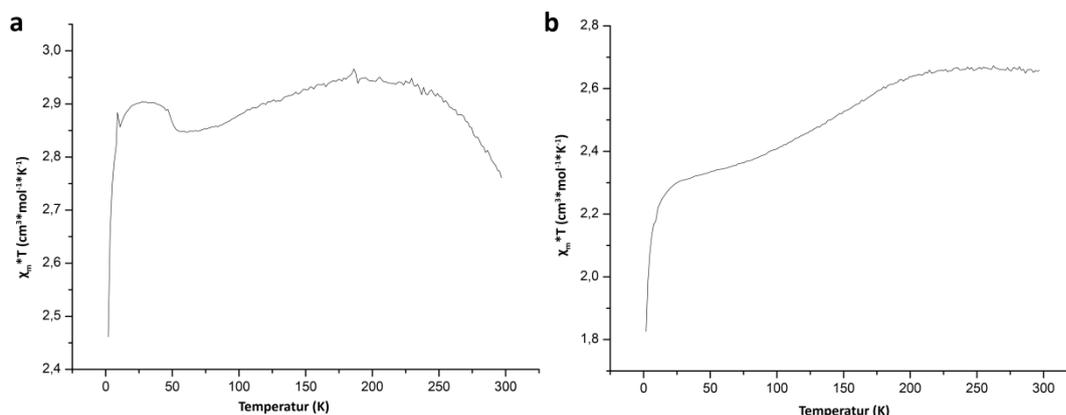


Abbildung 143. Darstellung von $\chi_m T$ gegen T für die Komplexverbindungen von $FePCC_3$ direkt nach der Darstellung der Verbindung (a) und vier Wochen später (b) bei 1 kOe.

Der so beobachtete Kurvenverlauf entspricht eher dem in der Eisen(II)-Verbindung des Liganden gefundenen Verhaltens und ist ein weiterer Hinweis auf die ablaufende RedOx-Reaktion (Abb. 144). Die Parameter der magnetischen Suszeptibilität lassen sich ebenfalls nicht mit den entsprechenden Eisen(III)- oder Eisen(II)-Komplexen in Einklang bringen und liegen weit unter den normalerweise erwarteten Werten, die bei $5.92 \mu_B$ und $4.90 \mu_B$ zu erwarten wären.

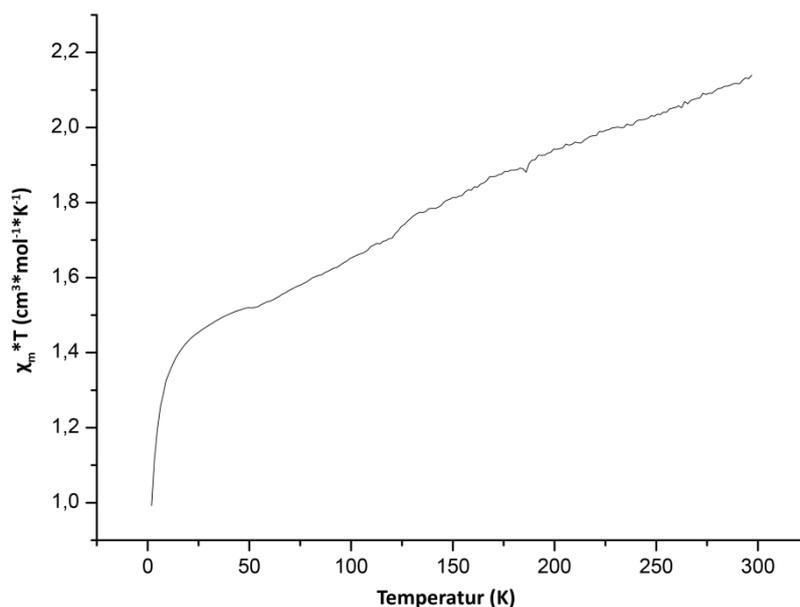


Abbildung 144. Darstellung von $\chi_m T$ gegen T für die Komplexverbindung von $FePCC_2$ bei 1 kOe.

Stattdessen lassen sich Werte von ca. $4.8 \mu_B$ für frisch dargestelltes Eisen(III)-PCC beobachten, die über einen Zeitraum von vier Wochen auf $4.4 \mu_B$ sinken. Für den Eisen(II)-Komplex lassen sich Werte von ca. $3.4 \mu_B$ erhalten, was unterhalb der theoretischen Werte einer Eisen(I)-Verbindung mit $3.8 \mu_B$ liegt. Ein Literaturabgleich zeigt ähnliche Werte für Spin-Crossover-Komplexe von Eisenverbindungen, was gut mit den Befunden der Mößbauer-Spektrometrie korreliert.

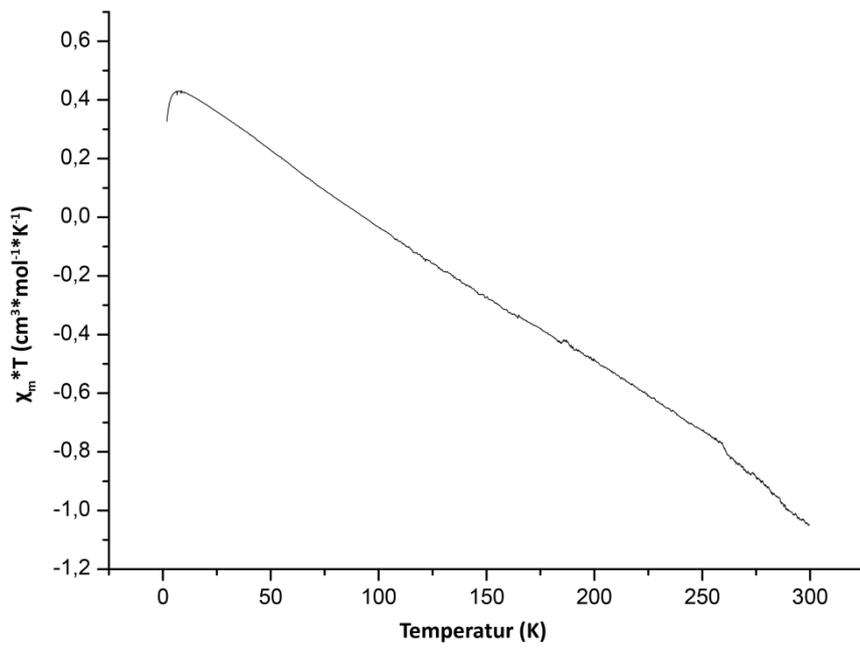


Abbildung 145. Darstellung von $\chi_m * T$ gegen T für die Komplexverbindungen von CuPCC_2 bei 1 kOe.

Eine magnetische Messung an dem Kupfer(II)-Komplex des PCC-Liganden zeigt ein äußerst auffälliges Temperaturverhalten, das allerdings durch die scheinbar schnelle Reduktion zu Kupfer(I) verursacht worden sein könnte (Abb. 145). So lassen sich einen Tag nach der Darstellung der Verbindung bereits größere Mengen an Kupfer(I) vorfinden, die den diamagnetischen Anteil der Verbindung erhöhen und als Verunreinigungen zu nicht interpretierbaren Ergebnissen der magnetischen Messung führen.

4 Ergebnisse

Polynitril-Liganden auf der Basis von Tetracyanocyclopentadienid eignen sich zum Aufbau von Koordinationspolymeren. Die vorstehende Arbeit zeigt eine hohe Affinität der Ligandensysteme für Hauptgruppenmetalle in der Darstellung hoch verknüpfter und strukturell stark variierender vernetzter Komplexverbindungen. Aufgrund der schwachen Bindungen dieses Ligandentyps ist die Art und der Vernetzungsgrad der entsprechenden Kristallgitter stark abhängig von Lösungsmittelleffekten und Wasserstoff-Brückenbindungen innerhalb des Koordinationspolymers, die Einfluss auf die Nukleation der Komplexverbindung nehmen. In diesem Licht sind Coliganden wie 4,4'-Bipyridyl nur bedingt verwendbar, um das entstehende Kristallgitter zu erweitern, da deren Beigabe zu einer komplexen Reaktionsumgebung und damit oft zu nicht nachvollziehbaren und steuerbaren polymeren Strukturen, oder der Verdrängung des Polynitril-Liganden aus dem Koordinationspolyeder führt. Die Komplexchemie der Übergangsmetallverbindungen dieses Ligandentyps ist vielversprechend, da deren elektrochemische Eigenschaften unter anderem in den Eisen- und Kupferkomplexen nicht zuletzt aufgrund der im Angesicht der beobachteten RedOx-Aktivität ungewöhnlichen Stabilität der organischen Liganden herausstechen, wenn auch schwer zu kontrollieren sind. Aufgrund der hohen Affinität für Aqualiganden kann die Darstellung vernetzter Strukturen mit Übergangsmetallen nur unter Wasserausschluss erfolgen, was eine Charakterisierung über Einkristalldiffraktometrie schwierig gestaltet. Einige Ergebnisse im Rahmen dieser Arbeit lassen allerdings darauf schließen, dass unter Verwendung langkettiger Alkohole eine eindimensionale, polymere Gitterstruktur in vielen Fällen erzielt werden kann. Eine Ausnahme in der Reihe der Übergangsmetalle stellen Silberverbindungen des Liganden da, die eine ausgesprochen hohe Stabilität gegen die Koordination von Aqualiganden und einen hohen Vernetzungsgrad aufweisen, und sich für die Synthese von Hohlraumstrukturen eignen.

5 Experimenteller Teil

5.1 Chemikalien und Lösungsmittel

Sämtliche Chemikalien wurden von den Firmen *Aldrich*, *Fluka*, *Merck*, *Sigma* oder *Alfa Aesar* erworben und ohne weitere Aufreinigung eingesetzt. Metallchloride, die nur in Hydratform verfügbar waren, wurden vor der Verwendung durch Suspension in Chlortrimethylsilan^[134] bis zur nachweislichen Entfernung sämtlichen Kristallwassers getrocknet, oder im Fall von $\text{CuCl}_2 \times 2 \text{H}_2\text{O}$ durch Erhitzen in die wasserfreie Form überführt. Für die Synthesen unter Schutzgasatmosphäre wurde wasserfreies Lösungsmittel der Firmen *Sigma-Aldrich*, *Merck*, *VWR*, *Fluka* oder *Alfa Aesar* verwendet. Waren Lösungsmittel nicht in wasserfreier Form verfügbar, oder setzte die Reaktion die Verwendung von besonders trockenem Lösungsmittel voraus, wurden die entsprechenden (aprotischen) Lösungsmittel durch Destillation über Natrium-, Natriumhydrid oder Calciumhydrid getrocknet. Umsetzungen mit Silber-Pentacyanocyclopentadienid unter Luftatmosphäre wurden mit Lösungsmitteln analytischer Qualität oder besser durchgeführt. Alle anderen Synthesen erfolgten, sofern nicht weiter erwähnt, mit Lösungsmitteln technischer Qualität.

5.1.1 Reagenzien

Aceton	≥ 99.5 %	Fluka
Aceton-d6	≥ 99 %	Deutero
Acetonitril	HPLC-grade ≥ 99.9 %	VWR
Acetonitril-d3	≥ 99	Deutero
Aluminiumoxid	-	VWR
Aluminiumchlorid	≥ 99.9 %	VWR
Amberlite® IR120 [H ⁺]	-	Merck
Ammoniumperoxodisulfat	98%	VWR
Argon	-	-
Bariumchlorid-Dihydrat	≥ 99.9 %	Sigma-Aldrich
Benzol	≥ 99.9 %, wasserfrei	Sigma-Aldrich
2,2'-Bipyridyl	≥ 98 %	Sigma-Aldrich
4,4'-Bipyridyl	≥ 98 %	Sigma-Aldrich
Bismuth(III)-chlorid	≥ 98 %	Sigma-Aldrich
Bis[(2-diphenylphosphino)phenyl]-ether	≥ 98 %	Sigma-Aldrich
Blei(II)-chlorid-dihydrat	≥ 99.9 %	VWR
Brom	≥ 99 %	Merck
n-Butanol	≥ 99.8 %	Sigma-Aldrich
Caesiumchlorid	≥ 99.9 %	Sigma-Aldrich
Calciumchlorid	≥ 99.9 %	VWR
Celite® Filter Cel	-	Fluka
Chloro-cyclopentadienyl-bis(triphospin)ruthenium(I)	≥ 99 %	Sigma-Aldrich
Chloroform	≥ 98 %	Merck
Chrom	≥ 99.9 %	VWR
Chrom(III)-chlorid-hexahydrat	≥ 99.9 %	VWR
Cobalt(II)-chlorid hexahydrat	≥ 99.8 %	Fluka
Cyanessigsäuremethylester	≥ 99.8 %	Alfa Aesar
Dichlormethan	≥ 99.5 %	Merck

Diethylether	≥ 99.5 %	VWR
Dimethoxyethan	≥ 99.5 %	Sigma-Aldrich
Dimethylformamid	≥ 99.9 %, wasserfrei	VWR
Dimethylsulfoxid	98%	VWR
Dimethylsulfoxid-d6	≥ 99	Deutero
Dioxan	≥ 99.5 %	Merck
Eisen(II)-chlorid	≥ 99.9 %, wasserfrei	VWR
Eisen(III)-chlorid	≥ 99.9 %, wasserfrei	VWR
Ethanol	≥ 99.5 %	VWR
Ethylacetat	≥ 99.5 %	VWR
Tetraethylammonium-tetrachloroaurat	≥ 98 %	Arbeitskreisbestand
n-Hexan	≥ 95 %	Merck
Iodwasserstoff	65%	VWR
Ammoniumhexachloroiridat	≥ 98 %	Merck
Kaliumbromid	≥ 98 %	VWR
Kaliumchlorid	≥ 99.9 %	Merck
Kaliumhydroxid	≥ 98 %	VWR
Kupfer	≥ 99.8	VWR
Kupfer(I)-chlorid	≥ 99.9 %	VWR
Kupfer(I)-bromid	≥ 99.9 %	VWR
Kupfer(I)-cyanid	≥ 97 %	VWR
Kupfer(II)-chlorid-dihydrat	≥ 99.9 %	Sigma-Aldrich
Lithiumchlorid	≥ 99.9 %	VWR
Magnesiumchlorid-hexahydrat	≥ 99.9 %	VWR
Magnesiumsulfat	≥ 98 %	VWR
Mangan(II)-chlorid-tetrahydrat	≥ 99.9 %	Sigma-Aldrich
Mercaptoessigsäure	≥ 98 %	Fluka
Methanol	≥ 99.9 %, wasserfrei	Alfa Aesar
Methanol-d4	≥ 99	Deutero
Molsieb, 3A	-	-
Molsieb, 4A	-	-
Natriumchlorid	≥ 99.9 %	VWR
Natriumcyanid	98%	VWR
Natriumhydrid	65%, Paraffin	Sigma-Aldrich
Natriumhydrogencarbonat	≥ 98 %	VWR
Natriumhydroxid	95%	VWR
Natriummethanolat	≥ 98 %	Alfa Aesar
Natriumnitrit	≥ 98 %	Merck
Nickel(II)-chlorid-hexahydrat	≥ 99.9 %	Sigma-Aldrich
Nitromethan	≥ 99.5 %	Alfa Aesar
Palladium(II)-chlorid	≥ 99.9 %	VWR
Palladium-Kohlenstoff-Katalysator	-	Arbeitskreisbestand
n-Pentan	≥ 95 %	Merck
Platin(IV)-chlorid	≥ 99.9 %	VWR
Phosphorpentoxid	98%	Fluka
Quecksilber(II)-chlorid	≥ 99.9 %	VWR
Quecksilber(II)-nitrat	≥ 99.9 %	VWR
Rhodium(III)-chlorid	≥ 99.9 %	VWR
Ruthenium(III)-chlorid	≥ 99.9 %	Sigma-Aldrich
Salpetersäure	60%	-
Salzsäure	35%	-
Schwefeldioxid (fl.)	-	-

Schwefelkohlenstoff	95 %	Sigma-Aldrich
Schwefelsäure	98%	-
Sicapent	-	Merck
Silbernitrat	98%	VWR
Silica	-	Sigma-Aldrich
Stickstoff	-	-
Strontiumchlorid-hexahydrat	≥ 99.9 %	Sigma-Aldrich
Tetrahydrofuran	≥ 99.5 %	VWR
Tetraethylammoniumbromid	98%	Alfa Aesar
Tetraethylammoniumchlorid	≥ 99.9 %, wasserfrei	Sigma-Aldrich
Toluol	≥ 99.5 %	VWR
Toluol-d8	≥ 99	Deutero
Wasser	-	-
Wasserstoff	-	-
Wasserstoffperoxid	30%	VWR
Zink(II)-chlorid-dihydrat	≥ 99.9 %	VWR
Zinn(II)-chlorid-dihydrat	≥ 99.9 %	VWR

5.2 Allgemeine Beschreibung der Arbeitstechniken

Die durchgeführten Umsetzungen erfolgten, sollte es in der Synthese erwähnt werden, aufgrund der Hydrolyseempfindlichkeit mancher Verbindungen teilweise unter Schutzgasatmosphäre. Umsetzungen mit den Silber(I)-Verbindungen der Polynitril-Liganden wurden außerdem unter Lichtausschluss durchgeführt. Die verwendeten Glasgeräte wurden vor der Nutzung dreimal mit Stickstoff sekuriert. Während der Reaktion wurde, sofern nicht anders erwähnt, Stickstoff aus der Hausleitung genutzt, für die spätere Lagerung und für Reaktionen bei Raumtemperatur und ohne Gasentwicklung wurde stattdessen Argon verwendet. Die Lösungsmittel wurden an einem handelsüblichen Rotationsverdampfer (*Rotavapor RE 11*), oder im Fall von hydrolyseempfindlichen Substanzen über eine Hochvakuum-Apparatur entfernt. Um das während der Umsetzungen von Silber(I)-pentacyanocyclopentadienid mit den entsprechenden Metallchloriden entstehende Silberchlorid komplett abzutrennen, wurden die methanolischen Lösungen der Metallverbindungen vor der kompletten Entfernung des Lösungsmittels ein zweites Mal filtriert. Hierfür wurden Spritzenfilter (*Merck 0.2 µm micropore, PTFE*) verwendet. Dann wurde die Lösung an einer Hochvakuumapparatur vom Lösungsmittel befreit, wobei die Vakuumpumpe durch eine Kühlfalle mit flüssigem Stickstoff vor Lösemitteldämpfen geschützt wurde.

Kristallisationsansätze erfolgten, sofern nicht anders erwähnt, unter Luftatmosphäre. Sie erfolgten über das langsame Eindampfen des Lösungsmittels bei Raumtemperatur bis zum Ausfallen des Feststoffs.

5.3 Verwendete Geräte

5.3.1 NMR-Spektren

Alle NMR-Messungen wurden in 5 mm Röhrchen durchgeführt. Die NMR-Spektren wurden an folgenden Geräten bei 25 °C aufgenommen:

JEOL Eclipse 270 NMR Spektrometer (^1H :270MHz, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$: 67,9MHz)

JEOL EX 400 NMR Spektrometer (^1H :400MHz, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$: 100MHz)

JEOL Eclipse 400 NMR Spektrometer (^1H :400MHz, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$: 100MHz)

Tieftemperaturmessungen bei -40 °C wurden nur an dem *JEOL* EX 400 NMR Spektrometer durchgeführt.

Chemische Verschiebungen werden, wenn möglich, in Bezug auf DMSO-d₆ (^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$), oder im Fall der ^{13}C -NMR-spektroskopischen Analysen der Komplexverbindungen, auf CD₃OD (^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$) als externen Standard, festgelegt durch Mestre Nova^[135] angegeben.

Festkörper-NMR-Messungen wurden an einem Bruker Advance III-500 (500 Mhz, 11.74 T) aufgenommen.

5.3.2 Infrarot-Spektroskopie

IR-Spektren wurden an einem *Perkin Elmer* Spectrum BX-FTIR Spektrometer, ausgestattet mit einem *Smiths* DURASAMPIIR-ATR Gerät, aufgenommen. Transmissionswerte werden qualitativ als „sehr stark“ (vs), „stark“ (s), „medium“ (m) und „schwach“ (w) beschrieben.

5.3.3 Röntgenstrukturanalyse

Die Kristallauswahl fand an einem *Leica* MZ6 mit Polarisierungseinheit statt. Die Tieftemperaturmessungen der Einkristall-Röntgendiffraktometrie wurden unter Stickstoffatmosphäre an einem *Oxford* Diffraction XCalibur 3 Diffraktometer mit Flächendetektion (MoK α -Strahlung, Graphitmonochromator oder Multilayer Röntgenoptik) durchgeführt. Die Datensammlung erfolgte unter Nutzung der CRYALIS CCD Software, die Datenreduktion wurde mit Hilfe der CRYALIS RED Software durchgeführt.^[136] Die Kristallstrukturen wurden über direkte Methoden mit SHELXS-97,^[137] SHELXT^[138], SUPERFLIP^[139] oder SIR-97,^[140] enthalten in dem Programm WinGX^[141], gelöst, mit SHELXL-97^[138] durch Differenz-Fourier-Rechnungen nach der Methode der kleinsten Fehlerrate gegen $F_o^2 - F_c^2$ verfeinert und mit PLATON^[142] überprüft.

