

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

Nitrosylcobaltkomplexe mit dem Perfluorpinakolatliganden und
bidentaten Diimin- und Diaminchelatliganden

Darstellung, Strukturen, Besonderheiten

Tobias Rigenmann

aus

Lauingen a. d. Donau

2025

Erklärung

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

Eidesstattliche Versicherung

Diese Dissertation wurde eigenständig und ohne unerlaubte Hilfe erarbeitet.

München, 07.07.2025

T. Riggemann

Dissertation eingereicht am: 07.07.2025

1. Gutachter: Prof. Dr. Peter Klüfers
2. Gutachter: Prof. Dr. Hans-Christian Böttcher

Mündliche Prüfung am: 22.09.2025

Meinem Vater Alois gewidmet, der meine Begeisterung für Chemie entfachte

Diese Arbeit ist in der Zeit von März 2015 bis April 2025 am Department für Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität München am Lehrstuhl für Bioanorganische Chemie und Koordinationschemie unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. Peter Klüfers entstanden.

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	VII
Tabellenverzeichnis.....	XXXIV
Diagrammverzeichnis.....	XL
Abkürzungen.....	XLII
Übersicht über Liganden und deren Abkürzung	XLIII
Übersicht über nummerierte Verbindungen	XLIV
1. Von Cobalt, seinen Komplexen und NO	1
1.1 Die abwechslungsreiche Koordinationschemie des Cobalts.....	2
1.2 Besondere elektronische Eigenschaften: SCO, LIESST und Valenztautomerie.....	6
1.2.2 Wechsel des Spinzustands: <i>spincrossover</i>	7
1.2.3 SCO mithilfe von Licht.....	9
1.2.4 Valenztautomerie.....	10
1.3 Der besondere Ligand Stickstoffmonoxid.....	11
1.3.2 Natürliche und Anthropogene Quellen für NO.....	11
1.3.3 Biologisch-medizinisch-physiologische Bedeutung.....	12
1.3.4 Typische Darstellungsweise für Nitrosylcobalt-Verbindungen: Gaseinleitung	16
1.3.5 Bindung, Komplexbildung und Enemark–Feltham-Notation.....	17
1.3.6 Variable Bindungseigenschaften und PLI-Effekt	21
1.4 Merkmale bekannter Nitrosylcobalt-Verbindungen.....	23
1.4.1 Koordinationspolyeder und Kennwertbereiche für Nitrosylcobalt-Komplexe.....	23
1.4.2 Cobaltnitrosylkomplexe in gemischter N,O und reiner O-Umgebung	26
1.4.3 Reaktivität von $\{\text{CoNO}\}^8$ -Verbindungen.....	28
1.4.4 Elektronische Situation in $\{\text{CoNO}\}^8$ -Komplexen.....	31
1.5 Perfluorpinakol – Darstellung, Struktur, Reaktivität und Besonderheiten	34
1.6 Zielsetzung der Arbeit	36

2. Ergebnisse	37
2.0 Überblick und entscheidende Erkenntnisse.....	37
2.0.1 Ausgangssituation: Das Cobalt(II)-fpin-Templat	37
2.0.2 Präkursor-Darstellung.....	38
2.0.3 Nitrosylkomplex-Bildung in Lösung: UV-Vis-Spektroskopie	38
2.0.4 Nitrosylkomplexbildung in Lösung und im Festkörper: IR-Spektroskopie.....	40
2.0.5 Methoden zur Isolierung von Feststoffmaterial	42
2.0.6 Stabilitäten der Präkursoren und der NO-Spezies.....	43
2.0.7 Dinitrosylkomplex-Bildung aus $[Co(MeOH)_3(fpin)]$, 11	47
2.0.8 Bildung der Bis(perfluorpinakolato)cobaltat-Spezies und ihres Nitrosylderivats....	47
2.0.9 Applikation von NO-Gas auf den Feststoff.....	48
2.0.10 Temperaturabhängige Modifikationsbildung bei Verbindung 1c	50
2.0.11 Erhaltene Präkursor-Strukturen in der Übersicht.....	53
2.0.12 Erhaltene Nitrosylspezies-Strukturen in der Übersicht	54
2.0.13 Allgemeine Befunde aus den DFT-Rechnungen.....	59
2.0.14 Scan-Rechnungen in der Übersicht	66
2.0.15 Grenzorbital-Betrachtung	72
2.1 Untersuchungen an der Monoperfluorpinakolatcobalt(II)- sowie an der Bis(perfluorpinakolato)cobaltat(II)-Spezies.....	77
2.1.1 UV-Vis- und IR-spektroskopische Charakterisierung der in Lösungen auftretenden Spezies vor, während und nach der NO-Applikation.....	82
2.1.2 Evans-NMR-spektroskopische Untersuchung der Lösungen.....	87
2.1.3 IR- und UV-Vis-spektroskopische Untersuchung der gewonnenen Feststoffe.....	90
2.1.4 Kristallisationsexperimente zur Identifizierung der auftretenden Komplexspezies aus Cobalt(II) und einem bzw. zwei Äquivalenten fpin.....	96
2.1.5 DFT-Untersuchen an kristallisierten und vermuteten Spezies	104
2.1.6 Nebenergebnisse der NO-Applikationsversuche in Acetonitril	111

2.2 Untersuchungen am Monoperfluorpinakolatocobalt-System mit zweizähnigen Diimin-Chelatoren als N,N-Donorliganden	114
2.2.1 Darstellung und Verhalten der Spezies der Formel [Co(fpin)(bpy)] und [Co(fpin)(bpy)(MeOH)] sowie [Co(fpin)(bpy)(NO)], 1a–1c.....	115
2.2.2 Darstellung und Verhalten der auftretenden Spezies der Formel [Co(fpin)(phen)] und [Co(fpin)(phen)(H ₂ O)] sowie [Co(fpin)(phen)(NO)], 2a–2c	138
2.2.3 Darstellung und Verhalten von [Co(fpin)(dmphen)], [Co(fpin)(dmphen)(MeOH)] [Co(fpin)(dmphen)(NO)], 3a–3c	160
2.3 Untersuchungen am Monoperfluorpinakolatocobalt-System mit zweizähnigen Diaminliganden als N,N-Donorliganden.....	183
2.3.2 Darstellung und Verhalten der auftretenden Spezies der Formel [Co(fpin)(tmen)] und [Co(fpin)(dmso)(tmen)] sowie [Co(fpin)(tmen)(NO)], 4a–4c.....	184
2.3.3 Darstellung und Verhalten von [Co(fpin)(dmnen)(NO)], 5c.....	206
2.3.4 Darstellung und Verhalten von [Co(fpin)(dmen)] und [Co(fpin)(dmen)(NO)] 6a und 6c	223
2.3.5 Darstellung und Verhalten [Co(fpin)(mmen)(NO)], 7c	241
2.3.6 Darstellung und Verhalten der men-Spezies, 8c und 8c'	249
2.3.7 Darstellung und Verhalten von [Co(fpin)(en)] und [Co(fpin)(en)(NO)], 9a und 9c	261
3. Diskussion – Darstellung, Strukturen, Besonderheiten.....	282
3.1 Allgemeine Kritik zu den Syntheseverfahren und Bildung von NO-Komplexen durch Applikation auf den Festkörper	282
3.2 Lösungsgleichgewichte zwischen Spezies verschiedener Multiplizität, Stabilität bzw. Reaktivität	286
3.3 SCO-Vorgänge und mögliche Valenztautomerie.....	291
3.4 Strukturen der Verbindungen: Neues in bekanntem Gewand	295
3.4.2 Erhaltene Präkursor-Strukturen.....	295
3.4.3 Erhaltene Nitrosylspezies.....	296
3.4.4 Fehlordnungen und Orbitalaufspaltung für die Nitrosylspezies	299

3.5	Grundzustände und Zugang zu Triplet-Nitrosylspezies	301
3.6	Bindungsverhältnisse und die Frage der Oxidationszahl	302
4.	Zusammenfassung und Ausblick.....	304
5.	Experimenteller Teil.....	305
5.1	Chemikalien, Geräte, Software und Arbeitsverfahren	305
5.1.2	Verwendete Chemikalien	305
5.1.3	Verwendete Geräte und allgemeine Messparameter.....	306
5.1.4	Routinemäßige Arbeitsverfahren.....	307
5.2	Eduktsynthese: Darstellung von Cobalt(II)-triflat, Co(SO ₃ CF ₃) ₂	309
5.3	Bereitung von Stammlösungen.....	310
5.4	Allgemeine Bereitung von Reaktionslösungen.....	311
5.4.1	Grundsätzliches Vorgehen.....	311
5.4.2	Bereitung von Lösungen für die UV-Vis-Spektroskopie	311
5.4.3	Probenbereitung für die Festkörper-UV-Vis-Spektroskopie	312
5.4.4	Bereitung von Lösungen für die IR-Spektroskopie und Aufbereitung der Messdaten der React-IR-Untersuchungen.....	312
5.4.5	Bereitung von Lösungen für DMSO-Kristallisationsexperimente: Das DMSO/SDG- Verfahren.....	315
5.5	Evans-NMR-Spektroskopie	316
5.6	PLI-Untersuchungen an ausgewählten Komplexspezies.....	319
5.7	SCO-Untersuchungen an ausgewählten Komplexspezies.....	319
5.8	Darstellung der Komplexspezies	320
5.8.1	Darstellung von [Co(bpy)(fpin)], 1a	320
5.8.2	Darstellung von [Co(MeOH)(bpy)(fpin)]·MeOH, 1b.....	321
5.8.3	Darstellung von [Co(NO)(bpy)(fpin)], 1c, nach der H ₂ O-Ausfällmethode.....	322
5.8.4	Darstellung von [Co(NO)(bpy)(fpin)] mit der DCM-Ausfällmethode	323

5.8.5	Darstellung von [Co(NO)(bpy)(fpin)] durch NO-Applikation auf den Feststoff 1a	324
5.8.6	Darstellung von [Co(phen)(fpin)], 2a	325
5.8.7	Darstellung von [Co(H ₂ O)(phen)(fpin)], 2b	325
5.8.8	Darstellung von [Co(NO)(phen)(fpin)], 2c, mit der H ₂ O-Ausfällmethode.....	326
5.8.9	Darstellung von [Co(NO)(phen)(fpin)] mit der DCM-Ausfällmethode.....	327
5.8.10	Darstellung von [Co(NO)(phen)(fpin)] durch NO-Applikation auf den Feststoff 2a 328	
5.8.11	Darstellung von [Co(dmphen)(fpin)], 3a.....	329
5.8.12	Darstellung von [Co(MeOH)(dmphen)(fpin)]·MeOH, 3b·MeOH	330
5.8.13	Darstellung von [Co(NO)(dmphen)(fpin)], 3c, mit der H ₂ O-Ausfällmethode	331
5.8.14	Darstellung von [Co(NO)(dmphen)(fpin)], 3c, durch NO-Applikation auf den Festkörper 3a	332
5.8.15	Darstellung von [Co(tmen)(fpin)], 4a	332
5.8.16	Darstellung von [Co(DMSO)(tmen)(fpin)], 4b	333
5.8.17	Darstellung von [Co(NO)(tmen)(fpin)], 4c, mit der H ₂ O-Ausfällmethode	334
5.8.18	Darstellung von [Co(NO)(tmen)(fpin)], 4c, mit der DCM-Ausfällmethode.....	335
5.8.19	Darstellung von [Co(NO)(tmen)(fpin)], 4c, durch NO-Applikation auf den Feststoff 4a	336
5.8.20	Darstellung von [Co(dmmen)(fpin)], 5a	337
5.8.21	Darstellung von [Co(NO)(dmmen)(fpin)], 5c, mit der H ₂ O-Ausfällmethode	337
5.8.22	Darstellung von [Co(NO)(dmmen)(fpin)], 5c, mit der DCM-Ausfällmethode.....	339
5.8.23	Darstellung von [Co(dmen)(fpin)], 6a	340
5.8.24	Darstellung von [Co(NO)(dmen)(fpin)], 6c, mit H ₂ O-Ausfällmethode	341
5.8.25	Darstellung von [Co(NO)(dmen)(fpin)], 6c, mit der DCM-Ausfällmethode	342
5.8.26	Darstellung von [Co(NO)(dmen)(fpin)], 6c, durch NO-Applikation auf den Feststoff 5a	343
5.8.27	Darstellung von [Co(mmen)(fpin)], 7a	344

5.8.28	Darstellung von [Co(mmen)(fpin)(NO)], 7c, mit der H ₂ O-Ausfällmethode	345
5.8.29	Darstellung von [Co(mmen)(fpin)(NO)], 7c, mit der DCM-Methode	346
5.8.30	Darstellung von [Co(men)(fpin)], 8a.....	347
5.8.31	Darstellung von [Co(NO)(men)(fpin)], 8c, mit der H ₂ O-Ausfällungsmethode	348
5.8.32	Darstellung von [Co(men)(fpin)(NO)], 8c, mit der DCM-Methode	349
5.8.33	Darstellung von [Co(en)(fpin)], 9a, mit der H ₂ O-Ausfällmethode	350
5.8.34	Darstellung von [Co(NO)(en)(fpin)], 9c, mit der H ₂ O-Ausfällmethode.....	351
5.8.35	Darstellung von [Co(en)(fpin)(NO)], 9c, mit der DCM-Methode.....	352
5.8.36	Darstellung von [Co(NO)(en)(fpin)], 9c, durch NO-Applikation auf den Feststoff 9a	
	353	
5.8.37	Darstellung der [Co(MeOH) ₃ (fpin)]-Spezies, 11b.....	353
5.8.38	Darstellung von (HNEt ₃) ₂ [Co(fpin) ₂], 10a'.....	354
5.8.39	Darstellung von (BnNMe ₃) ₂ [Co(fpin) ₂], 10a	355
5.8.40	Darstellung von (BnNMe ₃) ₂ [Co(fpin) ₂ (NO)], 10c	356
5.8.41	Darstellung von (BnNMe ₃) ₂ [Co(fpin) ₂ (NO)], 10c, über NO-Applikation auf den Feststoff 10a.....	357
5.9	Computerchemische Methoden	358
6. Anhang	359	
6.1	Zellplots der kristallinen Verbindungen.....	359
6.2	Kristallographische Tabellen.....	376
6.3	Betriebsanweisungen	383
6.4	Zusätzliche Analytik	388
6.4.1	UV-Vis-Spektren.....	388
6.4.2	IR-Spektren.....	388
6.4.3	Ergänzende Evans-NMR-Spektroskopie der Cobalt(II)-Nitratlösung	389
6.4.4	Rechendaten in der Übersicht	390

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1—1: Von Werner strukturell vorhergesagte Verbindungen in deren ermittelten Formen und Portrait Werners von etwa 1915 (verändert nach ETH Zürich - ETH-Bibliothek Zürich, Bildarchiv, CC BY-SA 3.0, https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=8098260). Abbildung 1—2: Übersicht zu den bei Cobaltkomplexen hauptsächlich vorkommenden Koordinationspolyedern und der entsprechenden Orbitalaufspaltung nach der Ligandenfeldtheorie unter gerundeter Angabe der jeweiligen Stabilisierungs- bzw. Destabilisierungsbeiträge. Die gestrichelte graue Linie definiert den Schwerpunkt. Abbildung 1—3: Zusammenfassende Übersicht zur Entwicklung der LFSE bei verschiedenen Koordinationspolyedern nach Oxidationsstufen und Spinzuständen von Cobalt. Die Werte wurden vereinfacht über Abbildung 1—2, S.4 ermittelt. Abbildung 1—4: Schematische Darstellung der Bedingung für SCO-Vorgänge und allgemein für Übergänge von einem Grundzustand G in einen metastabilen Zustand S. HS = high spin, LS = low spin. Verändert nach ^[7] Abbildung 1—5: Schematische Darstellung der Elektronenverteilung bei SCO-Vorgängen an oktaedrischen Eisen(II)- bzw. Cobalt(II)-Spezies. Eigene Darstellung. Abbildung 1—6: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur des Kations [Co ^{II} (L-N ₄ tBu ₂)(3,5-dbsq)] ⁺ , CCDC 748991, Die thermischen Ellipsoide repräsentieren Rauminhalte mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit für die Messung bei 100 K. Das Anion sowie Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit wegen nicht dargestellt. Abbildung 1—7: Schematische Darstellung der Bedingung für das Auftreten von LIESST- und reverse-LIESST-Effekt. HS= high spin, LS = low spin. Verändert nach ^[14] . Abbildung 1—8: Reaktionsschema für die endogene Produktion von NO durch die verschiedenen NOS. Abbildung verändert nach ^[27] . Abbildung 1—9: Generierung von NO aus verschiedenen organischen Verbindungen sowie spezifische Übertragung der Nitrosylgruppe zwischen S-Nitrosothiolen und Thiolen ^[34,35] . Abbildung 1—10: Strukturen von links: Natriumnitroprussid, sodium nitroprusside SNP, mit der Formel Na ₂ [Fe(CN) ₅ (NO)] , und rechts: rotem Roussinschen Salz mit der Formel K ₂ [Fe ₂ S ₂ (NO) ₄].	3 4 5 7 7 9 10 13 14 15
--	--

Abbildung 1—11: Strukturformeln alternativer Reagenzien zur Darstellung von Nitrosylkomplexen.^[43]

17

Abbildung 1—12: Qualitatives MO-Schema für das NO-Molekül und berechnete Orbitaloberflächen für ausgewählte Grenzorbitale. Die Rechnungen wurden mithilfe der bp86/def2-TZVP-Funktional-Basisatzkombination durchgeführt. Eigene Abbildung.

18

Abbildung 1—13: Bindungsmöglichkeiten zwischen Ligandorbitalen L und Metall-d-Orbitalen M bei Nitrosylkomplexen.

20

Abbildung 1—14: Veranschaulichung des Systems der Enemark–Feltham-Notation am Beispiel des Braunen-Ring-Chromophors mit M=Fe, L=H₂O, n=5, z=2+).

20

Abbildung 1—15: Grundzustand (links) sowie die beiden durch Laserbestrahlung induzierbaren Bindungsisomere der M-NO-Einheit.

22

Abbildung 1—16: ORTEP-Darstellungen der Molekülstrukturen von Nitrosylcobalamin aus vorgenannter Quelle. Links: Koordinationsumgebung des Cobaltzentralions, rechts: gesamtes Molekül Nitrosylcobalamin ohne Wasserstoffatome. Bindungslängen/pm: Co1–N21: 187.7(2), Co1–N22: 191.7(2), Co1–N23: 191.6(2), Co1–N24: 189.8(2), Co1–NB3: 235.1(2), Co1–N70: 190.7(2), N70–O71: 114.1(2), Winkel/°: Co1–N70–O71: 119.4 (2).

23

Abbildung 1—17: Strukturen des salen-Liganden sowie des bekannten Salcomin-Komplexes.

26

Abbildung 1—18: ORTEP-Darstellung der beiden in der asymmetrischen Einheit vorkommenden [Co(salen)NO]-Moleküle. Nachbildung über CCDC 1150200.

26

Abbildung 1—19: Koordinationsumgebung des Cobaltzentralions in [Co(salen)(NO)]. Werte entnommen aus CCDC 1150200. Atomabstände in pm.

27

Abbildung 1—20: Links: Strukturformel von [Co(acac)₂NO] sowie Koordinationsumgebung des Cobaltzentralions in [Co(acac)₂NO] unter Angabe der Bindungslängen in pm sowie des Co-N-O-Winkels. Werte und Atomnummerierungen entnommen aus Originalliteratur, s.o.

27

Abbildung 1—21: ORTEP-Darstellungen der Molekülstrukturen von [Co(TC-3,3)NO] aus CCDC 167961, [Co(TC-4,4)NO] aus CCDC 167962, [Co(TC-5,5)NO] aus CCDC 898667, [Co(TC-6,6)NO₂] aus CCDC 898668, [Co₂(TC-6,6)(NO)₄] aus CCDC 898669. Wasserstoffatome wurden aufgrund der Übersichtlichkeit weggelassen. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren Rauminhalte mit einer 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

29

Abbildung 1—22: Links: Liganden mit unterschiedlicher Dentizität und deren Produkte nach der Umsetzung mit einem Cobalt(II)-Salz sowie anschließender NO-Gaseinleitung. Rechts: ORTEP-Darstellungen der Molekülstrukturen von oben nach unten aus CCDC 1456819, CCDC 1456820

und CCDC 1456818. Wasserstoffatome, Kristallmethanolmoleküle sowie in letzterem Fall ein BF_4^- -Monoanion wurden aufgrund der Übersichtlichkeit weggelassen. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren Raumhalte mit einer 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.	30
Abbildung 1—23: Orbitalaufspaltung in verschiedenen Koordinationsumgebungen mit vereinfachten Werten für die LFSE. Die Bezeichnungen der d-Orbitale wurden auf die jeweiligen Richtungskomponenten verkürzt.	31
Abbildung 2—1: UV-Vis-spektroskopischen Veränderungen bei der Applikation von NO-Gas auf methanolische Lösungen von Cobalt(II)-nitrat-hexahydrat, fpin und eines Diaminochelatliganden L (tmen, dmmen, dmen, mmen, men, en).	39
Abbildung 2—2: UV-Vis-spektroskopischen Veränderungen bei der Applikation von NO-Gas auf methanolische Lösungen von Cobalt(II)-nitrat-hexahydrat, fpin und eines Diiminochelatliganden L (bpy …, phen – – –, dmphen – – –).	39
Abbildung 2—3: Differenz-IR-Spektren der methanolischen Reaktionslösung aus Cobalt(II)-nitrat-Hexahydrat, fpin/2HTEA und bpy im Verhältnis 1:1:1 nach NO-Applikation im zeitlichen Verlauf. $c(\text{Co}^{2+}) = 0.033 \text{ M}$. Die Aufnahme der Spektren erfolgte bei Raumtemperatur unter NO-Atmosphäre. $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$: 679, 716, 737, 746, 761, 779, 946, 984, 1023, 1115, 1140, 1191, 1221, 1241, 1264, 1314, 1453, 1471, 1614, 1687, 1883	41
Abbildung 2—4: Veränderung der Absorption nach der Applikation von NO-Gas auf die methanolische Reaktionslösung aus Cobalt(II)-nitrat-Hexahydrat, fpin/2HTEA und bpy im Verhältnis 1:1:1.	41
Abbildung 2—5: Varianten zur Feststoffisolierung für Prökursoren und Nitrosylkomplexe.	42
Abbildung 2—6: ^1H -NMR-Spektrum eines Evans-Experiments an methanolischen Lösungen von Cobalt(II)-nitrat-Hexahydrat mit $c(\text{Co}^{2+}) = 0.05 \text{ mol L}^{-1}$ vor (–) und nach (–) NO-Applikation.	45
Abbildung 2—7: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum eines Evans-Experiments an methanolischen Lösungen von Cobalt(II)-nitrat-Hexahydrat mit $c(\text{Co}^{2+}) = 0.05 \text{ mol L}^{-1}$ vor (–) und nach (–) NO-Applikation.	45
Abbildung 2—8: Festkörper-IR-Spektren von 1a (–) sowie des grauen Feststoffs nach Applikation von NO-Gas (– – –) und einer Aufnahme des mit Wasser ausgefällten Produkts 1c (–). Die Aufnahme des Spektrums erfolgte bei Raumtemperatur an Luft.	49
Abbildung 2—9: Festkörper-IR-Spektrenausschnitte von bei unterschiedlichen Temperaturen ausgefällt 1c.	50

Abbildung 2—10: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur der Verbindung α -1c. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren Rauminhalte mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Lage O3a ist zu 67% besetzt.	51
Abbildung 2—11: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur der Verbindung β -1c. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren Rauminhalte mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Lage O3a ist zu 67% besetzt.	51
Abbildung 2—12: Vergleich der simulierten (oben) und aufgenommenen (unten) Beugungsdigramme von α -1c und dem mit Wasser in der Kälte ausgefällten Produkt 1c.	52
Abbildung 2—13: Vergleich der simulierten (oben) und aufgenommenen (unten) Beugungsdiagramme von β -1c und dem mit Wasser in der Hitze ausgefällten Produkt 1c.	52
Abbildung 2—14: Übersicht zu den Molekülstrukturen der per Einkristallröntgenstrukturanalyse untersuchten Präcursorverbindungen in der ORTEP-Darstellung. Bei 10b ist das nicht cobalthaltige Kation nicht dargestellt.	53
Abbildung 2—15: Übersicht zu den Molekülstrukturen der per Einkristallröntgenstrukturanalyse untersuchten Nitrosylspezies in ORTEP-Darstellung.	55
Abbildung 2—16: Veranschaulichung der in den DFT-Rechnungen näher betrachteten Parameter. Von $d(\text{Co}-\text{O}_{\text{fpin}})$ und $d(\text{Co}-\text{N}_{\text{Lig}})$ wurde jeweils der Mittelwert gebildet.	59
Abbildung 2—17: Vergleichende Übersicht zu den Mittelwerten ausgewählter Strukturparameter aus Kristallstrukturanalyse und per DFT durchgeführten Strukturoptimierungen mit der bp86/def2-tzvp-Funktional-Basisatz-Kombination. PC: Präcursor, NO: Nitrosylspezies, PC-NO: NO-Substitut der Präursorspezies; -xray: Kristallstrukturdaten, -X: für die Berechnung benutzte Multiplizität,	60
Abbildung 2—18: Strukturen aus DFT-Rechnungen zur Umwandlung von 1b in 1c durch Ersetzen des Methanolliganden in 1b durch NO.	61
Abbildung 2—19: Schematische Darstellung der per <i>relaxed scan</i> Rechnungen modifizierten Strukturparamter. Links: N-Co-N-O-Diederwinkel, hier 45°, Mitte: Co-N-O-Winkel; Rechts: N-O-O-N-Diederwinkel. Rot: O; Blau: N; Violett: Co; Grau: angedeutete Bindungsebene der quadratischen Pyramide.	66
Abbildung 2—20: UV-Vis-Spektrum der methanolischen Cobalt(II)-nitratlösung (---) und nach Zugabe von einem Äquivalent fpin (—). Die Aufnahme der Spektren erfolgte unter Schutzgasbedingungen bei Raumtemperatur. $c(\text{Co}^{2+}) = 0.01 \text{ M}$; $d = 1 \text{ cm}$. Rechts: Küvette mit Cobalt(II)-nitratlösung und einem Äquivalent fpin/2HNEt ₃ .	82

Abbildung 2—21: In-situ-UV-Vis-Spektroskopische Untersuchung einer 1:1:2-Reaktionslösung aus Cobalt(II)-nitrat-Hexahydrat, H ₂ fpin und NEt ₃ in Acetonitril unter Applikation von NO-Gas. Die Graphen zeigen Spektren im Abstand von 2.5 Min. Im Inset ist die Bandenentwicklung der gekennzeichneten Banden im Untersuchungszeitraum dargestellt. c(Co ²⁺)=0.5 mM, d=0.1 dm.	84
Abbildung 2—22: Differenzspektren des Lösungsspektrums einer 1:1:2-Reaktionslösung aus Cobalt(II)-nitrat-Hexahydrat, H ₂ fpin und (BnNMe ₃)(OMe) vor mit denen während der NO-Applikation. c(Co ²⁺)=0.033 mol L ⁻¹ .	84
Abbildung 2—23: Darstellung der Absorptionssteigerung an ausgewählten Bandenpositionen.	84
Abbildung 2—24: In-situ-UV-Vis-spektroskopische Untersuchung einer 1:2:4-Reaktionslösung aus Cobalt(II)-nitrat-Hexahydrat, H ₂ fpin und (BnNMe ₃)(OMe) in Acetonitril unter Applikation von NO-Gas. Die Graphen zeigen Spektren im Abstand von 2.5 Min. Im Inset ist die Bandenentwicklung der gekennzeichneten Banden im Untersuchungszeitraum dargestellt. c(Co ²⁺)=0.5 mM, d=0.1 dm.	85
Abbildung 2—25: Differenzspektren des Lösungsspektrums einer 1:2:4-Reaktionslösung aus Cobalt(II)-nitrat-Hexahydrat, H ₂ fpin und (BnNMe ₃)(OMe) vor mit denen während der NO-Applikation. c(Co ²⁺)=0.033 mol L ⁻¹ .	86
Abbildung 2—26: Darstellung der Absorptionssteigerung an ausgewählten Bandenpositionen.	86
Abbildung 2—27: ¹ H-NMR-Spektrum eines Evans-Experiments an methanolischen Lösungen von Cobalt(II)-nitrat-Hexahydrat mit c(Co ²⁺) = 0.05 mol L ⁻¹ vor (—) und nach (—) NO-Applikation.	87
Abbildung 2—28: ¹³ C{ ¹ H}-NMR-Spektrum eines Evans-Experiments an methanolischen Lösungen von Cobalt(II)-nitrat-Hexahydrat mit c(Co ²⁺) = 0.05 mol L ⁻¹ vor (—) und nach (—) NO-Applikation.	87
Abbildung 2—29: ¹ H-NMR-Spektrum eines Evans-Experiments an Lösungen von Cobalt(II)-nitrat-Hexahydrat, H ₂ fpin und NEt ₃ im Verhältnis 1:1:2 vor (—) und nach (—) NO-Applikation.	88
Abbildung 2—30: ¹³ C{ ¹ H}-NMR-Spektrum eines Evans-Experiments an Lösungen von Cobalt(II)-nitrat-Hexahydrat, H ₂ fpin und NEt ₃ im Verhältnis 1:1:2 vor (—) und nach (—) NO-Applikation.	88
Abbildung 2—31: ¹ H-NMR-Spektrum eines Evans-Experiments an Lösungen von Cobalt(II)-nitrat-Hexahydrat, H ₂ fpin und (BnNMe ₃)(OMe) im Verhältnis 1:2:4 vor (—) und nach (—) NO-Applikation.	89

Abbildung 2—32: $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR-Spektrum eines Evans-Experiments an Lösungen von Cobalt(II)-nitrat-Hexahydrat, H ₂ fpin und (BnNMe ₃)(OMe) im Verhältnis 1:2:4 vor (—) und nach (—) NO-Applikation.	89
Abbildung 2—33: FK-IR-Spektrum des Feststoffs aus einem Ansatz aus Cobalt(II)-nitrat-Lösung, H ₂ fpin und TEA im Verhältnis 1:1:2. Die Aufnahme des Spektrums erfolgte bei Raumtemperatur an Luft. $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$: 661(vw) 714(w) 741(vw) 779(vw) 872(w) 937(w) 978(vw) 1017(vw) 1112(w) 1142(w) 1179(vw) 1227(w) 1303(vw) 1375(vw) 1454(vw) 1483(vw) 1644(vw) 2780(vw) 3030(vw).	90
Abbildung 2—34: FK-IR-Spektrum von Co(II)-nitrat-Hexahydrat. Die Aufnahme des Spektrums erfolgte bei Raumtemperatur an Luft. $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$: 818(w) 901(vw) 1053(vw) 1347(m) 1620(w) 1639(w) 1784(vw) 2322(vw) 2403(vw) 3231(w) 3344(vw).	91
Abbildung 2—35: IR-Spektrum von H ₂ fpin. Die Aufnahme des Spektrums erfolgte bei Raumtemperatur an Luft. $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$: 711(s) 739(m) 762(vw) 862(m) 920(w) 977(w) 1014(vw) 1100(m) 1194(s) 1383(vw) 3535(vw) 3599(w).	91
Abbildung 2—36: IR-Spektrum von TEA. Die Aufnahme des Spektrums erfolgte bei Raumtemperatur an Luft. $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$: 671(vw) 740(vw) 798(vw) 903(vw) 922(vw) 999(vw) 1068(w) 1138(vw) 1206(vw) 1293(vw) 1378(vw) 1454(vw) 1467(vw) 1648(vw) 1690(vw) 1818(vw) 2667(vw) 2720(vw) 2797(vw) 2875(vw) 2933(vw) 2969(vw).	91
Abbildung 2—37: IR-Spektrum von MeOH. Die Aufnahme des Spektrums erfolgte bei Raumtemperatur an Luft. $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$: 1024(s) 1114(vw) 1412(vw) 1449(vw) 2830(vw) 2914(vw) 2942(vw) 2980(vw) 3317(vw).	91
Abbildung 2—38: Festkörper-IR-Spektrum der Verbindungen 10a (—) und 10a' (— — —). Die Aufnahme der Spektren erfolgte bei Raumtemperatur an Luft.	93
Abbildung 2—39: Festkörper-UV-Vis-Spektrum von (BnNMe ₃) ₂ [Co(fpin) ₂], 10a. Die Proben wurden jeweils mit Bariumsulfat als Trägersubstanz präpariert. Die Aufnahme der Spektren erfolgte bei Raumtemperatur an Luft.	94
Abbildung 2—40: Festkörper-UV-Vis-Spektrum von (HNEt ₃) ₂ [Co(fpin) ₂], 10a'. Die Proben wurden jeweils mit Bariumsulfat als Trägersubstanz präpariert. Die Aufnahme der Spektren erfolgte bei Raumtemperatur an Luft.	94
Abbildung 2—41: Festkörper-UV-Vis-Spektrum von (BnNMe ₃) ₂ [Co(NO)(fpin) ₂], 10c. Die Proben wurden jeweils mit Bariumsulfat als Trägersubstanz präpariert. Die Aufnahme der Spektren erfolgte bei Raumtemperatur an Luft.	94

Abbildung 2—42: Festkörper-IR-Spektren der Verbindung 10a vor (—) und nach der Applikation von NO-Gas (---) sowie von 10c (—).	95
Abbildung 2—43: Molekülstruktur der Verbindung 11b. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren Rauminhalte mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.	96
Abbildung 2—44: Darstellung der asymmetrischen Einheit in Kristallen der Verbindung 11b. Die türkisen Linien verdeutlichen die ausgebildeten Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den zwei Komplexmolekülen der asymmetrischen Einheit. Die Atomabstände d im zweiten Komplexmolekül betragen in pm: Co ₂ —O ₆ 202.32(13), Co ₂ —O ₇ 196.97(13), Co ₂ —O ₈ 206.24(15), Co ₂ —O ₉ 200.81(14), Co ₂ —O ₁₀ 206.76(14). Die Bindungswinkel \angle in ° betragen: O ₆ —Co ₂ —O ₇ 82.13(05), O ₉ —Co ₂ —O ₁₀ 88.75(06), O ₆ —Co ₂ —O ₈ 95.26(05), O ₇ —Co ₂ —O ₉ 92.84(06). Der CShM-Wert für den Vergleich mit einer idealen quadratischen Pyramide beträgt 1.154.	97
Abbildung 2—45: Erweiterte Elementarzelle in Kristallen der Verbindung 11a mit Blickrichtung senkrecht auf die (011)-Ebene. Die türkisen bzw. roten Linien kennzeichnen Wasserstoffbrückenbindungskontakte zwischen Molekülen. Die blaue Achse stellt c dar, die grüne b und die rote repräsentiert a.	98
Abbildung 2—46: Darstellung der beiden Wasserstoffbrückenbindungs motive zwischen Komplexmolekülen in Kristallen der Verbindung 11a, wobei die Trifluormethylsubstituenten und sämtliche nicht an H—O-Kontakten beteiligten Wasserstoffatome nicht dargestellt sind. Die türkisen Linien deuten die Wasserstoffbrückenbindungen an.	98
Abbildung 2—47: Struktur des Anions der Verbindung 10a in ORTEP-Darstellung. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren Rauminhalte mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.	99
Abbildung 2—48: Darstellung des Wasserstoffbrückenmotivs zwischen Komplexmolekülen in Kristallen der Verbindung 10a, wobei die Trifluormethylsubstituenten nicht dargestellt sind. Die türkisen und roten Linien deuten die kürzesten Abstände zwischen zu benachbarten Molekülen gehörenden Atomen an. Zentral sind die Doppelkontakte zu sehen. Die grüne Achse stellt b dar und die rote repräsentiert a.	100
Abbildung 2—49: Erweiterte Elementarzelle in Kristallen der Verbindung 10a mit Blickrichtung entlang [010]. Die türkisen bzw. roten Linien kennzeichnen Wasserstoffbrückenbindungskontakte zwischen Molekülen. Die blaue Achse stellt c dar und die rote repräsentiert a.	101

Abbildung 2—50: Molekülstruktur der Hauptkomponente des $[\text{Co}(\text{fpin})_2(\text{NO})]^{2-}$ -Anions (Anteil von 0.81) in Kristallen der Verbindung 10c. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren Rauminhalte mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.	102
Abbildung 2—51: Darstellung eines Strukturausschnitts von 10c zur Verdeutlichung des Strukturmotivs, angedeutet durch die türkis gestrichelten Linien, mit Blickrichtung entlang [001]. Die grüne Achse stellt b dar, die rote Achse repräsentiert a.	103
Abbildung 2—52: Darstellung der kürzesten Abstände zwischen Anion und Kation, respektive den $(\text{BnNMMe}_3)^+$ -Kationen und den Sauerstoffsubstituenten des fpin-Liganden, angedeutet mit türkis gestrichelten Linien.	103
Abbildung 2—53: Optische Ausgabe der Ergebnisse der Strukturoptimierungen für die Verbindung 11b sowie hypothetischer NO-Derivate unter der Annahme unterschiedlicher Spinzustände.	105
Abbildung 2—54: Optische Ausgabe der Ergebnisse der Strukturoptimierungen für das Anion in der Verbindung 10b.	107
Abbildung 2—55: Optische Ausgabe der Ergebnisse der Strukturoptimierungen für das Anion der Verbindung 10c unter der Annahme unterschiedlicher Spinzustände.	108
Abbildung 2—56: Molekülstruktur der der Verbindung $[(\text{Co}(\text{MeCN})(\text{H}_2\text{O})(\text{k-O}^1\text{O}^2-\mu_3\text{-O-fpin})_2], 12\text{b}\cdot\text{MeCN}$. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren Rauminhalte mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.	111
Abbildung 2—57: Molekülstruktur der Verbindung $[\text{Co}(\text{MeCN})_6][\text{Co}(\text{fpin})_2], 13\text{b}$ in Kristallen der Verbindung 13b. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren Rauminhalte mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.	112
Abbildung 2—58: Molekülstruktur der Verbindung $[\text{Co}(\text{MeCN})_6][\text{Co}(\text{fpin})_2] \cdot \text{MeCN}, 14\text{b}\cdot\text{MeCN}$. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren Rauminhalte mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.	113
Abbildung 2—59: Lösungs-UV-Vis-Spektren des Tris(methanol)perfluorpinakolatcobalt(II) in Methanol, 11, (---), sowie nach Zugabe von bpy-Lösung (—) und anschließender Applikation von NO-Gas (—). Die Aufnahme der Spektren erfolgte unter Inertbedingungen. $c(\text{Co}^{2+})=0.033 \text{ M}$, $d=0.1 \text{ dm}$. Inset: vergrößerter Ausschnitt desselben Spektrums.	117
Abbildung 2—60: Differenz-IR-Spektren der methanolischen Reaktionslösung aus Cobalt(II)-nitrat-Hexahydrat, fpin/2HTEA und bpy im Verhältnis 1:1:1 nach NO-Applikation im zeitlichen Verlauf. $c(\text{Co}^{2+}) = 0.033 \text{ M}$. Die Aufnahme der Spektren erfolgte bei Raumtemperatur unter NO-	

Atmosphäre. $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$: 679, 716, 737, 746, 761, 779, 946, 984, 1023, 1115, 1140, 1191, 1221, 1241, 1264, 1314, 1453, 1471, 1614, 1687, 1883.	118
Abbildung 2—61: Veränderung der Absorption nach der Applikation von NO-Gas auf die methanolische Reaktionslösung aus Cobalt(II)-nitrat-Hexahydrat, fpin/2HTEA und bpy im Verhältnis 1:1:1.	118
Abbildung 2—62: ^1H -NMR-Spektrum eines Evans-Experiments an methanolischen Lösungen von 1a (–) und 1c (–).	119
Abbildung 2—63: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum eines Evans-Experiments an methanolischen Lösungen von 1a (–) und 1c (–).	119
Abbildung 2—64: Festkörper-UV-Vis-Spektrum der Verbindungen 1a (–) und 1c (–) im Vergleich. Die Proben wurden jeweils mit Bariumsulfat als Trägersubstanz präpariert. Die Aufnahme der Spektren erfolgte bei Raumtemperatur an Luft. Inset: vergrößerter und erweiterter Bereich dieselben Spektrums.	120
Abbildung 2—65: Festkörper-IR-Spektren von 1a (–) sowie des grauen Feststoffs nach Applikation von NO-Gas (---) und einer Aufnahme des mit Wasser ausgefällten Produkts 1c (–). Die Aufnahme des Spektrums erfolgte bei Raumtemperatur an Luft.	122
Abbildung 2—66: Festkörper-IR-Spektren der ausgefällten Produkte 1c bei unterschiedlichen Temperaturen. Die Aufnahme der Spektren erfolgte bei Raumtemperatur an Luft.	123
Abbildung 2—67: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur der Verbindung 1b·MeOH. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren Rauminhalte mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Das im Kristall enthaltene Methanolmolekül wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht mit abgebildet.	124
Abbildung 2—68: Darstellung der erweiterten Elementarzelle von 1b·MeOH mit Blickrichtung entlang [100]. Die türkisen bzw. roten Striche kennzeichnen Wasserstoffbrücken innerhalb bzw. außerhalb der Elementarzelle. Die grüne Achse entspricht b, die blaue Achse repräsentiert c.	125
Abbildung 2—69: Darstellung der Elementarzelle von 1b·MeOH mit Blickrichtung auf eine abc- Schnittebene. Die rote Achse entspricht a, die grüne Achse repräsentiert b.	125
Abbildung 2—70: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur der Verbindung α -1c. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren Rauminhalte mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Lage O3a ist zu 67% besetzt.	126
Abbildung 2—71: Darstellung der erweiterten Elementarzelle von α -1c mit Blickrichtung entlang [010]. Die rote Achse entspricht a, die blaue Achse repräsentiert c.	127

Abbildung 2—72: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur der Verbindung β -1c. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren Rauminhalte mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Lage O3a ist zu 67% besetzt.	128
Abbildung 2—73: Darstellung der erweiterten Elementarzelle von β -1c mit Blickrichtung entlang [010]. Die rote Achse entspricht a, die blaue Achse repräsentiert c.	129
Abbildung 2—74: Darstellung des Strukturmotivs in der Kristallstruktur der Verbindung β -1c. Die türkisen Linien deuten den kürzesten Kontakt zum nächsten Nachbarn um die Sauerstoffatome O3a bzw. O3b an.	129
Abbildung 2—75: Vergleich der Beugungsdiagramme von α -1c (oben, Simulation) und dem mit Wasser in der Kälte ausgefällten Produkt 1c.	130
Abbildung 2—76: Vergleich der Beugungsdiagramme von β -1c (oben, Simulation) und dem mit Wasser in der Hitze ausgefällten Produkt 1c.	131
Abbildung 2—77: Optische Ausgabe der Ergebnisse der Strukturoptimierungen für die Verbindung 1b unter der Annahme unterschiedlicher Spinzustände.	132
Abbildung 2—78: Optische Ausgabe der Ergebnisse der Strukturoptimierungen für die Verbindung 1c sowie modifizierte Formen von 1b in unterschiedlichen Spinzuständen.	133
Abbildung 2—79: Berechnete Energieunterschiede zwischen unterschiedlichen Konformeren von 1c in Bezug zum NCoNO-Diederwinkel. Farbige Kreuze – In grün: Minimum der Rechnung, orange Kristallstrukturdaten von α -1c, rot Kristallstrukturdaten von β -1c.	135
Abbildung 2—80: Berechnete Energieunterschiede zwischen unterschiedlichen Konformeren von 1c bezüglich des Co–N–O-Winkels. Farbige Kreuze – In grün: Minimum der Rechnung, orange Kristallstrukturdaten von α -1c sowie β -1c.	135
Abbildung 2—81: Berechnete Energieunterschiede zwischen unterschiedlichen Konformeren von 1c bezüglich des NOON-Diederwinkels. Farbige Kreuze – In grün: Minimum der Rechnung, orange Kristallstrukturdaten von α -1c, rot Kristallstrukturdaten von β -1c.	136
Abbildung 2—82: Berechnete Energieunterschiede zwischen verschiedenen Konformeren von 1c bezüglich des OCCO-Diederwinkels im fpin-Liganden. Farbige Kreuze – In grün: Minimum der Rechnung, orange Kristallstrukturdaten von α -1c, rot Kristallstrukturdaten von β -1c.	136
Abbildung 2—83: Lösungs-UV-Vis-Spektren des Monoperfluorpinakolatocobalt(II) (---, $c(\text{Co}^{2+}) = 10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$), sowie nach Zugabe von phen-Lösung (–, $c(\text{Co}^{2+}) = 10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) und anschließender Applikation von NO-Gas (–, $c(\text{Co}^{2+}) = 5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$). Die Aufnahme der Spektren	

erfolgte unter Inertbedingungen. Inset: vergrößerter Ausschnitt desselben Spektrums.	
$d = 0.1 \text{ dm.}$	140
Abbildung 2—84: Differenz-IR-Spektren der methanolischen Reaktionslösung aus Cobalt(II)-nitrat-Hexahydrat, fpin/2HTEA und phen im Verhältnis 1:1:1 nach NO-Applikation im zeitlichen Verlauf. $c(\text{Co}^{2+}) = 0.033 \text{ M}$. Die Aufnahme der Spektren erfolgte bei Raumtemperatur unter NO-Atmosphäre.	142
Abbildung 2—85: Veränderung der Absorption nach der Applikation von NO-Gas auf die methanolische Reaktionslösung aus Cobalt(II)-nitrat-Hexahydrat, fpin/2HTEA und phen im Verhältnis 1:1:1.	142
Abbildung 2—86: ^1H -NMR-Spektrum eines Evans-Experiments an methanolischen Lösungen von 2a (–) und 2c (–).	142
Abbildung 2—87: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum eines Evans-Experiments an methanolischen Lösungen von 2a (–) und 2c (–).	142
Abbildung 2—88: Festkörper-UV-Vis-Spektrum der Verbindungen 2a (–) und 2c (–) im Vergleich. Die Proben wurden jeweils mit Bariumsulfat als Trägersubstanz präpariert. Die Aufnahme der Spektren erfolgte bei Raumtemperatur an Luft. Inset: vergrößerter und erweiterter Bereich desselben Spektrums.	144
Abbildung 2—89: Festkörper-IR-Spektren von 2a (–) sowie des grauen Feststoffs nach Applikation von NO-Gas (–). Die Aufnahme des Spektrums erfolgte bei Raumtemperatur an Luft.	145
Abbildung 2—90: Festkörper-IR-Spektrum des mit Wasser ausgefällten Produkts 2c. Die Aufnahme des Spektrums erfolgte bei Raumtemperatur an Luft.	146
Abbildung 2—91: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur der Verbindung 2b·2MeOH. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren Rauminhalte mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Das zweite im Kristall enthaltene Methanolmolekül wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht mit abgebildet.	147
Abbildung 2—92: Wasserstoffbrücken-Netzwerk in Kristallen der Verbindung 2b·2MeOH. Die türkisen bzw. roten Striche kennzeichnen Wasserstoffbrücken zwischen Molekülen innerhalb bzw. zwischen benachbarten Elementarzellen.	148
Abbildung 2—93: Wasserstoffbrückenbindungssystem in Kristallen von 2b·2MeOH. Ansicht links entlang [100], rechts entlang [010]. Die Darstellung der Moleküle ist auf die Koordinationseinheit sowie die Kristallmethanol-Moleküle beschränkt.	149

Abbildung 2—94: Wasserstoffbrückensystem in Kristallen von 2b·2MeOH. Ansicht links entlang [001], rechts senkrecht auf die Ebene (101). Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Moleküle auf die Koordinationseinheit sowie die Kristallmethanolmoleküle reduziert.	149
Abbildung 2—95: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur der Verbindung 2c, dargestellt durch Einengen einer methanolischen Lösung von 2c. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren Rauminhalte mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.	151
Abbildung 2—96: Erweiterte Elementarzelle der Verbindung 2c, dargestellt durch rasches Einengen einer methanolischen Lösung von 2c mit Blickrichtung entlang der Winkelhalbierenden zu β . Die blaue Achse stellt c dar, die grüne Achse repräsentiert b.	151
Abbildung 2—97: Elementarzelle der Verbindung 2c, dargestellt durch das DMSO/SDG-Verfahren mit Blickrichtung entlang der reziproken Achse zu a respektive orthogonal zur Fläche (011).	151
Abbildung 2—98: Vergleich der Beugungsdiagramme von 2c (oben, Simulation) und dem mit Wasser ausgefällten Produkt 2c.	152
Abbildung 2—99: Optische Ausgabe der Ergebnisse der Strukturoptimierungen für die Verbindung 2b unter der Annahme unterschiedlicher Spinzustände.	153
Abbildung 2—100: Optische Ausgabe der Ergebnisse der Strukturoptimierungen für die Verbindung 2c sowie modifizierte Formen von 2b in unterschiedlichen Spinzuständen.	155
Abbildung 2—101: Berechnete Energieunterschiede zwischen unterschiedlichen Konformeren von 2c in Bezug zum NCoNO-Diederwinkel. Farbige Kreuze – In grün: Minimum der Rechnung, orange Kristallstrukturdaten von 2c.	156
Abbildung 2—102: Berechnete Energieunterschiede zwischen unterschiedlichen Konformeren von 2c bezüglich des Co—N—O-Winkels. Farbige Kreuze – In grün: Minimum der Rechnung, orange Kristallstrukturdaten von 2c.	157
Abbildung 2—103: Berechnete Energieunterschiede zwischen unterschiedlichen Konformeren von 2c bezüglich des NOON-Diederwinkels. Farbige Kreuze – In grün: Minimum der Rechnung, orange Kristallstrukturdaten von 2c.	157
Abbildung 2—104: Berechnete Energieunterschiede zwischen verschiedenen Konformeren von 2c bezüglich des OCCO-Diederwinkels im fpin-Liganden. Farbige Kreuze – In grün: Minimum der Rechnung, orange Kristallstrukturdaten von 2c.	158
Abbildung 2—105: Lösungs-UV-Vis-Spektren des Monoperfluorpinakolatcobalt(II) (---), sowie nach Zugabe von dmphen-Lösung (—) und anschließender Applikation von NO-Gas (—). Die	

Aufnahme der Spektren erfolgte unter Inertbedingungen. Inset: vergrößerter Ausschnitt desselben Spektrums.	162
Abbildung 2—106: Differenz-IR-Spektren der methanolischen Reaktionslösung aus Cobalt(II)-nitrat-Hexahydrat, fpin/2HTEA und dmphen im Verhältnis 1:1:1 nach NO-Applikation im zeitlichen Verlauf. $c(\text{Co}^{2+}) = 0.033 \text{ M}$. Die Aufnahme der Spektren erfolgte bei Raumtemperatur unter NO-Atmosphäre.	163
Abbildung 2—107: Veränderung der Absorption nach der Applikation von NO-Gas auf die methanolische Reaktionslösung aus Cobalt(II)-nitrat-Hexahydrat, fpin/2HTEA und dmphen im Verhältnis 1:1:1.	163
Abbildung 2—108: Festkörper-UV-Vis-Spektrum der Verbindung 3c (—) und des Feststoffs 3a (—). Inset: vergrößerter Ausschnitt desselben Spektrums. Die Proben wurden jeweils mit Bariumsulfat als Trägersubstanz präpariert. Die Aufnahme der Spektren erfolgte bei Raumtemperatur an Luft.	165
Abbildung 2—109: Festkörper-IR-Spektren des mit Wasser ausgefällten Produkts 3a (—) sowie 3c(—) und das löslichkeitsbedingt ausgefallene 3c (---). Die Aufnahme des Spektrums erfolgte bei Raumtemperatur an Luft.	166
Abbildung 2—110: Festkörper-IR-Spektren des mit Wasser ausgefällten Produkts 3a (—), des löslichkeitsbedingt ausgefallene 3c (---), des Produkts aus der Festkörpereinleitung (— — —). Die Aufnahme des Spektrums erfolgte bei Raumtemperatur an Luft.	167
Abbildung 2—111: Festkörper-IR-Spektren des mit Wasser ausgefällten Produkts 3a (—), des löslichkeitsbedingt ausgefallene 3c (---), des Produkts aus der Festkörpereinleitung (— — —) sowie der Lagerung von 3c (— — —) an Luft. Die Aufnahme des Spektrums erfolgte bei Raumtemperatur an Luft.	168
Abbildung 2—112: ^1H -NMR-Spektrum eines Evans-Experiments an methanolischen Lösungen von 3a (—) und 3c (—).	169
Abbildung 2—113: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum eines Evans-Experiments an methanolischen Lösungen 3a (—) und 3c (—).	169
Abbildung 2—114: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur der Verbindung 3b-MeOH. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren Rauminhalte mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.	170
Abbildung 2—115: Blick auf den zentralen Zweierstapel und seine Verbindungen zum nächsten Komplexmolekül über ein Wasserstoffbrückenbindungsnetzwerk mit Blickrichtung entlang [010].	

Die blaue Achse stellt c dar, die rote Achse repräsentiert a. Die türkisen Linien deuten die Wasserstoffbrücken an.	171
Abbildung 2—116: Auf die Koordinationseinheit reduzierte Darstellung der erweiterten Elementarzelle in Kristallen der Verbindung 3b•MeOH. Oben links: Blickrichtung entlang [010]. Oben rechts: Blickrichtung senkrecht auf die (110)-Ebene. Mitte unten: Blickrichtung senkrecht auf die (011)-Ebene. Die rote Achse stellt a dar, die grüne Achse b, die blaue repräsentiert c. Die türkisen Linien deuten die bestehenden Wasserstoffbrücken zwischen den Methanolmolekülen und den Komplexmolekülen an.	172
Abbildung 2—117: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur des Cobalt-Komplexes in Kristallen der Verbindung 3c. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren Rauminhalte mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.	173
Abbildung 2—118: Erweiterte Elementarzelle der Verbindung 3c mit Blickrichtung entlang [010]. Die blaue Achse stellt c dar, die rote repräsentiert a.	174
Abbildung 2—119: Elementarzelle in Kristallen der Verbindung 3c, reduziert auf die Koordinationseinheit mit Blickrichtung entlang [010]. Die blaue Achse entspricht c, die rote Achse a.	175
Abbildung 2—120: Elementarzelle in Kristallen der Verbindung 3c, reduziert auf die direkte Koordinationsumgebung mit Blickrichtung entlang [100]. Die blaue Achse entspricht c, die grüne Achse repräsentiert b.	175
Abbildung 2—121: Darstellung einer Formeleinheit aus Kristallen der Verbindung 3c. Die türkisen Linien stellen kurze intramolekulare Kontakte zwischen H- und O-Atomen dar.	175
Abbildung 2—122: Optische Ausgabe der Ergebnisse der Strukturoptimierungen für die Verbindung 3b unter der Annahme unterschiedlicher Spinzustände.	176
Abbildung 2—123: Optische Ausgabe der Ergebnisse der Strukturoptimierungen für die Verbindung 3c sowie modifizierte Formen von 3b in unterschiedlichen Spinzuständen.	177
Abbildung 2—124: Berechnete Energieunterschiede zwischen unterschiedlichen Konformeren von 3c in Bezug zum NCoNO-Diederwinkel. Farbiges Kreuz – In, orange Kristallstrukturdaten von 3c.	179
Abbildung 2—125: Berechnete Energieunterschiede zwischen unterschiedlichen Konformeren von 3c bezüglich des Co–N–O-Winkels. Farbiges Kreuz – In orange Kristallstrukturdaten von 3c.	180

Abbildung 2—126: Berechnete Energieunterschiede zwischen unterschiedlichen Konformeren von 3c bezüglich des NOON-Diederwinkels. Farbiges Kreuz – In orange Kristallstrukturdaten von 3c.	181
Abbildung 2—127: Berechnete Energieunterschiede zwischen verschiedenen Konformeren von 3c bezüglich des OCCO-Diederwinkels im fpin-Liganden. Farbiges Kreuz – In orange Kristallstrukturdaten von 3c.	181
Abbildung 2—128: Lösungs-UV-Vis-Spektren des Perfluorpinakolatocobalt(II) (---), sowie nach Zugabe von tmen-Lösung (→) und anschließender Applikation von NO-Gas (→). Die Aufnahme der Spektren erfolgte unter Inertbedingungen. Inset: vergrößerter Ausschnitt desselben Spektrums.	186
Abbildung 2—129: Differenz-IR-Spektren der methanolischen Reaktionslösung aus Cobalt(II)-nitrat-Hexahydrat, fpin/2HTEA und phen im Verhältnis 1:1:1 nach NO-Applikation im zeitlichen Verlauf. $c(\text{Co}^{2+}) = 0.033 \text{ M}$. Die Aufnahme der Spektren erfolgte bei Raumtemperatur unter NO-Atmosphäre.	188
Abbildung 2—130: Veränderung der Absorption nach der Applikation von NO-Gas auf die methanolische Reaktionslösung aus Cobalt(II)-nitrat-Hexahydrat, fpin/2HTEA und phen im Verhältnis 1:1:1.	188
Abbildung 2—131: Festkörper-UV-Vis-Spektrum der Verbindungen 4a (→) und 4c (→) im Vergleich. Die Proben wurden jeweils mit Bariumsulfat als Trägersubstanz präpariert. Die Aufnahme der Spektren erfolgte bei Raumtemperatur an Luft.	189
Abbildung 2—132: Festkörper-IR-Spektren von 4a vor (→) und nach der Applikation von NO-Gas (→). Die Aufnahme des Spektrums erfolgte bei Raumtemperatur an Luft.	190
Abbildung 2—133: Festkörper-IR-Spektrum des mit Wasser ausgefällten Produkts 4c. Die Aufnahme des Spektrums erfolgte bei Raumtemperatur an Luft. $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$: 656(vw) 683(w) 712(w) 731(w) 741(w) 758(vw) 767(vw) 806(w) 865(m) 939(m) 953(w) 984(w) 1014(vw) 1043(w) 1104(m) 1146(m) 1181(s) 1219(s) 1255(w) 1409(vw) 1469(vw) 1660(m) 2955(vw) 3002(vw) 3027(vw).	191
Abbildung 2—134: ^1H -NMR-Spektrum eines Evans-Experiments an methanolischen Lösungen von 4a (→) und 4c (→).	192
Abbildung 2—135: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum eines Evans-Experiments an methanolischen Lösungen von 4a (→) und 4c (→).	192
Abbildung 2—136: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur der Verbindung 4b. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren Rauminhalte mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.	193

Abbildung 2—137: Darstellung der erweiterten Elementarzelle von 4b mit Blickrichtung entlang [010]. Die rote Achse entspricht a, die blaue Achse repräsentiert c. Der gestrichelt umrandete Teil grenzt ein Molekülpaar in der oberen und unteren Tetrade ein.	194
Abbildung 2—138: Reduzierte Elementarzelle mit Koordinationsumgebung des Co-Zentrums mit Blickrichtung entlang [100]. Die grüne Achse entspricht b, die blaue Achse repräsentiert c.	195
Abbildung 2—139: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur der Verbindung 4c. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren Rauminhalte mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Lage von O _{3a} ist zu 71.1% besetzt.	196
Abbildung 2—140: Links: erweiterte Elementarzelle der Verbindung 4c mit Blickrichtung entlang [100]. Die blaue Achse stellt c dar, die grüne Achse repräsentiert b. Rechts: Kürzeste Abstände zu nächsten Nachbarn. In türkis sind die Abstände zwischen den Molekülen innerhalb einer Elementarzelle hervorgehoben. In Rot sind Abstände zu Atomen aus benachbarten Elementarzellen dargestellt.	197
Abbildung 2—141: Molekülstruktur in Kristallen der Verbindung 4c. Kurze intramolekulare Kontakte zwischen H und F bzw. H und O sind durch türkise Linien hervorgehoben.	197
Abbildung 2—142: Vergleich der Beugungsdiagramme von 4c (oben, Simulation) und dem mit Wasser ausgefällten Produkt 4c.	198
Abbildung 2—143: Optische Ausgabe der Ergebnisse der Strukturoptimierungen für die Verbindung 4b unter der Annahme unterschiedlicher Spinzustände.	199
Abbildung 2—144: Optische Ausgabe der Ergebnisse der Strukturoptimierungen für die Verbindung 4c sowie modifizierte Formen von 4b in unterschiedlichen Spinzuständen.	200
Abbildung 2—145: Berechnete Energieunterschiede zwischen unterschiedlichen Konformeren von 4c in Bezug zum NCoNO-Diederwinkel. Farbige Kreuze – In orange Kristallstrukturdaten von 4c, Besetzung O _{3a} ; in rot Besetzung O _{3b} .	202
Abbildung 2—146: Berechnete Energieunterschiede zwischen unterschiedlichen Konformeren von 4c bezüglich des Co—N—O-Winkels. Farbige Kreuze – In orange Kristallstrukturdaten von 4c, Besetzung O _{3a} ; in rot Besetzung O _{3b} .	203
Abbildung 2—147: Berechnete Energieunterschiede zwischen unterschiedlichen Konformeren von 4c bezüglich des NOON-Diederwinkels. Farbiges Kreuz – In orange Kristallstrukturdaten von 4c.	204

Abbildung 2—148: Berechnete Energieunterschiede zwischen verschiedenen Konformeren von 4c bezüglich des OCCO-Diederwinkels im fpin-Liganden. Farbiges Kreuz – In orange Kristallstrukturdaten von 4c.	204
Abbildung 2—149: Lösungs-UV-Vis-Spektren des Monoperfluoropinakolatocobalt(II) (– – –), sowie nach Zugabe von dmmen-Lösung (–) und anschließender Applikation von NO-Gas (–). Zudem ist das Spektrum der Lösung von 4a dargestellt (---). Die Aufnahme der Spektren erfolgte unter Inertbedingungen. Inset: vergrößerter Ausschnitt desselben Spektrums.	208
Abbildung 2—150: Differenz-IR-Spektren der methanolischen Reaktionslösung aus Cobalt(II)-nitrat-Hexahydrat, fpin/2HTEA und dmmen im Verhältnis 1:1:1 nach NO-Applikation im zeitlichen Verlauf. $c(\text{Co}^{2+}) = 0.033 \text{ M}$. Die Aufnahme der Spektren erfolgte bei Raumtemperatur unter NO-Atmosphäre.	210
Abbildung 2—151: Veränderung der Absorption nach der Applikation von NO-Gas auf die methanolische Reaktionslösung aus Cobalt(II)-nitrat-Hexahydrat, fpin/2HTEA und dmmen im Verhältnis 1:1:1.	210
Abbildung 2—152: Festkörper-UV-Vis-Spektrum der Verbindung 5c (–). Inset: vergrößerter Ausschnitt desselben Spektrums. Die Proben wurden jeweils mit Bariumsulfat als Trägersubstanz präpariert. Die Aufnahme der Spektren erfolgte bei Raumtemperatur an Luft.	211
Abbildung 2—153: Festkörper-IR-Spektrum des mit Wasser ausgefällten Produkts 5c. Die Aufnahme des Spektrums erfolgte bei Raumtemperatur an Luft. $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$: 658(w) 683(w) 713(m) 730(w) 741(m) 758(w) 781(w) 816(vw) 851(w) 864(m) 941(m) 983(w) 1024(w) 1053(w) 1075(w) 1110(s) 1139(s) 1179(s) 1202(m) 1219(s) 1257(w) 1291(vw) 1380(vw) 1401(vw) 1429(vw) 1469(vw) 1638(m) 1746(vw) 2163(vw) 2854(vw) 2931(vw) 2952(vw) 2995(vw) 3279(vw).	212
Abbildung 2—154: ^1H -NMR-Spektrum eines Evans-Experiments an methanolischen Lösungen von 5a (–) und 5c (–).	213
Abbildung 2—155: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum eines Evans-Experiments an methanolischen Lösungen von von 5a (–) und 5c (–).	213
Abbildung 2—156: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur der Verbindung 5c. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren Rauminhalte mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.	214
Abbildung 2—157: Links: erweiterte Elementarzelle der Verbindung 5c mit Blickrichtung senkrecht auf die (101)-Ebene. Die blaue Achse stellt c dar, die grüne Achse repräsentiert b, die rote a. Rechts: Kürzeste Abstände zu nächsten Nachbarn. In türkis sind die Abstände zwischen	

den Molekülen innerhalb einer Elementarzelle hervorgehoben. In rot sind Abstände zu Atomen aus benachbarten Elementarzellen dargestellt.	215
Abbildung 2—158: Molekülstruktur in Kristallen der Verbindung 5c. Kurze intramolekulare Kontakte zwischen H und O sind durch türkise Linien hervorgehoben.	216
Abbildung 2—159: Vergleich der Beugungsdiagramme von 5c (oben, Simulation) und dem mit Wasser ausgefällten Produkt 5c.	216
Abbildung 2—160: Optische Ausgabe der Ergebnisse der Strukturoptimierungen für die Verbindung 5c unter der Annahme unterschiedlicher Spinzustände.	217
Abbildung 2—161: Berechnete Energieunterschiede zwischen unterschiedlichen Konformeren von 5c in Bezug zum NCoNO-Diederwinkel. Farbige Kreuze – In orange und blau Kristallstrukturdaten von 5c.	219
Abbildung 2—162: Berechnete Energieunterschiede zwischen unterschiedlichen Konformeren von 5c bezüglich des Co—N—O-Winkels. Farbiges Kreuz – In orange Kristallstrukturdaten von 5c.	220
Abbildung 2—163: Berechnete Energieunterschiede zwischen unterschiedlichen Konformeren von 5c bezüglich des NOON-Diederwinkels. Farbiges Kreuz – In orange Kristallstrukturdaten von 5c.	220
Abbildung 2—164: Berechnete Energieunterschiede zwischen verschiedenen Konformeren von 5c bezüglich des OCCO-Diederwinkels im fpin-Liganden. Farbige Kreuze – In orange und in blau Kristallstrukturdaten von 5c.	221
Abbildung 2—165: Lösungs-UV-Vis-Spektren des Monoperfluorpinakolatcobalt(II) (—), sowie nach Zugabe von dmen-Lösung (—) und anschließender Applikation von NO-Gas (—). Zudem ist das Spektrum der Lösung von 5a dargestellt (---). Die Aufnahme der Spektren erfolgte unter Inertbedingungen. Inset: vergrößerter Ausschnitt desselben Spektrums.	225
Abbildung 2—166: Differenz-IR-Spektren der methanolischen Reaktionslösung aus Cobalt(II)-nitrat-Hexahydrat, fpin/2HTEA und dmen im Verhältnis 1:1:1 nach NO-Applikation im zeitlichen Verlauf. $c(\text{Co}^{2+}) = 0.033 \text{ M}$. Die Aufnahme der Spektren erfolgte bei Raumtemperatur unter NO-Atmosphäre.	227
Abbildung 2—167: Veränderung der Absorption nach der Applikation von NO-Gas auf die methanolische Reaktionslösung aus Cobalt(II)-nitrat-Hexahydrat, fpin/2HTEA und dmmen im Verhältnis 1:1:1.	227

Abbildung 2—168: Festkörper-UV-Vis-Spektrum der Verbindung 6c (—) und des Kristallmaterials von 6a (—). Inset: vergrößerter Ausschnitt desselben Spektrums. Die Proben wurden jeweils mit Bariumsulfat als Trägersubstanz präpariert. Die Aufnahme der Spektren erfolgte bei Raumtemperatur an Luft.	228
Abbildung 2—169: Festkörper-IR-Spektrum des mit Wasser ausgefällten Produkts 6c (—) sowie des Kristallmaterials von 6a. (—) und des Produkts der NO-Applikation auf 6a (---). Die Aufnahme der Spektren erfolgte bei Raumtemperatur an Luft.	229
Abbildung 2—170: ^1H -NMR-Spektrum eines Evans-Experiments an methanolischen Lösungen von 6a (—) und 6c (—).	230
Abbildung 2—171: $>^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum eines Evans-Experiments an methanolischen Lösungen von 6a (—) und 6c (—).	230
Abbildung 2—172: Molekülstruktur der Verbindung 6c. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren Rauminhalte mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.	232
Abbildung 2—173: Erweiterte Elementarzelle der Verbindung 6c mit Blickrichtung entlang [010]. Die blaue Achse stellt c dar, die rote repräsentiert a.	232
Abbildung 2—174: Reduzierte Elementarzelle in Kristallen der Verbindung 6c mit Blickrichtung entlang [010]. Die blaue Achse stellt c dar, die rote Achse repräsentiert a.	233
Abbildung 2—175: Reduzierte Elementarzelle in Kristallen der Verbindung 6c mit Blickrichtung entlang [001]. Die rote Achse stellt a dar, die grüne Achse repräsentiert b.	233
Abbildung 2—176: Erweiterte Elementarzelle aus Kristallen der Verbindung 6c mit auf das OCCO-Gerüst reduziertem fpin-Liganden und Blickrichtung entlang [010]. Die blaue Achse stellt c dar, die rote Achse repräsentiert a. Die türkisen Linien stellen kurze Kontakte zwischen O- und H-Atomen zweiter Komplexmoleküle dar.	234
Abbildung 2—177: Darstellung der Wasserstoffbrückenbindungs-Wechselwirkungen zwischen zwei Komplexmolekülen in Kristallen der Verbindung 6c. Die türkisen Linien stellen kurze Kontakte zwischen O- und H-Atomen dar. Der H–O-Abstand beträgt 195.6 pm	234
Abbildung 2—178: Erweiterte Elementarzelle aus Kristallen der Verbindung 6c mit Blickrichtung entlang [100]. Die türkisen Linien beschreiben kurze Abstände zwischen H und F innerhalb der Moleküle in der Elementarzelle, die roten Linien stellen kurzen H–F-Abstände zu Nachbarmolekülen dar.	234
Abbildung 2—179: Darstellung eines Komplexmoleküls der Verbindung 6c. Die türkisen Linien stellen kurze Abstände zwischen O- und H-Atomen sowie F- und H-Atomen dar.	234

Abbildung 2—180: Vergleich der Beugungsdiagramme von 6c (oben, Simulation) und dem mit Wasser ausgefällten Produkt 6c.	235
Abbildung 2—181: Optische Ausgabe der Ergebnisse der Strukturoptimierungen für die Verbindung 6c unter der Annahme unterschiedlicher Spinzustände.	236
Abbildung 2—182: Berechnete Energieunterschiede zwischen unterschiedlichen Konformeren von 6c in Bezug zum NCoNO-Diederwinkel. Farbige Kreuze – In orange und blau Kristallstrukturdaten von 6c.	237
Abbildung 2—183: Berechnete Energieunterschiede zwischen unterschiedlichen Konformeren von 6c bezüglich des Co—N—O-Winkels. Farbiges Kreuz – In orange Kristallstrukturdaten von 6c.	238
Abbildung 2—184: Berechnete Energieunterschiede zwischen unterschiedlichen Konformeren von 6c bezüglich des NOON-Diederwinkels. Farbiges Kreuz – In orange Kristallstrukturdaten von 6c.	239
Abbildung 2—185: Berechnete Energieunterschiede zwischen verschiedenen Konformeren von 6c bezüglich des OCCO-Diederwinkels im fpin-Liganden. Farbige Kreuze – In orange und in blau Kristallstrukturdaten von 6c.	239
Abbildung 2—186: Lösungs-UV-Vis-Spektren des Monoperfluorpinakolatcobalt(II) (—), sowie nach Zugabe von mmen-Lösung (—) und anschließender Applikation von NO-Gas (—). Zudem ist das Spektrum der Lösung von 6a dargestellt (---). Die Aufnahme der Spektren erfolgte unter Inertbedingungen. Inset: vergrößerter Ausschnitt desselben Spektrums.	243
Abbildung 2—187: Differenz-IR-Spektren der methanolischen Reaktionslösung aus Cobalt(II)-nitrat-Hexahydrat, fpin/2HTEA und mmen im Verhältnis 1:1:1 nach NO-Applikation im zeitlichen Verlauf. $c(\text{Co}^{2+}) = 0.033 \text{ M}$. Die Aufnahme der Spektren erfolgte bei Raumtemperatur unter NO-Atmosphäre.	244
Abbildung 2—188: Veränderung der Absorption nach der Applikation von NO-Gas auf die methanolische Reaktionslösung aus Cobalt(II)-nitrat-Hexahydrat, fpin/2HTEA und mmen im Verhältnis 1:1:1.	244
Abbildung 2—189: Festkörper-UV-Vis-Spektrum der Verbindung 7c (—). Inset: vergrößerter Ausschnitt desselben Spektrums. Die Proben wurden jeweils mit Bariumsulfat als Trägersubstanz präpariert. Die Aufnahme der Spektren erfolgte bei Raumtemperatur an Luft.	246
Abbildung 2—190: Festkörper-IR-Spektrum des mit Wasser ausgefällten Produkts 7c. Die Aufnahme des Spektrums erfolgte bei Raumtemperatur an Luft. $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$: 655(vw) 685(vw) 712(w)	

732(vw) 741(w) 759(vw) 820(vw) 867(w) 939(w) 984(w) 1026(w) 1070(w) 1103(w) 1138(w) 1150(w) 1183(m) 1220(m) 1376(vw) 1421(vw) 1468(vw) 1652(w) 2955(vw) 3187(vw)	247
Abbildung 2—191: ^1H -NMR-Spektrum eines Evans-Experiments an methanolischen Lösungen von 7a (–) und 7c (–).	247
Abbildung 2—192: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum eines Evans-Experiments an methanolischen Lösungen 7a (–) sowie 7c (–).	247
Abbildung 2—193: Lösungs-UV-Vis-Spektren des Monoperfluorpinakolatcobalt(II) (—), sowie nach Zugabe von men-Lösung (–) und anschließender Applikation von NO-Gas (–). Zudem ist das Spektrum der Lösung von 7a dargestellt (---). Die Aufnahme der Spektren erfolgte unter Inertbedingungen. Inset: vergrößerter Ausschnitt desselben Spektrums.	251
Abbildung 2—194: Differenz-IR-Spektren der methanolischen Reaktionslösung aus Cobalt(II)- nitrat-Hexahydrat, fpin/2HTEA und men im Verhältnis 1:1:1 nach NO-Applikation im zeitlichen Verlauf. $c(\text{Co}^{2+}) = 0.033 \text{ M}$. Die Aufnahme der Spektren erfolgte bei Raumtemperatur unter NO- Atmosphäre.	253
Abbildung 2—195: Veränderung der Absorption nach der Applikation von NO-Gas auf die methanolische Reaktionslösung aus Cobalt(II)-nitrat-Hexahydrat, fpin/2HTEA und men im Verhältnis 1:1:1.	253
Abbildung 2—196: Festkörper-UV-Vis-Spektrum der Verbindung 8c (–). Inset: vergrößerter Ausschnitt desselben Spektrums. Die Proben wurden jeweils mit Bariumsulfat als Trägersubstanz präpariert. Die Aufnahme der Spektren erfolgte bei Raumtemperatur an Luft.	254
Abbildung 2—197: Festkörper-IR-Spektrum des mit Wasser ausgefällten Produkts 8c (–) sowie des Kristallmaterials von 8c’(–). Die Aufnahme der Spektren erfolgte bei Raumtemperatur an Luft.	255
Abbildung 2—198: ^1H -NMR-Spektrum eines Evans-Experiments an methanolischen Lösungen von 8a (–) und 8c (–).	256
Abbildung 2—199: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum eines Evans-Experiments an methanolischen Lösungen von 8a (–) und 8c (–).	256
Abbildung 2—200: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur der Verbindung 8c’. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren Rauminhalte mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.	258
Abbildung 2—201: Links: Erweiterte Elementarzelle der Verbindung $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})(\text{men})_2(\text{NO})](\text{NO}_3)_2$ mit Blickrichtung senkrecht auf die (011)-Ebene. Die blaue Achse stellt c dar, die grüne b und die rote repräsentiert a. Rechts: Darstellung kürzesten H—O-Kontakte von 190–280 pm als türkise	

Linien. Die vorderen Moleküle wurden der Übersichtlichkeit halber nicht vollständig dargestellt.

259

Abbildung 2—202: Darstellung einer Formeleinheit in Kristallen der Verbindung

[Co(H₂O)(men)₂(NO)](NO₃)₂. Die türkisen Linien stellen kürzeste intramolekulare Kontakte

zwischen H- und O-Atomen mit einer Länge von 251 pm bzw. 257 pm dar. 259

Abbildung 2—203: Vergleich der Beugungsdiagramme von 8c' (oben, Simulation) und dem mit Wasser ausgefällten Produkt 8c. 260

Abbildung 2—204: Lösungs-UV-Vis-Spektren des Monoperfluorpinakolatcobalt(II) (---), sowie nach Zugabe von en-Lösung (—) und anschließender Applikation von NO-Gas (—). Zudem ist das Spektrum der Lösung von 8a dargestellt (- - -). Die Aufnahme der Spektren erfolgte unter Inertbedingungen. Inset: vergrößerter Ausschnitt desselben Spektrums. 263

Abbildung 2—205: Differenz-IR-Spektren der methanolischen Reaktionslösung aus Cobalt(II)-nitrat-Hexahydrat, fpin/2HTEA und en im Verhältnis 1:1:1 nach NO-Applikation im zeitlichen Verlauf. c(Co²⁺) = 0.033 M. Die Aufnahme der Spektren erfolgte bei Raumtemperatur unter NO-Atmosphäre. 265

Abbildung 2—206: Veränderung der Absorption nach der Applikation von NO-Gas auf die methanolische Reaktionslösung aus Cobalt(II)-nitrat-Hexahydrat, fpin/2HTEA und en im Verhältnis 1:1:1. 265

Abbildung 2—207: Festkörper-UV-Vis-Spektrum der Verbindung 9c (—) und des Feststoffs 9a (—). Inset: vergrößerter Ausschnitt desselben Spektrums. Die Proben wurden jeweils mit Bariumsulfat als Trägersubstanz präpariert. Die Aufnahme der Spektren erfolgte bei Raumtemperatur an Luft. 267

Abbildung 2—208: Festkörper-IR-Spektrum des mit Wasser ausgefällten Produkts 9a (—) sowie 9c (—). Die Aufnahme des Spektrums erfolgte bei Raumtemperatur an Luft. 268

Abbildung 2—209: Festkörper-IR-Spektrum des mit Wasser ausgefällten Produkts 9a (—), 9c (—) und des Produkts der Applikation von NO-Gas auf den Festkörper 9a (---). Die Aufnahme des Spektrums erfolgte bei Raumtemperatur an Luft. 269

Abbildung 2—210: ¹H-NMR-Spektrum eines Evans-Experiments an methanolischen Lösungen von 9a (—) und 9c (—). 270

Abbildung 2—211: ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum eines Evans-Experiments an methanolischen Lösungen von 9a (—) und 9c (—). 270

Abbildung 2—212: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur des Cobalt-Komplexes in Kristallen der Verbindung 9c·MeOH. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren Rauminhalte mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Positionen von O3a und O3b sind lediglich isotrop verfeinert. Die Position O3a ist zu 77.3% besetzt.	271
Abbildung 2—213: Erweiterte Elementarzelle der Verbindung 9c mit Blickrichtung senkrecht auf die (101)-Ebene. Die blaue Achse stellt c dar, die rote repräsentiert a, die grüne b.	272
Abbildung 2—214: Um Nachbarkontakte erweiterte Elementarzelle aus Kristallen der Verbindung 9c mit Blickrichtung senkrecht auf die ac-Ebene. Die blaue Achse stellt c, die rote Achse a und die grüne Achse b. dar. Die türkisen Linien deuten kurze Kontakte zwischen H- und O-Atomen innerhalb der Elementarzelle an, die roten Linien entsprechende Kontakte zu Atomen in angrenzenden Elementarzellen.	273
Abbildung 2—215: Erweiterte Elementarzelle in Kristallen der Verbindung 9c mit Blickrichtung entlang [001]. Die türkisen Linien deuten kürzeste intermolekulare Kontakte zwischen H- und F-Atomen an. Die grüne Achse repräsentiert b, die rote a.	273
Abbildung 2—216: Darstellung einer Formeleinheit aus Kristallen der Verbindung 9c. Die türkisen Linien stellen kurze Abstände zwischen O- und H-Atomen dar.	274
Abbildung 2—217: Vergleich der Beugungsdiagramme von 9c (oben, Simulation) und dem mit Wasser ausgefällten Produkt 9c.	275
Abbildung 2—218: Optische Ausgabe der Ergebnisse der Strukturoptimierungen für die Verbindung 9c unter der Annahme unterschiedlicher Spinzustände.	276
Abbildung 2—219: Berechnete Energieunterschiede zwischen unterschiedlichen Konformeren von 9c in Bezug zum NCoNO-Diederwinkel. Farbige Kreuze – In orange und blau Kristallstrukturdaten von 9c.	278
Abbildung 2—220: Berechnete Energieunterschiede zwischen unterschiedlichen Konformeren von 9c bezüglich des Co—N—O-Winkels. Farbiges Kreuz – In orange Kristallstrukturdaten von 9c.	278
Abbildung 2—221: Berechnete Energieunterschiede zwischen unterschiedlichen Konformeren von 9c bezüglich des NOON-Diederwinkels. Farbiges Kreuz – In orange Kristallstrukturdaten von 9c.	279
Abbildung 2—222: Berechnete Energieunterschiede zwischen verschiedenen Konformeren von 9c bezüglich des OCCO-Diederwinkels im fpin-Liganden. Farbige Kreuze – In orange und in blau Kristallstrukturdaten von 9c.	280

Abbildung 3—1: Strukturen möglicher Isomere von 8b.	284
Abbildung 3—2: Molekülstruktur der der Verbindung [{Co(MeCN)(H ₂ O)(k-O ¹ ,O ² -μ ₃ -O-fpin)} ₂], 12b·MeCN. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren Rauminhalte mit 50% Aufenthalts wahrscheinlichkeit.	285
Abbildung 3—3: Links: Beispielhafte Darstellung eines erfolgreichen DMSO/SDG-Kristallisationsansatzes zur Gewinnung von (BnNMe ₃)[Co(NO)(fpin) ₂], 11. Rechts oben: Evans-NMR-Ansätze vor NO-Einleitung. Rechts unten: nach NO-Einleitung. Röhrchen von links nach rechts: Cobalt(II)-nitratlösung, Co(fpin) ₂ -Lösung, Co(bpy)(fpin)-Lösung, Co(phen)(fpin)-Lösung.	289
Abbildung 3—4: Schematische Strukturen der in den Präkursorfällen ermittelten Koordinationseinheiten. L repräsentiert das Solvensmolekül MeOH, H ₂ O oder DMSO. Der O,O-Chelat steht für fpin, der N,N-Chelat für Diimino- bzw. Diaminliganden.	295
Abbildung 3—5: Schematische Strukturen der in den Nitrosylfällen ermittelten Koordinationseinheiten. L repräsentiert ein Solvensmolekül. Der O,O-Chelat steht für fpin, der N,N-Chelat für Diimin- bzw. Diaminliganden.	296
Abbildung 3—6: Idealisierte Orbitalaufspaltungen ausgehend von den für die jeweiligen Speziestypen berechneten Anteilen und unter Angabe der Beteiligung an σ- oder π-Bindung zu NO. Pfeile: Elektronen mit spin-up bzw. spin-down.	300
Abbildung 5—1: Schematische Skizze der HV-NO-Anlage. In Grau gezeichnete Linien sind im Hintergrund. Die Skizze ist nicht maßstabsgetreu.	308
Abbildung 5—2: Vergleich der IR-Spektren in Lösung vor (orange) und nach (violett) der Einleitung von NO-Gas auf eine methanolische Lösung aus Cobalt(II)-nitrat-Hexahydrat, H ₂ fpin, TEA und bpy im Stoffmengenverhältnis 1:1:2:1. Die Aufnahme der Spektren erfolgte bei Raumtemperatur unter Ar- bzw. NO-Atmosphäre. c(Co ²⁺)=0.033 M.	313
Abbildung 5—3: Vergleich der IR-Spektren in Lösung unter Lösungsmittelkorrek-tur. Der orange Graph zeigt das Spektrum vor, der violette Graph das Spektrum nach der Applikation von NO-Gas auf die Lösung aus Cobalt(II)-nitrat-Hexahydrat, H ₂ fpin, TEA und bpy im Stoffmengenverhältnis 1:1:2:1. Die Aufnahme der Spektren erfolgte bei Raumtemperatur unter Ar- bzw. NO-Atmosphäre.	314
Abbildung 5—4: Differenz-IR-Spektrum der methanolischen Lösung aus Cobalt(II)-nitrat-Hexahydrat, H ₂ fpin, TEA und bpy im Stoffmengenverhältnis 1:1:2:1 vor (orange) und nach NO-Applikation (violett).	315

Abbildung 5—5: Schematische Darstellung eines DMSO/SDG-Kristallisationsansatzes.	316
Abbildung 5—6: Schematische Abbildung eines Schlenkrohres mit NMR-Röhrchen und Lösungsmittelkapillare für die Durchführung eines Evans-NMR-Experiments.	316
Abbildung 5—7: ^1H -NMR-Spektrum einer ungelockten Messung von nicht absolutiertem Methanol.	319
Abbildung 5—8: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum einer ungelockten Messung von nicht absolutiertem Methanol.	319
Abbildung 6—1: (vv705) Zellplot der Verbindung 1b in der triklinen Raumgruppe $P1$ mit Blickrichtung entlang [001]. Die Symbole für die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P1$ sind der Darstellung überlagert eingezeichnet. Atome und Farbkodierung: Kohlenstoff (grau), Wasserstoff (weiß), Stickstoff (blau), Sauerstoff (rot), Fluor (grün-gelb), Cobalt (violett).	359
Abbildung 6—2: (vv045) Zellplot der Verbindung α -1c in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit Blickrichtung entlang [010]. Die Symbole für die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P2_1/c$ sind der Darstellung überlagert eingezeichnet. Atome und Farbkodierung: Kohlenstoff (grau), Wasserstoff (weiß), Stickstoff (blau), Sauerstoff (rot), Fluor (grün-gelb), Cobalt (violett).	360
Abbildung 6—3: (vv298) Zellplot der Verbindung β -1c in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ mit Blickrichtung entlang [010]. Die Symbole für die Symmetrieelemente der Raumgruppe $C2/c$ sind der Darstellung überlagert eingezeichnet. Atome und Farbkodierung: Kohlenstoff (grau), Wasserstoff (weiß), Stickstoff (blau), Sauerstoff (rot), Fluor (grün-gelb), Cobalt (violett).	361
Abbildung 6—4: (vv200) Zellplot der Verbindung 2b in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ mit Blickrichtung entlang [010]. Die Symbole für die Symmetrieelemente der Raumgruppe $C2/c$ sind der Darstellung überlagert eingezeichnet. Atome und Farbkodierung: Kohlenstoff (grau), Wasserstoff (weiß), Stickstoff (blau), Sauerstoff (rot), Fluor (grün-gelb), Cobalt (violett).	362
Abbildung 6—5: (vv361) Zellplot der Verbindung 2c in der triklinen Raumgruppe $P1$ mit Blickrichtung entlang [010]. Die Symbole für die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P1$ sind der Darstellung überlagert eingezeichnet. Atome und Farbkodierung: Kohlenstoff (grau), Wasserstoff (weiß), Stickstoff (blau), Sauerstoff (rot), Fluor (grün-gelb), Cobalt (violett).	363
Abbildung 6—6: (wv181) Zellplot der Verbindung 3b · MeOH in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit Blickrichtung entlang [010]. Die Symbole für die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P2_1/c$ sind der Darstellung überlagert eingezeichnet. Atome und Farbkodierung: Kohlenstoff (grau), Wasserstoff (weiß), Stickstoff (blau), Sauerstoff (rot), Fluor (grün-gelb), Cobalt (violett).	364

Abbildung 6—7: (wv435) Zellplot der Verbindung 3c in der monoklinen Raumgruppe P₂/c mit Blickrichtung entlang [010]. Die Symbole für die Symmetrieelemente der Raumgruppe P₂/c sind der Darstellung überlagert eingezeichnet. Atome und Farbkodierung: Kohlenstoff (grau), Wasserstoff (weiß), Stickstoff (blau), Sauerstoff (rot), Fluor (grün-gelb), Cobalt (violett). 365

Abbildung 6—8: (vv172) Zellplot der Verbindung 4b in der monoklinen Raumgruppe C2/c mit Blickrichtung entlang [010]. Die Symbole für die Symmetrieelemente der Raumgruppe C2/c sind der Darstellung überlagert eingezeichnet. Atome und Farbkodierung: Kohlenstoff (grau), Wasserstoff (weiß), Stickstoff (blau), Sauerstoff (rot), Schwefel (gelb) Fluor (grün-gelb), Cobalt (violett). 366

Abbildung 6—9: (vv376) Zellplot der Verbindung 4c in der monoklinen Raumgruppe P₂/c mit Blickrichtung entlang [010]. Die Symbole für die Symmetrieelemente der Raumgruppe P₂/c sind der Darstellung überlagert eingezeichnet. Atome und Farbkodierung: Kohlenstoff (grau), Stickstoff (blau), Sauerstoff (rot), Fluor (grün-gelb), Cobalt (violett). Der Übersichtlichkeit Rechnung tragend wurden die Wasserstoffatome nicht abgebildet. 367

Abbildung 6—10: (wv080) Zellplot der Verbindung 5c in der triklinen Raumgruppe P1 mit Blickrichtung entlang [010]. Die Symbole für die Symmetrieelemente der Raumgruppe P1 sind der Darstellung überlagert eingezeichnet. Atome und Farbkodierung: Kohlenstoff (grau), Wasserstoff (weiß), Stickstoff (blau), Sauerstoff (rot), Fluor (grün-gelb), Cobalt (violett). 367

Abbildung 6—11: (vv737) Zellplot der Verbindung 6c in der monoklinen Raumgruppe P₂/c mit Blickrichtung entlang [010]. Die Symbole für die Symmetrieelemente der Raumgruppe P₂/c sind der Darstellung überlagert eingezeichnet. Atome und Farbkodierung: Kohlenstoff (grau), Wasserstoff (weiß), Stickstoff (blau), Sauerstoff (rot), Fluor (grün-gelb), Cobalt (violett). 368

Abbildung 6—12: (wv092) Zellplot der Verbindung 8c' in der triklinen Raumgruppe P1 mit Blickrichtung entlang [010]. Die Symbole für die Symmetrieelemente der Raumgruppe P1 sind der Darstellung überlagert eingezeichnet. Atome und Farbkodierung: Kohlenstoff (grau), Wasserstoff (weiß), Stickstoff (blau), Sauerstoff (rot), Cobalt (violett). 368

Abbildung 6—13: (vv420) Zellplot der Verbindung 9c · MeOH in der triklinen Raumgruppe P1 mit Blickrichtung entlang [010]. Die Symbole für die Symmetrieelemente der Raumgruppe P1 sind der Darstellung überlagert eingezeichnet. Atome und Farbkodierung: Kohlenstoff (grau), Wasserstoff (weiß), Stickstoff (blau), Sauerstoff (rot), Fluor (grün-gelb), Cobalt (violett). 369

Abbildung 6—14: (uv701) Zellplot der Verbindung 10a in der monoklinen Raumgruppe C2/c mit Blickrichtung entlang [010]. Die Symbole für die Symmetrieelemente der Raumgruppe C2/c sind

der Darstellung überlagert eingezeichnet. Atome und Farbkodierung: Kohlenstoff (grau), Wasserstoff (weiß), Stickstoff (blau), Sauerstoff (rot), Schwefel (gelb) Fluor (grüngebl), Cobalt (violett).	370
Abbildung 6—15: (vv673) Zellplot der Verbindung 10c in der monoklinen Raumgruppe <i>P2₁/c</i> mit Blickrichtung entlang [010]. Die Symbole für die Symmetrieelemente der Raumgruppe <i>P2₁/c</i> sind der Darstellung überlagert eingezeichnet. Atome und Farbkodierung: Kohlenstoff (grau), Wasserstoff (weiß), Stickstoff (blau), Sauerstoff (rot), Fluor (grüngebl), Cobalt (violett).	371
Abbildung 6—16: (vv055) Zellplot der Verbindung 11b in der triklinen Raumgruppe <i>P1</i> mit Blickrichtung entlang [100]. Die Symbole für die Symmetrieelemente der Raumgruppe <i>P1</i> sind der Darstellung überlagert eingezeichnet. Atome und Farbkodierung: Kohlenstoff (grau), Wasserstoff (weiß), Stickstoff (blau), Sauerstoff (rot), Fluor (grüngebl), Cobalt (violett).	372
Abbildung 6—17: (vv769) Zellplot der Verbindung 12b·MeCN in der triklinen Raumgruppe <i>P1</i> mit Blickrichtung entlang [001]. Die Symbole für die Symmetrieelemente der Raumgruppe <i>P1</i> sind der Darstellung überlagert eingezeichnet. Atome und Farbkodierung: Kohlenstoff (grau), Wasserstoff (weiß), Stickstoff (blau), Sauerstoff (rot), Fluor (grüngebl), Cobalt (violett).	373
Abbildung 6—18: (vv763) Zellplot der Verbindung 13b in der triklinen Raumgruppe <i>P1</i> mit Blickrichtung senkrecht auf [011]. Die Symbole für die Symmetrieelemente der Raumgruppe <i>P1</i> sind der Darstellung überlagert eingezeichnet. Atome und Farbkodierung: Kohlenstoff (grau), Wasserstoff (weiß), Stickstoff (blau), Sauerstoff (rot), Fluor (grüngebl), Cobalt (violett).	374
Abbildung 6—19: (vv788) Zellplot der Verbindung 14b·MeCN in der triklinen Raumgruppe <i>P1</i> mit Blickrichtung entlang [100]. Die Symbole für die Symmetrieelemente der Raumgruppe <i>P1</i> sind der Darstellung überlagert eingezeichnet. Atome und Farbkodierung: Kohlenstoff (grau), Wasserstoff (weiß), Stickstoff (blau), Sauerstoff (rot), Fluor (grüngebl), Cobalt (violett).	375
Abbildung 6—20: FK-UV-Vis-Spektrum von Co(II)-nitrat-Hexahydrat. Die Probe wurde mit Bariumsulfat präpariert. Die Aufnahme des Spektrums erfolgte bei Raumtemperatur an Luft.	388
Abbildung 6—21: FK-IR-Spektrum von bpy. Die Aufnahme des Spektrums erfolgte bei Raumtemperatur an Luft.	388
Abbildung 6—22: IR-Spektrum von H ₂ fpin. Die Aufnahme des Spektrums erfolgte bei Raumtemperatur an Luft.	389
Abbildung 6—23: ¹ H-NMR-Spektrum eines Evans-Experiments an methanolischen Lösungen von Cobalt(II)-nitrat-Hexahydrat vor (rosa) und nach (violett) der Applikation von NO-Gas.	389

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1-1: Abkürzungen und deren Bedeutung	XLII
Tabelle 1-2: Strukturformeln der Liganden und deren Abkürzungen	XLIII
Tabelle 1-3: Nummerierte Verbindungen, deren Bezeichnung und Summenformel	XLIV
Tabelle 1-1: Standardredoxpotential E^\ominus für einige Cobalt-Komplexe. Werte entnommen aus ^[3] ..	2
Tabelle 1-2: Ausgewählte Strukturparameter des des Kations $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{L}-\text{N}_4\text{tBu}_2)(3,5\text{-dbsq})]^+$, CCDC 748991	9
Tabelle 1-3: Zusammenfassende Daten zu verschiedenen oxidierten NO-Molekülen. Beim Anion auch mit Unterscheidung zweier möglicher Spinzustände, BO = Bindungsordnung, QA = Mulliken Atomic Charge.....	19
Tabelle 1-4: Zusammenfassende Übersicht zu bekannten CoNO-Komplexen samt Donoratomen bzw. Ligandentypen.....	24
Tabelle 1-5: Zusammenfassende Übersicht zu bekannten CoNO-Komplexen samt Donoratomen bzw. Ligandentypen, Kennwertbereichen, der EF-Notation sowie zugeschriebenen Oxidationsstufen/Ladungen für die Co-NO-Einheit. Literaturangaben siehe Tabelle 1-4, S.24....	25
Tabelle 2-1: Zusammenfassende Übersicht zum Absorptionsverhalten von Präkursor- und NO-Komplexlösungen.....	40
Tabelle 2-2: Übersicht zu den durch in-situ-IR-Spektroskopie ermittelten Bandenpositionen der NO-Valenzschwingung unter Angabe der Bandenform und der graphisch ermittelten Komplexbildungsgeschwindigkeit.....	42
Tabelle 2-3: Übersicht zum Erfolg der verschiedenen Varianten zur Isolierung von Feststoffmaterial.....	43
Tabelle 2-4: Übersicht zu den NO-induzierten Schwingungsbanden sowie der Stabilität der Verbindungen gegen die Abwesenheit von NO-Atmosphäre. LSG = Lösung, FK = Festkörper, Stabil. = Stabilität, ++ über Tage, + mehrere Stunden, - unbeständig, -- rascher Zerfall, nur noch Edukt/Folgeprodukt nachweisbar	44

Tabelle 2-5: Daten zur Bestimmung des effektiven magnetischen Moments mittels der Evans-Methode für eine methanolische Cobalt(II)-nitrat-Lösung vor und nach der NO-Applikation. MW = Mittelwert.....	45
Tabelle 2-6: Übersicht zu ermittelten effektiven Magnetischen Momenten und Verhältnissen zwischen Präkursor- und NO-Spezies in Lösung.....	46
Tabelle 2-7: NO-Valenzschwingungsfrequenzen von Kristallmaterial und Festkörper-Applikation im Vergleich.....	48
Tabelle 2-8: Zusammenfassung ausgewählter Parameter der Molekülstrukturen bestimmt in Kristallen der Präkursorverbindungen.....	53
Tabelle 2-9: Zusammenfassung ausgewählter Parameter der Molekülstrukturen, bestimmt in Kristallen der Nitrosylverbindungen.....	56
Tabelle 2-10: Übersicht zu den Ergebnissen des Vergleichs von simulierten zu ermittelten Beugungsdiagrammen der Nitrosylspezies. ++ = sehr gut , + = gut, 0 = indifferent, - = schlecht.	58
Tabelle 2-11: Zusammenfassende Daten der Scanrechnung zur Position des NO-Liganden über der Cobalt-bischelat-Bindungsebene, dem Scan des Co–N–O-Winkels und des N–O–O–N-Diederwinkels im Vergleich zu über Kristallstrukturanalyse ermittelte Winkelwerte der Nitrosylspezies ggf. durch die Werte der Spiegelbildisomeren Xray ⁻¹	68
Tabelle 2-12: Übersicht zu Komponenten der Grenzorbitale von LUMO bis HOMO-3 der berechneten Singulett-Nitrosylverbindungen (Xc-1 = Singulett-Rechnung der Nitrosylverbindung 1c) mittels bp86/def2-TZVP-Funktional-Basisatzkombination und D3BJ-Dispersionskorrektur).	75
Tabelle 2-13: Übersicht zu Beiträgen der Orbitale des Cobalt-Atoms, des NO-Liganden und der Chelatliganden L, ermittelt über eine Mulliken-Populationsanalyse mit MultiWFN. Dabei wurde der Beitrag der Chelatliganden als ein Gesamtanteil behandelt.	76
Tabelle 2-14: Übersicht zu den nur fpin als Chelatliganden enthaltenden nachgewiesenen Verbindungen mit Bezeichnung und Formel.	77
Tabelle 2-15: Daten zur Bestimmung des effektiven magnetischen Moments mittels der Evans-Methode für eine methanolische Cobalt(II)-nitrat-Lösung vor und nach der NO-Applikation. MW = Mittelwert.....	87

Tabelle 2-16: Daten zur Bestimmung des effektiven magnetischen Moments mittels der Evans-Methode für eine methanolische Cobalt(II)-nitrat-Lösung versetzt mit H ₂ fpin und NEt ₃ im Verhältnis 1:1:2 vor und nach NO-Applikation. MW = Mittelwert.....	88
Tabelle 2-17: Daten zur Bestimmung des effektiven magnetischen Moments mittels der Evans-Methode für eine methanolische Cobalt(II)-nitrat-Lösung versetzt mit H ₂ fpin und (BnNMe ₃)(OMe) im Verhältnis 1:2:4 vor und nach der NO-Applikation. MW = Mittelwert. ^a Das effektive magnetische Moment wurde über die in 5.5 , S.316ff. beschriebene Methode bestimmt.	89
Tabelle 2-18: Ausgewählte Strukturparameter der Verbindung 11b.	96
Tabelle 2-19: Ausgewählte Strukturparameter der Verbindung 10a.	99
Tabelle 2-20: Ausgewählte Strukturparameter der Verbindung 10c.	102
Tabelle 2-21: Ergebnisse der Strukturoptimierungsrechnung für 11b und abgeleitete NO-Derivate ausgehend von entsprechenden Kristallstrukturdaten. Funktional-Basisatzkombination bp86/def2-TZVP.	105
Tabelle 2-22: Ergebnisse der Strukturoptimierungsrechnung für 10b, ausgehend von entsprechenden Kristallstrukturdaten. Funktional-Basisatzkombination bp86/def2-TZVP.	107
Tabelle 2-23: Ergebnisse der Strukturoptimierungsrechnung für die fpin ₂ -Spezies ausgehend von entsprechenden Kristallstrukturdaten. Funktional-Basisatzkombination bp86/def2-TZVP.	108
Tabelle 2-24: Ausgewählte Strukturparameter der Verbindung 12b·MeCN.	111
Tabelle 2-25: Ausgewählte Strukturparameter der Verbindung 13b.	112
Tabelle 2-26: Ausgewählte Strukturparameter der Verbindung 14b·MeCN.	113
Tabelle 2-27: Übersicht zu den unter Einsatz von bpy, phen und dmphen erhaltenen neuartigen Verbindungen.	114
Tabelle 2-28: Daten zur Bestimmung des effektiven magnetischen Moments mittels der Evans-Methode für methanolische Lösungen von 1a vor und nach der NO-Applikation und Berechnung des Quartett-Anteils. MW = Mittelwert.....	119
Tabelle 2-29: Ausgewählte Strukturparameter der Verbindung 1b·MeOH.	124
Tabelle 2-30: Ausgewählte Strukturparameter der Verbindung α-1c.	126
Tabelle 2-31: Ausgewählte Strukturparameter der Verbindung β-1c.	128
Tabelle 2-32: Ergebnisse der Strukturoptimierungsrechnung für die bpy-Spezies ausgehend von entsprechenden Kristallstrukturdaten. Funktional-Basisatzkombination bp86/def2-TZVP.	132

Tabelle 2-33: Ergebnisse der Strukturoptimierungsrechnung für die bpy-Spezies ausgehend von entsprechenden Kristallstrukturdaten. Funktional-Basisatzkombination bp86/def2-TZVP.	134
Tabelle 2-34: Daten zur Bestimmung des effektiven magnetischen Moments mittels der Evans-Methode für methanolische Lösungen von 2a vor und nach der NO-Applikation. MW = Mittelwert.....	143
Tabelle 2-35: Ausgewählte Strukturparameter der Verbindung 2b·2MeOH.....	147
Tabelle 2-36: Ausgewählte Strukturparameter der Verbindung 2c, dargestellt durch rasches Einengen einer methanolischen Lösung von 2c.....	151
Tabelle 2-37: Ergebnisse der Strukturoptimierungsrechnung für die phen-Spezies 2b ausgehend von entsprechenden Kristallstrukturdaten. Funktional-Basisatzkombination bp86/def2-TZVP.	154
Tabelle 2-38: Ergebnisse der Strukturoptimierungsrechnung für die phen-Spezies ausgehend von entsprechenden Kristallstrukturdaten. Funktional-Basisatzkombination bp86/def2-TZVP.	155
Tabelle 2-39: Daten zur Bestimmung des effektiven magnetischen Moments mittels der Evans-Methode für methanolische Lösungen von 3a vor und nach der NO-Applikation. MW = Mittelwert.....	169
Tabelle 2-40: Ausgewählte Strukturparameter der Verbindung 3b·MeOH.	170
Tabelle 2-41: Ausgewählte Strukturparameter der Verbindung 3c.....	173
Tabelle 2-42: Ergebnisse der Strukturoptimierungsrechnung für die dmphen-Spezies ausgehend von entsprechenden Kristallstrukturdaten. Funktional-Basisatzkombination bp86/def2-TZVP.	176
Tabelle 2-43: Ergebnisse der Strukturoptimierungsrechnung für die dmphen-Spezies ausgehend von entsprechenden Kristallstrukturdaten. Funktional-Basisatzkombination bp86/def2-TZVP.	178
Tabelle 2-44: Übersicht zu den unter Einsatz von tmen, dmmen, dmen, mmen, men und en erhaltenen neuartigen Verbindungen.....	183
Tabelle 2-45: Daten zur Bestimmung des effektiven magnetischen Moments mittels der Evans-Methode für methanolische Lösungen von 4a vor und nach der NO-Applikation. MW = Mittelwert.....	192
Tabelle 2-46: Ausgewählte Strukturpara-meter der Verbindung 4b.	193
Tabelle 2-47: Ausgewählte Strukturparameter der Verbindung 4c.....	196
Tabelle 2-48: Ergebnisse der Strukturoptimierungsrechnung für die tmen-Spezies ausgehend von entsprechenden Kristallstrukturdaten. Funktional-Basisatzkombination bp86/def2-TZVP.	199
Tabelle 2-49: Ergebnisse der Strukturoptimierungsrechnung für die tmen-Spezies ausgehend von entsprechenden Kristallstrukturdaten. Funktional-Basisatzkombination bp86/def2-TZVP.	201

Tabelle 2-50: Daten zur Bestimmung des effektiven magnetischen Moments mittels der Evans-Methode für methanolische Lösungen von 5a vor und nach der NO-Applikation. MW = Mittelwert.....	213
Tabelle 2-51: Ausgewählte Strukturparameter der Verbindung 5c.....	214
Tabelle 2-52: Ergebnisse der Strukturoptimierungsrechnung für die dmmen-Spezies ausgehend von entsprechenden Kristallstrukturdaten. Funktional-Basisatzkombination bp86/def2-TZVP.	217
Tabelle 2-53: Daten zur Bestimmung des effektiven magnetischen Moments mittels der Evans-Methode für methanolische Lösungen von 6a vor und nach der NO-Applikation. MW = Mittelwert.....	231
Tabelle 2-54: Ausgewählte Strukturparameter der Verbindung 6c.....	232
Tabelle 2-55: Ergebnisse der Strukturoptimierungsrechnung für die dmen-Spezies ausgehend von entsprechenden Kristallstrukturdaten. Funktional-Basisatzkombination bp86/def2-TZVP.	236
Tabelle 2-56: Daten zur Bestimmung des effektiven magnetischen Moments mittels der Evans-Methode für methanolische Lösungen von 7a vor und nach der NO-Applikation. MW = Mittelwert.....	248
Tabelle 2-57: Daten zur Bestimmung des effektiven magnetischen Moments mittels der Evans-Methode für methanolische Lösungen von 8a vor und nach der NO-Applikation, 8c. MW = Mittelwert.....	257
Tabelle 2-58: Ausgewählte Strukturparameter der Verbindung 8c'.....	258
Tabelle 2-59: Daten zur Bestimmung des effektiven magnetischen Moments mittels der Evans-Methode für methanolische Lösungen von 9a vor und nach der NO-Applikation, 9c. MW = Mittelwert.....	270
Tabelle 2-60: Ausgewählte Strukturparameter der Verbindung 9c·MeOH.....	271
Tabelle 2-61: Ergebnisse der Strukturoptimierungsrechnung für die en-Spezies ausgehend von entsprechenden Kristallstrukturdaten. Funktional-Basisatzkombination bp86/def2-TZVP	277
Tabelle 3-1: Ausgewählte Strukturparameter der Verbindung 12b·MeCN.	285
Tabelle 3-2: NO-Valenzschwingungsfrequenzen sowie Beständigkeiten von Kristallmaterial und Festkörper-Applikation im Vergleich. + beständig: keine Veränderungen an Luft bei Raumtemperatur, – unbeständig: Veränderung an Luft bei Raumtemperatur, -- sehr unbeständig: Veränderung bereits ohne NO-Atmosphäre.....	286

Tabelle 5-1: Verwendete Chemikalien unter Angabe wichtiger Stoffparameter sowie des Anbieters und des Reinheitsgrads. ^a Eigene Synthese	305
Tabelle 5-2: Liste der verwendeten analytischen Geräte.....	306
Tabelle 6-1: Kristallographische Daten der Verbindungen [Co(bpy)(MeOH)(fpin)] · MeOH (1b·MeOH), [Co(bpy)(NO)(fpin)] (α -1c) und (β -1c).....	376
Tabelle 6-2: Kristallographische Daten der Verbindungen [Co(H ₂ O)(phen)(fpin)] · 2MeOH (2b·2MeOH), [Co(NO)(phen)(fpin)] (2c) und [Co(dmso)(tmen)(fpin)] (4b).....	377
Tabelle 6-3: Kristallographische Daten der Verbindungen [Co(NO)(tmen)(fpin)] (4c), [Co(dmmen)(NO)(fpin)] (5c) und [Co(dmen)(NO)(fpin)] (6c).	378
Tabelle 6-4: Kristallographische Daten der Verbindungen [Co(H ₂ O)(men) ₂ (NO)](NO ₃) ₂ (8c'), [Co(en)(NO)(fpin)] · MeOH (9c·MeOH) und [Co(dmphen)(MeOH)(fpin)] · MeOH (3b·MeOH)...	379
Tabelle 6-5: Kristallographische Daten der Verbindungen [Co(dmphen)(NO)(fpin)] (3c), (BnNMe ₃) ₂ [Co(fpin) ₂] (10a) und (BnNMe ₃) ₂ [Co(NO)(fpin) ₂] (10c).....	380
Tabelle 6-6: Kristallographische Daten der Verbindungen [Co(H ₂ O) ₂ (MeCN) ₄][Co(fpin) ₂] (13b), [Co(MeCN) ₆][Co(fpin) ₂] · MeCN (14b · MeCN) und [Co(MeOH) ₃ (fpin)] (11b)	381
Tabelle 6-7: Kristallographische Daten der Verbindunge [{Co(H ₂ O)(MeOH)(fpin)- μ -O-(fpin)} ₂] · MeCN (12b·MeCN),	382
Tabelle 6-8: Daten zur Bestimmung des effektiven magnetischen Moments mittels der Evans-Methode für methanolische Lösungen von Cobalt(II)-nitrat-Hexahydrat.-	390
Tabelle 6-9: Übersicht zu ausgewählten Strukturparametern der DFT-Rechnungen an Präkursoren und Nitrosylverbindungen unter Vorgabe unterschiedlicher Multiplizitäten und Angabe der Molekülparamter aus Kristallstrukturdaten. Xb/c-1/-2/-3/-4 entspricht der Berechnung ausgehend von Xb/c-Daten mit S=1, 2, 3, 4; +NO entspricht einem Ersatz eines Solventliganden durch NO. ^a Damit sind entsprechend O-Ligandatome gemeint.....	390

Diagrammverzeichnis

Diagramm 2-1: Korrelation der CShM-Parameter für Kristallstrukturdaten und DFT-Rechnungsergebnisse für die Nitrosylspezies ohne 8c'	62
Diagramm 2-2: Korrelation von CShM-Wert und Co–N–O-Bindungswinkel von allen Kristallstrukturdaten und DFT-Rechnungen außer 8c'	63
Diagramm 2-3: Korrelation zwischen NO-Valenzschwingungsfrequenz und CShM-Wert für alle Kristallstrukturdaten und DFT-Rechnungen der Nitrosylspezies außer 8c'	64
Diagramm 2-4: Korrelation zwischen NO-Valenzschwingungsfrequenz und Co–N–O-Bindungswinkel von allen Kristallstrukturdaten und DFT-Rechnungen der Nitrosylspezies außer 8c'	65
Diagramm 2-5: Darstellung der berechneten Energieunterschiede bei Veränderung des N–Co–N–O-Diederwinkels ausgehend von den experimentell ermittelten Strukturparametern für die Nitrosylspezies	67
Diagramm 2-6: Darstellung der berechneten Energieunterschiede bei Veränderung des Co–N–O-Winkels ausgehend von den experimentell ermittelten Strukturparametern für die Nitrosylspezies	69
Diagramm 2-7: Darstellung der berechneten Energieunterschiede bei Veränderung des N–O–O–N-Diederwinkels ausgehend von den experimentell ermittelten Strukturparametern für die Nitrosylspezies	70
Diagramm 2-8: Darstellung der berechneten Energieunterschiede bei Veränderung des O–C–C–O-Diederwinkels ausgehend von den experimentell ermittelten Strukturparametern für die Nitrosylspezies	71
Diagramm 2-9: Grenzorbitale der Verbindung 1c. Die Berechnung erfolgte mit der Funktional-Basisatzkombination bp86/def2-TZVP unter D3BJ-Dispersionskorrektur. In rot: doppelt besetzte Orbitale, in grün: LUMO	72
Diagramm 2-10: Grenzorbitale der Verbindung 6c. Die Berechnung erfolgte mit der Funktional-Basisatzkombination bp86/def2-TZVP unter D3BJ-Dispersionskorrektur. In rot: doppelt besetzte Orbitale, in grün: LUMO	73
Diagramm 2-11: Grenzorbitale des Anions in der Verbindung 10c. Die Berechnung erfolgte mit der Funktional-Basisatzkombination bp86/def2-TZVP unter D3BJ-Dispersionskorrektur. In rot: doppelt besetzte Orbitale, in grün: LUMO	74

Diagramm 2-12: Grenzorbitale des Anions in der Verbindung 10c. Die Berechnung erfolgte mit der Funktional-Basisatzkombination bp86/def2-TZVP unter D3BJ-Dispersionskorrektur. In rot: doppelt besetzte Orbitale, in grün: LUMO.....	110
Diagramm 2-13: Grenzorbitale der Verbindung 1c. Die Berechnung erfolgte mit der Funktional-Basisatzkombination bp86/def2-TZVP unter D3BJ-Dispersionskorrektur. In rot: doppelt besetzte Orbitale, in grün: LUMO.	137
Diagramm 2-14: Grenzorbitale der Verbindung 2c. Die Berechnung erfolgte mit der Funktional-Basisatzkombination bp86/def2-TZVP unter D3BJ-Dispersionskorrektur. In rot: doppelt besetzte Orbitale, in grün: LUMO.	159
Diagramm 2-15: Grenzorbitale der Verbindung 3c. Die Berechnung erfolgte mit der Funktional-Basisatzkombination bp86/def2-TZVP unter D3BJ-Dispersionskorrektur. In rot: doppelt besetzte Orbitale, in grün: LUMO.	182
Diagramm 2-16: Grenzorbitale der Verbindung 4c. Die Berechnung erfolgte mit der Funktional-Basisatzkombination bp86/def2-TZVP unter D3BJ-Dispersionskorrektur. In rot: doppelt besetzte Orbitale, in grün: LUMO.	205
Diagramm 2-17: Grenzorbitale der Verbindung 5c. Die Berechnung erfolgte mit der Funktional-Basisatzkombination bp86/def2-TZVP unter D3BJ-Dispersionskorrektur. In rot: doppelt besetzte Orbitale, in grün: LUMO.	222
Diagramm 2-18: Grenzorbitale der Verbindung 6c. Die Berechnung erfolgte mit der Funktional-Basisatzkombination bp86/def2-TZVP unter D3BJ-Dispersionskorrektur. In rot: doppelt besetzte Orbitale, in grün: LUMO.	240
Diagramm 2-19: Grenzorbitale der Verbindung 9c. Die Berechnung erfolgte mit der Funktional-Basisatzkombination bp86/def2-TZVP unter D3BJ-Dispersionskorrektur. In rot: doppelt besetzte Orbitale, in grün: LUMO.	281

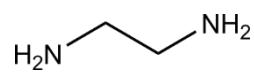
Abkürzungen

Tabelle 1-1: Abkürzungen und deren Bedeutung.

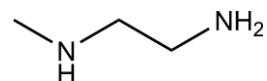
ATR	Attenuated Total Reflection
Äq.	Äquivalente
ber.	berechnet
CShM	Continuous Shape Measures
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DMSO	Dimethylsulfoxid
Exp./exp.	Experimentell/experimentell
HOMO	<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i>
hs	high spin
IR	Infrarot
JASPER	JavaScript Percentage Elemental Results Calculator v2.0
L	Ligand
ls	low spin
LUMO	<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i>
m	<i>middle</i>
Me	Methyl
MO	Molekülorbital
NMR	<i>Nuclear Magnetic Resonance</i>
OC-6	Oktaeder (IUPAC-Polyedersymbol)
OTf	Trifluormethansulfonat
ppm	<i>parts per million</i>
QTAIM	<i>Quantum Theory of Atoms in Molecules</i>
RT	Raumtemperatur
s	<i>strong</i>
SCO	<i>Spin-Crossover</i>
Sol	Solvensmolekül
SPY-5	Quadratische Pyramide (IUPAC-Polyedersymbol)
TBPY-5	Trigonale Bipyramide (IUPAC-Polyedersymbol)
TEA	Triethylamin
UV-Vis	Ultraviolett-Visuell
˜	Wellenzahl
vs	<i>very strong</i>
vw	<i>very weak</i>
w	<i>weak</i>
δ	chemische Verschiebung

Übersicht über Liganden und deren Abkürzung

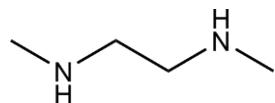
Tabelle 1-2: Strukturformeln der Liganden und deren Abkürzungen.



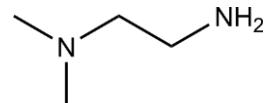
Ethylen diamin, en



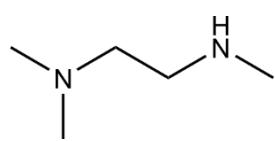
N -Methylethylen diamin, men



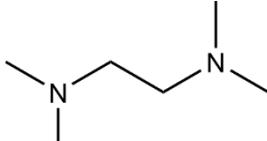
N,N' -Dimethylethylen diamin, mmen



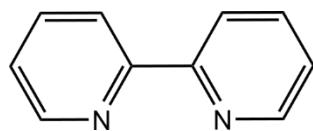
N,N -Dimethylethylen diamin, dmen



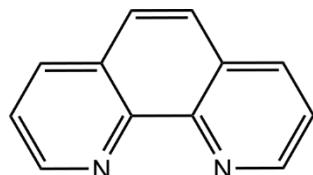
N,N,N',N' -Trimethylethylen diamin, dmmen



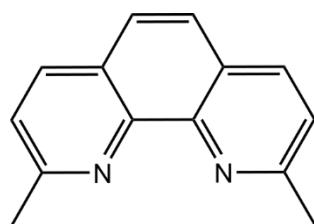
N,N,N',N' -Tetramethylethylen diamin, tmen



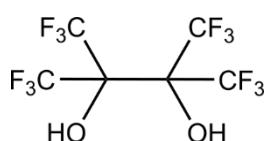
2,2'-Bipyridin, bpy



1,10-Phenanthrolin, phen



2,9-Dimethyl-1,10-Phenanthrolin, dmphen

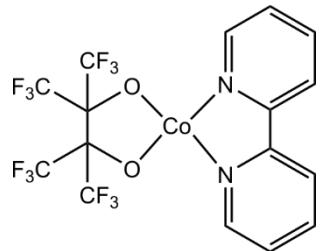


Hexafluor-2,3-bis(trifluormethyl)butan-2,3-diol,

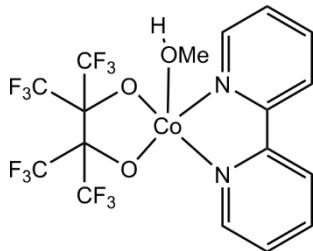
H₂fpin

Übersicht über nummerierte Verbindungen

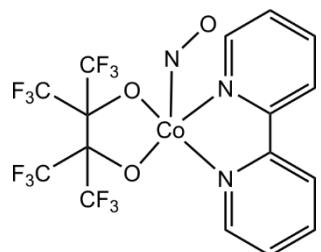
Tabelle 1-3: Nummerierte Verbindungen, deren Bezeichnung und Summenformel.



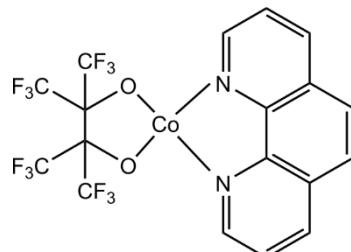
1a, $[\text{Co}(\text{bpy})(\text{fpin})]$



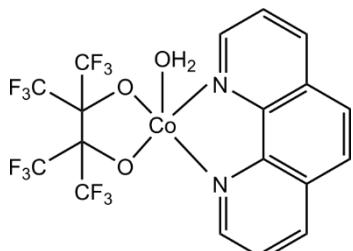
1b, $[\text{Co}(\text{MeOH})(\text{bpy})(\text{fpin})]$



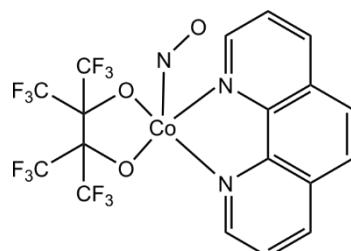
1c, $[\text{Co}(\text{NO})(\text{bpy})(\text{fpin})]$



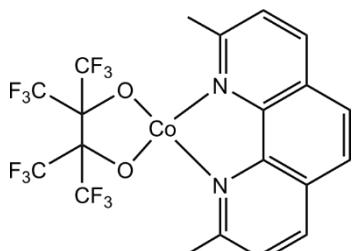
2a, $[\text{Co}(\text{phen})(\text{fpin})]$



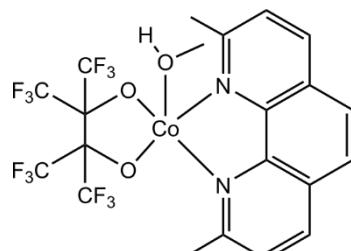
2b, $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})(\text{fpin})]$



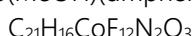
2c, $[\text{Co}(\text{NO})(\text{phen})(\text{fpin})]$

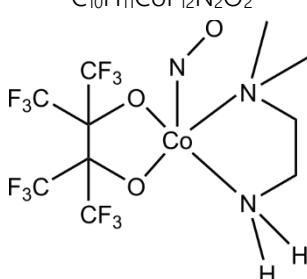
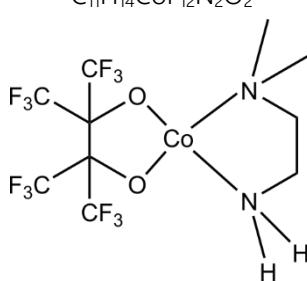
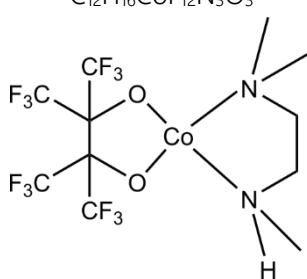
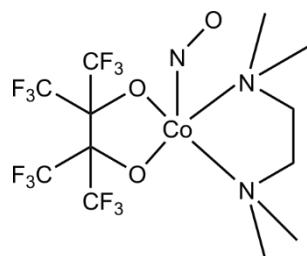
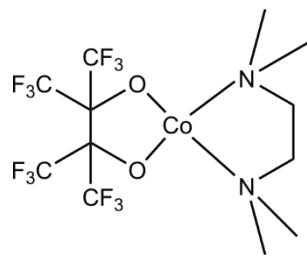
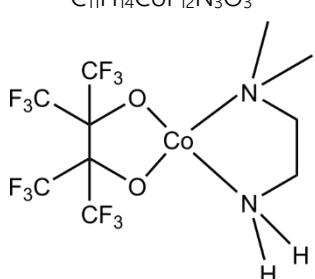
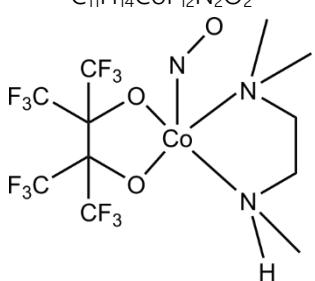
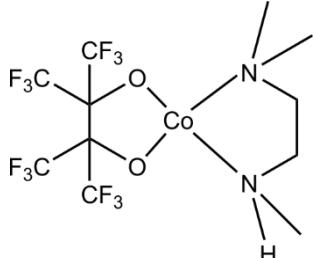
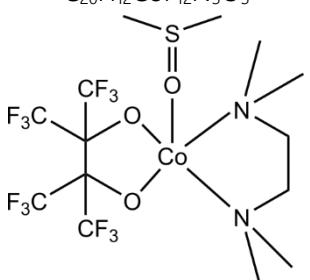
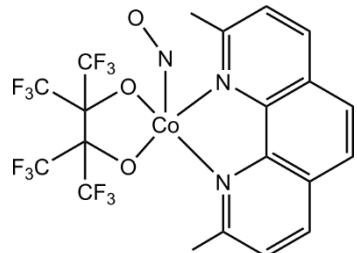


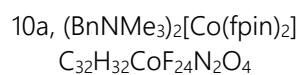
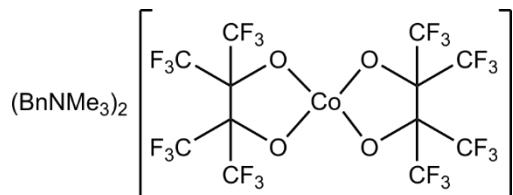
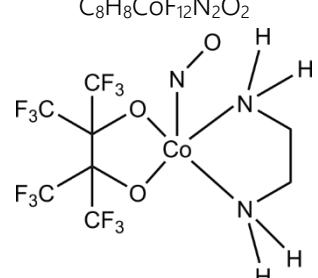
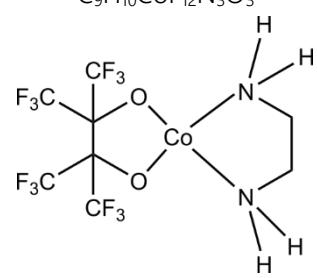
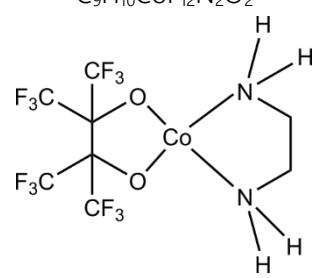
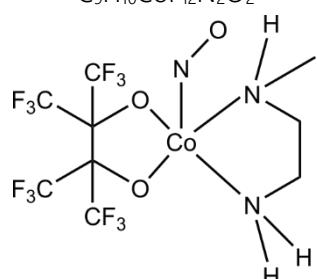
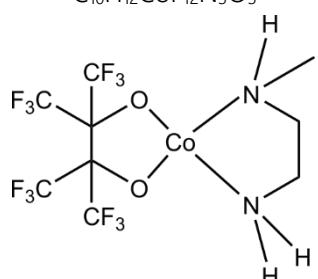
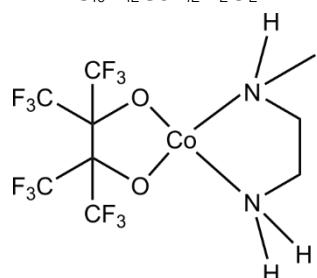
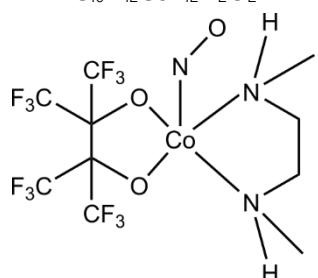
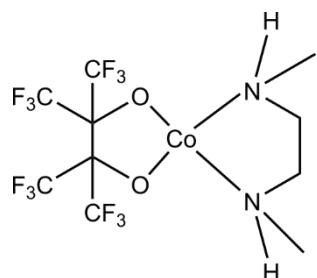
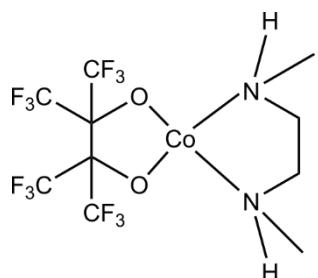
3a, $[\text{Co}(\text{dmphen})(\text{fpin})]$

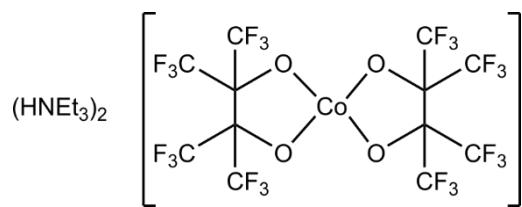


3b, $[\text{Co}(\text{MeOH})(\text{dmphen})(\text{fpin})]$

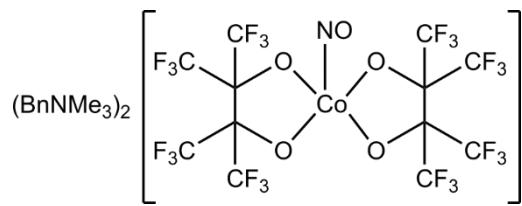




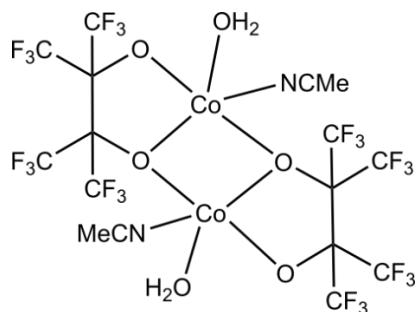




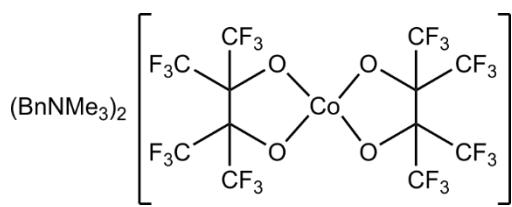
10a', $(\text{HNEt}_3)_2[\text{Co}(\text{fpin})_2]$
 $\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{CoF}_{24}\text{N}_2\text{O}_4$



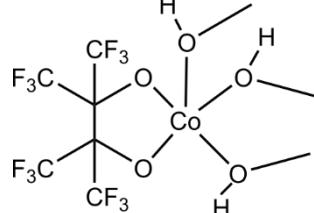
10c, $(\text{BnNMe}_3)_2[\text{Co}(\text{NO})(\text{fpin})_2]$
 $\text{C}_{32}\text{H}_{32}\text{CoF}_{24}\text{N}_3\text{O}_5$



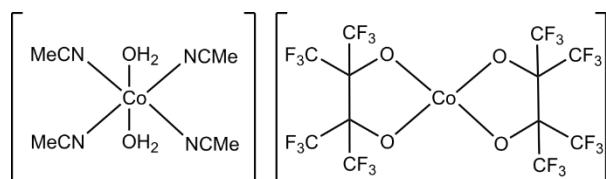
12b, $\{[\text{Co}(\text{MeCN})(\text{H}_2\text{O})(\text{k-O}^1,\text{O}^2-\mu_3-\text{O-fpin})]\}_2$
 $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{Co}_2\text{F}_{24}\text{N}_4\text{O}_6$



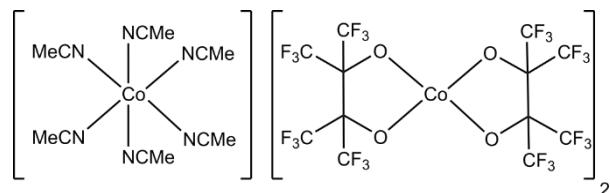
10b, $(\text{BnNMe}_3)_2[\text{Co}(\text{fpin})_2]$
 $\text{C}_{32}\text{H}_{32}\text{CoF}_{24}\text{N}_2\text{O}_4$



11b, $[\text{Co}(\text{MeOH})_3(\text{fpin})]$
 $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{CoF}_{12}\text{O}_5$



13b, $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{MeCN})_4][\text{Co}^{\text{II}}(\text{fpin})_2]$
 $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{Co}_2\text{F}_{24}\text{N}_4\text{O}_6$



14b, $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{MeCN})_6][\text{Co}^{\text{III}}(\text{fpin})_2]_2$
 $\text{C}_{40}\text{H}_{24}\text{Co}_3\text{F}_{48}\text{N}_8\text{O}_8$

1. Von Cobalt, seinen Komplexen und NO

Als essenziell werden Dinge bezeichnet, deren Defizit nicht durch einen irgendwie gearteten Ersatz ausgeglichen werden kann. Das Element Cobalt spielt ökonomisch sowie ökologisch eine bedeutende Rolle als Komponente im Elektrodenmaterial gängiger lithiumbasierter Energiespeicher. Diese soll hier jedoch nicht beleuchtet werden. Grundlegender für unser biologisches Dasein ist die Rolle von Cobalt in biochemischer Perspektive: Cobalt nimmt als Spurenelement in Cobalaminen, also der Vitamin-B-Gruppe, eine unersetzbliche Rolle für den Zellstoffwechsel ein. Dort bildet es den Cofaktor in cobaltabhängigen Methioninsynthetasen sowie der Methylmalonat-CoA-Mutase und ist für Methylgruppentransferprozesse verantwortlich.^[1] Und jetzt, mag es auch etwas hochgegriffen sein, die essenzielle Rolle von Cobalt für die Koordinationschemie *per se*: Cobaltverbindungen, die von Alfred Werner Ende des 19. und zu Beginn des 20. Jahrhunderts umfänglich untersucht wurden, führten Diesen zur Erkenntnis, dass sich seine Beobachtungen nur durch die Abkehr von bestehenden Modellvorstellungen erklären ließen. Die in der Folge seiner Entdeckungen von Bethe und Van Vleck in den 1930iger Jahren entwickelte Kristallfeldtheorie dient noch immer zur qualitativen Vorhersage bestimmter Eigenschaften verschiedenster Koordinationsverbindungen. Durch die Verbindung aus Kristallfeld- und MO-Theorie entstand die Ligandenfeldtheorie, die Aussagen liefert, auf welche Art und Weise magnetische und spektroskopische Eigenschaften von Komplexverbindungen gedeutet werden können. Für die quantitative und qualitative Beschreibung der Bindungen zwischen Zentralatom und Ligand stoßen Forschende jedoch immer wieder an Grenzen der bekannten Modellvorstellungen. Dabei erscheint bemerkenswert, dass der Einsatz der verschiedenen Theorien, wie VB-, MO- und DF-Theorie, häufig so nahtlos verläuft, dass die Betrachtung der Strukturen und der Eigenschaften von Komplexverbindungen sich generisch aller Modellvorstellungen bedient und die Koordinationschemie somit ein Paradebeispiel für den raschen, wissenschaftlichen Fortschritt der Chemie im 20. Jahrhundert darstellt. In diesem Licht wird nun die Strukturchemie von Cobalt und seinen Komplexen mit dem Fokus auf der Gruppe der Nitrosylkomplexe beleuchtet, da Stickstoffmonoxid durch seine, so bezeichnete, „Nichtunschuldigkeit“ für die Koordinationschemie einen Liganden darstellt, der bindungstheoretische Überlegungen an ihre Grenzen bringt und somit den Raum für ein noch tieferes Verständnis der Bindungskräfte innerhalb von Molekülen bereithält.

1.1 Die abwechslungsreiche Koordinationschemie des Cobalts

Cobalt zeigt, gemäß seiner relativ zentralen Stellung im Periodensystem und als ein Element der 3d-Übergangsmetallreihe ein reichhaltiges und interessantes koordinationschemisches Verhalten. Grundsätzlich kommt Cobalt in seinen Verbindungen zum überwiegenden Teil in der Oxidationsstufe +II und +III vor.^[2] Daneben finden sich wenige Cobalt(I)- und wenige, *in situ* erzeugte Cobalt(IV)-Zwischenstufen sowie niedervalente Cobalt(IV)- und Cobalt(V)-Spezies.^[3] Obwohl Cobalt(III)-Verbindungen als unstabil gelten und dazu neigen, in Redoxreaktionen in die Cobalt(II)-Oxidationsstufe überzugehen, sind diese in Anwesenheit von N-Donor-Liganden wie Ammoniak, Aminen und Iminen sowie N-Donoratome enthaltenden Chelatligandvarianten wie en- oder Bipyridin-Derivate, aber auch durch Cyanidionen deutlich stabilisiert.^[2] Die folgende Tabelle zeigt diese Stabilitätsverhältnisse anhand der Standardredoxpotentiale verschiedener Cobalt-Komplexe auf.

Tabelle 1-1: Standardredoxpotential E^\ominus für einige Cobalt-Komplexe. Werte entnommen aus^[2].

Redoxpaar	E^\ominus/V
$\text{Co}^{3+}(\text{aq})/\text{Co}^{2+}(\text{aq})$	+1.92
$[\text{Co}(\text{bpy})_3]^{3+}/[\text{Co}(\text{bpy})_3]^{2+}$	+0.31
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}/[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	+0.11
$[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}/[\text{Co}(\text{en})_2]^{2+}$	-0.26
$[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Co}(\text{CN})_5]^{3-}$	-0.83

Gefolgert werden kann, dass in wässrigem Medium Cobalt(III) nur unter Anwesenheit entsprechender Liganden stabilisiert ist. Ein Befund, der für Alfred Werner ein glücklicher Umstand gewesen war. Die systematische Untersuchung verschiedener Cobalt(III)-Verbindungen der Zusammensetzung $[\text{Co}(\text{NH}_3)_x\text{Cl}_y]\text{Cl}_{3-y}$, die, trotz ihrer ähnlichen Komposition, deutlich sichtbare Farbunterschiede besitzen, erwies sich als zentral.^[4,5] Dazu machte Werner sich ein bedeutendes Denkschema zu nutze:

- (1) Zwei Stoffe A und B sind strukturell identisch, wenn sie in ihren physikalisch-chemischen Eigenschaften identisch sind.
- (2) Zwei Stoffe A und B sind demnach strukturell verschieden, wenn sie in ihren physikalisch-chemischen Eigenschaften nicht übereinstimmen.
- (3) Besitzen zwei Stoffe A und B nachweislich dieselbe Zusammensetzung, es gilt aber (2), dann sind A und B Isomere, die sich strukturell unterscheiden.
- (4) Die Anzahl der Bindungspartner eines Teilchens limitieren die geometrisch einnehmbaren Formen eines Moleküls, sodass auch die Art und Anzahl möglicher Isomere limitiert ist.

So gelangte Werner zur Hypothese, dass sich von der Verbindung mit der Formel $\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$ nur unter der Annahme einer oktaedrischen Umgebung des Cobalt-Atoms, genau zwei Isomere formulieren ließen.^[5] Dies wiederum machte das Auftreten einer grünen und einer violetten „Variante“ der Verbindung nachvollziehbar und die Suche nach weiteren Isomeren obsolet.

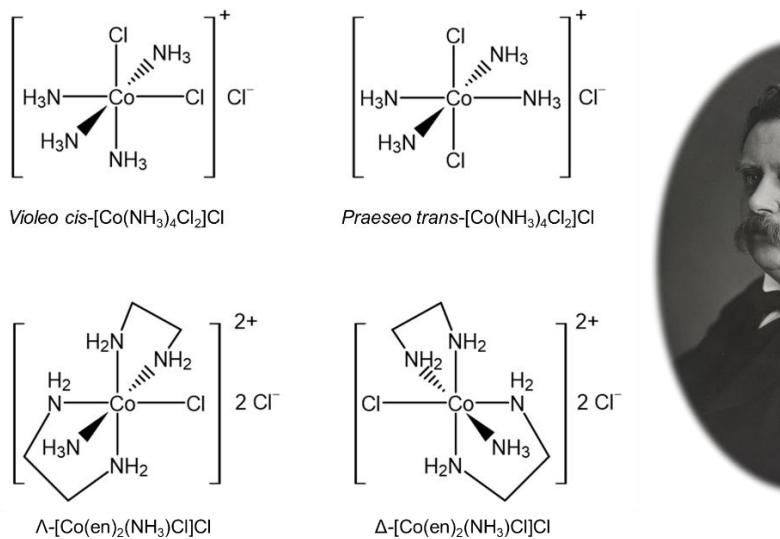


Abbildung 1—1: Von Werner strukturell vorhergesagte Verbindungen in deren ermittelten Formen und Portrait Werners von etwa 1915 (verändert nach ETH Zürich - ETH-Bibliothek Zürich, Bildarchiv, CC BY-SA 3.0, <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=8098260>).

Dabei handelt es sich einerseits um die grüne *Praeseo*-Variante, das $\text{trans}-[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$, respektive die *Violeo*-Variante $\text{cis}-[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$ (siehe Abbildung 1—1, S.3). Die spätere Identifikation vorhersagbarer, spiegelbildisomerer Cobalt-Komplexe unter Verwendung von Chelatliganden, deren Strukturen ebenfalls der Abbildung 1—1, S. 3, zu entnehmen sind, untermauerten Werners Vorstellungen noch weiter.^[5] Der Wert der theoretischen Leistungen Werners wurde schon bald geehrt: er gilt als einer der wenigen und als der erste anorganische Chemiker, dem im Jahr 1913 der Nobelpreis für Chemie verliehen wurde. Die postume Bestätigung von Stukturvorhersagen über die Röntgenstrukturanalyse an Kristallen führte schließlich zu einem Paradigmenwechsel in der Bindungsvorstellung von Metall-Komplexverbindungen im Allgemeinen.^[5]

Neben den für die Entwicklung der Koordinationschemie so wichtigen Erkenntnissen über sechsfach koordinierte Cobalt-Verbindungen, sind auch reichlich andere Koordinationspolyeder für Cobalt-Komplexe zu beobachten. Die folgende Abbildung 1—2, S.4, gibt einen Überblick zu den häufigsten Polyedertypen und veranschaulicht die sich verändernde energetische Reihenfolge der an der Polyederausbildung beteiligten Metall-d-Orbitale. Daneben sind mit sterisch anspruchsvollen Liganden auch lineare, in $[\text{Co}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)\}_2]$, oder trigonal planare Motive, in $[\text{Co}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)\}_2(\text{PPh}_3)]$, bekannt.^[2] Mit makrozyklischen Liganden treten auch pentagonal-bipyramidalen

Koordinationsmuster auf.^[2] Eine Besonderheit stellt das Tetranitrito- κ -O,O'-cobaltat(II)-Ion in entsprechenden Salzen dar. Dieses bildet einen Dodecaeder aus.^[2]

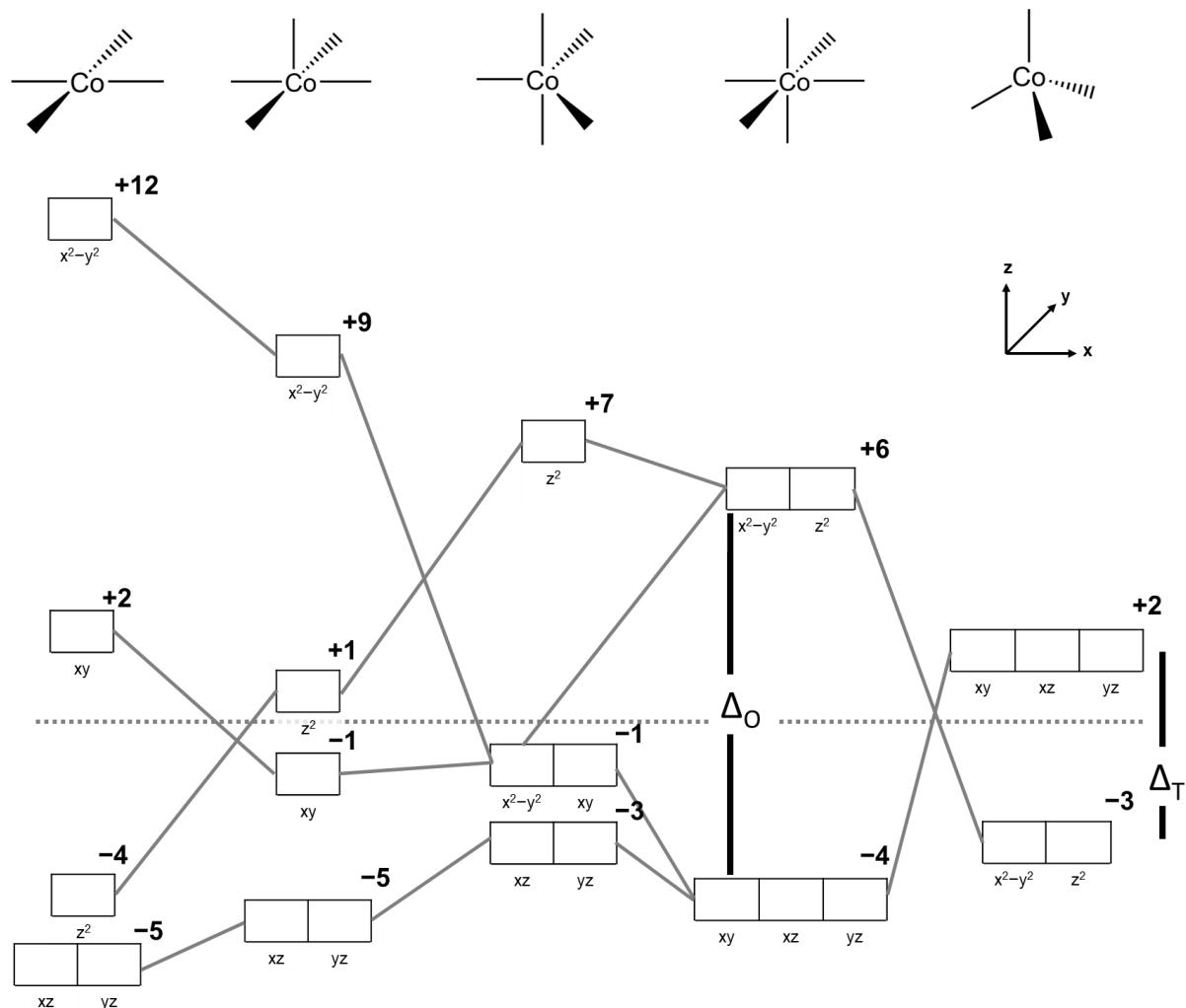


Abbildung 1—2: Übersicht zu den bei Cobaltkomplexen hauptsächlich vorkommenden Koordinationspolyedern und der entsprechenden Orbitalaufspaltung nach der Ligandenfeldtheorie unter gerundeter Angabe der jeweiligen Stabilisierungs- bzw. Destabilisierungsbeiträge. Die gestrichelte graue Linie definiert den Schwerpunkt, angepasst nach^[6].

Betrachtet man die häufig vorkommenden Koordinationspolyeder für die jeweiligen Oxidationsstufen, so erweisen sich Cobalt(II)-Verbindungen mit einer d⁷-Elektronenkonfiguration als strukturell sehr divers.^[2] Im high-spin-Fall (hs-Fall) finden sich für die Sechsachskoordination oktaedrische Ligandenanordnungen, in der Fünffachkoordination sind sowohl trigonale Bipyramiden als auch quadratische Pyramiden beschrieben. Daneben sind bei vierfach koordiniertem Cobalt(II) sowohl tetraedrische Formen wie beim Tetrachloridocobaltat(II)-Anion, seltener eine quadratisch planare Koordinationsumgebung bekannt.^[2,7] Auch Zwischenformen im Sinne gestauchter Tetraeder sind beschrieben, wobei es hier einige Bis(diolato)-Verbindungen aus unserer Arbeitsgruppe gibt.^[7] Die Mannigfaltigkeit an Koordinationsfiguren werden durch die sich im hs-Fall nur unwesentlich

ändernde Ligandenfeldstabilisierungsenergie für verschiedenste Anordnungen erklärt (siehe Abbildung 1—3, S.5). Diese wird mal mehr, mal weniger durch sterische Effekte überkompensiert.^[8]

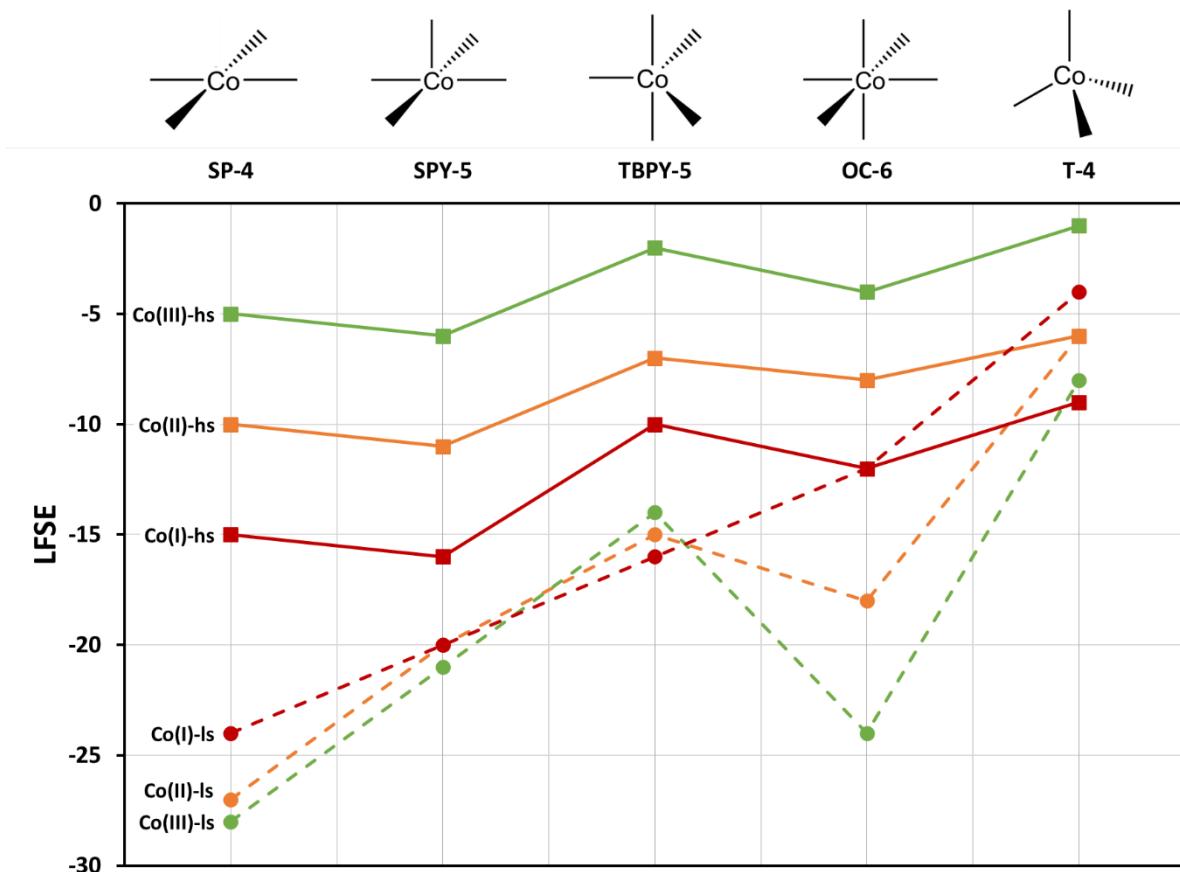


Abbildung 1—3: Zusammenfassende Übersicht zur Entwicklung der LFSE bei verschiedenen Koordinationspolyedern nach Oxidationsstufen und Spinzuständen von Cobalt. Die Werte wurden vereinfacht über Abbildung 1—2, S.4 ermittelt.

Dagegen finden sich für den eher seltenen Cobalt(II)-low-spin-Fall (ls-Fall) erwartungsgemäß quadratische oder oktaedrische Anordnungen, sodass im d⁷-System des Cobalts der Betrag der Ligandenfeldstabilisierungsenergie (LFSE) die Strukturausbildung zu dirigieren beginnt. Betrachtet man Cobalt(III)-Verbindungen so wird bei diesen der Betrag der LFSE der d⁶-Konfiguration maßgebend für die Ausbildung oktaedrischer ls-Komplexe. Die herausragende Stabilisierung des Cobalt(III)-Otaederfalls spiegelt sich in der starken, allein durch sterisch anspruchsvolle Liganden zu überwindenden Tendenz wider, oktaedrische Komplexe zu bilden. Oktaedrische hs-Cobalt(III)-Spezies dagegen sind äußerst rar, wobei sich darunter mit dem Hexafluoridocobaltat(III)-Anion, [CoF₆]³⁻, ein durchaus bekanntes Lehrbuchbeispiel findet. Es verwundert nicht, dass Co³⁺-Ionen, bei den schwereren Homologen des Fluorids aufgrund des sterischen Anspruchs die Koordinationszahl sechs aufgibt. Demnach finden sich wie bei den späteren zweiwertigen Metallen der 3d-Reihe entsprechende, tetraedrisch koordinierte Tetrachlorido- und Tetrabromidospezies.^[2]

Interessanterweise kann aus der Abbildung 1—3, S.5, bei Betrachtung des Cobalt(II)-hs-Falls vereinfacht gefolgert werden, dass Beträge von etwa 5 Dq, über externe Faktoren erbracht, unterschiedliche Koordinationspolyeder realisieren lassen. Des Weiteren bedingen Cobalt-zentrierte Redoxprozesse an Co(I/II/III)-ls-Komplexen in *SPY*-5- oder *TBPY*-5-Geometrie nicht zwingend eine Veränderung der Koordinationsumgebung. Jedoch könnten rein phänomenologisch, das heißt in einer Struktur-Eigenschaftsrelation, für die Vorhersage der Oxidationsstufe des Cobalt-Zentralions eines Komplexes grundsätzliche Folgerungen getroffen werden: Bei Vorliegen einer oktaedrischen Koordinationsphäre und ls-Verhältnissen darf ein Co³⁺-Zentrum erwartet werden; umgekehrt sollte bei anderen Koordinationspolyedern mit großer Wahrscheinlichkeit kein Co³⁺-Zentrum vorliegen. Dies gilt so lange, wie keine sterisch-prädestinierend wirkenden, z. B. makrozyklischen Liganden eingesetzt werden, die eine bestimmte Koordinationssphäre vorgeben. Zudem sollte es sich um „reguläre“ Liganden handeln, deren Bindung sich als einfache Lewis-Säure-Base-Interaktion interpretieren lässt.

1.2 Besondere elektronische Eigenschaften: SCO, LIESST und Valenztautomerie

Komplexverbindungen besitzen das Potential auch in elektronischen Bauteilen eingesetzt zu werden, die sich auf einen bestimmten Stimulus hin zwischen verschiedenen elektrischen oder magnetischen Zuständen schalten lassen. Im Allgemeinen benötigt man dazu Verbindungen, die sogenanntes SCO-Verhalten zeigen, bei dem sich die Spinnmultiplizität des einen Zustands vom durch den Stimulus induzierten Zustand unterscheidet. Für die grundlegende Erforschung von SCO-Verhalten und dessen Einflussfaktoren erscheinen Cobalt-Komplexverbindungen als Modellsysteme geeignet, da bei diesen mehrere Varianten von SCO-Prozessen nachweisbar sind, die in den folgenden Unterkapiteln skizziert werden. Analytisch dienen zur Untersuchung der SCO-Prozesse Methoden, die eine Aussage zur Änderung des Spinzustandes zulassen. Dazu zählen magnetische Messungen, genauso wie verschiedenste Formen der Spektroskopie: Zu nennen sind hier vor allem die UV-Vis- und IR- sowie ESR-Spektroskopie und im Falle von Eisen auch die Mößbauer-Spektroskopie. Des Weiteren dient zur Identifizierung strukturell verschiedener Spezies im Besonderen auch die Röntgenstrukturanalyse an Einkristallen.

1.2.2 Wechsel des Spinzustands: *spincrossover*

Grundsätzlich ermöglicht die elektronische Situation in Cobalt(II)-Systemen, analog den Eisen(II)-Systemen, die Beobachtung von SCO-Vorgängen. Deren magnetische Auswirkungen wurden bereits in den 1930-iger Jahren an oktaedrischen Tris(dithiocarbamato)eisen(III)-Komplexen beschrieben und in den 1950-iger und 1960-iger Jahren auf theoretischer Ebene gedeutet.^[9]

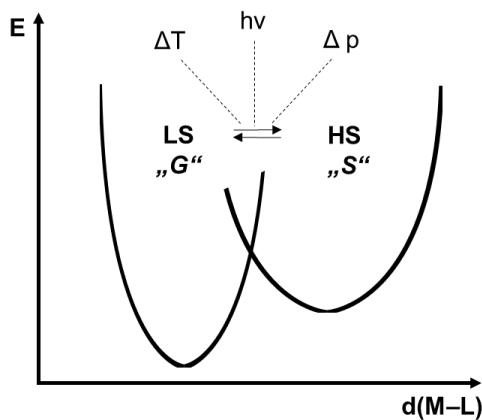


Abbildung 1—4: Schematische Darstellung der Bedingung für SCO-Vorgänge und allgemein für Übergänge von einem Grundzustand G in einen metastabilen Zustand S. HS = high spin, LS = low spin. Verändert nach^[10]

Dabei spielt eine zentrale Rolle, dass die Potentialtöpfe von hs- und ls-Zustand einen Schnittpunkt aufweisen, sodass ein Übergang zwischen den beiden Formen möglich wird. Wie in der Abbildung 1—4, S.7, angedeutet, kann der Übergang dabei durch thermische, optische oder deformative Weise erfolgen, wobei ein optisch induzierter SCO bei Cobalt(II)-Verbindungen bisher nicht beobachtet wurde.^[10,11] Vielfach treten SCO-Vorgänge bei oktaedrischen Komplexverbindungen in Erscheinung, sodass in Lehrbüchern die Ligandenfeldaufspaltung im Oktaederfall dafür Modell steht.^[5] Anhand derer können nun die Unterschiede zwischen SCO-Vorgängen bei Cobalt(II)- und Eisen(II)-Komplexen aufgezeigt werden.^[5]

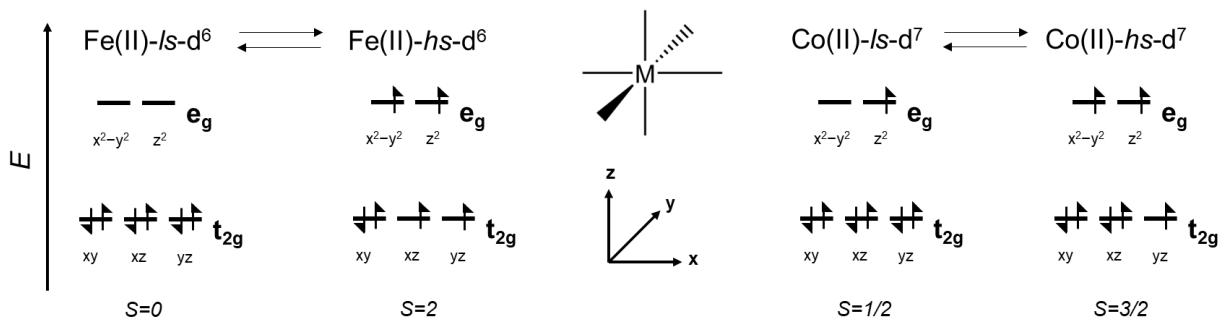


Abbildung 1—5: Schematische Darstellung der Elektronenverteilung bei SCO-Vorgängen an oktaedrischen Eisen(II)- bzw. Cobalt(II)-Spezies. Eigene Darstellung.

Die Abbildung 1—5, S.7, stellt die Elektronenverteilung in den d-Orbitalen oktaedrischer Eisen(II)- bzw. Cobalt(II)-Komplexe dar. Aus dieser ergeben sich entsprechende tendenzielle Struktur- und Eigenschaftsunterschiede. Im Eisen-Fall werden beim SCO-Vorgang die Bindungslängen zwischen Eisen(II)-Zentrum und den Liganden durch die Besetzung der zuvor unpopulierten e_g -Zustände entlang der Koordinatenachsen verlängert, das Oktaeder vergrößert sich. Im Cobalt(II)-ls-Fall besteht bereits die Besonderheit, dass dieses durch die $t_{2g}^6 e_g^1$ -Konfiguration eine Jahn–Teller-Verzerrung aufweist und in der Regel hier bei einem Übergang von high- zu low spin einer der axialen Liganden aufgrund der aufgelösten Entartung der e_g -Zustände eingebüßt wird. Es resultiert dann eine quadratisch pyramidale Struktur. Somit ist, anders als bei Eisen(II), bei Cobalt(II) ein SCO sehr wahrscheinlich mit einer Veränderung der Koordinationszahl verbunden. Diese wird bei den bekannten Cobalt(II)-SCO-Verbindungen vermieden, indem Chelatliganden verwendet werden, die eine gewisse Verzerrung zulassen oder diktieren. So sind Hauptuntersuchungsobjekte für Cobalt(II)-SCO-Vorgänge Verbindungen vom Typ $[\text{Co}(\text{N}_3\text{L})_2]^{2+}$ bestehend aus von Terpyridin abgeleiteten dreizähnigen N-Donor-Chelatliganden und monodentaten N-Donoren L, also Co in reiner N-Koordinationsumgebung. Außergewöhnlich sind Cobalt(II)-SCO-Spezies in gemischter N/O-Umgebung, wie dem $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{L-N}_4\text{tBu}_2)(3,5\text{-dbsq})]^+$ ($\text{L-N}_4\text{tBu}_2 = \text{N,N}'\text{-di-tertbutyl-2,11-diaza[3.3](2,6)pyridophane}; 3,5\text{dbsq} = 3,5\text{-di-tertbutylsemichinon}$), dessen Struktur bei 100 K und bei 400 K in der folgender Abbildung 1—6 und Tabelle 1-2, beide S.9, vergleichend dargestellt ist.^[12] Die Struktur des bei 100 K als Cobalt(II)-ls- d^7 -Spezies charakterisierten Kations zeigt laut der Autoren die bereits geschilderte Jahn–Teller-Verzerrung in der N3-Co-N1-Achse. Zudem ergibt sich beim Vergleich der Strukturparameter von 100 K und 400 K die erwartbare Verlängerung der Bindungen zu den auf das $d_{x^2-y^2}$ -Orbital weisenden äquatorialen Liganden O1, O2, N2 und N4. Die Autoren weisen jedoch darauf hin, dass der Übergang zur Cobalt(II)-hs- d^7 -Spezies bei 400 K noch nicht vollständig erfolgte, wie magnetische Messungen zeigten.^[12] Für Cobalt(II)-SCO-Vorgänge ist dieser kontinuierliche Übergang in den hs-Zustand eher der Regelfall. Begründet wird dies durch den hohen Entartungsgrad des hs-Zustands sowie der insgesamt zwischen ls- und hs-Zustand nur geringen Änderung der Bindungslängen, verglichen beispielsweise mit denen bei Eisen(II)-SCO-Prozessen.^[13] Bei ersteren ergibt sich eine Bindungslängendifferenz von 7–11 pm, bei letzteren von 18–20 pm.^[14] Generell lässt sich also bei Cobalt(II)-Verbindungen entsprechend ein Gleichgewicht zwischen den beiden Spinzuständen formulieren, wie es in Abbildung 1—5, S.7 zu sehen ist, während es bei Eisen(II)-Verbindungen vermehrt zu abrupten Spinwechseln kommen kann.

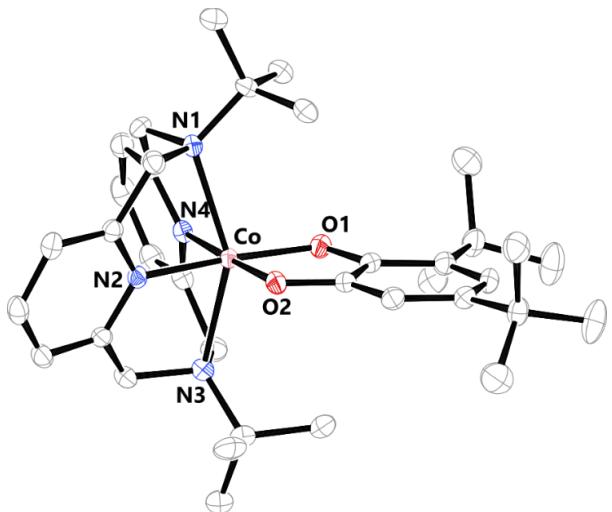


Abbildung 1—6: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur des Kations $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{L}-\text{N}_4\text{tBu}_2)(3,5\text{-dbsq})]^+$, CCDC 748991. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren Rauminhalte mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit für die Messung bei 100 K. Das Anion sowie Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit wegen nicht dargestellt.

Tabelle 1-2: Ausgewählte Strukturparameter des des Kations $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{L}-\text{N}_4\text{tBu}_2)(3,5\text{-dbsq})]^+$, CCDC 748991.

Parameter	Wert
100 K	
d(Co–N1)	230.8(2) pm
d(Co–N2)	193.3(2) pm
d(Co–N3)	236.8(2) pm
d(Co–N4)	193.1(2) pm
d(Co–O1)	188.8(1) pm
d(Co–O2)	189.2(1) pm
400 K	
d(Co–N1)	232.0(3) pm
d(Co–N2)	199.4(3) pm
d(Co–N3)	237.1(3) pm
d(Co–N4)	198.7(3) pm
d(Co–O1)	197.4(2) pm
d(Co–O2)	196.4(2) pm

1.2.3 SCO mithilfe von Licht

Eine besondere Form des SCO-Phänomens stellt der sogenannte *light induced excited spin state trapping*-Effekt, kurz LIESST-Effekt, dar. Dabei kann durch Einstrahlung von Licht im Energiebereich des HOMO–LUMO-Abstandes ein Moleköl im ls-Zustand in einen hs-Zustand angeregt werden. Dieser relaxiert jedoch nicht auf direktem Wege in den ls-Zustand, sondern zumeist in Form von *inter system crossing* Vorgängen (ISC) über mehrere, angeregte Zustände. Bedingt wird die Relaxation durch einen Temperaturwechsel oder die Einstrahlung längerwelligen Lichts.^[11] Letzterer Vorgang wird als *reverse-LIESST*-Effekt bezeichnet und wurde erst später entdeckt.^[15] Für das Auftreten beider Effekte an einer Substanz muss die Bedingung erfüllt sein, dass das Minimum des Potentialtopfs eines entsprechenden ISC-Zustands in der Schnittmenge der ls- und hs-Potentialöpfe auftritt.^[16] Dies ist vereinfacht in Abbildung 1—7, S. 10 dargestellt.

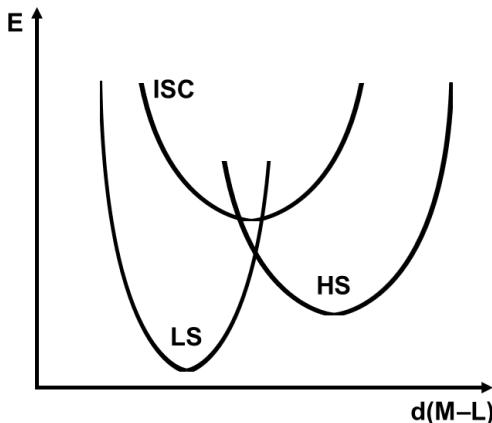


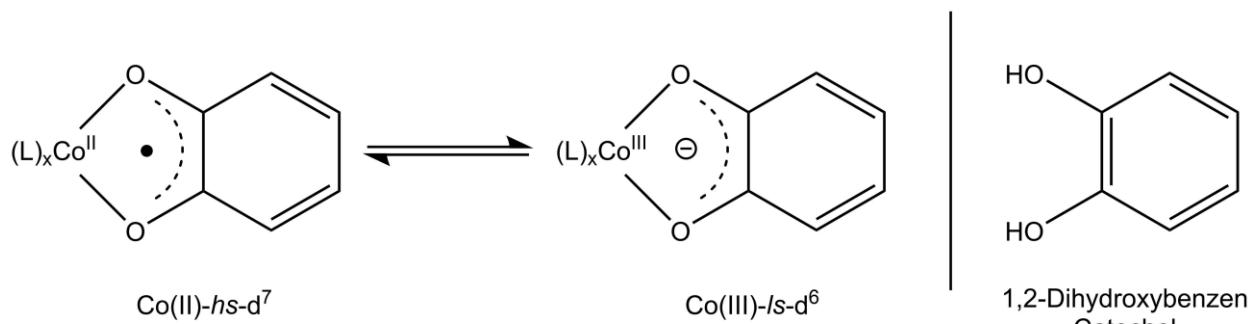
Abbildung 1—7: Schematische Darstellung der Bedingung für das Auftreten von LIESST- und reverse-LIESST-Effekt. HS= high spin, LS = low spin. Verändert nach^[16].

Der LIESST-Effekt selbst wurde an Fe(II)-Verbindungen, zuerst in Lösungen, dann auch im Festkörper entdeckt.^[17,18] Im Festkörper wurde oktaedrisch koordiniertes $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ (ptz = 1-Propyltetrazol), das im ls-Zustand eine rote Farbe besitzt und durch Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 514.5 nm, was der Komplementärfarbe Grün entspricht, quantitativ in die farblose hs-Spezies überführt.^[18] Für die Beobachtung des Effekts ist es grundsätzlich nötig, die Stoffe auf eine bestimmte Temperatur abzukühlen, wobei diese für die oben genannte Verbindung 50 K beträgt. Andernfalls würde eine sofortige Depopulation des angeregten Zustandes erfolgen. Beim LIESST-Effekt wird folgerichtig die Temperatur, bei der die Speziesumwandlung beginnt, als Kenngröße verwendet und als $T(\text{LIESST})$ bezeichnet. Bei thermisch induzierten SCO-Prozessen dient als Kenngröße dagegen die Temperatur, bei der die Mengen an hs- und ls-Spezies gerade gleich groß sind. Diese wird mit $T_{1/2}$ bezeichnet. Für beide Kenngrößen wird ein inverser Zusammenhang beschrieben, der als sog. "inverse-energy-gap"-Vorstellung bekannt wurde.^[19] Dennoch scheint auch der Flexibilität des Koordinationsgerüsts einen entscheidenden Einfluss auszuüben. So zeigten Komplexe mit Chelatliganden steigender Dentizität von eins bis vier – sprich starrerem Gerüst – auch steigende $T(\text{LIESST})$ -Werte.^[20]

1.2.4 Valenztautomerie

In Komplexen, bei denen das Cobalt-Zentralatom von bidentaten Dioxolen-Chelatliganden koordiniert wird, ergeben sich dynamische Gleichgewichte zwischen Cobalt(III)-ls und Cobalt(II)-hs-Spezies, wobei der Dioxolenligand einmal anionisch vorliegt und einmal radikalischen Charakter besitzt.^[13] Da die Dioxolenliganden Abkömmlinge der Grundverbindung Catechol (1,2-Dihydroxy-

benzen) darstellen, zeigt das untere Reaktionsschema (siehe Gleichung 1-1, S.11) dieses allgemeine Beispiel.



Gleichung 1-1: Links: Reaktionsschema für den Vorgang der Valenztautomerie sowie rechts: Struktur von Catechol, abgeleitet aus^[13].

Das Phänomen dieses komplexinternen Redoxprozesses wird als Valenztautomerie bezeichnet.

Diese wird in den Empfehlungen der IUPAC als „*simple reversible and generally rapid isomerizations or degenerate rearrangements involving the formation and rupture of single and/or double bonds, without migration of atoms or group*“ definiert.^[21] Grundsätzlich zeichnet sich der Prozess durch zwei wichtige Aspekte aus. Zum einen müssen die am Redoxprozess beteiligten Orbitale des Zentralmetalls und des Dioxolenliganden ausreichende energetische und strukturelle Passung aufweisen. Zum anderen muss so viel Unterschied bleiben, als dass tatsächlich zwei verschiedene Tautomere durch ihre andersartigen physikalisch-chemischen Eigenschaften distinguerbar sind.^[22] Wie in der Gleichung 1-1, S.11, zu sehen, findet bei Cobalt zusätzlich zum Redoxprozess auch noch ein SCO statt.

1.3 Der besondere Ligand Stickstoffmonoxid

Das kleine, zweiatomige Molekül NO zeigt im Bereich der Übergangsmetallchemie bemerkenswerte Besonderheiten. Im Vergleich zu Peroxid und Peroxynitrit wird es in einer Veröffentlichung noch als das „Gute der Dreien“ bezeichnet („*Nitric oxide, superoxide and peroxy nitrite: the good, the bad, and the ugly*“^[23]). Seine biologische Bedeutung rückt den bei Raumtemperatur als farbloses Gas vorliegenden Stoff dagegen in eine ambivalente Position.