Die Einzelheiten der durchgeführten Kristallstrukturbestimmungen sind im Anhang aufgeführt. Die dort zusammengefassten Gütewerte sind definiert als:

$$R(F) = \frac{\sum ||F_0| - |F_c||}{\sum |F_0|}$$

$$R_{int} = \frac{\sum |F_0^2 - \langle F_0 \rangle^2|}{\sum F_0^2}$$

$$wR(F^2) = \sqrt{\frac{\sum w(F_0^2 - F_c^2)^2}{\sum w(F_0^2)^2}}$$

$$S = \sqrt{\sum \frac{w(F_0^2 - F_c^2)^2}{N_{hkl} - N_{parameter}}}$$

Die Wichtungsfaktoren w und P sind wie folgt definiert:

$$w = \frac{1}{\sigma^2(f_0^2) + (xP)^2 + yP}$$

$$P = \frac{\max(F_0^2, 0) + 2F_c^2}{3}$$

Die Werte der Parameter x und y wurden gemäß SHELXL-97 so gewählt, dass die Varianz von $w(F_c^2 / F_0^2)$ über verschiedene, bezüglich ihrer Intensität geordnete Reflexgruppen möglichst gering ist.

Der Koeffizient U_{eq} ist definiert durch:

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

Die Abbildungen wurden mit Hilfe der Programme ORTEP^[141], Mercury^[143] und Topos^[144] erstellt. Berechnungen zu Porenvolumen erfolgten über PLATON^[142] unter dem Ausschluss nicht Lösungsmittelzugänglichen Leervolumens.

5.3.4 Massenspektrometrie

Die Massenspektren wurden unter Verwendung von DEI- und FAB-Methoden an einem JEOL MStation JMS 700 Massenspektrometer aufgenommen. In einigen Fällen wurde Matrix-unterstützte Laser-Desorption/Ionisation (MALDI) verwendet, die an einem Bruker Daltonics Autoflex II Flugzeit Massenspektrometer aufgenommen wurden. Als Matrix für Messungen mit FAB wurde Glycerin oder 3-Nitrobenzylalkohol (NBA) verwendet. Im Fall einer Messung über MALDI wurde eine Anthracen-Matrix verwendet. Falls ein Isotopenmuster mit mehreren Signalen auftrat, wurde das Signal der höchsten Intensität zur Bestimmung genutzt.

5.3.5 Elementaranalyse/ICP/AAS

Die C, H, N, S Elementaranalysen wurden in dem mikroanalytischen Labor der zentralen Analytik der Chemie und Pharmazie der LMU München an einem *Elementar* Vario EL-Gerät über Verbrennungsanalyse bestimmt.

Schwermetallanalytik über ICP/AAS erfolgte an einem Varian Vista RL-Gerät.

5.3.6 Pulverdiffraktometrie

Pulverdiffraktometrie erfolgte an einem CuPulver Diffraktometer, Stoe mit Tieftemperaturaufsatz.

5.4 Arbeitsvorschriften zur Synthese der Precursorverbindungen

5.4.1 Synthese von 2,3,5,6-Tetracyano-1,4-dithiin

Fein zermahlene NaCN (49.0 g, 49.00 g/mol, 1.0 mol) wird in Dimethylformamid (300 mL) gelöst und CS₂ (60.0 mL, 76.0 g, 76.14 g/mol, 1.0 mol) wird über den Zeitraum von 1 h langsam zugegeben. Die Lösung wird gerührt bis Kristallisation eintritt, worauf die schwarze, viskose Flüssigkeit mit H₂O in ein 4 L Becherglas gewaschen und das Volumen auf 2.5 L justiert wird. Das Gemisch wird 12 h gelagert und dann dekantiert. Ammoniumperoxodisulfat (228.0 g, 228.18 g/mol, 1.0 mol) wird in H₂O (500 mL) gelöst und über 1 h tropfenweise zugegeben. Das Gemisch wird danach 10 min gerührt, bis der Feststoff durch Filtration abgetrennt, mehrmals mit Wasser gewaschen und über P₄O₁₀ getrocknet wird.

Nach erfolgter Trocknung wird das Produkt zur weiteren Aufreinigung einer Extraktion in einem Soxhlet-Apparat über einen Zeitraum von 6 unterzogen. Als Extraktionsmittel dient CS₂, das nach erfolgter Extraktion durch Trocknen an Luft aus dem festen Rückstand entfernt wird. Das Produkt wird in heißem Toluol umkristallisiert (50 mL Toluol für je 1.0 g Produkt) und die Lösung wird *in vacuo* eingeeengt, bis ein Niederschlag erkennbar ist. Nachdem das Gemisch für 12 h bei 0 °C gelagert wurde, erhält man 2,3,5,6-Tetracyano-1,4-dithiin (27.43 g, 216.24 g/mol, 126.4 mmol, 50 %) in Form von farblosen Nadeln.

Analytik:

¹³C NMR (DMSO-d₆): δ = 112.4(-CN), 125.4(S-C(CN)=C).

MS: m/z (DEI+): 216.0 [M⁺].

EA (C₈N₄S₂): ber.: C 44.44, N 25.91, S 29.65; gef.: C 44.41, N 25.95, S 30.10, Lit. C 44.74, N 25.71, S 29.48.^[44a]

5.4.2 Synthese von Tetraethylammonium 1,2,3,4,5-Pentacyanocyclopentadienid

Dimethoxyethan (600 mL) wird in einem Kältebad auf -5 °C gekühlt und Natriumhydrid (60%, 5.0 g, 23.99 g/mol, ca. 0.125 mol) werden zugegeben. Die Lösung wird mit Cyanessigsäuremethylester (5.6 mL, 99.09 g/mol, 62.5 mmol) versetzt und gerührt, bis keine H₂-Entwicklung mehr eintritt. Dann wird 2,3,5,6-Tetracyano-1,4-dithiin (27.0 g, 216.24 g/mol, 0.125 mol) langsam zugegeben. Die Lösung wird für 2 h bei einer Temperatur von 25 °C gerührt und dann für 3 h auf 100 °C erhitzt. Das Lösungsmittel wird *in vacuo* entfernt und der dunkelbraune Rückstand wird mit H₂O (900 mL) versetzt.

Das Gemisch wird filtriert und mit Tetraethylammoniumbromid (13.1 g, 210.16 g/mol, 62.5 mmol) versetzt, für 30 min gerührt und erneut filtriert, um das Tetraethylammoniumsalz zu isolieren. Der Feststoff wird in konzentrierter Salpetersäure (250 mL) gelöst und filtriert. Das Produkt wird in Eiswasser ausgefällt, isoliert, erneut in konzentrierter Salpetersäure (150 mL) gelöst, filtriert und in Eiswasser präzipitiert. Der Feststoff wird in H₂O suspendiert, bis ein pH von 7 erreicht ist. Anschließend wird das Produkt für 2 d bei 70 °C getrocknet, um **1b** als weißen Feststoff (12.96 g, 40.4 mmol, 64 %) zu erhalten.

Analytik:

¹³C NMR (DMSO-d₆): δ = 113.01(C-CN), 101.72(Cp), 51.38(N-CH₂-C), 7.03(-CH₃), Lit. (DMSO-d₆, 125 MHz): δ = 113.0, 101.7, 51.4, 7.0.

MS: m/z (FAB+): 130.3 [C₈H₂₀N⁺]; (FAB-): 190.3 [C₁₀N₅⁻], 343.0 [Matrix + C₁₀N₅⁻], 381.5 [(2x191-H)].

EA (C₁₈H₂₀N₆): ber.: C 67.48, N 26.23, H 6.29; gef.: C 66.53, N 25.99, H 6.15, lit.: C 67.3, N 26.4, H 6.21. ^[37]

5.4.3 Synthese von Silber(I)-pentacyanocyclopentadienid

Tetraethylammonium 1,2,3,4,5-Pentacyanocyclopentadienid (12.96 g, 320.39 g/mol, 40.4 mmol) wird in Aceton (400 mL) gelöst und AgNO₃ (21.7 g, 169.87 g/mol, 126.7 mmol), gelöst in H₂O (80 mL) wird langsam zugegeben. Die Lösung wird 4 d bei 25 °C gerührt, bis der Feststoff durch Filtration isoliert wird. Das Produkt wird in heißem Toluol (10 mL Toluol für je 0.1 g Produkt) suspendiert und Acetonitril wird zugegeben, bis eine klare Lösung entsteht. Die Lösung wird *in vacuo* eingeeengt, bis ein Niederschlag aufritt, und für 1 d bei 0 °C gelagert. Der ausgefallene Feststoff wird durch Filtration isoliert, in Acetonitril gelöst und über Säulenchromatographie unter Verwendung von Silica-Gel weiter aufgereinigt. Reines [Ag(PCC)] (8.8 g, 29.53 mmol, 73 %) kann aus dem Eluat in Form eines weißen Pulvers durch Zugabe von Diethylether ausgefällt werden.

Analytik:

^{13}C NMR (DMSO-d₆): $\delta = 113.01(\text{C-CN}), 101.78(\text{Cp})$, Lit. (DMSO-d₆, 125 MHz): $\delta = 113.0, 101.7$; lit: 124.1, 113.1.^[63]

IR: ν (cm⁻¹) (rel. int.): 3695(w), 3598(w), 2840(w), 2767(s), 2633(w), 2349(w), 2297(m), 2245(vs), 2214(vs), 1726(w), 1629(m), 1584(w), 1463(vs), 1266(m), 1120(m), 1030(m), 958(m), 913(w), 871(m), 778(m), 736(m), 684(m); lit. ν (cm⁻¹) (rel. int.): 1622(m), 1575(m), 1485(s), 1463(s), 1407(m), 1361(m), 1181(w), 1159(w), 824(w), 624(w), 513(m), 495(m), 483(m), 472(m).^[63]

MS: m/z (FAB-): 190.3 [C₁₀N₅⁻], 343.0 [Matrix + C₁₀N₅⁻], 381.5 [H(Cp(CN)₅)₂]; (DEI+): 107.0 [Ag⁺], 190.1 [C₁₀N₅⁺], 297.0 [M⁺].

EA (AgC₁₀N₅): ber.: C 40.30, N 23.50, H 0.00; gef.: C 40.02, N 23.18, H 0.00; lit: C 34.94, N 20.59, H 1.25.^[63]

5.4.4 **Synthese von Dibromomalonsäuredinitril-Kaliumbromid-Komplex** **KBr[Br₂C(CN)₂]₄**

Malonsäuredinitril (99.0 g, 66.06 g/mol, 1.50 mol) und Kaliumbromid (75.0 g, 119.01 g/mol, 0.63 mol) werden in Wasser (900 mL) gelöst. Die Lösung wird mit einem Eisbad auf 7 °C gekühlt. Unter Rühren wird langsam Brom (160 mL, 3.12 mol) zugetropft (2.5 h). Die Lösung wird gerührt (2 h, Raumtemperatur). Der braune Niederschlag wird abfiltriert und mit kaltem Wasser (150 mL) gewaschen. Nach Trocknen *in vacuo* wird der Dibromomalonsäuredinitril-Kaliumbromid-Komplex (241.4 g, 1014.42 g/mol, 0.24 mol, 64.0 %) als braunes Pulver erhalten.

5.4.5 **Synthese von Tetracyanoethen**

KBr[Br₂C(CN)₂]₄ (241.4 g, 1014.42 g/mol, 0.24 mol) und Kupferpulver (95.1 g, 63.55 g/mol, 1.50 mol) werden in trockenem Benzol (850 mL) unter Rückfluss erhitzt (21 h, 90 °C). Filtration ergibt ein orangenes Filtrat. Der Rückstand wird in trockenem Benzol (280 mL) unter Rückfluss erhitzt (1 h, 90 °C). Die Lösung wird filtriert. Die Filtrate werden vereinigt, *in vacuo* eingeeengt und gekühlt (21 h, 5 °C). Filtration und Trocknung *in vacuo* gibt Tetracyanoethen (25.2 g, 128.09 g/mol, 0.20 mol, 83 %) als gelbes bis oranges Pulver, in dem einige Verunreinigungen enthalten zu sein scheinen.

Analytik:

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (DMSO-d₆): $\delta = 113.67, 111.95, 110.58, 101.89$; lit. (CDCl₃, 22.63 MHz): $\delta = 109.04, 107.84$.^[145]

5.4.6 **Synthese von 1,1,2,2-Tetracyanoethan**

Tetracyanoethen (7.0 g, 128.09 g/mol, 54.6 mmol) wird in Aceton (30 mL) gelöst. Die Lösung wird mit einem Eisbad gekühlt. Iodwasserstoffsäure (57 wt%, 127.91 g/mol, 27 mL) wird langsam unter Rühren dazugetropft. Die Lösung wird unter Eisbadkühlung gerührt (0.5 h). Der Niederschlag wird abfiltriert und mit kaltem Wasser (4×25 mL) gewaschen. Nach Trocknen *in vacuo* wird 1,1,2,2-Tetracyanoethan (5.6 g, 130.11 g/mol, 43.0 mmol, 78 %) als hellgelbes Pulver erhalten.

Analytik:

$^1\text{H NMR}$ (DMSO-d₆): $\delta = 4.44$ (s) (H-C).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (DMSO-d₆): $\delta = 113.64$ (CN), 25.25 (C-CN).

5.4.7 **Synthese von Natrium-1,1,2,3,4,4-Hexacyanobutendiid**

Natriumhydrid in Mineralöl (60 %, 6.00 g, 23.99 g/mol, ca. 150.1 mmol) wird in 1,2-Dimethoxyethan (60 mL) suspendiert. 1,1,2,2-Tetracyanoethan (9.4 g, 130.11 g/mol, 72.2 mmol) wird in 1,2-Dimethoxyethan gelöst. Die Natriumhydrid-Suspension wird mit einem Eisbad gekühlt. Unter Stickstoff als Schutzgas wird die 1,1,2,2-Tetracyanoethan-Lösung langsam dazugetropft und der gesamte Ansatz gerührt (2 h). Anschließend wird der Ansatz unter Reflux erhitzt (1 h, 90 °C). Die obere Mineralölphase wird verworfen. Die untere Phase wird mit Acetonitril (50 mL) gerührt und filtriert. Das Filtrat wird eingeeengt und *in vacuo* getrocknet. Nach Zugabe von Acetonitril (50 mL) wird unter Rückfluss erhitzt (90 °C, 2 h). Durch Zugabe von Diethylether (300 mL) fällt das Produkt aus. Durch Filtration und Trocknen *in vacuo* wird Natrium-1,1,2,3,4,4-Hexacyanobutendiid (8.99 g, 250.13 g/mol, 35.9 mmol, 99 %) als braunes Pulver erhalten.

Analytik:

MS: m/z (FAB+): 23.1 [Na⁺].

 m/z (FAB-): 204.2 [C₁₀N₆⁻], 227.1 [NaC₁₀N₆⁻].

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (DMSO-d₆): $\delta = 123.30$ (NC-C1), 118.96 (NC-C2), 106.59 (C1), 102.501 (C2).

5.4.8 **Synthese von 5-Diazo-1,2,3,4-tetracyanocyclopentadien**

Natrium-1,1,2,3,4,4-Hexacyanobutendiid (8.99 g, 250.13 g/mol, 35.9 mmol) wird zu konzentrierter Salzsäure (90 mL), die mit einem Eisbad gekühlt wird, langsam dazugegeben. Die Lösung wird gerührt (0.5 h). Eine Lösung aus Natriumnitrit (5.42 g, 68.99 g/mol, 78.6 mmol) in Wasser (7.5 mL) wird langsam über einen Zeitraum von 15 Minuten dazugetropft. Wasser wird zugegeben (90 mL). Der

Feststoff wird abfiltriert mit Wasser gewaschen und *in vacuo* getrocknet. Es wird 5-Diazo-1,2,3,4-tetracyanocyclopentadien (4.18 g, 192.14 g/mol, 21.8 mmol, 60 %) als braunes Pulver erhalten.

Analytik:

MS: m/z (DEI+): 164.1 [M⁺-N₂], 192.1 [M⁺].

EA(C₉N₆) : ber. 56.26, N 43.74; gef. C 56.23, N 44.02; lit: C 56.2, N 43.2.^[37]

5.4.9 **Synthese von 1-Amino-2,3,4,5,5-pentacyanocyclopentadien**

Natrium-1,1,2,3,4,4-Hexacyanobutendiid (8.10 g, 250.13 g/mol, 32.4 mmol) und IR Amberlite 120 (sauer) (20.20 g) werden in einer Lösung aus Diethylether (200 mL) und Wasser (6 mL) gerührt (0.5 h). Das IR Amberlite 120 wird abfiltriert. Die Lösung wird über Calciumchlorid getrocknet. Das Calciumchlorid wird abfiltriert und mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Aktivkohle gereinigt. Die Aktivkohle wird abfiltriert und mit Diethylether extrahiert. Die organischen Phasen werden vereinigt und das Lösungsmittel wird *in vacuo* entfernt. Es wird 1-Amino-2,3,4,5,5-pentacyanocyclopentadien (1.98 g, 206.17 g/mol, 9.6 mmol, 29 %) als braunes, feinkristallines Pulver erhalten.

Analytik:

MS: m/z (FAB-): 205.2 [[M-H]⁻].

¹³C{¹H} NMR (DMSO-d₆): δ = 161.47 (C1-NH₂), 136.35, 116.00, 115.71, 111.79 (CN), 111.15 (CN), 110.21 (CN), 107.57 (C5-CN), 95.73, 95.35, 79.10 (C2-CN), 71.07, 58.04, 41.68 (C5-CN)₂.

5.4.10 **Synthese von Tetraethylammonium 5-Amino-1,2,3,4-tetracyanocyclopentadienid (1a)**

Konzentrierte Salzsäure (10 mL) wird mit einem Eisbad gekühlt (5 °C). Langsam wird 1-Amino-2,3,4,5,5-pentacyanocyclopentadien (1.98 g, 206.17 g/mol, 9.6 mmol) dazugegeben. Eine Gasentwicklung ist zu beobachten. Der Ansatz wird unter Kühlung gerührt (15 min, 10-20 °C) bis die Gasentwicklung stoppt. Der Ansatz wird vorsichtig auf eine wässrige Lösung (100 mL) gegossen, die Eis und Natriumhydrogencarbonat (20 g) enthält. Die Lösung wird filtriert und das Filtrat mit Tetraethylammoniumbromid (4.02 g, 210.16 g/mol, 19.1 mmol) versetzt. Filtration und Trocknung *in vacuo* gibt Tetraethylammonium 5-Amino-1,2,3,4-tetracyanocyclopentadienid (1.67 g, 310.40 g/mol, 5.4 mmol, 56 %) als braunes Pulver.

Analytik:

MS: m/z (FAB+): 130.3 [NEt₄⁺].

m/z (FAB-): 180.2 [M⁻], 490.5 [NEt₄(C₅(CN)₄NH₂)⁻].

¹H NMR (DMSO-d₆): δ = 5.40 (s, 2H) (NH₂), 3.20 (q, J = 7.2 Hz, 9H) (CH₂), 1.16 (tt, J = 7.2 Hz, 2.0 Hz, 12H) (CH₃).

¹³C{¹H} NMR (DMSO-d₆): δ = 148.35 (C₅-NH₂), 116.42 (C₁-CN), 115.99 (C₂-CN), 95.14 (C₂), 79.92 (C₁),
51.38 (CH₂), 7.05 (CH₃).

5.4.11 Synthese von Silber(I)-5-amino-1,2,3,4-tetracyanocyclopentadienid (1l)

Tetraethylammonium 5-Amino-1,2,3,4-tetracyanocyclopentadienid (1.67 g, 310.40 g/mol, 5.4 mmol) wird in Aceton (55 mL) gelöst. Silbernitrat (2.76 g, 169.87 g/mol, 16.2 mmol) wird in Wasser (16 mL) gelöst und die Lösung wird zur anderen gegeben. Der Ansatz wird unter Lichtausschluss bei Raumtemperatur gerührt (2.5 d). Die Lösung wird eingeeengt, filtriert und der Rückstand mit Wasser gewaschen. Die Aufreinigung erfolgt mittels Säulenchromatografie: Stationäre Phase: Silica-Gel, mobile Phase: Acetonitril. Es wird Silber(I)-5-amino-1,2,3,4-tetracyanocyclopentadienid (0.64 g, 288.02 g/mol, 2.2 mmol, 40 %) als rotbraunes Pulver erhalten.

Analytik:

MS: m/z (FAB+): 23.0 [Na⁺], 107.1 [Ag⁺].

m/z (FAB-): 180.2 [M⁻].

¹H NMR (DMSO-d₆): δ = 5.40 (s, br, 2H) (NH₂).

¹³C{¹H} NMR (DMSO-d₆): δ = 148.37 (C₅-NH₂), 116.44 (C₁-CN), 115.99 (C₂-CN), 95.16 (C₂), 79.92 (C₁).

EA (AgC₉H₂N₅): ber.: C 37.53, N 24.32, H 0.70, Ag 37.45, gef.: C 38.32, N 23.73, H 1.34.

IR: ν (cm⁻¹) (rel. int.): 3342 (vw, br), 3143 (vw, br), 2227 (m), 2206 (vs), 1734 (vw), 1717 (vw), 1700 (vw), 1684 (vw), 1653 (vw), 1645 (vw), 1635 (vw), 1624 (vw), 1616 (vw), 1605 (vw), 1576 (vw), 1559 (vw), 1540 (vw), 1506 (m), 1492 (s), 1472 (s), 1440 (vw), 1377 (s), 1360 (vs), 1228 (w), 1217 (w), 1133 (w), 1039 (vw), 938 (w), 895 (m), 883 (w), 812 (w), 761 (vw), 728 (vw), 694 (w).

5.4.12 Synthese von Tetraethylammonium 1,2,3,4- Tetracyanocyclopentadienid (1b)

Zu einer Suspension von Cu(I)CN (0.50 g, 89.56 g/mol, 2.8 mmol) in Acetonitril (wasserfrei, 100 mL), die auf 80 °C erhitzt wurde, wird eine Lösung von Diazotetracyanocyclopentadien (0.96 g, 192.14 g/mol, 5.0 mmol) in Acetonitril (wasserfrei, 50 mL) über einen Zeitraum von 15 min unter Rückfluss zugetropft. Die Lösung wird abgekühlt und das Lösungsmittel wird entfernt, bevor 100 mL

Wasser zugegeben wird. Tetraethylammoniumbromid wird zugeführt und die Lösung wird für 10 min bei Raumtemperatur gerührt, bevor das braune Produkt (1.11 g, 295.38 g/mol, 75 %) durch Filtration isoliert wird.

Alternativ kann die Reaktion ebenfalls über die Zugabe von Kupfer(0)-Pulver oder Cu(II)Cl₂ in dem gleichen molaren Verhältnis erfolgen.

Analytik:

MS: m/z (FAB⁻): 165.4 [TCC⁻].

¹H NMR (100.16 MHz, +25 °C, d₆-DMSO), δ = 6.92(s), 3.18(s), 1.18(s).

¹³C{¹H} NMR (100.16 MHz, +25 °C, d₆-DMSO), δ = 124.65(s, C-H), 116.71(s, CN), 115.49(s, CN), 100.07(s, C-CN), 96.95(s, C-CN), 51.38(Et₄N), 7.03(Et₄N).

5.4.13 Synthese von Silber(I)-1,2,3,4-tetracyanocyclopentadienid (1j)

Tetraethylammonium 1,2,3,4-Tetracyanocyclopentadienid (40.4 mmol, 295.3 g/mol, 1.00 eq) wird in Methanol (100 mL) gelöst und Silbernitrat (14.46 g, 169.8 g/mol, 80.8 mmol, 2.00 eq) wird zugegeben. Der Ansatz wird unter Lichtausschluss bei Raumtemperatur gerührt (8 h). Das Lösungsmittel wird entfernt, bevor das Produkt mittels Säulenchromatografie (Silica, MeCN/Toluol 20/80) aufgereinigt wird. Es wird Silber(I)-5-amino-1,2,3,4-tetracyanocyclopentadienid (6.9 g, 62%) als farbloses Pulver erhalten.

Analytik:

MS: m/z (MALDI⁺): 165.4 [TCC⁺], 436.7 [Ag(TCC)₂⁺], 710.2 [Ag₂(TCC)₃⁺].

¹³C{¹H} NMR (100.16 MHz, +25 °C, d₆-DMSO), δ = 124.65(s, C-H), 116.71(s, CN), 115.49(s, CN), 100.07(s, C-CN), 96.95(s, C-CN).

¹H NMR (100.16 MHz, +25 °C, d₆-DMSO), δ = 6.94(s).

EA AgTCC, C 20.52, N 39.60, H 0.37, gef. C 20.50, N 39.77, H 0.63.

5.4.14 Synthese von Tetraethylammonium 1,1',2,2',3,3',4,4'-octacyanobicyclopentadiendiid (1g)

[Ru(Cp)(PPh₃)₃Cl] (30 mg, 726.19 g/mol, 0.0041 mmol) wird in wasserfreiem Acetonitril suspendiert und auf 0°C gekühlt. 5-Diazo-1,2,3,4-tetracyanocyclopentadien (2.0 g, 192.14 g/mol, 10.1 mmol), gelöst in wasserfreiem Acetonitril (50 mL) wird unter der Einleitung von trockenem Argon über einen Zeitraum von 2 h tropfenweise zugegeben. Nach Ablauf der Reaktion wird Wasser zugegeben und die

Lösung wird mit Et_4NBr (6.00 g, 210.1 g/mol, 28.8 mmol) versetzt. Der Feststoff aus Tetraethylammonium-1,1',2,2',3,3',4,4'-octacyano-dicyclopentadiendiid und $[\text{Ru}(\text{Cp})(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}]$ wird über Säulenchromatographie (MeCN/Toluol, 10:90) aufgereinigt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels lässt sich ein braunes Pulver (1.4g, 36%) erhalten.

Analytik:

MS: m/z (FAB+): 130.3 $[\text{Et}_4\text{N}^+]$.

m/z (FAB-): 328.3 $[\text{OCDC}^-]$, 458.5 $[(\text{Et}_4\text{N})\text{OCDC}^-]$.

5.4.15 **Synthese von Silber(I)- 1,1',2,2',3,3',4,4'-octacyanobicyclopentadiendiid (1m)**

Tetraethylammonium-1,1',2,2',3,3',4,4'-octacyano-dicyclopentadiendiid (2.2 mmol, 588.7 g/mol 1.00 eq) wird in Methanol (100 mL) gelöst und Silbernitrat (1.44 g, 169.8 g/mol, 8.8 mmol, 4.00 eq) wird zugegeben. Der Ansatz wird unter Lichtausschluss bei Raumtemperatur gerührt (8 h). Das Lösungsmittel wird entfernt, bevor das Produkt mittels Säulenchromatografie (Silica, MeCN/Toluol 10/90) aufgereinigt wird. Es wird Silber(I)-1,1',2,2',3,3',4,4'-octacyano-dicyclopentadiendiid (1.1 g, 77%) als braunes Pulver erhalten.

Analytik:

MS: m/z (MALDI-)= 328.1 $[\text{OCDC}^-]$, 435.2 $[\text{Ag}(\text{OCDC})]$.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100.16 MHz, +25 °C, d_6 -DMSO), δ = 127.92 (C1-C1), 115.15 (C2-CN), 114.52 (C3-CN), 99.84 (C3), 96.90 (C2).

EA $[\text{Ag}_2(\text{OCDC})] \cdot 0.35 \text{ MeOH} \cdot 0.05 \text{ H}_2\text{O}$: ber.: C 39.77, N 20.50, H 0.63; gef. C 39.63, N 20.15, H 0.27.

5.4.16 **Synthese von Tetraethylammonium 5-Chlor-1,2,3,4- tetracyanocyclopentadienid (1e)**

Kupfer-Pulver (0.57 g, 9.0 mmol) und Tetraethylammoniumchlorid (1.58 g, 165.71 g/mol, 9.5 mmol) werden in Acetonitril (wasserfrei, 30 mL) suspendiert und die Suspension wird unter Rückfluss erhitzt. 5-Diazo-1,2,3,4-tetracyanocyclopentadien (1.13 g, 192.14 g/mol, 5.9 mmol) wird in Acetonitril (wasserfrei, 20 mL) gelöst und die Lösung wird über 1 h zugegeben. Nach dem Abkühlen der Lösung wird Kupfer-Pulver über Filtration abgetrennt und das Lösungsmittel wird *in vacuo* entfernt. Man erhält das Produkt als braunes Pulver (1.73 g, 5.2 mmol, 89 %).

Analytik:

MS: m/z (FAB+): 130.2 [Et₄N⁺].

m/z (FAB-): 199.2 [CITCC].

¹³C{¹H} NMR (100.16 MHz, +25 °C, d₆-DMSO), δ = 123.91 (C5-Cl), 116.04 (C1-CN), 114.82 (C2-CN), 99.83 (C2), 96.27 (C1), 51.38(Et₄N), 7.03(Et₄N).

5.4.17 **Synthese von Tetraethylammonium 5-Brom-1,2,3,4- tetracyanocyclopentadienid (1f)**

Tetraethylammoniumbromid (10.10 g, 210.16 g/mol, 48.1 mmol) wird in Acetonitril (wasserfrei, 150 mL) suspendiert und die Suspension wird unter Rückfluss erhitzt. 5-Diazo-1,2,3,4-tetracyanocyclopentadien (3.00 g, 192.14 g/mol, 15.6 mmol) wird in Acetonitril (wasserfrei, 80 mL) gelöst und die Lösung wird über 1 h zugegeben. Nach dem Abkühlen der Lösung wird das Produkt als braunes Pulver (3.06 g, 8.2 mmol, 52 %) erhalten.

Analytik:

MS: m/z (FAB-): 243.1 [BrTCC⁻].

¹³C{¹H} NMR (100.16 MHz, +25 °C, d₆-DMSO), δ = 114.57 (C1-CN), 113.93 (C2-CN), 107.23 (C5-Br), 99.99 (C2), 98.33 (C1), 51.32 (Et₄N), 6.99 (Et₄N).

5.4.18 **Synthese von Tetraethylammonium-5-Nitro-1,2,3,4- tetracyanocyclopentadienid (1d)**

Eine Mischung von 5-Diazo-1,2,3,4-tetracyanocyclopentadien (4.0 g, 192.14 g/mol, 20.4 mmol) und Natriumnitrit (2.80 g, 68.99 g/mol, 40.5 mmol) wird in 100 mL Wasser für 30 min auf 80 °C erhitzt. Wenn 5-Diazo-1,2,3,4-tetracyanocyclopentadien in Lösung geht, kann eine Gasentwicklung von Stickstoff und nitrosen Gasen beobachtet werden. Zu der heißen Lösung wird Tetraethylammoniumbromid (8.0 g, 210.16 g/mol, 38.0 mmol) gegeben und das Tetraethylammoniumsalz des NTCC-Anions (3.5 g, 340.38 g/mol, 50 %) wird über Filtration isoliert und gewaschen.

Analytik:

MS: m/z (FAB-): 210.4 [NTCC⁻].

¹³C{¹H} NMR (DMSO-d₆): δ = 125.48 (C5-NO₂), 114.81 (C1-CN), 114.58 (C2-CN), 113.56 (C3-CN), 113.40 (C4-CN), 102.46 (C2), 101.80 (C1), 96.33 (C3, C4), 51.29 (Et₄N), 7.02 (Et₄N).

5.4.19 Synthese von Silber(I)-5-Nitro-1,2,3,4-tetracyanocyclopentadienid (1k)

Tetraethylammonium 5-Nitro-1,2,3,4-tetracyanocyclopentadienid (40.4 mmol, 340.3 g/mol 1.00 eq) wird in Methanol (100 mL) gelöst und Silbernitrat (14.46 g, 169.8 g/mol, 80.8 mmol, 2.00 eq) wird zugegeben. Der Ansatz wird unter Lichtausschluss bei Raumtemperatur gerührt (8 h). Das Lösungsmittel wird entfernt, bevor das Produkt mittels Säulenchromatografie (Silica, MeCN/Toluol 20/80) aufgereinigt wird. Es wird Silber(I)-5-amino-1,2,3,4-tetracyanocyclopentadienid (4.6 g, 318.00 g/mol, 16.0 mmol, 40 %) als gelbes Pulver erhalten.

Analytik:

MS: m/z (MALDI⁺): 210.4 [NTCC⁻], 526.8 [Ag(NTCC)₂⁻].

¹³C{¹H} NMR (100.16 MHz, +25 °C, d₆-DMSO), δ = 125.48(s), 114.81(s), 114.58(s), 113.56(s), 113.40(s), 102.46(s), 101.80(s), 96.33(s).

EA [Ag₄(NTCC)₄(MeCN)₄(toluol)], C 40.08, N 22.00, H 1.32, gef. C 39.14, N 22.37, H 1.29.

5.4.20 Synthese von Natrium-5-Methoxy-1,2,3,4-tetracyanocyclopentadienid (1h)

5-Diazo-1,2,3,4-tetracyanocyclopentadien (96 mg, 192.14 g/mol, 0.5 mmol, 1 eq.) und Natrium-methanolat (54 mg, 54.02 g/mol, 1.0 mmol, 2 eq.) werden bei -20 °C in flüssigem SO₂ gelöst und unter Argon und Rühren mit UV-Licht bestrahlt. Das verwendete SO₂ wird durch Einleiten über eine Trockensäule mit Calciumchlorid entwässert. Nach 8 h wird das SO₂ durch Erwärmen auf Raumtemperatur entfernt und das Produkt durch Lösen in Acetonitril (2 mL) aufgenommen. Entfernen des Lösungsmittels ergibt ein braunes Pulver (48 mg, 218.15 g/mol, 50 %).

Analytik:

MS: m/z (FAB⁻): 195.2 [5-methoxy-TCC⁻], 413.3 [Na(5-methoxy-TCC)₂⁻].

5.5 Arbeitsvorschriften zur Darstellung der Komplexverbindungen

5.5.1 Darstellung von Li(μ₃-PCC)(H₂O) (2a)

Zu einer Lösung aus AgPCC (149 mg, 298.01 g/mol, 0.5 mmol) in MeOH (30 mL) wird LiCl (21 mg, 42.39 g/mol, 0.5 mmol) gegeben. Die Lösung wird bei Raumtemperatur für 16 h gerührt und entstandenes AgCl wird über Filtration abgetrennt. Die Lösung wird auf ein Volumen von 1 mL eingeeengt, erneut filtriert und das Produkt wird durch Zugabe von DCM als gelbes Pulver präzipitiert. Man erhält eine Ausbeute von 81 mg (83 %).

Analytik:

MS: m/z (FAB+): 204.2 [$\text{Li}_2(\text{PCC})^+$].

m/z (FAB-): 190.2 [PCC^-], 387.3 [$\text{Li}(\text{PCC})_2^-$].

EA $\text{Li}(\text{PCC})(\text{H}_2\text{O})$: ber.: C 51.52, N 30.04, H 1.73, gef.: C 51.92, N 29.51, H 1.75.

5.5.2 Darstellung von $\text{Na}(\mu_4\text{-PCC})(\mu_2\text{-MeOH})$ (2b)

Zu einer Lösung aus AgPCC (149 mg, 298.01 g/mol, 0.50 mmol, 1.00 eq.) in MeOH (30 mL) wird NaCl (29 mg, 0.50 mmol, 1.00 eq.) gegeben. Die Lösung wird bei Raumtemperatur für 16 h gerührt und entstandenes AgCl wird über Filtration abgetrennt. Die Lösung wird auf ein Volumen von 1 mL eingeeengt, erneut filtriert und das Produkt wird durch Zugabe von DCM als farbloses Pulver präzipitiert. Man erhält eine Ausbeute von 85 mg (79%).

Analytik:

MS: m/z (FAB+): 236.2 [$\text{Na}_2(\text{PCC})^+$], 449.0 [$\text{Na}_3(\text{PCC})_2^+$].

m/z (FAB-): 190.3 [PCC^-], 403.3 [$\text{Na}(\text{PCC})_2^-$], 616.6 [$\text{Na}_2(\text{PCC})_3^-$].

EA $\text{Na}(\text{PCC})(\text{MeOH})_2$: ber.: C 51.99, N 25.26, H 2.91, gef. C 52.65, N 24.12, H 2.51.

IR (cm^{-1}): $\nu = 3444$ (w), 2774 (w), 2301 (w), 2246 (m), 2218 (s), 1699 (w), 1626 (w), 1467 (s), 1375 (w), 1213 (w), 1087 (w), 1015 (m), 685 (w).

5.5.3 Darstellung von $\text{K}(\mu_6\text{-PCC})$ (2c)

Zu einer Lösung aus AgPCC (149 mg, 298.01 g/mol, 0.5 mmol) in MeOH (30 mL) wird KCl (37 mg, 74.55 g/mol, 0.5 mmol) gegeben. Die Lösung wird bei Raumtemperatur für 16 h gerührt und entstandenes AgCl wird über Filtration abgetrennt. Die Lösung wird auf ein Volumen von 1 mL eingeeengt, erneut filtriert und das Produkt wird durch Zugabe von DCM als farbloses Pulver präzipitiert. Man erhält eine Ausbeute von 101 mg (90 %).

Analytik:

MS: m/z (FAB-): 190.2 [PCC^-], 387.3 [$\text{K}(\text{PCC})_2^-$], 648.9 [$\text{K}_2(\text{PCC})_3^-$].

EA $\text{K}(\text{PCC}) \cdot 0.2 \text{ MeOH}$: ber.: C 51.99, N 29.72, H 0.34, gef.: C 52.18, N 29.45, H 0.54.

IR (cm^{-1}): $\nu = 3605$ (m), 2298 (w), 2244 (s), 2219 (s), 1706 (m), 1621 (m), 1479 (m), 1469 (s), 1403 (m).

5.5.4 Darstellung von $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6 \cdot 2 \text{H}_2\text{O} \cdot 2 \text{PCC}$ (2d)

Zu einer Lösung aus AgPCC (149 mg, 298.01 g/mol, 0.5 mmol, 2.00 eq.) in MeOH (30 mL) wird $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (50.8 mg, 0.25 mmol, 1.00 eq) gegeben. Die Lösung wird bei Raumtemperatur für 16 h gerührt und entstandenes AgCl wird über Filtration abgetrennt. Die Lösung wird auf ein Volumen von 1 mL eingengt, erneut filtriert und das Produkt wird durch Zugabe von DCM als farbloses Pulver präzipitiert. Man erhält eine Ausbeute von 54 mg (43%).

Analytik:

MS: m/z (FAB⁻): 190.3 [PCC⁻], 594.7 [Mg(PCC)₃], 999.0 [Mg₂(PCC)₅].

EA Mg(PCC)₂ · 6 H₂O · MeOH, C 46.30, N 25.71, H 2.96, gef. C 46.68, N 25.82, H 2.64.

IR (cm⁻¹): ν = 3597 (m), 3381 (s), 2955 (w), 2772 (w), 2297 (w), 2246 (s), 2222 (s), 1655 (m), 1621 (m), 1475 (m), 1466 (s), 1403 (m), 1115 (w), 1018 (s).

5.5.5 Darstellung $\text{Ca}(\mu_3\text{-PCC})(\text{PCC})(\text{H}_2\text{O})_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (2e)

Zu einer Lösung aus AgPCC (149.0 mg, 298.01 g/mol, 0.50 mmol, 2.00 eq.) in MeOH (30 mL) wird CaCl_2 (27.7 mg, 0.25 mmol, 1.00 eq) gegeben. Die Lösung wird bei Raumtemperatur für 16 h gerührt und entstandenes AgCl wird über Filtration abgetrennt. Die Lösung wird auf ein Volumen von 1 mL eingengt, erneut filtriert und das Produkt wird durch Zugabe von DCM als farbloses Pulver präzipitiert. Man erhält eine Ausbeute von 67 mg (54%).

Analytik:

MS: m/z (FAB⁻): 190.3 [C₁₀N₅⁻], 611.8 [Ca(PCC)₃].

EA Ca(PCC)₂ · 6 H₂O, C 45.46, N 26.51, H 2.29, gef. C 45.60, N 26.31, H 2.07.

IR (cm⁻¹): ν = 3445 (w), 2222 (s), 1653 (m), 1635 (m), 1559 (w), 1540 (w), 1465 (m), 1387 (w), 1167 (w), 1012 (w).

5.5.6 Darstellung von $\text{Sr}_2(\text{PCC})_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O} \cdot \text{MeOH}$ (2f)

Zu einer Lösung aus AgPCC (149.0 mg, 298.01 g/mol, 0.50 mmol, 2.00 eq.) in MeOH (30 mL) wird $\text{SrCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (66.6 mg, 0.25 mmol, 1.00 eq) gegeben. Die Lösung wird bei Raumtemperatur für 16 h gerührt und entstandenes AgCl wird über Filtration abgetrennt. Die Lösung wird auf ein Volumen von 1 mL eingengt, erneut filtriert und das Produkt wird durch Zugabe von DCM als farbloses Pulver präzipitiert. Man erhält eine Ausbeute von 80 mg (61%).

Analytik:

MS: m/z (FAB⁻): 190.3 [C₁₀N₅⁻], 658.4 [Sr(PCC)₃⁻].

EA Sr(PCC)₂ · 2 H₂O · 0.5 MeOH, C 47.35, N 26.94, H 1.16, gef. C 47.87, N 26.82, H 0.93.

IR (cm⁻¹): ν = 3448 (m), 2221 (s), 1624 (m), 1465 (m).

5.5.7 Darstellung von Ba(PCC)₂ · 3 H₂O (2g)

Zu einer Lösung aus AgPCC (149.0 mg, 298.01 g/mol, 0.50 mmol, 2.00 eq.) in MeOH (30 mL) wird BaCl₂ · 2 H₂O (61.0 mg, 0.25 mmol, 1.00 eq) gegeben. Die Lösung wird bei Raumtemperatur für 16 h gerührt und entstandenes AgCl wird über Filtration abgetrennt. Die Lösung wird auf ein Volumen von 1 mL eingengt, erneut filtriert und das Produkt wird durch Zugabe von DCM als farbloses Pulver präzipitiert. Man erhält eine Ausbeute von 212 mg (64%).

Analytik:

MS: m/z (FAB⁻): 190.3 [C₁₀N₅⁻], 708.6 [Ba(PCC)₃⁻].

EA Ba(PCC)₂ · 3.5 H₂O, C 41.37, N 24.12, H 1.22, gef. C 41.54, N 23.80, H 1.23.

IR (cm⁻¹): ν = 3745 (w), 3480 (m), 2918 (w), 2773 (w), 2300 (w), 2219 (s), 1699 (w), 1653 (w), 1623 (m), 1559 (w), 1540 (w), 1465 (s), 1387 (w), 1214 (w), 1036 (m), 878 (w).

5.5.8 Darstellung von [Mn(PCC)₂] (2f)

Zu einer Lösung aus AgPCC (149 mg, 298.01 g/mol, 0.5 mmol, 2 eq.) in MeOH (30 mL) wird MnCl₂ · 4 H₂O (49 mg, 197.91 g/mol, 0.25 mmol) gegeben. Die Lösung wird bei Raumtemperatur für 16 h gerührt und entstandenes AgCl wird über Filtration abgetrennt. Die Lösung wird auf ein Volumen von 1 mL eingengt, erneut filtriert und das Produkt wird durch Zugabe von DCM als braunes Pulver präzipitiert. Man erhält eine Ausbeute von 410.6 mg (81%).