1.3.2 Natürliche und Anthropogene Quellen für NO

Stickoxide vom Typ NO_x sind spätestens seit dem sogenannten Dieselskandal, bei dem große Automobilhersteller durch manipulierende Software die Abgaswerte Ihrer Fabrikate für den Prüfstand

auf oder unter die entsprechende Norm drücken konnten, für viele ein Begriff. Stickstoffmonoxid ist eines der beiden Hauptstickoxide, die sich auch im Abgas finden. Grundsätzlich kann bei jeglichem Verbrennen organischen Materials, welches in irgendeiner Form Stickstoff enthält, Stickstoffmonoxid als Produkt auftreten. So auch vor allem beim Betrieb von Kohlekraftwerken, aber auch beim Rauchen von Tabak- oder anderen pflanzlichen Produkten.^[24] Eine abiotische Quelle stellen Blitzschläge dar. Hierbei reagieren in der Atmosphäre gebildete Sauerstoffradikale mit Distickstoffmolekülen zu Stickstoffmonoxid und Stickstoffradikalen, die wiederum mit Sauerstoffmolekülen reagieren können und so eine Radikalkettenreaktion am Laufen halten.^[24] NO reagiert dann abiotisch mit Luftsauerstoff zum stechend riechenden, braunen Stickstoffdioxid, welches wiederum in Kontakt mit Wasser Nitrate zu bilden vermag.^[6] Der chemische Charakter beider Stickoxidverbindungen bedingt eine hohe Toxizität, wobei die Giftigkeit von reinem NO auch mit einer Blockade der Cytochrom c-Oxidase verbunden ist.^[25] Ein Ziel der koordinationschemischen Forschung darf es demnach sein, entsprechende Stoffe zu entwickeln, die die Freisetzung von Stickstoffmonoxid detektieren können bzw. zu unbedenklichen, im besten Fall brauchbaren Produkten umzusetzen vermögen. Dabei stellt NO ebenso eine Verbindung im natürlichen Stickstoffkreislaufs dar.^[26] Enzymatisch wird es entweder mithilfe von kupferabhängigen Nitritreduktasen zu Nitrat oder mithilfe von NO-Reduktasen zu Lachgas umgesetzt.^[26]

1.3.3 Biologisch-medizinisch-physiologische Bedeutung

Spätestens seit den 1990er Jahren war Stickstoffmonoxid der breiteren Öffentlichkeit bekannt. Als Molekül des Jahres 1992, wurde der Nobelpreis für Physiologie und Medizin an L. J. Ignarro und F. Furchtgott für die unabhängige Identifizierung von NO als dem *endothelium-derived-releasing-factor*, kurz EDFR, verliehen.^{[27][28]} Dieser, respektive das Molekül NO, verursacht mannigfaltige Wirkungen und ist z.B. als ein *second messenger* für lokale Vasodilatation durch die Steigerung der cGMP-Produktion über die Aktivierung des Hämzyms *soluble Guanylat Cyclase* (sGC) in der glatten Muskulatur von Blutgefäßen zuständig, die wiederum weitere Proteinkinasen aktiviert.^[27] Außerdem hemmt es die Thrombocytenaggregation und ist maßgeblich an inflammatorischen Reaktionen beteiligt.^[29] Endogen wird NO in Säugetieren von drei verschiedenen Typen der NO-Synthasen (nNOS, eNOS, iNOS) aus der Aminosäure L-Arginin in zwei Schritten unter Produktion von L-Citrullin hergestellt.^[30]

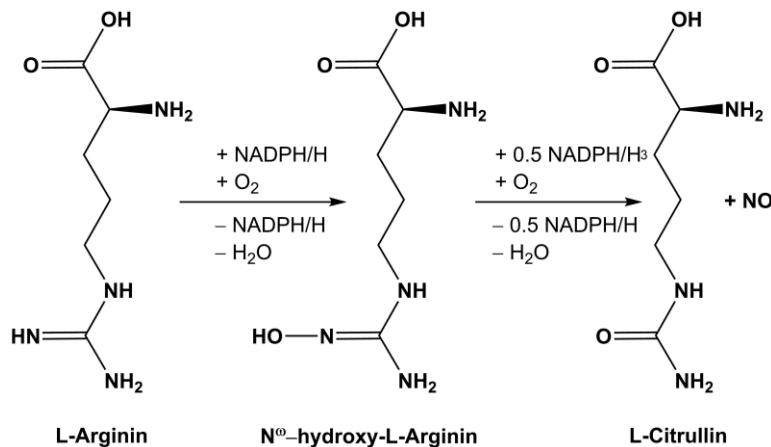


Abbildung 1—8: Reaktionsschema für die endogene Produktion von NO durch die verschiedenen NOS. Abbildung verändert nach^[30].

Am Beispiel der nNOS, die anders als der Name „neuronal-NOS“ vermuten lässt, nicht nur in Nervengewebe exprimiert wird, sondern quasi ubiquitär in Körperzellen vorkommt, sei kurz deren Vielfalt aufgezeigt. Molekularbiologische Untersuchungen zeigen, dass mehrere Isoformen der nNOS bestehen, die je nach momentanem Zellzustand in unterschiedlichen Anteilen exprimiert werden, und somit an der Feinregulation der Zellhomöostase einen entscheidenden Anteil besitzen.^[31] Die Kurzlebigkeit des gebildeten NO in Zellflüssigkeit und interstitieller Flüssigkeit durch Reaktion mit gewünschten Zielstrukturen oder anderen Zellbestanteilen macht NO als Signalmolekül extrem effektiv und selektiv auf kurze Distanzen einsetzbar. Beispielsweise sind innerhalb einer Herzmuskelzelle verschiedene Kompartimente mit unterschiedlichen nNOS ausgestattet, die wiederum spezielle, lokale Aufgaben erledigen.^[31]

Das über eNOS und iNOS gebildete NO spielt im Bereich respiratorischer Erkrankungen eine Rolle. Bei der Diagnose von Asthmaleiden kann eine erhöhte Konzentration von NO in der Ausatmeluft als Indikator dienen.^[32] Virale oder bakterielle Infektionen im respiratorischen System sind mit einer verminderten NO-Abgabe über die Atemluft respektive einer gesteigerten Nachweisbarkeit physiologischer Folgeprodukte wie Nitrit- oder Nitrationen verbunden.^[33] Diese NO-Knappheit wird auch als Komponente für das Auftreten der gefürchteten Cytokinstürme, extrem ausgeprägter Immunreaktionen mit teilweise tödlicher Folge verantwortlich gemacht.^[33] *Vice versa* konnte in Studien gezeigt werden, dass durch eine exogene Gabe von NO durch Inhalation (iNO) schwer lungenkranken Patienten geholfen werden konnte.^[33] Seit 1999 ist die inhalative Gabe von NO auch bei Neugeborenen möglich, die unter Atemwegsbeschwerden leiden.^[33]

Das iNOS-Enzym, die sog. induzierbare NOS, besitzt vornehmlich eine immunbiologische Rolle, da diese durch äußere Stimuli erst aktiviert wird. Durch dieses Enzym wird z.B. von Leukocyten NO produziert, um Pathogene, vornehmlich Bakterien oder Viren zu eliminieren. Dabei konnten einerseits direkte Einwirkungen auf wichtige Proteinstrukturen oder gar die Erbsubstanz der Pathogene nachgewiesen werden. Konsekutiv wirkt NO inhibitorisch auf virale Reproduktionsketten ein. Klinische Studien bezüglich der SARS-CoV-1 Wellen, der MERS-Epidemie und auch der SARS-CoV-2-Pandemie zum Einsatz von iNO als Nasensprays, zeigten im Vergleich mit Kontrollgruppen positive Wirkungen.^[33–35] Mit iNO auch die Viruslast in Infizierten deutlich zu senken, stellt ein adäquates Mittel dar, der Virusausbreitung entgegenzutreten.^[34,35]

Die physiologischen und immunbiologischen Effekte von NO bieten also ein breites Spektrum für die Entwicklung von Medikamenten zur Blutdrucksenkung und Durchblutungsförderung – oder aber als Bestandteil antibakterieller oder antiviraler Medikamente. Nicht zuletzt kann NO auch zur schonenden Elimination pathogener Gewebe genutzt werden. Tumore können durch gezielte, lokale Freisetzung zerstört werden, ohne unnötig gesundes Zellmaterial zu schädigen.^[36] So werden kontrollierbar NO-freisetzende Agenzien für therapeutische Zwecke erforscht. Dabei werden z.B. organisch chemische Verbindungen wie *N*-Diazoniumdiolate (sog. NONOate) oder *S*-Nitrosothiole (RSNO) an Nanopartikel gebunden oder in Nanopartikeln und micellenartigen Transportstrukturen wie Liposomen verpackt, aber auch in Polymermatrices verankert, um eine gezielte, konzentrations- und anwendungsdaueroptimierte Freisetzung von NO im Körper zu bewerkstelligen.^[37] Die folgende Abbildung zeigt die grundlegenden Reaktionsweisen der Verbindungen für die Freisetzung von NO auf.

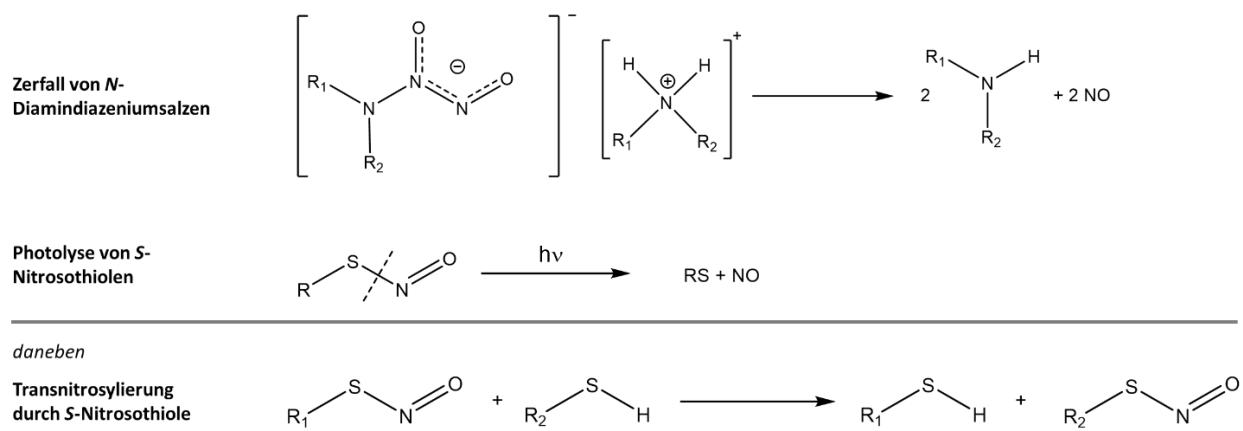


Abbildung 1—9: Generierung von NO aus verschiedenen organischen Verbindungen sowie spezifische Übertragung der Nitrosylgruppe zwischen *S*-Nitrosothiolen und Thiolen^[37,38].

Für die Behandlung von Tumoren konnte beispielweise bei der Anwendung von NONOaten nachgewiesen werden, dass der durch die NO-Freisetzung erfolgende Effekt darin besteht, bestimmte, vom Tumorgewebe inhibierte Apoptose-Signalwege zu reaktivieren.^[39] Zusätzlich dazu werden die Zellen auch für begleitend eingesetzte Therapeutika erneut sensibilisiert, sodass entsprechendes Gewebe nekrotisieren kann.^[39]

Generell können auch Nitrosylkomplexe wie Natriumnitroprussid oder das Anion des Roussinschen Salzes (beide siehe Abbildung 1—10, S.15) als mögliche Therapeutika in Betracht gezogen werden, wenn sie die Eigenschaft besitzen, den NO-Liganden durch einen bestimmten Auslöser abzuspalten. Natriumnitroprussid wird bereits als Medikament zur akuten Behandlung von Bluthochdruck verwendet, da intravenös applizierte Lösungen im Blutstrom sogleich NO freisetzen und somit systemische Effekte zeigen.^[40]

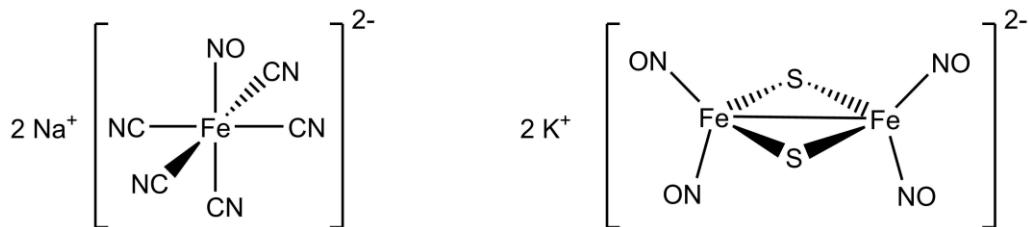


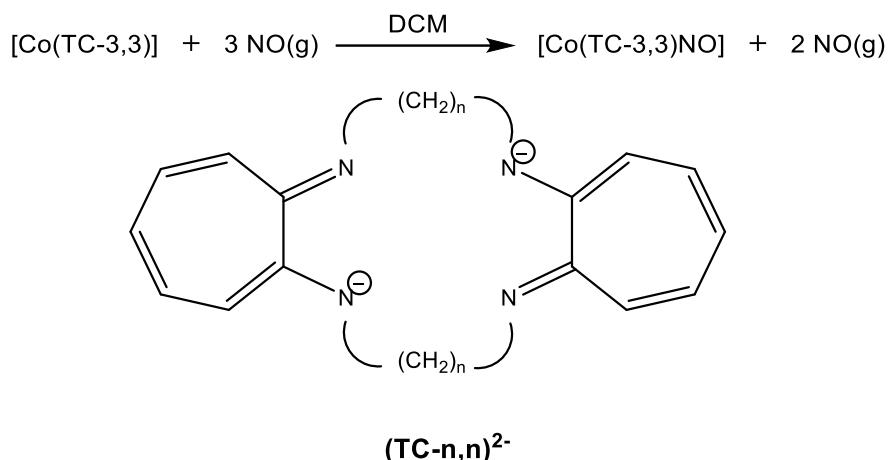
Abbildung 1—10: Strukturen von links: Natriumnitroprussid, sodium nitroprusside SNP, mit der Formel $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})]$, und rechts: rotem Roussinschen Salz mit der Formel $\text{K}_2[\text{Fe}_2\text{S}_2(\text{NO})_4]$.

Hierauf basiert eine Variante bei Krebsbehandlung. Spezifisch in der Tumorregion akkumulierende Stoffe werden durch Bestrahlung mit Licht dazu angeregt, NO freizusetzen, um so die Nekrose des Tumorgewebes zu induzieren. Diese Methode der Krebstherapie wird unter der Bezeichnung *Photodynamic-Tumor-Therapy*, kurz PDT, geführt. Die Existenz solcher, prinzipiell photoreaktiver Nitrosylkomplexe konnte nachgewiesen werden. Ein prominentes Beispiel besteht im roten Roussin'schen Salz, dessen Struktur einem enzymatischen Eisen-Schwefel-Cluster ähnelt (siehe Abbildung 1—10, S.15), dessen Thioether erst kürzlich näher auf ihre NO-Dissoziationsdynamik unter Bestrahlung untersucht wurden.^[41] Aber auch der oben bereits erwähnte Pentacyanidonitrosylferrat(II)-Komplex und Nitrosyl-Häm-Komplexe zeigen solch eine Photolabilität.^[42] Nichtsdestotrotz werden in der PDT eher Verbindungen eingesetzt, die nicht NO freisetzen, sondern in den Zellen dafür sorgen, dass große Mengen von Singulett-Sauerstoff entstehen. Dabei werden zum Beispiel Ruthenium-komplexe in metallorganischen Gerüststrukturen (*metal organic frameworks, MOFs*) als

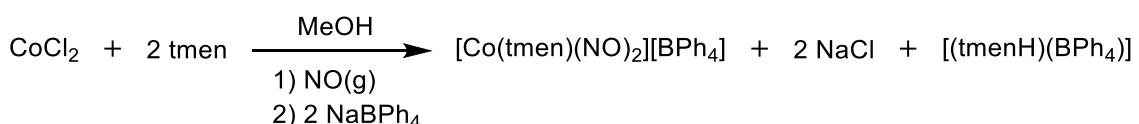
photosensible Komponenten eingesetzt.^[43] Die Singulettsauerstoffproduktion wiederum leitet entweder Apoptose ein oder führt direkt zum Zelltod.

1.3.4 Typische Darstellungsweise für Nitrosylcobalt-Verbindungen: Gaseinleitung

Allgemein sind eine Reihe von experimentellen Verfahren bekannt, um Nitrosylmetallkomplexe darzustellen.^[44] Dabei kann aus mechanistischer Sicht direkt oder *in situ* erzeugtes, gasförmiges NO mit einem entsprechenden Metallpräkursor zur Reaktion gebracht werden. Dieser befindet sich meist im gelösten Zustand. Demgemäß sind für Nitrosylcobalt-Komplexe unterschiedlichen Typs diese Verfahren bereits beschrieben und gängig, wie Gleichung 1-2, S. 16 respektive Reaktionsschema 1-1, S. 16 beispielhaft aufzeigen.



Gleichung 1-2: Synthese eines Mononitrosylcobaltkomplexes mittels Gaseinleitungs- bzw. Überleitungsmethode beispielhaft aus^[45].



Reaktionsschema 1-1: Synthese eines Dinitrosylkomplexes mittels Gaseinleitung- bzw. -überleitungsmethode beispielhaft aus^[46].

Hierbei ist jedoch zu beachten, dass entsprechende Reaktionen unter Sauerstoffausschluss erfolgen müssen, um die ungewünschte Bildung von höheren Stickoxiden oder dann in Lösung generierten Nitrit-Ionen zu verhindern. Dafür eignet sich die Arbeitsweise mittels Schlenk-Technik sowie die Verwendung entgaster bzw. von gelöstem Sauerstoff befreiter Reaktionsmedien. Eine weitere Schwierigkeit bei der Gaseinleitungs- oder Überleitungsvariante stellt das genaue stöchiometrische Arbeiten dar. Dieses gelingt nur unter genauer Temperatur- und Druckkontrolle, weswegen bei dieser Methode meist mit einem Überschuss an NO gearbeitet wird. In der Folge muss überschüs-

siges NO-Gas aufgearbeitet werden, um die Gefahren durch einen unkontrollierten Austritt des Gases zu minimieren. Mittels Spritzentechnik können möglichst stöchiometrische Zugaben von NO bewerkstelligt werden.

Andere Methoden zur Einführung des NO-Liganden in Koordinationsverbindungen sind beispielsweise die Verwendung von NO^+ -Salzen (z.B. NOBF_4 , NOPF_6) oder die Verwendung von NO-Gruppenüberträgern wie Diazald, Tritylthionitrit oder Pilotys Säure (siehe Abbildung 1—11, S.17). Diese erlauben teilweise eine bessere Kontrolle der Stöchiometrie und wurden in der Arbeitsgruppe Klüfers für andere Übergangsmetallkomplexe v.a. der schwereren Homologen Ruthenium und Iridium etabliert.

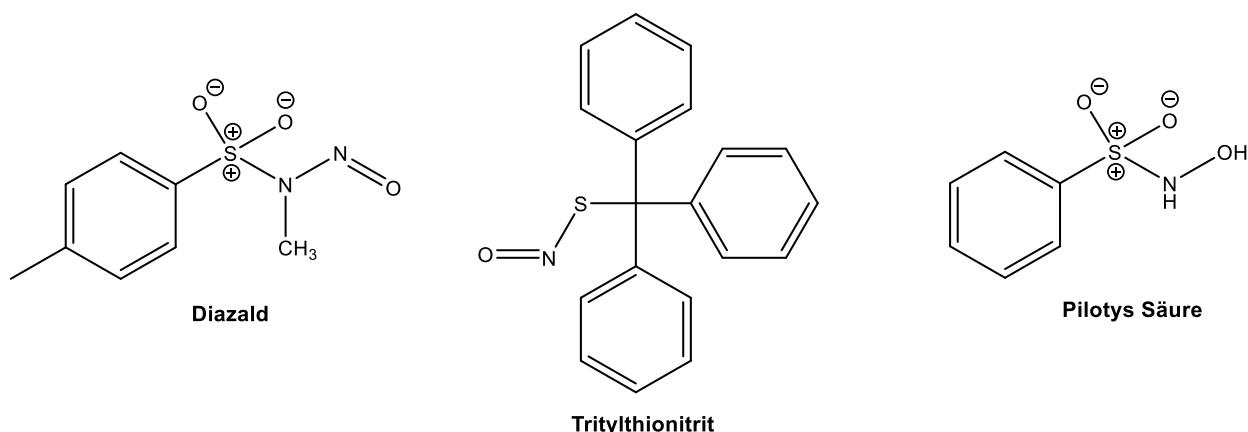
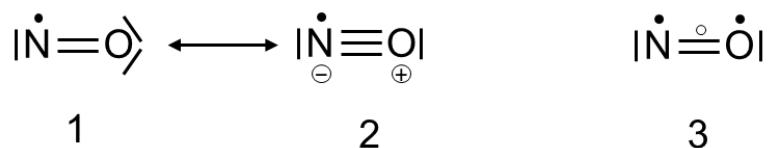


Abbildung 1—11: Strukturformeln alternativer Reagenzien zur Darstellung von Nitrosylkomplexen.^[44]

1.3.5 Bindung, Komplexbildung und Enemark–Feltham-Notation

Als ein Molekül mit einer ungeraden Anzahl an Elektronen, erweist sich NO gegenüber dem überwiegenden Teil natürlich vorkommender Verbindungen, die in der Regel Systeme gepaarter Elektronen darstellen, als eher unreakтив. Chemische Vorgänge, bei denen ein Spinwechsel geschieht, sind kinetisch gehemmt. Mit anderen paramagnetischen Verbindungen reagiert NO dagegen äußerst reaktiv. In der Lewis-Schreibweise können verschiedene Grenzstrukturen formuliert werden (siehe Gleichung 1-3, S.18). Durch DFT-Rechnungen kann gezeigt werden, dass Grenzstruktur 1 das größte Gewicht besitzt und sich die Molekülstruktur qualitativ und quantitativ am besten als beginnender Übergang zu 2 beschreiben lässt. Die qualitative Analyse ergibt für die Grenzstruktur 1 eine formalladungsfreie Situation. Das Stickstoffatom besitzt ein Elektronenseptett. Grenzstruktur 2 weist Formalladungen auf, die jedoch gemäß der Elektronegativitäten der beteiligten Atome verteilt sind. Überdies ergibt sich für das Stickstoffatom ein Elektronennonet. Die Grenzstruktur 3,

abgeleitet aus dem MO-Schema, ist formalladungsfrei und beide Atome besitzen ein Oktett. Die qualitative Auswertung per Rechnung (bp86/def2-TZVP) ergibt eine Bindungsordnung nach Mayer von 2.13 und nach Mulliken eine Spindichte von etwa 0.69 auf dem N-Atom sowie ein nur kleines Dipolmoment von 0.19 Debye.



Gleichung 1-3: Wahrscheinlichste Grenzstrukturen für das NO-Molekül. Der nicht ausgemalte Punkt in Grenzstruktur 3 repräsentiert das Elektron im 2π -Orbital.

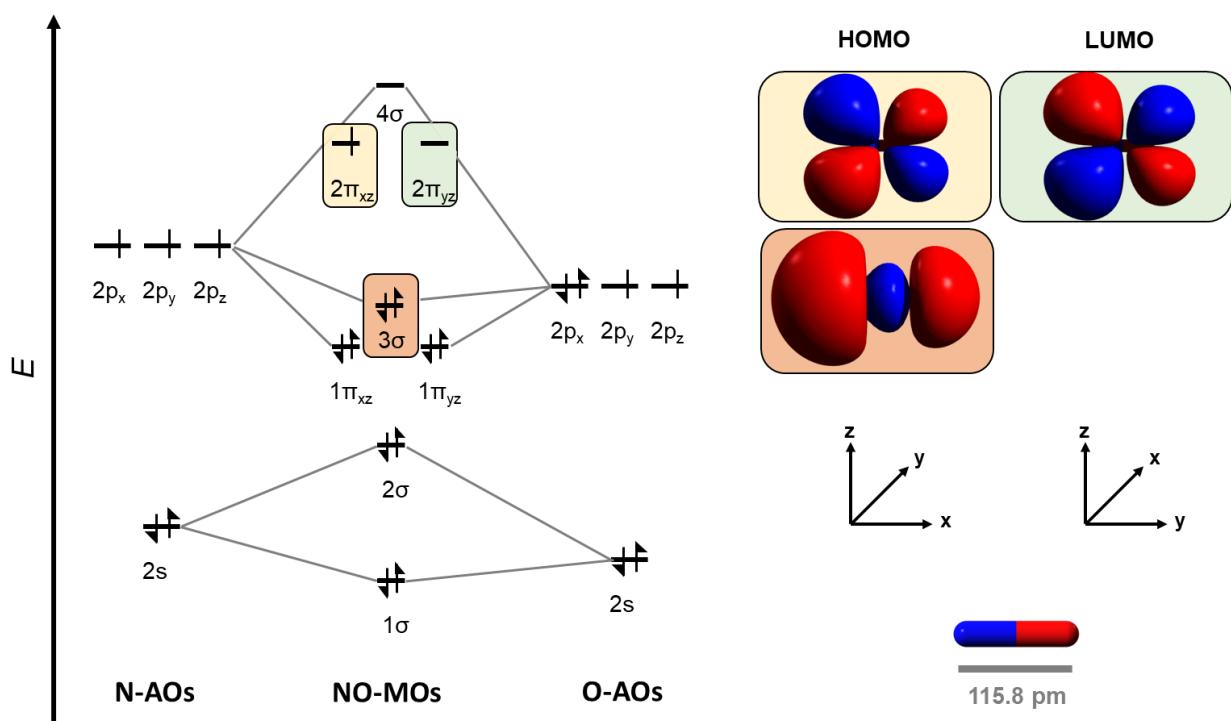


Abbildung 1—12: Qualitatives MO-Schema für das NO-Molekül und berechnete Orbitaloberflächen für ausgewählte Grenzorbitale. Die Rechnungen wurden mithilfe der bp86/def2-TZVP-Funktional-Basisatzkombination durchgeführt. Eigene Abbildung.

Aus dem qualitativen MO-Schema in

Abbildung 1—12, S.18, wird ersichtlich, dass das Molekül ein ungepaartes Elektron enthalten sollte und dementsprechend paramagnetische Eigenschaften zeigt. Zudem sollte sich das Elektron eher im Bereich des Stickstoffatomrumpfes aufhalten, da die Energiedifferenz zwischen dem LUMO und den p-Orbitalen des N-Atoms geringer ist als beim O-Atom. Für eine 1-Elektron-Oxidation zum Nitrosyl-Kation, NO^+ , ist durch die Entfernung eines Elektrons aus einem antibindenden Zustand

eine Bindungsverkürzung und in der Folge eine Verschiebung der Valenzschwingungsfrequenz hin zu höheren Wellenzahlen zu erwarten. *Vice versa* darf für eine 1-Elektron-Reduktion zum Oxido-nitrat-Ion, NO^- , durch ein zusätzliches Elektron in einem antibindenden Zustand eine Bindungsverlängerung und eine Rotverschiebung der Valenzschwingungsfrequenz erwartet werden. Diese Prognosen bewahrheiten sich durch Rechendaten und experimentellen Daten, wie der Tabelle 1-3 zu entnehmen ist.

Tabelle 1-3: Zusammenfassende Daten zu verschiedenen oxidierten NO-Molekülen. Beim Anion auch mit Unterscheidung zweier möglicher Spinzustände, BO = Bindungsordnung, QA = Mulliken Atomic Charge.

	NO^+	NO	$^1\text{NO}^-$	$^3\text{NO}^-$
d(N–O)	105.6 pm ^a / exp./ber. ^b 107.0 pm	115 pm ^d / 115.8 pm	- / 127.4 pm	- / 128.0 pm
v(NO)	2275 cm^{-1} / exp./ber. ^b 2359 cm^{-1}	1876 cm^{-1} , ^c / 1884 cm^{-1}	- / 1378 cm^{-1}	- / 1370 cm^{-1}
BO ber. ^b	2.68	2.13	1.60	1.60
QA ber. ^b	N: 0.61 O: 0.39	N: 0.03 O: -0.03	N: -0.59 O: -0.41	N: -0.54 O: -0.46

^a siehe dazu [47] ^b bp86/def2-TZVP ^c siehe dazu [48] ^d siehe dazu [49]

Die spezifischen Eigenschaften des NO-Moleküls werden in der Literatur mit seinem Auftreten als sogenannter „*suspect ligand*“^[50], auch als „non-innocent“ oder im deutschen als „nicht-unschuldig“ übersetzt gedeutet. Diese Umschreibung drückt aus, dass sein Vorhandensein als Liganden nicht ohne Weiteres erlaubt, aus einer gegebenen Komplexformel die Oxidationsstufe des Zentrametalls abzuleiten. Dies ist ebenfalls in der elektronischen Struktur des Moleküls begründet.

Über das 3σ -MO können in gewohnter Weise elektronendonierende Hinbindungen zum Zentralmetall aufgebaut werden, wobei auf der Metall-d-Orbitalseite zwei Möglichkeiten der Bindung bestehen, wie in der folgenden Abbildung 1—13, S-20, erkenntlich ist. Bei Ersterer resultiert eine lineare Anordnung zwischen M, N und O, bei der mittleren eine Abwinkelung. Das halbbesetzte HOMO ist grundsätzlich in der Lage, ein weiteres Elektron für eine Bindung beizutragen, weshalb im IUPAC-Formalismus NO als Dreielektronendonator angesehen werden kann. Das symmetriäquivalente LUMO steht ebenfalls für σ -artige, in der Regel aber für π -artige Rückbindungen zwischen Metall und Ligand bereit. Die verschiedenen Bindungsweisen bedingten auf theoretischer Ebene schon sehr früh Schwierigkeiten, die Elektronenverteilung innerhalb der M-N-O-Bindung passend zu beschreiben. Um diesem Umstand Abhilfe zu schaffen und Tendenzen im M-N-O-Bindungswinkel, der N-O-Bindungslänge sowie in IR-spektroskopischen Analysen Rechnung zu tragen,

entwickelten Enemark und Feltham auf der Grundlage zahlreicher Nitrosylkomplexstrukturen die später als Enemark–Feltham-Notation (EF-Notation) bekannt gewordene Terminologie.^[51] Diese überwindet das konkrete Elektronenverteilungsproblem durch eine Zusammenfassung der M-N-O-Einheit als sog. „*inorganic-functional-group*“, in der die Bindungen zwischen Cobalt-, Stickstoff- und Sauerstoffatom als kovalent angesehen werden.

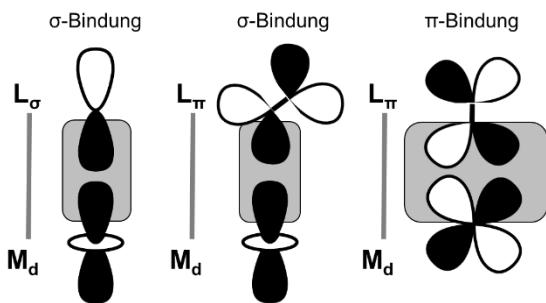


Abbildung 1—13: Bindungsmöglichkeiten zwischen Ligandorbitalen L und Metall-d-Orbitalen M bei Nitrosylkomplexen.

Damit gereicht zur Charakterisierung der Verbindung nunmehr die Summe der Elektronen aus Metall-d-Orbitalen und dem π^* -Orbital des NO-Liganden.^[51] Die Abbildung 1—14, S.20, zeigt am Beispiel des Braunen-Ring-Chromophors, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{NO})]^{2+}$, die Schreibweise und ihre Aufschlüsselung. Die Summe der Elektronen aus den Metall-d-Orbitalen und dem π^* -Orbital tritt als Exponent y auf.^[51] Zum Erreichen der Gesamtladung des Chromophors können die drei Szenarien a) bis c) angenommen werden, wobei eine jede in derselben EF-Notation resultiert.

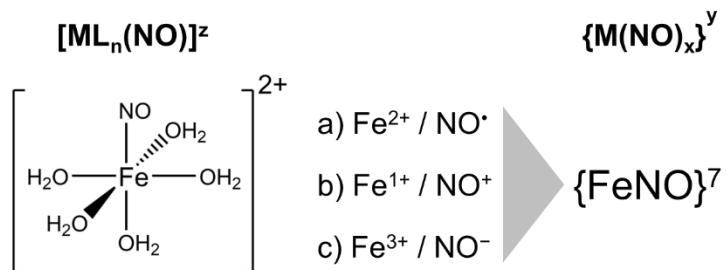


Abbildung 1—14: Veranschaulichung des Systems der Enemark–Feltham-Notation am Beispiel des Braunen-Ring-Chromophors mit M=Fe, L=H₂O, n=5, z=2+).

Zusätzlich lässt der Notationsexponent allein nun Rückschlüsse bzw. Prognosen für Tendenzen beobachtbarer Parameter der Komplexe zu. Nitrosylkomplexe mit demselben Notationsexponenten weisen ähnliche M-N-O-Bindungswinkel auf. Bei $\{\text{MNO}\}^6$ -Komplexen findet man lineare M-N-O-Einheiten, bei $\{\text{MNO}\}^7$ -Vertretern einen Winkel von weniger als 180°.^[51] Der NO-Charakter sowie die

Oxidationsstufe des Zentrametalls erscheinen hiermit als weniger entscheidend. Am Exempel des Braunen-Ring-Chromophors zeigte die EF-Notation einmal mehr eine passende Korrelation, da die Struktur des Komplexions in unserer Arbeitsgruppe röntgenkristallographisch aufgeklärt werden konnte.^[52] Wie für ein {MNO}⁷-System vorhergesagt, konnte ein M-N-O-Bindungswinkel von weniger als 180° bestimmt werden.^[52]

Welchem NO-Charakter bzw. welcher Zentralmetalloxidationsstufe die Bestandteile des Chromophors zugeordnet werden sollten, könnte nun durch Vergleich mit weiteren analytischen Parametern geklärt werden. Historisch diente seit den 1950iger Jahren die Veränderung der IR-Schwingungsbanden zur Einschätzung der Rückbindungsstärken zwischen Zentralmetallatomen und Liganden.^[53] Damals wurde die Bindungssituation von Alken-Komplexen wie dem Zeise-Salz K[PtCl₃(C₂H₄)] und ähnlicher Verbindungen erfolgreich beschrieben.^[53] Nach *Badger's Rule* besteht grundsätzlich eine einfache Beziehung zwischen IR-Daten und Kraftkonstanten von Bindungen in mindestens zweiatomigen Molekülen.^[54] Bindungsschwächende Einflüsse sollten eine Erniedrigung, bindungsstärkende Einflüsse eine Erhöhung der Schwingungsfrequenzen zur Folge haben.^[54] Demnach sollte auch der NO-Charakter über die Ermittlung der Bandenposition für die N-O-Streckschwingung ermittelt werden können, da deren Wert mit der Bindungsstärke und diese wiederum mit der Elektronendichte im π*-Orbital des NO-Liganden korrelieren sollte. Ein Komplex, für den eine höhere Valenzschwingungsfrequenz im Vergleich zu freiem NO gemessen wird, sollte demnach eher ein NO⁺-Ligand zugewiesen werden. Im Gegenzug sollte ein Komplex, für den eine vergleichweise niedrigere Valenzschwingungsfrequenz gemessen wird, sinngemäß ein NO⁻-Ligand eigen sein.

1.3.6 Variable Bindungseigenschaften und PLI-Effekt

Bisher galten die allgemeinen Betrachtungen lediglich für den Grundzustand der Komplexe. Allerdings konnten an {RuNO}⁶-Komplexen laserinduzierte Isomerisierungen der M-NO-Einheit im Festkörper sowie eine lichtbedingte Abspaltung von NO in Lösung nachgewiesen werden.^[55,56] Ersteres, der sogenannte *Photoinduced-Linkage-Isomerism* (PLI), führt im angeregten Zustand zu einer κO-Isonitrosyl- oder auch zu einer κN,O-side on-Koordination (s. Abbildung 1—15, S.22, mitte bzw. rechts), wobei das Phänomen des PLI als erstes für Natriumnitroprussid in gleicher Weise beschrieben wurde.^[57] Besteht die Möglichkeit, zwischen den Zuständen gewollt hin- und her schalten zu können, so wäre ein denkbare Einsatzgebiet solcher Verbindungen die Nutzung als binärer

Von Cobalt, seinen Komplexen und NO

Datenspeicher. Die Freisetzung von NO unter Lichtbestrahlung könnte wiederum in der erwähnten PDT ihre Anwendung finden.

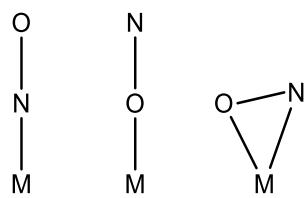


Abbildung 1—15: Grundzustand (links) sowie die beiden durch Laserbestrahlung induzierbaren Bindungsisomere der M-NO-Einheit.

1.4 Merkmale bekannter Nitrosylcobalt-Verbindungen

1.4.1 Koordinationspolyeder und Kennwertbereiche für Nitrosylcobalt-Komplexe

Kommen wir nun, von der eher allgemeinen Beschreibung, konkreter zu den von Cobalt bekannten Vertretern aus der Reihe der Nitrosylkomplexe. Davon bilden Komplexe der $\{\text{CoNO}\}^8$ -Notation unter den Mononitrosylvarianten den Hauptteil. Bei den Dinitrosylvarianten sind strukturell nur als $\{\text{Co}(\text{NO})_2\}^{10}$ notierte Spezies beschrieben. Die nachfolgende Tabelle 1-4, S.24, gibt zunächst einen Überblick zu den während der Rechere für diese Arbeit gefundenen Koordinationspolyedern und den entsprechenden Donoratomen. Daraus lassen sich verschiedene Grundmotive je nach Liganzenanzahl und Typ identifizieren. Es erscheint auffällig, dass keine quadratisch-pyramidale oder oktaedrische Nitrosylcobalt-Koordinationseinheit mit einem in der Äquatorialebene befindlichem NO bekannt ist. Genausowenig gibt es eine trigonal-pyramidale Koordinationseinheit mit axialem NO. Weiterhin sind die Abstände des *trans* zum NO koordinierenden Partners in oktaedrischen Komplexen so weit verlängert, dass eher von pseudooktaedrischer Koordination gesprochen werden sollte. Ebenfalls bemerkenswert erscheint, dass es bei per Einkristallröntgenstrukturanalyse zugänglichen Verbindungen zu Fehlordnungen bezüglich der Position des Sauerstoffatoms des NO-Liganden kommt. Ein bedeutsames Beispiel ist hier das Nitrosylcobalamin. Strukturell herrschte bis 2010 eine große Unsicherheit bezüglich der Sauerstoffposition des NO-Liganden. Mittlerweile ist dies ausgeräumt, wobei die Co-Umgebung der pseudooktaedrischen Koordinationsweise zugeordnet werden kann (s. Abbildung 1—16, S.23).^[58,59]

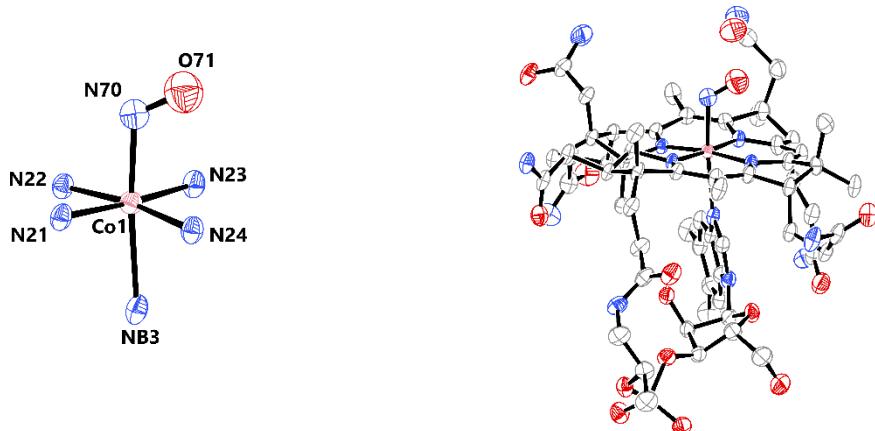


Abbildung 1—16: ORTEP-Darstellungen der Molekülstrukturen von Nitrosylcobalamin aus vorgenannter Quelle. Links: Koordinationsumgebung des Cobaltzentralions, rechts: gesamtes Moleköl Nitrosylcobalamin ohne Wasserstoffatome. Bindungslängen/pm: Co1-N21: 187.7(2), Co1-N22: 191.7(2), Co1-N23: 191.6(2), Co1-N24: 189.8(2), Co1-NB3: 235.1(2), Co1-N70: 190.7(2), N70-O71: 114.1(2), Winkel/°: Co1-N70-O71: 119.4 (2).

Von Cobalt, seinen Komplexen und NO

Tabelle 1-4: Zusammenfassende Übersicht zu bekannten CoNO-Komplexen samt Donoratomen bzw. Ligandentypen.

Polyeder	Ligandtyp bzw. Donoratome
	PCP ^a [60], PNP ^a [61]
	NHC ^b [62] CO ^[63] , P ₃ ^[64] S ₃ , As ₃ , N ₃ ^[65]
	N ₄ ^[66] , N ₃ O ^[67] , N ₃ Cl ^[68] , N ₂ O ₂ ^[69] , O ₄ ^[70,71] , N ₂ S ₂ ^[72] , P ₂ X ₂ ^[73] , S ₄ ^[74] , NCN ^a +X ^[75] , PNP ^a +X ^[76] , PCP+X ^[60] PCP+H ^[77]
	As ₄ ^[78] , N ₄ ^[66] , P ₂ +X ₂ ^[79] , P ₄ ^[80]
	N ₅ ^[59] , N ₄ +Cl ^[81] , N ₄ +(ClO ₄) ^[82] , As ₄ +NCS ^[78]
	N ₂ ^[83] , O ₂ ^[84] S ₂ ^[85]

^aPCP, PNP, NCN codieren tridentate Pincer-Liganden, wobei der erste und dritte Buchstabe die äußeren Donoratome und der mittlere Buchstabe das mittlere Donoatom bezeichnet.

^b NHC codiert ein monodentates N-heterocyclisches Carben, das über das C-Atom der N-C-N-Einheit koodiniert.

Die nachfolgende Tabelle 1-5, S.25 erweitert das Bild um grundlegende strukturelle Parameter für Nitrosycobaltkomplexe des jeweiligen Polyedertyps. Besonders auffallend zeigt sich die strukturelle Diversität in der Gruppe der {CoNO}⁸-notierten Verbindungen. Grundsätzlich besteht allein aufgrund, beispielsweise der NO-Valenzschwingungsfrequenz, kein gesicherter Zusammenhang zur vorliegenden Koordinationsweise. Dennoch wird in der Literatur häufig aufgrund des strukturell

vorliegenden Neigungswinkels des NO-Liganden eine Zuweisung der Oxidationsstufe vorgenommen und beispielsweise jedem oktaedrisch und quadratisch-pyramidal koordinierten Nitrosylcobalt-Komplex ein Co^{III}NO⁻-Zustand oktroyiert und der trigonal-bipyramidalen Variante der Co^INO⁺-Zustand zugewiesen. Neben vielen Neutral-Komplexen mit quadratisch-pyramidaler und trigonal-bipyramidaler Umgebung reihen sich etliche kationische Mono- und Dinitrosylspezies ein. Dagegen sind Nitrosylcobaltate unbekannt.

Tabelle 1-5: Zusammenfassende Übersicht zu bekannten CoNO-Komplexen samt Donoratomen bzw. Ligandentypen, Kennwertbereichen, der EF-Notation sowie zugeschriebenen Oxidationsstufen/Ladungen für die Co-NO-Einheit. Literaturangaben siehe Tabelle 1-4, S.24.

Polyeder	$\angle(\text{Co}-\text{N}-\text{O})/\text{°}$	$d(\text{Co}-\text{N})/\text{pm}$	$d(\text{N}-\text{O})/\text{pm}$	$\nu(\text{NO})/\text{cm}^{-1}$	EF-Notation	Co^xNO^y
	170–180	163.3 163.2	ca. 117	ca. 1750	{CoNO} ⁸	Co ^I NO ⁺
	170–180	160–180	ca. 115	ca. 1600–1750	{CoNO} ¹⁰	Co ⁰ NO ⁻
	120–140	170–180	ca. 117	ca. 1580–1720	{CoNO} ⁸	Co ^{III} NO ⁻
	160–180	ca. 170	ca. 117	ca. 1600–1750	{CoNO} ⁸	Co ^I NO ⁺
	120–140	ca. 190	ca. 114	ca. 1580–1630	{CoNO} ⁸	Co ^{III} NO ⁻
	170–180 + 150–165	ca. 165 + 170	ca. 116 + 112	ca. 1750–1820 + ca. 1630–1720	{Co(NO) ₂ } ¹⁰	Co ^{II} NO ⁻

1.4.2 Cobaltnitrosylkomplexe in gemischter N,O und reiner O-Umgebung

Für den Fall der gemischten N,O-Koordinationsumgebung sind eine Vielzahl von quadratisch-pyramidal koordinierten $\{\text{CoNO}\}^8$ -Komplexen beschrieben. Prominent erscheint hier eine Gruppe von Cobalt-Verbindungen, die den tetradentaten salen-Liganden ($\text{N,N}'\text{-Ethylenbis(salicylimin)}$), siehe Abbildung 1—17, S.26, oder seine Abkömmlinge als N,O-Donorliganden besitzen und schon früh Gegenstand der Forschung waren. Vor allem wegen ihrer reversiblen Bindungsfähigkeit für Sauerstoff, die zuerst in Lösung, wenig später auch in der festen Phase beobachtet werden konnte, sind diese Verbindungen bis heute hoch interessant.^[86–88]

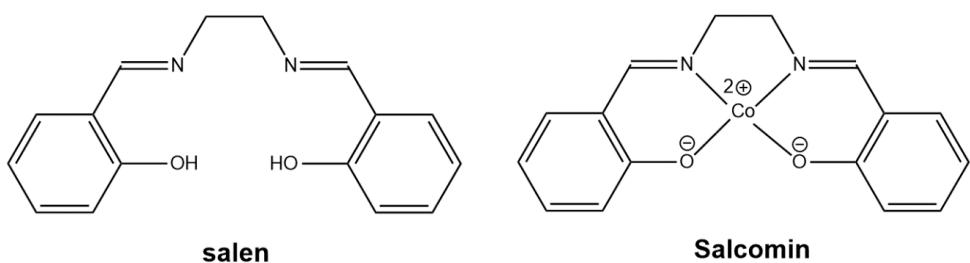


Abbildung 1—17: Strukturen des salen-Liganden sowie des bekannten Salcomin-Komplexes.

Für die Nitrosylvariante der Stammverbindung $[\text{Co}(\text{salen})(\text{NO})]$, zeigt sich im Vergleich zu den NO-freien Präkursoren eine leicht aus der N_2O_2 -Bindungsebene herausgehobene Lage des Cobalt-Zentralions. Zudem sind in der Elementarzelle zwei distinkte $[\text{Co}(\text{salen})(\text{NO})]$ -Moleküle enthalten. Diese verhalten sich bezüglich der Ethylenbrücke wie Bild und Spiegelbild und werden daher einmal als Λ - bzw. Δ -Konfiguration bezeichnet, wie in Abbildung 1—18, S.26, zu sehen. Die Verbindung kristallisiert racemisch. Dabei ist das Nitrosylsauerstoffatom dem näherliegenden Wasserstoffatom in der Ethylenbrücke zugerichtet.

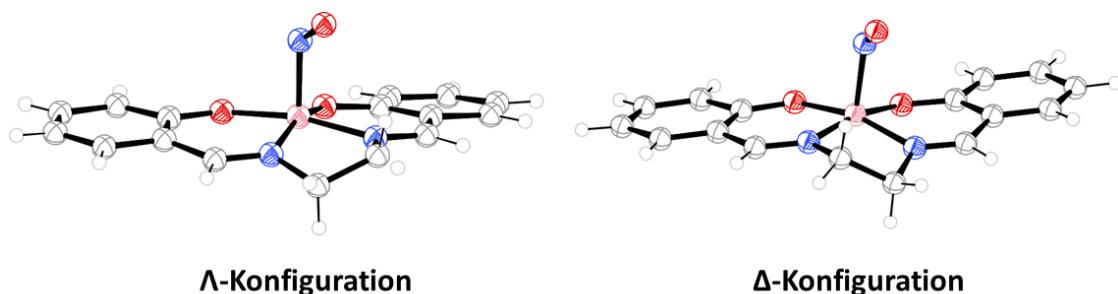


Abbildung 1—18: ORTEP-Darstellung der beiden in der asymmetrischen Einheit vorkommenden $[\text{Co}(\text{salen})\text{NO}]$ -Moleküle. Nachbildung über CCDC 1150200.

Die Koordinationsumgebung des Cobaltzentralions zeigt sich, wie bereits genannt, als quadratisch-pyramidal, wobei in dieser Struktur die Position des Nitrosylsauerstoffatoms in beiden Molekülen wohlgeordnet erscheint. Die folgende Abbildung zeigt die Koordinationsumgebung inklusive der literaturbekannten Bindungslängen und Bindungswinkel.

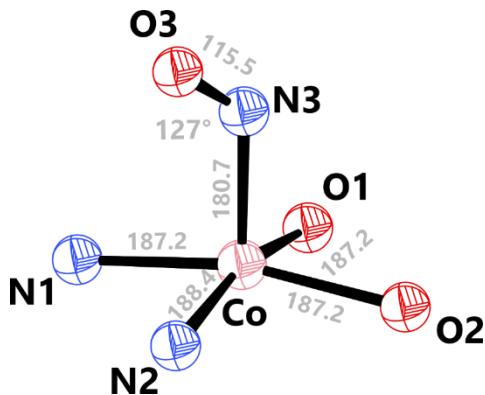


Abbildung 1—19: Koordinationsumgebung des Cobaltzentralions in $[\text{Co}(\text{salen})(\text{NO})]$. Werte entnommen aus CCDC 1150200. Atomabstände in pm.

Im Falle der reinen O-Koordination ist lediglich ein Neutralkomplex in der Gruppe der quadratisch-pyramidalen $\{\text{CoNO}\}^8$ -Vertreter bekannt. Dabei handelt es sich um Bis(acetylacetonato)nitrosylcobalt, $[\text{Co}(\text{acac})_2(\text{NO})]$, das bereits 1959 von Nast und Bier dargestellt und 1987 von Englert und Strähle strukturell beschrieben worden war.^[70,71] Die Strukturformel sowie die nachgebildete Koordinationsumgebung ist in Abbildung 1—20, S. 27, zu sehen, wobei hier auch die Bindungslängen und der Neigungswinkel des NO-Liganden angegeben sind.

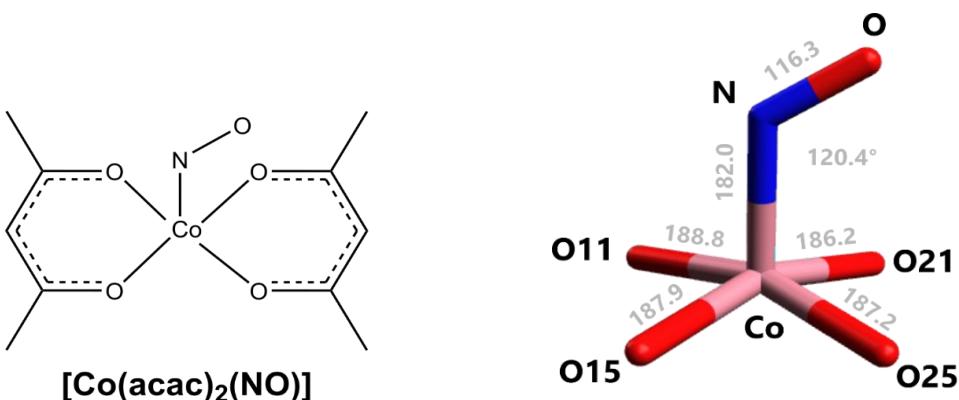


Abbildung 1—20: Links: Strukturformel von $[\text{Co}(\text{acac})_2\text{NO}]$ sowie Koordinationsumgebung des Cobaltzentralions in $[\text{Co}(\text{acac})_2\text{NO}]$ unter Angabe der Bindungslängen in pm sowie des Co-N-O-Winkels. Werte und Atomnummernierungen entnommen aus Originalliteratur, s.o.

Von Interesse für die eigene Forschungsarbeit zeigte sich nun, dass es bei gemischten N,O-koordinierten $\{\text{CoNO}\}^8$ -Spezies bis zu Beginn der Recherche keine Kombination aus einem Diamin- bzw. Diiminchelatliganden und einem Diolatliganden gab, also einer Zusammenführung von N,N und O,O- anstatt zweier N,O- bzw. N_2O_2 -Chelaten. Zusätzlich waren Komplexe in reiner O-Umgebung nur solitär vorhanden und es mangelte an anionischen Beispielen der $\{\text{CoNO}\}^8$ -Gruppe.

1.4.3 Reaktivität von $\{\text{CoNO}\}^8$ -Verbindungen

In der Regel handelt es sich bei $\{\text{CoNO}\}^8$ -Verbindungen um beständige Verbindungen, die leicht in Form von Feststoffen isoliert werden können, ohne hernach unter speziellen Bedingungen, wie Inertgasbedingungen oder ähnlichem aufbewahrt werden zu müssen. Dies liegt daran, dass diese Verbindungen aus elektronischer Sicht als äußerst stabil zu bewerten sind, da es sich grundlegend um diamagnetische ls-Komplexe mit einer hohen LFSE um die -20 Dq. (vergleiche Abbildung 1—3 S.5) handelt.^[89] Betrachtet man jedoch das Verhalten ausschließlich N-koordinierter Präkursoren gegenüber der Reaktion mit NO-Gas, wird das zunächst gebildete Mononitrosyl-System reaktionsfreudiger. In ersterem Fall ergibt sich eine für Cobalt(II) typische Steigerung der Oxidationsneigung durch die Stabilisierung höherer Oxidationsstufen, wie sie auch schon von den lehrbuchhaften Werner'schen Pentammin- und Hexammincobalt(II)-Komplexen bekannt ist. Zweiterer Fall tritt beispielsweise beim schon beschriebenen $[\text{Co}(\text{tmen})(\text{NO})_2]$ auf, dessen Synthese über eine Mononitrosylzwischenstufe erfolgt (siehe Reaktionsschema 1-1, S.16). Einen Mittelweg bilden die ebenfalls schon beschriebenen Verbindungstypen mit Topocoronand-Liganden (siehe Gleichung 1-2, S.16). Bei deren Einsatz stellte sich in der Vergangenheit heraus, dass die Anzahl n der die Brücken verlängernden Methyleneinheiten in den TC-n,n-Liganden die Reaktivität der Cobaltkomplexe gegenüber gasförmigem NO entscheidend und geregelt beeinflusst.^[90] Dabei stellen die Autoren fest, dass bei n=3–5 die Umsetzung des Cobaltpräkursors mit NO-Gas in geregelter Weise jeweils eine Mononitrosylspezies entstehen lässt, die strukturell und spektroskopisch als $\{\text{CoNO}\}^8$ -Spezies charakterisiert werden konnten.^[66,90] Bei TC-6,6 kam es nach der Bildung der Mononitrosylspezies in einer Folgereaktion mit überschüssigem NO-Gas zu entsprechenden Dinitrosylspezies und in der Folge zu Oxidationsprodukten in Form von Nitritokomplexen, die ebenfalls strukturell und spektroskopisch charakterisiert werden konnten.^[90] Auffallend zeigt sich, dass sich von TC-3,3 bis TC-5,5 die Art des Koordinationspolyeders deutlich von SPY-5 zu TBPY-5 orientiert.

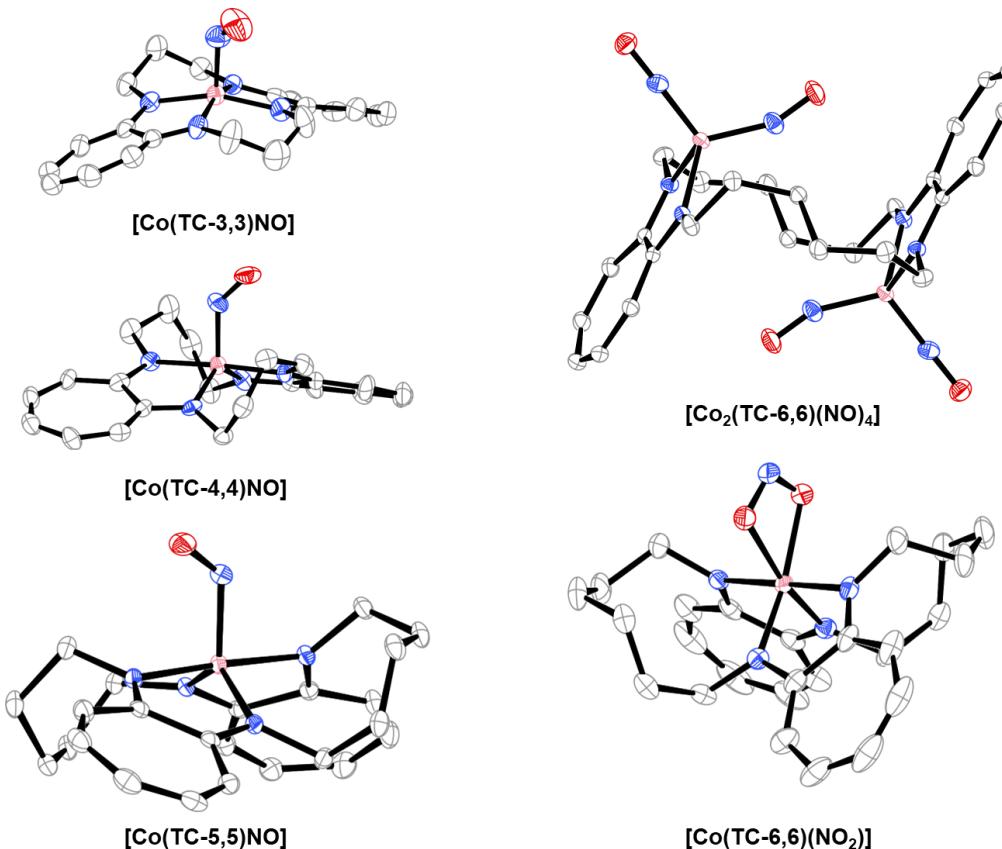


Abbildung 1—21: ORTEP-Darstellungen der Molekülstrukturen von $[\text{Co}(\text{TC-3,3})\text{NO}]$ aus CCDC 167961, $[\text{Co}(\text{TC-4,4})\text{NO}]$ aus CCDC 167962, $[\text{Co}(\text{TC-5,5})\text{NO}]$ aus CCDC 898667, $[\text{Co}(\text{TC-6,6})\text{NO}_2]$ aus CCDC 898668, $[\text{Co}_2(\text{TC-6,6})(\text{NO})_4]$ aus CCDC 898669. Wasserstoffatome wurden aufgrund der Übersichtlichkeit weggelassen. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren Rauminhalte mit einer 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Eine andere Arbeitsgruppe untersuchte gezielt den Einfluss der Zähligkeit der Aminoliganden auf die Produktbildung.^[91] Dabei konnten drei bemerkenswerte Beobachtungen gemacht werden: Zunächst, dass mit einem tripodalen, vierzähnigen Liganden, der ein rigides Koordinationsgerüst mit einer freien Bindungsstelle ausschließlich in axialer Position einer trigonalen Bipyramide bereithält, keinerlei Reaktion mit NO-Gas stattfindet.^[68] Dies wäre aufgrund der Erkenntnisse aus der Recherche bekannter Nitrosylcobaltkomplexe auch zu erwarten gewesen – gibt es doch kein einziges Beispiel eines solchen Koordinationstyps unter den Mononitrosylcobalt-Verbindungen (siehe Tabelle 1–5, S.25). In Ergänzung zum Fall von TC-6,6 konnten die Autoren eine analoge Folgereaktion zu Dinitrosylkomplexen beim Einsatz eines nur bidentaten Diaminoliganden beobachten. Bei mittlerer Dentizität ergibt sich wiederum ein quadratisch pyramidal koordinierter $\{\text{CoNO}\}^8$ -Komplex. Die nachfolgende Übersicht in Abbildung 1—22, S.30 zeigt den unreaktiven Komplex sowie das Dinitrosyl- und Mononitrosylprodukt.

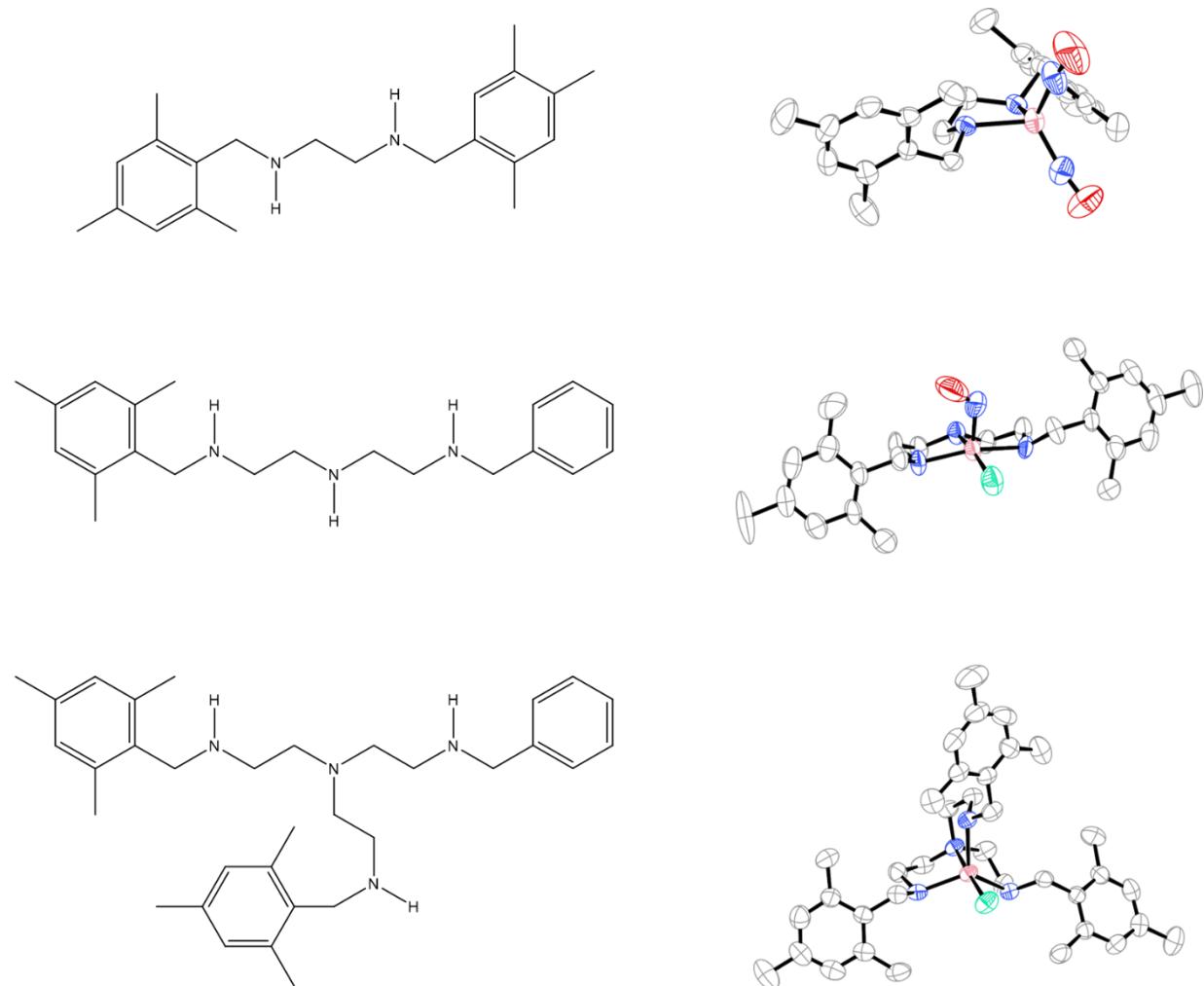


Abbildung 1—22: Links: Liganden mit unterschiedlicher Dentizität und deren Produkte nach der Umsetzung mit einem Cobalt(II)-Salz sowie anschließender NO-Gaseinleitung. Rechts: ORTEP-Darstellungen der Molekülstrukturen von oben nach unten aus CCDC 1456819, CCDC 1456820 und CCDC 1456818. Wasserstoffatome, Kristallmethanolmoleküle sowie in letzterem Fall ein BF_4^- -Monoanion wurden aufgrund der Übersichtlichkeit weggelassen. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren Rauminhalte mit einer 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Verallgemeinert könnte nun vermutet werden, dass ein entsprechender Freiraum oder auch Beweglichkeit in der Ligandensphäre eines Mononitrosylcobaltkomplexes die Folgereaktion zu Dinitrosylspezies begünstigt. Diese Überlegungen lenkte die eigene Forschungsarbeit deshalb in die Richtung mit Präkusorkomplexen zu arbeiten, die gezielt dem Kriterium des Freiraums bzw. der Beweglichkeit in der Ligandensphäre entsprachen und somit maximal zweizähnige Liganden eingesetzt wurden.

1.4.4 Elektronische Situation in $\{\text{CoNO}\}^8$ -Komplexen

Die elektronischen Verhältnisse in $\{\text{CoNO}\}^8$ -Komplexen werden in der Literatur einheitlich beschrieben. $\{\text{CoNO}\}^8$ -Spezies sind diamagnetische ls -Verbindungen.^[51,92] Dementsprechend liegen keine ungepaarten Elektronen vor und aus Sicht der Multiplizität handelt es sich um Singulett-Zustände. In Kontrast zu den strukturellen Gegebenheiten, nämlich der Seltenheit von oktaedrischer Koordination, wird oftmals in der Literatur durch das Vorliegen eines stark abgewinkelten NO-Liganden von einem Co^{III} - NO^- -Fall ausgegangen. Dieser Umstand scheint bemerkenswert, da auch Enemark und Feltham eine pauschale Zuweisung von Oxidationszahlen und Ladungen über den Wert des Bindungswinkels als nicht empfehlenswert erachteten und hier selbst zur Vorsicht mahnten.^[51] Der Widerspruch zur Vorhersage über die Ligandenfeldtheorie wird nochmals deutlich vor Augen geführt, wenn man sich die entsprechenden Orbitalaufspaltungen für die Koordinationszahlen 5 und 6 betrachtet, wie in der folgenden Abbildung 1—23, S.31, dargestellt.

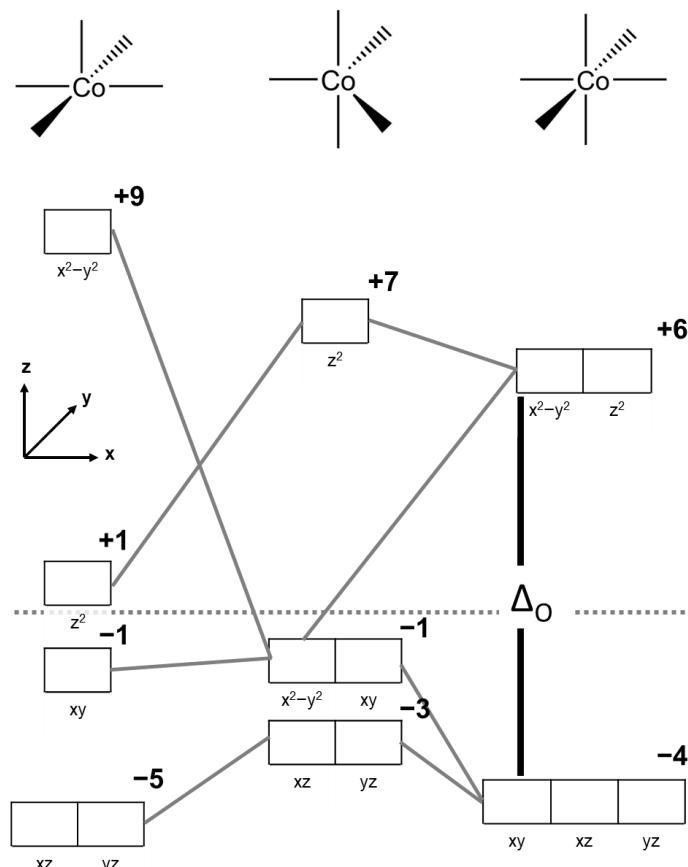


Abbildung 1—23: Orbitalaufspaltung in verschiedenen Koordinationsumgebungen mit vereinfachten Werten für die LFSE. Die Bezeichnungen der d-Orbitale wurden auf die jeweiligen Richtungskomponenten verkürzt.

Es erscheint als logisch, dass für einen hypothetischen $\text{Co}^{\text{III}}\text{-NO}^-$ -Fall voll besetzte t_{2g} -Orbitale (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}) in der oktaedrischen Anordnung deutlich energetisch begünstigt sein sollten. Für diese Beschreibung der elektronischen Situation aus Sicht der Ligandenfeldtheorie erscheint kein anderes Koordinationspolyeder als das des Oktaeders als zutreffend. Die schiere Fülle der in quadratisch-pyramidaler Koordinationsumgebung vorkommenden $\{\text{CoNO}\}^8$ -Spezies lässt an der pauschalen Zuweisung als $\text{Co}^{\text{III}}\text{-NO}^-$ zweifeln. Geht man den Weg andersherum, und fragt nach der Elektronenverteilung, für die das oktaedrische Ligandenfeld gegen die beiden anderen aus energetischer Perspektive verliert, so bleibt nicht anders übrig, als eine $\text{Co}^{\text{I}}\text{-NO}^+$ -Situation zu formulieren.

Das Problem kann jedoch auch von anderer Seite angegangen werden. Die Schwierigkeit der Zuweisung von Oxidationsstufen liegt im Grunde in der Definition begründet. Dabei sollte laut IUPAC dem Bindungspartner die entsprechenden Bindungselektronen zugewiesen werden, der einen größeren Beitrag zur den für die Bindung verantwortlichen Orbitalen beträgt.^[93] Insofern besteht bei komplizierter aufgebauten Molekülen generell das Problem, zunächst ein adäquates quantenmechanisches bzw. dichtefunktionaltheoretisches mathematisches Modell der Bindungssituation zu generieren, das eine gesicherte Aussage über die Orbitalbeiträge der Bindungspartner zulässt. Im Falle des Braunen-Ring-Chromophors $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{NO})]^{2+}$ konnte unsere Arbeitsgruppe in Zusammenarbeit mit weiteren Kooperationspartnern erfolgreich eine neuere Methodik (*effective oxidation states*, EOS) anwenden, um diesem Problem zu begegnen. Diese Methodik postuliert nun, entgegen der literaturüblichen Beschreibung als $\text{Fe}^{\text{III}}\text{NO}^-$, den strukturell gefassten $\text{Fe}^{\text{I}}\text{NO}^+$ -Zustand.^[52] In diesem Sinne erschien es lohnenswert für die eigene Forschungsarbeit, entsprechend neu erhaltenen Nitrosylcobalt-Komplexe für eine derartige Analyse bereitzustellen, um die neu etablierte Methodik am Cobalt-Fall zu testen.

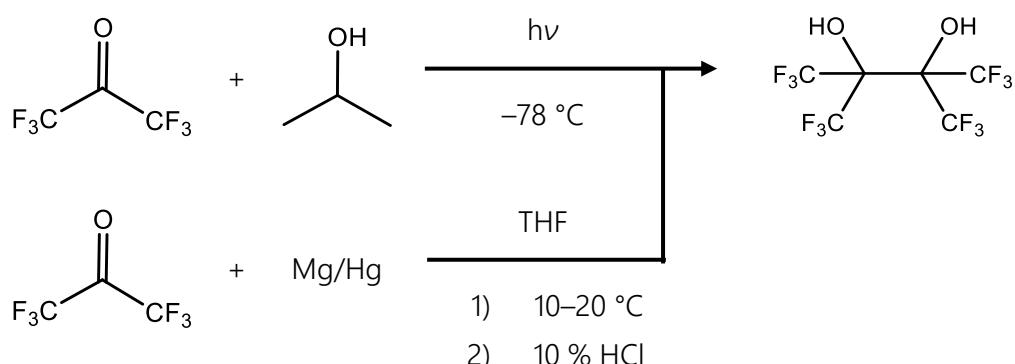
Die Kontroverse um die Beschreibung der elektronischen Situation bei strukturell bekannten $\{\text{CoNO}\}^8$ -Komplexen als $\text{Co}^{\text{III}}\text{NO}^-$ wird noch um den Umstand erweitert, dass es Hinweise für die Ausbildung von Gleichgewichten zwischen der quadratisch-pyramidalen und der trigonal-bipyramidalen Koordinationsweise gibt.^[73] Diese Änderung der Koordinationsweise wird mit einem SCO-Verhalten assoziiert, wobei die stabilen SPY-5-koordinierten Singulets in eher reaktivere TBPY-5-koordinierte-Triplets übergehen und umgekehrt.^[45,94] Ob nun lediglich strukturell oder auch spinbezogen, beide Vorgänge sind durch erkennbare spektroskopische Eigenschaftsveränderungen gekennzeichnet. Dabei wird eine Erhöhung der NO-Valenzschwingungsfrequenz aus dem Bereich von $1600\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$ in den Bereich zwischen 1700 cm^{-1} und 1800 cm^{-1} beobachtet.^[73,94,95]

Die Reaktivität der bereits beschriebenen $[\text{Co}(\text{TC-6,6})(\text{NO})]$ -Verbindung (siehe Abbildung 1—21, S.29) veranlasste die Autoren, einen möglichen Singulett-Triplett-Übergang bei Wechsel der Koordinationsumgebung von *SPY*-5 auf *TBPY*-5 mithilfe von Modellrechnungen an einem hypothetischen Bis(1,2-diiminocycloheptatrienato)nitrosylcobalt-Komplex zu prüfen. Dieser entsprach aber modellhaft eher dem Fall von $[\text{Co}(\text{TC-3,3})(\text{NO})]$. Hierbei wurde in einem Scan der Diederwinkel zwischen den beiden Chelatliganden schrittweise von 0° bis 45° verändert, was der Änderung der Koordinationsphäre von *SPY*-5 nach *TBPY*-5 gleichkommt.^[45] Insgesamt ergab sich ein Energieunterschied zwischen Singulett- und Triplett-Zustand von etwa einem halben Elektronenvolt. Dieser erschien zu hoch, als dass hier die thermische Zugänglichkeit eines Übergangs gegeben wäre.^[95] Im Umkehrschluss wurde hierüber die Stabilität der entsprechenden Spezies begründet und aufgrund der koordinativen Freiheiten im Falle des $[\text{Co}(\text{TC-6,6})(\text{NO})]$ dessen Reaktivität über einen zugänglichen Triplettzustand erklärt.^[95] In der Summe sollte somit die Ligandenausstattung und deren Flexibilität für die Stabilität der gebildeten NO-Spezies, zugleich aber auch für Zugänglichkeit potenzieller SCO-Verbindungen ausschlaggebend sein.

Aus diesen Arbeiten standen für die eigenen Untersuchungen somit auch rechnerische Werkzeuge bereit, um bei den selbst isolierten Spezies ein mögliches Vorliegen von Triplett-Zuständen zu prüfen, falls es zu entsprechend beobachtbaren Reaktionen zu Dinitrosylkomplexen oder Nitritokomplexen kommen sollte. Eine kontrollierte Reaktion hin zu Dinitrosylkomplexen erschien auch im Hinblick auf das DFG-Schwerpunktprogramm SPP 1740 „*Reactive-bubbly-flows*“ (<https://www.tuhh.de/dfg-spp1740/spp-1740>), welches die Forschungen zu Reaktionen zwischen in Lösung befindlichen Metallpräkursoren und NO-Gas gefördert hatte, interessant. Für die 2. Förderperiode war ein entsprechendes System mit einer sogenannten Konsekutiv-Reaktion wünschenswert gewesen.

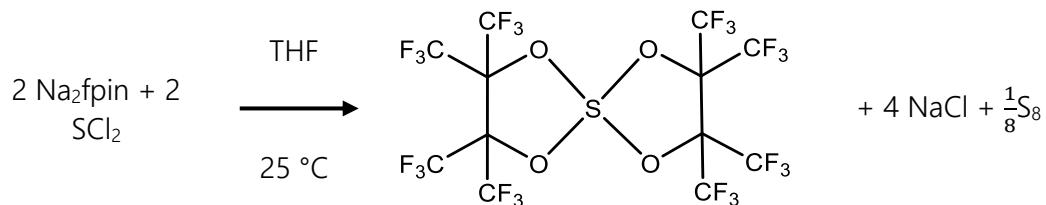
1.5 Perfluorpinakol – Darstellung, Struktur, Reaktivität und Besonderheiten

Die Synthese des perfluorierten Derivats von Pinakol erfolgt nicht über die Fluorierung des Diols selbst, sondern ist laut Literatur grundsätzlich über zwei Wege zugänglich.^[96] Zum einen kann eine Mischung aus Hexafluoraceton und Isopropanol unter Lichteinwirkung zum entsprechenden Perfluorpinakol, H₂fpin, umgesetzt werden.^[96] Des Weiteren kann über eine Reaktion mit Magnesiumamalgam die reduktive Kupplung von Hexafluoraceton erfolgen.^[96] In Reaktionsschema 1-2, S.34, werden die Darstellungsvarianten zusammenfassend dargestellt.



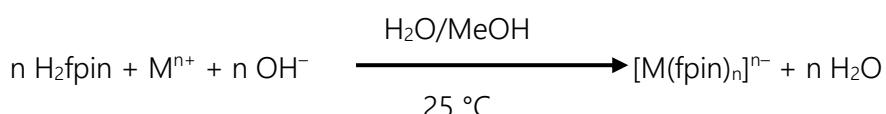
Reaktionsschema 1-2: Darstellungsvarianten für Perfluorpinakol.

Die Verbindung zeichnet sich durch einen für tertiäre Alkohole überraschend niedrigen pK_s-Wert aus, der bei 5,95 liegt.^[96] Der pK_{s2}-Wert liegt demnach bei ca. 9. So wird das Molekül auch von moderaten Basen bereits zum Diolat deprotoniert. Die hohe Acidität der Verbindung kann über den stark negativ induktiven Effekten der Trifluormethyl-Substituenten erklärt werden.^[96] Von einer lediglich monoanionischen Spezies konnte auch das Kaliumsalz isoliert werden.^[97] Bei weiterer Basenzugabe wurde hier die Abstraktion von Fluorid-Ionen beobachtet, was auf eine eher geringe Stabilität gegenüber zu basischen Lösungen schließen lässt.^[97] Perfluorpinakol wird generell eine exzellente Wasserstoffbrückenbindungs-Donoreigenschaft zugeschrieben.^[96] Zudem konnten durch Reaktion des Dinatriumperfluorpinakolats mit Schwefeldichlorid oder Tellurtetrachlorid das entsprechende *ortho*-Sulfit bzw. -Tellurit dargestellt werden, wie das folgende Reaktionsschema 1-3, S.35, zeigt. Analog konnten auch das Sulfit, das Sulfat sowie etwa das Borat und alkylierte Silanspezies erhalten werden.^[97]



Reaktionsschema 1-3: Darstellung des ortho-Sulfits ausgehend von Natriumperfluorpinakolat.^[97]

Seit den späten 1960iger Jahren beschreiben dieselben Autoren die Verbindung Perfluorpinakol in seiner doppelt deprotonierten Form als zweizähnigen Diolatliganden, der sowohl mit dreiwertigen als auch mit zweiseitigen Metallionen der Nebengruppen, sowie mit Zink(II) und Aluminium(III) Komplexe der Zusammensetzung $[\text{M}(\text{fpin})_2]^{1-\text{bzw. } 2-}$ bzw. $[\text{M}(\text{fpin})_3]^{4-}$ ausbilden kann.^[98] Allan und Willis konnten bereits die Darstellung der in Reaktionsschema 1-4, S.35, aufgeführten Verbindungen beschreiben und deren magnetische Eigenschaften ermitteln.



Mit $\text{M}^{n+} = \text{Fe}^{3+}, \text{Al}^{3+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Cs}^+$

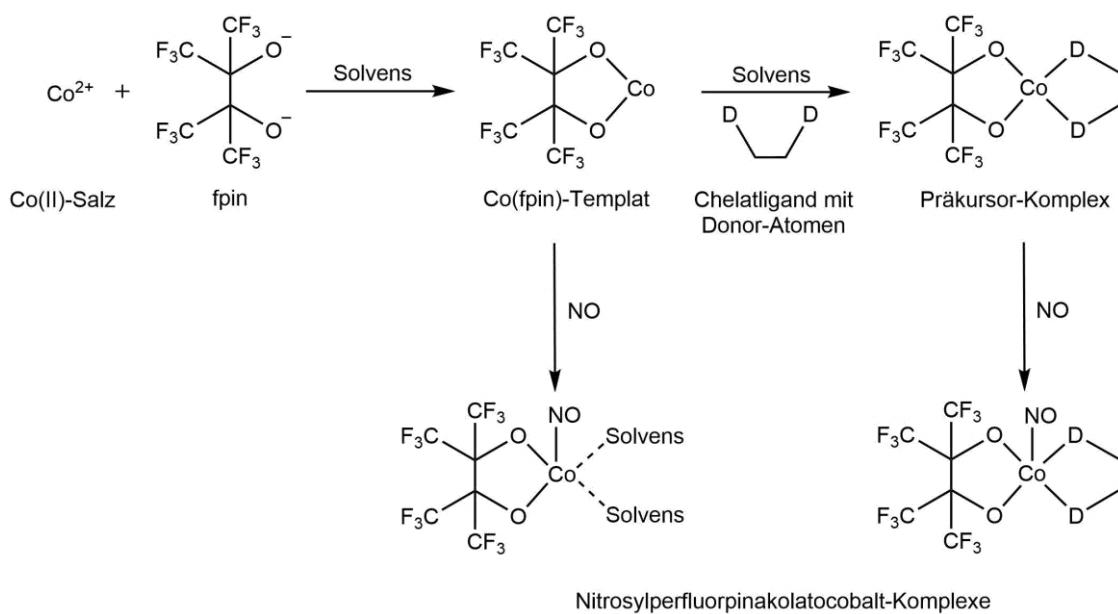
Reaktionsschema 1-4: Darstellungsvarianten für Metallkomplexe mit fpin als Ligand.^[98]

Dabei konnte gezeigt werden, dass Perfluorpinakol als Schwachfeldligand auftritt, der bei den entsprechenden Metallionen eine hs-Konfiguration bewirkt. In jüngerer Zeit beschäftigte sich die Arbeitsgruppe um Doerrer mit den bekannten Bis(perfluorpinakolato)-Komplexen und erweiterte das Spektrum bereits um einige Metallzentren. Neben den Strukturen und den magnetischen Eigenschaften wurden auch Redoxpotentiale und spektrochemische Eigenschaften untersucht.^[99,100]

In damaligen Studien erwiesen sich Dämpfe und auch der Kontakt des Stoffs für Nagetiere wie Meerschweinchen und Ratten als auch in geringer Konzentration letal.^[96] Deshalb wurde die Chemikalie mit der nötigen Sorgfalt gehandhabt.

1.6 Zielsetzung der Arbeit

Die strukturell schon reichhaltig vertretene Gruppe der $\{\text{CoNO}\}^8$ -Spezies weist in ihrer Fülle noch immer interessante Leerplätze auf. Ziel dieser Arbeit ist es, die Lücken mithilfe noch unbeschriebener Ligandenkombinationen, namentlich der Kombination aus Diolato- und Diimin- bzw. Diamin-chelatliganden, zu schließen und die Datenlage für die Gruppe der $\{\text{CoNO}\}^8$ -Komplexe dorthingehend zu erweitern. Dabei sollten einmal bekannte Hypothesen zur Stabilität der Verbindungen und der elektronischen Verhältnisse bezüglich der eingenommenen Koordinationspolyeder geprüft werden. Weiter war von Interesse, ob, anders als bisher bekannt, Reaktionen mit NO-Gas auch im Festkörper möglich sein könnten. Als Schlüsselligand fungiert dabei fpin, das Dianion des zweibasisigen Perfluorpinakols. Der formal mit Co^{2+} gebildete Neutralkomplex mit mehreren, nur von Solvensmolekülen besetzten Koordinationsstellen, soll als Templat für die weitere Koordination mit Diimin- und Diaminchelatliganden und schließlich für die Umsetzung mit NO-Gas dienen (siehe Reaktionsschema 1-5, S.36).



Reaktionsschema 1-5: Schematische Darstellung der Zielsetzung: Synthese von Nitrosylcobaltkomplexen mit fpin als Chelatligand.

Aus analytischer Sicht wird angestrebt, sowohl von den Präkursorspezies als auch von den Zielverbindungen, die Art der in Lösung und im Festkörper auftretenden Spezies auf der Grundlage vielfältiger analytischer und rechnerischer Daten (UV-Vis-Spektroskopie, Elementaranalyse, IR-Spektroskopie, Pulverdiffraktometrie, Einkristallröntgenstrukturanalyse, DFT) zu ermitteln, sodass eine umfassende Beschreibung der Reaktionsverhältnisse erfolgen kann.

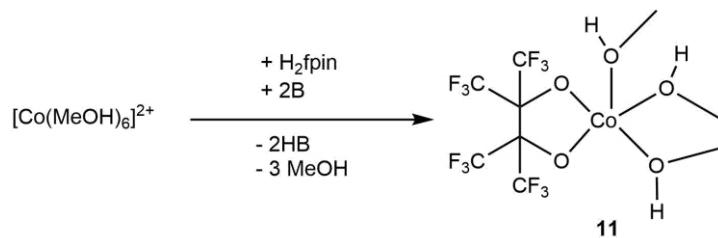
2. Ergebnisse

Im ersten Unterkapitel des Ergebnisteils soll ein Überblick mit entscheidenden Erkenntnissen vorausgehen, ehe in den weiteren Unterkapiteln Einzelbetrachtungen der verschiedenen auftretenden Spezies folgen. Damit soll sichergestellt werden, dass der Vollständigkeit gebührend aufgeführte, umfängliche, aber entsprechend repetitiv erscheinende Daten und deren Beschreibung, vom Leser gegebenenfalls zielgerichtet aufgegriffen werden können.

2.0 Überblick und entscheidende Erkenntnisse

2.0.1 Ausgangssituation: Das Cobalt(II)-fpin-Templat

Ausgehend von anorganischen Cobalt(II)-Salzen in methanolischer Lösung konnte, unter Zugabe eines Äquivalents des fpin-Liganden, die Komplexspezies $[\text{Co}(\text{MeOH})_3(\text{fpin})]$, 11, dargestellt, identifiziert und auch strukturell mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse charakterisiert werden (vgl. Gleichung 2-1, S.37, Kristallstrukturdaten siehe 2.1.4, S.96). Verbindung 11 diente wiederum als Ausgangsverbindung bei der Zugabe weiterer Liganden.

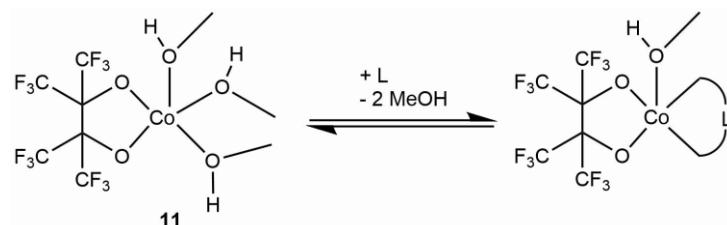


Gleichung 2-1: Reaktionsschema zur Darstellung von $[\text{Co}(\text{MeOH})_3(\text{fpin})]$, 11.

Dabei zeigt sich eine charakteristische Änderung der Farbigkeit der Lösung, wobei eine blass-rosafarbene Lösung sowie ein gleichfarbig isoliertes Feststoff- und Kristallmaterial resultiert. Als anorganische Cobalt(II)-Salze können die Hexahydrate des Nitrats, Sulfats und des Perchlorats genauso verwendet werden, wie das wasserfreie Cobalt(II)-trifluormethansulfonat. Als Basen fungieren hierbei Triethylamin oder Benzyltrimethylammoniummethoxid.

2.0.2 Präkursor-Darstellung

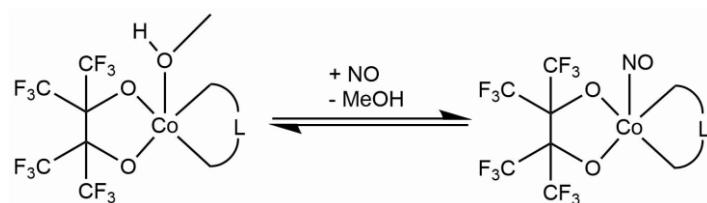
Verfährt man nun weiter und versucht zwei verbliebenen Methanol-Liganden durch zweizähnige Diimin- und Diaminliganden (*L*) zu substituieren, gelingt dies in einfacher Weise durch die stöchiometrische Zugabe eines Äquivalents einer methanolischen Diimino- oder Diamino-Ligandlösung (vgl. Gleichung 2-2, S.38). Die hierbei generierten Komplexspezies bilden die Präkursoren der entsprechenden Nitrosyl-Derivate.



Gleichung 2-2: Reaktionsschema zur Darstellung der Präkursorkomplexe.

Bei der Zugabe der jeweiligen Ligandlösungen ergibt sich eine ins orange-lachsfarbene gehende Farbänderung bei den Diiminchelat-Liganden *bpy*, 1, *phen*, 2, und *dmphen*, 3, sowie eine unauffällige violette oder eher ins blutorange gehende Änderung bei den Diaminchelat-Liganden *tmen*, 4, *dmmen*, 5, *dmen*, 6, *mmen*, 7, *men*, 8 und *en*, 9. Die Präkursoren konnten in allen Fällen in Lösung per UV-Vis- und IR-Spektroskopie, sowie Evans-NMR-Spektroskopie charakterisiert werden. Für 1–4 sowie 6 und 9 konnten Feststoffe und für erstere vier auch Einkristalle zur näheren Beschreibung der Verbindungen erhalten werden.

2.0.3 Nitrosylkomplex-Bildung in Lösung: UV-Vis-Spektroskopie



Gleichung 2-3: Reaktionsschema zur Darstellung der Nitrosylspezies aus den Präkursorspezies.

Bei der Applikation von NO-Gas auf unter Schutzgas zubereitete Präkursorlösungen ergibt sich so gleich an der Phasengrenze zwischen Flüssigkeit und NO-Gas eine charakteristische Dunkelfärbung der Lösung, sodass bei gleichmäßigem Rühren innerhalb von Sekunden die gesamte Flüssigkeit eindunkelt. Verantwortlich für die Dunkelfärbung erweist sich die in den Lösungs- und Festkörper-UV-Vis-Spektren erkennbare Absorptionssteigerung über einen Großteil des sichtbaren Spektrums,

Ergebnisse

wobei die für die Nitrosylspezies charakteristischen Absorptionsmaxima im Bereich von etwa 400 nm und zwischen 500 und 600 nm auftreten. Die folgende Abbildung 2—1 und Abbildung 2—2, beide S.39, zeigen den Vergleich der jeweiligen UV-Vis-Spektren in Lösung, wobei dem Ligan- dencharakter und der Übersichtlichkeit wegen, die Spezies von 1–3 und von 4–9 getrennt und 10 und 11 generell separat behandelt werden. Die Spektren der Letzteren wurden nicht in methanolischer Lösung aufgenommen und zudem ergaben sich weitere Besonderheiten.

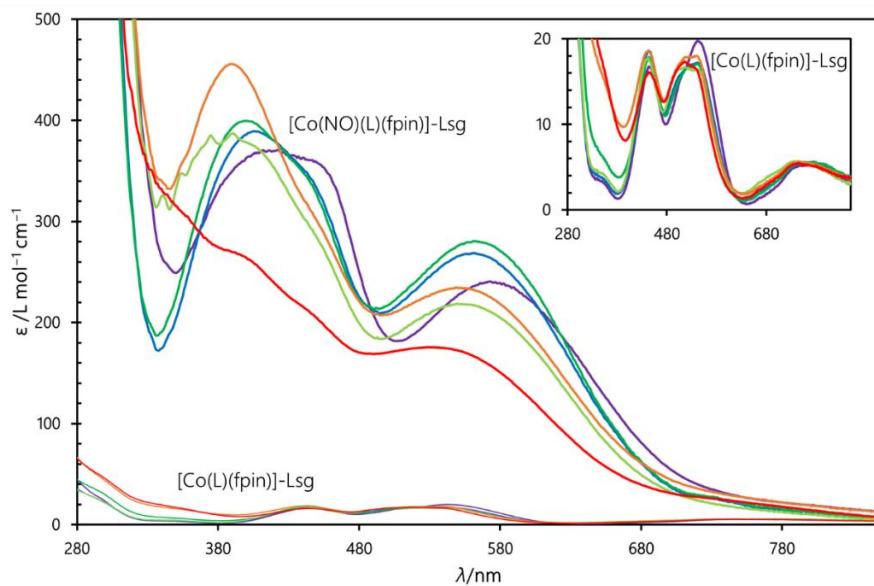


Abbildung 2—1: UV-Vis-spektroskopischen Veränderungen bei der Applikation von NO-Gas auf methanolische Lösungen von Cobalt(II)-nitrat-hexahydrat, fpin und eines Diaminochelatliganden L (tmen, dmnen, dmen, mmen, men, en).

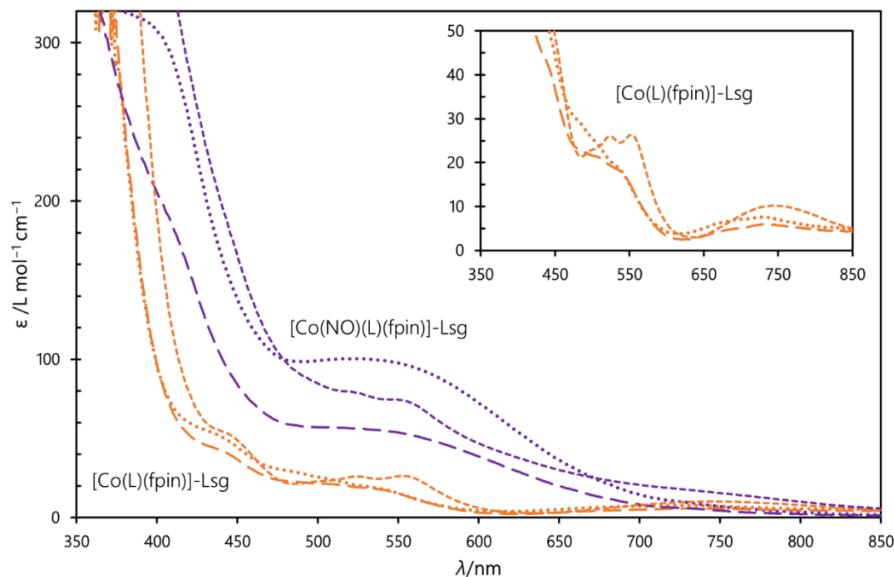


Abbildung 2—2: UV-Vis-spektroskopischen Veränderungen bei der Applikation von NO-Gas auf methanolische Lösungen von Cobalt(II)-nitrat-hexahydrat, fpin und eines Diiminochelatliganden L (bpy ..., phen ---, dmphen ---).

Ergebnisse

Die folgende Tabelle 2-1, S.40, fasst die auftretenden Absorptionsmaxima und den jeweils beobachteten Farbeindruck zusammen.

Tabelle 2-1: Zusammenfassende Übersicht zum Absorptionsverhalten von Präkursor- und NO-Komplexlösungen.

# L	1 bpy	2 phen	3 dmphen	4 tmen	5 dmmen	6 dmen	7 mmen	8 men	9 en
$\lambda_{\text{max}1}/\text{nm}$	726	731	742	753	749	749	744	742	745
$\lambda_{\text{max}2}/\text{nm}$	541	540– 500(s)	553+ 525	541	538+ 518(s)	541+ 517(s)	540+ 517(s)	540+ 518	540+ 515
$\lambda_{\text{max}3}/\text{nm}$	435	435	443	443	443	443	443	443	443
Farbe + NO	orange		himbeer- orange	blass him- beer			blass-blutorange		
$\lambda_{\text{max}1}/\text{nm}$	545(s)	550– 553+	742(s) 525, 490(s)	572	562	562	549	549	529
$\lambda_{\text{max}2}/\text{nm}$	518(s)	490(s)	445(s)	439(s)	443(s)	442(s)	445(s)	447(s)	
$\lambda_{\text{max}3}/\text{nm}$	382(s)	450(s)	450(s)	416	406	399	390	389	387(s)
Farbe	schwarz- orange	schwarz- orange	dunkel- himbeer- orange	schwarz- grün	schwarz- grünoliv	schwarz- oliv	schwarzrot		violett- schwarz

Die von den festen Verbindungen aufgenommenen UV-Vis-Spektren ergeben ein dazu passendes Bild, wobei diese beim Übergang vom Wellenlängenbereich des sichtbaren Lichts hin in den Infrarottbereich (700 nm–800 nm), sowie im nahen Infrarotbereich des elektromagnetischen Spektrums bis etwa 2000 nm weitere Absorptionsbanden aufweisen. Da die Festkörper-UV-Vis-Spektren nicht absolut referenziert sind, sei hierfür auf die entsprechenden Einzelausführungen verwiesen.

2.0.4 Nitrosylkomplexbildung in Lösung und im Festkörper: IR-Spektroskopie

Neben der Farbänderung treten in Lösung auch spezifische Änderungen der Absorptionseigenschaften im IR-Bereich des elektromagnetischen Spektrums auf. Die Bildung und das Vorliegen von Nitrosylkomplexen lässt sich demnach über die Entwicklung einer entsprechenden NO-Valenzschwingungsbande im Bereich zwischen 1638 cm^{-1} und 1708 cm^{-1} nachweisen. Die für die Lösungsspektroskopie verwendete IR-Sonde ermöglichte dabei auch die zeitliche Auflösung der Komplexbildungsreaktion in festgelegten Messintervallen. Dabei konnte jeweils die vor der NO-Applikation vorliegende Präkursorlösung als Referenz verwendet werden, sodass die Veränderungen der Schwingungsbanden direkt auf die Reaktion mit NO-Gas zurückzuführen waren. Die Änderungen der Intensitäten und der Bandenpositionen waren mithilfe angefertigter Differenzspektren deutlich sichtbar. Eine detaillierte Beschreibung des methodischen Vorgehens anhand eines Beispiels wird in 5.4.4, S.312ff. ausgeführt. Als Modell für die in den jeweiligen Unterkapiteln befindlichen

Ergebnisse

Einzelbetrachtungen, sei hier die Untersuchungen an Verbindung 1, der [Co(bpy)fpin]-Spezies, dargestellt.

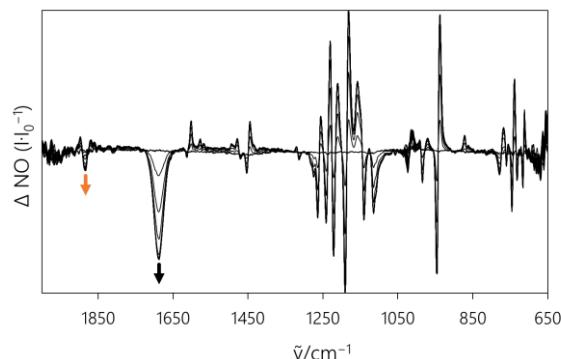


Abbildung 2—3: Differenz-IR-Spektren der methanolischen Reaktionslösung aus Cobalt(II)-nitrat-Hexahydrat, fpin/2HTEA und bpy im Verhältnis 1:1:1 nach NO-Applikation im zeitlichen Verlauf. $c(\text{Co}^{2+}) = 0.033 \text{ M}$. Die Aufnahme der Spektren erfolgte bei Raumtemperatur unter NO-Atmosphäre. $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$: 679, 716, 737, 746, 761, 779, 946, 984, 1023, 1115, 1140, 1191, 1221, 1241, 1264, 1314, 1453, 1471, 1614, 1687, 1883

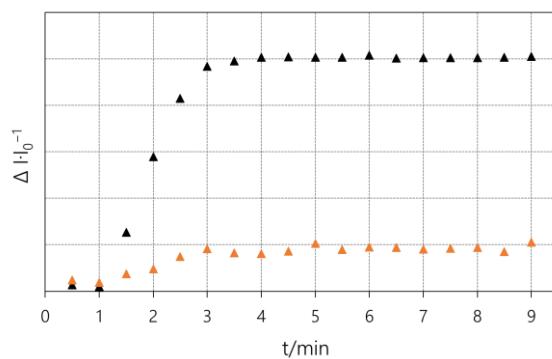


Abbildung 2—4: Veränderung der Absorption nach der Applikation von NO-Gas auf die methanolische Reaktionslösung aus Cobalt(II)-nitrat-Hexahydrat, fpin/2HTEA und bpy im Verhältnis 1:1:1.

Neben bloßen, koordinationsbedingten Bandenverschiebungen um wenige Wellenzahlen, ist vor allem die neu hinzugekommene Bande bei 1687 cm^{-1} im Vergleich mit Literaturdaten ein klarer Hinweis für die Bildung einer $\{\text{CoNO}\}^8$ -Spezies (vgl. Abbildung 2—3, S.41). Die Bande bei 1883 cm^{-1} korreliert sowohl mit dem Einsetzen der NO-Applikation als auch mit der Bildung der Nitrosyl-Bande. Die Änderung im Bandenblock zwischen 1350 cm^{-1} und 1050 cm^{-1} betreffen die Schwingungszustände im fpin-Liganden. Nach etwa zwei Minuten ist bereits eine Sättigung des Systems erreicht (vgl. Abbildung 2—4, S.41)

Unter den gegebenen Bedingungen (konstantes Rühren, NO im Überschuss) konnte nun, unter der Annahme einer Reaktion Pseudo-1.Ordnung, aus den beispielhaft oben rechts befindlichen Diagrammen eine mittlere Komplexbildungsrate für die einzelnen Spezies ermittelt werden. Diese sind für alle Versuche zusammen mit den in Lösung bestimmten Valenzschwingungsbanden von NO der einzelnen Spezies in der folgenden Tabelle 2-2, S.42, präsentiert.

Ergebnisse

Tabelle 2-2: Übersicht zu den durch in-situ-IR-Spektroskopie ermittelten Bandenpositionen der NO-Valenzschwingung unter Angabe der Bandenform und der graphisch ermittelten Komplexbildungsgeschwindigkeit.

#	1c L	2c bpy	3c phen	4c dmphen	5c tmen	6c dmmen	7c dmen	8c mmen	9c men
$\tilde{\nu}(\text{NO})/\text{cm}^{-1}$	1687	1691	1692	1681	1670	1670	1675/ 1708	1670	1618/ 1655
Bandenform						distinkt, etwas breiter, einseitig beschul- tert	I(1675)>>I (1708), beide dis- tinkt, schmal	distinkt, etwas breiter, einseitig beschul- tert	I(1618)>>I (1655), beide breit ein- seitig be- schul-tert
$v/\text{mmol}\cdot\text{s}^{-1}$	0.275 v/mmol·s ⁻¹	0.183 <	0.037 <	0.267 <	0.267 <	0.183 <	0.183 <	0.183 <	0.367 <
	0.3	0.2	0.1	0.3	0.3	0.2	0.2	0.2	0.4

Insofern erweist sich die Reaktion des Präkursors 3 mit NO zu 3c als deutlich langsamer als der Rest. Die Reaktion von 9 zu 9c wird als die schnellste bestimmt. Parallel zur NO-Applikation in Lösung tritt bei allen Ansätzen eine mal mehr, mal weniger ausgeprägte Bande im Bereich zwischen 1865 und 1890 cm⁻¹ auf.

2.0.5 Methoden zur Isolierung von Feststoffmaterial

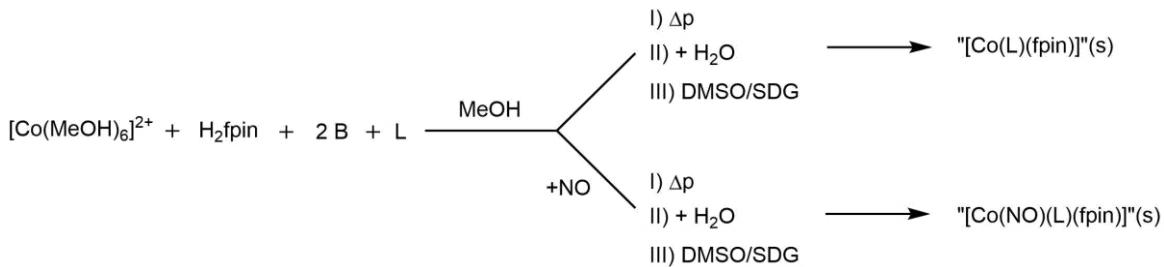


Abbildung 2—5: Varianten zur Feststoffisolierung für Prökursoren und Nitrosylkomplexe.

Die folgende Tabelle 2-3, S.43, gibt einen Überblick zum Erfolg der verschiedenen Varianten zur Isolierung von Feststoffmaterial, die in der oberen Abbildung 2—5, S.42, dargestellt sind. Dabei konnte bei vielen Ansätzen, sowohl zur Isolierung der Prökursorverbindung, wie auch der Nitrosylverbindung, zu den fertigen Komplexlösungen unter Schutzgasbedingungen entgastes Wasser zugegeben werden, sodass eine Ausfällung des gewünschten Produkts erfolgte (Ausfällung mit Wasser, Variante II). Des Weiteren war es bei vielen Ansätzen möglich, die entsprechenden Komplexlösungen vorsichtig einzuhängen, bis sich entsprechende Feststoffpartikel bildeten (Einengen im Vakuum, Variante I). Zur Darstellung von größeren Einkristallen wurde das DMSO/SDG-Verfahren verwendet, das auch geeignet war, die nur unter NO-Atmosphäre stabilen Nitrosyl-Spezies von 3 und 10 zu isolieren.

Ergebnisse

Tabelle 2-3: Übersicht zum Erfolg der verschiedenen Varianten zur Isolierung von Feststoffmaterial.

#	1 L bpy	2 phen	3 dmphen	4 tmen	5 dmmen	6 dmen	7 mmen	8 men	9 en	10 fpin	11 (MeOH) ₃
I)	+	+	+	-	+	-	-	-	-	+	+
II)	+	+	+	+	+	+	-	-	+	+	-
III)	+	+	+	+	-	-	-	-	-	+	+
+ NO											
I)	+	+	-	+	+	+	+	-	+	-	+
II)	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-
III)	+	+	+	+	+	+	+	-	+	+	+

Um kristalline von amorphen und nicht NO-haltige von den NO-haltigen Spezies zu unterscheiden, werden die amorphen, NO-freien Stoffe als #a bezeichnet, die NO-freien, kristallin erhaltenen Präkursor-Spezies als #b und sämtliche Nitrosylspezies als #c benannt. So ergeben sich für die bpy-Spezies folgende Bezeichnungen:

- 1a: amorpher Feststoff von [Co(bpy)(fpin)]
- 1b·MeOH: kristalliner Feststoff von [Co(bpy)(MeOH)(fpin)]·MeOH
- 1c: kristalliner Feststoff von [Co(bpy)(NO)(fpin)]

2.0.6 Stabilitäten der Präkursoren und der NO-Spezies

Sämtliche Präkursorspezies erweisen sich sowohl im Festkörper wie in Lösung an Luft nicht als besonders beständig. Die Stabilität der NO-Spezies in Lösung gegen den Rücktausch der Atmosphäre von NO-Gas zu Argon respektive die Eineng-Versuche im Vakuum zeigen sich divers. Die folgende Tabelle 2-4, S.44, fasst die bei der NO-Applikation auftretenden Schwingungsbanden in Lösung, im Festkörper und die Stabilitäten der NO-Spezies gegen den Tausch der NO-Atmosphäre gegen Argon oder das Anlegen von Vakuum zusammen. Der Sonderfall 11 wird an anderer Stelle näher behandelt.

Ergebnisse

Tabelle 2-4: Übersicht zu den NO-induzierten Schwingungsbanden sowie der Stabilität der Verbindungen gegen die Abwesenheit von NO-Atmosphäre. LSG = Lösung, FK = Festkörper, Stabil. = Stabilität, ++ über Tage, + mehrere Stunden, - unbeständig, -- rascher Zerfall, nur noch Edukt/Folgeprodukt nachweisbar

	#	1c L bpy	2c phen	3c dmphen	4c tmen	5c dmmen	6c dmen	7c mmen	8c men	9c en	10c fpin
LSG	$\tilde{\nu}(\text{NO})/\text{cm}^{-1}$	1687	1691	1692	1681	1670	1670	1675/ 1708	1670	(1618) 1655	1657
FK	$\tilde{\nu}(\text{NO})/\text{cm}^{-1}$	1669/ 1692	1702	1689	1660	1638	(1613) 1667	1652	(1610) 1661	(1604) 1676	1638
Stabil.	++/+										
LSG	/--	++	+	-	++	++	++	+	+	+	-
Stabil.	++/+										
FK	/--	++	++	-	++	++	++	+	+	+	-

Die bei den Verbindungen 6c, 8c und 9c im Festkörper auftretenden zusätzlichen Banden bei 1613, 1610 und 1604 cm⁻¹ sind zwar NO-bedingt, erweisen sich aber als mit der NO-Valenzschwingung Fermi-gekoppelte N–H-Schwingungen von Ligandstickstoffatomen. Diese sind teilweise auch schon in den Lösungsspektren erkennbar, mal als Schulterbereich bzw. Bandenverbreiterung oder als eigenständige Bande. Bei 1c und 7c entsprechen die Bandenpaare jedoch tatsächlich unterschiedlichen Spezies.

Die in Lösung parallel zur NO-Einleitung gebildete Bande im Bereich zwischen 1865 und 1890 cm⁻¹ ist im Festkörper nicht mehr nachweisbar, tritt aber beim Lösen der festen NO-Spezies in Methanol wieder auf. Da dieser Bandenbereich auch das Vorhandensein von freiem NO in Lösung zugeordnet werden kann, wurde mittels Evans-NMR-Spektroskopie untersucht, ob sich über den Unterschied des magnetischen Moments der Lösungen vor- und nach der NO-Einleitung Hinweise für eine Gleichgewichtsreaktion zwischen Präkursoren und freiem NO in Lösung sowie den Nitrosylspezies sammeln lassen. Dabei wurde die durch Rechnungen bestätigte und literaturkonforme Annahme herangezogen, dass die gebildeten Nitrosylspezies allesamt Singulets ausbilden sollten und es sich bei den Präkursorspezies um Quartett-Verbindungen handeln sollte. Mithilfe der Gleichung 5-3 (s. 5.5 S.316f.) kann der Anteil an Präkursorspezies in den mit NO-applizierten Lösungen berechnet werden. Hierbei muss beachtet werden, dass für die NMR-Experimente die Probenröhrchen nicht unter NO-Atmosphäre, sondern im Ar-Gegenstrom gefüllt wurden. Dies war für die Fragestellung nützlich, da die Abwesenheit von NO-Gas geeignete Bedingungen für die Rückreaktion der NO-Spezies zur Präkursorspezies erwirkte.

Um die Methodik in ihrer Aussagekraft einschätzen zu können, wurde einführend das magnetische Moment der methanolischen Cobalt(II)-Salzlösung, hier des Cobalt(II)-nitrat-Hexahydrats einmal

Ergebnisse

vor und einmal nach NO-Applikation bestimmt. Dabei wird für die Lösung vor der NO-Applikation ein mittleres effektives magnetischen Moment von 4.81 B.M berechnet. Der im Vergleich zur Literatur sehr hohe Wert des magnetischen Moments für die Cobalt(II)-nitrat-Lösung lässt sich durch deutliche Messunsicherheiten wegen der paramagnetischen Eigenschaften begründen.

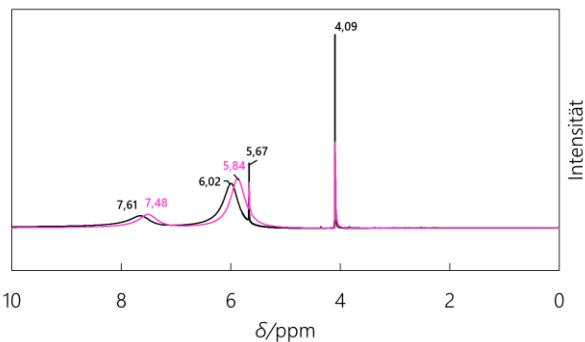


Abbildung 2—6: ^1H -NMR-Spektrum eines Evans-Experiments an methanolischen Lösungen von Cobalt(II)-nitrat-Hexahydrat mit $c(\text{Co}^{2+}) = 0.05 \text{ mol L}^{-1}$ vor (-) und nach (-) NO-Applikation.

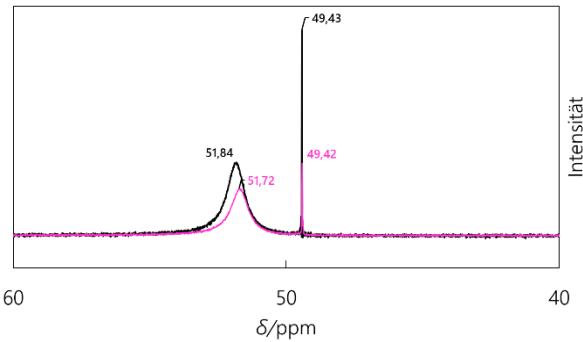


Abbildung 2—7: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum eines Evans-Experiments an methanolischen Lösungen von Cobalt(II)-nitrat-Hexahydrat mit $c(\text{Co}^{2+}) = 0.05 \text{ mol L}^{-1}$ vor (-) und nach (-) NO-Applikation.

Tabelle 2-5: Daten zur Bestimmung des effektiven magnetischen Moments mittels der Evans-Methode für eine methanolische Cobalt(II)-nitrat-Lösung vor und nach der NO-Applikation. MW = Mittelwert.

Vor	T/K	$\Delta\delta(\text{CH}_3)$	$\Delta\delta(\text{OH})$	$MW(\Delta\delta)$	$\mu_{\text{eff}}/\mu_{\text{B}}$	${}^aMW(\mu_{\text{eff}})/\mu_{\text{B}}$
${}^1\text{H}$	296.25	1.75	1.78	1.765	4.49	4.81
$\{{}^1\text{H}\}{}^{13}\text{C}$	297.45	2.30	-	-	5.13	
+NO					$\mu_{\text{eff}}/\mu_{\text{B}}$	$MW(\mu_{\text{eff}})/\mu_{\text{B}}$
${}^1\text{H}$	295.75	1.97	1.94	0.575	4.72	4.99
$\{{}^1\text{H}\}{}^{13}\text{C}$	297.35	2.41	-	-	5.25	

^a Das effektive magnetische Moment wurde über die in 5.5 , S.316ff. beschriebene Methode bestimmt.

Da in der Lösung das Lösungsmittel direkt an der Koordination des Cobalt(II)-Ions beteiligt ist, erscheinen die Signale im NMR-Spektrum verbreitert, sodass eine exakte Bestimmung eines Maximums erschwert ist. Die obenstehende Tabelle 2-5, S.45, fasst Mess- und Rechendaten kurz zusammen. Der Einsatz der Chelatliganden sollte diese Messunsicherheit reduzieren. Im Gegenzug kann jedoch durch die Verbreiterung der Signale stets auf die Beteiligung des Solvensmoleküls an der Koordination geschlossen werden. Da keine direkte Änderung der Lösungsfarbe bei der Applikation von NO-Gas erfolgte und sich die Lösung auch im weiteren Verlauf nicht veränderte, ist die

Ergebnisse

Zunahme der paramagnetischen Verschiebung um rund 4% ebenfalls als grobe Messabweichung zu verstehen.

Die folgende Tabelle 2-6, S.46, zeigt die Mittelwerte der bestimmten μ_{eff} -Werte für die Präkursorlösungen in Bohrschen Magnetonen zusammen mit dem berechneten Präkursoranteil in den Lösungen der NO-Spezies. Entsprechende Einzelbetrachtungen samt der Messtemperaturen und chemischen Verschiebungen finden sich in den jeweiligen Unterkapiteln zu den Einzelspezies.

Tabelle 2-6: Übersicht zu ermittelten effektiven Magnetischen Momenten und Verhältnissen zwischen Präkursor- und NO-Spezies in Lösung.

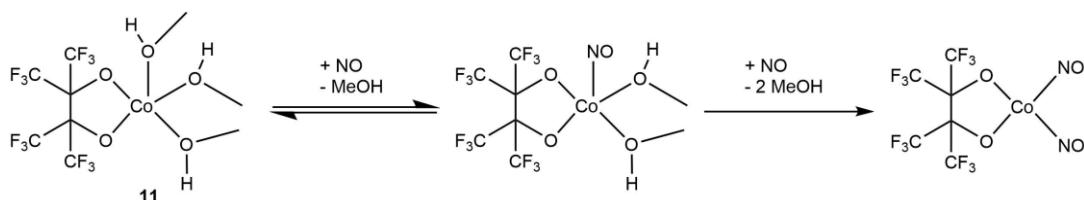
#	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
L	bpy	phen	dmphen	tmen	dmmen	dmen	mnen	men	en	fpin	(MeOH) ₃
$MW(\mu_{eff})/\mu_B$	4.49	4.52	4.58	4.56	4.60	4.19	4.36	4.71	4.45	4.21	4.53
Präkursoranteil	0.25	0.50	1.05	0.22	0.20	0.24	0.20	0.00	0.30	0.96	0.55

Hier findet sich eine Trendähnlichkeit zu den Stabilitäten der NO-Spezies in Lösung und im Festkörper. Bei den Diimin-Spezies 1 bis 3 steigt der Anteil des Präkursors respektive sinkt die Stabilität des NO-Komplexes gegenüber der Abwesenheit von NO-Atmosphäre. Der Präkursoranteil bei den Diaminspezies 4 bis 7 findet sich zu 1 ähnlich. Für 9 zeigt sich der Anteil etwas vergrößert bei 10 ergibt sich zu 3 analoges: Die Lösung ist nicht beständig gegenüber Abwesenheit von NO-Gas, die Ausgangsverbindung bildet sich vollständig zurück. Dabei liegt die Abweichung zu 1 bei den auch für die Cobalt(II)-nitrat-Lösung bestimmten etwa 4%. Die Situation bei 11 liegt im Mittelfeld. Eine Ausnahme besteht bei 8. Hier tritt in der Folge der NO-Applikation eine vollständige Umwandlung ohne eine den anderen Lösungen vergleichbare Rückreaktion ein.

Ergebnisse

2.0.7 Dinitrosylkomplex-Bildung aus $[\text{Co}(\text{MeOH})_3(\text{fpin})]$, 11

Versucht man direkt von 11 abgeleitete Nitrosylkomplexe zu erhalten, ohne dass noch weitere Diimin- oder Diamin-Liganden zur Verfügung stehen, so ist deren Bildung IR-spektroskopisch zu verfolgen, wobei es hier zu einer Konsekutiv-Reaktion und zur Bildung von Dinitrosylkomplexen kommt (vgl. Gleichung 2-4, S.47).

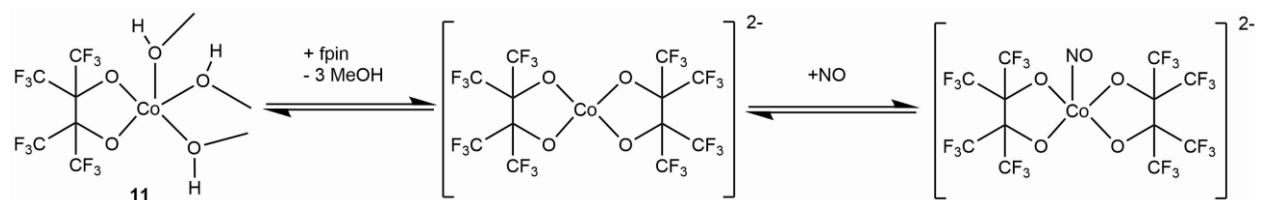


Gleichung 2-4: Reaktionsschema zur Entwicklung von Mono- und Dinitrosylspezies aus Lösungen von 11.

Bei der Reaktion mit NO-Gas ergibt sich ebenfalls eine Dunkelfärbung der Lösung ausgehend von der Phasengrenzfläche, wobei die Färbung wesentlich langsamer vorstatten geht. Außerdem findet ein doppelter Farbwechsel erst von blassrosa nach schwarzgrün und dann nach schokoladenbraun statt. Weder die Mononitrosyl- noch die Dinitrosylspezies konnte als Festkörper erhalten werden.

2.0.8 Bildung der Bis(perfluorpinakolato)cobaltat-Spezies und ihres Nitrosylderivats

Gibt man zur Lösung mit 11 ein weiteres Äquivalent fpin hinzu, so bildet sich das bereits bekannte Bis(perfluorpinakolato)cobaltat(II)-Anion, in dessen Anwesenheit die Lösung nicht mehr blass-rosa, sondern violett erscheint. Wie zuvor lässt sich diese Lösung auch mit NO-Gas umsetzen und es erfolgt eine Dunkelfärbung nach schwarzrot (vgl. Gleichung 2-5, S.47).



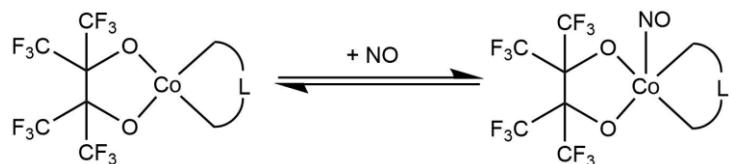
Gleichung 2-5: Reaktionsschema zur Darstellung der Bis(perfluorpinakolato)spezies sowie einer daraus abgeleiteten Mononitrosylspezies.

Auch hier findet eine Konsekutiv-Reaktion hin zu Dinitrosylkomplexen der Art aus Gleichung 2-4 statt. Durch geeignete Bedingungen konnte vor deren Einsetzen jedoch Feststoffmaterial der Mononitrosylspezies isoliert werden, sodass eine ausführlichere Charakterisierung des Komplexanions möglich war.

Ergebnisse

2.0.9 Applikation von NO-Gas auf den Feststoff

In den Fällen, in denen die Präkusoren in festem Zustand und in ausreichender Menge und Reinheit darstellbar waren, wurde getestet, ob es durch bloßes Einwirkenlassen von NO-Gas auf die Festkörper zu einer direkten Fest-Gas-Reaktion im Sinne folgender Gleichung 2-6, S.48, kommt.



Gleichung 2-6: Allgemeines Schema für die Fest-Gas-Reaktion zwischen Präcursorverbindungen und NO-Gas ($L = \text{bpy}$, phen , tmen , en , fpin).

Im Falle einer Reaktion wurden nach der Applikation entsprechende Festkörper-IR-Spektren sowie elementaranalytische Daten erhoben, um die Bildung von analogen, auf andere Weise gewonnenen Nitrosylspezies nachzuweisen und gegebenenfalls deren Gehalte zu bestimmen. Dabei lassen sich die in der folgenden Tabelle 2-7, S.48, zusammengefassten Daten ermitteln.

Tabelle 2-7: NO-Valenzschwingungsfrequenzen von Kristallmaterial und Festkörper-Applikation im Vergleich.

Verbindung	1c	1a+NO	2c	2a+NO	4c	4a+NO	9c	9a+NO	10c	10a +NO
Ligand (fpin +)	bpy		phen		tmen		en		fpin	
$\tilde{\nu}(\text{NO})/\text{cm}^{-1}$	1669/ 1692	1672	1698	1702	1660	1644	1672	1682	1638	1638

Bei der Reaktion ergibt sich für 1, 2, 4, 9 und 10 sofort eine dunkle Schicht auf der Oberfläche der Substanzen. Schon nach kurzer Zeit ist das gesamte Material gräulich gefärbt. Analysiert man die Feststoffe nach einer Nacht unter NO-Atmosphäre, so zeigen alle Feststoffe eine mal mehr, mal weniger ausgeprägte NO-Valenzschwingungsbande, die im Vergleich zum gewonnenen Kristallmaterial, bis auf die Verbindung 10, verschoben erscheint. Am Beispiel von 1 sei dies auch im Sinne einer vergleichenden Diagrammdarstellung gezeigt (vgl. Abbildung 2—8, S.49, entsprechende Daten für die anderen Verbindungen finden sich in den jeweiligen Unterkapiteln). Grundsätzlich stellt die Verschiebung der Valenzschwingungsfrequenz einen ersten Hinweis dafür dar, dass es sich bei den über die Applikation auf den Festkörper erhaltenen NO-Spezies nicht um die kristalline Form der Verbindungen handelt. Elementaranalytische Untersuchungen der entstandenen Feststoffe ergeben jedoch, dass die bpy-Spezies 1a vollständig in einen Nitrosylkomplex übergegangen zu sein scheint.

Ergebnisse

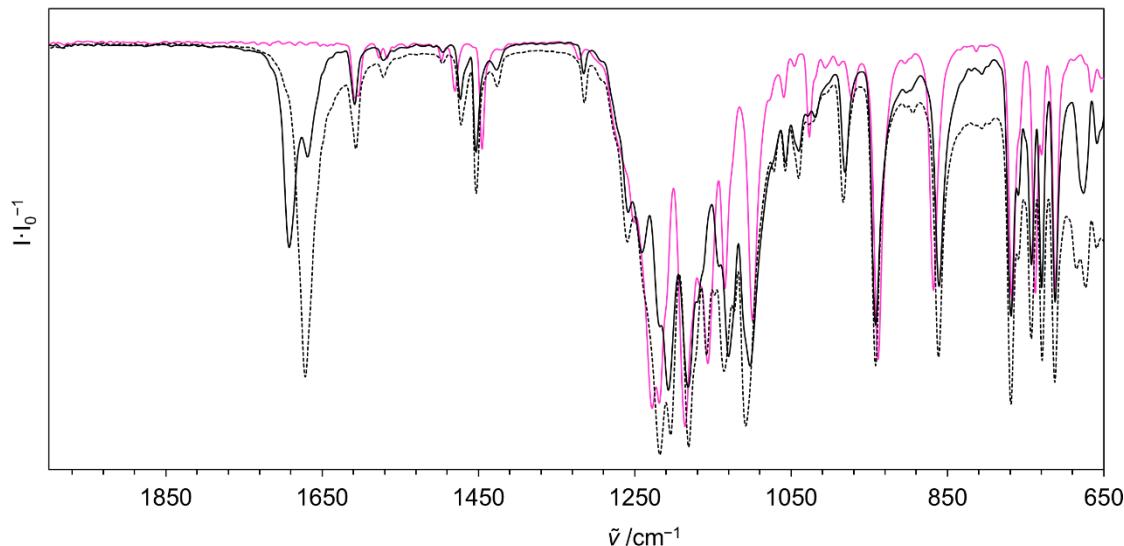


Abbildung 2—8: Festkörper-IR-Spektren von 1a (—) sowie des grauen Feststoffs nach Applikation von NO-Gas (---) und einer Aufnahme des mit Wasser ausgefällten Produkts 1c (—). Die Aufnahme des Spektrums erfolgte bei Raumtemperatur an Luft.

Die phen-Spezies 2a ist zu ca. 60% umgewandelt worden. Der Bis(perfluorpinakolato)komplex 10a zeigt dagegen schon bei der Herausnahme des Feststoffs zur Messung auf der ATR-Einheit erste Aufhellungerscheinungen, 10a' ist bei Tausch von NO gegen Ar schon rückgefärbt. Für 10a und 10a' ergibt sich unter Ar-Atmosphäre gelagert eine komplett Reversibilität des Vorgangs. Die zur Elementaranalyse abgegebene Probe von 10a nach NO-Applikation erscheint bei Rücknahme jedoch als oranges Pulver. Die Auswertung ergibt einen Gehalt von ungefähr 15–20 % Nitrit, was nicht verwunderlich ist, da die elementaranalytischen Proben nicht bei sauerstofffreien Bedingungen aufbereitet wurden. Die dmphen-Spezies 3a reagiert dagegen gar nicht auf die Anwesenheit von NO. Grundsätzlich setzt sich auch hier der Stabilitätstrend fort: Die dmphen-Spezies, sowie die Bis(perfluorpinakolato)spezies sind deutlich weniger bereit, NO als Liganden zu binden bzw. die Bindung aufrechtzuerhalten. Zudem blieb keiner der in der Tabelle ersichtlichen NO-Applikationsprodukte auch nur einen Tag unverändert, ganz im Gegensatz zu den aus den Lösungen erhaltenen Nitrosylcobalt-Verbindungen, sei es durch Ausfällen mit Wasser oder über ein spezifischeres Kristallisierungsverfahren. Dies stellt einen zweiten Hinweis dafür dar, dass die Strukturen der kristallisierten Spezies nicht mit denen der Einleitung von NO auf den Festkörper übereinstimmen.

Ergebnisse

2.0.10 Temperaturabhängige Modifikationsbildung bei Verbindung 1c

Die Intensitätsverteilung der beiden Valenzschwingungsbanden in mit Wasser ausgefällttem Produkt 1c bei 1669 bzw. 1692 cm^{-1} war bei verschiedenen Versuchswiederholungen nicht konstant. Vielmehr zeigte sich eine temperaturabhängige Intensitätsverteilungsverschiebung, wenn die Nitrosylkomplexlösungen verschieden temperiert und sodann das Produkt mit Wasser ausgefällt wurde. Dabei ergibt sich folgendes Bild (vlg. Abbildung 2—9, S.50).

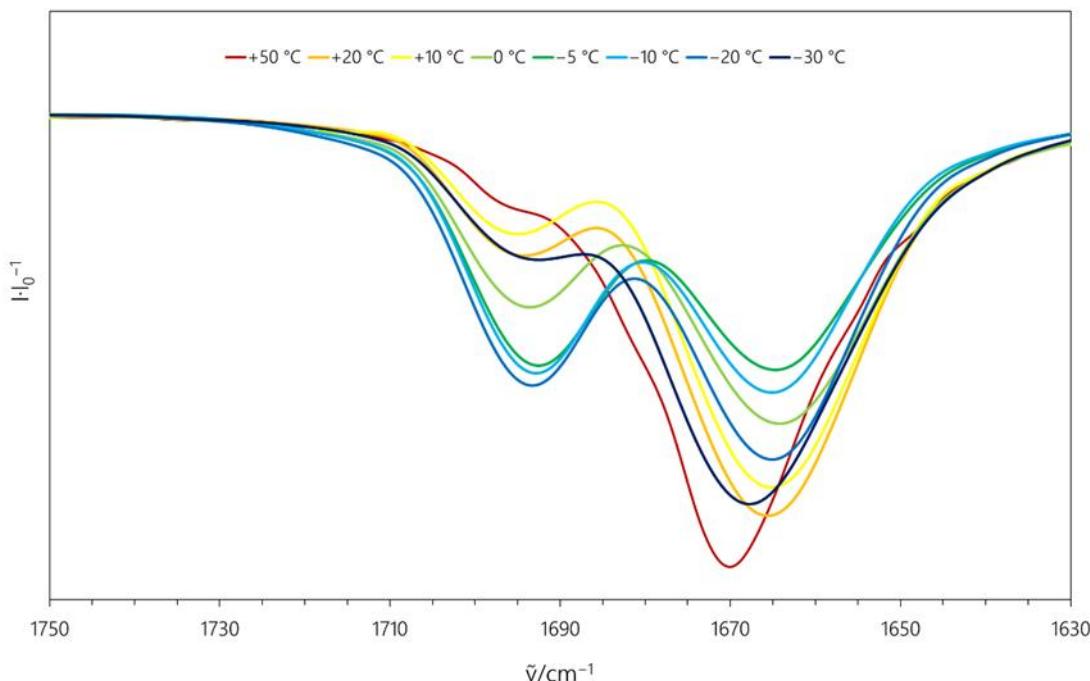


Abbildung 2—9: Festkörper-IR-Spektrenausschnitte von bei unterschiedlichen Temperaturen ausgefällttem 1c.

So zeigt sich bei Temperaturen zwischen 0° C und $+20^\circ\text{ C}$ eine Bande bei 1669 cm^{-1} , im Bereich zwischen 0° C und -10° C gewinnt die Bande bei 1692 cm^{-1} an Absorptionsstärke. Zudem kann bemerkt werden, dass sowohl eine Absenkung der Temperatur auf -30° C sowie eine Erhöhung der Temperatur auf 50° C eine weitere Bande bei 1670 cm^{-1} erstarken lässt, wobei diese beidseits beschultert erscheint. So darf die Existenz mindestens zweier verschiedener Modifikationen oder Isomere von 1c, 1c- α sowie 1c- β vermutet werden, die sich über ihre unterschiedliche Valenzschwingsfrequenz identifizieren lassen, aber stets gemeinsam ausfallen. Die bei hohen und niederen Temperaturen auftretende dritte Bandenposition deutet auf die Bildung eines weiteren Produkts von 1c hin, das in der Hitze eine Vielzahl leicht unterschiedlicher Valenzschwingungszuständen und so eine verbreiterte Bande zeigt. Zudem kann die Schulter auf der rechten Flanke auch dem zunehmenden Maß an vorhandener Vorläuferverbindung 1a zugeordnet werden. Dies wiederum erhärtet

Ergebnisse

die vermutete Gleichgewichtssituation der in Lösung auftretenden Spezies und den exothermen Charakter der Bildungsreaktion des Nitrosylkomplexes, da nun das Gleichgewicht auf die Eduktseite geschoben erscheint.

In der Röntgenstrukturanalyse unterschiedlicher Proben lassen sich tatsächlich zwei verschiedene Modifikationen der Verbindung 1c charakterisieren, deren Molekülstrukturen in der folgenden Abbildung 2—10 und Abbildung 2—11, beide S.51, gegenübergestellt sind.

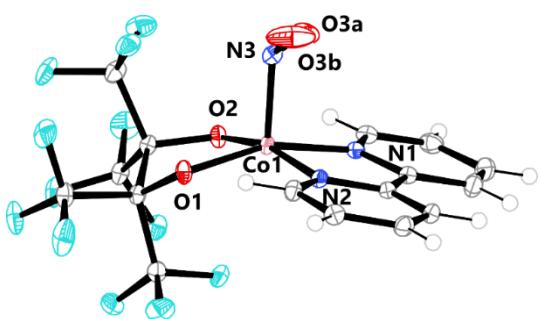


Abbildung 2—10: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur der Verbindung α -1c. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren Rauminhalte mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Lage O3a ist zu 67% besetzt.

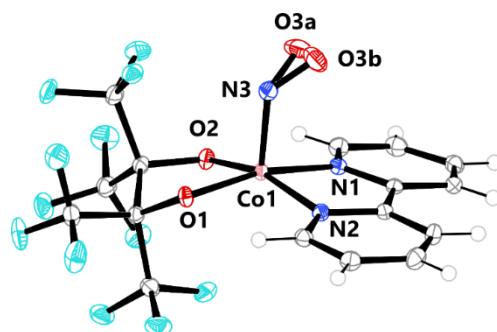


Abbildung 2—11: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur der Verbindung β -1c. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren Rauminhalte mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Lage O3a ist zu 67% besetzt.

Die Verbindung α -1c kristallisiert dabei in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit einem etwas größeren Dichtewert von 2.062 g cm^{-3} im Vergleich zu β -1c mit 2.037 g cm^{-3} , die in $C2/c$ kristallisiert. Eine dritte Modifikation, wie die temperaturabhängige Analyse vermuten lässt, kann nicht identifiziert werden. Beide Verbindungen weisen eine gleichartige Fehlordnung des Sauerstoffatoms des NO-Liganden auf. Eine genauere Strukturbeschreibung ist dem entsprechenden Unterkapitel zu entnehmen (siehe 2.2.1.4 , S.123ff). Detaillierte Informationen zu Messparametern finden sich im kristallographischen Anhang. Bedient man sich der Pulverdiffraktometrie als weitere Absicherung für die Hypothese der temperaturabhängigen Bildung der Modifikationen, so ergibt sich im Vergleich der aufgenommenen Beugungsdiagramme mit den über die Kristallstruktur simulierten Varianten folgendes Bild (vgl. Abbildung 2—12, Abbildung 2—13, S.52)

Ergebnisse

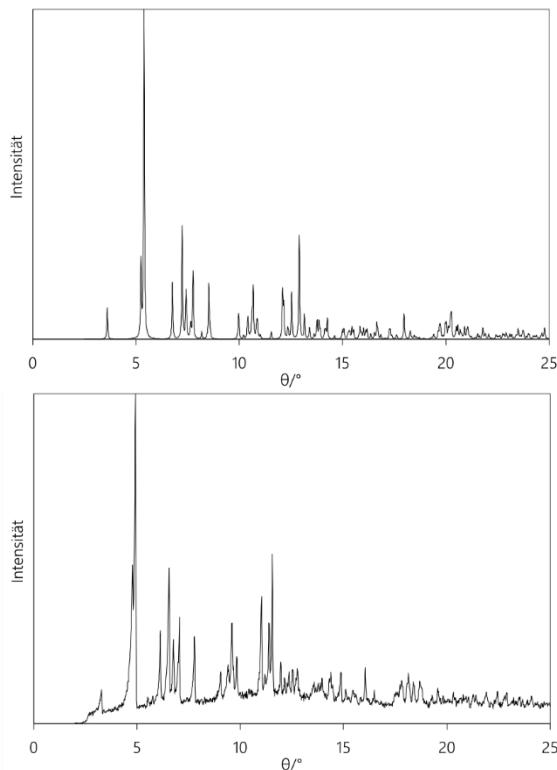


Abbildung 2—12: Vergleich der simulierten (oben) und aufgenommenen (unten) Beugungdiagramme von α -1c und dem mit Wasser in der Kälte ausgefällten Produkt 1c.

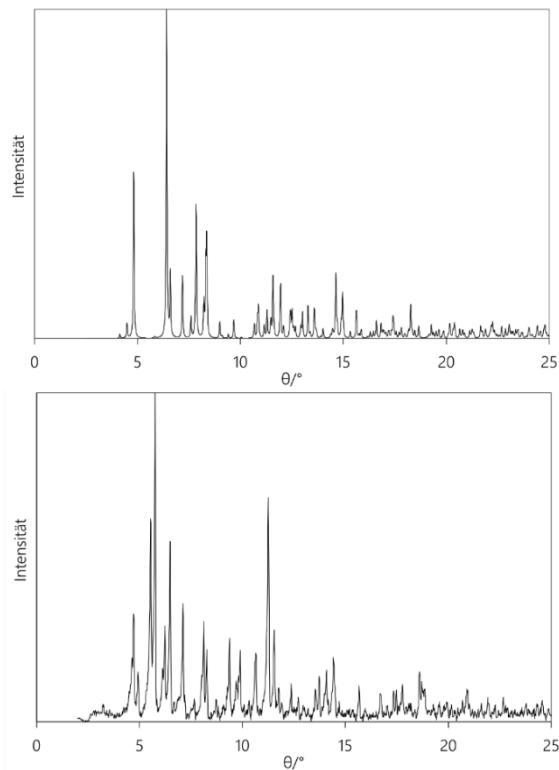


Abbildung 2—13: Vergleich der simulierten (oben) und aufgenommenen (unten) Beugungsdiagramme von β -1c und dem mit Wasser in der Hitze ausgefällten Produkt 1c.

Dabei zeigt sich erstens, dass es sich bei beiden ausgefällten Produkten um feinkristallines Material handelt. Auftretende Reflexe sind deutlich erkennbar und es gibt nur wenig Rauschen, das von nicht kristallinem Material herrührt. Beim Vergleich mit dem simulierten Spektrum der Tieftemperaturmodifikation α -1c zeigt sich zudem, dass es sich bei der untersuchten Probe der Ausfällung um ein quasi phasenreines Produkt dieses Modifikationstyps handeln sollte. Die Reflexe zeigen sich relativ zur Simulation linksverschoben. Ursächlich dafür ist die Tatsache, dass die Untersuchungen bei Raumtemperatur durchgeführt wurden, die Kristallmessung jedoch bei entsprechend tiefen Temperaturen. Für die Tieftemperaturmodifikation β -1c zeigt sich jedoch, dass etliche Reflexe aufgespalten sind und die Probe des in der Hitze ausgefällten Produkts nicht phasenrein ist. Zumindest können Anteile an der Hochtemperaturmodifikation vermutet werden. Die Reflexe zeigen sich im relativ zur Simulation ebenfalls linksverschoben.

Die erneute Verschiebung der NO-Bande bei der Ausfällung in der Hitze ist im Einklang mit der vom kristallinen Festkörper verschiedenen Bande in der Lösungs-IR-Spektroskopie sowie der Bande aus der Einleitung von NO auf den Festkörper. Möglicherweise handelt es sich hier um eine amorphe Spezies.

Ergebnisse

2.0.11 Erhaltene Präkursor-Strukturen in der Übersicht

Die Abbildung 2—14, S.53, zeigt die über Einkristallröntgenstrukturanalyse ermittelten Strukturmodelle der Molekülstrukturen in Kristallen der erhaltenen Präkursorverbindungen.

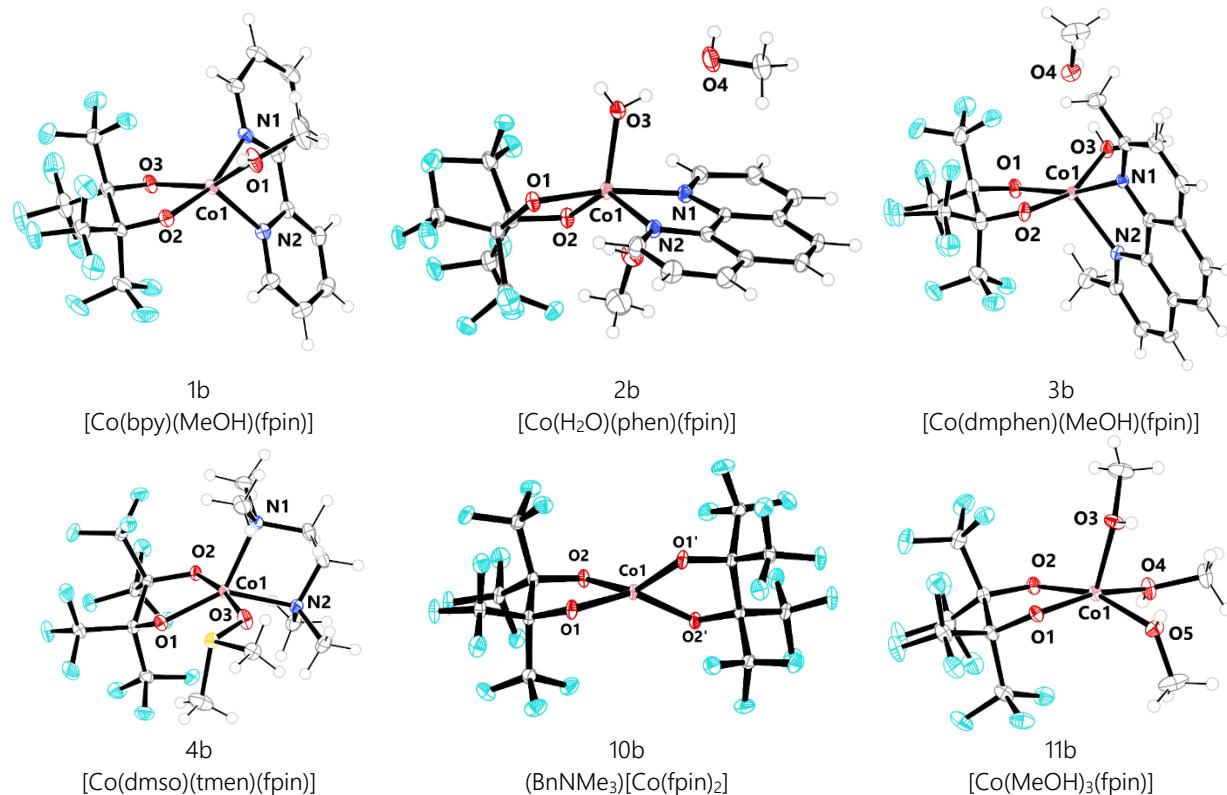


Abbildung 2—14: Übersicht zu den Molekülstrukturen der per Einkristallröntgenstrukturanalyse untersuchten Präkursorverbindungen in der ORTEP-Darstellung. Bei 10b ist das nicht cobalthaltige Kation nicht dargestellt.

Grundsätzlich bilden Moleküle, die neben fpin noch die protischen Solvensmoleküle H₂O oder MeOH in ihrer Koordinationsphäre enthalten, über diese entsprechende Wasserstoffbrückenbindungs-Netzwerke aus, die v.a. bei 11b maßgeblich den Zusammenhalt der Moleküle in der Struktur und ihre Ausrichtung mitbestimmen. Die folgende Tabelle 2-8, S.53 lässt ausgewählte Parameter in den ermittelten Molekülstrukturen vergleichend gegenüberstellen.

Tabelle 2-8: Zusammenfassung ausgewählter Parameter der Molekülstrukturen bestimmt in Kristallen der Präkursorverbindungen.

#	CShM		Mittelwert $d(\text{Co}-\text{O}_{\text{fpin}})$ /pm	Mittelwert					
	SPY-5	TBPY-5		$d(\text{Co}-\text{N}_{\text{Lig}})$ /pm	$d(\text{OC}-\text{CO})$ /pm	$d(\text{Co}-\text{S}_{\text{Lig}})$ /pm	$d(\text{Co}-\text{O}_{\text{Lig}})$ /pm	$d(\text{Co}-\text{O}_{\text{Lig}})$ /pm	$d(\text{Co}-\text{O}_{\text{Lig}})$ /pm
1b	1.887	4.952	197.5	209.3	164.3		202.6		
2b	2.698	1.461	199.6	211.5	164.2		199.7		
3b	1.879	6.078	198.3	213.2	164.0		202.0		
4b	4.139	4.043	197.0	218.0	165.9	206.6			
10b	10.221	9.718	195.7		164.8			195.5	195.9
11b	1.491	4.752	199.5		165.8		205.7	200.9	206.3

Ergebnisse

Über den CShM-Wert lassen sich die Strukturen der Verbindungen 1b, 3b und 11b eher dem Motiv einer quadratischen Pyramide zuordnen, während 2b und 4b auch als trigonalen Bipyramiden beschreibbar sind.^[101] Verbindung 10b lässt sich hier nicht adäquat einordnen. Erkennbar wird, dass sich die Bindungslängen zwischen dem Cobalt-Zentralmetall und den Ligandsauerstoffatomen des fpin-Liganden (O_{fpin}) in den verschiedenen Molekülstrukturen lediglich um 4 pm unterscheiden und im Bereich von etwa 196 pm beim homoleptischen 10b bis knapp 200 pm bei 2b liegen. Die Bindungen zu den Stickstoffdonoratomen der Diimin- und Diaminchelatliganden variieren in den Strukturen von 1b bis 4b deutlicher. Die kürzesten $Co-N_{Lig}$ -Abstände finden sich bei 1b, die längsten bei 4b. Die Atomabstände zu weiteren Solvensliganden liegen im Bereich von 200 pm bis knapp 207 pm. Die Kohlenstoff-Kohlenstoffbindung im fpin-Chelatring zeigt sich bei allen Molekülstrukturen sehr einheitlich im Bereich von 164 pm bis knapp 166 pm. Beim Vergleich zu den Nitrosylspezies kommt dieser Bindung besondere Bedeutung zu.

Insgesamt muss festgestellt werden, dass die erhaltenen Strukturen also nicht die über die Wasser- ausfälllmethode erhaltenen Verbindungen darstellen, sondern von diesen verschieden aufgebaut sein müssen. Letztere zeigen sich elementaranalytisch nachgewiesenermaßen als lösungsmittelfrei. Detaillierte Beschreibungen der Einzelstrukturen sind den jeweiligen Unterkapiteln zu entnehmen.

2.0.12 Erhaltene Nitrosylspezies-Strukturen in der Übersicht

Die folgende Übersichtsabbildung (vlg. Abbildung 2—15, S.55) zeigt die über Einkristallröntgenstrukturanalyse ermittelten Strukturmodelle der Molekülstrukturen in Kristallen der erhaltenen Nitrosylspezies. Dabei ist grundsätzlich anzumerken, dass sämtliche Verbindungen Raumgruppen zugeordnet werden können, die Inversionssymmetrieelemente aufweisen ($P\bar{1}$, $P2_1/c$, $C2/c$) und in den Elementarzellen jeweils mehr als eine Formeleinheit der Verbindung verortet ist. Dies ist insofern zu bemerken, als dass die durch das Inversionssymmetrieelement gebildeten Moleküle jeweils das Spiegelbildisomer der Verbindung darstellen. Lediglich im Falle von 8c' und 10c lassen sich diese mit dem Ursprungsmolekül durch Drehung auf Deckung bringen. Bei den anderen Verbindungen handelt sich bei den kristallisierten Verbindungen somit um Racemate. Die Chiralität der Verbindungen wird dabei durch den NO-Liganden und die Richtungen der Ethylenbrücken in den Liganden verursacht, sodass nach Spiegelung keine Kongruenz zum Ursprungsmolekül mehr vorhanden ist und entsprechend sogenannte Λ -/ Δ -konfigurierte Paare vorhanden sind.

Ergebnisse

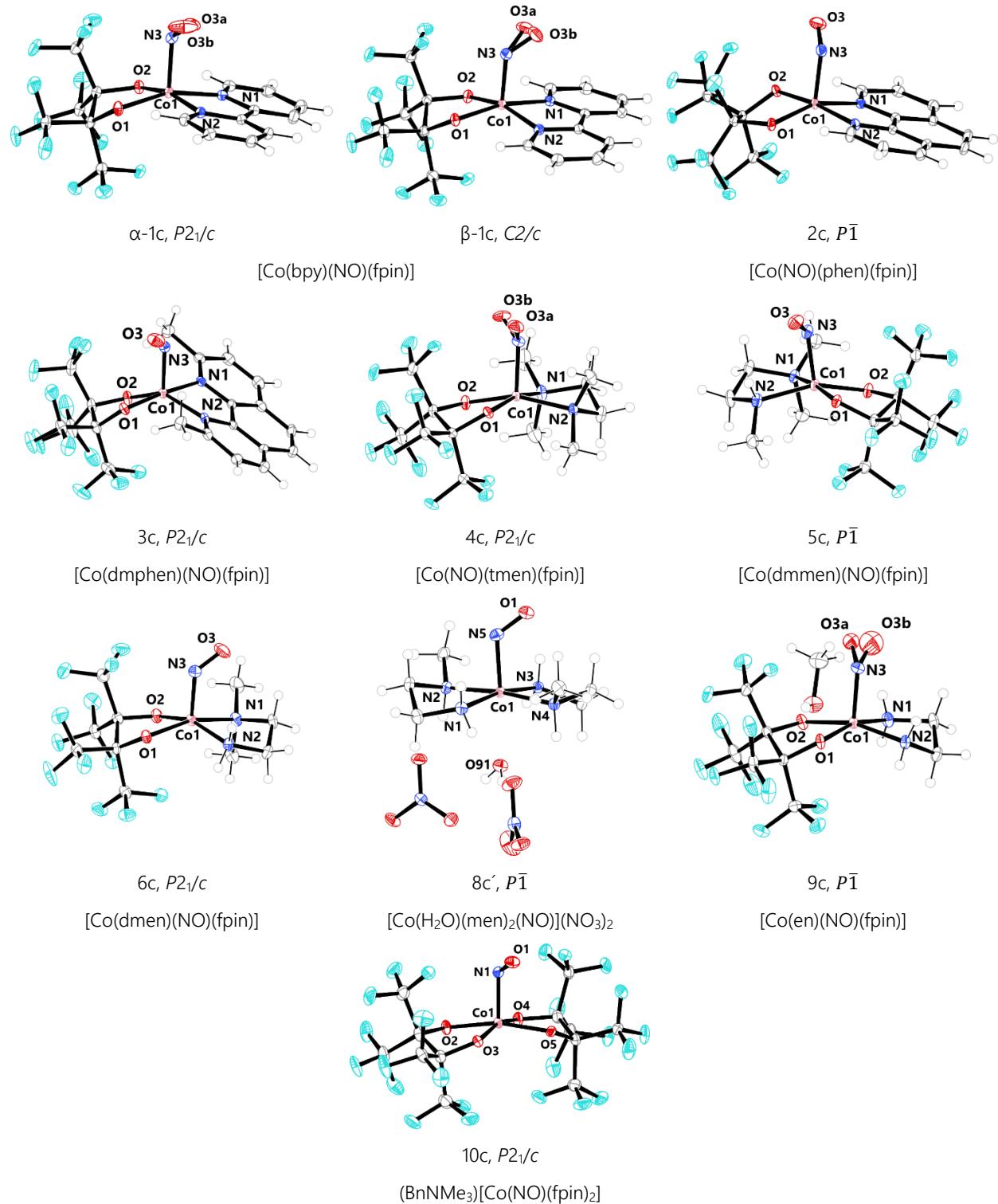


Abbildung 2—15: Übersicht zu den Molekülstrukturen der per Einkristallröntgenstrukturanalyse untersuchten Nitrosylspezies in ORTEP-Darstellung.

Ergebnisse

Nur noch wenige der Strukturen weisen Solvensmoleküle auf. Im Grenzfall von 8c' kann das Wassermolekül als Aqualigand gedeutet werden. In 9c treten an anderer Stelle in der Struktur befindliche Methanolmoleküle auf. Mit 8c' liegt ein dikationischer Nitrosylcobaltkomplex vor, der nunmehr keinen fpin-Liganden, sondern lediglich zwei der eingesetzten men-Liganden, NO und das genannte Wassermolekül enthält und von zwei Nitrationen ladungsmäßig ausgeglichen wird. Mit 10c kann der erste dianionische Mononitrosylcobaltkomplex in reiner O-Koordination charakterisiert werden. Als Gegenionen fungieren hier BnNMe₃-Kationen. Diese scheinen für die Stabilität der Verbindung eine bedeutende Rolle zu spielen, da es mit anderen Kationen nicht gelang, den Komplex in kristalliner Form zu gewinnen. Detailliertere Beschreibungen sind dem entsprechenden Unterkapitel zu entnehmen.

Drei der Molekülstrukturen, α -1c, β -1c und 4c, weisen gut lösbar Fehlordnungen für die Position des NO-Sauerstoffatoms auf, wobei die Minderspezies jeweils etwa 30% der Moleküle des gemessenen Kristalls ausmachen. Im Falle von 9c liegt eine weniger gut lösbare Fehlordnung vor, obwohl die Hauptspezies über 78% der vorkommenden Moleküle ausmacht. Auch 10c weist eine erhebliche Fehlordnung auf, die hier aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt ist. So findet sich dort das gesamte Komplexanion in der Weise fehlgeordnet, dass sich zu 50% die um eine die fpin-OCCO-Brücken in der Mitte teilende C₂-Achse gedrehten Moleküle finden. Sämtliche auftretenden Fehlordnungen konnten auch über mehrfach wiederholte Kristallisierungsversuche unter Anwendung unterschiedlicher Kristallisierungsmethoden nicht eliminiert werden. In Tabelle 2-9, S.56, sind ausgewählte Parameter der ermittelten Molekülstrukturen zusammengefasst.

Tabelle 2-9: Zusammenfassung ausgewählter Parameter der Molekülstrukturen, bestimmt in Kristallen der Nitrosylverbindungen.

#	CShM		Mittelwert d(Co–O _{fpin}) /pm	Mittelwert d(Co–N _{Lig}) /pm	d(OC–CO) /pm	d(N–O) /pm	\angle (Co–N–O) /°	d(Co–N) /pm	d(Co–O _{Lig}) /pm
	SPY-5	TBPY-5							
α -1c	0.610	5.450	187.0	192.5	161.7	118.5	124.9	181.5	
β -1c	0.794	5.303	186.4	192.3	161.8	118.1	122.6	180.8	
2c	1.077	4.228	186.7	194.3	162.7	116.1	122.2	182.5	
3c	1.944	2.191	187.9	197.0	161.6	116.1	124.4	180.5	
4c	0.864	5.370	188.1	200.8	161.7	118.8	123.4	180.1	
5c	1.228	4.448	187.6	198.2	161.6	117.7	122.8	179.2	
6c	0.651	5.510	189.2	197.3	160.9	116.4	126.6	180.0	
8c'	1.544	4.697	198.2/197.7				115.8	126.6	180.7
9c	1.531	4.711	189.1	196.1	161.6	115.6	121.2	180.0	
10c	1.424	4.821	190.2	190.0	161.7+162.8	118.5	120.6	179.3	

Ergebnisse

Über den CShM-Wert lassen sich ausnahmslos alle Strukturen der Nitrosylkomplexspezies eher dem Motiv einer quadratischen Pyramide zuordnen. Im Falle von 3c zeigt sich die größte Annäherung zwischen quadratischer Pyramide und trigonaler Bipyramide, wobei hier die Wertedifferenz lediglich 0.247 beträgt. Erkennbar ist, dass sich die Bindungslängen zwischen dem Cobalt-Zentralmetall und den Ligandsauerstoffatomen des fpin-Liganden (O_{fpin}) in den verschiedenen Molekülstrukturen, ähnlich den Präcursorstrukturen, lediglich um etwa 3 pm unterscheiden und bei β -1c am kürzesten, bei 10c am längsten bestimmt werden. Grundsätzlich nimmt die Bindungslänge jedoch im Vergleich zu den Präcursorstrukturen um etwa 10 pm ab. Die Sauerstoffliganden nähern sich also dem Cobaltatom deutlich an. Die Bindungen zu den Stickstoffdonoratomen der Dimin- und Diaminchelatliganden unterscheiden sich zwischen den Nitrosylspezies ebenfalls analog den Präkusoren deutlicher als die Co– O_{fpin} -Bindungen um bis zu 10 pm, vergleicht man 4c und 10c. Im Vergleich zu den Präcursorstrukturen verkürzen sich die Abstände ebenfalls sichtbar um 15 bis an die 19 pm. Die Atomabstände zwischen Stickstoff- und Sauerstoffatom des NO-Liganden liegen zwischen 115.6 pm und knapp 119 pm, wobei die Verbindungen mit weniger methylierten Diaminliganden tendenziell eine kürzere solche Bindung aufweisen. Der Co–N–O-Winkel unterscheidet sich um knapp 7° und reicht von 120.6° bei 10c bis auf 126.6° bei 6c respektive 8c'. Die Bindungslänge zu weiteren Solvensliganden liegen im Bereich von 200 pm bis knapp 207 pm. Die Kohlenstoff-Kohlenstoffbindung im fpin-Chelatring zeigt sich im Vergleich zu den Präkusoren bei allen Molekülstrukturen verkürzt. Im Extremvergleich ist diese Bindung bei 4c im Vergleich zu 4b um 4.8 pm kürzer. Die niedrigste Differenz weisen 2b und 2c mit 1.5 pm auf. Hier darf ein massiver Einfluss der von NO bereitgestellten Elektronen auf die Bindung vermutet werden. Detaillierte Beschreibungen der Einzelstrukturen sind den jeweiligen Unterkapiteln zu entnehmen.

Nachdem die Diskrepanz zwischen mit Wasser ausgefällten präcursorartigen Verbindungen und den ermittelten Kristallstrukturen elementaranalytisch evident erschien, dies jedoch bei den Nitrosylverbindungen nicht der Fall war, wurde durch pulverdiffraktometrische Untersuchung überprüft, ob die mit der Wasserausfällmethode erhaltenen Nitrosylspezies den in Einkristallen erhaltenen Verbindungen gleichen, oder ob es sich auch hierbei um von diesen verschiedene Spezies handelt. Hierzu wurde über die Daten der Einkristallröntgenstrukturanalyse zunächst jeweils ein Beugungsdiagramm simuliert und mit den an den ausgefällten Produkten aufgenommenen Daten verglichen, wie dies bereits für die bpy-Spezies 1c gezeigt wurde. Die folgende Tabelle 2-10, S.58, fasst die Ergebnisse der Simulations-Vergleiche zusammen.

Ergebnisse

Tabelle 2-10: Übersicht zu den Ergebnissen des Vergleichs von simulierten zu ermittelten Beugungsdiagrammen der Nitrosylspezies. ++ = sehr gut, + = gut, 0 = indifferent, - = schlecht.

Ligand	α -1c bpy	β -1c bpy	2c phen	3c dmphen	4c tmen	5c dmmen	6c dmen	8c' men	9c en	10c fpin
Kristallinität der Ausfällt- lung	++	0	+		++	+	++	+	-	
Phasenrein- heit	++	-	0		++	-	++	-	-	
Vergleich mit Simulation	++	0	++		++	0	++	-	-	

Von den Nitrosylderivaten 3c und 10c konnten aufgrund ihrer Instabilität mit den vorhandenen Möglichkeiten keine pulverdiffaktometrischen Untersuchungen durchgeführt werden. Auch bei 9c erweisen sich die Aufnahmen, wegen der Unbeständigkeit gegenüber Luft, als nicht vergleichbar mit den simulierten Daten. Zudem fällt auf, dass bei den Komplexspezies mit symmetrisch substituierten en-Derivaten als Liganden, 4c mit tmen und 6c mit dmen, die Ausfällungen deutlich bessere Vergleichbarkeit mit den Simulationen hinsichtlich der Intensitätsverteilung und der Abfolge der ermittelten Reflexe aufweisen als der Rest dieser Verbindungsgruppe. Sämtliche Reflexe sind im Vergleich von gemessenem Diffraktogramm und Simulation zu niedrigeren Beugungswinkel verschoben. Ursächlich dafür ist die Tatsache, dass die Untersuchungen bei Raumtemperatur durchgeführt wurden, die Kristallmessung jedoch bei entsprechend tiefen Temperaturen erfolgte und so die Gitterkonstanten bei Raumtemperatur einen größeren Wert annehmen. Insgesamt kann für α -1c, 2c, 4c und 6c festgestellt werden, dass diese Verbindungen sich in kristalliner Qualität auch über die Wasserausfällungsmethode darstellen lassen. Detaillierte Informationen über die Einzelspezies sind den entsprechenden Unterkapiteln zu entnehmen.

2.0.13 Allgemeine Befunde aus den DFT-Rechnungen

In einem *Benchmarking*-Prozess wurde ermittelt, dass sich die Strukturparameter in geeigneter Weise mithilfe des einfachen bp86-Funktionalen in Kombination mit einem def2-TZVP-Basisatz unter Anwendung der D3BJ-Dispersionskorrektur reproduzieren lassen. So wurde diese Kombination für sämtliche Rechnungen verwendet. Die DFT-Rechnungen hatten zum Ziel, die über die Einkristallröntgenstrukturanalyse ermittelten Molekülstrukturen und analytische Parameter wie die NO-Valenzschwingungsfrequenz der Nitrosylspezies passend zu modellieren. In der Folge sollten dann gesicherte Aussagen über die elektronische Situation getroffen werden können. Dabei war vor allem der entsprechende Einfluss des NO-Liganden auf Orbitale des Co-Komplexgerüsts und umgekehrt von Interesse. Zudem wurden auch hypothetische Spezies mit denkbaren anderen Multiplizitäten mit in die Betrachtung einbezogen und des Weiteren versucht, verschiedene Hypothesen für einen möglichen Reaktionsmechanismus auszuloten. Dazu wurde, wo strukturell bekannt, das jeweilige in der Koordinationsphäre befindliche Solvensmolekül im Präkursor gegen NO getauscht und eine Strukturoptimierung durchgeführt (NO-Substitut-Spezies, PC-NO). Die folgende Abbildung 2—16, S.59, zeigt die näher betrachteten Parameter der Koordinationsphäre. Dabei wurde für doppelt vorhandene Parameter jeweils der Mittelwert gebildet.

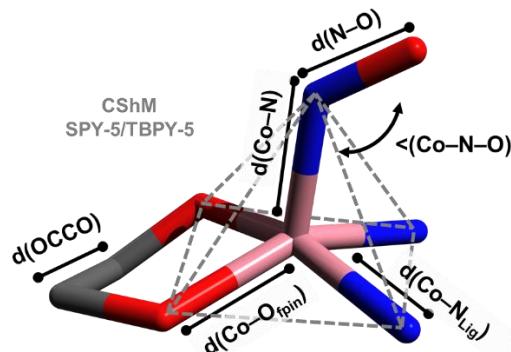


Abbildung 2—16: Veranschaulichung der in den DFT-Rechnungen näher betrachteten Parameter. Von $d(\text{Co}-\text{O}_{\text{fpin}})$ und $d(\text{Co}-\text{N}_{\text{Lig}})$ wurde jeweils der Mittelwert gebildet.

Um einen groben Vergleich anzustellen, wurden die berechneten Werte für die Parameter der einzelnen Spezies zusammengefasst und davon ebenfalls der Mittelwert gebildet (vlg. Abbildung 2—17, S.60). Stellt man nun zunächst die CShM-Werte gegenüber, so ist erkennbar, dass sich die Koordinationsphäre vom Präkursorkomplex zur Nitrosylspezies tendenziell in Richtung einer quadratischen Pyramide verschiebt, wobei die Tripletts-Spezies und die NO-Substitut-Spezies hier im Mittel wieder mehr Abweichung von der quadratischen Pyramide zeigen. Außerdem nähert sich der fpin-

Ergebnisse

Ligand und auch der N-Donorchelatligand dem Cobalt-Atom im Vergleich von Präkursor- und Nitrosylspezies deutlich an: Die Koordinationsphäre kontrahiert. Hypothetische Präkursor-Dublett-Spezies würden diesem Trend ebenfalls folgen. Umgekehrt vergrößert sich die Distanz zwischen Cobaltatom und Stickstoffdonorliganden für den Fall von NO-Tripletspezies deutlich und übertrifft die relative Entfernung des fpin-Liganden erkennbar. Eine NO-Triplett-Spezies könnte demnach eine höhere Dissoziationsneigung für den N-Donorchelatliganden aufweisen.

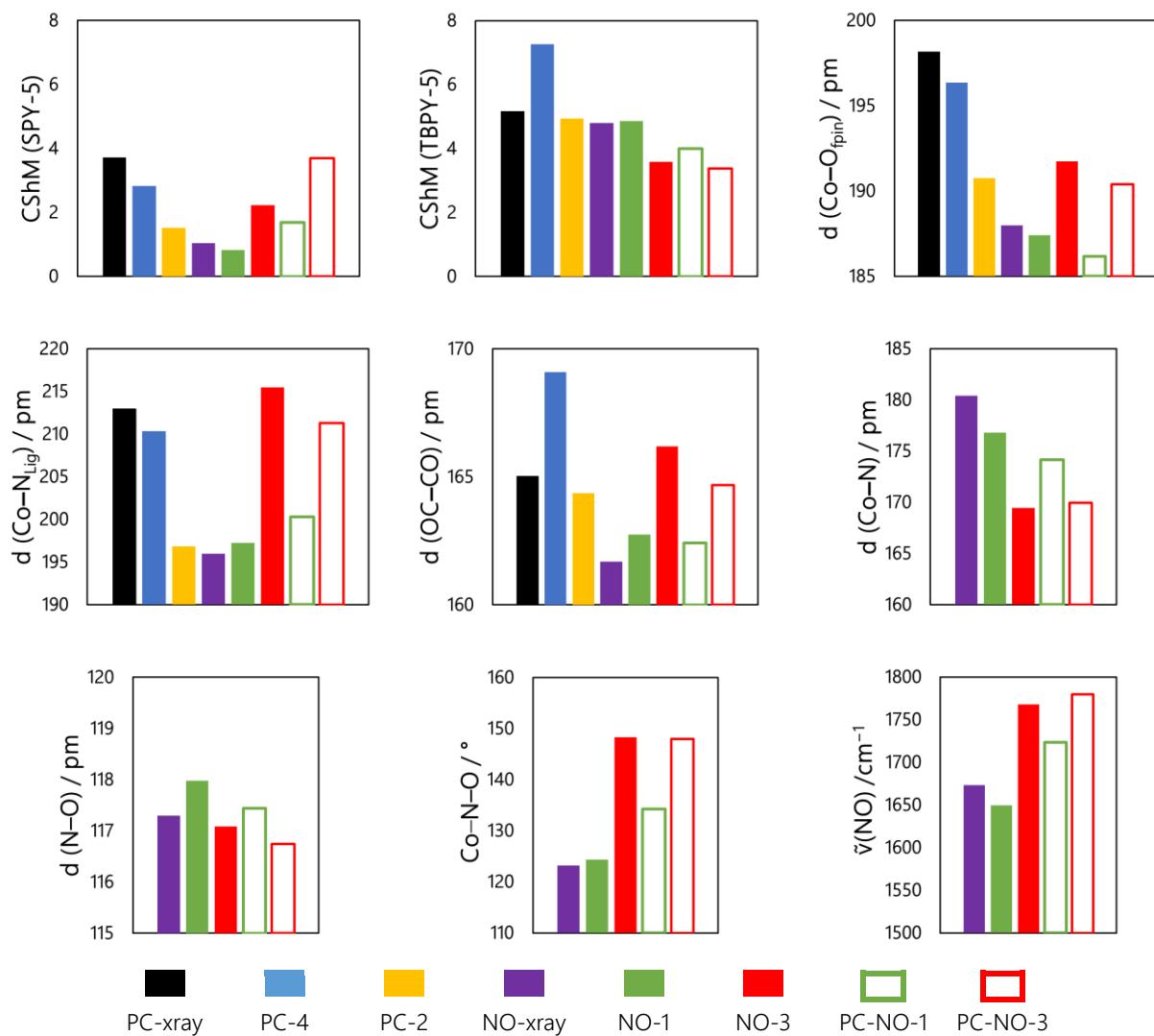


Abbildung 2—17: Vergleichende Übersicht zu den Mittelwerten ausgewählter Strukturparameter aus Kristallstrukturanalyse und per DFT durchgeföhrten Strukturoptimierungen mit der bp86/def2-tzvp-Funktional-Basisatz-Kombination. PC: Präkursor, NO: Nitrosylspezies, PC-NO: NO-Substituent der Präkursorspezies; -xray: Kristallstrukturdaten, -X: für die Berechnung benutzte Multiplizität,

Die über die Evans-NMR-Messung vermutete Quartett-Multiplizität der Präkursorverbindungen erfährt insgesamt durch Vergleich der mit unterschiedlichen Multiplizitäten gerechneten Strukturoptimierungen genauso Unterstützung, wie der vermutete Singulett-Grundzustand bei den NO-

Ergebnisse

Spezies. Bis auf die 1,2-Dioxoethylenbrücke im fpin-Liganden ergibt sich bei den PC-Strukturen eine deutlich bessere Übereinstimmung mit den strukturoptimierten Quartett-Varianten. Für die NO-Singulett-Strukturen wird dieser Parameter, im Vergleich zu den Kristallstrukturdaten, als etwas zu lang berechnet. Im NO-Triplett-Fall steigt sich der Wert über das Präkursor-Niveau. Dieser Parameter zeigt sich also ebenfalls deutlich sensitiv für den Spinzustand des Systems. Für den Co–N-Abstand zum Stickstoffatom des NO-Liganden lassen sich größere Abweichungen zwischen Berechnung und Kristallstrukturdaten feststellen. Dieser wird stets als zu kurz berechnet. Für die hypothetischen NO-Tripletspezies würde sich die Bindung noch weiter verkürzen. Dagegen wird der N–O-Abstand im NO-Liganden als stets zu lang berechnet und entspricht im Mittel den Werten für die NO-Triplettrechnungen besser. Im Gegensatz dazu stimmen die in den NO-Singulett-Rechnungen bestimmten Co–N–O-Bindungswinkel und auch die NO-Valenzschwingungsfrequenzen mit den gemessenen Werten sehr gut überein. Für abgeleitete, den hier untersuchten ähnlichen Verbindungen, dürfte eine solche Rechnung entsprechende Winkel- und Bandenbereiche vorherzusagen vermögen. Für die NO-Triplett-Spezies stumpft der Co–N–O-Bindungswinkel auf im Mittel etwa 150° ab und die NO-Valenzschwingungsfrequenzen finden sich um gut 80 bis 100 cm^{-1} erhöht. Beides geht mit einer Verkürzung des Co–N- und des N–O-Abstands einher. Bindungsanteile in π^* -Orbitalen des NO-Liganden sollten demnach in den Triplett-Spezies vermindert sein.

Die Rechnungen an den NO-Substitut-Varianten ergeben in Strukturoptimierungsrechnung einen der Kristallstruktur und den NO-Singulettrechnungen entsprechenden Nitrosylkomplex. Als Beispiel sei hier die bpy-Spezies, 1, aufgeführt, bei der der Methanolligand in 1b durch ein NO-Molekül ersetzt wurde (siehe Abbildung 2—18, S.61).

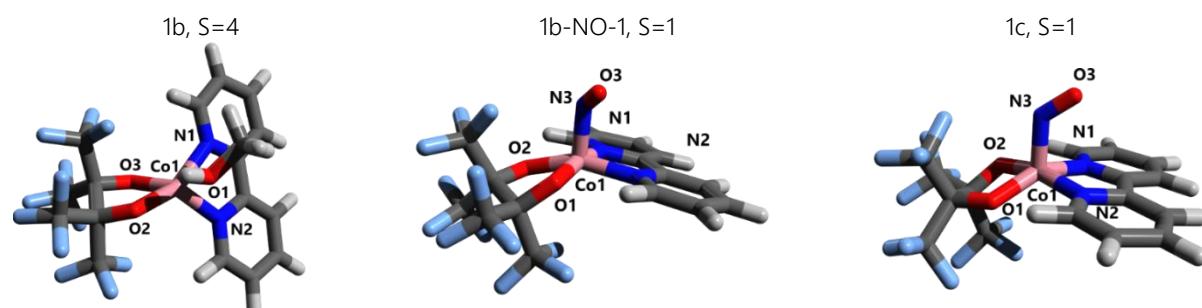


Abbildung 2—18: Strukturen aus DFT-Rechnungen zur Umwandlung von 1b in 1c durch Ersetzen des Methanolliganden in 1b durch NO.

Im Konvergenzprozess ist dabei die schrittweise Umorientierung der Koordinationsphäre erkennbar. Der anfänglich in einer eher äquatorialen Position befindliche NO-Ligand wird anstelle des Methanolliganden in die apikale Position der quadratischen Pyramide umgelagert. Gleichzeitig wird

Ergebnisse

der bpy-Ligand entsprechend mitgedreht. In der Summe scheint ein assoziativer Komplexbildungsmechanismus als wahrscheinlich: Im Kontakt mit NO-Gas werden etwaige in Lösung koordinierende Solvensmoleküle verdrängt.