Analytik:

MS: m/z (FAB⁻): 190.3 [PCC⁻], 625.6 [Mn(PCC)₃⁻], 696.6 [Mn(PCC)₃(H₂O)₄⁻].

EA [Mn(PCC)₂(H₂O)₄] · MeOH, C 46.77, N 25.97, H 2.24, gef. C 47.02, N 25.81, H 2.25.

5.5.9 Darstellung von $[\text{Fe}(\text{PCC})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (2g)

Zu einer Lösung aus AgPCC (149 mg, 298.01 g/mol, 0.5 mmol, 2 eq.) in MeOH (30 mL) wird FeCl_2 (31 mg, 126.72 g/mol, 0.25 mmol) gegeben. Die Lösung wird bei Raumtemperatur für 16 h gerührt und entstandenes AgCl wird über Filtration abgetrennt. Die Lösung wird auf ein Volumen von 1 mL eingeeengt, erneut filtriert und das Produkt wird durch Zugabe von DCM als gelbes Pulver präzipitiert. Man erhält eine Ausbeute von 213.3 mg (42%).

Analytik:

MS: m/z (FAB⁻): 190.3 [PCC^-], 626.6 [$[\text{Fe}(\text{PCC})_3]^-$].

EA $[\text{Fe}(\text{PCC})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 5 \text{H}_2\text{O} \cdot \text{MeOH}$, C 40.02, N 22.22, H 3.52, gef. C 40.22, N 22.41, H 3.51.

5.5.10 Darstellung von $[\text{Fe}(\text{PCC})_3]$ (2h)

Zu einer Lösung aus AgPCC (179 mg, 298.01 g/mol, 0.6 mmol) in MeOH (30 mL) wird FeCl_3 (32 mg, 162.2 g/mol, 0.2 mmol) gegeben. Die Lösung wird bei Raumtemperatur für 16 h gerührt und entstandenes AgCl wird über Filtration abgetrennt. Die Lösung wird auf ein Volumen von 1 mL eingeeengt, erneut filtriert und das Produkt wird durch Zugabe von DCM als gelbes Pulver präzipitiert. Man erhält eine Ausbeute von 36 mg (27 %).

Analytik:

MS: m/z (FAB⁻): 190.3 [PCC^-], 626.6 [$[\text{Fe}(\text{PCC})_3]^-$].

5.5.11 Darstellung von $[\text{Ni}(\text{PCC})_2]$ (2h)

Zu einer Lösung aus AgPCC (149 mg, 298.01 g/mol, 0.5 mmol) in MeOH (30 mL) wird NiCl_2 (32.4 mg, 129.6 g/mol, 0.25 mmol) gegeben. Die Lösung wird bei Raumtemperatur für 16 h gerührt und entstandenes AgCl wird über Filtration abgetrennt. Die Lösung wird auf ein Volumen von 1 mL eingeeengt, erneut filtriert und das Produkt wird durch Zugabe von DCM als farbloses Pulver präzipitiert, oder durch Entfernen des Lösungsmittels als blaues Pulver erhalten. Man erhält eine Ausbeute von 53 mg (24 %) der farblosen Substanz.

Analytik:

MS: m/z (FAB⁻): 627.9 [$[\text{Ni}(\text{PCC})_3]^-$].

EA ($[\text{Ni}(\text{PCC})_2]$) · 1.8 MeOH · 0.22 Ni(OH)₂: ber.: C 50.64, N 27.09, H 1.49, Ni 13.84, gef.: C 50.47, N 26.94, H 1.62, Ni 15.24.

5.5.12 Darstellung von $[\text{Cu}_2(\text{PCC})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{MeCN})_4]$ (2i)

Zu einer Lösung aus AgPCC (298 mg, 298.01 g/mol, 1.0 mmol) in MeCN (30 mL) wird CuCl (99 mg, 98.99 g/mol, 1.0 mmol) gegeben. Die Lösung wird bei RF für 5 h gerührt und entstandenes AgCl wird über Filtration abgetrennt. Das Lösungsmittel wird entfernt und die Substanz wird in 1 mL MeOH gelöst, erneut filtriert und das Produkt wird durch Zugabe von DCM als farbloses Pulver präzipitiert. Man erhält eine Ausbeute von 388 mg (91 %).

Analytik:

MS: m/z (FAB-): 190.3 [PCC⁻], 443.1 [Cu(PCC)₂].

EA $[\text{Cu}_2(\text{PCC})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{MeCN})_4]$: ber.: C 48.77, N 28.44, H 2.05, gef.: C 48.85, N 27.84, H 1.99.

5.5.13 Darstellung von $[\text{Cu}(\text{PCC})_2(\text{MeOH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (2j)

Zu einer Lösung aus AgPCC (298 mg, 298.01 g/mol, 1.0 mmol) in MeOH (30 mL) wird CuCl₂ (67 mg, 134.4 g/mol, 0.5 mmol) gegeben. Die Lösung wird bei Raumtemperatur für 16 h gerührt und entstandenes AgCl wird über Filtration abgetrennt. Die Lösung wird auf ein Volumen von 1 mL eingeeengt, erneut filtriert und das Produkt wird durch entfernen des Lösungsmittels als grünes Pulver präzipitiert. Man erhält eine Ausbeute von 197 mg (89 %).

Analytik:

MS: m/z (FAB-): 190.3 [PCC⁻], 443.1 [Cu(PCC)₂].

EA $[\text{Cu}(\text{PCC})_2(\text{MeOH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$: ber.: C 50.24, N 26.63, H 1.92, gef.: C 50.06, N 26.03, H 1.89.

5.5.14 Darstellung von $[\text{Zn}(\text{PCC})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{MeOH}$ (2k)

Zu einer Lösung aus AgPCC (149 mg, 298.01 g/mol, 0.5 mmol) in MeOH (30 mL) wird ZnCl₂ (34.0 mg, 136.28 g/mol, 0.25 mmol) gegeben. Die Lösung wird bei Raumtemperatur für 16 h gerührt und entstandenes AgCl wird über Filtration abgetrennt. Die Lösung wird auf ein Volumen von 1 mL eingeeengt, erneut filtriert und das Produkt wird durch Zugabe von DCM als farbloses Pulver präzipitiert. Man erhält eine Ausbeute von 97 mg (88 %).

Analytik:

MS: m/z (FAB-): 190.3 [PCC⁻], 634.5 [Zn(PCC)₃].

EA [Zn(PCC)₂(H₂O)₄] · H₂O · MeOH: ber.: C 44.42, 24.67, H 2.49, gef.: C 44.05, N 23.42, H 2.26.

5.5.15 Darstellung von [Pb(PCC)₂(H₂O)₄] · 2 MeOH (2o)

Zu einer Lösung aus AgPCC (149 mg, 298.01 g/mol, 0.5 mmol) in MeOH (30 mL) wird PbCl₂ (69.5 mg, 278.1 g/mol, 0.25 mmol) gegeben. Die Lösung wird bei Raumtemperatur für 16 h gerührt und entstandenes AgCl wird über Filtration abgetrennt. Die Lösung wird auf ein Volumen von 1 mL eingeeengt, erneut filtriert und das Produkt wird durch Zugabe von DCM als farbloses Pulver präzipitiert. Man erhält eine Ausbeute von 116.7 mg (79 %).

Analytik:

MS: m/z (FAB-): 190.3 [PCC⁻].

EA Pb(PCC)₂(H₂O)₄] · 2 MeOH: ber.: C 35.63, N 18.80, H 2.45, gef.: C 35.22, N 18.84, H 2.01.

IR (cm⁻¹): ν = 2218 (s), 1653 (w), 1565 (w), 1437 (s), 1385 (w), 730 (w), 695 (w).

5.5.16 Darstellung von LiTCC (3a)

Zu einer Lösung aus AgTCCs (136 mg, 273.00 g/mol, 0.5 mmol) in MeOH (30 mL) wird LiCl (21 mg, 42.39 g/mol, 0.5 mmol) gegeben. Die Lösung wird bei Raumtemperatur für 16 h gerührt und entstandenes AgCl wird über Filtration abgetrennt. Die Lösung wird auf ein Volumen von 1 mL eingeeengt, erneut filtriert und das Produkt wird durch Zugabe von DCM als gelbes Pulver präzipitiert. Man erhält eine Ausbeute von 45 mg (52 %).

Analytik:

MS: m/z (FAB-): 165.5 [TCC], 337.4 [Li(TCC)₂].

¹³C{¹H} FK-NMR (100.16 MHz, +25 °C): δ = 126.32 (C5-H), 123.71 (C5-H), 120.04 (C5-H), 117.52 (C-CN), 115.95 (C-CN), 115.36 (C-CN), 113.49 (C-CN), 112.87 (C-CN), 112.30 (C-CN), 101.72 (C-CN), 101.34 (C-CN), 100.81 (C-CN), 100.15 (C-CN), 99.63 (C-CN), 98.66 (C-CN), 98.19 (C-CN), 96.19 (C-CN), 94.12 (C-CN).

EA Li(TCC) · 2 H₂O · 2 MeOH: ber.: C 48.45, N 20.58, H 4.81, gef.: C 48.54, N 20.58, H 4.81.

5.5.17 Darstellung von NaTCC (3b)

Zu einer Lösung aus AgTCC (136 mg, 273.00 g/mol, 0.5 mmol) in MeOH (30 mL) wird NaCl (29 mg, 58.44 g/mol, 0.5 mmol) gegeben. Die Lösung wird bei Raumtemperatur für 16 h gerührt und entstandenes AgCl wird über Filtration abgetrennt. Die Lösung wird auf ein Volumen von 1 mL eingeeengt, erneut filtriert und das Produkt wird durch Zugabe von DCM als farbloses Pulver präzipitiert. Man erhält eine Ausbeute von 83 mg (90%).

Analytik:

MS: m/z (FAB⁻): 165.1 [C₉N₄H⁻], 226.2 [Na₂(TCC)⁺], 353.2 [Na(TCC)₂⁻].

EA Na₂(TCC)₂ · H₂O, C 54.84, N 28.42, H 1.02, gef. C 54.44, N 28.15, H 1.14.

5.5.18 Darstellung von KTCC (3c)

Zu einer Lösung aus AgTCC (136 mg, 273.00 g/mol, 0.5 mmol) in MeOH (30 mL) wird KCl (37 mg, 74.55 g/mol, 0.5 mmol) gegeben. Die Lösung wird bei Raumtemperatur für 16 h gerührt und entstandenes AgCl wird über Filtration abgetrennt. Die Lösung wird auf ein Volumen von 1 mL eingeeengt, erneut filtriert und das Produkt wird durch Zugabe von Et₂O als farbloses Pulver präzipitiert. Man erhält eine Ausbeute von 97 mg (91 %).

Analytik:

MS: m/z (FAB⁺): 242.9 [K₂(TCC)⁺].

m/z (FAB⁻): 165.5 [TCC⁻].

¹H FK-NMR (DMSO-d₆): δ = 5.95 (s, br, H), 3.19 (H₂O).

¹³C{¹H} FK-NMR (100.16 MHz, +25 °C): δ = 127.50 (C5-H), 123.86 (C5-H), 121.51 (C5-H), 119.98 (C-CN), 119.10 (C-CN), 118.02 (C-CN), 117.06 (C-CN), 115.65 (C-CN), 114.95 (C-CN), 114.14 (C-CN), 100.00 (C-CN), 99.31 (C-CN), 98.38 (C-CN), 96.85 (C-CN), 96.63 (C-CN).

EA K(TCC) · 0.33 MeOH · H₂O: ber.: C 48.13, N 24.05, H 1.68, gef.: C 47.89, N 24.03, H 1.37.

5.5.19 Darstellung von Ca(μ₂-TCC)₂(H₂O)₄ · H₂O (3d)

Zu einer Lösung aus AgTCC (136 mg, 273.00 g/mol, 0.5 mmol) in MeOH (30 mL) wird CaCl₂ (27.7 mg, 110.98 g/mol, 0.25 mmol) gegeben. Die Lösung wird bei Raumtemperatur für 16 h gerührt und entstandenes AgCl wird über Filtration abgetrennt. Die Lösung wird auf ein Volumen von 1 mL

eingengt, erneut filtriert und das Produkt wird durch Zugabe von DCM als farbloses Pulver präzipitiert. Man erhält eine Ausbeute von 54 mg (46%).

Analytik:

MS: m/z (FAB⁻): 165.4 [C₉N₄H⁻], 535.3 [Ca(TCC)₃⁻]. m/z (FAB⁺): 205.1 [Ca(TCC)⁺].

¹H FK-NMR (500.00 MHz, +25 °C), δ = 6.06(s), 7.01(s).

¹³C {¹H} FK-NMR (125.72 MHz, +25 °C), δ = 95.36 (s, -C-CN), 96.13 (s, -C-CN), 97.10 (s, -C-CN), 103.37 (s, -C-CN), 113.58 (s, -CN), 114.44 (s, -CN), 115.63 (s, -CN), 116.47 (s, -CN), 129.81 (s, C-H).

EA Ca(TCC)₂ · 4 H₂O · MeOH, C 48.10, N 23.62, H 2.97, gef. C 48.36, N 23.55, H 2.82.

5.5.20 Darstellung von Sr(μ_2 -TCC)₂(H₂O)₄ · H₂O (3e)

Zu einer Lösung aus AgTCC (136 mg, 273.00 g/mol, 0.5 mmol) in MeOH (30 mL) wird SrCl₂ (66.6 mg, 158.53 g/mol, 0.25 mmol) gegeben. Die Lösung wird bei Raumtemperatur für 16 h gerührt und entstandenes AgCl wird über Filtration abgetrennt. Die Lösung wird auf ein Volumen von 1 mL eingengt, erneut filtriert und das Produkt wird durch Zugabe von DCM als farbloses Pulver präzipitiert. Man erhält eine Ausbeute von 50 mg (43%).

Analytik:

MS: m/z (MALDI⁻): 165.4 [C₉N₄H⁻]. m/z (FAB⁻): 165.4 [C₉N₄H⁻], 582.9 [Sr(TCC)₃⁻], m/z (FAB⁺): 253.0 [Sr(TCC)⁺]

EA Sr(TCC)₂ · 3 H₂O, C 45.81, N 23.74, H 1.71, gef. C 46.30, N 23.73, H 1.63.

5.5.21 Darstellung von Ba(μ_3 -TCC)₂(H₂O)₃ (3f)

Zu einer Lösung aus AgTCC (136 mg, 273.00 g/mol, 0.5 mmol) in MeOH (30 mL) wird BaCl₂ (52 mg, 208.23 g/mol, 0.25 mmol) gegeben. Die Lösung wird bei Raumtemperatur für 16 h gerührt und entstandenes AgCl wird über Filtration abgetrennt. Die Lösung wird auf ein Volumen von 1 mL eingengt, erneut filtriert und das Produkt wird durch Zugabe von DCM als farbloses Pulver präzipitiert. Man erhält eine Ausbeute von 77.15 mg (66%).

Analytik:

MS: m/z (FAB⁻): 165.4 [C₉N₄H⁻], 633.0 [Ba(TCC)₃⁻].

EA Ba(TCC)₂ · 2 H₂O * MeOH, C 42.60, N 20.92, H 1.88, gef. C 42.04, N 20.36, H 1.82.

5.5.22 Darstellung von $[\text{Mn}(\text{TCC})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ (3g)

Zu einer Lösung aus AgTCC (136 mg, 0.5 mmol, 2 eq.) in EtOH (30 mL) wird $\text{MnCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (49 mg, 197.91 g/mol, 0.25 mmol) gegeben. Die Lösung wird bei Raumtemperatur für 16 h gerührt und entstandenes AgCl wird über Filtration abgetrennt. Die Lösung wird auf ein Volumen von 1 mL eingeeengt, erneut filtriert und das Produkt wird durch Zugabe von DCM als braunes Pulver präzipitiert. Man erhält eine Ausbeute von 97 mg (85%).

Analytik:

MS: m/z (FAB⁻): 165.5 [TCC⁻], 549.7 [Mn(TCC)₃⁻].

EA [Mn(TCC)₂] · 2 H₂O · 2 EtOH: C 51.47, N 21.83, H 3.53, gef. C 51.56, N 21.54, H 2.90.

5.5.23 Darstellung von $[\text{Fe}(\text{TCC})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (3h)

Zu einer Lösung aus AgTCC (136 mg, 273.00 g/mol, 0.5 mmol) in MeOH (30 mL) wird FeCl₂ (31 mg, 126.72 g/mol, 0.25 mmol) gegeben. Die Lösung wird bei Raumtemperatur für 16 h gerührt und entstandenes AgCl wird über Filtration abgetrennt. Die Lösung wird auf ein Volumen von 1 mL eingeeengt, erneut filtriert und das Produkt wird durch Zugabe von DCM als gelbes Pulver präzipitiert. Man erhält eine Ausbeute von 89 mg (39%).

Analytik:

MS: m/z (MALDI⁻): 165.5 [TCC⁻], 550.5 [Fe(TCC)₃⁻].

EA [Fe(TCC)₂] · 3.35 MeOH: ber. C 51.97, N 22.71, H 3.15, gef. C 51.46, N 22.48, H 2.60.

5.5.24 Darstellung von $[\text{Fe}(\text{TCC})_3]$ (3i)

Zu einer Lösung aus AgTCC (164 mg, 273.00 g/mol, 0.6 mmol) in MeOH (30 mL) wird FeCl₃ (32 mg, 162.2 g/mol, 0.2 mmol) gegeben. Die Lösung wird bei Raumtemperatur für 16 h gerührt und entstandenes AgCl wird über Filtration abgetrennt. Die Lösung wird auf ein Volumen von 1 mL eingeeengt, erneut filtriert und das Produkt wird durch Zugabe von DCM als rotes Pulver präzipitiert. Man erhält eine Ausbeute von 16 mg (14 %).

Analytik:

MS: m/z (MALDI⁻): 165.5 [TCC⁻], 550.5 [Fe(TCC)₃⁻].

EA $[\text{Fe}_{0.9}(\text{TCC})_2] \cdot 3 \text{H}_2\text{O} \cdot 1.8 \text{MeOH}$: ber.: C 48.30, N 22.80, H 3.10, gef.: C 48.17, N 22.71, H 2.51.

5.5.25 Darstellung von $[\text{Co}(\text{TCC})_2]$ (3j)

Zu einer Lösung aus AgTCC (136 mg, 273.00 g/mol, 0.5 mmol) in MeOH (30 mL) wird CoCl_2 (32 mg, 129.83 g/mol, 0.25 mmol) gegeben. Die Lösung wird bei Raumtemperatur für 16 h gerührt und entstandenes AgCl wird über Filtration abgetrennt. Die Lösung wird auf ein Volumen von 1 mL eingeeengt, erneut filtriert und das Produkt wird durch Zugabe von DCM als rotes Pulver präzipitiert. Man erhält eine Ausbeute von 94 mg (82%).

Analytik:

MS: m/z (MALDI⁻): 165.4 [TCC⁻].

EA $[\text{Co}(\text{TCC})_2] \cdot 2 \text{MeOH} \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$, C 51.90, N 24.20, H 2.40, Co 12.70, gef. C 52.06, N 24.22, H 2.27, Co 13.80.

5.5.26 Darstellung von $[\text{Ni}(\text{TCC})_2]$ (3k)

Zu einer Lösung aus AgTCC (136 mg, 273.00 g/mol, 0.5 mmol) in MeOH (30 mL) wird NiCl_2 (32.4 mg, 129.6 g/mol, 0.25 mmol) gegeben. Die Lösung wird bei Raumtemperatur für 16 h gerührt und entstandenes AgCl wird über Filtration abgetrennt. Die Lösung wird auf ein Volumen von 1 mL eingeeengt, erneut filtriert und das Produkt wird durch Zugabe von DCM als farbloses Pulver präzipitiert. Man erhält eine Ausbeute von 30 mg (31 %).

Analytik:

MS: m/z (FAB⁻): 165.4 [TCC⁻].

EA $[\text{Ni}(\text{TCC})_2] \cdot 2.4 \text{MeOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$: ber.: C 50.64, N 23.40, H 2.83, gef.: C 50.40, N 23.05, H 3.04.

5.5.27 Darstellung von $[\text{Cu}(\text{TCC})_2(\text{MeOH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (3l)

Zu einer Lösung aus AgTCC (136 mg, 273.00 g/mol, 0.5 mmol) in MeOH (30 mL) wird CuCl_2 (33 mg, 134.45 g/mol, 0.25 mmol) gegeben. Die Lösung wird bei Raumtemperatur für 16 h gerührt und entstandenes AgCl wird über Filtration abgetrennt. Die Lösung wird auf ein Volumen von 1 mL eingeeengt, erneut filtriert und das Produkt wird durch Zugabe von DCM als gelbes Pulver präzipitiert. Man erhält eine Ausbeute von 68 mg (69 %).

Analytik:

MS: m/z (MALDI): 165.4 [TCC⁻], 393.1 [Cu(TCC)₂]⁻, 620.7 [Cu₂(TCC)₃]⁻.

EA [Cu(TCC)₂] · H₂O · 2 MeOH, C 50.47, N 23.55, H 2.54, Cu 13.35, gef. C 51.23, N 23.72, H 2.26, Cu 14.20.

5.5.28 Darstellung von [Zn(TCC)₂(H₂O)₄] (3m)

Zu einer Lösung aus AgTCC (136 mg, 273.00 g/mol, 0.5 mmol) in MeOH (30 mL) wird ZnCl₂ (34.0 mg, 136.28 g/mol, 0.25 mmol) gegeben. Die Lösung wird bei Raumtemperatur für 16 h gerührt und entstandenes AgCl wird über Filtration abgetrennt. Die Lösung wird auf ein Volumen von 1 mL eingeeengt, erneut filtriert und das Produkt wird durch Zugabe von DCM als farbloses Pulver präzipitiert. Man erhält eine Ausbeute von 100 mg (86%).

Analytik:

MS: m/z (MALDI): 165.4 [TCC⁻].

EA [Zn(TCC)₂] · H₂O · 2 MeOH, C 50.28, N 23.45, H 2.53, Zn 13.69, gef. C 49.45, N 22.76, H 2.41, Zn 14.25.

5.5.29 Darstellung von [Sn(TCC)₂] (3n)

Zu einer Lösung aus AgTCC (136 mg, 273.00 g/mol, 0.5 mmol) in MeOH (30 mL) wird SnCl₂ · 2 H₂O (56.41 mg, 225.64 g/mol, 0.25 mmol) gegeben. Die Lösung wird bei Raumtemperatur für 16 h gerührt und entstandenes AgCl wird über Filtration abgetrennt. Die Lösung wird auf ein Volumen von 1 mL eingeeengt, erneut filtriert und das Produkt wird durch Zugabe von DCM als braunes Pulver präzipitiert. Man erhält eine Ausbeute von 102 mg (91 %).

Analytik:

MS: m/z (MALDI): 165.4 [TCC⁻], 449.0 [Sn(TCC)₂]⁻.

EA [Sn(TCC)₂] · 3 H₂O · 3 MeOH, C 42.34, N 20.20, H 3.07, Sn 19.02, gef. C 42.49, N 19.35, H 2.58, Sn 19.15.

5.5.30 Darstellung von Na(μ₄-NTCC)(μ₂-H₂O)₂ (4a)

Zu einer Lösung aus AgNTCC (159 mg, 318 g/mol 0.50 mmol) in MeOH (30 mL) wird NaCl (29 mg, 58.44 g/mol, 0.5 mmol) gegeben. Die Lösung wird bei Raumtemperatur für 16 h gerührt und entstandenes AgCl wird über Filtration abgetrennt. Die Lösung wird auf ein Volumen von 1 mL

eingengt, erneut filtriert und das Produkt wird durch Zugabe von DCM als gelbes Pulver präzipitiert. Man erhält eine Ausbeute von 78 mg (84%).

Analytik:

MS: m/z (FAB⁻): 210.1 [NTCC⁻].

m/z (FAB⁺): 257.1 [Na₂(NTCC)⁺].

EA Na(NTCC) · 0.1 MeOH · 1.25 H₂O, C 41.55, N 26.92, H 1.16, gef. C 42.22, N 27.18, H 1.22.

5.5.31 Darstellung von [Fe(NTCC)₃] (4b)

Zu einer Lösung aus AgNTCC (191 mg, 318.00 g/mol, 0.6 mmol) in MeOH (30 mL) wird FeCl₃ (32 mg, 162.2 g/mol, 0.2 mmol) gegeben. Die Lösung wird bei Raumtemperatur für 16 h gerührt und entstandenes AgCl wird über Filtration abgetrennt. Die Lösung wird auf ein Volumen von 1 mL eingengt, erneut filtriert und das Produkt wird durch Zugabe von DCM als rotes Pulver präzipitiert. Man erhält eine Ausbeute von 28 mg (21 %).

Analytik:

MS: m/z (FAB⁻): 210.2 [NTCC⁻], 686.5 [Fe(NTCC)₃].

5.5.32 Darstellung von [Co(NTCC)₂] (4c)

Zu einer Lösung aus AgNTCC (159 mg, 318 g/mol 0.50 mmol) in MeOH (30 mL) wird CoCl₂ (32 mg, 129.83 g/mol, 0.25 mmol) gegeben. Die Lösung wird bei Raumtemperatur für 16 h gerührt und entstandenes AgCl wird über Filtration abgetrennt. Die Lösung wird auf ein Volumen von 1 mL eingengt, erneut filtriert und das Produkt wird durch Zugabe von DCM als braunes Pulver präzipitiert. Man erhält eine Ausbeute von 44 mg (81%).

Analytik:

MS: m/z (FAB⁻): 210.2 [NTCC⁻], 689.5 [Co(NTCC)₂].

EA [Co(NTCC)₂] · 2 H₂O · 3 MeOH, C 41.26, N 22.91, H 2.64, gef. C 40.94, N 23.15, H 2.52.

5.5.33 Darstellung von [Cu(NTCC)₂] (4d)

Zu einer Lösung aus AgNTCC (159 mg, 318 g/mol 0.50 mmol) in MeOH (30 mL) wird CuCl₂ (33 mg, 134.45 g/mol, 0.25 mmol) gegeben. Die Lösung wird bei Raumtemperatur für 16 h gerührt und entstandenes AgCl wird über Filtration abgetrennt. Die Lösung wird auf ein Volumen von 1 mL eingeeengt, erneut filtriert und das Produkt wird durch Zugabe von DCM als braunes Pulver präzipitiert. Man erhält eine Ausbeute von 59 mg (49 %).

Analytik:

MS: m/z (FAB⁻): 210.3 [NTCC⁻], 483.1 [Cu(NTCC)₂].

EA [Cu(NTCC)] · 2.5 MeOH · 4.6 H₂O: ber.: C 38.07, N 21.66, H 2.99, gef.: C 37.82, N 21.93, H 3.26.

5.5.34 Darstellung von Na₂(ATCC)₂(H₂O)₈ (5a)

Zu einer Lösung aus AgATCC (144 mg, 288.01 g/mol, 0.50 mmol) in MeOH (30 mL) wird NaCl (29 mg, 58.44 g/mol, 0.5 mmol) gegeben. Die Lösung wird bei Raumtemperatur für 16 h gerührt und entstandenes AgCl wird über Filtration abgetrennt. Die Lösung wird auf ein Volumen von 1 mL eingeeengt, erneut filtriert und das Produkt wird durch Zugabe von DCM als farbloses Pulver präzipitiert. Man erhält eine Ausbeute von 85 mg (84%).

Analytik:

MS: m/z (FAB⁻): 180.3 [ATCC⁻], 383.5 [Na(ATCC)₂].

EA Na(ATCC) · 4 H₂O, C 35.42, N 22.95, H 2.64, gef. C 34.91, N 22.29, H 1.74.

5.5.35 Darstellung von [Mn(ATCC)₂] (5b)

Zu einer Lösung aus AgATCC (144 mg, 288.01 g/mol, 0.50 mmol) in MeOH (30 mL) wird MnCl₂ · 4 H₂O (49 mg, 197.91 g/mol, 0.25 mmol) gegeben. Die Lösung wird bei Raumtemperatur für 16 h gerührt und entstandenes AgCl wird über Filtration abgetrennt. Die Lösung wird auf ein Volumen von 1 mL eingeeengt, erneut filtriert und das Produkt wird durch Zugabe von DCM als gelbes Pulver präzipitiert. Man erhält eine Ausbeute von 101 mg (83%).

Analytik:

MS: m/z (FAB⁻): 180.1 [ATCC⁻].

EA [Mn(ATCC)₂] · 4 H₂O · 0.5 MeOH: ber. C 44.15, N 27.83, H 2.80, Mn 10.92, gef. C 44.52, N 27.78, H 2.70, Mn 11.21.

5.5.36 Darstellung von [Fe(ATCC)₂] (5c)

Zu einer Lösung aus AgATCC (144 mg, 288.01 g/mol, 0.50 mmol) in MeOH (30 mL) wird FeCl₂ (31 mg, 126.72 g/mol, 0.25 mmol) gegeben. Die Lösung wird bei Raumtemperatur für 16 h gerührt und entstandenes AgCl wird über Filtration abgetrennt. Die Lösung wird auf ein Volumen von 1 mL eingeeengt, erneut filtriert und das Produkt wird durch Zugabe von DCM als rotes Pulver präzipitiert. Man erhält eine Ausbeute von 70 mg (69 %).

Analytik:

MS: m/z (FAB⁻): 180.1 [ATCC].

EA [Fe(ATCC)₂] · 0.45 MeOH · 3.75 H₂O: ber.: C 44.94, N 28.12, H 2.69, gef.: C 44.49, N 28.15, H 2.64.

5.5.37 Darstellung von [Fe(ATCC)₃] (5d)

Zu einer Lösung aus AgATCC (173 mg, 288.01 g/mol, 0.6 mmol) in MeOH (30 mL) wird FeCl₃ (32 mg, 162.2 g/mol, 0.2 mmol) gegeben. Die Lösung wird bei Raumtemperatur für 16 h gerührt und entstandenes AgCl wird über Filtration abgetrennt. Die Lösung wird auf ein Volumen von 1 mL eingeeengt, erneut filtriert und das Produkt wird durch Zugabe von DCM als rotes Pulver präzipitiert. Man erhält eine Ausbeute von 40 mg (34 %).

Analytik:

MS: m/z (FAB⁻): 180.1 [ATCC].

EA [Fe(ATCC)₃] · 6 H₂O: ber.: C 46.04, N 29.58, H 2.83, gef.: C 46.26, N 29.74, H 2.50.

5.5.38 Darstellung von [Co(ATCC)₂] (5e)

Zu einer Lösung aus AgATCC (144 mg, 288.01 g/mol, 0.50 mmol) in MeOH (30 mL) wird CoCl₂ (32 mg, 129.83 g/mol, 0.25 mmol) gegeben. Die Lösung wird bei Raumtemperatur für 16 h gerührt und entstandenes AgCl wird über Filtration abgetrennt. Die Lösung wird auf ein Volumen von 1 mL eingeeengt, erneut filtriert und das Produkt wird durch Zugabe von DCM als gelbes Pulver präzipitiert. Man erhält eine Ausbeute von 80 mg (77 %).

Analytik:

MS: m/z (FAB-): 180.4 [ATCC⁻].

EA [Co(ATCC)₂] · 1.55 MeOH · 2.9 H₂O: ber.: C 45.00, N 26.80, H 3.12, Co 11.30, gef.: C 45.11, N 26.79, H 3.03, Co 11.33.

5.5.39 Darstellung von [Ni(ATCC)₂] (5f)

Zu einer Lösung aus AgATCC (144 mg, 288.01 g/mol, 0.50 mmol) in MeOH (30 mL) wird NiCl₂ (32.4 mg, 129.6 g/mol, 0.25 mmol) gegeben. Die Lösung wird bei Raumtemperatur für 16 h gerührt und entstandenes AgCl wird über Filtration abgetrennt. Die Lösung wird auf ein Volumen von 1 mL eingeeengt, erneut filtriert und das Produkt wird durch Zugabe von DCM als gelbes Pulver präzipitiert. Man erhält eine Ausbeute von 27 mg (26 %).

Analytik:

MS: m/z (FAB-): 180.4 [ATCC⁻].

EA [Ni(ATCC)₂] · 2 H₂O · 2 MeOH: ber. C 46.85, N 28.76, H 2.48, Ni 12.05, gef. C 46.99, N 29.26, H 2.45, Ni 12.39.

5.5.40 Darstellung von [Cu(ATCC)] (5g)

Zu einer Lösung aus AgATCC (288 mg, 288.01 g/mol, 1.0 mmol) in MeOH (30 mL) wird CuCl (99 mg, 98.99 g/mol, 1.0 mmol) gegeben. Die Lösung wird bei Raumtemperatur für 16 h gerührt und entstandenes AgCl wird über Filtration abgetrennt. Die Lösung wird auf ein Volumen von 1 mL eingeeengt, erneut filtriert und das Produkt wird durch Zugabe von DCM als braunes Pulver präzipitiert. Man erhält eine Ausbeute von 110 mg (91 %).

Analytik:

MS: m/z (FAB-): 180.4 [ATCC⁻], 277.4 [Cu(ATCC-OH)(OH)⁻].

EA [Cu₂(ATCC)] · 1.55 MeOH: ber.: C 35.50, N 19.62, H 2.32, gef.: C 35.98, N 20.10, H 1.94.

5.5.41 Darstellung von [Cu(ATCC)₂] (5h)

Zu einer Lösung aus AgATCC (144 mg, 288.01 g/mol, 0.50 mmol) in MeOH (30 mL) wird CuCl₂ (33 mg, 134.45 g/mol, 0.25 mmol) gegeben. Die Lösung wird bei Raumtemperatur für 16 h gerührt und entstandenes AgCl wird über Filtration abgetrennt. Die Lösung wird auf ein Volumen von 1 mL

eingengt, erneut filtriert und das Produkt wird durch Zugabe von DCM als rotbraunes Pulver präzipitiert. Man erhält eine Ausbeute von 103 mg (98 %).

Analytik:

MS: m/z (FAB-): 180.4 [ATCC⁻], 361.4 [(ATCC)₂-H⁺], 542.6 [(ATCC)₃-H⁺].

5.5.42 Darstellung von [Zn(ATCC)₂] (5i)

Zu einer Lösung aus AgATCC (144 mg, 288.01 g/mol, 0.50 mmol) in MeOH (30 mL) wird ZnCl₂ (34.0 mg, 136.28 g/mol, 0.25 mmol) gegeben. Die Lösung wird bei Raumtemperatur für 16 h gerührt und entstandenes AgCl wird über Filtration abgetrennt. Die Lösung wird auf ein Volumen von 1 mL eingengt, erneut filtriert und das Produkt wird durch Zugabe von DCM als gelbes Pulver präzipitiert. Man erhält eine Ausbeute von 90 mg (85 %).

Analytik:

MS: m/z (FAB-): 180.3 [ATCC⁻].

EA [Zn(ATCC)₂] · 3 H₂O · MeOH: ber. C 44.59, N 27.37, H 2.76, Zn 12.78, gef. C 43.73, N 27.42, H 2.72, Zn 12.83.

5.6 Arbeitsvorschriften zur Darstellung der Komplexverbindungen unter Verwendung von 2,2'- und 4,4'-Bipyridyl als Coliganden

5.6.1 Darstellung von [Ag(PCC)(bipy)] (6h)

[Ag(PCC)] (149.0 mg, 298.01 g/mol, 0.5 mmol) wird in MeOH gelöst und 4,4'-Bipyridyl (78 mg, 156.10 g/mol, 0.5 mol) wird zugegeben. Die Lösung wird 2 h gerührt, bevor das Lösungsmittel auf 1 mL eingengt und das Produkt als gelbes Pulver über die Zugabe von DCM präzipitiert wird. Man erhält eine Ausbeute von 226 mg (99 %).

Analytik:

MS: m/z (FAB+): 157.0 [bipy⁺].

m/z (FAB-): 190.3 [PCC⁻].

EA (AgC₂₂N₇H₈): ber.: C 52.89, N 21.59, H 1.78, gef.: C 51.10, N 20.94, H 2.31.

5.6.2 Darstellung von Li(PCC)(bipy) (6a)

Li(PCC)(H₂O) (108 mg, 215.10 g/mol, 0.5 mmol) wird in MeOH gelöst und 4,4'-Bipyridyl (78 mg, 156.10 g/mol, 0.5 mol) wird zugegeben. Die Lösung wird 2 h gerührt, bevor das Lösungsmittel auf 1 mL eingeeengt und das Produkt als gelbes Pulver über die Zugabe von DCM präzipitiert wird. Man erhält eine Ausbeute von 193 mg (91 %).

Analytik:

MS: m/z (FAB+): 157.0 [bipy⁺].

m/z (FAB-): 190.3 [PCC⁻].

EA Li(PCC) · bipy · 4 H₂O: ber. C 59.98, N 24.07, H 3.46, gef. C 60.12, N 24.67, H 3.81.

5.6.3 Darstellung von Na(μ₂-PCC)(μ₂-bipy)(H₂O)(EtOH) (6b)

Na(μ₄-PCC)(μ₂-MeOH) (122 mg, 245.17 g/mol, 0.5 mmol) wird in EtOH gelöst und 4,4'-Bipyridyl (78 mg, 156.10 g/mol, 0.5 mol) wird zugegeben. Die Lösung wird 2 h gerührt, bevor das Lösungsmittel auf 1 mL eingeeengt und das Produkt als gelbes Pulver über die Zugabe von DCM präzipitiert wird. Man erhält eine Ausbeute von 200 mg (96 %).

Analytik:

MS: m/z (FAB+): 157.0 [bipy⁺].

m/z (FAB-): 190.3 [PCC⁻].

EA Na(PCC) · bipy · 3 H₂O: ber. C 56.74, N 23.16, H 3.33, gef. C 56.29, N 23.47, H 3.42.

5.6.4 Darstellung von K(μ₂-PCC)(μ₂-H₂O)₂ · 2 bipy (6c)

K(μ₆-PCC) (115 mg, 229.24 g/mol, 0.25 mmol) wird in MeOH gelöst und 4,4'-Bipyridyl (78 mg, 156.10 g/mol, 0.5 mol) wird zugegeben. Die Lösung wird 2 h gerührt, bevor das Lösungsmittel auf 1 mL eingeeengt und das Produkt als gelbes Pulver über die Zugabe von DCM präzipitiert wird. Man erhält eine Ausbeute von 141 mg (98 %).

Analytik:

MS: m/z (FAB+): 157.0 [bipy⁺].

m/z (FAB-): 190.3 [PCC⁻].

EA K(PCC) · 2 bipy · 3 H₂O · MeOH: ber. C 53.49, N 20.79, H 3.85, gef. C 54.01, N 20.99, H 4.10.

5.6.5 Darstellung von Mg(bipy)₂(H₂O)₄ · 2 PCC · BuOH (6d)

Mg(H₂O)₆ · 2 H₂O · 2 PCC (137 mg, 548.71 g/mol, 0.25 mmol) wird in BuOH gelöst und 4,4'-Bipyridyl (78 mg, 156.10 g/mol, 0.5 mol) wird zugegeben. Die Lösung wird 2 h gerührt, bevor das Lösungsmittel auf 1 mL eingeengt und das Produkt als gelbes Pulver über die Zugabe von DCM präzipitiert wird. Man erhält eine Ausbeute von 192 mg (89 %).

Analytik:

MS: m/z (FAB+): 157.0 [bipy⁺].

m/z (FAB-): 190.3 [PCC⁻].

EA Mg(PCC)₂ · bipy · 7 H₂O: ber. C 56.99, N 23.26, H 3.59, gef. C 57.53, N 24.21, H 3.89.

5.6.6 Darstellung von Ca(bipy)₂(H₂O)₄ · bipy · 2 PCC (6e)

Ca(μ₃-PCC)(PCC)(H₂O)₅ · H₂O (132 mg, 528.45 g/mol, 0.25 mmol) wird in MeOH gelöst und 4,4'-Bipyridyl (117 mg, 156.10 g/mol, 0.75 mol) wird zugegeben. Die Lösung wird 2 h gerührt, bevor das Lösungsmittel auf 1 mL eingeengt und das Produkt als gelbes Pulver über die Zugabe von DCM präzipitiert wird. Man erhält eine Ausbeute von 211 mg (88 %).

Analytik:

MS: m/z (FAB+): 157.0 [bipy⁺].

m/z (FAB-): 190.3 [PCC⁻].

EA Ca(PCC)₂ · 2.35 bipy · 5 H₂O: ber. C 58.85, N 23.43, H 3.37, gef. C 59.84, N 23.57, H 3.02.

5.6.7 Darstellung von Sr(MeOH)₈ · 2PCC · 3 4,4'-bipy (6f1, 6f2)

Sr₂(PCC)₄ · 4 H₂O · MeOH (128 mg, 1039.91 g/mol, 0.125 mmol) wird in MeOH gelöst und 4,4'-Bipyridyl (117 mg, 156.10 g/mol, 0.75 mol) wird zugegeben. Die Lösung wird 2 h gerührt, bevor das Lösungsmittel auf 1 mL eingeengt und das Produkt als gelbes Pulver über die Zugabe von DCM präzipitiert wird. Man erhält eine Ausbeute von 277 mg (93 %).

Analytik:

MS: m/z (FAB+): 157.0 [bipy⁺].

m/z (FAB-): 190.3 [PCC⁻].

EA Sr(PCC)₂ · 3 bipy · 7 MeOH · H₂O: ber. C 58.08, N 19.01, H 4.62, gef. C 58.71, N 19.23, H 4.50.

5.6.8 Darstellung von Ba₂(H₂O)₄(BuOH)₃(μ₂-PCC)₂(μ₂-PCC)_{2/2}(PCC)(bipy)₃ · (bipy)_{1.5} (6g)

Ba(PCC)₂ · 2 H₂O (138.41 mg, 553.64 g/mol, 0.25 mmol) wird in BuOH gelöst und 4,4'-Bipyridyl (175 mg, 156.10 g/mol, 1.125 mol) wird zugegeben. Die Lösung wird 2 h gerührt, bevor das Lösungsmittel auf 1 mL eingeengt und das Produkt als gelbes Pulver über die Zugabe von DCM präzipitiert wird. Man erhält eine Ausbeute von 337 mg (89 %).

Analytik:

MS: m/z (FAB+): 157.0 [bipy⁺].

m/z (FAB-): 190.3 [PCC⁻].

5.6.9 Darstellung von [Mn(bipy)₂(H₂O)₄] · 2 PCC · BuOH (6i)

[Mn(PCC)₂] · 4 H₂O · MeOH (126 mg, 507.28 g/mol, 0.25 mmol) wird in BuOH gelöst und 4,4'-Bipyridyl (78 mg, 156.10 g/mol, 0.5 mol) wird zugegeben. Die Lösung wird 2 h gerührt, bevor das Lösungsmittel auf 1 mL eingeengt und das Produkt als gelbes Pulver über die Zugabe von DCM präzipitiert wird. Man erhält eine Ausbeute von 165 mg (74 %).