Neben ausführlichen Darstellungen der Rechenergebnisse der Einzelspezies in den entsprechenden Unterkapiteln findet sich im Anhang eine zusammenfassende Tabelle mit allen Einzelrechendaten für die ausgewählten Strukturparameter (siehe Tabelle 6-9 S.390f.). Dennoch lassen sich über die optische Aufbereitung der Daten noch weitere Erkenntnisse veranschaulichen. Stellt man bestimmte Parameter einander gegenüber, so lassen sich die über die Mittelwert-Vergleiche gefundenen, grundsätzlichen Tendenzen auch in der Zusammenschau der Einzelspezies gut erkennen. Hierbei fallen aber noch Besonderheiten ins Auge (vlg. Diagramm 2-1, S.62).

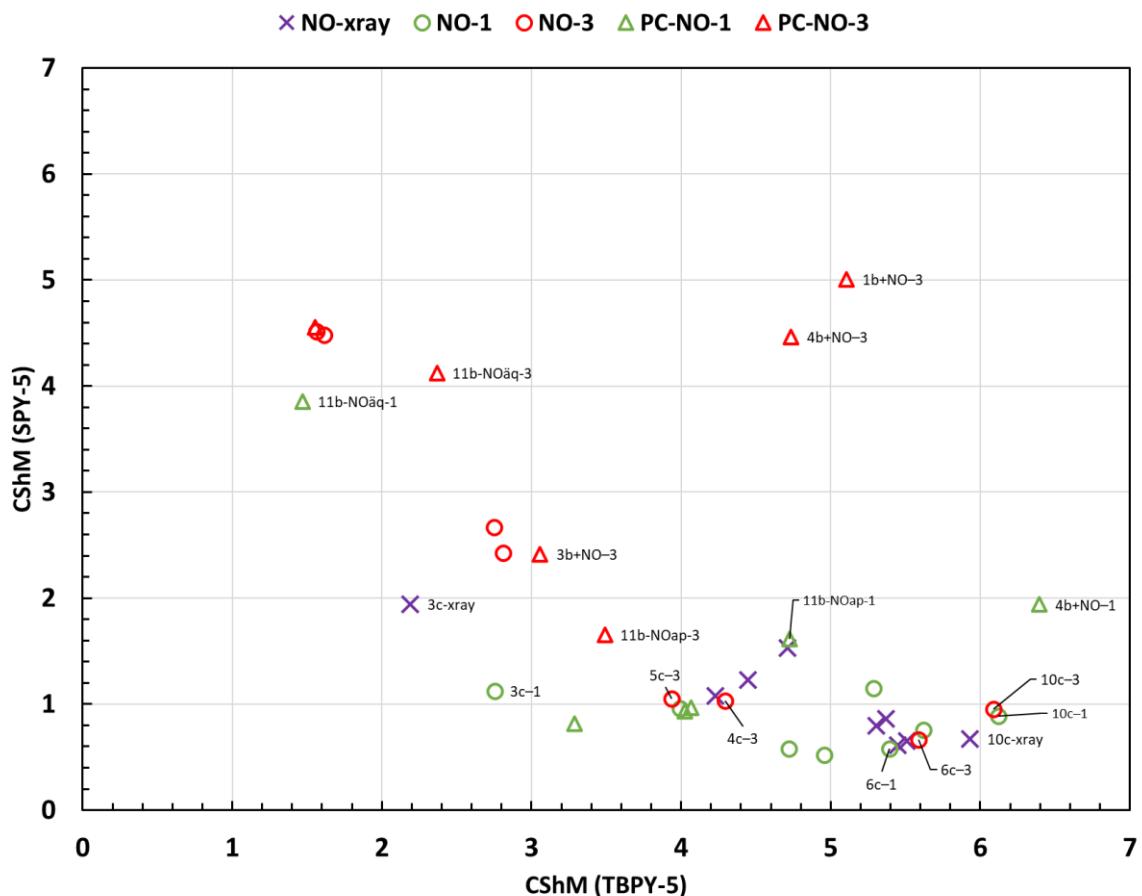


Diagramm 2-1: Korrelation der CShM-Parameter für Kristallstrukturdaten und DFT-Rechnungsergebnisse für die Nitrosylspezies ohne 8c'.

Trägt man beispielsweise die beiden CShM-Parameter gegeneinander auf, so lässt sich erkennen, dass die Tripletts-Spezies 6c-3 und ihr Singulett-Analogon 6c-1 strukturell sehr ähnlich anmuten. Dies gilt auch für die Singulett- und Tripletts-Varianten der Bis(perfluorpinakolato)-Spezies 10c. Auf

Ergebnisse

der Gegenseite findet sich das NO-Substitut der Tris(methanol)-Spezies 11b eher als trigonal bipyramidal Spezies wieder, wenn der Methanolligand in einer äquatorialen Position gegen NO getauscht wird. Die dmphen-Spezies 3c-xray zeigt unter den Kristallstrukturdaten die beste Übereinstimmung mit einer trigonalen Bipyramide.

Trägt man den CShM (*SPY-5*)-Wert gegen den Co–N–O-Bindungswinkel auf, so lassen sich deutlich zwei Gruppen unterscheiden (vlg. Diagramm 2-2, S.63).

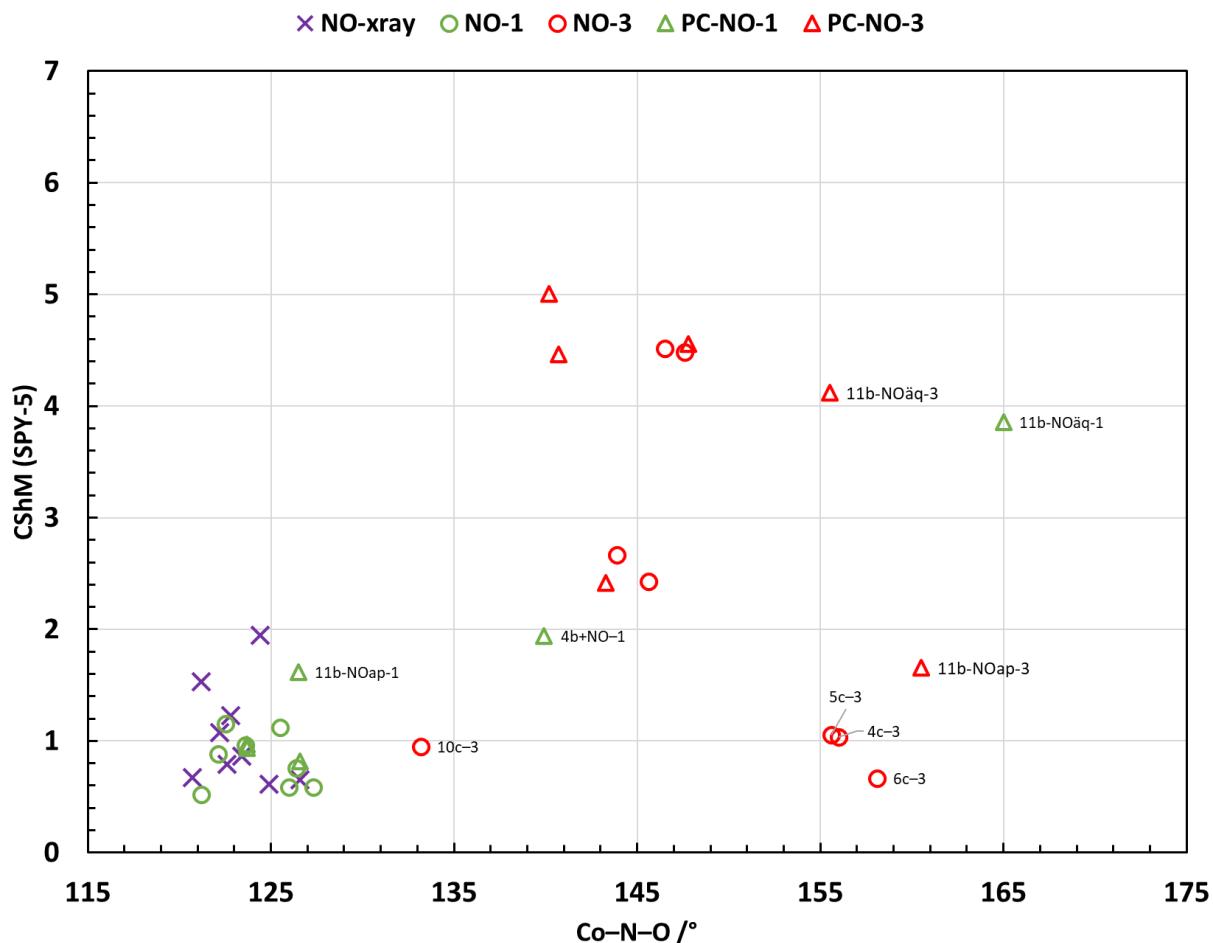


Diagramm 2-2: Korrelation von CShM-Wert und Co–N–O-Bindungswinkel von allen Kristallstrukturdaten und DFT-Rechnungen außer 8c'.

Mit wenigen Ausnahmen ergibt sich für Kristallstrukturdaten und berechnete Singulett-Strukturen mit CShM-Werten für *SPY-5* von unter 2 ein relativ einheitlicher Co–N–O-Bindungswinkelbereich zwischen 120° und 130°. Die zwei Ausnahmen werden einmal vom NO-Substitut der tmen-Präkursorspezies 4b+NO-1 und dem NO-Substitut der Trismethanolspezies 11b-NOaq-1 gebildet. Umgekehrt bildet auch die berechneten Triplettspezies eine Gruppe, insofern als dass nur im Fall von 10c-3 ein den Singulett- und Kristallstrukturdaten ähnlicher Bindungswinkel und CShM (*SPY-5*)-

Ergebnisse

Wert auftritt. Insgesamt erscheinen die Singulett-Spezies strukturell einheitlicher als die Triplettspezies.

Diese Tendenz wird im nächsten Diagramm, in dem nun die Valenzschwingungsfrequenz für NO gegen den CShM (SPY-5)-Wert aufgetragen ist, weiter unterstützt (vlg. Diagramm 2-3, S.64).

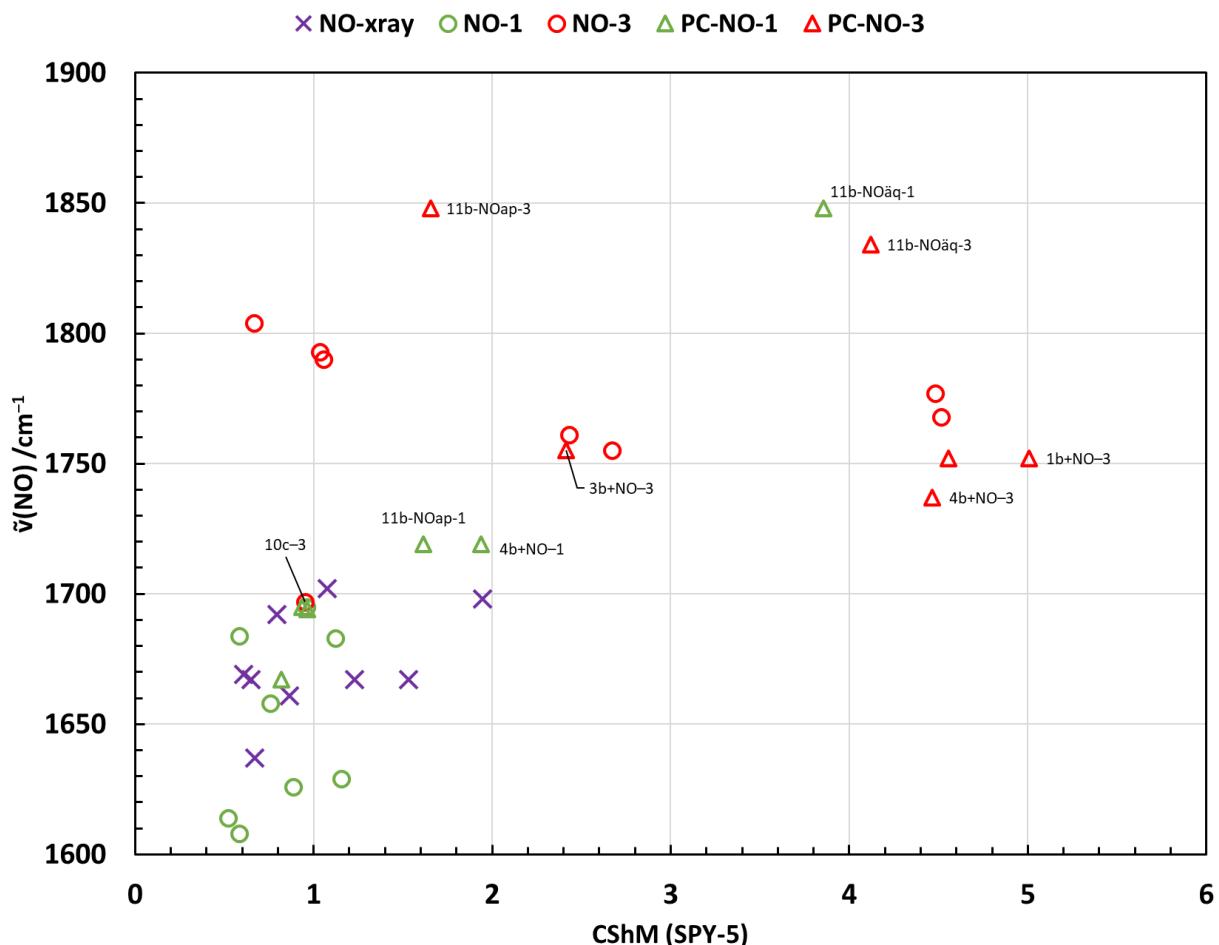


Diagramm 2-3: Korrelation zwischen NO-Valenzschwingungsfrequenz und CShM-Wert für alle Kristallstrukturdaten und DFT-Rechnungen der Nitrosylspezies außer 8c'.

Mit schon bekannten Ausnahmen lassen sich auch hier die Gruppe der Singulett- bzw- Kristallstrukturdaten von den Tripletts-Daten unterscheiden. So weisen erstere bei eher quadratisch-pyramidaler Koordinationssphäre eher niedrigere Valenzschwingungsfrequenzen für die NO-Schwingung auf, während für die Tripletts-Spezies deutlich höhere Wellenzahlen berechnet werden. Auch hier bilden die Spezies 10c-3 und 11b-NOäq-1 jeweils die Extreme ab. Die Tripletts-Bis(perfluorinakolato)-Spezies könnte somit eventuell nicht ohne Weiteres per *in-situ*-IR-Daten von einer gleichzeitig präsenten Singulett-Spezies unterschieden werden. Ebenso im Fall von 11b-NOäq.

Ergebnisse

Trägt man als letztes die NO-Valenzschwingungsfrequenz gegen den Winkel auf, so ergibt sich ein fast linearer Zusammenhang, wobei auch hier die Singulett- von den Triplet-Zuständen deutlich unterschieden werden können (vlg. Diagramm 2-4, S.65).

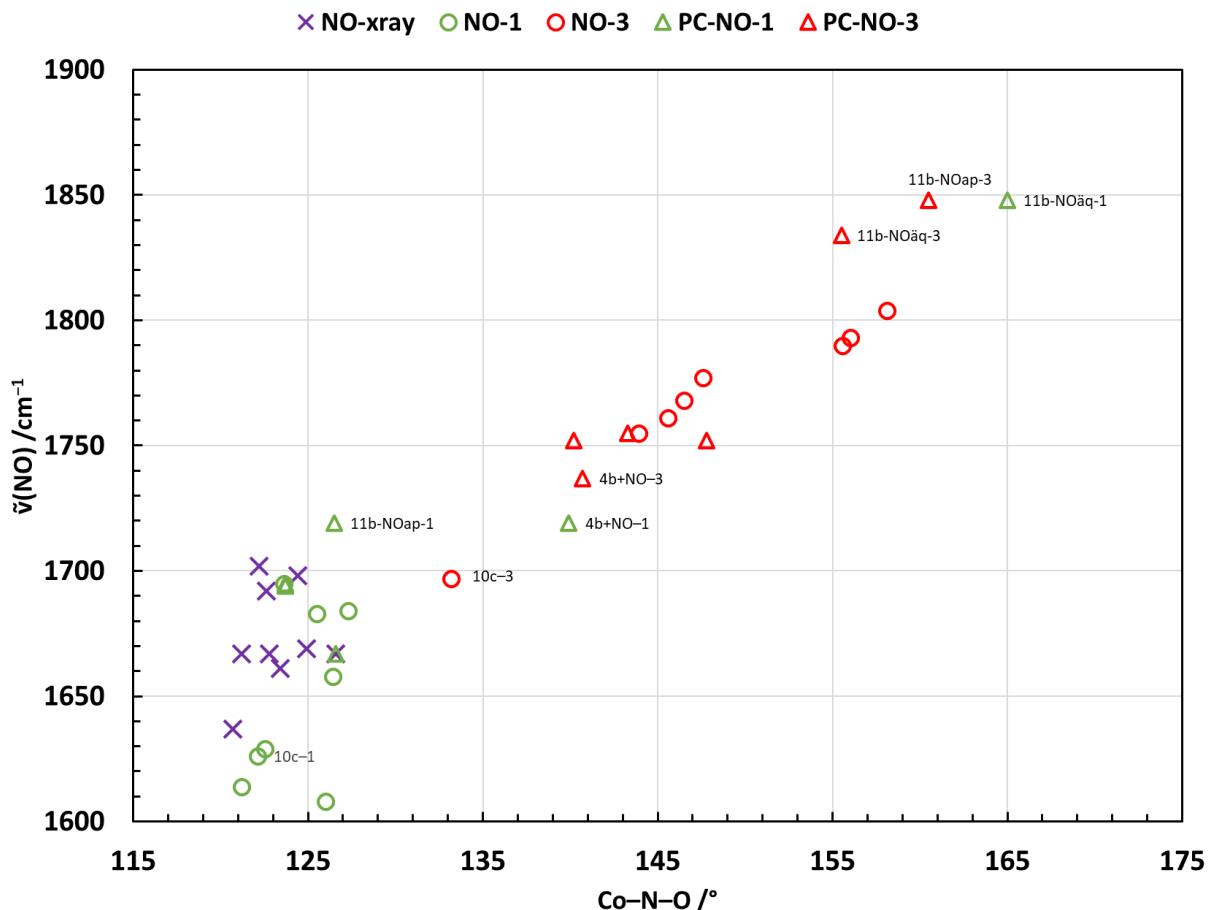


Diagramm 2-4: Korrelation zwischen NO-Valenzschwingungsfrequenz und Co-N-O-Bindungswinkel von allen Kristallstrukturdaten und DFT-Rechnungen der Nitrosylspezies außer 8c'.

Neben den schon bekannten Ausreißern in ihren Gruppen, können zusätzlich für die tmen-Spezies 4b+NO sehr ähnliche Verhältnisse von Bindungswinkel und Valenzschwingung für die Singulett- und die Triplet-Variante gefunden werden.

Noch weiter zeigte sich in den Strukturoptimierungen auffällig, dass die Berechnung der in den Molekülstrukturen gefundenen Position des NO-Liganden oberhalb der Cobalt-Chelatliganden-Ebene teilweise fehlerbehaftet war. In Erweiterung zu diesen Unzulänglichkeiten in der Berechnung, erweckten auch die analytischen Befunde den Eindruck, dass die Position beziehungsweise Richtung des NO-Liganden mehr oder minder flexibel zu sein scheint. Zu nennen wären die breiten Banden in den *in-situ*-IR-Spektren und im Festkörper, sowie die auftretenden Fehlordnungen der Position des Nitrosyl-Sauerstoffatoms in den Kristallstrukturdaten. Darum wurden über entsprech-

Ergebnisse

ende Winkel-Scanrechnungen mit der *relaxed surface* Methode die energetischen Unterschiede verschiedener NO-Positionen ermittelt. In der Zusammenschau der Scan-Ergebnisse kann tatsächlich von einer grundlegenden Flexibilität des Komplexes, zumindest in Lösung, ausgegangen werden.

2.0.14 Scan-Rechnungen in der Übersicht

Für die Rechnungen im *relaxed surface scan* wurden die in der folgenden Abbildung 2—19, S.66, aufgezeigten Parameter gescannt. So wurde zum einen der N–Co–N–O-Diederwinkel untersucht. Dieser bestimmt die NO-Position über der Cobalt-Chelatbindungsebene. Des Weiteren wurde der Co–N–O-Winkel gescannt, ein in den Strukturen durchweg sehr einheitlicher Parameter. Dies sollte die Aussagekraft der ersten Winkelscans abschätzbar machen. In dritter Instanz wurde auch überprüft, welche energetischen Voraussetzungen für Konformationsänderungen zwischen quadratisch-pyramidaler und trigonal-bipyramidaler Koordinationsweise bestehen.

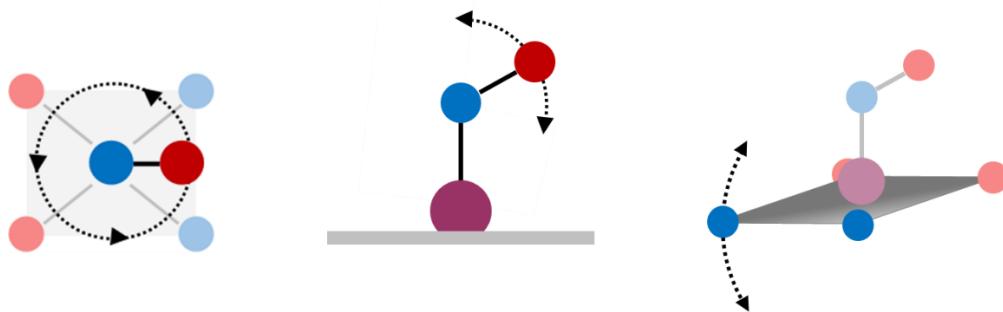


Abbildung 2—19: Schematische Darstellung der per *relaxed scan* Rechnungen modifizierten Strukturparameter. Links: N–Co–N–O-Diederwinkel, hier 45°, Mitte: Co–N–O-Winkel; Rechts: N–O–O–N-Diederwinkel. Rot: O; Blau: N; Violett: Co; Grau: angedeutete Bindungsebene der quadratischen Pyramide.

Für die Scan-Rechnungen des N–Co–N–O–Diederwinkel ist das Ergebnis in Diagramm 2-5, S.67, dargestellt. Es lässt sich feststellen, dass sich für strukturell ähnliche Verbindungen auch ähnliche Energieverläufe bei der Rotation ergeben. So gleichen sich die Verläufe für 1c, 2c und 9c sowie 5c und 6c deutlich. Größere Unterschiede zu den schon genannten sind bei 3c und 4c erkennbar, wobei diese wiederum annähernd ähnliche Verläufe aufweisen. Im Falle von 2c und 3c, 6c und 9c werden die aus den Strukturanalysen bestimmten Winkel rechnerisch zumindest mit dem Auftreten von in der Nähe befindlichen, lokalen Minima ansatzweise getroffen. Im Falle von 4c und 5c befinden sich auch die globalen Minima der Scanrechnung näherungsweise im Bereich des in den Strukturen bestimmten Winkelwertes. Die folgende Tabelle 2-11, S.68, fasst die auftretenden

Ergebnisse

globalen und lokalen Minima der Scanrechnungen und die zugehörigen Daten aus der Kristallstrukturanalyse zusammen, die um die bei den Isomeren auftretenden Winkel (Xray^{-1}) ergänzt sind.

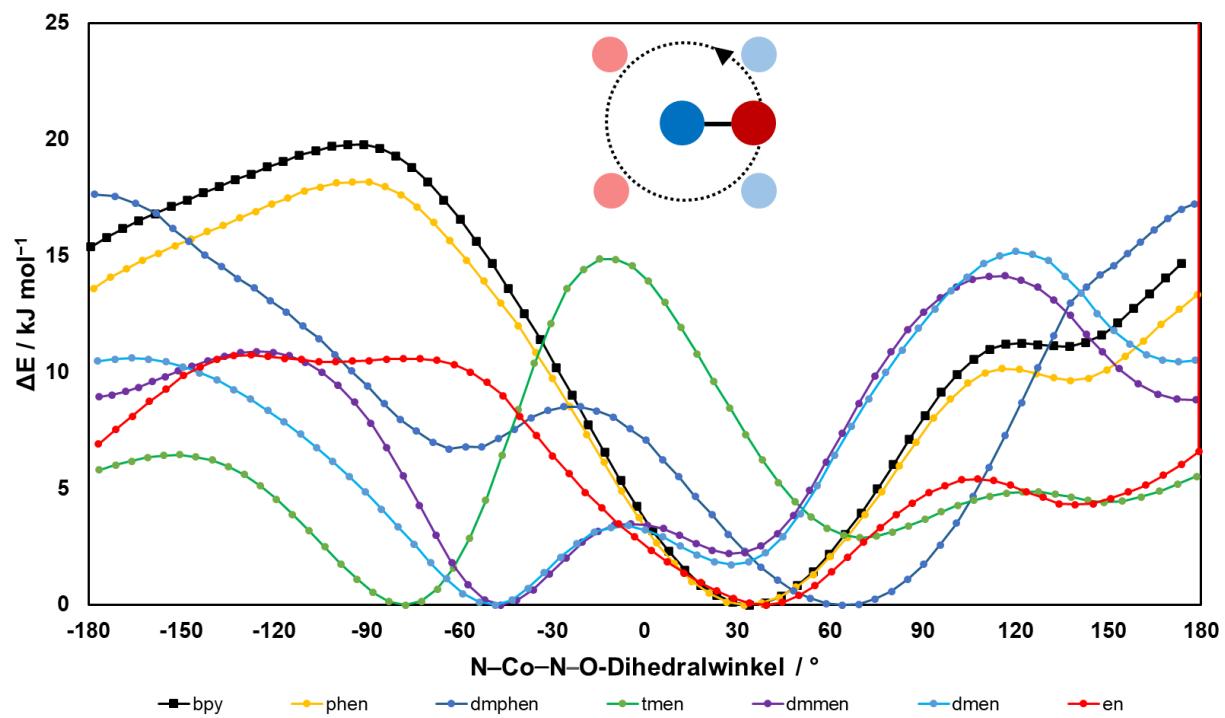


Diagramm 2-5: Darstellung der berechneten Energieunterschiede bei Veränderung des N-Co-N-O-Diederwinkels ausgehend von den experimentell ermittelten Strukturparametern für die Nitrosylspezies.

Für die Modifikationen von 1c treffen die Scanrechnungen die ermittelten Werte nur unzureichend. Vorsichtig dürfen hierfür möglicherweise die NO-Position dirigierende Packungseffekte in der Kristallstruktur verantwortlich gemacht werden, die mit den Rechnungen nicht modelliert werden konnten. Und umgekehrt darf in Lösung von der Möglichkeit ausgegangen werden, dass die Koordinationssphäre durchaus Variabilität bezüglich dieses Parameters aufweist.

Ergebnisse

Tabelle 2-11: Zusammenfassende Daten der Scanrechnung zur Position des NO-Liganden über der Cobalt-bischelat-Bindungsebene, dem Scan des Co–N–O-Winkels und des N–O–O–N-Diederwinkels im Vergleich zu über Kristallstrukturanalyse ermittelte Winkelwerte der Nitrosylspezies ggf. durch die Werte der Spiegelbildisomeren Xray⁻¹.

# Ligand	α -1c bpy	β -1c bpy	2c phen	3c dmphen	4c tmen	5c dmmen	6c dmen	9c en
\angle(N–Co–N–O)								
\angle (Xray) /°	77.2 (O3a) 94.33 (O3b)	-22.0 (O3a) 19.4 (O3b)	147.2	-70.5	-74.1 (O3a) 148.5 (O3b)	-55.8	18.4	135.8 (O3a) 95.2 (O3b)
\angle (Xray ⁻¹) /°	6.0 (O3a) -11.1 (O3b)	105.0 (O3a) 63.5 (O3b)	-63.5	155.31	161.5 (O3a) -61.2 (O3b)	142.7	68.4	-49.8(O3a) -9.3(O3b)
\angle (Calc) _{glob} /°		34		32	64	-77.5	-46.6	-48.3
\angle (Calc) _{lok1} /°		137		137	-50 bis -70	148.5	27.1	28
\angle (Calc) _{lok2} /°	-	-	-	-	69.6	178.4	172.7	-100
\angle(Co–N–O)								
\angle (Xray) /°	125.9 (O3a) 125.3 (O3b)	122.5 (O3a) 126.2 (O3b)	122.2	124.4	123.4 (O3a) 124.8 (O3b)	122.8	126.6	120.7
\angle (Calc) /°	127.3	127.2	126.5	124.8	122.5	126.0	124.8	124.8
\angle(N–O–O–N)								
\angle (Xray) /°	±2.75	±3.87	±9.11	±8.26	±7.14	±5.73	±2.37	±1.55
\angle (Calc) /°		5.17		4.54	-4.39	-4.39	-9.4	3.28
\angle(O–C–C–O)								
\angle (Xray) /°	±41.68	±42.03	±38,62	±40.72	±40.36	±40.47	±46.15	±40.7
\angle (Calc) /°		-41.22		41.15	-41.93	38.92	40.65	39.82
								-41.79

Ein einheitlicheres Bild ergibt sich bei der rechnerischen Untersuchung des Co–N–O-Bindungswinkels, wie das folgende Diagramm 2-6, S.69, und die Daten in der obenstehenden Tabelle zeigen. Die größte Abweichung zwischen berechnetem und experimentell bestimmtem Winkel findet sich bei 2c mit 4.3°, die beste Übereinstimmung bei 3c mit einem Unterschied von 0.4°. Zum überwiegenden Teil wird der Co–N–O-Bindungswinkel als zu stumpf berechnet. Nur bei 4c und 6c tritt der umgekehrte Fall auf. Betrachtet man den Energieverlauf der Winkelscans im Diagramm, so finden sich rechnerisch auch keine weiteren Minima und die Verläufe ähneln sich mit einer Ausnahme stark. So liegt der energetisch favorisierte Co–N–O-Bindungswinkel-Bereich zwischen 115° und 135°. Demnach bietet sich in Lösungsverhältnissen eventuell etwas Spielraum für diesen Parameter.

Ergebnisse

Bei spitzeren oder stumpferen Winkeln steigt die Energiedifferenzkurve deutlich an. Nur im Falle von 9c ergibt sich im Vergleich zu den anderen Spezies ein erkennbar flacherer Verlauf im Winkelbereich mit stumpfen Winkeln. Grundsätzlich erscheint die Vergrößerung des Winkels energetisch unproblematischer, als die Zuspitzung zu sein, da die Graphen auf der rechten Seite generell flacher verlaufen. Eine mögliche *side-on*-Koordination oder ein Umklappen zu einem isomeren Iso-nitrosylkomplex kann für keinen der Fälle beobachtet werden. Die Rechnungen konvergieren beim Scan bei Winkeln von kleiner als 80° nicht mehr.

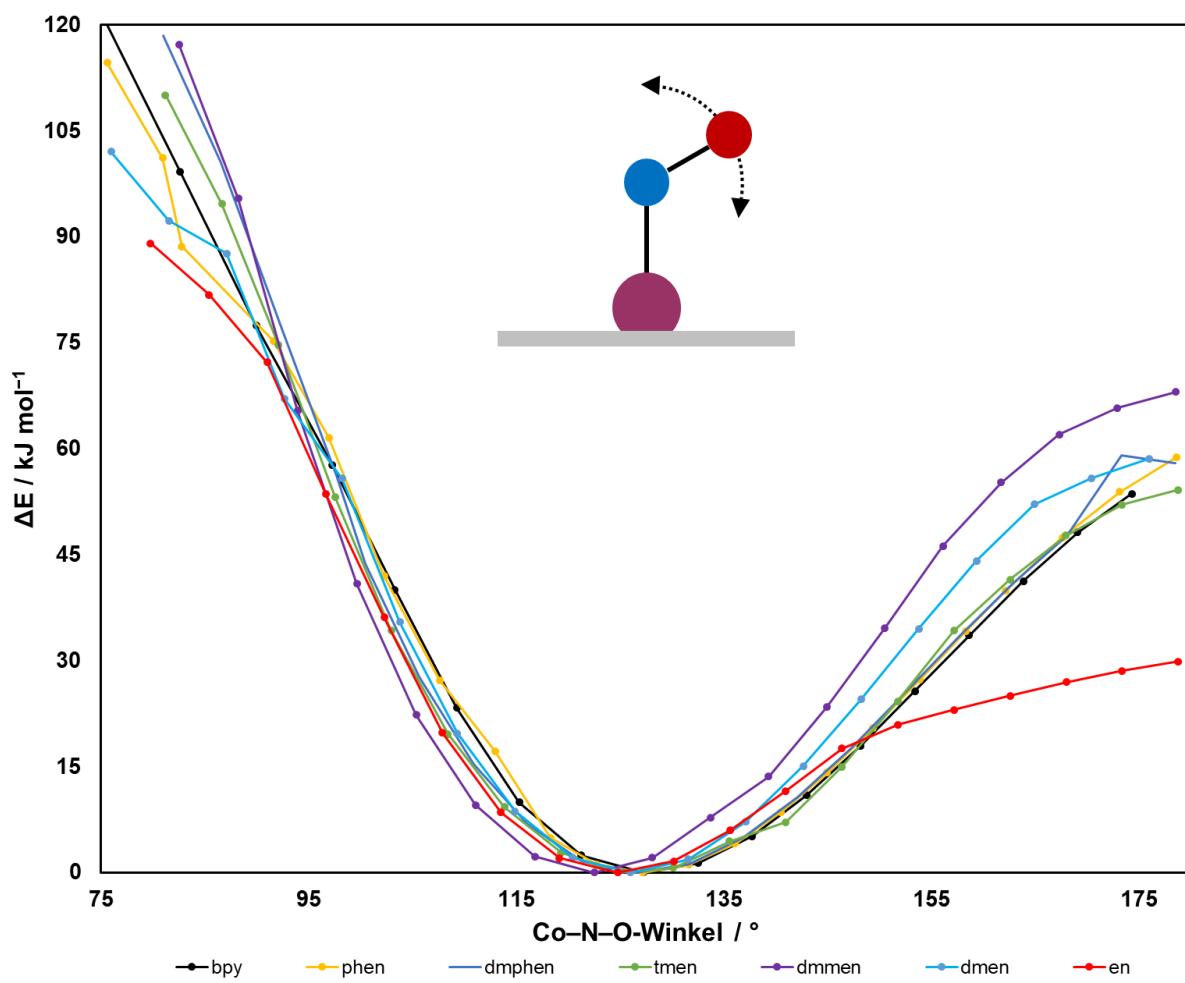


Diagramm 2-6: Darstellung der berechneten Energieunterschiede bei Veränderung des Co–N–O-Winkels ausgehend von den experimentell ermittelten Strukturparametern für die Nitrosylspezies.

Die energetischen Unterschiede beim Übergang zwischen quadratisch-pyramidaler und trigonal-bipyramidaler Koordination veranschaulicht das nachfolgende Diagramm 2-7, S.70. Ähnlich wie beim Co–N–O-Bindungswinkel ergeben sich nur geringfügige Abweichungen. Betrachtet man die Graphenverläufe der Energieunterschiede in der Übersicht, so zeigen sich um die berechneten Minima bzw. die realen Winkel breite Bereiche mit annähernd ähnlichem Energiegehalt, wobei hier

Ergebnisse

3c, 5c und im Speziellen 9c einen im Vergleich zu den anderen Rechnungen auffallend flacheren Verlauf aufweisen. Die experimentell doch sehr einheitlich gefundenen Diederwinkel und die im Vergleich eher breiten Bereiche ähnlicher Energie aus den Rechnungen bestätigen, dass die Tendenz zur quadratisch-pyramidalen Koordinationsumgebung ein charakteristisches Merkmal der Verbindungs Klasse darstellt, in Lösung aber durchaus Spielraum für die Molekülbeweglichkeit bezüglich dieses Parameters gegeben ist.

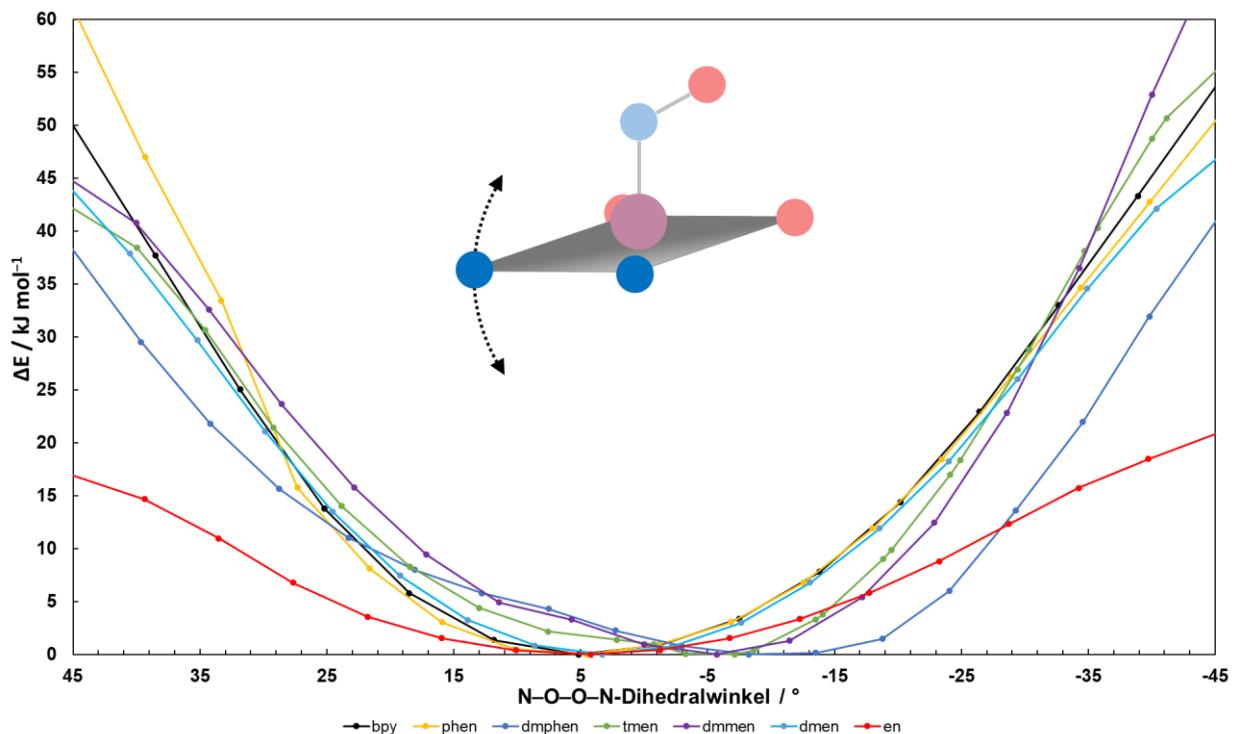


Diagramm 2-7: Darstellung der berechneten Energieunterschiede bei Veränderung des N-O-O-N-Diederwinkels ausgehend von den experimentell ermittelten Strukturparametern für die Nitrosylspezies.

In einer letzten Scan-Runde wurde untersucht, ob die Konformation, in der der fpin-Ligand an das Cobaltzentrum bindet, energetisch von Bedeutung ist, respektive darüber die Ausbildung der racemischen Verbindungen rechnerisch bestätigt wird. So wurde der Diederwinkel der O-C-C-O-Brücke im fpin-Liganden gescant und die in Tabelle 2-11, S.68 zusammengefasste Daten erhalten. Das folgende Diagramm 2-8, S.71 zeigt die Daten nochmals graphisch veranschaulicht. So ergeben sich für den Diederwinkel in guter Näherung symmetrisch verteilte Minima im Bereich von $\pm 40^\circ$, wobei die Rechenwerte nur im Fall von 6c deutlicher abweichen. Klare Maxima finden sich im Bereich der ekliptischen Anordnung der C–O-Bindungen, wie für solche Rotationen erwartbar. Insofern liegt hier ein Hinweis darauf vor, dass sich die einmal gebildete Spezies nicht ohne Weiteres per

Ergebnisse

Drehung in das Spiegelbildisomer umwandeln kann, sondern bei NO-Applikation im statistischen Mittel beide Varianten entstehen.

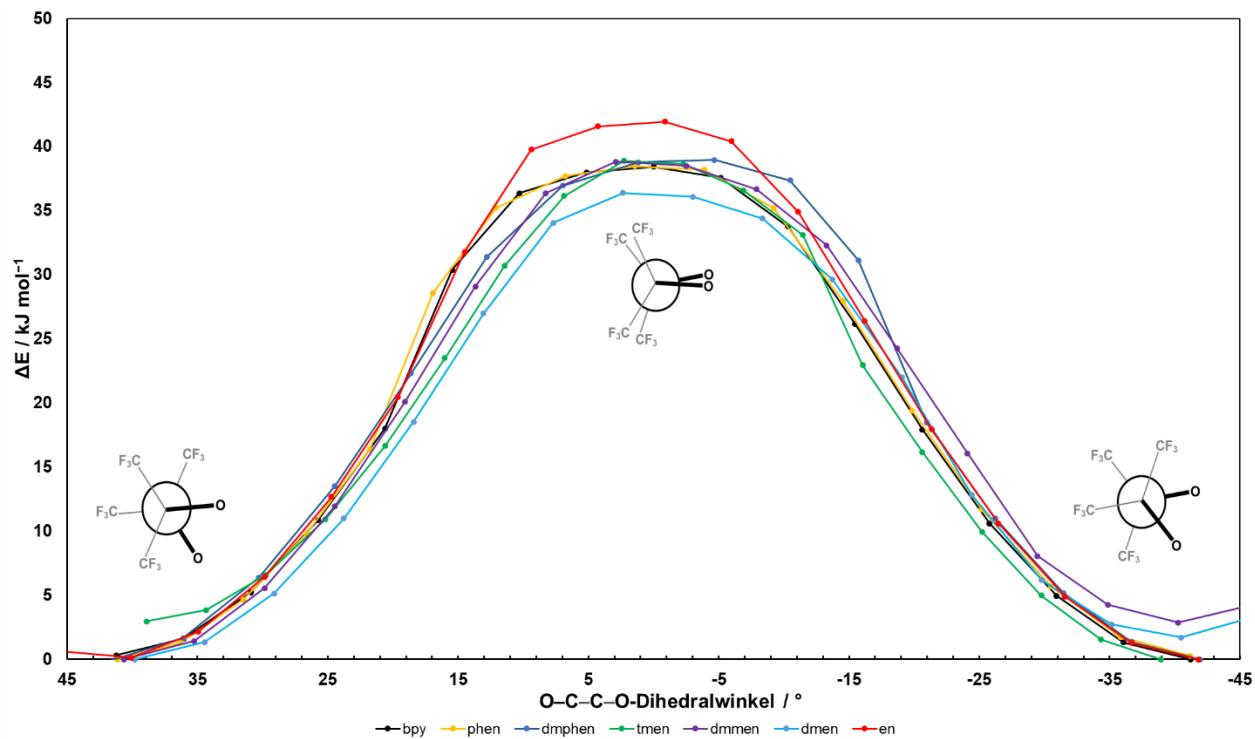


Diagramm 2-8: Darstellung der berechneten Energieunterschiede bei Veränderung des O–C–C–O-Diederwinkels ausgehend von den experimentell ermittelten Strukturparametern für die Nitrosylspezies.

Ergebnisse

2.0.15 Grenzorbital-Betrachtung

Abschließend konnten nun mithilfe der DFT-Rechnungen auch die Bindungsverhältnisse näher untersucht und entsprechende Grenzorbital-Schemata angefertigt und miteinander verglichen werden. Ähnlich wie in den vorangegangenen Unterkapiteln zeichnet sich auch bei der Grenzorbitalbetrachtung eine Dreiteilung der Ergebnisse nach den drei unterschiedlichen eingesetzten Ligandentypen für die Nitrosylspezies ab. So werden hier anhand jeweils eines Vertreters die generellen Erkenntnisse veranschaulicht und tabellarisch mit Daten der anderen Spezies ergänzt.

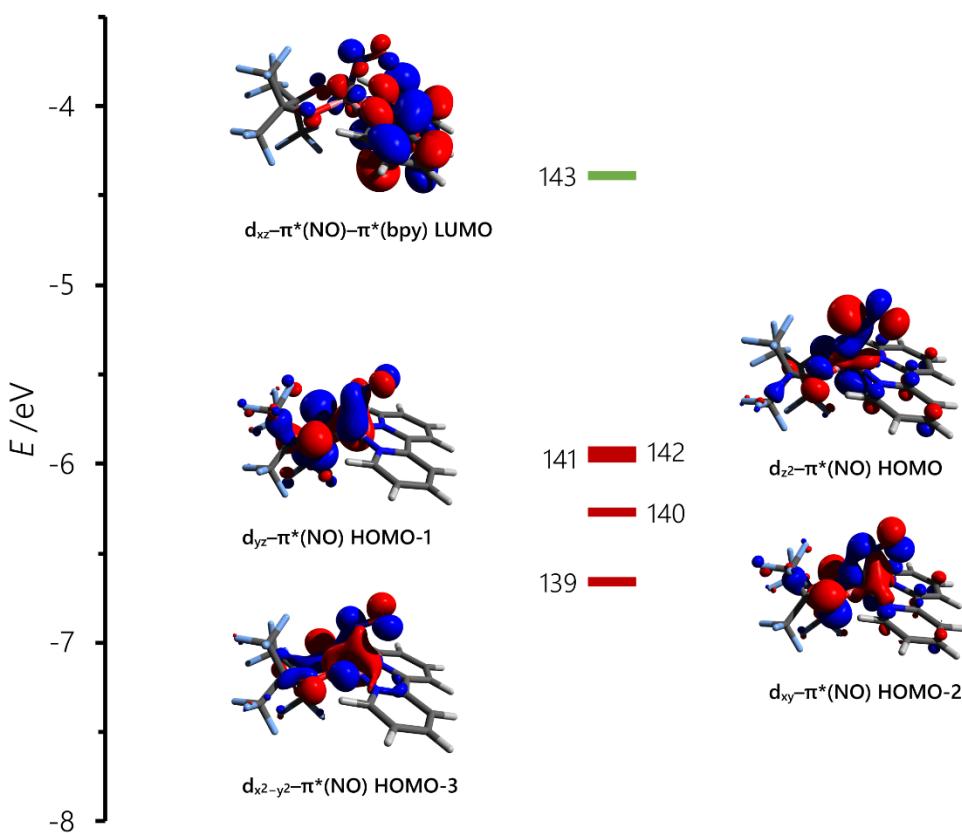


Diagramm 2-9: Grenzorbitale der Verbindung 1c. Die Berechnung erfolgte mit der Funktional-Basisatzkombination bp86/def2-TZVP unter D3BJ-Dispersionskorrektur. In rot: doppelt besetzte Orbitale, in grün: LUMO.

Das Grenzorbitaldiagramm (Diagramm 2-9, S.72) lässt am Beispiel von 1c die Ergebnisse für die Diimin-Derivate erkennen. So findet sich, dass die Co–NO-Bindung π -Bindungsanteile aufweist. Die Orbitalüberlappungen bei den Orbitalen 139 bis 141 weisen stets erhöhte Bereiche von Elektronendichte ober- und unterhalb der Kern-Kern-Verbindungsachse auf. Das HOMO-Orbital (142) zeigt dagegen eine σ -Bindung zwischen einem Orbitallappen eines $\pi^*(NO)$ -Orbitals und dem d_{z^2} -Orbital des Cobaltatoms. Orbital 141 weist zudem eine erhöhte Elektronendichte im Bereich der σ -Bindung zwischen den Kohlenstoffatomen der CC-Brücke im fpin-Liganden und antibindenden Charakter

Ergebnisse

zwischen dessen Sauerstoffatomen und dem Cobalt-Atom auf. Im Falle der Diamin-Derivate wird 6c als Beispiel herangezogen (s. Diagramm 2-10, S.73).

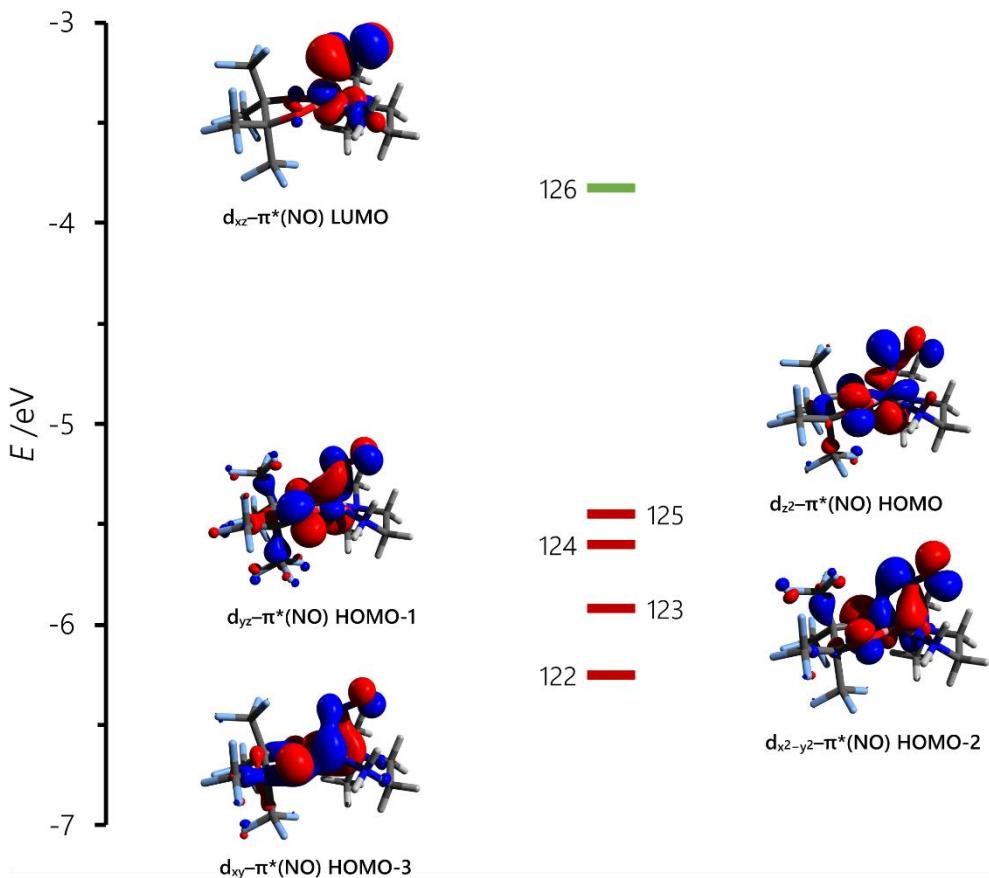


Diagramm 2-10: Grenzorbitale der Verbindung 6c. Die Berechnung erfolgte mit der Funktional-Basisatzkombination bp86/def2-TZVP unter D3BJ-Dispersionskorrektur. In rot: doppelt besetzte Orbitale, in grün: LUMO.

Auch hier lässt sich erkennen, dass die Co–NO-Bindung als Mischung aus π - und σ -Bindungsanteilen interpretiert werden kann. Die Orbitalüberlappungen beim Orbital 122 zeigen deutlich die konstruktive Interferenz zwischen dem d_{xy} -Orbital des Cobalt-Atoms und einem $\pi^*(NO)$ -Orbital, wobei diese eher Cobalt-zentriert erscheint. Bei Orbital 123 liegt eine weitere analoge Interferenz vor. Die Orbitale 124 und 125 spiegeln die σ -Bindungsanteile zwischen dem d_{yz} - bzw. dem d_{z^2} -Orbital mit $\pi^*(NO)$ -Orbitalen wider. Beide Orbitale weisen zudem eine erhöhte Elektronendichte im Bereich der σ -Bindung zwischen den Kohlenstoffatomen der CC-Brücke im fpin-Liganden und antibindenden Charakter zwischen dessen Sauerstoffatomen und dem Cobalt-Atom auf.

Ergebnisse

Die letzte Variante bildet die Bis(perfluorpinakolato)-Spezies, 10c, die hier auch kurz beschrieben ist. Das Grenzorbitaldiagramm (Diagramm 2-11, S.74) zeigt, dass die Co–NO-Bindung wiederum als Mischung aus π - und σ -Bindungsanteilen interpretiert werden kann. Die Orbitalüberlappungen beim Orbital 178 zeigt deutlich die konstruktive Interferenz zwischen dem d_{xz} -Orbital des Cobalt-Atoms und einem $\pi^*(NO)$ -Orbital, wobei diese bezüglich der Elektronenverteilung zwischen Co und N als eher kovalent angesehen werden kann und π -Charakter besitzt. Bei Orbital 179 liegt eine weitere konstruktive Interferenz vor, wobei die Bindung hier σ -Charakter aufweist. Das Orbital 180 spiegelt ebenfall einen σ -Bindungsanteil zwischen dem d_{xy} -Orbital und einem $\pi^*(NO)$ -Orbital wider. Das Orbital 181 tut dies in gleicher Weise, erscheint jedoch mehr Cobalt-zentriert. Das Orbital 182 bildet das LUMO und besitzt überwiegend Cobalt- und Chelatligandcharakter. Interessanterweise finden sich die relativen Energien der Orbitale im positiven Wertebereich, was für besetzte Orbitale seltsam anmutet.

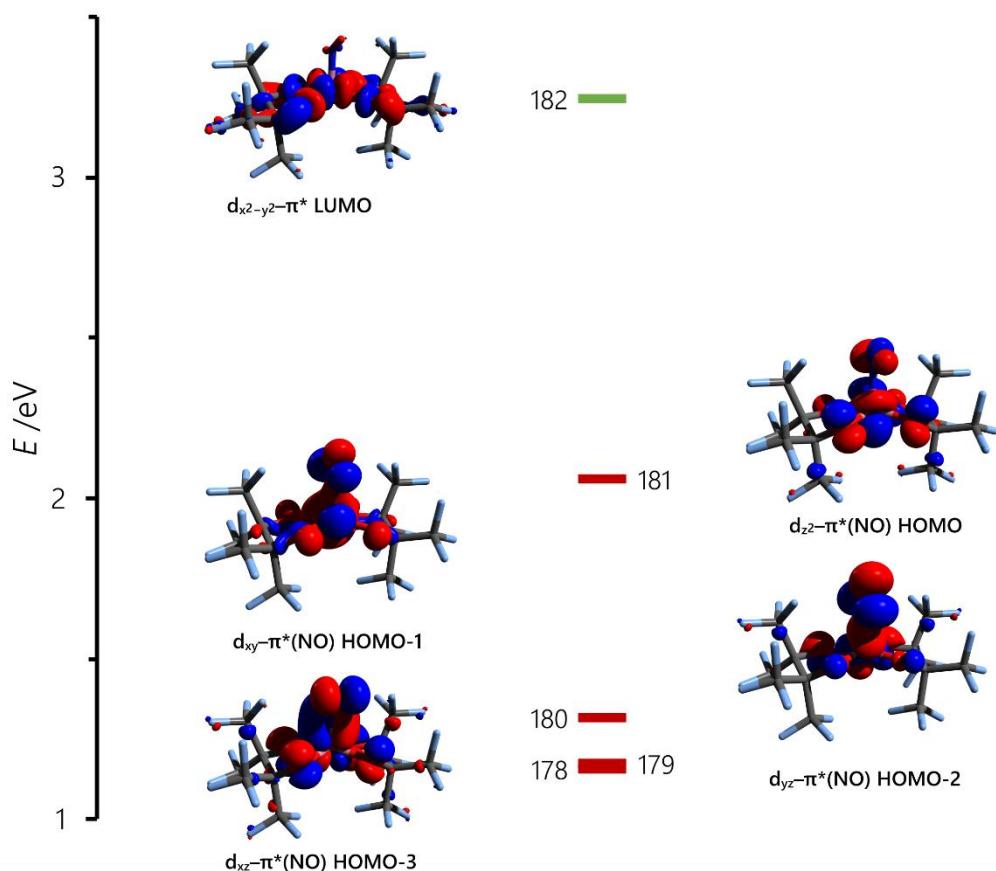


Diagramm 2-11: Grenzorbitale des Anions in der Verbindung 10c. Die Berechnung erfolgte mit der Funktional-Basisatz-kombination bp86/def2-TZVP unter D3BJ-Dispersionskorrektur. In rot: doppelt besetzte Orbitale, in grün: LUMO.

Ergebnisse

Tabelle 2-12: Übersicht zu Komponenten der Grenzorbitale von LUMO bis HOMO-3 der berechneten Singulett-Nitrosylverbindungen (Xc-1 = Singulett-Rechnung der Nitrosylverbindung 1c) mittels bp86/def2-TZVP-Funktional-Basisatzkombination und D3BJ-Dispersionskorrektur).

Verbindung Ligand	1c-1 bpy	2c-1 phen	3c-1 dmphen	4c-1 tmen	5c-1 dmmen	6c-1 dmen	9c-1 en	10c-1 fpin
LUMO		$d_{xz} + \pi^*(NO) + \pi^*(L)$			$d_{xz} + \pi^*(NO)$		d_{xz} + $\pi^*(NO)$ + L	d_{x2-y2} + fpin
HOMO				$d_{z2} + \pi^*(NO) + fpin$				
HOMO-1				$d_{yz} + \pi^*(NO) + fpin$			d_{xy} + $\pi^*(NO)$ + fpin	
HOMO-2	d_{xy} + $\pi^*(NO)$ + fpin			$d_{x2-y2} + \pi^*(NO) + fpin$			d_{yz} + $\pi^*(NO)$ + fpin	
HOMO-3	d_{x2-y2} + $\pi^*(NO)$ + fpin			$d_{xy} + \pi^*(NO) + fpin$			d_{xz} + $\pi^*(NO)$ + fpin	

Dem Umstand geschuldet, dass es sich um ein heteroleptisches Ligandenfeld handelt, lassen sich die Orbitalzuweisungen nur idealisiert treffen. Beispielsweise hat das entsprechend als d_{x2-y2} bezeichnete Orbital nur geringfügig Ähnlichkeiten mit einer klassischen Lehrbuchabbildung. Dennoch lassen sich ein paar allgemeine Aussagen treffen, die aus Tabelle 2-12, S.75, abgeleitet werden können. Zum einen setzt sich das HOMO bei allen untersuchten Verbindungen aus dem d_{z2} -Orbital zusammen, das in Wechselwirkung mit einem der π^* -Orbitale des NO-Liganden tritt und zudem fpin-Anteile (v.a auch im Bereich der C–C-Brücke des fpin-Liganden) aufweist. Zum anderen sind, bis auf den Fall von 10c, stets Orbitale mit z-Komponente im Vergleich zu Orbitalen ohne z-Anteil eher energetisch destabilisiert. In einer Mulliken-Populationsanalyse können die Beiträge der einzelnen Atomorbitale am jeweiligen Molekülorbital ermittelt werden, sodass eine konkretere Aussage zum Grad der Delokalisation der jeweiligen Elektronendichte getroffen werden kann. Die folgende Tabelle 2-13, S.76, fasst die Ergebnisse einer solchen Analyse zusammen.

Ergebnisse

Tabelle 2-13: Übersicht zu Beiträgen der Orbitale des Cobalt-Atoms, des NO-Liganden und der Chelatliganden L, ermittelt über eine Mulliken-Populationsanalyse mit MultiWFN. Dabei wurde der Beitrag der Chelatliganden als ein Gesamtanteil behandelt.

	Verbindung Ligand	1c-1 bpy	2c-1 phen	3c-1 dmphen	4c-1 tmen	5c-1 dmmen	6c-1 dmen	9c-1 en	10c-1 fpin
HOMO	$\psi(\text{fpin}+\text{L})$	0.240	0.346	0.330	0.253	0.240	0.306	0.149	0.237
	$\psi(\text{Co})$	0.493	0.591	0.589	0.646	0.606	0.629	0.667	0.690
	$\psi(\text{NO})$	0.267	0.063	0.081	0.101	0.154	0.065	0.184	0.073
HOMO-1	$\psi(\text{fpin}+\text{L})$	0.615	0.314	0.354	0.358	0.416	0.235	0.524	0.133
	$\psi(\text{Co})$	0.303	0.327	0.346	0.455	0.432	0.465	0.374	0.735
	$\psi(\text{NO})$	0.082	0.359	0.299	0.187	0.152	0.300	0.101	0.132
HOMO-2	$\psi(\text{fpin}+\text{L})$	0.426	0.243	0.251	0.138	0.327	0.249	0.326	0.178
	$\psi(\text{Co})$	0.433	0.726	0.695	0.697	0.395	0.630	0.404	0.496
	$\psi(\text{NO})$	0.140	0.030	0.054	0.165	0.278	0.121	0.270	0.325
HOMO-3	$\psi(\text{fpin}+\text{L})$	0.192	0.338	0.345	0.265	0.199	0.286	0.163	0.324
	$\psi(\text{Co})$	0.709	0.498	0.457	0.503	0.731	0.513	0.725	0.485
	$\psi(\text{NO})$	0.099	0.163	0.198	0.232	0.070	0.200	0.112	0.191
HOMO-4	$\psi(\text{fpin}+\text{L})$	0.574	0.627	0.610	0.690	0.594	0.641	0.592	0.990
	$\psi(\text{Co})$	0.342	0.325	0.341	0.272	0.313	0.314	0.321	0.009
	$\psi(\text{NO})$	0.084	0.048	0.049	0.038	0.093	0.045	0.086	0.001

Ersichtlich wird hier, dass die Elektronendichte des π^* -Orbitals des NO über alle Verbindungen hinweg auch über Ligand-Molekülorbitale delokalisiert wird und im Grenzorbitalbereich beim HOMO-1 der phen-Spezies 2c-1 mit knapp 36% ein maximaler Anteil der Wellenfunktionen des NO-Fragments erreicht wird, der in diesem Fall zudem den Hauptanteil des MO ausmacht. Zudem darf betont werden, dass es sich im Grenzorbitalbereich beim Ligandenanteil grundsätzlich um fpin-Anteile handelt. Die Orbitale der Diimin- bzw. Diamin-Chelate spielen für die Bindungsbildung eine untergeordnete Rolle. Sichtbare Orbitalbeiträge finden sich dagegen für die LUMOs der Diimin-Spezies sowie der en-Variante.

In den nun folgenden Kapiteln 2.1, 2.2 und 2.3 werden die analytischen und rechnerischen Einzelbefunde für die unterschiedlichen Spezies ausgeführt.

Ergebnisse

2.1 Untersuchungen an der Monoperfluorpinakolatcobalt(II)- sowie an der Bis(perfluorpinakolato)cobaltat(II)-Spezies

Bei den Untersuchungen an Monoperfluorpinakolatcobalt(II)- und der doppelt von fpin koordinierten Variante konnten neun neuartige Stoffe eindeutig charakterisiert werden. Dabei handelt es sich um die in der folgenden Tabelle 2-14 aufgeführten Verbindungen.

Tabelle 2-14: Übersicht zu den nur fpin als Chelatliganden enthaltenden nachgewiesenen Verbindungen mit Bezeichnung und Formel.

Nr.	Bezeichnung	Formel
	Amorphes Pulver oder feinkristallin erhalten	
10a'	Triethylammoniumbis(perfluorpinakolato)cobaltat(II)	(HNEt ₃) ₂ [Co(fpin) ₂]
10a	Benzyltrimethylammoniumbis(perfluorpinakolato)cobaltat(II)	(BnNMe ₃) ₂ [Co(fpin) ₂]
10c	Benzyltrimethylammoniumnitrosylbis(perfluorpinakolato)cobaltat(II)	(BnNMe ₃) ₂ [Co(fpin) ₂ (NO)]
	Einkristalle erhalten	
10b	Benzyltrimethylammoniumbis(perfluorpinakolato)cobaltat(II)	(BnNMe ₃) ₂ [Co(fpin) ₂]
10c	Benzyltrimethylammoniumnitrosylbis(perfluorpinakolato)cobaltat(II)	(BnNMe ₃) ₂ [Co(fpin) ₂ (NO)]
11b	Tris(methanol)perfluorpinakolatcobalt(II)	[Co(fpin)(MeOH) ₃]
12b	Di(cobaltmonoacetonitrilmmonoqua- k-O ¹ ,O ² -μ ₃ -O-perfluorpinakolat)	[{Co(MeCN)(H ₂ O)(k-O ¹ ,O ² -μ ₃ -O-fpin)} ₂]
13b	Hexaacetonitrilcobalt(II)-bis(perfluorpinakolato)cobaltat(II)	[Co(MeCN) ₆][Co(fpin) ₂]
14b	Tetra(acetonitril)diaquacobalt(II)-bis(perfluorpinakolato)cobaltat(II)	[Co(MeCN) ₄ (H ₂ O) ₂][Co(fpin) ₂]

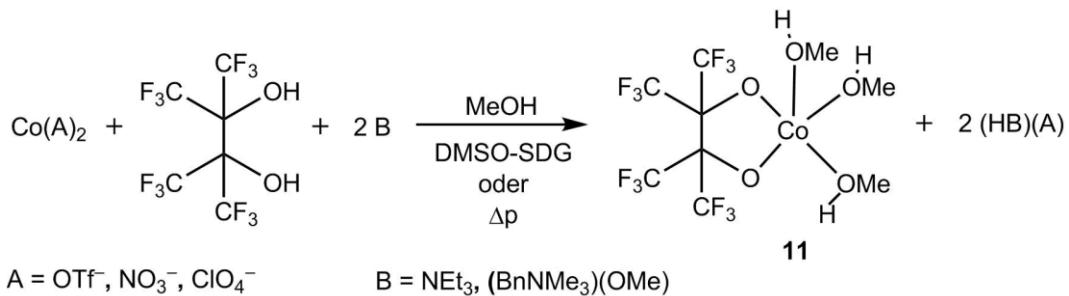
Des Weiteren lässt sich aus den Daten auch die Existenz von strukturell noch nicht näher bekannten Dinitrosylspezies des Cobalts ableiten, die aus den Mononitrosylspezies entstehen.

Ergebnisse

Verbindung 11b

Ausgehend von den rosafarbenen Stammlösungen der jeweiligen Cobalt(II)-Salze (Nitrat- und Perchlorat-Salz als Hexahydrat-Salze) und der fpin-Stammlösung werden himbeerfarbene Lösungen erhalten, wenn die Komponenten im stöchiometrischen Verhältnis von Co^{2+} : H_2fpin : Base von 1:1:2 vermengt wurden. Die Komplexbildung in Lösung ist auch UV-Vis-spektroskopisch verfolgbar, wobei deutlich die Verringerung der Symmetrie des Koordinationspolyeders durch sich vergrößernde molare Extinktionskoeffizienten angezeigt wird (siehe 2.1.1, S.82f). Über die angewendete Evans-NMR-Technik kann der Spinzustand der Verbindung als Quartett beschrieben und eine Beteiligung von Lösungsmittelmolekülen an der Koordinationsphäre nachgewiesen werden (siehe 2.1.2, S.87ff).

Aus den himbeerfarbenen Lösungen lassen sich blassrosa-farbene, dünne Kristallnadeln der Verbindung 11b, $[\text{Co}(\text{fpin})(\text{MeOH})_3]$, erhalten (Strukturanalyse siehe S.96ff). Dabei bilden sich diese sowohl mithilfe des DMSO/SDG-Verfahrens, als auch bei gelindem Einengen der Lösung im Vakuum. Ein entsprechendes Reaktionsschema ist unten abgebildet. Die Kristalle sind nicht beständig und pulvren bei längerer Lagerung aus, auch wenn unter Schutzgasbedingungen gearbeitet wird.



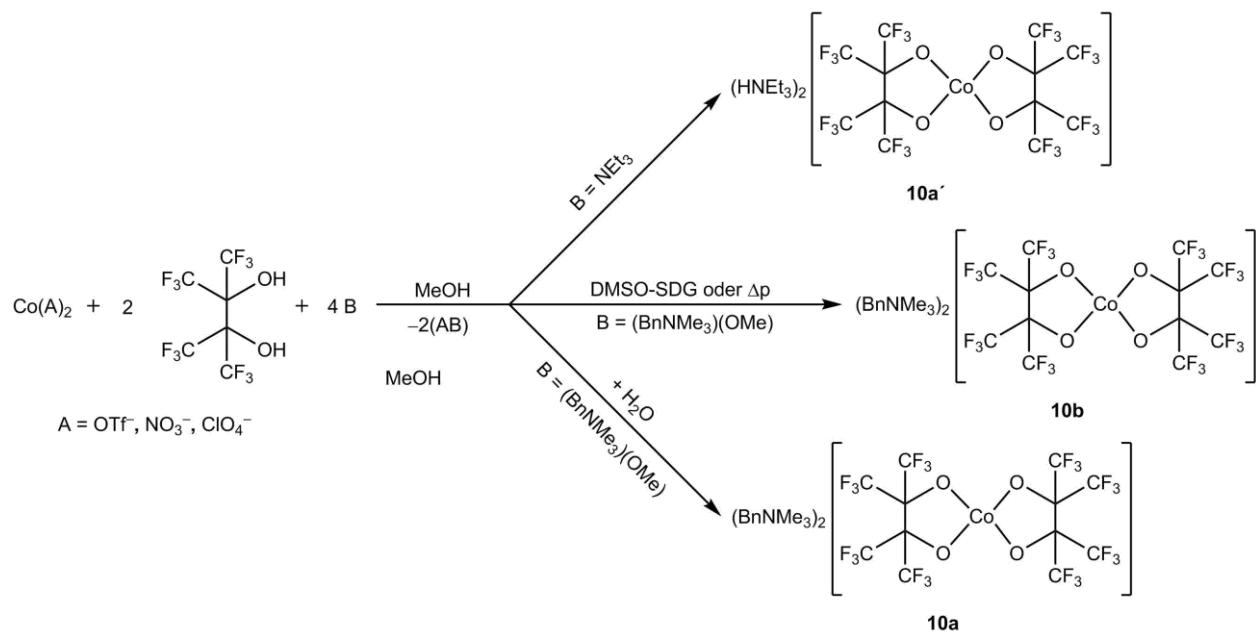
Reaktionsschema 2-1: Darstellung von 11b.

Verbindungen 10a' und 10b

Gibt man zu einer Lösung von 11b ein weiteres Äquivalent an fpin/Base-Lösung hinzu, so ändert sich die Farbe nach magenta. Verwendet man hier NEt_3 als Base, so beginnt bei der Verwendung von 0.1 molaren Stammlösungen schon vor der vollständigen Zugabe des zweiten Äquivalents ein rosafarbener Feststoff auszufallen, wobei die Verbindung über die Elementaranalyse als $(\text{HNEt}_3)_2[\text{Co}(\text{fpin})_2]$, 10a', identifiziert werden kann. Eine Kristallisation der Verbindung gelingt zwar, jedoch weisen die Kristalle eine starke, nicht zufriedenstellend lösbare Fehlordnung auf, sodass keine exakte Struktur ermittelt werden kann. Wird dagegen $(\text{BnNMe}_3)(\text{OMe})$ als Base verwendet

Ergebnisse

und analog von der fpin/2BnNMe₃-Stammlösung ein zweites Äquivalent zugegeben, so bedingt erst die Zugabe von etwas Wasser die Ausfällung der zu 10a' analogen Spezies 10a, (BnNMe₃)₂[Co(fpin)₂]. Diese kann auch in kristalliner Form über das DMSO/SDG-Verfahren oder auch durch gelindes Einengen der Lösung im Vakuum erhalten werden (10b, Strukturanalyse siehe S.99ff). Da 10a sich somit deutlich löslicher in Methanol erweist, wurde für Folgeexperimente an der Bis(perfluorpinakolato)cobaltat-Spezies häufig diese Form eingesetzt. Das folgende Schema fasst die Beobachtungen nochmals zusammen.

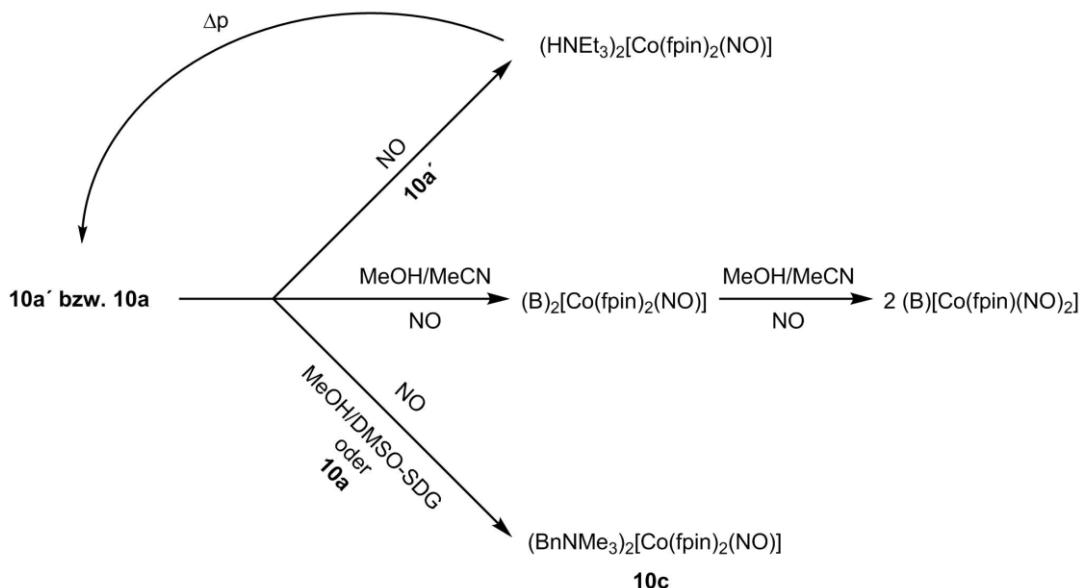


Reaktionsschema 2-2: Darstellung von 10a', 10a sowie 10b.

NO-Gas-Applikation in Lösung: Gewinnung der Verbindungen 10c, 12, 13 und 14

Der Löslichkeit der Komplexe sowie der benötigten Konzentration für die analytischen Methoden, geschuldet, wurden die Experimente zur Applikation von NO-Gas sowohl in Methanol wie auch in Acetonitril durchgeführt. Das folgende Reaktionsschema zeigt die Reaktivität von 1:2:4-Reaktionsansätzen gegenüber dem Kontakt mit NO-Gas. Das Reaktionsverhalten von 1:1:2-Ansätzen kann ausgehend von 11 analog dem mittleren Reaktionsweg beschrieben werden.

Ergebnisse



Reaktionsschema 2-3: Darstellungswege und Reaktionspfade bei NO-Applikation: Gewinnung von 10c.

Die *In-situ*-UV-Vis- sowie -IR-spektroskopische Untersuchungen ergeben für beide Ansatzverhältnisse in beiden Lösungsmitteln die primäre Bildung einer Mononitrosylspezies und eine beobachtbare konsekutive Reaktivität zu dinitrosylartigen Spezies (siehe 2.1.1, S.82ff). Durch die Zugabe von Wasser innerhalb der ersten zehn Minuten lassen sich in methanolischer Lösung nur die NO-freien Komplexespezies isolieren, wobei die Wasserzugabe eine deutliche Rückfärbung der Lösung sowie Gasentwicklung verursacht. Die schokoladenbraunen Lösungen reagieren nicht mehr auf die Zugabe von Wasser. Auch ein Einengen der mit NO-Gas applizierten Lösung nach zehn Minuten oder nach vollständiger Reaktion erlaubt die Isolierung eines NO-Komplexes nicht. Die schokoladenbraune Lösung lässt sich bis auf wenige Tropfen eines braunen Öls einengen, ohne dass identifizierbarer Feststoff gebildet wird.

Mithilfe des DMSO/SDG-Verfahrens lassen sich aus methanolischer Lösung im Verhältnis 1:2:4 sehr rasch wenige, schwarzolive Kristallblöcke erhalten, die sich bei längerer Kristallisierungszeit, wobei hier von einer Dauer länger als 5 h die Rede ist, wieder auflösen und in der schokoladenbraunen Reaktionslösung verschwinden. Die Qualität des Materials reicht aus, um die Struktur der Verbindung über Einkristallröntgenbeugung ermitteln zu können. Dabei kann gezeigt werden, dass es sich um die Verbindung $(\text{BnNMe}_3)_2[\text{Co}(\text{fpin})_2(\text{NO})]$, 10c, handelt (Strukturanalyse siehe S.102ff)

In Lösungen im Verhältnis 1:1:2 konnten, ob in Methanol oder Acetonitril, keine Kristalle nitrosylhaltiger Spezies erhalten werden. Auch die oben beschriebene Isolierung von 10c gelingt in Acetonitril nicht. Wohl aber lassen sich andere NO-freie Cobalt-Komplexe mit Acetonitril-Liganden isolieren

Ergebnisse

(siehe dazu 2.1.6, S.111ff). So konnten aus 1:1:2 sowie 1:2:4-Ansätzen nach und vor NO-Einleitung in Acetonitril die Verbindungen 13b und 14b isoliert werden, bei denen es sich um Cobalt(II)-Cobaltat(II)/(III)-Salze handelt und bei denen das Bis(perfluoropinakolato)cobaltat-Mono- und Dianion, respektive Cobalt in seiner Oxidationsstufe +III bzw. +II auftritt. (Strukturen siehe 2.1.5, S. 104). Andererseits konnte eine neutrale, zweikernige Spezies 12b isoliert werden, bei der der Perfluoropinakolato-Ligand verbrückenden Charakter aufweist (Struktur siehe ebenda). Die genannten Verbindungen wurden lediglich per Einkristallröntgenstrukturanalyse charakterisiert.

NO-Gas-Applikation auf die Präkursor-Festkörper

Bemerkenswerterweise kann auf die Feststoffe 10a' und 10a erfolgreich NO-Gas appliziert werden, sodass in einer raschen Reaktion die rosafarbenen Feststoffe zunächst oberflächlich, dann durchgehend schwarzockerfarben gefärbt erscheinen. Das Produkt der Applikation auf 10a' zeigt sich nicht gegen den Atmosphärentausch zu Argon oder gar Luft beständig und reagiert unter Argon reversibel zu 10a' zurück. An Luft finden mutmaßlich Oxidationsreaktionen mit Sauerstoff statt, die durch eine braunfärbung der Substanz angezeigt werden. Der mit NO-Gas reagierte Feststoff von 10a erweist sich als stabiler, sodass an diesem IR- und UV-Vis-spektroskopisch die Bildung eines 10c-ähnlichen Nitrosylkomplexes nachgewiesen werden kann (s. Abbildung 2—42, S.95).

Ergebnisse

2.1.1 UV-Vis- und IR-spektroskopische Charakterisierung der in Lösungen auftretenden Spezies vor, während und nach der NO-Applikation

Das nachfolgende UV-Vis-Spektrum zeigt die auftretenden Banden einer methanolischen Cobalt(II)-nitrat-Lösung vor und nach der Zugabe von einem Äquivalent fpin zu dieser Lösung an. Rechts ist eine Küvette mit einer methanolischen Lösung von 11 dargestellt.

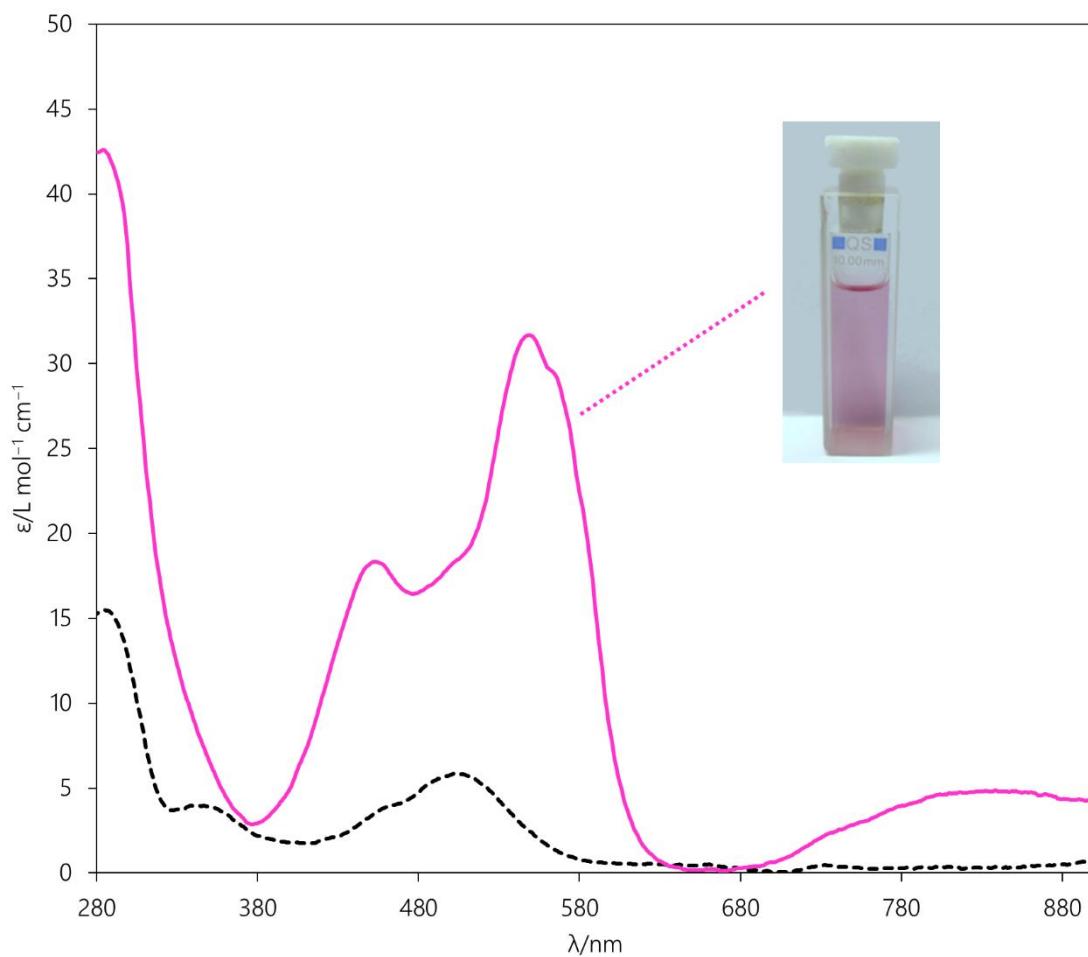


Abbildung 2—20: UV-Vis-Spektrum der methanolischen Cobalt(II)-nitratlösung (---) und nach Zugabe von einem Äquivalent fpin (-). Die Aufnahme der Spektren erfolgte unter Schutzgasbedingungen bei Raumtemperatur. $c(\text{Co}^{2+}) = 0.01 \text{ M}$; $d = 1 \text{ cm}$. Rechts: Küvette mit Cobalt(II)-nitratlösung und einem Äquivalent fpin/2HNEt₃.

Das im Festkörper rotorange Cobalt(II)-nitrat-Hexahydrat ergibt beim Einbringen in Methanol eine durchscheinend rosafarbene Lösung. Das Spektrum in Abbildung 2—20 zeigt eine ausgeprägte Absorptionsbande im Bereich um 500 nm sowie eine daran anschließende, ebenfalls ausgeprägte Schulter um 460 nm. Im UV-Bereich zeigen sich zwei weitere Banden, eine bei einer Wellenlänge um 350 nm und die intensivste Bande des Spektrums bei ca. 300 nm. Die insgesamt sehr kleinen Extinktionskoeffizienten von gerade einmal knapp über $15 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ zeigen an, dass es sich um

Ergebnisse

ein von Schwachfeldliganden koordiniertes Cobalt-Zentrum in durchaus hoher Symmetrie handelt. Die bekannte $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ -Spezies zeigt in wässriger Lösung und im Festkörper (Spektrum siehe Abbildung 6—20, S.388) ein sehr ähnliches Verhalten und eine annähernd gleiche Bandenform. So können den Absorptionsbanden im Bereich von 500 nm d-d-Übergänge zugeordnet und eine $[\text{Co}(\text{MeOH})_6]^{2+}$ -artige Spezies in Lösung vermutet werden.

Bei Zugabe des zweizähnigen Chelatliganden H₂fpin mit entsprechend der doppelten Menge an Base, ergibt sich augenscheinlich eine sofortige Farbvertiefung und –veränderung hin zu einer eher himbeerfarbenen Lösung. Dieser Wechsel lässt sich auch im UV-Vis-Spektrum erkennen. Die Werte des Extinktionskoeffizienten vergrößern sich generell und das Bandenmuster zeigt neu hinzugekommene Übergänge an. Deutlich zu erkennen sind nun drei Banden und eine Schulter im Bereich zwischen 400 nm und 600 nm, wobei die intensivste Bande bei 550 nm zu finden ist. Des Weiteren tritt eine schwache, sehr breite Bande mit einem Absorptionsmaximum bei 840 nm auf. Alle Veränderungen sind im Einklang mit der Vorstellung, dass es sich bei der nun gebildeten Spezies um eine niedriger-symmetrische handelt.

Verfolgt man nun die Reaktion dieser 1:1:2-Lösung mit NO-Gas, so können Veränderungen sowohl in der Farbigkeit wie auch im Hinblick auf die auftretenden Molekülschwingungen ausgemacht werden. Bei der Applikation von NO-Gas ergibt sich für beide Lösungsmittelvarianten (methanatisch bzw. in Acetonitril) in 1:1:2-Lösungen eine über Minuten voranschreitende Dunkelfärbung der Lösung, wobei diese deutlich sichtbar von der Grenzfläche zwischen der Reaktionslösung und dem NO-Gasraum ausgeht. Beim Rühren der Lösung ziehen dunkle Schlieren in die Lösung hinunter. Die Lösung weist sodann zunächst eine dunkelrotviolette Farbe auf, die in ein schwarzgrau und nach etwa 15 Min in ein braun übergeht. Nach einer halben Stunde NO-Kontakt resultiert eine sich nicht mehr weiter verändernde, schokoladenbraunschwarze Lösung. In Abbildung 2—21 ist zunächst die farbliche Veränderung als eine Absorptionssteigerung bei 392 nm zu erkennen, die nach etwa 20 min einen Maximalwert erreicht. Anschließend bildet sich im Laufe einer weiteren halben Stunde bei 360 nm eine weitere intensive Absorptionsbande aus. Dabei fällt auf, dass die Lösungsspektren zwischen 20 und 50 min zwei isosbestische Punkte bei 430 nm bzw. 385 nm aufweisen und es sich demnach um eine Folgereaktion einer ersten in eine zweite Spezies handeln sollte.

Ergebnisse

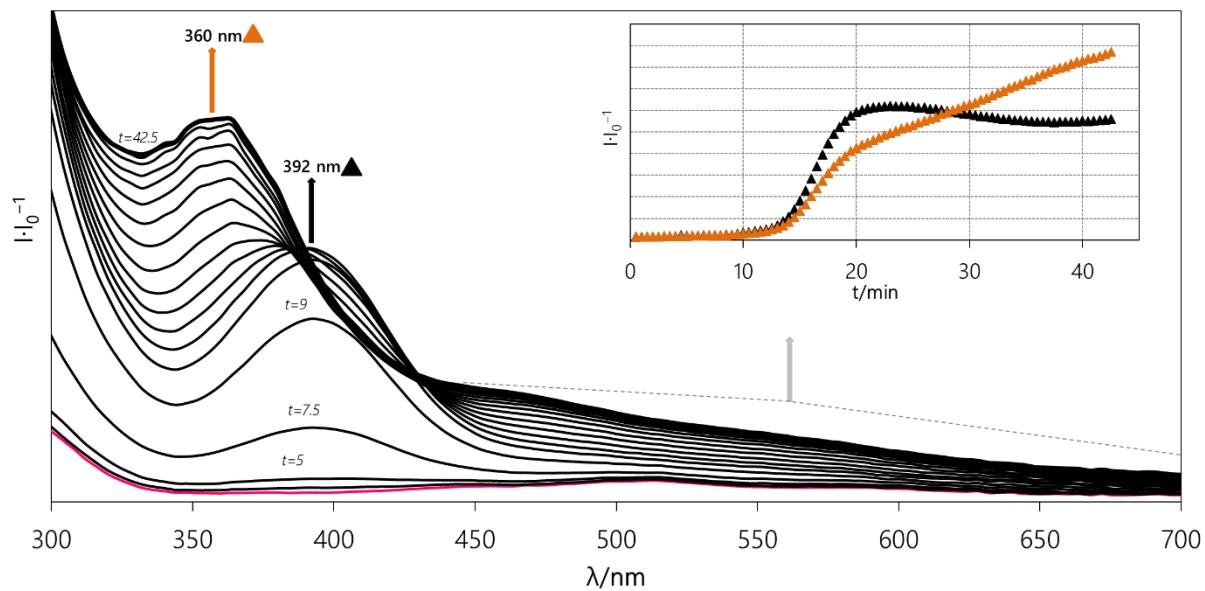


Abbildung 2—21: In-situ-UV-Vis-Spektroskopische Untersuchung einer 1:1:2-Reaktionslösung aus Cobalt(II)-nitrat-Hexahydrat, H₂fpin und NEt₃ in Acetonitril unter Applikation von NO-Gas. Die Graphen zeigen Spektren im Abstand von 2.5 Min. Im Inset ist die Bandenentwicklung der gekennzeichneten Banden im Untersuchungszeitraum dargestellt. c(Co²⁺)=0.5 mM, d=0.1 dm.

Eine ähnliche Entwicklung kann erkannt werden, wenn die Reaktion mit NO-Gas IR-spektroskopisch verfolgt wird. Hierbei ist anzumerken, dass aufgrund von Löslichkeitsproblemen für die IR-spektroskopische Untersuchung mit (BnNMe₃)(OMe) als Base gearbeitet wurde.

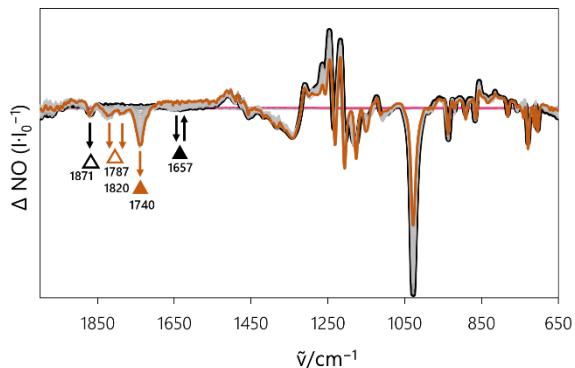


Abbildung 2—22: Differenzspektren des Lösungsspektrums einer 1:1:2-Reaktionslösung aus Cobalt(II)-nitrat-Hexahydrat, H₂fpin und (BnNMe₃)(OMe) vor mit denen während der NO-Applikation.
c(Co²⁺)=0.033 mol L⁻¹.

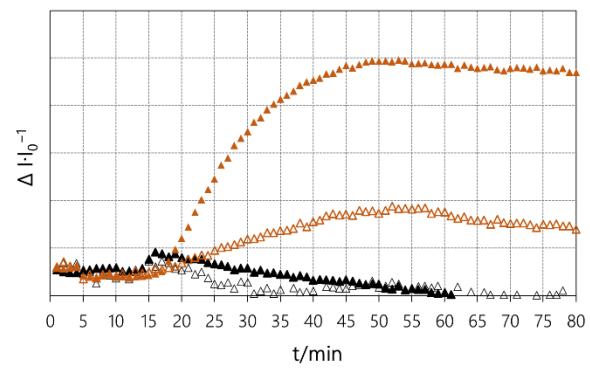


Abbildung 2—23: Darstellung der Absorptionssteigerung an ausgewählten Bandenpositionen.

Dabei ist zu erkennen, dass eine sich anfänglich im typischen Bereich für {CoNO}⁸⁻-Spezies befindliche Bande bei 1657 cm⁻¹ und eine Bande bei 1871 cm⁻¹ zu bilden beginnt, die jeweils zwischen 15 und 20 Min am intensivsten erscheint. In der Folge verschwindet die Bande bei 1657 cm⁻¹ wieder vollständig, während drei neue Banden bei 1740 cm⁻¹, 1787 cm⁻¹ sowie 1820 cm⁻¹ entstehen. Somit

Ergebnisse

kann die Weiterreaktion als die Koordination eines zweiten NO-Moleküls an das Co-Zentrum gedeutet werden, denn die Bandenpositionen bei 1740 cm^{-1} und 1820 cm^{-1} sind charakteristisch für Dinitrosylcobalt-Komplexe in $\{\text{Co}(\text{NO})_2\}^{10-}$ -Notation. Die Bande bei 1787 cm^{-1} könnte ein Indiz für die Existenz einer Mononitrosyl-HS-Spezies darstellen, die im Gleichgewicht mit der Dinitrosylspezies steht. Auch die Lösung der Bis(perfluoropinakolato)cobaltat-Spezies wurde auf analoge Weise untersucht.

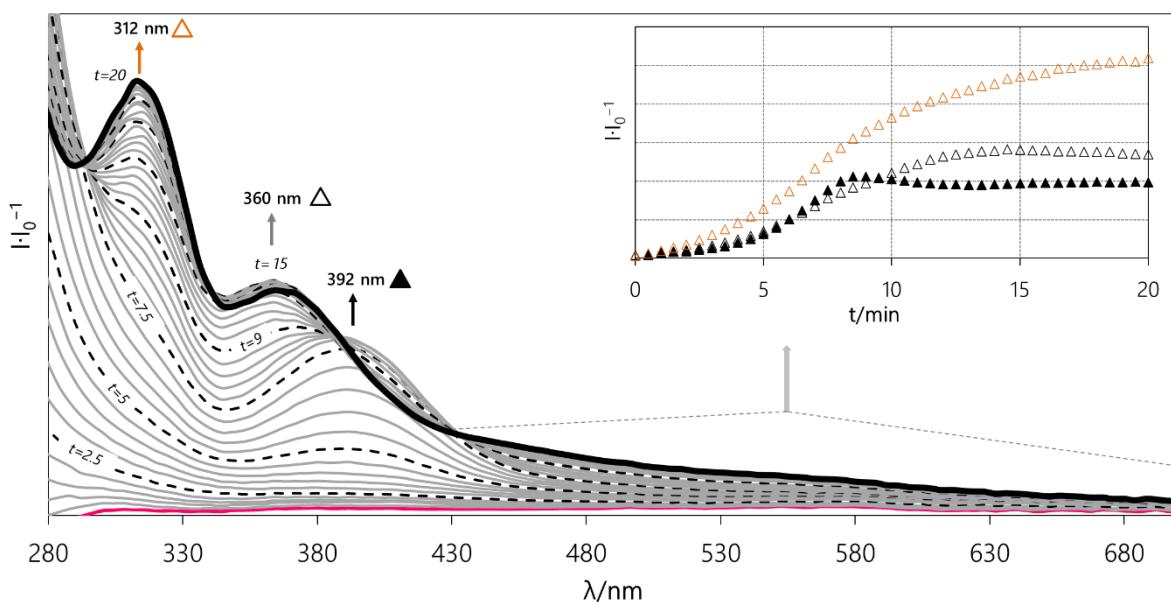


Abbildung 2—24: In-situ-UV-Vis-spektroskopische Untersuchung einer 1:2:4-Reaktionslösung aus Cobalt(II)-nitrat-Hexahydrat, H₂fpin und (BnNMe₃)(OMe) in Acetonitril unter Applikation von NO-Gas. Die Graphen zeigen Spektren im Abstand von 2.5 Min. Im Inset ist die Bandenentwicklung der gekennzeichneten Banden im Untersuchungszeitraum dargestellt. $c(\text{Co}^{2+})=0.5\text{ mM}$, $d=0.1\text{ dm}$.

So zeigt eine 1:2:4-Lösung in Acetonitril unter Applikation von NO-Gas, ebenfalls eine über Minuten voranschreitende Dunkelfärbung der Lösung. Die Lösung weist sodann zunächst eine dunkelrotviolette Farbe auf, die in ein schwarzgrau und nach etwa 15 Min in ein braun übergeht. Nach 20 min NO-Kontakt resultiert eine sich nicht mehr verändernde, schokoladenbraunschwarze Lösung. Abbildung 2—24 zeigt den Reaktionsverlauf verfolgt mittels UV-Vis-spektroskopischer Methoden. Auch hier bildet sich zunächst eine Bande bei 392 nm aus, die schrittweise von einer Bande bei 360 nm konsumiert wird, wobei eine weitere Bande bei 312 nm entsteht, welche das Endspektrum nach 20 Minuten dominiert. So können deutliche Analogien zur Reaktionsweise des 1:1:2-Ansatzes ausgemacht werden.

Die IR-Spektroskopische Untersuchung ergibt ein dazu passendes Bild. Auch hier zeigt sich anfänglich im typischen Bereich für $\{\text{CoNO}\}^8-$ -Spezies befindliche Bande bei 1657 cm^{-1} , die schmäler und

Ergebnisse

ausgeprägter erscheint als im 1:1:2-Ansatz, sowie eine Bande sich bei 1882 cm^{-1} zu bilden beginnt und nach etwa 8 min am intensivsten erscheint. In der Folge verschwindet die Bande bei 1657 cm^{-1} wieder vollständig, während zwei neue Banden bei 1740 cm^{-1} und 1820 cm^{-1} entstehen. Somit kann die Weiterreaktion wiederum als die Koordination eines zweiten NO-Moleküls an das Co-Zentrum gedeutet werden. Eine Bande bei 1787 cm^{-1} fehlt dagegen.

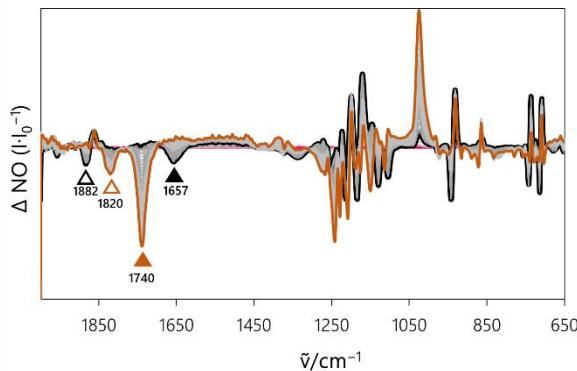


Abbildung 2—25: Differenzspektren des Lösungsspektrums einer 1:2:4-Reaktionslösung aus Cobalt(II)-nitrat-Hexahydrat, H₂fpin und (BnNMe₃)(OMe) vor mit denen während der NO-Applikation. $c(\text{Co}^{2+})=0.033\text{ mol L}^{-1}$.

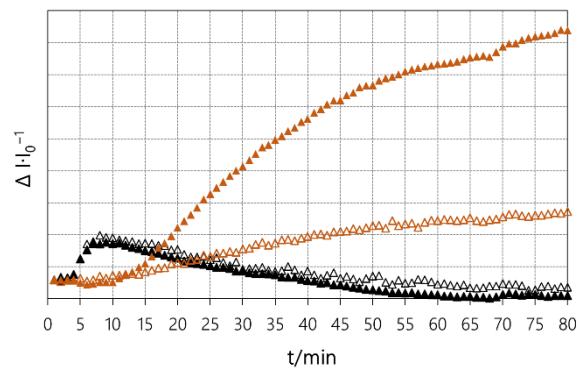


Abbildung 2—26: Darstellung der Absorptionssteigerung an ausgewählten Bandenpositionen.

Ergebnisse

2.1.2 Evans-NMR-spektroskopische Untersuchung der Lösungen

In den untenstehenden Abbildungen sind die Spektren der Evans-NMR-Experimente an einer methanolischen Cobalt(II)-nitratlösung vor und nach der Applikation von NO-Gas aufgeführt. Dabei wird für die Lösung vor der NO-Applikation ein mittleres effektives magnetischen Moment von $4.81 \mu_B$ berechnet. Der im Vergleich zur Literatur sehr hohe Wert des magnetischen Moments für die Cobalt(II)-nitrat-Lösung lässt sich durch die paramagnetischen Eigenschaften begründen.

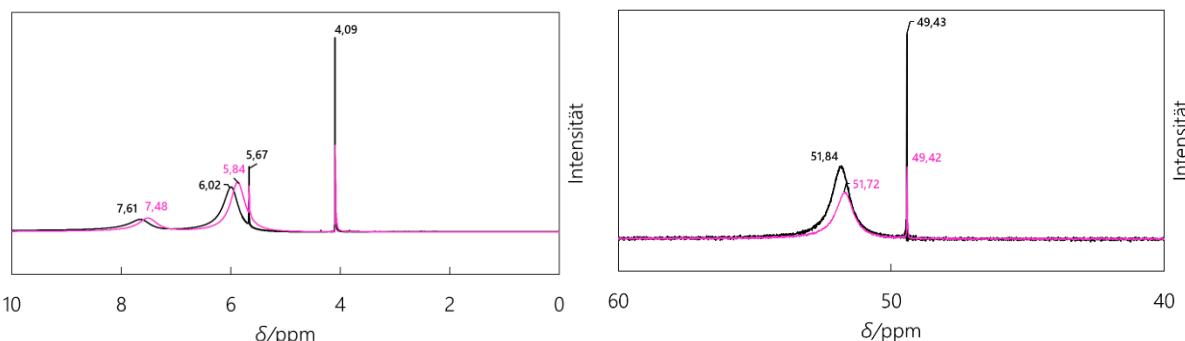


Abbildung 2—27: ^1H -NMR-Spektrum eines Evans-Experiments an methanolischen Lösungen von Cobalt(II)-nitrat-Hexahydrat mit $c(\text{Co}^{2+}) = 0.05 \text{ mol L}^{-1}$ vor (-) und nach (-) NO-Applikation.

Abbildung 2—28: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum eines Evans-Experiments an methanolischen Lösungen von Cobalt(II)-nitrat-Hexahydrat mit $c(\text{Co}^{2+}) = 0.05 \text{ mol L}^{-1}$ vor (-) und nach (-) NO-Applikation.

Tabelle 2-15: Daten zur Bestimmung des effektiven magnetischen Moments mittels der Evans-Methode für eine methanolische Cobalt(II)-nitrat-Lösung vor und nach der NO-Applikation. MW = Mittelwert.

Vor	T/K	$\Delta\delta(\text{CH}_3)$	$\Delta\delta(\text{OH})$	$MW(\Delta\delta)$	μ_{eff}/μ_B	${}^aMW(\mu_{\text{eff}})/\mu_B$
^1H	296.25	1.75	1.78	1.765	4.49	4.81
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$	297.45	2.30	-	-	5.13	
<u>+NO</u>					μ_{eff}/μ_B	$MW(\mu_{\text{eff}})/\mu_B$
^1H	295.75	1.97	1.94	0.575	4.72	4.99
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$	297.35	2.41	-	-	5.25	

^a Das effektive magnetische Moment wurde über die in 5.5 , S.316ff. beschriebene Methode bestimmt

Da in der Lösung das Lösungsmittel direkt an der Koordination des Cobalt(II)-Ions beteiligt ist, erscheinen die Signale im NMR-Spektrum verbreitert, sodass eine exakte Bestimmung eines Maximums erschwert ist. Die obenstehende Tabelle fasst Mess- und Rechendaten kurz zusammen. Der Einsatz der Chelatliganden sollte diese Messunsicherheit reduzieren. Im Gegenzug kann jedoch durch die Verbreiterung der Signale stets auf die Beteiligung des Solvensmoleküls an der

Ergebnisse

Koordination geschlossen werden. Da keine direkte Änderung der Lösungsfarbe bei der Applikation von NO-Gas erfolgte und sich die Lösung auch im weiteren Verlauf nicht veränderte, ist die Zunahme der paramagnetischen Verschiebung ebenfalls als grobe Messabweichung zu verstehen. Nach der Zugabe eines Äquivalents fpin, deprotoniert durch zwei Äquivalente NEt_3 , kann ein magnetisches Moment von $4.49 \mu_B$ bestimmt werden. Für den mit fpin gebildeten Komplex ergibt sich also ein eindeutigeres Bild als für die Cobalt(II)-nitratlösung. Der berechnete Wert für das magnetische Moment entspricht laut Literatur einem typischen Wert für hs-Cobalt(II)-Ionen mit drei ungepaarten Elektronen. Es handelt sich also um einen Quartett-Spinzustand. Die Erniedrigung des magnetischen Moments im Vergleich beider Lösungen kann über die Symmetrierniedrigung des Systems erklärt werden.

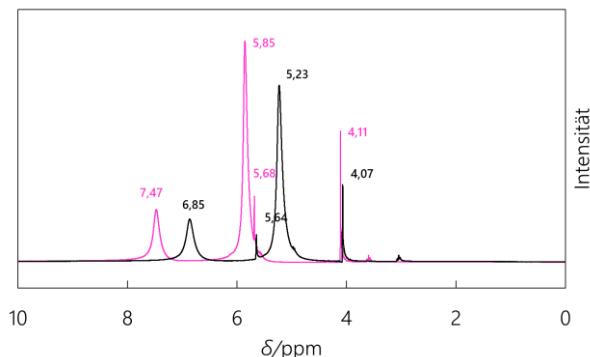


Abbildung 2—29: ^1H -NMR-Spektrum eines Evans-Experiments an Lösungen von Cobalt(II)-nitrat-Hexahydrat, H_2fpin und NEt_3 im Verhältnis 1:1:2 vor (-) und nach (-) NO-Applikation.

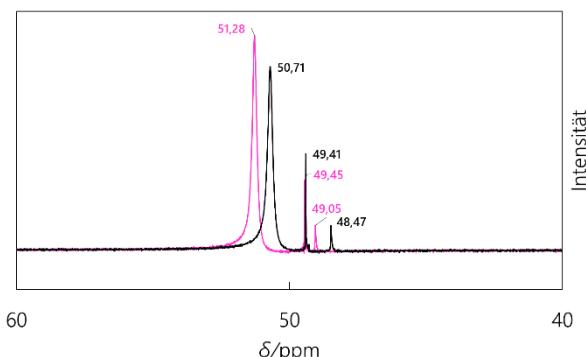


Abbildung 2—30: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum eines Evans-Experiments an Lösungen von Cobalt(II)-nitrat-Hexahydrat, H_2fpin und NEt_3 im Verhältnis 1:1:2 vor (-) und nach (-) NO-Applikation.

Tabelle 2-16: Daten zur Bestimmung des effektiven magnetischen Moments mittels der Evans-Methode für eine methanolische Cobalt(II)-nitrat-Lösung versetzt mit H_2fpin und NEt_3 im Verhältnis 1:1:2 vor und nach NO-Applikation. MW = Mittelwert.

Vor	T/K	$\Delta\delta(\text{CH}_3)$	$\Delta\delta(\text{OH})$	$MW(\Delta\delta)$	μ_{eff}/μ_B	${}^aMW(\mu_{\text{eff}})/\mu_B$
^1H	296.25	1.74	1.79	1.765	4.49	4.53
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$	297.95	1.83	-	-	4.58	
<u>+NO</u>					$\omega(11)/\%$	$MW(\omega)/\%$
^1H	295.45	1.16	1.21	1.185	39.76	55.40
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$	297.85	1.30	-	-	71.05	

^a Das effektive magnetische Moment wurde über die in 5.5 , S.316ff. beschriebene Methode bestimmt

Ergebnisse

Die generell starke Abweichung vom *spin-only*-Wert für diese Elektronenkonfiguration ($3.87 \mu_B$) ist dem zunehmenden Einfluss der Spin-Bahn-Kopplung zuzuschreiben. Ein nach der gleichen Methodik bestimmtes, effektives magnetisches Moment der methanolischen Lösung von Spezies 10a beläuft sich auf $4.42 \mu_B$. Der Komplex darf somit ebenfalls im Quartett-Zustand vermutet werden. Wie die Spektren und die Wertetabelle zeigen, ergibt sich nach der NO-Applikation eine weitgehend unveränderte Situation in Lösung. So zeigt sich im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum keine veränderte paramagnetische Verschiebung. Im ^1H -NMR-Spektrum ist ein deutlich unterschiedliches Verschiebungsverhalten der beiden Signale zu erkennen. Während das Methyl-H-Signal einen leicht größeren Wert für die paramagnetische Verschiebung annimmt, verringert sich die paramagnetische Verschiebung des OH-Wasserstoffatoms deutlich. Insgesamt spiegelt die Messung jedoch den Beobachtungsbestand wider, dass die Nitrosylspezies bei Entfernen der NO-Atmosphäre nicht stabil ist und in die Vorstufe zerfällt.

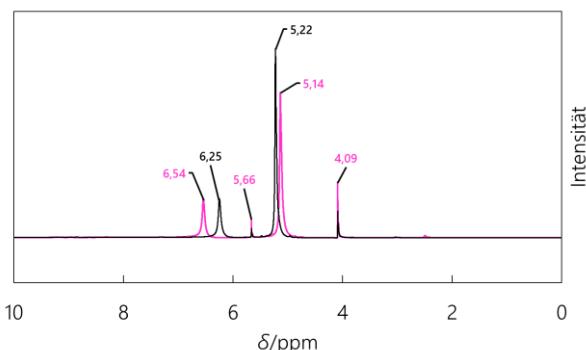


Abbildung 2—31: ^1H -NMR-Spektrum eines Evans-Experiments an Lösungen von Cobalt(II)-nitrat-Hexahydrat, H₂fpin und (BnNMe₃)(OMe) im Verhältnis 1:2:4 vor (–) und nach (–) NO-Applikation.

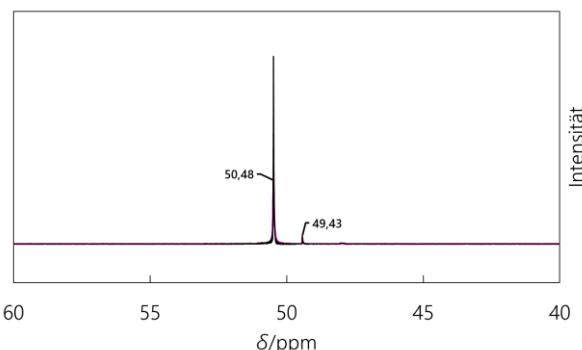


Abbildung 2—32: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum eines Evans-Experiments an Lösungen von Cobalt(II)-nitrat-Hexahydrat, H₂fpin und (BnNMe₃)(OMe) im Verhältnis 1:2:4 vor (–) und nach (–) NO-Applikation.

Tabelle 2-17: Daten zur Bestimmung des effektiven magnetischen Moments mittels der Evans-Methode für eine methanolische Cobalt(II)-nitrat-Lösung versetzt mit H₂fpin und (BnNMe₃)(OMe) im Verhältnis 1:2:4 vor und nach der NO-Applikation. MW = Mittelwert. ^aDas effektive magnetische Moment wurde über die in 5.5, S.316ff. beschriebene Methode bestimmt.

Vor	T/K	$\Delta\delta(\text{CH}_3)$	$\Delta\delta(\text{OH})$	$MW(\Delta\delta)$	μ_{eff}/μ_B	^a $MW(\mu_{\text{eff}})/\mu_B$
^1H	296.15	1.05	0.98	1.015	4.18	4.21
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$	297.55	1.05	-	-	4.25	
<u>+NO</u>					μ_{eff}/μ_B	$MW(\mu_{\text{eff}})/\mu_B$
^1H	295.45	1.13	0.59	0.86	3.84	4.05
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$	297.55	1.05	-	-	4.25	

Ergebnisse

2.1.3 IR- und UV-Vis-spektroskopische Untersuchung der gewonnenen Feststoffe

Verbindung [Co(fpin)(MeOH)₃], 11b: Bereits beim gelinden Einengen einer 0.05 molaren Lösung der Co(fpin)-Spezies ergibt sich die Bildung eines rosafarbenen Feststoffs, der an Luft schnell verwittert. Die Untersuchung des Feststoffs mittels IR-Spektroskopie erweist sich deshalb als nur bedingt möglich. Nachfolgend ist das FK-IR-Spektrum der Verbindung dargestellt (s. Abbildung 2—33). Um bestimmte Molekülteile identifizieren zu können, sind nachfolgend auch die Spektren von reinem H₂fpin, TEA, sowie Cobalt(II)-nitrat-Hexahydrat und Methanol dargestellt (s. Abbildung 2—34, Abbildung 2—35, Abbildung 2—36 und Abbildung 2—37, alle S.91).

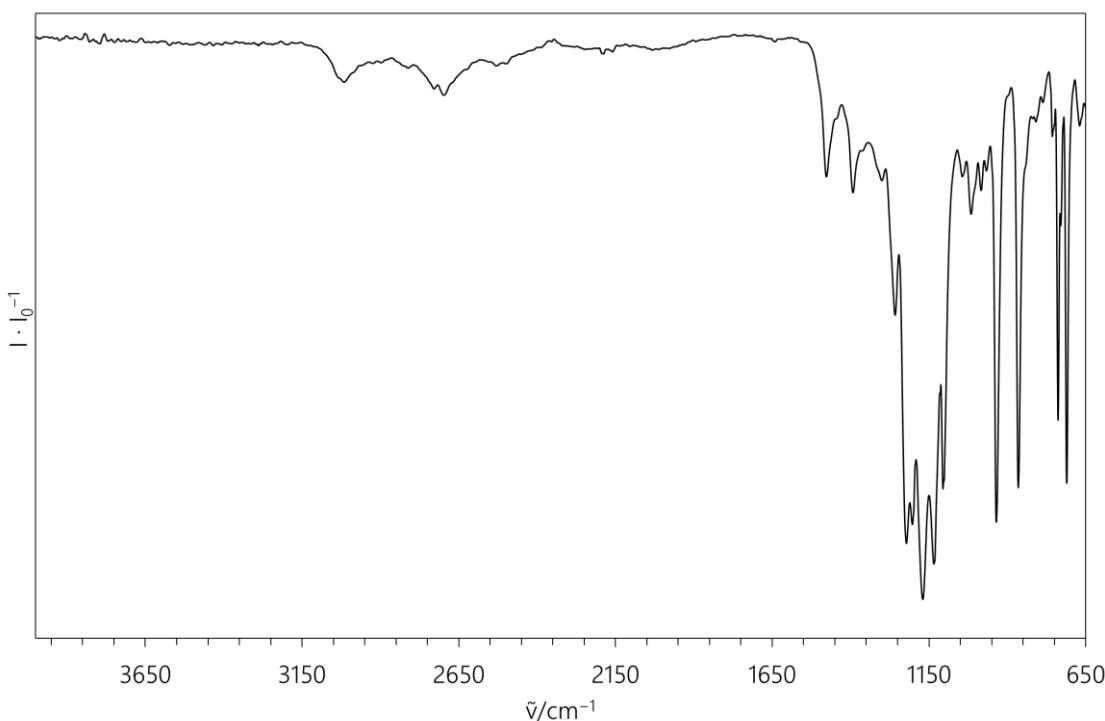


Abbildung 2—33: FK-IR-Spektrum des Feststoffs aus einem Ansatz aus Cobalt(II)-nitrat-Lösung, H₂fpin und TEA im Verhältnis 1:1:2. Die Aufnahme des Spektrums erfolgte bei Raumtemperatur an Luft. $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$: 661(vw) 714(w) 741(vw) 779(vw) 872(w) 937(w) 978(vw) 1017(vw) 1112(w) 1142(w) 1179(vw) 1227(w) 1303(vw) 1375(vw) 1454(vw) 1483(vw) 1644(vw) 2780(vw) 3030(vw).

Der sehr breite Bandenbereich zwischen 3700 cm⁻¹ und 2700 cm⁻¹ deutet auf Lösungsmittelreste oder auf nur schwach koordiniertes Lösungsmittel hin, das sich schon in der Zeit zwischen der Entnahme des Feststoffs und der Messung deutlich verflüchtigt. Letztere Vermutung wird durch die Tatsache bekräftigt, dass der breite Bandenbereich nicht gänzlich verschwindet. Oberflächenferne Feststoffteile verlieren ihre Lösungsmittelanteile also nicht gänzlich. Letztere Überlegungen werden auch von elementaranalytischen Untersuchungen am Feststoff gestützt, aus denen keine definierte Zusammensetzung abgeleitet werden kann. Auch im Festkörper-IR-Spektrum zeigt der Vergleich

Ergebnisse

mit Spektren von Cobalt(II)-nitrat-Hexahydrat, H₂fpin, TEA und dass sich hauptsächlich eine Co(fpin)-Spezies ausgebildet hat. Insgesamt lässt sich so ein neutraler Komplex aus Cobalt(II), fpin und Lösungsmittel vermuten.

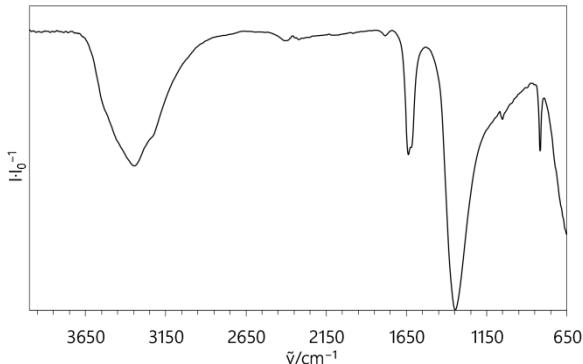


Abbildung 2—34: FK-IR-Spektrum von Co(II)-nitrat-Hexahydrat. Die Aufnahme des Spektrums erfolgte bei Raumtemperatur an Luft. $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$: 818(w) 901(vw) 1053(vw) 1347(m) 1620(w) 1639(w) 1784(vw) 2322(vw) 2403(vw) 3231(w) 3344(vw).

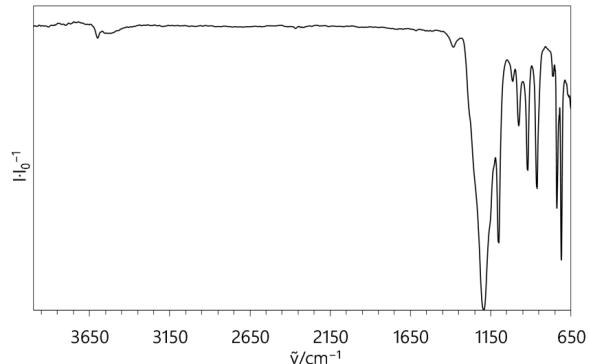


Abbildung 2—35: IR-Spektrum von H₂fpin. Die Aufnahme des Spektrums erfolgte bei Raumtemperatur an Luft. $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$: 711(s) 739(m) 762(vw) 862(m) 920(w) 977(w) 1014(vw) 1100(m) 1194(s) 1383(vw) 3535(vw) 3599(w).

Besonders die intensiven, scharfen Banden im Bereich um 1150 cm⁻¹, die auch im Edukt-Spektrum von H₂fpin gut zu erkennen sind, sowie dessen Farbe bestätigen, dass es sich um einen Co(fpin)-Komplex handeln sollte. Auch im Fingerprintbereich unterhalb der intensiven Bande sind die Bandenmuster des H₂fpin-Edukts identifizierbar.

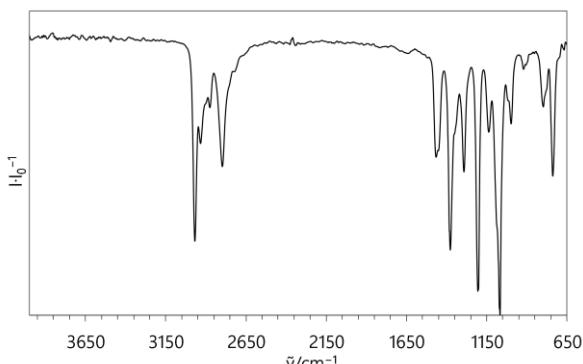


Abbildung 2—36: IR-Spektrum von TEA. Die Aufnahme des Spektrums erfolgte bei Raumtemperatur an Luft. $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$: 671(vw) 740(vw) 798(vw) 903(vw) 922(vw) 999(vw) 1068(w) 1138(vw) 1206(vw) 1293(vw) 1378(vw) 1454(vw) 1467(vw) 1648(vw) 1690(vw) 1818(vw) 2667(vw) 2720(vw) 2797(vw) 2875(vw) 2933(vw) 2969(vw).

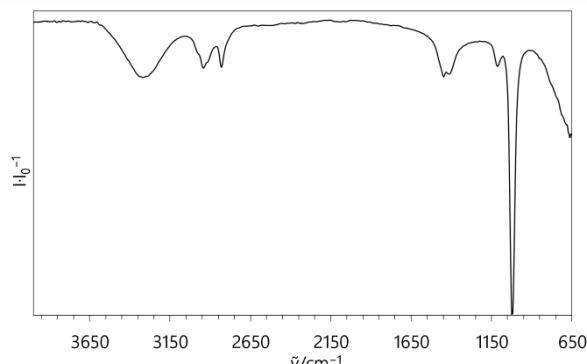


Abbildung 2—37: IR-Spektrum von MeOH. Die Aufnahme des Spektrums erfolgte bei Raumtemperatur an Luft. $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$: 1024(s) 1114(vw) 1412(vw) 1449(vw) 2830(vw) 2914(vw) 2942(vw) 2980(vw) 3317(vw).

Ergebnisse

Die Banden zwischen 1300 cm^{-1} und 1500 cm^{-1} deuten im Vergleich mit dem Eduktspektrum von TEA darauf hin, dass dieses in Rückständen ebenfalls vorhanden sein könnte. Auch das Vorhandensein von Nitrat-Ionen aus dem Cobalt-Edukt kann nicht ohne Weiteres ausgeschlossen werden. So kann die Bildung einer neutralen Co(fpin)-Spezies im Gleichzug mit der Bildung des Salzes $(\text{HNEt}_3)(\text{NO}_3)$ aus den übrigen Eduktkomponenten stattfinden. Die neutrale Spezies konnte in Kristallisationsexperimenten als $[\text{Co}(\text{fpin})(\text{MeOH})_3]$, 11, identifiziert werden (Stukturbeschreibung siehe S.96ff).

Verbindungen $(\text{HNEt}_3)_2[\text{Co}(\text{fpin})_2]$, 10a' und $(\text{BnNMe}_3)_2[\text{Co}(\text{fpin})_2]$ 10a: Die aus 1:2:4-Ansätzen mit NEt_3 bzw. $(\text{BnNMe}_3)(\text{OMe})$ als Base erhaltenen Verbindungen lassen sich an Luft ausreichend lange ohne sichtbare Degradationserscheinungen handhaben, sodass von diesen Festkörper-IR- sowie Festkörper-UV-Vis-Spektren (siehe Abbildung 2—38, S.93 bzw. Abbildung 2—39, S.94 sowie Abbildung 2—40 und Abbildung 2—41, S.94) angefertigt werden konnten, die in den nächsten Abbildungen dargestellt sind. Zudem war es möglich, durch die Applikation von NO-Gas eine Verfärbung der Feststoffe zu erhalten. Im Fall von 10a' mit NEt_3 als eingesetzter Base ergibt sich jedoch sofort nach einem erneuten Atmosphärentausch zu Argon eine vollständige Rückfärbung der Substanz zur rosa Ausgangsfarbe. Dagegen färbt sich 10a durchgehend schwarzoliv und auch bei der Entfernung der NO-Atmosphäre ist die Farbe beständiger.

In den Festkörper-UV-Vis-Spektren sind für die Präcursor-Verbindungen charakteristische Banden nachweisbar. Deutlich zu erkennen ist, dass die beiden NO-freien Verbindungen sehr ähnliche Bandenmuster aufweisen und sich optisch keinerlei Farbunterschied ergibt. Die beiden Absorptionsmaxima im sichtbaren Bereich liegen bei 427 nm und 571 nm für 10a' sowie bei 386 nm und 505 nm für 10a. Beide Verbindungen weisen eine intensive, schmale Absorptionsbande bei 254 nm bzw 245 nm auf. Zudem weisen beide Spektren intensive, aber breitere und beschulterte Absorptionsbänder im nahen Infrarot-Bereich (NIR) auf. Deren Maxima liegen für 10a' bei 1170 nm und 1483 nm, für 10a bei 1162 nm und 1362 nm. Das Spektrum des NO-haltigen Produkts weist in diesem Bereich keine solch intensiven Banden auf. Zudem ist eine Veränderung des Bandenmusters im sichtbaren Bereich zu beobachten, wo sich relativ hohe Absorptionswerte finden, die in der Summe die Dunkelfärbung erklären lassen. Das Bandenmuster mit hohen Absorptionswerten zwischen 330 nm und 380 nm sowie die beiden lokalen Maxima bei 473 nm und 578 nm lassen sich gut mit den Bandenpositionen der NO-Spezies in Lösung in Einklang bringen. Die Banden werden dort, relativ

Ergebnisse

gesehen, auch intensiver als im Präkursor-Spektrum. Ein direkter Vergleich der Maxima ist jedoch hierbei nicht möglich, da keine absolute Referenzierung erfolgt war.

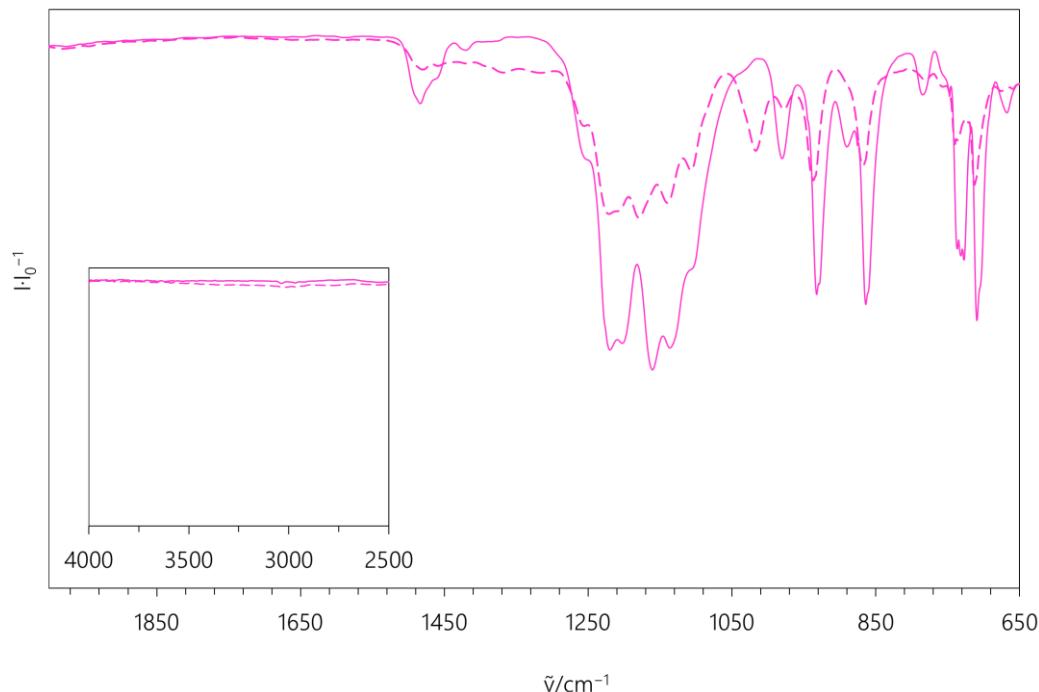


Abbildung 2—38: Festkörper-IR-Spektrum der Verbindungen 10a (—) und 10a' (---). Die Aufnahme der Spektren erfolgte bei Raumtemperatur an Luft.

Bez.	$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$:
10a	668(vw) 710(m) 727(m) 732(w) 737(w) 747(vw) 785(vw) 864(m) 876(vw) 890(vw) 932(m) 981(w) 1137(m) 1161(s) 1202(m) 1220(m) 1380(vw) 1420(vw) 1483(vw) 1976(vw) 2166(vw) 2543(vw) 2921(vw) 2967(vw) 3037(vw)
10a'	713(w) 740(vw) 780(vw) 867(w) 936(w) 978(vw) 1016(w) 1107(w) 1140(w) 1179(w) 1221(w) 1256(vw) 1316(vw) 1366(vw) 1418(vw) 1458(vw) 1479(vw) 1980(vw) 2025(vw) 2166(vw) 3009(vw)

Ergebnisse

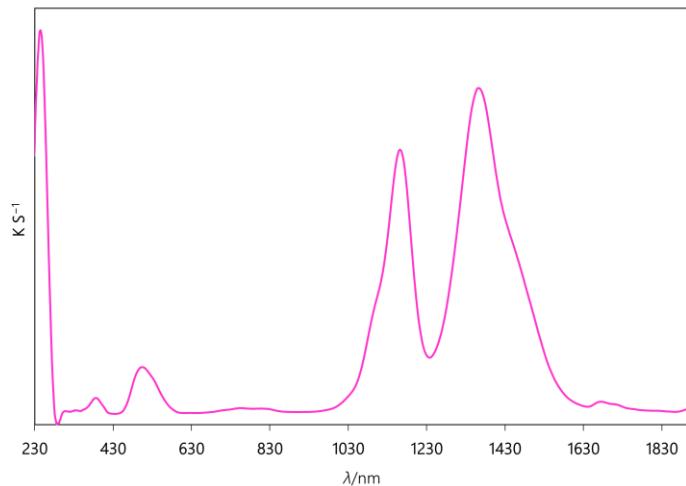


Abbildung 2—39: Festkörper-UV-Vis-Spektrum von $(\text{BnNMe}_3)_2[\text{Co}(\text{fpin})_2]$, 10a. Die Proben wurden jeweils mit Bariumsulfat als Trägersubstanz präpariert. Die Aufnahme der Spektren erfolgte bei Raumtemperatur an Luft.

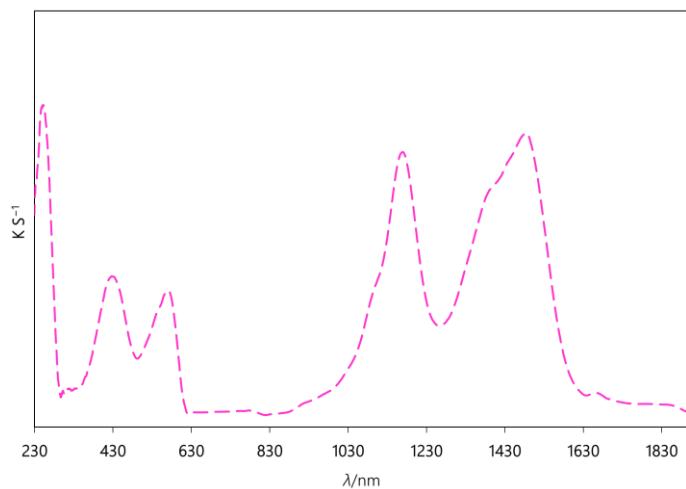


Abbildung 2—40: Festkörper-UV-Vis-Spektrum von $(\text{HNEt}_3)_2[\text{Co}(\text{fpin})_2]$, 10a'. Die Proben wurden jeweils mit Bariumsulfat als Trägersubstanz präpariert. Die Aufnahme der Spektren erfolgte bei Raumtemperatur an Luft.

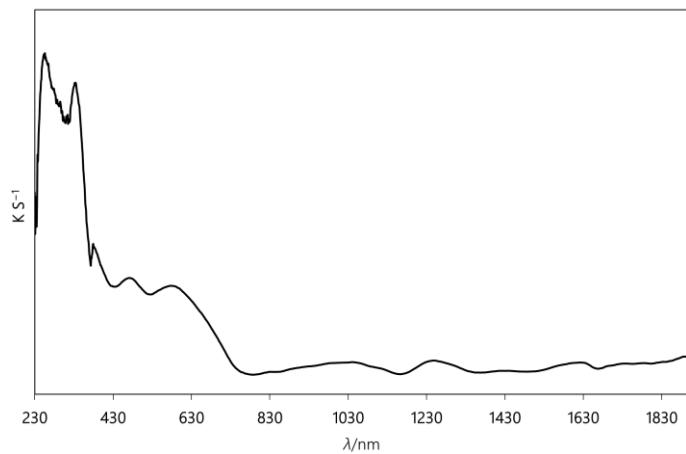


Abbildung 2—41: Festkörper-UV-Vis-Spektrum von $(\text{BnNMe}_3)_2[\text{Co}(\text{NO})(\text{fpin})_2]$, 10c. Die Proben wurden jeweils mit Bariumsulfat als Trägersubstanz präpariert. Die Aufnahme der Spektren erfolgte bei Raumtemperatur an Luft.

Ergebnisse

Im folgenden Spektrum ist die Situation vor NO-Applikation und nach Applikation auf den Feststoff 10a und das IR-Spektrum der kristallisierten Nitrosylspezies 10c abgebildet. Dabei zeigt sich wie auch im Festkörper-UV-Vis-Spektrum deutlich, dass die NO-Einleitung auf den Festkörper ebenfalls die Bildung eines Nitrosylprodukts bewirkt und sich eine ausgeprägte Schwingungsbande bei 1638 cm^{-1} manifestiert. Diese ist der kristallisierten und auch in Lösung befindlichen Spezies ähnlich. Dennoch können Restbanden der Eduktverbindung bei zum Beispiel 1220 cm^{-1} sowie eher gemittelte Bandenpositionen erkannt werden, sodass von einem Nebeneinander von Vorläufer- und Nitrosylspezies ausgegangen werden kann.

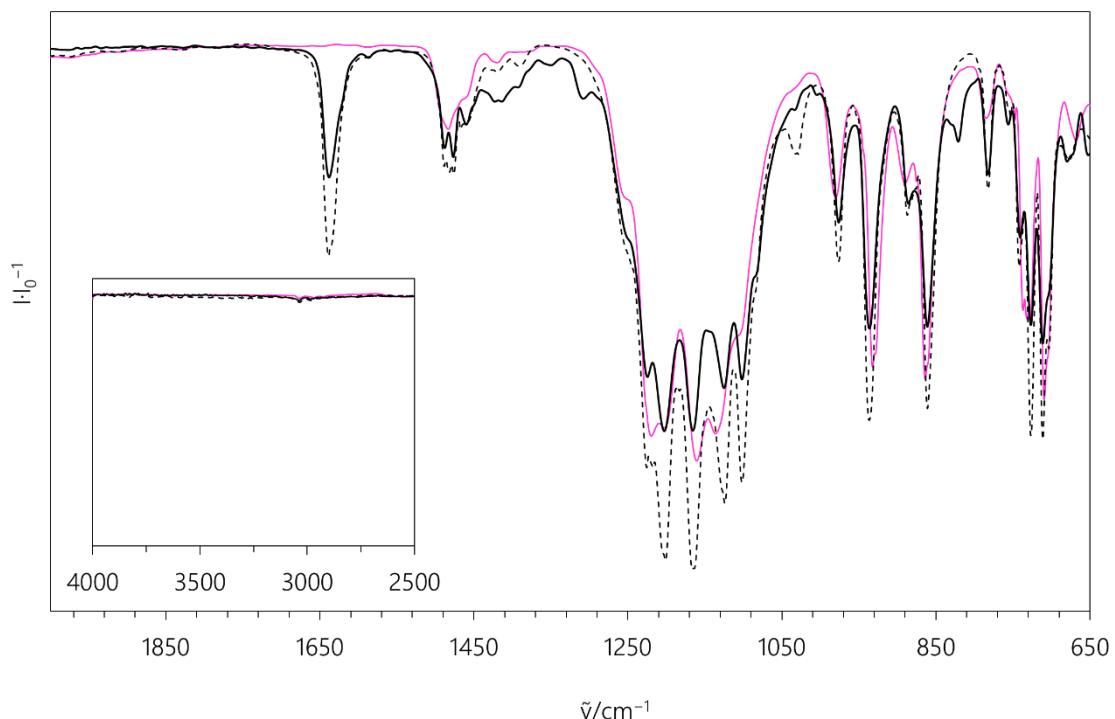


Abbildung 2—42: Festkörper-IR-Spektren der Verbindung 10a vor (-) und nach der Applikation von NO-Gas (---) sowie von 10c (-).

Bez.	$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$:
10a	668(vw) 710(m) 727(m) 732(w) 737(w) 747(vw) 785(vw) 864(m) 876(vw) 890(vw) 932(m) 981(w) 1137(m) 1161(s) 1202(m) 1220(m) 1380(vw) 1420(vw) 1483(vw) 1976(vw) 2166(vw) 2543(vw) 2921(vw) 2967(vw) 3037(vw)
10c	680(vw) 712(m) 727(m) 741(w) 756(vw) 782(vw) 821(vw) 861(m) 886(w) 936(m) 977(w) 1006(vw) 1035(vw) 1102(m) 1125(m) 1166(m) 1202(m) 1225(m) 1308(vw) 1350(vw) 1390(vw) 1423(vw) 1460(vw) 1477(vw) 1488(vw) 1587(vw) 1638(vw) 2220(vw) 2984(vw) 3038(vw)
10a+NO	680(vw) 712(m) 726(m) 741(w) 756(vw) 782(w) 861(m) 886(w) 936(m) 977(w) 1031(vw) 1102(s) 1125(s) 1165(s) 1202(s) 1225(s) 1390(vw) 1415(vw) 1459(vw) 1476(vw) 1488(vw) 1584(vw) 1638(w) 2361(vw) 3038(vw)

2.1.4 Kristallisationsexperimente zur Identifizierung der auftretenden Komplexspezies aus Cobalt(II) und einem bzw. zwei Äquivalenten fpin

Kristallisation und Strukturanalyse der Verbindung [Co(fpin)(MeOH)₃], 11b: Um die Existenz und Art der Co(fpin)-Spezies nachzuweisen, wurden in der Folge Kristallisationsexperimente durchgeführt. Nach dem DMSO/SDG-Verfahren oder über gelindes Einengen bis zur ersten Feststoffbildung und anschließender Kühlung des Ansatzes können aus methanolischer Lösung schließlich blass-rosafarbene, dünne Kristallnadeln der Verbindung Co[(MeOH)₃(fpin)], 11, erhalten werden. Die Verbindung kristallisiert im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe *P**1*. Die asymmetrische Einheit wird durch zwei kristallographisch unabhängige Formeleinheiten gebildet. Insgesamt ergeben sich vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Detaillierte Informationen zu Messparametern und zur Strukturlösung sind dem kristallographischen Anhang (siehe 6.2 S.376ff) zu entnehmen. Die untenstehende Abbildung 2—43 zeigt die Molekülstruktur der Verbindung. In der nebenstehenden Tabelle finden sich ausgewählte Strukturparameter des Moleküls sowie der CShM-Wert, der eine Aussage zur Übereinstimmung des vorliegenden mit idealen Koordinationspolyedern für eine Fünffachkoordination angibt.

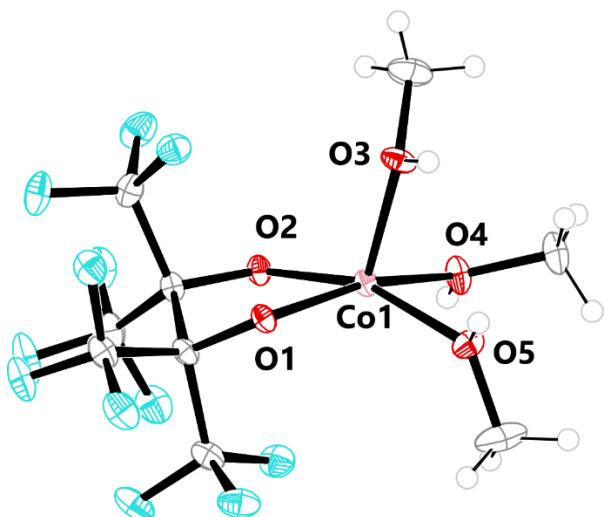


Abbildung 2—43: Molekülstruktur der Verbindung 11b. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren Rauminhalte mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tabelle 2-18: Ausgewählte Strukturparameter der Verbindung 11b.

Parameter	Wert
d(Co—O1)	202.5(1) pm
d(Co—O2)	196.4(1) pm
d(Co—O3)	205.7(1) pm
d(Co—O4)	200.9(1) pm
d(Co—O5)	206.3(1) pm
∠(O1-Co1-O2)	82.4(1)°
∠(O4-Co1-O5)	88.9(1)°
∠(O2-Co1-O3)	112.9(1)°
∠(O1-Co1-O5)	92.3(1)°
CShM (SPY-5)	1.153
CShM (TBPY-5)	5.519

Ergebnisse

Das Cobalt-Zentralatom ist mit einem CShM-Wert von 1.153 leicht verzerrt quadratisch-pyramidal von einem fpin-Chelat und drei Methanol-Sauerstoffatomen koordiniert, wobei sich eines der Methanolsauerstoffatome, O₃, in der axialen Position des Koordinationspolyeders befindet und die restlichen Sauerstoffliganden die Ecken der Grundfläche bilden. Betrachtet man die aus zwei Formeleinheiten bestehende asymmetrische Einheit, so wird die Rolle der in der Grundfläche koordinierenden Methanolmoleküle ersichtlich. Diese bilden wechselseitig zu Sauerstoffatomen des fpin-Liganden Wasserstoffbrückenbindungen mit einer Länge von ca. 185 pm bzw. 187 pm aus, wie in der folgenden Abbildung erkannt werden kann.

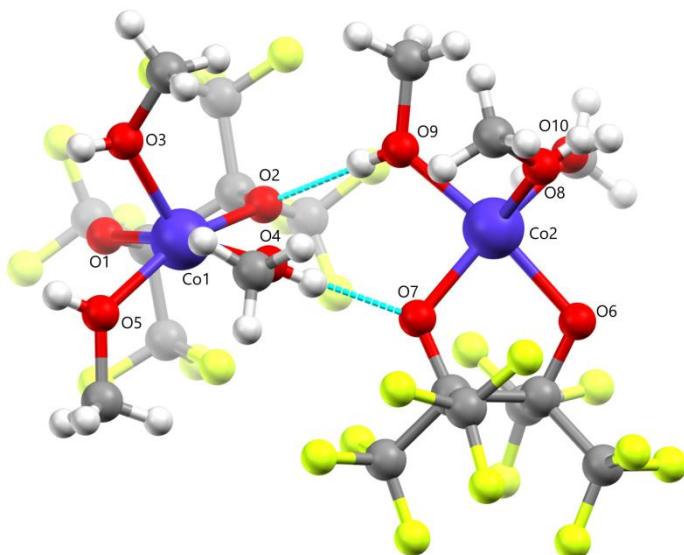


Abbildung 2—44: Darstellung der asymmetrischen Einheit in Kristallen der Verbindung 11b. Die türkisen Linien verdeutlichen die ausgebildeten Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den zwei Komplexmolekülen der asymmetrischen Einheit. Die Atomabstände d im zweiten Komplexmolekül betragen in pm: Co₂—O₆ 202.32(13), Co₂—O₇ 196.97(13), Co₂—O₈ 206.24(15), Co₂—O₉ 200.81(14), Co₂—O₁₀ 206.76(14). Die Bindungswinkel \angle in ° betragen: O₆—Co₂—O₇ 82.13(05), O₉—Co₂—O₁₀ 88.75(06), O₆—Co₂—O₈ 95.26(05), O₇—Co₂—O₉ 92.84(06). Der CShM-Wert für den Vergleich mit einer idealen quadratischen Pyramide beträgt 1.154.

Diese Einheit bildet den Ausschnitt eines die Struktur bestimmenden Motivs. So setzt sich zu den jeweils nächsten Nachbarmolekülen ein ähnlich geartetes Wasserstoffbrückenbindungsnetzwerk fort, das sich jedoch in seiner Form und den überbrückten Distanzen etwas unterscheidet. Der H—O-Abstand beträgt dort zwischen 194 pm und 203 pm. Das Motiv erinnert entfernt an ein Cuban-Gerüst. Dies kann in Abbildung 2—46, S.98, erkannt werden, in der die sich abwechselnden intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungs motive dargestellt und – der Übersichtlichkeit halber – die CF₃-Substituenten sowie unbeteiligte Wasserstoffatome nicht dargestellt sind. Es zeigt sich, dass auch der axiale Methanolligand am Brückenbindungssystem beteiligt ist. Dies bietet eine

Ergebnisse

Erklärung für die leichte Neigung des O₃ bzw. O₈ heraus aus einer idealen axialen Position hin zu den nächsten Brückenakzeptor-Atomen. Die Einheiten der über Wasserstoffbrückenbindungen verknüpften Komplexmoleküle sind gegenseitig über Dispersionswechselwirkungen verbunden.

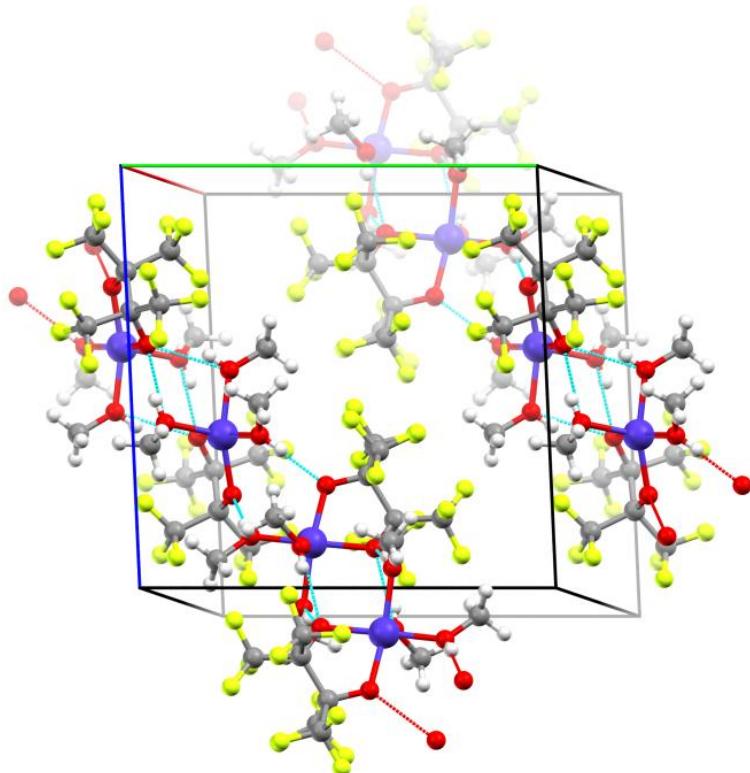


Abbildung 2—45: Erweiterte Elementarzelle in Kristallen der Verbindung 11a mit Blickrichtung senkrecht auf die (011)-Ebene. Die türkisen bzw. roten Linien kennzeichnen Wasserstoffbrückenbindungskontakte zwischen Molekülen. Die blaue Achse stellt c dar, die grüne b und die rote repräsentiert a.

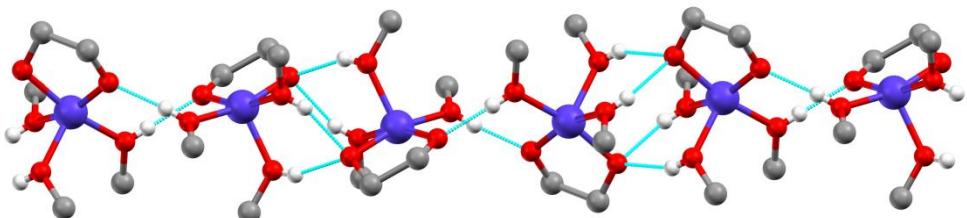


Abbildung 2—46: Darstellung der beiden Wasserstoffbrückenbindungs motive zwischen Komplexmolekülen in Kristallen der Verbindung 11a, wobei die Trifluormethylsubstituenten und sämtliche nicht an H–O-Kontakten beteiligten Wasserstoffatome nicht dargestellt sind. Die türkisen Linien deuten die Wasserstoffbrückenbindungen an.

Insgesamt lässt sich feststellen, dass die protische Natur des Lösungsmittels Methanol respektive seine Funktion als Ligand für die Strukturausbildung eine entscheidende Rolle spielt und erwartet werden kann, dass sich in ähnlichen protischen Lösungsmitteln ähnliche Komplexe ausbilden und dass in aprotischen Medien andersartige Komplexe in Erscheinung treten sollten. Zudem darf die

Ergebnisse

Vermutung geäußert werden, dass sich auch über die Sauerstoffatome des fpin-Liganden verbrückte, mehrkernige Komplexe ausbilden könnten, wenn die übrigen Liganden bzw. das Lösungsmittel aprotischer Natur ist.

Kristallisation und Strukturanalyse der Verbindung $(\text{BnNMe}_3)_2[\text{Co}(\text{fpin})_2]$, 10a: Violette Blöcke der Verbindung 10a, $(\text{BnNMe}_3)_2[\text{Co}(\text{fpin})_2]$, können gezielt sowohl mithilfe des DMSO/SDG-Verfahrens, als auch über vorsichtiges Eingehen einer methanolischen Lösung von 10a im Vakuum erhalten werden. Die Verbindung ist wenig stabil an Luft und verfärbt sich rasch braun.

Verbindung 10a kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe C2/c. Es befinden sich vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Detaillierte Informationen zu Messparametern und zur Strukturlösung sind dem kristallographischen Anhang zu entnehmen. Die folgende Abbildung zeigt die Struktur des Bis(perfluorpinakolato)-Anions in der Verbindung.

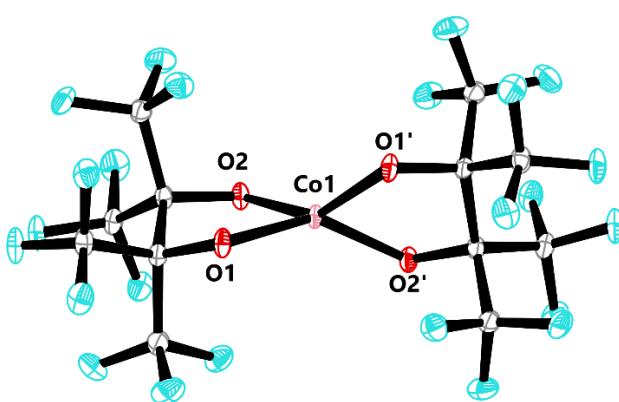


Abbildung 2–47: Struktur des Anions der Verbindung 10a in ORTEP-Darstellung. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren Rauminhalte mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tabelle 2-19: Ausgewählte Strukturparameter der Verbindung 10a.

Parameter	Wert
d(Co–O1)	195.5(1) pm
d(Co–O2)	195.9(1) pm
∠(O1–Co1–O2)	85.2(1)°
∠(O1–Co1–O2')	144.4(1)°
∠(O1–Co1–O1')	105.6(1) pm
∠(O2–Co1–O1')	144.4(1)°
∠(O2–Co1–O2')	105.7(1)°
CShM (SP-4)	6.290
CShM (T-4)	14.086

Das Cobalt-Zentralatom ist von den beiden fpin-Liganden koordiniert, wobei der CShM-Wert weder eine Übereinstimmung mit SP-4 noch mit T-4 ausdrückt. Die Co–O-Abstände bewegen sich im unteren Bereich literaturbekannter Werte für hs-Cobalt(II)-Komplexe. Es sollte sich demnach auch im Festkörper um eine Quartettspezies handeln.

Die $(\text{BnNMe}_3)^+$ -Kationen lassen in dieser Struktur H–O-Kontakte zwischen den Wasserstoffatomen der Trimethylamin-Gruppen und den Sauerstoffatomen des fpin-Liganden zu. Dabei beträgt der H–O-Abstand 254 pm bei einfachem Kontakt (ein H–O-Kontakt pro O) und 264 pm bei doppeltem Kontakt. In der folgenden Abbildung ist ein entsprechender Strukturausschnitt dargestellt.

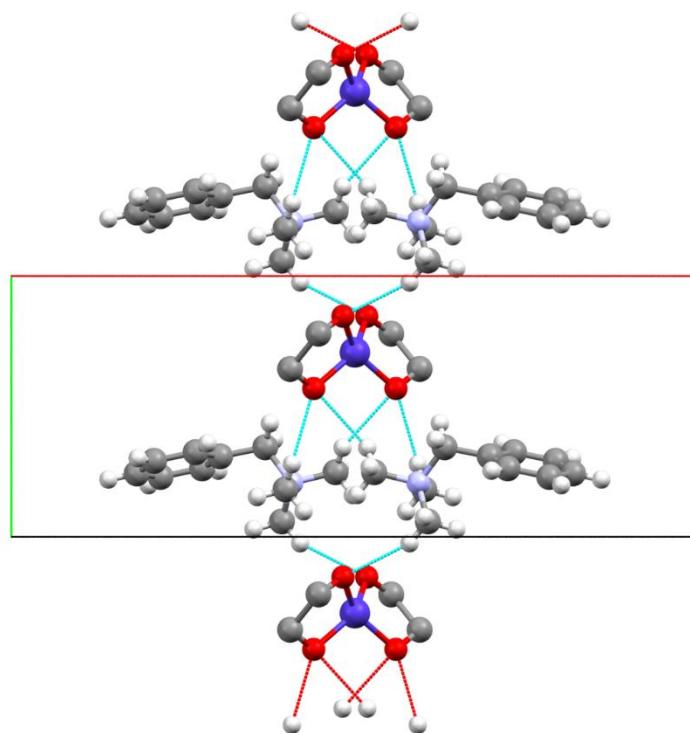


Abbildung 2—48: Darstellung des Wasserstoffbrückenmotivs zwischen Komplexmolekülen in Kristallen der Verbindung 10a, wobei die Trifluormethylsubstituenten nicht dargestellt sind. Die türkisen und roten Linien deuten die kürzesten Abstände zwischen zu benachbarten Molekülen gehörenden Atomen an. Zentral sind die Doppelkontakte zu sehen. Die grüne Achse stellt b dar und die rote repräsentiert a.

Die unpolaren Anteile der Komplexmoleküle fügen sich passend in das Gesamtgefüge ein. So zeigen jeweils die Benzyl-Reste und die fpin-Liganden benachbarter Moleküle zueinander und stärken den Zusammenhalt im Kristall durch entsprechende Dispersionswechselwirkungen. Dies ist in der folgenden Abbildung nochmals dargestellt. Wie bei 11b darf ein entscheidender Einfluss des Lösungsmittels und die Ausbildung anderer Spezies in aprotischen Lösungsmitteln vermutet werden. Zudem darf die Vermutung geäußert werden, dass sich auch über die Sauerstoffatome des fpin-Liganden verbrückte, mehrkernige Komplexe ausbilden könnten, wenn die übrigen Liganden bzw. das Lösungsmittel aprotischer Natur ist.

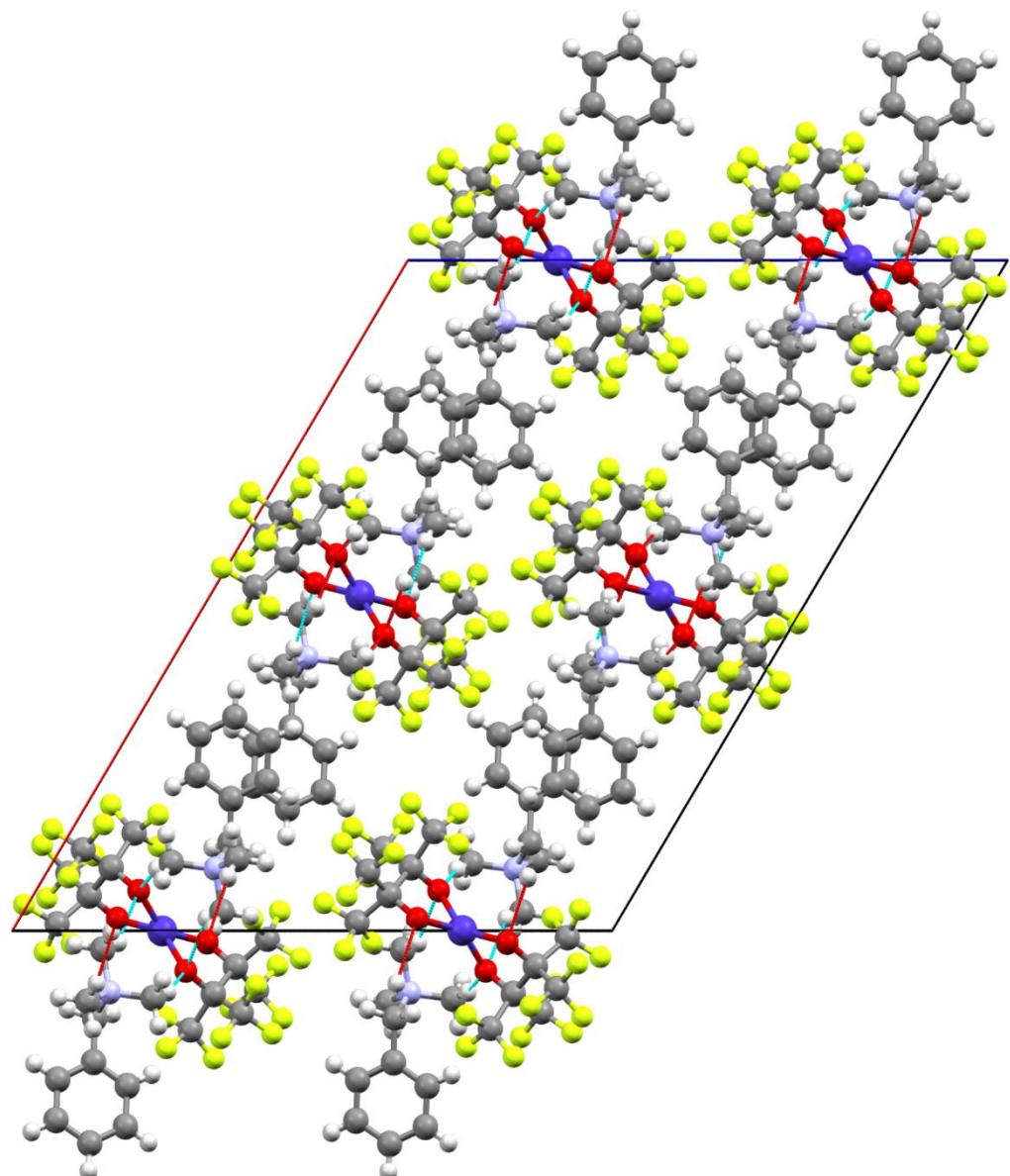


Abbildung 2—49: Erweiterte Elementarzelle in Kristallen der Verbindung 10a mit Blickrichtung entlang [010]. Die türkisen bzw. roten Linien kennzeichnen Wasserstoffbrückenbindungskontakte zwischen Molekülen. Die blaue Achse stellt c dar und die rote repräsentiert a.

Ergebnisse

Kristallisation und Strukturanalyse der Verbindung $(\text{BnNMe}_3)_2[\text{Co}(\text{fpi})_2(\text{NO})]$, 10c: Schwarzolivgrüne Plättchen der Verbindung 10c, $(\text{BnNMe}_3)_2[\text{Co}(\text{fpi})_2(\text{NO})]$, können gezielt mithilfe des DMSO/SDG-Verfahrens aus einer methanolischen Lösung von 10a mit anschliender NO-Applikation erhalten werden. Die Verbindung ist wenig stabil, wenn die NO-Atmosphäre entfernt wird. Aber auch unter NO-Atmosphäre findet die in den in-situ-IR-Untersuchungen sichtbare, Folgereaktion zu Dinitrosyl-Spezies ein.

Verbindung 10c kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/c$. Es befinden sich vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Detaillierte Informationen zu Messparametern und zur Strukturlösung sind dem kristallographischen Anhang zu entnehmen. Die folgende Abbildung zeigt die Molekülstruktur eines Komplexmoleküls in der Elementarzelle. In der nebenstehenden Tabelle finden sich ausgewählte Strukturparameter des Moleküls.

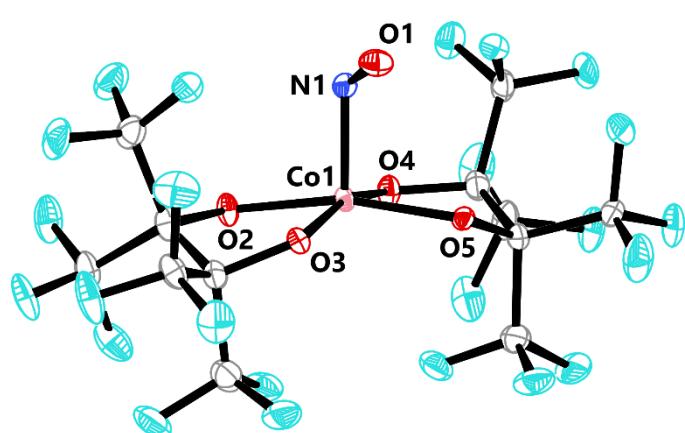


Abbildung 2—50: Molekülstruktur der Hauptkomponente des $[\text{Co}(\text{fpi})_2(\text{NO})]^{2-}$ -Anions (Anteil von 0.81) in Kristallen der Verbindung 10c. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren Rauminhalte mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tabelle 2-20: Ausgewählte Strukturparameter der Verbindung 10c.

Parameter	Wert
d(Co—N1)	179.3(2) pm
d(Co—O2)	189.9(2) pm
d(Co—O3)	190.4(3) pm
d(Co—O4)	189.8(3) pm
d(Co—O5)	190.1(2) pm
d(N1—O1)	118.5(3) pm
$\angle(\text{Co1-N1-O1})$	120.6(2) $^\circ$
$\angle(\text{O2-Co1-O3})$	84.7(1) $^\circ$
$\angle(\text{O2-Co1-O4})$	92.0(1) $^\circ$
$\angle(\text{O4-Co1-O5})$	84.9(1) $^\circ$
$\angle(\text{O3-Co1-O5})$	94.4(1) $^\circ$
CShM (SPY-5)	0.804
CShM (TBPY-5)	6.111

Das Cobalt-Zentralatom ist mit seinem CShM-Wert von 0.804 als annähernd perfekt quadratisch-pyramidal von zwei fpi-Chelaten sowie dem Stickstoffatom des NO-Liganden koordiniert, wobei dieses die apikale Position besetzt und die restlichen Sauerstoffliganden die Ecken der Grundfläche bilden. Die Co—N-Abstände sowie die Co—O-Abstände bewegen sich im Bereich literaturbekannter Werte für hs-Cobalt(II)-Komplexe. Es sollte sich demnach um eine Singuletspezies handeln. Beträgt man den unten dargestellten Strukturausschnitt sowie den nächsten danach folgenden erweiterten Strukturausschnitt, so können die stabilisierenden kürzesten Kontakte zwischen den Aminomethylwasserstoffatomen der $(\text{BnNMe}_3)^+$ -Kationen und den Sauerstoffatomen von fpi und NO-

Ergebnisse

Moleköl erkannt werden. Die H–O-Abstände liegen dabei im Bereich zwischen 245 pm und 270 pm.

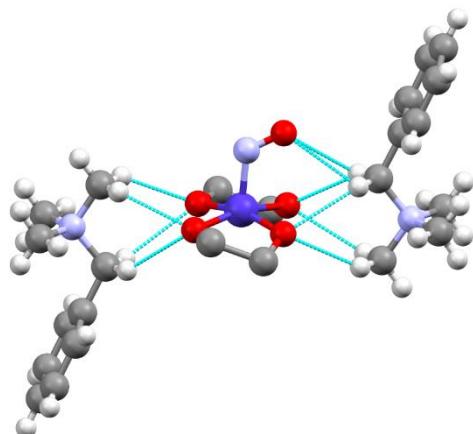


Abbildung 2—52: Darstellung der kürzesten Abstände zwischen Anion und Kation, respektive den $(\text{BnNMe}_3)^+$ -Kationen und den Sauerstoffsubstituenten des fpin-Liganden, angedeutet mit türkis gestrichelten Linien.

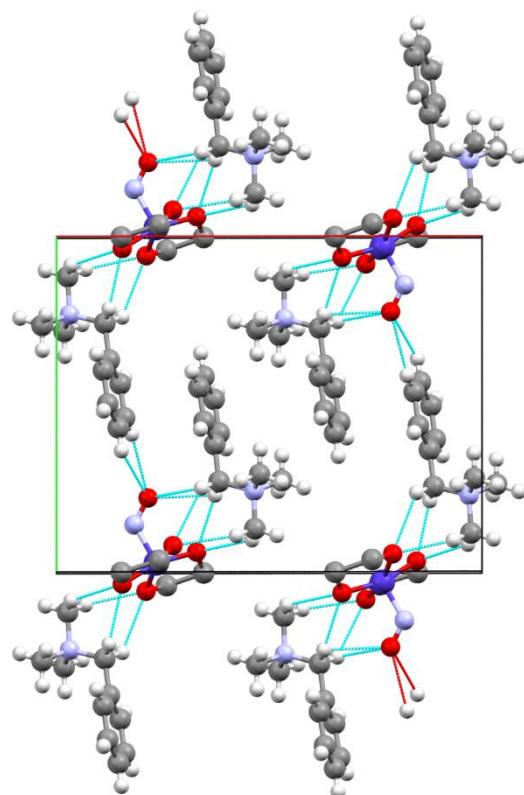


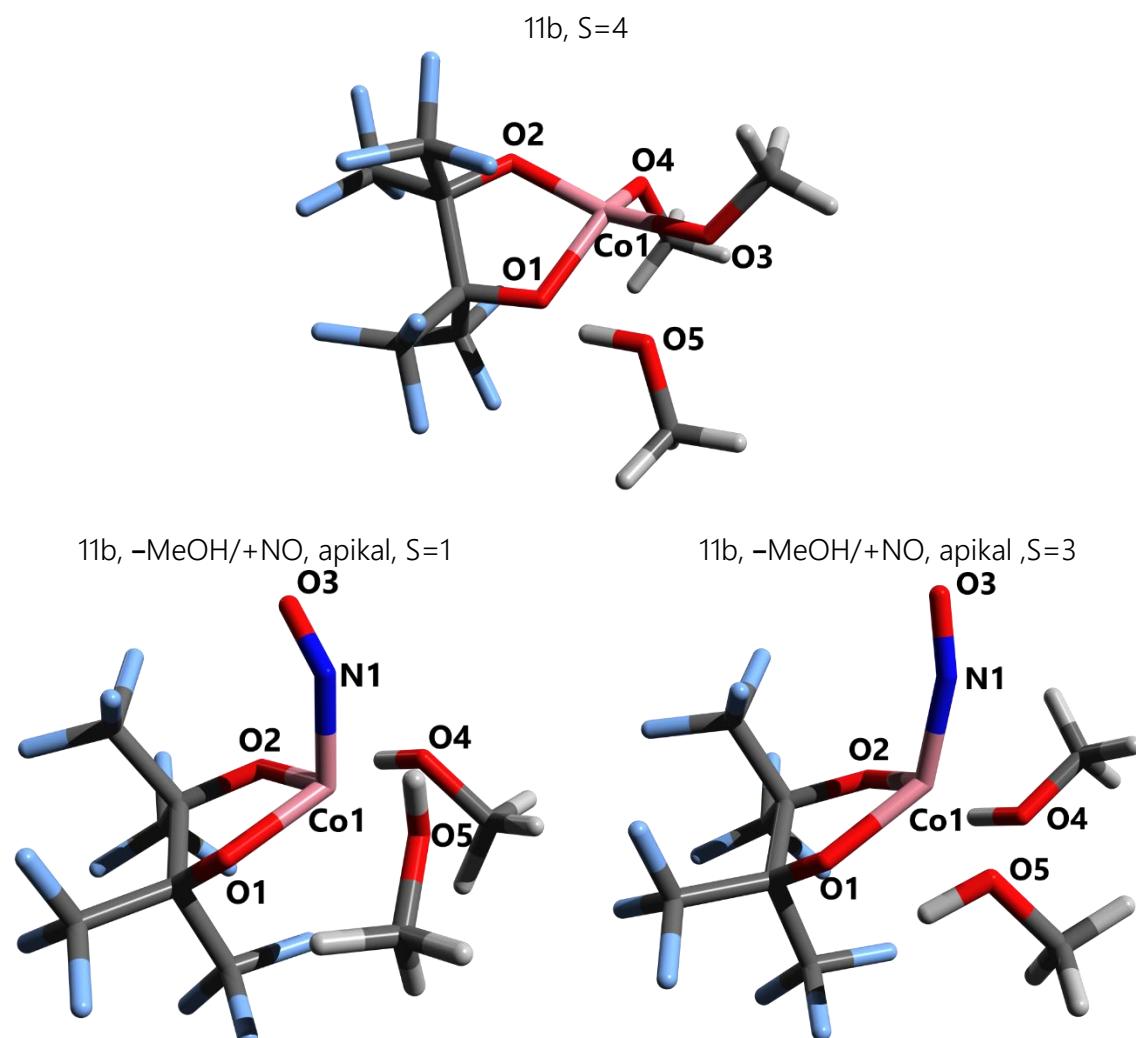
Abbildung 2—51: Darstellung eines Strukturausschnitts von 10c zur Verdeutlichung des Strukturmotivs, angedeutet durch die türkis gestrichelten Linien, mit Blickrichtung entlang [001]. Die grüne Achse stellt b dar, die rote Achse repräsentiert a.

Ergebnisse

2.1.5 DFT-Untersuchen an kristallisierten und vermuteten Spezies

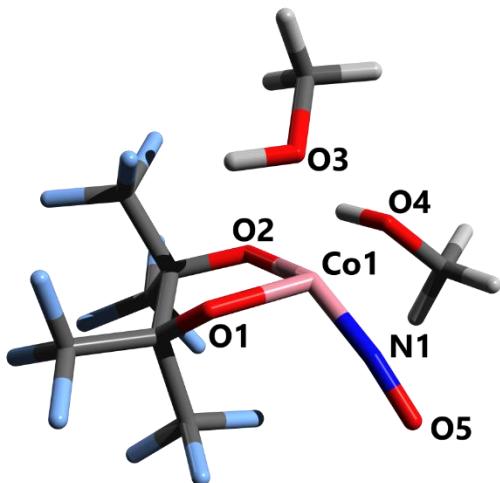
2.1.5.1 Rechnungen an hypothetischen NO-Derivaten von 11b

Stukturoptimierung und Frequenzanalyse für 11b sowie NO-Derivate von 11b: In der folgenden Abbildung sind die Ergebnisse der Stukturoptimierungen ausgehend von den Kristallstrukturdaten für die Molekülstruktur von 11b dargestellt, in der ein Methanolligand gegen NO getauscht wurde und die Optimierungen für verschiedene Spinzustände und Substitutionspositionen berechnet wurden.



Ergebnisse

11b, -MeOH/+NO, äquatorial, S=1



11b, -MeOH/+NO, äquatorial, S=3

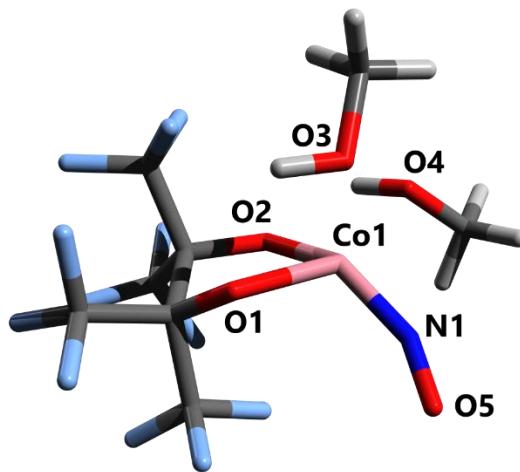


Abbildung 2—53: Optische Ausgabe der Ergebnisse der Strukturoptimierungen für die Verbindung 11b sowie hypothetischer NO-Derivate unter der Annahme unterschiedlicher Spinzustände.

Die nachfolgende Tabelle fasst ausgewählte berechnete Atomabstände und Bindungswinkel für die Molekülstruktur von 11b und der hypothetischen NO-Derivate mit den Kristallstrukturdaten zusammen.

Tabelle 2-21: Ergebnisse der Strukturoptimierungsrechnung für 11b und abgeleitete NO-Derivate ausgehend von entsprechenden Kristallstrukturdaten. Funktional-Basisatzkombination bp86/def2-TZVP.

Parameter	vv055	11b	11b(NO _{ap})	11b(NO _{ap})	11b(NO _{äq})	11b(NO _{äq})
	11b	S=4	S=1	S=3	S=1	S=3
d(Co—O1) /pm	202.5	193.1	183.5	189.6	184.6	192.8
d(Co—O2) /pm	196.4	187.5	184.7	192.1	188.8	188.8
d(Co—O4) /pm	200.9	208.6	200.9	216.3	200.3	223.0
d(Co—O5) /pm	206.2	336.0	204.7	219.8	—	—
d(Co—O3) /pm	205.7	198.7	—	—	227.0	209.9
d(Co—N1) /pm	—	—	175.7	167.6	163.4	168.0
d(N1—O3/5) /pm	—	—	117.5	116.1	116.4	116.2
∠(Co1-N1-O3/5) /°	—	—	126.5	160.5	165.0	155.5
CShM (SPY-5)	1.153	20.139	1.616	1.654	3.854	4.121
CShM (TBPY-5)	5.519	23.284	4.723	3.491	1.472	2.368
d((O1)C—C(O2)) /pm	164.3	166.5	161.6	164.7	162.7	165.2
̅(NO)/cm ⁻¹	—	—	1719	1848	1848	1834

Dabei zeigt sich, dass die Molekülstruktur von 11b mithilfe der gewählten Funktional/Basisatz-Kombination nur unzureichend abgebildet werden kann. Die Atomabstände zwischen dem Cobalt-Zentralion und O1, O2 und O4 werden deutlich zu lang, der Abstand zu O3 deutlich zu kurz

Ergebnisse

berechnet. Einer der in der Kristallstruktur eher äquatorial befindlichen Methanolliganden verliert die Verbindung zum Cobalt-Zentrum und wandert auf eine durch Wasserstoffbrücken stabilisierte Außenposition nunmehr mit einem Co1–O5-Abstand von 336 pm. Die CC-Brücke des fpin-Liganden wird dagegen nur geringfügig zu lang berechnet. Insgesamt wird das Koordinationspolyeder keiner Fünffachkoordination mehr gerecht.