Analytik:

MS: m/z (FAB+): 157.0 [bipy⁺].

m/z (FAB-): 190.3 [PCC⁻].

EA Mn(PCC)₂ · 2 bipy · 0.3 MeOH · 7.75 H₂O: ber. C 53.97, N 21.87, H 3.68, gef. C 53.67, N 22.17, H 3.98.

5.6.10 Darstellung von [Fe(2,2'-bipy)₃] · 2 PCC (6j)

Ausgehend von der Summenformel [Fe(PCC)₂(H₂O)₄] · 3 H₂O (127 mg, 508.19 g/mol, 0.25 mmol) wird die Substanz in MeOH gelöst und 2,2'-Bipyridyl (117 mg, 156.10 g/mol, 0.75 mol) wird zugegeben.

Die Lösung wird 2 h gerührt, bevor das Lösungsmittel entfernt und das gelbe Produkt wird mit Wasser und kaltem DCM gewaschen. Man erhält eine Ausbeute von 178 mg (79 %).

Analytik:

MS: m/z (FAB+): 157.0 [bipy⁺].

m/z (FAB-): 190.3 [PCC⁻].

EA Fe(PCC)₂ · 3 bipy · 2 H₂O: ber. C 63.84, N 23.82, H 3.00, gef. C 63.61, N 23.87, H 3.02.

5.6.11 Darstellung von [Cu(2,2'-bipy)(POP)(PCC)(H₂O)] (6k)

[Cu(PCC)(MeCN)₄] (86 mg, x g/mol, 0.125 mmol) wird in DCM gelöst und Bis(2-(diphenylphosphino)phenyl)-ether (134 mg, 538.57 g/mol, 0.25 mmol) wird zugegeben. Die Lösung wird 2 h gerührt, bevor 2,2'-Bipyridyl (39 mg, 156.10 g/mol, 0.25 mmol), gelöst in 10 mL DCM, zugegeben wird. Die Lösung wird weitere 4 h bei RT gerührt, bevor das Lösungsmittel entfernt und das Produkt als gelbes Pulver über Filtration isoliert und mit kaltem Wasser gewaschen wird. Man erhält eine Ausbeute von 51 mg (89 %).

Analytik:

MS: m/z (FAB+): 157.0 [bipy⁺].

m/z (FAB-): 190.3 [PCC⁻].

EA [Cu(PCC)] · POP · bipy · H₂O: ber. C 69.60, N 10.15, H 3.96, gef. C 69.29, N 10.37, H 3.97.

5.7 Fehlgeschlagene Umsetzungen und Charakterisierungen

5.7.1 Umsetzung von AgPCC mit RuCl₃ · 3 H₂O

Zu einer Lösung aus AgPCC (149 mg, 298.1 g/mol, 0.5 mmol) in MeOH (30 mL) wird RuCl₃ · 3 H₂O (130 mg, 261.48 g/mol, 0.5 mmol) gegeben. Die Lösung wird bei Raumtemperatur für 16 h gerührt und entstandenes AgCl wird über Filtration abgetrennt. Das schwarze Produkt kann nur schwer durch Präzipitation isoliert werden und ergibt nach einer Charakterisierung Anzeichen einer Zersetzung und große Mengen an nicht umgesetztem RuCl₃.

5.7.2 Umsetzung von AgPCC mit [Pd(acac)Cl]

Aufgrund des unlöslichen Palladium(II)-chlorids wird Acetoaceton als Hilfsligand verwendet, um nach Nolan *et al.*^[146] einen [Pd(acac)Cl]-Komplex zu erzeugen, der in Folge mit AgPCC umgesetzt wird. Zu einer Lösung aus AgPCC (149 mg, 298.1 g/mol, 0.5 mmol) in MeOH (30 mL) wird [Pd(acac)Cl] (121 mg, 241.99 g/mol, 0.5 mmol) gegeben. Die Lösung wird bei Raumtemperatur für 16 h gerührt. Nach Ablauf der Reaktionsdauer können die Edukte der Reaktion isoliert werden.

5.7.3 Umsetzung von AgPCC mit (NH₄)₂IrCl₆

Zu einer Lösung aus AgPCC (149 mg, 298.1 g/mol, 1.5 mmol) in MeOH (30 mL) wird (NH₄)₂IrCl₆ (110 mg, 441.01 g/mol, 0.25 mmol) gegeben. Die Lösung wird bei Raumtemperatur für 16 h gerührt. Nach Ablauf der Reaktionsdauer können die Edukte der Reaktion isoliert werden.

5.7.4 Umsetzung von AgPCC mit NEt₄[AuCl₄]

Zu einer Lösung aus AgPCC (149 mg, 298.1 g/mol, 1.0 mmol) in MeOH (30 mL) wird NEt₄[AuCl₄] (117 mg, 469.03 g/mol, 0.25 mmol) gegeben. Die Lösung wird bei Raumtemperatur für 16 h gerührt. Nach Ablauf der Reaktionsdauer können die Edukte der Reaktion isoliert werden.

5.7.5 Umsetzung von AgPCC mit Hg₂Cl₂

Zu einer Lösung aus AgPCC (149 mg, 298.1 g/mol, 0.5 mmol) in MeOH (30 mL) wird Hg₂Cl₂ (236.0 mg, 472.09 g/mol, 0.5 mmol) gegeben. Die Lösung wird bei Raumtemperatur für 16 h gerührt. Man erhält eine unlösliche, gelbe, gelartige Substanz neben entstandenem AgCl, die nicht weiter charakterisiert werden kann.

5.7.6 Umsetzung von AgTCC mit CuCl

Zu einer Lösung aus AgTCC (273 mg, 273.00 g/mol, 1.0 mmol) in einer Mischung aus MeOH (30 mL) und Et₂O wird CuCl (99 mg, 98.99 g/mol, 1.0 mmol) gegeben. Die Lösung wird bei Raumtemperatur für 16 h gerührt. Man erhält einen grünen Feststoff, bei dessen Charakterisierung eine Zersetzung des Liganden festgestellt wird.

5.7.7 Umsetzung von RhCl_3 mit AgPCC

Zu einer Lösung aus AgPCC (179 mg, 298.01 g/mol, 0.6 mmol) in MeOH (30 mL) wird RhCl_3 (42 mg, 209.26 g/mol, 0.2 mmol) gegeben. Die Lösung wird bei Raumtemperatur für 16 h gerührt und entstandenes AgCl wird über Filtration abgetrennt. Die Lösung wird auf ein Volumen von 1 mL eingeeengt, erneut filtriert und das Produkt wird durch Zugabe von DCM als gelbes Pulver präzipitiert. Eine massenspektrometrische Untersuchung zeigte lediglich das Signal des Liganden und eine Elementaranalyse ließ sich nur mit hohen Abweichungen auf eine Summenformel von $[\text{Rh}(\text{PCC})_2(\text{Cl})(\text{H}_2\text{O})_4(\text{MeOH})]$ beziehen.

5.7.8 Umsetzung von BiCl_3 mit AgPCC

Zu einer Lösung aus AgPCC (179 mg, 298.01 g/mol, 0.6 mmol) in MeOH (30 mL) wird BiCl_3 (63 mg, 315.34 g/mol, 0.2 mmol) gegeben. Die Lösung wird bei Raumtemperatur für 16 h gerührt und entstandenes AgCl wird über Filtration abgetrennt. Die Lösung wird auf ein Volumen von 1 mL eingeeengt, erneut filtriert und das Produkt wird durch Entfernen des Lösungsmittels als braune Kristalle erhalten. Eine Einkristallstrukturanalyse identifizierte die Kristalle als $(\text{NH}_4)(\text{PCC})$.

5.7.9 Umsetzung von $[\text{Co}(\text{PCC})_2(\text{H}_2\text{O})_3(\text{MeOH})]$ mit 4,4'-Bipyridyl

$[\text{Co}(\text{PCC})_2(\text{H}_2\text{O})_3(\text{MeOH})]$ (75 mg, 525.30 g/mol, 0.13 mmol) wird in MeOH gelöst und 4,4'-Bipyridyl (21.5 mg, 156.10 g/mol, 0.13 mol) wird zugegeben. Die Lösung wird 2 h gerührt, bevor das Produkt als farbloses, unlösliches Pulver isoliert wird. Eine weitere Charakterisierung der Substanz ist aufgrund seiner Unlöslichkeit in den meisten verwendeten Lösungsmitteln, zusammen mit dem inhärenten Paramagnetismus des ^{59}Co -Kerns nur über Elementaranalytik möglich.

5.7.10 Umsetzung von $[\text{Ni}(\text{PCC})_2(\text{MeOH})(\text{H}_2\text{O})_2]$ mit 4,4'-Bipyridyl

$[\text{Ni}(\text{PCC})_2(\text{MeOH})(\text{H}_2\text{O})_2]$ (66 mg, 507.05 g/mol, 0.13 mmol) wird in MeOH gelöst und 4,4'-Bipyridyl (21.5 mg, 156.10 g/mol, 0.13 mol) wird zugegeben. Die Lösung wird 2 h gerührt, bevor das Produkt als farbloses, unlösliches Pulver isoliert wird. Eine weitere Charakterisierung der Substanz ist aufgrund unpassender Elementaranalytik und seiner Unlöslichkeit in den meisten verwendeten Lösungsmitteln, zusammen mit dem inhärenten Paramagnetismus des ^{64}Ni -Kerns nicht möglich.

5.7.11 Umsetzung von $[\text{Cu}(\text{PCC})_2(\text{MeOH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ mit 4,4'-Bipyridyl

$[\text{Cu}(\text{PCC})_2(\text{MeOH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (65 mg, 525.93 g/mol, 0.12 mmol) wird in MeOH gelöst und 4,4'-Bipyridyl (19.2 mg, 156.10 g/mol, 0.12 mol) wird zugegeben. Die Lösung wird 2 h gerührt, bevor das Produkt als blaues, unlösliches Pulver isoliert wird. Eine weitere Charakterisierung der Substanz ist aufgrund stark abweichender Elementaranalytik und seiner Unlöslichkeit in allen verwendeten Lösungsmitteln, zusammen mit dem inhärenten Paramagnetismus des Kupfer(II)-Kerns nicht möglich.

5.7.12 Umsetzung von $[\text{Zn}(\text{PCC})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{MeOH}$ mit 4,4'-Bipyridyl

$[\text{Zn}(\text{PCC})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{MeOH}$ (74 mg, 567.78 g/mol, 0.13 mmol) wird in MeOH gelöst und 4,4'-Bipyridyl (21.5 mg, 156.10 g/mol, 0.13 mol) wird zugegeben. Die Lösung wird 2 h gerührt, bevor das Produkt als blaues, unlösliches Pulver isoliert wird. Die Substanz ist komplett unlöslich und lässt sich lediglich über eine unstimmige Elementaranalytik charakterisieren.

5.7.13 Umsetzung von $[\text{Co}(\text{TCC})_2(\text{MeOH})_2]$ mit 4,4'-Bipyridyl

$[\text{Co}(\text{TCC})_2(\text{MeOH})_2]$ (59 mg, 453.28 g/mol, 0.13 mmol) wird in MeOH gelöst und 4,4'-Bipyridyl (21.5 mg, 156.10 g/mol, 0.13 mol) wird zugegeben. Die Lösung wird 2 h gerührt, bevor das Produkt als farbloses, unlösliches Pulver isoliert wird. Eine weitere Charakterisierung der Substanz ist aufgrund seiner Unlöslichkeit in den meisten verwendeten Lösungsmitteln, zusammen mit dem inhärenten Paramagnetismus des $^{59}\text{Cobalt}$ -Kerns nur über Elementaranalytik möglich.

5.7.14 Umsetzung von $[\text{Ni}(\text{TCC})_2(\text{MeOH})_3(\text{H}_2\text{O})]$ mit 4,4'-Bipyridyl

$[\text{Ni}(\text{TCC})_2(\text{MeOH})_3(\text{H}_2\text{O})]$ (65 mg, 503.10 g/mol, 0.13 mmol) wird in MeOH gelöst und 4,4'-Bipyridyl (21.5 mg, 156.10 g/mol, 0.13 mol) wird zugegeben. Die Lösung wird 2 h gerührt, bevor das Produkt als farbloses, unlösliches Pulver isoliert wird. Eine weitere Charakterisierung der Substanz ist aufgrund seiner Unlöslichkeit in den meisten verwendeten Lösungsmitteln, zusammen mit dem inhärenten Paramagnetismus des $^{61}\text{Nickel}$ -Kerns nur über Elementaranalytik möglich.

5.7.15 Umsetzung von $[\text{Cu}(\text{TCC})_2(\text{MeOH})_2(\text{H}_2\text{O})]$ mit 4,4'-Bipyridyl

$[\text{Cu}(\text{TCC})_2(\text{MeOH})_2(\text{H}_2\text{O})]$ (62 mg, 475.91 g/mol, 0.13 mmol) wird in MeOH gelöst und 4,4'-Bipyridyl (21.5 mg, 156.10 g/mol, 0.13 mol) wird zugegeben. Die Lösung wird 2 h gerührt, bevor das Produkt als gelbes, unlösliches Pulver isoliert wird. Eine weitere Charakterisierung der Substanz ist aufgrund

stark abweichender Elementaranalytik und seiner Unlöslichkeit in allen verwendeten Lösungsmitteln, zusammen mit dem inhärenten Paramagnetismus des Kupfer(II)-Kerns nicht möglich.

5.7.16 Umsetzung von $[\text{Mn}(\text{PCC})_2] \cdot 4 \text{H}_2\text{O} \cdot \text{MeOH}$ mit 2,2'-Bipyridyl

$[\text{Mn}(\text{PCC})_2] \cdot 4 \text{H}_2\text{O} \cdot \text{MeOH}$ (66 mg, 507.28 g/mol, 0.13 mmol) wird in MeOH gelöst und 2,2'-Bipyridyl 21.5 mg, 156.10 g/mol, 0.13 mol) wird zugegeben. Die Lösung wird 2 h gerührt, bevor das Lösungsmittel entfernt und mit Wasser gewaschen wird. Die erhaltene gelbe Substanz lässt sich nicht mit einer logischen Summenformel in Einklang bringen, was höchstwahrscheinlich das Ergebnis einer nicht weiter auftrennbaren Mischverbindung ist. Eine Aufreinigung über Säulenchromatographie führt zu Verunreinigungen mit Natrium.

5.7.17 Umsetzung von $[\text{Fe}(\text{PCC})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ mit 4,4'-Bipyridyl

$[\text{Fe}(\text{PCC})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (66 mg, 508.19 g/mol, 0.13 mmol) wird in MeOH gelöst und 4,4'-Bipyridyl (21.5 mg, 156.10 g/mol, 0.13 mol) wird zugegeben. Die Lösung wird 2 h gerührt, bevor das Lösungsmittel entfernt und mit Wasser gewaschen wird. Die erhaltene rote Substanz lässt sich nicht mit einer logischen Summenformel in Einklang bringen, was höchstwahrscheinlich das Ergebnis einer nicht weiter auftrennbaren Mischverbindung ist. Eine Aufreinigung über Säulenchromatographie führt zu Verunreinigungen mit Natrium.

5.7.18 Umsetzung von $[\text{Ni}(\text{PCC})_2(\text{MeOH})(\text{H}_2\text{O})_2]$ mit 2,2'-Bipyridyl

$[\text{Ni}(\text{PCC})_2(\text{MeOH})(\text{H}_2\text{O})_2]$ (66 mg, 507.05 g/mol, 0.13 mmol) wird in MeOH gelöst und 2,2'-Bipyridyl (21.5 mg, 156.10 g/mol, 0.13 mol) wird zugegeben. Die Lösung wird 2 h gerührt, bevor das Lösungsmittel entfernt und mit Wasser gewaschen wird. Die erhaltene farblose Substanz lässt sich nicht mit einer logischen Summenformel in Einklang bringen, was höchstwahrscheinlich das Ergebnis einer nicht weiter auftrennbaren Mischverbindung ist. Eine Aufreinigung über Säulenchromatographie führt zu Verunreinigungen mit Natrium.

5.7.19 Umsetzung von $[\text{Co}(\text{PCC})_2(\text{H}_2\text{O})_3(\text{MeOH})]$ mit 2,2'-Bipyridyl

$[\text{Co}(\text{PCC})_2(\text{H}_2\text{O})_3(\text{MeOH})]$ (68 mg, 525.30 g/mol, 0.13 mmol) wird in MeOH gelöst und 2,2'-Bipyridyl (21.5 mg, 156.10 g/mol, 0.13 mol) wird zugegeben. Die Lösung wird 2 h gerührt, bevor das Lösungsmittel entfernt und mit Wasser gewaschen wird. Die erhaltene gelbe Substanz lässt sich nicht mit einer logischen Summenformel in Einklang bringen, was höchstwahrscheinlich das Ergebnis einer nicht weiter auftrennbaren Mischverbindung ist. Eine Aufreinigung über Säulenchromatographie führt zu Verunreinigungen mit Natrium.

5.7.20 Umsetzung von $[\text{Zn}(\text{PCC})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{MeOH}$ mit 2,2'-Bipyridyl

$[\text{Zn}(\text{PCC})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{MeOH}$ (74 mg, 567.78 g/mol, 0.13 mmol) wird in MeOH gelöst und 2,2'-Bipyridyl (21.5 mg, 156.10 g/mol, 0.13 mol) wird zugegeben. Die Lösung wird 2 h gerührt, bevor das Lösungsmittel entfernt und mit Wasser gewaschen wird. Die erhaltene farblose Substanz lässt sich nicht mit einer logischen Summenformel in Einklang bringen, was höchstwahrscheinlich das Ergebnis einer nicht weiter auftrennbaren Mischverbindung ist. Eine Aufreinigung über Säulenchromatographie führt zu Verunreinigungen mit Natrium.

5.7.21 Umsetzung von $[\text{Fe}(\text{PCC})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ mit 2,2'-Bipyridyl

$[\text{Fe}(\text{PCC})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (66 mg, 508.19 g/mol, 0.13 mmol) wird in MeOH gelöst und 2,2'-Bipyridyl und 4,4'-Bipyridyl (je 21.5 mg, 156.10 g/mol, 0.13 mol) wird zugegeben. Die Lösung wird 2 h gerührt, bevor das Lösungsmittel entfernt und mit Wasser gewaschen wird. Die erhaltene rote Substanz ist höchstwahrscheinlich das Ergebnis einer nicht weiter auftrennbaren Mischverbindung, da Einkristalle isoliert werden können, die **6j** entsprechen. Eine Aufreinigung über Säulenchromatographie führt zu Verunreinigungen mit Natrium.

6 Anhang

6.1 Kristallstrukturdaten

Tabelle 123: Kristallstrukturdaten von 1b, 1g und 2a.

	5-Diazo-1,2,3,4-tetracyanocyclopentadien	(Et ₄ N) ₂ OCDC	Li(PCC)(H ₂ O)
Empirical formula	C ₉ N ₆	C ₃₄ H ₄₀ N ₁₀	C ₁₀ H ₂ LiN ₅ O
Mr	192.15	588.76	107.55
Crystal system	Orthorhombic	Orthorhombic	Orthorhombic
Space group	P b c a	P b c n	P n m a
Unit cell dimensions			
a [Å]	12.5735(4)	17.8082(6)	6.5351(4)
b [Å]	9.8840(3)	17.7182(6)	10.5181(6)
c [Å]	13.6977(4)	22.0972(7)	16.0182(10)
α [°]	90	90	90
β [°]	90	90	90
γ [°]	90	90	90
V [Å ³]	1702.30(9)	6972.3(4)	1101.04(11)
Z	8	8	4
ρ _{calcd.} [Mgm ⁻³]	1.499	1.122	1.298
μ(Mo K _α) [mm ⁻¹]	0.71073 A	0.71073 A	0.71073 A
Reflections collected	18615	68912	17716
Independent reflections	2108	7148	1189
(R _{int})	0.0452	0.0708	0.0356
R ₁	0.0452	0.0633	0.0455
wR ₂ [I < 2σ(I)]	0.0365	0.1636	0.1062
R ₁	0.0494	0.0950	0.0588
wR ₂ (all data)	0.1231	0.1864	0.1181

Tabelle 124: Kristallstrukturdaten von 2b, 4a und 5a.

	Na(PCC)(MeOH)	Na(NTCC)(H ₂ O)	Na(ATCC)(H ₂ O) ₄
Empirical formula	C ₁₁ H ₄ N ₅ NaO	C ₉ H ₂ N ₅ NaO ₃	C ₉ H ₁₀ N ₅ NaO ₄
Mr	245.18	251.15	275.21
Crystal system	Triclinic	Triclinic	Monoclinic
Space group	P -1	P -1	P 2 ₁ /c
Unit cell dimensions			
a [Å]	7.3184(2)	7.620(4)	6.8040(3)
b [Å]	8.7684(3)	8.589(3)	25.0265(9)
c [Å]	9.7169(3)	9.191(4)	7.5435(3)
α [°]	108.398(2)	70.104(17)	90
β [°]	91.654(2)	88.410(18)	96.413(2)
γ [°]	100.360(2)	75.313(18)	90
V [Å ³]	579.57(3)	545.9(4)	1276.47(9)

Z	2	2	4
$\rho_{\text{calcd.}} [\text{Mgm}^{-3}]$	1.399	1.528	1.432
$\mu(\text{Mo K}\alpha) [\text{mm}^{-1}]$	0.71073	0.71073	0.71073
Reflections collected	13963	10641	9294
Independent reflections	2878	2493	2611
(R_{int})	0.0343	0.0397	0.0316
R_1	0.0422	0.0719	0.0371
$wR_2 [I < 2\sigma(I)]$	0.1105	0.187	0.0958
R_1	0.056	0.0876	0.0462
wR_2 (all data)	0.1302	0.2181	0.1014

Tabelle 125: Kristallstrukturdaten von 2c, 3c und 2d.

	K(μ_6 -PCC)	K(μ_7 -TCC)	Mg(H ₂ O) ₆ · 2 H ₂ O · 2 PCC
Empirical formula	C ₂₀ K ₂ N ₁₀	C ₁₈ H ₂ K ₂ N ₈	MgC ₂₀ H ₂₀ N ₁₀ O ₁₀
Mr	458.48	408.48	584.77
Crystal system	Monoclinic	Monoclinic	Monoclinic
Space group	C 2/c	C 2/c	P2 ₁ /c
Unit cell dimensions			
a [Å]	9.7764(5)	20.1635(5)	12.1470(3)
b [Å]	10.7717(5)	7.1675(2)	6.6285(2)
c [Å]	9.9500(5)	13.4312(4)	17.9227(5)
α [°]	90	90	90
β [°]	105.879(2)	111.8440(10)	97.4580(10)
γ [°]	90	90	90
V [Å ³]	1007.84(9)	1801.73(9)	1430.86(7)
Z	4	4	2
$\rho_{\text{calcd.}} [\text{Mgm}^{-3}]$		1.506	1.357
$\mu(\text{Mo K}\alpha) [\text{mm}^{-1}]$	0.71073	0.71073	0.130
Reflections collected	8752	14153	24200
Independent reflections	1169	2245	2935
(R_{int})	0.0216	0.0251	0.0248
R_1	0.0255	0.0269	0.0318
$wR_2 [I < 2\sigma(I)]$	0.0753	0.0731	0.0970
R_1	0.0284	0.0309	0.0376
wR_2 (all data)	0.0727	0.0760	0.0817

Tabelle 126: Kristallstrukturdaten von 2e, 3d und 3e.

	Ca(μ_3 PCC)(PCC)(H ₂ O) ₅ · H ₂ O	Ca(TCC) ₂ (H ₂ O) ₃ · 2 H ₂ O	Sr(TCC) ₂ (H ₂ O) ₃ · 2 H ₂ O
Empirical formula	CaC ₂₀ H ₁₂ N ₁₀ O ₆	C ₁₈ H ₁₂ CaN ₈ O ₅	C ₁₈ H ₁₂ N ₈ O ₅ Sr
Mr	528.48	460.44	507.98
Crystal system	Orthorhombic	Monoclinic	Monoclinic
Space group	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	P 2 ₁ /m	P 2 ₁ /m
Unit cell dimensions			
a [Å]	11.0319(5)	7.1830(2)	7.2643(2)
b [Å]	12.4908(5)	21.9235(8)	22.2182(7)
c [Å]	17.7452(8)	7.4531(3)	7.5502(2)

α [°]	90	90	90
β [°]	90	115.6950(10)	116.1240(10)
γ [°]	90	90	90
V [Å ³]	2445.24(18)	1057.63(7)	1094.11(5)
Z	4	2	2
$\rho_{\text{calcd.}}$ [Mgm ⁻³]	1.436	1.446	1.542
μ (Mo K α) [mm ⁻¹]	0.71073	0.71073	0.71073
Reflections collected	39685	18543	21595
Independent reflections	4490	2430	2588
(R_{int})	0.0414	0.0849	0.0313
R_1	0.0239	0.0492	0.0235
wR_2 [$I < 2\sigma(I)$]	0.0524	0.0769	0.0454
R_1	0.0276	0.0722	0.0209
wR_2 (all data)	0.0544	0.0800	0.0529

Tabelle 127: Kristallstrukturdaten von 3f und 2i.

	Ba(TCC) ₂ (H ₂ O) ₃	[Fe(PCC) ₂ (H ₂ O) ₄] · H ₂ O
Empirical formula	C ₁₈ H ₈ BaN ₈ O ₃	C ₂₀ H ₁₂ FeN ₁₀ O ₆
Mr	521.66	544.25
Crystal system	Orthorhombic	Monoclinic
Space group	P b n 2 ₁	P 2 ₁ /n
Unit cell dimensions		
a [Å]	6.8320(2)	10.5785(5)
b [Å]	13.8221(4)	6.7919(3)
c [Å]	21.1263(5)	17.8819(8)
α [°]	90	90
β [°]	90	105.1340(10)
γ [°]	90	90
V [Å ³]	1995.01(9)	1240.22(10)
Z	4	2
$\rho_{\text{calcd.}}$ [Mgm ⁻³]	1.737	1.457
μ (Mo K α) [mm ⁻¹]	0.71073	0.71073
Reflections collected	36043	19471
Independent reflections	4557	2551
(R_{int})	0.0361	0.0383
R_1	0.0154	0.0273
wR_2 [$I < 2\sigma(I)$]	0.0352	0.0658
R_1	0.0175	0.0369
wR_2 (all data)	0.0363	0.0701

Tabelle 128: Kristallstrukturdaten von 3g, 5b1 und 5b2.

	[Mn(PCC) ₂ (H ₂ O) ₄]	[Mn(TCC) ₂ (H ₂ O) ₄]	[Mn(TCC) ₂ (H ₂ O)(EtOH)]
Empirical formula	C ₂₀ H ₈ MnN ₁₀ O ₄	C ₁₈ H ₁₀ MnN ₈ O ₄	C ₂₀ H ₁₀ MnN ₈ O ₂
Mr	253.65	228.64	449.30
Crystal system	Monoclinic	Monoclinic	Monoclinic
Space group	P 2 ₁ /c	P 2 ₁ /c	C 2/m
Unit cell dimensions			

a [Å]	7.5964(3)	5.8342(3)	14.1533(9)
b [Å]	20.9665(7)	22.1005(11)	7.7229(5)
c [Å]	7.4990(3)	7.7782(4)	11.1932(7)
α [°]	90	90	90
β [°]	98.257(2)	93.790(2)	106.738(2)
γ [°]	90	90	90
V [Å ³]	1181.98(8)	1000.72(9)	1171.63(13)
Z	2	2	2
$\rho_{\text{calcd.}}$ [Mgm ⁻³]	1.425	1.518	1.274
μ (Mo K α) [mm ⁻¹]	0.71073	0.71073	0.71073
Reflections collected	12739	14832	6759
Independent reflections	2916	2312	1123
(R _{int})	0.0243	0.0372	0.0499
R ₁	0.0280	0.0309	0.0848
wR ₂ [I < 2 σ (I)]	0.0954	0.1052	0.2307
R ₁	0.0325	0.0361	0.0977
wR ₂ (all data)	0.0995	0.1192	0.2441

Tabelle 129: Kristallstrukturdaten von 3j und 4b.

	[Mn(TCC) ₂ (H ₂ O) ₃ (MeCN)]	[Co(NTCC) ₂ (MeOH) ₄]
Empirical formula	C ₃₈ H ₂₅ Co ₂ N ₁₇ O ₉	C ₂₂ H ₁₆ CoN ₁₀ O ₈
Mr	981.61	607.38
Crystal system	Monoclinic	Triclinic
Space group	P 2 ₁	P -1
Unit cell dimensions		
a [Å]	9.9204(11)	9.2241(18)
b [Å]	22.534(2)	11.701(3)
c [Å]	9.9920(11)	13.475(3)
α [°]	90	101.382(7)
β [°]	105.861(4)	107.166(7)
γ [°]	90	99.621(8)
V [Å ³]	2148.7(4)	1322.3(5)
Z	2	2
$\rho_{\text{calcd.}}$ [Mgm ⁻³]	1.517	1.525
μ (Mo K α) [mm ⁻¹]	0.71073	0.71073
Reflections collected	37174	32966
Independent reflections	10665	5990
(R _{int})	0.0325	0.0600
R ₁	0.0300	0.0483
wR ₂ [I < 2 σ (I)]	0.0810	0.1059
R ₁	0.0355	0.0644
wR ₂ (all data)	0.0949	0.1144

Tabelle 130: Kristallstrukturdaten von 3m, 2o und 3l.

	[Zn(TCC) ₂ (H ₂ O) ₄]	[Pb(PCC) ₂ (MeNO ₂) ₂] · 2 MeNO ₂	[Cu(TCC) ₂ (H ₂ O) ₄]
Empirical formula	C ₁₈ H ₁₀ N ₈ O ₄ Zn	C ₂₂ H ₆ N ₁₂ O ₄ Pb	C ₃₈ H ₂₅ Co ₂ N ₁₇ O ₉

Mr	233.85	709.58	981.61
Crystal system	Monoclinic	Monoclinic	Monoclinic
Space group	P 2 ₁ /c	I 2/a	P 2 ₁
Unit cell dimensions			
a [Å]	5.8073(3)	15.0906(6)	9.9204(11)
b [Å]	21.8668(10)	10.7420(3)	22.534(2)
c [Å]	7.7462(4)	20.5344(6)	9.9920(11)
α [°]	90	90	90
β [°]	93.852(2)	110.834(4)	105.861(4)
γ [°]	90	90	90
V [Å ³]	981.44(8)	3111.04(19)	2148.7(4)
Z	2	4	2
ρ _{calcd.} [Mgm ⁻³]	1.583	1.515	1.517
μ(Mo K _α) [mm ⁻¹]	0.71073	0.71073	0.71073
Reflections collected	17739	9814	37174
Independent reflections	2447	3169	10665
(R _{int})	0.0369	0.0422	0.0325
R ₁	0.0505	0.0219	0.0300
wR ₂ [I < 2σ(I)]	0.1236	0.0471	0.0810
R ₁	0.0557	0.0243	0.0355
wR ₂ (all data)	0.1260	0.0483	0.0949

Tabelle 131: Kristallstrukturdaten von 3n, 3h und 6b.

	[Sn(TCC) ₂ (H ₂ O) ₃]	[Fe(TCC) ₂ (H ₂ O) ₄]	Na(μ ₂ -PCC)(μ ₂ -4,4'-bipy)(H ₂ O)(EtOH)
Empirical formula	C ₁₈ H ₆ N ₈ O ₃ Sn	C ₁₈ H ₁₄ FeN ₈ O ₆	C ₂₂ H ₁₆ N ₇ NaO ₂
Mr	501.00	494.22	433.41
Crystal system	Orthorhombic	Monoclinic	Triclinic
Space group	P n a 2 ₁	P 2 ₁ /n	P -1
Unit cell dimensions			
a [Å]	13.8203(14)	7.0650(5)	8.9868(9)
b [Å]	6.8580(7)	23.5461(17)	10.0313(10)
c [Å]	21.112(2)	7.3384(5)	12.4926(11)
α [°]	90	90	102.522(8)
β [°]	90	115.601(3)	95.158(8)
γ [°]	90	90	101.079(9)
V [Å ³]	2001.0(3)	1100.92(14)	1068.70(18)
Z	4	2	2
ρ _{calcd.} [Mgm ⁻³]	1.663	1.491	1.347
μ(Mo K _α) [mm ⁻¹]	0.71073	0.71073	0.71073
Reflections collected	23707	13018	6273
Independent reflections	6110	3349	4317
(R _{int})	0.0403	0.0470	0.0337
R ₁	0.0274	0.0614	0.0529
wR ₂ [I < 2σ(I)]	0.0643	0.1181	0.1134
R ₁	0.0344	0.0847	0.0904
wR ₂ (all data)	0.0689	0.1270	0.1435

Tabelle 132: Kristallstrukturdaten von 6c, 6d und 6e.

	$K(\mu_2\text{-PCC})(\mu_2\text{-H}_2\text{O})_2 \cdot 2$ 4,4'-bipy	$\text{Mg}(\text{bipy})_2(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot$ 2 PCC · BuOH	$\text{Ca}(\text{bipy})_2(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot \text{bipy} \cdot$ 2 PCC
Empirical formula	$\text{C}_{30}\text{H}_{20}\text{KN}_9\text{O}_2$	$\text{C}_{48}\text{H}_{44}\text{MgN}_{14}\text{O}_6$	$\text{C}_{50}\text{H}_{32}\text{CaN}_{16}\text{O}_4$
Mr	577.65	468.64	960.99
Crystal system	Monoclinic	Monoclinic	Monoclinic
Space group	C 2/c	C 2/c	P 2 ₁
Unit cell dimensions			
a [Å]	16.8624(8)	12.9906(6)	10.1121(3)
b [Å]	25.2501(13)	23.4010(12)	23.5038(7)
c [Å]	7.420(3)	16.3198(9)	10.4202(4)
α [°]	90	90	90
β [°]	113.7730(10)	93.304(2)	101.3760(10)
γ [°]	90	90	90
V [Å ³]	2891.2(12)	4952.9(4)	2427.94(14)
Z	4	4	2
ρ _{calcd.} [Mgm ⁻³]	1.327	1.257	1.315
μ(Mo K _α) [mm ⁻¹]	0.71073	0.71073	0.71073
Reflections collected	25515	40090	41909
Independent reflections	2972	4378	8908
(R _{int})	0.0567	0.0780	0.0417
R ₁	0.0394	0.0533	0.0464
wR ₂ [I < 2σ(I)]	0.1007	0.1257	0.1036
R ₁	0.0571	0.0901	0.0603
wR ₂ (all data)	0.1165	0.1474	0.1108

Tabelle 133: Kristallstrukturdaten von 6f1, 6f2 und 6g.

	$\text{Sr}(\text{MeOH})_8 \cdot 2\text{PCC} \cdot 3$ 4, 4'-bipy	$\text{Sr}(\mu_2\text{-PCC})(\text{PCC})(4,4'$ bipy) _{0.5} (H ₂ O) ₂ (BuOH) ₂ · (4 ,4'-bipy) ₂	$\text{Ba}_4(\text{H}_2\text{O})_8(\text{BuOH})_6(\mu_2\text{-PC}$ C) ₆ (PCC) ₂ (4,4'-bipy) ₆ · (4, 4'-bipy) ₃
Empirical formula	$\text{C}_{116}\text{H}_{112}\text{N}_{32}\text{O}_{16}\text{Sr}_2$	$\text{C}_{53}\text{H}_{44}\text{N}_{15}\text{O}_4\text{Sr}$	$\text{C}_{97}\text{H}_{74}\text{Ba}_2\text{N}_{29}\text{O}_7$
Mr	2385.61	1042.65	2032.53
Crystal system	Monoclinic	Triclinic	Monoclinic
Space group	P 2 ₁ /c	P -1	P 2 ₁ /n
Unit cell dimensions			
a [Å]	15.0821(6)	13.7982(6)	14.6646(6)
b [Å]	27.9091(9)	14.7801(6)	26.4428(9)
c [Å]	28.5444(11)	16.5180(7)	24.9814(9)
α [°]	90	64.5580(10)	90
β [°]	96.1210(10)	66.6820(10)	91.2010(10)
γ [°]	90	65.1150(10)	90
V [Å ³]	11946.6(8)	2662.7(2)	9685.0(6)
Z	4	3	4
ρ _{calcd.} [Mgm ⁻³]	1.326	1.300	1.394
μ(Mo K _α) [mm ⁻¹]	0.71073	0.71073	0.71073
Reflections collected	136663	52711	158562
Independent reflections	21147	9810	17834
(R _{int})	0.1326	0.0332	0.0596

R ₁	0.0470	0.0378	0.0476
wR ₂ [I<2σ(I)]	0.0874	0.0951	0.0943
R ₁	0.1053	0.0446	0.0691
wR ₂ (all data)	0.1261	0.0981	0.1026

Tabelle 134: Kristallstrukturdaten von 6i, 6j und 1j.

	[Mn(bipy) ₂ (H ₂ O) ₄] · 2 PCC	[Fe(bipy) ₃] · 2 PCC	[Ag(PCC)(MeCN)]
Empirical formula	C ₄₈ H ₄₄ MnN ₁₄ O ₆	C ₅₀ H ₂₄ FeN ₁₆	C ₁₂ H ₃ AgN ₆
Mr	967.91	904.70	339.07
Crystal system	Monoclinic	Triclinic	Monoclinic
Space group	C 2/c	P -1	C 2/c
Unit cell dimensions			
a [Å]	12.8268(8)	12.9832(3)	36.9518(10)
b [Å]	23.5050(9)	13.3227(3)	3.83030(10)
c [Å]	16.6645(10)	15.3692(4)	20.8394(6)
α [°]	90	105.0440(10)	90
β [°]	93.342(5)	108.7340(10)	119.6870(10)
γ [°]	90	106.2240(10)	90
V [Å ³]	5015.7(5)	2231.86(9)	2562.39(12)
Z	4	2	8
ρ _{calcd.} [Mgm ⁻³]	1.282	1.346	1.758
μ(Mo K _α) [mm ⁻¹]	0.71073	0.71073	0.71073
Reflections collected	13940	25266	13444
Independent reflections	5096	10927	3183
(R _{int})	0.0670	0.0235	0.0275
R ₁	0.0631	0.0378	0.0250
wR ₂ [I<2σ(I)]	0.1293	0.0864	0.0706
R ₁	0.1372	0.0500	0.0321
wR ₂ (all data)	0.1702	0.0942	0.0753

Tabelle 135: Kristallstrukturdaten von 1m, 1n und 5b.

	[Ag(ATCC)] · MeCN	[Ag ₂ (OCDC)]	[Mn(ATCC) ₂ (H ₂ O) ₄]
Empirical formula	C ₁₁ H ₅ AgN ₆	C ₁₆ H ₈ AgN ₄	C ₁₈ H ₁₂ MnN ₁₀ O ₄
Mr	329.08	364.13	487.32
Crystal system	Monoclinic	Monoclinic	Monoclinic
Space group	P 2 ₁ /n	C 2/c	P 2 ₁ /n
Unit cell dimensions			
a [Å]	6.5948(2)	26.715(3)	7.6691(5)
b [Å]	16.3040(5)	7.4955(7)	21.6776(16)
c [Å]	11.1075(4)	19.993(2)	13.0060(9)
α [°]	90	90	90
β [°]	92.0270(10)	131.929(3)	96.290(2)
γ [°]	90	90	90
V [Å ³]	1193.55(7)	2978.5(5)	2149.2(3)
Z	4	8	4
ρ _{calcd.} [Mgm ⁻³]	1.831	1.624	1.506

$\mu(\text{Mo K}\alpha)$ [mm^{-1}]	0.71073	0.71073	0.71073
Reflections collected	14696	6595	4010
Independent reflections	3657	6595	4010
(R_{int})	0.0400	?	?
R_1	0.0248	0.0589	0.0492
$wR_2 [I < 2\sigma(I)]$	0.0630	0.1664	0.1132
R_1	0.0298	0.0751	0.0736
wR_2 (all data)	0.0672	0.1786	0.1253