Ersetzt man einen der Methanolliganden gegen NO, so lassen sich für die denkbaren Singulett- bzw. Triplet-Zustände ausgehend von NO in apikaler oder äquatorialer Position berechnen. Im Vergleich zwischen Singulett- und Triplet-Varianten kann erkannt werden, dass die Co1–N-Bindungslänge von 175.7 pm um 7–8 pm, respektive 12.3 pm verkürzt berechnet wird. Eine ähnliche Tendenz gilt für die N1–O3/5-Bindung. Diese wird für die beiden Triplet-Varianten sowie für die Singulett-Variante mit äquatorialem NO um etwa 1 pm kürzer berechnet als die Singulettvariante mit apikalem NO (117.5 pm). Bei der Betrachtung der Rechenergebnisse zur Länge der CC-Brücke im fpin-Liganden ergibt sich ähnliches. Dort findet sich die Brücke bei der Singulettvariante mit apikalem NO am kürzesten (161.6 pm) in der Tripletvariante mit äquatorialem NO am längsten (165.2 pm). Im Neigungswinkel des NO-Liganden bezüglich der Co1–N-Achse ergeben sich manifeste Unterschiede zwischen der Singulett- und der Triplet-Variante. In der Singulett-Variante mit NO in apikaler Position ergibt sich ein Winkel von 126.5°, wohingegen die Singulett-Variante mit NO in äquatorialer Position einen Winkel von 165.0° ergibt. Die Triplet-Varianten, ob NO in apikaler oder äquatorialer Position, zeigen für die NO-Neigung nur eine Differenz von 5°, wobei die Absolutwerte mit 160.5° und 155.5° in der Nähe der äquatorialen Singulett-Variante liegen. Betrachtet man weiter die zugehörigen NO-Valenzschwingungs frequenzen, so entspricht einem höheren Neigungswinkel auch eine zu höhereren Wellenzahlen berechnete Frequenz. Zudem zeigt sich, dass die Varianten mit äquatorialem NO eher einer trigonal-bipyramidalen Koordinationsfigur nahekommen, wohingegen die apikalen Varianten, eher der quadratischen Pyramide entsprechen. Im direkten Vergleich der CShM-Werte zeigt sich für das Triplet eine vergrößerte Übereinstimmung mit einer trigonal-bipyramidalen Anordnung als bei der zugehörigen Singulett-Variante.

Ergebnisse

2.1.5.2 Strukturoptimierung für das Anion von 10b

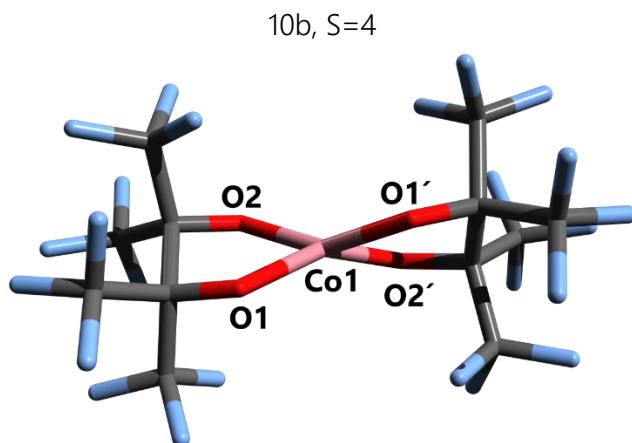


Abbildung 2—54: Optische Ausgabe der Ergebnisse der Strukturoptimierungen für das Anion in der Verbindung 10b.

Die nachfolgende Tabelle fasst ausgewählte berechnete Atomabstände und Bindungswinkel für die Molekülstruktur des Anions der Verbindung 10b im Vergleich mit den Kristallstrukturdaten zusammen. Dabei zeigt sich, dass der Atomabstand zwischen dem Cobalt-Zentralion und den Sauerstoffatomen des fpin-Liganden in guter Übereinstimmung berechnet werden. Die CC-Brücke des fpin-Liganden wird dagegen deutlich zu lang berechnet. Betrachtet man die CShM-Werte, so ergibt sich bei der Berechnung im Vergleich mit den Kristallstrukturdaten eine stärkere Annäherung an die quadratisch-planare Koordination.

Tabelle 2-22: Ergebnisse der Strukturoptimierungsrechnung für 10b, ausgehend von entsprechenden Kristallstrukturdaten. Funktional-Basisatzkombination bp86/def2-TZVP.

Parameter	uv701	10b
	10b	S=4
d(Co—O1) /pm	195.5	196.5
d(Co—O2) /pm	195.9	196.5
d(Co—O1') /pm	195.5	196.6
d(Co—O2') /pm	195.9	196.5
CShM (SP-4)	10.221	6.290
CShM (T-4)	9.718	14.086
d((O1)C—C(O2)) /pm	165.8	171.9

Ergebnisse

2.1.5.3 Rechnungen an 10c

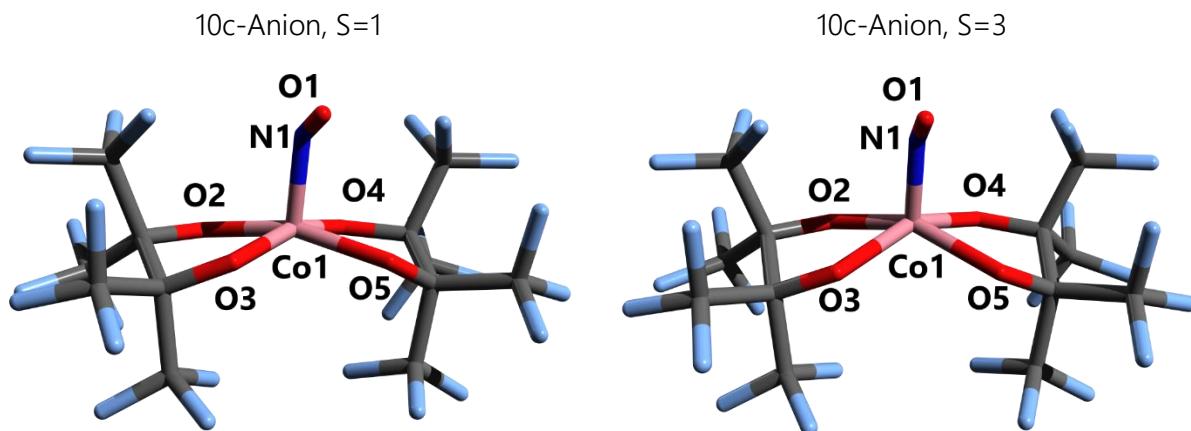


Abbildung 2—55: Optische Ausgabe der Ergebnisse der Strukturoptimierungen für das Anion der Verbindung 10c unter der Annahme unterschiedlicher Spinzustände.

Strukturoptimierung und Frequenzanalyse für die Anionenstruktur aus 10c: Die nachfolgende Tabelle fasst ausgewählte berechnete Atomabstände und Bindungswinkel für die Molekülstruktur des Anions in 10c im Vergleich mit den Kristallstrukturdaten zusammen.

Tabelle 2-23: Ergebnisse der Strukturoptimierungsrechnung für die fpin₂-Spezies ausgehend von entsprechenden Kristallstrukturdaten. Funktional-Basisatzkombination bp86/def2-TZVP.

Parameter	uv673	10c-Anion	10c-Anion
	10c	S=1	S=3
d(Co—N1) /pm	179.2	175.2	173.2
d(Co—O2) /pm	189.9	191.7	199.7
d(Co—O3) /pm	190.4	192.7	200.9
d(Co—O4) /pm	189.8	191.9	200.2
d(Co—O5) /pm	190.0	192.4	200.2
d(N1—O1) /pm	118.4	119.0	118.0
∠(Co1-N1—O1) /°	120.7	122.1	133.2
CShM (SPY-5)	0.670	0.886	0.952
CShM (TBPY-5)	5.931	6.121	6.089
d((O2)C—C(O3)) /pm	161.7	166.1	171.9
̅(NO)/cm ^{−1}	1637	1626	1697

Dabei zeigt sich, dass der Atomabstand zwischen dem Cobalt-Zentralion und dem Stickstoffatom N1 des NO-Liganden für den erwarteten Singulett-Zustand etwas zu kurz berechnet wird. Die Co—O-Abstände zum fpin-Liganden werden ebenfalls etwas zu lang berechnet. Die CC-Brücke des fpin-Liganden zeigt die stärkste Abweichung nach oben, und wird bei der Singulett-Variante um 4.4 pm zu lang berechnet. Die NO-Valenzschwingungsfrequenz wird mit 1626 cm^{−1} um lediglich 11 cm^{−1} hin zu niedrigeren Wellenzahlen berechnet, wobei der Co1—N—O-Winkel gut getroffen wird.

Ergebnisse

Insgesamt wird das Koordinationspolyeder einer quadratischen Pyramide in ähnlicher Weise wie in den Kristallstrukturdaten getroffen. Auch die Differenz zur trigonalen Bipyramide zeigt sich ähnlich.

Der Vergleich mit der Triplet-Variante weist Parallelen zu diesen Abweichungen auf. Auch hier ist der Atomabstand zwischen dem Cobalt-Zentralion und den Sauerstoffatomen des fpin-Liganden deutlich um etwa 10 pm verlängert. Dagegen zeigt sich der Co–N1-Abstand um 6 pm kürzer, der N1–O1-Abstand ebenfalls etwas verkürzt. Es kann eine leichte Veränderung der Koordinationsphäre erkannt werden, wobei sich der Neigungswinkel des NO-Liganden auf 133.2° verstumpft und das Cobalt-Zentralion aus der gedachten Grundfläche herausgehoben erscheint. Dennoch lässt sich das Koordinationspolyeder als angenäherte quadratische Pyramide beschreiben. Die OCCO-Brücke zeigt sich im Vergleich zur Singulett-Rechnung nochmals deutlich verlängert. Die NO-Valenzschwingungsfrequenz wird zu 1697 cm^{-1} berechnet.

Grenzorbital-Schema: Das Grenzorbitaldiagramm in der folgenden Abbildung lässt erkennen, dass die Co–NO-Bindung als Mischung aus π - und σ -Bindungsanteilen interpretiert werden kann. Die Orbitalüberlappungen beim Orbital 178 zeigen deutlich die konstruktive Interferenz zwischen dem d_{xz} -Orbital des Cobalt-Atoms und einem $\pi^*(\text{NO})$ -Orbital, wobei diese bezüglich der Elektronenverteilung zwischen Co und N als eher kovalent angesehen werden kann und π -Charakter besitzt. Bei Orbital 179 liegt eine weitere konstruktive Interferenz vor, wobei die Bindung hier σ -Charakter aufweist. Das Orbitale 180 spiegelt ebenfall einen σ -Bindungsanteil zwischen dem d_{xy} -Orbital und einem $\pi^*(\text{NO})$ -Orbital wider. Das Orbital 181 tut dies in gleicher Weise, erscheint jedoch mehr Cobalt-zentriert. Das Orbital 182 bildet das LUMO und besitzt überwiegend Cobalt- und Chelatligandcharakter. Interessanterweise finden sich die relativen Energien der Orbitale im positiven Wertebereich, was für besetzte Orbitale seltsam anmutet.

Ergebnisse

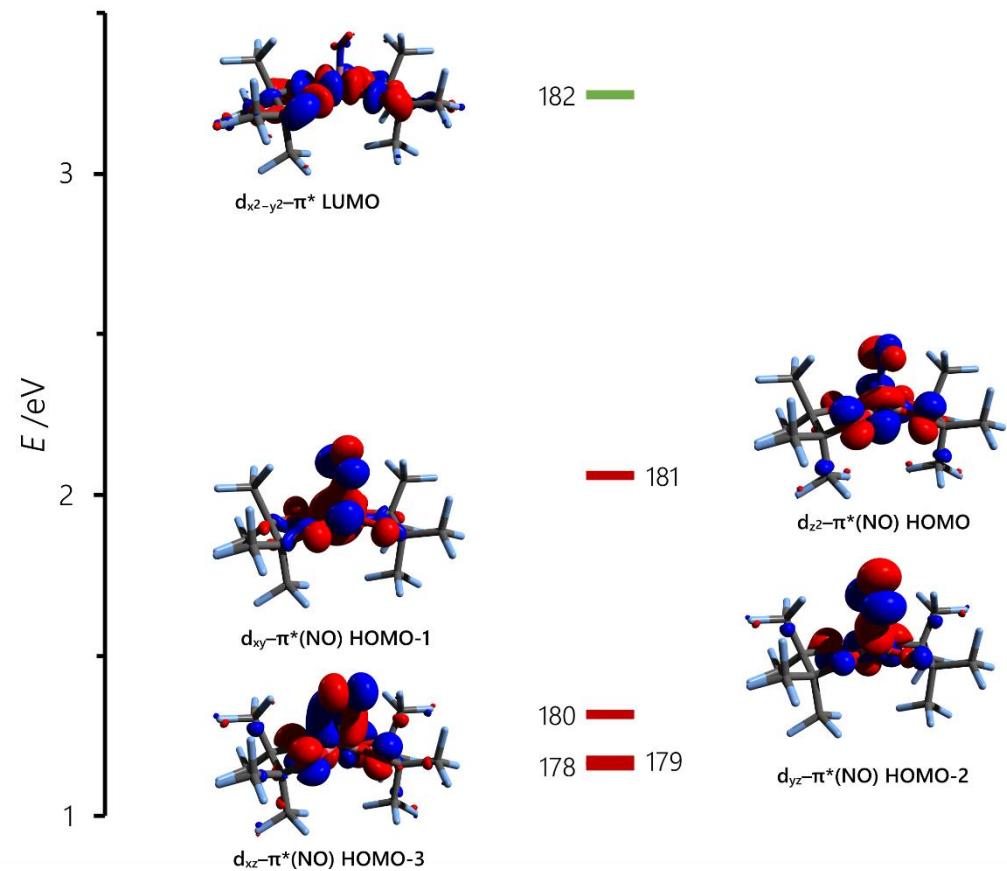


Diagramm 2-12: Grenzorbitale des Anions in der Verbindung 10c. Die Berechnung erfolgte mit der Funktional-Basisatzkombination bp86/def2-TZVP unter D3BJ-Dispersionskorrektur. In rot: doppelt besetzte Orbitale, in grün: LUMO.

2.1.6 Nebenergebnisse der NO-Applikationsversuche in Acetonitril

Engt man die Lösungen der In-situ-UV-Vis-spektroskopischen Versuche vor oder nach der NO-Einleitung ein, so lassen sich verschiedenartige Spezies isolieren. Die Verbindungen konnten lediglich durch Kristallstrukturanalyse identifiziert werden und wurden auch nicht reproduziert, weisen aber interessante Koordinationsmuster auf, weswegen diese hier nur kurz gezeigt und beschrieben werden sollen.

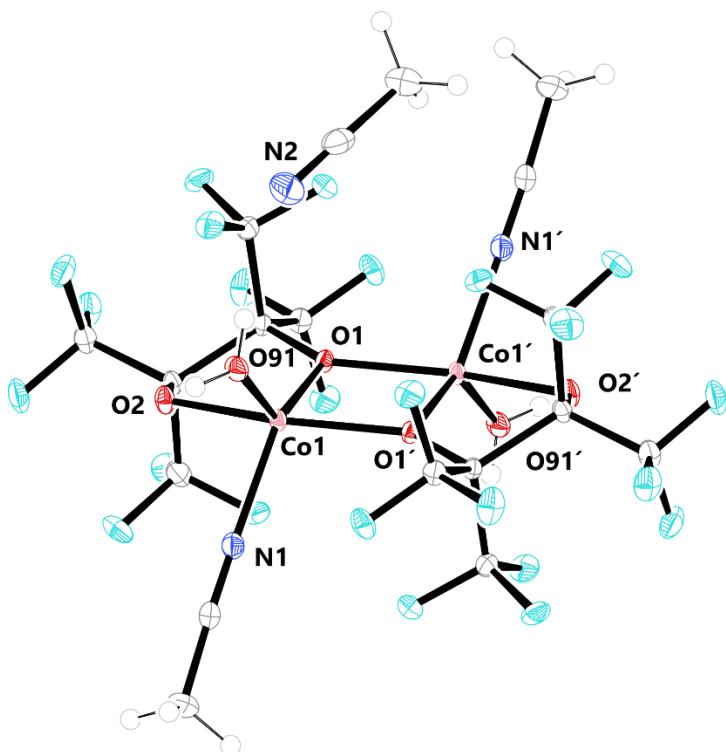


Tabelle 2-24: Ausgewählte Strukturparameter der Verbindung 12b-MeCN.

Parameter	Wert
d(Co-N1)	208.5(2) pm
d(Co-O1)	203.7(1) pm
d(Co-O2)	200.9(1) pm
d(Co-O4)	199.5(2) pm
d(Co-O5)	190.1(2) pm
CShM (SPY-5)	8.498
CShM (TBPY-5)	10.596

Abbildung 2—56: Molekülstruktur der Verbindung $[(\text{Co}(\text{MeCN})(\text{H}_2\text{O})(\text{k}-\text{O}^1,\text{O}^2-\mu_3-\text{O-fpin})_2)] \cdot \text{MeCN}$. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren Rauminhalte mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Kristallisation und Strukturanalyse der Verbindung $[(\text{Co}(\text{MeCN})(\text{H}_2\text{O})(\text{k}-\text{O}^1,\text{O}^2-\mu_3-\text{O-fpin})_2)] \cdot \text{MeCN}$

12b-MeCN: Die Molekülstruktur von 12b · MeCN ergibt sich als zweikerniger Cobalt(II)-Komplex, wobei der fpin-Ligand hier auch als Brückenligand fungiert und die beiden Metallzentren über O1 bzw. O1' verbindet. Die restlichen Koordinationsstellen sind mit dem zweiten Sauerstoffatom des fpin-Liganden, einem Sauerstoffatom eines Wassermoleküls sowie einem Stickstoffatom eines Acetonitrilmoleküls besetzt. Die CShM-Analyse ergibt unter Einbezug von O1 und O1' als Liganden weder eine gute Übereinstimmung mit einer quadratisch pyramidalen (8.498), noch mit einer trigonal-bipyramidalen (10.596) Anordnung um die Cobalt-Zentren. Generelle Messparameter und die

Ergebnisse

Metrik der Zelle sind der Tabelle 6-7 S.382, die Symmetrieverhältnisse im Kristallgitter dem Zellplot Abbildung 6—17, S. 373 zu entnehmen.

Kristallisation und Strukturanalyse der Verbindung $[\text{Co}(\text{MeCN})_4(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Co}(\text{fpin})_2]$, 13b: Die Molekülstruktur von 13b ergibt sich als Komplexsalz in der Kombination eines Cobalt(II)-Cobaltats(II). Im Kation ist das Cobalt-Zentrum äquatorial von vier Acetonitrilliganden koordiniert, in axialer Position von zwei Wassermolekülen, sodass sich insgesamt ein gestauchtes Oktaeder als Koordinationspolyeder ergibt. Im Komplexanion befindet sich das Cobalt-Zentralion in quadratisch-planarer Umgebung, die von den Sauerstoffatomen zweier fpin-Chelatliganden gebildet wird. Die Struktur wird durch Wasserstoffbrücken (188 pm und 191 pm) zwischen den Wasserstoffatomen von O91 und den Sauerstoffatomen des fpin-Liganden stabilisiert. Generelle Messparameter und die Metrik der Zelle sind in der Tabelle 6-6 , S.381, die Symmetrieverhältnisse im Kristallgitter dem Zellplot Abbildung 6—18 S.374 zu entnehmen.

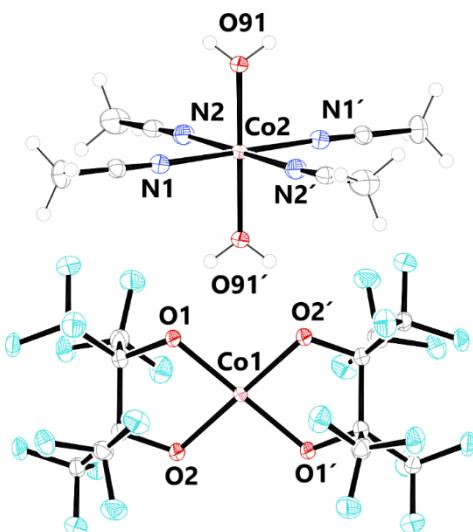


Tabelle 2-25: Ausgewählte Strukturparameter der Verbindung 13b.

Parameter	Wert
d(Co1–O1)	195.2(2) pm
d(Co1–O2)	196.2(1) pm
d(Co2–N1)	212.4(2) pm
d(Co2–N2)	213.2(3) pm
d(Co2–O91)	200.4(2) pm

Abbildung 2—57: Molekülstruktur der Verbindung $[\text{Co}(\text{MeCN})_4][\text{Co}(\text{fpin})_2]$, 13b in Kristallen der Verbindung 13b. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren Rauminhalte mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Kristallisation und Strukturanalyse der Verbindung $[\text{Co}(\text{MeCN})_6][\text{Co}(\text{fpin})_2]_2$, 14b: Die Molekülstruktur von 14b-MeCN ergibt sich als Komplexsalz in der Kombination eines Cobalt(II)-Cobaltats(III), wobei durch die Koordination mit dem zweifach negativ geladenen fpin-Liganden ein Verhältnis von Cobalt(II) zu Cobalt(III) von 1:2 resultiert. Im Kation ist das Cobalt-Zentrum äquatorial von vier Acetonitrilliganden koordiniert, in axialer Position nochmals von zwei Acetonitrilliganden, sodass sich insgesamt ein leicht gestrecktes Oktaeder als Koordinationspolyeder ergibt. Im Komplexanion

Ergebnisse

befindet sich das Cobalt-Zentralion in quadratisch-planarer Umgebung, die von den Sauerstoffatomen zweier fpin-Chelatliganden gebildet wird. Generelle Messparameter und die Metrik der Zelle sind in der Tabelle 6-6 , S.381, die Symmetrieverhältnisse im Kristallgitter dem Zellplot Abbildung 6—18 S.374 zu entnehmen.

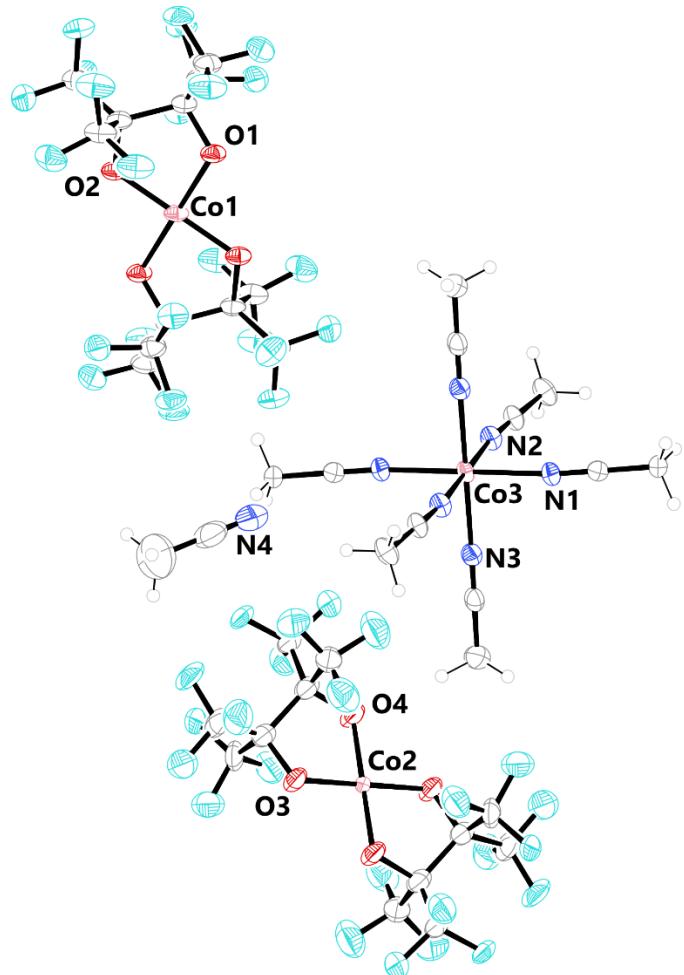


Abbildung 2—58: Molekülstruktur der Verbindung
[Co(MeCN)₆][Co(fpin)₂]₂ · MeCN, 14b·MeCN. Die thermischen
Ellipsoide repräsentieren Rauminhalte mit 50% Aufenthaltswahr-
scheinlichkeit.

Tabelle 2-26: Ausgewählte Strukturparameter
der Verbindung 14b·MeCN.

Parameter	Wert
d(Co1–O1)	180.2(4) pm
d(Co1–O2)	180.2(3) pm
d(Co2–O3)	179.1(3) pm
d(Co2–O4)	178.9(5) pm
d(Co3–N1)	209.7(3) pm
d(Co3–N2)	210.9(5) pm
d(Co3–N3)	212.3(5) pm

Ergebnisse

2.2 Untersuchungen am Monoperfluorpinakolatocobalt-System mit zweizähnigen Diimin-Chelatoren als N,N-Donorliganden

Um eine Weiterreaktion zu vermeintlichen Dinitrosylkomplexen in Lösung zu verhindern, wurden die drei zweizähnigen Diimin-Chelatoren bpy, phen und dmphen in die Koordinationsphäre eingeführt. So war es durch den Einsatz eines N,N-Donors möglich, das zur Weitereaktionen neigende fpin-Templat $[\text{Co}(\text{fpin})(\text{MeOH})_3]$ zu stabilisieren. Erstmalig konnten hiernach Nitrosycobalt-Komplexe mit einem zweizähnigen Diolatoliganden und den entsprechenden N,N-Donorliganden dargestellt und charakterisiert werden. Die folgende Tabelle 2-27, S.114, gibt eine Übersicht zu den aufgefundenen Verbindungen. In den anschließenden Unterkapiteln werden die Ergebnisse der Untersuchungen an den Einzelspezies beschrieben.

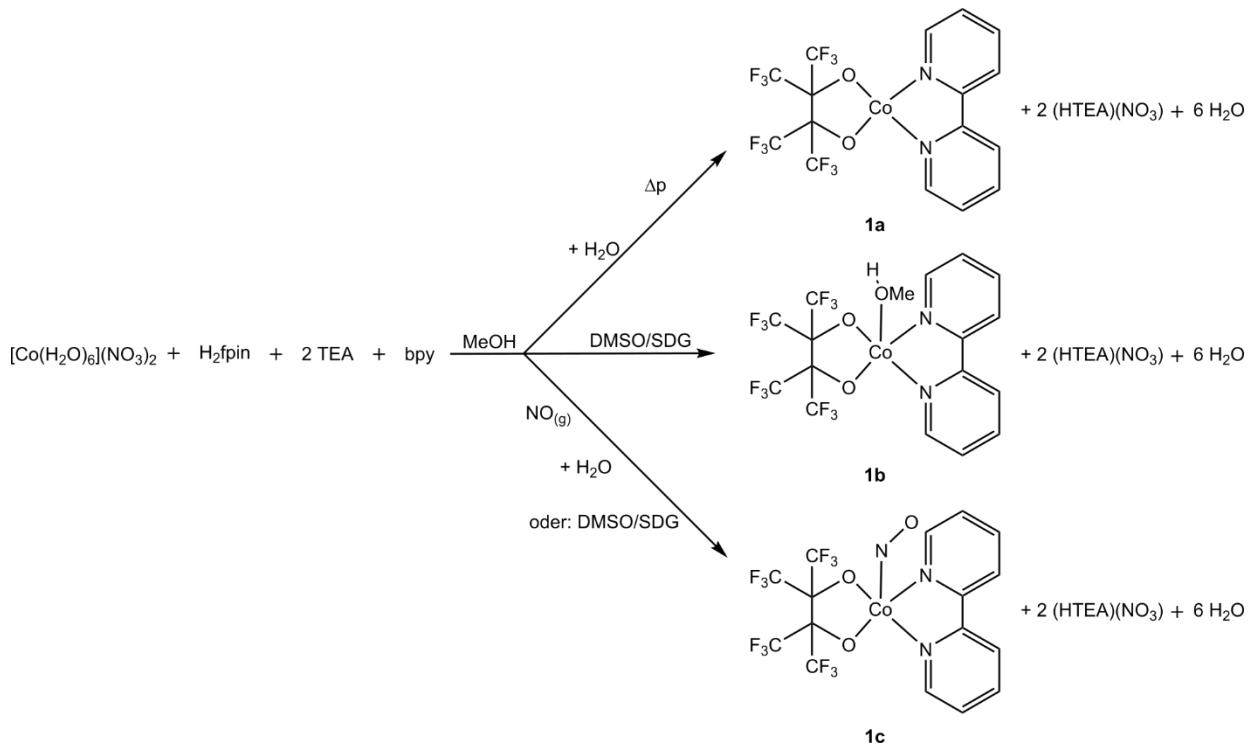
Tabelle 2-27: Übersicht zu den unter Einsatz von bpy, phen und dmphen erhaltenen neuartigen Verbindungen.

Nr.	Bezeichnung	Formel
Amorphes Pulver oder feinkristallin erhalten über Bulk-Variante		
1a	N,N'-Bipyridylperfluorpinakolatocobalt(II)	$[\text{Co}(\text{fpin})(\text{bpy})]$
1c	N,N'-Bipyridylnitrosylperfluorpinakolatocobalt	$[\text{Co}(\text{fpin})(\text{bpy})(\text{NO})]$
2a	Perfluorpinakolato-1,10-phenanthrolincobalt(II)	$[\text{Co}(\text{fpin})(\text{phen})]$
2c	Nitrosylperfluorpinakolato-1,10-phenanthrolincobalt	$[\text{Co}(\text{fpin})(\text{NO})(\text{phen})]$
3a	2,9-Dimethyl-1,10-phenanthrolinperfluorpinakolatocobalt(II)	$[\text{Co}(\text{fpin})(\text{dmphen})]$
3c	2,9-Dimethyl-1,10-phenanthrolinnitrosylperfluorpinakolatocobalt	$[\text{Co}(\text{fpin})(\text{dmphen})(\text{NO})]$
Einkristalle erhalten		
1b	N,N'-Bipyridylmethanolperfluorpinakolatocobalt(II)-methanol	$[\text{Co}(\text{fpin})(\text{bpy})(\text{MeOH})]\cdot\text{MeOH}$
1c	N,N'-Bipyridylnitrosylperfluorpinakolatocobalt	$[\text{Co}(\text{fpin})(\text{bpy})(\text{NO})]$
2b	Aquaperfluorpinakolato-1,10-phenanthrolincobalt(II)	$[\text{Co}(\text{fpin})(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})]$
2c	Nitrosylperfluorpinakolato-1,10-phenanthrolincobalt	$[\text{Co}(\text{fpin})(\text{NO})(\text{phen})]$
3b	2,9-Dimethyl-1,10-phenanthrolinmethanolperfluorpinakolatocobalt(II)-Methanol	$[\text{Co}(\text{fpin})(\text{dmphen})(\text{MeOH})]\cdot\text{MeOH}$
3c	2,9-Dimethyl-1,10-phenanthrolinnitrosylperfluorpinakolatocobalt	$[\text{Co}(\text{fpin})(\text{dmphen})(\text{NO})]$

Ergebnisse

2.2.1 Darstellung und Verhalten der Spezies der Formel $[\text{Co}(\text{fpin})(\text{bpy})]$ und $[\text{Co}(\text{fpin})(\text{bpy})(\text{MeOH})]$ sowie $[\text{Co}(\text{fpin})(\text{bpy})(\text{NO})]$, 1a–1c

In der Versuchsreihe mit 2,2'-Bipyridyl als N,N-Donorliganden lassen sich die drei oben genannten Komplexspezies, 1a–1c, in fester Form nach folgendem Schema isolieren.



Reaktionsschema 2-4: Darstellungsbedingungen für die Verbindungen 1a, 1b und 1c.

Ausgehend von der rosafarbenen methanolischen $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung wurde zunächst bei Zugabe der fpin-/2HNEt₃-Stammlösung oder auch der fpin-/2(HBnNMe₃)-Lösung die himbeerfarbene Lösung von 11 erhalten. Die Zugabe der bpy-Lösung bewirkte einen deutlichen Farbumschlag nach orange. Der mit Wasser ausgefällte Feststoff von 1a zeigt sich als an Luft beständiges, gelblich-lachsfarbenes Pulver, das sich nur nach längerem Rühren in Methanol wieder mit oranger Farbe lösen lässt. Die Lösung zeigt sich auf Dauer nicht beständig an Luft. Engt man die Lösung über das DMSO/SDG-Verfahren ein, so können neben gelblich-lachsfarbenem Pulver auch orange-gelbe Kristalle von 1b·MeOH erhalten werden. Diese lösen sich rasch in Methanol mit oranger Farbe. Die kristalline Substanz, wie auch die Lösung zeigen sich nicht beständig bei der Lagerung an Luft. Engt man die Lösung im Vakuum ein, ergibt sich lediglich das gelblich-lachsfarbene Produkt 1a.

Bei der Applikation von NO-Gas nach dem Atmosphärentausch-Verfahren (siehe 6.3 , S.383ff.) ergibt sich eine sofortige Dunkelfärbung der Lösung. Nach wenigen Sekunden erscheint die

Ergebnisse

Lösung durchgehend schwarzorange. Der mit Wasser ausfällbare schwarze, feinkristalline Feststoff von 1c ist an Luft stabil und lässt sich in Methanol leicht erneut lösen und wieder ausfällen. Dabei sinkt die Ausbeute. Die Lösung ist an Luft über mehrere Stunden, unter Argonatmosphäre über Monate beständig. Größere Kristalle können innerhalb weniger Stunden mithilfe des DMSO/SDG-Verfahrens unter NO-Atmosphäre erhalten werden. Nach Entfernung der NO-Atmosphäre in derartigen Ansätzen, zum Beispiel nach Entnahme von Kristallen für weitere Untersuchungen, kann festgestellt werden, dass sich einerseits orange-gelbe Kristalle von 1b zu bilden beginnen und sich auch die schwarzen Kristalle von 1c langsam in die Farbe von 1b umzufärben. Engt man die schwarzorangen Lösungen rasch im Vakuum ein, lassen sich auch so Kristalle der Verbindung 1c erhalten, wobei ein Öffnen des Gefäßes zur Entnahme von suspendierten Kristallen ebenfalls zur anschließenden Kristallisation von 1b·MeOH anstatt 1c führt.

Die elementaranalytischen Daten im experimentellen Teil (5.8.1 bis 5.8.4, S.320ff.) sowie die unter 2.2.1.4 , S.123ff., beschriebenen Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse bestätigen, dass die drei neuartigen Verbindungen nach der oben angegebenen Weise dargestellt werden können. Die Verbindungen 1a und 1c lassen sich in guten, bis sehr guten Ausbeuten (bis zu 90%) gewinnen.

Interessanterweise bildet sich durch die Applikation von NO-Gas auf den Feststoff 1a ebenfalls eine Nitrosylspezies (siehe 5.8.5, S.324). Der Feststoff 1a färbt sich bei NO-Kontakt oberflächlich sofort dunkel. Lagert man diesen über Nacht unter NO-Atmosphäre, färbt sich die gesamte Substanz grauschwarz. Elementaranalytisch lässt sich eine quantitative Umwandlung zu 1c ableiten. Jedoch bleibt zu erwähnen, dass der gebildete Feststoff sich an Luft als unbeständig erweist. Dies stellt einen deutlichen Unterschied zum über die Lösung hergestellten Nitrosylkomplex dar.

Mithilfe der DCM-Methode, wie sie unter 5.8.4 beschrieben ist, konnten keine besseren Ergebnisse erzielt werden. Die Ausbeute und die Reinheit des Produkts sinken drastisch. Jedoch kann beobachtet werden, dass sich 1c grundsätzlich in DCM lösen lässt und auch eine Suspension von 1a unter NO-Applikation eine Lösung des Nitrosylkomplexes ergibt.

Ergebnisse

2.2.1.1 UV-Vis- und IR-spektroskopische Untersuchen an den Komplexspezies 1a und 1c

UV-Vis in Lösung: Das nachfolgend dargestellte Spektrum zeigt die Absorptionsbereiche für die Lösung von 11 sowie die Spektren nach Zugabe der bpy-Ligandlösung und draufhin erfolgter NO- Applikation.

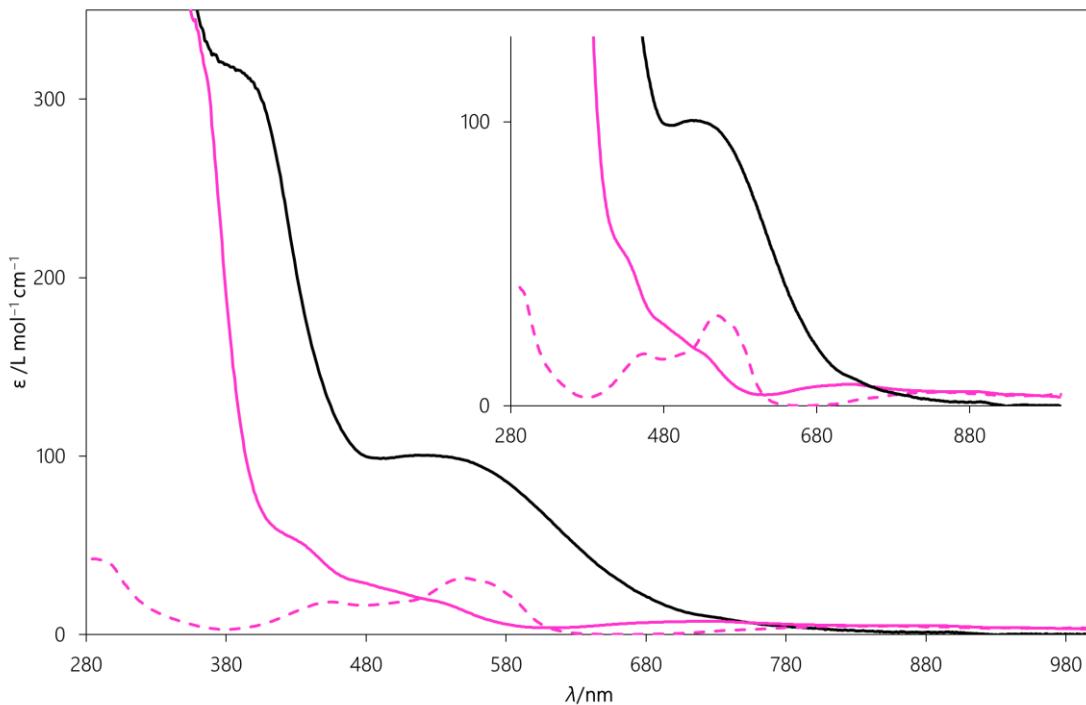


Abbildung 2—59: Lösungs-UV-Vis-Spektren des Tris(methanol)perfluorpinakolatcobalt(II) in Methanol, 11, (---), sowie nach Zugabe von bpy-Lösung (-) und anschließender Applikation von NO-Gas (-). Die Aufnahme der Spektren erfolgte unter Inertbedingungen. $c(\text{Co}^{2+})=0.033 \text{ M}$, $d=0.1 \text{ dm}$. Inset: vergrößerter Ausschnitt desselben Spektrums.

Die extreme Steigerung des Extinktionskoeffizienten nach der Zugabe des bpy-Liganden im UV-Bereich ist auf dessen aromatisches System zurückzuführen. Das Bandenmuster verändert sich im Vergleich zum Co(fpin)-Templat deutlich.

Lässt man die Komplexlösung nun mit NO-Gas reagieren, so ergibt sich ein einfacher strukturiertes UV-Vis-Spektrum der Lösung. Im Bereich zwischen 500 nm und 600 nm findet sich nun eine prominente Bande mit einem Maximum der Extinktion bei 517 nm und einem Wert von $100 \text{ L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Dominiert wird das Spektrum im sichtbaren Bereich jedoch von einer weiteren intensiven Bande bei 390 nm und einem Extinktionskoeffizienten von $316 \text{ L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$.

Ergebnisse

In-situ-IR-Spektroskopie in Lösung: Die neu hinzugekommene Bande bei 1687 cm^{-1} ist im Vergleich mit Literaturdaten ein klarer Hinweis für die Bildung einer $\{\text{CoNO}\}^8$ -Spezies. Die Bande bei 1883 cm^{-1} korreliert sowohl mit dem Einsetzen der NO-Applikation als auch mit der Bildung der Nitrosyl-Bande. Die Änderung im Bandenblock zwischen 1350 cm^{-1} und 1050 cm^{-1} betreffen die Schwingungszustände im fpin-Liganden. Nach etwa zwei Minuten ist bereits eine Sättigung des Systems erreicht.

Bemerkenswert erscheint die Tatsache, dass die Lösung auch nach Entfernen der NO-Atmosphäre lange Zeit, wobei hier von Stunden zu sprechen ist, keine spektroskopischen Änderungen erfährt und auch die Bande für in Lösung befindliches NO bei der Überleitung von Argon oder Luft beständig bleibt.

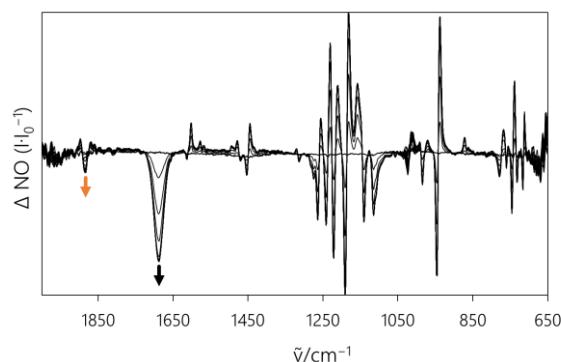


Abbildung 2—60: Differenz-IR-Spektren der methanolischen Reaktionslösung aus Cobalt(II)-nitrat-Hexahydrat, fpin/2HTEA und bpy im Verhältnis 1:1:1 nach NO-Applikation im zeitlichen Verlauf. $c(\text{Co}^{2+}) = 0.033\text{ M}$. Die Aufnahme der Spektren erfolgte bei Raumtemperatur unter NO-Atmosphäre. $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$: 679, 716, 737, 746, 761, 779, 946, 984, 1023, 1115, 1140, 1191, 1221, 1241, 1264, 1314, 1453, 1471, 1614, 1687, 1883.

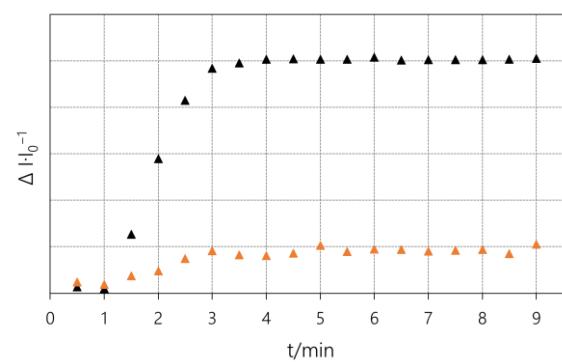


Abbildung 2—61: Veränderung der Absorption nach der Applikation von NO-Gas auf die methanolische Reaktionslösung aus Cobalt(II)-nitrat-Hexahydrat, fpin/2HTEA und bpy im Verhältnis 1:1:1.

Ergebnisse

2.2.1.2 Evans-NMR-Spektroskopie an Lösungen von Präkursor- und NO-Spezies: Nachweis verschiedener Spinzustände

Insgesamt wird für eine Lösung von 1a vor der NO-Applikation ein mittleres effektives magnetisches Moment von $4.49 \mu_B$ bestimmt, was zu einer Quartett-Spezies in Lösung abgeleitet werden kann. Nach der NO-Applikation erhält man, trotz des vermuteten Singulett-Zustands der NO-Spezies eine deutliche chemische Verschiebung des Lösungsmittelsignals.

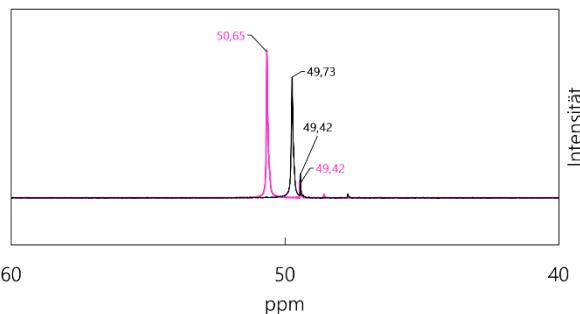


Abbildung 2—62: ^1H -NMR-Spektrum eines Evans-Experiments an methanolischen Lösungen von 1a (pink) und 1c (schwarz).

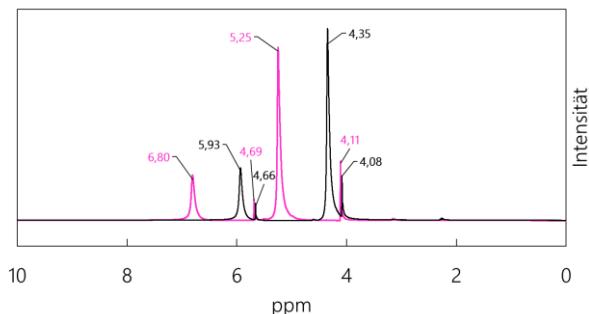


Abbildung 2—63: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum eines Evans-Experiments an methanolischen Lösungen von 1a (pink) und 1c (schwarz).

Tabelle 2-28: Daten zur Bestimmung des effektiven magnetischen Moments mittels der Evans-Methode für methanolische Lösungen von 1a vor und nach der NO-Applikation und Berechnung des Quartett-Anteils. MW = Mittelwert.

<u>1a</u>	T/K	$\Delta\delta(\text{CH}_3)$	$\Delta\delta(\text{OH})$	$MW(\Delta\delta)$	μ_{eff}/μ_B	${}^a\text{MW}(\mu_{\text{eff}})/\mu_B$
^1H	295.95	1.14	1.11	1.125	4.39	4.49
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$	297.35	1.23	-	-	4.60	
<u>1c</u>					$1a$ in $1c/\%$	$MW/\%$
^1H	296.25	0.27	0.27	0.27	24.00	25.00
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$	297.35	0.32	-	-	26.01	

^a Das effektive magnetische Moment wurde über die in 5.5 , S.316ff. beschriebene Methode bestimmt.

Ergebnisse

2.2.1.3 UV-Vis- und IR-spektroskopische Untersuchungen im Festkörper

Festkörper-UV-Vis-Spektroskopie: Betrachtet man die folgenden Festkörper-UV-Vis-Spektren von 1a und 1c, so kann vermutet werden, dass es sich auch im Festkörper um ähnliche Spezies wie in Lösung handelt.

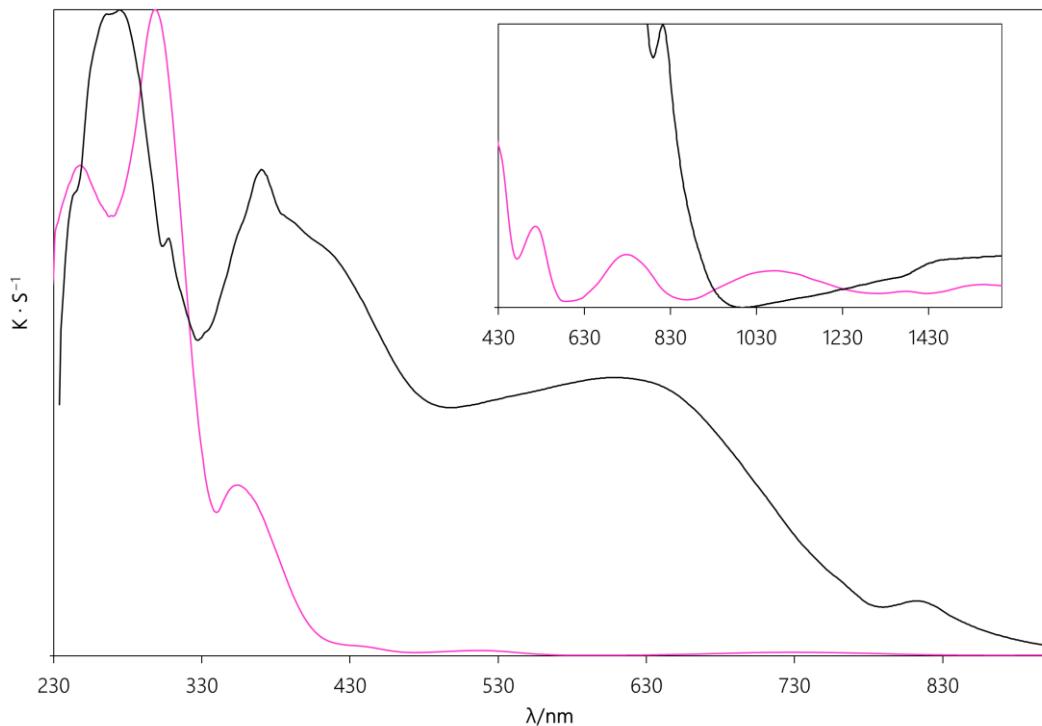


Abbildung 2—64: Festkörper-UV-Vis-Spektrum der Verbindungen 1a (—) und 1c (—) im Vergleich. Die Proben wurden jeweils mit Bariumsulfat als Trägersubstanz präpariert. Die Aufnahme der Spektren erfolgte bei Raumtemperatur an Luft. Inset: vergrößerter und erweiterter Bereich desselben Spektrums.

Die Banden im UV-Bereich können im Festkörperspektrum wesentlich besser aufgelöst werden, da nun das ebenfalls stark absorbierende Lösungsmittel keinen Störfaktor mehr darstellt. So lässt sich erkennen, dass auch die Bipyridin-abhängigen Banden im UV-Bereich von der Koordination durch NO beeinflusst werden. Aus ehemals zwei deutlichen Banden im Abschnitt zwischen 230 nm und 330 nm bei 250 nm und 300 nm zeigt in 1c mindestens vier Banden, wobei die höchste Absorption bei etwa 280 nm erfolgt. Zwischen 330 nm und 430 nm ergibt sich für die NO-Spezies eine Bandschar mit einer prominenten Bande bei 370 nm. Die auffälligste Bande in der NO-freien Spezies tritt bei 350 nm auf. Der für die NO-Spezies auftretende Bande im Wellenlängenbereich zwischen 500 nm und 600 nm ist im Festkörper noch deutlich breiter.

Ergebnisse

Neben dem lokalen Maximum bei 605 nm kann eine breite Schulter bei etwa 530 nm beobachtet werden. Zudem bildet sich im Vergleich zu 1a eine Bande bei 810 nm aus. Der im Inset dargestellte NIR-Bereich jenseits der 1000 nm zeigt ähnliche Auffälligkeiten. Auch dort ändert sich das Absorptionsverhalten im Festkörper zwischen 1a und 1c deutlich, wobei sich das Spektrum von 1c durch seine breiten, unspezifischen Banden auszeichnet. Die weiteren, im sichtbaren Bereich auftretenden Banden von 1a bei 516 nm, 730 nm und die sehr breite und schwache, bis ins nahe Infrarot reichende Bande zwischen 800 nm und 1300 nm mit einem Maximum bei 1070 nm, lassen sich gut mit dem Lösungsspektrum in Einklang bringen. So kann davon ausgegangen werden, dass 1a in Lösung eine ähnliche Struktur wie im Festkörper zeigt. Die vielen unspezifischen Banden von 1c im Vergleich zum sehr strukturierten Lösungsspektrum geben Grund dazu, mehrere Spezies im Festkörper zu vermuten.

IR-Spektroskopische Untersuchung an den Festkörpern: Der gelblich-lachsfarbene Feststoff 1a färbt sich bei Applikation von NO-Gas oberflächlich sofort grau. Die untere Abbildung zeigt das Spektrum von 1a im Vergleich zum Produkt nach der NO-Applikation. Im Vergleich zu den Lösungsspektren lassen sich Ähnlichkeiten bei den Veränderungen der Schwingungsbanden vor und nach NO-Applikation erkennen. So treten im Bereich der fingerprint-Gerüstschwingungen dieselben Verschiebungen auf wie in Lösung. Auch eine für die Nitrosole spezies charakteristische Bande bei 1672 cm^{-1} bildet sich aus, wobei hier im Vergleich zur Lösung eine Verschiebung des Absorptionsmaximums um 15 cm^{-1} hin zu niedrigeren Wellenzahlen erfolgt. Die Bande bei 1883 cm^{-1} ist im Festkörper nicht nachweisbar. Dies unterstützt die These, dass es sich dabei vormals um in Lösung befindliches NO handelt, welches nun im Festkörper nicht beobachtet werden kann. Durch Zugabe von Wasser in einer mit NO applizierten Reaktionslösung von 1a bzw 1b gelingt die quantitative Isolierung von 1c als schwarzer, kristalliner Feststoff. Das unten abgebildete Spektrum des ausgefällten Produkts zeigt jedoch im Bereich der NO-Bande Unterschiede zu der über die Festkörper-Reaktion erhaltenen Verbindung. Anstelle der distinkten Bande bei 1672 cm^{-1} spaltet diese nun in zwei Banden mit Absorptionsmaxima bei 1669 cm^{-1} bzw. 1692 cm^{-1} auf, wovon Letztere eine höhere Intensität aufweist. Der Vergleich des sonstigen Bandenmusters mit dem Produkt der Festkörper-Reaktion ergibt identische Verhältnisse.

Ergebnisse

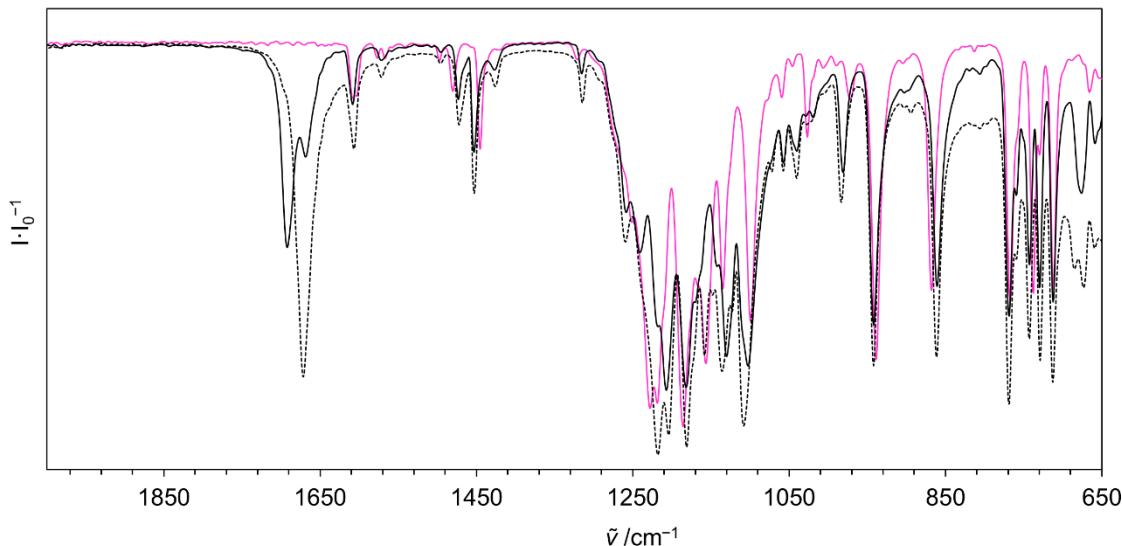


Abbildung 2—65: Festkörper-IR-Spektren von 1a (—) sowie des grauen Feststoffs nach Applikation von NO-Gas (---) und einer Aufnahme des mit Wasser ausgefällten Produkts 1c (↔). Die Aufnahme des Spektrums erfolgte bei Raumtemperatur an Luft.

Bez.	$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$:
1a	666(vw) 712(m) 738(m) 768(m) 814(vw) 868(m) 903(vw) 939(m) 972(vw) 988(vw) 1006(vw) 1027(vw) 1045(vw) 1060(vw) 1099(m) 1135(m) 1157(m) 1186(s) 1219(m) 1228(s) 1252(w) 1320(vw) 1422(vw) 1445(vw) 1480(vw) 1497(vw) 1567(vw) 1577(vw) 1604(vw) 1608(vw)
1a+NO	674(m) 713(m) 729(m) 743(m) 769(m) 862(w) 942(m) 984(w) 1040(w) 1058(w) 1109(s) 1136(w) 1158(m) 1181(s) 1204(s) 1218(s) 1259(w) 1314(vw) 1426(vw) 1453(w) 1472(vw) 1496(vw) 1572(vw) 1607(vw) 1672(m)
1c	659(vw) 676(w) 713(m) 730(m) 742(w) 768(m) 861(m) 942(m) 982(w) 1040(vw) 1058(w) 1103(m) 1130(m) 1182(m) 1207(m) 1241(w) 1315(vw) 1453(vw) 1473(vw) 1572(vw) 1608(vw) 1669(vw) 1692(w)

Die folgende Abbildung zeigt die Festkörper-IR-Spektren des ausgefällten Produkts bei unterschiedlichen Temperaturen. Aus versuchsbedingten Gründen wurde ein Temperaturbereich zwischen -30°C und $+50^\circ \text{C}$ gewählt: Bei noch tieferen Temperaturen fällt bereits 1a aus der Lösung aus und verfälscht das Ergebnis durch die Bildung des Produkts aus der Festkörper-Reaktion. Höhere Temperaturen wurden aufgrund des nahenden Siedepunkts des Lösungsmittels Methanol und des daraus resultierenden Drucks in den Apparaturen vermieden. Es kann deutlich eine temperaturabhängige Ausbildung verschiedener Banden erkannt werden. So zeigt sich bei Temperaturen zwischen 0°C und $+20^\circ \text{C}$ eine Bande bei 1665 cm^{-1} am intensivsten, im Bereich zwischen 0°C und -10°C gewinnt die Bande bei 1692 cm^{-1} an Absorptionsstärke. Zudem kann bemerkt werden, dass sowohl eine Absenkung der Temperatur auf -30°C sowie eine Erhöhung der Temperatur auf 50°C eine weitere Bande bei 1670 cm^{-1} erstarken lässt, wobei diese beidseits beschultert erscheint.

Ergebnisse

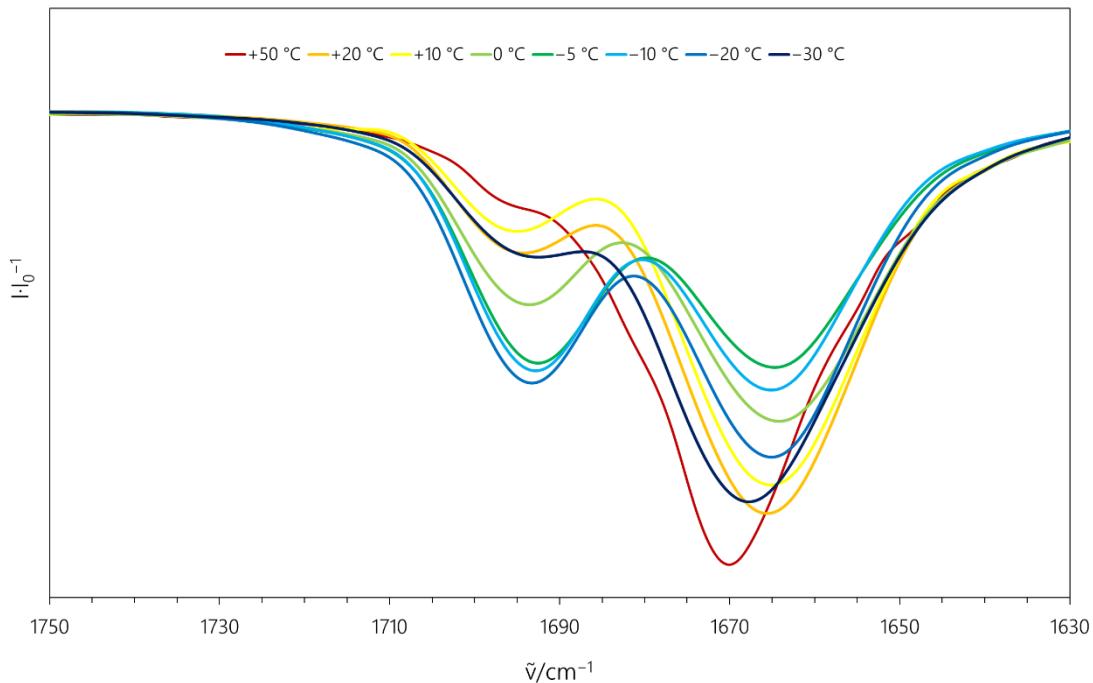


Abbildung 2—66: Festkörper-IR-Spektren der ausgefällten Produkte 1c bei unterschiedlichen Temperaturen. Die Aufnahme der Spektren erfolgte bei Raumtemperatur an Luft.

2.2.1.4 Ergebnisse der Kristallisationsversuche für die Komplexspezies

Kristallisation und Strukturanalyse der Verbindung [Co(fpin)(bpy)(MeOH)]·MeOH, 1b: Gelborange Kristallnadeln der Verbindung 1b·MeOH, [Co(fpin)(bpy)(MeOH)]·MeOH, können gezielt mithilfe des DMSO/SDG-Verfahrens erhalten werden. Daneben kristallisiert 1b·MeOH auch aus zuvor mit NO-applizierten Lösung aus, wenn diese für die Kristallentnahme von NO-Atmosphäre befreit wurden und unter Argon-Atmosphäre wieder verschlossen werden. Die Verbindung ist wenig stabil an Luft, färbt sich bräunlich und pulvert aus.

Verbindung 1b kristallisiert im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P\bar{1}$. Es befinden sich zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Detaillierte Informationen zu Messparametern und zur Strukturlösung sind dem kristallographischen Anhang (siehe Tabelle 6-1, S.376) zu entnehmen.

Die folgende Abbildung zeigt die Molekülstruktur des Komplexmoleküls inklusive einer Tabelle mit ausgewählten Strukturparametern.

Ergebnisse

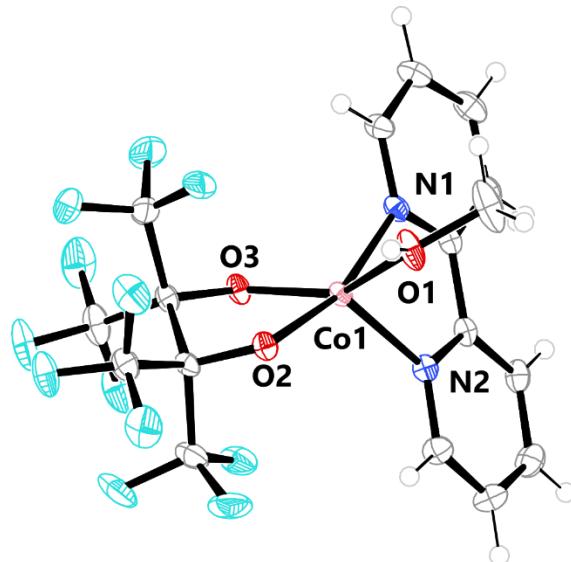


Tabelle 2-29: Ausgewählte Strukturparameter der Verbindung 1b-MeOH.

Parameter	Wert
d(Co-O1)	202.6(3) pm
d(Co-O2)	196.5(2) pm
d(Co-O3)	198.4(2) pm
d(Co-N1)	208.0(3) pm
d(Co-N2)	210.5(3) pm
$\angle(O2\text{-}Co1\text{-}O3)$	83.5(1) $^\circ$
$\angle(N1\text{-}Co1\text{-}N2)$	83.5(1) $^\circ$
$\angle(O3\text{-}Co1\text{-}N1)$	119.5(1) $^\circ$
$\angle(O2\text{-}Co1\text{-}O3)$	89.0(1) $^\circ$
CShM(SPY-5)	1.887
CShM(TBPY-5)	4.952

Abbildung 2—67: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur der Verbindung 1b-MeOH. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren Rauminhalte mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Das im Kristall enthaltene Methanolmolekül wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht mit abgebildet.

Das Cobalt-Zentralatom wird von einem fpin-Chelat, einem bipy-Liganden und einem Methanolmolekül koordiniert, wobei sich über die CShM-Analyse kein eindeutiges Koordinationspolyeder zuordnen lässt. Um den Positionen jedoch namhaft zu werden, orientiert sich die Beschreibung an SPY-5. Dort koordiniert N2 in der apikalen Position des Koordinationspolyeders und O1–O3, zusammen mit N1 bilden die Ecken der Grundfläche. Die Co–N-Abstände sowie die Co–O-Abstände bewegen sich im Bereich literaturbekannter Werte für Cobalt(II)-high-spin-Komplexe. Es sollte sich demnach um eine Quartettspezies handeln. Betrachtet man die Packung der Moleküle in der Struktur, so wird die Rolle des nicht koordinierenden Methanolmoleküls ersichtlich. Dieses bildet als Wasserstoffbrückenbindungsakzeptor eine Bindung zum Wasserstoffatom des Methanolliganden aus und tritt gleichzeitig mit O2 des nächsten Komplexmoleküls in Wechselwirkung. Die bipy-Liganden liegen in der Packung stets in einem Zweierstapel mit einem Ebenenabstand von etwa 340 pm übereinander und werden jeweils von fpin-Liganden der umliegenden Komplexmoleküle flankiert. So kann man sich das grundlegende Strukturmotiv als von zwei Komplexmolekülen gebildet vorstellen, die über zwei Methanolmoleküle durch Wasserstoffbrückenbindungen zusammengehalten werden.

Ergebnisse

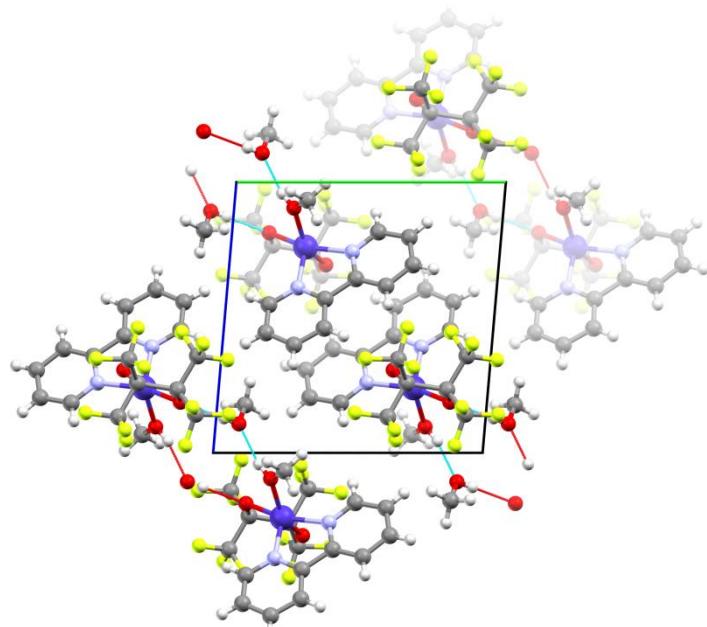


Abbildung 2—68: Darstellung der erweiterten Elementarzelle von 1b•MeOH mit Blickrichtung entlang [100]. Die türkisen bzw. roten Striche kennzeichnen Wasserstoffbrücken innerhalb bzw. außerhalb der Elementarzelle. Die grüne Achse entspricht b, die blaue Achse repräsentiert c.

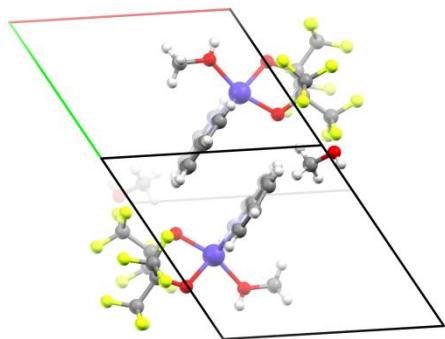


Abbildung 2—69: Darstellung der Elementarzelle von 1b•MeOH mit Blickrichtung auf eine abc-Schnittebene. Die rote Achse entspricht a, die grüne Achse repräsentiert b.

Das Lösungsmittel spielt somit für die Ausbildung der Struktur eine entscheidende Rolle. Insofern darf in aprotischen Lösungsmitteln erwartet werden, dass sich eine andersartige Struktur ausbilden könnte.

Kristallisation und Strukturanalyse der Modifikationen der Verbindung [Co(fpin)(bpy)(NO)], 1c: Tiefschwarz-orange, in dünnen Schnitten richtungsabhängig auch grün durchscheinende Blöcke der Verbindung 1c können innerhalb von einer Stunde gezielt mithilfe des DMSO/SDG-Verfahrens (siehe 5.4.5, S.315) erhalten werden. Daneben kristallisiert 1c auch aus, wenn ein Reaktionsansatz für 5–10 Min unter NO-Atmosphäre belassen und dann möglichst rasch im Feinvakuum eingeengt wird. Dabei stabilisiert die Verdunstungskälte des evaporierenden Methanols den NO-Komplex. Die trockene, kristalline Verbindung ist an Luft und auch im Vakuum stabil. Über die verschiedenen Kristallisationsmethoden, einmal bei Raumtemperatur, einmal bei durch die Lösungsmittelevaporation induzierten tieferen Temperaturen, werden die beiden Modifikationen von 1c erhalten.

Die Tieftemperatur-Modifikation α -1c kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/c$. Es befinden sich vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Detaillierte Informationen zu Messparametern und zur Strukturlösung sind dem kristallographischen Anhang 6.2 S.376ff, zu

Ergebnisse

entnehmen. Die folgende Abbildung 2—70 zeigt die Molekülstruktur des Komplexmoleküls. In der nebenstehenden Tabelle 2-30 finden sich ausgewählte Strukturparameter des Moleküls.

Tabelle 2-30: Ausgewählte Strukturparameter der Verbindung $\alpha\text{-}1\text{c}$.

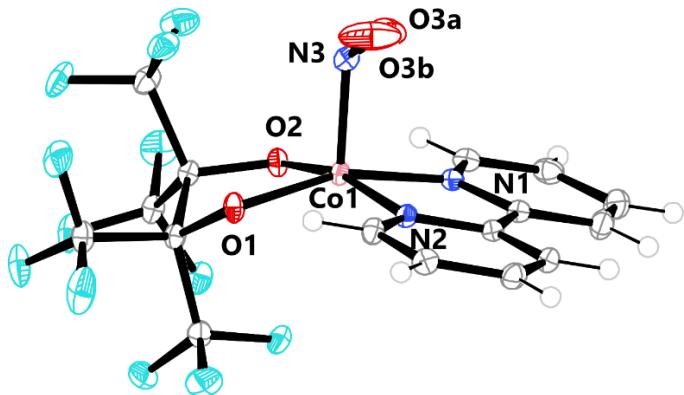


Abbildung 2—70: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur der Verbindung $\alpha\text{-}1\text{c}$. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren Raumhüalte mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Lage O3a ist zu 67% besetzt.

Parameter	Wert
d(Co—O1)	186.6(1) pm
d(Co—O2)	187.4(1) pm
d(Co—N1)	193.5(1) pm
d(Co—N2)	191.4(1) pm
d(Co—N3)	181.5(1) pm
d(N3—O3a)	118.5(3) pm
d(N3—O3b)	112.1(4) pm
$\angle(O1\text{-}Co1\text{-}O2)$	86.7(1) $^\circ$
$\angle(N1\text{-}Co1\text{-}N2)$	82.8(1) $^\circ$
$\angle(O2\text{-}Co1\text{-}N1)$	93.3(1) $^\circ$
$\angle(O1\text{-}Co1\text{-}N2)$	92.3(1) $^\circ$
$\angle(Co1\text{-}N3\text{-}O3a)$	124.9(1) $^\circ$
$\angle(Co1\text{-}N3\text{-}O3b)$	126.6(2) $^\circ$
CShM(SPY-5)	0.610
CShM(TBPY-5)	5.450

Das Cobalt-Zentralatom ist annähernd quadratisch-pyramidal von einem fpin-Liganden, einem bpy-Liganden und einem NO-Molekül koordiniert, wobei sich N3 in der apikalen Position des Koordinationspolyeders befindet und O1, O2, N1 und N2 die Ecken der Grundfläche bilden. Dort liegen die Co—N-Abstände sowie die Co—O-Abstände im Bereich literaturbekannter low-spin-Cobalt(II)-Komplexe und sind grundsätzlich kürzer als im beschriebenen Vorläufer-Komplex 1b. Der Co—N3-Abstand mit 181.49 pm sowie der N3—O3a/b-Abstand mit 118.47 pm respektive 112.07 pm ist länger, als in vergleichbaren literaturbekannten $\{\text{CoNO}\}^8^-$ -Spezies. Der Co-N3-O3a/b-Winkel zeigt sich mit 124.85° respektive 126.58° jedoch wieder literaturkonform. Zudem ist die Ausbildung der quadratisch-pyramidalen Koordinationssphäre mit apikalem NO-Liganden ebenfalls der Literatur entsprechend. Im Vergleich zur Vorläufer-Verbindung 1b·MeOH ergibt sich ein Platzwechsel, sodass nun die quadratische Ebene durch die beiden Chelatliganden aufgespannt wird. Betrachtet man die Packung der Moleküle in der Elementarzelle (siehe Abbildung 2—71, S.127, sowie Abbildung 6—2, S.360) so fällt auf, dass die bpy-Liganden nicht wie bei 1b·MeOH gestapelt sind, sondern nur noch wenig Stapelungsfläche aufweisen. Dennoch findet sich ein kürzester Abstand zwischen benachbarten bpy-Liganden zu 330 pm. Die Moleküle, die über die in Blickrichtung befindliche Schraubenachse ineinander überführt werden können, weisen aufeinander zuweisende NO-

Ergebnisse

Liganden auf. Die Gleitspiegelebenen lassen zwei Bänder von Komplexmolekülen mit in eine Richtung zeigenden NO-Liganden entstehen, wobei die beiden Bänder gegenläufige NO-Richtungen aufweisen. Die nächsten Nachbarn des O_{3a/b}-Atoms sind zwei Fluorsubstituenten zweier benachbarter fpin-Liganden im Abstand von 280–290 pm sowie zwei Wasserstoffatome der zwei anderen benachbarten Komplexmoleküle im Abstand von 267 bzw. 287 pm.

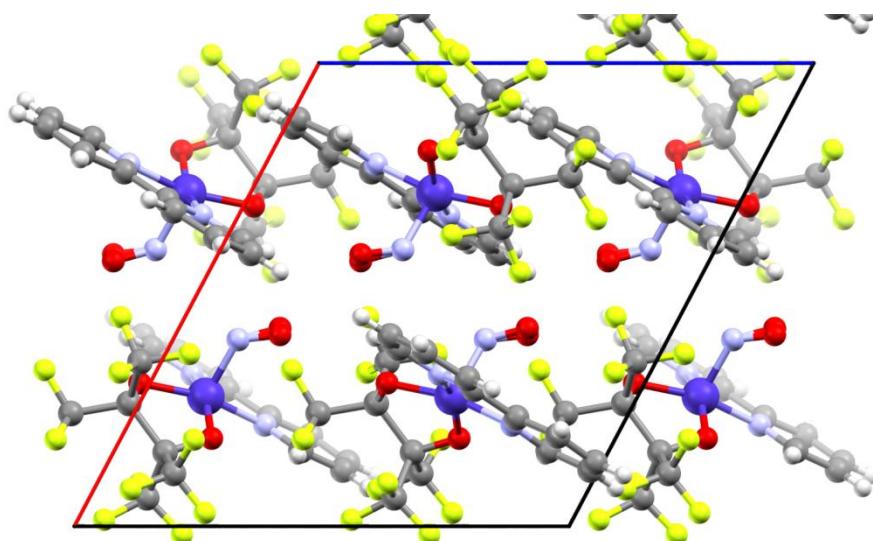


Abbildung 2—71: Darstellung der erweiterten Elementarzelle von α -1c mit Blickrichtung entlang [010]. Die rote Achse entspricht a, die blaue Achse repräsentiert c.

Das Lösungsmittel spielt für die Verbindung somit keine Rolle mehr. Dies erklärt die gute Kristallisationsneigung. Die Hochtemperaturmodifikation β -1c lässt sich über das DMSO/SDG-Verfahren bei Raumtemperatur gewinnen. Sie kann im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe C2/c gelöst werden. Es befinden sich acht Formeleinheiten in der Elementarzelle. Detaillierte Informationen zu Messparametern und zur Strukturlösung sind dem kristallographischen Anhang 6.2 S.376ff. zu entnehmen. Die folgende Abbildung 2—72, S.128, zeigt die Molekülstruktur des Komplexmoleküls. In der nebenstehenden Tabelle 2-31 finden sich ausgewählte Strukturparameter des Moleküls sowie der CShM-Wert, der eine Aussage zur Übereinstimmung des vorliegenden mit idealen Koordinationspolyedern für eine Fünffachkoordination angibt.

Ergebnisse

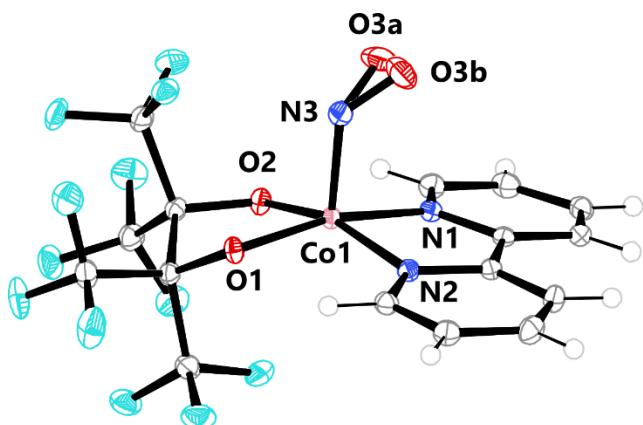


Abbildung 2—72: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur der Verbindung β -1c. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren Rauminhalte mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Lage O3a ist zu 67% besetzt.

Tabelle 2-31: Ausgewählte Strukturparameter der Verbindung β -1c.

Parameter	Wert
d(Co—O1)	187.8(1) pm
d(Co—O2)	185.0(1) pm
d(Co—N1)	191.8(2) pm
d(Co—N2)	192.7(2) pm
d(Co—N3)	180.8(2) pm
d(N3—O3a)	118.1(3) pm
d(N3—O3b)	116.6(4) pm
$\angle(O1-Co1-O2)$	86.7(1) $^\circ$
$\angle(N1-Co1-N2)$	82.5(1) $^\circ$
$\angle(O2-Co1-N1)$	92.4(1) $^\circ$
$\angle(O1-Co1-N2)$	94.3(1) $^\circ$
$\angle(Co1-N3-O3a)$	122.6(2) $^\circ$
$\angle(Co1-N3-O3b)$	126.4(2) $^\circ$
CShM(SPY-5)	0.794
CShM(TPY-5)	5.303

Das Cobalt-Zentralatom ist annähernd quadratisch-pyramidal von einem fpin-Liganden, einem bpy-Liganden und einem NO-Molekül koordiniert, wobei sich N3 in der apikalen Position des Koordinationspolyeders befindet und O1, O2, N1 und N2 die Ecken der Grundfläche bilden. Dort liegen die Co—N-Abstände sowie die Co—O-Abstände im Bereich literaturbekannter low-spin-Cobalt(II)-Komplexe und sind grundsätzlich kürzer als im beschriebenen Vorläufer-Komplex 1b. Der Co—N3-Abstand mit 180.76 pm sowie der N3—O3a/b-Abstand mit 118.06 pm respektive 116.64 pm ist länger als in vergleichbaren literaturbekannten $\{CoNO\}^8$ -Spezies. Der Co—N3—O3a/b-Winkel zeigt sich mit 122.55° respektive 126.39° jedoch wieder literaturkonform. Zudem ist die Ausbildung der quadratisch-pyramidalen Koordinationssphäre mit apikalem NO-Liganden ebenfalls der Literatur entsprechend. Im Vergleich zur Vorläufer-Verbindung 1b·MeOH ergibt sich ein Platzwechsel, sodass nun die quadratische Ebene durch die beiden Chelatliganden aufgespannt wird. Betrachtet man die Packung der Moleküle in der Elementarzelle (siehe Abbildung 2—73, S.129 sowie Abbildung 6—3, S.361) so fällt auf, dass die bpy-Liganden nicht wie bei 1b·MeOH gestapelt sind, und im Gegensatz zu α -1c nun nur noch wenig Stapelungsfläche aufweisen. Es findet sich ein kürzester Abstand zwischen benachbarten bpy-Liganden zu etwa 360 pm. Die NO-Liganden, die über die in Blickrichtung befindliche Schraubenachse ineinander überführt werden können, weisen einen NO-Liganden auf, der in unterschiedliche Richtungen weißt. Die senkrecht zu b translatierenden Gleitspiegelebenen lassen zwei Bänder von Komplexmolekülen mit in eine Richtung zeigenden NO-Liganden entstehen, wobei die beiden Bänder gegenläufige NO-Richtungen aufweisen. Abbildung

Ergebnisse

2—74, S.129, zeigt die Beziehung zum Nachbarmoleköl in der Struktur. Der nächste Nachbar des O_{3a/b}-Atoms ist ein bpy-Wasserstoffatom eines Nachbar-Komplexmoleküls. Der Abstand beträgt lediglich 256.5 pm bzw. 245.3 pm. Den zweitnächsten Nachbarn bildet das Sauerstoffatom O_{3b/O_{3a}} mit einem Abstand von 323.4 pm.

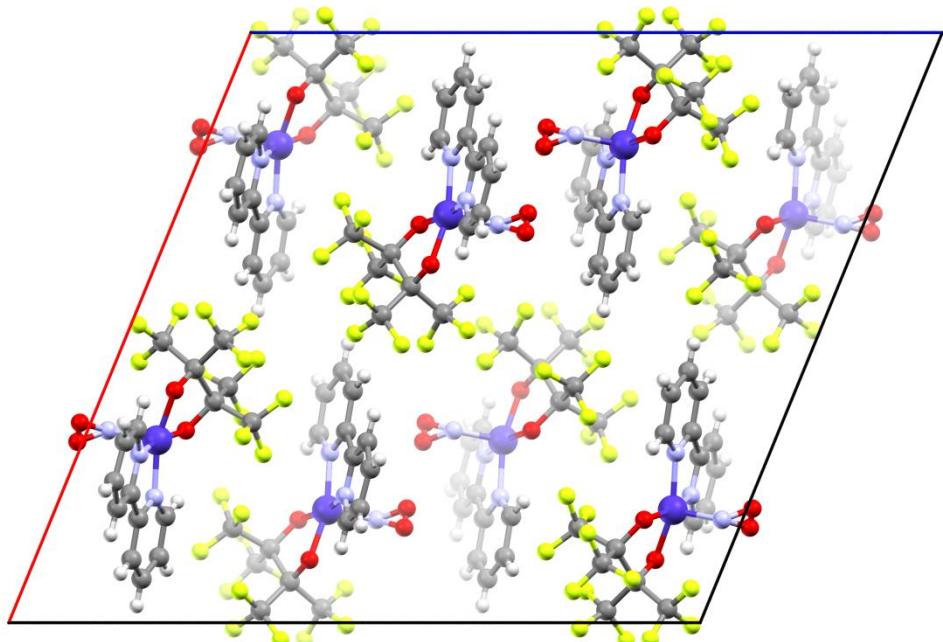


Abbildung 2—73: Darstellung der erweiterten Elementarzelle von β -1c mit Blickrichtung entlang [010]. Die rote Achse entspricht a, die blaue Achse repräsentiert c.

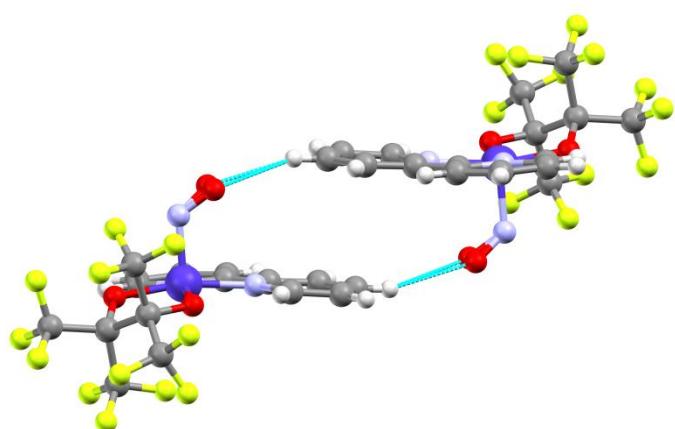


Abbildung 2—74: Darstellung des Strukturmotivs in der Kristallstruktur der Verbindung β -1c. Die türkisen Linien deuten den kürzesten Kontakt zum nächsten Nachbarn um die Sauerstoffatome O_{3a} bzw. O_{3b} an.

Ergebnisse

2.2.1.5 Pulverdiffraktometrische Untersuchung an den ausgefällten Nitrosylspezies

Es wurde untersucht, ob der ausgefällte Feststoff bei der Gewinnung der Nitrosylspezies bereits als feinkristallines Produkt auftritt und ob in den temperaturabhängigen Ausfällungsexperimenten verschiedene Spezies nachweisbar waren. Dazu wurden Beugungsdiagramme angefertigt und mit aus den Strukturanalysen simulierten Diagrammen verglichen. Die folgende Abbildung zeigt das simulierte Beugungsdiagramm von α -1c im oberen Bereich und das von einem in der Kälte ausgefällten Produkts.

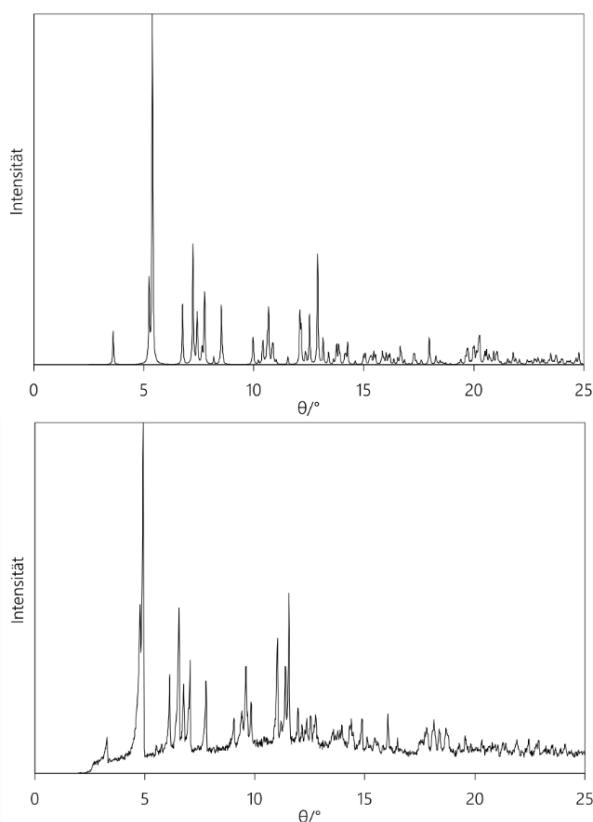


Abbildung 2—75: Vergleich der Beugungsdiagramme von α -1c (oben, Simulation) und dem mit Wasser in der Kälte ausgefällten Produkt 1c.

Dabei zeigt sich erstens, dass es sich bei dem ausgefällten Produkt um feinkristallines Material handelt. Auftretende Reflexe sind deutlich erkennbar und es gibt nur wenig Rauschen, das von nicht kristallinem Material herrührt. Beim Vergleich mit dem simulierten Diagramm der Tieftemperaturmodifikation α -1c zeigt sich zudem, dass es sich bei der Ausfällung um ein fast phasenreines Produkt dieses Modifikationstyps handeln sollte. Die Reflexe zeigen sich im relativ zur Simulation linksverschoben. Ursächlich dafür ist die Tatsache, dass die Beugungsdiagramme bei Raumtemperatur aufgenommen wurden, die Kristallmessung jedoch bei entsprechend tiefen Temperaturen.

Ergebnisse

Analog wurde ein Spektrum für β -1c simuliert und mit einem in der Wärme ausgefällten Produkt verglichen. Dabei zeigt sich erstens, dass es sich bei dem ausgefällten Produkt um feinkristallines Material handelt. Auftretende Reflexe sind deutlich erkennbar und es gibt nur wenig Rauschen, das von nicht kristallinem Material herrührt. Beim Vergleich mit dem simulierten Beugungsdiagramm der Hochtemperaturmodifikation β -1c zeigt sich jedoch, dass etliche Reflexe aufgespalten sind und in der Hitze kein phasenreines Produkt ausgefällt werden kann. Nichtsdestotrotz können zumindest Anteile an der Hochtemperaturmodifikation vermutet werden. Die Reflexe zeigen sich im relativ zur Simulation linksverschoben. Ursächlich dafür ist die Tatsache, dass die Beugungsdiagramme bei Raumtemperatur aufgenommen wurden, die Kristallmessung jedoch bei entsprechend tiefen Temperaturen.

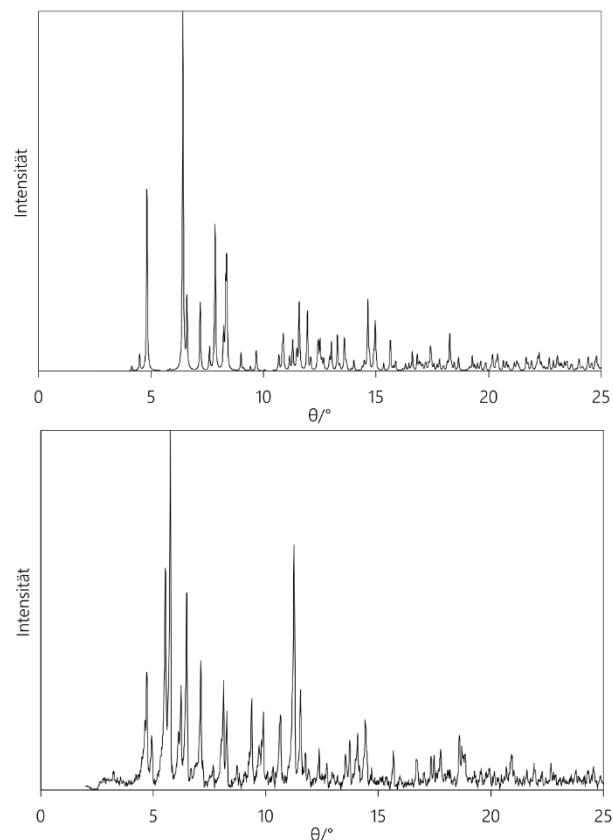


Abbildung 2—76: Vergleich der Beugungsdiagramme von β -1c (oben, Simulation) und dem mit Wasser in der Hitze ausgefällten Produkt 1c.

Ergebnisse

2.2.1.6 Ergebnisse der DFT-Betrachtungen

Stukturoptimierung für 1b: In der folgenden Abbildung 2—77, S.132, sind die Ergebnisse der Stukturoptimierungen ausgehend von den Kristallstrukturdaten für die Molekülstruktur von 1b·MeOH dargestellt, wobei die Optimierung einmal für den vermuteten Quartett-Zustand, einmal für einen denkbaren Dublett-Zustand durchgeführt wurde. Die nachfolgende Tabelle 2-32, S.132, fasst ausgewählte berechnete Atomabstände und Bindungswinkel für die Molekülstruktur 1b im Vergleich mit den Kristallstrukturdaten zusammen.

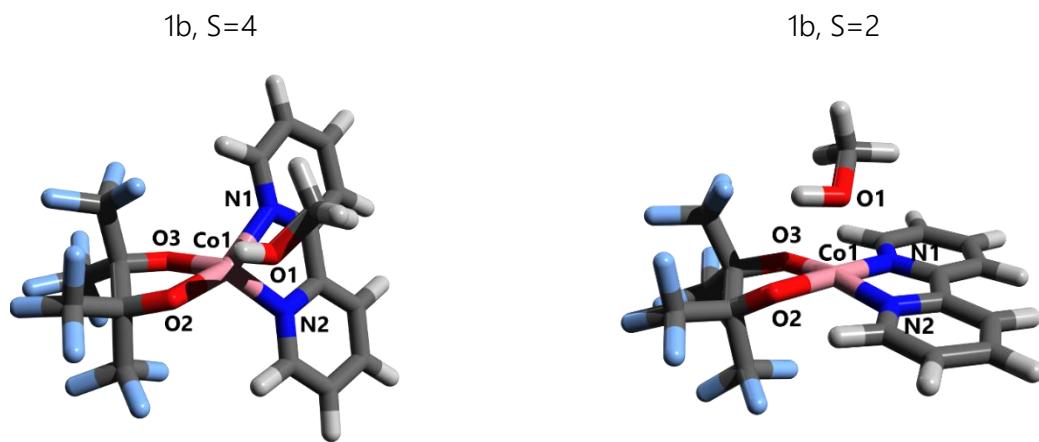


Abbildung 2—77: Optische Ausgabe der Ergebnisse der Stukturoptimierungen für die Verbindung 1b unter der Annahme unterschiedlicher Spinzustände.

Tabelle 2-32: Ergebnisse der Stukturoptimierungsrechnung für die bpy-Spezies ausgehend von entsprechenden Kristallstrukturdaten. Funktional-Basisatzkombination bp86/def2-TZVP.

Parameter	vv052	1b	1b
	1b·MeOH	S=4	S=2
d(Co—O1) /pm	202.6	214.05	219.97
d(Co—O3) /pm	198.4	195.2	190.39
d(Co—N1) /pm	210.5	206.97	188.61
d(Co—O2) /pm	196.5	195.58	188.55
d(Co—N2) /pm	208.0	203.02	188.51
d((O1)C—C(O2)) /pm	164.7	167.69	164.69
CShM (SPY-5)	1.887	2.281	1.196
CShM (TBPY-5)	4.952	7.394	4.800

Die Bindung zwischen dem Cobalt-Zentralion und dem Sauerstoffatom O1 des Methanol-Liganden zeigt deutliche Abweichung von den Kristallstrukturdaten. Die Co-N-Abstände zu den Stickstoffatomen des bpy-Liganden werden als etwas zu kurz berechnet, die C-C-Brücke des fpin-Liganden dagegen wird wiederum etwas zu lang ausgegeben.

Ergebnisse

Für die Optimierung eines Dublett-Zustandes zeigt sich ein von den Kristallstrukturdaten stärker abweichendes Ergebnis. Hier ergibt die Rechnung ein quadratisch-planar koordiniertes Cobalt-Zentralion mit einem weit entfernten Methanoliganden in apikaler Position einer gedachten quadratischen Pyramide.

Strukturoptimierung und Frequenzanalyse für 1c und Abarten von 1b: In der folgenden Abbildung 2—78, S.133, sind die Ergebnisse der Strukturoptimierungen ausgehend von den Kristallstrukturdaten für die Molekülstruktur von 1c sowie 1b·MeOH dargestellt, wobei die Optimierung einmal für den vermuteten Singulett-Zustand, einmal für einen denkbaren Triplet-Zustand durchgeführt wurden und zusätzlich bei 1b der Methanoligand gegen NO getauscht wurde.

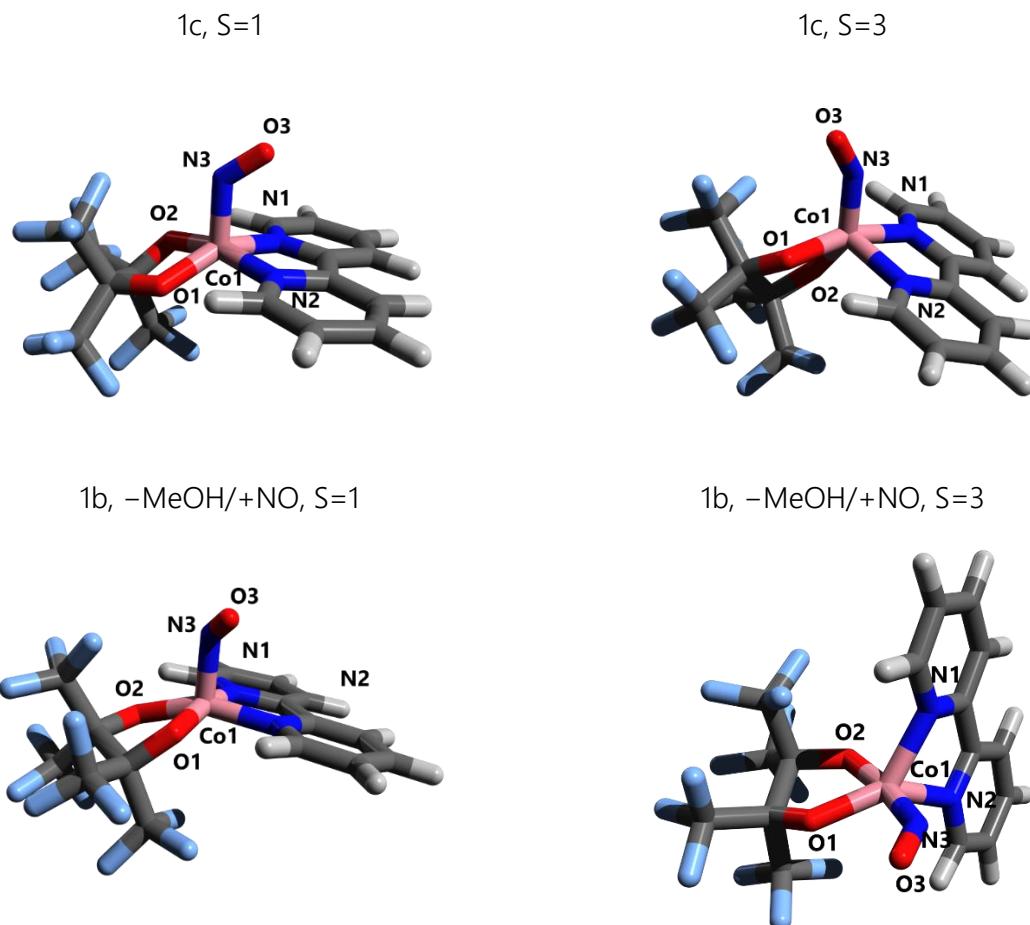


Abbildung 2—78: Optische Ausgabe der Ergebnisse der Strukturoptimierungen für die Verbindung 1c sowie modifizierte Formen von 1b in unterschiedlichen Spinzuständen.

Die nachfolgende Tabelle 2-33, S.134 fasst ausgewählte berechnete Atomabstände und Bindungswinkel für die Molekülstruktur von 1c sowie modifizierte Formen von 1b im Vergleich mit den Kristallstrukturdaten zusammen. Dabei zeigt sich, dass der Atomabstand zwischen dem Cobalt-Zentralion und dem Stickstoffatom N3 des NO-Liganden für den erwarteten Singulett-Zustand deutlich

Ergebnisse

zu kurz berechnet wird. Alle weiteren Parameter, inklusive des CShM-Wertes und der NO-Valenzschwingungsfrequenz werden durch die DFT-Berechnung in guter Übereinstimmung wiedergegeben. So sind die berechneten Wellenzahlen für die NO-Valenzschwingung lediglich um 15 cm^{-1} respektive 25 cm^{-1} hin zu höheren Wellenzahlen differierend. Interessanterweise ergibt der Tausch des Methanolliganden mit NO bei 1b fast dieselben Ergebnisse wie die von 1c ausgehende Strukturoptimierung, wenn von einem Singulett ausgegangen wird. Auch der Vergleich der beiden Tripletts-Varianten lässt Parallelen erkennen: Die Co–N₃-Bindung wird noch kürzer, die anderen Co–N-Abstände wachsen deutlich um nahezu 20 pm und nur einer der Co–O-Abstände folgt derselben Vergrößerungstendenz, wenn auch mit etwa 4 pm verhältnismäßig geringer.

Tabelle 2-33: Ergebnisse der Strukturoptimierungsrechnung für die bpy-Spezies ausgehend von entsprechenden Kristallstrukturdaten. Funktional-Basisatzkombination bp86/def2-TZVP.

Parameter	vv045 α-1c	1c S=1	1b–MeOH/ +NO, S=1	1c S=3	1b–MeOH/ +NO, S=3
d(Co–N ₃) /pm	181.5	176.77	178.79	169.76	172.56
d(Co–O ₁) /pm	187.4	185.66	187.82	191.88	190.93
d(Co–N ₁) /pm	191.4	190.53	193.58	210.54	206.12
d(Co–O ₂) /pm	186.6	187.63	184.64	188.26	186.96
d(Co–N ₂) /pm	193.5	190.23	190.12	204.84	206.65
d(N ₃ –O ₃) /pm	115.1	117.78	117.38	116.93	116.99
∠(Co ₁ –N ₃ –O ₃) /°	125.88	127.25	123.66	146.52	140.23
CShM (SPY-5)	0.610	0.583	0.966	4.514	5.005
CShM (TBPY-5)	5.450	4.722	4.067	1.562	5.103
d((O ₁)C–C(O ₂)) /pm	161.8	161.69	162.58	165.17	163.15
ν(NO)/cm ⁻¹	1669	1684	1694	1768	1752

Im Falle des Tripletts-1c kann eine deutliche Umlagerung der Koordinationsphäre von der quadratischen Pyramide hin zu einer eher trigonal-bipyramidalen Anordnung über den CShM-Wert für TBPY-5 von nur noch 1.562 im Vergleich zu 4.514 für SPY-5 erkannt werden. Ähnliches gilt für den Tripletts-1b-Fall, wobei hier keines der beiden Standard-Polyeder getroffen wird.

Ergebnisse

Winkel-Scans für 1c: Die folgende Abbildung zeigt die Ergebnisse der Scanrechnung für ein Drehen des NO-Liganden oberhalb der gedachten Ebene der quadratischen Pyramide.

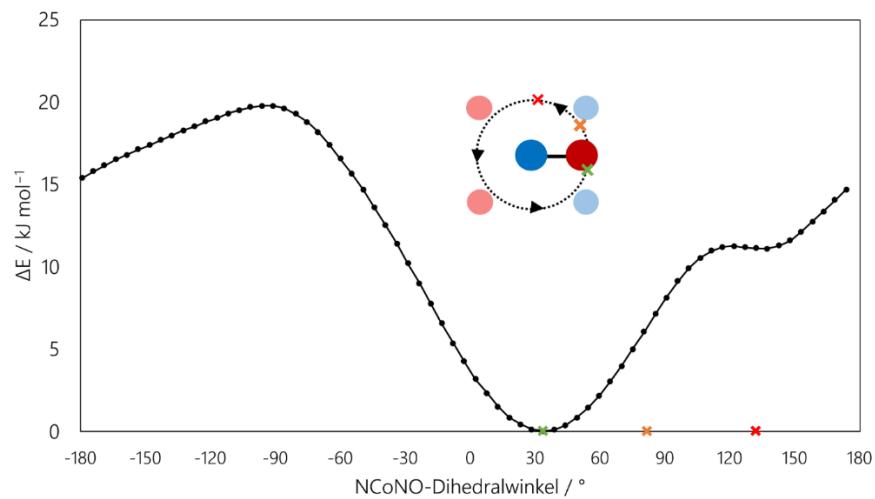


Abbildung 2—79: Berechnete Energieunterschiede zwischen unterschiedlichen Konformeren von 1c in Bezug zum NCoNO-Diederwinkel. Farbige Kreuze – In grün: Minimum der Rechnung, orange Kristallstrukturdaten von α -1c, rot Kristallstrukturdaten von β -1c.

Der berechnete Winkel von 34° stimmt weder mit dem Winkel für α -1c (82°), noch β -1c (132°) überein. Letzterer Wert passt jedoch gut zu einem lokalen Minimum bei 137° . Die 82° finden sich aus energetischer Sicht bei etwa 6 kJ mol^{-1} , die 132° bei etwa 11 kJ mol^{-1} höher als der berechnete Grundzustand.

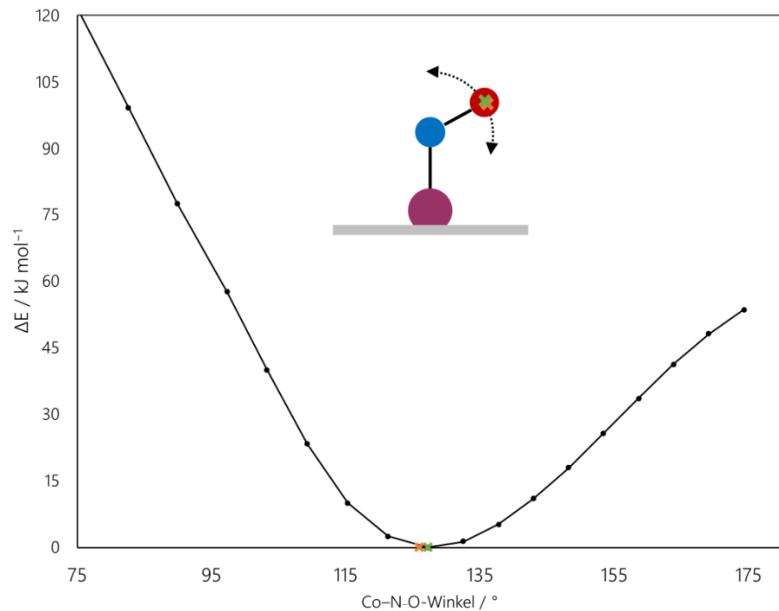


Abbildung 2—80: Berechnete Energieunterschiede zwischen unterschiedlichen Konformeren von 1c bezüglich des Co-N-O-Winkels. Farbige Kreuze – In grün: Minimum der Rechnung, orange Kristallstrukturdaten von α -1c sowie β -1c.

In einem weiteren Scan wurde der Co-N-O-Neigungswinkel untersucht. Dabei zeigt sich das in der oberen Abbildung dargestellte Ergebnis. Der berechnete Winkel 127.3° stimmt hier fast genau mit

Ergebnisse

den Kristallstrukturdaten (125.9°) überein. Der Neigungswinkel der NO-Liganden repräsentiert somit eine, der Rechenmethode nach, entscheidende Komponente für das energetische Minimum. Entsprechend sollten daran beteiligte Orbitale entscheidenden Einfluss auf die Struktur besitzen. Auch ein Konformeren-Wechsel zwischen *SPY-5* und *TBPY-5*-Koordination wurde per Scan-Rechnung untersucht. Dabei ergibt sich die in Abbildung 2—81, S.136, dargestellte Situation. Das berechnete Minimum bei 5.2° liegt nahe an den im Kristallmaterial vorliegenden Bedingungen. Dort findet sich der Winkel zu -2.8° respektive -3.9° für α -1c bzw. β -1c, wobei der energetische Abstand auf lediglich 1.5 und $2\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ kalkuliert wird.

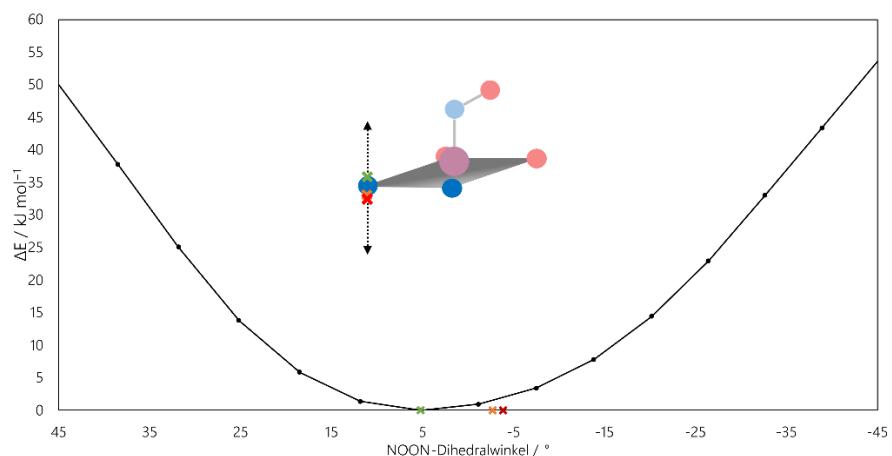


Abbildung 2—81: Berechnete Energieunterschiede zwischen unterschiedlichen Konformeren von 1c bezüglich des NOON-Diederwinkels. Farbige Kreuze – In grün: Minimum der Rechnung, orange Kristallstrukturdaten von α -1c, rot Kristallstrukturdaten von β -1c.

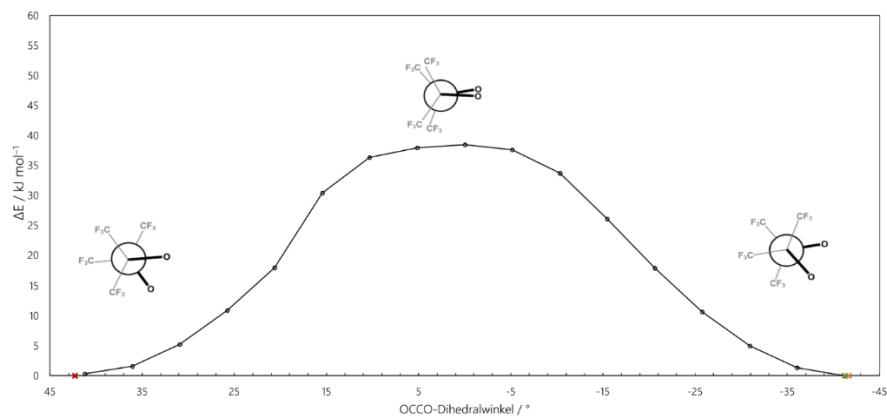


Abbildung 2—82: Berechnete Energieunterschiede zwischen verschiedenen Konformeren von 1c bezüglich des OCCO-Diederwinkels im fpin-Liganden. Farbige Kreuze – In grün: Minimum der Rechnung, orange Kristallstrukturdaten von α -1c, rot Kristallstrukturdaten von β -1c.

Der berechnete Minimalwert liegt bei -41.22° , die Winkel bei α -1c und β -1c können zu -41.17° und 42.3° bestimmt werden. Beide Werte liegen in Bereichen, die aus energetischer Sicht favorisiert werden sollten.

Ergebnisse

Grenzorbital-Schema für 1c: Das Grenzorbitaldiagramm in Diagramm 2-13, S.137, lässt erkennen, dass die Co–NO-Bindung π - als auch σ -Bindungsanteile aufweist. Die Orbitalüberlappungen bei den Orbitalen 139 bis 141 weisen stets erhöhte Bereiche von Elektronendichte ober- und unterhalb der Kern-Kern-Verbindungsachse auf. Das HOMO-Orbital (142) zeigt dagegen eine σ -Bindung zwischen einem Orbitallappen eines $\pi^*(\text{NO})$ -Orbitals und dem d_{z^2} -Orbital des Cobaltatoms. Orbital 141 weist zudem eine erhöhte Elektronendichte im Bereich der σ -Bindung zwischen den Kohlenstoffatomen der C–C-Brücke im fpin-Liganden und antibindenden Charakter zwischen dessen Sauerstoffatomen und dem Cobalt-Atom auf.

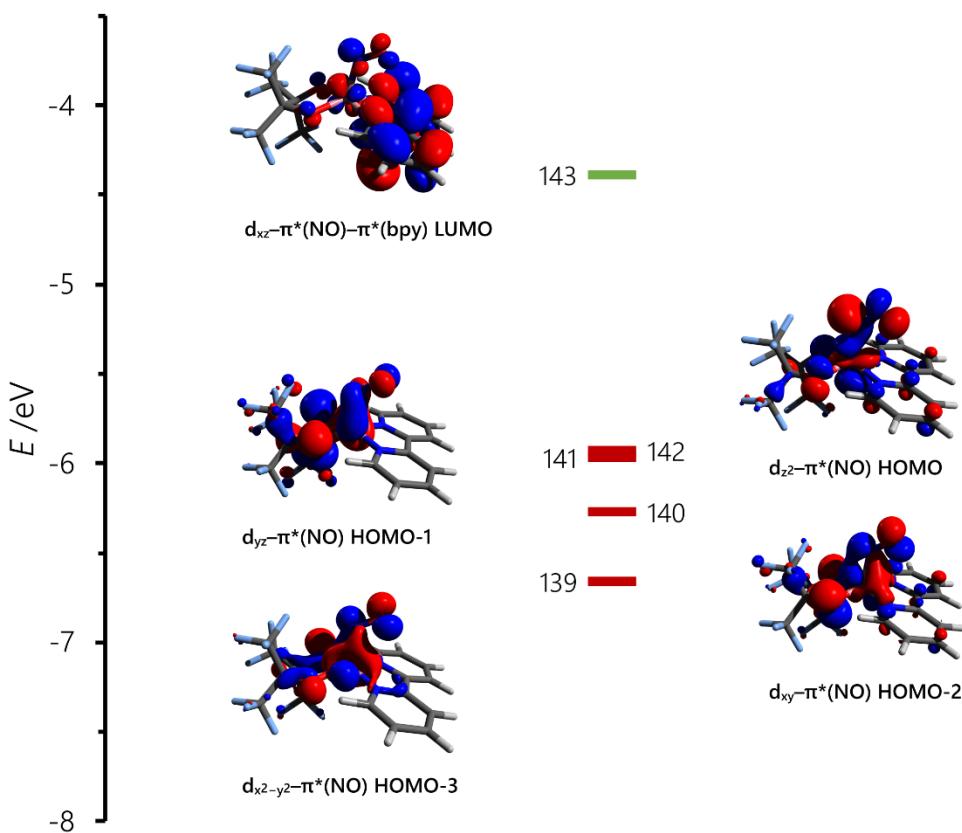


Diagramm 2-13: Grenzorbitale der Verbindung 1c. Die Berechnung erfolgte mit der Funktional-Basisatzkombination bp86/def2-TZVP unter D3BJ-Dispersionskorrektur. In rot: doppelt besetzte Orbitale, in grün: LUMO.

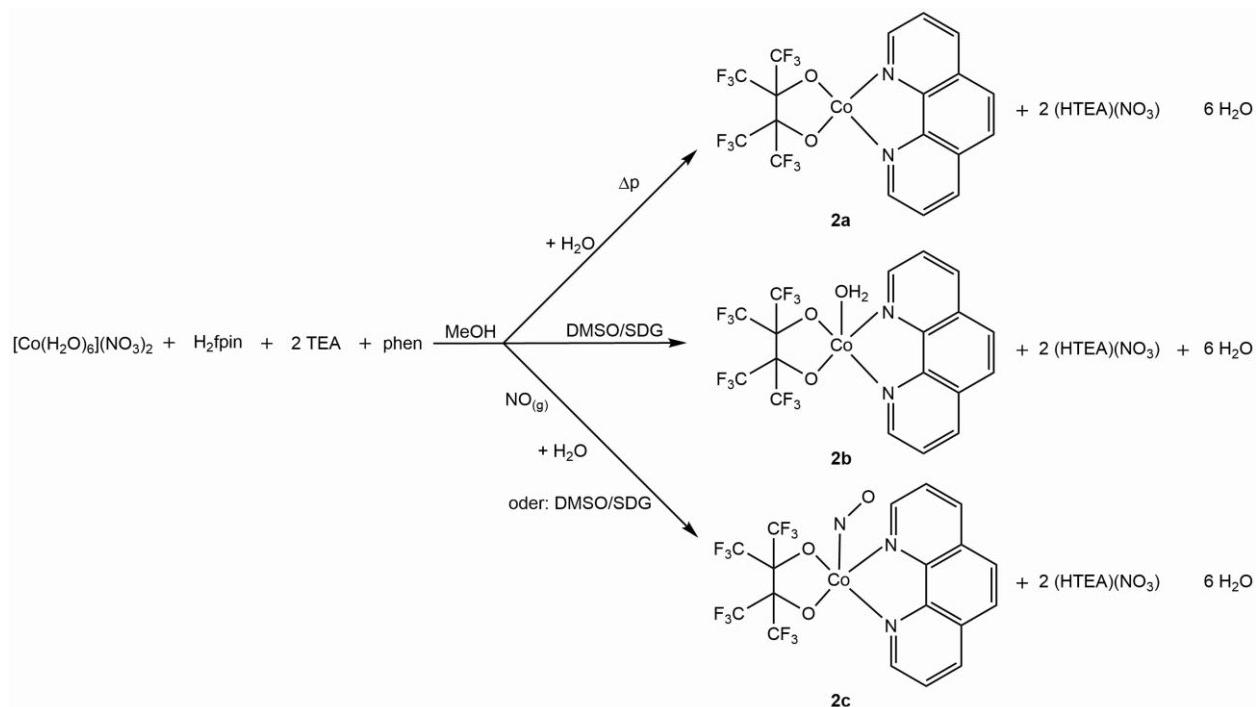
Für die besetzten Grenzorbitale ergeben sich über eine Mulliken-Populationsanalyse folgende Beiträge von Zentralmetall, Liganden und NO:

Orbital	139	140	141	142	
Co	0.71	0.43	0.30	0.49	
ψ	NO	0.10	0.14	0.08	0.27
L	0.19	0.43	0.62	0.24	

Ergebnisse

2.2.2 Darstellung und Verhalten der auftretenden Spezies der Formel [Co(fpin)(phen)] und [Co(fpin)(phen)(H₂O)] sowie [Co(fpin)(phen)(NO)], 2a–2c

In der Versuchsreihe mit 1,10-Phenanthrolin als N,N-Donorliganden lassen sich die drei oben genannten Komplexspezies, 2a–2c, in fester Form nach folgendem Schema isolieren.



Reaktionsschema 2-5: Reaktionspfade für die Darstellung von 2a, 2b und 2c.

Alle Komplexspezies wurden ausgehend von Stammlösungen der jeweiligen Komponenten durch schrittweise, stöchiometrische Zugabe und wahlweise anschließender Ausfällung mit Wasser bzw. über das DMSO/SDG-Verfahren (siehe 5.4.5, S.315) erhalten. Ausgehend von der rosafarbenen methanolischen $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung wurde zunächst bei Zugabe der fpin/2 HNEt_3 -Stammlösung die bereits bekannte himbeerfarbene Lösung von 11 erhalten. Die Zugabe der phen-Lösung bewirkte einen deutlichen Farbumschlag nach orange, was die Bildung einer neuen Komplexspezies in Lösung bestätigte.

Der mit Wasser ausgefällte Feststoff von 2a zeigt sich als luftbeständiges, gelblich-lachsfarbenes Pulver, das sich nur nach längerem Rühren in Methanol wieder mit oranger Farbe lösen lässt. Die Lösung dagegen zeigt sich nicht beständig an Luft. Engt man die Lösung analog zu 1a über das DMSO/SDG-Verfahren ein, so können hier nur wenige gelbliche Kristalle von 2b erhalten werden. Vielmehr bildet sich hauptsächlich pulverförmiges 2a aus. Die kristalline Substanz 2b wie auch die

Ergebnisse

Lösung zeigen sich nicht beständig bei der Lagerung an Luft. Engt man die Lösung im Vakuum ein, ergibt sich lediglich das gelblich-lachsfarbene Produkt 2a.

Bei der Applikation von NO-Gas nach dem Atmosphärentauschverfahren (siehe 6.3 , S.383ff.) ergibt sich eine sofortige Dunkelfärbung der Lösung, wobei diese deutlich sichtbar von der Grenzfläche zwischen der Reaktionslösung und dem NO-Gasraum ausgeht. Die Farbe der Lösung zeigt sich als schwarzorange. Der mit Wasser ausfällbare schwarze, pulverförmig anmutende Feststoff von 2c ist an Luft stabil und lässt sich in Methanol leicht erneut lösen und wieder ausfällen, wobei die Ausbeute jedoch deutlich sinkt. Die Lösung ist an Luft über mehrere Stunden, im Kühlschrank unter Argonatmosphäre über Monate beständig. Größere Kristalle können innerhalb weniger Stunden mithilfe des DMSO/SDG-Verfahrens unter NO-Atmosphäre erhalten werden. Nach Entfernung der NO-Atmosphäre in derartigen Ansätzen, zum Beispiel nach Entnahme von Kristallen für weitere Untersuchungen, kann festgestellt werden, dass sich einerseits gelblich-lachsfarbenes Pulver von 2a zu bilden beginnt, die schwarzen Kristalle von 2c jedoch beständig sind. Engt man die schwarz-orangen Lösungen rasch im Vakuum ein, lassen sich auch so Kristalle der Verbindung 2c erhalten, wobei hier ein Öffnen des Gefäßes zur Entnahme von suspendierten Kristallen nicht zur Bildung von 2a oder 2b führt. Die elementaranalytische Untersuchung (siehe 5.8.6, S.325, sowie 5.8.8, S.326) ergibt für 2a die Zusammensetzung $\text{CoC}_{20}\text{H}_{14}\text{F}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$, für 2c $\text{CoC}_{18}\text{H}_8\text{F}_{12}\text{N}_3\text{O}_3$. Die Verbindungen 2a und 2c lassen sich in guten Ausbeuten (>70% bzw. >80 %) gewinnen. Wird auf den Feststoff 2a NO-Gas appliziert, so färbt sich dieser oberflächlich sofort dunkel. Lagert man diesen über Nacht und NO-Atmosphäre, färbt sich die gesamte Substanz eher grauschwarz. Elementaranalytisch lässt sich eine Umwandlung von zu 2c zu ca. 70% ableiten. Jedoch bleibt zu erwähnen, dass der so gebildete Feststoff an Luft unbeständig ist.

Die erhobenen Daten sowie die auf S.147ff beschriebenen Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse bestätigen, dass folgende drei neuartigen Verbindungen nach der oben angegebenen Weise dargestellt werden können.

- Verbindung 2a: Perfluorpinakolato-1,10-phenanthrolincobalt(II), $[\text{Co}(\text{phen})(\text{fpin})]$
- Verbindung 2b: Aquaperfluorpinakolato-1,10-phenanthrolincobalt(II), $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})(\text{fpin})]$
- Verbindung 2c: Nitrosylperfluorpinakolato-1,10-phenanthrolincobalt, $[\text{Co}(\text{NO})(\text{phen})(\text{fpin})]$

Ergebnisse

Mithilfe der DCM-Methode konnten keine besseren Ergebnisse erzielt werden. Die Ausbeute und die Reinheit des Produkts sinken dabei drastisch. Jedoch kann beobachtet werden, dass sich 2c grundsätzlich in DCM lösen lässt und auch eine Suspension von 2a unter NO-Applikation eine Lösung des Nitrosylkomplexes ergibt. Wird anstelle von TEA die Base ($BnNMe_3$)(OMe) und anstelle des Cobalt(II)-nitrat-Hexahydrats Cobalt(II)-triflat, ergeben sich analoge Beobachtungen.

2.2.2.1 UV-Vis- und IR-spektroskopische Untersuchungen an den Komplexspezies

UV-Vis-Spektroskopie in Lösung: Das nachfolgend dargestellte Spektrum in Abbildung 2—83, S.140, zeigt die Absorptionsbereiche für die Lösung von 11 sowie die Spektren nach Zugabe der phen-Ligandlösungen und daraufhin erfolgter NO-Applikation.

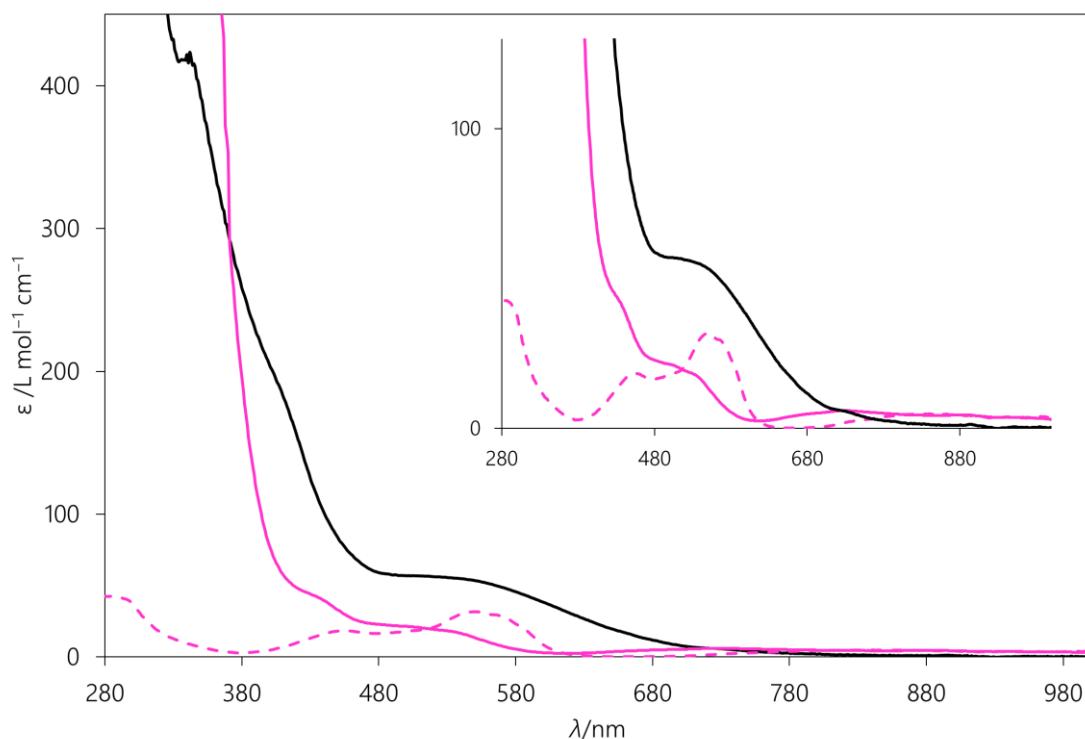


Abbildung 2—83: Lösungs-UV-Vis-Spektren des Monoperfluorpinakolatocobalt(II) (---, $c(Co^{2+}) = 10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$), sowie nach Zugabe von phen-Lösung (-, $c(Co^{2+}) = 10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) und anschließender Applikation von NO-Gas (—, $c(Co^{2+}) = 5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$). Die Aufnahme der Spektren erfolgte unter Inertbedingungen. Inset: vergrößerter Ausschnitt desselben Spektrums. $d = 0.1 \text{ dm}$.

Die extreme Steigerung des Extinktionskoeffizienten nach der Zugabe des phen-Liganden im UV-Bereich ist auf dessen aromatisches System zurückzuführen. Das Bandenmuster verändert sich im Vergleich zum Co(fpin)-Templat deutlich, weswegen auch hier eine umfassende Umstrukturierung der Ligandenumgebung des Cobalt-Zentrums angenommen werden kann. Im Bereich zwischen 400 nm und 600 nm ist eine Zuweisung konkreter Banden nur schwer möglich, da mehrere Banden ineinander greifen. Vielmehr deutet die Anwesenheit vieler energetisch nahe beieinander liegender

Ergebnisse

Übergänge auf mehrere Spezies bzw. eine bewegliche Koordinationssphäre in Lösung hin. Die tendenzielle Blauverschiebung des Spektrums gegenüber dem von 11 lässt sich durch die gesteigerte Feldstärke des N-Donors im Vergleich zu den verdrängten, schwachen O-Donorliganden Methanol erklären.

Lässt man die Komplexlösung nun mit NO-Gas reagieren, so ergibt sich ein einfacher strukturiertes UV-Vis-Spektrum der Lösung. Im Bereich zwischen 500 nm und 600 nm findet sich nun eine prominente Bande mit einem Maximum der Extinktion bei 502 nm und einem Wert von $57 \text{ L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Im Bereich um 420 nm findet sich eine ausgeprägte Schulter im steil ansteigenden Absorptionsbereich. Dominiert wird das Spektrum von einer weiteren intensiven Bande bei 340 nm und einem Extinktionskoeffizienten von $415 \text{ L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Diese starke Steigerung der Absorption lässt den Schluss zu, dass es sich bei den hinzugekommenen Banden um CT-Übergänge handelt. Da die Anwesenheit der Banden NO-abhängig ist, sollten diese demnach MLCT- oder LMCT-Übergängen entsprechen.

In-situ-IR-Spektroskopie mittels React-IR-Technik: Mittels der React-IR-Technologie konnten *in-situ*-IR-Spektren der Lösungen vor, bei und nach der Reaktion mit NO-Gas aufgenommen werden. In einem Differenzspektrum, bei dem die Daten um die Schwingungsbanden der vor NO-Applikation vorhandenen Lösung korrigiert wurden, ergeben sich die NO-bedingt auftretenden Schwingungsänderungen (siehe Abbildung 2—84, S.142). Zusätzlich lässt sich die zeitliche Entwicklung der Absorptionswerte einzelner Banden graphisch aufbereiten (siehe Abbildung 2—85, S.142).

Neben bloßen, koordinationsbedingten Bandenverschiebungen um wenige Wellenzahlen, ist vor allem die neu hinzugekommene Bande bei 1691 cm^{-1} im Vergleich mit Literaturdaten ein klarer Hinweis für die Bildung einer $\{\text{CoNO}\}^8$ -Spezies. Die Bande bei 1886 cm^{-1} korreliert sowohl mit dem Einsetzen der NO-Applikation als auch mit der Bildung der Nitrosyl-Bande und repräsentiert in Lösung befindliches NO. Die Änderung im Bandenblock zwischen 1300 cm^{-1} und 900 cm^{-1} betreffen die Schwingungszustände im fpin-Liganden. Da es sich im Fingerprintbereich um Gerüstschwingungen des gesamten Molekülteils handelt, darf gefolgert werden, dass sich die Koordinationssphäre durch die Bindung des NO-Liganden verändert. Interessanterweise verschwinden die Banden bei etwa 1430 cm^{-1} und 1520 cm^{-1} ohne dass ähnliche Banden in der Nähe gebildet werden würden. Möglicherweise kann hierfür die Verdrängung eines Lösungsmittelmoleküls aus der Koordinationssphäre verantwortlich gemacht werden.

Ergebnisse

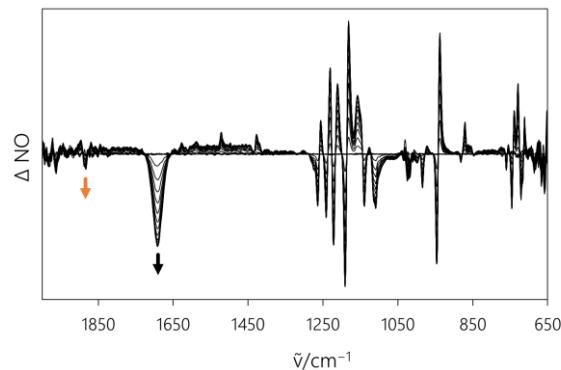


Abbildung 2—84: Differenz-IR-Spektren der methanolischen Reaktionslösung aus Cobalt(II)-nitrat-Hexahydrat, fpin/2HTEA und phen im Verhältnis 1:1:1 nach NO-Applikation im zeitlichen Verlauf. $c(\text{Co}^{2+}) = 0.033 \text{ M}$. Die Aufnahme der Spektren erfolgte bei Raumtemperatur unter NO-Atmosphäre.

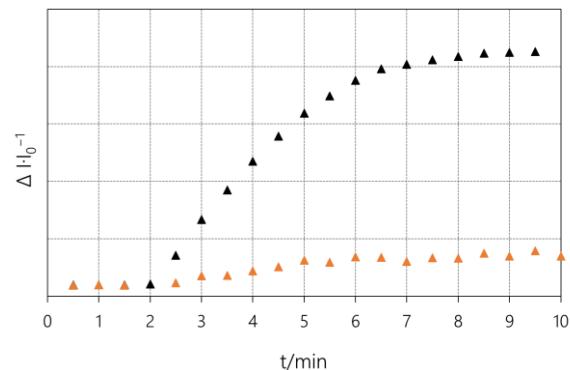


Abbildung 2—85: Veränderung der Absorption nach der Applikation von NO-Gas auf die methanolische Reaktionslösung aus Cobalt(II)-nitrat-Hexahydrat, fpin/2HTEA und phen im Verhältnis 1:1:1.

Des Weiteren erscheint bemerkenswert, dass die Lösung auch nach Entfernen der NO-Atmosphäre lange Zeit, wobei hier von Stunden zu sprechen ist, keine spektroskopischen Änderungen erfährt und auch die Bande für in Lösung befindliches NO bei der Überleitung von Argon oder Luft beständig bleibt.

2.2.2.2 Evans-NMR-Spektroskopie an Lösungen von Präkursor- und NO-Spezies

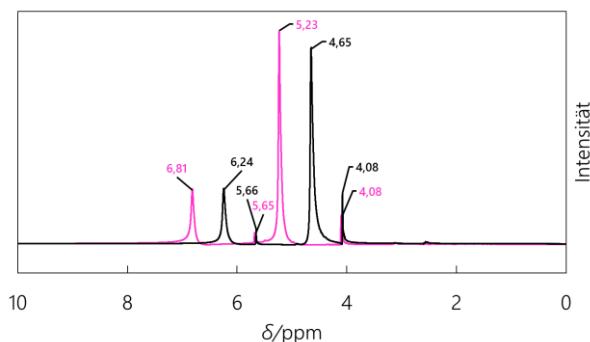


Abbildung 2—86: ^1H -NMR-Spektrum eines Evans-Experiments an methanolischen Lösungen von 2a (pink) und 2c (schwarz).

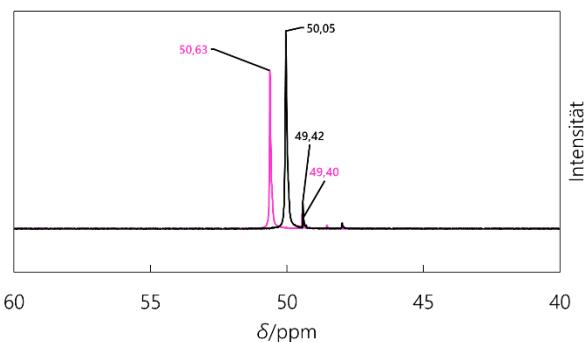


Abbildung 2—87: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum eines Evans-Experiments an methanolischen Lösungen von 2a (pink) und 2c (schwarz).

Die Abbildung 2—86 sowie Abbildung 2—87, beide S.142, zeigen die aufgenommenen Spektren der Evans-Experimente für die Lösungen von 2a vor und nach der Applikation von NO-Gas. Zusammenfassend sind Mess- und Rechendaten in der folgenden Tabelle 2-34, S.143, zusammengetragen.

Ergebnisse

Tabelle 2-34: Daten zur Bestimmung des effektiven magnetischen Moments mittels der Evans-Methode für methanolische Lösungen von 2a vor und nach der NO-Applikation. MW = Mittelwert.

<u>2a</u>	T/K	$\Delta\delta(\text{CH}_3)$	$\Delta\delta(\text{OH})$	MW($\Delta\delta$)	μ_{eff}/μ_B	$^a\text{MW}(\mu_{\text{eff}})/\mu_B$
^1H	295.95	1.15	1.16	1.155	4.44	4.52
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$	297.35	1.23	-	-	4.60	
<u>2c</u>					<i>2a in 2c/%</i>	<i>MW/%</i>
^1H	296.25	0.57	0.58	0.575	49.78	50.50
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$	297.35	0.63	-	-	51.22	

^a Das effektive magnetische Moment wurde über die in 5.5 , S.316ff. beschriebene Methode bestimmt.

Das effektive magnetische Moment der Lösung nach Zugabe des phen-Liganden ändert sich im Vergleich zur Lösung von 11 grundlegend. Die Breite der betreffenden Signale wird erkennbar geringer, was darauf schließen lässt, dass die Beteiligung des Lösungsmittels an der direkten Koordinationssphäre abnimmt. So wird für eine Lösung von 2a ein effektives magnetisches Moment von $4.4 \mu_B$ berechnet. Nach der NO-Applikation erhält man, trotz des vermuteten Singulett-Zustands der NO-Spezies eine deutliche chemische Verschiebung des Lösungsmittelsignals. Insofern kann, wie für die bpy-Spezies, in Lösung von einem Nebeneinander zwischen Spezies unterschiedlichen Spins ausgegangen werden.

2.2.2.3 UV-Vis und IR-spektroskopie Untersuchung der Feststoffe 2a und 2c

UV-Vis der erhaltenen Festkörper: Betrachtet man die folgenden Festkörper-UV-Vis-Spektren von 2a und 2c in Abbildung 2—88, S.144, so kann vermutet werden, dass es sich auch im Festkörper um ähnliche Spezies wie in Lösung handelt. Die Banden im UV-Bereich können im Festkörper-spektrum wesentlich besser aufgelöst werden, da nun das ebenfalls stark absorbierende Lösungsmittel keinen Störfaktor mehr darstellt. So lässt sich erkennen, dass die phen-abhängige Bande bei 275 nm von der Koordination durch NO nur unwesentlich beeinflusst wird und die Bande bei 230 nm zu einer Schulter abflacht. Zwischen 330 nm und 430 nm ergibt sich für die NO-Spezies eine Bandenschar mit mehreren Schultern. Die auffälligste Bande im UV-Bereich tritt bei 340 nm auf, wobei sich dahinter der Form nach mindestens zwei Einzelbanden verborgen. Daneben findet sich ein auffallendes Maximum bei 390 nm. Im Spektrum der NO-freien Spezies findet sich in diesem Bereich lediglich eine breite Schulter.

Ergebnisse

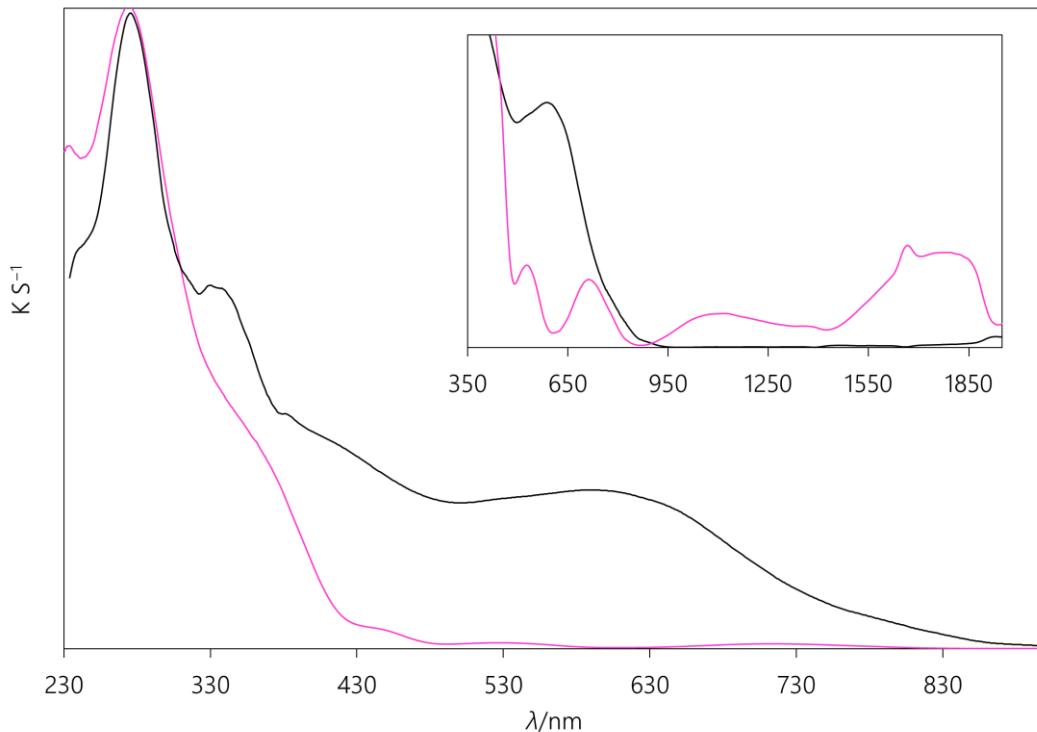


Abbildung 2—88: Festkörper-UV-Vis-Spektrum der Verbindungen 2a (—) und 2c (—) im Vergleich. Die Proben wurden jeweils mit Bariumsulfat als Trägersubstanz präpariert. Die Aufnahme der Spektren erfolgte bei Raumtemperatur an Luft. Inset: vergrößerter und erweiterter Bereich desselben Spektrums.

Zwischen 430 nm und 900 nm können für beide Spezies charakteristische Banden erkannt werden. Für 2a findet sich eine Abfolge von drei Absorptionsbanden bei 440 nm, 527 nm und 713 nm (letztere Beiden im Inset). Zudem finden sich im nahen Infrarot-Bereich prominente, sehr breite Banden und Schultern. Im NO-Fall können dort keine derartig hervortretenden Banden beobachtet werden. Zwischen 430 nm und 900 nm zeigt sich, wie auch schon im Lösungsspektrum, eine generell gestiegerte Absorption mit einer breiten Schulter bei 430 nm, einer Schulter bei 530 nm sowie einem Absorptionsmaximum bei 588 nm.

Ähnlich wie bei 1c ist somit der sichtbare Bereich zwischen 500 nm und 600 nm sowie im Ultravioletten eine Bande um 340 nm charakteristisch für die Bildung des NO-Komplexes. Insofern darf auch für die Struktur von 2c eine große Ähnlichkeit mit 1c vermutet werden.

IR-spektroskopische Untersuchung der erhaltenen Festkörper: Der gelblich-lachsfarbene Feststoff 2a färbt sich bei Applikation von NO-Gas oberflächlich sofort grau. Abbildung 2—89, S.145, zeigt das Spektrum von 2a im Vergleich zum Produkt nach der NO-Applikation. Im Vergleich zu den Veränderungen im Lösungsspektrum fallen diese bei der Festkörperreaktion nur spärlich aus. Entscheidende Banden, die den Komplex als Nitrosylkomplex ausweisen, sind vorhanden. Vor allem

Ergebnisse

die für die Nitrosylspezies charakteristische Bande bei 1698 cm^{-1} ist nachweisbar, wobei hier im Vergleich zur Lösung eine Verschiebung des Absorptionsmaximums um 7 cm^{-1} hin zu höheren Wellenzahlen erfolgt. Die Bande bei 1886 cm^{-1} ist nicht nachweisbar. Dies unterstützt die These, dass es sich dabei um in Lösung befindliches NO handelt, welches nun im Festkörper nicht beobachtet werden kann. Es sei an dieser Stelle auch darauf hingewiesen, dass die so dargestellte Nitrosylspezies, anders als das mit Wasser aus der Lösung ausgefällte Produkt 2c nur kurze Zeit an Luft stabil ist.

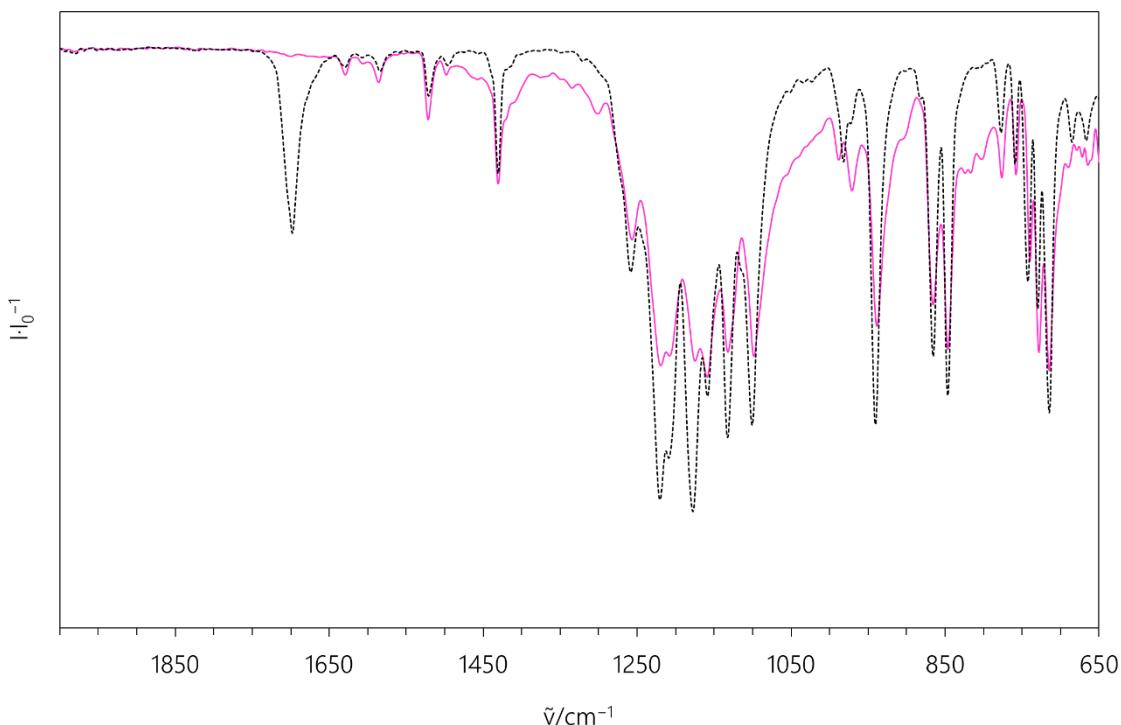


Abbildung 2—89: Festkörper-IR-Spektren von 2a (—) sowie des grauen Feststoffs nach Applikation von NO-Gas (—). Die Aufnahme des Spektrums erfolgte bei Raumtemperatur an Luft.

Bez.	$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$
2a	665(vw) 687(vw) 714(m) 728(m) 741(w) 758(vw) 776(vw) 848(m) 866(m) 939(m) 972(vw) 988(vw) 1030(vw) 1052(vw) 1100(m) 1133(m) 1160(m) 1176(m) 1221(s) 1257(w) 1431(vw) 1498(vw) 1522(vw) 1585(vw) 1603(vw) 1629(vw) 2163(vw)
2a+NO	666(vw) 685(vw) 714(m) 730(w) 742(w) 759(vw) 777(vw) 847(m) 866(m) 940(m) 982(vw) 1027(vw) 1052(vw) 1100(m) 1132(m) 1159(m) 1177(s) 1221(s) 1258(w) 1320(vw) 1345(vw) 1431(vw) 1496(vw) 1521(vw) 1584(vw) 1605(vw) 1630(vw) 1698(w)

Durch Zugabe von Wasser in einer mit NO applizierten Reaktionslösung von 2a bzw 2b gelingt die quantitative Isolierung von 2c als schwarzer, kristalliner Feststoff. Das unten abgebildete Spektrum (Abbildung 2—90, S.146) des ausgefällten Produkts zeigt jedoch im Bereich der NO-Bande

Ergebnisse

Unterschiede zu der über die Festkörper-Reaktion erhaltenen Verbindung. Die NO-Valenzschwingung kann in diesem Spektrum als distinkte Bande bei 1702 cm^{-1} erkannt werden und ist damit um 11 cm^{-1} zu höheren Wellenzahlen verschoben, sofern die Lösungsverhältnisse als Vergleich dienen. Der hauptsächlich fpin-bezogene Bandenblock ist deutlich bandenreicher aufgespalten als bei der Feststoffreaktion. Insofern darf auch für die Eigenschaften dieses Nitrosylkomplexes Neues erwartet werden. Wie beschrieben ist der Feststoff auch an Luft sehr stabil und zeigt auch mehrere Monate nach der Darstellung ein identisches Spektrum. Anders als bei 1c finden sich hier keine Hinweise auf Polymorphie und auch die temperaturabhängige Ausfällung des Produkts ergibt keine Ausbildung neuer Spezies. Einzig die Verbreiterung an der Basis der NO-Valenzschwingungsbande nährt den Verdacht, dass sich hierin teilsweise amorph ausgefallener Feststoff mit leicht anderen Bandenpositionen widerspiegelt.

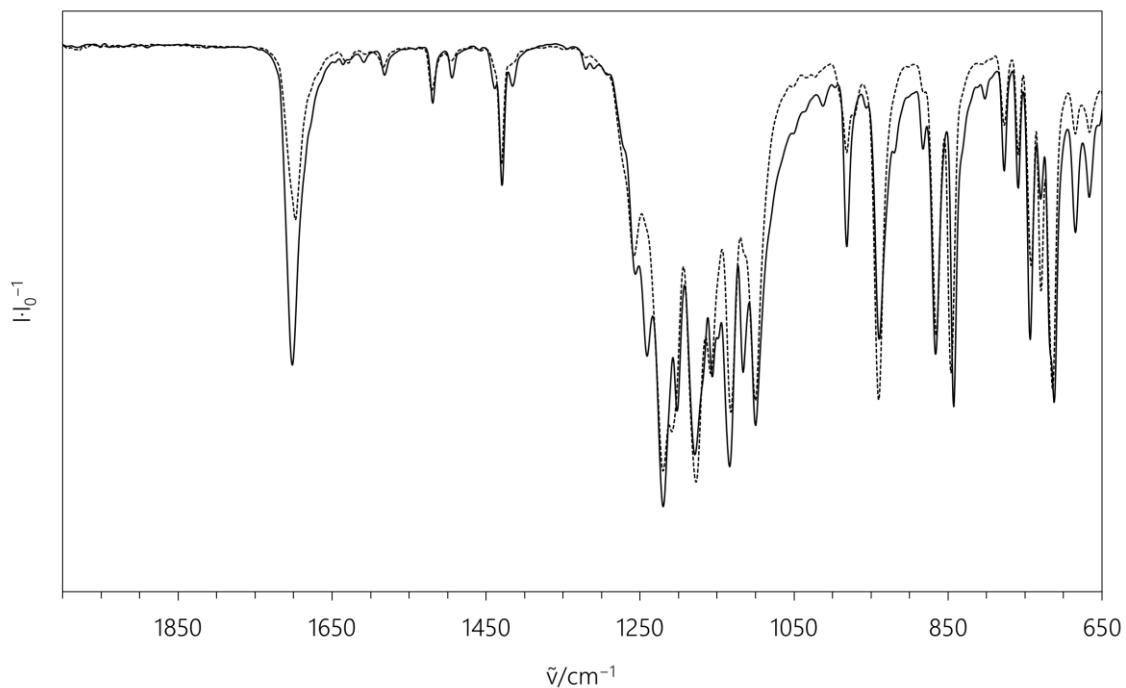


Abbildung 2—90: Festkörper-IR-Spektrum des mit Wasser ausgefällten Produkts 2c. Die Aufnahme des Spektrums erfolgte bei Raumtemperatur an Luft.

Bez.	$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$
2c	667(w) 685(w) 713(m) 730(w) 743(m) 759(w) 777(w) 802(vw) 843(m) 867(m) 883(vw) 940(m) 982(w) 1013(vw) 1100(m) 1117(m) 1134(s) 1156(m) 1179(s) 1202(m) 1221(s) 1241(m) 1313(vw) 1416(vw) 1430(w) 1495(vw) 1520(vw) 1582(vw) 1609(vw) 1637(vw) 1702(m) 3095(vw) 3383(vw)

Ergebnisse

2.2.2.4 Ergebnisse der Kristallisationsversuche für die Komplexspezies mit phen-Ligand

Kristallisation und Strukturanalyse der Verbindung $[\text{Co}(\text{fpin})(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})] \cdot 2 \text{ MeOH}, 2\text{b}\cdot 2\text{MeOH}$:

Gelborange Kristallnadeln der Verbindung $2\text{b}\cdot 2\text{MeOH}$, $[\text{Co}(\text{fpin})(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})] \cdot 2 \text{ MeOH}$, können gezielt mithilfe des DMSO/SDG-Verfahrens erhalten werden. Daneben kristallisiert $2\text{b}\cdot 2\text{MeOH}$ auch aus der zuvor mit NO-Gas applizierten Lösung aus, wenn diese für die Kristallentnahme von NO-Atmosphäre befreit wurden und unter Argon-Atmosphäre wieder verschlossen werden. Die Verbindung ist wenig stabil an Luft, färbt sich bräunlich und pulvert aus.

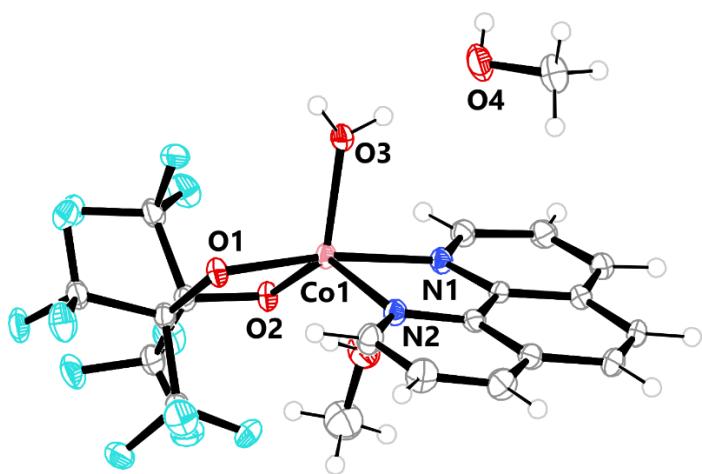


Abbildung 2—91: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur der Verbindung $2\text{b}\cdot 2\text{MeOH}$. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren Rauminhalte mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Das zweite im Kristall enthaltene Methanolmolekül wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht mit abgebildet.

Tabelle 2-35: Ausgewählte Strukturparameter der Verbindung $2\text{b}\cdot 2\text{MeOH}$.

Parameter	Wert
$d(\text{Co}-\text{O}1)$	202.4(1) pm
$d(\text{Co}-\text{O}2)$	196.7(2) pm
$d(\text{Co}-\text{O}3)$	199.7(2) pm
$d(\text{Co}-\text{N}1)$	212.9(2) pm
$d(\text{Co}-\text{N}2)$	210.0(2) pm
$\angle(\text{O}1-\text{Co}1-\text{O}2)$	82.4(1)°
$\angle(\text{N}1-\text{Co}1-\text{N}2)$	78.2(1)°
$\angle(\text{O}2-\text{Co}1-\text{N}1)$	94.9(1)°
$\angle(\text{O}1-\text{Co}1-\text{N}2)$	96.8(1)°
CShM (<i>SPY-5</i>)	2.699
CShM (<i>TBPY-5</i>)	1.461

Verbindung $2\text{b}\cdot 2\text{MeOH}$ kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $C2/c$. Es befinden sich acht Formeleinheiten in der Elementarzelle. Detaillierte Informationen zu Messparametern und zur Strukturlösung sind dem kristallographischen Anhang 6.2 , S.376ff zu entnehmen. Abbildung 2—91, S.147, zeigt die Molekülstruktur des Komplexmoleküls. In der nebenstehenden Tabelle 2-35, S.147, finden sich ausgewählte Strukturparameter des Moleküls sowie der CShM-Wert, der eine Aussage zur Übereinstimmung des vorliegenden mit idealen Koordinationspolyedern für eine Fünffachkoordination angibt.

Das Cobalt-Zentralatom kann aufgrund der CShM-Werte als verzerrt trigonal-bipyramidal von einem fpin-Chelat, einem phen-Liganden und Wassermolekül koordiniert beschrieben werden. Das O3-Atom des Aqualiganden befindet sich dabei in einer äquatorialen Position des Koordinationspolyeders. Die Ebene wird zusammen mit O1 des fpin-Liganden und N2 des phen-Liganden

Ergebnisse

aufgespannt. O₂ und N₁ besetzen die axialen Positionen. Die Co–N-Abstände sowie die Co–O-Abstände bewegen sich im Bereich literaturbekannter Werte für Cobalt(II)-high-spin-Komplexe. Es sollte sich demnach um eine Quartettspezies handeln. Die Ausbildung einer trigonalen Bipyramide als Koordinationspolyeder ist für solche Komplexe eher über Sterik begründet.

Betrachtet man die Packung der Moleküle in der Struktur in Abbildung 2—92, S.148, so wird die Rolle des nicht koordinierenden Methanolmoleküls ersichtlich. Dieses bildet als Wasserstoffbrückenzakzeptor eine Wasserstoffbrücke zum Wasserstoffatom des Aqualiganden aus und tritt gleichzeitig mit einem nächsten nicht koordinierenden Methanolmolekül in Wechselwirkung.

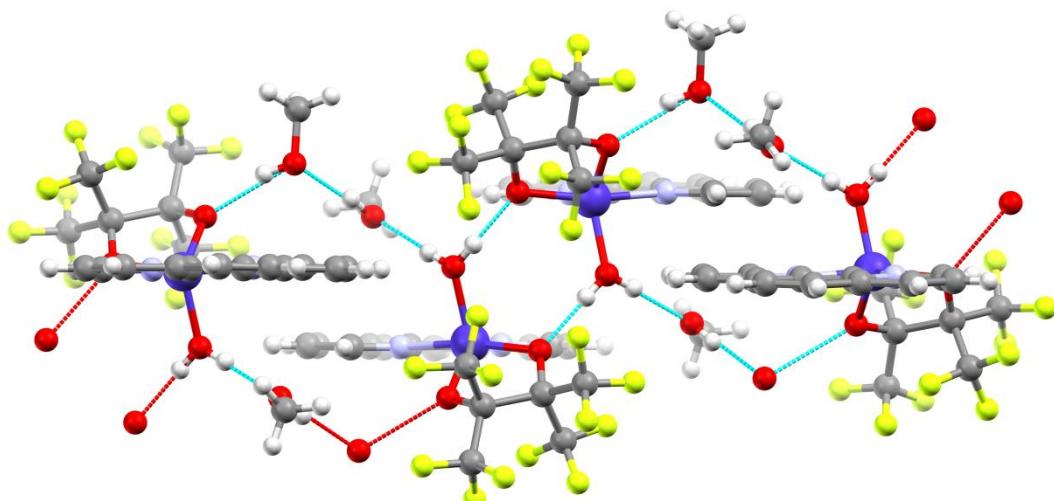


Abbildung 2—92: Wasserstoffbrücken-Netzwerk in Kristallen der Verbindung 2b·2MeOH. Die türkisen bzw. roten Striche kennzeichnen Wasserstoffbrücken zwischen Molekülen innerhalb bzw. zwischen benachbarten Elementarzellen.

Die phen-Liganden liegen in der Packung stets in einem versetzten Zweierstapel mit einem Ebenenabstand von etwa 358 pm übereinander und werden jeweils von fpin-Liganden der umliegenden Komplexmoleküle flankiert. So kann man sich das grundlegende Strukturmotiv als ein Netzwerk aus über Wasserstoffbrücken verknüpften Komplexmolekülen in einer Richtung vorstellen. Dabei wirken zusätzlich noch die Dispersionswechselwirkungen in den phen-Stapel. Gut erkennbar lassen sich die über die Aqualiganden verknüpften Komplexzentren mittels einer zweizähligen Drehachse ineinander überführen (siehe auch Abbildung 6—4, S.362), die entlang [010] mitten durch gebildeten Brückenbindungs-Rechtsring gedacht werden kann. In der Mitte des anderen, zehngliedrigen Wasserstoffbrücken-Rings findet sich ein Inversionszentrum. Kristallographisch bildet sich das Wasserstoffbrückennetzwerk entlang [100] aus, wie links in Abbildung 2—93, S.149,

Ergebnisse

erkennbar ist. In Abbildung 2—94, S.149, kann besonders in der linken Darstellung entlang [001] erkannt werden, dass die Verbindung Schichten in der ac-Ebene bildet, die durch zweizählige Schraubenachsen entlang [010] ineinander überführt werden können.

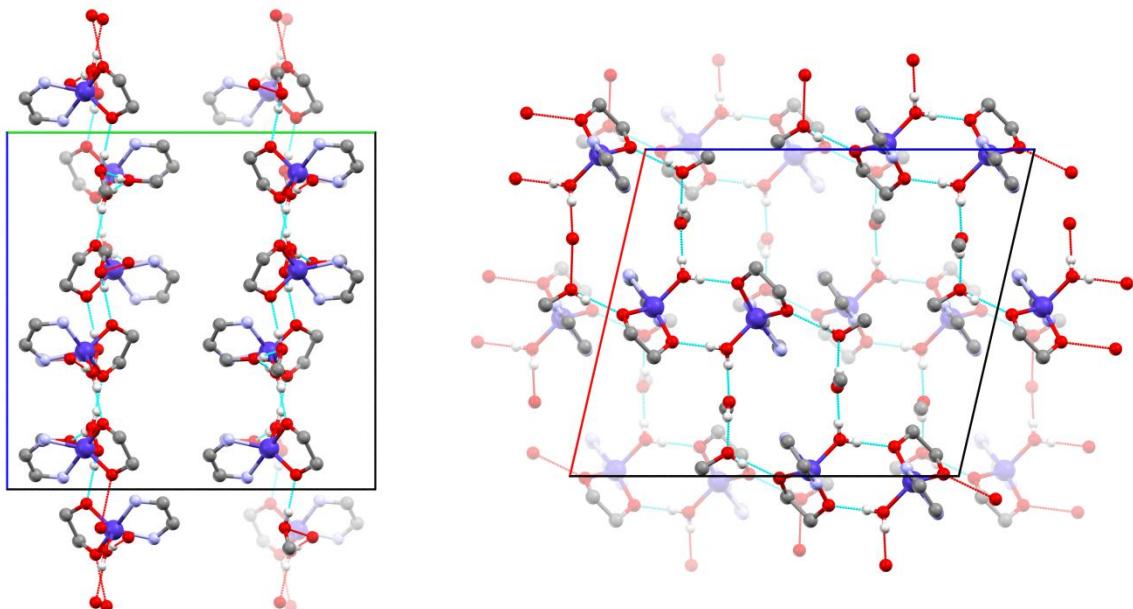


Abbildung 2—93: Wasserstoffbrückensystem in Kristallen von 2b·2MeOH. Ansicht links entlang [100], rechts entlang [010]. Die Darstellung der Moleküle ist auf die Koordinationseinheit sowie die Kristallmethanol-Moleküle beschränkt.

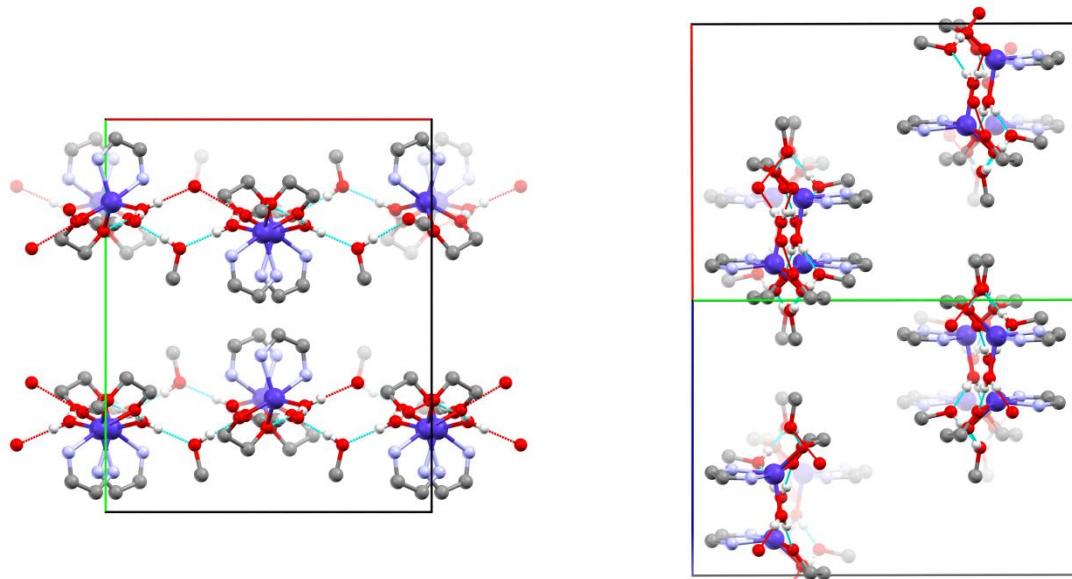


Abbildung 2—94: Wasserstoffbrückensystem in Kristallen von 2b·2MeOH. Ansicht links entlang [001], rechts senkrecht auf die Ebene (101). Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Moleküle auf die Koordinationseinheit sowie die Kristallmethanolmoleküle reduziert.

Ein Blick auf die Ebene ac zeigt nicht zuletzt in eindrücklicherweise die Lage der Gleitspiegelebenen an. Der teilweise enge Kontakt zwischen zwei Koordinationszentren über zwei direkte, von den Aqualiganden gebildeten Wasserstoffbrücken zu den Sauerstoffatomen der fpin-Liganden lässt

Ergebnisse

vermuten, dass sich in methanolischer Lösung und auch in aprotischen Lösungsmittel möglicherweise stabile zweikernige Komplexe mit über O-verbrückenden Perfluorpinakolato-Liganden bilden können. Angedeutet wird dies durch das Vorhandensein des lösungsmittelfreien Feststoffs 2a sowie das Auspulvern der kristallinen Verbindung an Luft.

Kristallisation und Strukturanalyse der Verbindung [Co(fpin)(NO)(phen)], 2c: Tiefschwarz-orange, in dünnen Schnitten richtungsabhängig auch grün durchscheinende Blöcke der Verbindung 2c können innerhalb von einer Stunde gezielt mithilfe des DMSO/SDG-Verfahrens erhalten werden. Daneben kristallisiert 2c auch aus, wenn ein Reaktionsansatz für 5–10 Min unter NO-Atmosphäre belassen wird und dann möglichst rasch in Feinvakuum eingeengt wird. Die Verdunstungskälte des evaporierenden Methanols wirkt dabei stabilisierend auf den NO-Komplex. Die trockene, kristalline Verbindung ist an Luft und auch im Vakuum stabil.

Die länglichen Kristallblöcke weisen ein triklines Kristallsystem auf. Sie finden sich in der Raumgruppe $P\bar{1}$ und es befinden sich je zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Detaillierte Informationen zu Messparametern und zur Strukturlösung sind dem kristallographischen Anhang 6.2, S.376, zu entnehmen. Abbildung 2—95, S. 151 zeigt die Molekülstruktur des Komplexmoleküls in den Kristallen, die über das rasche Einengen einer Lösung von 2c erhalten werden können. In der nebenstehenden Tabelle 2-36, S.151, finden sich jeweils ausgewählte Strukturparameter des Moleküls sowie der CShM-Wert, der eine Aussage zur Übereinstimmung des vorliegenden mit idealen Koordinationspolyedern für eine Fünffachkoordination angibt. Das Cobalt-Zentralatom ist verzerrt quadratisch-pyramidal, weniger trigonal-bipyramidal von einem fpin-Liganden, einem phen-Liganden und einem NO-Molekül koordiniert. Dabei befindet sich N3 in der axialen Position des Koordinationspolyeders. Die Atome O1, O2, N1 und N2 bilden die Ecken der Grundfläche. Dort liegen die Co-N-Abstände sowie die Co-O-Abstände im Bereich literaturbekannter low-spin-Cobalt(II)-Komplexe und sind grundsätzlich kürzer als im beschriebenen Vorläufer-Komplex 2b·2MeOH. Der Co-N3-Abstand mit 182.5 pm sowie der N3–O3-Abstand mit 116.1 pm ist länger als in vergleichbaren literaturbekannten $\{\text{CoNO}\}^8$ -Spezies. Der Co-N3–O3-Winkel zeigt sich mit 122.2° jedoch wieder literaturkonform. Zudem ist die Ausbildung der quadratisch-pyramidalen Koordinationssphäre mit apikalem NO-Liganden ebenfalls der Literatur entsprechend. Im Vergleich zur Vorläufer-Verbindung 2b·2MeOH ergibt sich ein Ligandenplatzwechsel.

Ergebnisse

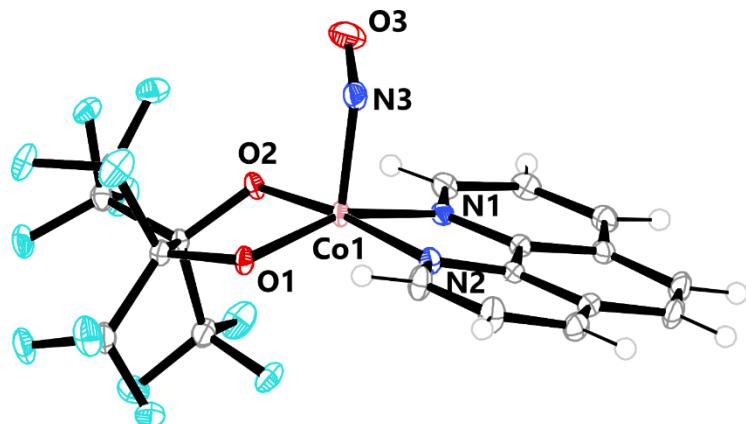


Abbildung 2—95: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur der Verbindung 2c, dargestellt durch Einengen einer methanolischen Lösung von 2c. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren Rauminhalte mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tabelle 2-36: Ausgewählte Strukturparameter der Verbindung 2c, dargestellt durch rasches Einengen einer methanolischen Lösung von 2c.

Parameter	Wert
d(Co—O1)	186.2(1) pm
d(Co—O2)	187.1(1) pm
d(Co—N1)	193.7(2) pm
d(Co—N2)	194.8(2) pm
d(Co—N3)	182.5(2) pm
d(N3—O3)	116.1(2) pm
∠(O1—Co1—O2)	86.7(1)°
∠(N1—Co1—N2)	83.3(1)°
∠(O2—Co1—N1)	94.5(1)°
∠(O1—Co1—N2)	92.3(1)°
∠(Co1—N3—O3)	122.2(1)°
CShM (<i>SPY-5</i>)	3.798
CShM (<i>TBPY-5</i>)	7.773

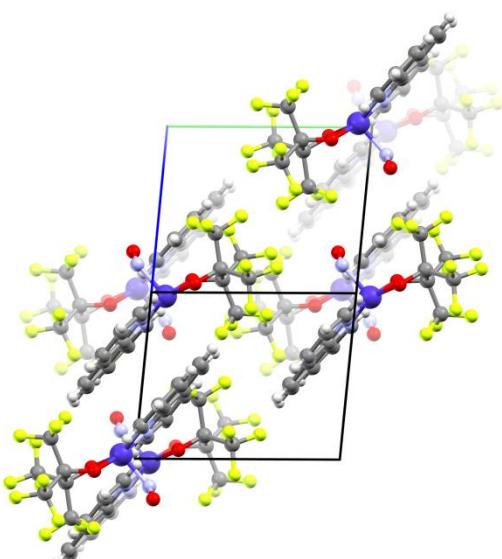


Abbildung 2—96: Erweiterte Elementarzelle der Verbindung 2c, dargestellt durch rasches Einengen einer methanolischen Lösung von 2c mit Blickrichtung entlang der Winkelhalbierenden zu β . Die blaue Achse stellt c dar, die grüne Achse repräsentiert b.

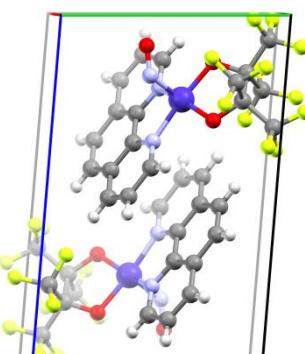


Abbildung 2—97: Elementarzelle der Verbindung 2c, dargestellt durch das DMSO/SDG-Verfahren mit Blickrichtung entlang der reziproken Achse zu a respektive orthogonal zur Fläche (011).

Betrachtet man die Packung der Moleküle in der Elementarzelle (Abbildung 2—96, S.151 sowie Abbildung 6—5, S.363) mit Blickrichtung auf die Winkelhalbierende von ac bzw. β , so kann die Inversionssymmetrie zweier benachbarter Moleküle gut erkannt werden. Zudem kann erkannt werden, dass die phen-Liganden benachbarter Moleküle eine Stapelungsfläche aufweisen und zwischen

Ergebnisse

den phen-Molekülteilen ein ungefährer Abstand von 340 pm bis 350 pm besteht. Insgesamt kann von einer durch Dispersionswechselwirkungen stabilisierten Struktur gesprochen. Dies drückt sich in der stark hydrophoben Eigenschaft des Stoffs sowie seiner Löslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln aus.

2.2.2.5 Pulverdiffraktometrische Untersuchungen am ausgefällten Produkt 2c

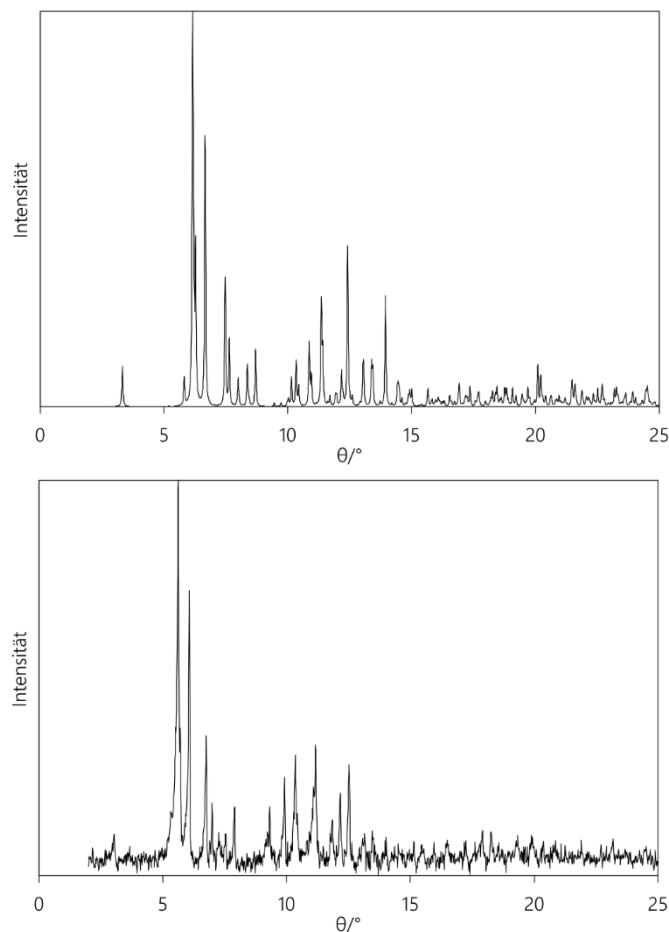


Abbildung 2—98: Vergleich der Beugungsdiagramme von 2c (oben, Simulation) und dem mit Wasser ausgefällten Produkt 2c.