6.2 Literaturverzeichnis

- [1] a) T. W. Swaddle, J. Salerno and P. A. Tregloan, *Chemical Society Reviews* **1994**, *23*, 319-325; b) S. Kesraoui-Ouki, C. R. Cheeseman and R. Perry, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* **1994**, *59*, 121-126.
- [2] a) M. Zakaria Hegazy and T. Chikyow, *Recent advances in Prussian blue and Prussian blue analogues: synthesis and thermal treatments*, **2017**, p. 328-345; b) L. Catala and T. Mallah, *Coordination Chemistry Reviews* **2017**, *346*, 32-61.
- [3] J. R. Smyth and F. A. Caporuscio in *Review of the thermal stability and cation exchange properties of the zeolite minerals clinoptilolite, mordenite, and analcime; applications to radioactive waste isolation in silicic tuff*, United States, **1981**, p. 31.
- [4] Z. Ghasemi, I. Sourinejad, H. Kazemian and S. Rohani, *Reviews in Aquaculture* **2018**, *10*, 75-95.
- [5] L. Loomba and T. Scarabelli, *Therapeutic Delivery* **2013**, *4*, 1179-1196.
- [6] R. Ricco, C. Pfeiffer, K. Sumida, C. J. Sumby, P. Falcaro, S. Furukawa, N. R. Champness and C. J. Doonan, *CrystEngComm* **2016**, *18*, 6532-6542.
- [7] M. K. Amshumali, M. D. Harvey and G. T. Yee, *Synth. Met.* **2014**, *188*, 53-56.
- [8] a) X. Zhang, Z. Zhang, H. Zhao, J.-G. Mao and K. R. Dunbar, *Chemical Communications* **2014**, *50*, 1429-1431; b) R. E. Morris and L. Brammer, *Chemical Society Reviews* **2017**, *46*, 5444-5462.
- [9] Q. Zhu, T. Sheng, R. Fu, S. Hu, J. Chen, S. Xiang, C. Shen and X. Wu, *Crystal Growth & Design* **2009**, *9*, 5128-5134.
- [10] Q. Yang, D. Liu, C. Zhong and J.-R. Li, *Chemical Reviews* **2013**, *113*, 8261-8323.
- [11] a) M. D. Allendorf, C. A. Bauer, R. K. Bhakta and R. J. T. Houk, *Chemical Society Reviews* **2009**, *38*, 1330-1352; b) H. Wei and E. Wang, *Luminescence* **2011**, *26*, 77-85.
- [12] P. R. Murray, S. Crawford, A. Dawson, A. Delf, C. Findlay, L. Jack, E. J. L. McInnes, S. Al-Musharafi, G. S. Nichol, I. Oswald and L. J. Yellowlees, *Dalton Transactions* **2012**, *41*, 201-207.
- [13] C. Janiak, S. Deblon and H.-P. Wu, *Synthetic Communications* **1999**, *29*, 3341-3352.
- [14] R. Ziesel, *Tetrahedron Letters* **1989**, *30*, 463-466.
- [15] a) V. J. Catalano, H. M. Kar and B. L. Bennett, *Inorganic Chemistry* **2000**, *39*, 121-127; b) R.-H. Uang, C.-K. Chan, S.-M. Peng and C.-M. Che, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications articles* **1994**, 2561-2562; c) E. Goto, M. Usuki, H. Takenaka, K. Sakai and T. Tanase, *Organometallics* **2004**, *23*, 6042-6051.
- [16] S. Trofimenko, E. L. Little, Jr. and H. F. Mower, *Journal of Organic Chemistry* **1962**, *27*, 433-438.
- [17] a) F. Falk, L. Hackbarth, S. Lochbrunner, H. Marciniak and M. Köckerling, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2016**, *2016*, 469-476; b) C. Nitschke and M. Köckerling, *Inorganic Chemistry* **2011**, *50*, 4313-4321.
- [18] a) A. Flemming, M. Hoffmann and M. Köckerling, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **2010**, *636*, 562-568; b) P. Jensen, D. J. Price, S. R. Batten, B. Moubaraki and K. S. Murray, *Chemistry – A European Journal* **2000**, *6*, 3186-3195.
- [19] G. Kopplin, A. Bernsdorf and M. Köckerling, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2014**, *2014*, 319-325.
- [20] S. R. Batten, J. Bjernemose, P. Jensen, B. A. Leita, K. S. Murray, B. Moubaraki, J. P. Smith and H. Toftlund, *Dalton Transactions* **2004**, 3370-3375.
- [21] V. G. Manecke and D. Wöhrle, *Die Makromolekulare Chemie* **1967**, *102*, 1-23.
- [22] R. W. Mölle in *Cyanosubstituierte Metallocene als Bausteine magnetischer Materialien*, PhD thesis, Technische Universität München, **2003**.
- [23] a) M. Kurmoo, *Chemical Society Reviews* **2009**, *38*, 1353-1379; b) M. Ohba and H. Ōkawa, *Coordination Chemistry Reviews* **2000**, *198*, 313-328.
- [24] M. Ballesteros-Rivas, A. Ota, E. Reinheimer, A. Prosvirin, J. Valdés-Martinez and K. R. Dunbar, *Angewandte Chemie International Edition* **2011**, *50*, 9703-9707.
- [25] M. N. Faraggi, V. N. Golovach, S. Stepanow, T.-C. Tseng, N. Abdurakhmanova, C. S. Kley, A. Langner, V. Sessi, K. Kern and A. Arnau, *The Journal of Physical Chemistry C* **2015**, *119*, 547-555.
- [26] H. Uchimura, A. Tajiri and M. Hatano, *Chemical Physics Letters* **1973**, *19*, 513-516.
- [27] M. Gon, Y. Morisaki, R. Sawada and Y. Chujo, *Chemistry – A European Journal* **2016**, *22*, 2189-2189.
- [28] a) R. Lifshitz, *Foundations of Physics* **2003**, *33*, 1703-1711; b) T. Bauert, L. Merz, D. Bandera, M. Parschau, J. S. Siegel and K.-H. Ernst, *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 3460-3461.
- [29] E.-Q. Gao, N. Liu, A.-L. Cheng and S. Gao, *Chemical Communications* **2007**, 2470-2472.
- [30] R. L. Lord, S. E. Wheeler and H. F. Schaefer, *The Journal of Physical Chemistry A* **2005**, *109*, 10084-10091.
- [31] I. A. Shkrob, T. W. Marin and J. F. Wishart, *The Journal of Physical Chemistry B* **2013**, *117*, 7084-7094.
- [32] a) H. Zhao, J. Zhou, H. Fang and P. Jena, *ChemPhysChem* **2016**, *17*, 184-189; b) S. Giri, S. Behera and P. Jena, *The Journal of Physical Chemistry A* **2014**, *118*, 638-645.
- [33] a) C. Richardson and C. A. Reed, *Chemical Communications* **2004**, *6*, 706-707; b) R. Vianello and Z. B. Maksic, *New Journal of Chemistry* **2008**, *32*, 413-427.
- [34] G. Ferey, *Chemical Society Reviews* **2008**, *37*, 191-214.
- [35] V. Carta, M. Pangerl, R. Baur, R. Puthenkalam, M. Ernst, D. Trauner and E. Sigel, *PLOS ONE* **2014**, *9*, e106688.
- [36] a) D. Reimann in *Untersuchungen zur Komplexchemie von 1,2,3,4,5-Pentacyanocyclopentadienid*, PhD thesis, LMU Munich, **1996**; b) R. J. Less, T. C. Wilson, M. McPartlin, P. T. Wood and D. S. Wright, *Chemical Communications* **2011**, *47*, 10007-10009; c) R. J. Less, B. Guan, N. M. Muresan, M. McPartlin, E. Reisner, T. C. Wilson and D. S. Wright, *Dalton Transactions* **2012**, *41*, 5919-5924; d) R. J. Less, T. C. Wilson, B. Guan, M. McPartlin, A. Steiner, P. T. Wood and D. S. Wright, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2013**, *7*, 1161-1169.
- [37] O. W. Webster, *Journal of the American Chemical Society* **1966**, *88*, 4055-4060.
- [38] E. V. Alexandrov, V. A. Blatov, A. V. Kochetkov and D. M. Wright, *CrystEngComm* **2011**, *13*, 3947-3958.
- [39] a) G. Ferey, *Dalton Transactions* **2009**, 4400-4415; b) G. Ferey, *Journal of Solid State Chemistry* **2000**, *152*, 37-48.
- [40] M. O'Keeffe and O. M. Yaghi, *Chemical Reviews* **2012**, *112*, 675-702.
- [41] L. Öhrström, *Crystals* **2015**, *5*, p. 154-162.
- [42] M. B. Hursthouse, D. S. Hughes, T. Gelbrich and T. L. Threlfall, *Chemistry Central Journal* **2015**, *9*, 1.
- [43] D. Ranganathan, C. Lakshmi and I. L. Karle, *Journal of the American Chemical Society* **1999**, *121*, 6103-6107.
- [44] a) H. E. Simmons, R. D. Vest, S. A. Vladuchick and O. W. Webster, *Journal of Organic Chemistry* **1980**, *45*, 5113-5121; b) H. E. Simmons, R. D. Vest, J. R. Roland, T. L. Cairns and Blomstro.Dc, *Journal of the American Chemical Society* **1962**, *84*, 4746-&.
- [45] O. W. Webster, *Journal of the American Chemical Society* **1966**, *88*, 3046-3050.
- [46] K. Friedrich, *Angewandte Chemie International Edition in English* **1966**, *5*, 420-421.
- [47] T. Sakai, S. Seo, J. Matsuoka and Y. Mori, *Journal of Organic Chemistry* **2013**, *78*, 10978-10985.

- [48] G. Bähr and G. Schleitzer, *Chemische Berichte* **1955**, *88*, 1771-1777.
- [49] R. A. Carboni, *Organic Synthesis* **1959**, *39*, 64-68.
- [50] W. J. Middleton, R. E. Heckert, E. L. Little and C. G. Krespan, *Journal of the American Chemical Society* **1958**, *80*, 2783-2788.
- [51] O. W. Webster, *Journal of the American Chemical Society* **1964**, *86*, 2898-2902.
- [52] F. H. Allen and S. E. Harris, *Acta Crystallographica Section B* **1995**, *51*, 378-381.
- [53] a) A. Hassner, F. Boerwinkle and A. B. Lavy, *Journal of the American Chemical Society* **1970**, *92*, 4879-4883; b) G. R. Krow, D. Gandla, W. Guo, R. A. Centafont, G. Lin, C. DeBrosse, P. E. Sonnet, C. W. Ross, H. G. Ramjit, P. J. Carroll and K. C. Cannon, *The Journal of Organic Chemistry* **2008**, *73*, 2114-2121.
- [54] W. A. Waters, *Journal of the Chemical Society (Resumed)* **1942**, 266-270.
- [55] J. Hassan, M. Sévignon, C. Gozzi, E. Schulz and M. Lemaire, *Chemical Reviews* **2002**, *102*, 1359-1470.
- [56] D. M. Hodgson and D. Angrish, *Chemistry – A European Journal* **2007**, *13*, 3470-3479.
- [57] J. E. McMurry and M. P. Fleming, *Journal of the American Chemical Society* **1974**, *96*, 4708-4709.
- [58] Y. Liu and D. M. Lemal, *Tetrahedron Letters* **2000**, *41*, 599-602.
- [59] V. P. W. Böhm and W. A. Herrmann, *Angewandte Chemie* **2000**, *112*, 4200-4202.
- [60] B. Szafranowska and J. Beck, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **2014**, *640*, 1960-1964.
- [61] S. R. a. H. Hartmann, E. L., *Physical. Review* **1962**, *128*, 2042-2053.
- [62] R. K. Harris and A. C. Olivieri, *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy* **1992**, *24*, 435-456.
- [63] C. da Silva, M. Bergamo, R. Černý and A. F. Williams, *Helvetica Chimica Acta* **2009**, *92*, 2480-2487.
- [64] B. F. Abrahams, S. R. Batten, B. F. Hoskins and R. Robson, *Inorganic Chemistry* **2003**, *42*, 2654-2664.
- [65] S. H. Strauss, *Chemical Reviews* **1993**, *93*, 927-942.
- [66] R. A. van. Santen, P.A. Jacobs, *Zeolites: Facts, Figures, Future*, Elsevier Science, **1989**, ISBN: 9780080887234.
- [67] P. Nimax, unpublished MA thesis, Ludwig Maximilian University Munich **2014**.
- [68] C. Raston, C. Whitaker and A. White, *Australian Journal of Chemistry* **1988**, *41*, 823-826.
- [69] N. Chakrabarti, W. Sattler and G. Parkin, *Polyhedron* **2013**, *58*, 235-246.
- [70] L. Balloch, A. M. Drummond, P. García-Álvarez, D. V. Graham, A. R. Kennedy, J. Klett, R. E. Mulvey, C. T. O'Hara, P. J. Rodger and I. D. Rushworth, *Inorganic chemistry* **2009**, *48*, 6934-6944.
- [71] M. L. Cole and P. C. Junk, *New Journal of Chemistry* **2003**, *27*, 1032-1037.
- [72] B.-H. Zheng, X.-N. Hao, B. An, J.-Z. Qiao and T.-P. Hu, *CrystEngComm* **2015**, *17*, 6103-6106.
- [73] C. Nitschke, M. Koeckerling, E. Bernhardt, T. Kueppers and H. Willner, *Dalton Transactions* **2014**, *43*, 7128-7138.
- [74] R. C. Ropp, *Encyclopedia of the Alkaline Earth Compounds*, Elsevier, **2012**, ISBN: 9780444595539.
- [75] G. Becker, M. Niemeyer, O. Mundt, W. Schwarz, M. Westerhausen, M. W. Ossberger, P. Mayer, H. Nöth, Z. Zhong and P. J. Dijkstra, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **2004**, *630*, 2605-2621.
- [76] K. E. Bessler, C. C. Gatto, L. L. Romualdo, J. A. Ellena and M. J. de Sales, *Zeitschrift für Naturforschung B* **2008**, *63*, 285-288.
- [77] A. H. Reidies, *Manganese Compounds*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2000**.
- [78] E. Lefebvre, F. Conan, N. Cosquer, J.-M. Kerbaol, M. Marchivie, J. Sala-Pala, M. M. Kubicki, E. Vigier and C. J. G. Garcia, *New Journal of Chemistry* **2006**, *30*, 1197-1206.
- [79] S. R. Batten and K. S. Murray, *Coordination Chemistry Reviews* **2003**, *246*, 103-130.
- [80] J. J. Verbist, W. C. Hamilton, T. F. Koetzle and M. S. Lehmann, *The Journal of Chemical Physics* **1972**, *56*, 3257-3264.
- [81] M. Deflon Victor, C. d. S. Lopes Cassia, E. Bessler Karl, L. Romualdo Lincoln and E. Niquet, *Zeitschrift für Naturforschung B* **2006**, *61*, 33-36.
- [82] E. Callens, A. J. Burton and A. G. M. Barrett, *Tetrahedron Letters* **2006**, *47*, 8699-8701.
- [83] T. Ollevier, *Organic & Biomolecular Chemistry* **2013**, *11*, 2740-2755.
- [84] J. H. N. Buttery, Effendy, S. Mutrofin, N. C. Plackett, B. W. Skelton, N. Somers, C. R. Whitaker and A. H. White, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **2006**, *632*, 1839-1850.
- [85] C. C. Scarborough, S. Sproules, C. J. Doonan, K. S. Hagen, T. Weyhermüller and K. Wieghardt, *Inorganic Chemistry* **2012**, *51*, 6969-6982.
- [86] S. J. Lippard and B. J. Russ, *Inorg. Chem.* **1968**, *7*, 1686-1688.
- [87] A. Verma, M. Guino-o, M. Gillett-Kunnath, W. Teng and K. Ruhlandt-Senge, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **2009**, *635*, 903-913.
- [88] A. Rodríguez-Rodríguez, I. Carreira-Barral, M. Regueiro-Figueroa, D. Esteban-Gómez, C. Platas-Iglesias, A. de Blas and T. Rodríguez-Blas, *Polyhedron* **2012**, *31*, 402-412.
- [89] I. Carreira-Barral, A. Rodríguez-Rodríguez, M. Regueiro-Figueroa, D. Esteban-Gómez, C. Platas-Iglesias, A. d. Blas and T. Rodríguez-Blas, *Inorganica Chimica Acta* **2011**, *370*, 270-278.
- [90] V. Hartdegen, T. M. Klapötke and S. M. Sproll, *Inorganic Chemistry* **2009**, *48*, 9549-9556.
- [91] F. Pointillart, K. Boubekeur, P. Herson and C. Train, *CrystEngComm* **2010**, *12*, 3430-3436.
- [92] E. Lefebvre, F. Conan, N. Cosquer, J.-M. Kerbaol, M. Marchivie, J. Sala-Pala, M. M. Kubicki, E. Vigier and C. J. Gomez Garcia, *New Journal of Chemistry* **2006**, *30*, 1197-1206.
- [93] M. Vierle, Y. Zhang, A. M. Santos, K. Köhler, C. Haefßner, E. Herdtweck, M. Bohnenpoll, O. Nuyken and F. E. Kühn, *Chemistry – A European Journal* **2004**, *10*, 6323-6332.
- [94] K. Takeshi, K.-T. Chihiro, S. Toshiaki and K. Takafumi, *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **2008**, *81*, 268-273.
- [95] J. Mizuno, *Journal of the Physical Society of Japan* **1960**, *15*, 1412-1420.
- [96] D. Harker, *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials, Vol. 93* **1936**, p. 136.
- [97] L. Jäger, B. Freude, H. Stoeckli-Evans and M. Hvastijová, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **1996**, *622*, 1241-1249.
- [98] I. Potočňák, M. Burčák, P. Baran and L. Jäger, *Transition Metal Chemistry* **2005**, *30*, 889-896.
- [99] K. Heinze, *Angewandte Chemie International Edition* **2004**, *43*, 3875-3876.
- [100] E. Hennings, H. Schmidt and W. Voigt, *Acta Crystallographica Section E* **2014**, *70*, 515-518.
- [101] Q. Li, Y. Wang, P. Yan, G. Hou and G. Li, *Inorganica Chimica Acta* **2014**, *413*, 32-37.
- [102] A. Gavezotti, *New Journal of Chemistry* **2016**, *40*, 6848-6853.
- [103] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen and R. Taylor, *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2* **1987**, S1-S19.
- [104] J. N. Spencer, W. S. Wolbach, J. W. Hovick, L. Ansel and K. J. Modarress, *Journal of Solution Chemistry* **1985**, *14*, 805-814.
- [105] G. Rousselet, P. Capdevielle and M. Maumy, *Tetrahedron Letters* **1993**, *34*, 6395-6398.
- [106] T. J. Meyer, *Pure and Applied Chemistry, Vol. 58* **1986**, p. 1193.
- [107] V. Balzani and A. Juris, *Coordination Chemistry Reviews* **2001**, *211*, 97-115.

- [108] a) J. W.-S. Hui and W.-T. Wong, *Coordination Chemistry Reviews* **1998**, *172*, 389-436; b) A. Juris, V. Balzani, F. Barigelletti, S. Campagna, P. Belser and A. von Zelewsky, *Coordination Chemistry Reviews* **1988**, *84*, 85-277.
- [109] H. Dürr and S. Bossmann, *Accounts of Chemical Research* **2001**, *34*, 905-917.
- [110] L. F. Lindoy and S. E. Livingstone, *Coordination Chemistry Reviews* **1967**, *2*, 173-193.
- [111] F. E. Lytle and D. M. Hercules, *Journal of the American Chemical Society* **1969**, *91*, 253-257.
- [112] S. Keller, E. C. Constable, C. E. Housecroft, M. Neuburger, A. Prescimone, G. Longo, A. Pertegas, M. Sessolo and H. J. Bolink, *Dalton Transactions* **2014**, *43*, 16593-16596.
- [113] B. W. Skelton, A. F. Waters, C. R. Whitaker and A. H. White, *Acta Crystallographica Section C* **2003**, *59*, m435-m438.
- [114] X.-H. Miao and L.-G. Zhu, *New Journal of Chemistry* **2010**, *34*, 2403-2414.
- [115] L.-P. Zhang and L.-G. Zhu, *CrystEngComm* **2006**, *8*, 815-826.
- [116] M. E. G. Posse, M. A. Juri, P. J. Aymonino, O. E. Piro, H. A. Negri and E. E. Castellano, *Inorganic Chemistry* **1984**, *23*, 948-952.
- [117] S. Chakraborty and D. Milstein, *ACS Catalysis* **2017**, *7*, 3968-3972.
- [118] A. Fürstner, A. Leitner, M. Méndez and H. Krause, *Journal of the American Chemical Society* **2002**, *124*, 13856-13863.
- [119] H. Xu, S. Ma, Y. Xu, L. Bian, T. Ding, X. Fang, W. Zhang and Y. Ren, *The Journal of Organic Chemistry* **2015**, *80*, 1789-1794.
- [120] K. B. Dhungana, L. F. O. Faria, B. Wu, M. Liang, M. C. C. Ribeiro, C. J. Margulis and E. W. Castner, *J. Chem. Phys.* **2016**, *145*, 024503/024501-024503/024512.
- [121] M. Książek, J. Kusz, A. Białońska, R. Bronisz and M. Weselski, *Dalton Transactions* **2015**, *44*, 18563-18575.
- [122] J. Bacsá, R. J. Less, H. E. Skelton, Z. Soracevic, A. Steiner, T. C. Wilson, P. T. Wood and D. S. Wright, *Angewandte Chemie International Edition* **2011**, *50*, 8279-8282.
- [123] R. J. Less, T. C. Wilson, M. McPartlin, P. T. Wood and D. S. Wright, *Chemical Communications* **2011**, *47*, 10007-10009.
- [124] C. M. Harris, S. Kokot, H. R. H. Patil, E. Sinn and H. Wong, *Australian Journal of Chemistry* **1972**, *25*, 1631-1643.
- [125] R. W. Baldock, P. Hudson, A. R. Katritzky and F. Soti, *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1* **1974**, 1422-1427.
- [126] I. Yôichi, *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **1969**, *42*, 71-75.
- [127] C. Creutz, *Comments on Inorganic Chemistry* **1982**, *1*, 293-311.
- [128] S. Haruo and T. Takeshi, *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **1976**, *49*, 697-700.
- [129] R. R. Berrett, B. W. Fitzsimmons and A. A. Owusu, *Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical* **1968**, 1575-1579.
- [130] J. R. Sams and T. B. Tsin, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **1976**, 488-496.
- [131] M. S. Haddad, W. D. Federer, M. W. Lynch and D. N. Hendrickson, *Inorganic Chemistry* **1981**, *20*, 131-139.
- [132] M. L. Moss and M. G. Mellon, *Industrial & Engineering Chemistry Analytical Edition* **1942**, *14*, 862-865.
- [133] X.-Y. Wang, B.-L. Li, X. Zhu and S. Gao, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2005**, *2005*, 3277-3286.
- [134] J. H. So and P. Boudjouk, *Inorganic Chemistry* **1990**, *29*, 1592-1593.
- [135] M. R. Willcott, *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 13180-13180.
- [136] O. D. A. T. U. Ltd in *CrysAlisPRO*, Vol. Yarnton, England.
- [137] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **2008**, *A64*, 112-122.
- [138] G. Sheldrick, *Acta Crystallographica Section A* **2015**, *71*, 3-8.
- [139] L. Palatinus and G. Chapuis, *Journal of Applied Crystallography* **2007**, *40*, 786-790.
- [140] A. Altomare, M. C. Burla, M. Camalli, G. L. Casciarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. G. G. Moliterni, G. Polidori and R. Spagna, *Journal of Applied Crystallography* **1999**, *32*, 115-119.
- [141] L. Farrugia, *Journal of Applied Crystallography* **2012**, *45*, 849-854.
- [142] A. Spek, *Acta Crystallographica Section D* **2009**, *65*, 148-155.
- [143] C. F. Macrae, P. R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, G. P. Shields, R. Taylor, M. Towler and J. van de Streek, *Journal of Applied Crystallography* **2006**, *39*, 453-457.
- [144] V. A. Blatov, A. P. Shevchenko and V. N. Serezhkin, *Journal of Applied Crystallography* **2000**, *33*, 1193.
- [145] M. Barfield, T. Gotoh and H. K. Hall, *Magnetic Resonance in Chemistry* **1985**, *23*, 705-709.
- [146] N. Marion, E. C. Ecarnot, O. Navarro, D. Amoroso, A. Bell and S. P. Nolan, *The Journal of Organic Chemistry* **2006**, *71*, 3816-3821.