Es wurde untersucht, ob der ausgefällte Feststoff bei der Gewinnung der Nitrosylspezies bereits als feinkristallines Produkt auftritt und ob in den temperaturabhängigen Ausfällungsexperimenten verschiedene Spezies nachweisbar waren. Dazu wurden Beugungsdiagramme angefertigt und mit aus den Strukturanalysen simulierten Diagrammen verglichen.

Abbildung 2—98, S.152, zeigt das simulierte Beugungsdiagramm von 2c im oberen Bereich und das des mit Wasser ausgefällten Produkts 2c. Dabei zeigt sich erstens, dass es sich bei dem ausgefällten Produkt um feinkristallines Material handelt. Auftretende Reflexe sind deutlich erkennbar

Ergebnisse

und es gibt nur wenig Rauschen, das von nicht kristallinem Material herrührt. Beim Vergleich mit dem simulierten Beugungsdiagramm zeigt sich eine gute Übereinstimmung. Die Ausfällung ist fast phasenrein. Die Reflexe zeigen sich relativ zur Simulation linksverschoben. Ursächlich dafür ist die Tatsache, dass die Beugungsdiagramme bei Raumtemperatur aufgenommen wurden, die Kristallmessung jedoch bei entsprechend tiefen Temperaturen.

2.2.2.6 Ergebnisse der DFT-Betrachtungen

Strukturoptimierung für 2b: In Abbildung 2—99, S.153, sind die Ergebnisse der Strukturoptimierungen ausgehend von den Kristallstrukturdaten für die Molekülstruktur von 2b dargestellt. Die Optimierung wurde einmal für den vermuteten Quartett-Zustand, einmal für einen denkbaren Dublett-Zustand durchgeführt. Die Tabelle 2-37, S.154, fasst ausgewählte berechnete Atomabstände und Bindungswinkel für die Molekülstruktur von 2b im Vergleich mit den Kristallstrukturdaten zusammen.

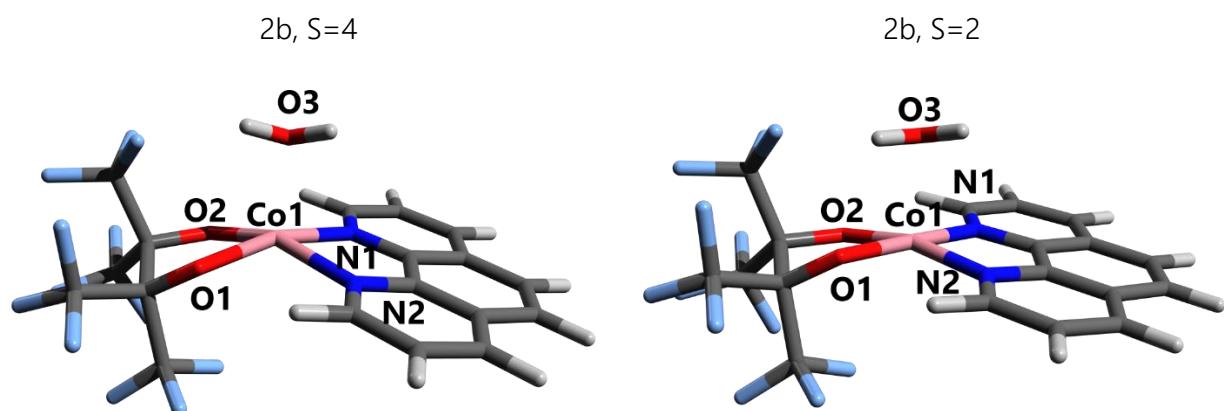


Abbildung 2—99: Optische Ausgabe der Ergebnisse der Strukturoptimierungen für die Verbindung 2b unter der Annahme unterschiedlicher Spinzustände.

Die Bindung zwischen dem Cobalt-Zentralion und dem Sauerstoffatom O1 des Methanol-Liganden weisen größere Abweichungen zu den Längen der Kristallstrukturanalyse auf. Die Co–N-Abstände zu den Stickstoffatomen des phen-Liganden werden als etwas zu kurz berechnet, die C–C-Brücke des fpin-Liganden dagegen wird wiederum etwas zu lang ausgegeben. Auch das eher trigonal-bipyramidal Koordinationsmuster aus den Kristallstrukturdaten wird in der Rechnung nicht reproduziert. Stattdessen ergibt sich eine deutlich quadratisch-pyramidal Koordinationsfigur. Für die Optimierung eines Dublett-Zustandes zeigt sich ein von den Kristallstrukturdaten stark abweichendes Ergebnis. Hier ergibt die Rechnung ein quadratisch-planar koordiniertes Cobalt-Zentralion mit einem weit entfernten Methanol-Liganden in apikaler Position einer gedachten quadratischen Pyramide.

Ergebnisse

Tabelle 2-37: Ergebnisse der Strukturoptimierungsrechnung für die phen-Spezies 2b ausgehend von entsprechenden Kristallstrukturdaten. Funktional-Basisatzkombination bp86/def2-TZVP.

Parameter	vv200 2b-2MeOH	2b S=4	2b S=2
d(Co–O3) /pm	199.7	212.82	219.97
d(Co–O1) /pm	202.4	196.7	190.39
d(Co–N1) /pm	212.9	206.8	188.61
d(Co–O2) /pm	196.8	194.22	188.55
d(Co–N2) /pm	210.0	209.17	188.51
d((O1)C–C(O2)) /pm	164.4	169.3	164.69
CShM (<i>SPY-5</i>)	2.698	0.750	1.265
CShM (<i>TBPY-5</i>)	1.461	4.695	4.142

Strukturoptimierung und Frequenzanalyse für 2c und der von 2b abgeleiteten Nitrosylspezies: In Abbildung 2—100, S.155, sind die Ergebnisse der Strukturoptimierungen ausgehend von den Kristallstrukturdaten für die Molekülstruktur von 2c sowie 2b dargestellt. Die Optimierung wurde jeweils einmal für den vermuteten Singulett-Zustand, einmal für einen denkbaren Triplett-Zustand durchgeführt. Zusätzlich wurde bei 2b der Methanolligand gegen NO getauscht. Tabelle 2-38, S.155, fasst ausgewählte berechnete Atomabstände Bindungswinkel für die Molekülstruktur von 2c sowie modifiziertier Formen von 2b im Vergleich mit den Kristallstrukturdaten zusammen. Dabei zeigt sich, dass der Atomabstand zwischen dem Cobalt-Zentralion und dem Stichstoffatom N3 des NO-Liganden für den erwarteten Singulett-Zustand deutlich zu kurz berechnet wird. Alle weiteren Parameter, inklusive des CShM-Wertes und der NO-Valenzschwingungsfrequenz werden durch die DFT-Berechnung in guter Übereinstimmun wiedergegeben. So ist die berechnete Wellenzahl für die NO-Valenzschwingung lediglich um 7 cm^{-1} hin zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben. Interessanterweise ergibt sich für den Singulettfall beim Tausch des Aqualiganden mit NO bei 2b fast das gleiche Ergebnis wie bei der von 2c ausgehenden Strukturoptimierung. De facto ergibt sich das Spiegelbildisomer. Auch der Vergleich der beiden Triplett-Varianten lässt Parallelen erkennen: Die Co–N3-Bindung wird noch kürzer, die anderen Co–N-Abstände wachsen deutlich um ca. 20 pm an und nur einer der Co–O-Abstände folgt derselben Tendenz. Der Zahlenwert beträgt jedoch lediglich etwa 4 pm. Im Falle des Triplett-2c kann eine deutliche Umlagerung der Koordinationsphäre von der quadratischen Pyramide hin zur *TBPY-5*-Anordnung über den CShM-Wert für *TBPY-5* von nur noch 1.612 im Vergleich zu 4.480 für *SPY-5* erkannt werden. Analoges gilt für den Triplett-2b-Fall.

Ergebnisse

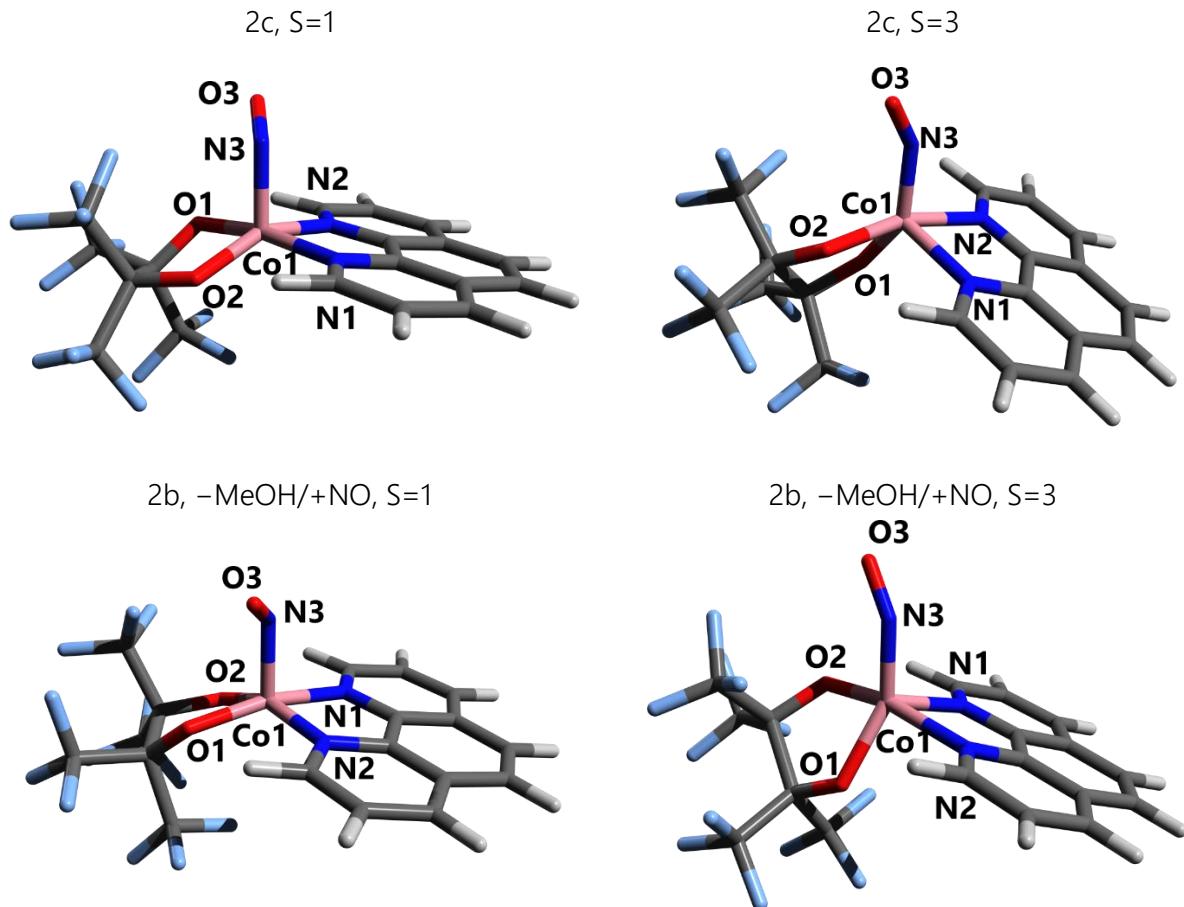


Abbildung 2—100: Optische Ausgabe der Ergebnisse der Strukturoptimierungen für die Verbindung 2c sowie modifizierte Formen von 2b in unterschiedlichen Spinzuständen.

Tabelle 2-38: Ergebnisse der Strukturoptimierungsrechnung für die phen-Spezies ausgehend von entsprechenden Kristallstrukturdaten. Funktional-Basisatzkombination bp86/def2-TZVP.

Parameter	vv361	2c	2b-MeOH/	2c	2b-MeOH/
	2c	S=1	+NO, S=1	S=3	+NO, S=3
d(Co–N3) /pm	182.49	179.04	178.91	169.45	169.45
d(Co–O1) /pm	186.2	187.12	187.32	192.49	187.87
d(Co–N1) /pm	193.72	195.64	195.67	214.24	205.95
d(Co–O2) /pm	187.06	184.16	184.14	187.97	192.71
d(Co–N2) /pm	194.84	191.46	191.32	206.05	214.56
d(N3–O3) /pm	116.08	117.37	117.35	116.84	116.83
∠(Co1-N3-O3) /°	122.19	123.61	123.68	147.61	147.75
CShM (SPY-5)	1.077	0.961	0.937	4.480	4.556
CShM (TBPY-5)	4.228	3.993	4.024	1.612	1.552
d((O1)C–C(O2)) /pm	162.6	162.6	162.6	165.3	165.4
$\tilde{\nu}$ (NO)/cm ⁻¹	1702	1695	1695	1777	1752

Ergebnisse

Winkel-Scans: Es wurden verschiedene Arten von Winkel-scans an der Verbindung durchgeführt, um energetische Unterschiede zwischen unterschiedlichen Konformeren einordnen zu können. Abbildung 2—102, S.157, zeigt die Ergebnisse der Scanrechnung für ein Drehen des NO-Liganden oberhalb der gedachten Ebene der quadratischen Pyramide.

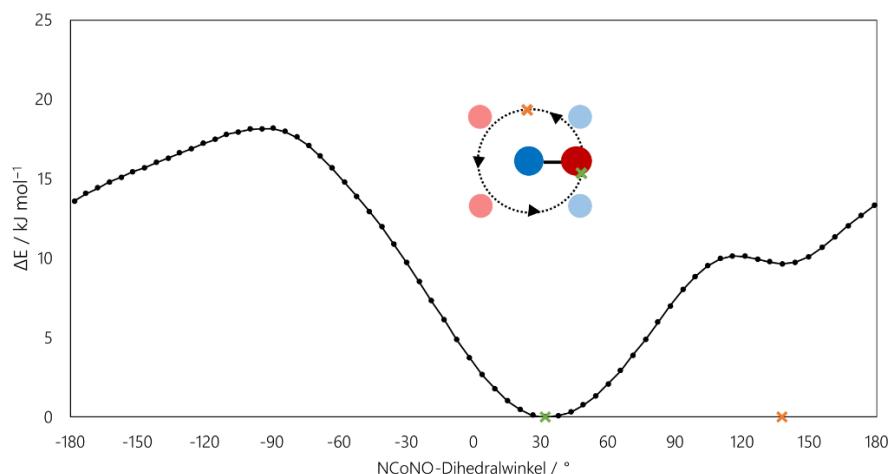


Abbildung 2—101: Berechnete Energieunterschiede zwischen unterschiedlichen Konformeren von 2c in Bezug zum NCoNO-Diederwinkel. Farbige Kreuze – In grün: Minimum der Rechnung, orange Kristallstrukturdaten von 2c.

Der berechnete Winkel von 32° stimmt nicht mit dem Winkel aus den Kristallstrukturdaten (147.2°) überein. Letzterer Wert passt jedoch gut zu einem lokalen Minimum bei 137° . Dieses liegt energetisch $9.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ höher als das globale Minimum.

In einem weiteren Scan wurde der Co–N–O–Neigungswinkel untersucht. Dabei zeigt sich das in Abbildung 2—102, S.157 dargestellte Ergebnis. Der berechnete Winkel 127.2° stimmt hier näherungsweise mit den Kristallstrukturdaten (122.2°) überein. Letztere werden als nur etwa $1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ unstabiler berechnet. Der Graph bildet eine Parabelform aus, die rechts und links des Minimums eine beachtliche Steigung innehaltet. Aus energetischer Sicht wird der Winkelbereich um 120° deutlich stabilisiert. Der Neigungswinkel des NO-Liganden repräsentiert somit eine, der Rechenmethode nach, entscheidende Komponente für das energetische Minimum. Entsprechend sollten daran beteiligte Orbitale entscheidenden Einfluss auf die Struktur besitzen.

Auch ein Konformeren-Wechsel zwischen SPY-5 und TBPY-5-Koordination wurde per Scan-Rechnung untersucht (siehe Abbildung 2—103, S.157). Das berechnete Minimum bei 4.5° liegt nahe an den im Kristallmaterial vorliegenden Bedingungen. Dort findet sich der Winkel zu 9.1° , wobei der energetische Abstand auf lediglich $0.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ kalkuliert wird. Der Graph zeigt einen eher breiten parabelförmigen Verlauf, sodass gefolgert werden kann, dass der gesuchte Diederwinkel einen eher geringen Beitrag zur energetischen Gesamt-Stabilisierung liefert.

Ergebnisse

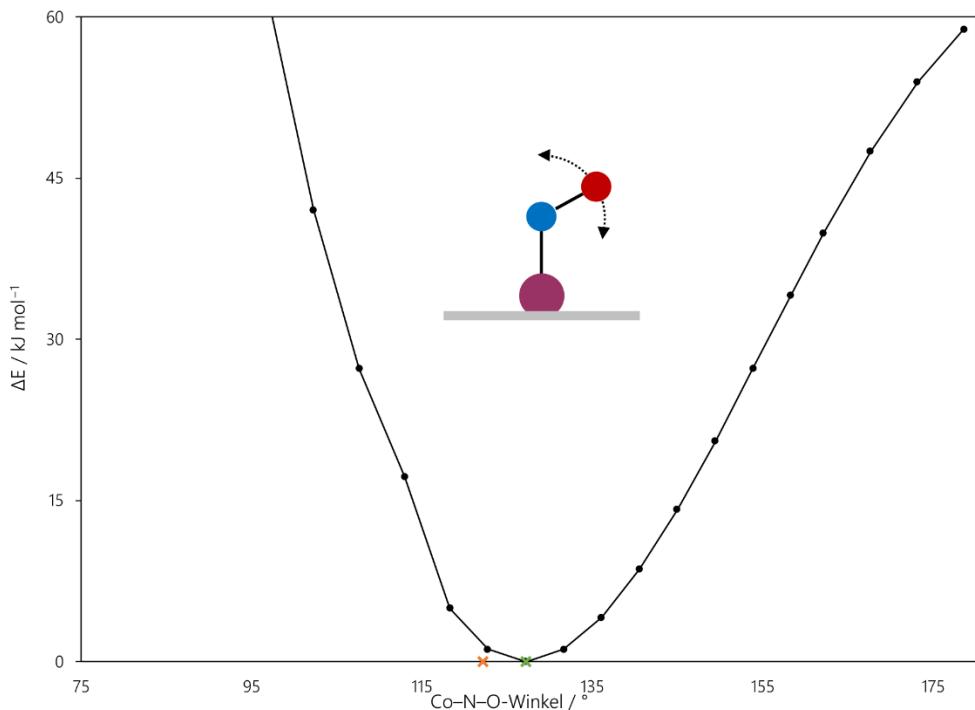


Abbildung 2—102: Berechnete Energieunterschiede zwischen unterschiedlichen Konformeren von 2c bezüglich des Co–N–O-Winkels. Farbige Kreuze – In grün: Minimum der Rechnung, orange Kristallstrukturdaten von 2c.

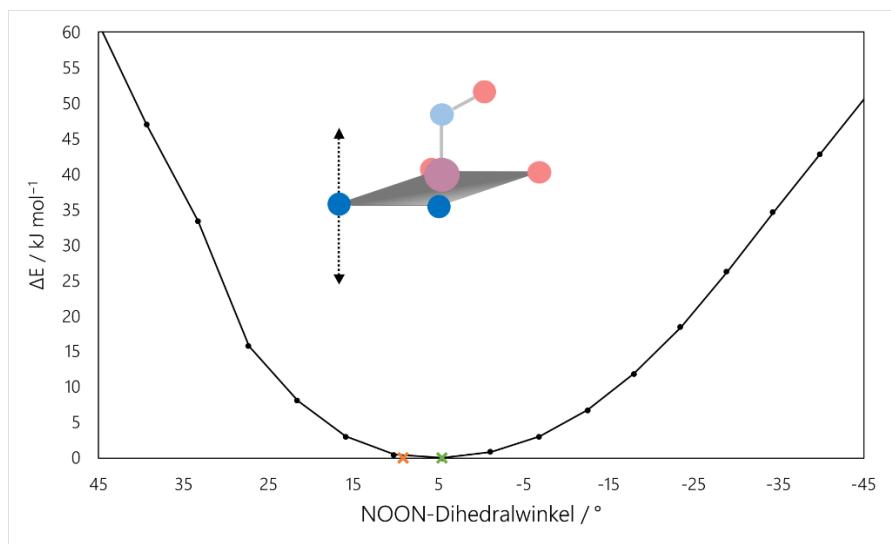


Abbildung 2—103: Berechnete Energieunterschiede zwischen unterschiedlichen Konformeren von 2c bezüglich des NOON-Diederwinkels. Farbige Kreuze – In grün: Minimum der Rechnung, orange Kristallstrukturdaten von 2c.

Ergebnisse

Die Konformationsanalyse über den OCCO-Diederwinkel der fpin-Brücke zeigt Abbildung 2—104, S.158. Der berechnete Minimalwert liegt bei -41.15° , der Winkel bei 2c kann zu 38.62° bestimmt werden. Beide Werte liegen in Bereichen, die aus energetischer Sicht favorisiert werden sollten.

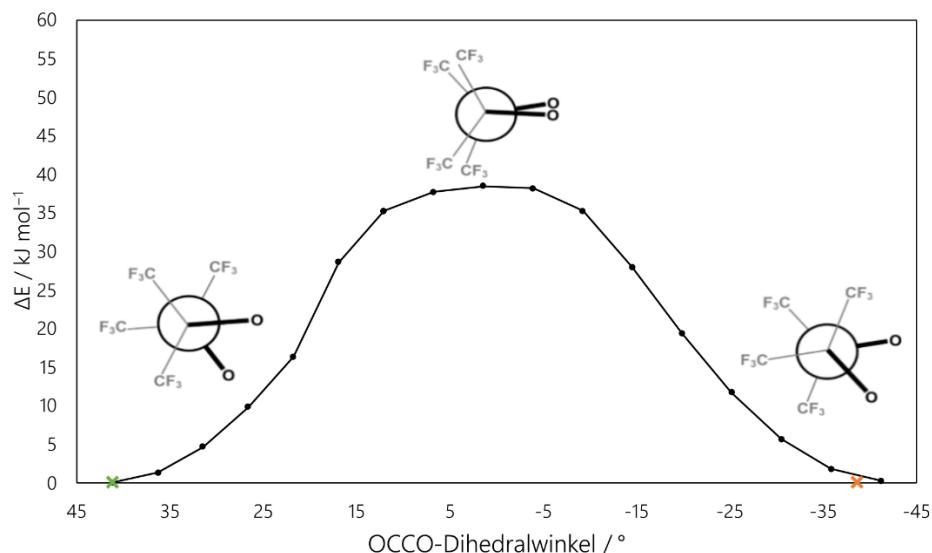


Abbildung 2—104: Berechnete Energieunterschiede zwischen verschiedenen Konformeren von 2c bezüglich des OCCO-Diederwinkels im fpin-Liganden. Farbige Kreuze – In grün: Minimum der Rechnung, orange Kristallstrukturdaten von 2c.

Grenzorbital-Schema: Das Grenzorbitaldiagramm in Diagramm 2-14, S.159, lässt erkennen, dass die Co–NO-Bindung als Mischung aus π - und σ -Bindungsanteilen interpretiert werden kann. Die Orbitalüberlappungen beim Orbital 145 zeigen deutlich die konstruktive Interferenz zwischen dem d_{xy} -Orbital des Cobalt-Atoms und einem $\pi^*(\text{NO})$ -Orbital. Bei Orbital 146 liegt eine weitere analoge Interferenz vor, wobei diese deutlich Cobalt-zentriert erscheint. Die Orbitale 147 und 148 spiegeln die σ -Bindungsanteile zwischen dem d_{yz} - bzw. dem d_{z2} -Orbital mit $\pi^*(\text{NO})$ -Orbitalen wider. Die beiden Orbitale weisen zudem eine erhöhte Elektronendichte im Bereich der σ -Bindung zwischen den Kohlenstoffatomen der C–C-Brücke im fpin-Liganden und antibindenden Charakter zwischen diesen Sauerstoffatomen und dem Cobalt-Atom auf.

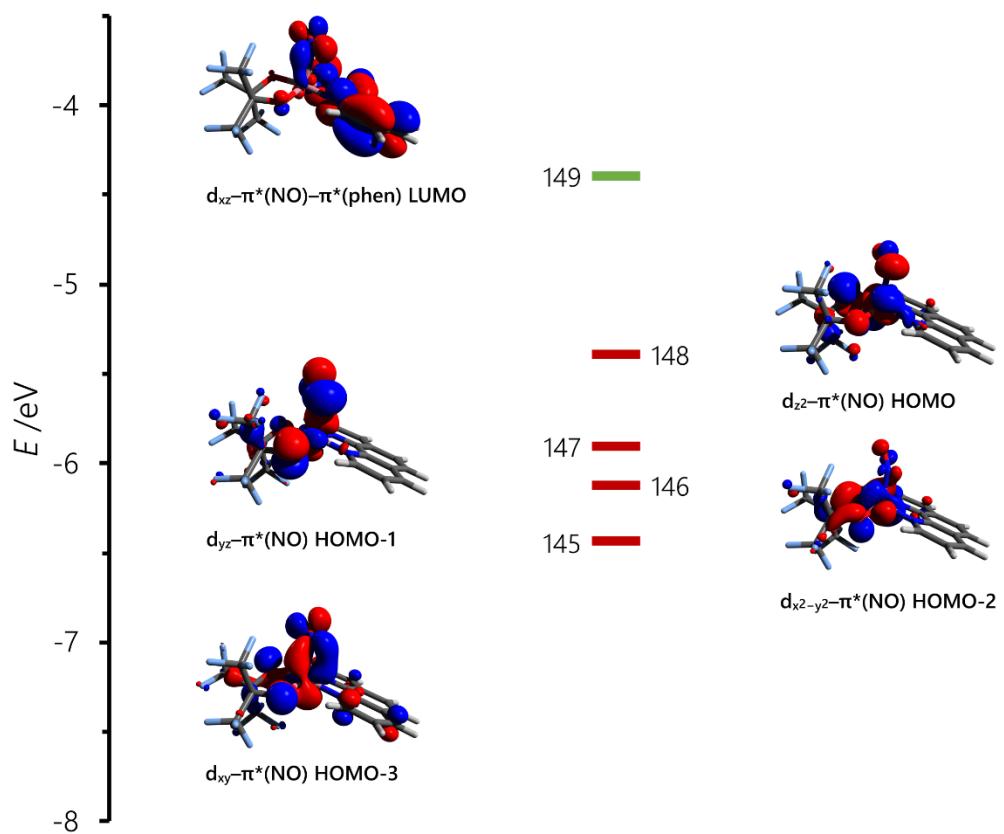
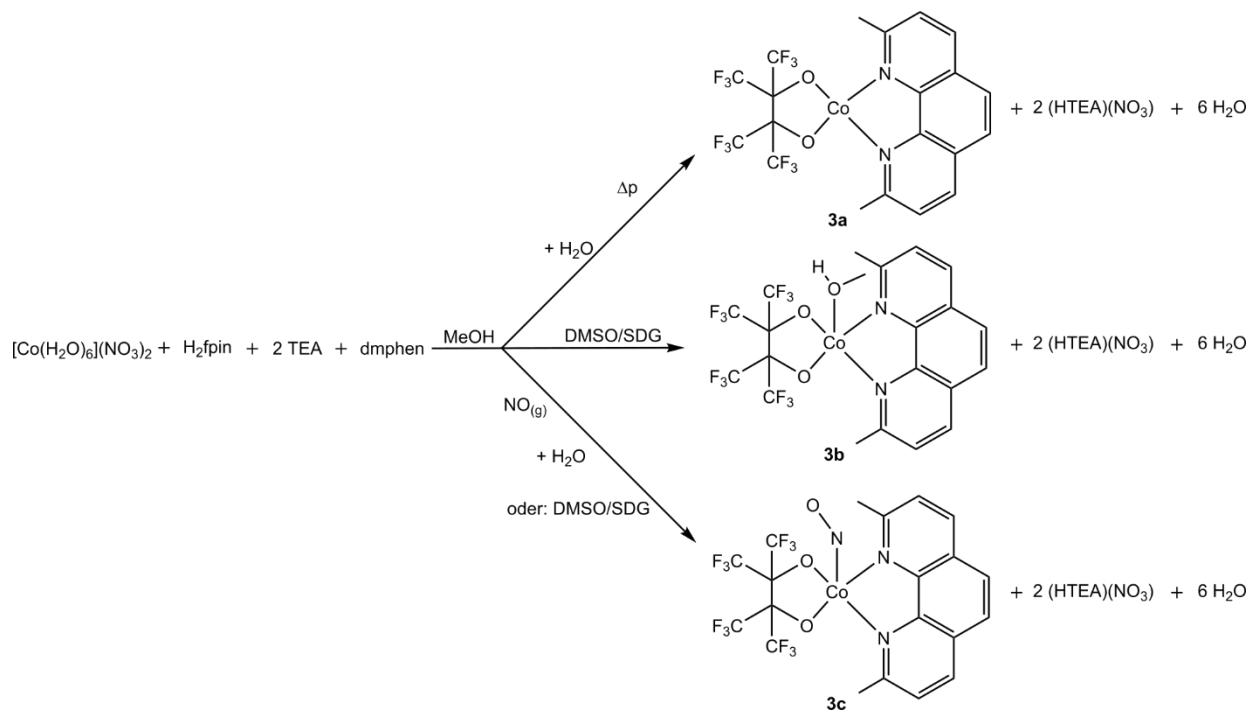


Diagramm 2-14: Grenzorbitale der Verbindung 2c. Die Berechnung erfolgte mit der Funktional-Basisatzkombination bp86/def2-TZVP unter D3BJ-Dispersionskorrektur. In rot: doppelt besetzte Orbitale, in grün: LUMO.

Ergebnisse

2.2.3 Darstellung und Verhalten von [Co(fpin)(dmphen)], [Co(fpin)(dmphen)(MeOH)] [Co(fpin)(dmphen)(NO)], 3a–3c

In der Versuchsreihe mit 2,9-Dimethyl-1,10-phenanthrolin als N,N-Donorliganden lassen sich die drei oben genannten Komplexspezies in fester Form nach folgendem Schema isolieren.



Reaktionsschema 2-6: Reaktionspfade für die Darstellung von 3a, 3b und 3c.

Für die Darstellung wurden schrittweise stöchiometrische Mengen an Stammlösungen der jeweiligen Komponenten vereinigt. Anschließend erfolgte wahlweise die Zugabe von Wasser zur Ausfällung. Ausgehend von der rosafarbenen methanolischen $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung wurde zunächst bei Zugabe der fpin-/ 2HNEt_3 -Stammlösung die himbeerfarbene Lösung von 11 erhalten. Die Zugabe der dmphen-Lösung bewirkte eine deutliche Farbänderung hin zu einem orangen Farnton, was die Bildung einer neuen Komplexspezies in Lösung bestätigte. Die Reaktionslösungen vor der Applikation von NO-Gas zeigten sich als unbeständig an Luft. Nach der Zugabe nur geringer Mengen Wasser zeigte sich die Ausfällung eines gelbrosafarbenen Niederschlags von 3a.

Bei der Applikation von NO-Gas nach dem Atmosphärentauschverfahren (siehe 6.3, S.383ff) ergibt sich eine allmähliche Dunkelfärbung der Lösung, wobei diese deutlich sichtbar von der Grenzfläche zwischen der Reaktionslösung und dem NO-Gasraum ausgeht. Die Farbe der Lösung zeigt sich als schwarzorange. Mit Wasser lässt sich Verbindung 3c nur bedingt sauber ausfällen, da die Verbindung sich als nicht stabil beim Angebot neuer Liganden zeigt. Stattdessen muss mit einer

Ergebnisse

gesättigten Lösung des Präkursors gearbeitet werden. Dabei wird die dmphen-Lösung erst kurz vor der NO-Applikation zugegeben. Die Löslichkeit des Komplexes ist so gering, dass Verbindung 3c als feines Pulver aus der Lösung ausfällt. An Luft ist 3c nur bedingt stabil und wandelt sich im Laufe von Tagen in ein fliederfarbenes, schließlich violettes Pulver um. Die Verbindung 3c lässt sich zu- dem in Methanol nicht ohne NO-Abgabe wieder lösen. Die Lösung ist sowohl an Luft wie auch unter Argonatmosphäre unbeständig. Schon ein kurzer Argon-Strom genügt, um die Ausgangsfarbe der Lösung vor NO-Kontakt wiederherzustellen. Das Einengen im Vakuum ergibt lediglich Kristalle von 3b·MeOH bzw. Pulver von 3a. Dennoch ist es mithilfe des DMSO/SDG-Verfahrens unter NO-Atmosphäre möglich, innerhalb weniger Stunden größere Kristalle zu erhalten. Diese zeigen sich jedoch als nicht beständig an Luft. Ein Öffnen des Gefäßes bzw. ein Tausch von NO- gegen Argon- atmosphäre ergibt die Bildung der Verbindung 3a bzw. 3b·MeOH.

Die elementaranalytische Untersuchung (siehe 5.8.11, S.329 und 5.8.13, S.331) ergibt für das Ausgefällte Produkt 3a die Zusammensetzung $C_{20}H_{12}CoF_{12}N_2O_2$, für das ausgefällte Pulver 3c die Zusammensetzung von $C_{20}H_{12}CoF_{12}N_3O_3$ was dem gewünschten NO-Komplex entspricht. Mithilfe der DCM-Methode konnten keine besseren Ergebnisse erzielt werden.

Die erhobenen Daten inklusive der Röntgenstrukturanalyse in 2.2.3.4 , S.170ff, lassen schließen, dass folgende neuartigen Verbindungen nach der oben angegebenen Weise dargestellt werden können.

- Verbindung 3a: 2,9-Dimethyl-1,10-phenanthrolinperfluorpinakolatcobalt(II),
[Co(fpin)(dmphen)]
- Verbindung 3b: 2,9-Dimethyl-1,10-phenanthrolinmethanolperfluorpinakolato- cobalt(II)-Methanol, [Co(fpin)(dmphen)(MeOH)]·MeOH
- Verbindung 3c: 2,9-Dimethyl-1,10-phenanthrolinnitrosylperfluorpinakolatcobalt,
[Co(fpin)(dmphen)(NO)]

Die Applikation von NO-Gas auf den Feststoff 3a bewirkt über mehrere Tage die Entstehung von braunem Gas im Schlenkrohr, wobei sich der gelbrosa-Feststoff sodann magentafarben erscheint. Entnimmt man diesen für etwaige analytische Untersuchungen, so scheint dieser mit Luftsauerstoff zu reagieren und bildet die ehemalige gelbrosa Farbe zurück. Wird anstelle von TEA die Base $(BnNMe_3)(OMe)$ und anstelle des Cobalt(II)-nitrat-Hexahydrats Cobalt(II)-triflat oder -sulfat-Hexahydrat oder das Perchlorat-Salz verwendet, ergeben sich analoge Beobachtungen.

Ergebnisse

2.2.3.1 UV-Vis- und IR-Spektroskopische Untersuchen an den Komplexspezies in Lösung

UV-Vis-Spektren in Lösung: Das Spektrum in Abbildung 2—105, S.162, zeigt die Absorptionsbereiche für die Lösung von 11, sowie die Spektren nach Zugabe der dmphen-Ligandlösung und draufhin erfolgter NO-Applikation.

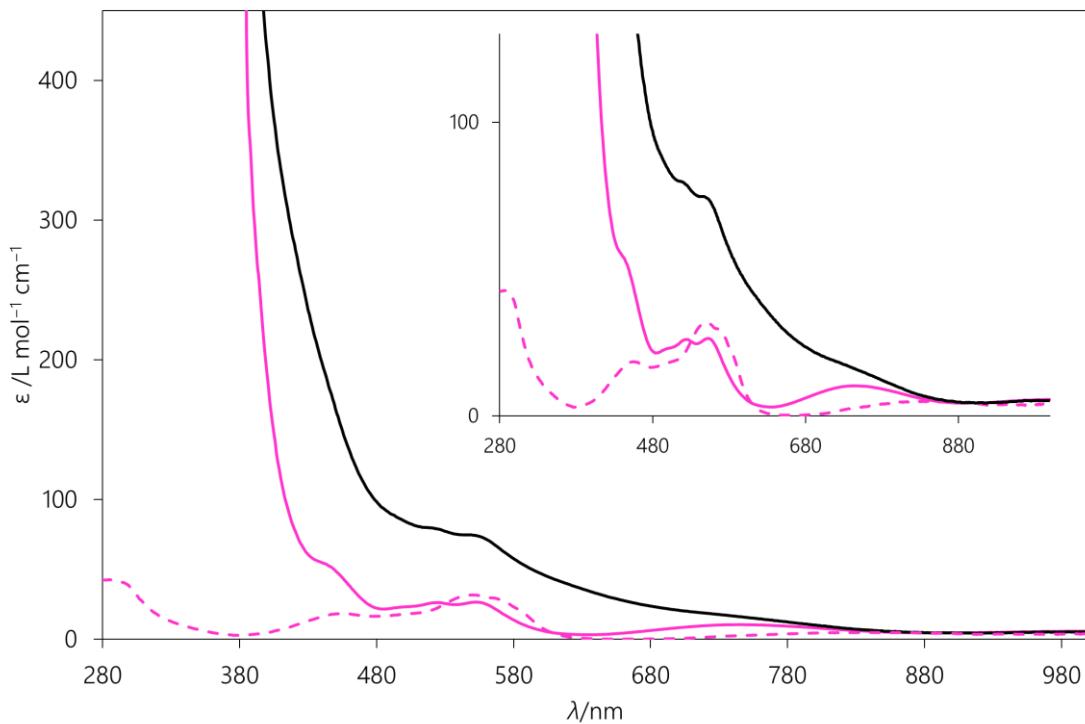


Abbildung 2—105: Lösungs-UV-Vis-Spektren des Monoperfluorpinakolatocobalt(II) (---), sowie nach Zugabe von dmphen-Lösung (-) und anschließender Applikation von NO-Gas (-). Die Aufnahme der Spektren erfolgte unter Inertbedingungen. Inset: vergrößerter Ausschnitt desselben Spektrums.

Bei der Zugabe des dmphen-Liganden ergeben sich ähnliche Verhältnisse wie bei 1a und 2a. Auffallend sind vor allem die hohen Werte für den Exktinktionskoeffizienten unterhalb von 400 nm, die dem kondensierten benzoiden System des Liganden geschuldet sind. Im sichtbaren Spektralbereich lassen sich eine Schulter bei etwa 450 nm, eine weitere Schulter 500 nm sowie zwei lokale Maxima bei 524 nm und 553 nm erkennen. Gefolgt werden diese von einer sehr breiten schwachen Bande im Bereich von 610 nm bis 900 nm mit einem Maximum bei 744 nm. Da der Graphenverlauf mehrere isosbestische Punkte mit dem Graphen von 11 besitzt, besteht die Möglichkeit, dass sowohl 11 als auch eine Spezies 3a bzw. 3b in Lösung vorliegen und in einem Gleichgewicht stehen. Dennoch kann gefolgert werden, dass sich bei der Zugabe des dmphen-Liganden eine neue Komplexspezies ausbildet, die in guter Näherung der Lösungsspezies 1a und 2a ähnlich sein sollte.

Ergebnisse

Wird nun NO-Gas auf die Lösung gegeben, so kommt es in der Folge zunächst zu einer weiteren Steigerung des Extinktionskoeffizienten sowohl im UV-Bereich als auch im gesamten sichtbaren Spektralbereich. Bei der Aufnahme des Spektrums unter Inertbedingungen konnte jedoch festgestellt werden, dass die Entfernung der NO-Atmosphäre eine Rückbildung der Ausgangslösungsfarbe zur Folge hat. Dementsprechend zeigt das Lösungsspektrum lediglich einen Zwischenzustand der NO-Komplexbildung bzw. des NO-Komplexzerfalls. Diese ist schon so weit fortgeschritten, dass nur unter Vorbehalt eine leichte Schulter im Bereich von etwa 610 nm als Kennzeichen der NO-Komplexbildung herangezogen werden kann.

In-situ-IR-Spektroskopie mittels React-IR-Technik: Mittels der React-IR-Technologie konnten *in-situ*-IR-Spektren der Lösungen vor, bei und nach der Reaktion mit NO-Gas aufgenommen werden. In einem Differenzspektrum (siehe Abbildung 2—106, S.163), bei dem die Daten um die Schwingungsbanden der vor NO-Applikation vorhandenen Lösung korrigiert wurden, ergeben sich die NO-bedingt auftretenden Schwingungsänderungen. Zusätzlich lässt sich die zeitliche Entwicklung der Absorptionswerte einzelner Banden graphisch aufbereiten (siehe Abbildung 2—107, S.163).

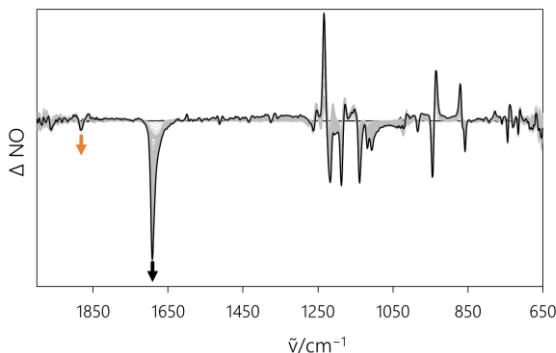


Abbildung 2—106: Differenz-IR-Spektren der methanolischen Reaktionslösung aus Cobalt(II)-nitrat-Hexahydrat, fpin/2HTEA und dmphen im Verhältnis 1:1:1 nach NO-Applikation im zeitlichen Verlauf. $c(\text{Co}^{2+}) = 0.033 \text{ M}$. Die Aufnahme der Spektren erfolgte bei Raumtemperatur unter NO-Atmosphäre.

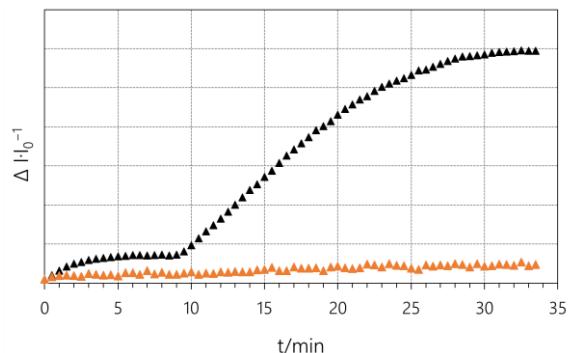


Abbildung 2—107: Veränderung der Absorption nach der Applikation von NO-Gas auf die methanolische Reaktionslösung aus Cobalt(II)-nitrat-Hexahydrat, fpin/2HTEA und dmphen im Verhältnis 1:1:1.

Neben koordinationsbedingten Bandenverschiebungen um wenige Wellenzahlen, ist vor allem die hinzugekommene Bande bei 1692 cm^{-1} bemerkenswert und weist im Vergleich mit Literaturdaten auf die Bildung einer $\{\text{CoNO}\}^8-$ -Spezies hin. Die Bande bei 1881 cm^{-1} korreliert sowohl mit dem Einsetzen der NO-Applikation als auch mit der Bildung der Nitrosyl-Bande. Die Änderung im Bandenblock zwischen 1300 cm^{-1} und 900 cm^{-1} betreffen die Schwingungszustände im fpin-Liganden. Da es sich im Fingerprintbereich um Gerüstschwingungen des gesamten Molekülteils handelt, darf

Ergebnisse

gefolgert werden, dass sich die Koordinationssphäre durch die Bindung des NO-Liganden verändert. Der Bereich zeigt deutliche Unterschiede zu vorhergehenden Spezies, sodass davon ausgegangen werden kann, dass es sich in Lösung um eine strukturell andersartige Nitrosylverbindung handeln sollte bzw. die strukturellen Änderungen zwischen Vorläufer- und NO-Spezies nicht so gravierend ausfallen, wie bei den Beispielen zuvor.

Bei der Analyse der zeitlichen Bandenentwicklung kann ein deutlicher Unterschied zu bisherigen Ergebnissen festgestellt werden. Die Bande bei 1692 cm^{-1} zeigt innerhalb der ersten etwa 10 Minuten nur eher begrenztes Wachstum. Anschließend steigt die Absorption jedoch kontinuierlich an, bis nach weiteren, etwa 22 Minuten eine Sättigung einsetzt. Die Bande bei 1881 cm^{-1} wächst im selben Zeitraum weit weniger stark an. Die Nitrosylspezies mit dem dmphen-Liganden bildet sich dementsprechend entweder nur sehr langsam, oder aber die Rückreaktion erfolgt wesentlich rascher. Zusammenfassend lässt sich mithilfe der *in-situ*-IR-Spektroskopie die rasche Bildung einer $\{\text{CoNO}\}^8$ -Spezies in Lösung nachweisen.

2.2.3.2 UV-Vis- und IR-Untersuchungen der Festkörper

UV-Vis-Spektren der erhaltenen Feststoffe: Betrachtet man die Festkörper-UV-Vis-Spektren von 3a und 3c (siehe Abbildung 2—108, S.165), so kann vermutet werden, dass es sich auch im Festkörper um Spezies handelt, die den in Lösung vorkommenden 3a- bzw. 3c-Spezies strukturell ähnlich sind. Die Banden für den Feststoff 3a sind den Gegebenheiten in Lösung sehr kongruent. Es finden sich im Bereich von 500 nm bis 600 nm eine Schulter bei etwa 520 nm sowie ein Maximum bei 542 nm sowie eine ausgeprägte, breite Bande mit einem Maximum bei 730 nm. Beim Übergang in den NIR-Bereich ist eine Bande bei 818 nm mit einer Schulter um etwa 835 nm zu erkennen. Der NIR-Bereich selbst ist ebenfalls banden- und schulterreich. So findet sich eine Bande mit einem Maximum bei 975 nm, gefolgt von einem absorptionslosen Bereich. Erst bei 1681 nm findet sich eine weitere definierte Bande. Daran schließen im aufsteigenden Teil eines weiteren lokalen Maximums bei 1875 nm noch zwei Schultern bei 1800 nm sowie 1832 nm an. Die intensivsten Banden finden sich jedoch dem Liganden entsprechend im UV-Bereich des Spektrums in aufsteigener Reihenfolge des Absorptionswerts bei 369 nm, 315 nm, 282 nm sowie bei 233 nm. Diese Bandenlage im UV-Vis-Bereich kann auch bei der Nitrosylspezies 3a ausgemacht werden, wobei das Spektrum hier von der Bande bei 287 nm dominiert wird. Die Bande bei 315 nm tritt nunmehr nur noch als Schulter

Ergebnisse

auf. Wie bei 3a findet sich eine Bande bei 369 nm. Im Bereich von 500 nm bis 800 nm zeigt der Graph von 3c ein eher unstrukturiertes Bild. Dort weist der Kurvenverlauf etliche Schultern auf. Diese befinden sich in etwa bei 460 nm, 500 nm, 560 nm, 620 nm, 660 nm, 700 nm sowie 740 nm und 764 nm.

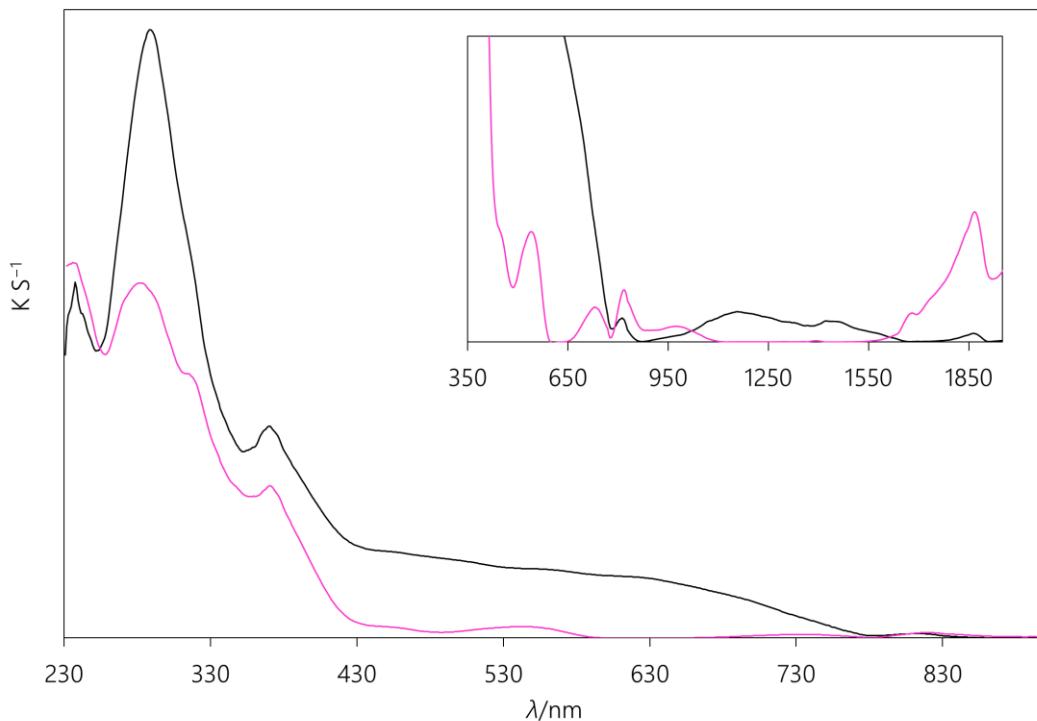


Abbildung 2—108: Festkörper-UV-Vis-Spektrum der Verbindung 3c (—) und des Feststoffs 3a (—). Inset: vergrößerter Ausschnitt desselben Spektrums. Die Proben wurden jeweils mit Bariumsulfat als Trägersubstanz präpariert. Die Aufnahme der Spektren erfolgte bei Raumtemperatur an Luft.

Beim Übergang in den NIR-Bereich findet sich eine Bande bei 813 nm. Daran schließt eine Schulter bei etwa 960 nm, eine weitere bei 1075 nm an. Ein lokales Maximum findet sich bei etwa 1160 nm, gefolgt von zwei Schultern bei 1270 nm, 1344 nm und einem Maximum bei 1423 nm an das wiederum Schultern bei 1469 nm und etwa 1570 nm anschließen. Zuletzt kann nochmal eine deutliche Bande bei 1880 nm erkannt werden. Der gesamte Absorptionsbereich zwischen etwa 900 nm und 1600 nm kann also zur Unterscheidung der beiden Komplexspezies herangezogen werden.

IR-Spektren der erhaltenen Feststoffe: Durch Zugabe von Wasser zu einer Reaktionslösung von 3a kann ein rosafarbenes Pulver erhalten werden. Aus der mit NO applizierten Reaktionslösung von 3a gelingt die Isolierung von 3c als grauschwarzer, kristalliner Feststoff, wobei die Isolierung nur unter NO-Atmosphäre gelingt. Wählt man die Konzentration der Lösung entsprechend, so fällt mit der

Ergebnisse

Zeit ein feinkristalliner grauer Feststoff aus der Lösung aus, ohne dass Wasser zugegeben werden muss. Abbildung 2—109, S.166, zeigt die Spektren der drei nach den beschriebenen Methoden erhaltenen Feststoffe.

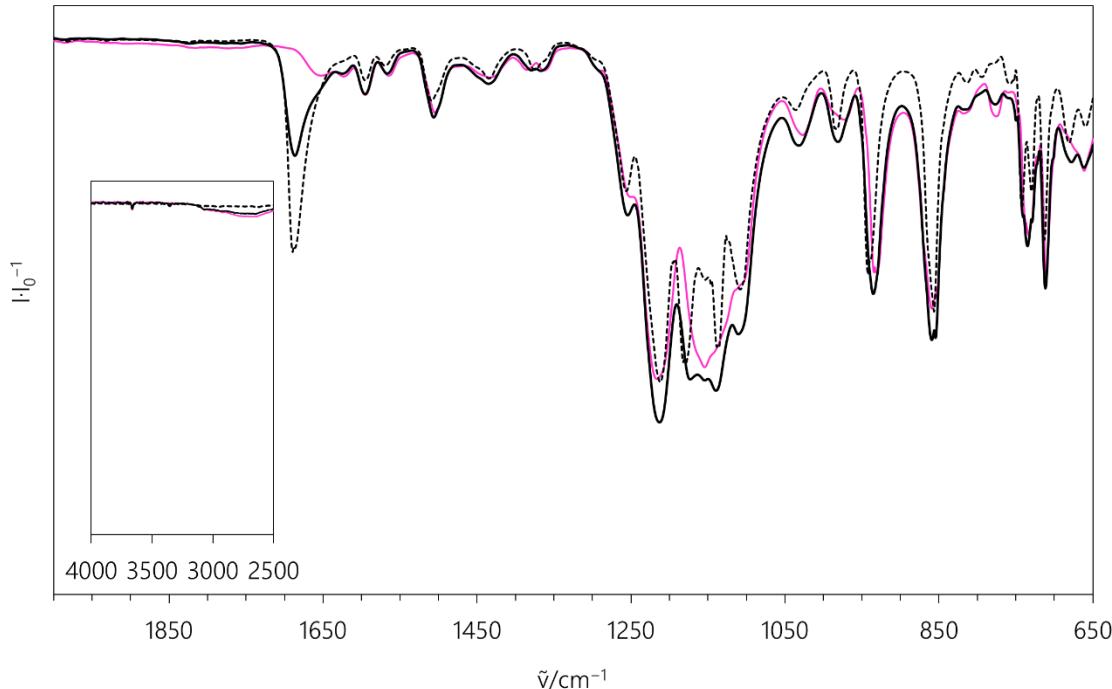


Abbildung 2—109: Festkörper-IR-Spektren des mit Wasser ausgefällten Produkts 3a (—) sowie 3c (---) und das löslichkeitsbedingt ausgefallene 3c (---). Die Aufnahme des Spektrums erfolgte bei Raumtemperatur an Luft.

Bez. $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$:

3a	661(vw) 711(w) 722(vw) 734(w) 775(vw) 853(w) 859(w) 930(w) 934(w) 973(vw) 1027(vw) 1154(m) 1217(m) 1363(vw) 1386(vw) 1434(vw) 1505(vw) 1565(vw) 1595(vw) 1623(vw) 1653(vw) 2321(vw) 2678(vw) 2914(vw) 2974(vw) 3069(vw) 3663(vw)
3c	660(vw) 681(vw) 713(w) 730(w) 742(w) 758(vw) 795(vw) 813(vw) 856(m) 942(w) 983(vw) 1037(vw) 1108(w) 1136(m) 1179(m) 1212(m) 1256(w) 1375(vw) 1435(vw) 1509(vw) 1569(vw) 1595(vw) 1689(w) 2324(vw) 3351(vw) 3665(vw)

Erkennbar ist, dass die NO-Spezies bei Zugabe von Wasser zwar ausfällt, jedoch auch anteilig 3a ausfällt. Dies ist in der Instabilität der NO-Spezies begründet. Im Spektrum des spontan ausgefällten Produkts ist die NO-Bande bei 1689 cm^{-1} wesentlich weniger basisverbreitert und insgesamt intensiver, was auf ein saubereres Produkt hindeutet. Die NO-Valenzschwingung verschiebt sich im Vergleich zur Lösungsbande nur um knapp 3 cm^{-1} . Insgesamt kann von einer hohen Übereinstimmung zwischen der in Lösung vorliegenden und der sich im Festkörper manifestierten Spezies ausgegangen werden. Die Bande bei 1881 cm^{-1} aus der Lösung ist nicht nachweisbar. Im Inset ist im Speziellen noch der Bandenbereich um 3000 cm^{-1} dargestellt. Dabei zeigt sich um die 2800 cm^{-1}

Ergebnisse

ein schwacher, aber doch erkennbarer Schwingungsbauch, der auf angelagertes oder im Festkörper eingeschlossenes Lösungsmittel hindeutet. Appliziert man auf den mit Wasser ausgefällten Feststoff 3a NO-Gas, so ändert sich dessen Farbe zunächst nicht schlagartig. Im Laufe von zwei Tagen unter NO-Atmosphäre entsteht aus dem blutorange-rosa Feststoff jedoch ein oberflächlich magentafarben anmutender Feststoff. Zudem findet sich im Gasraum des Reaktionsgefäßes nun ein braunes Gas, was als NO₂ identifiziert werden kann. Entnimmt man den magentafarbenen Feststoff zur Untersuchung, so färbt sich dieser instantan in ein eher fleischfarbenes Produkt um, dessen Spektrum in Abbildung 2—110, S.167, integriert ist.

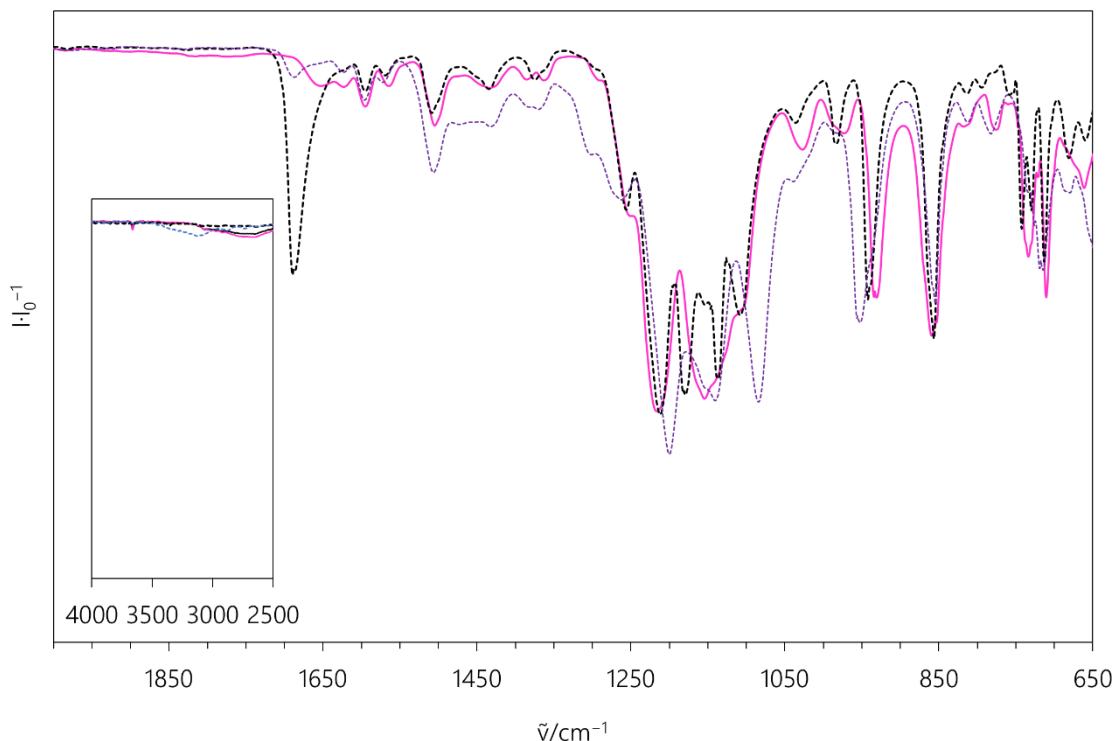


Abbildung 2—110: Festkörper-IR-Spektren des mit Wasser ausgefällten Produkts 3a (—), des löslichkeit bedingt ausgefallene 3c (---), des Produkts aus der Festkörpereinleitung (- - -). Die Aufnahme des Spektrums erfolgte bei Raumtemperatur an Luft.

Bez. $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$:

3a+NO	680(w) 714(w) 719(w) 726(w) 782(vw) 813(vw) 854(w) 953(w) 1038(vw) 1084(m) 1141(m) 1200(m) 1262(w) 1303(vw) 1370(vw) 1433(vw) 1471(vw) 1506(vw) 1572(vw) 1596(vw) 1624(vw) 1687(vw) 2314(vw) 2734(vw) 2886(vw) 3130(vw) 3654(vw)
--------------	--

Im nachfolgend präsentierten Spektrenvergleich (siehe Abbildung 2—111, S.168) kann erkannt werden, dass sich der Bandenbereich zwischen 1500 cm^{-1} und 1100 cm^{-1} stark verändert und nun auch um 3500 cm^{-1} ein ausgeprägter Schwingungsbauch zu erkennen ist. Auch der gelagerte Feststoff 3c verändert sich im Laufe von mehreren Tagen und färbt sich von grau nach violett um, zeigt also

Ergebnisse

eine definierte Folgereaktion. Im Spektrum des violetten Feststoffs kann erkannt werden, dass es sich vorrangig nicht mehr um die Nitrosylspezies handeln sollte, und neben der Anlagerung von Wasser eventuell auch Oxidationsprozesse stattgefunden haben könnten. Auch hier ändert sich der Bandenbereich zwischen 1500 cm^{-1} und 1100 cm^{-1} in ähnlicher Weise. Insofern ergibt die Einleitung von NO-Gas auf den Festkörper von 3a keinen stabilen Nitrosylkomplex, wohl aber kompliziertere Folgereaktionsprodukte unter Generierung von Stickstoffdioxid.

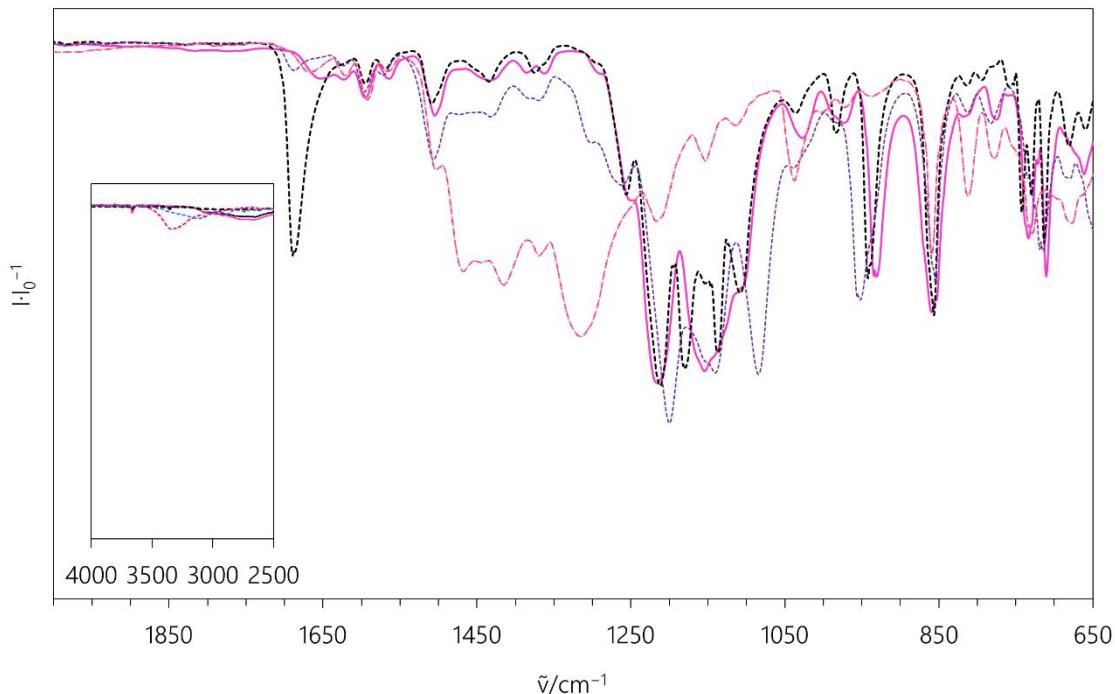
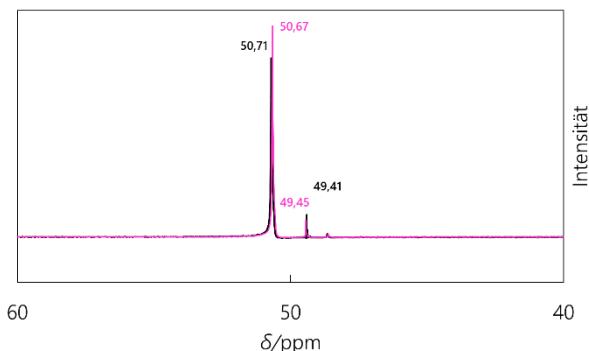
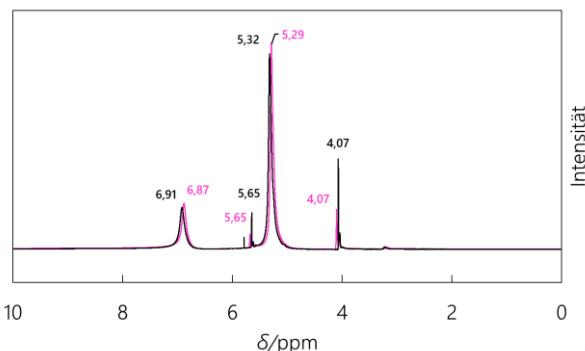


Abbildung 2—111: Festkörper-IR-Spektren des mit Wasser ausgefällten Produkts 3a (—), des löslichkeitsbedingt ausgefallene 3c (---), des Produkts aus der Festkörpereinleitung (— · —) sowie der Lagerung von 3c (— - -) an Luft. Die Aufnahme des Spektrums erfolgte bei Raumtemperatur an Luft.

Bez.	$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$:
<u>3a+NO</u>	677(w) 729(w) 778(vw) 812(w) 859(w) 936(vw) 973(vw) 1003(vw) 1038(w) 1114(vw) 1153(vw) 1218(w) 1315(m) 1369(w) 1415(w) 1443(w) 1468(w) 1503(vw) 1567(vw) 1593(vw) 1621(vw) 1668(vw) 1754(vw) 1789(vw) 2183(vw) 2928(vw) 3065(vw) 3344(vw)

Ergebnisse

2.2.3.3 Evans-NMR-Spektroskopie an Lösungen von Präkursor- und NO-Spezies



Die Abbildung Abbildung 2—112 sowie Abbildung 2—113, beide S.169, zeigen die aufgenommenen Spektren der Evans-Experimente für die Lösungen von 3a vor und nach der Applikation von NO-Gas. Zusammenfassend sind Mess- und Rechendaten in Tabelle 2-39, S.169 zusammengetragen.

Tabelle 2-39: Daten zur Bestimmung des effektiven magnetischen Moments mittels der Evans-Methode für methanolische Lösungen von 3a vor und nach der NO-Applikation. MW = Mittelwert.

<u>3a</u>	T/K	$\Delta\delta(\text{CH}_3)$	$\Delta\delta(\text{OH})$	$MW(\Delta\delta)$	$\mu_{\text{eff}}/\mu_{\text{B}}$	${}^aMW(\mu_{\text{eff}})/\mu_{\text{B}}$
${}^1\text{H}$	296.15	1.22	1.22	1.22	4.57	4.58
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$	297.45	1.22	-	-	4.58	
<u>3c</u>			$3a \text{ in } 3c/\%$		$MW/\%$	
${}^1\text{H}$	295.75	1.25	1.26	1.255	102.87	104.71
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$	297.35	1.30	-	-	106.56	

^a Das effektive magnetische Moment wurde über die in 5.5 , S.316ff. beschriebene Methode bestimmt.

Das effektive magnetische Moment der Lösung nach Zugabe des dmphen-Liganden ändert sich im Vergleich zur Vorgängerlösung nur wenig. So wird für eine Lösung von 3a ein effektives magnetisches Moment von $4.58 \mu_{\text{B}}$ berechnet. Da die Lösung ohne NO-Atmosphäre eine sofortige Rückfärbung zur Ausgangsfarbe zeigt, ist eine Bestimmung des magnetischen Moments der NO-haltigen Lösung nicht ohne weiteres möglich. Wie in der Tabelle ersichtlich ist, sollte die Lösung nach der NO-Applikation sogar ein etwas größeres effektives magnetisches Moment als zuvor aufweisen. Dort errechnet es sich zu $4.68 \mu_{\text{B}}$.

Ergebnisse

2.2.3.4 Ergebnisse der Kristallisationsversuche für die Komplexspezies

Kristallisationsversuche zur NO-Vorläuferverbindung $[\text{Co}(\text{fpin})(\text{dmphen})(\text{MeOH})] \cdot \text{MeOH}$, 3b·MeOH:

Wenige gelborange Kristallnadeln der Verbindung 3b·MeOH, $[\text{Co}(\text{fpin})(\text{dmphen})(\text{MeOH})] \cdot \text{MeOH}$, können mithilfe des DMSO/SDG-Verfahrens erhalten werden, daneben bildet sich hell-blutoranges Pulver aus. Außerdem kristallisiert 3b·MeOH auch aus zuvor mit NO-applizierten Lösung aus, wenn diese für die Kristallentnahme von NO-Atmosphäre befreit und unter Argon-Atmosphäre wieder verschlossen werden. Die Verbindung ist wenig stabil an Luft, färbt sich bräunlich und pulvert aus.

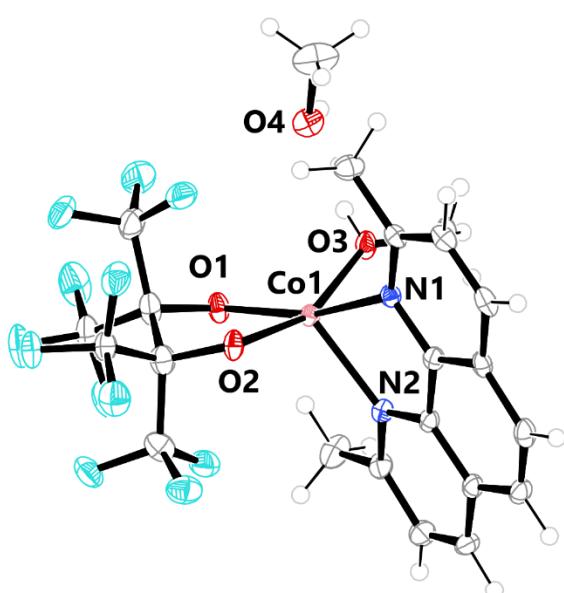


Tabelle 2-40: Ausgewählte Strukturparameter der Verbindung 3b·MeOH.

Parameter	Wert
d(Co–O1)	200.0(2) pm
d(Co–O2)	196.6(2) pm
d(Co–O3)	202.0(3) pm
d(Co–N1)	214.7(3) pm
d(Co–N2)	211.6(3) pm
∠(O1–Co1–O2)	82.6(1)°
∠(N1–Co1–N2)	78.1(1)°
∠(O2–Co1–N1)	89.5(1)°
∠(O1–Co1–N2)	119.1(1)°
CShM (SPY-5)	1.879
CShM (TBPY-5)	6.078

Abbildung 2—114: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur der Verbindung 3b·MeOH. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren Rauminhalte mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Verbindung 3b·MeOH kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $C2/c$. Detaillierte Informationen zu Messparametern und zur Strukturlösung sind dem kristallographischen Anhang 6.2 , S.376ff, zu entnehmen. Abbildung 2—114, S.170, zeigt die Molekülstruktur des Komplexmoleküls. In Tabelle 2-40, S.170 finden sich ausgewählte Strukturparameter des Moleküls. Das Cobalt-Zentralatom ist mit einem CShM-Wert von 1.879 verzerrt quadratisch-pyramidal von einem fpin-Chelat, einem dmphen-Liganden und einem Methanolmolekül koordiniert. Atom N2 des dmphen-Liganden befindet sich in der axialen Position des Koordinationspolyeders. Die Atome O1 und O2 bilden zusammen mit N1 und O3 die Ecken der Grundfläche. Die Co–N-Abstände sowie die Co–O-Abstände bewegen sich im Bereich literaturbekannter Werte für Cobalt(II)-high-spin-Komplexe. Es sollte sich demnach um eine Quartettspezies handeln.

Ergebnisse

Die beiden in der Elementarzelle zentrierten Moleküle bilden über die dmphen-Ebene Zweierstapel mit einem Schichtabstand von etwa 330 pm (siehe Abbildung 2—115, S.171). Die Kristallmethanolmoleküle bilden Wasserstoffbrücken zwischen dem Wasserstoffatom an O3 und O4 (176.1 pm) und von dessen Wasserstoffatom zu O1 des benachbarten Komplexmoleküls (186.5 pm) und bilden die Verbindung zwischen den als Zweierstapel gepackten Komplexmolekülen.

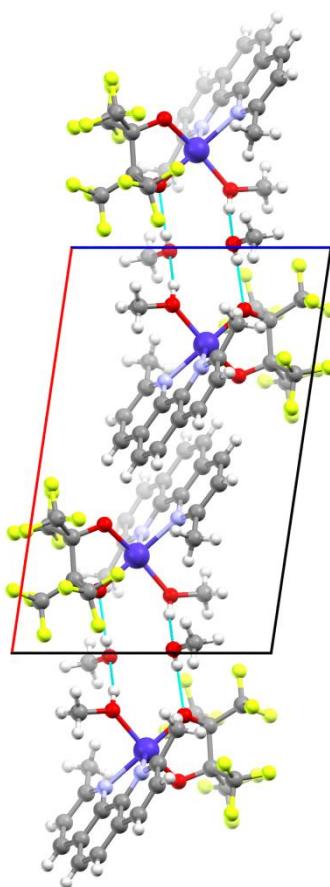


Abbildung 2—115: Blick auf den zentralen Zweierstapel und seine Verbindungen zum nächsten Komplexmolekül über ein Wasserstoffbrückenbindungsnetzwerk mit Blickrichtung entlang [010]. Die blaue Achse stellt c dar, die rote Achse repräsentiert a. Die türkisen Linien deuten die Wasserstoffbrücken an.

Insgesamt findet man die Zweierstapel entlang [100] aufgereiht vor. Die Zusammenhänge sind in der folgenden Zusammenschau in Abbildung 2—116, S.172, veranschaulicht. Dabei sind die Komplexmoleküle auf die direkte Koordinationsumgebung reduziert dargestellt. Besonders gut ist die Schraubenkomponente der zweizähligen Schraubenachse entlang [010], in Blickrichtung senkrecht zur bc-Ebene sowie senkrecht zur ac-Ebene zu erkennen. Die räumliche Nähe, der über die Wasserstoffbrücken konnektierten Komplexzentren, lässt vermuten, dass sich in Lösung auch leicht zweikernige Komplexe bilden könnten und dies durch den Wechsel in ein aprotisches Lösungsmittel erzwungen werden könnte. Angedeutet wird dies durch die erfolgreiche Isolierung des lösungsmittelfreien Feststoffs 10a sowie durch das Auspulvern der kristallinen Verbindung an Luft.

Ergebnisse

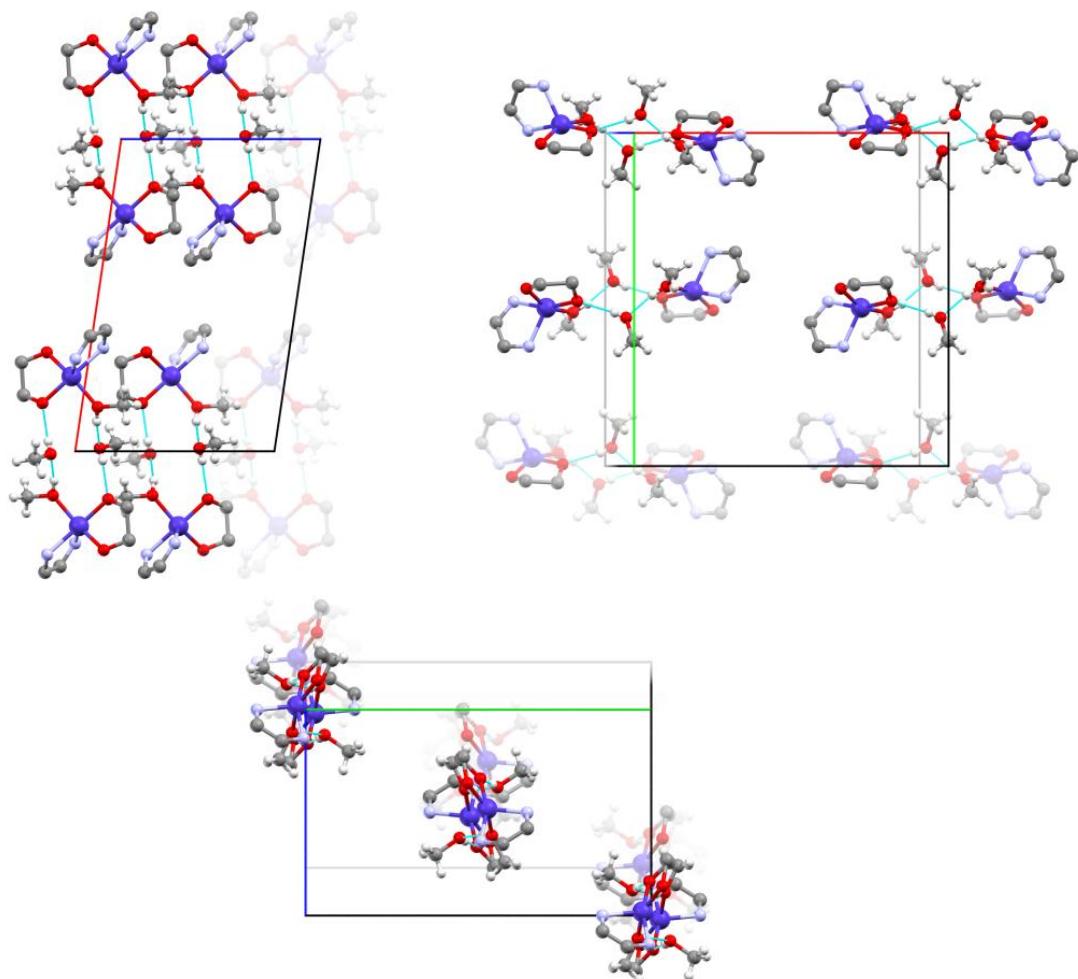


Abbildung 2—116: Auf die Koordinationseinheit reduzierte Darstellung der erweiterten Elementarzelle in Kristallen der Verbindung 3b•MeOH. Oben links: Blickrichtung entlang [010]. Oben rechts: Blickrichtung senkrecht auf die (110)-Ebene. Mitte unten: Blickrichtung senkrecht auf die (011)-Ebene. Die rote Achse stellt a dar, die grüne Achse b , die blaue repräsentiert c . Die türkisen Linien deuten die bestehenden Wasserstoffbrücken zwischen den Methanolmolekülen an.

Ergebnisse

Kristallisationsversuche und Strukturanalyse der Verbindung [Co(fpin)(dmphen)(NO)], 3c: Die orangefarbigen-schwarzen Blöcke der Verbindung 3c kristallisieren im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/c$. Detaillierte Informationen zu Messparametern und zur Strukturlösung sind dem kristallographischen Anhang 6.2, S.376ff, zu entnehmen. Die folgende Abbildung 2—117 zeigt die Molekülstruktur des Komplexmoleküls ohne das in der Struktur noch vorhandene Kristallmethanolmolekül. In Tabelle 2-41, S.173 finden sich ausgewählte Strukturparameter des Moleküls

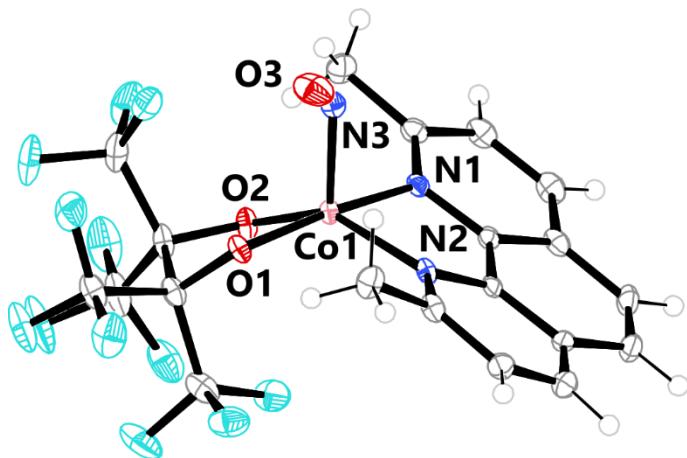


Abbildung 2—117: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur des Cobalt-Komplexes in Kristallen der Verbindung 3c. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren Rauminhalte mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tabelle 2-41: Ausgewählte Strukturparameter der Verbindung 3c.

Parameter	Wert
$d(\text{Co}-\text{O}1)$	188.9(2) pm
$d(\text{Co}-\text{O}2)$	186.8(2) pm
$d(\text{Co}-\text{N}1)$	195.6(2) pm
$d(\text{Co}-\text{N}2)$	198.3(2) pm
$d(\text{Co}-\text{N}3)$	180.5(2) pm
$d(\text{N}3-\text{O}3)$	116.1(3) pm
$\angle(\text{O}1-\text{Co}1-\text{O}2)$	85.0(1)°
$\angle(\text{N}1-\text{Co}1-\text{N}2)$	84.1(1)°
$\angle(\text{O}2-\text{Co}1-\text{N}1)$	89.8(1)°
$\angle(\text{O}1-\text{Co}1-\text{N}2)$	97.3(1)°
$\angle(\text{Co}1-\text{N}3-\text{O}3)$	124.4(2)°
CShM (SPY-5)	1.944
CShM (TBPY-5)	2.191

Das Cobalt-Zentralatom ist mit einem CShM-Wert von 1.944 für SPY-5 und einem Wert von 2.191 für TBPY-5 sowohl als verzerrt quadratisch-pyramidal oder verzerrt trigonal-bipyramidal von je einem fpin-Liganden, einem dmphen-Liganden und einem NO-Molekül koordiniert beschreibbar. In der verzerrten quadratischen Pyramide besetzt N3 die axiale Position des Koordinationspolyeders, in der trigonalen Bipyramide liegt N3 in der äquatorialen Ebene und die axialen Positionen werden von O1 und N1 beschriftet. Die Co-N-Abstände sowie die Co-O-Abstände liegen im Bereich literaturbekannter low-spin-Cobalt(II)-Komplexe. Der Co-N3-Abstand ist mit 180.5 pm, wie auch der N3-O3-Abstand mit 116.1 pm länger als in vergleichbaren literaturbekannten $\{\text{CoNO}\}^8$ -Spezies. Der letztgenannte Abstand ist jedoch nur unter Vorbehalt anzunehmen. In dieser Struktur ist die Position des O3-Atoms durch dort vorhandene weite thermische Ausdehnung des Aufenthaltsbereichs nur mit gewissen Unsicherheiten bestimmt. Die Angaben über den Co-N3-O3-Winkel mit 124.4° sind demnach auch von Unsicherheiten betroffen. Der Wert liegt jedoch im Fenster für bereits bekannte ähnliche $\{\text{CoNO}\}^8$ -Spezies. Die Ausbildung der quadratisch-pyramidalen

Ergebnisse

Koordinationsphäre mit axialem NO-Liganden entspricht ebenfalls dem literaturbekannten Bindungsmuster, die Nähe zur trigonalen Bipyramide ist eher selten beobachtbar.

Betrachtet man die Packung der Moleküle in der Elementarzelle mit Blickrichtung entlang [010], wie in Abbildung 2—118 dargestellt, so lassen sich die vier Formeleinheiten pro Elementarzelle erkennen. Erkannt werden kann auch, dass die dmphen-Liganden der zentral gelegenen Moleküle diese zu einem Zweierstapel packen. Die Moleküle des Zweierstapels sind zueinander spiegelbildlich, bilden also Enantiomere. Auch die anderen beiden in der Zelle befindlichen Formeleinheiten verhalten sich wie Bild und Spiegelbild und können nicht über Drehung ineinander überführt werden. So enthält die Elementarzelle ein Enantiomerengemisch im Verhältnis 1:1. Die Verbindung kristallisiert als Racemat.

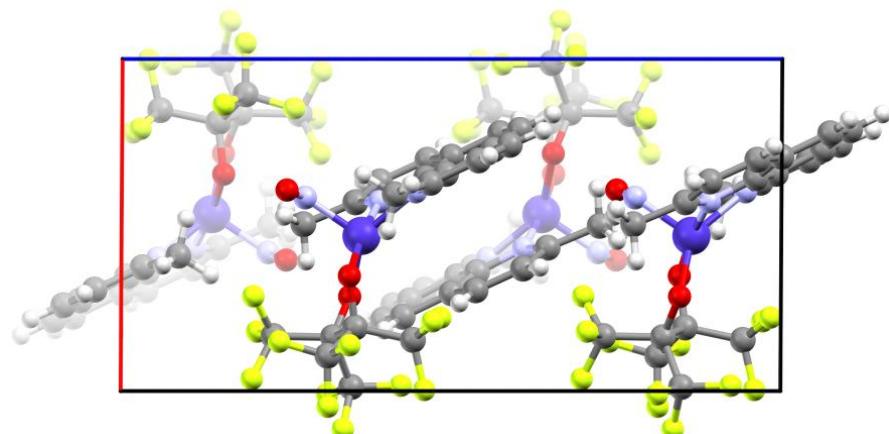


Abbildung 2—118: Erweiterte Elementarzelle der Verbindung 3c mit Blickrichtung entlang [010]. Die blaue Achse stellt c dar, die rote repräsentiert a.

Die nachfolgende Abbildung 2—119 sowie Abbildung 2—120, beide S.175, verdeutlichen nochmals die Symmetriebeziehung zwischen den Molekülen in der Elementarzelle. Einerseits kann links, in der auf die direkte Koordinationsumgebung reduzierten Darstellung, die zweizählige Schraubenachse entlang [010] erkannt werden. Zum anderen kann in Blickrichtung [100] die Gleitspiegelbeziehung zwischen den Koordinationszentren erkannt werden (rechte Abbildung). Die Gleitspiegelebene liegt senkrecht zu [010].

Ergebnisse

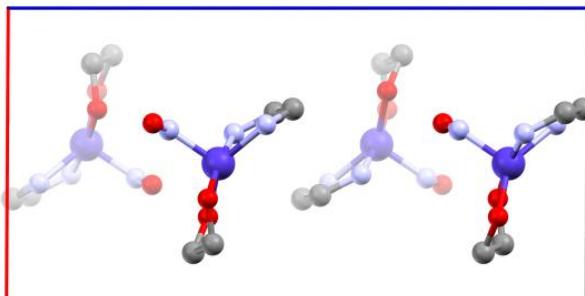


Abbildung 2—119: Elementarzelle in Kristallen der Verbindung 3c, reduziert auf die Koordinationseinheit mit Blickrichtung entlang [010]. Die blaue Achse entspricht c, die rote Achse a.

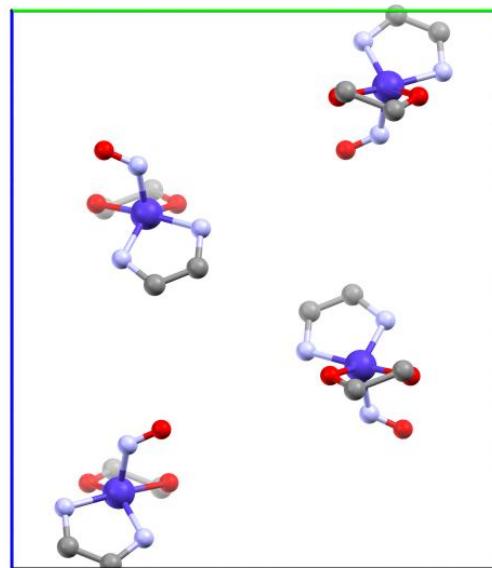


Abbildung 2—120: Elementarzelle in Kristallen der Verbindung 3c, reduziert auf die direkte Koordinationsumgebung mit Blickrichtung entlang [100]. Die blaue Achse entspricht c, die grüne Achse repräsentiert b.

Insgesamt werden die Moleküle in der Struktur durch Dispersionswechselwirkungen zusammengehalten. Die Molekülstruktur an sich weist nur in einem Fall einen besonders kurzen H–O-Kontakt auf, der zwischen O1 und einem Methylwasserstoffatom des dmphen-Liganden gebildet wird. Das O3-Atom ist in nächster Nähe zu einem zweiten Wasserstoffatom derselben Methylgruppe des dmphen-Liganden ausgerichtet, wie Abbildung 2—121, S.175, zeigt.

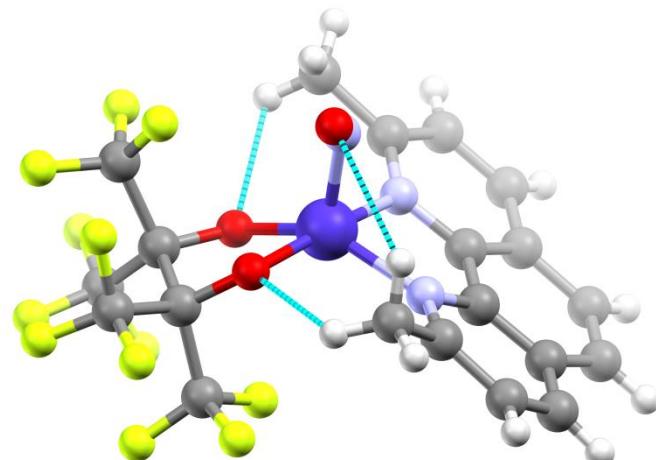


Abbildung 2—121: Darstellung einer Formeleinheit aus Kristallen der Verbindung 3c. Die türkisen Linien stellen kurze intramolekulare Kontakte zwischen H- und O-Atomen dar.

Ergebnisse

2.2.3.5 Ergebnisse der DFT-Betrachtungen

Strukturoptimierung und Frequenzanalyse für 3b: In Abbildung 2—122, S.176, sind die Ergebnisse der Strukturoptimierungen ausgehend von den Kristallstrukturdaten für die Molekülstruktur von 3b dargestellt. Die Optimierung wurde einmal für den vermuteten Quartett-Zustand, einmal für einen denkbaren Dublett-Zustand durchgeführt. Die Tabelle 2-42, S.176, fasst ausgewählte berechnete Atomabstände und Bindungswinkel für die Molekülstruktur 3b im Vergleich mit den Kristallstrukturdaten zusammen.

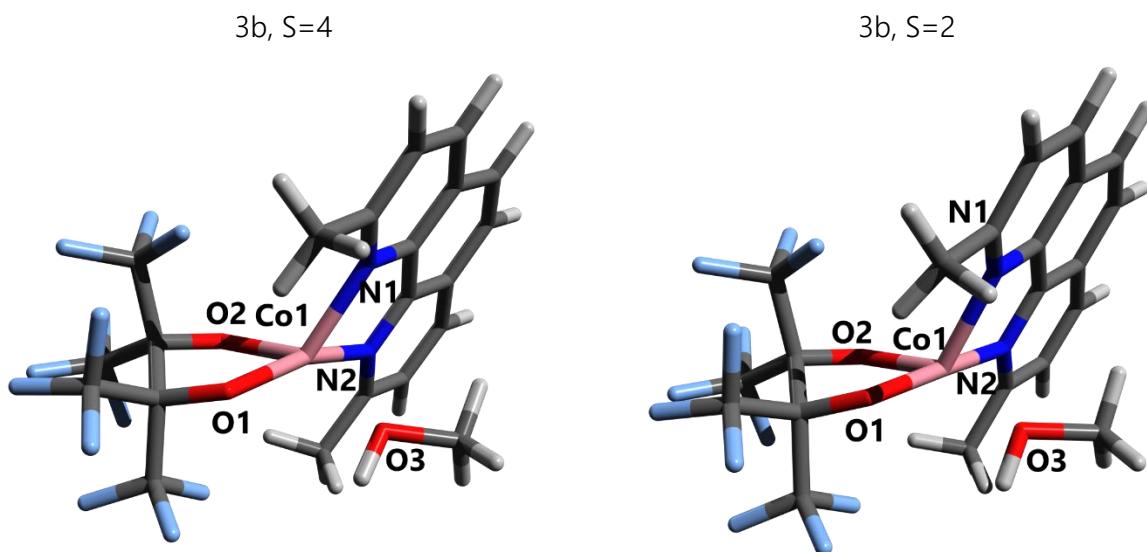


Abbildung 2—122: Optische Ausgabe der Ergebnisse der Strukturoptimierungen für die Verbindung 3b unter der Annahme unterschiedlicher Spinzustände.

Tabelle 2-42: Ergebnisse der Strukturoptimierungsrechnung für die dmphen-Spezies ausgehend von entsprechenden Kristallstrukturdaten. Funktional-Basisatzkombination bp86/def2-TZVP.

Parameter	wv181	3b	3b
	3b·MeOH	S=4	S=2
d(Co—O3) /pm	202.0	210.2	205.6
d(Co—O1) /pm	200.0	196.6	190.0
d(Co—N1) /pm	214.7	208.3	211.9
d(Co—O2) /pm	196.6	197.9	188.6
d(Co—N2) /pm	211.6	211.7	193.8
d((O1)C—C(O2)) /pm	164.1	166.7	162.7
CShM (SPY-5)	1.879	2.067	2.519
CShM (TBPY-5)	6.078	5.293	4.721

Die Bindung zwischen dem Cobalt-Zentralion und dem Sauerstoffatom O3 des Methanolliganden zeigt deutliche Abweichungen im Vergleich zu den Kristallstrukturdaten. Die Co—N-Abstände zu den Stickstoffatomen des dmphen-Liganden werden einmal passend und einmal zu kurz

Ergebnisse

berechnet, die C–C-Brücke des fpin-Liganden dagegen wird wiederum etwas zu lang ausgegeben. Das eher quadratisch-pyramidal Koordinationsmuster aus den Kristallstrukturdaten wird in der Rechnung wiedergegeben.

Für die Optimierung eines Dublett-Zustandes zeigt sich ein von den Kristallstrukturdaten in den Bindungslängen deutlich abweichendes Ergebnis. Hier ergibt die Rechnung zwar ebenfalls ein annähernd quadratisch-planar koordiniertes Cobalt-Zentralion, der Methanolligand und vor allem die koordinierenden Sauerstoffatome des fpin-Liganden finden sich in kürzeren Abständen zum Zentralatom. Auch der Abstand zu N2 wird deutlich kürzer.

Strukturoptimierung und Frequenzanalyse für 3c und Abarten von 3b

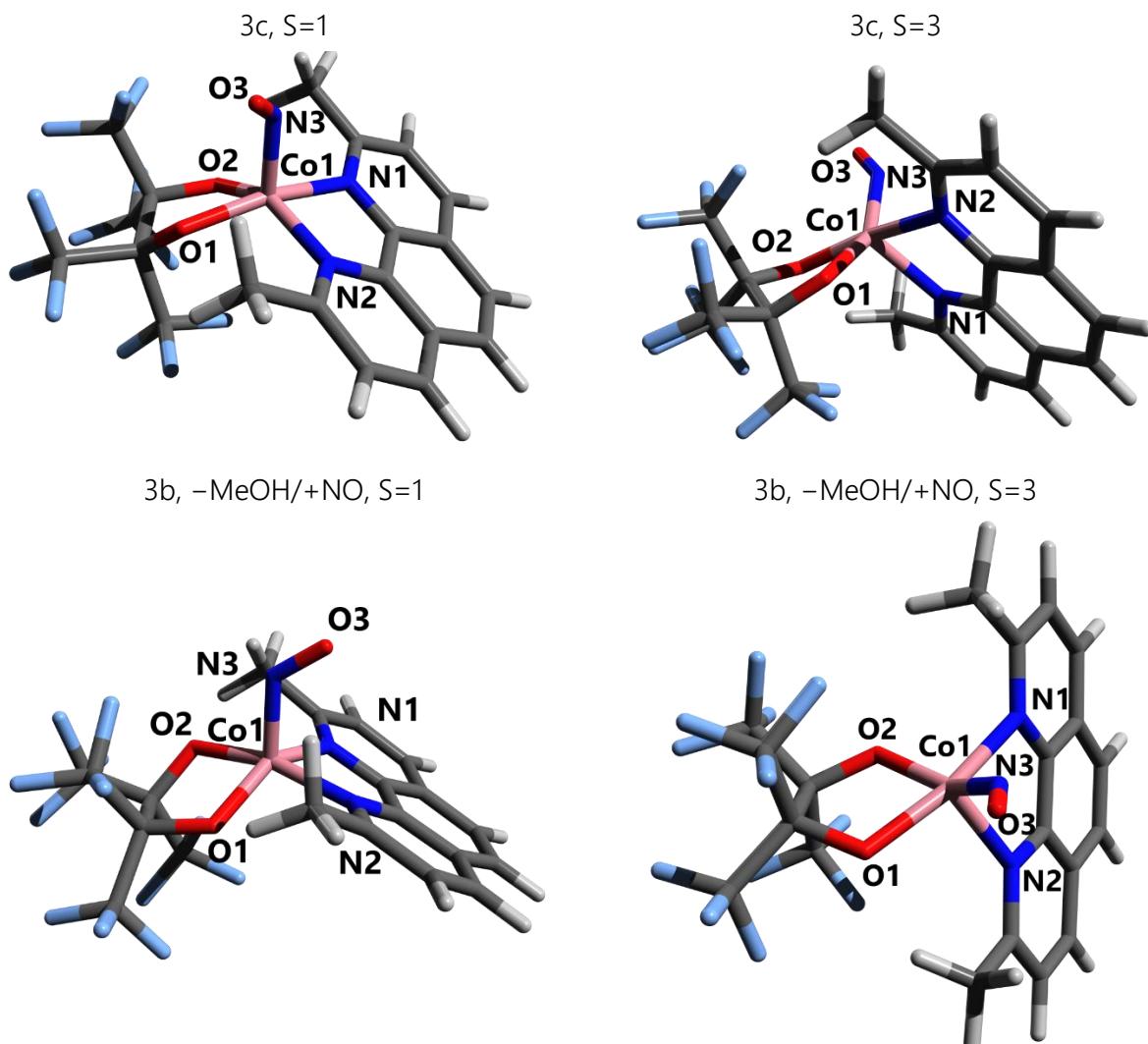


Abbildung 2—123: Optische Ausgabe der Ergebnisse der Strukturoptimierungen für die Verbindung 3c sowie modifizierte Formen von 3b in unterschiedlichen Spinzuständen.

In der Zusammenschauf in Abbildung 2—123, S.177, sind die Ergebnisse der Strukturoptimierungen ausgehend von den Kristallstrukturdaten für die Molekülstruktur von 3c sowie 3b dargestellt. Dabei

Ergebnisse

wurde die Optimierung einmal für den vermuteten Singulett-Zustand, einmal für einen denkbaren Triplet-Zustand durchgeführt. Zusätzlich wurde bei 3b der Methanolligand gegen NO getauscht.

Tabelle 2-43, S.178, fasst ausgewählte berechnete Atomabstände und Bindungswinkel für die Molekülstruktur von 3c und der modifizierten Formen von 3b im Vergleich mit den Kristallstrukturdaten zusammen. Dabei zeigt sich, dass der Atomabstand zwischen dem Cobalt-Zentralion und dem Stickstoffatom N3 des NO-Liganden für den erwarteten Singulett-Zustand etwas zu kurz berechnet wird. Alle weiteren Parameter, inklusive des CShM-Wertes und der NO-Valenzschwingungsfrequenz werden durch die DFT-Berechnung in guter Übereinstimmung erhalten. So ist die berechnete Wellenzahl für die NO-Valenzschwingung um 15 cm^{-1} hin zu niedrigeren Wellenzahlen differierend. Interessanterweise ergibt sich für den Singulettfall beim Tausch des Methanoliganden mit NO bei 3b fast das gleiche Ergebnis wie bei der von 3c ausgehenden Strukturoptimierung. De facto ergibt sich das andere gauche-Konformer bezüglich der OCCO-Brücke im fpin-Liganden. Auch der Vergleich der beiden Triplet-Varianten lässt diese Parallelen erkennen: Die Co–N3-Bindung wird noch kürzer, die anderen Co–N-Abstände wachsen deutlich um ca. 10 pm und nur einer der Co–O-Abstände folgt derselben Tendenz.

Tabelle 2-43: Ergebnisse der Strukturoptimierungsrechnung für die dmphen-Spezies ausgehend von entsprechenden Kristallstrukturdaten. Funktional-Basisatzkombination bp86/def2-TZVP.

Parameter	wv435	3c	3b–MeOH/	3c	3b–MeOH/
	3c	S=1	+NO, S=1	S=3	+NO, S=3
d(Co–N3) /pm	180.5	177.0	175.8	170.5	170.7
d(Co–O1) /pm	188.9	188.0	186.1	189.5	192.7
d(Co–N1) /pm	195.6	196.6	195.0	208.8	210.2
d(Co–O2) /pm	186.8	185.7	188.5	192.7	189.4
d(Co–N2) /pm	198.3	195.0	194.0	210.1	208.2
d(N3–O3) /pm	116.1	117.0	118.1	117.1	117.0
$\angle(\text{Co1-N3-O3}) /^\circ$	124.4	125.5	126.6	143.9	143.3
CShM (SPY-5)	1.944	1.122	0.819	2.669	2.413
CShM (TBPY-5)	2.191	2.753	3.289	2.752	3.058
d((O1)C–C(O2)) /pm	161.6	162.0	161.5	164.8	164.8
$\tilde{\nu}(\text{NO})/\text{cm}^{-1}$	1698	1683	1667	1755	1755

Im Falle des Triplet-3c kann eine deutliche Umlagerung der Koordinationsphäre erkannt werden, in der nun das Stickstoffatom N3 des NO-Liganden eine der Grundflächenpositionen der quadratischen Pyramide einnimmt. Analoges ergibt sich für die Rechnung an das Triplet-3b bei Tausch von Methanol gegen NO. Jedoch kann hier wieder das entsprechend andere Konformer bezüglich der OCCO-Brücke im fpin-Liganden erkannt werden.

Ergebnisse

Winkel-Scans: Es wurden verschiedene Arten von Winkel-scans an der Verbindung durchgeführt, um energetische Unterschiede zwischen unterschiedlichen Konformeren einordnen zu können. Abbildung 2—124, S.179, zeigt die Ergebnisse der Scanrechnung für ein Drehen des NO-Liganden oberhalb der gedachten Ebene der quadratischen Pyramide.

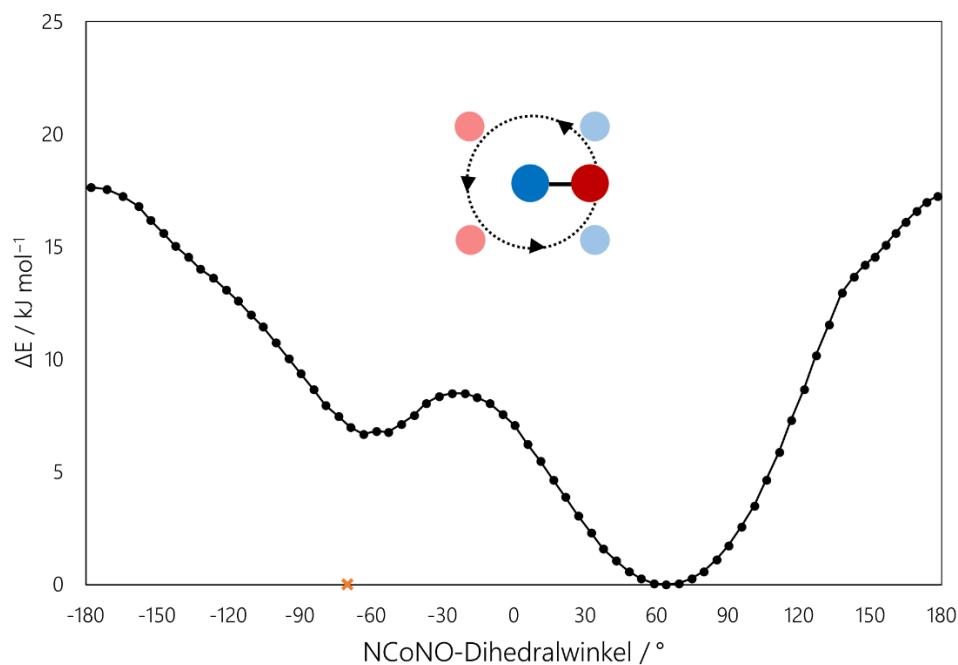


Abbildung 2—124: Berechnete Energieunterschiede zwischen unterschiedlichen Konformeren von 3c in Bezug zum NCoNO-Diederwinkel. Farbiges Kreuz – In, orange Kristallstrukturdaten von 3c.

Der berechnete Winkel von 64° stimmt nicht mit dem Winkel aus den Kristallstrukturdaten (-70°) überein. Letzterer Wert passt jedoch gut zu einer lokalen Senke im Bereich von -50 bis -70°. Diese liegt energetisch etwa 7 kJ·mol⁻¹ höher als das globale Minimum. In einem weiteren Scan wurde der Co–N–O–Neigungswinkel untersucht (siehe Abbildung 2—125, S.180). Der berechnete Winkel 126.5° stimmt hier näherungsweise mit den Kristallstrukturdaten (124.4°) überein. Letztere werden als nur etwa 0.6 kJ·mol⁻¹ unstabiler berechnet. Der Graph bildet eine Parabelform aus. Aus energetischer Sicht wird der Winkelbereich zwischen 120° und 130° deutlich stabilisiert. Wird der Winkel spitzer oder stumpfer, so steigt die Energiedifferenz deutlich an.

Ergebnisse

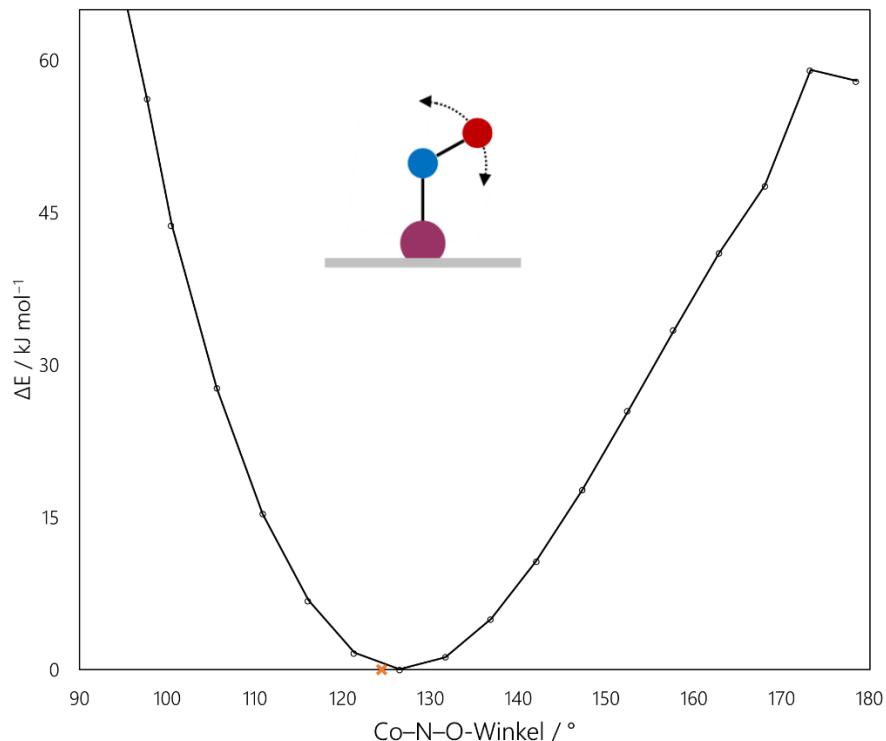


Abbildung 2—125: Berechnete Energieunterschiede zwischen unterschiedlichen Konformeren von 3c bezüglich des Co-N-O-Winkels. Farbiges Kreuz – In orange Kristallstrukturdaten von 3c.

Auch ein Konformeren-Wechsel zwischen *SPY*-5 und *TBPY*-5-Koordination wurde per Scan-Rechnung untersucht (siehe Abbildung 2—126, S.181). Das berechnete Minimum bei -8.3° liegt nahe an den Werten der Kristallstrukturanalyse. Dort findet sich der Winkel zu -4.4° , wobei der energetische Abstand auf lediglich $0.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ kalkuliert wird. Der Graph zeigt einen eher breiten, paraboliformigen Verlauf, sodass gefolgert werden kann, dass der gescannte Diederwinkel einen eher geringen Beitrag zur energetischen Gesamt-Stabilisierung liefert. Die Konformationsanalyse über den OCCO-Diederwinkel der fpin-Brücke ist in Abbildung 2—127, S. 181, aufbereitet. Der berechnete Minimalwert liegt bei -41.9° , der Winkel bei 3c kann zu $40.^\circ$ bestimmt werden. Beide Werte liegen in Bereichen, die aus energetischer Sicht favorisiert werden sollten.

Ergebnisse

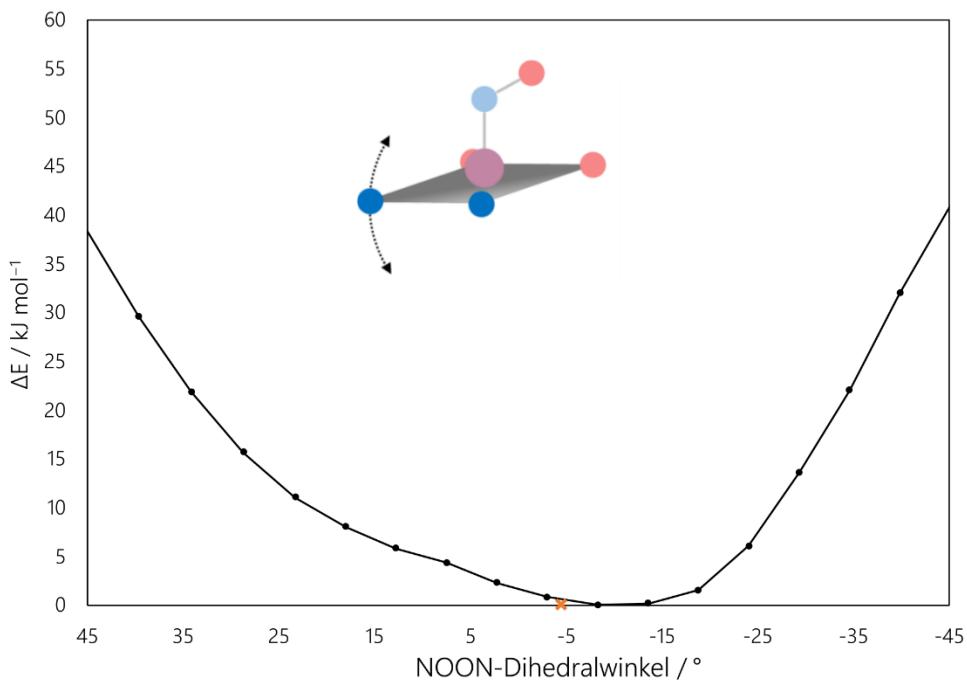


Abbildung 2—126: Berechnete Energieunterschiede zwischen unterschiedlichen Konformeren von 3c bezüglich des NOON-Diederwinkels. Farbiges Kreuz – In orange Kristallstrukturdaten von 3c.

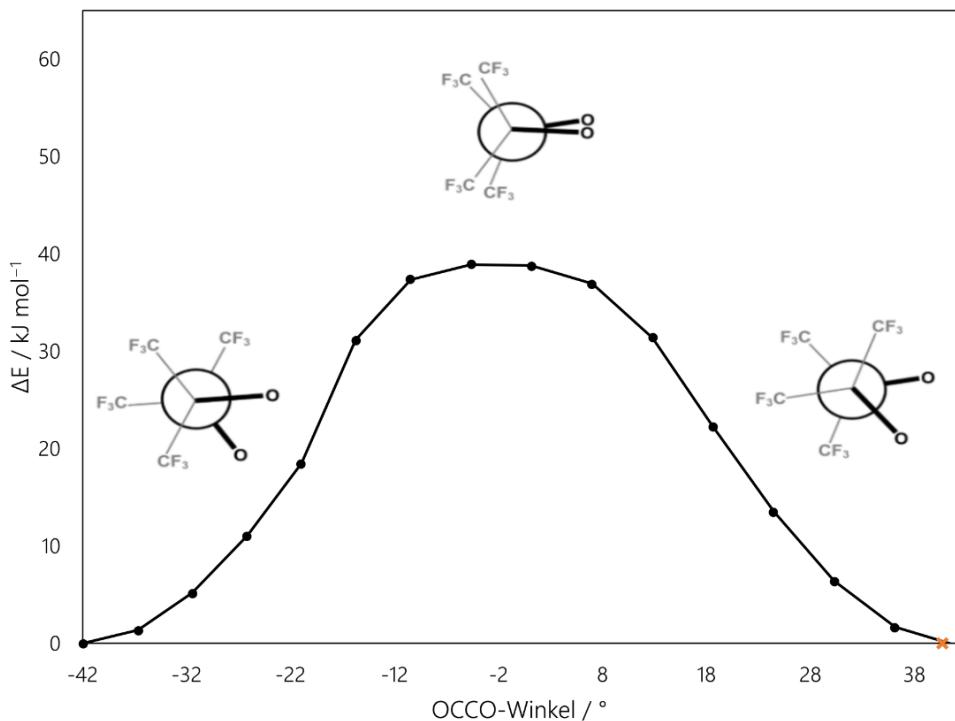


Abbildung 2—127: Berechnete Energieunterschiede zwischen verschiedenen Konformeren von 3c bezüglich des OCCO-Diederwinkels im fpin-Liganden. Farbiges Kreuz – In orange Kristallstrukturdaten von 3c.

Ergebnisse

Grenzorbital-Schema: Das Grenzorbitaldiagramm in Diagramm 2-15, S.182, lässt erkennen, dass die Co–NO-Bindung als Mischung aus π - und σ -Bindungsanteilen interpretiert werden kann. Die Orbitalüberlappungen beim Orbital 153 zeigt deutlich die konstruktive Interferenz zwischen dem d_{xy} -Orbital des Cobalt-Atoms und einem $\pi^*(NO)$ -Orbital. Bei Orbital 154 liegt eine weitere analoge Interferenz vor, wobei diese deutlich Cobalt-zentriert erscheint. Die Orbitale 155 und 156 spiegeln die σ -Bindungsanteile zwischen dem d_{yz} - bzw. dem d_{z^2} -Orbital mit $\pi^*(NO)$ -Orbitalen wider. Die beiden Orbitale weisen zudem eine erhöhte Elektronendichte im Bereich der σ -Bindung zwischen den Kohlenstoffatomen der CC-Brücke im fpin-Liganden und antibindenden Charakter zwischen dessen Sauerstoffatomen und dem Cobalt-Atom auf.

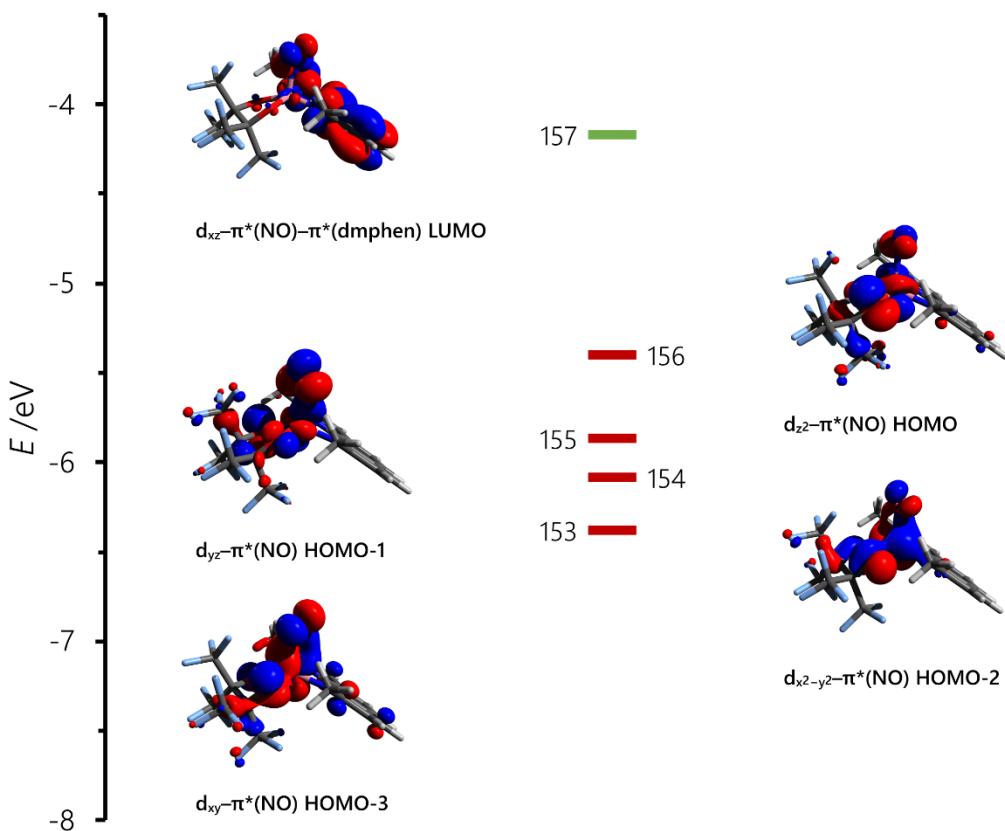


Diagramm 2-15: Grenzorbitale der Verbindung 3c. Die Berechnung erfolgte mit der Funktional-Basisatzkombination bp86/def2-TZVP unter D3BJ-Dispersionskorrektur. In rot: doppelt besetzte Orbitale, in grün: LUMO.

Ergebnisse

2.3 Untersuchungen am Monoperfluorpinakolatocobalt-System mit zweizähnigen Diaminliganden als N,N-Donorliganden

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Untersuchungen am Perfluorpinakolatocobalt-Templat mit *tmen*, *dmmen*, *dmen*, *mmen*, *men* und *en* vorgestellt. Dabei werden zunächst die Darstellungsvarianten beschrieben, dann entsprechende analytische Daten veranschaulicht. Darauf aufbauend werden Ergebnisse aus DFT-Rechnungen zur Beschreibung der elektronischen Situation im System aufgeführt. Tabelle 2-44, S.183, gibt eine Übersicht zu den im Festkörper erhaltenen Verbindungen. In den anschließenden Unterkapiteln werden die Ergebnisse der Untersuchungen an den einzelnen Spezies dargestellt.

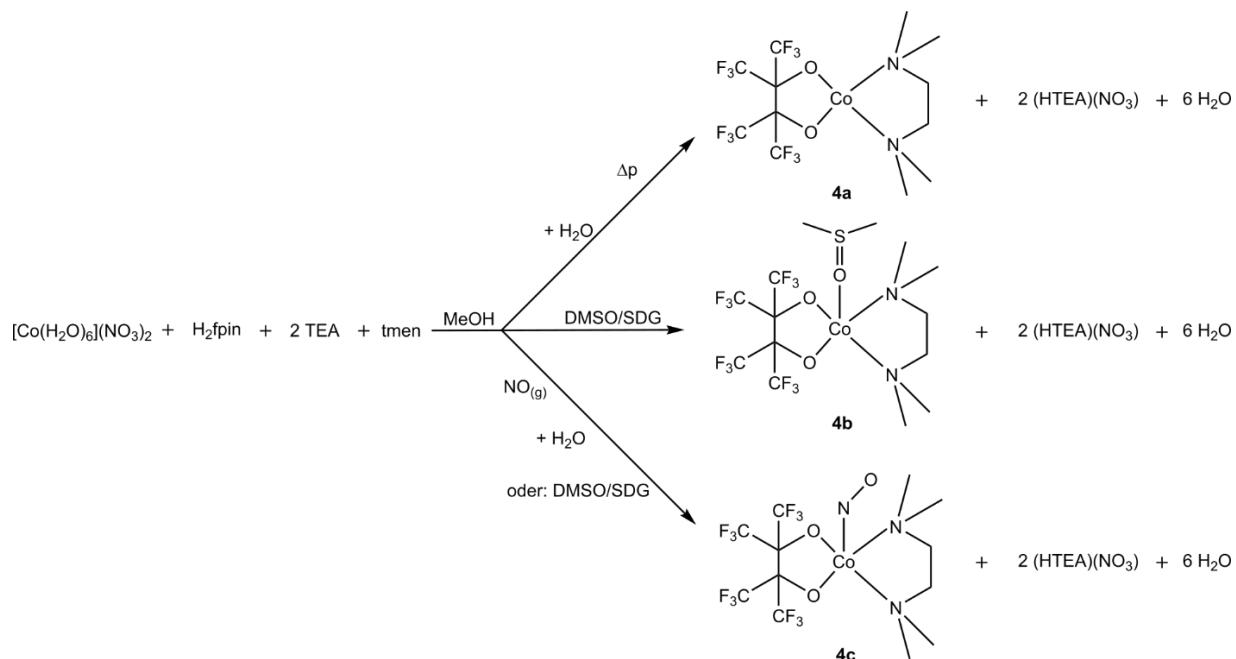
Tabelle 2-44: Übersicht zu den unter Einsatz von *tmen*, *dmmen*, *dmen*, *mmen*, *men* und *en* erhaltenen neuartigen Verbindungen.

Nr.	Bezeichnung	Formel
Amorphes Pulver oder feinkristallin erhalten über Bulk-Variante		
4a	N,N,N',N'-tetramethylethyldiaminperfluorpinakolatocobalt(II)	[Co(fpin)(tmen)]
4c	N,N,N',N'-tetramethylethyldiaminnitrosylperfluorpinakolatocobalt	[Co(fpin)(NO)(tmen)]
5c	N,N,N'-trimethylethyldiaminnitrosylperfluorpinakolatocobalt	[Co(fpin)(dmmen)(NO)]
6c	N,N-dimethylethyldiaminnitrosylperfluorpinakolatocobalt	[Co(fpin)(dmen)(NO)]
7c	N,N'-Dimethylethyldiaminnitrosylperfluorpinakolatocobalt	[Co(fpin)(mmen)(NO)]
8c	N-Methylethyldiaminnitrosylperfluorpinakolatocobalt	[Co(fpin)(men)(NO)]
9a	Ethylendiaminperfluorpinakolatocobalt	[Co(fpin)(en)]
9c	Ethylendiaminnitrosylperfluorpinakolatocobalt	[Co(fpin)(NO)(en)]
Einkristalle erhalten		
4b	Dimethylsulfoxid-N,N,N',N'-tetramethylethyldiaminperfluorpinakolatocobalt(II)	[Co(fpin)(dmso)(tmen)]
4c	N,N,N',N'-tetramethylethyldiaminnitrosylperfluorpinakolatocobalt	[Co(fpin)(NO)(tmen)]
5c	N,N,N'-trimethylethyldiaminnitrosylperfluorpinakolatocobalt	[Co(fpin)(dmmen)(NO)]
6c	N,N-dimethylethyldiaminnitrosylperfluorpinakolatocobalt	[Co(fpin)(dmen)(NO)]
8c'	Aquabis-N-methylethyldiaminnitrosylcobaltnitrat(II)	[Co(H ₂ O)(men) ₂ (NO)](NO ₃) ₂
9c	Ethylendiaminnitrosylperfluorpinakolatocobalt	[Co(fpin)(NO)(en)]

Ergebnisse

2.3.2 Darstellung und Verhalten der auftretenden Spezies der Formel [Co(fpin)(tmen)] und [Co(fpin)(dmso)(tmen)] sowie [Co(fpin)(tmen)(NO)], 4a–4c

In der Versuchsreihe mit N,N,N',N'-Tetramethylethyldiamin als N,N-Donorliganden lassen sich die drei oben genannten Komplexspezies, 4a–4c, in fester Form nach folgendem Schema isolieren.



Reaktionsschema 2-7: Reaktionspfade für die Darstellung von 4a, 4b und 4c.

Die drei Komplexspezies wurden durch schrittweise stöchiometrische Zugabe einer entsprechenden Menge an Stammlösung der Komponenten dargestellt. Wahlweise erfolgte anschließend eine Ausfällung mit Wasser bzw. eine Kristallisation über das DMSO/SDG-Verfahren. Ausgehend von der rosafarbenen methanolischen $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung wurde zunächst bei Zugabe der $\text{fpin}/2\text{HNEt}_3$ -Stammlösung die himbeerfarbene Lösung von 11 erhalten. Die Zugabe der tmen-Lösung bewirkte eine unwesentliche Farbänderung hin zu einem etwas helleren Farbton, was die Bildung einer neuen Komplexspezies in Lösung bestätigte.

Der mit Wasser nur in geringer Ausbeute ausgefällte Feststoff von 4a zeigt sich als ein an Luft mäßig beständiges, rosafarbenes Pulver, das sich nur nach längerem Rühren in Methanol wieder mit hell himbeerfarbener Erscheinung lösen lässt. Die Lösung zeigt sich ebenfalls nicht beständig an Luft. Engt man diese über das DMSO/SDG-Verfahren ein, so können rosafarbene Kristalle von 4b erhalten werden. Die kristalline Substanz ist wiederum an Luft nicht beständig. Versucht man die Lösung im Vakuum einzudrücken, ergibt sich kein dem Feststoff aus 4a ähnliches Produkt.

Ergebnisse

Bei der Applikation von NO-Gas nach dem Atmosphärentauschverfahren (siehe 6.3 , S.383ff) ergibt sich eine sofortige Dunkelfärbung der Lösung, wobei diese deutlich sichtbar von der Grenzfläche zwischen der Reaktionslösung und dem NO-Gasraum ausgeht. Die Farbe der Lösung zeigt sich als schwarzgrün. Der mit Wasser ausfällbare schwarze, feinkristalline Feststoff von 4c ist an Luft stabil und lässt sich in Methanol leicht erneut lösen und wieder ausfällen, wobei die Ausbeute sinkt. Die Lösung ist an Luft über mehrere Stunden, unter Argonatmosphäre im Kühlschrank über Monate beständig. Größere Kristalle können innerhalb weniger Stunden mithilfe des DMSO/SDG-Verfahrens unter NO-Atmosphäre erhalten werden. Nach Entfernung der NO-Atmosphäre bei derartigen Ansätzen, zum Beispiel nach Entnahme von Kristallen für weitere Untersuchungen, kann festgestellt werden, dass die schwarzen Kristalle von 4c beständig sind.

Engt man die schwarzgrünen Lösungen rasch im Vakuum ein, lassen sich so Kristalle der Verbindung 4c erhalten, wobei eine längere Lagerung des Materials oder ein Öffnen des Gefäßes zur Entnahme von suspendierten Kristallen eine Teilentfärbung des verbleibenden kristallinen Materials zur Folge hat.

Die elementaranalytische Untersuchung (siehe 5.8.15, S.332 sowie 5.8.17, S.334) ergibt für 4a die Zusammensetzung $\text{CoC}_{14}\text{H}_{22}\text{F}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$ mit etwas Restmethanol und für 4c fast exakt $\text{CoC}_{12}\text{H}_{14}\text{F}_{12}\text{N}_3\text{O}_3$.

Wird auf den Feststoff 4a NO-Gas appliziert, so färbt sich dieser oberflächlich sofort dunkel. Lagert man diesen über Nacht und NO-Atmosphäre, färbt sich die gesamte Substanz grauschwarz. Nach Austausch der NO-Atmosphäre gegen Argon färbt sich der Feststoff rasch in das rosafarbene Pulver um. Elementaranalytisch lässt sich, aufgrund der Unbeständigkeit des entstehenden grau-schwarzen Produkts, keine Umwandlung zu 4c ableiten.

Die erhobenen Daten und insbesondere die unter 2.3.2.4 ,S.193ff, beschriebenen Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse bestätigen, dass folgende drei neuartige Verbindungen nach der oben angegebenen Weise dargestellt werden können.

- Verbindung 4a: N,N,N',N'-tetramethylethylendiaminperfluorpinakolatocobalt(II),
[Co(fpin)(tmen)]
- Verbindung 4b: Dimethylsulfoxid-N,N,N',N'-tetramethylethylendiaminperfluorpinakolato-cobalt(II), [Co(fpin)(dmso)(tmen)]
- Verbindung 4c: N,N,N',N'-tetramethylethylendiaminnitrosylperfluorpinakolatocobalt,
[Co(fpin)(NO)(tmen)]

Ergebnisse

Mithilfe der DCM-Methode konnten keine besseren Ergebnisse erzielt werden. Die Ausbeute und die Reinheit des Produkts sinken dabei drastisch. Jedoch kann beobachtet werden, dass sich 4c grundsätzlich in DCM lösen lässt und auch eine Suspension von 4a unter NO-Applikation eine Lösung des Nitrosylkomplexes ergibt. Wird anstelle von TEA die Base ($BnNMe_3$)(OMe) und anstelle des Cobalt(II)-nitrat-Hexahydrats das Cobalt(II)-triflat oder das Perchlorat-Salz verwendet, ergeben sich analoge Beobachtungen.

2.3.2.1 UV-Vis- und IR-spektroskopische Untersuchen an den Komplexspezies in Lösung

UV-Vis-Spektroskopie in Lösung: Die Abbildung 2—128, S.186, zeigt die Absorptionsbereiche für die Lösung von 11 sowie die Spektren nach Zugabe der tmen-Ligandlösung und draufhin erfolgter NO-Applikation.

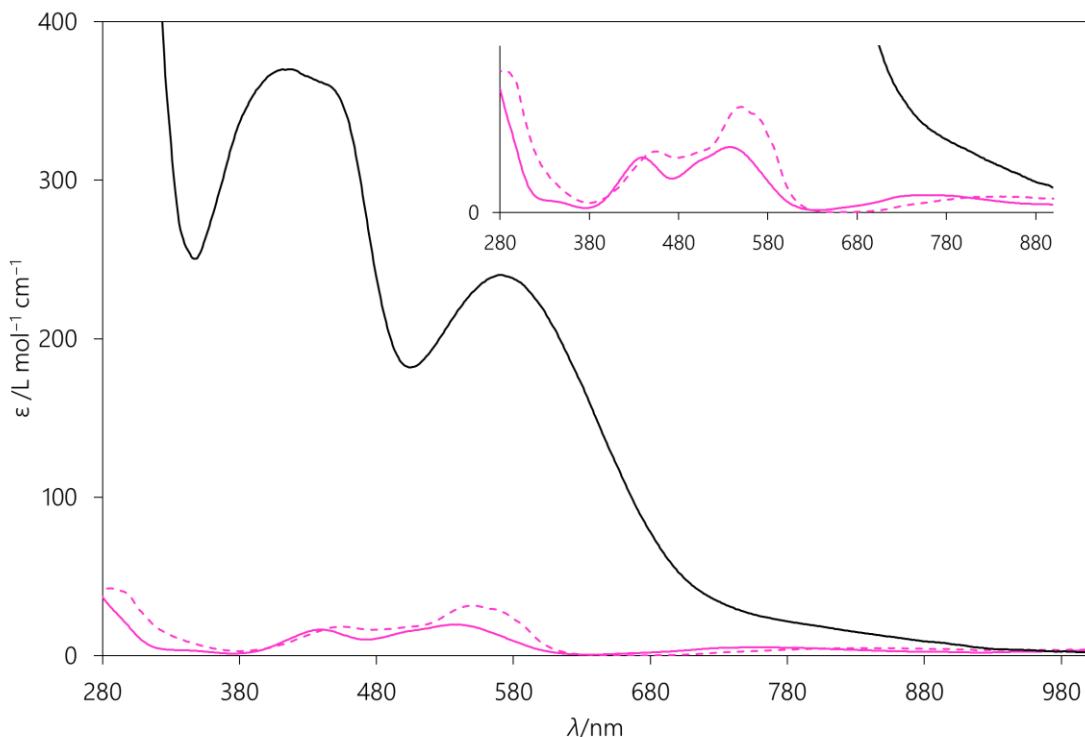


Abbildung 2—128: Lösungs-UV-Vis-Spektren des Perfluorpinakolatcobalt(II) (---), sowie nach Zugabe von tmen-Lösung (-) und anschließender Applikation von NO-Gas (—). Die Aufnahme der Spektren erfolgte unter Inertbedingungen. Inset: vergrößerter Ausschnitt desselben Spektrums.

Bei der Zugabe des tmen-Liganden ergibt sich eine nur marginale Veränderung des Absorptionsverlaufs. Da beide Graphen mehrere isosbestische Punkte aufweisen, besteht auch die Möglichkeit, dass sowohl 11 als auch 4a in Lösung vorliegen und in einem Gleichgewicht stehen. Es zeigt sich eine sehr breite Bande im Bereich zwischen 680 nm und 880 nm. Daneben ist eine breite Bande

Ergebnisse

mit einem Maximum bei 546 nm zu erkennen, an die bei etwa 508 nm eine Schulter anschließt. Im sichtbaren Bereich kann eine weitere Bande mit einem Maximum bei 447 nm ausgemacht werden. Im UV-Bereich zeigen sich zwei Schultern, eine bei 350 nm sowie im letzten aufsteigenden Teil bei etwa 300 nm.

Wird nun NO-Gas auf die Lösung eingeleitet, so kommt es in der Folge zu einer Steigerung des Extinktionskoeffizienten sowohl im UV-Bereich als auch im gesamten sichtbaren Spektralbereich. Die Werte des molaren Extinktionskoeffizienten von vormals um die $20 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ steigern sich auf Werte zwischen 200 und $400 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Hierüber kann die starke dunkle Farbe der Lösung begründet werden. Die grüne Färbung der Lösung wird mittels der starken Absorption im orangefarbenen Spektralbereich mit einem Maximum bei 570 nm erklärbar. Insgesamt erscheint das Bandenmuster der Nitrosylspezies als sehr übersichtlich. So finden sich neben der schon genannten, breiten Absorptionsbande noch zwei dicht beieinanderliegende, intensive Banden mit Maxima bei 450 nm bzw. 410 nm. Im UV-Bereich ergeben sich sehr hohe Werte für den Extinktionskoeffizienten. Dort darf wie bei 1c und 2c von starken CT-Übergängen ausgegangen werden. Im Vergleich zu diesen zeigen sich auch die Werte für den Extinktionskoeffizienten von um die $400 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ als ein Kennzeichen der Nitrosylspezies.

In-situ-IR-Spektroskopie mittels React-IR-Technik: In einem Differenzspektrum, bei dem die Daten um die Schwingungsbanden der vor NO-Applikation vorhandenen Lösung korrigiert wurden, ergeben sich die in Abbildung 2—129, S.188, veranschaulichten Daten. Im Besonderen die neu hinzukommende Bande bei 1681 cm^{-1} im Vergleich mit Literaturdaten ergaben einen klaren Hinweis für die Bildung einer $\{\text{CoNO}\}^8$ -Spezies. Die Bande bei 1876 cm^{-1} korreliert sowohl mit dem Einsetzen der NO-Applikation als auch mit der Bildung der Nitrosyl-Bande und stellt in Lösung befindliches NO dar. Die Änderung im Bandenblock zwischen 1300 cm^{-1} und 900 cm^{-1} betreffen die Schwingungszustände im fpin-Liganden. Da es sich im Fingerprintbereich um Gerüstschwingungen des gesamten Molekülteils handelt, darf gefolgert werden, dass sich die Koordinationssphäre durch die Bindung des NO-Liganden verändert. Interessanterweise verschwindet die Bande bei etwa 870 cm^{-1} ohne dass ähnliche Banden in der Nähe gebildet werden würden. Zudem entsteht bei 982 cm^{-1} eine neue Absorptionsbande. Stellt man zusätzlich die zeitliche Entwicklung der Banden bei 1681 cm^{-1} und 1876 cm^{-1} dar (siehe Abbildung 2—130, S.188), so ergibt sich für beide Banden nach einer Zeit von ungefähr drei Minuten eine Sättigung. Des Weiteren erscheint bemerkenswert, dass die Lösung auch nach Entfernen der NO-Atmosphäre lange Zeit, wobei hier von Stunden zu

Ergebnisse

sprechen ist, keine spektroskopischen Änderungen erfährt und auch die Bande für in Lösung befindliches NO bei der Überleitung von Argon oder Luft beständig bleibt. Zusammenfassend lässt sich mithilfe der *in-situ*-IR-Spektroskopie die rasche Bildung einer $\{\text{CoNO}\}^8$ -Spezies in Lösung nachweisen. Das ersatzlose Verschwinden von Banden sowie die Neubildung dieser im zeitlichen Verlauf deutet auf deutliche strukturelle Änderungen bei der Nitrosylkomplexbildung hin.

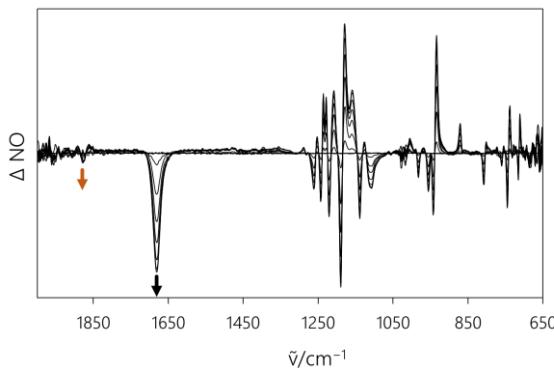


Abbildung 2—129: Differenz-IR-Spektrum der methanolischen Reaktionslösung aus Cobalt(II)-nitrat-Hexahydrat, fpin/2HTEA und phen im Verhältnis 1:1:1 nach NO-Applikation im zeitlichen Verlauf. $c(\text{Co}^{2+}) = 0.033 \text{ M}$. Die Aufnahme der Spektren erfolgte bei Raumtemperatur unter NO-Atmosphäre.

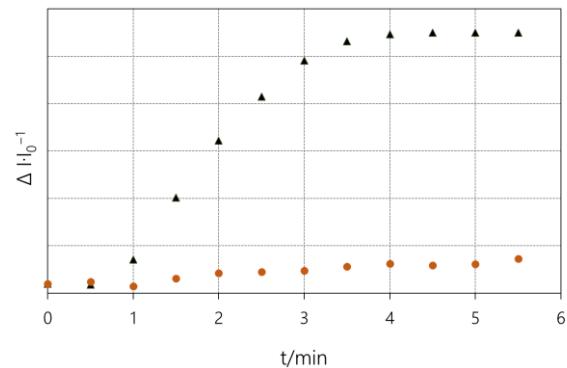


Abbildung 2—130: Veränderung der Absorption nach der Applikation von NO-Gas auf die methanolische Reaktionslösung aus Cobalt(II)-nitrat-Hexahydrat, fpin/2HTEA und phen im Verhältnis 1:1:1.

2.3.2.2 UV-Vis- und IR-spektroskopische Untersuchung der gewonnenen Festkörper

UV-Vis-Spektroskopie an den gewonnenen Festkörpern: Betrachtet man die Festkörper-UV-Vis-Spektren von 4a und 4c (siehe Abbildung 2—131, S.189), so kann vermutet werden, dass es sich auch im Festkörper um ähnliche Spezies wie in Lösung handelt. Die Banden im UV-Bereich können im Festkörperspektrum wesentlich besser aufgelöst werden. So lassen sich mehrere gut abgrenzbare Absorptionsbanden erkennen. So zeigt der Graph von 4a dort zwei Banden, eine bei 287 nm und eine bei 344 nm. Bei 4c findet sich eine Bande bei 269 nm sowie ebenfalls eine Bande bei 344 nm. Darauf folgt bei 4a eine sehr schwache Bande bei 420 nm, 4c zeigt eine Bande bei 459 nm. Die breiteste Absorption im sichtbaren Bereich besteht bei 4a bei etwa 530 nm, bei 4c 595 nm. Des Weiteren ist bei 4a eine schwache, breite Bande bei 770 nm zu erkennen. Wie schon bei 1a und 2a zeigt auch 4a zudem ausgeprägte Banden und Schultern im nahen Infrarot bei 1088 nm (Schulter), 1162 nm, 1375 nm sowie 1477 nm (Schulter). Dieses NIR-Bandenmuster ist bei 4c nicht nachweisbar. Ähnlich wie bei 1c und 2c ist somit der sichtbare Bereich zwischen 500 nm und 600 nm sowie im Ultravioletten eine Bande um 340 nm als charakteristisches Merkmal des

Ergebnisse

NO-Komplexes anzusehen. Insofern darf auch für die Struktur von 4c eine große Ähnlichkeit mit 1c und 2c vermutet werden.

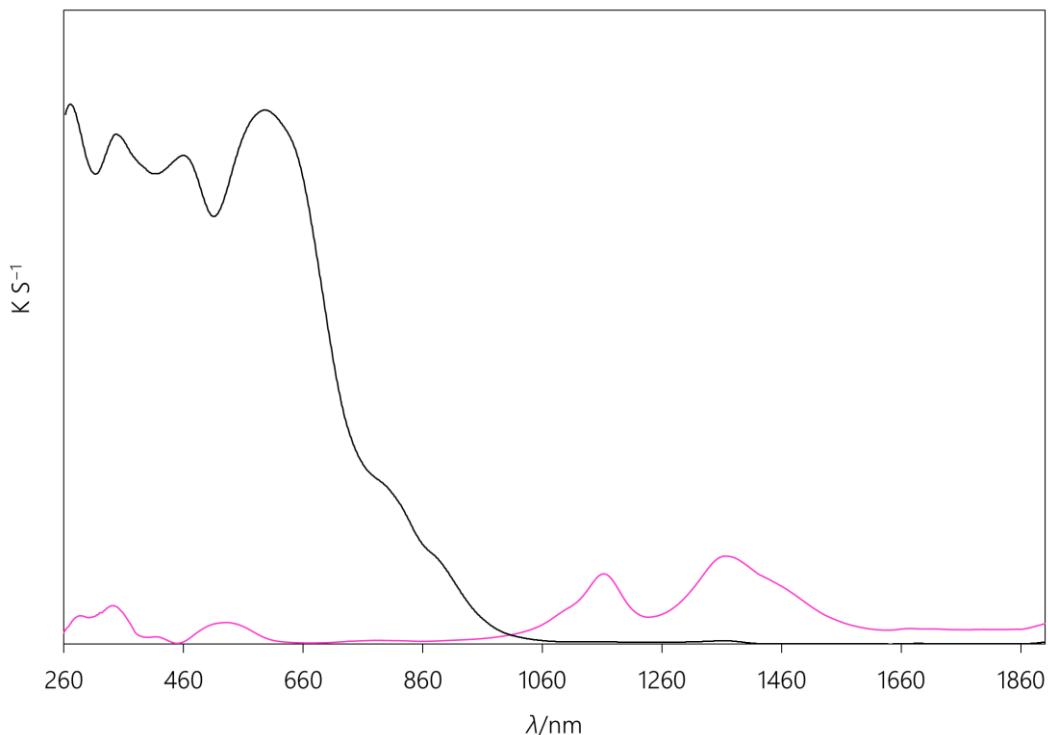


Abbildung 2—131: Festkörper-UV-Vis-Spektrum der Verbindungen 4a (–) und 4c (–) im Vergleich. Die Proben wurden jeweils mit Bariumsulfat als Trägersubstanz präpariert. Die Aufnahme der Spektren erfolgte bei Raumtemperatur an Luft.

IR-Spektroskopie an den gewonnenen Festkörpern: Der rosafarbene Feststoff 4a färbt sich bei Applikation von NO-Gas oberflächlich sofort grau. Abbildung 2—132, S.190, zeigt das Spektrum von 4a im Vergleich zum Produkt nach der NO-Applikation. Im Vergleich zu den Veränderungen im Lösungsspektrum fallen diese bei der Festkörperreaktion nur spärlich aus. Entscheidende Banden, die den Komplex als Nitrosylkomplex kennzeichnen, sind jedoch vorhanden. Vor allem die für die Nitrosylspezies charakteristische Bande bei 1665 cm^{-1} ist nachweisbar, wobei hier im Vergleich zur Lösung eine Verschiebung des Absorptionsmaximums um 16 cm^{-1} hin zu niedrigeren Wellenzahlen erfolgt. Die Bande bei 1886 cm^{-1} ist nicht nachweisbar. Dies unterstützt die These, dass es sich dabei um in Lösung befindliches NO handelt, das nun im Festkörper nicht beobachtet werden kann. Jedoch ergibt sich eine nicht zu vernachlässigende Absorptionsbande bei 1805 cm^{-1} . Wie schon bei 1a und 2a ist es nun mit 4a möglich, NO aus der Gasphase zu absorbieren und in einem NO-Komplex zu binden, wobei ein Vergleich mit der in Lösung gebildeten Nitrosylspezies eine anders gearbeitete Spezies vermuten lässt. Umso leichter ist das unstabile Verhalten der Verbindung gegenüber

Ergebnisse

dem Austausch von NO-Atmosphäre gegen Argon-Atmosphäre hinzunehmen. Der Feststoff färbt sich rasch vollkommen zur Ausgangsfarbe rosa zurück. Das Spektrum zeigt nun keine der durch NO-Aufnahme durchlaufenen Veränderungen mehr. Somit kann in Näherung folgende Gleichung 2-7, S.190 aufgestellt werden.

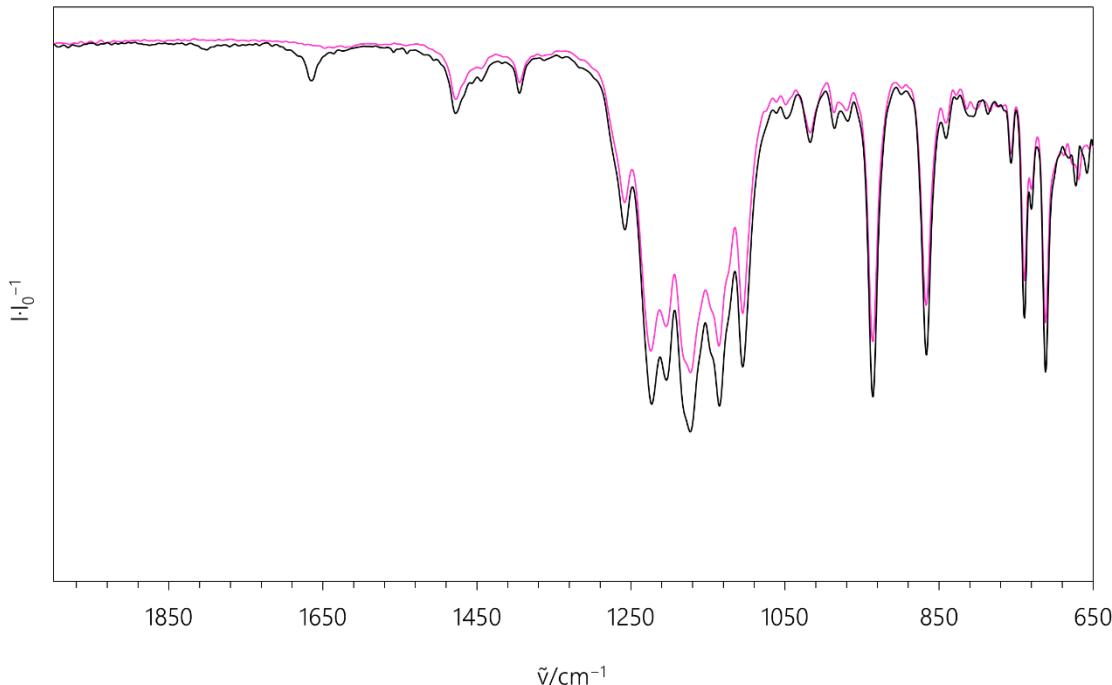
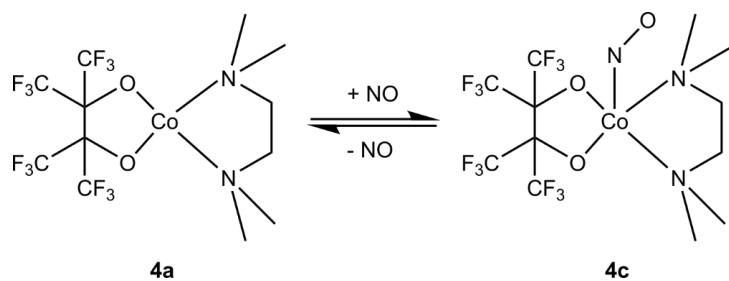


Abbildung 2—132: Festkörper-IR-Spektren von 4a vor (—) und nach der Applikation von NO-Gas (—). Die Aufnahme des Spektrums erfolgte bei Raumtemperatur an Luft.

Bez.	$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$:
4a	668(w) 712(m) 739(w) 756(vw) 784(vw) 798(vw) 812(vw) 830(vw) 841(vw) 867(m) 897(vw) 936(m) 967(vw) 986(vw) 1017(vw) 1045(vw) 1063(vw) 1105(m) 1136(m) 1173(m) 1204(m) 1225(m) 1258(w) 1362(vw) 1394(vw) 1447(vw) 1477(vw) 1644(vw) 2699(vw) 2731(vw) 2921(vw) 3012(vw)
4a+NO	661(vw) 671(w) 712(m) 730(w) 739(w) 756(vw) 786(vw) 807(vw) 841(vw) 866(m) 901(vw) 935(m) 969(vw) 985(vw) 1017(vw) 1048(vw) 1105(m) 1135(m) 1173(m) 1204(m) 1223(m) 1257(w) 1359(vw) 1394(vw) 1447(vw) 1478(vw) 1665(vw) 1805(vw) 2501(vw) 2529(vw) 2694(vw) 2731(vw) 2816(vw) 2850(vw) 2931(vw) 3007(vw)



Gleichung 2-7: Adsorptions- und Desorptionsverhalten der tmnen-Spezies.

Ergebnisse

Durch Zugabe von Wasser in eine mit NO applizierten Reaktionslösung von 4a gelingt die quantitative Isolierung von 4c als schwarzer, kristalliner Feststoff (IR-Spektrum siehe Abbildung 2—133, S.191). Die NO-Valenzschwingung kann in diesem Spektrum als distinkte Bande bei 1660 cm^{-1} erkannt werden und ist damit um 21 cm^{-1} zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben, sofern die Lösungsverhältnisse als Vergleich dienen. Wie beschrieben ist der Feststoff auch an Luft sehr stabil und zeigt auch mehrere Monate nach der Darstellung ein identisches Spektrum. Anders als bei 1c finden sich hier keine Hinweise auf Polymorphie und auch die temperaturabhängige Ausfällung des Produkts ergibt keine Ausbildung neuer Spezies. Auch die bei der Festkörperreaktion auftretende Bande bei 1805 cm^{-1} und die Bande bei 1871 cm^{-1} aus der Lösung sind nicht nachweisbar. Im Inset ist im Speziellen noch der Bandenbereich um 3000 cm^{-1} dargestellt, um den N-H- und C-H-Schwingungen des tmen-Liganden Rechnung zu tragen.

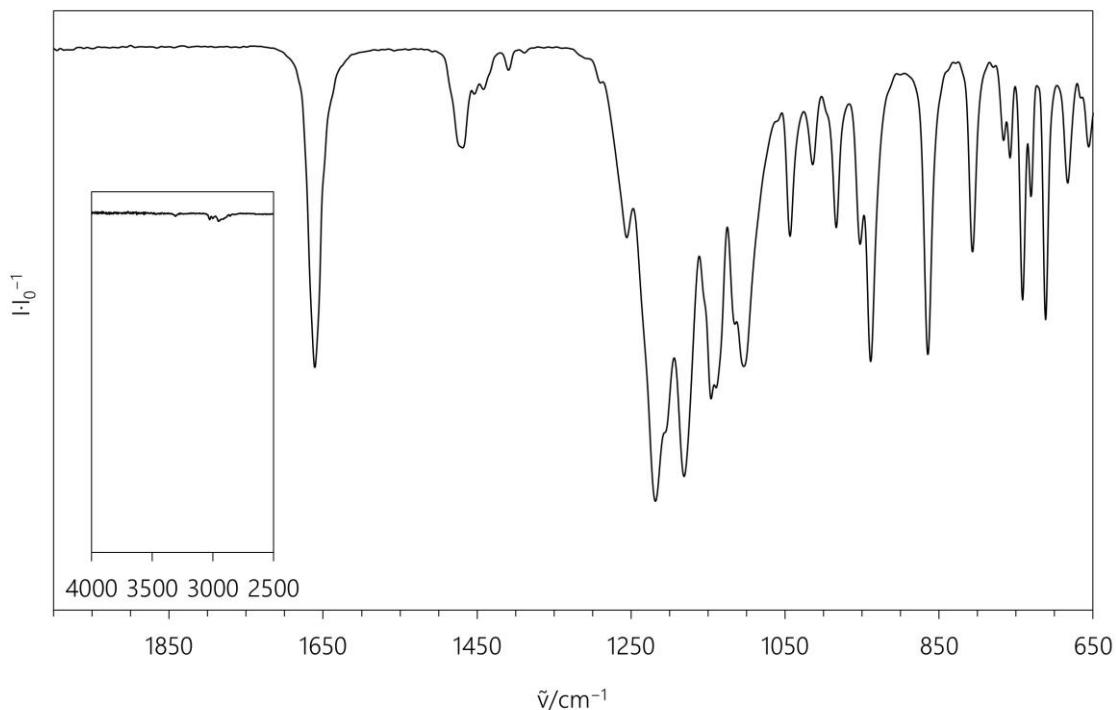


Abbildung 2—133: Festkörper-IR-Spektrum des mit Wasser ausgefällten Produkts 4c. Die Aufnahme des Spektrums erfolgte bei Raumtemperatur an Luft. $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$: 656(vw) 683(w) 712(w) 731(w) 741(w) 758(vw) 767(vw) 806(w) 865(m) 939(m) 953(w) 984(w) 1014(vw) 1043(w) 1104(m) 1146(m) 1181(s) 1219(s) 1255(w) 1409(vw) 1469(vw) 1660(m) 2955(vw) 3002(vw) 3027(vw).

2.3.2.3 Evans-NMR-Spektroskopie an Lösungen von Präkursor- und NO-Spezies

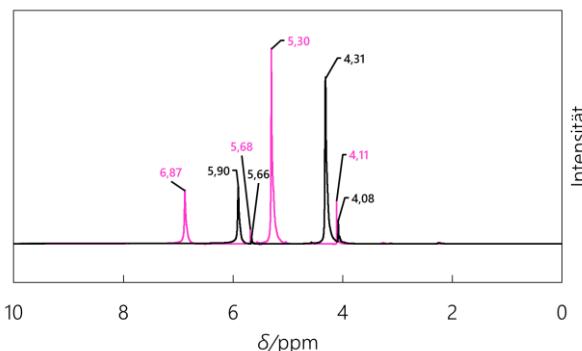


Abbildung 2—134: ^1H -NMR-Spektrum eines Evans-Experiments an methanolischen Lösungen von 4a (pink) und 4c (schwarz).

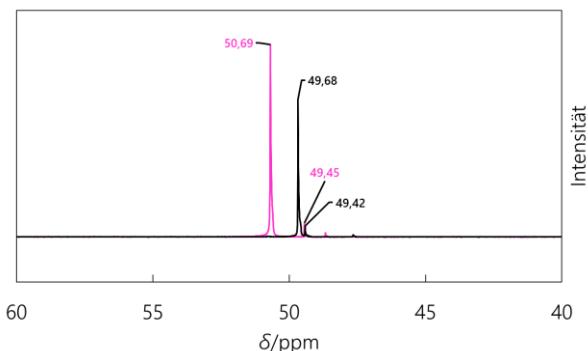


Abbildung 2—135: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum eines Evans-Experiments an methanolischen Lösungen von 4a (pink) und 4c (schwarz).

Abbildung 2—134 und Abbildung 2—135, beide S.192, zeigen die aufgenommenen Spektren der Evans-Experimente für die Lösungen von 4a vor und nach der Applikation von NO-Gas. Zusammenfassend sind Mess- und Rechendaten in Tabelle 2-45, S.192, zusammengetragen. Das effektive magnetische Moment der Lösung nach Zugabe des tmen-Liganden ändert sich im Vergleich zur Perfluorpinakolatcobalt(II)-Lösung, 11, deutlich. Die Signale werden schärfer, was darauf schließen lässt, dass die Beteiligung des Lösungsmittels an der direkten Koordinationssphäre abnimmt. So wird für eine Lösung von 4a ein mittleres effektives magnetisches Moment von $4.56 \mu_\text{B}$ berechnet. Nach der NO-Applikation erhält man, trotz des vermuteten Singulett-Zustands der NO-Spezies, eine deutliche chemische Verschiebung des Lösungsmittelsignals. Insofern kann in Lösung von einem Nebeneinander zwischen Spezies unterschiedlichen Spins ausgegangen werden.

Tabelle 2-45: Daten zur Bestimmung des effektiven magnetischen Moments mittels der Evans-Methode für methanolische Lösungen von 4a vor und nach der NO-Applikation. MW = Mittelwert.

<u>4a</u>	T/K	$\Delta\delta(\text{CH}_3)$	$\Delta\delta(\text{OH})$	$MW(\Delta\delta)$	$\mu_{\text{eff}}/\mu_\text{B}$	$^aMW(\mu_{\text{eff}})/\mu_\text{B}$
^1H	296.25	1.19	1.19	1.19	4.51	4.56
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$	297.35	1.24	-	-	4.62	
<u>4c</u>					$4a \text{ in } 4c/\%$	$MW/\%$
^1H	297.55	0.23	0.24	0.235	23.95	22.46
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$	297.35	0.26	-	-	20.97	

^a Das effektive magnetische Moment wurde über die in 5.5 , S.316ff. beschriebene Methode bestimmt.

2.3.2.4 Ergebnisse der Kristallisationsversuche für die Komplexspezies

Kristallisation und Strukturanalyse der Verbindung [Co(fpin)(dmso)(tmen)], 4b: Gelborange Kristallnadeln der Verbindung 4b, [Co(fpin)(dmso)(tmen)], können gezielt mithilfe des DMSO/SDG-Verfahrens erhalten werden. Es ist jedoch nicht möglich, 4b aus zuvor mit NO-Gas applizierten und von der NO-Atmosphäre befreiten Ansätzen zu kristallisieren, wie dies für 1b und 2b der Fall gewesen war. Die Verbindung ist wenig stabil an Luft, färbt sich bräunlich und pulvret aus.

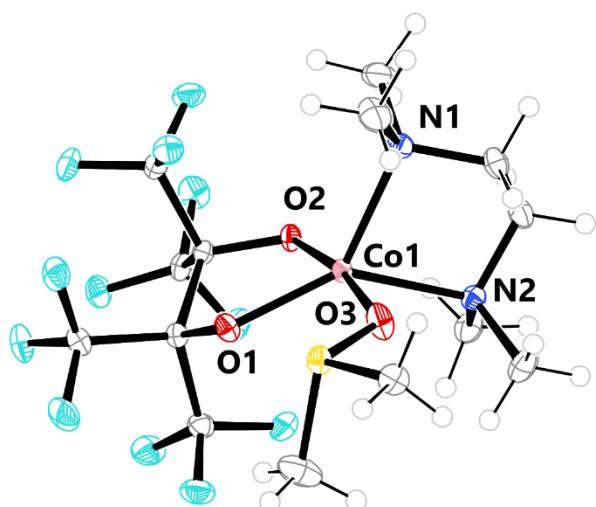


Abbildung 2—136: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur der Verbindung 4b. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren Rauminhalte mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tabelle 2-46: Ausgewählte Strukturparameter der Verbindung 4b.

Parameter	Wert
d(Co—O1)	196.9(1) pm
d(Co—O2)	197.0(1) pm
d(Co—O3)	206.6(1) pm
d(Co—N1)	216.8(1) pm
d(Co—N2)	219.1(1) pm
∠(O1-Co1-O2)	83.3(1)°
∠(N1-Co1-N2)	83.2(1)°
∠(O2-Co1-N1)	99.2(1)°
∠(O1-Co1-N2)	140.8(1)°
CShM (SPY-5)	4.139
CShM (TBPY-5)	4.043

Verbindung 4b kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe C2/c. Detaillierte Informationen zu Messparametern und zur Strukturlösung sind dem kristallographischen Anhang 6.2, S.376ff, zu entnehmen. Abbildung 2—136, S.193, zeigt die Molekülstruktur des Komplexmoleküls. In Tabelle 2-46, 193 finden sich ausgewählte Strukturparameter des Moleküls sowie der CShM-Wert, der eine Aussage zur Übereinstimmung des vorliegenden mit idealen Koordinationspolyedern für eine Fünffachkoordination angibt.

Das Cobalt-Zentralatom ist von einem fpin-Chelat, einem tmen-Liganden und dem Sauerstoffatom, O3 eines DMSO-Moleküls koordiniert. Es bestehen große Abweichungen zu regulären Koordinationspolyedern für die Fünffachkoordination und so liegt die Molekülstruktur in etwa so weit von einer idealen trigonalen Bipyramide entfernt, wie von einer quadratischen Pyramide. Die Co—N-Abstände sowie die Co—O-Abstände bewegen sich im Bereich literaturbekannter Werte für Cobalt(II)-high-spin-Komplexe, wobei der Co—N2-Abstand durchaus als außergewöhnlich lang gelten

Ergebnisse

kann. Die Ausbildung einer verzerrten Struktur, abweichend von regulären Polyedern ist dem heteroleptischen Charakter der Koordination des Cobalt(II)-Ions geschuldet.

Betrachtet man die Packung der Moleküle in der Elementarzelle in Abbildung 2—137, S.194 (sowie im Zellplot in Abbildung 6—8, S.366), so sind charakteristische Symmetriebeziehung zwischen diesen erkennbar.

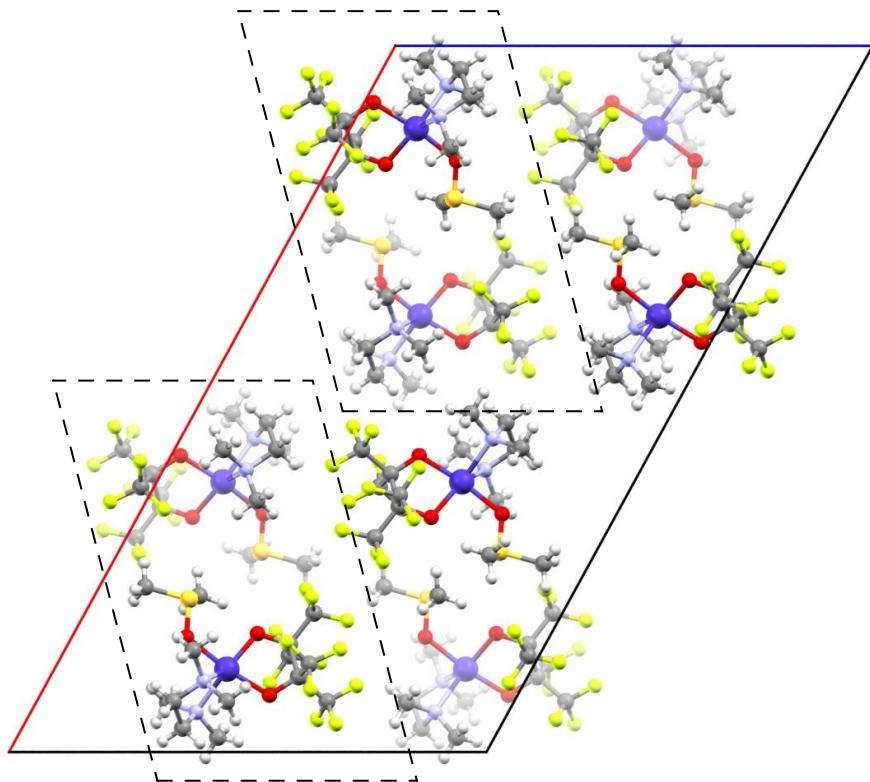


Abbildung 2—137: Darstellung der erweiterten Elementarzelle von 4b mit Blickrichtung entlang [010]. Die rote Achse entspricht a , die blaue Achse repräsentiert c . Der gestrichelt umrandete Teil grenzt ein Molekülpaar in der oberen und unteren Tetrade ein.

Dazu teilt man zunächst die acht Formeleinheiten in zwei Tetraden auf, indem man die Elementarzelle bei $a/2$ teilt. Jede Tetrade kann nun in Paare von zwei Molekülen, links oben hinten und schräg dazu unten vorne getrennt werden, was in der Abbildung mithilfe zweier gestrichelter Umrundungen veranschaulicht ist. So wird ersichtlich, dass die Moleküle eines Paares über eine zweizählige Schraubenachse entlang der Blickrichtung [010]. In derselben Blickrichtung kann auch die zweizählige Drehachse erkannt werden, mithilfe derer die entsprechenden Paare der oberen und unteren Tetrade ineinander überführt werden können. Reduziert man die Darstellung auf die Koordinationsumgebung des Cobalt-Zentrums und belässt zusätzlich das Schwefelatom des DMSO-Liganden (siehe Abbildung 2—138, S.195), so kann entlang [100] erkannt werden, wie die Moleküle in

Ergebnisse

dieser Richtung über zwei Gleitspiegelebenen miteinander in symmetrischer Beziehung stehen. Zwischen den Molekülen wirken lediglich Dispersionswechselwirkungen. Da ohne das als Methanol-Absorbens eingesetzte DMSO kein ähnlicher Komplex kristallisiert werden konnte, darf vermutet werden, dass dieses durch Absättigung einer Koordinationsstelle und seinen sterischen Anspruch einen entscheidenden Beitrag zur Stabilität der kristallinen Verbindung leistet.

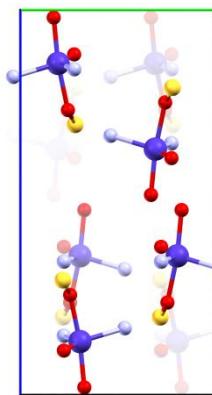


Abbildung 2—138: Reduzierte Elementarzelle mit Koordinationsumgebung des Co-Zentrums mit Blickrichtung entlang [100]. Die grüne Achse entspricht b, die blaue Achse repräsentiert c.

Kristallisation und Strukturanalyse der Verbindung [Co(fpin)(NO)(tmen)], 4c: Tiefschwarz-grüne Blöcke der Verbindung 4c können innerhalb von einer Stunde gezielt mithilfe des DMSO/SDG-Verfahrens erhalten werden. Daneben kristallisiert 4c auch aus, wenn ein Reaktionsansatz für 5–10 Min unter NO-Atmosphäre belassen wird und dann möglichst rasch im Feinvakuum eingeengt wird. Die Verdunstungskälte des evaporierenden Methanols stabilisiert dabei den NO-Komplex. Die trockene, kristalline Verbindung ist an Luft und auch im Vakuum stabil. Die länglichen Kristallblöcke weisen ein monoklines Kristallsystem auf. Sie finden sich in der Raumgruppe $P2_1/c$. Detaillierte Informationen zu Messparametern und zur Strukturlösung sind dem kristallographischen Anhang 6.2, S.376ff, zu entnehmen. Abbildung 2—139, S.196, zeigt zunächst die Molekülstruktur des Komplexes. In Tabelle 2-47, S.196, finden sich jeweils ausgewählte Strukturparameter des Moleküls sowie der CShM-Wert, der eine Aussage zur Übereinstimmung des vorliegenden mit idealen Koordinationspolyedern für eine Fünffachkoordination angibt. Das Cobalt-Zentralatom ist fast ideal quadratisch-pyramidal von einem fpin-Liganden, einem tmen-Liganden und einem NO-Molekül koordiniert, wobei sich N3 in der axialen Position des Koordinationspolyeders befindet und O1, O2, N1 und N2 die Ecken der Grundfläche bilden. Dort liegen die Co–N-Abstände sowie die Co–O-Abstände im Bereich literaturbekannter low-spin-Cobalt(II)-Komplexe und sind grundsätzlich kürzer

Ergebnisse

als im beschriebenen Vorläufer-Komplex 4b. Der Co–N3-Abstand mit 180.12 pm sowie der N3–O3a/b-Abstand mit 118.82 pm/ 118.16 pm ist länger als in vergleichbaren literaturbekannten $\{\text{CoNO}\}^8$ -Spezies. Der Co-N3-O3-Winkel zeigt sich mit 123.4° bzw. 124.7° jedoch wieder literaturkonform. Zudem ist die Ausbildung der quadratisch-pyramidalen Koordinationssphäre mit apikalem NO-Liganden ebenfalls der Literatur entsprechend. Im Vergleich zur Vorläufer-Verbindung 4b ergibt sich ein Ligandenplatzwechsel, sodass nun die quadratische Ebene durch die beiden Chelatliganden aufgespannt wird.

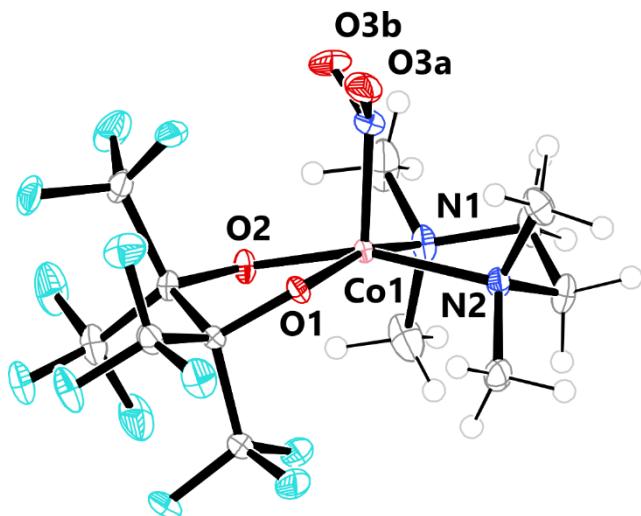


Abbildung 2—139: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur der Verbindung 4c. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren Raumhöhen mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Lage von O3a ist zu 71.1% besetzt.

Tabelle 2-47: Ausgewählte Strukturparameter der Verbindung 4c.

Parameter	Wert
d(Co–O1)	190.1(1) pm
d(Co–O2)	186.0(1) pm
d(Co–N1)	198.2(1) pm
d(Co–N2)	203.3(1) pm
d(Co–N3)	180.1(1) pm
d(N3–O3a)	118.8(2) pm
d(N3–O3b)	118.2(4) pm
∠(O1-Co1-O2)	85.4(1)°
∠(N1-Co1-N2)	86.8(1)°
∠(O2-Co1-N1)	88.1(1)°
∠(O1-Co1-N2)	95.0(1)°
∠(Co1-N3-O3a)	123.4(1)°
∠(Co1-N3-O3b)	124.7(3)
CShM (SPY-5)	0.864
CShM (TBPY-5)	5.370

Betrachtet man die Packung der Moleküle in der Elementarzelle mit Blickrichtung entlang [100] (siehe Abbildung 2—140, S.197), so lassen sich charakteristische Symmetrieelemente erkennen. Entlang [010] sind die Moleküle mittels einer zweizähligen Schraubenachse ineinander überführbar. Senkrecht dazu verlaufen in der (101)-Ebene die Gleitspiegelebenen, sodass in Richtung [001] die Moleküle mithilfe dieser Operation ineinander überführt werden können. Betrachtet man die kürzesten intramolekularen Kontakte zwischen H-Atomen von tmen und anderen Heteroatomen (siehe Abbildung 2—141, S.197), so kann die Vermutung geäußert werden, dass sich die fehlgeordneten Positionen in ihrer energetischen Stabilität ähneln sollten, da deren nächste Umgebung äquivalent erscheint.

Ergebnisse

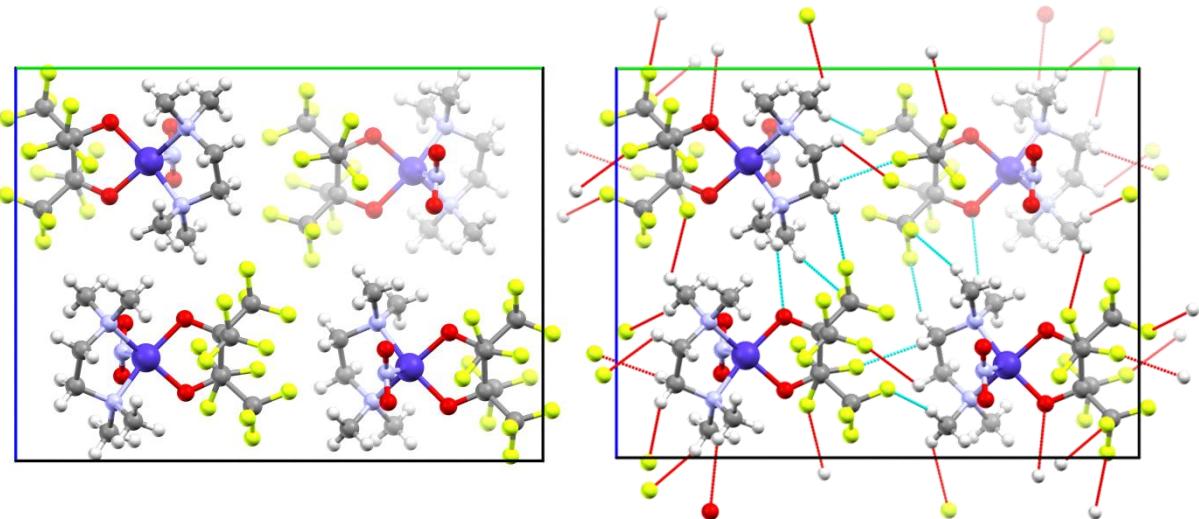


Abbildung 2—140: Links: erweiterte Elementarzelle der Verbindung 4c mit Blickrichtung entlang [100]. Die blaue Achse stellt c dar, die grüne Achse repräsentiert b. Rechts: Kürzeste Abstände zu nächsten Nachbarn. In türkis sind die Abstände zwischen den Molekülen innerhalb einer Elementarzelle hervorgehoben. In Rot sind Abstände zu Atomen aus benachbarten Elementarzellen dargestellt.

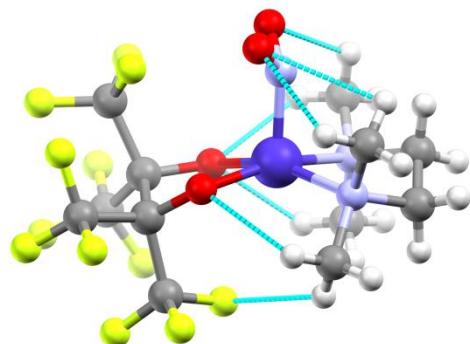


Abbildung 2—141: Molekülstruktur in Kristallen der Verbindung 4c. Kurze intramolekulare Kontakte zwischen H und F bzw. H und O sind durch türkise Linien hervorgehoben.

2.3.2.5 Pulverdiffraktometrische Untersuchungen

Es wurde untersucht, ob der ausgefällte Feststoff bei der Gewinnung der Nitrosylspezies bereits als feinkristallines Produkt auftritt und ob in den temperaturabhängigen Ausfällungsexperimenten verschiedene Spezies nachweisbar waren. Dazu wurden Beugungsdiagramme angefertigt und mit aus den Strukturanalysen simulierten Spektren verglichen. Abbildung 2—142, S.198, zeigt das simulierte Beugungsdiagramm von 4c im oberen Bereich und das des mit Wasser ausgefällten Produkts unten. Dabei zeigt sich erstens, dass es sich bei dem ausgefällten Produkt um feinkristallines Material handelt. Auftretende Reflexe sind deutlich erkennbar und es gibt nur wenig Rauschen, das von nicht kristallinem Material herrührt. Beim Vergleich mit dem simulierten Beugungsdiagramm zeigt sich eine gute Übereinstimmung. Die Ausfällung kann als phasenrein betrachtet werden. Die Reflexe zeigen sich relativ zur Simulation linksverschoben. Ursächlich dafür ist die Tatsache, dass die Beugungsdiagramme bei Raumtemperatur aufgenommen wurden, die Kristallmessung jedoch bei entsprechend tiefen Temperaturen.

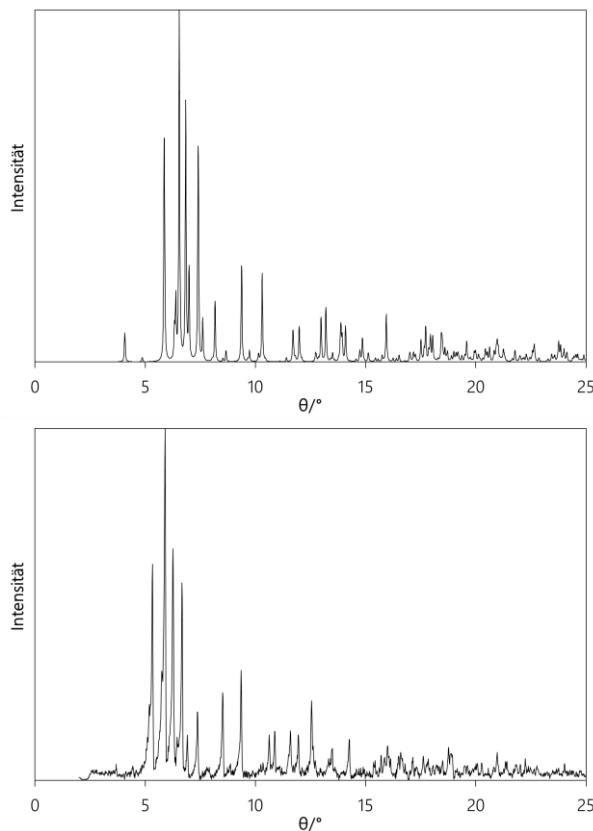


Abbildung 2—142: Vergleich der Beugungsdiagramme von 4c (oben, Simulation) und dem mit Wasser ausgefällten Produkt 4c.

Ergebnisse

2.3.2.6 Ergebnisse der DFT-Betrachtungen

Strukturoptimierung und Frequenzanalyse für 4b: In Abbildung 2—143, S.199, sind die Ergebnisse der Strukturoptimierungen ausgehend von den Kristallstrukturdaten für die Molekülstruktur von 4b dargestellt. Die Optimierung wurde einmal für den vermuteten Quartett-Zustand, einmal für einen denkbaren Dublett-Zustand durchgeführt. Tabelle 2-48, S.199, fasst ausgewählte berechnete Atomabstände und Bindungswinkel für die Molekülstruktur 4b im Vergleich mit den Kristallstrukturdaten zusammen.

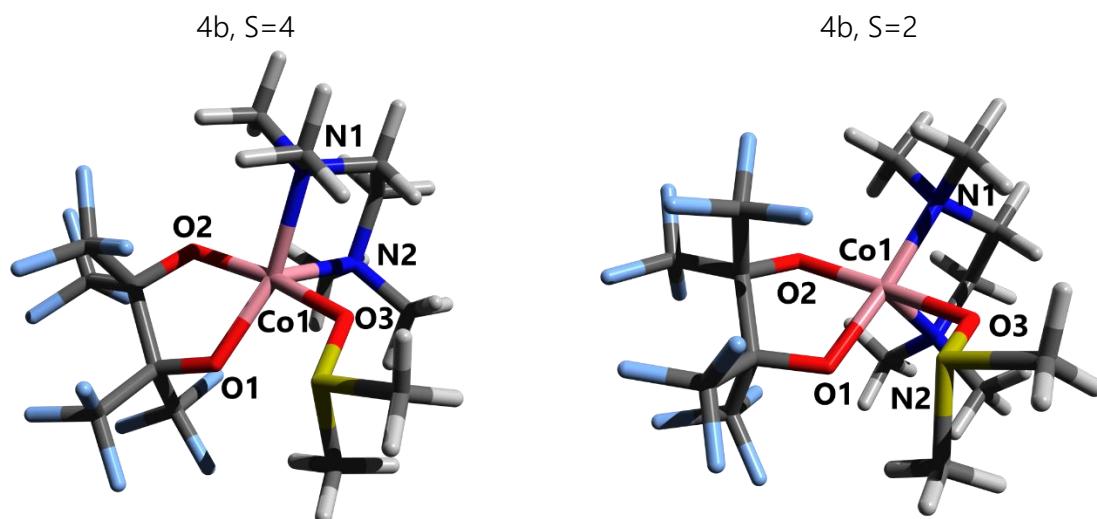


Abbildung 2—143: Optische Ausgabe der Ergebnisse der Strukturoptimierungen für die Verbindung 4b unter der Annahme unterschiedlicher Spinzustände.

Tabelle 2-48: Ergebnisse der Strukturoptimierungsrechnung für die tmen-Spezies ausgehend von entsprechenden Kristallstrukturdaten. Funktional-Basisatzkombination bp86/def2-TZVP.

Parameter	vv172	4b	4b
	4b	S=4	S=2
d(Co—O3) /pm	206.6	211.23	203.81
d(Co—O1) /pm	196.9	196.74	189.34
d(Co—N1) /pm	216.8	219.49	190.27
d(Co—O2) /pm	197.0	197.5	201.81
d(Co—N2) /pm	219.1	217.03	224.23
d((O1)C—C(O2)) /pm	165.9	169.88	165.37
CShM (SPY-5)	4.139	2.722	1.120
CShM (TBPY-5)	4.043	4.810	6.084

Die Bindung zwischen dem Cobalt-Zentralion und dem Sauerstoffatom O3 des DMSO-Liganden zeigt deutliche Abweichungen von den Kristallstrukturdaten. Die Co—N-Abstände zu den Stickstoffatomen des tmen-Liganden werden einmal zu lang und einmal zu kurz berechnet, die C—C-Brücke

Ergebnisse

des fpin-Liganden dagegen wird wiederum etwas zu lang ausgegeben. Das weder gut als quadratisch-pyramidal noch trigonal-bipyramidal beschreibbare Koordinationspolyeder wird in der Quartett-Rechnung ersterer Figur angenähert.

Für die Optimierung eines Dublett-Zustandes zeigt sich ein von den Kristallstrukturdaten in den Bindungslängen deutlich abweichendes Ergebnis. Hier ergibt die Rechnung zwar ebenfalls ein anähernd quadratisch-planar koordiniertes Cobalt-Zentralion. Das Sauerstoffatom des DMSO-Liganden rückt diesem näher. Die koordinierenden Sauerstoffatome des fpin-Liganden finden sich einmal in kürzerem Abstand, einmal verlängert sich dieser. Der Atomabstand zwischen Co1 und N2 wird deutlich länger berechnet.

Strukturoptimierung und Frequenzanalyse für 4c und nitrosyierte Varianten von 4b: In Abbildung 2—144, S.200, sind die Ergebnisse der Strukturoptimierungen ausgehend von den Kristallstrukturdaten für die Molekülstruktur von 4c sowie 4b dargestellt.

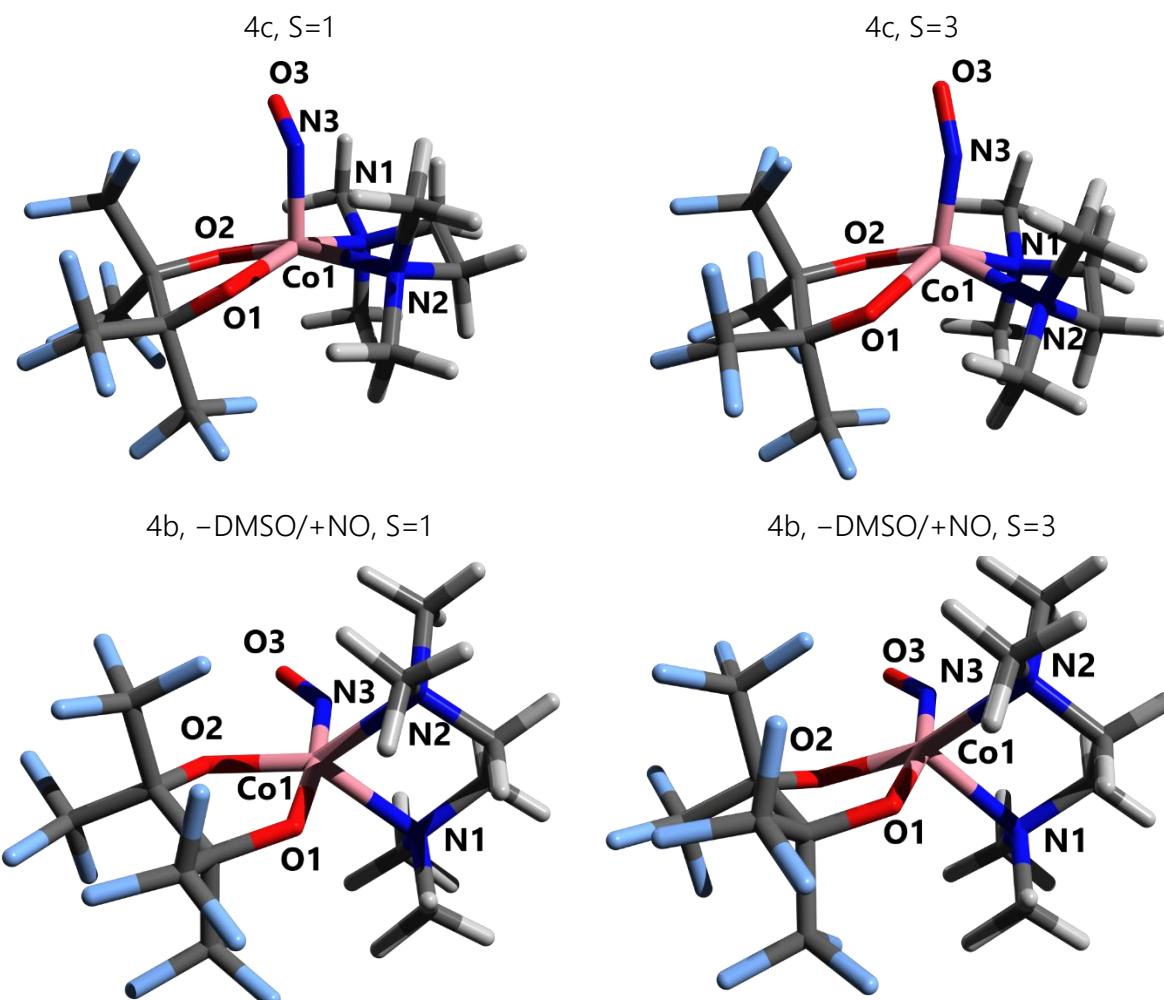


Abbildung 2—144: Optische Ausgabe der Ergebnisse der Strukturoptimierungen für die Verbindung 4c sowie modifizierte Formen von 4b in unterschiedlichen Spinzuständen.

Ergebnisse

Die Optimierung wurde einmal für den vermuteten Singulett-Zustand, einmal für einen denkbaren Triplet-Zustand durchgeführt. Zusätzlich wurde bei 4b der DMSO-Ligand gegen NO getauscht.

Tabelle 2-49, S.201, fasst ausgewählte berechnete Atomabstände und Bindungswinkel für die Moleküstruktur von 4c sowie modifiziertier Formen von 4b im Vergleich mit den Kristallstrukturdaten von 4c zusammen.

Tabelle 2-49: Ergebnisse der Struktuoptimierungsrechnung für die tmen-Spezies ausgehend von entsprechenden Kristallstrukturdaten. Funktional-Basisatzkombination bp86/def2-TZVP.

Parameter	vw376	4c	4b-DMSO/	4c	4b-DMSO/
	4c	S=1	+NO, S=1	S=3	+NO, S=3
d(Co–N3) /pm	180.13	175.41	172.43	167.65	171.36
d(Co–O1) /pm	190.10	187.07	185.9	190.12	190.89
d(Co–N1) /pm	198.15	199.82	217.46	228.39	217.4
d(Co–O2) /pm	186.04	186.32	188.15	190.66	189.85
d(Co–N2) /pm	203.30	208.42	225.22	220	221.04
d(N3–O3) /pm	118.16	118.39	117.85	116.93	117.36
∠(Co1-N3-O3) /°	124.75	126.43	139.91	156.01	140.7
CShM (SPY-5)	0.864	0.757	1.939	1.033	4.465
CShM (TBPY-5)	5.370	5.621	6.393	4.293	4.736
d((O1)C–C(O2)) /pm	161.80	162.71	163.50	165.62	164.76
̅(NO) /cm ⁻¹	1661	1658	1719	1793	1737

Dabei zeigt sich, dass der Atomabstand zwischen dem Cobalt-Zentralion und dem Stickstoffatom N3 des NO-Liganden für den erwarteten Singulett-Zustand als zu kurz berechnet wird. Alle weiteren Parameter, inklusive des CShM-Wertes und der NO-Valenzschwingungsfrequenz werden durch die DFT-Berechnung in guter Übereinstimmung repräsentiert. So ist die berechnete Wellenzahl für die NO-Valenzschwingung um nur 3 cm⁻¹ hin zu niedrigeren Wellenzahlen differierend. Beim Ersetzen des DMSO-Liganden durch NO ergeben sich für den Singulettfall deutlich von den Kristallstrukturdaten sowie der Rechnung zu 4c verschiedene Werte. Die Bindungslänge zwischen Co und N3 wird deutlich zu kurz berechnet, die Atomabstände zwischen Co und den Stickstoffatomen des tmen-Liganden werden dagegen deutlich zu lang berechnet und interessanterweise ergibt sich ein stumpferer Co–N3–O3-Winkel. Die OCCO-Brücke wird indes zu lang berechnet und die NO-Valenzschwingungsfrequenz weicht um 58 cm⁻¹ hin zu höheren Wellenzahlen ab. Die Co–O-Bindungslängen zu den fpin-Sauerstoffatomen werden dagegen nur einmal etwas zu lang, einmal etwas zu kurz berechnet. Der Vergleich der beiden Triplet-Varianten zeigt Parallelen zu diesen Abweichungen. Auch hier sind nun die Atomabstände zwischen dem Cobalt-Zentralion und den Stickstoffatomen des tmen-Liganden deutlich um etwa 20–30 pm verlängert. Die Co–O-Abstände

Ergebnisse

folgen derselben Tendenz. Dagegen zeigt sich der Co–N₃-Abstand, und der N₃–O₃-Abstand etwas kleiner. Es kann eine leichte Umlagerung der Koordinationssphäre weg von der quadratisch-pyramidalen hin zum trigonal-bipyramidalen erkannt werden. Die OCCO-Brücke zeigt sich etwas verlängert. Die NO-Valenzschwingung differiert zwischen den Varianten deutlich und findet sich bei 1793 cm⁻¹ respektive 1737 cm⁻¹.

Winkel-Scans: Es wurden verschiedene Arten von Winkel-scans an der Verbindung durchgeführt, um energetische Unterschiede zwischen unterschiedlichen Konformeren einordnen zu können. Abbildung 2—145, S.202, zeigt die Ergebnisse der Scanrechnung für ein Drehen des NO-Liganden oberhalb der gedachten Ebene der quadratischen Pyramide.

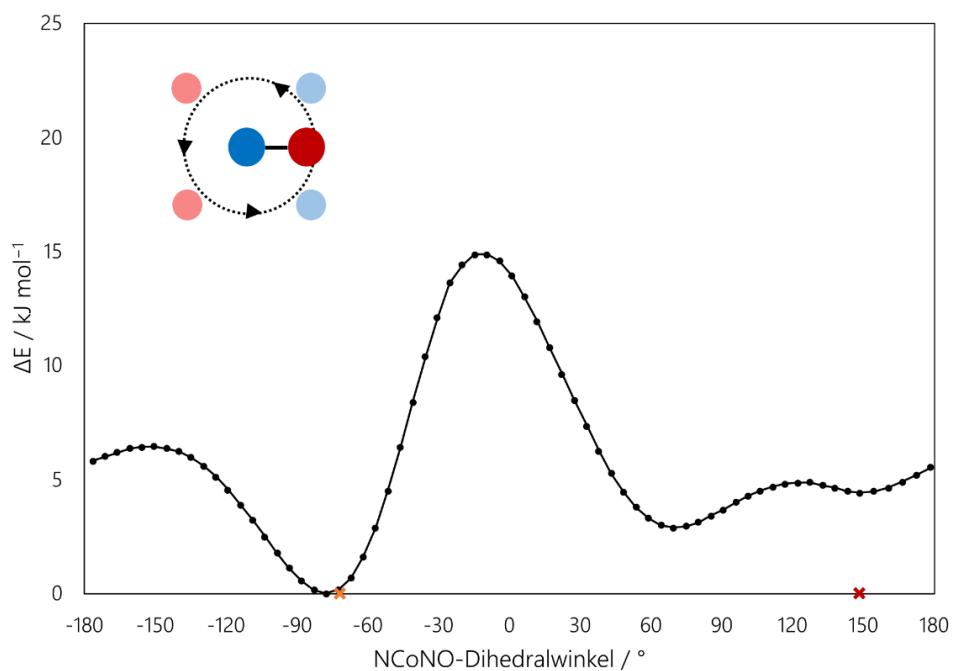


Abbildung 2—145: Berechnete Energieunterschiede zwischen unterschiedlichen Konformeren von 4c in Bezug zum NCoNO-Diederwinkel. Farbige Kreuze – In orange Kristallstrukturdaten von 4c, Besetzung O3a; in rot Besetzung O3b.

Das berechnete globale Minimum bei -77.5° stimmt gut mit den Kristallstrukturdaten von 4c in der Variante mit Besetzung der Position O3a überein (-71.7°), die energetisch etwa 0.2 kJ·mol⁻¹ höher berechnet wird. Ein weiteres lokales Minimum bei 148.5° passt zur anderen Position O3b (148.5°), wobei hier ein energetischer Unterschied von etwa 4.4 kJ·mol⁻¹ kalkuliert wird. Daneben weist der Graph ein weiteres lokales Minimum bei 69.6° auf. Dieses liegt energetisch etwa 2.9 kJ·mol⁻¹ höher als das globale Minimum. In einem weiteren Scan wurde der Co–N–O-Neigungswinkel untersucht

Ergebnisse

(siehe Abbildung 2—146, S.203). Der berechnete Winkel von 124.75° am Minimum stimmt hier mit den Kristallstrukturdaten (123.42° bzw. 124.75°) überein. Der Graph verläuft parabelförmig. Aus energetischer Sicht wird der Winkelbereich zwischen 120° und 130° deutlich stabilisiert. Wird der Winkel spitzer oder stumpfer, so steigt die Energiedifferenz deutlich an, wobei sich ein Knick in der Kurve bei 141° ergibt.

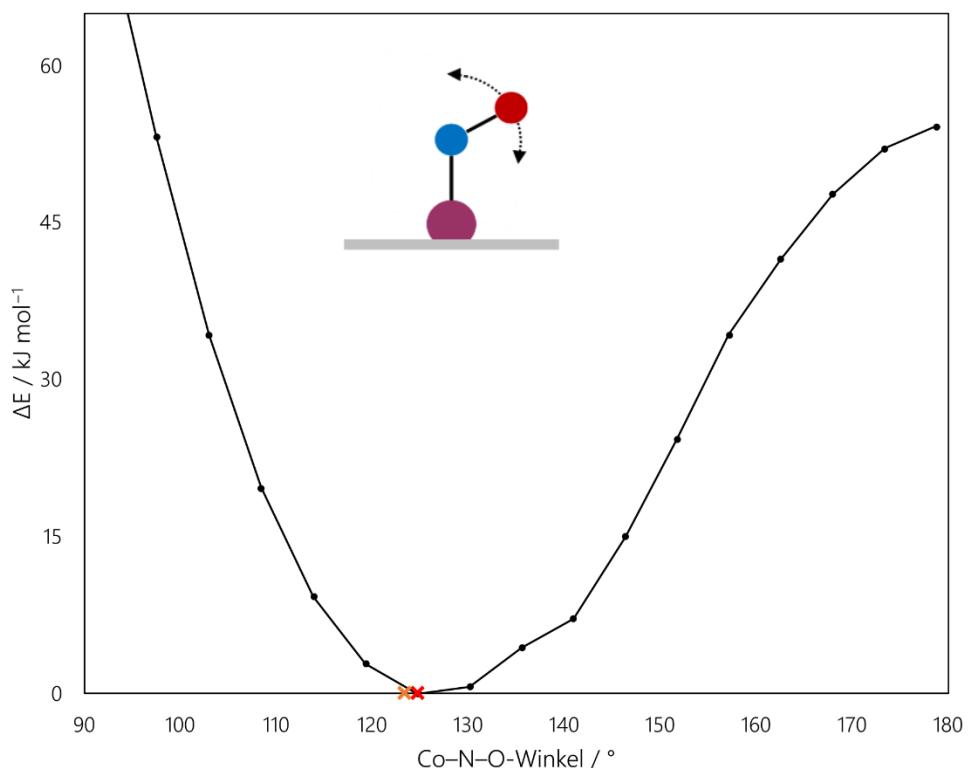


Abbildung 2—146: Berechnete Energieunterschiede zwischen unterschiedlichen Konformeren von 4c bezüglich des Co-N-O-Winkels. Farbige Kreuze – In orange Kristallstrukturdaten von 4c, Besetzung O3a; in rot Besetzung O3b.

Auch ein Konformeren-Wechsel zwischen *SPY-5* und *TBPY-5*-Koordination wurde per Scan-Rechnung untersucht (siehe Abbildung 2—147, S.204). Das berechnete Minimum bei -7.1° liegt nahe an den im Kristallmaterial gefundenen Verhältnissen. Dort findet sich der Winkel zu -4.4° . Der energetische Unterschied der Varianten wird auf lediglich etwa $0.1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ kalkuliert. Der Graph zeigt einen eher breiten, parabelförmigen Verlauf, sodass gefolgert werden kann, dass der gescante Diederwinkel einen eher geringen Beitrag zur energetischen Gesamt-Stabilisierung liefert. In der Konformationsanalyse über den OCCO-Diederwinkel (siehe Abbildung 2—148, S.204) liegt der berechnete Minimalwert bei -38.9° , der Winkel beim Kristallmaterial von 4c kann dieser zu 40.4° bestimmt werden. Beide Werte liegen in Bereichen, die aus energetischer Sicht favorisiert werden sollten.

Ergebnisse

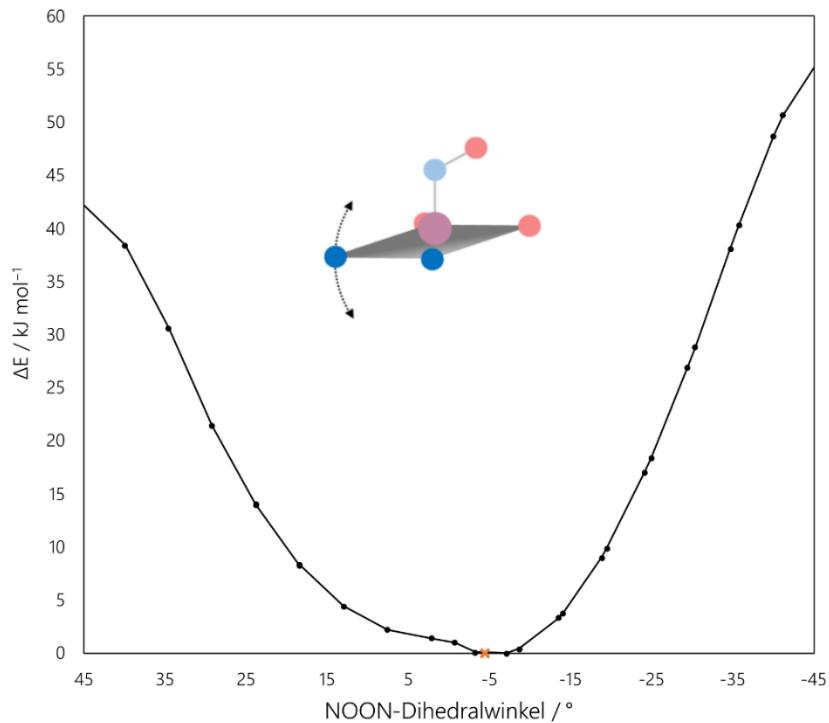


Abbildung 2—147: Berechnete Energieunterschiede zwischen unterschiedlichen Konformeren von 4c bezüglich des NOON-Diederwinkels. Farbiges Kreuz – In orange Kristallstrukturdaten von 4c.

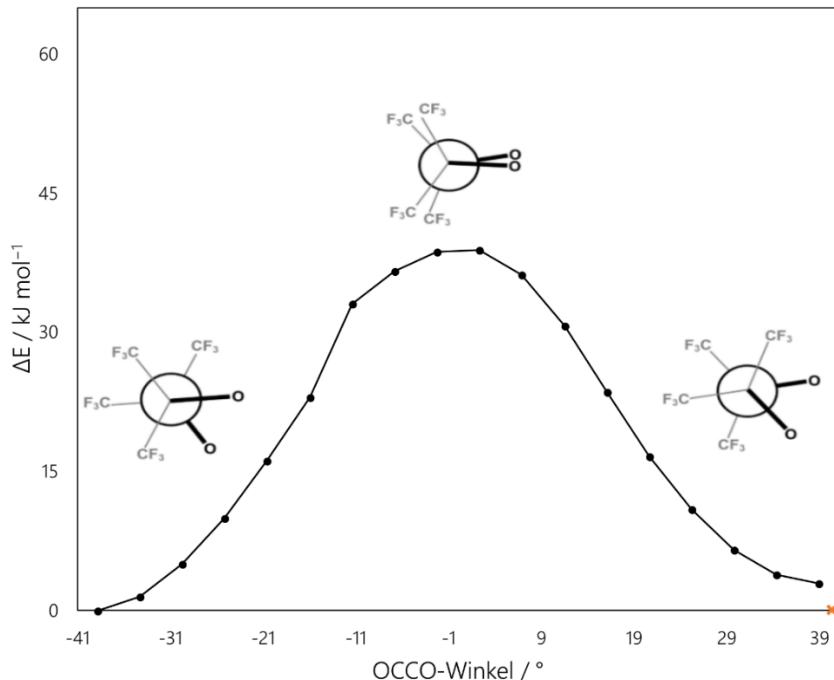


Abbildung 2—148: Berechnete Energieunterschiede zwischen verschiedenen Konformeren von 4c bezüglich des OCCO-Diederwinkels im fpin-Liganden. Farbiges Kreuz – In orange Kristallstrukturdaten von 4c.

Ergebnisse

Grenzorbital-Schema: Das Grenzorbitaldiagramm in Diagramm 2-16, S.205, lässt erkennen, dass die Co–NO-Bindung als Mischung aus π - und σ -Bindungsanteilen interpretiert werden kann. Die Orbitalüberlappungen beim Orbital 131 zeigen deutlich die konstruktive Interferenz zwischen dem d_{xy} -Orbital des Cobalt-Atoms und einem $\pi^*(NO)$ -Orbital. Bei Orbital 132 liegt eine weitere analoge Interferenz vor, wobei diese eher Cobalt-zentriert erscheint. Die Orbitale 133 und 134 spiegeln die σ -Bindungsanteile zwischen dem d_{yz} - bzw. dem d_{z^2} -Orbital mit $\pi^*(NO)$ -Orbitalen wider. Orbital 133 weist zudem eine erhöhte Elektronendichte im Bereich der σ -Bindung zwischen den Kohlenstoffatomen der C–C-Brücke im fpin-Liganden und antibindenden Charakter zwischen dessen Sauerstoffatomen und dem Cobalt-Atom auf.

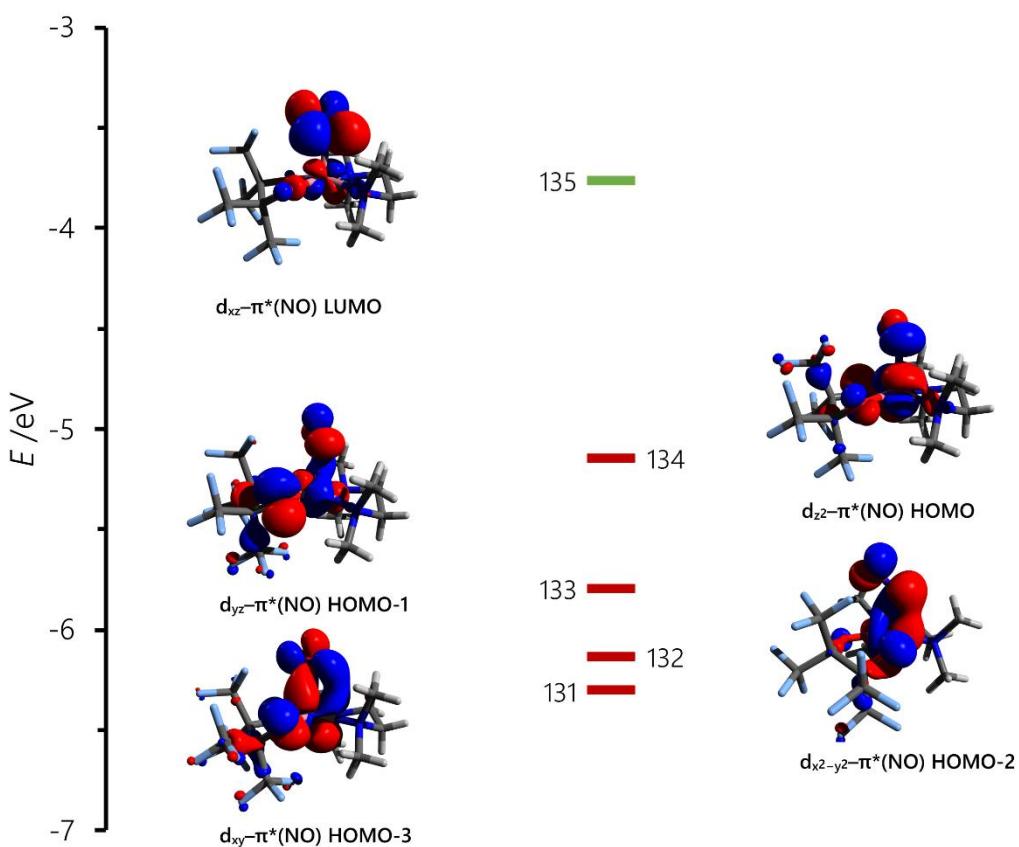
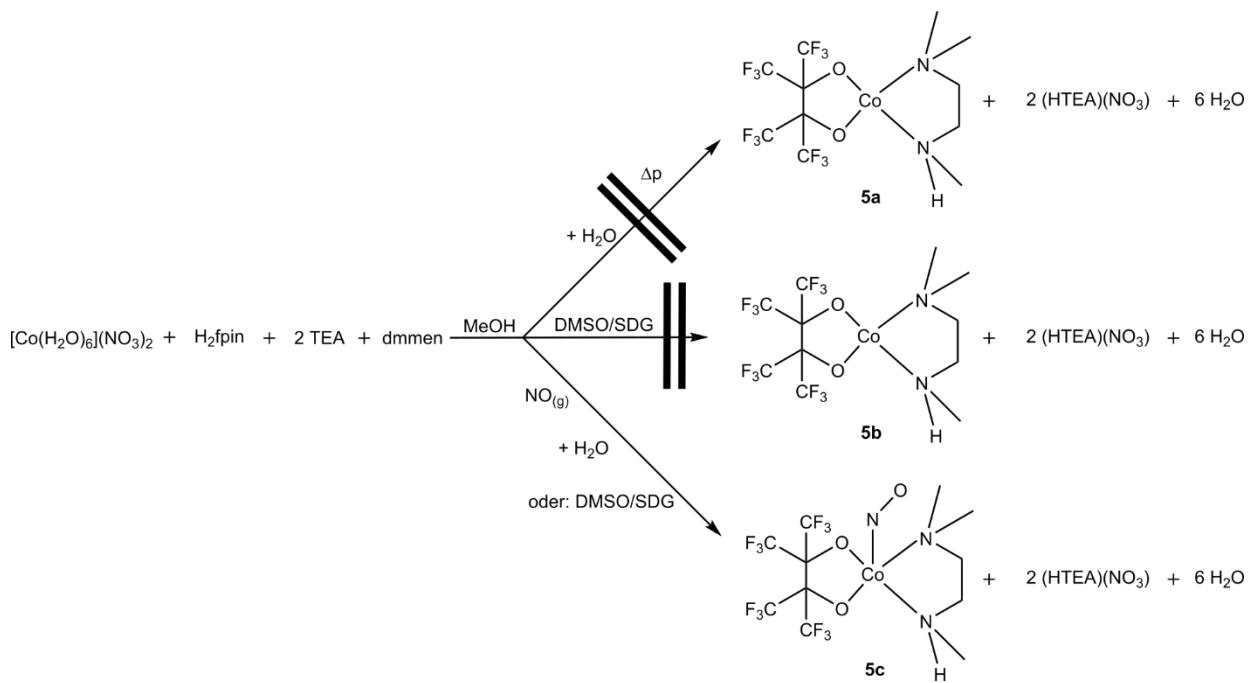


Diagramm 2-16: Grenzorbitale der Verbindung 4c. Die Berechnung erfolgte mit der Funktional-Basisatzkombination bp86/def2-TZVP unter D3BJ-Dispersionskorrektur. In rot: doppelt besetzte Orbitale, in grün: LUMO.

Ergebnisse

2.3.3 Darstellung und Verhalten von [Co(fpin)(dmmen)(NO)], 5c

In der Versuchsreihe mit N,N,N'-Trimethylethyldiamin als N,N-Donorliganden lässt sich kein Präkursor-Komplex, sondern lediglich die NO-Spezies 5c in fester Form nach folgendem Schema isolieren.



Reaktionsschema 2-8: Reaktionspfade und Darstellungsversuche für die Verbindungen 5a, 5b und 5c.

Die Isolation von Spezies der Art 5a bzw. 5b gelang mit den angewendeten Methoden nicht. Für die Darstellung von 5c wurden stöchiometrische Mengen von Stammlösungen der Komponenten schrittweise zusammengegeben. Ausgehend von der rosafarbenen methanolischen $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung wurde zunächst bei Zugabe der fpin-/2HNEt₃-Stammlösung die himbeerfarbene Lösung von 11 erhalten. Die Zugabe der dmmen-Lösung bewirkte eine unwesentliche Farbänderung hin zu einem eher blutorangen Farbton, was die Bildung einer neuen Komplexspezies in Lösung bestätigte. Die Reaktionslösungen vor der Applikation von NO-Gas zeigen sich als mäßig beständig an Luft, wobei diese geringer war als mit tmen.

Bei der Applikation von NO-Gas nach dem Atmosphärentauschverfahren 6.3 , S.383ff, ergibt sich eine sofortige Dunkelfärbung der Lösung, wobei diese deutlich sichtbar von der Grenzfläche zwischen der Reaktionslösung und dem NO-Gasraum ausgeht. Die Farbe der Lösung zeigt sich als schwärzgrünoliv. Der mit Wasser ausfällbare schwarze, feinkristalline Feststoff von 5c ist an Luft stabil und lässt sich in Methanol leicht erneut lösen und wieder ausfällen, wobei die Ausbeute sinkt.

Ergebnisse

Die Lösung ist an Luft über mehrere Stunden, unter Argonatmosphäre im Kühlschrank über Monate beständig. Größere Kristalle können innerhalb weniger Stunden mithilfe des DMSO/SDG-Verfahrens unter NO-Atmosphäre erhalten werden. Nach Entfernung der NO-Atmosphäre in derartigen Ansätzen, zum Beispiel nach Entnahme von Kristallen für weitere Untersuchungen, kann festgestellt werden, dass sich die schwarzen Kristalle von 5c entfärben.

Engt man die schwarzgrünoliven Lösungen rasch im Vakuum ein, lassen sich ebenfalls Kristalle der Verbindung 5c erhalten, wobei eine längere Lagerung über mehrere Tage oder ein Öffnen des Gefäßes zur Entnahme von suspendierten Kristallen eine teilweise Entfärbung des Kristallmaterials zur Folge hat. Die entfärbten Kristalle waren nicht für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet.

Die elementaranalytische Untersuchung (siehe 5.8.21, S.337) ergibt für 5c die Zusammensetzung $\text{CoC}_{11}\text{H}_{14}\text{F}_{12}\text{N}_3\text{O}_3$. Die Ausbeute beträgt über 90%.

Die erhobenen Daten sowie die unter 2.3.3.4 , S.214f beschriebenen Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse bestätigen, dass folgende neuartige Verbindung nach der oben angegebenen Weise dargestellt werden kann:

Verbindung 5c: N,N,N'-Trimethylethylendiamin nitrosylperfluorpinakolatcobalt,
[Co(fpin)(dmmen)(NO)]

Mithilfe der DCM-Methode konnten keine besseren Ergebnisse erzielt werden. Die Ausbeute und die Reinheit des Produkts sinken jedoch weniger stark, wie bei den Versuchen mit bpy, phen und tmen. Es kann beobachtet werden, dass sich 5c grundsätzlich in DCM lösen lässt. Wird anstelle von TEA die Base $(\text{BnNMe}_3)(\text{OMe})$ und anstelle des Cobalt(II)-nitrat-Hexahydrats Cobalt(II)-triflat oder -sulfat-Hexahydrat oder das Perchlorat-Salz verwendet, ergeben sich analoge Beobachtungen.

Ergebnisse

2.3.3.1 UV-Vis- und IR-spektroskopische Untersuchen an den Komplexspezies in Lösung

UV-Vis-Spektroskopie an Lösungen mit dmmen als Ligand: In Abbildung 2—149, S.208 sind die Absorptionsbereiche für die Lösung von 11 sowie, einer Lösung von 4a, sowie die Spektren nach Zugabe der dmmen-Ligandlösung und draufhin erfolgter NO-Applikation zusammengefasst.

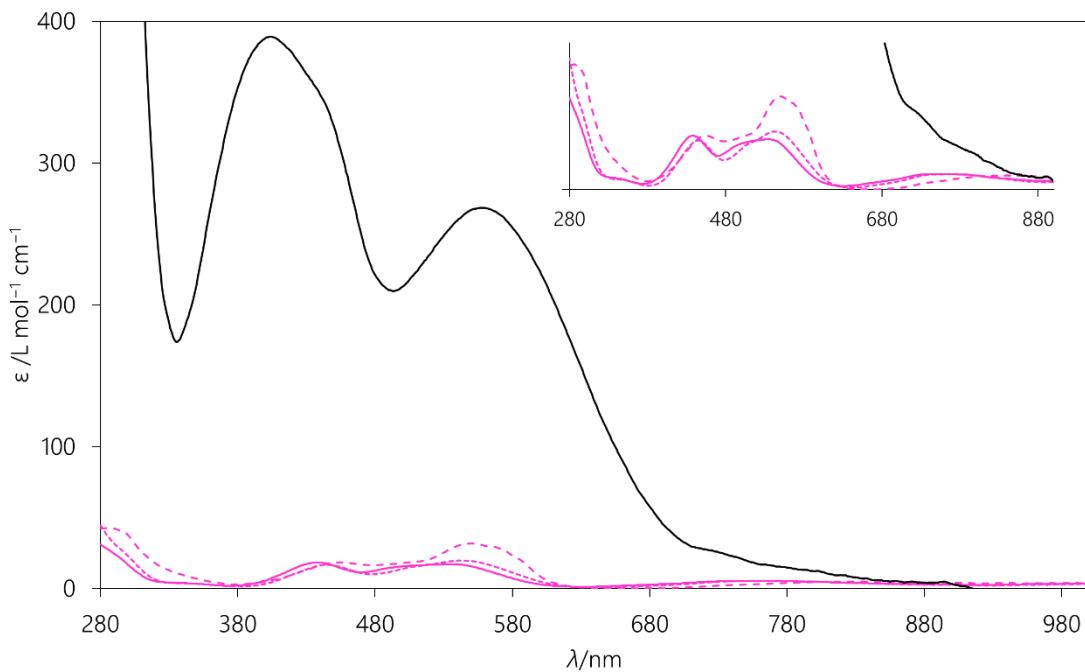


Abbildung 2—149: Lösungs-UV-Vis-Spektren des Monoperfluoropinakolatocobalt(II) (---), sowie nach Zugabe von dmmen-Lösung (-) und anschließender Applikation von NO-Gas (-). Zudem ist das Spektrum der Lösung von 4a dargestellt (----). Die Aufnahme der Spektren erfolgte unter Inertbedingungen. Inset: vergrößerter Ausschnitt desselben Spektrums.

Bei der Zugabe des dmmen-Liganden ergibt sich eine nur marginale Veränderung des Absorptionsverlaufs. Die tendenzielle Blauverschiebung der Banden gegenüber 11 und in der Folge auch 4a geht mit der gesteigerten Feldstärke des N-Donors dmmen im Vergleich zu den verdrängten, schwachen O-Donorliganden Methanol einher. Grundsätzlich erweist sich der dmmen-Ligand durch seine tertiäre und sekundäre Aminogruppe als überwiegend schlechter σ -Donorligand. Das Ligan- denfeld wird nur wenig beeinflusst. Da beide Graphen mehrere isosbestische Punkte aufweisen, besteht auch die Möglichkeit, dass sowohl 11 als auch 5a in Lösung vorliegen und in einem Gleichgewicht stehen. Es zeigt sich eine sehr breite Bande im Bereich zwischen 630 nm und 880 nm, die bei etwa 680 nm und bei etwa 800 nm eine Schulter aufweist und ein schwach ausgeprägtes Maximum bei etwa 750 nm zeigt. Daneben ist eine breite Bande mit einem Maximum bei 546 nm zu erkennen, an die bei etwa 508 nm eine Schulter anschließt. Im sichtbaren Bereich kann eine weitere

Ergebnisse

Banden mit einem Maximum bei 455 nm ausgemacht werden. Im UV-Bereich zeigen sich zwei Schultern, eine bei 350 nm sowie im letzten aufsteigenden Teil bei etwa 300 nm. Insgesamt zeigt der Vergleich mit der Lösung von 4a, dass eine Analogie zwischen beiden Systemen besteht. Fortan wird deshalb von der Spezies 5a als der Lösungsspezies gesprochen, die in guter Näherung der Lösungsspezies 4a analog sein sollte.

Wird nun NO-Gas auf die Lösung gegeben, so kommt es in der Folge zu einer Steigerung des Extinktionskoeffizienten sowohl im UV-Bereich als auch im gesamten sichtbaren Spektralbereich. Die Werte des molaren Extinktionskoeffizienten von vormals um die $20 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ steigern sich auf Werte zwischen 200 und $400 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Hierüber kann die starke dunkle Farbe der Lösung begründet werden. Als Hintergrund darf eine niedrige Symmetrie des entstehenden Komplexes angenommen werden. Die grünolive Färbung der Lösung wird mittels der starken Absorption im orange-roten Spektralbereich mit einem Maximum bei 562 nm erklärbar. Insgesamt erscheint das Bandenmuster der Nitrosylspezies als sehr übersichtlich. So finden sich neben der schon genannten, breiten Absorptionsbande noch eine weitere intensive Bande mit einem Maximum bei 407 nm, wobei diese noch eine deutlich erkennbare Schulter bei 446 nm aufweist. Im UV-Bereich ergeben sich sehr hohe Werte für den Extinktionskoeffizienten. Dort darf von CT-Übergängen ausgegangen werden. Die hohen Werte für den Extinktionskoeffizienten von um die $400 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ in diesem Bereich können als ein Kennzeichen der Nitrosylspezies angesehen werden. Am roten Ende des Spektralbereichs und darüber hinaus finden sich nochmals zwei Schultern bei 737 nm sowie 805 nm.

In-situ-IR-Spektroskopie mittels React-IR-Technik: Mittels der React-IR-Technologie konnten *in-situ*-IR-Spektren der Lösungen vor, bei und nach der Reaktion mit NO-Gas aufgenommen werden. Zudem konnten die Absorptionsveränderungen auch zeitlich aufgelöst und entsprechend gesondert aufbereitet werden. In einem Differenzspektrum, bei dem die Daten um die Schwingungsbanden der vor NO-Applikation vorhandenen Lösung korrigiert wurden, lassen sich Aussagen über die NO-Komplexbildung treffen (siehe Abbildung 2—150, S.210). Die neu hinzugekommene Bande bei 1670 cm^{-1} ist im Vergleich mit Literaturdaten ein klarer Hinweis für die Bildung einer $\{\text{CoNO}\}^8$ -Spezies. Die Bande bei 1879 cm^{-1} korreliert sowohl mit dem Einsetzen der NO-Applikation als auch mit der Bildung der Nitrosyl-Bande und wird als freies, sich in Lösung befindliches NO gedeutet. Die Änderung im Bandenblock zwischen 1300 cm^{-1} und 900 cm^{-1} betreffen die Schwingungszustände im fpin-Liganden. Da es sich im Fingerprintbereich um Gerüstschwingungen des gesamten

Ergebnisse

Molekülteils handelt, darf gefolgert werden, dass sich die Koordinationssphäre durch die Bindung des NO-Liganden verändert. Interessanterweise verschwindet die Bande bei etwa 870 cm^{-1} ohne, dass eine ähnlich scharfe Banden in der Nähe gebildet wird. Zudem entsteht bei 983 cm^{-1} und bei 1020 cm^{-1} eine neue Absorptionsbande. Die Absorptionswerte für die Banden bei 1670 cm^{-1} und 1879 cm^{-1} ergeben für beide Banden nach einer Zeit von ungefähr 2.5 Minuten eine Sättigung (siehe Abbildung 2—151, S.210). Des Weiteren erscheint bemerkenswert, dass die Lösung auch nach Entfernen der NO-Atmosphäre lange Zeit, wobei hier von Stunden zu sprechen ist, keine spektroskopischen Änderungen erfährt, und auch die Bande für in Lösung befindliches NO bei der Überleitung von Argon oder Luft beständig bleibt. Zusammenfassend lässt sich mithilfe der *in-situ*-IR-Spektroskopie die rasche Bildung einer $\{\text{CoNO}\}^8$ -Spezies in Lösung nachweisen. Das ersatzlose Verschwinden von Banden sowie die Neubildung dieser im zeitlichen Verlauf deutet auf deutliche strukturelle Änderungen bei der Nitrosylkomplexbildung hin.

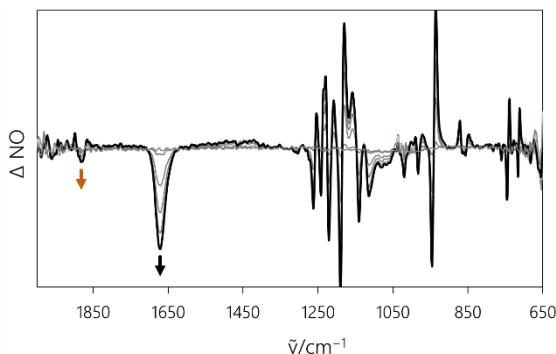


Abbildung 2—150: Differenz-IR-Spektren der methanolischen Reaktionslösung aus Cobalt(II)-nitrat-Hexahydrat, fpin/2HTEA und dmmen im Verhältnis 1:1:1 nach NO-Applikation im zeitlichen Verlauf. $c(\text{Co}^{2+}) = 0.033\text{ M}$. Die Aufnahme der Spektren erfolgte bei Raumtemperatur unter NO-Atmosphäre.

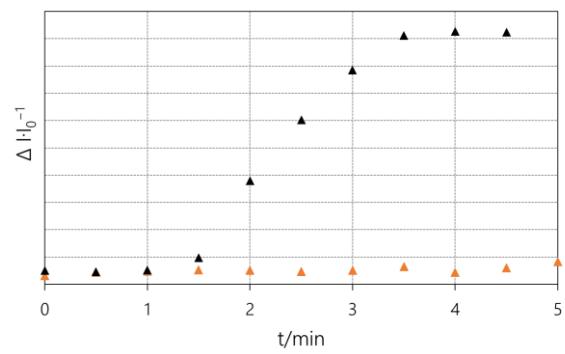


Abbildung 2—151: Veränderung der Absorption nach der Applikation von NO-Gas auf die methanolische Reaktionslösung aus Cobalt(II)-nitrat-Hexahydrat, fpin/2HTEA und dmmen im Verhältnis 1:1:1.

2.3.3.2 UV-Vis- und IR-spektroskopische Untersuchung der gewonnenen Festkörper

UV-Vis-Spektroskopie an den dmmen-Spezies: Betrachtet man das Festkörper-UV-Vis-Spektrum von 5c (siehe Abbildung 2—151, S.210), so kann vermutet werden, dass es sich im Festkörper um eine der Lösung analoge Spezies handelt. Die Banden im UV-Bereich können im Festkörperspektrum wesentlich besser aufgelöst werden. So lassen sich mehrere gut abgrenzbare Absorptionsbanden erkennen. So zeigt der Graph von 4c seine höchste Absorption bei 254 nm, die bei etwa 300 nm eine leichte Schulterung zeigt. Darauf folgt eine Schulter bei etwa 400 nm und ein nahes Maximum bei 448 nm. Dieser Bereich hat mit dem Folgenden im Vergleich zum Festkörper die Intensitätsverhältnisse getauscht und so liegt die Bande bei 577 nm nun höher als die 448 iger-Bande. Zudem ist der rote Rand des Spektralbereichs sowie der nahe Infrarotbereich gut aufgelöst. Dort findet sich zunächst eine schwache Schulter bei etwa 770 nm gefolgt von einer deutlichen Bande bei 811 nm. Daran schließen mehrere geschulterte Banden von 900 nm bis 1150 nm sowie von dort bis 1350 nm und von dort bis Messungsende an. Insgesamt stellt der letzte Aspekt eine Neuerung im Vergleich zu den bisherigen Verhältnissen dar. Bei 1c–4c stellt sich der NIR-Bereich stets absorptionsbandenärmer dar.

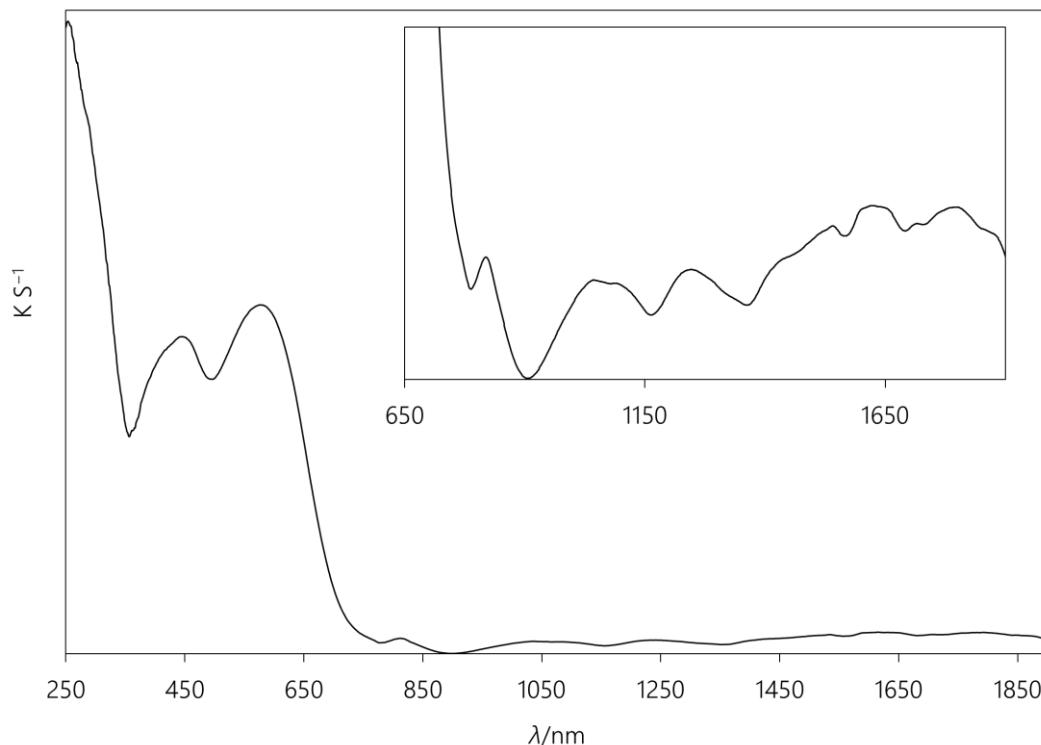


Abbildung 2—152: Festkörper-UV-Vis-Spektrum der Verbindung 5c (—). Inset: vergrößerter Ausschnitt desselben Spektrums. Die Proben wurden jeweils mit Bariumsulfat als Trägersubstanz präpariert. Die Aufnahme der Spektren erfolgte bei Raumtemperatur an Luft.

Ergebnisse

IR-Spektroskopie am gewonnenen Festkörper 5c: Durch Zugabe von Wasser in eine mit NO applizierten Reaktionslösung von 5a gelingt die quantitative Isolierung von 5c als schwarzer, kristalliner Feststoff, der sich IR-spektroskopisch charakterisieren lässt (siehe Abbildung 2—153, S.212). Die NO-Valenzschwingung kann in diesem Spektrum als an der Basis verbreiterte, aber deutliche Bande bei 1637 cm^{-1} . Diese weist eine Schulter bei 1660 cm^{-1} auf. Damit beläuft sich die Verschiebung der Bandenposition im Vergleich zur Lösung auf 33 cm^{-1} bzw. 10 cm^{-1} hin zu niedrigeren Wellenzahlen. Der Feststoff ist an Luft sehr stabil und zeigt auch mehrere Monate nach der Darstellung ein identisches Spektrum. Ähnlich wie bei 1c spaltete die NO-Bande etwas auf. Jedoch können im untersuchten Temperaturbereich analog der bpy-Spezies keine konkreten Abhängigkeiten der Bandenausbildung von der Temperatur nachgewiesen werden. Demnach lässt sich die Beschlüttung möglicherweise durch verschiedene Isomere der Verbindung erklären. Zudem ist eine sehr schwache Bande bei etwa 1746 cm^{-1} zu erkennen. Die Bande bei 1879 cm^{-1} aus der Lösung ist nicht nachweisbar. Im Inset ist im Speziellen noch der Bandenbereich um 3000 cm^{-1} dargestellt, um den N-H- und C-H-Schwingungen des dmmen-Liganden Rechnung zu tragen.

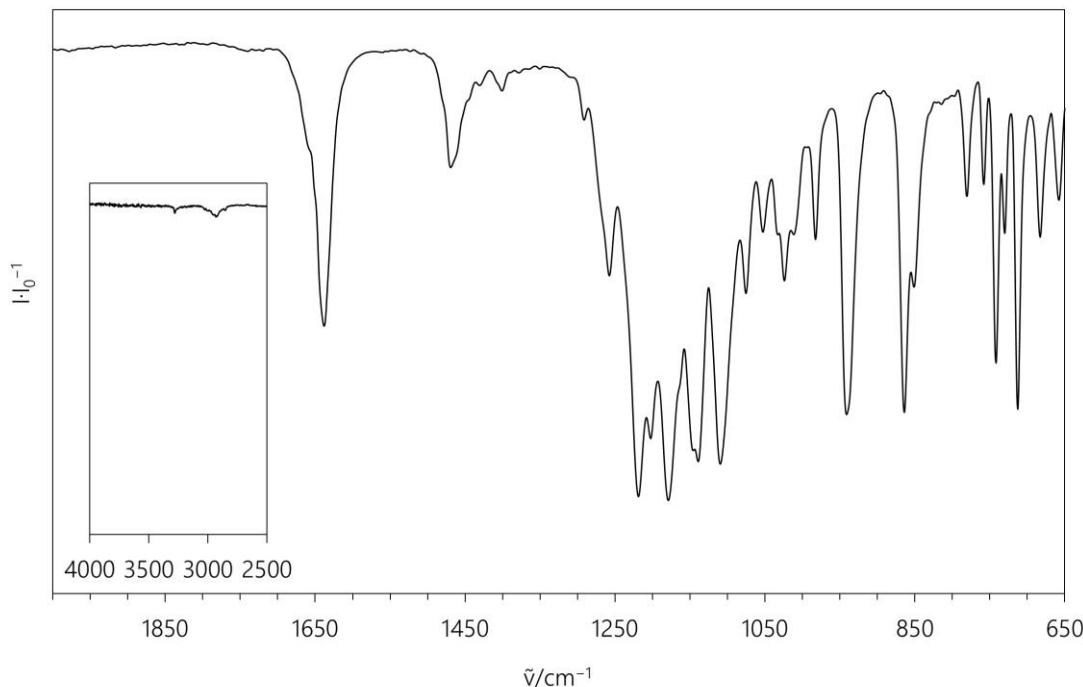


Abbildung 2—153: Festkörper-IR-Spektrum des mit Wasser ausgefällten Produkts 5c. Die Aufnahme des Spektrums erfolgte bei Raumtemperatur an Luft. $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$: 658(w) 683(w) 713(m) 730(w) 741(m) 758(w) 781(w) 816(vw) 851(w) 864(m) 941(m) 983(w) 1024(w) 1053(w) 1075(w) 1110(s) 1139(s) 1179(s) 1202(m) 1219(s) 1257(w) 1291(vw) 1380(vw) 1401(vw) 1429(vw) 1469(vw) 1638(m) 1746(vw) 2163(vw) 2854(vw) 2931(vw) 2952(vw) 2995(vw) 3279(vw).

Ergebnisse

2.3.3.3 Evans-NMR-Spektroskopie an Lösungen von Präkursor- und NO-Spezies

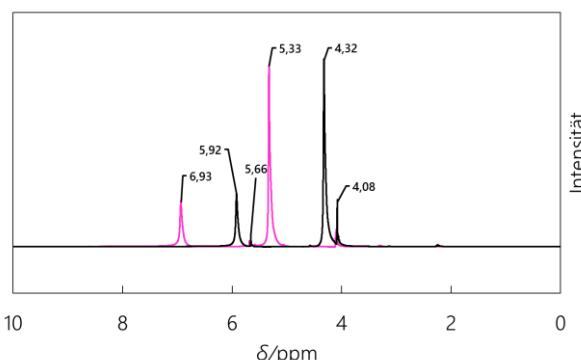


Abbildung 2—154: ^1H -NMR-Spektrum eines Evans-Experiments an methanolischen Lösungen von 5a (pink) und 5c (schwarz).

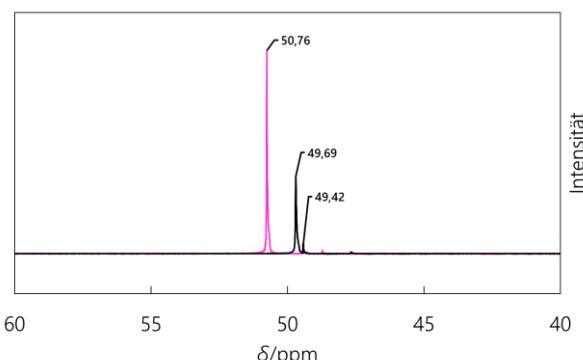


Abbildung 2—155: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum eines Evans-Experiments an methanolischen Lösungen von 5a (pink) und 5c (schwarz).

Abbildung 2—154 sowie Abbildung 2—155 auf S.213 zeigen die aufgenommenen Spektren der Evans-Experimente für die Lösungen von 5a vor und nach der Applikation von NO-Gas. Zusammenfassend sind Mess- und Rechendaten in Tabelle 2-50, S.213, zusammengetragen.

Tabelle 2-50: Daten zur Bestimmung des effektiven magnetischen Moments mittels der Evans-Methode für methanolische Lösungen von 5a vor und nach der NO-Applikation. MW = Mittelwert.

<u>5a</u>	T/K	$\Delta\delta(\text{CH}_3)$	$\Delta\delta(\text{OH})$	$MW(\Delta\delta)$	$\mu_{\text{eff}}/\mu_{\text{B}}$	$^aMW(\mu_{\text{eff}})/\mu_{\text{B}}$
^1H	296.15	1.25	1.27	1.26	4.64	4.60
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$	297.25	1.34	-	-	4.55	
<u>5c</u>					$5a \text{ in } 5c/\%$	$MW/\%$
^1H	295.65	0.24	0.26	0.25	19.84	20.00
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$	297.15	0.27	-	-	20.15	

^a Das effektive magnetische Moment wurde über die in 5.5 , S.316ff. beschriebene Methode bestimmt.

Das effektive magnetische Moment der Lösung nach Zugabe des dmnen-Liganden unterscheidet sich deutlich vom zuvor vorliegen Zustand einer Lösung von 11. Die Signale sind schärfer, was darauf schließen lässt, dass die Beteiligung des Lösungsmittels an der direkten Koordinationssphäre abnimmt. So wird für eine Lösung von 5a ein mittleres effektives magnetisches Moment von $4.60 \mu_{\text{B}}$ berechnet. Nach der NO-Applikation erhält man, trotz des vermuteten Singulett-Zustands der NO-Spezies eine deutliche chemische Verschiebung des Lösungsmittelsignals. Insofern kann in Lösung von einem Nebeneinander zwischen Spezies unterschiedlichen Spins ausgegangen werden.

Ergebnisse

Vermutet man ein Gleichgewicht zwischen einem vermuteten 5a und 5c in Lösung, so kann mithilfe der entsprechenden Gleichung (s. 5.5 S.316f.) ein Anteil an 5a bzw. 5b von knapp 20% berechnet werden.

2.3.3.4 Ergebnisse der Kristallisationsversuche für die Komplexspezies

Kristallisationsversuche zur NO-Vorläuferverbindung [Co(fpin)(dmmen)(LM)], 5b: Weder durch das DMSO/SDG-Verfahren noch mittels des vorsichtigen Einengens einer Lösung von 5a lassen sich Kristalle einer ähnlich 1b–3b gearteten Verbindung gewinnen. Mit TEA als Base können lediglich Kristalle der Verbindung ($\text{HTEA}_2[\text{Co}(\text{fpin})_2]$) gewonnen werden. Die Struktur der Verbindung kann durch eine stetig gleiche, starke Fehlordnung trotz guter Kristallqualität nicht ermittelt werden. Der Wechsel der Eduktsalze und der eingesetzten Base (TEA bzw. $(\text{BnNMe}_3)(\text{OMe})$) erbringen ebenfalls keine Kristalle einer heteroleptischen $[\text{Co}(\text{fpin})(\text{dmmen})]$ -Spezies.

Kristallisationsversuche und Strukturanalyse der Verbindung [Co(fpin)(dmmen)(NO)], 5c: Die schwarzgrünoliven Blöcke der Verbindung 5c kristallisieren im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P\bar{1}$. Detaillierte Informationen zu Messparametern und zur Strukturlösung sind dem kristallographischen Anhang 6.2, S.376ff zu entnehmen. Abbildung 2—156, S.214 zeigt die Molekülstruktur des Komplexmoleküls. In Tabelle 2-51, S.214, finden sich ausgewählte Strukturparameter des Moleküls sowie der CShM-Wert, der eine Aussage zur Übereinstimmung des vorliegenden mit idealen Koordinationspolyedern für eine Fünffachkoordination angibt.

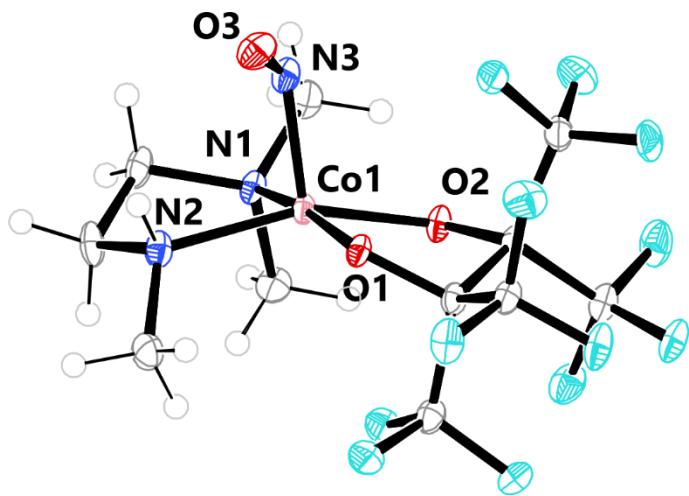


Abbildung 2—156: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur der Verbindung 5c. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren Rauminhalte mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tabelle 2-51: Ausgewählte Strukturparameter der Verbindung 5c.

Parameter	Wert
$d(\text{Co}-\text{O}1)$	189.0(2) pm
$d(\text{Co}-\text{O}2)$	186.2(2) pm
$d(\text{Co}-\text{N}1)$	197.9(2) pm
$d(\text{Co}-\text{N}2)$	198.4(2) pm
$d(\text{Co}-\text{N}3)$	179.2(2) pm
$d(\text{N}3-\text{O}3)$	117.7(3) pm
$\angle(\text{O}1-\text{Co}1-\text{O}2)$	86.0(1)°
$\angle(\text{N}1-\text{Co}1-\text{N}2)$	86.6(1)°
$\angle(\text{O}2-\text{Co}1-\text{N}1)$	89.7(1)°
$\angle(\text{O}1-\text{Co}1-\text{N}2)$	94.3(1)°
$\angle(\text{Co}1-\text{N}3-\text{O}3)$	122.8(2)°
CShM (<i>SPY-5</i>)	1.228
CShM (<i>TBPY-5</i>)	4.448

Ergebnisse

Das Cobalt-Zentralatom ist mit einem CShM-Wert von 1.228 fast ideal quadratisch-pyramidal von einem fpin-Liganden, einem dmmen-Liganden und einem NO-Molekül koordiniert. Das Atom N3 befindet sich dabei in der axialen Position des Koordinationspolyeders. Die Atome O1, O2, N1 und N2 die Ecken der Grundfläche bilden. Dort liegen die Co–N-Abstände sowie die Co–O-Abstände im Bereich literaturbekannter low-spin-Cobalt(II)-Komplexe. Die Abstände zwischen Co–N3 mit 179.22 pm wie auch zwischen N3–O3 mit 117.69 pm sind länger als in vergleichbaren literaturbekannten $\{\text{CoNO}\}^8$ -Spezies. Der Co–N3–O3-Winkel zeigt sich mit 122.80° jedoch wieder literaturkonform. Zudem ist die Ausbildung der quadratisch-pyramidalen Koordinationssphäre mit axialem NO-Liganden ebenfalls der Literatur entsprechend. Betrachtet man die Packung der Moleküle in der Elementarzelle mit Blickrichtung senkrecht auf die (101)-Ebene (siehe Abbildung 2—157, S.215), so lässt sich die inversionssymmetrische Beziehung beider Formeleinheiten zueinander erkennen. Die Verbindung weist chiralen Charakter auf. Durch die Inversion wird jeweils das andere Enantiomer gebildet. Es handelt sich also grundsätzlich um eine racemische Verbindung.

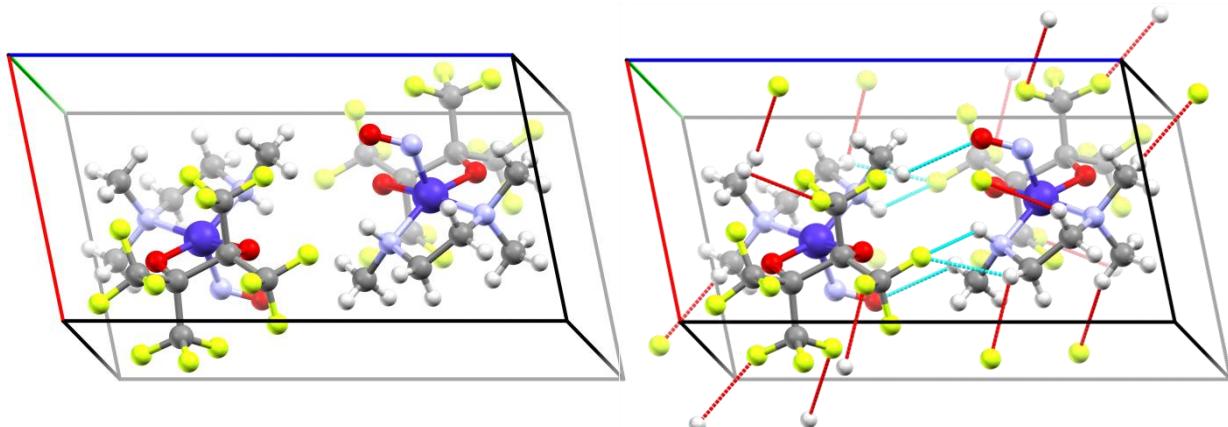


Abbildung 2—157: Links: erweiterte Elementarzelle der Verbindung 5c mit Blickrichtung senkrecht auf die (101)-Ebene. Die blaue Achse stellt c dar, die grüne Achse repräsentiert b , die rote a . Rechts: Kürzeste Abstände zu nächsten Nachbarn. In türkis sind die Abstände zwischen den Molekülen innerhalb einer Elementarzelle hervorgehoben. In rot sind Abstände zu Atomen aus benachbarten Elementarzellen dargestellt.

Zusammengehalten wird die Struktur durch Dispersionswechselwirkungen zwischen H und F sowie H und O. Auch die Position des Nitrosyl-Sauerstoffatoms O3 wird durch solche Wechselwirkungen stabilisiert. Hierbei spielt ein H-Atom des Methylsubstituenten am dmmen-Liganden des Nachbarmoleküls genauso einer Rolle, wie ein kurzer intramolekularer H–O3-Kontakt zum Amin-H-Atom von N2. Letzteres ist in Abbildung 2—158, S.216, veranschaulicht. Auch das Koordinationsmuster insgesamt wird durch intramolekulare Wechselwirkungen zwischen Methyl-H-Atomen und O1 bzw. O2 stabilisiert. Anders als bei der tmen-Spezies findet sich hier der NO-Ligand ohne Fehlordnung.

Ergebnisse

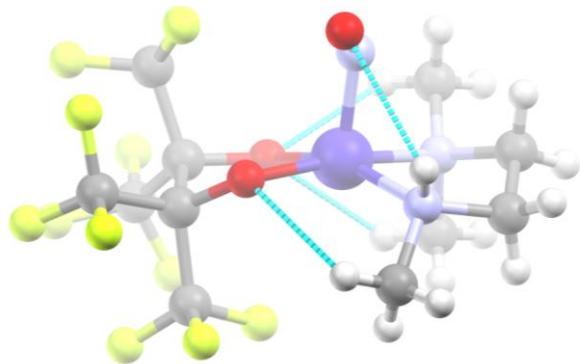


Abbildung 2—158: Molekülstruktur in Kristallen der Verbindung 5c. Kurze intramolekulare Kontakte zwischen H und O sind durch türkise Linien hervorgehoben.

2.3.3.5 Pulverdiffraktometrische Untersuchungen

Die Abbildung 2—159, S.216, zeigt das simulierte Beugungsdiagramm von 5c im oberen Bereich und das des mit Wasser ausgefällten Produkts.

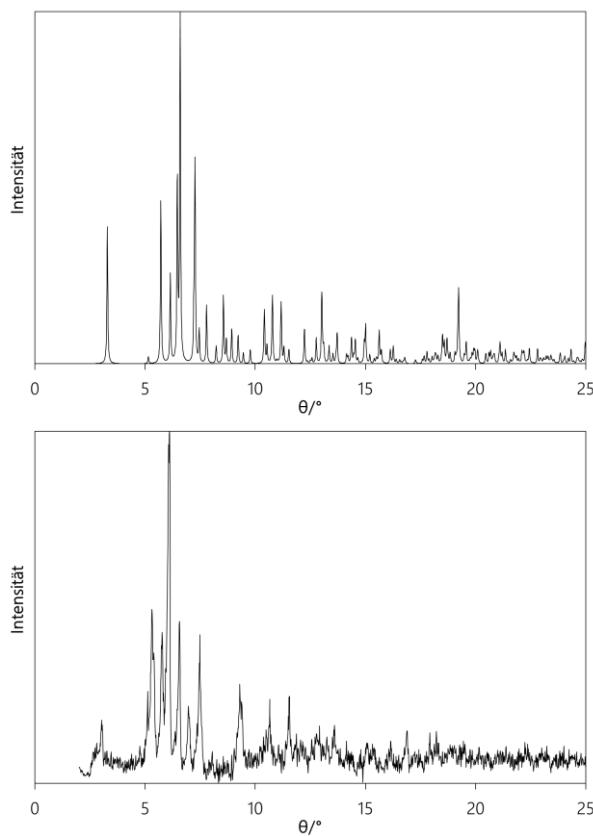


Abbildung 2—159: Vergleich der Beugungsdiagramme von 5c (oben, Simulation) und dem mit Wasser ausgefällten Produkt 5c.

Dabei zeigt sich erstens, dass es sich bei dem ausgefällten Produkt um feinkristallines Material handelt. Das Beugungsdiagramm des Feststoffs weist deutliches Rauschen auf, das von nicht kristallinem Material herrührt. Beim Vergleich mit dem simulierten Beugungsdiagramm zeigt sich dennoch

Ergebnisse

eine gute Übereinstimmung. Reflexpositionen und deren relative Intensitäten spiegeln gut die Simulation wider, wobei die geringe Auflösung und das Rauschen einzelne Reflexe nicht darzustellen vermag. Die Reflexe zeigen sich relativ zur Simulation linksverschoben. Ursächlich dafür ist die Tatsache, dass die Beugungsdiagramme bei Raumtemperatur aufgenommen wurden, die Kristallmessung jedoch bei entsprechend tiefen Temperaturen.

2.3.3.6 Ergebnisse der DFT-Betrachtungen

Strukturoptimierung und Frequenzanalyse für 5c: In Abbildung 2—160, S.217, sind die Ergebnisse der Strukturoptimierungen ausgehend von den Kristallstrukturdaten für die Molekülstruktur von 5c dargestellt. Die Optimierung wurde einmal für den vermuteten Quartett-Zustand, einmal für einen denkbaren Dublett-Zustand durchgeführt. Die Tabelle 2-52, S.217, fasst ausgewählte berechnete

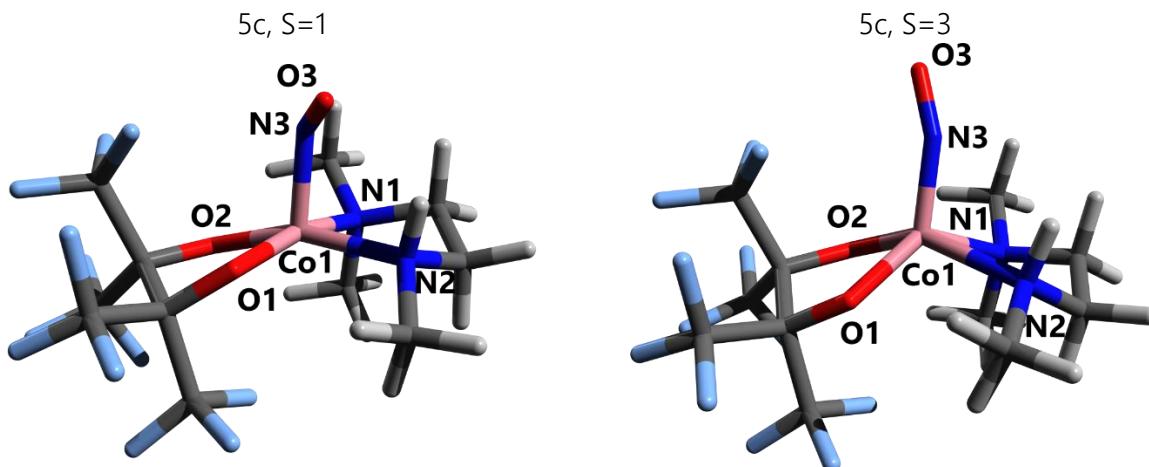


Abbildung 2—160: Optische Ausgabe der Ergebnisse der Strukturoptimierungen für die Verbindung 5c unter der Annahme unterschiedlicher Spinzustände.

Tabelle 2-52: Ergebnisse der Strukturoptimierungsrechnung für die dmmen-Spezies ausgehend von entsprechenden Kristallstrukturdaten. Funktional-Basisatzkombination bp86/def2-TZVP.

Parameter	wv080	5c	5c
	5c	S=1	S=3
d(Co–N3) /pm	179.2	175.98	167.84
d(Co–O1) /pm	188.9	187.76	190.1
d(Co–N1) /pm	197.9	202.12	221.85
d(Co–O2) /pm	186.2	184.36	190.36
d(Co–N2) /pm	198.5	200.32	222.81
d(N3–O3) /pm	117.7	118.97	116.97
∠(Co1-N3-O3) /°	122.79	122.52	155.58
CShM (SPY-5)	1.228	1.153	1.054
CShM (TBPY-5)	4.448	5.287	3.936
d((O1)C–C(O2)) /pm	161.7	162.55	165.6
$\tilde{\nu}$ (NO)/cm ⁻¹	1667	1629	1790

Ergebnisse

Atomabstände und Bindungswinkel für die Molekülstruktur von 5c mit den Kristallstrukturdaten zusammen. Dabei zeigt sich, dass der Atomabstand zwischen dem Cobalt-Zentralion und dem Stickstoffatom N3 des NO-Liganden für den erwarteten Singulett-Zustand als zu kurz berechnet wird. Die Co–N-Abstände zum dmmen-Liganden werden etwas zu lang berechnet, die Co–O-Abstände zum fpin-Liganden etwas zu kurz. Die NO-Valenzschwingungsfrequenz wird mit 1629 cm^{-1} um 38 cm^{-1} hin zu niedrigeren Wellenzahlen berechnet. Der Co1–N–O-Winkel wird sehr gut getroffen. Die C–C-Brücke des fpin-Liganden wird etwas zu lang berechnet. Insgesamt wird das Koordinationspolyeder einer quadratischen Pyramide in ähnlicher Weise wie in den Kristallstrukturdaten getroffen, wobei sich eine stärkere Abweichung von der trigonalen Bipyramide ergibt.

Die Tripletts-Variante verhält sich bezüglich der Rechenwerte ähnlich. Auch hier ist der Atomabstand zwischen dem Cobalt-Zentralion und den Stickstoffatomen des dmmen-Liganden verlängert, jedoch um über 20 pm. Der Co–O-Abstand wird ebenfalls vergrößert berechnet, wenn auch der Betrag der Verlängerung mit 1 pm und 4 pm verhältnismäßig geringer ausfällt. Dagegen zeigt sich der Co–N3-Abstand und der N3–O3-Abstand etwas verkürzt. Es kann eine leichte Umlagerung der Koordinationsphäre erkannt werden, wobei die Koordinationseinheit sich der quadratischen Pyramide noch weiter annähert und die Abweichung von der trigonal-bipyramidalen Figur geringer wird. Die OCCO-Brücke zeigt sich etwas verlängert. Die NO-Valenzschwingung findet sich im Tripletts-Fall bei 1790 cm^{-1} .

Winkel-Scans: Es wurden verschiedene Arten von Winkelscans an der Verbindung durchgeführt, um energetische Unterschiede zwischen unterschiedlichen Konformeren einordnen zu können. Die Abbildung 2—161, S.219, zeigt die Ergebnisse der Scanrechnung für ein Drehen des NO-Liganden oberhalb der gedachten Ebene der quadratischen Pyramide. Das berechnete, globale Minimum bei -46.6° stimmt gut mit einem Isomer aus den Kristallstrukturdaten von 5c überein (-55.8°), wobei diese Position als energetisch etwa $0.5\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ höher liegend berechnet wird. Zwei weitere lokale Minima bei 27.1° und 178.4° sind dem Graphen zu entnehmen, die einmal $2.2\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ bzw. $8.8\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ höherliegend berechnet werden. Letzteres liegt näherungsweise im Bereich des Spiegelbildisomers von 5c (142.7°).

Ergebnisse

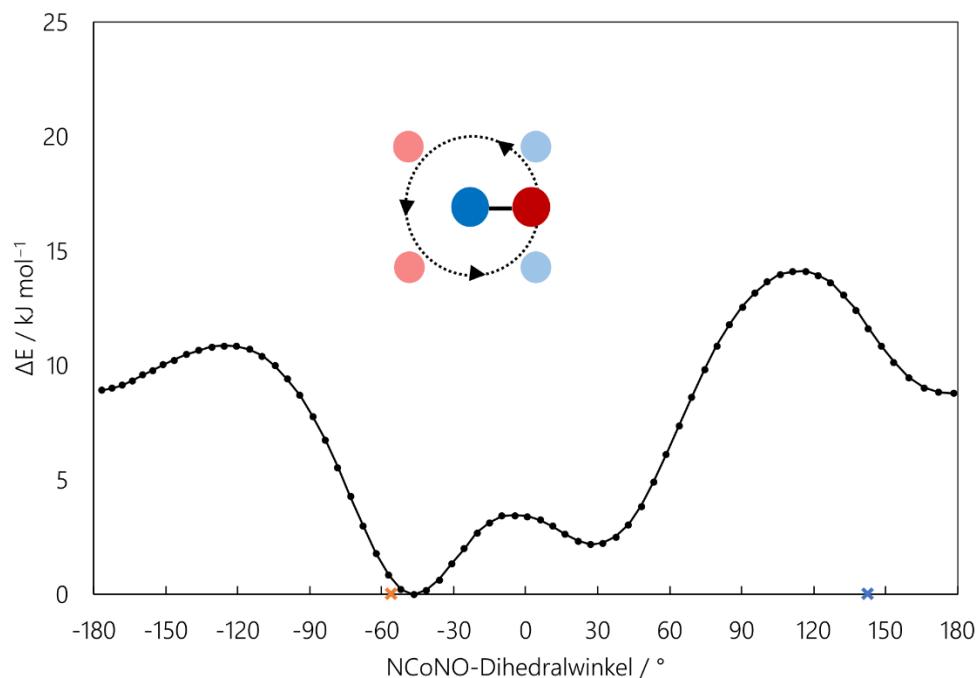


Abbildung 2—161: Berechnete Energieunterschiede zwischen unterschiedlichen Konformeren von 5c in Bezug zum NCoNO-Diederwinkel. Farbige Kreuze – In orange und blau Kristallstrukturdaten von 5c.

In einem weiteren Scan wurde der Co–N–O–Neigungswinkel untersucht. Dabei zeigt sich das in der nächsten Abbildung dargestellte Ergebnis. Der berechnete Winkel von 122.5° am Minimum stimmt hier mit den Kristallstrukturdaten (122.8°) überein. Der Graph bildet eine Parabelform aus. Aus energetischer Sicht wird der Winkelbereich zwischen 118° und 128° deutlich stabilisiert. Wird der Winkel spitzer oder stumpfer, so steigt die Energiedifferenz deutlich an. Auch ein Konformeren-Wechsel zwischen SPY-5 und TBPY-5-Koordination wurde per Scan-Rechung untersucht (siehe Abbildung 2—163, S.220). Das berechnete Minimum bei -5.7° liegt nahe an den Werten der Kristallstrukturanalyse. Dort findet sich der Winkel zu -9.4° , wobei der energetische Abstand auf lediglich etwa $1.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ kalkuliert wird. Der Graph zeigt einen eher breiten, parabelförmigen Verlauf, so dass gefolgert werden kann, dass der gescante Diederwinkel einen eher geringen Beitrag zur energetischen Gesamt-Stabilisierung liefert. Die Konformationsanalyse über den OCCO-Diederwinkel der fpin-Brücke wurde ebenfalls durchgeführt (siehe Abbildung 2—164, S.221). Der berechnete Minimalwert liegt bei -38.9° , der Winkel beim Kristallmaterial von 5c kann dieser zu 40.47° respektive -40.47° bestimmt werden. Beide Werte liegen in Bereichen, die aus energetischer Sicht favorisiert werden sollten.

Ergebnisse

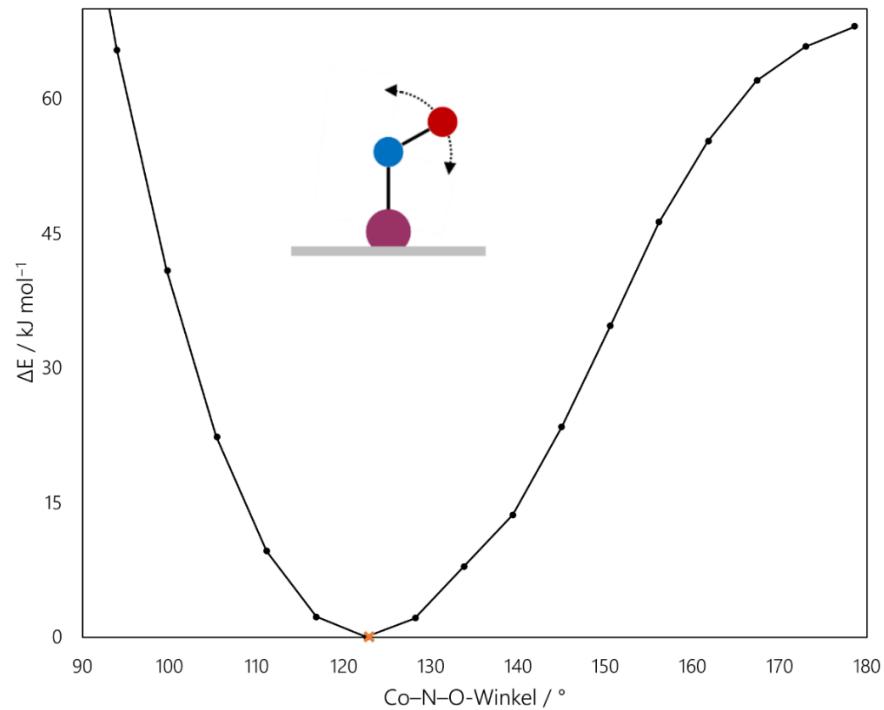


Abbildung 2—162: Berechnete Energieunterschiede zwischen unterschiedlichen Konformeren von 5c bezüglich des Co–N–O-Winkels. Farbiges Kreuz – In orange Kristallstrukturdaten von 5c.

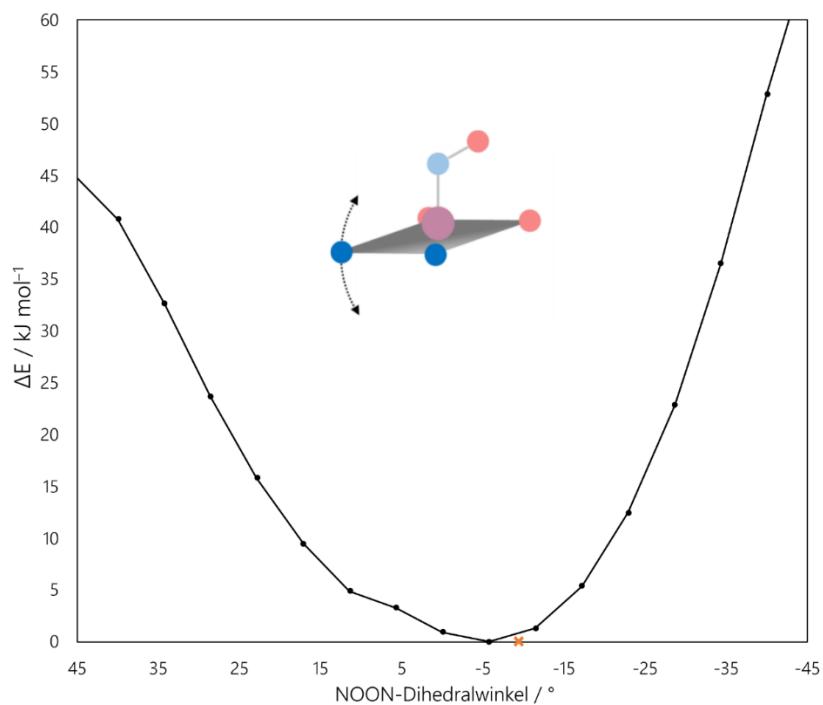


Abbildung 2—163: Berechnete Energieunterschiede zwischen unterschiedlichen Konformeren von 5c bezüglich des NOON-Diederwinkels. Farbiges Kreuz – In orange Kristallstrukturdaten von 5c.

Ergebnisse

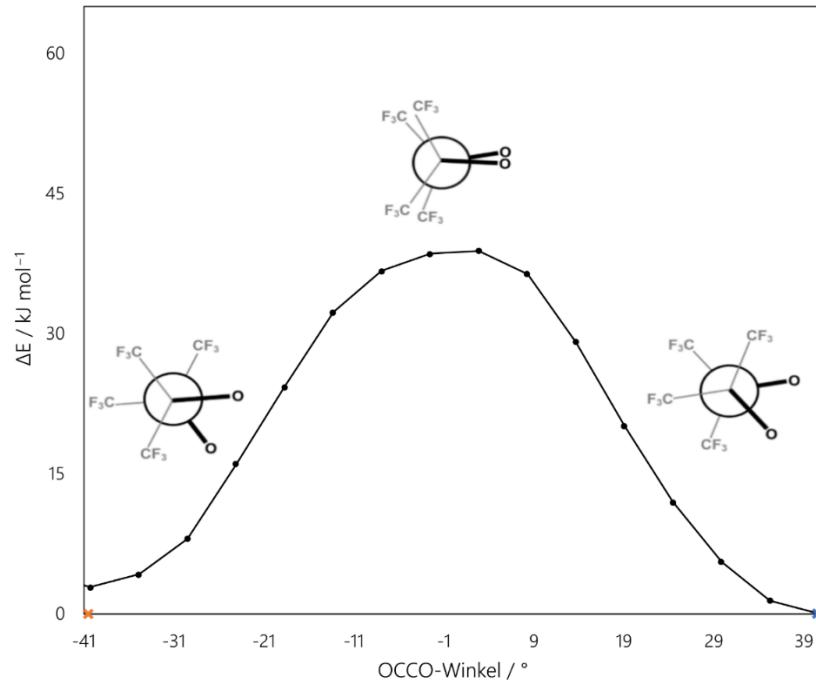


Abbildung 2—164: Berechnete Energieunterschiede zwischen verschiedenen Konformeren von 5c bezüglich des OCCO-Diederwinkels im fpin-Liganden. Farbige Kreuze – In orange und in blau Kristallstrukturdaten von 5c.

Ergebnisse

Grenzorbital-Schema: Das Grenzorbitaldiagramm in Diagramm 2-17, S.222, lässt erkennen, dass die Co–NO-Bindung als Mischung aus π - und σ -Bindungsanteilen interpretiert werden kann. Die Orbitalüberlappungen beim Orbital 126 zeigt deutlich die konstruktive Interferenz zwischen dem d_{xy} -Orbital des Cobalt-Atoms und einem $\pi^*(NO)$ -Orbital. Bei Orbital 127 liegt eine weitere analoge Interferenz vor, wobei diese eher Cobalt-zentriert erscheint. Die Orbitale 128 und 129 spiegeln die σ -Bindungsanteile zwischen dem d_{yz} - bzw. dem d_{z^2} -Orbital mit $\pi^*(NO)$ -Orbitalen wider. Beide Orbitale weisen zudem eine erhöhte Elektronendichte im Bereich der σ -Bindung zwischen den Kohlenstoffatomen der C–C-Brücke im fpin-Liganden und antibindenden Charakter zwischen dessen Sauerstoffatomen und dem Cobalt-Atom auf.

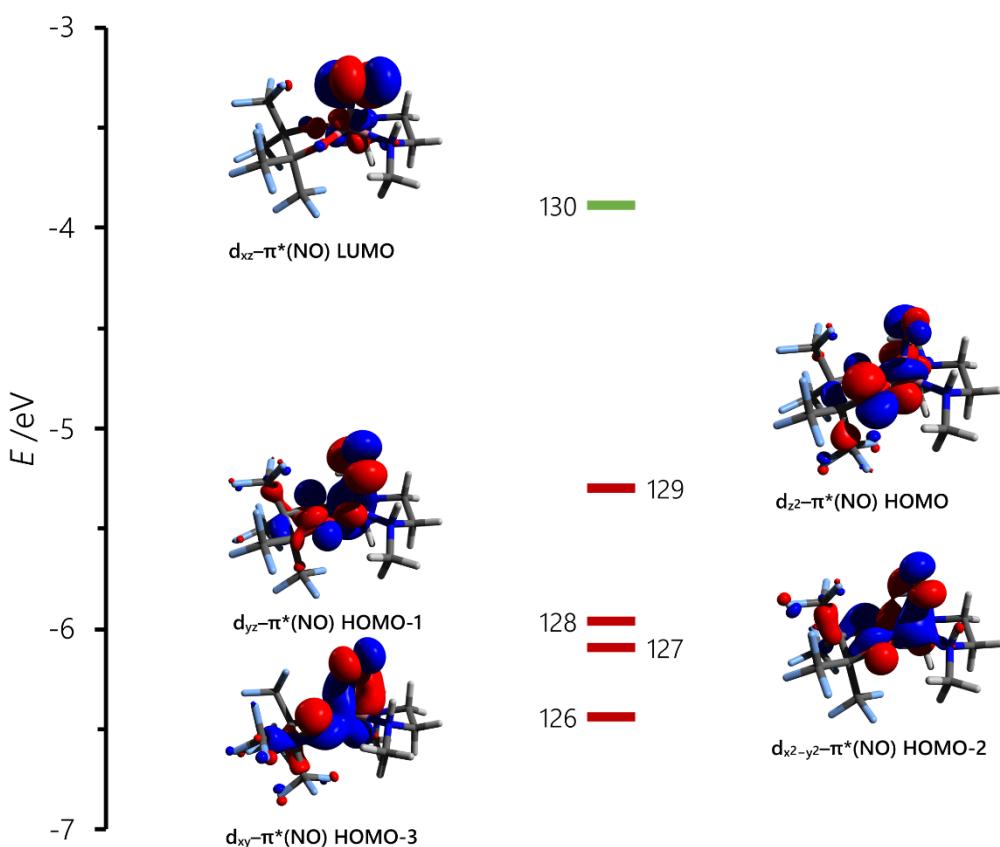
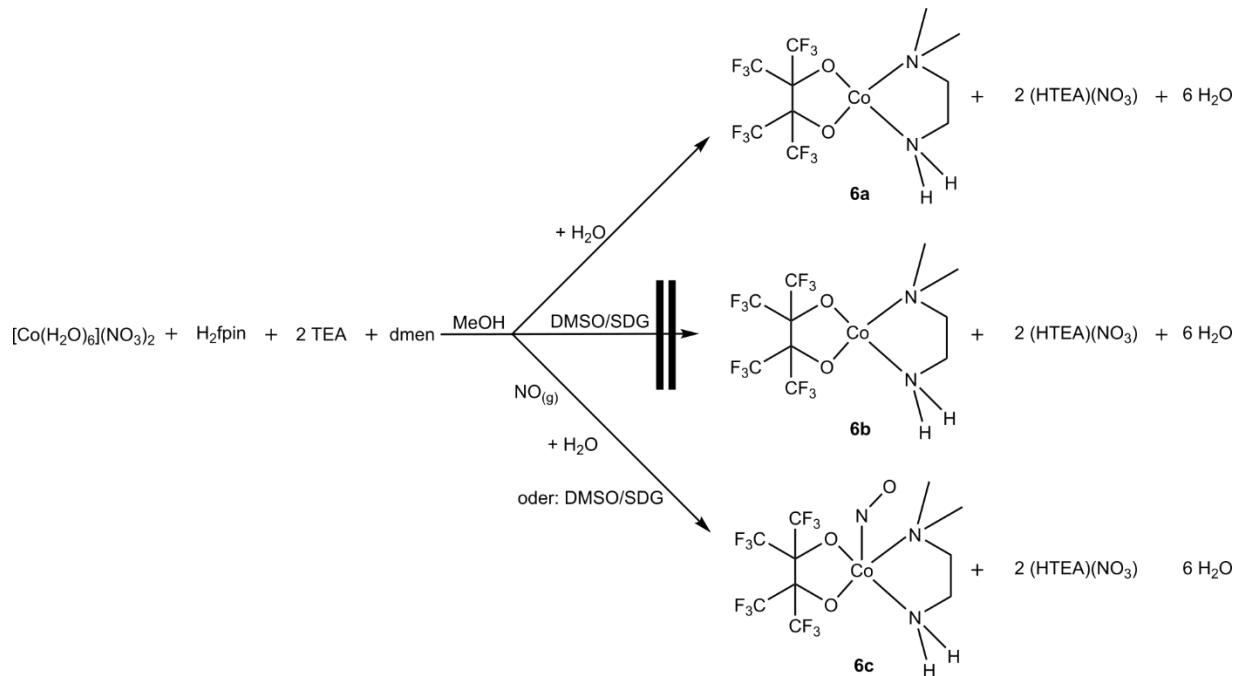


Diagramm 2-17: Grenzorbitale der Verbindung 5c. Die Berechnung erfolgte mit der Funktional-Basisatzkombination bp86/def2-TZVP unter D3BJ-Dispersionskorrektur. In rot: doppelt besetzte Orbitale, in grün: LUMO.

Ergebnisse

2.3.4 Darstellung und Verhalten von [Co(fpin)(dmen)] und [Co(fpin)(dmen)(NO)] 6a und 6c

In der Versuchsreihe mit N,N-Dimethylethylendiamin als N,N-Donorliganden eine lösungsmittelhaltige Variante von 6a sowie die NO-Spezies 6c in fester Form nach folgendem Schema isolieren.



Reaktionsschema 2-9: Evaluierte Reaktionspfade für die Gewinnung von 6a, 6b und 6c.

Für die Darstellung wurden schrittweise stöchiometrische Mengen von Stammlösungen der Komponenten zusammengegeben. Anschließend erfolgte wahlweise die Zugabe von Wasser zur Ausfällung oder ein Verfahren zur Kristallisation. Ausgehend von der rosafarbenen methanolischen $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung wurde zunächst bei Zugabe der $\text{fpin}/2\text{HNEt}_3$ -Stammlösung die himbeerfarbene Lösung von 11 erhalten. Die Zugabe der dmen-Lösung bewirkte eine Farbänderung hin zu einem blutorangen Farbton, was die Bildung einer neuen Komplexspezies in Lösung bestätigte. Die Reaktionslösungen vor der Applikation von NO-Gas zeigten sich als wenig beständig an Luft. Auch nach der Zugabe von größeren Mengen Wasser zeigte sich keine Ausfällung eines festen Produkts. Jedoch bildeten sich an der Gefäßwand schon kurze Zeit später blutorange Kristallnadeln von 6a.

Bei der Applikation von NO-Gas nach dem Atmosphärentauschverfahren ergibt sich eine sofortige Dunkelfärbung der Lösung, wobei diese deutlich sichtbar von der Grenzfläche zwischen der Reaktionslösung und dem NO-Gasraum ausgeht. Die Farbe der Lösung zeigt sich als schwarzoliv. Der mit Wasser ausfällbare schwarzrötliche, feinkristalline Feststoff von 6c ist an Luft stabil und lässt sich in

Ergebnisse

Methanol leicht erneut lösen und wieder ausfällen, wobei die Ausbeute sinkt. Die Lösung ist an Luft über mehrere Stunden, unter Argonatmosphäre über Monate beständig. Größere Kristalle können innerhalb weniger Stunden mithilfe des DMSO/SDG-Verfahrens unter NO-Atmosphäre erhalten werden. Nach Entfernung der NO-Atmosphäre in derartigen Ansätzen, zum Beispiel nach Entnahme von Kristallen für weitere Untersuchungen, kann festgestellt werden, dass sich die schwarzen Kristalle von 6c entfärben. Zurückbleibendes Material kann nicht eindeutig identifiziert werden. Die Kristalle können ebenfalls nicht in geeigneter Weise röntgenographisch analysiert werden.

Engt man die schwarzoliven Lösungen rasch im Vakuum ein, lassen sich auch so Kristalle der Verbindung 6c erhalten, wobei eine längere Lagerung über mehrere Tage oder ein Öffnen des Gefäßes zur Entnahme von suspendierten Kristallen eine teilweise Entfärbung des Kristallmaterials zur Folge hat. Für die Analysierbarkeit des Materials gilt Gleiches wie oben.

Die elementaranalytische Untersuchung (siehe 5.8.23, S.340 bzw. 5.8.24, S.341) ergibt für die Kristalle von 6a die Zusammensetzung $\text{CoC}_{10}\text{H}_{12}\text{F}_{12}\text{N}_2\text{O}_2 \cdot 4.35 \text{ MeOH}$, für 6c $\text{CoC}_{10}\text{H}_{12}\text{F}_{12}\text{N}_3\text{O}_3$. Die Ausbeuten betragen für 6c knapp 70%.

Wird auf die Kristalle von 6a NO-Gas appliziert, so färben sich diese oberflächlich sofort dunkel. Lässt man diese über Nacht und NO-Atmosphäre, färbt sich die gesamte Substanz schwarzbraun. Elementaranalytisch lässt sich eine teilweise Umwandlung zu 6c vermuten (siehe 5.8.26, S.343.)

Die erhobenen Daten, inklusive der in 2.3.4.4 , S.231 beschriebenen Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse bestätigen, dass folgende, neuartigen Verbindung nach der oben angegebenen Weise dargestellt werden kann:

Verbindung 6c: N,N-Dimethylethylendiaminnitrosylperfluorpinakolatcobalt,
[Co(fpin)(dmen)(NO)]

Mithilfe der DCM-Methode konnten keine besseren Ergebnisse erzielt werden. Die Ausbeute und die Reinheit des Produkts sinken drastisch. Dennoch kann beobachtet werden, dass sich 6c grundsätzlich in DCM lösen lässt. Wird anstelle von TEA die Base $(\text{BnNMe}_3)(\text{OMe})$ und anstelle des Cobalt(II)-nitrat-Hexahydrats das Cobalt(II)-triflat oder -sulfat-Hexahydrat oder das Perchlorat-Salz verwendet, ergeben sich analoge Beobachtungen.

Ergebnisse

2.3.4.1 UV-Vis- und IR-spektroskopische Untersuchen an den Komplexspezies mit dmen als Ligand

UV-Vis- und IR-Spektroskopie an den dmen-Spezies in Lösung: Abbildung 2—165, S.225 zeigt eine Zusammenstellung für die Absorptionsbereiche der Lösung von 11, einer Lösung von 6a, sowie die Spektren nach Zugabe der dmen-Ligandlösung und daraufhin erfolgter NO-Applikation.

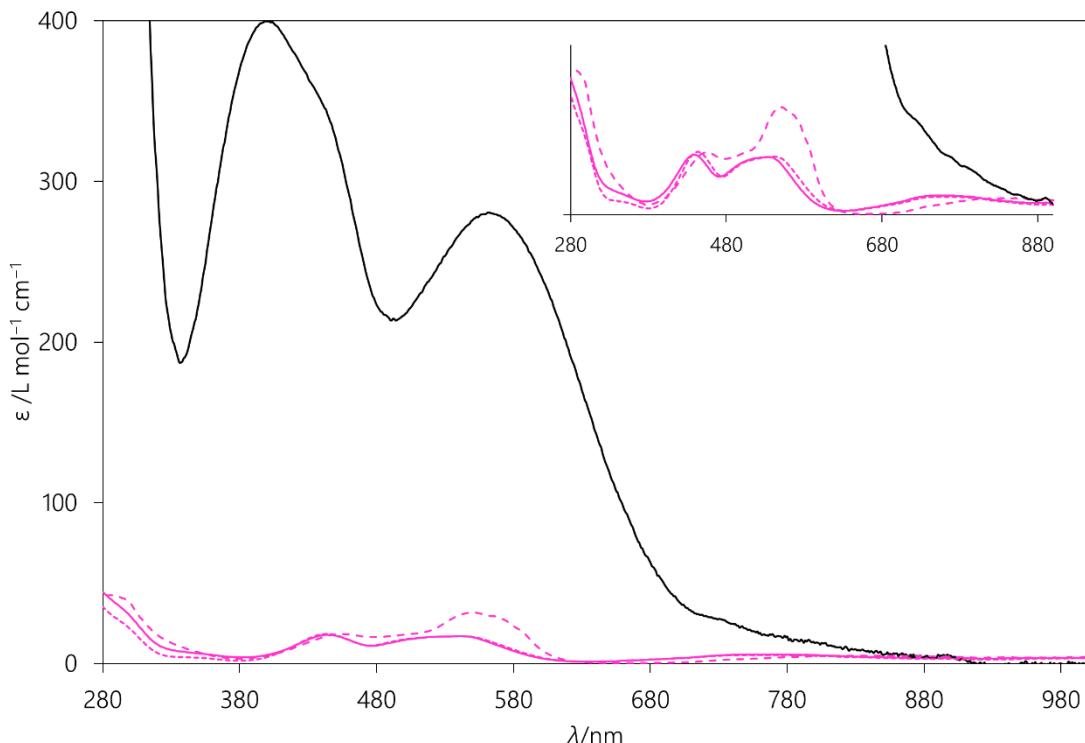


Abbildung 2—165: Lösungs-UV-Vis-Spektren des Monoperfluoropinakolatocobalt(II) (---), so- wie nach Zugabe von dmen-Lösung (—) und anschließender Applikation von NO-Gas (—). Zu- dem ist das Spektrum der Lösung von 5a dargestellt (----). Die Aufnahme der Spektren er- folgte unter Inertbedingungen. Inset: vergrößerter Ausschnitt desselben Spektrums.

Bei der Zugabe des dmen-Liganden ergibt sich eine nur marginale Veränderung des Absorptionsverlaufs im Vergleich zu 5a. Da beide Graphen mehrere isosbestische Punkte aufweisen, besteht auch die Möglichkeit, dass sowohl 11 als auch 6a in Lösung vorliegen und in einem Gleichgewicht stehen. Es zeigt sich eine sehr breite Bande im Bereich zwischen 630 nm und 880 nm, die bei etwa 680 nm und bei etwa 800 nm eine Schulter aufweist und ein schwach ausgeprägtes Maximum bei etwa 750 nm zeigt. Daneben ist eine breite Bande mit einem Maximum bei 541 nm, an die bei etwa 508 nm eine Schulter anschließt, zu erkennen. Im sichtbaren Bereich kann eine weitere Bande mit einem Maximum bei 443 nm ausgemacht werden. Im UV-Bereich zeigen sich zwei Schultern, eine bei 350 nm sowie im letzten aufsteigenden Teil bei etwa 300 nm, beide sind jedoch nicht so

Ergebnisse

ausgeprägt wie bei 5a. Insgesamt zeigt der Vergleich mit der Lösung von 5a, dass eine starke Analogie zwischen den in Lösung vorkommenden Spezies vorherrscht. Fortan wird deshalb von der Spezies 6a als der Lösungsspezies gesprochen, die in guter Näherung der Lösungsspezies 5a und diese, wie bereits festgestellt, zu 4a analog sein sollte.

Wird nun NO-Gas auf die Lösung gegeben, so kommt es in der Folge zu einer Steigerung des Extinktionskoeffizienten sowohl im UV-Bereich als auch im gesamten sichtbaren Spektralbereich. Die Werte des molaren Extinktionskoeffizienten von vormals um die $20 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ steigern sich auf Werte zwischen 200 und $400 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Hierüber kann die starke dunkle Farbe der Lösung begründet werden. Die grünolive Färbung der Lösung wird mittels der starken Absorption im orangefarbenen Spektralbereich mit einem Maximum bei 562 nm erklärbar. Insgesamt erscheint das Bandenmuster der Nitrosylspezies im sichtbaren Bereich als sehr übersichtlich. So finden sich neben der schon genannten, breiten Absorptionsbande noch eine weitere intensive Bande mit einem Maximum bei 400 nm , wobei diese noch eine deutlich erkennbare Schulter bei 443 nm aufweist. Im UV-Bereich ergeben sich sehr hohe Werte für den Extinktionskoeffizienten. Dort darf wie bei allen Nitrosylspezies von 1c bis 5c von starken CT-Übergängen ausgegangen werden. Im Vergleich zu diesen zeigen sich auch die Werte für den Extinktionskoeffizienten von um die $400 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ als ein Kennzeichen dieses Komplextyps. Am roten Ende des Spektralbereichs und darüber hinaus finden sich nochmals zwei Schultern bei 735 nm sowie etwa 800 nm .

In-situ-IR-Spektroskopie mittels React-IR-Technik: In einem Differenzspektrum, bei dem die Daten um die Schwingungsbanden der vor NO-Applikation vorhandenen Lösung korrigiert wurden, lassen sich die Effekte der NO-Koordination verfolgen (siehe Abbildung 2—166, S.227). Vor allem die neu hinzugekommene, breite und leicht strukturierte Bande bei 1670 cm^{-1} ist im Vergleich mit Literaturdaten ein klarer Hinweis für die Bildung mindestens einer $\{\text{CoNO}\}^8$ -Spezies. Die Bande bei 1886 cm^{-1} korreliert sowohl mit dem Einsetzen der NO-Applikation als auch mit der Bildung der Nitrosyl-Bande und wird als freies, sich in Lösung befindliches NO gedeutet. Die Änderung im Bandenblock zwischen 1300 cm^{-1} und 900 cm^{-1} betreffen die Schwingungszustände im fpin-Liganden. Da es sich im Fingerprintbereich um Gerüstschwingungen des gesamten Molekülteils handelt, darf gefolgert werden, dass sich die Koordinationssphäre durch die Bindung des NO-Liganden verändert. Interessanterweise verschwindet die Bande bei etwa 850 cm^{-1} ohne, dass eine ähnlich scharfe Banden in der Nähe gebildet werden würde. Zudem entsteht bei 983 cm^{-1} eine neue Absorptionsbande. Betrachtet man die zeitliche Entwicklung der Banden bei 1670 cm^{-1} und 1886 cm^{-1} , wie in

Ergebnisse

Abbildung 2—167, S.227 zu sehen, so ergibt sich für beide Banden nach einer Zeit von ungefähr 2.5 Minuten eine Sättigung. Des Weiteren erscheint bemerkenswert, dass die Lösung auch nach Entfernen der NO-Atmosphäre lange Zeit, wobei hier von Stunden zu sprechen ist, keine spektroskopischen Änderungen erfährt und auch die Bande für in Lösung befindliches NO bei der Überleitung von Argon oder Luft beständig bleibt.

Zusammenfassend lässt sich mithilfe der *in-situ*-IR-Spektroskopie die rasche Bildung vermutlich mehrerer $\{\text{CoNO}\}^8$ -Spezies in Lösung nachweisen, die im Gleichgewicht untereinander zu stehen scheinen. Das ersatzlose Verschwinden von Banden sowie die Neubildung dieser im zeitlichen Verlauf deutet auf ausgeprägte strukturelle Änderungen bei der Nitrosylkomplexbildung hin.

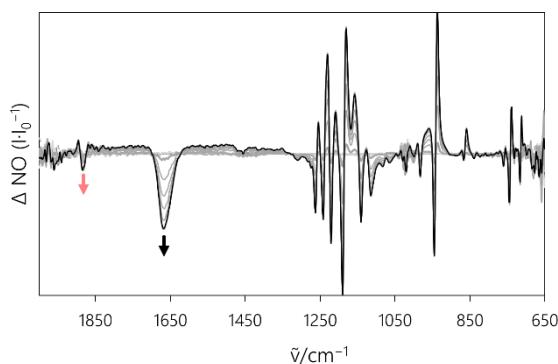


Abbildung 2—166: Differenz-IR-Spektren der methanolischen Reaktionslösung aus Cobalt(II)-nitrat-Hexahydrat, fpin/2HTEA und dmen im Verhältnis 1:1:1 nach NO-Applikation im zeitlichen Verlauf. $c(\text{Co}^{2+}) = 0.033 \text{ M}$. Die Aufnahme der Spektren erfolgte bei Raumtemperatur unter NO-Atmosphäre.

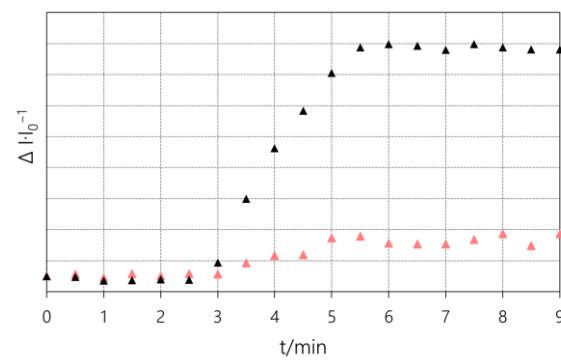


Abbildung 2—167: Veränderung der Absorption nach der Applikation von NO-Gas auf die methanolische Reaktionslösung aus Cobalt(II)-nitrat-Hexahydrat, fpin/2HTEA und dmmen im Verhältnis 1:1:1.

Ergebnisse

2.3.4.2 UV-Vis- und IR-Spektroskopie an den dmen-Spezies an den Festkörpern

UV-Vis-Spektroskopie an den dmen-Spezies im Festkörper: Betrachtet man die Festkörper-UV-Vis-Spektren von 6a und 6c (siehe Abbildung 2—168, S.228), so kann vermutet werden, dass es sich auch im Festkörper um den in Lösung befindliche analoge Spezies handelt.

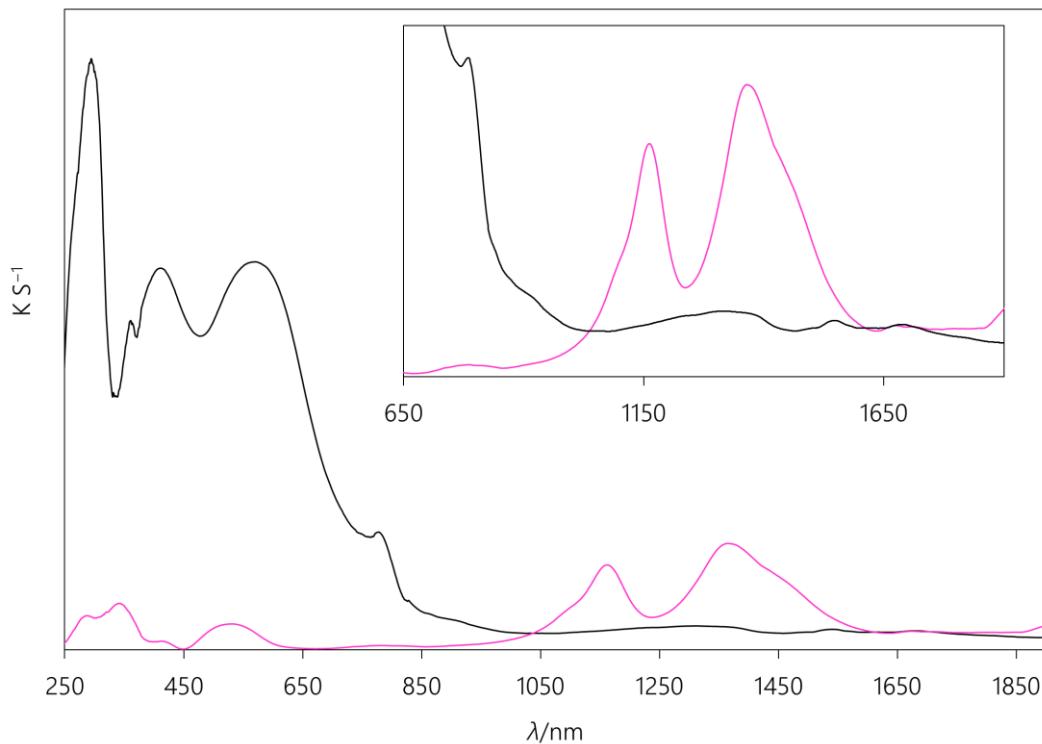


Abbildung 2—168: Festkörper-UV-Vis-Spektrum der Verbindung 6c (–) und des Kristallmaterials von 6a (—). Inset: vergrößerter Ausschnitt desselben Spektrums. Die Proben wurden jeweils mit Bariumsulfat als Trägersubstanz präpariert. Die Aufnahme der Spektren erfolgte bei Raumtemperatur an Luft.

Die Banden im UV-Bereich können im Festkörperspektrum wesentlich besser aufgelöst werden. So lassen sich mehrere gut abgrenzbare Absorptionsbanden erkennen. So zeigt der Graph von 6c seine höchste Absorption bei 295 nm, die an der aufsteigenden Flanke noch eine Schulter zeigt. Darauf folgt eine schmale Bande bei 361 nm und im aufsteigenden Teil der nächsten Bande mit dem Maximum bei 413 nm eine schwer zu definierende Schulter. Letztere und die nachfolgende Bande bei 570 nm weisen im Vergleich zum Lösungsspektrum eine veränderte Intensitätsverteilung auf und beide Banden haben in etwa dieselbe Intensität. Diese liegt möglicherweise daran, dass in Lösung die Banden bei 361 nm und 413 nm im Lösungsmittel zu einer Bande überlagern. Der rote Rand des Spektralbereichs sowie der nahe Infrarotbereich zeigen ebenfalls ausgeprägte Banden und Schultern. Dort findet sich zunächst eine eher schmale Bande bei 779 nm gefolgt von einer

Ergebnisse

Banden bei 830 nm, 870 nm und 920 nm. Daran schließen mehrere geschulterte Banden von 1050 nm bis 1850 nm an. Insgesamt stellt der letzte Aspekt eine Ähnlichkeit zu 5c und einen Unterschied zu 1c bis 4c dar. Dort zeigt sich der NIR-Bereich stets Absorptionsbandenärmer.

IR-Spektroskopie an den dmen-Spezies im Festkörper: Durch Zugabe von Wasser in eine mit NO applizierten Reaktionslösung von 6a gelingt die Isolierung von 6c als schwarzoliver, kristalliner Feststoff. Abbildung 2—169, S.229 bietet eine Zusammenschau mehrerer relevanter IR-Spektren.

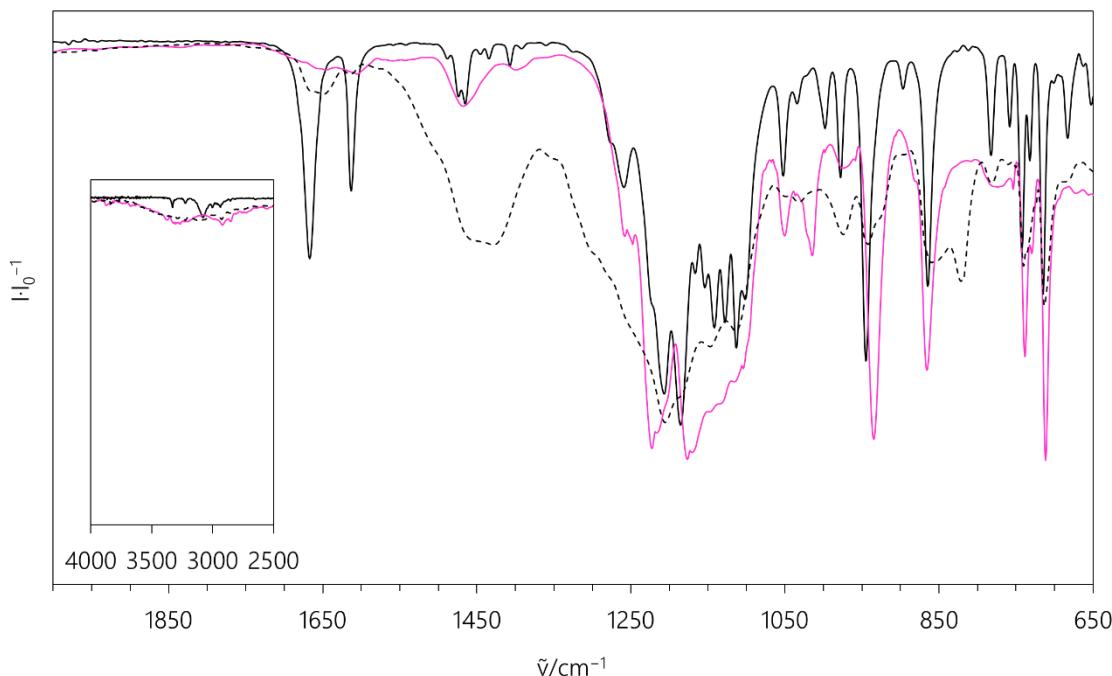


Abbildung 2—169: Festkörper-IR-Spektrum des mit Wasser ausgefällten Produkts 6c (—) sowie des Kristallmaterials von 6a. (■) und des Produkts der NO-Applikation auf 6a (---). Die Aufnahme der Spektren erfolgte bei Raumtemperatur an Luft.

Bez.	$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$:
6a	712(s) 739(m) 754(w) 777(w) 866(m) 934(s) 975(vw) 1014(w) 1050(w) 1133(m) 1176(s) 1223(s) 1250(w) 1401(vw) 1468(vw) 1605(vw) 1652(vw) 2142(vw) 2220(vw) 2363(vw) 2548(vw) 2752(vw) 2854(vw) 2918(vw) 3203(vw) 3267(vw) 3327(vw) 3380(vw) 3672(vw) 3873(vw)
6c	683(vw) 715(w) 732(vw) 742(w) 758(vw) 782(vw) 865(w) 897(vw) 945(m) 978(w) 998(vw) 1052(w) 1113(m) 1128(m) 1142(m) 1154(w) 1185(m) 1207(m) 1259(w) 1407(vw) 1433(vw) 1465(vw) 1613(w) 1667(w) 2935(vw) 3002(vw) 3079(vw) 3224(vw) 3329(vw)
6a+NO	686(w) 714(w) 741(w) 782(w) 822(w) 859(w) 942(w) 974(w) 1032(w) 1045(w) 1114(m) 1147(m) 1205(m) 1429(w) 1458(w) 1613(vw) 1649(vw) 1665(vw) 2187(vw) 2854(vw) 2928(vw) 3223(vw) 3288(vw) 3323(vw) 3834(vw)

Die NO-Valenzschwingung kann in diesem Spektrum als an der Basis etwas zu höheren Wellenzahlen verbreiterte, aber deutliche Bande bei 1667 cm^{-1} erkannt werden. Damit beläuft sich die Verschiebung der Bandenposition im Vergleich zur Lösung auf nur etwa 3 cm^{-1} bzw. hin zu

Ergebnisse

niedrigeren Wellenzahlen. Angemerkt werden sollte, dass keine weiteren Nebenbanden in diesem Bereich auftreten. Des Weiteren findet sich nun eine scharfe und intensive Bande bei 1613 cm^{-1} , die in keinem der anderen Spektren zu beobachten war und somit ein Kennzeichen der Verbindung im Festkörper darstellt. Wie beschrieben ist der Feststoff auch an Luft sehr stabil und zeigt auch mehrere Monate nach der Darstellung ein identisches Spektrum. Die Bande bei 1886 cm^{-1} aus der Lösung ist nicht nachweisbar. Im Inset ist im Speziellen noch der Bandenbereich um 3000 cm^{-1} dargestellt, um den N-H- und C-H-Schwingungen des dmen-Liganden Rechnung zu tragen. Diese können deutlich erkannt werden. Zudem lässt sich durch Einleitung auf den Feststoff von 6a ebenfalls eine Bandenbildung im Nitrosylbereich feststellen.

2.3.4.3 Evans-NMR-Spektroskopie an Lösungen von Präcursor- und NO-Spezies

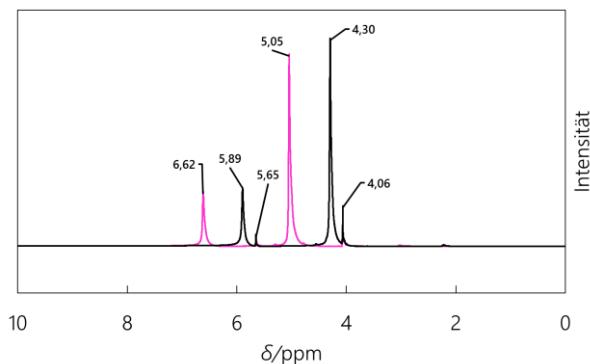


Abbildung 2—170: ^1H -NMR-Spektrum eines Evans-Experiments an methanolischen Lösungen von 6a (pink) und 6c (schwarz).

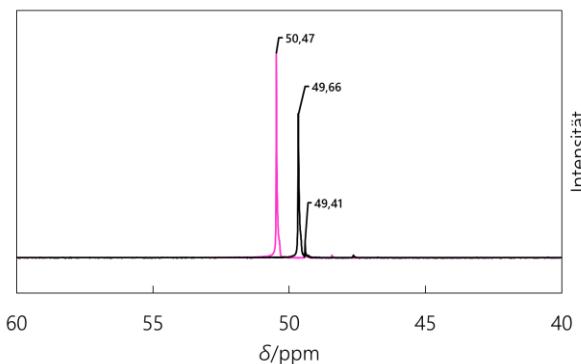


Abbildung 2—171: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum eines Evans-Experiments an methanolischen Lösungen von 6a (pink) und 6c (schwarz).

Die Abbildung 2—170 sowie Abbildung 2—171, beide S.230, zeigen die aufgenommenen Spektren der Evans-Experimente für die Lösungen von 6a vor und nach der Applikation von NO-Gas. Zusammenfassend sind Mess- und Rechendaten in Tabelle 2-53, S.231, zusammengetragen. Das effektive magnetische Moment der Lösung nach Zugabe des dmen-Liganden ändert sich im Vergleich zur Vorgängerlösung (Lösung von 11) deutlich. Die Breite der betreffenden Signale wird deutlich geringer, was darauf schließen lässt, dass die Beteiligung des Lösungsmittels an der direkten Koordinationssphäre abnimmt. So wird für eine Lösung von 6a ein mittleres effektives magnetisches Moment von $4.19\text{ }\mu_{\text{B}}$ berechnet. Nach der NO-Applikation erhält man, trotz des vermuteten Singulett-Zustands der NO-Spezies eine deutliche chemische Verschiebung des Lösungsmittelsignals. Insofern kann in Lösung von einem Nebeneinander zwischen Spezies unterschiedlichen Spins

Ergebnisse

ausgegangen werden. Vermutet man ein Gleichgewicht zwischen einem vermuteten 6a und 6c in Lösung, so kann mithilfe der Gleichung aus 5.5 S.316f. ein mittlerer Anteil an 6a bzw. 6b von knapp 24% berechnet werden.

Tabelle 2-53: Daten zur Bestimmung des effektiven magnetischen Moments mittels der Evans-Methode für methanolische Lösungen von 6a vor und nach der NO-Applikation. MW = Mittelwert.

<u>6a</u>	T/K	$\Delta\delta(\text{CH}_3)$	$\Delta\delta(\text{OH})$	MW($\Delta\delta$)	$\mu_{\text{eff}}/\mu_{\text{B}}$	^a MW(μ_{eff})/ μ_{B}
¹ H	296.25	1.01	0.97	0.99	4.12	4.19
¹³ C{ ¹ H}	297.85	1.06	-	-	4.27	
<u>6c</u>					<i>6a in 6c/%</i>	<i>MW/%</i>
¹ H	294.95	0.24	0.24	0.25	24.32	23.90
¹³ C{ ¹ H}	297.25	0.27	-	-	23.58	

^a Das effektive magnetische Moment wurde über die in 5.5 , S.316ff. beschriebene Methode bestimmt.

2.3.4.4 Ergebnisse der Kristallisationsversuche für die Komplexspezies

Kristallisationsversuche zur NO-Vorläuferverbindung [Co(fpin)(dmen)(LM)], 6b: Weder durch das DMSO/SDG-Verfahren noch mittels des vorsichtigen Einengens einer Lösung von 6a lassen sich Kristalle einer ähnlich 1b–3b gearteten Verbindung gewinnen. Mit TEA als Base können lediglich Kristalle der Verbindung (HTEA)₂[Co(fpin)₂] gewonnen werden. Die Struktur der Verbindung kann durch eine stetig gleiche, starke Fehlordnung trotz guter Kristallqualität nicht ermittelt werden. Der Wechsel der Eduktsalze und der eingesetzten Base (TEA bzw. (BnNMe₃)(OMe)) erbringen ebenfalls keine Kristalle einer heteroleptischen [Co(fpin)(dmen)]-Spezies. Gibt man jedoch zur Lösung von 6a ca 10 mL entgastes Wasser hinzu, so entstehen nach kurzer Zeit blutorange Kristalle. Die Daten der Röntgenstrukturanalyse lassen eine definitive Strukturlösung jedoch nicht zu, da in der Struktur starke Fehlordnungen auftreten.

Kristallisations und Strukturanalyse der Verbindung [Co(fpin)(dmen)(NO)], 6c: Die rotbraunen Blöcke der Verbindung 6c kristallisieren im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe *P2₁/c*. Detalliertere Informationen zu Messparametern und zur Strukturlösung sind dem kristallographischen Anhang 6.2 , S.376ff, zu entnehmen. Die Abbildung 2—172, S.232, zeigt die Molekülstruktur des Komplexmoleküls. In Tabelle 2-54, S.232, finden sich ausgewählte Strukturparameter des Moleküls.

Ergebnisse

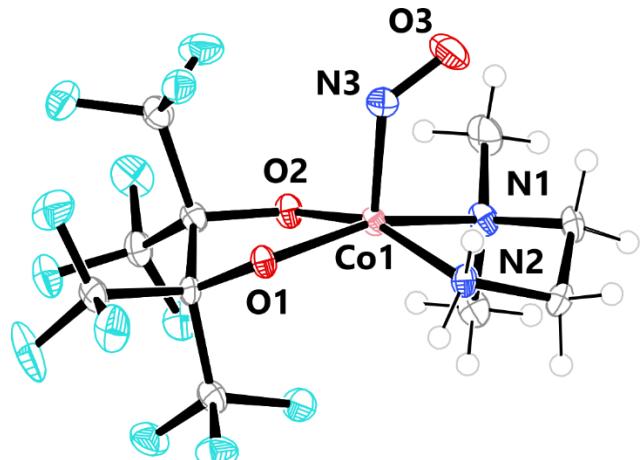


Abbildung 2—172: Molekülstruktur der Verbindung 6c. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren Rauminhalte mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tabelle 2-54: Ausgewählte Strukturparameter der Verbindung 6c.

Parameter	Wert
$d(\text{Co}-\text{O}1)$	192.1(2) pm
$d(\text{Co}-\text{O}2)$	186.2(3) pm
$d(\text{Co}-\text{N}1)$	198.4(3) pm
$d(\text{Co}-\text{N}2)$	196.2(3) pm
$d(\text{Co}-\text{N}3)$	180.0(3) pm
$d(\text{N}3-\text{O}3)$	116.4(4) pm
$\angle(\text{O}1-\text{Co}1-\text{O}2)$	85.5(1)°
$\angle(\text{N}1-\text{Co}1-\text{N}2)$	85.9(1)°
$\angle(\text{O}2-\text{Co}1-\text{N}1)$	89.6(1)°
$\angle(\text{O}1-\text{Co}1-\text{N}2)$	92.8(1)°
$\angle(\text{Co}1-\text{N}3-\text{O}3)$	126.6(3)°
CShM (<i>SPY-5</i>)	0.651
CShM (<i>TBPY-5</i>)	5.510

Betrachtet man die Packung der Moleküle in der Elementarzelle (siehe Abbildung 2—173, S.232 bzw. Zellplot in Abbildung 6—11, S.368) mit Blickrichtung entlang [010], so lassen sich die vier Formeleinheiten pro Elementarzelle erkennen.

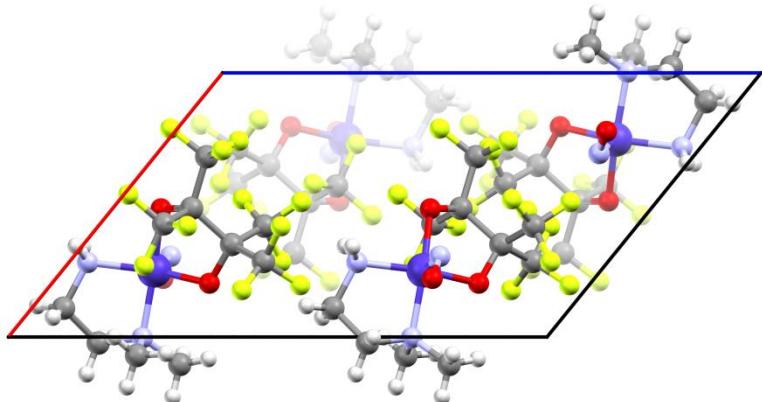


Abbildung 2—173: Erweiterte Elementarzelle der Verbindung 6c mit Blickrichtung entlang [010]. Die blaue Achse stellt c dar, die rote Achse a.

Reduziert man die Darstellung auf das Koordinationsgerüst, so können in gleicher Blickrichtung, sowie in Blickrichtung entlang [001] einschlägige Symmetrieelemente erkannt werden (siehe Abbildung 2—174, S.233). Dabei handelt es sich einmal um zweizählige Schraubenachsen entlang [010] mit denen die jeweils vorne und hinten in der Blickrichtung befindlichen Moleküle ineinander überführbar sind. In Blickrichtung entlang [001] (siehe Abbildung 2—175, S.233) kann erkannt werden, dass sich die vorderen Moleküle durch Gleitspiegeloperationen ineinander überführen lassen, die senkret zur

Ergebnisse

b-Achse sind. Die Verbindung weist chiralen Charakter auf. Die über die Schraubenachsen-Operation verbundenen Moleküle sind also identisch, die über die Gleitspiegel-Operation verbundenen Moleküle können jedoch nicht über Drehung ineinander überführt werden und bilden Enantiomere. Es handelt sich also grundsätzlich um eine racemische Verbindung.

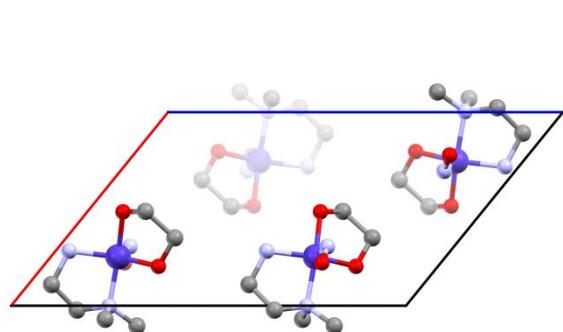


Abbildung 2—174: Reduzierte Elementarzelle in Kristallen der Verbindung 6c mit Blickrichtung entlang [010]. Die blaue Achse stellt c dar, die rote Achse repräsentiert a.

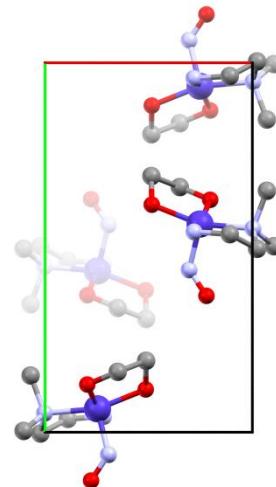


Abbildung 2—175: Reduzierte Elementarzelle in Kristallen der Verbindung 6c mit Blickrichtung entlang [001]. Die rote Achse stellt a dar, die grüne Achse repräsentiert b.

Betrachtet man eine um Nachbarmoleküle erweiterte Elementarzelle mit Blickrichtung entlang [010] (siehe Abbildung 2—176, S.234), so kann ein stabilisierendes Strukturmotiv erkannt werden. Je zwei Komplexmoleküle bilden ein enges Wasserstoffbrückenmuster miteinander aus (nochmal verdeutlicht in Abbildung 2—177, S.234). Zusammengehalten wird die Struktur durch kurze, nicht-klassische Wasserstoffbrücken zwischen H und F, die z.B. in Blickrichtung entlang [100] erkannt werden können (siehe Abbildung 2—178, S.234). Auch die Koordinationseinheit selbst weist intramolekular kurze Abstände zwischen O- und H-Atomen bzw. F- und H-Atomen auf, wie Abbildung 2—179, S.234, zeigt. Die Position des Nitrosyl-Sauerstoffatoms O3 erscheint dadurch ortsfest. Es wirkt, als ob die Brückenbindungswechselwirkung des Amin-H-Atoms an N2 die Position des NO-Liganden mit beeinflusst.

Ergebnisse

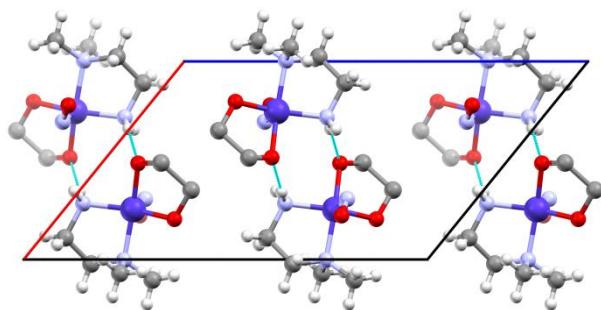


Abbildung 2—176: Erweiterte Elementarzelle aus Kristallen der Verbindung 6c mit auf das OCCO-Gerüst reduziertem fpin-Liganden und Blickrichtung entlang [010]. Die blaue Achse stellt c dar, die rote Achse repräsentiert a. Die türkisen Linien stellen kurze Kontakte zwischen O- und H-Atomen zweier Komplexmoleküle dar.

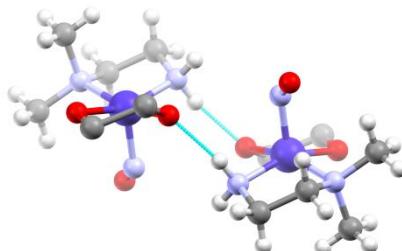


Abbildung 2—177: Darstellung der Wasserstoffbrückenbindungs-Wechselwirkungen zwischen zwei Komplexmolekülen in Kristallen der Verbindung 6c. Die türkisen Linien stellen kurze Kontakte zwischen O- und H-Atomen dar. Der H—O-Abstand beträgt 195.6 pm

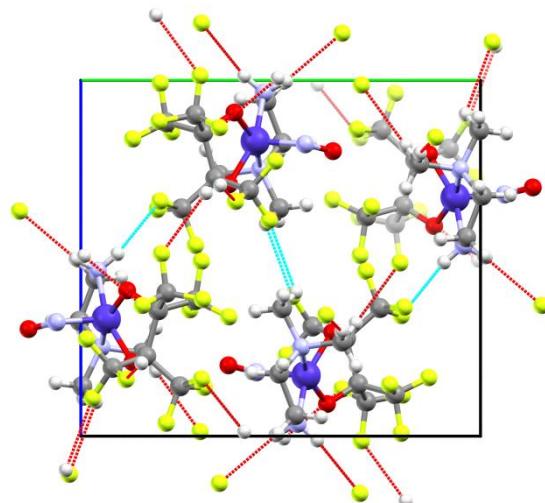


Abbildung 2—178: Erweiterte Elementarzelle aus Kristallen der Verbindung 6c mit Blickrichtung entlang [100]. Die türkisen Linien beschreiben kurze Abstände zwischen H und F innerhalb der Moleküle in der Elementarzelle, die roten Linien stellen kurzen H—F-Abstände zu Nachbarmolekülen dar.

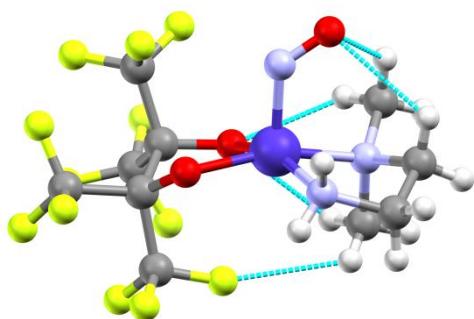


Abbildung 2—179: Darstellung eines Komplexmoleküls der Verbindung 6c. Die türkisen Linien stellen kurze Abstände zwischen O- und H-Atomen sowie F- und H-Atomen dar.

Ergebnisse

2.3.4.5 Pulverdiffraktometrische Untersuchung an 6c

Die Abbildung 2—180, S.235, zeigt das simulierte Beugungsdiagramm von 6c im Vergleich mit dem des mit Wasser ausgefällten Produkts. Dabei zeigt sich erstens, dass es sich bei dem ausgefällten Produkt um feinkristallines Material handelt. Das Beugungsdiagramm des Feststoffs weist nur wenig Rauschen auf, das von nicht kristallinem Material herrührt. Beim Vergleich mit dem simulierten Beugungsdiagramm zeigt sich eine sehr gute Übereinstimmung. Reflexpositionen und deren relative Intensitäten spiegeln die Simulation wider. Die Reflexe zeigen sich relativ zur Simulation linksverschoben. Ursächlich dafür ist die Tatsache, dass die Beugungsdiagramme bei Raumtemperatur aufgenommen wurden, die Kristallmessung jedoch bei entsprechend tiefen Temperaturen.

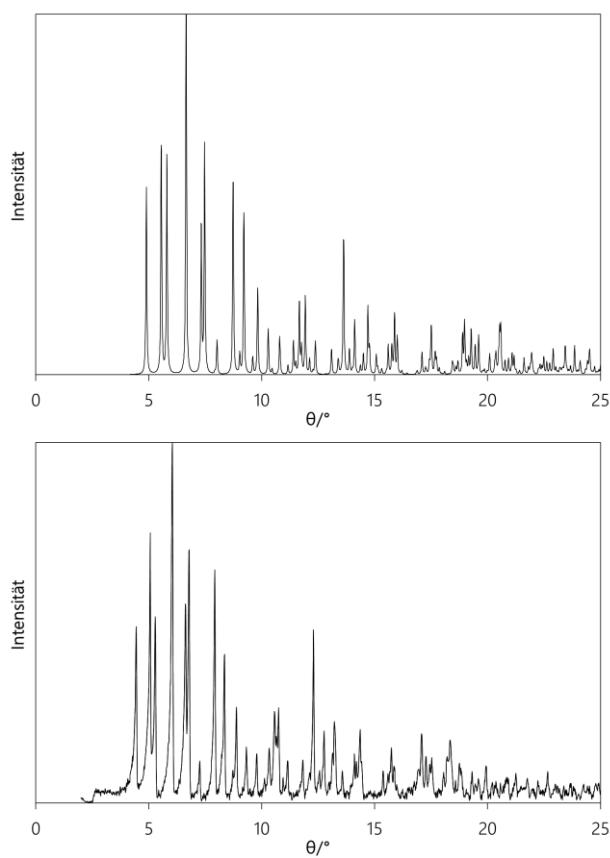


Abbildung 2—180: Vergleich der Beugungsdiagramme von 6c (oben, Simulation) und dem mit Wasser ausgefällten Produkt 6c.

2.3.4.6 Ergebnisse der DFT-Betrachtungen

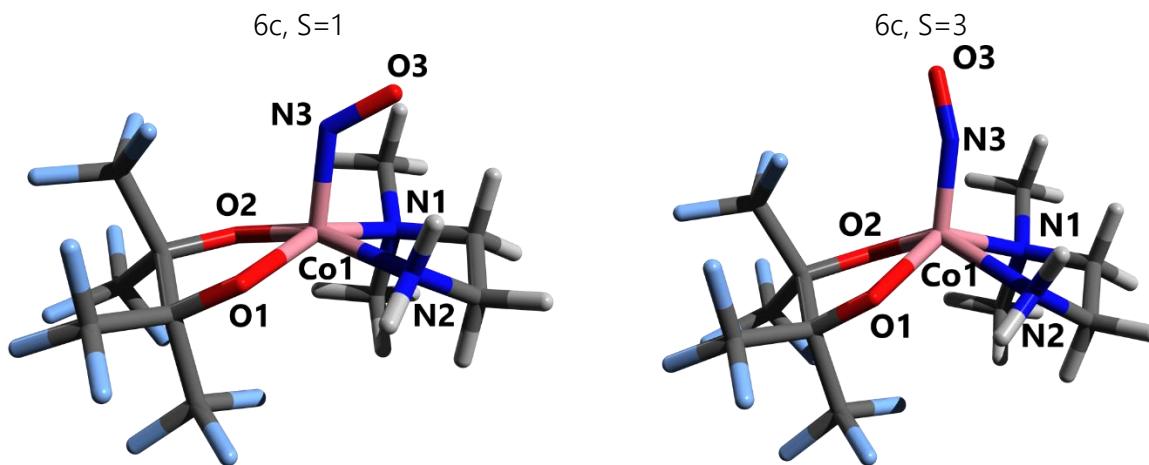


Abbildung 2—181: Optische Ausgabe der Ergebnisse der Strukturoptimierungen für die Verbindung 6c unter der Annahme unterschiedlicher Spinzustände.

Strukturoptimierung und Frequenzanalyse für 6c: In Abbildung 2—181, S.236, sind die Ergebnisse der Strukturoptimierungen ausgehend von den Kristallstrukturdaten für die Molekülstruktur von 6c dargestellt. Die Optimierung erfolgte einmal für den vermuteten Singulett-Zustand, einmal für einen denkbaren Triplet-Zustand. Die Tabelle 2-55, S.236 fasst ausgewählte berechnete Atomabstände und Bindungswinkel für die Molekülstruktur von 6c mit den Kristallstrukturdaten zusammen.

Tabelle 2-55: Ergebnisse der Strukturoptimierungsrechnung für die dmen-Spezies ausgehend von entsprechenden Kristallstrukturdaten. Funktional-Basisatzkombination bp86/def2-TZVP.

Parameter	vv737	6c	6c
	6c	S=1	S=3
d(Co—N3) /pm	180.0	175.02	167.64
d(Co—O1) /pm	192.1	186.46	192.51
d(Co—N1) /pm	198.4	202.17	225.00
d(Co—O2) /pm	186.6	185.48	189.53
d(Co—N2) /pm	196.2	197.23	217.39
d(N3—O3) /pm	116.4	119.62	116.80
∠(Co1-N3—O3) /°	126.62	125.99	158.089
CShM (SPY-5)	0.651	0.583	0.664
CShM (TBPY-5)	5.510	5.392	5.586
d((O1)C—C(O2)) /pm	161.0	162.2	165.4
̄(NO) /cm ⁻¹	1667	1608	1804

Dabei zeigt sich, dass der Atomabstand zwischen dem Cobalt-Zentralion und dem Stickstoffatom N3 des NO-Liganden für den erwarteten Singulett-Zustand als zu kurz berechnet wird. Die Co—N-Abstände zum dmen-Liganden werden etwas zu lang berechnet, die Co—O-Abstände zum fpin-

Ergebnisse

Liganden etwas zu kurz. Die NO-Valenzschwingungsfrequenz wird mit 1607 cm^{-1} um 59 cm^{-1} hin zu niedrigeren Wellenzahlen berechnet, wobei der Co1–N–O-Winkel sehr gut getroffen wird. Die C–C-Brücke des fpin-Liganden wird etwas zu lang berechnet. Insgesamt wird das Koordinationspolyeder einer quadratischen Pyramide in ähnlicher Weise wie in den Kristallstrukturdaten getroffen. Auch die Differenz zur trigonalen Bipyramide zeigt sich ähnlich.

Der Vergleich mit der Triplet-Variante zeigt deutliche strukturelle Unterschiede auf. Hier ist der Atomabstand zwischen dem Cobalt-Zentralion und den Stickstoffatomen des dmen-Liganden um über 20 pm verlängert. Der Co–O-Abstand folgt derselben Tendenz, wenn auch er mit etwa 0.4 pm und 3 pm verhältnismäßig geringer ausfällt. Dagegen zeigt sich der Co–N₃-Abstand und der N₃–O₃-Abstand etwas kürzer. Die Position des Cobalt-Zentralions verlagert sich etwas mehr in die Pyramidenmitte. Die OCCO-Brücke zeigt sich etwas verlängert. Die NO-Valenzschwingung findet sich für den Triplet-Fall bei 1804 cm^{-1} .

Winkel-Scans: Es wurden verschiedene Arten von Winkelscans an der Verbindung durchgeführt, um energetische Unterschiede zwischen unterschiedlichen Konformeren einordnen zu können. Abbildung 2—182, S.237, zeigt die Ergebnisse der Scanrechnung für ein Drehen des NO-Liganden oberhalb der gedachten Ebene der quadratischen Pyramide.

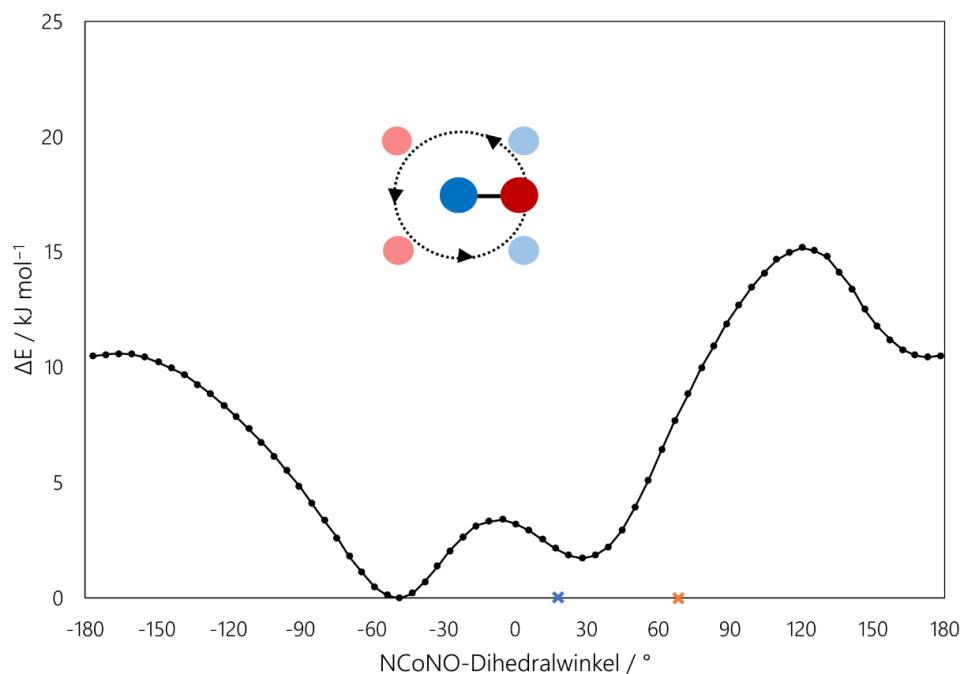


Abbildung 2—182: Berechnete Energieunterschiede zwischen unterschiedlichen Konformeren von 6c in Bezug zum NCoNO-Diederwinkel. Farbige Kreuze – In orange und blau Kristallstrukturdaten von 6c.

Ergebnisse

Das berechnete, globale Minimum bei -48.3° stimmt mit keinem der in der Kristallstruktur vorhandenen Konformervarianten für 6c überein (18.4° bzw. 68.4°), wobei diese Positionen als energetisch etwa $1.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ und $7.79 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ höher liegend berechnet werden. Zwei weitere lokale Minima bei 28.0° und 172.7° sind dem Graphen zu entnehmen, die einmal $2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ bzw. $10.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ höherliegend berechnet werden. Letzteres liegt näherungsweise im Bereich des Spielgelbildisomers von 6c (142.7°). In einem weiteren Scan wurde der Co–N–O–Neigungswinkel untersucht. Dabei zeigt sich das in Abbildung 2—183, S.238, dargestellte Ergebnis. Der berechnete Winkel von 126.0° am Minimum stimmt hier mit den Kristallstrukturdaten (126.6°) überein. Der Graph bildet eine Parabel. Aus energetischer Sicht wird der Winkelbereich zwischen 120° und 132° deutlich stabilisiert. Wird der Winkel spitzer oder stumpfer, so steigt die Energiedifferenz deutlich an.

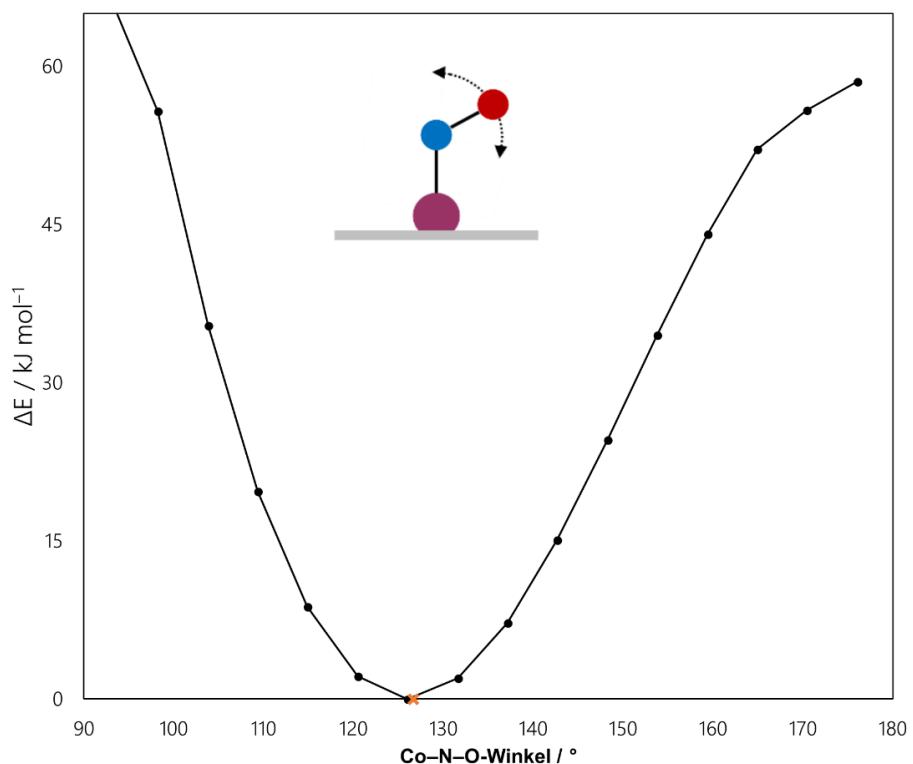


Abbildung 2—183: Berechnete Energieunterschiede zwischen unterschiedlichen Konformeren von 6c bezüglich des Co–N–O–Winkels. Farbiges Kreuz – In orange Kristallstrukturdaten von 6c.

Auch ein Konformeren-Wechsel zwischen SPY-5 und TBPY-5-Koordination wurde per Scan-Rechnung untersucht (siehe Abbildung 2—184, S.239). Das berechnete Minimum bei 3.28° liegt nahe am Wert aus den Kristalldaten. Dort findet sich der Winkel zu 2.37° , wobei der energetische Abstand auf lediglich etwa $0.05 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ kalkuliert wird. Der Graph zeigt einen eher breiten, eher parabelförmigen Verlauf, sodass gefolgert werden kann, dass der gescannte Diederwinkel einen eher geringen Beitrag zur energetischen Gesamtstabilisierung liefert.

Ergebnisse

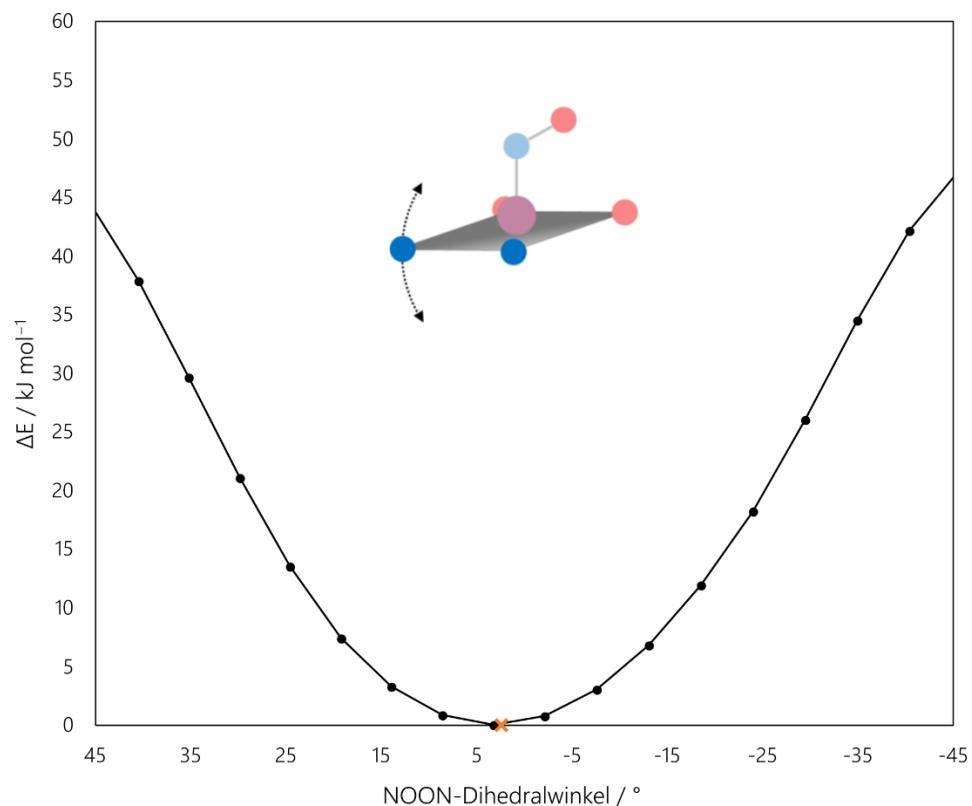


Abbildung 2—184: Berechnete Energieunterschiede zwischen unterschiedlichen Konformeren von 6c bezüglich des NOON-Diederwinkels. Farbiges Kreuz – In orange Kristallstrukturdaten von 6c.

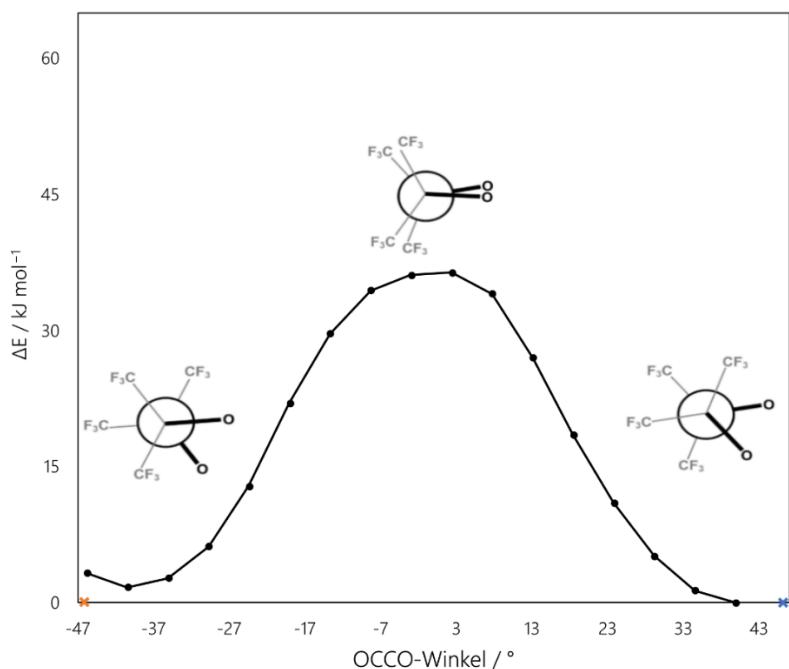


Abbildung 2—185: Berechnete Energieunterschiede zwischen verschiedenen Konformeren von 6c bezüglich des OCCO-Diederwinkels im fpin-Liganden. Farbige Kreuze – In orange und in blau Kristallstrukturdaten von 6c.

Ergebnisse

Die Konformationsanalyse über den OCCO-Diederwinkel der fpin-Brücke wurde ebenfalls durchgeführt (siehe Abbildung 2—185, S.239). Der berechnete Minimalwert liegt bei -39.83° , der Winkel beim Kristallmaterial von 6c kann dieser zu 46.15° respektive -46.15° bestimmt werden. Beide Werte liegen in Bereichen, die aus energetischer Sicht favorisiert werden sollten.

Grenzorbital-Schema: Das Grenzorbitaldiagramm in Diagramm 2-18, S.240 lässt erkennen, dass die Co–NO-Bindung als Mischung aus π - und σ -Bindungsanteilen interpretiert werden kann. Die Orbitalüberlappungen beim Orbital 122 zeigt deutlich die konstruktive Interferenz zwischen dem d_{xy} -Orbital des Cobalt-Atoms und einem $\pi^*(NO)$ -Orbital, wobei diese eher Cobalt-zentriert erscheint. Bei Orbital 123 liegt eine weitere analoge Interferenz vor. Die Orbitale 124 und 125 spiegeln die σ -Bindungsanteile zwischen dem d_{yz} - bzw. dem d_{z^2} -Orbital mit $\pi^*(NO)$ -Orbitalen wider. Beide Orbitale weisen zudem eine erhöhte Elektronendichte im Bereich der σ -Bindung zwischen den Kohlenstoffatomen der CC-Brücke im fpin-Liganden und antibindenden Charakter zwischen dessen Sauerstoffatomen und dem Cobalt-Atom auf.

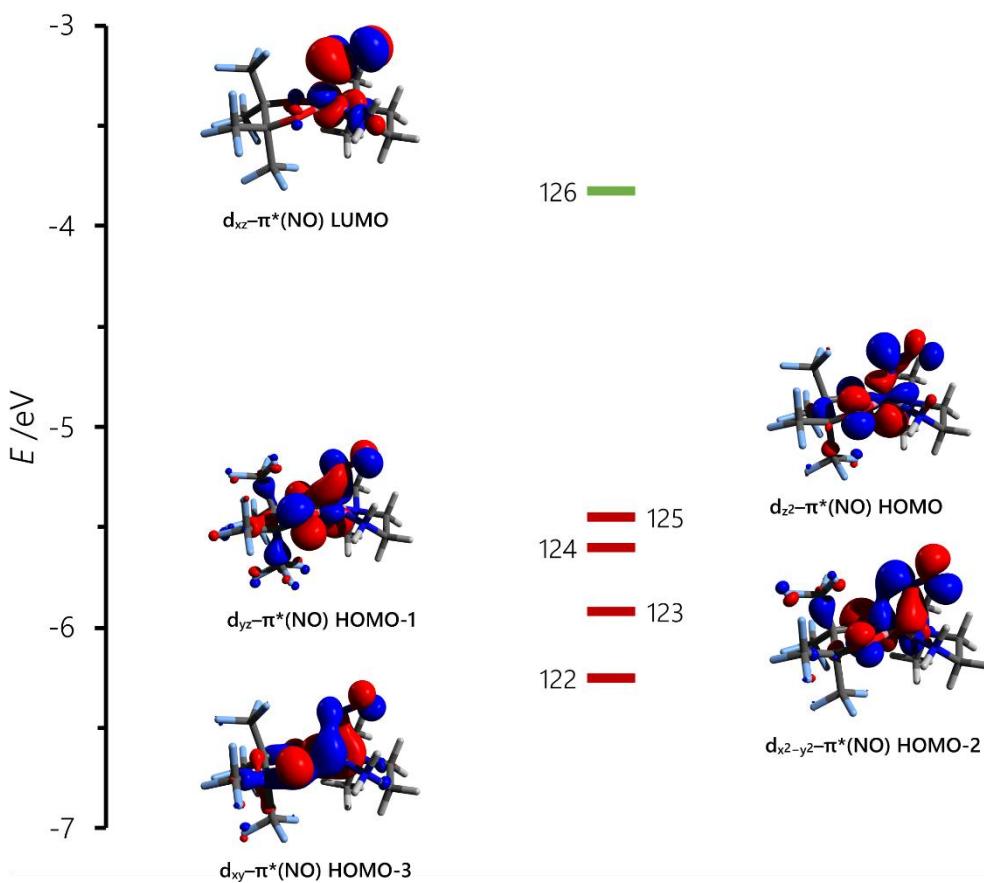
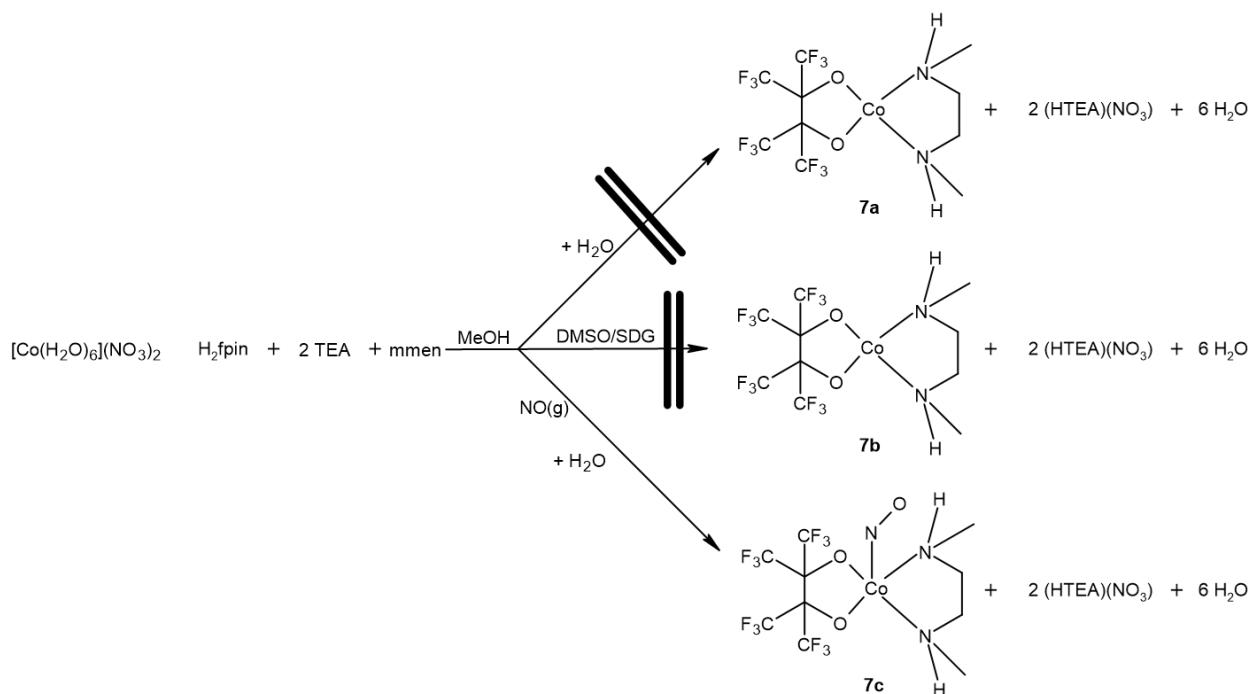


Diagramm 2-18: Grenzorbitale der Verbindung 6c. Die Berechnung erfolgte mit der Funktional-Basisatzkombination bp86/def2-TZVP unter D3BJ-Dispersionskorrektur. In rot: doppelt besetzte Orbitale, in grün: LUMO.

Ergebnisse

2.3.5 Darstellung und Verhalten [Co(fpin)(mmen)(NO)], 7c

In der Versuchsreihe mit N,N'-Dimethylethylendiamin als N,N-Donorliganden lässt sich kein lösungsmittelfreier und auch kein lösungsmittelhaltiger Präkursor-Komplex, sondern lediglich die entsprechende NO-Spezies 7c in fester Form nach folgendem Schema isolieren.



Reaktionsschema 2-10: Reaktionspfade und Darstellungsversuche für die Verbindungen 7a, 7b und 7c.

Für die Darstellung wurden schrittweise stöchiometrische Mengen an Stammlösung der Komponenten zusammengegeben. Anschließend erfolgte wahlweise die Zugabe von Wasser zur Ausfällung. Ausgehend von der rosafarbenen methanolischen $Co(NO_3)_2$ -Lösung wurde zunächst bei Zugabe der fpin/2HNEt₃-Stammlösung die himbeerfarbene Lösung von 11 erhalten. Die Zugabe der mmrn-Lösung bewirkte eine Farbänderung hin zu einem blutorangenen Farbton, was die Bildung einer neuen Komplexspezies in Lösung bestätigte. Die Reaktionslösungen vor der Applikation von NO-Gas zeigen sich als unbeständig an Luft. Auch nach der Zugabe von größeren Mengen Wasser zeigte sich keine Ausfällung eines festen Produkts.

Bei der Applikation von NO-Gas nach dem Atmosphärentauschverfahren ergibt sich eine sofortige Dunkelfärbung der Lösung, wobei diese deutlich sichtbar von der Grenzfläche zwischen der Reaktionslösung und dem NO-Gasraum ausgeht. Die Farbe der Lösung zeigt sich als schwarzrot. Der mit Wasser ausfällbare schwarzrötliche Feststoff von 7c ist an Luft stabil und lässt sich in Methanol leicht erneut lösen, jedoch nicht mehr ausfällen. Die Lösung ist an Luft über mehrere Minuten,

Ergebnisse

unter Argonatmosphäre im Kühlschrank jedoch über Monate beständig. Weder die Kristallisation nach dem DMSO/SDG-Verfahren noch das rasche Einengen der schwarzroten Lösung im Vakuum oder das Ausfällen mit Wasser ergibt Kristallmaterial in geeigneter Qualität, mit dem die Struktur von 7c gesichert werden könnte. Die elementaranalytische Untersuchung (siehe 5.8.28, S.345) ergibt für 7c die Zusammensetzung $\text{CoC}_{10}\text{H}_{12}\text{F}_{12}\text{N}_3\text{O}_3$. Die Ausbeute beträgt lediglich etwas unter 16%.

Die erhobenen Daten inklusive der UV-Vis- und IR-spektroskopischen Untersuchungen bestätigen, dass folgende, neuartigen Verbindung nach der oben angegebenen Weise in kleinen Ausbeuten dargestellt werden kann:

Verbindung 7c: N,N'-Dimethylethylendiaminnitrosylperfluorpinakolatcobalt,
[Co(fpin)(mmen)(NO)]

Mithilfe der DCM-Methode konnten keine besseren Ergebnisse erzielt werden. Die Reinheit des Produkts sinkt drastisch, eine Aufreinigung gelingt nicht, da die Lösungen weder gegen die Anwesenheit von Sauerstoff noch die Abwesenheit von NO-Atmosphäre besonders stabil sind. Dennoch kann beobachtet werden, dass sich 7c grundsätzlich in DCM lösen lässt. Wird anstelle von TEA die Base (BnNMe_3)(OMe) und anstelle des Cobalt(II)-nitrat-Hexahydrats das Cobalt(II)-triflat oder -sulfat-Hexahydrat oder das Perchlorat-Salz verwendet, ergeben sich analoge Beobachtungen.

2.3.5.1 UV-VIS- und IR-spektroskopische Untersuchen an den Komplexspezies in Lösung

UV-Vis-Spektroskopie an Lösungen der mmen-Spezies: Die Abbildung 2—186, S.243 zeigt die Absorptionsbereiche für die Lösung von 11, einer Lösung von 7a, sowie die Spektren nach Zugabe der mmen-Ligandlösung und draufhin erfolgter NO-Applikation. Bei der Zugabe des mmen-Liganden ergibt sich eine nur marginale Veränderung des Absorptionsverlaufs im Vergleich zu 6a. Da beide Graphen mehrere isosbestische Punkte aufweisen, besteht auch die Möglichkeit, dass sowohl 11 als auch 7a in Lösung vorliegen und in einem Gleichgewicht stehen. Es zeigt sich eine sehr breite Bande im Bereich zwischen 630 nm und 880 nm, die bei etwa 680 nm und bei etwa 800 nm eine Schulter aufweist und ein schwach ausgeprägtes Maximum bei etwa 737 nm zeigt. Daneben zeigt sich eine breite Bande mit einem Maximum bei 540 nm und eine weitere breite Bande mit einem Maximum bei 515 nm. Im sichtbaren Bereich des Spektrums kann eine weitere Bande mit einem Maximum bei 443 nm ausgemacht werden. Im UV-Bereich zeigen sich zwei Schultern, eine bei

Ergebnisse

350 nm sowie im letzten aufsteigenden Teil bei etwa 300 nm, beide sind ausgeprägter als bei 6a. Insgesamt zeigt der Vergleich mit der Lösung von 6a, dass eine starke Analogie zwischen den in Lösung vorkommenden Spezies vorherrscht. Fortan wird deshalb von der Spezies 7a als der Lösungsspezies gesprochen, die in guter Näherung der Lösungsspezies 7a und diese, wie bereits festgestellt, zu 6a bzw. 5a analog sein sollte. Wird nun NO-Gas auf die Lösung gegeben, so kommt es in der Folge zu einer Steigerung des Extinktionskoeffizienten sowohl im UV-Bereich als auch im gesamten sichtbaren Spektralbereich. Die Werte des molaren Extinktionskoeffizienten von vormals um die $20 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ steigen sich auf Werte zwischen 200 und $400 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Die nun rot-schwarze Färbung der Lösung ist bemerkenswert. Hier drückt sich die nun noch weiter zu niedrigerer Wellenlänge verschobene Absorptionsbande mit ihrem Maximum bei 549 nm, also im nun grünen Spektralbereich aus.

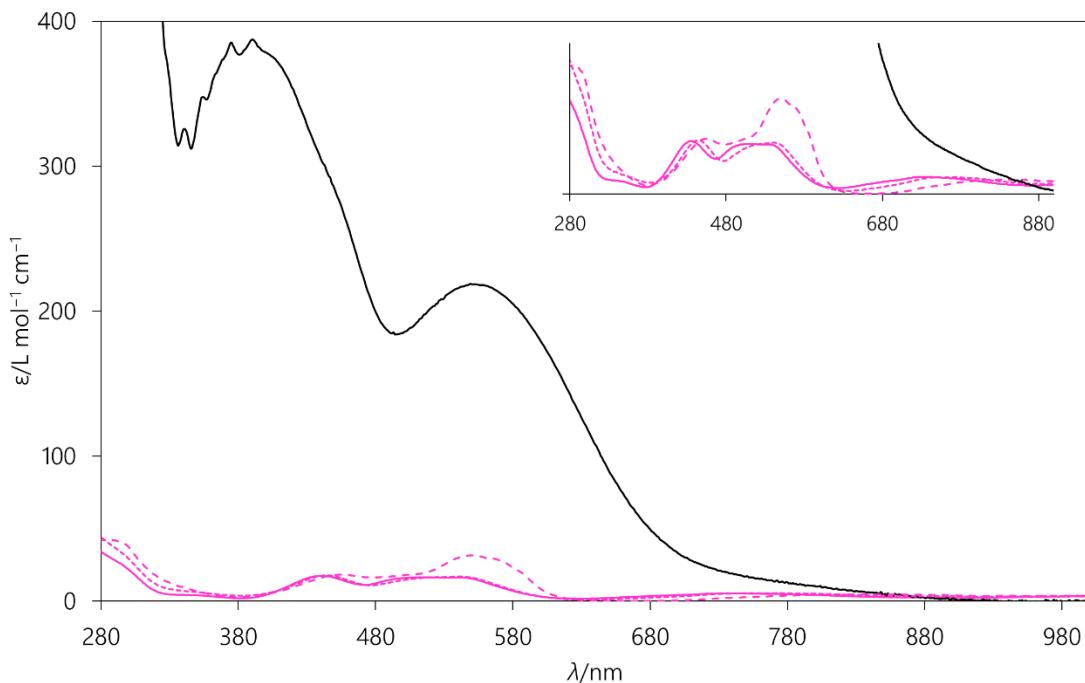


Abbildung 2—186: Lösungs-UV-Vis-Spektren des Monoperfluoropinakolatocobalt(II) (---), sowie nach Zugabe von *mmen*-Lösung (-) und anschließender Applikation von NO-Gas (—). Zudem ist das Spektrum der Lösung von 6a dargestellt (---). Die Aufnahme der Spektren erfolgte unter Inertbedingungen. Inset: vergrößerter Ausschnitt desselben

Insgesamt erscheint das Bandenmuster der Nitrosylspezies im sichtbaren Bereich als sehr übersichtlich. So finden sich neben der schon genannten, breiten Absorptionsbande noch eine weitere intensive Bande mit einem Maximum bei etwa 400 nm. Diese weist eine deutlich erkennbare Schulter bei 443 nm auf. Linker Hand des Maximums finden sich weitere schmale Maxima, die auf die Anwesenheit von Methylnitrit in der Lösung hindeuten könnten. Im UV-Bereich ergeben sich sehr hohe Werte für den Extinktionskoeffizienten. Dort darf wie bei allen Nitrosylspezies von 1c bis 6c

Ergebnisse

von CT-Übergängen ausgegangen werden. Im Vergleich zu diesen zeigen sich auch die Werte für den Extinktionskoeffizienten von um die $400 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ als ein Kennzeichen dieses Komplextyps. Am roten Ende des Spektralbereichs lassen sich im lang ausgezogenen Teil zwischen 680 nm und 800 nm weitere schwache Banden vermuten.

In-situ-IR-Spektroskopie mittels React-IR-Technik: In einem Differenzspektrum, bei dem die Daten um die Schwingungsbanden der vor NO-Applikation vorhandenen Lösung korrigiert wurden, ergeben sich die in Abbildung 2—187, S.244, veranschaulichten Daten.

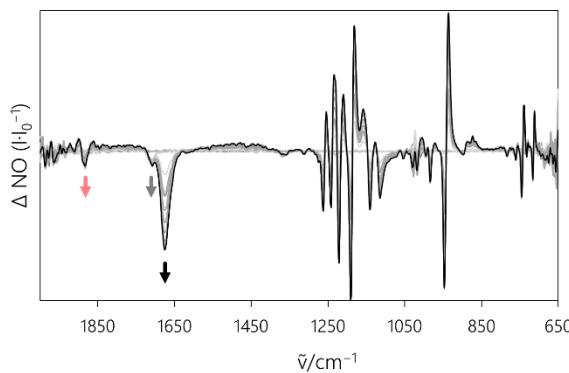


Abbildung 2—187: Differenz-IR-Spektrum der methanolischen Reaktionslösung aus Cobalt(II)-nitrat-Hexahydrat, fpin/2HTEA und mmn im Verhältnis 1:1:1 nach NO-Applikation im zeitlichen Verlauf. $c(\text{Co}^{2+}) = 0.033 \text{ M}$. Die Aufnahme der Spektren erfolgte bei Raumtemperatur unter NO-Atmosphäre.

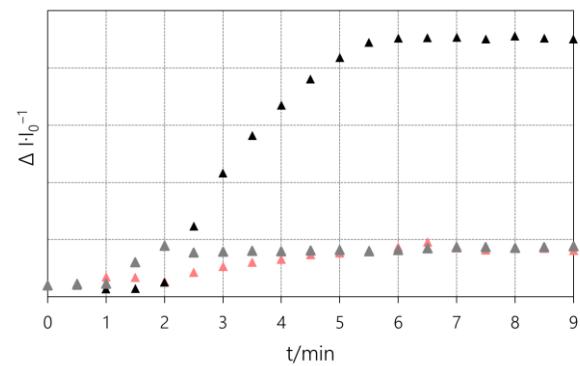


Abbildung 2—188: Veränderung der Absorption nach der Applikation von NO-Gas auf die methanolische Reaktionslösung aus Cobalt(II)-nitrat-Hexahydrat, fpin/2HTEA und mmn im Verhältnis 1:1:1.

Vor allem die beiden neu hinzugekommenen Banden bei 1675 cm^{-1} und 1708 cm^{-1} erscheinen bemerkenswert und weisen im Vergleich mit Literaturdaten auf die Bildung mindestens zweier $\{\text{CoNO}\}^8$ -Spezies hin. Die Bande bei 1883 cm^{-1} korreliert sowohl mit dem Einsetzen der NO-Applikation als auch mit der Bildung der Nitrosyl-Bande als freies, sich in Lösung befindliches NO deutet. Die Änderung im Bandenblock zwischen 1300 cm^{-1} und 900 cm^{-1} betreffen die Schwingungszustände im fpin-Liganden. Da es sich im Fingerprintbereich um Gerüstschwingungen des gesamten Molekülteils handelt, darf gefolgert werden, dass sich die Koordinationssphäre durch die Bindung des NO-Liganden verändert. Betrachtet man zusätzlich die zeitliche Entwicklung der Banden bei 1675 cm^{-1} , 1708 cm^{-1} und 1883 cm^{-1} , wie in Abbildung 2—188, S.244 geschehen, so ergibt sich für alle Banden nach kurzer Zeit eine Sättigung, wobei die Bande bei 1708 cm^{-1} innerhalb der ersten Minute zuerst wächst, ein Maximum erreicht und dann leicht auf ein gleichbleibendes niedriges Absorptionsniveau fällt. Verzögert steigt dann die Absorption bei 1675 cm^{-1} an und erreicht innerhalb von vier Minuten die Sättigung. Die Abfolge des Bandenwachstums kann über zwei in

Ergebnisse

Lösung vorkommende Nitrosylkomplexe erklärt werden, die durch leicht unterschiedliche Aktivierungsbarrieren unterschiedlich schnell mit NO-Gas reagieren und hinterher in einem Gleichgewicht zueinander stehen.

Des Weiteren erscheint bemerkenswert, dass die Lösung auch nach Entfernen der NO-Atmosphäre lange Zeit, wobei hier von Stunden zu sprechen ist, keine spektroskopischen Änderungen erfährt und auch die Bande für in Lösung befindliches NO bei der Überleitung von Argon oder Luft beständig bleibt. Zusammenfassend lässt sich mithilfe der *in-situ*-IR-Spektroskopie die rasche Bildung vermutlich zweier $\{\text{CoNO}\}^8$ -Spezies in Lösung nachweisen. Die Neubildung verschiedenster Banden im zeitlichen Verlauf deutet auf ausgeprägte strukturelle Änderungen bei der Nitrosylkomplexbildung hin.

2.3.5.2 UV-VIS- und IR-spektroskopische Untersuchen an den Komplexspezies im Festkörper

UV-Vis-Spektroskopie an den gewonnenen Festkörpern der mmn-Spezies: Betrachtet man das Festkörper-UV-Vis-Spektrum von 7c (siehe Abbildung 2—189, S.246), so kann vermutet werden, dass es sich auch im Festkörper um eine in Lösung analoge Spezies handelt. Die Banden im UV-Bereich können im Festkörperspektrum wesentlich besser aufgelöst werden. So lassen sich mehrere gut abgrenzbare Absorptionsbanden erkennen. So zeigt der Graph von 6c seine höchste Absorption bei 375 nm, die an der aufsteigenden Flanke noch eine Schulter zeigt. Darauf folgt eine schmale Bande bei 375 nm und daran anschließend eine ausgeprägte Schulter bei 411 nm. Sodann folgt im näch-sten aufsteigenden Teil eine Schulter bei etwa 530 nm und die nachfolgende Bande besitzt ein Maximum der Absorption bei 580 nm. Der rote Rand des Spektralbereichs sowie der nahe Infrarotbereich zeigen ebenfalls ausgeprägte Banden und Schultern. Dort finden sich zwei Schultern bei etwa 660 nm und 730 nm und eine ausgeprägte, schmale Bande bei 805 nm. An diese schließen wieder Schultern bei 870 nm, 900 nm und 1000 nm an. Weiter finden sich mehrere, auch geschulterte Banden von 1050 nm bis 1850 nm. Insgesamt stellt der letzte Aspekt eine Ähnlichkeit zu 5c und 6c und einen Unterschied zu 1c bis 4c dar. Dort zeigt sich der NIR-Bereich stets Absorptionsbandenärmer.

Ergebnisse

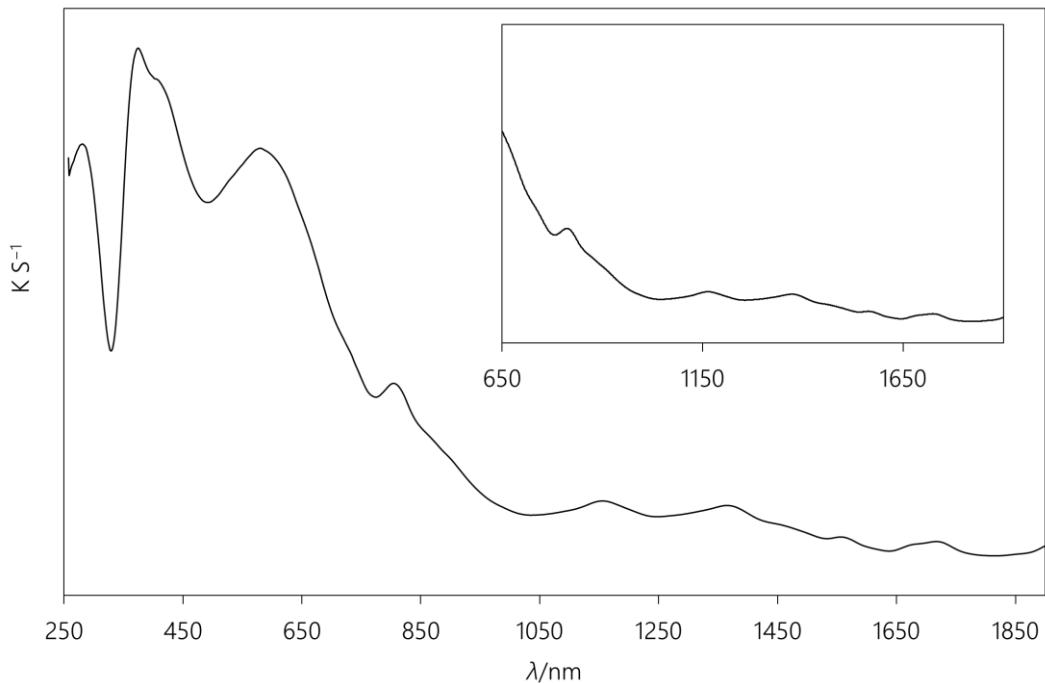


Abbildung 2—189: Festkörper-UV-Vis-Spektrum der Verbindung 7c (—). Inset: vergrößerter Ausschnitt desselben Spektrums. Die Proben wurden jeweils mit Bariumsulfat als Trägersubstanz präpariert. Die Aufnahme der Spektren erfolgte bei Raumtemperatur an Luft.

IR-Spektroskopie an den gewonnenen Festkörpern der mmn-Spezies: Durch Zugabe von Wasser in eine mit NO applizierte Reaktionslösung von 7a gelingt die Isolierung von 7c als schwarzoliver Feststoff. Die NO-Valenzschwingung kann in Abbildung 2—190, S.247 als an der Basis etwas zu höheren Wellenzahlen verbreiterte, deutliche Bande mit einem Maximum bei 1652 cm^{-1} und einer leicht zu höhren Wellenzahlen hin verschobenen zweiten Bande erkannt werden. Damit beläuft sich die Verschiebung der Bandenposition im Vergleich zur Lösung auf nur etwa 23 cm^{-1} hin zu niedrigeren Wellenzahlen. Wie beschrieben ist der Feststoff auch an Luft sehr stabil und zeigt auch mehrere Monate nach der Darstellung ein identisches Spektrum. Die Bande bei 1883 cm^{-1} aus der Lösung ist nicht nachweisbar. Im Inset ist im Speziellen noch der Bandenbereich um 3000 cm^{-1} dargestellt, um den N-H- und C-H-Schwingungen des mmn-Liganden Rechnung zu tragen. Diese können deutlich erkannt werden. Insgesamt wirken die Banden wenig gut aufgelöst, was als das gleichzeitige Vorliegen einander sehr ähnlicher Komplexe gedeutet werden kann.

Ergebnisse

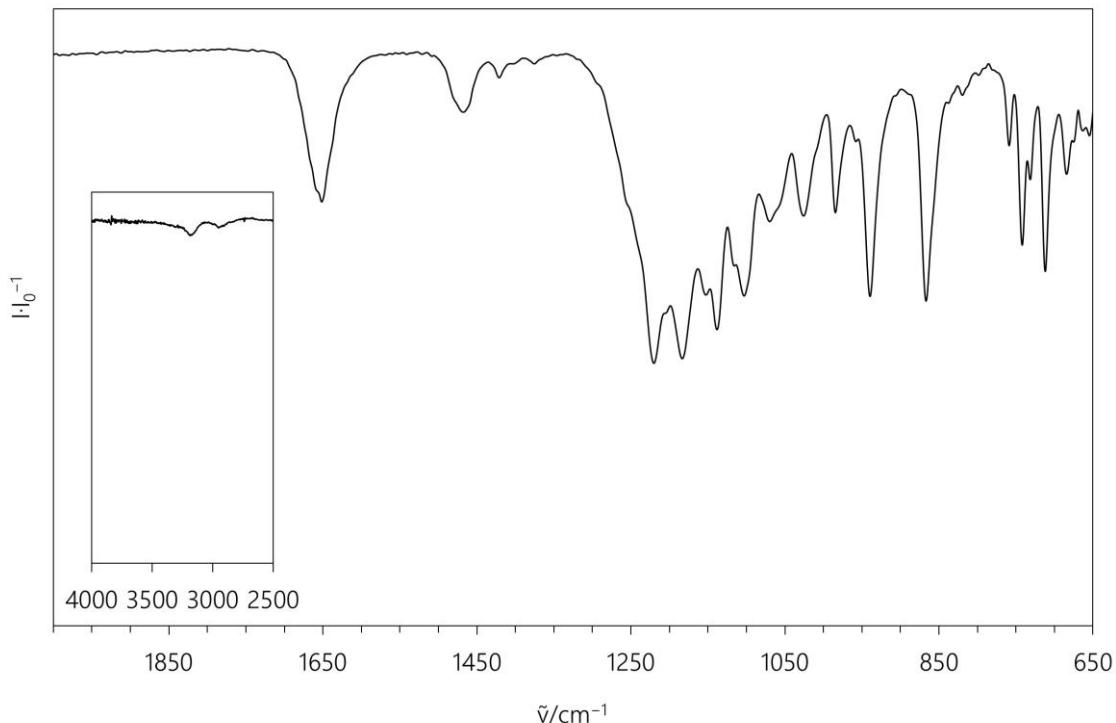
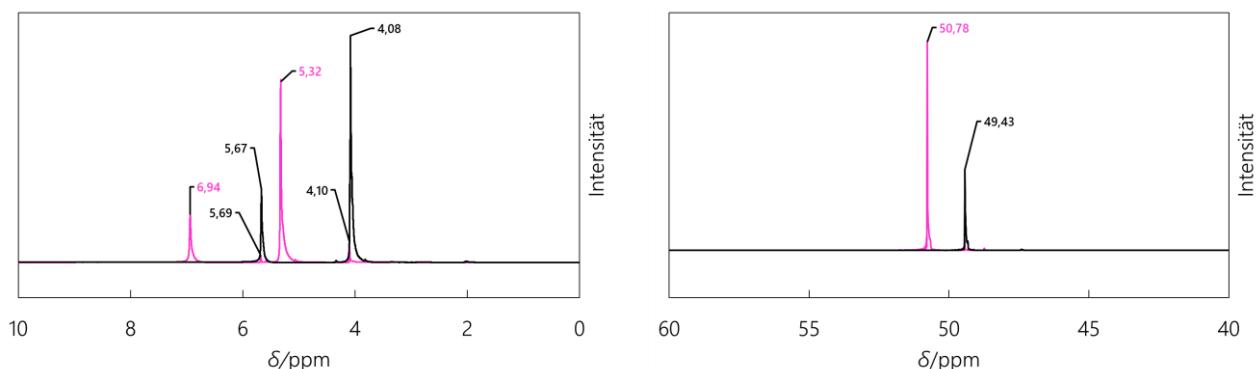


Abbildung 2—190: Festkörper-IR-Spektrum des mit Wasser ausgefällten Produkts 7c. Die Aufnahme des Spektrums erfolgte bei Raumtemperatur an Luft. $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$: 655(vw) 685(vw) 712(w) 732(vw) 741(w) 759(vw) 820(vw) 867(w) 939(w) 984(w) 1026(w) 1070(w) 1103(w) 1138(w) 1150(w) 1183(m) 1220(m) 1376(vw) 1421(vw) 1468(vw) 1652(w) 2955(vw) 3187(vw)

2.3.5.3 Evans-NMR-Spektroskopie an Lösungen von Präcursor- und NO-Spezies



Die Abbildung 2—191 sowie Abbildung 2—192, beide S.247, zeigen die aufgenommenen Spektren der Evans-Experimente für die Lösungen von 7a vor und nach der Applikation von NO-Gas. Über die in 5.5 , S.316ff. beschriebene Methode lässt sich das effektive magnetische Moment der Lösung nach Zugabe des mmn-Liganden bestimmen. Zusammenfassend sind Mess- und Rechendaten in Tabelle 2-56, S.248, zusammengetragen. Das effektive magnetische Moment der Lösung nach

Ergebnisse

Zugabe des mmen-Liganden ändert sich im Vergleich zur Lösung ohne den N,N-Donorliganden deutlich. Die Signalbreite wird geringer, was darauf schließen lässt, dass die Beteiligung des Lösungsmittels an der direkten Koordinationssphäre abnimmt. So wird für eine Lösung von 7a ein mittleres effektives magnetisches Moment von $4.71 \mu_B$ berechnet. Nach der NO-Applikation erhält man gemäß dem vermuteten Singulett-Zustand der NO-Spezies keine deutliche chemische Verschiebung des Lösungsmittelsignals. Insofern liegt in Lösung nur geringe Mengen einer paramagnetischen Spezies vor. Vermutet man ein Gleichgewicht zwischen einem vermuteten 7a und 7c in Lösung, so kann mithilfe der entsprechenden Gleichung (s. 5.5 S.316f.) ein potenzieller Anteil an 7a bzw. 7b von knapp unter 0,5% berechnet werden.

Tabelle 2-56: Daten zur Bestimmung des effektiven magnetischen Moments mittels der Evans-Methode für methanolische Lösungen von 7a vor und nach der NO-Applikation. MW = Mittelwert.

<u>7a</u>	T/K	$\Delta\delta(\text{CH}_3)$	$\Delta\delta(\text{OH})$	$MW(\Delta\delta)$	μ_{eff}/μ_B	$^aMW(\mu_{\text{eff}})/\mu_B$
^1H	295.85	1.22	1.26	1.24	4.60	4.71
$^{13}\text{C}[^1\text{H}]$	297.35	1.35	-	-	4.82	
<u>7c</u>				$7a \text{ in } 7c/\%$		$MW/\%$
^1H	295.75	0.013	0.013	0.013	1	0.5
$^{13}\text{C}[^1\text{H}]$	297.05	0.00	-	-	0	

^a Das effektive magnetische Moment wurde über die in 5.5 , S.316ff. beschriebene Methode bestimmt.

2.3.5.4 Ergebnisse der Kristallisationsversuche für die Komplexspezies

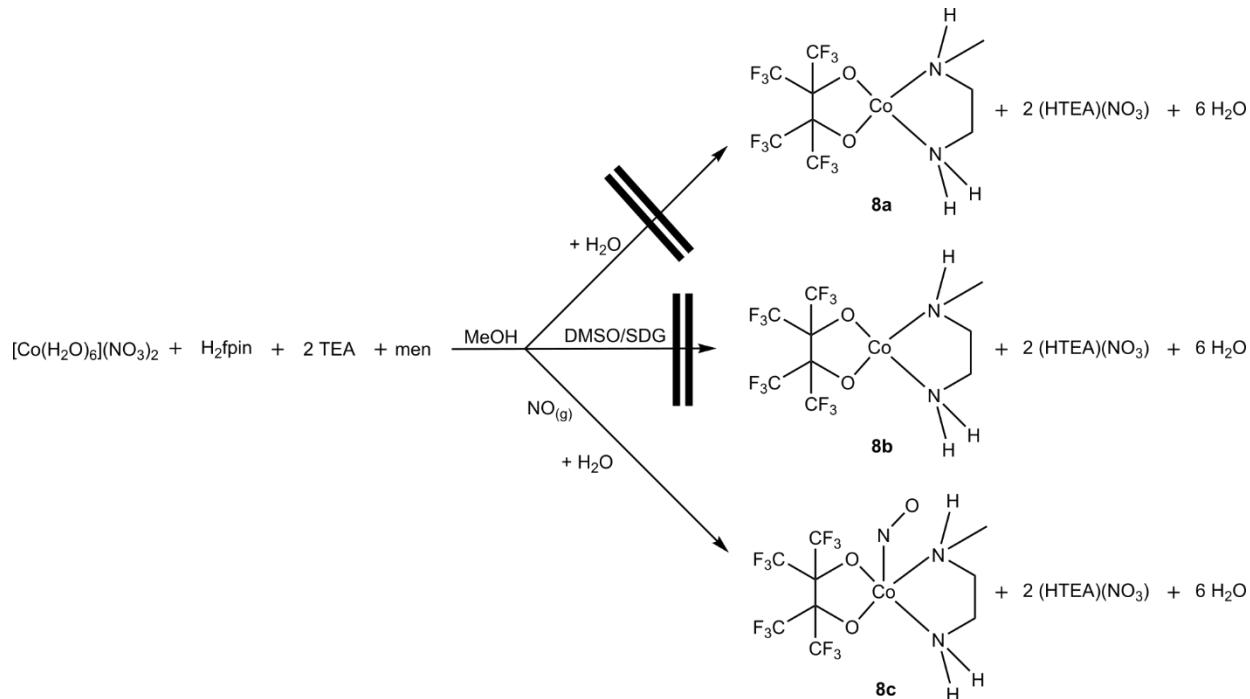
Kristallisationsversuche zur NO-Vorläuferverbindung [Co(fpin)(mmen)(LM)], 7b: Weder durch das DMSO/SDG-Verfahren noch mittels des vorsichtigen Einengens einer Lösung von 7a lassen sich Kristalle einer ähnlich 1b–3b gearteten Verbindung gewinnen. Mit TEA als Base können lediglich Kristalle der Verbindung ($\text{HTEA})_2[\text{Co}(\text{fpin})_2]$ gewonnen werden. Die Struktur der Verbindung kann durch eine stetig gleiche, starke Fehlordnung trotz guter Kristallqualität nicht ermittelt werden. Der Wechsel der Eduksalze und der eingesetzten Base (TEA bzw. $(\text{BnNMe}_3)(\text{OMe})$) erbringen ebenfalls keine Kristalle einer heteroleptischen $[\text{Co}(\text{fpin})(\text{mmen})]$ -Spezies.

Kristallisationssversuche zur Verbindung [Co(fpin)(mmen)(NO)], 7c: Die Nitrosylspezies kann zwar in Kristallen erhalten werden, jedoch erweisen diese sich von niedriger Qualität und die Röntgenstrukturanalyse ergibt Daten von nur unzureichender Güte für eine annehmbare Strukturlösung.

Ergebnisse

2.3.6 Darstellung und Verhalten der men-Spezies, 8c und 8c'

In der Versuchsreihe mit N-Methylethyldiamin als N,N-Donorliganden lässt sich lediglich die entsprechende NO-Spezies 8c in fester Form nach folgendem Schema isolieren.



Reaktionsschema 2-11: Reaktionspfad zur Darstellung von 8c, sowie versuchte Reaktionswege zu 8a und 8b.

Für die Darstellung wurden schrittweise stöchiometrische Mengen an Stammlösungen der Komponenten zusammengegeben. Anschließend erfolgte wahlweise die Zugabe von Wasser zur Ausfällung. Ausgehend von der rosafarbenen methanolischen $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung wurde zunächst bei Zugabe der $\text{fpin}/2\text{HNEt}_3$ -Stammlösung die himbeerfarbene Lösung von 11 erhalten. Die Zugabe der men-Lösung bewirkte eine Farbänderung hin zu einem blutorangen Farbton, was die Bildung einer neuen Komplexspezies in Lösung bestätigte. Die Reaktionslösungen vor der Applikation von NO -Gas zeigen sich als unbeständig an Luft. Auch nach der Zugabe von größeren Mengen Wasser zeigte sich keine Ausfällung eines festen Produkts.

Bei der Applikation von NO -Gas nach dem Atmosphärentauschverfahren (siehe 6.3, S.383), ergibt sich eine sofortige Dunkelfärbung der Lösung, wobei diese deutlich sichtbar von der Grenzfläche zwischen der Reaktionslösung und dem NO -Gasraum ausgeht. Die Farbe der Lösung zeigt sich als schwarzrot. Der mit Wasser ausfällbare schwarzrötliche Feststoff von 8c ist an Luft mehrere Tage stabil und lässt sich in Methanol leicht erneut lösen aber nicht wieder ausfällen. Die Lösung ist an Luft über mehrere Stunden, unter Argonatmosphäre im Kühlschrank über Monate beständig.

Ergebnisse

Größere Kristalle können innerhalb weniger Stunden mithilfe des DMSO/SDG-Verfahrens unter NO-Atmosphäre erhalten werden, jedoch handelt es sich hierbei nicht um die Verbindung 8c, sondern um $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})(\text{NO})(\text{men})_2](\text{NO}_3)_2$, 8c'. Diese zeigt sich als nicht beständig an Luft. Ein Öffnen des Gefäßes bzw. ein Tausch von NO- gegen Argonatmosphäre ergibt jedoch keine sofortige Veränderung des Feststoffs. Engt man die schwarzroten Lösungen rasch im Vakuum ein, lassen sich auch so nur Kristalle der Verbindung $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})(\text{NO})(\text{men})_2](\text{NO}_3)_2$, 8c', erhalten.

Die elementaranalytische Untersuchung (siehe 5.8.31, S.348) ergibt für das ausgefällte Pulver 8c die Zusammensetzung von $\text{CoC}_9\text{H}_{10}\text{F}_{12}\text{N}_3\text{O}_3$ was dem gewünschten NO-Komplex entspricht. Rechnerisch sind noch Verunreinigungen mit Methanol zu vermuten. Die Ausbeute betrug etwas über 50%. Somit kann analytisch die Isolierung folgender neuartiger Verbindung, wenn auch in kleiner Ausbeute, nachgewiesen werden:

Verbindung 8c: N-Methylethyldiaminnitrosylperfluorpinakolatcobalt,
 $[\text{Co}(\text{fpin})(\text{men})(\text{NO})]$

Die DCM-Methode lieferte keine besseren Ergebnisse. Die Reinheit des Produkts sinkt drastisch, eine Aufreinigung gelingt nicht, da die Lösungen weder gegen die Anwesenheit von Sauerstoff noch die Abwesenheit von NO-Atmosphäre besonders stabil sind. Dennoch kann beobachtet werden, dass sich 8c grundsätzlich in DCM lösen lässt. Wird anstelle von TEA die Base $(\text{BnNMe}_3)(\text{OMe})$ und anstelle des Cobalt(II)-nitrat-Hexahydrats des Cobalt(II)-triflat oder -sulfat-Hexahydrat bzw. das Perchlorat-Salz verwendet, ergeben sich analoge Beobachtungen.

Mithilfe der Röntgenstrukturanalyse kann folgende weitere Verbindung identifiziert werden:

Verbindung 8c': Aquabis(N-methylethyldiamin)nitrosylperfluorpinakolatcobalt(II)-nitrat,
 $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})(\text{NO})(\text{men})_2](\text{NO}_3)_2$

Ergebnisse

2.3.6.1 UV-Vis- und IR-Spektroskopische Untersuchen an den Komplexspezies mit men als Ligand

UV-Vis-Spektroskopie an Lösungen der Spezies mit men als Ligand: Die beiden Farbänderungen der Lösung, zunächst bei der Zugabe eines Äquivalents des N,N-Donoliganden men und im Anschluss bei der Applikation von NO-Gas lassen sich in geeigneter Weise mithilfe der UV-Vis-Spektroskopie verfolgen. Dabei kann auch ein Vergleich zwischen den in Lösung und im Falle des Nitrosylkomplexes auch im Festkörper vorliegenden Spezies angestellt werden, da deren Feststoff leicht zugänglich und an Luft über längere Zeit stabil ist. Die Abbildung 2—193, 251, zeigt die Absorptionsbereiche für die Lösung von 11, einer Lösung von 7a, sowie die Spektren nach Zugabe der men-Ligandlösung und draufhin erfolgter NO-Applikation.

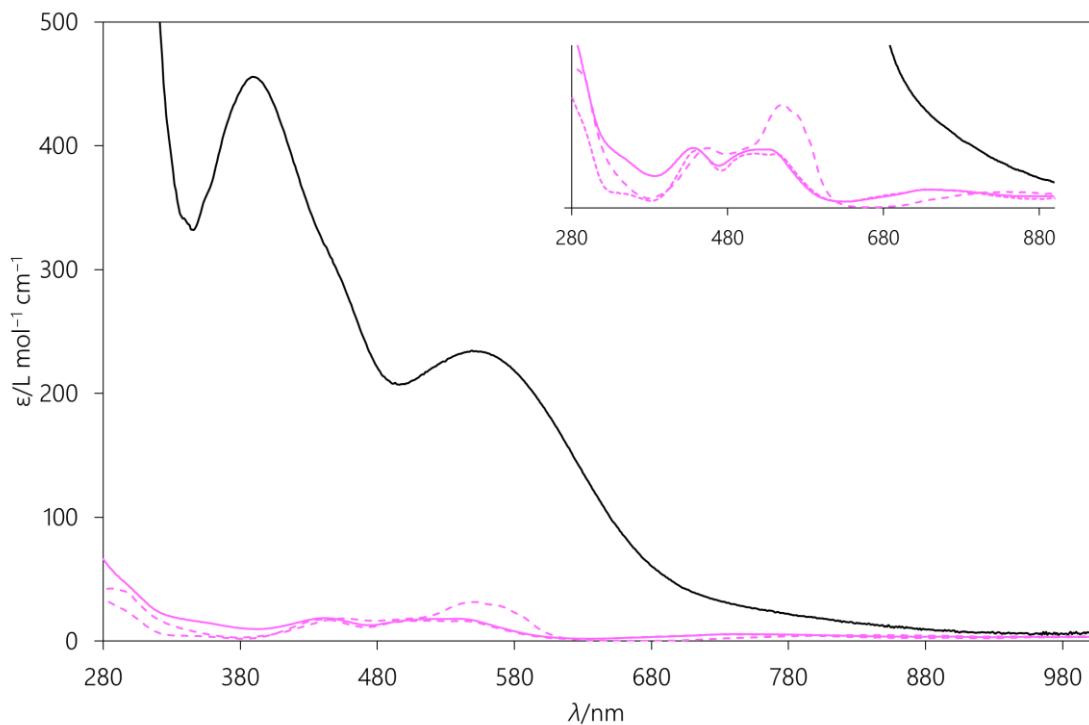


Abbildung 2—193: Lösungs-UV-Vis-Spektren des Monoperfluoropinakolatocobalt(II) (---), sowie nach Zugabe von men-Lösung (-) und anschließender Applikation von NO-Gas (-). Zudem ist das Spektrum der Lösung von 7a dargestellt (----). Die Aufnahme der Spektren erfolgte unter Inertbedingungen. Inset: vergrößerter Ausschnitt desselben Spektrums.

Bei der Zugabe des men-Liganden ergibt sich im Vergleich zu 7a ein beinahe identisches Spektrum. Einzig der UV-Bereich zeigt einen größeren molaren Extinktionskoeffizienten wie 7a. Da beide Graphen mehrere isosbestische Punkte aufweisen, besteht auch die Möglichkeit, dass sowohl 11 als auch eine Spezies 8a in Lösung vorliegen und in einem Gleichgewicht stehen. Es zeigt sich eine

Ergebnisse

sehr breite Bande im Bereich zwischen 630 nm und 880 nm, die bei etwa 680 nm und bei etwa 800 nm eine Schulter aufweist und ein schwach ausgeprägtes Maximum bei etwa 737 nm zeigt. Daneben ist eine breite Bande mit einem Maximum bei 540 nm genauso zu erkennen wie eine weitere breite Bande mit einem Maximum bei 515 nm. Im sichtbaren Bereich kann eine weitere Bande mit einem Maximum bei 443 nm ausgemacht werden. Im UV-Bereich zeigen sich zwei Schultern, eine bei 350 nm sowie im letzten aufsteigenden Teil bei etwa 300 nm. Insgesamt zeigt der Vergleich mit der Lösung von 7a, dass eine starke Analogie zwischen den in Lösung vorkommenden Spezies vorherrscht. Fortan wird deshalb von der Spezies 8a als der Lösungsspezies gesprochen, die in guter Näherung der Lösungsspezies 7a und diese, wie bereits festgestellt, zu 6a, 5a bzw. 4a analog sein sollte.

Wird nun NO-Gas auf die Lösung gegeben, so kommt es in der Folge zu einer Steigerung des Extinktionskoeffizienten sowohl im UV-Bereich als auch im gesamten sichtbaren Spektralbereich. Die Werte des molaren Extinktionskoeffizienten von vormals um die $20 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ steigern sich auf Werte zwischen 200 und $460 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Hierüber kann die starke dunkle Farbe der Lösung begründet werden. Als Hintergrund darf eine niedrige Symmetrie des entstehenden Komplexes angenommen werden. Die nun rotschwarze Färbung der Lösung ist bemerkenswert. Hier drückt sich die nun noch weiter zu niedrigerer Wellenlänge verschobene Absorptionsbande mit ihrem Maximum bei 549 nm, also im nun grünen Spektralbereich aus. Insgesamt erscheint das Bandenmuster der Nitrosylspezies im sichtbaren Bereich als sehr übersichtlich. So finden sich neben der schon genannten, breiten Absorptionsbande noch eine weitere intensive Bande mit einem Maximum bei etwa 400 nm, wobei diese noch eine deutlich erkennbare Schulter bei 443 nm aufweist. Im UV-Bereich ergeben sich sehr hohe Werte für den Extinktionskoeffizienten. Dort darf wie bei allen Nitrosylspezies von 1c bis 7c von starken CT-Übergängen ausgegangen werden. Die Werte für den Extinktionskoeffizienten von um die $400 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ gelten ebenso als ein Kennzeichen dieses Komplextyps. Am roten Ende des Spektralbereichs lassen sich im lang ausgezogenen Teil zwischen 680 nm und 800 nm weitere schwache Banden vermuten.

Ergebnisse

In-situ-IR-Spektroskopie mittels React-IR-Technik: In einem Differenzspektrum (siehe Abbildung 2—194, S.253) bei dem die Daten um die Schwingungsbanden der vor NO-Applikation vorhandenen Lösung korrigiert wurden, ergibt sich folgendes Bild.

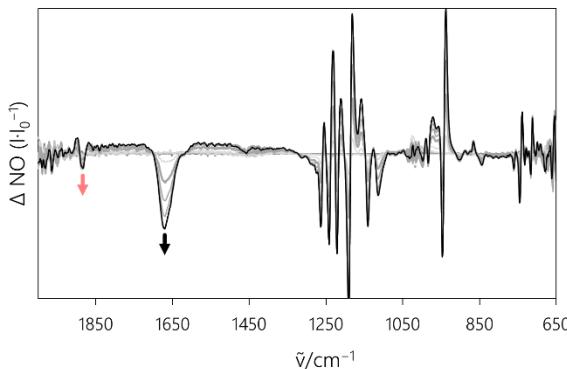


Abbildung 2—194: Differenz-IR-Spektrten der methanolischen Reaktionslösung aus Cobalt(II)-nitrat-Hexahydrat, fpin/2HTEA und men im Verhältnis 1:1:1 nach NO-Applikation im zeitlichen Verlauf. $c(\text{Co}^{2+}) = 0.033 \text{ M}$. Die Aufnahme der Spektren erfolgte bei Raumtemperatur unter NO-Atmosphäre.

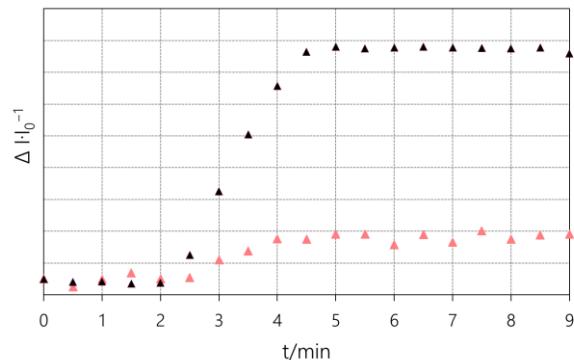


Abbildung 2—195: Veränderung der Absorption nach der Applikation von NO-Gas auf die methanolische Reaktionslösung aus Cobalt(II)-nitrat-Hexahydrat, fpin/2HTEA und men im Verhältnis 1:1:1.

Vor allem die neu hinzugekommene Bande bei 1670 cm^{-1} scheint bemerkenswert. Diese weist im Vergleich mit Literaturdaten auf die Bildung mindestens einer $\{\text{CoNO}\}^8$ -Spezies hin. Die Bande bei 1883 cm^{-1} korreliert sowohl mit dem Einsetzen der NO-Applikation als auch mit der Bildung der Nitrosyl-Bande und wird als freies, sich in Lösung befindliches NO gedeutet. Die Änderung im Bandenblock zwischen 1300 cm^{-1} und 900 cm^{-1} betreffen die Schwingungszustände im fpin-Liganden. Da es sich im Fingerprintbereich um Gerüstschwingungen des gesamten Molekülteils handelt, darf gefolgert werden, dass sich die Koordinationssphäre durch die Bindung des NO-Liganden verändert. Stellt man die zeitliche Entwicklung der Banden bei 1670 cm^{-1} und 1883 cm^{-1} dar (siehe Abbildung 2—195, S.253), so ergibt sich für alle Banden nach kurzer Zeit eine Sättigung, wobei die Bande bei 1670 cm^{-1} innerhalb von zweieinhalb Minuten diesen Zustand erreicht.

Des Weiteren erscheint bemerkenswert, dass die Lösung auch nach Entfernen der NO-Atmosphäre lange Zeit, wobei hier von Stunden zu sprechen ist, keine spektroskopischen Änderungen erfährt und auch die Bande für in Lösung befindliches NO bei der Überleitung von Argon oder Luft beständig bleibt. Zusammenfassend lässt sich mithilfe der *in-situ*-IR-Spektroskopie die rasche Bildung einer $\{\text{CoNO}\}^8$ -Spezies in Lösung nachweisen. Die Neubildung von Banden bei NO-Kontakt im zeitlichen Verlauf deutet auf ausgeprägte strukturelle Änderungen bei der Nitrosylkomplexbildung hin.

Ergebnisse

2.3.6.2 UV-Vis- und IR-Spektroskopie am gewonnenen Feststoff 8c

UV-Vis-Spektroskopie am Festkörper 8c: Betrachtet man das Festkörper-UV-Vis-Spektrum von 8c in Abbildung 2—196, S.254, so kann vermutet werden, dass es sich auch im Festkörper um eine der Lösung analoge Spezies handelt.

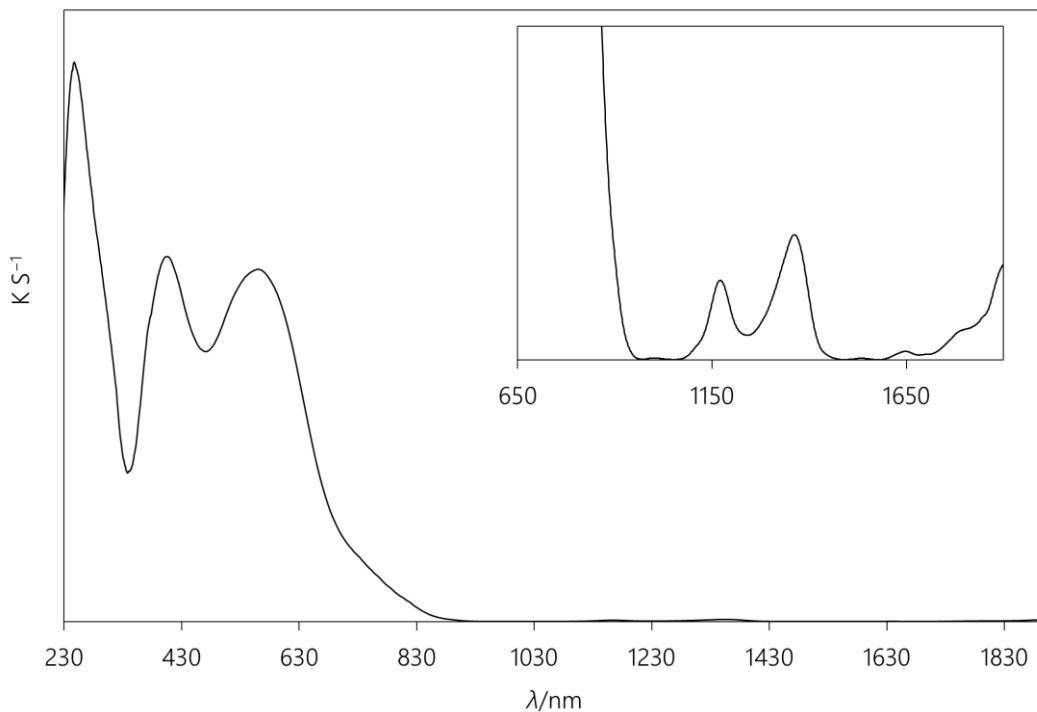


Abbildung 2—196: Festkörper-UV-Vis-Spektrum der Verbindung 8c (—). Inset: vergrößter Ausschnitt desselben Spektrums. Die Proben wurden jeweils mit Bariumsulfat als Trägersubstanz präpariert. Die Aufnahme der Spektren erfolgte bei Raumtemperatur an Luft.

Die Banden im UV-Bereich können im Festkörperspektrum wesentlich besser aufgelöst werden. Es lassen sich mehrere gut abgrenzbare Absorptionsbanden erkennen. Der Graph von 8c zeigt seine höchste Absorption bei 248 nm, die an der aufsteigenden Flanke noch eine Schulter zeigt. Darauf folgt eine Schulter bei etwa 376 nm im aufsteigenden Bereich einer weiteren intensiven Absorptionsband mit einem Maximum bei 410 nm. Sodann folgt im nächsten aufsteigenden Teil eine Schulter bei etwa 500 nm und die nachfolgende Bande besitzt ein Maximum der Absorption bei 561 nm. Der rote Rand des Spektralbereichs sowie der nahe Infrarotbereich zeigen ebenfalls ausgeprägte Banden und Schultern, wobei diese im Vergleich zu den schon beschriebenen Banden äußerst intensitätsschwach sind. Dort finden sich zunächst eine Schulter bei etwa 1000 nm sowie nachfolgend zwei definierte breite Banden bei 1160 nm und 1367 nm. Des Weiteren finden sich Banden bei 1527 nm, 1642 nm und im Anschluss weitere, weniger gut separierte Absorptionsbereiche.

Ergebnisse

Insgesamt stellt der letzte Aspekt eine Ähnlichkeit zu 5c, 6c und 7c jedoch einen Unterschied zu 1c bis 4c dar. Dort zeigt sich der NIR-Bereich steht Absorptions- und bandenärmer.

IR-Spektroskopie am Festkörper 8c sowie 8c': Durch Zugabe von Wasser in eine mit NO applizierten Reaktionslösung von 8a gelingt die Isolierung von 8c als rotschwarzer, kristalliner Feststoff. Zudem ist das Kristallmaterial von 8c' ausreichend, um auch diesen IR-spektroskopisch zu untersuchen. Abbildung 2—197, S.255, zeigt die beiden Spektren im Vergleich

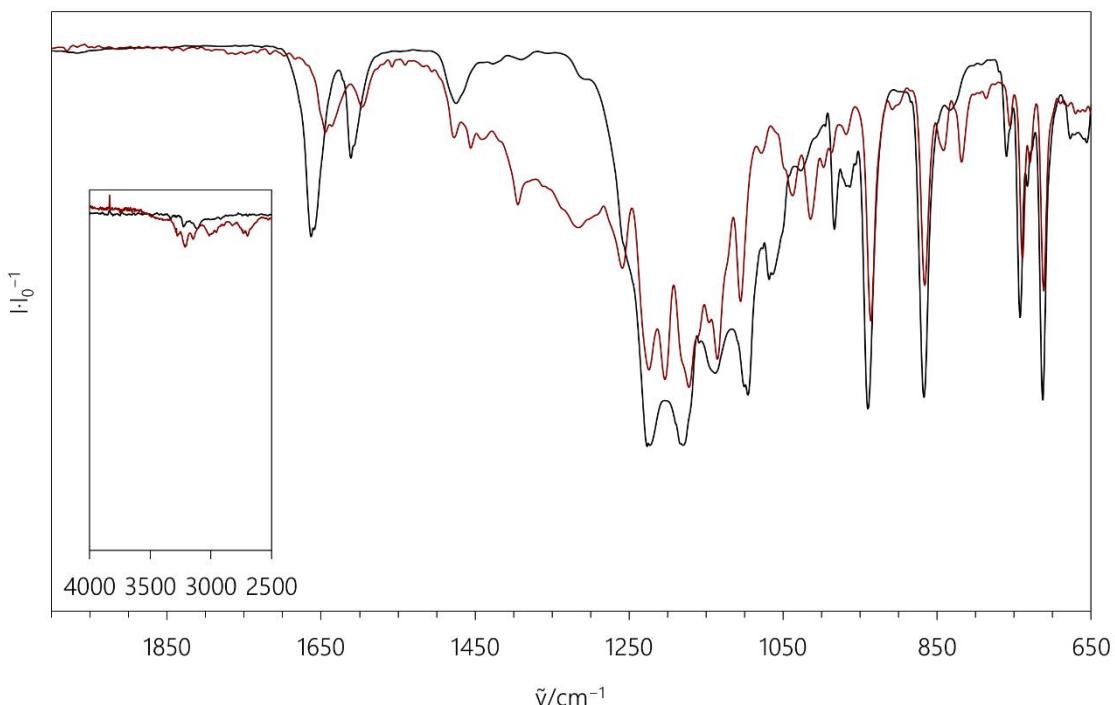


Abbildung 2—197: Festkörper-IR-Spektrum des mit Wasser ausgefällten Produkts 8c (–) sowie des Kristallmaterials von 8c' (–). Die Aufnahme der Spektren erfolgte bei Raumtemperatur an Luft.

Bez.	$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$:
8c	658(vw) 676(vw) 713(m) 732(w) 742(m) 760(vw) 828(vw) 867(m) 939(m) 966(w) 984(w) 1002(vw) 1031(vw) 1067(w) 1097(m) 1139(m) 1152(m) 1181(s) 1197(m) 1225(s) 1309(vw) 1384(vw) 1422(vw) 1479(vw) 1610(vw) 1661(w) 2169(vw) 3106(vw) 3222(vw)
8c'	712(w) 729(vw) 740(w) 756(vw) 787(vw) 819(vw) 842(vw) 866(w) 908(vw) 936(w) 970(vw) 988(vw) 997(vw) 1014(w) 1038(w) 1078(vw) 1105(w) 1135(m) 1173(m) 1203(m) 1225(m) 1259(w) 1316(w) 1394(w) 1442(vw) 1456(vw) 1477(vw) 1541(vw) 1556(vw) 1597(vw) 1636(vw) 1644(vw) 1765(vw) 2318(vw) 2350(vw) 2374(vw) 2494(vw) 2526(vw) 2698(vw) 2731(vw) 2826(vw) 2893(vw) 2952(vw) 3013(vw) 3150(vw) 3211(vw) 3274(vw)

Die NO-Valenzschwingung kann beim Graphen von 8c als eine an der Basis etwas zu höheren Wellenzahlen verbreiterte, deutliche Bande mit einem aufgespaltenen Maximum bei 1661 cm^{-1} erkannt werden. Damit beläuft sich die Verschiebung der Bandenposition im Vergleich zur Lösung auf nur etwa 10 cm^{-1} hin zu niedrigeren Wellenzahlen. Des Weiteren kann eine prominente Bande bei

Ergebnisse

1610 cm⁻¹ erkannt werden. Wie beschrieben ist der Feststoff auch an Luft nur noch einige Tage stabil und zerfließt bei Lagerung an Luft zunehmend. Die Bande bei 1883 cm⁻¹ aus der Lösung ist nicht nachweisbar. Im Inset ist im Speziellen noch der Bandenbereich um 3000 cm⁻¹ dargestellt, um den N-H- und C-H-Schwingungen des men-Liganden Rechnung zu tragen. Das Spektrum des Kristallmaterials von 8c' ergibt ein durchaus anderes Spektrum. Sowohl die Lage der NO-Valenzschwingungsbande wie auch der Fingerprintbereich unterhalb von 1500 cm⁻¹ sind deutlich anders gestaltet. Für die NO-Bande ergibt sich ebenfalls eine gespaltene Bande mit zwei, nahe beieinanderliegenden Maxima (1644 cm⁻¹ bzw. 1636 cm⁻¹) sowie eine prominente Bande bei 1597 cm⁻¹.

2.3.6.3 Evans-NMR-Spektroskopie an Lösungen von Präcursor- und NO-Spezies

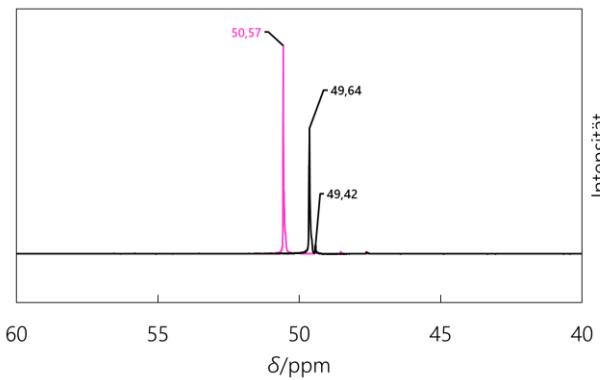
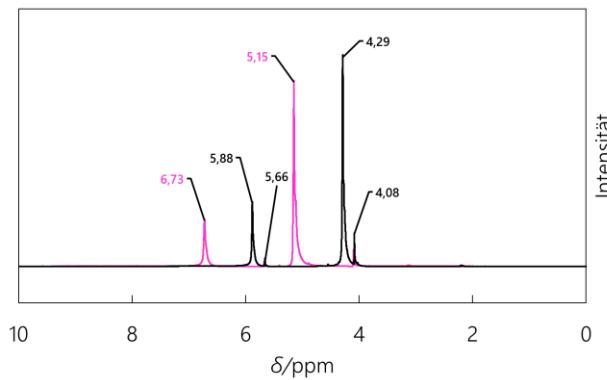


Abbildung 2—198: ^1H -NMR-Spektrum eines Evans-Experiments an methanolischen Lösungen von 8a (pink) und 8c (schwarz).

Abbildung 2—199: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum eines Evans-Experiments an methanolischen Lösungen von 8a (pink) und 8c (schwarz).

Abbildung 2—198 sowie Abbildung 2—199, beide S.256, zeigen die aufgenommenen Spektren der Evans-Experimente für die Lösungen von 8a vor und nach der Applikation von NO-Gas. Zusammenfassend sind Mess- und Rechendaten in der Tabelle 2-57, S.257, zusammengetragen. Das effektive magnetische Moment der Lösung nach Zugabe des men-Liganden ändert sich im Vergleich zur Lösung ohne den N,N-Donorliganden deutlich. Die Signalbreite wird geringer, was darauf schließen lässt, dass die Beteiligung des Lösungsmittels an der direkten Koordinationsphäre abnimmt. So wird für eine Lösung von 8a ein mittleres effektives magnetisches Moment von 4.36 μ_{B} berechnet. Nach der NO-Applikation erhält man, dem vermuteten Singulett-Zustand der NO-Spezies entgegensprechend, eine verbleibende paramagnetische Verschiebung der Lösungsmittelsignale. Insofern kann in Lösung von einem Nebeneinander zwischen Spezies unterschiedlichen Spins ausgegangen werden. Vermutet man ein Gleichgewicht zwischen einem vermuteten 8a und

Ergebnisse

8c in Lösung, so kann mithilfe der Gleichung aus 5.5 S.316f. ein mittlerer Anteil an 8a bzw. 8b von knapp 20% berechnet werden.

Tabelle 2-57: Daten zur Bestimmung des effektiven magnetischen Moments mittels der Evans-Methode für methanolische Lösungen von 8a vor und nach der NO-Applikation, 8c. MW = Mittelwert.

8a	<i>T/K</i>	$\Delta\delta(\text{CH}_3)$	$\Delta\delta(\text{OH})$	<i>MW</i> ($\Delta\delta$)	μ_{eff}/μ_B	$^a\text{MW}(\mu_{\text{eff}})/\mu_B$
¹ H	295.75	1.07	1.07	1.07	4.28	4.36
¹³ C{ ¹ H}	296.05	1.15	-	-	4.43	
8c					<i>8a</i> in 8c/%	<i>MW</i> /%
¹ H	295.55	0.21	0.21	0.21	19.6	19.6
¹³ C{ ¹ H}	296.65	0.22	-	-	0.0	

^a Das effektive magnetische Moment wurde über die in 5.5 , S.316ff. beschriebene Methode bestimmt.

2.3.6.4 Ergebnisse der Kristallisationsversuche für die Komplexspezies

Kristallisationsversuche zur NO-Vorläuferverbindung [Co(fpin)(men)(LM)], 8b: Weder durch das DMSO/SDG-Verfahren noch mittels des vorsichtigen Einengens einer Lösung von 8a lassen sich Kristalle einer ähnlich 1b–4b gearteten Verbindung gewinnen. Mit TEA als Base können lediglich Kristalle der Verbindung (HTEA)₂[Co(fpin)₂] gewonnen werden. Die Struktur der Verbindung kann durch eine stetig gleiche, starke Fehlordnung trotz guter Kristallqualität nicht ermittelt werden. Der Wechsel der Eduktsalze und der eingesetzten Base (TEA bzw. (BnNMe₃)(OMe)) erbringen ebenfalls keine Kristalle einer heteroleptischen [Co(fpin)(men)]-Spezies.

Kristallisationsversuche und Strukturanalysen zur Verbindung [Co(fpin)(men)(NO)], 8c sowie Strukturanalyse der Verbindung [Co(H₂O)(NO)(men)₂](NO₃)₂, 8c': Die Kristallisationsversuche zur Nitrosylspezies ergeben keinen vermuteten heteroleptischen Komplex der Formel für 8c. Vielmehr lassen sich, sowohl durch Einengen der Lösung von 8c wie auch durch das DMSO/SDG-Verfahren, rotschwarze Kristalle der Verbindung [Co(H₂O)(NO)(men)₂](NO₃)₂, 8c', isolieren. Die Verbindung kristallisiert im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe *P*1. Detaillierte Informationen zu Messparametern und zur Strukturlösung sind dem kristallographischen Anhang 6.2 , S.376ff, zu entnehmen. Die Abbildung 2—200, S.258, zeigt die Molekülstruktur des Komplexmoleküls. In Tabelle 2-58, S.258 finden sich ausgewählte Strukturparameter des Moleküls sowie der CShM-Wert, der

Ergebnisse

eine Aussage zur Übereinstimmung des vorliegenden mit idealen Koordinationspolyedern für eine Fünffachkoordination angibt. Das Cobalt-Zentralatom ist mit einem CShM-Wert von 1.551 fast ideal

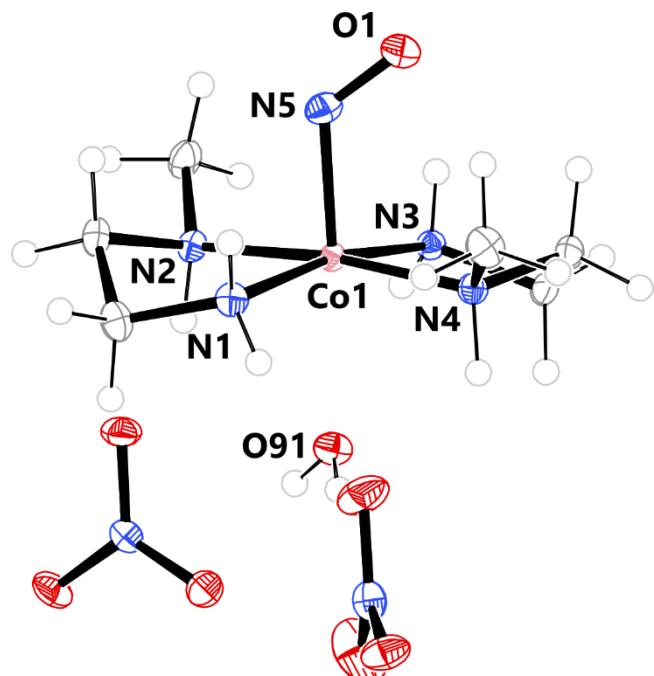


Tabelle 2-58: Ausgewählte Strukturparameter der Verbindung 8c'.

Parameter	Wert
d(Co-N1)	197.4(1) pm
d(Co-N2)	199.0(1) pm
d(Co-N3)	196.4(1) pm
d(Co-N4)	199.0(1) pm
d(Co-N5)	180.7(1) pm
d(N5-O1)	115.8(2) pm
d(Co-O91)	233.6(1) pm
$\angle(N1\text{-Co1}\text{-}N2)$	85.4(1) $^\circ$
$\angle(N3\text{-Co1}\text{-}N4)$	85.7(1) $^\circ$
$\angle(N2\text{-Co1}\text{-}N3)$	93.5(1) $^\circ$
$\angle(N1\text{-Co1}\text{-}N4)$	94.1(1) $^\circ$
$\angle(Co1\text{-}N5\text{-}O1)$	126.6(3) $^\circ$
CShM (SPY-5)	1.551

Abbildung 2—200: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur der Verbindung 8c'. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren Raumhöhen mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

quadratisch-pyramidal von zwei men-Liganden und einem NO-Molekül koordiniert, wobei sich N5 in der axialen Position des Koordinationspolyeders befindet und N1 bis N4 die Ecken der Grundfläche bilden. Die Wechselwirkung zu O91 kann mit einem Abstand des Sauerstoffatoms vom Co1 von über 230 pm als nur sehr schwach interpretiert werden. Betrachtet man die Packung der Moleküle in der Elementarzelle mit Blickrichtung senkrecht auf die (011)-Ebene, wie links in Abbildung 2—201, S.259, dargestellt, so lassen sich die zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle erkennen. Zudem ist ersichtlich, dass die beiden Formeleinheiten in einer inversionssymmetrischen Beziehung zueinanderstehen. Durch die Inversion entsteht wiederum das nicht durch Drehung in seine Ursprungsform überführbare Spiegelbildisomer. Die Verbindung kristallisiert somit als Racemat. Analysiert man die nähere Umgebung der Ionen, wie in derselben Abbildung rechts dargestellt, so lassen sich als kürzeste Kontakte Wechselwirkungen von Wasserstoffatomen der Methylenbrücken sowie des Aqualiganden mit den Sauerstoffatomen der Nitrationen erkennen. Ein Nitration besitzt jeweils kürzeste Kontakte zu fünf verschiedenen Kationen und erhält so klassischen Gegenionencharakter. Intramolekular ergibt sich die Beziehung (siehe Abbildung 2—202, S.259), dass das Sauerstoffatom O1 des NO-Liganden als kürzeste Kontakte nicht die weiter zu Nitrat-Sauerstoffatomen Kontakt

Ergebnisse

haltenden Amin-H-Atome besitzt, sondern etwa in die Mitte über den N-Methyl-Rest und das benachbarte Ethylenbrücken-Kohlenstoffatom gedreht wird. Die Kontakte sind in der unteren Abbildung dargestellt.

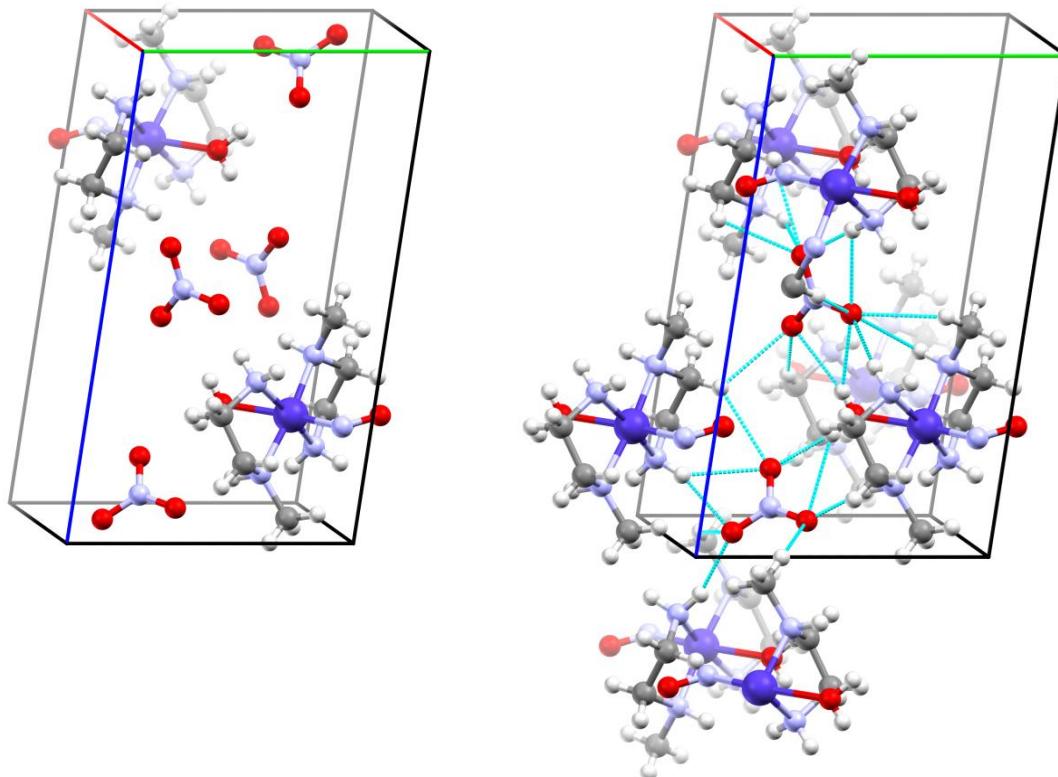


Abbildung 2—201: Links: Erweiterte Elementarzelle der Verbindung $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})(\text{men})_2(\text{NO})](\text{NO}_3)_2$ mit Blickrichtung senkrecht auf die (011)-Ebene. Die blaue Achse stellt c dar, die grüne b und die rote repräsentiert a . Rechts: Darstellung kürzesten H-O-Kontakte von 190–280 pm als türkise Linien. Die vorderen Moleküle wurden der Übersichtlichkeit halber nicht vollständig dargestellt.

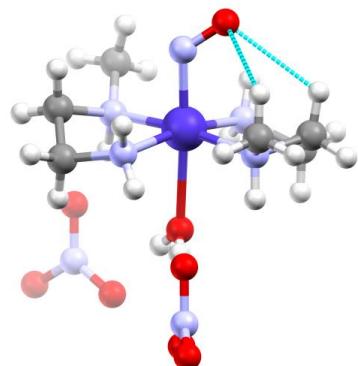


Abbildung 2—202: Darstellung einer Formeleinheit in Kristallen der Verbindung $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})(\text{men})_2(\text{NO})](\text{NO}_3)_2$. Die türkisen Linien stellen kürzeste intramolekulare Kontakte zwischen H- und O-Atomen mit einer Länge von 251 pm bzw. 257 pm dar.

Ergebnisse

2.3.6.5 Pulverdiffraktometrische Untersuchungen am schwarzen Feststoff 8c

Die Abbildung 2—203, S.260 zeigt das simulierte Beugungsdiagramm von 8c' im oberen Bereich und das des mit Wasser ausgefällten Produkts 8c. Dabei zeigt sich erstens, dass es sich bei dem ausgefällten Produkt um feinkristallines Material handelt. Das Beugungsdiagramm des Feststoffs weist nur wenig Rauschen auf, das von nicht kristallinem Material herrührt. Der Vergleich mit dem simulierten Spektrum zeigt auf, dass die Gitterparameter von 8c' und 8c sehr ähnlich sind. Jedoch sind viele Reflexpositionen bei Beugungswinkeln größer 7° nicht identisch, weder in der Lage noch in der relativen Intensität. Die Reflexe im Spektrum des Feststoffs sind auch deutlich aufgespalten, was für eine gleichzeitige Fällung mehrerer Produkte spricht. Insofern kann davon ausgegangen werden, dass es sich bei der Ausfällung tatsächlich um ein von 8c' strukturell unterschiedliches Produkt im Sinn von 8c handeln sollte.

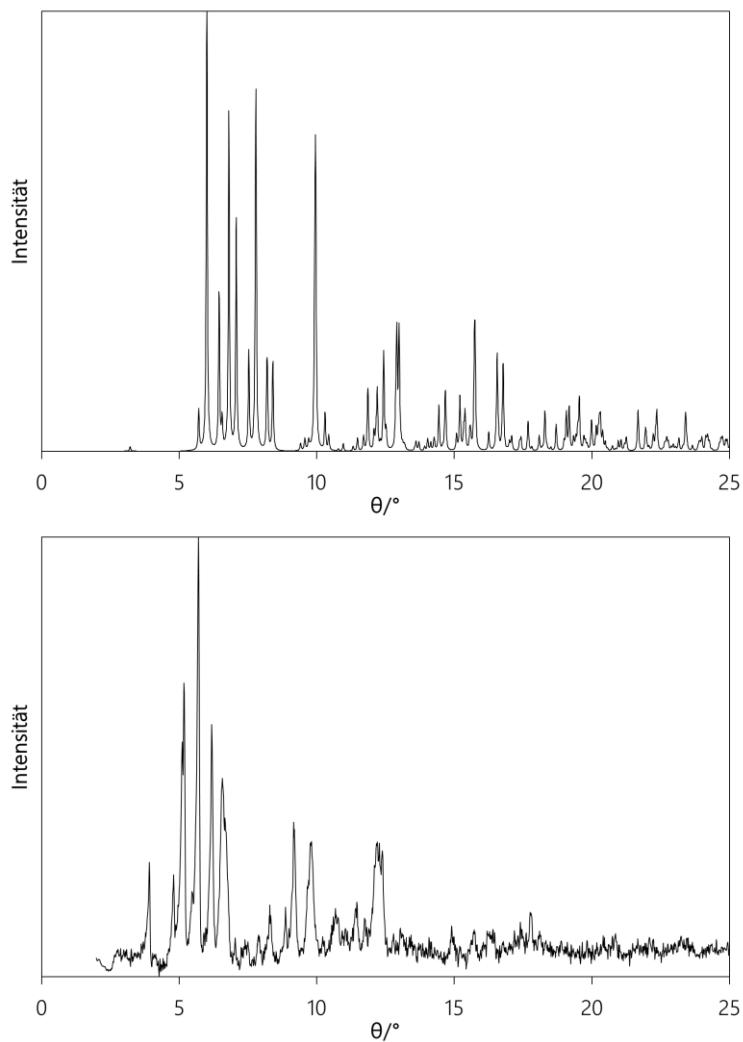
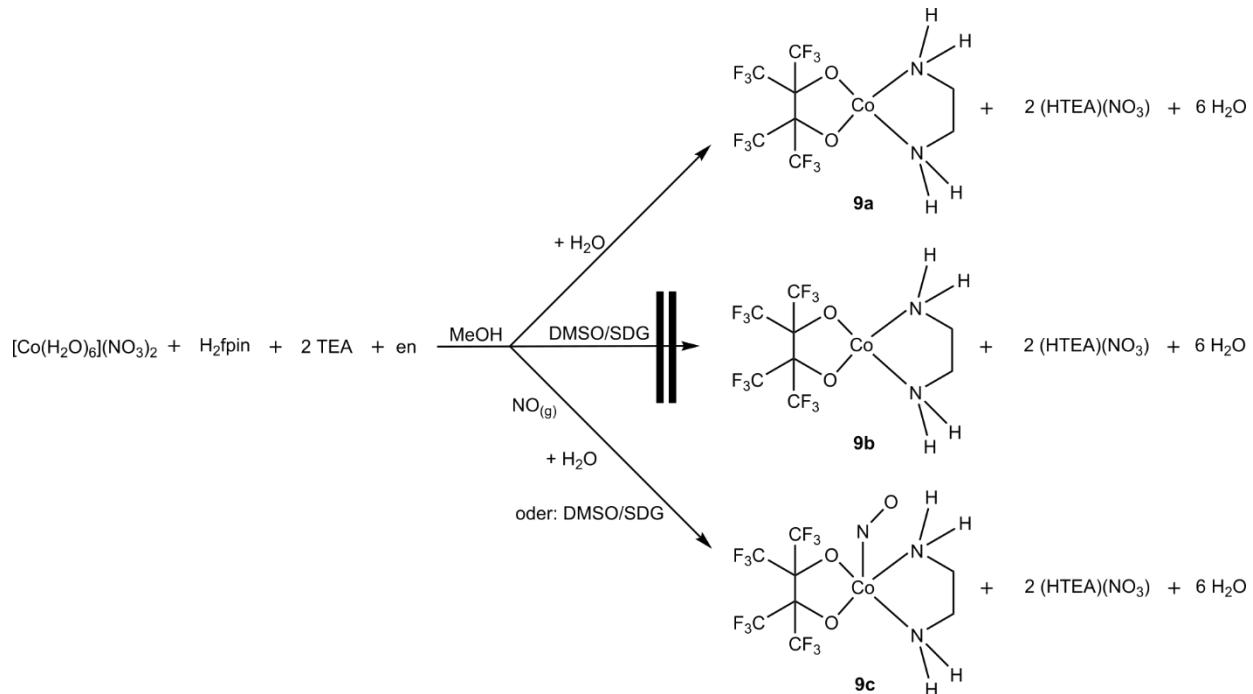


Abbildung 2—203: Vergleich der Beugungsdiagramme von 8c' (oben, Simulation) und dem mit Wasser ausgefällten Produkt 8c.

Ergebnisse

2.3.7 Darstellung und Verhalten von [Co(fpin)(en)] und [Co(fpin)(en)(NO)], 9a und 9c

In der Versuchsreihe mit Ethyldiamin als N,N-Donorliganden lässt sich ein Präkursor-Komplex 9a sowie die entsprechende NO-Spezies 9c in fester Form nach folgendem Schema isolieren.



Reaktionsschema 2-12: Reaktionspfade und Darstellungsversuche für die Verbindungen 9a, 9b und 9c.

Für die Darstellung wurden schrittweise stöchiometrische Mengen von Stammlösungen der Komponenten zusammengegeben. Anschließend erfolgte wahlweise die Zugabe von Wasser zur Ausfällung. Ausgehend von der rosaarbenen methanolischen $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung wurde zunächst bei Zugabe der fpin/2HNEt₃-Stammlösung die himbeerfarbene Lösung von 11 erhalten. Die Zugabe der en-Lösung bewirkte eine deutliche Farbänderung hin zu einem blutorangenen Farbton, was die Bildung einer neuen Komplexspezies in Lösung bestätigte. Die Reaktionslösungen vor der Applikation von NO-Gas zeigen sich als unbeständig an Luft. Nach der Zugabe von größeren Mengen Wasser zeigte sich die Aufällung eines voluminösen, rosaarbenen Niederschlags von 9a. Dieser ist nur unter Schutzgasatmosphäre stabil und färbt sich an Luft rasch bräunlich.

Bei der Applikation von NO-Gas nach dem Atmosphärentauschverfahren 6.3 , S.383, ergibt sich eine sofortige Dunkelfärbung der Lösung, wobei diese deutlich sichtbar von der Grenzfläche zwischen der Reaktionslösung und dem NO-Gasraum ausgeht. Die Farbe der Lösung zeigt sich als violettschwarz. Der mit Wasser ausfällbare, violett glänzende, feinkristalline Feststoff von 9c ist an Luft nicht stabil, lässt sich in Methanol wieder lösen aber nicht wieder ausfällen. Die Lösung ist an

Ergebnisse

Luft unbeständig, jedoch unter Argonatmosphäre im Kühlschrank über Monate haltbar. Vereinzelte größere Kristalle können innerhalb weniger Stunden mithilfe des DMSO/SDG-Verfahrens unter NO-Atmosphäre erhalten werden. Diese zeigen sich als nicht beständig an Luft. Ein Öffnen des Gefäßes bzw. ein Tausch von NO- gegen Argonatmosphäre ergibt eine Verfärbung des Feststoffs. Engt man die violettschwarzen Lösungen rasch im Vakuum ein, lassen sich so Kristalle der Verbindung erhalten.

Die elementaranalytische Untersuchung ergibt für das ausgefällte Pulver 9a die Zusammensetzung $\text{CoC}_8\text{H}_8\text{F}_{12}\text{N}_3\text{O}_3$ mit einer Ausbeute von über 88% (siehe 5.8.33, S.350). Da die Untersuchungen nicht unter Schutzgasatmosphäre durchgeführt wurden, konnten sichtbare Oxidationsprozesse und Anlagerung von Wasser nicht vermieden werden, sodass die Ergebnisse Verunreinigungen von Wasser erkennen lassen. Für die Verbindung 9c konnte die Zusammensetzung von $\text{CoC}_8\text{H}_8\text{F}_{12}\text{N}_3\text{O}_3$ ermittelt werden, was dem gewünschten NO-Komplex entspricht. Auch hier sind durch nicht-inerte Untersuchungsbedingungen rechnerisch noch Verunreinigungen von Wasser hinzugekommen. Die Ausbeute betrug über 73% (siehe 5.8.34, S.351).

Die erhobenen Daten sowie die UV-Vis- und IR-spektroskopischen Untersuchungen bestätigen, dass folgende, neuartigen Verbindungen nach der oben angegebenen Weise in kleinen Ausbeuten dargestellt werden können:

Verbindung 9a: Ethylendiaminperfluorpinakolatcobalt, $[\text{Co}(\text{fpin})(\text{en})]$

Verbindung 9c: Ethylendiaminnitrosylperfluorpinakolatcobalt, $[\text{Co}(\text{fpin})(\text{en})(\text{NO})]$

Interessanterweise bildet sich durch die Applikation von NO-Gas auf den Feststoff 9a ebenfalls eine Nitrosylspezies. Wird auf den Feststoff 9a NO-Gas gegeben, so färbt sich dieser oberflächlich sofort dunkel. Lagert man diesen über Nacht und NO-Atmosphäre, färbt sich die gesamte Substanz grau-violett. Elementaranalytisch lässt sich eine quantitative Umwandlung zu 9c ableiten (siehe 5.8.36, S.353). Durch das elementaranalytische Verfahren ohne Schutzgasatmosphäre ist auch hier die Verunreinigung mit etwa einem Fünftel Äquivalent Wasser nachzuweisen. Es bleibt auch hier zu erwähnen, dass der gebildete Feststoff sich an Luft als unbeständig erweist.

Mithilfe der DCM-Methode konnten keine besseren Ergebnisse erzielt werden. Das Produkt zeigt sich hier anstatt violett eher rotschwarz. Die Reinheit des Produkts 9c ist ähnlich und es kann die Summenformel zu $\text{CoC}_8\text{H}_8\text{F}_{12}\text{N}_3\text{O}_3$ ermittelt werden. Dabei wird pro Formeleinheit rechnerisch knapp ein Äquivalent Methanol sowie ein Viertel Äquivalent Nitrit als Oxidationsprodukt

Ergebnisse

zugewiesen. Die Ausbeute für die DCM-Methode beträgt lediglich etwa 10%. Eine Aufreinigung gelingt nicht, da die Lösungen weder gegen die Anwesenheit von Sauerstoff noch die Abwesenheit von NO-Atmosphäre besonders stabil sind. Dennoch kann beobachtet werden, dass sich 9c grundsätzlich in DCM lösen lässt. Wird anstelle von TEA die Base ($\text{BnNMe}_3\text{(OMe)}$) und anstelle des Cobalt(II)-nitrat- das Cobalt(II)-triflat oder -sulfat-Hexahydrat bzw. das Perchlorat-Salz verwendet, ergeben sich analoge Beobachtungen.

2.3.7.1 UV-Vis und IR-spektroskopische Untersuchen an den Komplexspezies in Lösung

UV-Vis-Spektroskopie an Lösungen mit en als Ligand: Die Abbildung 2—204, S.263, zeigt die Absorptionsbereiche für die Lösung von 11, einer Lösung von 8a, sowie die Spektren nach Zugabe der en-Ligandlösung und draufhin erfolgter NO-Applikation.

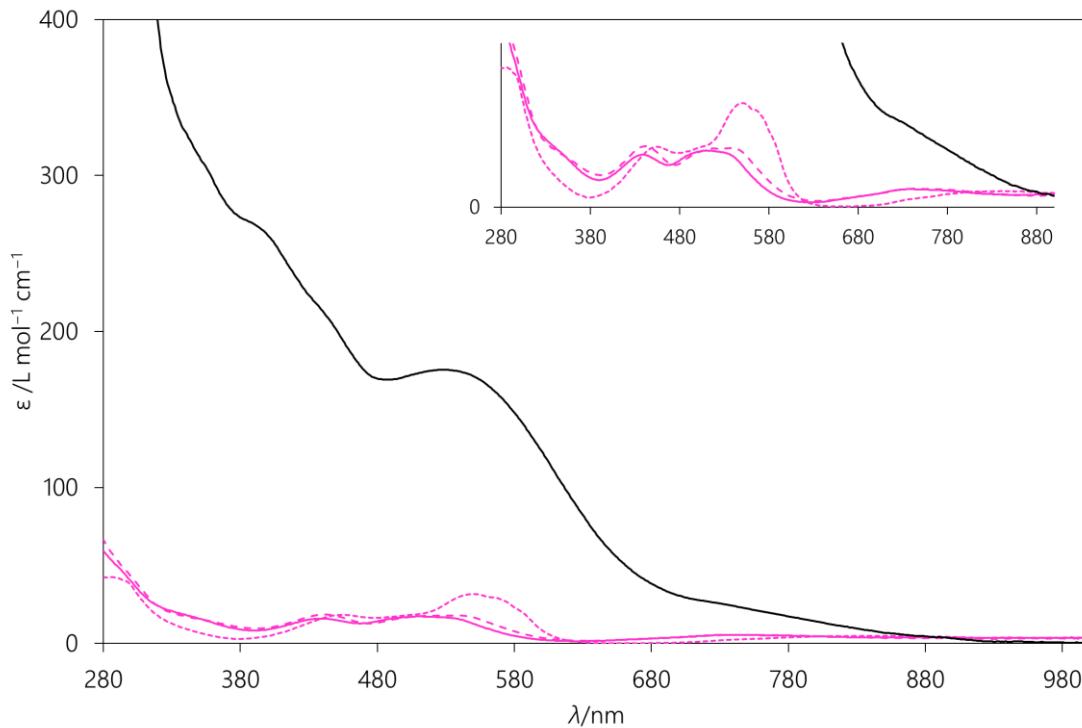


Abbildung 2—204: Lösungs-UV-Vis-Spektren des Monoperfluorpinakolatocobalt(II) (---), sowie nach Zugabe von en-Lösung (—) und anschließender Applikation von NO-Gas (—). Zudem ist das Spektrum der Lösung von 8a dargestellt (- · -). Die Aufnahme der Spektren erfolgte unter Inertbedingungen. Inset: vergrößerter Ausschnitt desselben Spektrums.

Bei der Zugabe des en-Liganden ergibt sich im Vergleich zu 8a ein beinahe identisches Spektrum. Da beide Graphen mehrere isosbestische Punkte aufweisen, besteht auch die Möglichkeit, dass sowohl 11 als auch eine Spezies 9a in Lösung vorliegen und in einem Gleichgewicht stehen. Es zeigt sich eine sehr breite Bande im Bereich zwischen 630 nm und 880 nm, die bei etwa 680 nm und bei

Ergebnisse

etwa 800 nm eine Schulter aufweist und ein schwach ausgeprägtes Maximum bei etwa 737 nm zeigt. Daneben ist eine breite Schulter bei etwa 540 nm, an die eine weitere breite Bande mit einem Maximum bei 515 nm aufweist, zu erkennen. Im gerade noch sichtbaren Bereich kann eine weitere Bande mit einem Maximum bei 443 nm ausgemacht werden. Im UV-Bereich zeigen sich zwei Schultern, eine bei 350 nm sowie im letzten aufsteigenden Teil bei etwa 300 nm. Insgesamt zeigt der Vergleich mit der Lösung von 7a, dass eine starke Analogie zwischen den in Lösung vor kommenden Spezies vorherrscht.

Wird nun NO-Gas auf die Lösung gegeben, so kommt es in der Folge zu einer extremen Steigerung des Extinktionskoeffizienten sowohl im UV-Bereich als auch im gesamten sichtbaren Spektralbereich. Die Werte des molaren Extinktionskoeffizienten von vormals um die $20 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ steigen sich auf Werte zwischen 200 und über $400 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Hierüber kann die starke dunkle Farbe der Lösung begründet werden. Als Hintergrund darf eine niedrige Symmetrie des entstehenden Komplexes angenommen werden. Die violettschwarze Färbung der Lösung ist bemerkenswert. Hier drückt sich die nun noch weiter zu niedrigerer Wellenlänge verschobene Absorptionsbande bei 529 nm, die somit noch weiter im grünen Spektralbereich liegt. Insgesamt erscheint das Bandenmuster der Nitrosylspezies im sichtbaren Bereich als sehr übersichtlich. So finden sich neben der schon genannten, breiten Absorptionsbande bei stetig steigendem Extinktionskoeffizienten noch zwei Schultern bei etwa 440 nm sowie 390 nm. Daran schließt eine weitere Schulter bei etwa 350 nm an. Im UV-Bereich ergeben sich sehr hohe Werte für den Extinktionskoeffizienten. Dort darf wie bei allen Nitrosylspezies von 1c bis 8c von starken CT-Übergängen ausgegangen werden. Im Vergleich zu diesen zeigen sich auch die Werte für den Extinktionskoeffizienten von um die $400 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ als ein Kennzeichen dieses Komplextyps. Am roten Ende des Spektralbereichs lassen sich im lang ausgezogenen Teil zwischen 680 nm und 800 nm weitere schwache Banden vermuten.

Ergebnisse

In-situ-IR-Spektroskopie mittels React-IR-Technik: Im Differenzspektrum Abbildung 2—205, S.265, bei dem die Daten um die Schwingungsbanden der vor NO-Applikation vorhandenen Lösung korrigiert wurden, ergibt sich folgendes Bild.

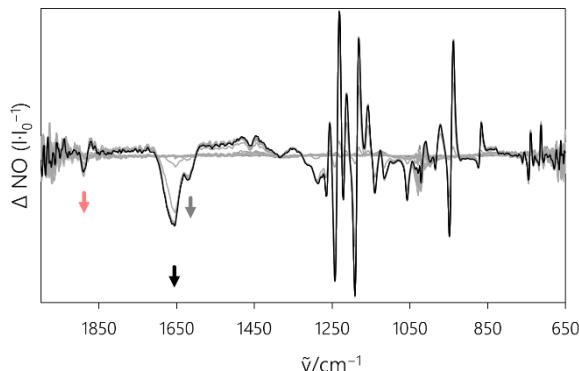


Abbildung 2—205: Differenz-IR-Spektren der methanolischen Reaktionslösung aus Cobalt(II)-nitrat-Hexahydrat, fpin/2HTEA und en im Verhältnis 1:1:1 nach NO-Applikation im zeitlichen Verlauf. $c(\text{Co}^{2+}) = 0.033 \text{ M}$. Die Aufnahme der Spektren erfolgte bei Raumtemperatur unter NO-Atmosphäre.

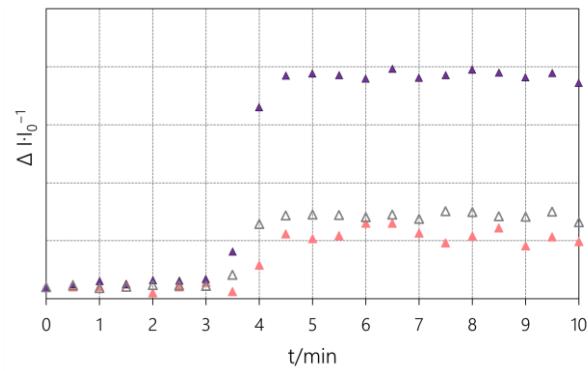


Abbildung 2—206: Veränderung der Absorption nach der Applikation von NO-Gas auf die methanolische Reaktionslösung aus Cobalt(II)-nitrat-Hexahydrat, fpin/2HTEA und en im Verhältnis 1:1:1.

Vor allem die beiden neu hinzugekommenen Banden bei 1655 cm^{-1} und 1618 cm^{-1} erscheinen bemerkenswert und weisen im Vergleich mit Literaturdaten auf die Bildung mindestens einer $\{\text{CoNO}\}^8$ -Spezies hin. Die Breite sowie die Schulterung der erstgenannten Bande in Lösung ist auffällig. Die Bande bei 1889 cm^{-1} korreliert sowohl mit dem Einsetzen der NO-Applikation als auch mit der Bildung der Nitrosyl-Bande. Die Änderung im Bandenblock zwischen 1300 cm^{-1} und 900 cm^{-1} betreffen die Schwingungszustände im fpin-Liganden. Da es sich im Fingerprintbereich um Gerüstschwingungen des gesamten Molekülteils handelt, darf gefolgert werden, dass sich die Koordinationssphäre durch die Bindung des NO-Liganden verändert. Interessanterweise verschwindet ein Bandenbereich bei etwa 850 cm^{-1} ohne, dass es in der Nähe zu einer Wiederausbildung neuer Banden kommt. Zudem entsteht bei 1057 cm^{-1} eine neue Absorptionsbande und im Bereich von 1300 cm^{-1} sowie 1400 cm^{-1} bilden sich sogar mehrere neue Banden.

Stellt man zusätzlich die zeitliche Entwicklung der Banden bei 1655 cm^{-1} , 1618 cm^{-1} und 1889 cm^{-1} dar, wie in der oberen rechten Abbildung 2—206, zu sehen, so ergibt sich für alle Banden nach kurzer Zeit eine Sättigung, wobei die Bande bei 1618 cm^{-1} innerhalb der ersten Minute zuerst wächst und dann ein gleichbleibendes niedriges Absorptionsniveau erreicht. Rapider zeigt sich die Absorptionssteigerung bei der Bande bei 1655 cm^{-1} . Diese erreicht innerhalb von eineinhalb Minuten eine Sättigung bei deutlich höheren Werten für die Absorption.

Ergebnisse

Die Abfolge des Bandenwachstums könnte über zwei in Lösung vorkommende Isomere von 9c erklärt werden, die durch leicht unterschiedliche Aktivierungsbarrieren unterschiedlich schnell mit NO-Gas reagieren und hinterher in einem Gleichgewicht zueinanderstehen. Des Weiteren erscheint bemerkenswert, dass die Lösung auch nach Entfernen der NO-Atmosphäre lange Zeit, wobei hier von Stunden zu sprechen ist, keine spektroskopischen Änderungen erfährt und auch die Bande für in Lösung befindliches NO bei der Überleitung von Argon oder Luft beständig bleibt.

Zusammenfassend lässt sich mithilfe der *in-situ*-IR-Spektroskopie die rasche Bildung einer $\{\text{CoNO}\}^8$ -Spezies in Lösung nachweisen. Das ersatzlose Verschwinden von Banden sowie die Neubildung dieser im zeitlichen Verlauf deutet auf ausgeprägte strukturelle Änderungen bei der Nitrosylkomplexbildung hin.

2.3.7.2 UV-Vis- und IR-Spektroskopische Untersuchungen an den gewonnenen Festkörpern 9a und 9c

Betrachtet man die Festkörper-UV-Vis-Spektren von 9c und 9a in Abbildung 2—207, S.267, so kann vermutet werden, dass es sich auch im Festkörper um analoge Spezies zu den Lösungsspezies handelt. Zudem kann bei 9a auch eine deutliche Bänderung im NIR-Bereich beobachtet werden. Die Banden im UV-Bereich können im Festkörperspektrum wesentlich besser aufgelöst werden. So lassen sich mehrere gut abgrenzbare Absorptionsbanden erkennen. So zeigt der Graph von 9c seine höchste Absorption bei 244 nm, die an der aufsteigenden Flanke noch eine Schulter zeigt. Darauf folgen zwei Schultern in der absteigenden Flanke. Eine nächste schmale Bande mit einem Maximum bei 363 nm sowie eine breitere intensive Absorptionsbande mit einem Maximum bei 401 nm. Auch hier darf in der aufsteigenden Flanke eine weitere Bande vermutet werden, die sich in der dort zu findenden Schulterung ausdrückt. Sodann folgt im nächsten aufsteigenden Teil eine breite Bande mit einem Maximum bei 545 nm, wobei hier in der folgenden, absteigenden Flanke eine weitere Absorptionsbande als Schulterung erkennbar wird. Der rote Rand des Spektralbereichs sowie der nahe Infrarotbereich zeigen ebenfalls ausgeprägte Banden und Schultern, wobei diese im Vergleich zu den schon beschriebenen Banden äußerst intensitätsschwach sind. Dort finden sich zunächst drei Schultern im Bereich zwischen 700 nm und 800 nm. Eine ausgeprägte Bande kann bei 819 nm erkannt werden. Daran schließen im NIR-Bereich zwei gut identifizierbare, aber intensitätsschwache und breite Banden mit Maxima bei 1160 nm sowie etwa 1360 nm. Eine weitere Bande findet sich bei etwa 1550 nm. Insgesamt stellt der letzte Aspekt eine Ähnlichkeit zu 5c, 6c und 7c jedoch einen Unterschied zu 1c bis 4c dar.

Ergebnisse

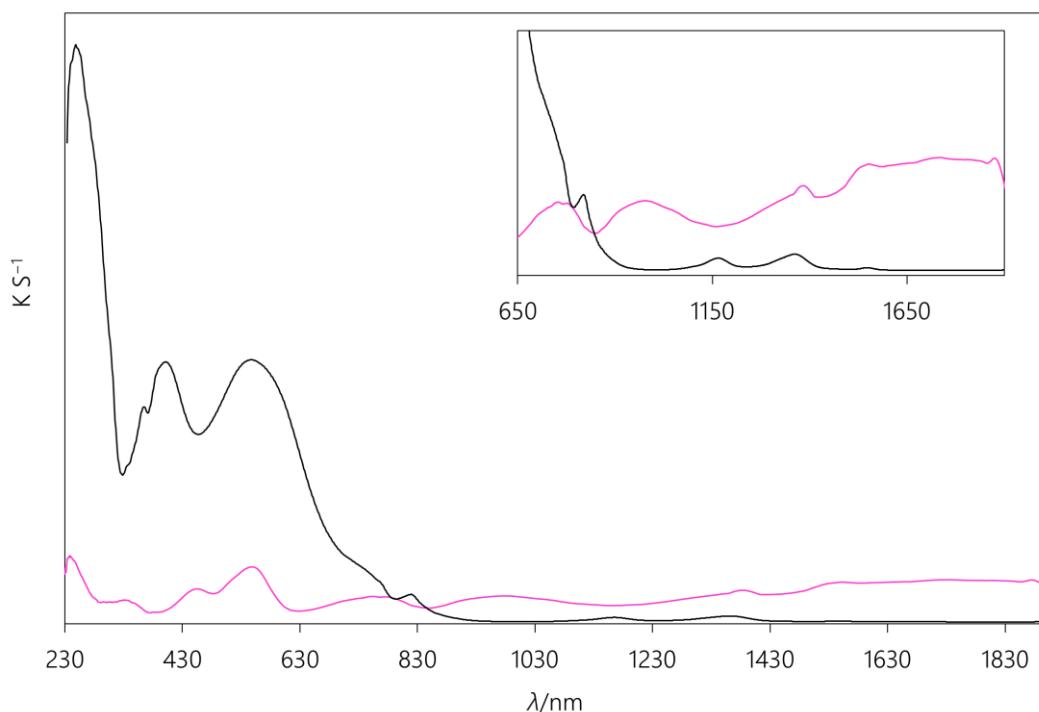


Abbildung 2—207: Festkörper-UV-Vis-Spektrum der Verbindung 9c (—) und des Feststoffs 9a (—). Inset: vergrößerter Ausschnitt desselben Spektrums. Die Proben wurden jeweils mit Bariumsulfat als Trägersubstanz präpariert. Die Aufnahme der Spektren erfolgte bei Raumtemperatur an Luft.

Durch Zugabe von Wasser zu einer Reaktionslösung von 9a kann ein rosafarbenes Pulver erhalten werden. Aus der mit NO applizierten Reaktionslösung von 9a gelingt die Isolierung von 9c als violettglänzender, kristalliner Feststoff. Im Spektrum in Abbildung 2—208, S.268, kann beim Graphen für die NO-Spezies die NO-Valenzschwingung als eine an der Basis zu niedrigeren Wellenzahlen verbreiterte, deutliche Bande mit einem Maximum bei 1676 cm^{-1} erkannt werden. Damit beläßt sich die Verschiebung der Bandenposition im Vergleich zur Lösung auf etwa 20 cm^{-1} hin zu höheren Wellenzahlen. Zusätzlich dazu kann im Festkörper eine sehr scharfe Bande bei 1604 cm^{-1} ausgemacht werden. Wie beschrieben ist der Feststoff an Luft nicht stabil und zeigt schon kurze Zeit nach der Darstellung oberflächliche Veränderungen. Bewahrt man die Substanz unter Inertbedingungen auf, so bleibt diese auch Monate nach der Darstellung erhalten. Die Bande bei 1889 cm^{-1} aus der Lösung ist nicht nachweisbar. Im Inset ist im Speziellen noch der Bandenbereich um 3000 cm^{-1} dargestellt, um den N-H- und C-H-Schwingungen des en-Liganden Rechnung zu tragen. Diese können deutlich erkannt werden. Insgesamt wirken die Banden nicht aufgespalten, was ein gleichzeitiges Vorliegen mehrerer Isomerer Spezies eher ausschließt und so die Ursache der Bande bei 1604 cm^{-1} dem festen Aggregatzustand zugeschrieben werden kann. Im Vergleich mit dem Feststoff, der aus der NO-freien Lösung ausgefällt wurde, ergeben sich analoge Bandenver-

Ergebnisse

schiebungen im Vergleich zum Lösungs-IR-Spektrum, sodass davon ausgegangen werden kann, dass sich im Festkörper eine Verbindung der Formel $[Co(fpin)(en)(NO)]$ manifestiert. Erweitert werden muss die Aussage um den Umstand, dass sich in der Koordinationssphäre durchaus noch Lösungsmittelmoleküle befinden könnten, wie der Absorptionsbauch im Inset vermuten lässt. Appliziert man auf den mit Wasser ausgefällten Feststoff 9a NO-Gas, so färbt sich dieser instantan grau. Die Aufnahme eines IR-Spektrums nach einer Nacht unter NO-Atmosphäre ergibt für das nun rot-schwarze Pulver das folgende Ergebnis in Abbildung 2—209, S.269.

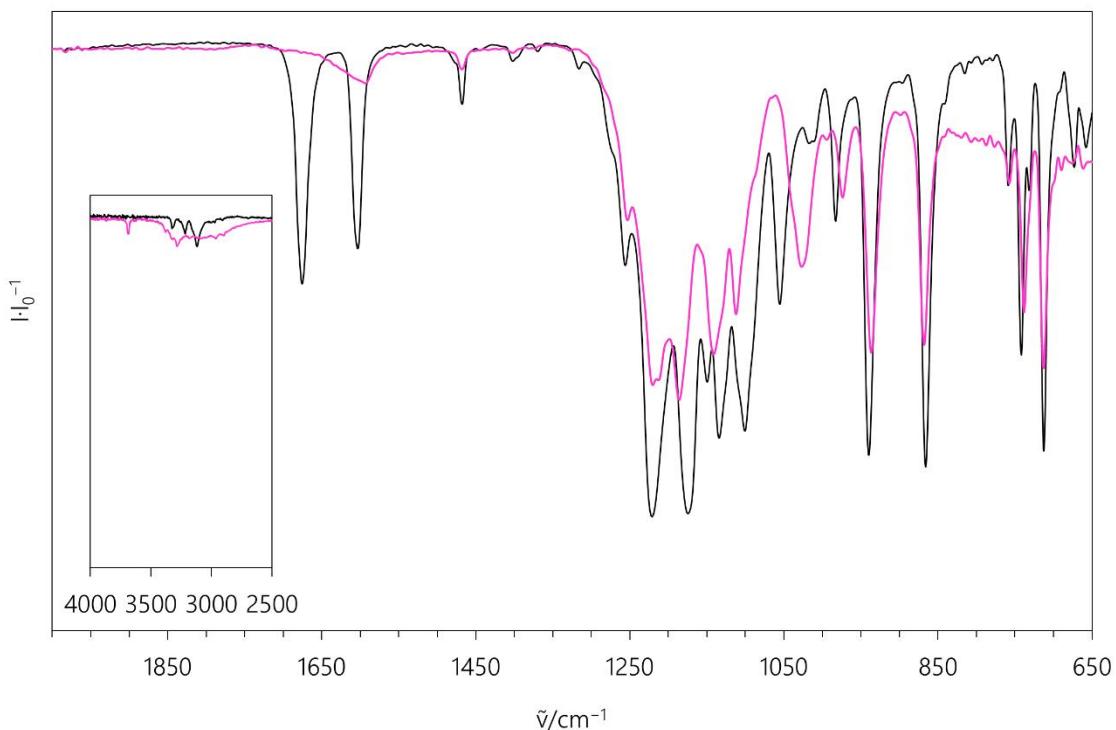


Abbildung 2—208: Festkörper-IR-Spektrum des mit Wasser ausgefällten Produkts 9a (—) sowie 9c (—). Die Aufnahme des Spektrums erfolgte bei Raumtemperatur an Luft.

Bez.	$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$
9a	689(vw) 713(m) 739(w) 758(vw) 798(vw) 822(vw) 868(m) 937(m) 974(w) 996(vw) 1027(w) 1113(w) 1142(m) 1186(m) 1221(m) 1254(w) 1376(vw) 1405(vw) 1469(vw) 1594(vw) 2899(vw) 2971(vw) 3178(vw) 3288(vw) 3327(vw) 3380(vw) 3687(vw)
9c	658(vw) 673(vw) 713(m) 732(w) 741(m) 759(vw) 791(vw) 816(vw) 866(m) 940(m) 983(w) 1017(vw) 1055(w) 1100(m) 1134(m) 1149(m) 1174(s) 1222(s) 1255(w) 1313(vw) 1369(vw) 1402(vw) 1447(vw) 1468(vw) 1604(w) 1676(w) 2974(vw) 3006(vw) 3121(vw) 3219(vw) 3328(vw)

Ergebnisse

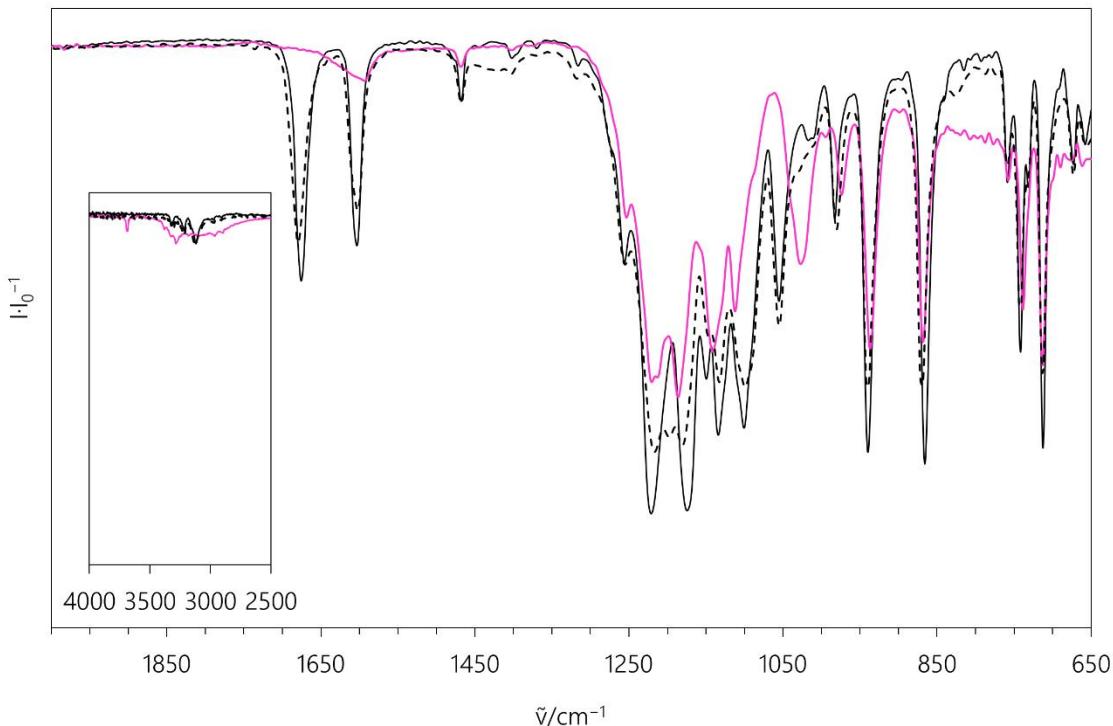


Abbildung 2—209: Festkörper-IR-Spektrum des mit Wasser ausgefällten Produkts 9a (—), 9c (—) und des Produkts der Applikation von NO-Gas auf den Festkörper 9a (---). Die Aufnahme des Spektrums erfolgte bei Raumtemperatur an Luft.

Bez.	$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$
9a	689(vw) 713(m) 739(w) 758(vw) 798(vw) 822(vw) 868(m) 937(m) 974(w) 996(vw) 1027(w) 1113(w) 1142(m) 1186(m) 1221(m) 1254(w) 1376(vw) 1405(vw) 1469(vw) 1594(vw) 2899(vw) 2971(vw) 3178(vw) 3288(vw) 3327(vw) 3380(vw) 3687(vw)
9c	658(vw) 673(vw) 713(m) 732(w) 741(m) 759(vw) 791(vw) 816(vw) 866(m) 940(m) 983(w) 1017(vw) 1055(w) 1100(m) 1134(m) 1149(m) 1174(s) 1222(s) 1255(w) 1313(vw) 1369(vw) 1402(vw) 1447(vw) 1468(vw) 1604(w) 1676(w) 2974(vw) 3006(vw) 3121(vw) 3219(vw) 3328(vw)
9a+NO	673(vw) 713(m) 742(w) 754(vw) 760(vw) 822(vw) 870(m) 940(m) 982(w) 1054(w) 1098(m) 1133(m) 1182(m) 1216(m) 1250(w) 1408(vw) 1469(vw) 1601(w) 1682(w) 2279(vw) 2974(vw) 3127(vw) 3223(vw) 3304(vw) 3327(vw)

Der Feststoff zeigt bemerkenswerte Ähnlichkeiten zur aus der Lösung ausgefällten NO-Spezies, wobei die NO-Valenzschwingung sich hier zu etwas höheren Wellenzahlen hin verschoben bei 1682 cm^{-1} findet. Bis auf eine mittelstarke Bande bei 1216 cm^{-1} , die als autarker Absorptionsbereich auftritt, finden sich die gleichen Banden wie beim Ausfallprodukt 9c. Interessanterweise finden sich auch keine Banden der zuvor im Pulver 9a festgestellten Lösungsmittelreste wieder. Sollten diese ehemals an der Koordination des Cobalt-Zentralatoms beteiligt gewesen sein, so scheinen sie nun durch NO verdrängt worden zu sein.

Ergebnisse

2.3.7.3 Evans-NMR-Spektroskopie an Lösungen von Präkursor- und NO-Spezies

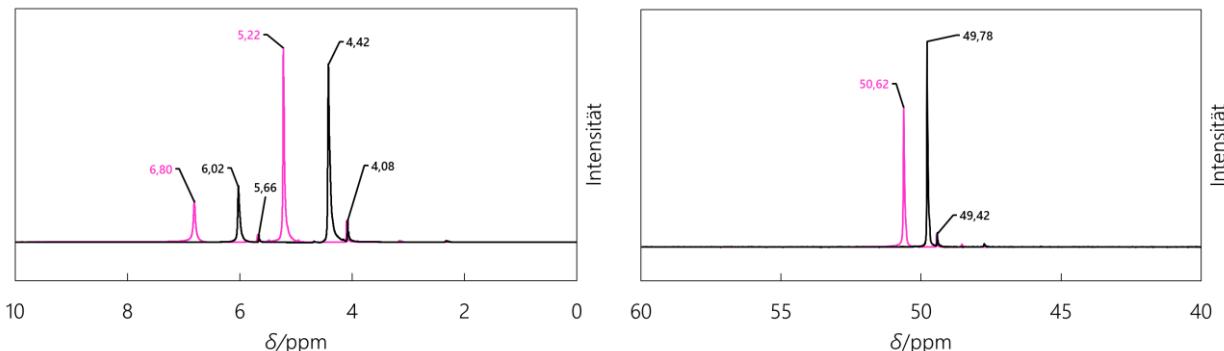


Abbildung 2—210: ^1H -NMR-Spektrum eines Evans-Experiments an methanolischen Lösungen von 9a (—) und 9c (—).

Abbildung 2—211: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum eines Evans-Experiments an methanolischen Lösungen von 9a (—) und 9c (—).

Die Abbildung 2—210 und Abbildung 2—211, beide S.270, zeigen die aufgenommenen Spektren der Evans-Experimente für die Lösungen von 9a vor und nach der Applikation von NO-Gas. Zusammenfassend sind Mess- und Rechendaten in Tabelle 2-59, S.270, zusammengetragen.

Tabelle 2-59: Daten zur Bestimmung des effektiven magnetischen Moments mittels der Evans-Methode für methanolische Lösungen von 9a vor und nach der NO-Applikation, 9c. MW = Mittelwert.

<u>9a</u>	T/K	$\Delta\delta(\text{CH}_3)$	$\Delta\delta(\text{OH})$	$MW(\Delta\delta)$	$\mu_{\text{eff}}/\mu_{\text{B}}$	${}^aMW(\mu_{\text{eff}})/\mu_{\text{B}}$
^1H	296.95	1.14	1.14	1.14	4.42	4.45
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$	296.95	1.2	-	-	4.48	
<u>9c</u>					$9a \text{ in } 9c/\%$	$MW/\%$
^1H	295.25	0.34	0.36	0.35	30.70	30.35
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$	297.05	0.36	-	-	0.30	

^a Das effektive magnetische Moment wurde über die in 5.5 , S.316ff. beschriebene Methode bestimmt.

Das effektive magnetische Moment der Lösung nach Zugabe des en-Liganden ändert sich im Vergleich zur Vorgängerlösung deutlich. Die Breite der betreffenden Signale wird deutlich geringer, was darauf schließen lässt, dass die Beteiligung des Lösungsmittels an der direkten Koordinationsphäre abnimmt. So wird für eine Lösung von 9a ein mittleres effektives magnetisches Moment von $4.45 \mu_{\text{B}}$ berechnet. Nach der NO-Applikation erhält man, trotz des vermuteten Singulett-Zustands der NO-Spezies eine deutliche chemische Verschiebung des Lösungsmittelsignals. Insofern

Ergebnisse

kann in Lösung von einem Nebeneinander zwischen Spezies unterschiedlichen Spins ausgegangen werden.

2.3.7.4 Ergebnisse der Kristallisationsversuche für die Komplexspezies

Kristallisationsversuche zur NO-Vorläuferverbindung [Co(fpin)(en)(LM)], 9b: Weder durch das DMSO/SDG-Verfahren noch mittels des vorsichtigen Einengens einer Lösung von 9a lassen sich Kristalle einer ähnlich 1b–3b gearteten Verbindung gewinnen. Mit TEA als Base können lediglich Kristalle der Verbindung (HTEA)₂[Co(fpin)₂] gewonnen werden. Die Struktur der Verbindung kann durch eine stetig gleiche, starke Fehlordnung trotz guter Kristallqualität nicht ermittelt werden. Der Wechsel der Eduktsalze und der eingesetzten Base (TEA bzw. (BnNMe₃)(OMe)) erbringen ebenfalls keine Kristalle einer heteroleptischen [Co(fpin)(en)]-Spezies.

Kristallisations und Strukturanalyse der Verbindung [Co(fpin)(en)(NO)]·MeOH, 9c: Die rotschwarzen Blöcke der Verbindung 9c kristallisieren im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $\overline{P}\overline{1}$. Detaillierte Informationen zu Messparametern und zur Strukturlösung sind dem kristallographischen Anhang 6.2, S.376ff zu entnehmen. Die folgende Abbildung 2—212, S.271, zeigt die Molekülstruktur des Komplexmoleküls ohne das in der Struktur noch vorhandene Kristallmethanolmolekül. In der nebenstehenden Tabelle 2-60, S.271, finden sich ausgewählte Strukturparameter des Moleküls.

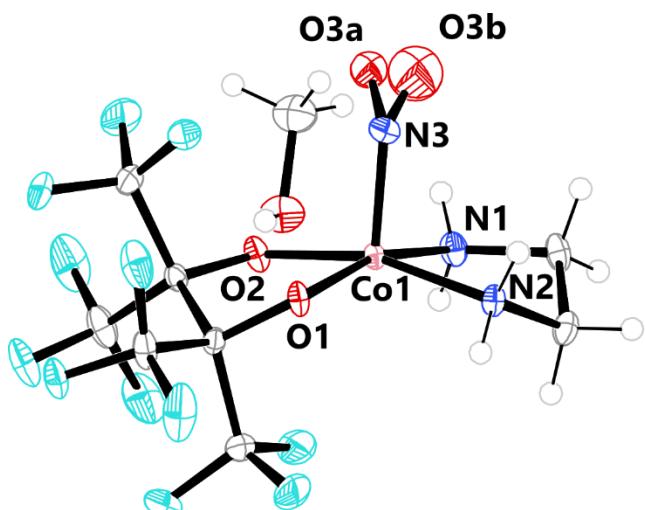


Abbildung 2—212: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur des Cobalt-Komplexes in Kristallen der Verbindung 9c-MeOH. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren Rauminhalte mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Positionen von O3a und O3b sind lediglich isotrop verfeinert. Die Position O3a ist zu 77.3% besetzt.

Tabelle 2-60: Ausgewählte Strukturparameter der Verbindung 9c-MeOH.

Parameter	Wert
d(Co—O1)	189.6(1) pm
d(Co—O2)	188.5(1) pm
d(Co—N1)	195.9(1) pm
d(Co—N2)	196.1(1) pm
d(Co—N3)	180.0(1) pm
d(N3—O3)	115.6(2) pm
$\angle(O1-Co1-O2)$	85.7(1)°
$\angle(N1-Co1-N2)$	85.2(1)°
$\angle(O2-Co1-N1)$	93.3(1)°
$\angle(O1-Co1-N2)$	91.2(1)°
$\angle(Co1-N3-O3)$	121.2(1)°
CShM (SPY-5)	0.696
CShM (TBPY-5)	5.847

Ergebnisse

Das Cobalt-Zentralatom ist mit einem CShM-Wert von 0.696 fast ideal quadratisch-pyramidal von einem fpin-Liganden, einem en-Liganden und einem NO-Molekül koordiniert. Das Atom N3 befindet sich in der axialen Position des Koordinationspolyeders. Die Atome O1, O2, N1 und N2 bilden die Ecken der Grundfläche. Dort liegen die Co–N-Abstände sowie die Co–O-Abstände im Bereich literaturbekannter low-spin-Cobalt(II)-Komplexe. Der Co–N3-Abstand mit 179.98 pm, wie auch der N3–O3-Abstand mit 115.62 pm sind länger als in vergleichbaren literaturbekannten $\{\text{CoNO}\}^8$ -Spezies. Der letztgenannte Abstand ist jedoch nur unter Vorbehalt anzunehmen, da in dieser Struktur die Position des O3-Atoms durch die Fehlordnung nur unzureichend bestimmt werden kann. Die Angaben über den Co–N3–O3-Winkel sind demnach auch mit Skepsis als 121.2° anzunehmen. Der Wert liegt jedoch im Fenster für bereits bekannte ähnliche $\{\text{CoNO}\}^8$ -Spezies. Die Ausbildung der quadratisch-pyramidalen Koordinationssphäre mit axialem NO-Liganden entspricht ebenfalls dem literaturbekannten Bindungsmuster.

Betrachtet man die Packung der Moleküle in der Elementarzelle mit Blickrichtung senkrecht auf die (101)-Ebene, wie in Abbildung 2—213, S.272, dargestellt, so lassen sich die zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle samt der Kristallmethanolmoleküle erkennen.

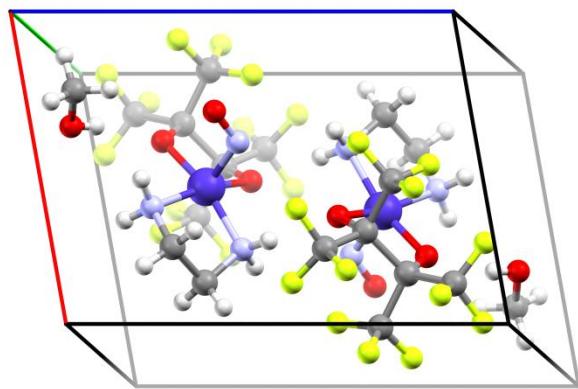


Abbildung 2—213: Erweiterte Elementarzelle der Verbindung 9c mit Blickrichtung senkrecht auf die (101)-Ebene. Die blaue Achse stellt c dar, die rote repräsentiert a, die grüne b.

Erkannt werden kann auch, dass die beiden Formeleinheiten inversionssymmetrisch zueinander sind. Bemerkenswerterweise handelt es sich beim Inversionsprodukt stets um das jeweilige Spiegelbild der Komplexverbindung. Sie kristallisiert demnach als Racemat. Betrachtet man die kürzesten Kontakte zwischen den Nachbarmolekülen, so kann die Rolle der Kristallmethanolmoleküle verdeutlicht werden. In der folgenden Abbildung Abbildung 2—214, S.273, sind die kürzesten intermolekularen H–O-Kontakte mit einer Länge von 201.5 pm für den Amin-H–O1-Abstand, 198.8 pm

Ergebnisse

für den Methanol-H-O₂-Abstand, sowie 201.1 pm für den Methanol-O-Amin-H-Abstand dargestellt. Die Molekülstruktur wurde der Übersichtlichkeit halber um die CF₃-Substituenten reduziert. Die Komplexmoleküle bilden durch Wechselwirkungen untereinander und durch Verbrückung mit den Methanolmolekülen eine Kette entlang [001] aus. Die Ketten sind untereinander nur durch Dispersionsschwellenwirkungen zwischen Molekülteilen verbunden, in denen sich H und F gegenüberstehen (siehe Abbildung 2—215, S.273).

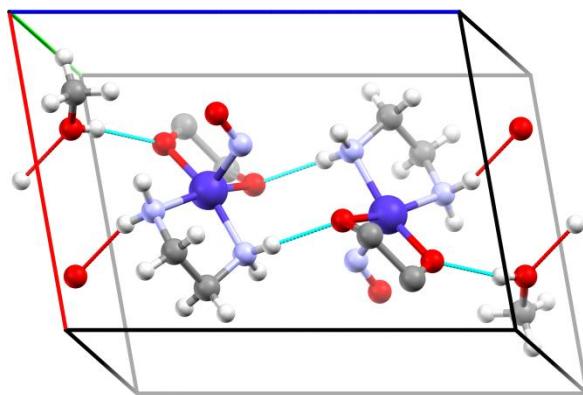


Abbildung 2—214: Um Nachbarkontakte erweiterte Elementarzelle aus Kristallen der Verbindung 9c mit Blickrichtung senkrecht auf die ac-Ebene. Die blaue Achse stellt c, die rote Achse a und die grüne Achse b. dar. Die türkisen Linien deuten kurze Kontakte zwischen H- und O-Atomen innerhalb der Elementarzelle an, die roten Linien entsprechende Kontakte zu Atomen in angrenzenden Elementarzellen.

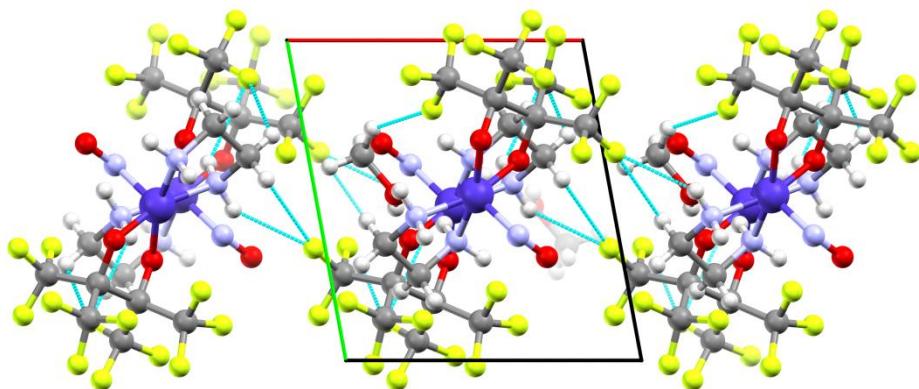


Abbildung 2—215: Erweiterte Elementarzelle in Kristallen der Verbindung 9c mit Blickrichtung entlang [001]. Die türkisen Linien deuten kürzeste intermolekulare Kontakte zwischen H- und F-Atomen an. Die grüne Achse repräsentiert b, die rote a.

Die Koordinationseinheit selbst weist intramolekular nur einen kurzen Abstand zwischen einem Amin-H-Atom und dem O₃-Atom des Nitrosylliganden auf, der sich auf 258.5 pm beläuft. Das O₃-Atom zeigt genau in Richtung eines Methyl-H-Atoms des Methanolmoleküls. Der Abstand dort beträgt 277.3 pm. Es scheint, als ob die Brückenbindungswechselwirkung des Amin-H-Atoms an N₂ zum nächsten Komplexmolekül die Richtung des NO-Liganden mit beeinflusst.

Ergebnisse

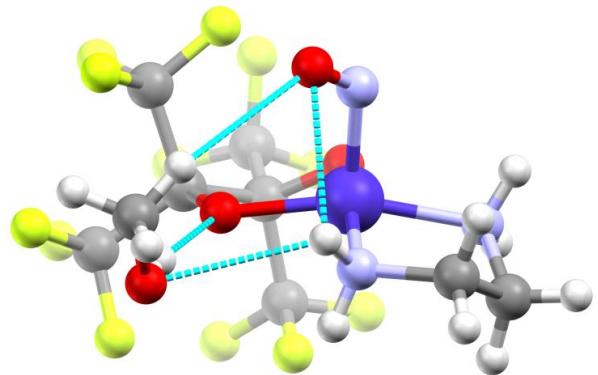


Abbildung 2—216: Darstellung einer Formeleinheit aus Kristallen der Verbindung 9c. Die türkisen Linien stellen kurze Abstände zwischen O- und H-Atomen dar.

Ergebnisse

2.3.7.5 Pulverdiffraktometrische Untersuchungen am Feststoff 9c

Die untenstehende Abbildung 2—217, S.275, zeigt das simulierte Beugungsdiagramm von 9c im oberen Bereich und das des mit Wasser ausgefällten Produkts 9c unten. Dabei ergibt sich erstens, dass das ausgefällte Produkt nur wenig kristallin zu sein scheint. Das Beugungsdiagramm ist verrauscht. Auch die Position und die relativen Intensitäten der Reflexe stimmen nicht mit dem simulierten Beugungsdiagramm überein. Insofern kann gefolgert werden, dass es sich zum Zeitpunkt der Messung nicht mehr um ein 9c ähnliches Produkt handelt. Möglicherweise hat sich die Probe hier bei der Messung bei Raumtemperatur an Luft bereits zu verändern begonnen.

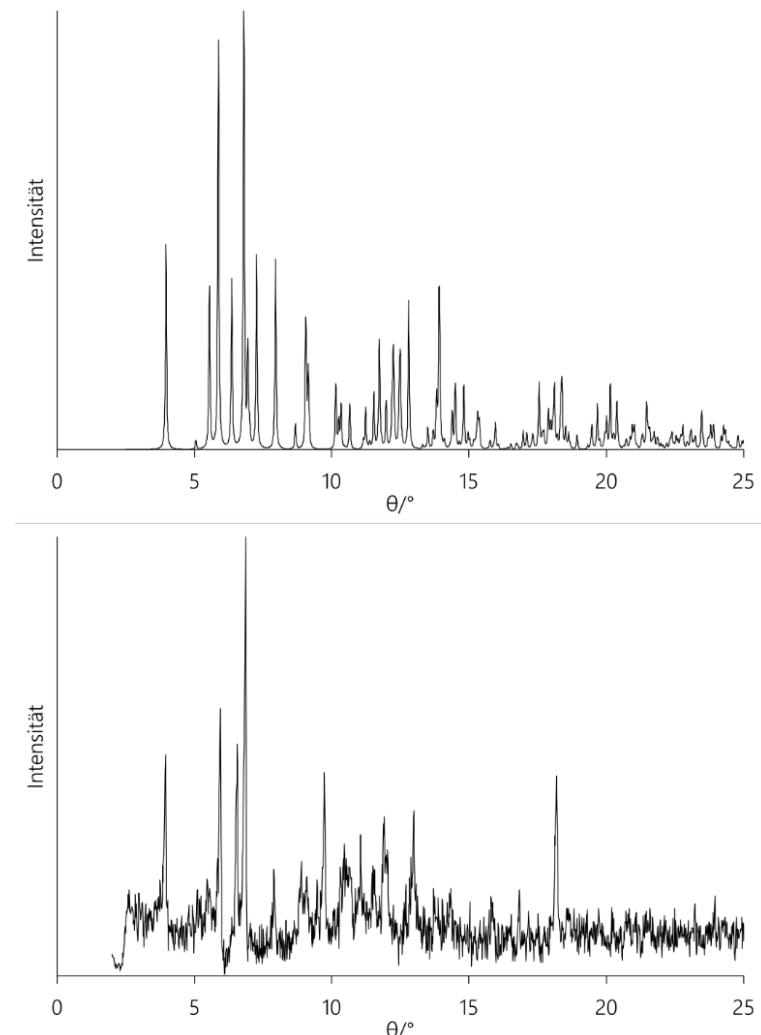


Abbildung 2—217: Vergleich der Beugungsdiagramme von 9c (oben, Simulation) und dem mit Wasser ausgefällten Produkt 9c.

Ergebnisse

2.3.7.6 Ergebnisse der DFT-Betrachtungen

Strukturoptimierung und Frequenzanalyse für 9c: In Abbildung 2—218, S.276 sind die Ergebnisse der Strukturoptimierungen ausgehend von den Kristallstrukturdaten für die Molekülstruktur von 9c dargestellt. Die Optimierung wurde einmal für den vermuteten Singulett-Zustand, einmal für einen denkbaren Triplet-Zustand durchgeführt. Die Tabelle 2-61, S.277, fasst ausgewählte berechnete Atomabstände und Bindungswinkel für die berechneten Molekülstrukturen von 9c samt der Kristallstrukturdaten zusammen. Dabei zeigt sich, dass der Atomabstand zwischen dem Cobalt-Zentralion und dem Stickstoffatom N3 des NO-Liganden für den erwarteten Singulett-Zustand sehr gut kalkuliert wird. Die Co-N-Abstände zum en-Liganden werden etwas zu kurz berechnet, die Co-O-Abstände zum fpin-Liganden etwas zu lang. Die NO-Valenzschwingungsfrequenz wird mit 1614 cm^{-1} um 53 cm^{-1} hin zu niedrigeren Wellenzahlen berechnet. Der Co1-N-O-Winkel wird gut getroffen. Die C-C-Brücke des fpin-Liganden wird etwas zu lang berechnet. Insgesamt wird das Koordinationspolyeder einer quadratischen Pyramide in ähnlicher Weise wie in den Kristallstrukturdaten getroffen. Auch die Differenz zur trigonalen Bipyramide zeigt sich ähnlich. Der Vergleich mit der Triplet-Variante zeigt Parallelen zu diesen Abweichungen. Auch hier ist der Atomabstand zwischen dem Cobalt-Zentralion und den Stickstoffatomen des en-Liganden um über 14 pm verlängert. Der Co-O-Abstände folgt derselben Tendenz und sind im Vergleich zur Singulettrechnung. Dagegen zeigt sich der Co-N3-Abstand um über 10 pm kürzer, der N3-O3-Abstand etwas verlängert.

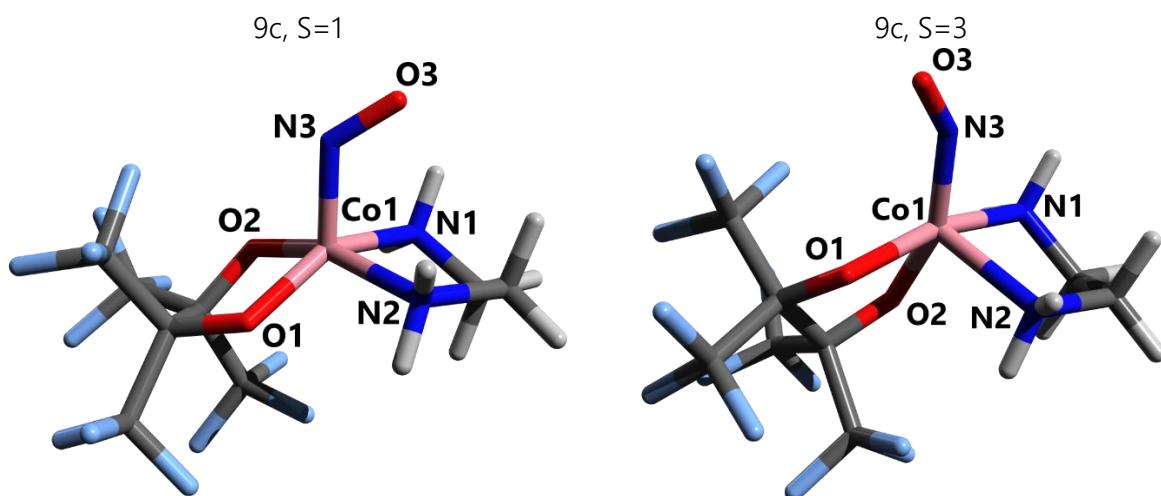


Abbildung 2—218: Optische Ausgabe der Ergebnisse der Strukturoptimierungen für die Verbindung 9c unter der Annahme unterschiedlicher Spinzustände.

Ergebnisse

Es kann eine Umlagerung der Koordinationsphäre erkannt werden, wobei sich die Position des NO-Liganden aus der apikalen in eine eher äquatoriale Position verändert. Das Koordinationspolyeder kann nunmehr weder der quadratischen Pyramide noch der trigonalen Bipyramide strikt zugeordnet werden. Die OCCO-Brücke zeigt sich etwas verlängert. Die NO-Valenzschwingung findet sich in der Triplet-Rechnung bei 1761 cm^{-1} .

Tabelle 2-61: Ergebnisse der Strukturoptimierungsrechnung für die en-Spezies ausgehend von entsprechenden Kristallstrukturdaten. Funktional-Basisatzkombination bp86/def2-TZVP.

Parameter	vv420	9c	9c
	9c	S=1	S=3
d(Co–N3) /pm	180.0	180.14	169.45
d(Co–O1) /pm	192.1	188.55	191.12
d(Co–N1) /pm	198.4	196.09	216.49
d(Co–O2) /pm	186.6	189.57	190.35
d(Co–N2) /pm	196.2	195.91	210.05
d(N3–O3) /pm	116.4	115.67	117.2
$\angle(\text{Co1-N3-O3}) /^\circ$	126.62	121.23	145.59
CShM (SPY-5)	0.695	0.522	2.429
CShM (TBPY-5)	5.846	4.955	2.809
d((O1)C–C(O2)) /pm	161.6	162.1	165.7
$\tilde{\nu}(\text{NO})/\text{cm}^{-1}$	1667	1614	1761

Winkel-Scans: Es wurden verschiedene Arten von Winkelscans an der Verbindung durchgeführt, um energetische Unterschiede zwischen unterschiedlichen Konformeren einordnen zu können. Die Abbildung Abbildung 2—219, S.278, zeigt die Ergebnisse der Scanrechnung für ein Drehen des NO-Liganden oberhalb der gedachten Ebene der quadratischen Pyramide. Das berechnete, globale Minimum bei 39.3° stimmt mit keinem der in der Kristallstruktur vorhandenen Fehlordnungsvarianten für 9c überein (135.8° bzw. 95.2°), wobei diese Positionen als energetisch etwa $4.3\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ und $5\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ höher liegend berechnet werden und erstere im Bereich eines lokalen Minimums zu finden ist. Ein weiteres lokales Minimum kann bei -100° bei einem Energieunterschied von etwa $10.5\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ erkannt werden. In einem weiteren Scan wurde der Co–N–O–Neigungswinkel untersucht (siehe Abbildung 2—220, S.278). Der berechnete Winkel von 124.8° am Minimum stimmt hier mit den Kristallstrukturdaten (120.7°) nur mäßig überein. Der Graph bildet eine zur rechten Seite offene Parabelform aus. Der Graph flacht sich hin zu stumpferen Winkeln deutlich ab. Aus energetischer Sicht wird der Winkelbereich zwischen 118° und 130° deutlich stabilisiert.

Ergebnisse

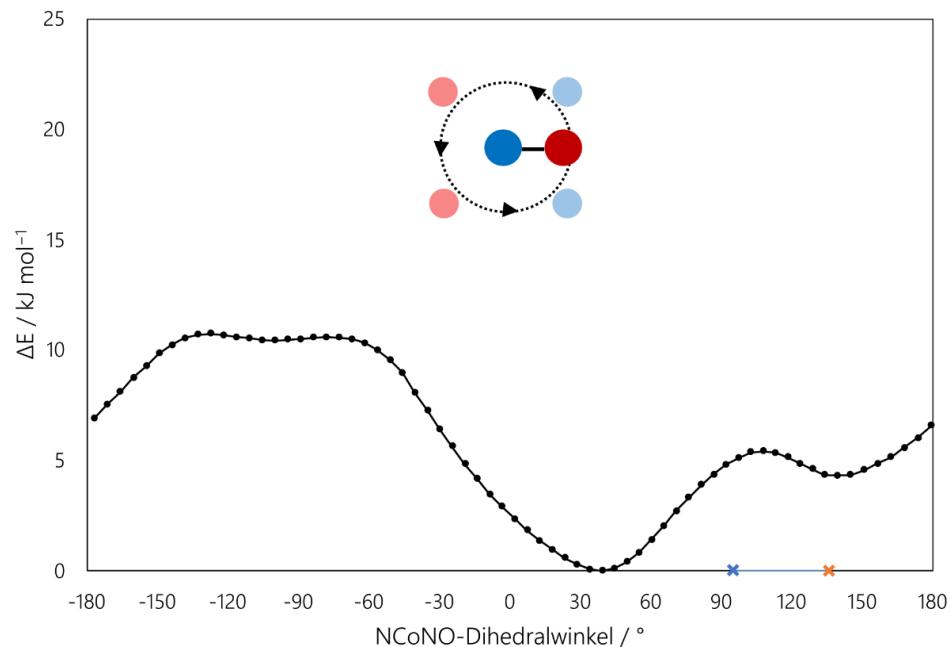


Abbildung 2—219: Berechnete Energieunterschiede zwischen unterschiedlichen Konformeren von 9c in Bezug zum NCoNO-Diederwinkel. Farbige Kreuze – In orange und blau Kristallstrukturdaten von 9c.

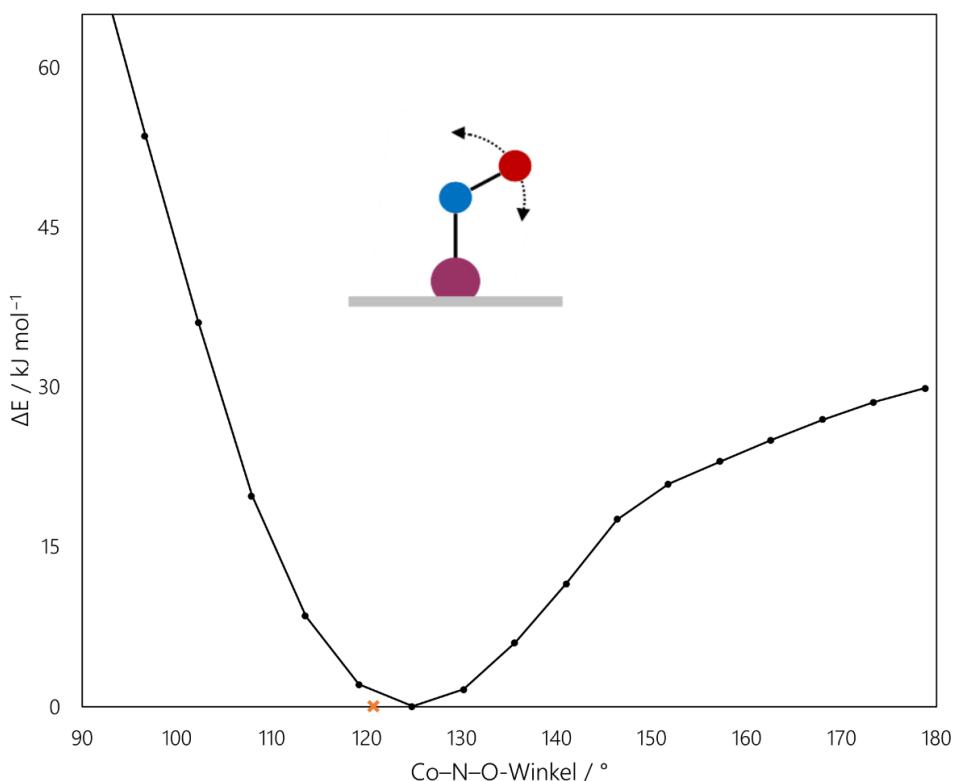


Abbildung 2—220: Berechnete Energieunterschiede zwischen unterschiedlichen Konformeren von 9c bezüglich des Co—N—O-Winkels. Farbiges Kreuz – In orange Kristallstrukturdaten von 9c.

Ergebnisse

Auch ein Konformeren-Wechsel zwischen *SPY*-5 und *TBPY*-5-Koordination wurde per Scan-Rechnung untersucht (siehe Abbildung 2—221, S.279). Das berechnete Minimum bei 4.23° liegt in der Nähe der Werte aus der Kristallstrukturanalyse. Dort findet sich der Winkel zu 1.55° , wobei der energetische Abstand auf lediglich etwa $0.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ kalkuliert wird. Der Graph zeigt einen eher breiten parabelförmigen Verlauf, sodass gefolgert werden kann, dass der gescante Diederwinkel einen eher geringen Beitrag zur energetischen Gesamtstabilisierung liefert.

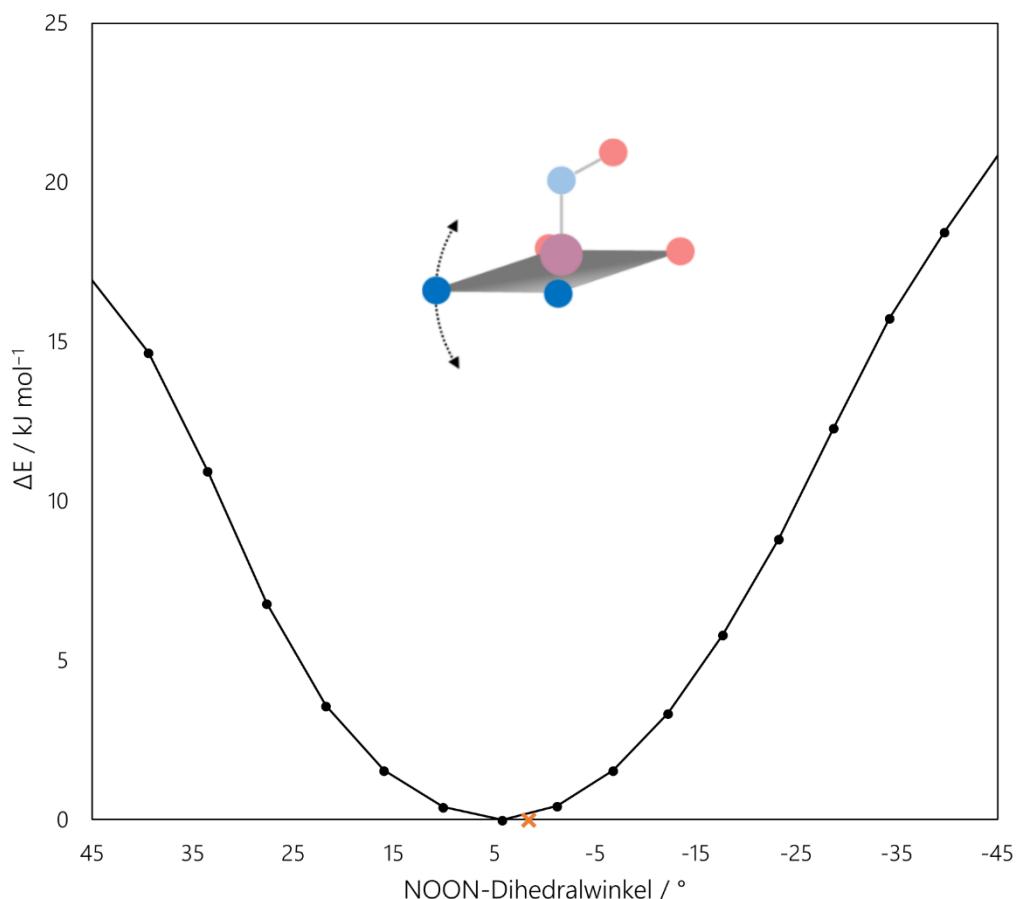


Abbildung 2—221: Berechnete Energieunterschiede zwischen unterschiedlichen Konformeren von 9c bezüglich des NOON-Diederwinkels. Farbiges Kreuz – In orange Kristallstrukturdaten von 9c.

Die Konformationsanalyse über den OCCO-Diederwinkel der fpin-Brücke zeigt Abbildung 2—222, S.280. Der berechnete Minimalwert liegt bei -41.8° , der Winkel beim Kristallmaterial von 9c kann dieser zu 40.7° respektive -40.7° bestimmt werden. Beide Werte liegen in Bereichen, die aus energetischer Sicht favorisiert werden sollten.

Ergebnisse

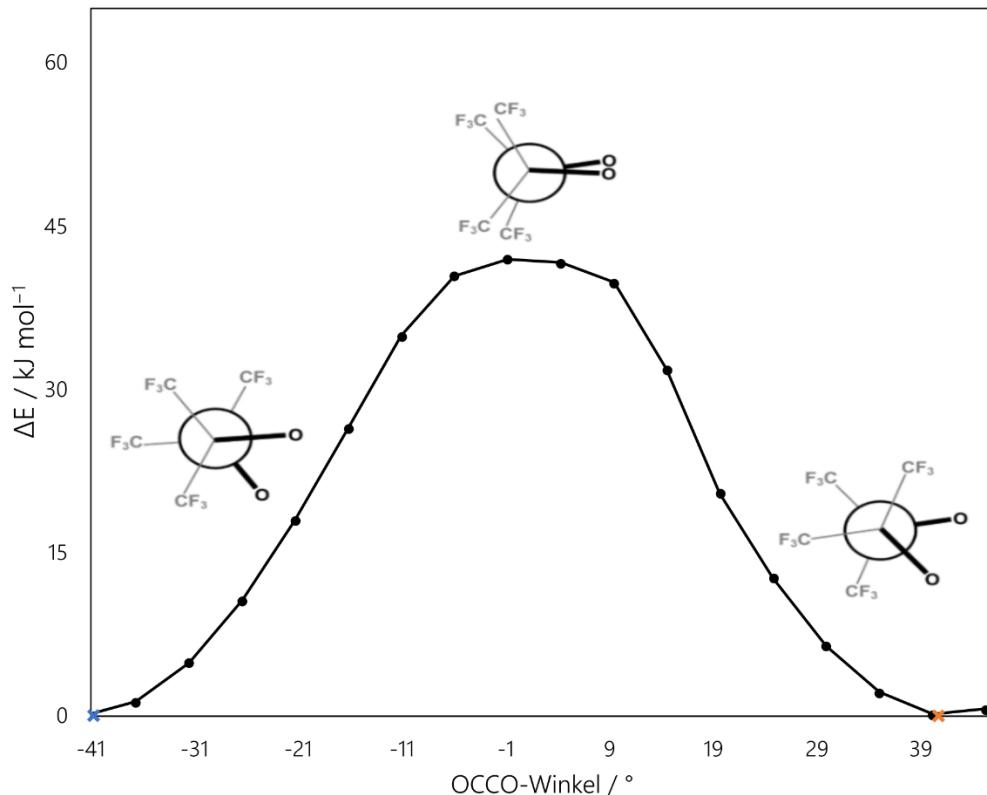


Abbildung 2—222: Berechnete Energieunterschiede zwischen verschiedenen Konformeren von 9c bezüglich des OCCO-Diederwinkels im fpin-Liganden. Farbige Kreuze – In orange und in blau Kristallstrukturdaten von 9c.

Ergebnisse

Grenzorbital-Schema: Das Grenzorbitaldiagramm in Diagramm 2-19, S.281, lässt erkennen, dass die Co-NO-Bindung als Mischung aus π - und σ -Bindungsanteilen interpretiert werden kann. Die Orbitalüberlappungen beim Orbital 114 zeigt deutlich die konstruktive Interferenz zwischen dem d_{xy} -Orbital des Cobalt-Atoms und einem $\pi^*(NO)$ -Orbital, wobei diese eher Cobalt-zentriert erscheint. Bei Orbital 115 liegt eine weitere analoge Interferenz vor. Das Orbital 117 spiegelt den σ -Bindungsanteil zwischen dem d_{z^2} -Orbital mit $\pi^*(NO)$ -Orbital wider. Das Orbital 116 weist zudem eine erhöhte Elektronendichte im Bereich der σ -Bindung zwischen den Kohlenstoffatomen der CC-Brücke im fpin-Liganden und antibindenden Charakter zwischen dessen Sauerstoffatomen und dem Cobalt-Atom auf.

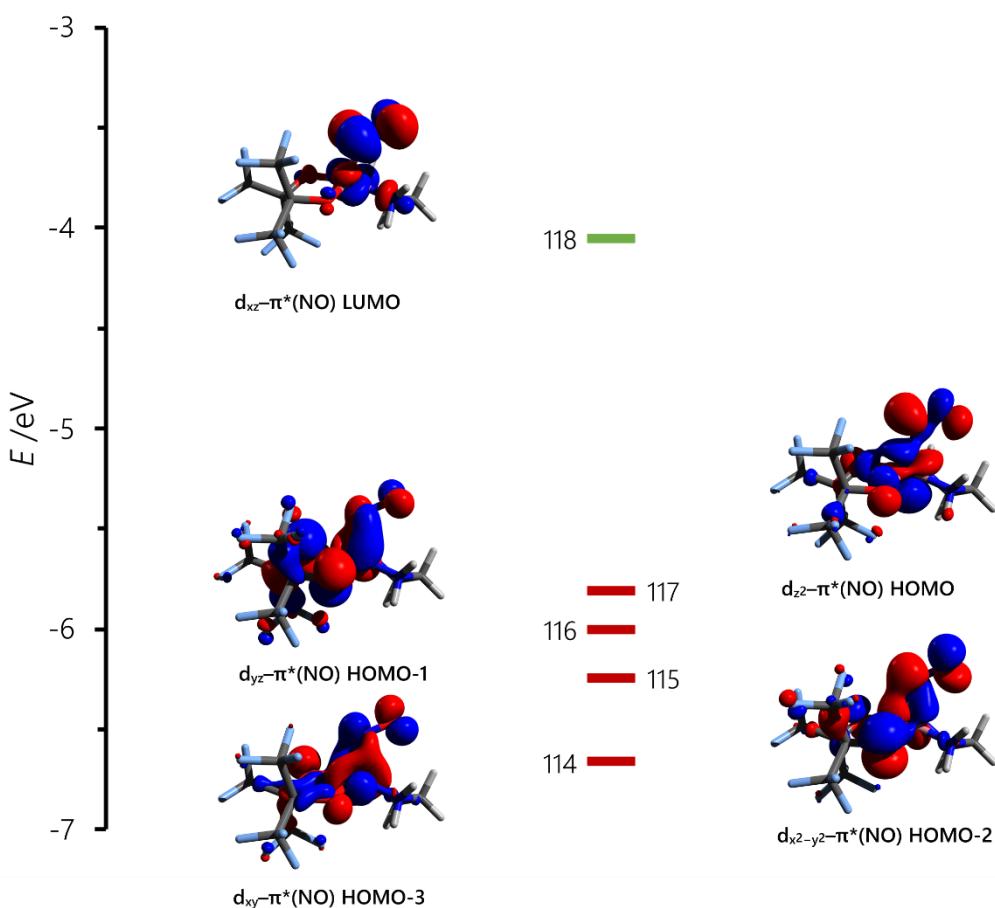


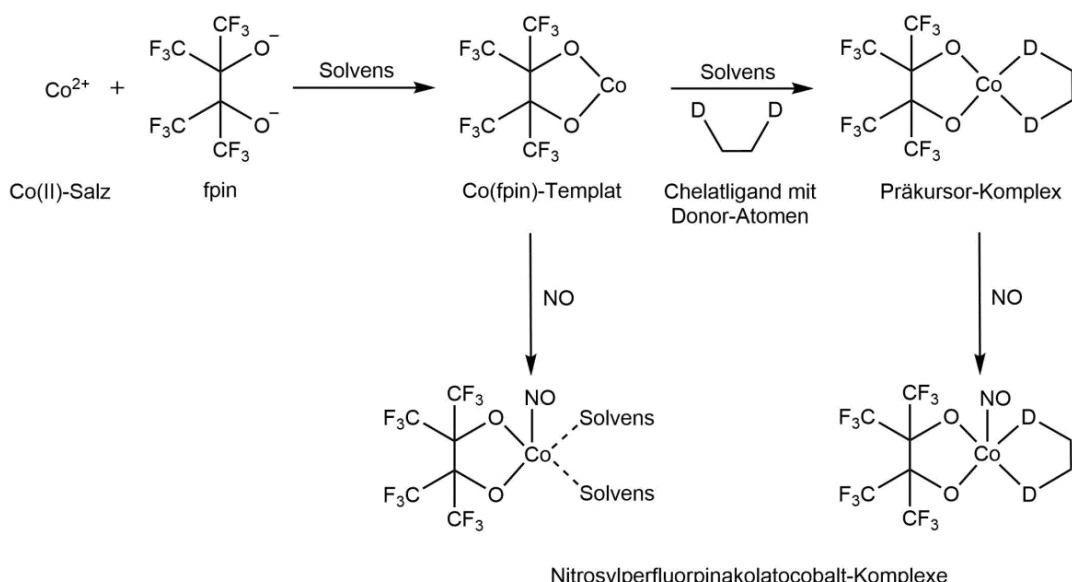
Diagramm 2-19: Grenzorbitale der Verbindung 9c. Die Berechnung erfolgte mit der Funktional-Basisatzkombination bp86/def2-TZVP unter D3BJ-Dispersionskorrektur. In rot: doppelt besetzte Orbitale, in grün: LUMO.

3. Diskussion – Darstellung, Strukturen, Besonderheiten

Im nun folgenden Diskussionsteil werden die experimentellen und computerchemischen Befunde bezüglich der Zielsetzung aufgearbeitet. Allgemein kann resümiert werden, dass die angedachten Ziele mit Abstrichen erreicht wurden. Es gelang, von vielen Verbindungen entweder tatsächlich über Einkristallstrukturanalyse ermittelte Strukturen zu erhalten oder über andere analytische Daten zumindest eine begründete Vermutung über den Aufbau und die Eigenschaften dieser zu erhalten. Das schließt nicht nur die Nitrosylcobaltkomplexe ein, sondern auch die Präkursoren sowie das Co(fpin)-Templat. Im Anschluss wird nun in geordneter Weise auf wichtige Erkenntnisse zu den durchgeführten präparativen Verfahren, den erhaltenen oder nicht erhaltenen Strukturen sowie der elektronischen Situation im Kontext der bekannten Literatur eingegangen.

3.1 Allgemeine Kritik zu den Syntheseverfahren und Bildung von NO-Komplexen durch Applikation auf den Festkörper

Die folgende Abbildung (Reaktionsschema 3-1, S.282) zeigt nochmals die in der Zielsetzung formulierten Reaktionsschemata, deren praktische Ausführung und den dabei gewonnenen Erkenntnissen sowie Evaluation nun Rechnung getragen wird.



Reaktionsschema 3-1: Schematische Darstellung der Zielsetzung: Synthese von Nitrosylcobaltkomplexen mit fpin als Chelatligand.

Allgemein kann resümiert werden, dass zur Darstellung der gewünschten Komplexspezies, sowohl der NO-freien, als Präkursor-Spezies bezeichneten Varianten, wie auch der Nitrosyl-Komplexe, effektive Methoden etabliert wurden. Dafür wurden die hydrophoben Eigenschaften des fpin-

Liganden ausgenutzt: über die Ausfällmethode mit Wasser bei den Nitrosylkomplex-Spezies mit unpolaren Zweitchelatliganden der Diimin-Reihe (*bpy*, *phen* und *dmphen* respektive Spezies-Nummer 1, 2 und 3) sowie der mehrfach *N*-methylierten Diamino-Liganden (*tmen*, *dmmen* und *dmen* respektive Speziesnummer 4, 5 und 6) konnten entsprechend hohe Ausbeuten bei hoher Reinheit erreicht werden. Hierbei konnte über pulverdiffraktometrische Untersuchungen sogar die Kristallinität der NO-haltigen Produkte nachgewiesen werden.

Die angewendete Kristallisierungsmethode per DMSO/SDG-Verfahren stellt eine elegante, das heißt einfache und effektive Methode dar, um in kurzer Zeit Einkristalle in guter Qualität gewinnen zu können. Die Möglichkeit, unter NO-Atmosphäre das Lösungsmittel des Kristallisierungsanztes durch schnelle Diffusion einzengen zu können und so das entsprechende Löslichkeitsprodukt zu überschreiten, mag auch mit anderen Solventien eine vielversprechende Methode zur Kristallisation von empfindlichen Nitrosylspezies darstellen. Besonders ist dies von Belang, wenn sich die *in situ* gebildete NO-Spezies im verwendeten Lösungsmittel als besser löslich erweist als die Präkursor-Verbindung. Dabei bietet die Methode verfahrenstechnisch etliche, gezielt veränderbare Variablen wie zum Beispiel auch die Feinjustierung von Außentemperatur, Diffusionsstrecke, entsprechender Größe der Flüssigkeitsoberflächen durch andere Gefäßgrößen etc. Die Methode wurde in weiteren Arbeiten aus unserer Arbeitsgruppe auch an abgeleiteten Nitrosylcobalt-Komplexen mit P-Donor-liganden sowie bei fpin-enthaltenden Nitrosylchrom-Komplexen erfolgreich angewendet. Die Vorteile der Methode resultierten nicht zuletzt in der Gewinnung der ersten anionischen $\{\text{CoNO}\}^8-$ -Spezies in Form von Verbindung $[\text{Co}(\text{NO})(\text{fpin})_2](\text{BnNMe}_3)_2$, 10c, die in dieser Arbeit beschrieben wird. Deren Struktur sowie elektronische Eigenheiten wurden bereits im Rahmen einer Publikation veröffentlicht.^[102]

Die genutzten Methoden zur Gewinnung der NO-freien Präkursoren und der NO-Komplexe von weiter absteigend substituierten Liganden (*dmen* bis *en*, respektive Speziesnummern 6, 7, 8, 9, 10, 11) erweisen sich als weniger praktikabel, sprich ausbeutenarm oder nicht erfolgreich. Mitverantwortlich dafür könnte die Anwesenheit geringer Mengen Wasser durch den Einsatz von Cobalt(II)-nitrat-hexahydrat als Edukt sein, welches ungewünschte, basizitätsbedingte Nebenreaktionen beim Einsatz der Diamin-Spezies zur Folge haben könnte. Des Weiteren kann erkannt werden, dass die Produktgewinnung vorrangig bei Komplexspezies Probleme bereitet, bei denen verschiedene Isomere bezüglich der Stellung der Methylreste im Diamin-Liganden zum Molekülrest denkbar sind.

Als Beispiel sei hier das nicht kristallisierbare 8b mit men als Diaminochelat-Ligand aufgeführt. Alle möglichen Konstitutionsisomere sind in Abbildung 3—1, S.284, dargestellt.

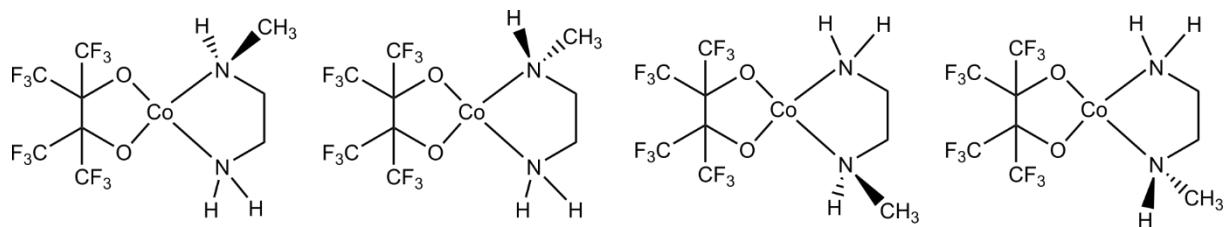


Abbildung 3—1: Strukturen möglicher Isomere von 8b.

Ein Gleichgewicht zwischen verschiedenen Isomeren mit ähnlicher Löslichkeit könnten für eine erfolgreiche Isolierung einer einzigen Variante hinderlich sein. In der Folge sind für 8c analoge NO-haltige Isomere denkbar. Hier gelingt ebenfalls keine ausreichend gesicherte Darstellung der Spezies, da es sich bei der Ausfällung stets um ein Gemisch unterschiedlicher Spezies handelt: Dabei fällt Feststoffmaterial von $[\text{Co}(\text{fpin})(\text{men})(\text{NO})]$, 8c, und $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})(\text{NO})(\text{men})_2](\text{NO}_3)_2$, 8c', an. Die mit Wasser ausgefällten vermeintlichen Präkursorspezies erweisen sich als von den z.B per DMSO/SDG-Verfahren erhaltenen Spezies verschieden. Einzige Ausnahme bildet die Bis(perfluoropinakolato)spezies 10a.

Die in Methanol oder DCM resuspendierten Feststoffe von 1a–6a, sowie 9a lösen sich nur langsam wieder, was auf eine andersartige Verknüpfung der Koordinationseinheiten hindeuten könnte.

Diese Vermutung wird durch die isolierbare, über die Sauerstoffatome des fpin-Liganden verbückte, zweikernige Spezies 12b unterstützt, deren Struktur und Kenndaten in Abbildung 3—2, und Tabelle 3-1, beide S.285, präsentiert sind. Hierbei könnte man sich die noch in der Koordinationsphäre befindlichen Acetonitril- bzw. Aqualiganden entsprechend durch zweizähnige Diimin- bzw. Diaminliganden ergänzt vorstellen. Für Cobalt(II)-Komplexe ist zudem die Bildung von mehrkernigen Spezies in ähnlichem Ligandenfeld bei verwandten Cobalt(II)-Salenderivaten nachgewiesen worden.^[103] Insofern dürfen auch die aufgenommenen Festkörper-UV-Vis- und IR-Spektren der NO-Applikationsprodukte nicht als Spektren der aus der Lösung kristallisierten Spezies gedeutet werden. Diese Vermutung wird weiter durch die Ergebnisse der Applikation von NO-Gas auf die gefundenen, lösungsmittelfreien präcursorartigen Spezies unterstützt. Dabei ließen sich auch die tendenzielle Bandenverschiebung der durch NO-Applikation auf die Festkörper entstehenden Nitrosylspezies und deren, von den entsprechenden strukturell gesicherten Nitrosylspezies abweichende Stabilität erklären (siehe Tabelle 3-2, S.286). Das Auffinden der exakt selben NO-

Valenzschwingungsfrequenz für 10c und das 10a-NO-Applikationsprodukt lässt wiederum den Schluss zu, dass es sich bei 10a um eine lösungsmittelfreie, unverbrückte Spezies handelt.

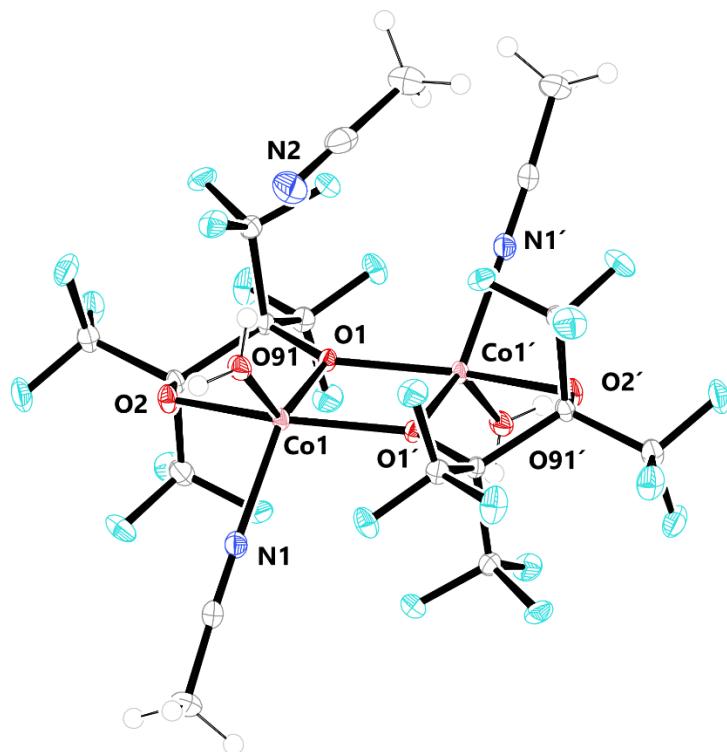


Tabelle 3-1: Ausgewählte Strukturparameter der Verbindung 12b-MeCN.

Parameter	Wert
d(Co–N1)	208.5(2) pm
d(Co–O1)	203.7(1) pm
d(Co–O2)	200.9(1) pm
d(Co–O4)	199.5(2) pm
d(Co–O5)	190.1(2) pm

Abbildung 3—2: Molekülstruktur der der Verbindung $[\{Co(MeCN)(H_2O)(k-O^1,O^2-\mu_3-O-fpin)\}_2] \cdot 12b \cdot MeCN$. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren Rauminhalte mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Demnach stellt diese tatsächlich eine Verbindung mit isolierten $[Co(fpin)_2]$ -Einheiten dar, die NO-Gas zu absorbieren vermag, aber unter NO-freien Bedingungen reversible Bindungseigenschaften für dieses aufweist. In Erweiterung dazu steht die in Rechnungen für 1a+NO nachgewiesene Bande bei 1672 cm^{-1} in Einklang mit den Ergebnissen der temperaturabhängigen Ausfällung (siehe 2.0.10, S.50f.). Eine der Banden wird sowohl bei der Extremtemperatur von $+50\text{ }^\circ\text{C}$ wie auch bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ mit ihrem Maximum eher in Richtung 1672 cm^{-1} verschoben. Folglich wurde hier neben den bekannten Hoch- und Tief temperatur-Modifikationen keine dritte kristalline Modifikation, sondern wohl eine amorphe Variante mit ausgefällt.

Tabelle 3-2: NO-Valenzschwingungsfrequenzen sowie Beständigkeiten von Kristallmaterial und Festkörper-Applikation im Vergleich. + beständig: keine Veränderungen an Luft bei Raumtemperatur, – unbeständig: Veränderung an Luft bei Raumtemperatur, -- sehr unbeständig: Veränderung bereits ohne NO-Atmosphäre.

Verbindung	1c	1a+NO	2c	2a+NO	4c	4a+NO	9c	9a+NO	10c	10a +NO
$\tilde{\nu}(\text{NO})/\text{cm}^{-1}$	1669/ 1692	1672	1698	1702	1660	1644	1672	1682	1638	1638
Beständigkeit	+	-	+	-	+	-	-	--	-	--

Die Bindung von gasförmigem NO an den Festkörper einerseits, wie auch dessen Dissoziation andererseits sind in der Literatur für derartige Nitrosylcobalt-Verbindungen nicht beschrieben. Somit stellt das Verhalten ein aktuell Exklusives der hier untersuchten Verbindungen dar. Insgesamt erscheint die Tatsache, dass es zur Bildung von – den kristallisierten Spezies sehr ähnlichen – Nitrosylspezies kommt, als durchaus interessant. Konsekutiv und analog den Verhältnissen in Lösung, sollte sich neben den spektroskopischen Eigenschaften, auch das magnetische Verhalten der Substanz nach Einwirkung von NO-Gas deutlich verändern. Aus Quartett-Spezies sollten nach Bindung von NO Singulett-Spezies resultieren. Theoretisch ließen sich so elektronische Bauteile konstruieren, deren Singal von der An- oder Abwesenheit von NO-Gas gesteuert werden könnte, zum Beispiel als Detektoren für NO-Gas.

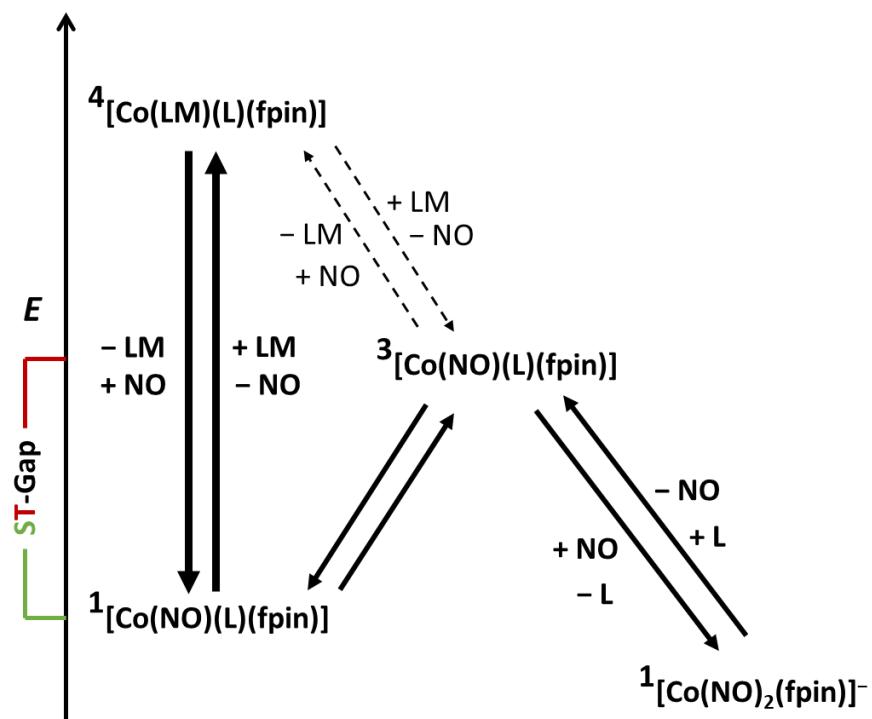
3.2 Lösungsgleichgewichte zwischen Spezies verschiedener Multiplizität, Stabilität bzw. Reaktivität

In den Experimenten lässt sich erwartungsgemäß bei der Zugabe eines Äquivalents des fpin-Liganden eine leichte Farbveränderung, vor allem im Sinne einer Farbvertiefung erkennen. Diese deutet auf eine entsprechend gewünschte Änderung des Ligandenfelds rund um das Cobalt-Zentralatom hin. Die Farbvertiefung lässt den Schluss zu, dass grundsätzlich auch eine Erniedrigung der Symmetrie um das Zentrum erfolgt, denn diese würde vermehrt erlaubte elektronische Übergänge ermöglichen. Folgerichtig ergibt sich bei der Zugabe des anderen Äquivalents des jeweiligen N,N-Donorchelatliganden bzw. von weiterem fpin eine erneute Farbveränderung und Farbvertiefung. Vergleicht man die Absorptionsmaxima der verschiedenen Spezies, so lässt sich aus der graduellen Blauverschiebung der Maxima in der Reihe der Diaminliganden von tmen, 4, bis en, 9, die entsprechend stärker werdende Ligandenfeldaufspaltung erkennen (vgl. 2.0.3, S.38ff). Dennoch ergeben die Evans-NMR-spektroskopischen Untersuchungen für alle Präkursoren stets den für die Cobaltkomplexe erwartbaren Quartett-Spinzustand (vgl. Tabelle 2-6, S.46). Die magnetischen Momente der Lösungen vor NO-Applikation mit μ_{eff} -Werten von 4.2 bis 4.7 liegen laut Literatur im

passenden Bereich. Zudem sind die – mit Ausnahme des Co(fpin)-Templats 11 – Signale für das Lösungsmittel nur wenig verbreitert. Es darf daraus geschlossen werden, dass koordinierte Solvensmoleküle entweder eher rigide gebunden oder gar nicht entscheidend an der jeweiligen Lösungsspezies beteiligt sind. Die Isolierung der lösungsmittelfreien Präkursor-Pulver sowie deren Reaktivität gegenüber NO-Gas (siehe 2.0.9, S.48f) unterstützen den Umstand, dass NO an Stellen bindet, die auch durch ein Solvensmolekül besetzt werden könnten. In Erweiterung dazu wird der Spinzustand auch durch die DFT-Rechnungen, ausgehend von den als kristalline Verbindungen erhaltenen Präkursoren 1b, 2b, 3b, 4b und 10b gestützt (vgl. Abbildung 2—17, S.60). Die Präkursorverbindungen dürfen demnach in Lösung ausnahmslos als Quartett-Cobalt(II)-Spezies angesehen werden. Beim Kontakt mit NO-Gas ergeben sich in allen betrachteten Fällen erneut Farbänderungen, was die Bildung einer jeweils neuen Verbindung ableiten lässt. Dabei ergeben sich breite Absorptionsbereiche um 550 nm sowie um 440 nm, die typischen d-d-Übergängen entsprechen (vlg. Tabelle 2-1, S.40). Die deutliche Absorptionssteigerung im Vergleich der NO-Spezies zu den Präkursoren ist für derartige Nitrosylkomplexe typisch.^[68] Die Banden selbst könnten als d-d-Banden interpretiert werden, bei deren Anregungswellenlänge gleichzeitig auch Elektronendichte vom Metall zum Ligand (oder umgekehrt) verschoben wird und die entsprechend auch als MLCT- oder LMCT-Übergängen angesehen werden könnten.

In der für den Nachweis einer erfolgreichen NO-Bindung äußerst nützlichen *in situ*-IR-Spektroskopie kann zunächst für alle Spezies das Auftreten neuer Schwingungsbanden im typischen Bereich für $\{\text{CoNO}\}^8$ -Verbindungen, sprich zwischen 1600 cm^{-1} und 1700 cm^{-1} erkannt werden. Dies wird zeitlich mit Beginn der NO-Einleitung dedektiert. Im weiteren Versuchsverlauf ergeben sich jedoch für bestimmte Spezies interessante analytische Besonderheiten, die ein Gesamtbild der magnetisch-elektronischen Situation in Lösung vermuten lassen, wie es im Reaktionsschema 3-2, S.288, dargestellt ist. Dabei wird zunächst das postulierte Gleichgewicht zwischen Präkursor-Quartett- und Nitrosyl-Singulett-Spezies aufgegriffen. Grundsätzlich zeigt sich eine Abhängigkeit der Empfindlichkeit der Verbindungen von der Art der Donorhilfsliganden sowie der Verfügbarkeit von Lösungsmitteldampf bzw. NO-Gas. In Kristallisitionsansätzen, bei denen die NO-Atmosphäre vor DMSO-Zugabe entfernt wird, kristallisiert entweder vermehrt der nitrosylfreie Präkursor-Komplex aus oder der Nitrosylkomplex gibt im Tausch gegen verfügbares Lösungsmittel NO frei. Dies geschieht mal eher rasch, mal eher schleichend. Dadurch wird erklärbar, weshalb die jeweiligen Kristalle der Nitrosylspezies stets oberhalb des Lösungsmittelspiegels zu wachsen beginnen und

gerade der homoleptische Nitrosylbis(perfluorpinakolato)cobaltat-Komplex ausschließlich in mit NO-Gas gesättigter Atmosphäre darstellbar ist (vgl. Abbildung 3—3, S.289). Die Annahme des Präkursor-Nitrosylspezies-Gleichgewichts wird durch weitere analytische Befunde gestützt. Die in den *in-situ*-IR-Spektren zeitgleich mit der NO-Valenzschwingungsbande auftretende Absorptionssteigerung im Bereich von 1880 cm^{-1} bestärken die Gleichgewichtssituation. Die Bande bildet sich auch ohne NO-Einleitung beim Lösen von Feststoffmaterial der Nitrosylkomplexe und kann als freies, in Lösung befindliches NO gedeutet werden.



Reaktionsschema 3-2: Durch experimentelle und computerchemische Befunde gestützte Gleichgewichtssituation für die Präkursor- und Nitrosylspezies. Die Strichdicke und Linienart spiegeln die Sicherheit der Annahme wider. LM = Lösungsmittel, L= Ligand, ST-Gap = Singulett-Triplett-Gap = Energieunterschied zwischen Singulett- und Triplettzustand.

Die aus den DFT-Rechnungen klar abzuleitende Tatsache, dass es sich bei den kristallisierten Nitrosylspezies ausnahmslos um Singulettsspezies handeln sollte, wird durch die messbaren magnetischen Momente der NO-Komplexlösungen zunächst konterkariert. Eine Lösung mit ausschließlich Singulett-Spezies dürfte kein bestimmbarer magnetisches Moment aufweisen. Durch die Annahme eines vorhandenen Gleichgewichts in Lösung wiederum, werden die Ergebnisse verständlich. Zumal die Größenordnung der Restmagnetisierung in den überwiegenden Fällen genauso ähnlich ausfällt, wie sich die strukturelle Ähnlichkeit zwischen den Verbindungen darstellt. Dieser Aspekt wird durch die gefundenen Grenzfälle von einer dritten Seite untermauert. Zunächst lassen im Fall der men-

Spezies 8 (vgl. 2.3.6, S.249ff.) die Beobachtungen der *in-situ*-IR-spektroskopischen Analyse sowie der Evans-NMR-Spektroskopie und der Kristallisation der Spezies 8c' anstatt 8c den Schluss zu, dass hier in Lösung neben der gewünschten Verbindung zusätzlich eine deutlich stabilere Nitrosylkomplexspezies gebildet wird. Daraufhin entbehrt die Lösung eines magnetischen Restmoments. Im Fall der dmphen-Spezies 3 (vgl. 2.2.3, S.160ff.) ergibt sich der umgekehrte Fall. Dort verhindert die Sterik des Präkursors eine effektive Bindung von NO, sodass die Anreicherung von 3c respektive die Bandenintensivierung bei der *in situ*-Untersuchung langsam vorstatten geht. Zusätzlich wird bei der Hinwegnahme der NO-Atmosphäre eine komplette Rückbildung der Präkursorspezies bei den Evans-NMR-Untersuchungen erkennbar.

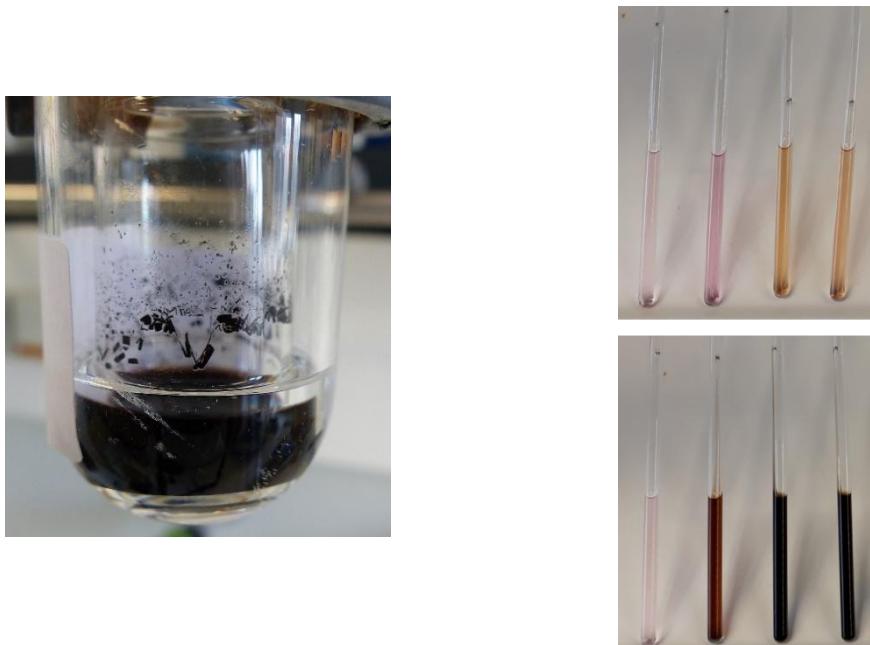


Abbildung 3—3: Links: Beispielhafte Darstellung eines erfolgreichen DMSO/SDG-Kristallisationsansatzes zur Gewinnung von $(\text{BnNMe}_3)[\text{Co}(\text{NO})(\text{fpin})_2]$, 11. Rechts oben: Evans-NMR-Ansätze vor NO-Einleitung. Rechts unten: nach NO-Einleitung. Röhrchen von links nach rechts: Cobalt(II)-nitratlösung, $\text{Co}(\text{fpin})_2$ -Lösung, $\text{Co}(\text{bpy})(\text{fpin})$ -Lösung, $\text{Co}(\text{phen})(\text{fpin})$ -Lösung.

Die magnetischen Restmomente in den Evans-NMR-Untersuchungen können über das Vorhandensein der Singulett-NO-Spezies im Gleichgewicht mit ihren Tripletts-Analoga (dargestellt als Gleichgewichtssystem von unten links in die Mitte in Reaktionsschema 3-2, S.288) nun eine mögliche Erklärung finden. Denn die Gleichgewichtssituation erscheint auf der Grundlage der *in-situ*-IR-Spektroskopie gepaart mit den Ergebnissen der DFT-Rechnungen für die Spezies 1 bis 9 als eher unwahrscheinlich, aber nicht ausgeschlossen. Es lassen sich zwar stabile Tripletts-Spezies berechnen,

diese existieren jedoch im besten Fall als IR-spektroskopisch nicht nachweisbare Übergangszustände bei der Bildung der Nitrosylspezies bzw. deren Dekomposition. Anders gestalten sich Vermutungen über Triplett-Spezies für den Co(fpin)-Templatkomplex 11 sowie beim Bis(perfluorinpakolato)-Komplex 10 (vgl. 2.1 S.77ff). Bei diesen sind in den *in situ*-IR-Untersuchungen bei der NO-Einleitung Banden erkennbar, die sich per DFT-Rechnungen potenziellen Tripletspezies zuweisen ließen. Die Unterscheidung zwischen Triplett- und Singulett-Spezies allein durch den Vergleich der berechneten mit den gemessenen NO-Valenzschwingungsfrequenzen erscheint jedoch auf Basis der zusammenfassenden DFT-Betrachtungen als nicht ohne Weiteres zulässig. Für die Interpretation der auftretenden Bandenpositionen kämen auch konformationelle Änderungen im Bereich der Co-N-O-Winkels, eines SQP-TBPY-Übergangs oder der Bindung von NO in apikaler gegenüber äquatorialer Position in Betracht (vgl. 2.0.13, S.59ff.) Diese Parameter können einen ebenso entscheidenden Einfluss auf die NO-Valenzschwingungsfrequenz besitzen und so vermeintliche Triplett-Zustände als Fehlinterpretation ergeben. Unterstützend für die Triplett-Argumentation erscheint jedoch, dass in den *in situ*-IR-Untersuchungen, die potenziellen Triplett-Banden konsekutiv zu einer in erster Instanz erscheinenden, typischen Mononitrosylbande auftreten. Im Kontrast dazu weist keine der stabilen Mononitrosylkomplexe der Spezies 1 bis 9 eine Konsekutivreaktivität gegenüber überschüssigem NO auf (vgl. 2.1.1, S.82ff.) Es liegt also eine veränderte Reaktivität gegenüber im Überschuss vorhandenem paramagnetischen NO vor, welche wiederum über das Vorliegen einer ebenfalls paramagnetischen Triplett-CoNO-Spezies verständlich wäre. Die Rolle einer formulierbaren Dublett-Präkursorspezies verbleibt ungewiss und scheint von eher untergeordneter Art zu sein. Dafür erscheinen die Werte der Evans-NMR und entsprechende Rechendaten besser mit der Quartett-Singulett(-Triplett)-Situation zu kongruieren.

Im Fall eines Quartett-Präcursor-Singulett-Nitrosyl-Gleichgewichts darf aufgrund der Rechenergebnisse an den Substitut-Varianten der Präkursoren (vgl. 2.1.5, S.104ff. 2.2.1.6 S.132ff., 2.2.2.6 ,S.153ff., 2.2.3.5 S.176ff., 2.3.2.6 , S.199ff.), gefolgert werden, dass in Lösung eine gewisse Dynamik des Koordinationspolyeders vorliegt. Dahingehend erscheint das Auftreten von potenziellen Triplett-Nitrosylen bei den besonders beweglichen Spezies 11 und 10 und die verlangsamte Nitrosylbildung beim *TBPY*-koordinierten, sperrigen dmphen-Derivat 3 als folgerichtig. Dies steht in Übereinstimmung mit den eigenen Rechnungen und den aus der Einleitung literaturbekannten Untersuchungen, dass eine *TBPY*-artige Koordinationsphäre den Triplettfall zugänglich machen könnte.^[45] Zieht man die Beweglichkeit der Ligandensphäre mit in Betracht, so ergäbe sich die im Reaktionsschema 3-2, S.

288, dargestellte gestrichelte Gleichgewichtssituation in folgender Weise: eine konformationelle Änderung im Ligandengerüst der *SPY*-koordinierten Singulett-Spezies hin nach *TBPY* induziert einen Spinwechsel. Der wiederum begünstigt die Dissoziation des NO-Liganden und die Rückbildung des Quartett-Präkursors. Mitunter wird dies durch die Instabilität bzw. Reaktivität der drei genannten Spezies unterstrichen (vgl. 2.0.6, S.43) und durch die grundsätzliche Inertheit von 1c bis 9c komplementiert. Dass jedoch auch bei Letzteren in Lösung eine durch das Quartett-Präkursor-Singulett-Nitrosyl-Gleichgewicht hervorgerufene Beweglichkeit vorherrscht, kann im Besonderen aus den auftretenden Kristallstrukturen abgeleitet werden. Wie sonst wäre die vorrangige Kristallisation der Nitrosylspezies in Form von Racematen aus den λ - und δ -Konfigurationen der Komplexspezies nachvollziehbar (vgl. 2.0.12, S.54f.). Hierfür ist es erforderlich, dass in Lösung die Ausbildung als auch die Umwandlung beider Varianten ineinander möglich ist. Des Weiteren stützen die überraschenden Befunde aus der Einleitung von NO-Gas auf die erhaltenen Feststoffe der Präkursorverbindungen von 1a, 2a, 3a, 4a, 9a und 10a (vgl. 2.0.9,S.48f.) diesen Beweglichkeitsaspekt, wobei wiederum die Verbindungen 3a (keinerlei Reaktivität) und 10a (reversible Reaktion mit NO-Gas) die Argumentation über die zu geringe Beweglichkeit einerseits bzw. die hohe Beweglichkeit und Reaktivität andererseits zu tragen vermögen.

3.3 SCO-Vorgänge und mögliche Valenztautomerie

Subsummiert man die Überlegungen bezüglich der Spinübergänge aus dem vorangegangenen Abschnitt, so könnten die betrachteten Ligandenkombinationen das Potenzial bieten, unter bestimmten Umständen auch geregeltes bzw. regelbares SCO-Verhalten zu zeigen. In einem Artikel von 2017 beschreiben Marroux *et al.* am Beispiel zweier Nitrosylcobaltkomplexe einen Zusammenhang zwischen der NO-Valenzschwingungsfrequenz, dem Spinzustand und der Koordinationsfigur des Systems. Die Autoren zeigen auf, dass sich in den Komplexlösungen ein Gleichgewicht zwischen einer trigonal-bipyramidalen low-spin- und einer quadratisch-pyramidalen high-spin-Spezies zeigt. Diesen werden die NO-Valenzschwingungsbanden bei 1765 cm^{-1} (*SPY*-5) respektive 1655 cm^{-1} (*TBPY*-5) zugeordnet.^[94] Die von den Autoren zitierten Publikationen sowie die eigenen Ergebnisse lassen darauf schließen, dass bei Zuordnung der Spezies im oben genannten Artikel ein Fehler vorliegen könnte.^[79,104] Generell sollte vermutet werden, dass es sich bei der Schwingung mit niedrigerer Wellenzahl um die Valenzschwingung des NO-Liganden der quadratisch-pyramidalen Form und umgekehrt handelt. Nichtsdestotrotz lassen sich demnach die Spinzustände analytisch durch die gemessenen NO-Valenzschwingungsfrequenzen fassen. Obgleich muss festgestellt

werden, dass auch allein die Konformationsänderung bei gleichbleibenden Spinzustand zu einer erheblichen Veränderung der NO-Valenzschwingungsfrequenz führen kann (vgl. 2.0.13, S.59ff.).

In diesem Zusammenhang irritierend erscheinen die Ergebnisse einer neueren theoretischen Arbeit, bei der die Stabilitäten eines Konformationsübergangs von *SPY*-5 nach *TBPY*-5 an einem Cobaltnitrosyl-Modellkomplex untersucht wurden. Leider erlaubten hierbei die verwendeten Funktionale keine aussagekräftige Berechnung der Valenzschwingungsfrequenzen. Dennoch zeigen die Autoren, dass einerseits die *SPY*-5-Form thermodynamisch stabiler gefunden wird, der HOMO-LUMO-Abstand bei Konformationsänderung zur *TBPY*-5 jedoch deutlich geringer wird.^[45] Eine weitere theoretische Arbeit untersucht die Stabilität von Cobalt- und Kupfer-Nitrosylkomplexen. Die Autoren kommen zu dem Schluss, dass die PES von Singulett- und Triplett-Zustand möglicherweise einen Schnittpunkt aufweisen, wenn davon ausgegangen werden kann, dass Schwingungszustände des NO-Liganden einen Spinübergang erlauben würden.^[105] Zudem ist in den – dem selbst untersuchten System ähnlichen – Cobalt(II)-salen-Derivaten ohne Nitrosylligand ein temperaturabhängiges Spincrossover-Verhalten durchaus bekannt.^[103,106]

Den SCO-Überlegungen kann ein weiterer Erklärungsansatz gegenübergestellt werden. Möglicherweise gibt es in Lösung Valenztautomere, deren relative Häufigkeit bei sonst gleichen Bedingungen durch die Wahl der jeweiligen Liganden beeinflusst wird. Die Bildung solcher Valenztautomere ist für Cobalt(II)- bzw. Cobalt(III)-Spezies mit Diolatliganden wie dem O,O'-Katecholatdianion dokumentiert, wie auch schon in der Einleitung beschrieben wurde (vgl. 1.2.4, S.10).^[107] In den *in-situ*-IR-Experimenten konnte eine Verschiebungen der fpi-Schwingungsbanden im fingerprint-Bereich beobachtet werden, die zu einer weitreichenden Veränderung der elektronischen Situation im Gesamt molekül passt. So bewirkt die NO-Koordination auch elektronische Veränderungen im fpi bzw. den N,N-Donorliganden (vgl. 2.0.4, S.40ff.). Diese ligandbetreffenden Effekte sind im Falle von Valenztautomer-Situationen vor allem für die sich charakteristisch verändernden Carbonyl-Schwingungsbanden bei 1,2-Diketon-Komplexen bekannt.^[108] Zudem gibt es Hinweise darauf, dass die Gleichgewichtslage der Valenztautomeren auch durch die Art der Solventien beeinflusst wird, sodass die Cobalt(III)-Spezies in unpolaren, die Cobalt(II)-Spezies in eher polaren Lösungsmitteln stabilisiert wird.^[109] Im Fall der Valenztautomeren mit der Formel [Co(C₆Br₄O₂)₂py]₂] wurde durch DFT-Rechnungen nachgewiesen, dass die Cobalt(II)-Spezies als kinetisches, die Cobalt(III)-Spezies als thermodynamisches Produkt angesehen werden kann.^[109] Es sollte jedoch angemerkt werden, dass die Autoren hierbei das Standard-B3LYP-Funktional angewendet haben, das wegen seines

HF-Austauschanteils von 20% als eher ungeeignet für die Energieberechnung angesehen wird.^[110] Das unterschiedliche Verhalten der Co(fpin)-Spezies bei der Reaktion mit NO-Gas im alkoholischen bzw. aprotischen Medium (vgl. 2.1 S.77ff.) kann als ein Hinweis für ein eventuelles Vorliegen eines Tautomerengemisches geltend gemacht werden. Zudem erweist sich der perfluorierte Ligand Hexafluoracetylacetone als ein Mediatorligand für die Ausbildung eines Tautomerengleichgewichts, sodass vermutet werden kann, dass auch der Perfluorpinakolato-Ligand diese Eigenschaften aufweisen könnte.^[111] Eventuell liegt im untersuchten Fall in Lösung also ein Tautomerengleichgewicht vor, das z.B. die Ausbildung der Bande bei 1880 cm^{-1} in folgender Weise erklärbar macht: Zunächst bildet sich der Mononitrosylkomplex, der mit seinem Valenztautomeren im Gleichgewicht steht, welches jedoch NO nicht halten kann und wieder in die Lösung entlässt. So kann auch erklärt werden, warum sich beim Wiederlösen der festen Nitrosylkomplexe ohne Zugabe von weiterem NO erneut die Bande bei 1880 cm^{-1} ausbildet. Folgend könnte dann geschlossen werden, dass es sich bei der NO wieder abgebenden Spezies um die Cobalt(III)-Spezies handelt, während die Cobalt(II)-Spezies als $\{\text{CoNO}\}^8$ beständig bleibt. So könnte auch die Unbeständigkeit der Nitrosylkomplexlösungen unter Argonatmosphäre adressiert werden. In den über Einkristallröntgenstrukturanalyse ermittelten Strukturmodellen wäre also der Atomabstand der Brückenkohlenstoffatome zwischen den beiden Bis(trifluormethylmethanoat)-Einheiten des Perfluorpinakolatoliganden eine entsprechende Kenngröße. Vergleicht man diese Bindungslänge zwischen Präkursorkomplexen und den Nitrosylspezies so fällt auf, dass der Abstand sich jeweils um ca. 3 pm verkürzt. Eine Verkürzung genau dieser Brücke findet sich auch bei den reduzierten Spezies der vergleichbaren 1,2-Diketonkomplexe, was als Hinweis dafür gedeutet werden kann, dass es sich beim Perfluorpinakolatoliganden um einen, zumindest nicht ganz unschuldigen Liganden handeln könnte.^[112] Wiegt man diese Bindungslänge bei den Rechnungen zu Singulett und Triplett-Zuständen sowie den Quartett-Präkursoren gegeneinander auf, so ergibt sich ein passendes Bild, wie in Abbildung 2—17, S.60, zu erkennen ist. Versucht man in den Rechnungen zu eruieren, welcher elektronische Einfluss zur Verkürzung der CC-Bindung führt, so lassen sich eindeutig entsprechende, durch die Bindung des NO-Liganden beeinflusste Orbitale identifizieren (vgl. 2.0.15, S.72ff). Dabei zeigt sich, dass im Grenzorbitalbereich bei allen Nitrosylderivaten ein – bezüglich Co und NO bindendes – MO vorhanden ist, das gleichzeitig auch erhöhte Elektronendichte zwischen den Kohlenstoffatomen der Ethylenbrücke ($\text{OC}-\text{CO}$) des fpin-Liganden aufweist. Der Anteil dieser Wechselwirkung an der Gesamtbindung bietet also einen Erklärungsansatz für die verkürzte Bindung, erscheint aber in seinem Ausmaß nicht geeignet zu sein, dem fpin-Liganden die Übernahme eines vollständigen Elektrons

zubilligen zu können. Im Gegensatz dazu könnte hier die Spezies 1c bis 3c mit bpy, phen und dmphen als Liganden in anderer Art und Weise SCO-Vorgänge begünstigen, die formal einer Oxidation des Cobalt-Zentrums entsprächen. Denn wie schon beschrieben, kann der Bipyridin-Ligand in metallorganischen Komplexen der 3d-Reihe in einfacher Weise chemisch zum Radikal anion reduziert werden.^[112] Dabei findet sich eine erhöhte Elektronendichte in π^* -Orbitalen des Liganden wieder.^[112] Diese wirkt sich besonders stark auf die Bindungslänge der die Pyridinringe verknüpfenden Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung aus. Diese verkürzt sich, wie bei den Diketonliganden zuvor, rechnerisch um ca. 6 pm.^[112] Das Vermögen des Bipyridin-Liganden, über solche geartete Wechselwirkungen effektiv auch Elektronendichte des Zentralmetalls zu delokalisieren, ist für die genannten Verbindungen im Rahmen der Grenzorbitalbetrachtungen (vgl. 2.0.15, S.72ff. sowie 2.2.1.6 , S. 132ff., 2.2.2.6 ,S. 153ff., 2.2.3.5 , S.176ff.) erkennbar. Dort besitzt das LUMO im Löwenanteil Ligandencharakter. Somit wäre ein SCO mit einer formalen Oxidation des Zentralmetalls und einer Reduktion des Liganden verbunden. Dies entspräche einer Valenztautomeriesituation, wie sie in 1.2.4, S.10f. beschrieben ist. In jedem Fall sollte ein SCO elektronisch und strukturell nicht ohne Konsequenz und folglich deutlich beobachtbar sein, sodass bei der Suche und Induktion eines solchen Phänomens gezielt IR-spektroskopische, UV-Vis-spektroskopische oder auch röntgenographische Methoden gewinnbringend eingesetzt werden können. Bei bekannten Parametern des Ls-Falls sind nun wesentliche, sich verändernde Parameter für ein SCO-Ereignis ableitbar. Dazu wurden in Kooperation mit dem Laboratoire de Cristallographie, Résonance Magnétique, et Modélisations der Université de Lorraine in Nancy unter der Leitung von Prof. Dr. Dominik Schaniel Untersuchungen durchgeführt. Dafür wurden Festkörperproben der Verbindungen 1c–9c eingesetzt. Die mit flüssigem Helium tiefgekühlten Proben wurden mit Licht angeregt und stattfindende Veränderungen IR-spektroskopisch, UV-Vis-spektroskopisch und in Fall von 2c auch röntgenographisch verfolgt. Ausführliche Ergebnisse hierzu sollen an anderer Stelle veröffentlicht werden. Allem Anschein nach wiesen diese jedoch darauf hin, dass bei verschiedenen Verbindungen ein messbarer LIESST-Effekt zu beobachten sei, wobei der angeregte Zustand hierbei durch Erwärmung der Probe oder gar wiederholte IR-Messungen depopuliert. Bisher ist sonst noch kein LIESST-Effekt für Nitrosylcobalt-Verbindungen bekannt und neuere quantenmechanische Rechnungen in unserer Arbeitsgruppe weisen eher darauf hin, dass es sich um einen regulären PLI-Effekt handeln sollte. Dabei wird durch die Lichteinstrahlung eine Isomerisierung in die Isonitrosyl-Form verursacht.

3.4 Strukturen der Verbindungen: Neues in bekanntem Gewand

3.4.2 Erhaltene Präkursor-Strukturen

Die erhaltenen Strukturen der Präkursoren 1b–4b, 11 und 10b (vgl. Abbildung 2—14, S.53) mit den Koordinationseinheiten $[\text{Co}(\text{bpy})(\text{MeOH})(\text{fpin})]$, $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})(\text{fpin})]$, $[\text{Co}(\text{MeOH})(\text{dmphen})(\text{fpin})]$ sowie $[\text{Co}(\text{dmso})(\text{tmen})(\text{fpin})]$, $[\text{Co}(\text{MeOH})_3(\text{fpin})]$ und $[\text{Co}(\text{fpin})_2]^{2-}$ lieferten wichtige Hinweise für die Art der Reaktion beim Kontakt mit NO-Gas. Die allgemeinen Überlegungen zur Ausbildung bestimmter Koordinationspolyeder für bestimmte Elektronenkonfigurationen für Cobalt aus 1.1 in Abbildung 1—3, S.5, stimmen mit den gefundenen Verhältnissen überein. Für hs-Cobalt(II) sollten sich, wie erwartet, quadratische Pyramiden oder trigonale Bipyramiden ausbilden. Das geschieht, obwohl es sich bei den genannten Koordinationseinheiten, bis auf 10b, nicht um homoleptische Konstellationen handelt. Dies wiederum unterstreicht den Umstand, dass in den hier behandelten Fällen auf allgemeine Konzepte der Koordinationschemie Bezug genommen werden darf, und es sich in erster Instanz zwar in ihrer Zusammensetzung um neuartige, strukturell jedoch nicht außergewöhnliche Cobalt(II)-Verbindungen handelt. Im homoleptischen Fall von 10b, dem Bis(perfluorinpina-kolato)cobaltat(II)-Dianion ist bereits aus früheren Studien in unserer Arbeitsgruppe bekannt, dass für die Ausbildung des jeweiligen Koordinationspolyeders maßgeblich auch die eingesetzten Kationen mitverantwortlich sind. Hierbei können auch quadratisch planare Koordinationsumgebungen verwirklicht werden.^[7] Für die klassischen quadratischen Pyramiden kann festgestellt werden, dass sich das in der Koordinationssphäre befindliche Solvensmolekül in der Pyramidenbasis befindet, während im trigonal-bipyramidalen Fall eine äquatoriale Position besetzt wird. Für 11b gilt entsprechend anderes. Die Abbildung 3—4, S.295 zeigt eine Übersicht zu den

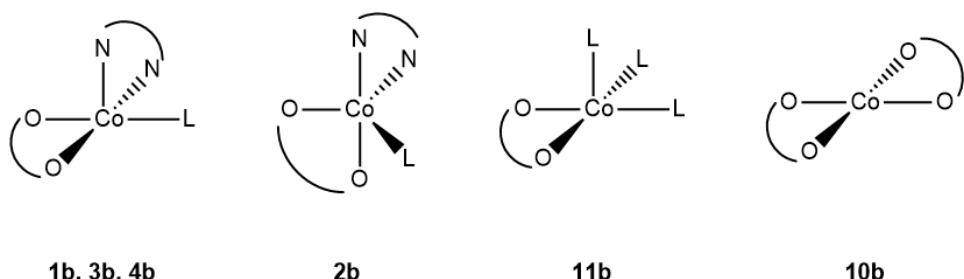


Abbildung 3—4: Schematische Strukturen der in den Präkursorfällen ermittelten Koordinationseinheiten. L repräsentiert das Solvensmolekül MeOH, H_2O oder DMSO. Der O,O-Chelat steht für fpin, der N,N-Chelat für Diimino- bzw. Diaminliganden.

gefundenen Strukturmotiven. Grundsätzlich passen die Bindungslängen zwischen dem Cobalt-Zentrum und den N-Donorliganden im Bereich von etwa 210 pm mit bereits bekannten Werten von ähnlichen Komplextypen überein.^[91] Auch die Bindungslängen zwischen Cobalt und den Sauerstoffatomen des fpin-Liganden im Bereich von etwa 196 pm entsprechen den Erwartungen.^[8,100] Des Weiteren können die Strukturoptimierungsrechnungen per DFT die gefundenen Verhältnisse grundlegend repräsentieren (vgl. 2.0.13, S.59ff.), wobei die Bindungslängen zu N-Donoratomen und O-Donoratomen der Chelatliganden als etwas zu kurz berechnet werden. Außerdem wird in den Rechnungen eine noch idealere SPY-5-Koordinationsumgebung eingenommen. Für 11b scheitert die einfache rechnerische Reproduktion der strukturellen Gegebenheiten (siehe 2.1.5.1, S.104ff.). Für weitergehende Studien an der Tris(methanol)-Spezies sollte in Betracht gezogen werden, gewisse Strukturparameter in erster Instanz festzusetzen, um dann schrittweise einzelne Parameter zu optimieren. Allgemein wurde aufgrund der guten Reproduzierbarkeit von IR-spektroskopischen Daten, die wiederum experimentell überprüfbar sind, verzichtet mithilfe verschiedener Funktional-/Basissatzkombinationen im Einzelfall treffendere Rechenergebnisse zu erzielen.

3.4.3 Erhaltene Nitrosylspezies

Für die erhaltenen Nitrosylspezies ergibt sich ebenfalls ein mit der Literatur übereinstimmendes Bild. Die gefundenen Koordinationsweisen sind in der folgenden Abbildung 3—5, S.296, zusammengefasst.

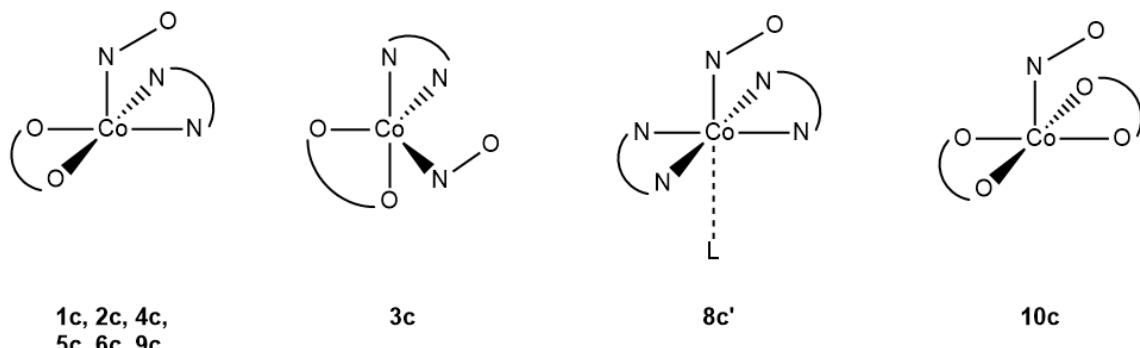


Abbildung 3—5: Schematische Strukturen der in den Nitrosylfällen ermittelten Koordinationseinheiten. L repräsentiert ein Solvensmolekül. Der O,O-Chelat steht für fpin, der N,N-Chelat für Diimin- bzw. Diaminliganden.

Dabei bilden sich in fast allen Fällen quadratisch-pyramidal koordinierte Nitrosylcobalt-Komplexe aus (vgl. 2.0.12, S.54ff.), wobei sich der stark abgewinkelte NO-Ligand in apikaler Position befindet.

Nur bei $[\text{Co}(\text{NO})(\text{dmphen})(\text{fpin})]$, 3c, ergibt sich eine Struktur, die, gemäß ihrem CShM-Wert, eher einer trigonalen Bipyramide zuzuordnen wäre. Durch die Sterik des dmphen-Liganden scheint diese Koordinationsweise mehr oder weniger fixiert zu sein. Dies unterstützt die Überlegungen aus 3.2 und 3.3, S.286ff. für eine höhere Empfindlichkeit der Verbindung gegenüber der Freisetzung von NO bzw. einer gesteigerten Folgereaktivität. Diese wird im Vergleich zur ganz linken Gruppe aus Abbildung 3—5, S.296 auch gefunden (vgl. 2.2.3, S.160ff.): 3c bildet sich in Lösung sehr langsam, die Lösungen sind ohne NO-Gas nicht beständig und der isolierte Feststoff ist nicht beständig an Luft.

Bei $[\text{Co}(\text{bpy})(\text{NO})(\text{fpin})]$, 1c, ergibt sich die in 2.0.10, S.50ff. beschriebene Besonderheit, dass zwei verschiedene Modifikationen bei Raumtemperatur nebeneinander kristallisieren und deren relative Gehalte sich temperaturabhängig verschieben lassen. Dies stellt den bisher ersten beschriebenen Fall solcher Modifikationen bei Nitrosylcobalt-Komplexen dar. Nur aufgrund der in den IR-Spektren der ausgefällten Feststoffe und der Kristallproben beobachteten scheinbaren Aufspaltung der NO-Valenzschwingungsbande war überhaupt die Überprüfung dieses Umstandes durchgeführt worden. Für die anderen Spezies konnten keine weiteren Modifikationen im betrachteten Temperaturbereich in gleicher Weise nachgewiesen werden. Eine vermeintliche Doppelbande im Fall des $[\text{Co}(\text{en})(\text{NO})(\text{fpin})]$, 9c (vgl. 2.3.7, S.261ff.) erwies sich auch mittels DFT-Rechnungen als eine Fermi-gekoppelte N—H-Schwingung des Ethyldiaminliganden. Nichtsdestotrotz waren die Untersuchungen der Feststoffe mithilfe der Pulverdiffraktometrie hierbei äußerst bedeutsam, um das Vorhandensein der Modifikationen aufzudecken. Insofern sollte allgemein, falls Kristallmaterial für Verbindungen in größerer Menge vorhanden ist und es die Messbedingungen erlauben, auch pulverdiffraktometrisch geklärt werden, ob in einer Probe nicht vielleicht weitere Verbindungsmodifikationen nachweisbar sind.

Für 8c' ergibt sich der durch den Diaminliganden men zweifach chelatisierte Komplex mit einem weiteren Solvensmolekül *trans* zu NO in eher weiterer Entfernung. Dadurch resultiert eine dikationische Koordinationseinheit, die von vorhandenen Nitrationen ladungstechnisch komplementiert wird. In der Vergangenheit wurden ähnliche Bis(chelat)-komplexe mit unsubstituiertem Ethyldiamin, bei denen weitere Liganden in *trans*-Position zu NO ebenfalls in untypisch weiter Entfernung liegen nachgewiesen. Dennoch wurden diese als oktaedrisch koordiniert beschrieben.^[82] Es scheint jedoch eher so, als ob in der Kristallstruktur befindliche Lücken gefüllt werden würden, da die Abstände mit rund 230 pm zum Cobaltzentralion für einen effektiven Beitrag zur Koordination als zu

lang erscheinen. Besonders der Vergleich mit den Verhältnissen von nachgewiesenermaßen koordinierenden Solvensmolekülen in 3b oder gar 11b lässt an der Oktaederzuschreibung zweifeln. Hier treten Bindungslängen von unter 210 pm auf. Vielmehr wirkt die *trans* zu NO befindliche Koordinationsstelle, als ob eine aktive Verdrängung und im elektronischen Sinn Abstoßung eines potenziellen sechsten Liganden erfolgen würde. Dies würde literaturkonform für den starken *trans*-Effekt des NO-Liganden gefordert werden.^[51]

Bemerkenswert erscheint die Tatsache, dass in keinem anderen selbst untersuchten Fall eine ähnlich konsequente und vollständig reproduzierbare Reaktionsweise zu den durch Diamin- oder auch Diimin-Chelatliganden zweifach chelatisierten Spezies beobachtet werden konnte. Das Co(fpin)-Templat zeigte sich in diesem Fall also nicht beständig gegen den Austausch durch men, im Besonderen bei den Kristallisationsversuchen. Die Wasserausfällmethode dagegen liefert dennoch das gewünschte Produkt [Co(men)(NO)(fpin)], 8c, wie IR-Spektroskopie und Elementaranalytik zeigen (vgl. 2.3.6, S.249). In entscheidender Weise scheinen hier die hydrophoben Eigenschaften der Verbindung 8c bei der Zugabe von Wasser entscheidend für die erfolgreiche Ausfällung des Produkts zu sein.

Die Verbindung (BnNMe₃)₂[Co(NO)(fpin)₂] 10c erweist sich, obwohl annähernd perfekt quadratisch-pyramidal koordiniert, tatsächlich als die unbeständige der isolierbaren Spezies. Aufgrund des Zusammenhangs zwischen Polyedertyp und Beständigkeit irritiert dieser Befund auf den ersten Blick. Stellen man nun die Frage nach den Faktoren für dieses, aus struktureller Perspektive unerwartete Verhalten, so lässt sich folgende Hypothese aufstellen: der fpin-Ligand stellt die entscheidende Einflussgröße dar. So wird in der Literatur der fpin-Ligand in seiner Stärke als halogenidartiger Schwachfeldligand Ligand beschrieben.^[100] Dies lässt sich durch die UV-Vis-spektroskopischen Untersuchungen bei der Bildung des Co(fpin)-Templats, 11, sowie bei der Zugabe eines weiteren Äquivalents fpin zur Bildung der Bis(perfluoropinakolato)cobaltat-Spezies, 10, auch bestätigen (vgl. 2.1.1, S.82ff.). In ersterem Fall ist die Komplexbildung lediglich mit einer leichten Farbvertiefung verbunden, in letzterem Fall vertieft sich die Farbe erneut und geht von rosa in eher violett über. Die Änderung ist vergleichbar mit der Lösung von Cobalt(II)-nitrat in Methanol respektive Acetonitril, wobei hierbei auch einmal leicht rosafarbene, einmal tiefer violett erscheinende Lösungen resultieren. Dieser Farbübergang ergibt für den vorliegenden Fall mit dem Präkursor 10a bzw. 10b, also der Kombination mit dem schwächsten Ligandenfeld, verglichen mit 1-9. Umgekehrt besteht in diesen Fällen die größte Wahrscheinlichkeit für potentielle Singulett-Triplett-Übergänge. Dies wiederum

steht in Einklang mit der beobachteten Unbeständigkeit der kristallisierten Spezies 10c. Dafür, dass diese Verbindung jedoch tatsächlich in kristalliner Form zugänglich ist, scheint auch die Wahl des Kations maßgeblich zu sein. Dieses ist mithilfe nichtklassischer Wasserstoffbrücken in der Lage, die Struktur in geeigneter Weise zu stabilisieren (vgl. 2.1.4, S.96ff.). Gerade für Bis(chelat)-Cobalt(II)-Verbindungen ist der große Einfluss eines verfügbaren Wasserstoffbrücken-Gerüsts für die Stabilisierung bestimmter Strukturmotive mehrfach beschrieben.^[7,113]

Als Rarität sind die bei den in Acetonitril durchgeführten Versuchen gewonnenen Strukturen anzusehen. 13b stellt ein Cobalt(II)-cobaltat(II) dar und mit 14b gelingt der Nachweis eines Oxidationsprozesses an Cobalt zu einer $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{fpin})_2]^{1-}$ -Spezies (vgl. 2.1.6, S.111ff.).

3.4.4 Fehlordnungen und Orbitalaufspaltung für die Nitrosylspezies

Das Auftreten von Fehlordnungen bezüglich der Position der NO-Sauerstoffatoms über der CoN_2O_2 -Bindungsebene bei 1c und 4c war konzeptionell ausschlaggebend, die anderen weniger substituierten Ethylenediaminderivate ebenfalls für die Synthese einzusetzen. Von den jeweils in unterschiedlicher Zahl und Position vorkommenden Methlygruppen war eine NO-dirigierende Wirkung erwartet worden, da sich bei 4c eine besonders symmetrische Fehlordnung der NO-Sauerstoffatoms ergeben hatte (vgl. 2.3.2.4 , S.193). Daraus sollte hier im Nachklang eine Regelmäßigkeit abgeleitet werden. Dies gelang nicht und auch die rechnerische Überprüfung, ob es sich bei den in den Kristallstrukturen gefundenen Ausrichtungen des NO-Liganden um die entsprechenden energetischen Minima handeln würde, erwiesen sich bis auf 4c als inkorrekt (vgl. 2.0.14, S.66ff.). Somit dürften eher Kristallpackungseffekte für die tatsächlich gefundene NO-Position ausschlaggebend sein. Dagegen können sämtliche anderen strukturellen Parameter und auch die NO-Valenzschwingungsfrequenz teilweise sehr guter Übereinstimmung berechnet werden (vgl. 2.0.14, S.66ff.). Die Funktional-/Basissatzkombination bp86/def2-TZVP brilliert als sehr kostengünstige Variante für diese Verbindungsklasse. So darf Strukturoptimierungsrechnungen und auch Frequenzanalysen im Bereich der CoNO-Verbindungen auf diesem Niveau Vertrauen geschenkt werden. Es finden sich aus den vorliegenden Untersuchungen abgeleitete Veröffentlichungen unserer Arbeitsgruppe, die dem Muster „Strukturoptimierung/Frequenzanalyse mit bp86/def2-TZVP und anschließende Elaborierung der Kombination für Energie- oder Elektronenverteilungsberechnungen“ folgen.^[80,102,114]

Betrachtet man den Grenzorbitalbereich für die berechneten Spezies (siehe 2.0.15, S.72ff.), so wird evident, dass in allen Fällen das HOMO für die Bindung zwischen Cobalt und NO seinen Beitrag im Sinne einer σ -Bindung leistet. Es enthält vorwiegend d_{z^2} -Orbital-Beiträge des Cobalt-Atoms und π^* -Beiträge des NO-Moleküls. Zudem erscheint der Orbitallappen des d_{z^2} -Orbitalanteils unterhalb der CoN_2O_2 -Bindungsebene etwas vergrößert. Für die Ausbildung einer π -Rückbindung sind in den Fällen 1c bis 3c die HOMO-1-Orbitale entscheidend, die sich beitragsmäßig aus $\text{Co}(d_{yz})$ und dem orthogonal zum für die σ -Bindung genutzten Lappen zusammensetzen. Für die Spezies der Verbindungen 4c bis 10c repräsentiert das HOMO-3-Orbital die π -Rückbindung. Dieses ist für 4c bis 9c aus Anteilen von $\text{Co}(d_{xy})$ und dem entsprechenden $\pi^*(\text{NO})$ -Orbital zusammengesetzt. Für 10c stellt das HOMO-3 eine Kombination aus $\text{Co}(d_{xz})$ und dem entsprechenden $\pi^*(\text{NO})$ -Orbital dar.

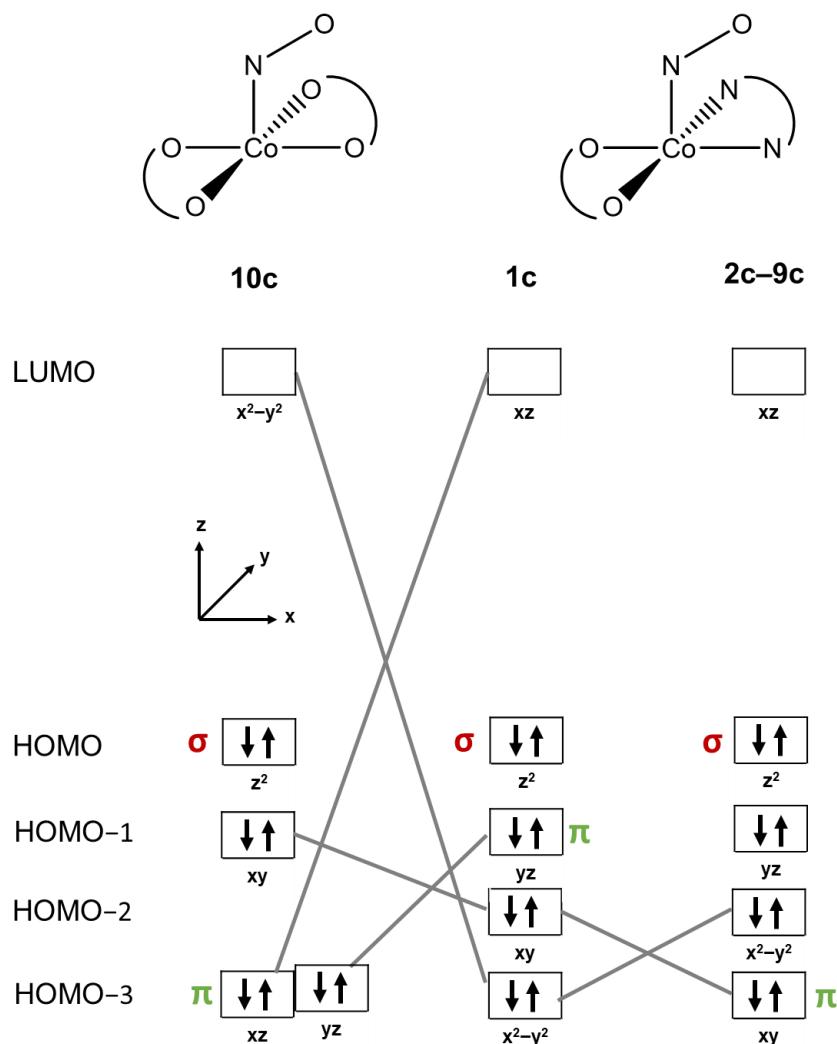


Abbildung 3—6: Idealisierte Orbitalaufspaltungen ausgehend von den für die jeweiligen Speziestypen berechneten Anteilen und unter Angabe der Beteiligung an σ - oder π -Bindung zu NO. Pfeile: Elektronen mit spin-up bzw. spin-down.

In der Zusammenschaus (s. Abbildung 3—6, S.300) ist zu erkennen, dass sich das aus der Einleitung bekannte Orbitalaufspaltungsmuster für eine quadratisch-pyramidalen Koordinationsumgebung nur im Fall von 10c aus den tatsächlichen Berechnungen ergibt. Dies liegt vor allem daran, dass die regulären Auspaltungsmuster nur für homoleptische Komplexspezies in perfekter Symmetrie Gültigkeit besitzen. So ergibt sich die in Abbildung 3—6, S.300, dargestellte Orbitalreihenfolge. Die Zuordnung der π -Bindungsbildung für ein d_{xy} -Orbital für die Verbindungen 4c bis 9c erscheint überraschend und ist auch nicht zweifelsfrei. Durch das uneinheitliche Ligandenfeld treten in den Rechnungen starke Polarisierungen der Orbitallappen auf, sodass die Zuweisung zu entsprechenden Orbitaltypen nur unter Vorbehalt zu sehen ist. Für die Zuteilung wurde sich im Wesentlichen auf die Wellenfunktionsbeiträge zu den jeweiligen Orbitalen bezogen. Einheitlich zeigt sich jedoch, dass stets das $\text{Co}(d_z)$ -Orbital in Verbindung mit einem $\pi^*(\text{NO})$ -Orbital für die Ausbildung der σ -Bindung zuständig ist. Das 3σ -Orbital des NO-Moleküls (siehe

Abbildung 1—12, S.18) ist nicht an der Bindungsbildung beteiligt. Es nimmt jedoch Platz ein, der die Abwinkelung des NO-Liganden zu erklären vermag. Zudem wirkt dieser Orbitalbereich repulsiv gegenüber den tatsächlichen in der Co—N-Bindungsachse befindlichen Elektronen im Sinne einer Pauli-Abstoßung. Dies konnte unsere Arbeitsgruppe auch anhand der Abwinkelung im Fall des Braunen-Ring-Chromphors $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{NO})]^+$ aufzeigen.^[52]

3.5 Grundzustände und Zugang zu Triplett-Nitrosylspezies

Die durchgeföhrten Untersuchungen lassen den klaren Schluss zu, dass es sich bei allen Präkursoren sowohl im Festkörper wie auch in Lösung um Quartett-hs-Cobalt(II)-Verbindungen handelt. Ebenso klar zeigen die durchgeföhrten Untersuchungen auf, dass sich die neutralen $\{\text{CoNO}\}^8$ -Spezies 1c, 2c, 4c—9c als stabile, quadratisch-pyramidal koordinierte Verbindungen in Pulverform wie in kristalliner Form isolieren lassen und in Übereinstimmung mit den DFT-Befunden allesamt Singulett-Spezies darstellen, wie in Abbildung 3—6, S.300 zu sehen ist. Und weiterhin klar stellt sich der Umstand heraus, dass eine erzwungene, eher trigonal-bipyramidalen Koordinationsweise unbeständige Nitrosylspezies zur Folge haben, die entweder NO wieder leicht abzugeben vermögen oder gar Folgereaktivitäten hin zu Dinitrosylspezies aufweisen. Erkennbar im Falle von 3c, bei 10c und 11.

Berechnet man hypothetische CoNO-Spezies durch Ersetzen von Solvensmolekülen in den Präkursor-Strukturen sowie die jeweiligen Triplettvarianten, verschwimmen diese klaren Verhältnisse etwas (siehe 2.0.13, S.59ff.). Für die Substitut-Varianten lassen sich im Fall von 11, 4 sowie für 10c

auch Strukturen berechnen, deren Parameter eine fälschliche Zuordnung des Spinzustandes bedingen würden. Dort treten beispielsweise große Co–N–O-Winkel gepaart mit CShM-Werten passend für *SPY*-5, jedoch relativ niedrigen NO-Valenzschwingungszahlen auf. Trotz veränderten Spinzustands verändern sich die Kennwerte nicht maßgeblich. Außgehend von den kristallisierten Singulett-Molekülstrukturen 1c–7c und 9c ergeben die Scan-Rechnungen für den Co–N–O-Winkel oder den Übergang von *SPY*-5 nach *TBPY*-5 jedoch keinerlei Hinweise auf weitere lokale Minima oder gar mit den Triplett-Varianten übereinstimmende oder sich überschneidende Verhältnisse (vgl. 2.0.14, S.66ff.). Insofern scheint einerseits die grundsätzliche Isolierbarkeit von Tripletspezies nicht ausgeschlossen, aber unter den gegebenen Umständen nicht gerade einfach. Ein Arbeiten in anderen Lösungsmitteln mit hohen Löslichkeiten für die Verbindungen und bei höheren Temperaturen könnte hierbei zielführend sein, um eine mögliche Tripletspezies nachweisen zu können.

3.6 Bindungsverhältnisse und die Frage der Oxidationszahl

In der Argumentation bezüglich der Oxidationszahl wurde schon in der Einleitung der Ansatz verfolgt, dass die zugewiesene Oxidationszahl nicht eine bloße Formalie, wie etwa die formal positive Ladung eines Ammoniumions darstellen sollte. Vielmehr sollte diese einen Wahrheitswert im Sinne einer bestimmten Elektronenverteilung besitzen, der sich plausibel experimentell-analytisch zu äußern vermag. Dennoch würde man die stabilen {CoNO}⁸-Spezies in *SPY*-5-Koordination mit gewinkeltem NO in apikaler Position gemäß der gängigen Literatur nun als Cobalt(III)-NO[–] beschreiben. Wie eingangs erläutert, läuft dies allgemeinen Überlegungen zur bevorzugten Ausbildung oktaedrischer Koordinationsumgebungen bei Cobalt(III)-Spezies zuwider (vgl. 1.1 S.2, 1.3.5, S.17, 1.4.1, S.23, 1.4.4, S.31). Die eigenen Rechnungen an den isolierten Spezies erteilen in einer einfachen Mulliken-Populationsanalyse ebenfalls der literaturgemäßen Beschreibung eine Absage (vgl. 2.0.15, S.72ff). Im Grenzorbitalbereich gibt es, mit der Außnahme von HOMO-1 bei Verbindung 2c, keines, welches die Wellenfunktionsanteile von Cobalt zahlenmäßig überträfe. Somit ergibt diese einfache Betrachtung das Ergebnis, dass sämtliche relevanten Elektronen in einer Verteilungssituation im Sinne einer *ionic approximation* (IA) an Cobalt verteilt werden dürfen, und es sich formal um die – zu den strukturellen Gegebenheiten besser passende – Co(I)-NO⁺-Beschreibung handeln sollte. Des Weiteren spielt die Tatsache eine Rolle, dass es möglich ist, aus den Nitrosylverbindungen NO ohne großen Energieaufwand und ohne, dass andere Bindungen gelöst werden, wieder aus den Verbindungen zu entfernen. Dies stellt laut der Kriterien von Haaland heraus, dass es sich bei mindestens einer der Bindungsarten zwischen Co und NO um eine kovalente Bindung handeln sollte.

Denn schlussendlich wird gasförmiges NO in seiner radikalischen Form frei, es hat also eine homolytische Bindungsspaltung stattgefunden.^[115] Sieht man nun den NO-Liganden mit seinen im NO^+ -Fall in jedem Lehrbuch der Koordinationschemie herausgehoben guten π -Rückbindungseigenschaften, so ergibt sich ein passendes Bild. Cobalt nutzt das unbesetzte $\text{NO}(\pi^*)$ -Orbital für die Delokalisierung eines seiner Elektronenpaare und das einfach besetzte $\text{NO}(\pi^*)$ -Orbital, um mit dem dort befindlichen Elektron und seinem noch vorhandenen ungepaarten Elektron eine kovalente Bindung aufzubauen. Diese wird klassisch homolytisch gespalten, während die metallzentrierte π -Rückbindung – dative Natur – entsprechend heterolytisch gespalten wird.^[115] Unsere Arbeitsgruppe unternahm in den letzten Jahren große Anstrengungen dem misslichen Umstand der paradoxen Oxidationszahlzuschreibung bei Nitrosylkomplexen entgegenzutreten. Mithilfe der in dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnisse sowie weiterer Arbeitsgruppenmitglieder und Kooperationspartner wurde ein neues Gesamtbild geschaffen und der Anstoß für Umdenken gegeben. Dafür wurden von Ampßer, Popp, Monsch und mir mithilfe der von uns kristallisierten Verbindungen ein die Zentralmetalle Vanadium, Chrom, Eisen und Cobalt umfassendes Repertoire an Strukturen bereitgestellt und entsprechende Artikel bereits veröffentlicht.^[52,80,102,114] Die Grundidee bestand darin, nun adäquate Rechenmethoden zu finden, die die Zuschreibung der Oxidationszahlen mit entsprechenden Kennzahlen stützen sollte. Dabei kristallisierte sich die bereits erwähnte EOS-Methode in Verbindung mit geeigneten CASSCF-Rechnungen als äußerst aussagekräftig heraus, um die Bindungsverhältnisse und vor allem die effektive Elektronenverteilung- und -zuweisung vorzunehmen. In frappanter Weise lieferten die Untersuchungen tatsächlich für alle untersuchten $\{\text{CoNO}\}^8$ -Spezies, die sowohl in SPY-5 mit stark gewinkeltem apikalem NO in reiner Sauerstoffumgebung (diese Arbeit), gemischter N/O-Umgebung (Popp und diese Arbeit), reiner N-Umgebung (Popp und diese Arbeit) oder auch gemischter P/O-Umgebung, als auch TBPY-5 mit fast linearem NO in reiner P-Umgebung die Beschreibung als Co(I)-NO^+ -Spezies.

4. Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurden Grundsteine für einen möglichen Paradigmenwechsel bei der Beschreibung der Oxidationszustände von Nitrosylkomplexen gelegt. Viele der im AK Klüfers gewonnenen neuartigen $\{\text{CoNO}\}^8$ -Verbindungen bildeten die Grundlage für eingehende computerchemische Betrachtungen der Bindungssituation in dieser Verbindungsklasse und diese mündeten bereits in schon mehrfach zitierten Publikationen. Alle Spezies lassen sich neueren Erkenntnissen zufolge als Co(I)-NO^+ -Komplexe beschreiben, was deren Struktur und Eigenschaften besser widerzuspiegeln vermag als die bisher übliche Beschreibung als Cobalt(III)- NO^- . Für die Gewinnung der Kristalle stand die hierbei entwickelte DMSO-SDG-Kristallisationsmethode Modell, mit deren Hilfe es möglich war, kurzlebige, nur unter NO-Atmosphäre beständige Verbindungen zu kristallisieren. Im Rahmen dieser Arbeiten konnten, neben sechs NO-freien Präkursoren oder Nebenprodukten, insgesamt elf neuartige $\{\text{CoNO}\}^8$ -Verbindungen umfassend mittels verschiedenster analytischer Methoden wie In-situ- und Festkörper-IR-Spektroskopie, Lösungs- und Festkörper-UV-Vis-Spektroskopie, Evans-NMR-Spektroskopie, Elementaranalyse und Pulverdiffraktometrie eingehend in Lösung und im Festkörper charakterisiert werden. Zehn von diesen konnten auch strukturell per Einkristallröntgenstrukturanalyse erfasst werden. Bezüglich der Reaktivität der Verbindungen weisen die Ergebnisse in Einklang mit der Literatur darauf hin, dass sich in Lösung Singulett-Triplett-Gleichgewichtssituationen einstellen könnten. Die Tripletspezies besäßen das Vermögen, bereitwillig NO abzugeben. Daneben bestünde ein Zusammenhang zwischen dem eingenommenen Koordinationspolyeder bzw. der Beweglichkeit der Koordinationssphäre und der Tendenz zur Abgabe von NO respektive einem Singulett-Triplett-Gleichgewicht. Gestützt durch DFT-basierte computerchemische Untersuchungen lassen sich die gefundenen Verbindungen passend in die Reihe literaturbekannter Vertreter einordnen und ergänzen diese mit bis dato noch nicht beschriebenen Ligandenausstattungen: Bis(diolato)- sowie gemischten Diimin/Diamin-Diolato-Varianten. Es gelang in diesem Zusammenhang, den ersten anionischen und gleichzeitig den zweiten $\{\text{CoNO}\}^8$ -Komplex in reiner O-Koordination darzustellen $(\text{NMe}_3\text{Bn})_2[\text{Co}(\text{NO})(\text{fpin})_2]$. Als weitere Besonderheit darf das Auftreten und die Isolierung der Hoch- und Tieftemperaturmodifikation von $[\text{Co}(\text{bpy})(\text{NO})(\text{fpin})]$ gelten. Ähnliches wurde bisher noch nicht für Nitrosylkomplexe beschrieben. In Tests auf mögliche PLI-Effekte konnten Hinweise gesammelt werden, dass verschiedene kristallisierte Komplexe auch LIESST-Verhalten zeigen könnten, was bisher ebenfalls für Nitrosylcobaltkomplexe unbekannt ist. Die Forschung geht also weiter, diese Arbeit findet nun ihr Ende.

5. Experimenteller Teil

5.1 Chemikalien, Geräte, Software und Arbeitsverfahren

5.1.2 Verwendete Chemikalien

In Tabelle 5-1 sind die verwendeten Chemikalien mit Anbieter und Reinheitsgrad aufgelistet. Die Chemikalien wurden, wenn nicht anders angegeben, wie gekauft eingesetzt.

Tabelle 5-1: Verwendete Chemikalien unter Angabe wichtiger Stoffparameter sowie des Anbieters und des Reinheitsgrads. ^a Eigene Synthese

Stoff	Summenformel	$M / \text{g mol}^{-1}$	$\rho / \text{g cm}^{-3}$	Anbieter	Reinheit
Aceton	C ₃ H ₆ O	58.08	0.79		
Ameisensäure	HCOOH	46.03	1.22		99%
Amidoschwefelsäure	H ₃ NO ₃ S	97.09		Grüssing	99,5%
Methanol	CH ₄ O	32.04	0.79		
Acetonitril	C ₂ H ₃ N	41.05	0.78		
Dimethylsulfoxid	C ₂ H ₆ OS	78.13	1.10	Bernd Kraft	99,7%
Triethylamin	C ₆ H ₁₅ N	101.19	0.73	Riedel-de-Haen	99%
Natriumhydroxid	NaOH	39.997		AppliChem	reinst
Benzyltrimethylammoniummethoxid 40% in MeOH	C ₁₁ H ₁₉ NO	181.28	0.92	ChemCruz	
Trifluormethansulfonsäure	HSO ₃ CF ₃	150.08	1.69	ABCR	99%
Cobalt(II)-sulfat-Heptahydrat	Co(SO ₄) ₂ · 7H ₂ O	281.10	-	AppliChem	reinst
Cobalt(II)-nitrat-Hexahydrat	Co(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O	291.03	-	Sigma-Aldrich	98%
Cobalt(II)-chlorid-Hexahydrat	CoCl ₂ · 6H ₂ O	237.93	-	Acros	<i>reagent grade</i>
Cobalt(II)-trifluormethansulfonat	Co(SO ₃ CF ₃) ₂	357.07	-	^a	99%
Cobalt(II)-perchlorat-Hexahydrat	Co(ClO ₄) ₂ · 6H ₂ O	365.93	-	Aldrich	reinst
Ethylendiamin	NH ₂ CH ₂ CH ₂ NH ₂	60.10	0.899	Aldrich	> 99,5%
N-Methylethylendiamin	(CH ₃)HNCH ₂ CH ₂ NH ₂	74.12	0.85	Aldrich	95%
N,N'-Dimethylethylendiamin	(CH ₃)HNCH ₂ CH ₂ NH(CH ₃)	88.15	0.819	Aldrich	99%
N,N-Dimethylethylendiamin	(CH ₃) ₂ NCH ₂ CH ₂ NH ₂	88.15	0.807	Aldrich	98%

N,N,N' -Trimethylethylendiamin	(CH ₃) ₂ NCH ₂ CH ₂ NH(CH ₃)	102.18	0.786	Aldrich	97%
N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin	(CH ₃) ₂ NCH ₂ CH ₂ N(CH ₃) ₂	116.20	0.775	Aldrich	> 99,5%
2-Aminomethylpyridin	C ₆ H ₈ N ₂	108.14	1.049	Aldrich	99%
2-(Methylaminomethyl)pyridin	C ₇ H ₁₀ N ₂	122.17	0.994	Aldrich	97%
2-(Dimethylaminomethyl)pyridin	C ₈ H ₁₂ N ₂	136.20		^a	
2,2'-Bipyridyl	C ₁₀ H ₈ N ₂	156.19	-	Fluka	98%
1,10-Phenanthrolin	C ₁₂ H ₈ N ₂	180.21	-	Aldrich	> 99%
Neocuproin	C ₁₄ H ₁₂ N ₂	208.26	-	Aldrich	98%
Perfluorpinakol	C ₆ H ₂ F ₁₂ O ₂	334.06	1.87	Fluorochem	97%
Stickstoffmonoxid N25	NO	30.01	-	Air Liquide	99,5%
Stickstoff	N ₂	28.01	-	Air Liquide	
Argon 50L	Ar	39.95	-	Air Liquide	> 99,99%

5.1.3 Verwendete Geräte und allgemeine Messparameter

Im nachfolgenden Abschnitt werden die für die Analytik verwendeten Geräte, sowie soweit bekannt, die zugehörige Software aufgeführt.

Tabelle 5-2: Liste der verwendeten analytischen Geräte.

Analytische Methode	Gerätebezeichnung
Elementaranalyse	<i>Elementar vario EL</i> (C, H, N -Gehalt) <i>Metrohm 888 Titrando</i> (Cl, Br, I -Gehalt)
IR-Spektroskopie	<i>Jasco FT/IR-460Plus</i> mit ATR-Diamant-Zelle sowie <i>Mettler-ToledoReactIR™ 15</i> mit Diamant-Sonde
UV-Vis-Spektroskopie	Flüssige Proben: <i>Varian CaryBio50</i> mit UV-Vis-Sonde Feste Proben: <i>Varian CaryBio500</i>
Kristallauswahl	<i>Stereomikroskop Leica MZ6</i> mit Polarisationsfilter
NMR-Spektrometer	<i>Bruker 400 TR</i> <i>Bruker 400</i> <i>Jeol 270</i> <i>Jeol 400</i>
Röntgenbeugungsexperimente	<i>Oxford XCalibur 3</i> <i>Bruker D8 Venture</i>
Waage	<i>Sartorius BP410S</i>
Massenspektrometer	<i>Jeol JMS 700</i> , <i>Thermo Finnigan MAT 95</i> , FAB

5.1.4 Routinemäßige Arbeitsverfahren

Im Folgenden werden einzelne Arbeitsverfahren vorgestellt, die routinemäßig durchgeführt wurden. Wenn nicht anders erwähnt, so wurden bei der Handhabung von Chemikalien und Geräten, sowie bei der Bereitung von Lösungen oder Reaktionsansätzen anschließende Techniken angewendet.

Sicherheitstechnische Aspekte des Arbeitens

Bei den verwendeten Chemikalien handelt es sich zum Teil um Stoffe mit erheblichem Gefahrenpotential. Besonders die mutagene, cancerogene und teratogene Wirkung von Cobalt-Verbindungen im Allgemeinen (siehe Betriebsanweisung S.383f.), erforderte eine saubere Arbeitsweise, die Verwendung von geeignetem Handschuhmaterial, die stetige Nutzung eines gut ziehenden Abzugs, sowie äußerster Vorsicht beim Umgang mit feinpulvriegen Cobalt-Salzen wie dem Cobalt(II)-triflat oder dem Cobalt(II)-carbonat. Auch für sonstige Chemikalien wurden alle laut GHS-Einstufung oder gesonderter Betriebsanweisung dargelegten Sicherheitsvorkehrungen beim Arbeiten mit den Stoffen eingehalten. Auch für den Betrieb der NO-Gas-Einleitungsanlagen wurde den Betriebsanweisungen entsprechend verfahren.

Reinigung von Glasgeräten

Um gebrauchte Glasgeräte von Chemikalienresten oder Schliifffett zu befreien, wurden jeweils vier Stufen durchlaufen:

1. Die Vorreinigung mit Aceton und vollentsalztem Wasser
2. Die Reinigung durch Einlegen im Kaliumhydroxid/ Isopropanol-Bad für mindestens 24 h
3. Das Nachspülen mit vollentsalztem Wasser
4. Die anschließende Reinigung in der Spülmaschine mit anschließender Trocknung der Glasgeräte im Trockenschrank bei etwa 100 °C

Hartnäckige Rückstände wurden gegebenenfalls mit einer Mischung aus konzentrierter Salzsäure und 30 %-iger Wasserstoffperoxid-Lösung vorab entfernt. Ansonsten gelang die Reinigung aufgrund der generell guten Löslichkeit der Verbindungen mit Aceton und anschließend mit vollentsalztem Wasser.

Allgemeines Arbeiten unter Schutzgasbedingungen

Verwendete Geräte für die Bereitung von Stammlösungen, Reaktions- und Kristallisationsansätzen wurden vor Gebrauch jeweils mit Argon-Schutzgas gespült. Bei volumetrischen Messgeräten, wie Spritzen, Voll-/Mess- oder Eppendorf-Pipetten, erfolgte das Spülen durch Aufziehen des Volumens im Argon-Strom und des Wiederentlassen des Volumens im dreimaligen Wechsel. Schlenkgefäße wurden jeweils dreimal im Wechsel auf 0,5 mbar evakuiert und wieder mit Argon gefüllt, was nachfolgend als „sekurieren“ bezeichnet wird. Die Entnahme von Lösungen oder Feststoffen erfolgte stets unter Argon-Gegenstrom.

UV-Vis-Spektroskopie unter Schutzgasbedingungen

Für die Aufnahme von UV-Vis-Spektren unter Schutzgasbedingungen wurde eine mit Stopfen verschließbare Quarzglasküvette ($d = 1 \text{ cm}$) in einem Schlenkrohr sekuriert, dann mit der zu untersuchenden Lösung befüllt und unter Schutzgasgegenstrom mit dem Stopfen verschlossen. Anschließend erfolgten die Messungen. Zudem wurden verschiedene Komplexbildungsreaktionen *in situ* mittels einer UV-Vis-Sonde untersucht.

Einleitung von NO-Gas in die Reaktionsgefäße

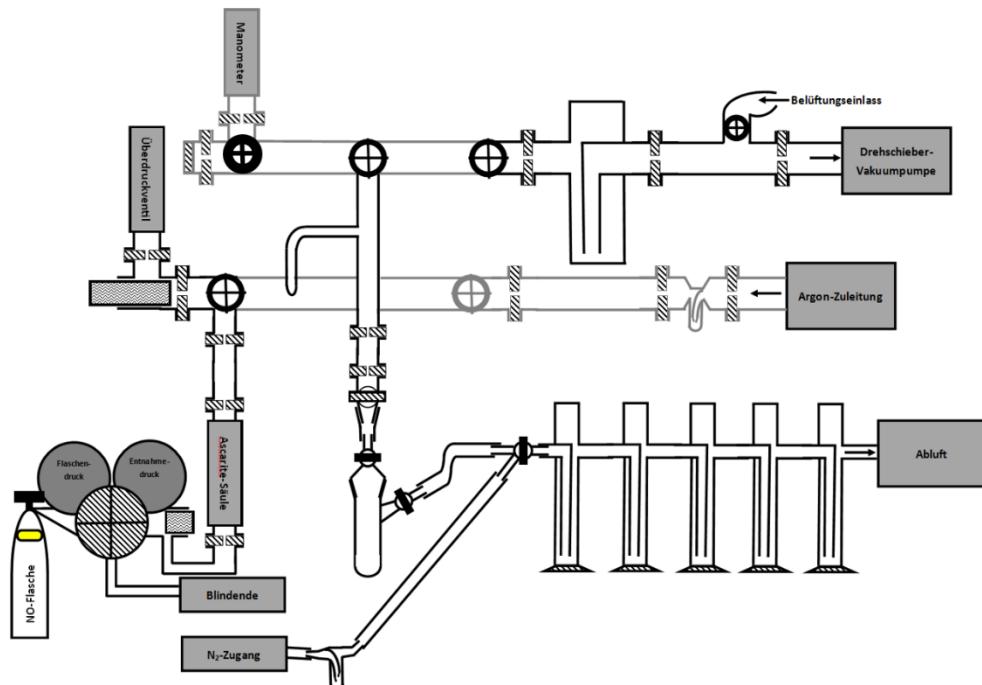


Abbildung 5—1: Schematische Skizze der HV-NO-Anlage. In Grau gezeichnete Linien sind im Hintergrund. Die Skizze ist nicht maßstabsgetreu.

Die Einleitung von NO-Gas zu den Reaktionslösungen erfolgte grundsätzlich auf verschiedene Weise. Die obere Abbildung zeigt die schematische Skizze der HV-NO-Anlage, mit der es möglich war, die im Reaktionsgefäß befindlich Argon-Atmosphäre direkt gegen NO-Gas auszutauschen. Die Funktionsweise sowie technische Details sind im Rahmen der selbst erstellten Betriebsanweisung (siehe Seite 359ff.) erläutert.

5.2 Eduksynthese: Darstellung von Cobalt(II)-triflat, $\text{Co}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$



Darstellung modifiziert nach Jansky und Yoke^[116]

Reagenzien: Cobalt(II)-carbonat- x -Hydrat, Trifluormethansulfonsäure

Durchführung: Festes Cobalt(II)-carbonat- x -Hydrat (4.7 g, 34.3 mmol) wurde vorgelegt und dazu vorsichtig ein Überschuss an wässriger Trifluormethansulfonsäure-Lösung (100 mL, 114 mmol, $\omega = 0.1$) zugetropft. Die Lösung wurde anschließend bis zur Trockene eingedampft, überschüssige Trifluormethansulfonsäure abgeraucht und der Feststoff im Muffelofen bei 400 °C für 2 Stunden ausgeglüht.

Summenformel: $\text{C}_2\text{CoF}_6\text{O}_6\text{S}_2$

Ausbeute: 12.2 g (34.2 mmol), 99,7%, rosafarbenes Pulver

EA: Berechnet /%(Gefunden /%): C 6.73 (6.45), H 0.00 (0.67), S 17.96 (17.39)

5.3 Bereitung von Stammlösungen

Für die Bereitung der Reaktionsansätze wurden stets Stammlösungen der jeweiligen Komponenten angesetzt und von diesen für jeden Ansatz entsprechende Volumina für die einzustellende Komponenten-Zusammensetzung entnommen und miteinander vermischt. Die Stammlösungen wurden nach Inhaltsstoff und Konzentration bezeichnet. Grundsätzlich wurde bei Feststoffen das jeweilige Stammlösungsgefäß zuerst samt Magnetrührstab sekuriert und dann der gewogene Feststoff eingebracht. Anschließend wurde die für die jeweilige Konzentration benötigte Lösungsmittelmenge mittels Vollpipetten oder Eppendorf-Pipetten zugegeben und die Mischung bis zur vollständigen Lösung des Feststoffs gerührt.

Beim hygroskopischen Feststoff Cobalt(II)-triflat wurde die entsprechende Menge im Reaktionskolben unter Schutzgasbedingungen ausgewogen und gegebenenfalls die Lösungsmittelmenge angepasst.

Bei Flüssigkeiten wurde das jeweilige Stammlösungsgefäß ebenfalls samt Magnetrührstab sekuriert, dann das Gesamtvolumen an Lösungsmittel eingefüllt und eine dem Volumen des jeweils hinzukommenden Stoffes entsprechende Menge an Lösungsmittel per Pipette oder Spritze wieder entnommen. Anschließend wurden die flüssigen Komponenten mittels Eppendorf-Pipetten oder Spritzen zugegeben und die Mischung ebenfalls gerührt.

Bei der Stammlösung aus Perfluorpinakol und entsprechender Base wurde zunächst wie bei Flüssigkeiten verfahren, dann zuerst die Base und anschließend das Perfluorpinakol mittels Eppendorf-Pipetten oder Spritzen zugegeben. Dabei war darauf zu achten, das Perfluorpinakol zuvor, zum Beispiel durch mehrminütiges Umschließen des Entnahmegerätes mit der Hand oder im warmen Wasserbad, gelinde zu erwärmen, um eine Kristallisation des Edukts in den volumetrischen Geräten zu verhindern.

Es wurde darauf geachtet, nicht zu große Volumina an Stammlösungen anzusetzen, um Fehler durch Alterungsprozesse, langsames Anlösen von Schlifffett, oder Konzentrationsänderungen durch Evaporation von Lösungsmittel zu minimieren. So betrug das Stammlösungsvolumen nicht mehr als 50 mL, meist jedoch 20 mL.

5.4 Allgemeine Bereitung von Reaktionslösungen

5.4.1 Grundsätzliches Vorgehen

In diesem Abschnitt wird vorgestellt, wie Reaktionslösungen für die Darstellung der Komplexspezies sowie für die entsprechenden Untersuchungsmethoden bereitet wurden.

1. Vorlegen der Cobalt(II)-Salz-Stammlösung
2. Zugabe definierter Mengen an fpin-/Base-Lösung
3. Ggf. Zugabe definierter Mengen an N,N-Donorligand-Lösung

Soweit nicht anders angegeben, wurde genau dieses Zugabe-Schema angewendet. Im Folgenden werden die verschiedenen Ansätze mithilfe von Äquivalentverhältnissen charakterisiert. Die Angabe der Verhältnisse folgt dabei dem Muster,

$$n(\text{Co}^{2+}) : n(\text{H}_2\text{fpin}) : n(\text{Base})$$

wobei sich für die Äquivalente auf die Stoffmenge an Cobalt(II)-Ionen bezogen wird. So bedeutet ein Ansatz mit den Verhältnissen 1:1:2 zum Beispiel, dass auf ein Co^{2+} -Kation ein Perfluorpinakol-Molekül sowie zwei Moleküle der Base kommen. Haben die Stammlösungen gleiche Konzentration, so muss also für solch einen Ansatz nur das gleiche Volumen jeder Stammlösung zugegeben werden.

5.4.2 Bereitung von Lösungen für die UV-Vis-Spektroskopie

Die für die UV-Vis-Spektroskopie benötigten, sehr niedrigen Konzentrationen im Bereich von 0,5–10 mM wurden, wie im vorangegangenen Abschnitt bereitet, nur dass die Bereitung in einem, in einem Schlenkrohr versenkten Messkölbchen stattfand, sodass bei entsprechender Wahl des Volumens, anschließend mit Lösungsmittel noch bis zur Eichmarke gefüllt werden musste. Das Messkölbchen wurde, analog zur Küvette in 5.1.4, samt dem Schlenkrohr sekuriert, nach Füllen mit einem Stopfen verschlossen und dann die Komponenten durch Umschwenken gut vermischt. Anschließend konnte die Lösung in die Küvette überführt werden.

Für die Messungen von UV-Vis-Spektren *in situ* wurden in einen mit der Sonde bestückten sekurierten Dreihalskolben zunächst das jeweilige reine Lösungsmittel und anschließend die zu untersuchenden Lösungen eingefüllt. Für die Sonde mit einer Messstrecke von 10 mm konnte der

Konzentrationsbereich der Küvettenmessungen, für die Sonde mit nur 1 mm Messstrecke ein bis zu zehnmal größerer Konzentrationsbereich untersucht werden.

5.4.3 Probenbereitung für die Festkörper-UV-Vis-Spektroskopie

Für die Aufnahme von Festkörper-UV-Vis-Spektren wurde eine Spatelspitze der jeweiligen Substanz im Achatmörser mit der vierfachen Menge Bariumsulfat homogenisiert und die Mischung zwischen zwei Quarzglasscheiben fixiert. Anschließend konnte die von der Probe reflektierte Strahlung gemessen werden. Die Messergebnisse werden in Form von Kubelka–Munk-Diagrammen präsentiert, in denen die Ordinate die Ergebnisse der Kubelka–Munk-Funktion darstellt und diese gegen die Wellenlänge aufgetragen werden. Dabei erfolgt die Umrechnung der gemessenen, von der Probe reflektierten Strahlung jeweils nach Abzug eines mit reinem Bariumsulfat bestimmten Hintergrundspektrums und im Vergleich zur relativen Reflektion einer unendlich dicken Schicht. Die Kubelka–Munk-Funktion bildet die Grundlage für die Umrechnung der Reflektionsmesswerte in ein einheitsloses Verhältnis des Extinktionskoeffizienten K zur Streuung S der Probe nach der Wellenlänge.

$$\frac{K}{S} = \frac{(1-R_{\infty})^2}{2R_{\infty}}$$

Gleichung 5-1: Kubelka–Munk-Funktion für die Referenzierung der Messwerte der Festkörper-UV-Vis-Analysen.

5.4.4 Bereitung von Lösungen für die IR-Spektroskopie und Aufbereitung der Messdaten der React-IR-Untersuchungen

Für die einfache IR-Spektroskopie an den eingesetzten Lösungen wurde jeweils eine kleine Probe von 0.1 mL mithilfe einer Spritze entnommen, anschließend die Kanüle durch Einstechen in einen Silikonstopfen für den Transport verschlossen. Sodann wurde die Probe auf die ATR-Einheit des betriebsbereiten IR-Spektrometers aufgebracht und die Messung gestartet.

Für die Untersuchungen mittels React-IR™-Technik wurden die Reaktionslösungen analog der allgemeinen Reaktionslösungsbereitung hergestellt und anschließend die IR-Sonde unter Argon-Ge genstrom in das Reaktionsgefäß eingeführt. Konzentrationsangaben zu den Messlösungen sind den jeweiligen Abbildungsunterschriften bzw. dem Fließtext zu entnehmen.

Mittels der React-IR-Technologie konnten *in-situ*-IR-Spektren der Lösungen vor, bei und nach der Reaktion mit NO-Gas aufgenommen werden. Auch die Einzelkomponenten der Reaktionlösungen sowie die Spektren nach der schrittweisen Zugabe dieser konnten so erhalten werden. So konnten in geeigneter Weise durch Differenzspektren die Molekülteile identifiziert werden, die für bestimmte Schwingungsbanden verantwortlich sind, sowie deren Eigenschaften bei der Veränderung der Reaktionsbedingungen untersucht werden. Dabei wird am Beispiel der bpy-Spezies ausführlich aufgezeigt, wie mit den spektroskopischen Daten schrittweise verfahren wird.

Beim Vergleich der Spektren der methanolischen Lösungen vor und nach der Einleitung von NO-Gas ist eine Änderung des Absorptionsverhaltens in bestimmten Bereichen auch ohne den Abzug des Methanol-Lösungsmittelspektrums zu erkennen. Dabei handelt es sich einerseits um den Wellenzahlbereich um 1680 cm^{-1} , sowie zwischen 1275 cm^{-1} und 1075 cm^{-1} . Des Weiteren ändert sich die Absorption bei etwa 945 cm^{-1} (siehe Abbildung 5—2)

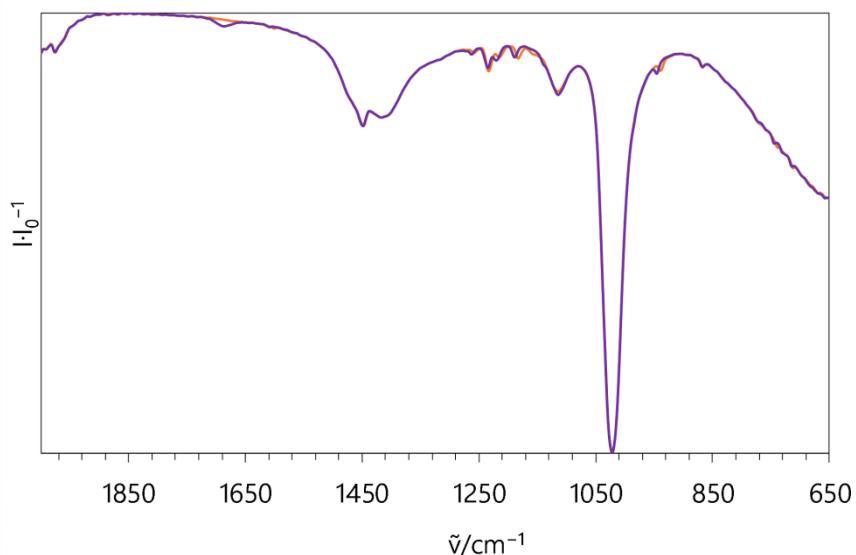


Abbildung 5—2: Vergleich der IR-Spektren in Lösung vor (orange) und nach (violett) der Einleitung von NO-Gas auf eine methanolische Lösung aus Cobalt(II)-nitrat-Hexahydrat, H₂spin, TEA und bpy im Stoffmengenverhältnis 1:2:1. Die Aufnahme der Spektren erfolgte bei Raumtemperatur unter Ar- bzw. NO-Atmosphäre. $c(\text{Co}^{2+})=0.033\text{ M}$.

Korrigiert man die Daten um die Schwingungsbanden, die dem reinen Lösungsmittel, in diesem Fall Methanol, zuzuordnen sind, so ergibt sich ein Differenzspektrum erster Art, mithilfe dessen man die Schwingungsänderungen genauer untersuchen kann. Dieses ist in der folgenden Abbildung dargestellt. Nun sind die schon benannten Bereiche sehr viel trennschärfer zu erkennen. Zudem ergibt die nun höhere Auflösung weitere Bandenbereiche preis, die Veränderungen unterliegen. Eine zuvor eher breite, sehr schwache Bande im Bereich von 1620 cm^{-1} bis 1700 cm^{-1} (O₂) erscheint nach NO-Applikation nun als schwache, aber distinkte Bande mit einem Maximum bei

1687 cm^{-1} . Eine neu aufgelöste, ebenfalls sehr schwache Bande bei 1868 cm^{-1} verschiebt sich zu 1886 cm^{-1} (01).

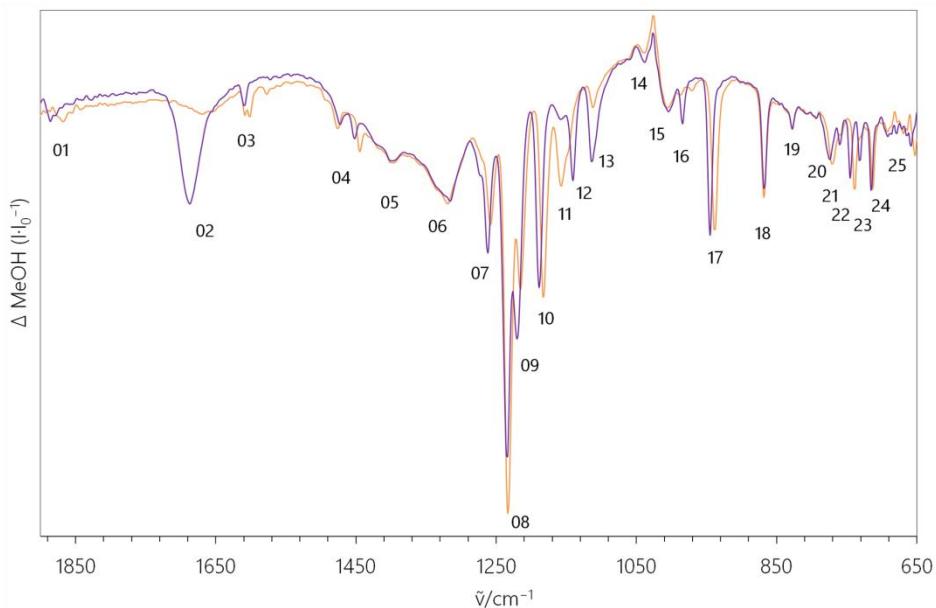


Abbildung 5—3: Vergleich der IR-Spektren in Lösung unter Lösungsmittelkorrektur. Der orange Graph zeigt das Spektrum vor, der violette Graph das Spektrum nach der Applikation von NO-Gas auf die Lösung aus Cobalt(II)-nitrat-Hexahydrat, H_2fpin , TEA und bpy im Stoffmengenverhältnis 1:1:2:1. Die Aufnahme der Spektren erfolgte bei Raumtemperatur unter Ar- bzw. NO-Atmosphäre.

Zu erkennen ist, dass die vor NO-Applikation noch aufgespaltene, sehr schwache Bande 03 bei $1601/1609\text{ cm}^{-1}$ sich nun nur noch als eine Bande bei 1610 cm^{-1} zeigt. Zwei schwache Banden 04 bei ehemals $1447/1476\text{ cm}^{-1}$ verschieben sich zu $1453/1471\text{ cm}^{-1}$. Der schon im ersten Spektrum erkannte Wellenzahlbereich zwischen 1075 cm^{-1} und 1275 cm^{-1} zeigt distinkte, teils mittelstarke Banden, die sich bei NO-Applikation verschieben. Zudem ergeben sich teils beträchtliche Intensitätssteigerungen. Es gibt jedoch auch Bandenbereiche, die keine Änderung erfahren.

In einem zweiten Differenzspektrum, bei dem die Daten um die Schwingungsbanden der vor NO-Applikation vorhandenen Lösung korrigiert wurden, ergibt sich ein noch deutlicheres Bild der auftretenden Schwingungsänderungen. Diese Variante ist im nachfolgenden Spektrum dargestellt. Dabei ist anzumerken, dass die Banden im Bereich oberhalb der orangen gestrichelten Linie nun die Banden darstellen, die bei NO-Applikation verschwinden. Der Bereich unterhalb der gestrichelten Linie stellt im Gegenzug entsprechend neu hinzugekommene Banden dar. So können Banden, die punktspiegelhaft einen Seitenwechsel erfahren, als Verschiebungen bestimmter Banden gedeutet werden.

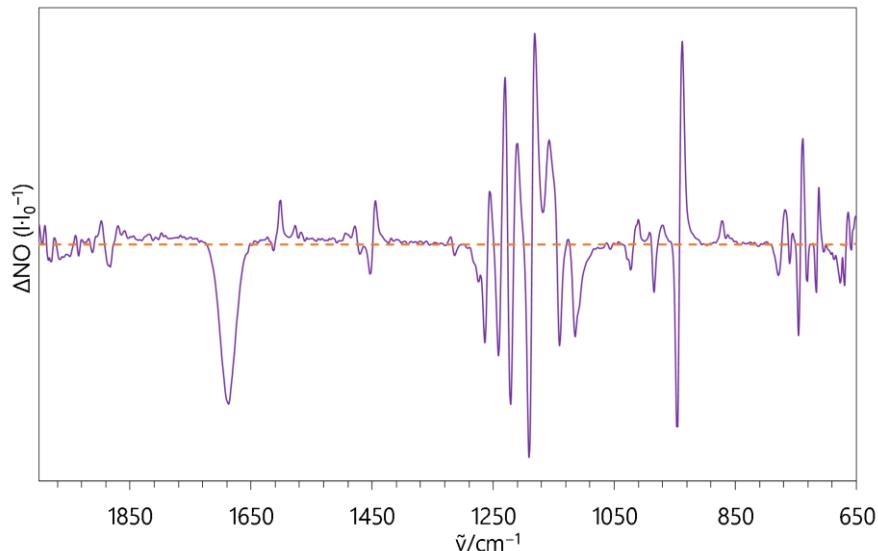


Abbildung 5—4: Differenz-IR-Spektrum der methanolischen Lösung aus Cobalt(II)-nitrat-Hexahydrat, H₂fpin, TEA und bpy im Stoffmengenverhältnis 1:1:2:1 vor (orange) und nach NO-Applikation (violett).

$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$: 679, 716, 737, 746, 761, 779, 946, 984, 1023, 1115, 1140, 1191, 1221, 1241, 1264, 1314, 1453, 1471, 1614, 1687, 1883

5.4.5 Bereitung von Lösungen für DMSO-Kristallisationsexperimente: Das DMSO/SDG-Verfahren

Zur Kristallisation der Komplexspezies wurde wie folgt vorgegangen. In ein nicht zu kurzes Schlenkrohr wurde ein passendes Schnappdeckelglas eingeführt und in dieses ein Rührfisch eingebracht. Sodann wurde die Apparatur sekuriert und anschließend wurden unter Argon-Gegenstrom die Reaktionslösungskomponenten nach dem jeweiligen Zugabeschema vereint und die Mischung vorsichtig durchgerührt. Danach wurde unter Ar-Gegenstrom eine dem Reaktionslösungs volumen äquivalente Menge an entgastem DMSO in den Zwischenraum von Schlenkrohrinnenwand und Schnappdeckelglasaußenwand gegeben und das Schlenkrohr dann mit einem Stopfen verschlossen. Dieses Verfahren wird im Folgenden als DMSO/SDG-Verfahren bezeichnet. Die folgende Abbildung zeigt den schematischen Aufbau des Kristallisationsexperiments. Für die Kristallisation der NO-Spezies wurde an den fertigen DMSO/SDG-Ansätzen eine NO-Gas-Einleitung nach dem Atmosphärentausch-Verfahren durchgeführt und der Ansatz zur Kristallisation an einem erschütterungsfreien Ort mit Muffe und Klammer befestigt. Für die Entnahme von Feststoffmaterial oder Überstand musste sodann zunächst die NO-Atmosphäre mithilfe eines leichten Argonstroms ausgetrieben werden, sodass eine noch weiterlaufende Kristallisation nunmehr unter Argonatmosphäre stattfand.

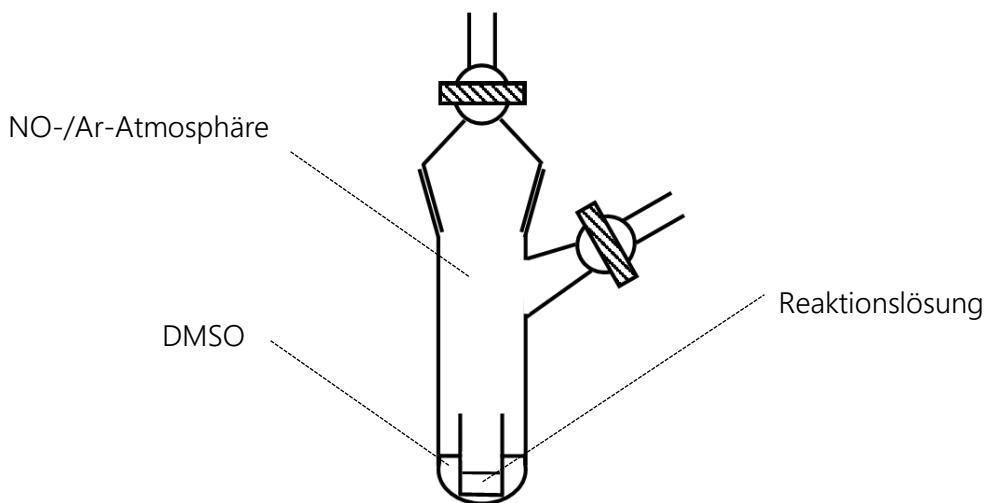


Abbildung 5—5: Schematische Darstellung eines DMSO/SDG-Kristallisationsansatzes.

5.5 Evans-NMR-Spektroskopie

Mithilfe der Evans-Methode können die molaren magnetischen Suszeptibilitäten von Verbindung in Lösung bestimmt und daraus effektive magnetische Momente berechnet werden. Diese dienen wiederum als Größe, um die Anzahl ungepaarter Elektronen in einer Verbindung zu vermuten und somit auf Spinzustände schließen zu können. Experimentell wurde dazu die jeweilige Reaktionslösung in einer bestimmten Konzentration bereitet und in ein NMR-Röhrchen unter Schutzgasbedingungen eingefüllt. Zusätzlich wurde in das NMR-Röhrchen auch eine mit dem jeweiligen Lösungsmittel gefüllte abgeschmolzene Kapillare eingebracht. Die folgende Abbildung zeigt schematisch eine zur Messung vorbereitete Probe.

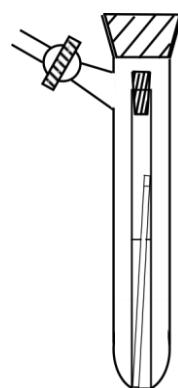


Abbildung 5—6: Schematische Abbildung eines Schlenkrohres mit NMR-Röhrchen und Lösungsmittelkapillare für die Durchführung eines Evans-NMR-Experiments.

Anschließend wurde die Probe ungelockt gemessen und der Unterschied der chemischen Verschiebungen des Lösungsmittels in der Kapillare mit dem Lösungsmittel der Reaktionslösung bestimmt. Daraus lässt sich nach folgender Beziehung näherungsweise die molare magnetische Suszeptibilität der Reaktionslösung bestimmen:

$$\chi_m = \left| \frac{-3\Delta f}{4\pi f} \cdot \frac{1000 \text{ cm}^3}{L} \cdot \frac{m'}{n} \right| = \left| \frac{-3000\Delta f}{4\pi f c} \right| = \frac{477\Delta f}{2fc}$$

Mit Δf : Peak-Differenz
 f : Frequenz des NMR-Spektrometers in Hz
 m : Massenkonzentration in g mL⁻¹
 m' : Masse der Verbindung
 n : Stoffmenge der Verbindung
 c : Molare Konzentration
 χ_m : Molare Suszeptibilität

Gleichung 5-2: Bestimmung der magnetischen Suszeptibilität von Lösungen über die Ergebnisse von NMR-Experimenten.

Ein effektives magnetisches Moment μ_{eff} der Probe kann nun über die Abhängigkeit des magnetischen Moments von der Temperatur aus dem Unterschied in der chemischen Verschiebung des Lösungsmittels bestimmt werden. Dabei gilt folgende Beziehung:

$$\mu_{eff} = \left[\frac{3k_B}{N_A \cdot \beta^2} (\chi_m T) \right]^{0.5} \approx [7.9933 (\chi_m T)]^{0.5} \approx 2.827 (\chi_m T)^{0.5}$$

Gleichung 5-3: Berechnung des effektiven Magnetischen Moments.

Unter Beachtung des Curie-Gesetzes, dass das Produkt aus paramagnetischer Suszeptibilität und der absoluten Temperatur eine Konstante darstellt, kann durch Einsetzen und Umformen die sogenannte *spin-only*-Formel erhalten werden. Diese ermöglicht die rein theoretische Berechnung magnetischer Momente ausgehend vom Gesamtspin bzw. der Anzahl ungepaarter Elektronen im System. Die so berechneten Werte unterschreiten bei schweren Homologen zunehmend die experimentellen Werte. Ausschlaggebend für diese Abweichungen sind vor allem zusätzliche Beiträge zum magnetischen Moment durch Spin-Bahn-Kopplungseffekte. Die experimentellen Werte für das magnetische Moment sind so teilweise deutlich höher als der *spin-only*-Wert. Des Weiteren ist es möglich, bei bekannter Peakdifferenz Δf in vermuteten Gleichgewichten die Konzentrationen der in Lösung vorliegenden Spezies annähernd zu bestimmen. Dazu wird der rechte Teil der Gleichung für eine bekannte Konzentration und bekanntem Δf -Wert mit demselben Term mit bestimmtem

Δf -Wert, jedoch unbekannter Konzentration gleichgesetzt und nach eben dieser unbekannten Konzentration aufgelöst.

$$\mu_{s.o.} = \left(\frac{3k_B}{N_A \beta^2} (\chi_p T) \right) = \left(\frac{3k_B}{N_A \beta^2} \left(\frac{N_A g^2 \beta^2}{3k_B} [S(S+1)] \right) \right) \approx [4S(S+1)]^{0.5}$$

$$\mu_{s.o.} \approx 2[S(S+1)]^{0.5} = [n(n+1)]^{0.5}$$

Mit
 k_B : Boltzmann-Konstante
 N_A : Avogadro-Konstante in mol^{-1}
 β : Bohr'sches Magneton in
 g : Gyromagnetische Konstante des Elektrons
 S : Gesamtspin
 n : Anzahl ungepaarter Elektronen
 χ_p : paramagnetische Suszeptibilität

Gleichung 5-4: Herleitung der spin-only-Formel.

So kann folgender Ausdruck erhalten werden.

$$c_2 = \frac{\Delta f_2}{\Delta f_1} c_1$$

Gleichung 5-5: Abgeleitete Gleichung zur Berechnung von Konzentrationsverhältnissen in einem Lösungsgleichgewicht.

Mithilfe dieses Ausdrucks kann eine Aussage über den Anteil der Komponenten in einem dynamischen Gleichgewicht getroffen werden. Da als Lösungsmittel in der Kapillare und im Reaktionsansatz nicht absolutiertes Methanol verwendet wurde und oftmals auch die Hydratsalze des Cobalts als Edukte fungierten, können in den Evans-NMR-Spektren neben dem Protonen-Signal für die Methylwasserstoffatome auch ein Protonensignal für das Hydroxyl-Wasserstoffatom gefunden werden, die als zweiter Evans-Standard dienen. Zusammen mit der paramagnetischen Verschiebung des Methanolkohlenstoffatom-Signals im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum stehen somit bei Anwesenheit einer paramagnetischen Substanz drei Marker für das Ausmaß der paramagnetischen Verschiebung zur Verfügung, zwischen denen anschließend gemittelt werden kann. Die folgende Abbildung zeigt die ungelockte Messung des nicht absolutierten und als Lösungsmittel verwendeten Methanols, sodass die dort gemessenen Signale in den weiteren Proben entsprechend als die zum Kapillarlösungsmittel gehörigen Signale identifiziert werden können.

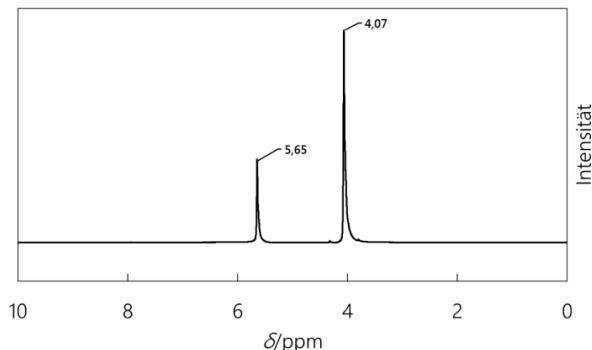


Abbildung 5—7: ^1H -NMR-Spektrum einer ungelockten Messung von nicht absolutiertem Methanol.

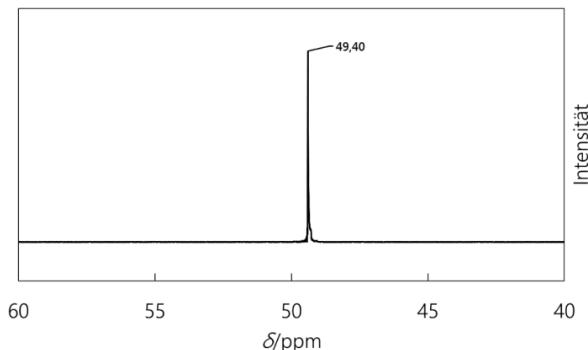


Abbildung 5—8: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum einer ungelockten Messung von nicht absolutiertem Methanol.

Im ^1H -NMR-Spektrum kann das Signal mit einer chemischen Verschiebung von 4.07 ppm dem Protonensignal der Methylwasserstoffatome, das Signal bei 5.65 ppm dem Protonensignal des Hydroxyl-Wasserstoffatoms zugeordnet werden. Im protonenentkoppelten $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum kann bei 49.40 ppm das Signal des Methanol-Kohlenstoffatoms erkannt werden. Die Abweichungen von tabellierten Werten für die chemische Verschiebung röhren davon, dass aufgrund des geringen Kapillarvolumens keine Referenzierung auf ein deuteriertes Lösungsmittel erfolgte.

5.6 PLI-Untersuchungen an ausgewählten Komplexspezies

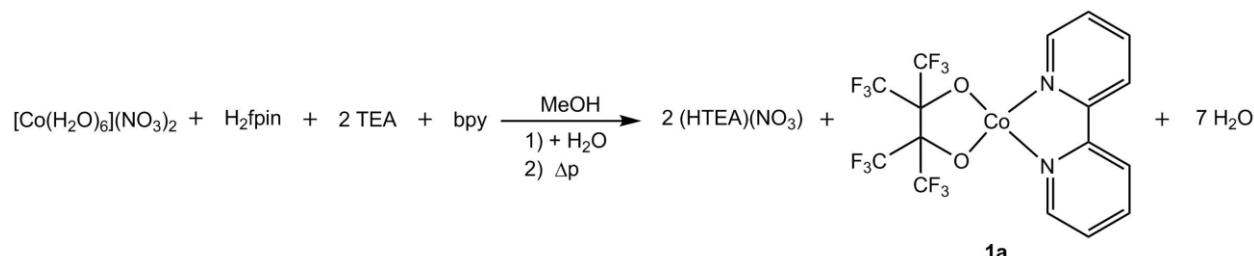
Ausgewählte Nitrosyl-Komplexspezies wurden im Rahmen einer Kooperation unter der Leitung von Prof. Dr. Schaniel vom *Laboratoire de Cristallographie, Résonance Magnétique et Modélisations* am *Institut Jean Barriol* der *Faculté des Sciences*, Nancy, Frankreich, auf lichtinduzierbare Effekte untersucht. Generell wurde das Verhalten der Substanzen bei der Bestrahlung mit sichtbarem bis infrarotem Licht bei unterschiedlichen Temperaturen untersucht. Von besonderem Interesse waren dabei mögliche Änderungen im Bindungszustand des NO-Liganden, die per Festkörper-IR-Spektroskopie und teilweise über Festkörper-UV-Vis-Spektroskopie verfolgt wurden.

5.7 SCO-Untersuchungen an ausgewählten Komplexspezies

Zur weiteren Charakterisierung der durch Licht induzierten Effekte wurden auch magnetische Messungen unter Bestrahlung mit Licht durchgeführt. Die Messungen wurden von der AG Weber der Universität Bayreuth bzw. der AG Plass der Universität Jena mit Proben von 1c und 2c durchgeführt.

5.8 Darstellung der Komplexspezies

5.8.1 Darstellung von $[\text{Co}(\text{bpy})(\text{fpin})]$, 1a



Reaktionsschema 5-1: Darstellung von 1a.

Reagenzien: Cobalt(II)-nitrat-Hexahydrat, TEA, H₂fpin, 2,2'-Bipyridin, Methanol, Wasser

Durchführung: Zu methanolischer Cobalt(II)-nitrat-Hexahydrat-Stammlösung (3 mL, 0.3 mmol, 0.1 M) wurde unter Rühren die gleiche Menge an methanolischer (HTEA)₂(fpin)-Stammlösung (1,5 mL, 0.3 mmol, 0.2 M, 1 Äq.) gegeben. Anschließend wurde eine Menge der methanolischen Bipyridin-Stammlösung (3 mL, 0.3 mmol, 0.1 M, 1 Äq.) zugegeben. Sodann wurden unter Rühren etwa 5 mL Wasser zugetropft, bis sich deutlich ein ocker-oranger Niederschlag bildete und nochmal dieselbe Menge zur vollständigen Fällung nachgegeben. Der entstandene Feststoff wurde mit der Schlenkfritte vom Überstand abgetrennt und vorsichtig an Luft getrocknet.

Die Restmengen an Wasser, die bei der Elementaranalyse nachweisbar waren (siehe unten), sind im getrockneten Produkt nicht mehr enthalten. Der Nachweis dafür erfolgte über die Festkörper-IR-Spektroskopie.

Summenformel: $\text{CoC}_{16}\text{H}_8\text{F}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$ (547.166 g mol⁻¹, 1a).

Ausbeute: 143 mg (0.261 mmol, 88.5%, trocken)

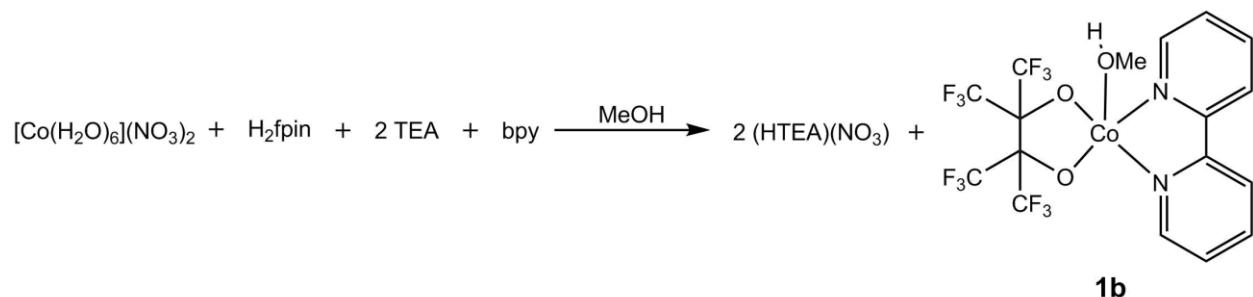
EA: Berechnet /% (Gefunden /%): C 35.12 (21.43), H 1.47 (3.53), N 5.12 (3.15)

$\text{CoC}_{16}\text{H}_8\text{F}_{12}\text{N}_2\text{O}_2 \cdot 16 \text{ H}_2\text{O}$

Festkörper-IR-Spektroskopie: Spektrum siehe S.121

Festkörper-UV-Vis-Spektroskopie: Spektrum siehe S.120

5.8.2 Darstellung von $[\text{Co}(\text{MeOH})(\text{bpy})(\text{fpin})]\cdot\text{MeOH}$, 1b



Reaktionsschema 5-2: Darstellung von 1b.

Reagenzien: Cobalt(II)-nitrat-Hexahydrat, TEA, H_2fpin , 2,2'-Bipyridin, Methanol, Wasser

Durchführung: Zu methanolischer Cobalt(II)-nitrat-Hexahydrat-Stammlösung (2 mL, 0.2 mmol, 0.1 M) wurde unter Rühren die gleiche Menge an methanolischer $(\text{HTEA})_2(\text{fpin})$ -Stammlösung (2 mL, 0.2 mmol, 0.1 M, 1 Äq.) gegeben. Anschließend wurde die methanolische Bipyridin-Stammlösung (2 mL, 0.2 mmol, 0.1 M, 1 Äq.) zugegeben. Die Lösung wurde im Vakuum vorsichtig eingeengt, bis erster Feststoff auszufallen beginnt. Anschließend wurde der Ansatz über Nacht im Kühlschrank gelagert. Der entstandene Feststoff wurde mit der Schlenkfrinne vom Überstand abgetrennt und vorsichtig im Argonstrom getrocknet.

Mit dem DMSO/SDG-Kristallisierungsverfahren (siehe 5.4.5) konnten, neben amorph ausfallendem Feststoff, im Zeitraum weniger Stunden auch Einkristalle in guter Qualität gezogen werden. Die Kristalle enthalten ein Molekül Methanol im Kristallgitter.

Summenformel: $\text{CoC}_{18}\text{H}_{16}\text{F}_{12}\text{N}_2\text{O}_4$ (579.208 g mol⁻¹, 1b·MeOH).

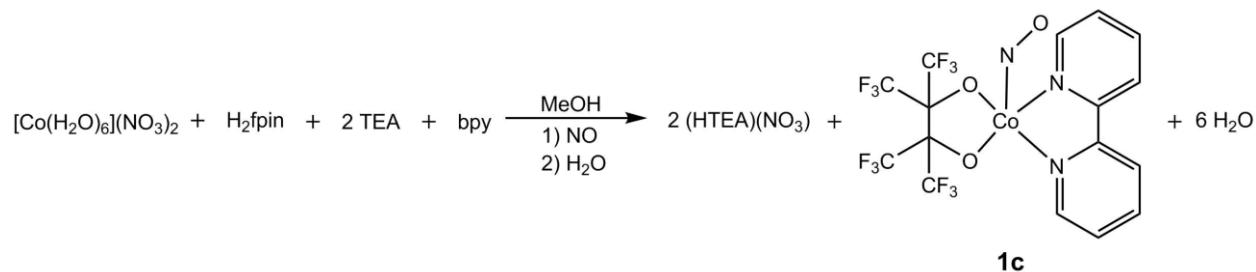
Ausbeute: 20 mg (Kristalle, 0.034 mmol, 34,5%)

Lösungs-UV-Vis-Spektroskopie λ/nm ($\varepsilon / \text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$):

726 (7.62), 540 (18.00) 510 (23.62), 480 (29.63), 435 (53.5) (Spektrum siehe S.117)

Röntgenbeugung am Einkristall: Strukturbeschreibung siehe S.123ff, Zellplot siehe S.359, kristallographische Tabelle siehe S.376

5.8.3 Darstellung von $[\text{Co}(\text{NO})(\text{bpy})(\text{fpin})]$, 1c, nach der H_2O -Ausfällmethode



Reaktionsschema 5-3: Darstellung von 1c aus der Lösung.

Reagenzien: Cobalt(II)-nitrat-Hexahydrat, TEA, H_2fpin , 2,2'-Bipyridin, Methanol, Wasser, NO-Gas

Durchführung: Zu methanolischer Cobalt(II)-nitrat-Hexahydrat-Stammlösung (1 mL, 0.1 mmol, 0.1 M) wurde unter Rühren die gleiche Menge an methanolischer $(\text{HTEA})_2(\text{fpin})$ -Stammlösung (0.5 mL, 0.1 mmol, 0.2 M, 1 Äq.) gegeben. Anschließend wurde die methanolische Bipyridin-Stammlösung (1 mL, 0.1 mmol, 0.1 M, 1 Äq.) zugegeben. An der HV-NO-Anlage (siehe 5.1.4) wurde danach im Atmosphärentausch-Verfahren NO appliziert und für 10 Min unter NO-Atmosphäre gerührt.

Bulk-Variante: Sodann wurde die NO-Atmosphäre gegen Argon rückgetauscht. Bei beständigem, kräftigem Rühren wurde nun unter Argon-Gegenstrom so viel Wasser zugetropft, bis sich deutlich Niederschlag bildete (ca. 3 mL) und nochmal dieselbe Menge zur vollständigen Fällung nachgegeben. Der entstandene Feststoff wurde mit der Schlenkfritte vom Überstand abgetrennt und vorsichtig an Luft getrocknet.

Für die Kristallisation: Sodann wurde die NO-Atmosphäre gegen Argon rückgetauscht und im Folgenden die Lösung vorsichtig unter Vakuum eingeengt, bis sich erste Feststoffpartikel gebildet hatten. Der eingeengte Ansatz wurde über Nacht im Kühlschrank gelagert. Mit dem DMSO/SDG-Kristallisierungsverfahren (siehe 5.4.5) konnten im Zeitraum weniger Stunden Einkristalle in guter Qualität gezogen werden.

Summenformel: $\text{CoC}_{16}\text{H}_8\text{F}_{12}\text{N}_3\text{O}_3$ (577.172 g mol⁻¹, 1c)

Ausbeute: 55.99 mg (0.098 mmol, 97 %)

EA: Berechnet /% (Gefunden /%) C 33.30 (33.32), H 1.40 (1.40), N 7.28 (7.20)

Festkörper-IR-Spektroskopie $\tilde{\nu}(\text{NO}) / \text{cm}^{-1}$: 1696, 1661 (Spektrum siehe S.122)

Experimenteller Teil

Lösungs-UV-Vis-Spektroskopie λ/nm ($\varepsilon/\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$) in MeOH:

733 (9.33), 517 (100.53), 510 (23.62), 390 (316.35) (Spektrum siehe S.117)

Festkörper-UV-Vis-Spektroskopie λ/nm ($K \text{S}^{-1}/(1-R_\infty)^2 2R_\infty^{-1}) \cdot 10^{-3}$:

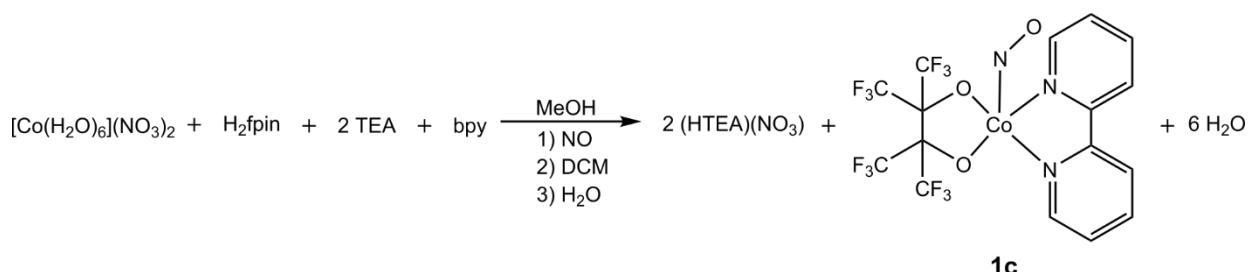
914 (1.08), 820, 810, 770, 730, 603 (13.54), 534 (12.47), 439 (12.17), 400 (12.30), 378 (12.57), 344

(10.86), 320 (13.7), 315 (13.86), 293 (14.88) (Spektrum siehe S.120)

Röntgenbeugung am Einkristall: Strukturbeschreibungen siehe S.123ff, Zellplots siehe S.360 und, S.361, Kristallographische Tabelle siehe S.376

Röntgenbeugung am Pulver: Beugungsdiagramme siehe S.130

5.8.4 Darstellung von $[\text{Co}(\text{NO})(\text{bpy})(\text{fpin})]$ mit der DCM-Ausfällmethode



Reaktionsschema 5-4: Darstellung von 1c mithilfe der DCM-Methode.

Reagenzien: Cobalt(II)-nitrat-Hexahydrat, TEA, H_2fpin , 2,2'-Bipyridyl, Methanol, Dichlormethan (DCM), Wasser

Durchführung: Zu methanolischer Cobalt(II)-nitrat-Hexahydrat-Stammlösung (2 mL, 0.2 mmol, 0.1 M) wurde unter Rühren die gleiche Menge an methanolischer $(\text{HTEA})_2(\text{fpin})$ -Stammlösung (2 mL, 0.2 mmol, 0.1 M, 1 Äq.) gegeben. Anschließend wurde die methanolische bpy-Stammlösung (2 mL, 0.2 mmol, 0.1 M, 1 Äq.) zugegeben. An der HV-NO-Anlage (siehe 5.1.4) wurde danach im Atmosphärentausch-Verfahren NO appliziert und der Ansatz für 10 Min unter NO-Atmosphäre gerührt.

Bulk-Variante: Sodann wurde die NO-Atmosphäre gegen Argon rückgetauscht und die Reaktionslösung unter Argon-Gegenstrom in einen Scheidetrichter überführt. Die Reaktionslösung wurde nun vorsichtig mit 10 mL entgastem DCM unterschichtet und anschließend mehrmals ausgeschüttelt. Dem folgend wurden 10 mL Wasser auf das Gemisch gegeben und nochmals ausgeschüttelt.

Experimenteller Teil

Die organische Phase wurde in ein Schlenkrohr abgelassen und dann im Vakuum bis zur Trockene eingeengt.

Die Elementaranalyse ergibt einen Restmethanolgehalt von 1.55 Molekülen MeOH pro Molekül 1c.

Summenformel: $\text{CoC}_{16}\text{H}_8\text{F}_{12}\text{N}_3\text{O}_3$ (577.172 g mol⁻¹, 1c)

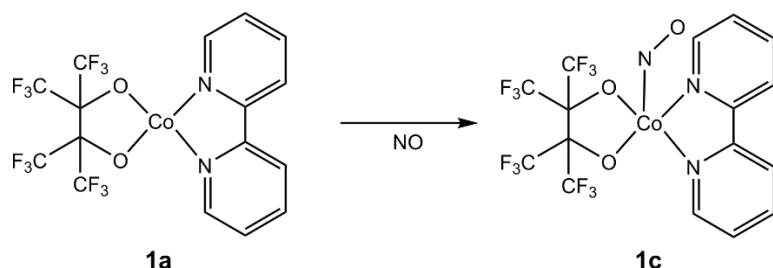
Ausbeute: 59 mg (0.098 mmol, 49 %, 602.80 g mol⁻¹)

EA: Berechnet /% (Gefunden /%) C 33.30 (33.59), H 1.40 (1.75), N 7.28 (6.86)

Korrektur mit: 1.55 MeOH

Festkörper-IR-Spektroskopie $\tilde{\nu}(\text{NO})/\text{cm}^{-1}$: 1661, 1696

5.8.5 Darstellung von $[\text{Co}(\text{NO})(\text{bpy})(\text{fpin})]$ durch NO-Applikation auf den Feststoff 1a



Reaktionsschema 5-5: Darstellung von 1c durch NO-Applikation auf den Festkörper 1a.

Reagenzien: 1a, NO-Gas

Durchführung: Zu einer für die Folgeanalytik ausreichenden Menge an 1a wird an der HV-NO-Anlage über das Atmosphärentausch-Verfahren NO-Gas appliziert und der die Reaktionsmischung über Nacht unter NO-Druck stehen gelassen.

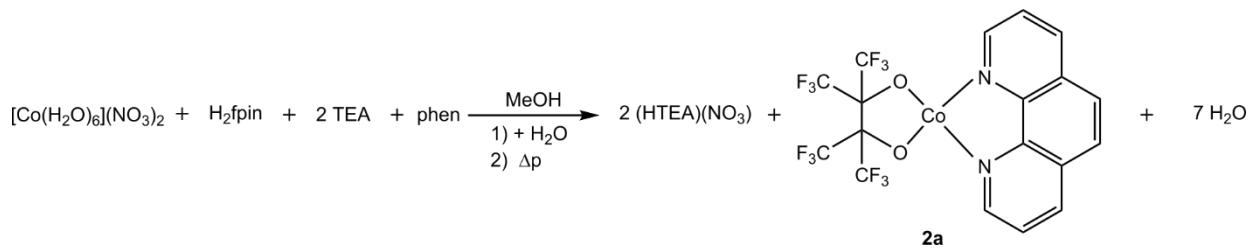
Der zunächst nur oberflächlich grau gefärbte Feststoff zeigt sich am nächsten Tag als homogenes graues Pulver.

Summenformel: $\text{CoC}_{16}\text{H}_8\text{F}_{12}\text{N}_3\text{O}_3$ (577.172 g mol⁻¹, 1c)

EA: Berechnet /% (Gefunden /%) C 33.30 (33.27), H 1.40 (1.58), N 7.28 (7.16)

Festkörper-IR-Spektroskopie $\tilde{\nu}(\text{NO})/\text{cm}^{-1}$: 1672 (Spektrum siehe S.122)

5.8.6 Darstellung von [Co(phen)(fpin)], 2a



Reaktionsschema 5-6: Darstellung von 2a.

Reagenzien: Cobalt(II)-nitrat-Hexahydrat, TEA, H₂fpin, 1,10-Phenanthrolin, Methanol, Wasser

Durchführung: Zu methanolischer Cobalt(II)-nitrat-Hexahydrat-Stammlösung (3 mL, 0.3 mmol, 0.1 M) wurde unter Rühren die äquivalente Menge an methanolischer (HTEA)₂(fpin)-Stammlösung (1,5 mL, 0.3 mmol, 0.2 M, 1 Äq.) gegeben. Anschließend wurde methanolische Phenanthrolin-Stammlösung (3 mL, 0.3 mmol, 0.1 M, 1 Äq.) zugegeben. Sodann wurde unter Rühren etwa 4 mL Wasser zugetropft, bis sich deutlich ein ocker-oranger Niederschlag bildete und nochmal die halbe Menge zur vollständigen Fällung nachgegeben. Der entstandene Feststoff wurde mit der Schlenkfritte vom Überstand abgetrennt und vorsichtig an Luft getrocknet.

Summenformel: CoC₂₀H₁₄F₁₂N₂O₂ (601.26 g mol⁻¹, 2a).

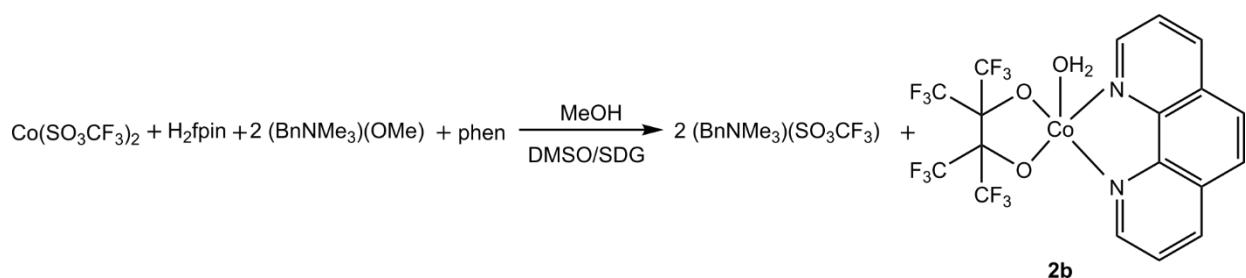
Ausbeute: 140 mg (0.232 mmol, 77,33 %, trocken)

EA: Berechnet /% (Gefunden /%) C 37.85 (37.36), H 1.41 (1.55), N 4.90 (4.79)

Festkörper-IR-Spektroskopie: Spektrum siehe Abbildung 2—89, S.145

Festkörper-UV-Vis-Spektroskopie: Spektrum siehe Abbildung 2—88, S.144

5.8.7 Darstellung von [Co(H₂O)(phen)(fpin)], 2b



Reaktionsschema 5-7: Darstellung von 2b.

Reagenzien: Cobalt(II)-trifluormethansulfonat, (BnNMe₃)(OMe)-Lösung, H₂fpin, 1,10-Phenanthrolin, Methanol, Wasser

Experimenteller Teil

Durchführung: Zu methanolischer Cobalt(II)-trifluormethansulfonat-Stammlösung (1 mL, 0.1 mmol, 0.1 M) wurde unter Rühren die gleiche Menge an methanolischer $(Bn^2NMe_3)_2(fpin)$ -Stammlösung (1 mL, 0.1 mmol, 0.1 M, 1 Äq.) gegeben. Anschließend wurde methanolische Phenanthrolin-Stammlösung (1 mL, 0.1 mmol, 0.1 M, 1 Äq.) zugegeben.

Mit dem DMSO/SDG-Kristallisierungsverfahren (siehe 5.4.5) konnten im Zeitraum weniger Stunden orange-braune Einkristalle mit nadeligem Habitus in guter Qualität gezogen werden. Dabei kristallisiert die Verbindung 2b·2MeOH aus. Daneben bildete sich lachsfarbener, amorpher Feststoff.

Die Durchführung gelang ebenfalls mit der Cobalt(II)-nitrat-Hexahydrat/ fpin/ TEA-Kombination.

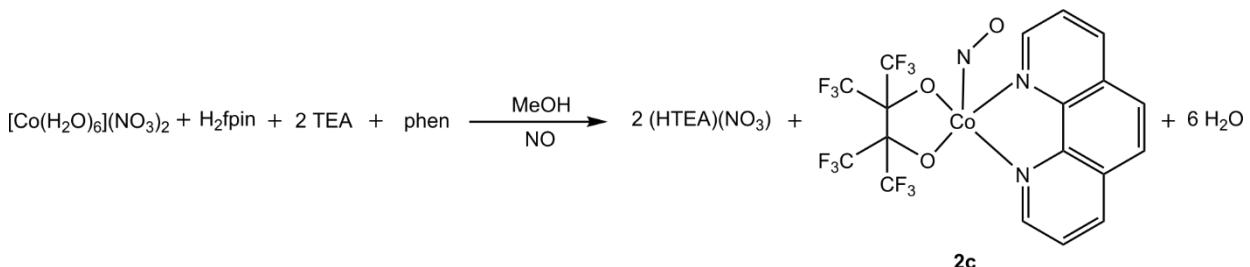
Summenformel: $CoC_{20}H_{18}F_{12}N_2O_5$ (653.29 g mol⁻¹, 2b).

Ausbeute: wenige Kristalle

Lösungs-UV-Vis-Spektroskopie λ/nm ($\varepsilon / \text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$) in MeOH:

900 (4.47), 731 (6.02), 676 (4.44), 538 (18.04), 513 (20.83), 489 (22.52)

5.8.8 Darstellung von $[Co(NO)(phen)(fpin)]$, 2c, mit der H₂O-Ausfällmethode



Reagenzien: Cobalt(II)-nitrat-Hexahydrat, TEA, H₂fpin, 1,10-Phenanthrolin, Methanol, Wasser

Durchführung: Zu methanolischer Cobalt(II)-nitrat-Hexahydrat-Stammlösung (3 mL, 0.3 mmol, 0.1 M) wurde unter Rühren die äquivalente Menge an methanolischer $(HTEA)_2(fpin)$ -Stammlösung (1,5 mL, 0.3 mmol, 0.2 M, 1 Äq.) gegeben. Anschließend wurde die methanolische Phenanthrolin-Stammlösung (3 mL, 0.3 mmol, 0.1 M, 1 Äq.) zugegeben. An der HV-NO-Anlage (siehe 5.1.4) wurde danach im Atmosphärentausch-Verfahren NO-Gas appliziert und für 10 Min unter NO-Atmosphäre gerührt.

Bulk-Variante: Sodann wurde die NO-Atmosphäre gegen Argon rückgetauscht. Bei beständigem, kräftigem Rühren wurde nun unter Argon-Gegenstrom so viel Wasser zugetropft, bis sich deutlich

Experimenteller Teil

Niederschlag bildete (ca. 3 mL) und nochmal dieselbe Menge zur vollständigen Fällung nachgegeben. Der entstandene Feststoff wurde mit der Schlenkfritte vom Überstand abgetrennt und vorsichtig an Luft getrocknet.

Für die Kristallisation: Sodann wurde die NO-Atmosphäre gegen Argon rückgetauscht und im Folgenden die Lösung vorsichtig unter Vakuum eingeengt, bis sich erste Feststoffpartikel gebildet haben. Der eingeengte Ansatz wird über Nacht im Kühlschrank gelagert.

Mit dem DMSO/SDG-Kristallisierungsverfahren (siehe 5.4.5) können im Zeitraum weniger Stunden Einkristalle in guter Qualität gezogen werden.

Summenformel: $\text{CoC}_{18}\text{H}_8\text{F}_{12}\text{N}_3\text{O}_3$ (601.19 g mol⁻¹, 2c)

Ausbeute: 150 mg (*Bulk*, 0.249 mmol, 83 %)

EA: Berechnet /% (Gefunden /%) C 35.96 (36.04), H 1.34 (1.43), N 6.99 (6.90)

IR-Spektroskopie $\tilde{\nu}$ (NO)/cm⁻¹: 1702

Lösungs-UV-Vis-Spektroskopie λ/nm (ε /L mol⁻¹ cm⁻¹) in MeOH:

896 (6.93), 732 (28.35), 510 (284.13), 413 (877.74), 344 (2073.96)

Festkörper-UV-Vis-Spektroskopie λ/nm ($K S^{-1}/(1-R_\infty)^2 2R_\infty^{-1}) \cdot 10^{-3}$:

900 (0.26), 827 (0.18), 723 (6.25), 589 (15.67), 530 (14.87) 420 (19.70), 380 (23.34), 343 (34.48),

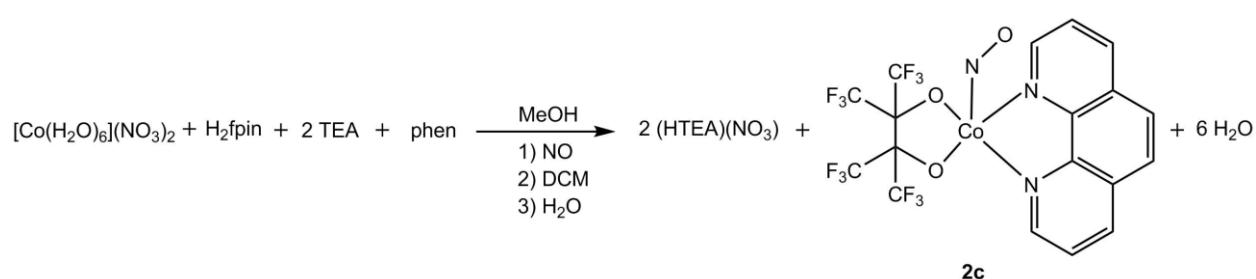
329 (35.96)

Röntgenbeugung am Einkristall: Strukturanalyse siehe S.150ff, Zellplot siehe Abbildung 6—5,

S.363, kristallographische Tabelle siehe Tabelle 6-2, S.377

Röntgenbeugung am Pulver: Pulverspektrum siehe 2.2.2.5 S.152

5.8.9 Darstellung von [Co(NO)(phen)(fpin)] mit der DCM-Ausfällmethode



Reagenzien: Cobalt(II)-nitrat-Hexahydrat, TEA, H₂fpin, 1,10-Phenanthrolin, Methanol, Dichlormethan (DCM), Wasser

Durchführung: Zu einer Menge der methanolischen Cobalt(II)-nitrat-Hexahydrat-Stammlösung (1 mL, 0.1 mmol, 0.1 M) wurde unter Rühren die gleiche Menge an methanolischer (HTEA)₂(fpin)-Stammlösung (1 mL, 0.1 mmol, 0.1 M, 1 Äq.) gegeben. Anschließend wurde die methanolischen phen-Stammlösung (1 mL, 0.1 mmol, 0.1 M, 1 Äq.) zugegeben. An der HV-NO-Anlage (siehe 5.1.4) wurde danach im Atmosphärentausch-Verfahren NO appliziert und der Ansatz für 10 Min unter NO-Atmosphäre gerührt.

Bulk-Variante: Sodann wurde die NO-Atmosphäre gegen Argon rückgetauscht und die Reaktionslösung unter Argon-Gegenstrom in einen Scheidetrichter überführt. Die Reaktionslösung wurde nun vorsichtig mit 10 mL entgastem DCM unterschichtet und anschließend mehrmals ausgeschüttet. Dem folgend wurden 10 mL Wasser auf das Gemisch gegeben und nochmals ausgeschüttet. Die organische Phase wurde in ein Schlenkrohr abgelassen und dann im Vakuum bis zur Trockene eingeengt.

Die Elementaranalyse zeigt, dass rechnerisch pro Molekül 2c 1.55 Moleküle MeOH als Verunreinigung verbleiben.

Summenformel: CoC₁₈H₈F₁₂N₃O₃ (601.19 g mol⁻¹, 2c)

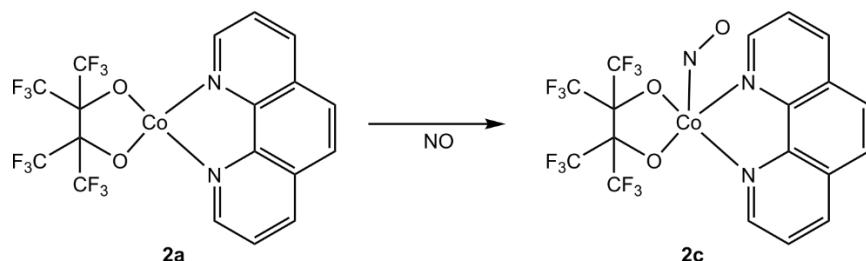
Ausbeute: 25 mg (0.038 mmol, 38 %, 650.85 g mol⁻¹)

EA: Berechnet /% (Gefunden /%) C 35.96 (36.28), H 1.34 (1.79), N 6.99 (5.99)

JASPER: 1.55 MeOH

IR-Spektroskopie $\tilde{\nu}$ (NO)/cm⁻¹: 1702

5.8.10 Darstellung von [Co(NO)(phen)(fpin)] durch NO-Applikation auf den Feststoff 2a



Reaktionsschema 5-9: Darstellung von 2c durch Applikation von NO-Gas auf 2a.

Reagenzien: 2a, NO-Gas

Experimenteller Teil

Durchführung: Zu einer für die Folgeanalytik ausreichenden Menge an 2a wurde an der HV-NO-Anlage über das Atmosphärentausch-Verfahren NO-Gas appliziert und der die Reaktionsmischung über Nacht unter NO-Druck stehen gelassen.

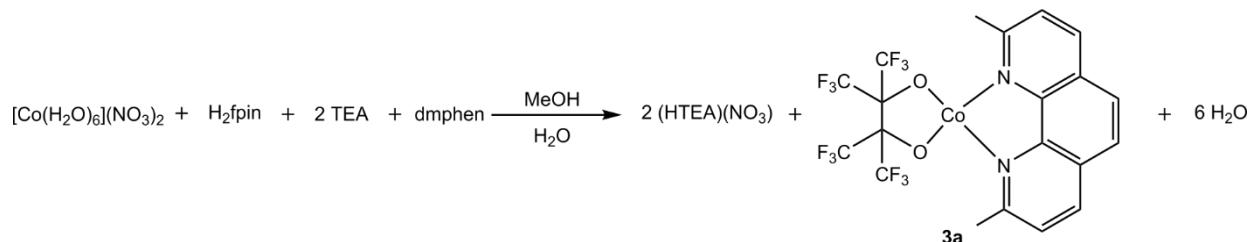
Der zunächst nur oberflächlich grau gefärbte Feststoff zeigte sich am nächsten Tag als homogenes graues Pulver.

Summenformel: $\text{CoC}_{18}\text{H}_8\text{F}_{12}\text{N}_3\text{O}_3$ (601.19 g mol⁻¹, 2c)

EA: Berechnet /% (Gefunden /%) C 35.96 (36.62), H 1.34 (1.51), N 6.99 (6.11)

IR-Spektroskopie $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹: 1702

5.8.11 Darstellung von [Co(dmphen)(fpin)], 3a



Reaktionsschema 5-10: Darstellung von 3a.

Reagenzien: Cobalt(II)-nitrat-Hexahydrat, TEA, H₂fpin, 2,9-Dimethyl-1,10-phenanthroline (Neocuproin, dmphen), Methanol, Wasser

Durchführung: Zu methanolischer Cobalt(II)-nitrat-Hexahydrat-Stammlösung (1 mL, 0.1 mmol, 0.1 M) wurde unter Rühren die gleiche Menge an methanolischer (HTEA)₂(fpin)-Stammlösung (1 mL, 0.1 mmol, 0.1 M, 1 Äq.) gegeben. Anschließend wurde die methanolische dmphen-Stammlösung (0,5 mL, 0.1 mmol, 0.2 M, 1 Äq.) zugegeben. Sodann wurde unter Rühren Wasser zugetropft, bis sich deutlich Niederschlag bildete (ca. 3 mL) und nochmal dieselbe Menge zur vollständigen Fällung nachgegeben. Der entstandene Feststoff wurde mit der Schlenkfrritte vom Überstand abgetrennt und vorsichtig im Vakuum getrocknet.

Summenformel: $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{CoF}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$ (599.24 g mol⁻¹, 3a)

Ausbeute: 0.053 g (*Bulk*, 0.0885 mmol, 88.5%)

EA: Berechnet /% (Gefunden /%) C 40.09 (39.30), H 2.02(2.35), N 4.67(4.57)

Festkörper-IR-Spektroskopie: Spektrum siehe Abbildung 2—109, S.166

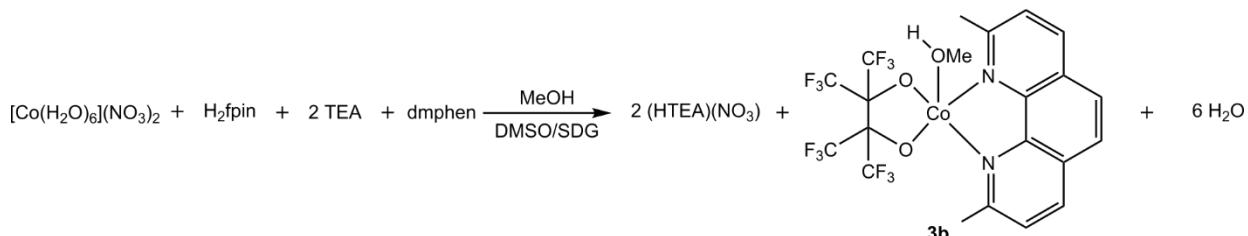
Experimenteller Teil

Festkörper-UV-Vis-Spektroskopie: Spektrum siehe Abbildung 2—108, S.165

Lösungs-UV-Vis-Spektroskopie λ/nm ($\varepsilon / \text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$) in MeOH:

1000 (6), 742 (10), 553 (26), 523 (26), 502 (23), 445 (52)

5.8.12 Darstellung von $[\text{Co}(\text{MeOH})(\text{dmphen})(\text{fpin})]\cdot\text{MeOH}$, 3b·MeOH



Reaktionsschema 5-11: Darstellung von 3b.

Reagenzien: Cobalt(II)-nitrat-Hexahydrat, TEA, H_2fpin , 2,9-Dimethyl-1,10-phenanthroline (Neocuproin, dmphen), Methanol, DMSO, Wasser

Durchführung: Zur methanolischen Cobalt(II)-nitrat-Hexahydrat-Stammlösung (2 mL, 0.2 mmol, 0.1 M) wurde unter Rühren die gleiche Menge an methanolischer $(\text{HTEA})_2(\text{fpin})$ -Stammlösung (2 mL, 0.2 mmol, 0.1 M, 1 Äq.) gegeben. Anschließend wurde die methanolische dmphen-Stammlösung (2 mL, 0.2 mmol, 0.1 M, 1 Äq.) zugegeben.

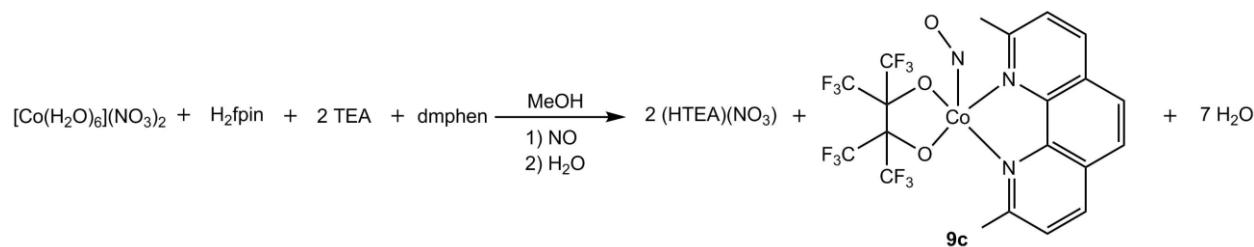
Es wurde nach dem DMSO/SDG-Verfahren vorgegangen. Dabei konnten nach wenigen Stunden orange-rosa Kristalle erhalten werden. Diese enthalten pro Molekül 3b noch ein Molekül Methanol im Kristallgitter.

Summenformel: $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{CoF}_{12}\text{N}_2\text{O}_3$ (663.33 g mol⁻¹, 3b·MeOH)

Ausbeute: wenige Kristalle

Röntgenbeugung am Einkristall: Strukturbeschreibung siehe S.170ff, Zellplot siehe S.364, Kristallographische Tabelle siehe S.379

5.8.13 Darstellung von $[\text{Co}(\text{NO})(\text{dmphen})(\text{fpin})]$, 3c, mit der H_2O -Ausfällmethode



Reagenzien: Cobalt(II)-nitrat-Hexahydrat, TEA, H_2fpin , 2,9-Dimethyl-1,10-phenanthrolin (Neocuproin, dmphen), NO-Gas, Methanol, Wasser

Durchführung: Zu methanolischer Cobalt(II)-nitrat-Hexahydrat-Stammlösung (1 mL, 0.1 mmol, 0.1 M) wurde unter Rühren die gleiche Menge an methanolischer $(\text{HTEA})_2(\text{fpin})$ -Stammlösung (1 mL, 0.1 mmol, 0.1 M, 1 Äq.) gegeben. Diese Mischung wurde mit 1,5 mL Methanol verdünnt. Anschließend wurde der Ansatz für die NO-Applikation vorbereitet und mit einem Septum verschlossen. Erst kurz vor der NO-Applikation wurde die methanolische dmphen-Stammlösung (1 mL, 0.1 mmol, 0.1 M, 1 Äq.) zugegeben. Danach wurde im Atmosphärentausch-Verfahren NO appliziert und der Ansatz für 40 Min unter NO-Atmosphäre gerührt.

Bulk-Variante: Sodann wurde die NO-Atmosphäre gegen Argon rückgetauscht. Bei beständigem, kräftigem Rühren wurde nun unter Argon-Gegenstrom so viel Wasser zugetropft, bis sich deutlich Niederschlag bildete (ca. 5 mL) und nochmal dieselbe Menge zur vollständigen Fällung nachgegeben. Der entstandene Feststoff wurde mit dem Büchnertrichter vom Überstand abgetrennt und vorsichtig an Luft getrocknet.

Für die Kristallisation:

Mit dem DMSO/SDG-Kristallisierungsverfahren (siehe 5.4.5) konnten im Zeitraum weniger Tage Einkristalle in guter Qualität gezogen werden, wobei DMSO erst nach der NO-Applikation mittels einer Kanüle über ein Septum zugegeben wurde.

Summenformel: $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{CoF}_{12}\text{N}_3\text{O}_3$ ($629.25 \text{ g mol}^{-1}$, 3c).

Ausbeute: 0.047 g (*Bulk*, 0.075 mmol, 75 %)

EA: Berechnet /% (Gefunden /%) C 38.18 (38.27), H 1.92 (2.05), N 6.68 (6.34)

Festkörper-IR-Spektroskopie $\tilde{\nu}(\text{NO})/\text{cm}^{-1}$: 1689, Spektrum siehe Anhang

Lösungs-UV-Vis-Spektroskopie λ/nm ($\varepsilon / \text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$) in MeOH:

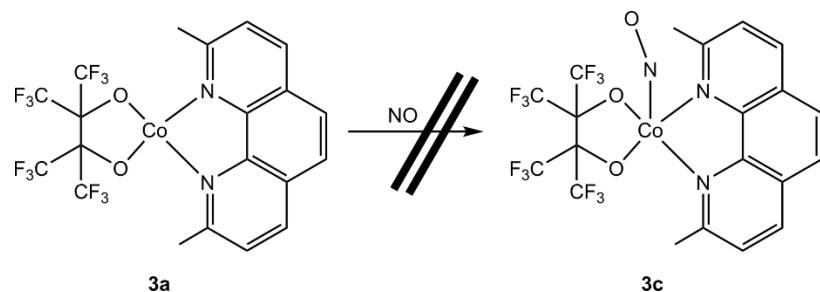
Experimenteller Teil

896, 778, 742, 540, 518, 443, 351

Festkörper-UV-Vis-Spektroskopie: Spektrum siehe Abbildung 2—108, S.165

Röntgenbeugung am Einkristall: Strukturbeschreibung siehe S.170ff, Zellplot siehe S.365, kristallographische Tabelle siehe S.380

5.8.14 Darstellung von $[\text{Co}(\text{NO})(\text{dmphen})(\text{fpin})]$, 3c, durch NO-Applikation auf den Festkörper 3a



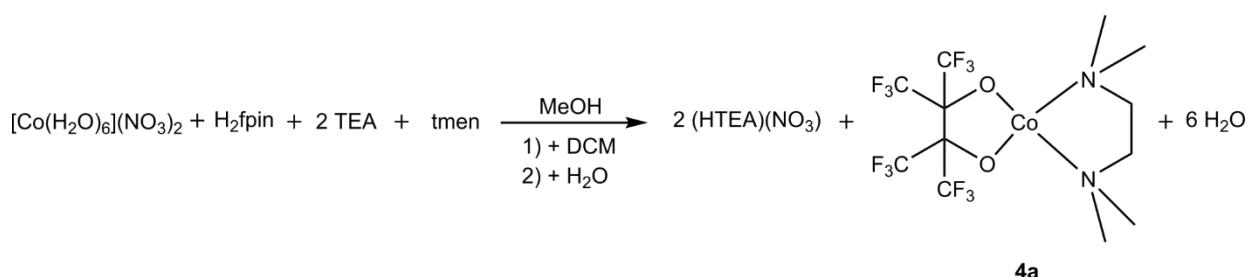
Reaktionsschema 5-12: Darstellungsversuch von 3c durch NO-Applikation auf 3a.

Reagenzien: Feststoff 3a, NO-Gas

Durchführung: Zu einer für die Folgeanalytik ausreichenden Menge an 3a wurde an der HV-NO-Anlage über das Atmosphärentausch-Verfahren NO-Gas appliziert und die Reaktionsmischung über Nacht unter NO-Druck stehen gelassen.

Es findet auch nach mehreren Tagen keine erkennbare Reaktion statt.

5.8.15 Darstellung von $[\text{Co}(\text{tmn})(\text{fpin})]$, 4a



Reaktionsschema 5-13: Darstellung von 4a.

Reagenzien: Cobalt(II)-nitrat-Hexahydrat, TEA, H_2fpin , TMEN, Methanol, Wasser

Durchführung: Zu methanolischer Cobalt(II)-nitrat-Hexahydrat-Stammlösung (1 mL, 0.2 mmol, 0.2 M) wurde unter Rühren eine äquivalente Menge an methanolischer $(\text{HTEA})_2(\text{fpin})$ -Stammlösung

(1 mL, 0.2 mmol, 0.2 M, 1 Äq.) gegeben. Anschließend wurde die methanolische tmen-Stammlösung (1 mL, 0.2 mmol, 0.2 M, 1 Äq.) zugegeben. Sodann wurde unter Rühren etwa 10 mL Wasser zugetropft, bis sich deutlich ein rosafarbener Niederschlag bildete und nochmal die halbe Menge zur vollständigen Fällung nachgegeben. Der entstandene Feststoff wurde mit der Schlenkfritte vom Überstand abgetrennt und vorsichtig im Argonstrom getrocknet.

Summenformel: $\text{CoC}_{14}\text{H}_{22}\text{F}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$ (507.19 g mol⁻¹, 4a).

Ausbeute: 55 mg (0.108 mmol, 54%)

EA: Berechnet /% (Gefunden /%) C 28.42 (27.38), H 3.18 (3.39), N 5.52 (3.13)

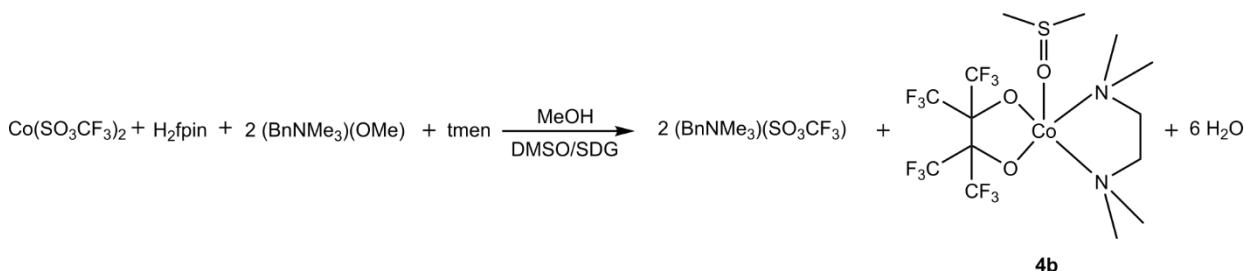
Festkörper-IR-Spektroskopie: Spektrum siehe S.190

Festkörper-UV-Vis-Spektroskopie: Spektrum siehe S.189

Lösungs-UV-Vis-Spektroskopie λ/nm ($\varepsilon / \text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$) in MeOH:

895 (2.66), 780–750 (5.27), 667 (1.41), 544 (19.72), 509 (15.40), 446 (16.68), 351 (3.23)

5.8.16 Darstellung von $[\text{Co}(\text{DMSO})(\text{tmen})(\text{fpin})]$, 4b



Reaktionsschema 5-14: Darstellung von 4b.

Reagenzien: Cobalt(II)-trifluormethansulfonat, $(\text{BnNMe}_3)(\text{OMe})$ -Lösung, H_2fpin , TMEN, Methanol, DMSO

Durchführung: *DMSO/SGD-Verfahren*: Als Reaktionslösung wird die methanolische Cobalt(II)-trifluormethansulfonat-Stammlösung (1 mL, 0.1 mmol, 0.1 M) unter Rühren mit derselben Menge an methanolischer $(\text{BnNMe}_3)_2(\text{fpin})$ -Stammlösung (1 mL, 0.1 mmol, 0.1 M, 1 Äq.) vermischt. Anschließend wird die methanolische tmen-Stammlösung (1 mL, 0.1 mmol, 0.1 M, 1 Äq.) zugegeben. Sodann werden außerhalb des Schnappdeckelglases 2 mL DMSO zugegeben und der Ansatz zur Kristallisation erschütterungsfrei fixiert. Schon nach wenigen Stunden bilden sich rosafarbene Stäbchen aus.

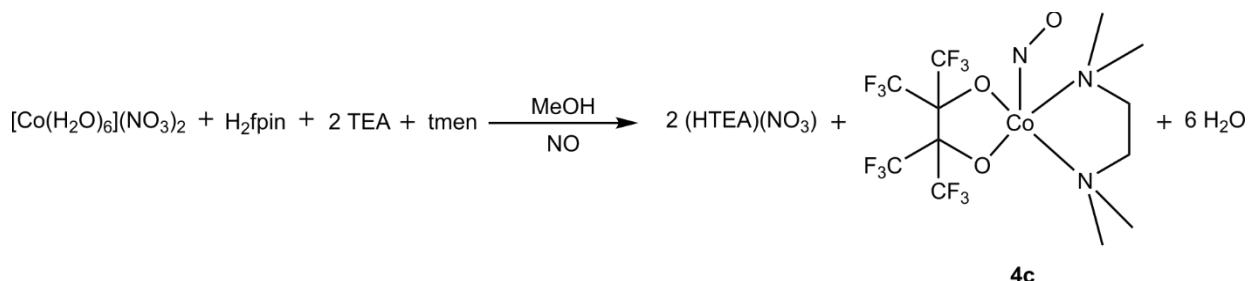
Experimenteller Teil

Summenformel: $\text{CoC}_{14}\text{H}_{28}\text{F}_{12}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$ (591.37 g mol⁻¹, 4b).

Ausbeute: wenige Kristalle

Röntgenbeugung am Einkristall: Strukturbeschreibung siehe S.193ff, Zellplot siehe S.366 , kristallographische Tabelle siehe S.377

5.8.17 Darstellung von $[\text{Co}(\text{NO})(\text{tmen})(\text{fpin})]$, 4c, mit der H_2O -Ausfällmethode



Reaktionsschema 5-15: Darstellung von 4c.

Reagenzien: Cobalt(II)-nitrat-Hexahydrat, TEA, H₂fpin, TMEN, Methanol, Wasser

Durchführung: Zu methanolischer Cobalt(II)-nitrat-Hexahydrat-Stammlösung (3 mL, 0.3 mmol, 0.1 M) wurde unter Rühren eine äquivalente Menge an methanolischer (HTEA)₂(fpin)-Stammlösung (1,5 mL, 0.3 mmol, 0.2 M, 1 Äq.) gegeben. Anschließend wurde die methanolische tmen-Stammlösung (3 mL, 0.3 mmol, 0.1 M, 1 Äq.) zugegeben. An der HV-NO-Anlage (siehe 5.1.4) wurde danach im Atmosphärentausch-Verfahren NO appliziert und der Ansatz für 10 Min unter NO-Atmosphäre gerührt.

Bulk-Variante: Sodann wurde die NO-Atmosphäre gegen Argon rückgetauscht. Bei beständigem, kräftigem Rühren wurde nun unter Argon-Gegenstrom so viel Wasser zugetropft, bis sich deutlich Niederschlag bildete (ca. 3 mL) und nochmal dieselbe Menge zur vollständigen Fällung nachgegeben. Der entstandene Feststoff wurde mit dem Büchnertrichter vom Überstand abgetrennt und vorsichtig an Luft getrocknet.

Für die Kristallisation: Sodann wurde die NO-Atmosphäre gegen Argon rückgetauscht und im Folgenden die Lösung vorsichtig unter Vakuum eingeengt, bis sich erste Feststoffpartikel gebildet hatten. Der eingeengte Ansatz wurde über Nacht im Kühlschrank gelagert.

Mit dem DMSO/SDG-Kristallisierungsverfahren (siehe 5.4.5) konnten im Zeitraum weniger Stunden Einkristalle in guter Qualität gezogen werden.

Experimenteller Teil

Summenformel: $\text{CoC}_{12}\text{H}_{14}\text{F}_{12}\text{N}_3\text{O}_3$ (537.19 g mol⁻¹, 4c)

Ausbeute: 116 mg (*Bulk*, 0.216 mmol, 72 %)

EA: Berechnet /% (Gefunden /%) C 26.83 (26.87), H 3.00 (3.04), N 7.82 (7.84)

Festkörper-IR-Spektroskopie $\tilde{\nu}(\text{NO})/\text{cm}^{-1}$: 1660 (Spektrum siehe S.191)

Lösungs-UV-Vis-Spektroskopie λ/nm ($\epsilon/\text{L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) in MeOH:

572 (240.65), 450 (358.55) 421 (370.16), 315 (756.90) (Spektrum siehe S.186)

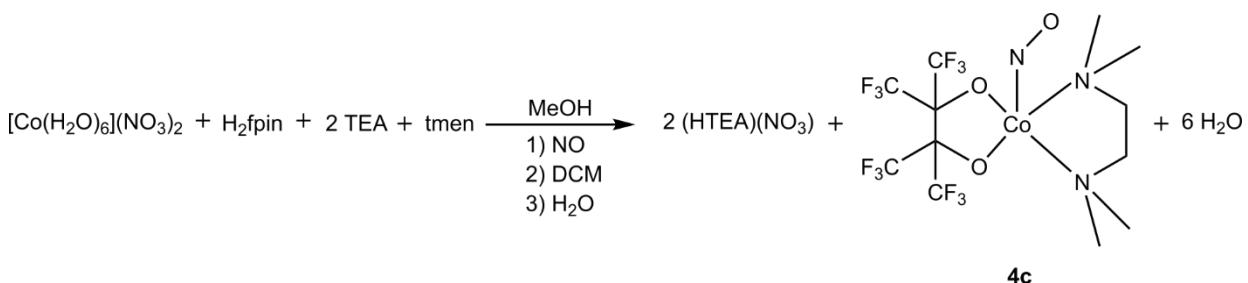
Festkörper-UV-Vis-Spektroskopie λ/nm ($K \text{S}^{-1}/(1-R_\infty)^2 2R_\infty^{-1}) \cdot 10^{-3}$:

897 (1.17), 809 (2.35), 586 (8.42), 461 (7.70), 347 (8.04), 270 (8.51), Spektrum siehe S.189

Röntgenbeugung am Einkristall: Strukturbeschreibung siehe S.193ff, Zellplot siehe S.367, kristallographische Tabelle siehe S.378

Röntgenbeugung am Pulver: Spektrum siehe S.198

5.8.18 Darstellung von $[\text{Co}(\text{NO})(\text{tmen})(\text{fpin})]$, 4c, mit der DCM-Ausfällmethode



Reaktionsschema 5-16 Darstellung von 4c über die DCM-Methode.

Reagenzien: Cobalt(II)-nitrat-Hexahydrat, TEA, H₂fpin, N,N,N',N'-Tetramethylethylenediamin, Methanol, Dichlormethan (DCM), Wasser

Durchführung: Zu methanolischer Cobalt(II)-nitrat-Hexahydrat-Stammlösung (1 mL, 0.1 mmol, 0.1 M) wurde unter Rühren die gleiche Menge an methanolischer (HTEA)₂(fpin)-Stammlösung (1 mL, 0.1 mmol, 0.1 M, 1 Äq.) gegeben. Anschließend wurde die methanolische tmen-Stammlösung (1 mL, 0.1 mmol, 0.1 M, 1 Äq.) zugegeben. An der HV-NO-Anlage (siehe 5.1.4) wurde danach im Atmosphärentausch-Verfahren NO appliziert und der Ansatz für 10 Min unter NO-Atmosphäre gerührt.

Bulk-Variante: Sodann wurde die NO-Atmosphäre gegen Argon rückgetauscht und die Reaktionslösung unter Argon-Gegenstrom in einen Scheidetrichter überführt. Die Reaktionslösung wurde nun vorsichtig mit 10 mL entgastem DCM unterschichtet und anschließend mehrmals

ausgeschüttelt. Dem folgend wurden 10 mL Wasser auf das Gemisch gegeben und nochmals ausgeschüttelt. Die organische Phase wurde in ein Schlenkrohr abgelassen und dann im Vakuum bis zur Trockene eingeengt.

Die Elementaranalytische Untersuchung ergab einen Restgehalt von 1.15 Molekülen Methanol pro Molekül 4c.

Summenformel: $\text{CoC}_{12}\text{H}_{14}\text{F}_{12}\text{N}_3\text{O}_3$ (537.19 g mol⁻¹, 4c)

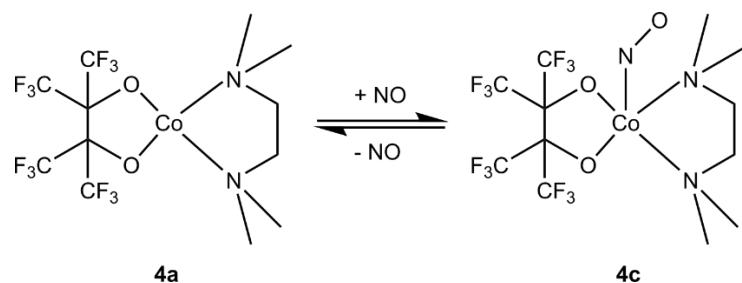
Ausbeute: 51 mg (0.089 mmol, 89 %, 574 g mol⁻¹)

EA: Berechnet /% (Gefunden /%) C 26.83 (28.10), H 3.00 (3.05), N 7.82 (7.61)

JASPER: 1.15 MeOH

IR-Spektroskopie $\tilde{\nu}$ (NO)/cm⁻¹: 1668

5.8.19 Darstellung von $[\text{Co}(\text{NO})(\text{tmen})(\text{fpin})]$, 4c, durch NO-Applikation auf den Feststoff 4a



Reaktionsschema 5-17: Vermutetes Reaktionssystem zwischen 4a und NO im Festkörper.

Reagenzien: 4a, NO-Gas

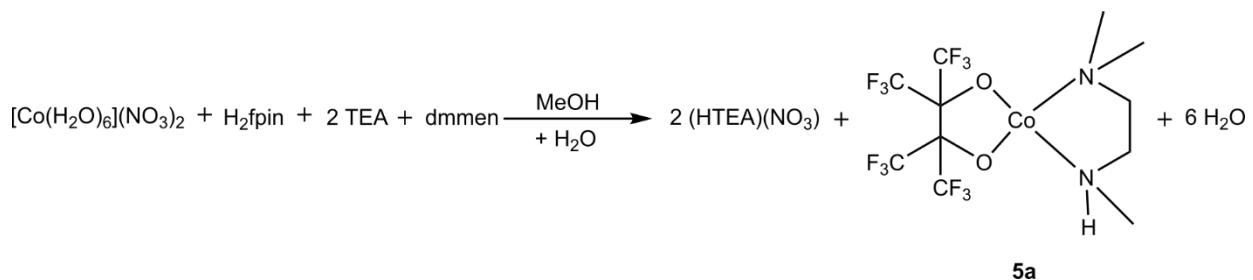
Durchführung: Zu einer für die Folgeanalytik ausreichenden Menge an 4a wurde an der HV-NO-Anlage über das Atmosphärentausch-Verfahren NO-Gas appliziert und der die Reaktionsmischung über Nacht unter NO-Druck stehen gelassen.

Der zunächst nur oberflächlich grau gefärbte Feststoff zeigte sich am nächsten Tag als homogenes graues Pulver. Lagert man das Produkt in Argon-Atmosphäre, so färbt es sich wieder zur Ausgangsfarbe zurück.

Summenformel: $\text{CoC}_{12}\text{H}_{14}\text{F}_{12}\text{N}_3\text{O}_3$ (537.19 g mol⁻¹, 4c)

Festkörper-IR-Spektroskopie $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹: 1660

5.8.20 Darstellung von [Co(dmmen)(fpin)], 5a



Reaktionsschema 5-18: Darstellung von 5a.

Reagenzien: Cobalt(II)-nitrat-Hexahydrat, TEA, H₂fpin, N,N,N'-Trimethylethylenediamin, Methanol, Wasser

Durchführung: Zu methanolischer Cobalt(II)-nitrat-Hexahydrat-Stammlösung (1 mL, 0.1 mmol, 0.1 M) wurde unter Rühren die gleiche Menge an methanolischer (HTEA)₂(fpin)-Stammlösung (1 mL, 0.1 mmol, 0.1 M, 1 Äq.) gegeben. Anschließend wurde die methanolischen dmen-Stammlösung (1 mL, 0.1 mmol, 0.1 M, 1 Äq.) zugegeben.

Bulk-Variante: Über die Zugabe von Wasser konnte kein Feststoff erhalten werden.

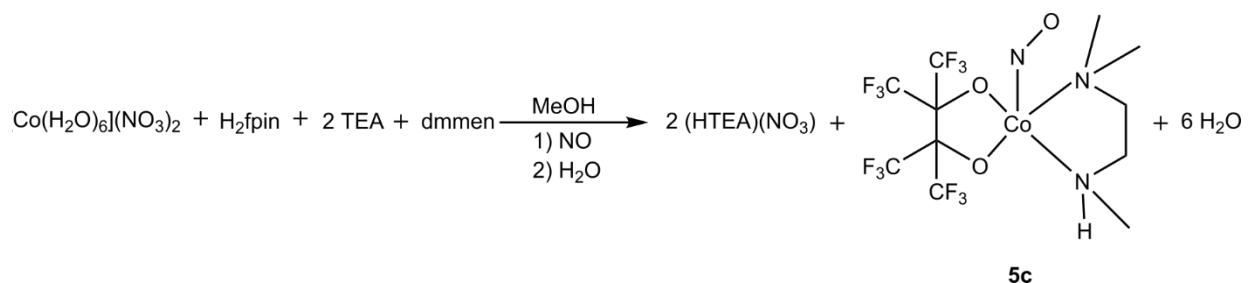
Für die Kristallisation: Sowohl ein Einengen der Lösung wie die DMSO/SDG-Ansätze blieben ohne verwertbares Kristallwachstum.

Summenformel: CoC₁₁H₁₄F₁₂N₂O₂ (493.16 g mol⁻¹, 5a).

Lösungs-UV-Vis-Spektroskopie λ/nm ($\varepsilon / \text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$) in MeOH:

899 (3), 848 (4), 736 (6), 796 (5), 753 (5) 686 (3), 541 (17) 510 (16) 443 (19), 336 (4), 290 (28), (Spektrum siehe S.208)

5.8.21 Darstellung von [Co(NO)(dmmen)(fpin)], 5c, mit der H₂O-Ausfällmethode



Reaktionsschema 5-19: Darstellung von 5c.

Experimenteller Teil

Reagenzien: Cobalt(II)-nitrat-Hexahydrat, TEA, H₂fpin, N,N,N'-Trimethylethylenediamin (dmmen), Methanol, Wasser

Durchführung: Zu methanolischer Cobalt(II)-nitrat-Hexahydrat-Stammlösung (1 mL, 0.1 mmol, 0.1 M) wurde unter Rühren die gleiche Menge an methanolischer (HTEA)₂(fpin)-Stammlösung (1 mL, 0.1 mmol, 0.1 M, 1 Äq.) gegeben. Anschließend wurde die methanolischen dmnen-Stammlösung (1 mL, 0.1 mmol, 0.1 M, 1 Äq.) zugegeben. An der HV-NO-Anlage (siehe 5.1.4) wurde danach im Atmosphärentausch-Verfahren NO appliziert und der Ansatz für 10 Min unter NO-Atmosphäre gerührt.

Bulk-Variante: Sodann wurde die NO-Atmosphäre gegen Argon rückgetauscht. Bei beständigem, kräftigem Rühren wurde nun unter Argon-Gegenstrom so viel Wasser zugetropft, bis sich deutlich Niederschlag bildete (ca. 9 mL) und nochmal ein Drittel dieser Menge zur vollständigen Fällung nachgegeben. Der entstandene Feststoff wurde mit dem Büchnertrichter vom Überstand abgetrennt und vorsichtig an Luft getrocknet.

Für die Kristallisation: Sodann wurde die NO-Atmosphäre gegen Argon rückgetauscht und im Folgenden die Lösung vorsichtig unter Vakuum eingeengt, bis sich erste Feststoffpartikel gebildet hatten. Der eingeengte Ansatz wurde über Nacht im Kühlschrank gelagert. Mit dem DMSO/SDG-Kristallisierungsverfahren (siehe 5.4.5) konnten im Zeitraum weniger Stunden Einkristalle in guter Qualität gezogen werden.

Summenformel: CoC₁₁H₁₄F₁₂N₃O₃ (523.16 g mol⁻¹, 5c).

Ausbeute: 47 mg (*Bulk*, 0.901 mmol, 90.1 %)

EA: Berechnet /% (Gefunden /%) C 25.25 (25.96), H 2.70 (3.05), N 8.03 (7.63)

Festkörper-IR-Spektroskopie $\tilde{\nu}$ (NO)/ cm⁻¹: 1638 (Spektrum siehe S.212)

Lösungs-UV-Vis-Spektroskopie λ /nm (ε /L mol⁻¹ cm⁻¹) in MeOH:

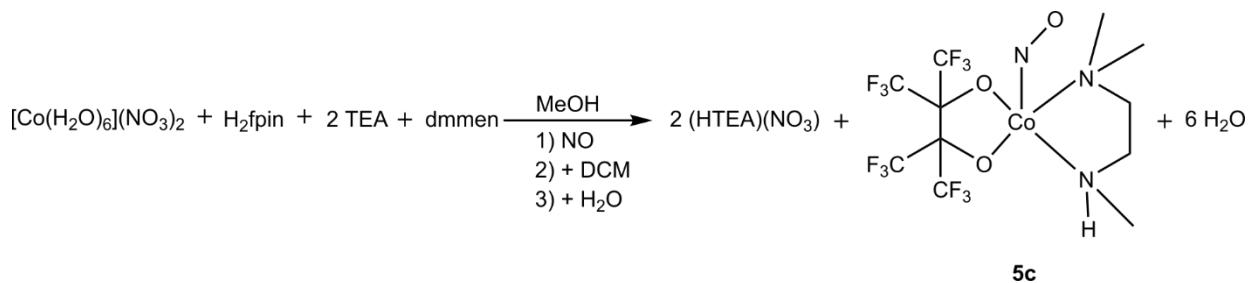
896 (5), 800 (13), 742 (23), 562 (269), 448 (338) 406 (389), 315 (757) (Spektrum siehe S.208)

Festkörper-UV-Vis-Spektroskopie λ /nm ($K S^{-1} / (1 - R_{\infty})^2 2 R_{\infty}^{-1}) \cdot 10^{-3}$:

812 (0.35), 577 (8.13), 447 (7.38), 411 (6.95), 347 (8.04), 290 (12.28) 254 (14.74) (Spektrum siehe S.211)

Röntgenbeugung: Strukturbeschreibung siehe S.214ff , Zellplot siehe S.367 , kristallographische Tabelle siehe S.378

5.8.22 Darstellung von $[\text{Co}(\text{NO})(\text{dmnen})(\text{fpin})]$, 5c, mit der DCM-Ausfällmethode



Reaktionsschema 5-20: Darstellung von 5c mit der DCM-Methode.

Reagenzien: Cobalt(II)-nitrat-Hexahydrat, TEA, H_2fpin , N,N,N'-Trimethylethyldiamin, Methanol, Dichlormethan (DCM), Wasser

Durchführung: Zu methanolischer Cobalt(II)-nitrat-Hexahydrat-Stammlösung (1 mL, 0.1 mmol, 0.1 M) wurde unter Rühren die gleiche Menge an methanolischer $(\text{HTEA})_2(\text{fpin})$ -Stammlösung (1 mL, 0.1 mmol, 0.1 M, 1 Äq.) gegeben. Anschließend wurde die methanolischen dmnen-Stammlösung (1 mL, 0.1 mmol, 0.1 M, 1 Äq.) zugegeben. An der HV-NO-Anlage (siehe 5.1.4) wurde danach im Atmosphärentausch-Verfahren NO appliziert und der Ansatz für 10 Min unter NO-Atmosphäre gerührt.

Bulk-Variante: Sodann wurde die NO-Atmosphäre gegen Argon rückgetauscht und die Reaktionslösung unter Argon-Gegenstrom in einen Scheidetrichter überführt. Die Reaktionslösung wurde nun vorsichtig mit 10 mL entgastem DCM unterschichtet und anschließend mehrmals ausgeschüttelt. Dem folgend wurden 10m L Wasser auf das Gemisch gegeben und nochmals ausgeschüttelt. Die organische Phase wurde in ein Schlenkrohr abgelassen und dann im Vakuum bis zur Trockene eingeengt.

Die Elementaranalyse ergibt einen Restgehalt von Methanol von 0.9 MeOH pro Molekül 5c.

Summenformel: $\text{CoC}_{11}\text{H}_{14}\text{F}_{12}\text{N}_3\text{O}_3$ (523.16 g mol⁻¹, 5c).

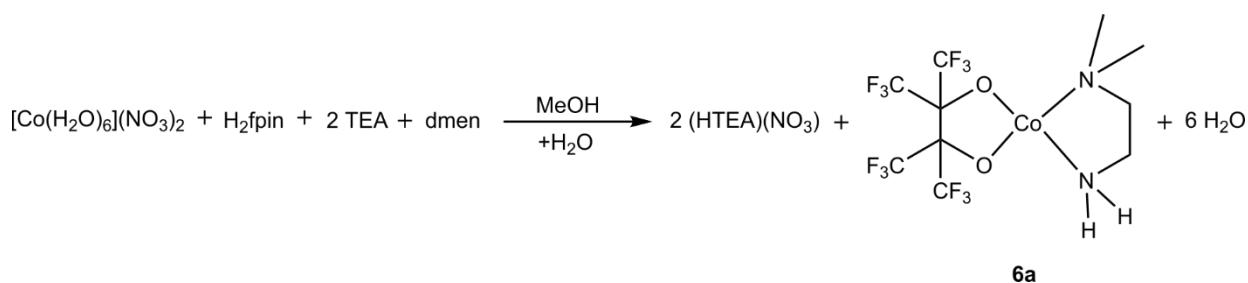
Ausbeute: 41 mg (0.074 mmol, 74 %, 552 g mol⁻¹)

EA: Berechnet /% (Gefunden /%) C 25.25 (26.24), H 2.70 (2.88), N 8.03 (7.91)

JASPER: 0.9 MeOH

Festkörper-IR-Spektroskopie $\tilde{\nu}(\text{NO})/\text{cm}^{-1}$: 1668

5.8.23 Darstellung von [Co(dmen)(fpin)], 6a



Reaktionsschema 5-21: Darstellung von 6a.

Reagenzien: Cobalt(II)-nitrat-Hexahydrat, TEA, H₂fpin, N,N-Dimethylethylenediamin, Methanol, Wasser

Durchführung: Zu methanolischer Cobalt(II)-nitrat-Hexahydrat-Stammlösung (2 mL, 0.2 mmol, 0.1 M) wurde unter Rühren die äquivalente Menge an methanolischer (HTEA)₂(fpin)-Stammlösung (1 mL, 0.2 mmol, 0.2 M, 1 Äq.) gegeben. Anschließend wurde die methanolische dmen-Stammlösung (1 mL, 0.2 mmol, 0.2 M, 1 Äq.) zugegeben.

Bei beständigem, kräftigem Rühren wurde nun unter Argon-Gegenstrom so viel Wasser zugetropft, bis sich ein leichter Niederschlag bildete (ca. 9 mL). Nach kurzer Zeit bilden sich vereinzelte rot-orange Kristallnadeln.

Sowohl das Einengen der Lösung im Vakuum wie auch die DMSO/SDG-Variante lieferten keine verwertbaren kristallinen Produkte.

Summenformel: CoC₁₀H₁₂F₁₂N₂O₂(479.13 g mol⁻¹, 6a).

Ausbeute: 65 mg (Kristalle, 4.35 MeOH, 0.105 mmol, 52.5 %)

EA: Berechnet /% (Gefunden /%) C 25.07 (26.14), H 2.52 (3.23), N 5.85 (5.14)

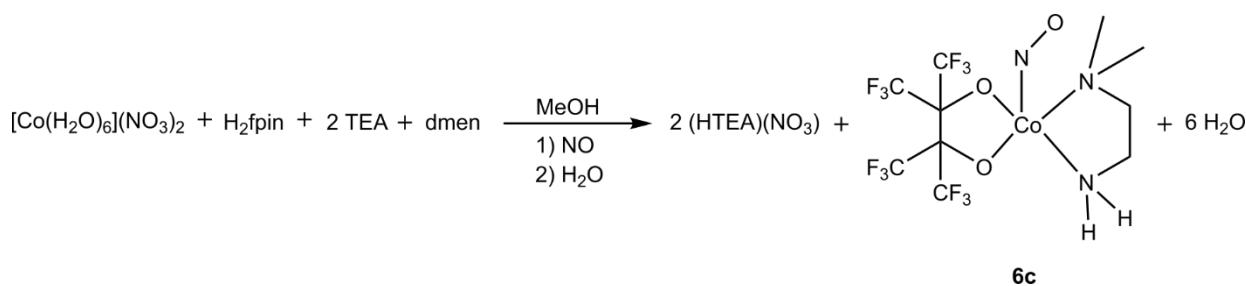
Festkörper-IR-Spektroskopie: Spektrum siehe S.229

Festkörper-UV-Vis-Spektroskopie: Spektrum siehe S.228

Lösungs-UV-Vis-Spektroskopie λ/nm ($\varepsilon / \text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$) in MeOH:

897 (3), 796 (5), 736 (6), 690 (4), 541(16) 516 (17), 443 (18) 353 (4) (Spektrum siehe S.227)

5.8.24 Darstellung von $[\text{Co}(\text{NO})(\text{dmen})(\text{fpin})]$, 6c, mit H_2O -Ausfällmethode



Reaktionsschema 5-22: Darstellung von 6c.

Reagenzien: Cobalt(II)-nitrat-Hexahydrat, TEA, H_2fpin , N,N-Dimethylethylenediamin, Methanol, Wasser

Durchführung: Zu methanolischer Cobalt(II)-nitrat-Hexahydrat-Stammlösung (2 mL, 0.2 mmol, 0.1 M) wurde unter Rühren die gleiche Menge an methanolischer $(\text{HTEA})_2(\text{fpin})$ -Stammlösung (2 mL, 0.2 mmol, 0.1 M, 1 Äq.) gegeben. Anschließend wurde die methanolische dmen-Stammlösung (2 mL, 0.2 mmol, 0.1 M, 1 Äq.) zugegeben. An der HV-NO-Anlage (siehe 5.1.4) wurde danach im Atmosphärentausch-Verfahren NO appliziert und der Ansatz für 10 Min unter NO-Atmosphäre gerührt.

Bulk-Variante: Sodann wurde die NO-Atmosphäre gegen Argon rückgetauscht und zur Reaktionslösung unter Argon-Gegenstrom zuerst ca. 6 mL entgastes Wasser und zur vollständigen Fällung nochmals dieselbe Menge zugegeben. Der Feststoff wurde mithilfe eines Büchnertrichters von der flüssigen Phase getrennt und anschließend an Luft getrocknet.

Für die Kristallisation: Sodann wurde die NO-Atmosphäre gegen Argon rückgetauscht und im Folgenden die Lösung vorsichtig unter Vakuum eingeengt, bis sich erste Feststoffpartikel gebildet hatten. Der eingeengte Ansatz wurde über Nacht im Kühlschrank gelagert.

Mit dem DMSO/SDG-Kristallisierungsverfahren (siehe 5.4.5) konnten im Zeitraum weniger Stunden Einkristalle in guter Qualität gezogen werden.

Summenformel: $\text{CoC}_{10}\text{H}_{12}\text{F}_{12}\text{N}_3\text{O}_3$ (509.14 g mol⁻¹, 6c).

Ausbeute: 71 mg, (*Bulk*, 0.139 mmol, 70%)

EA: Berechnet /% (Gefunden /%) C 23.59 (23.79), H 2.38 (2.58), N 8.25 (8.38)

Festkörper-IR-Spektroskopie $\tilde{\nu}(\text{NO})/\text{cm}^{-1}$: 1667 (Spektrum siehe S.229)

Experimenteller Teil

Lösungs-UV-Vis-Spektroskopie λ/nm ($\varepsilon / \text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$) in MeOH:

549 (219), 456 (269), 390 (387), 375 (385), 357 (348), 341 (326) (Spektrum siehe S.225)

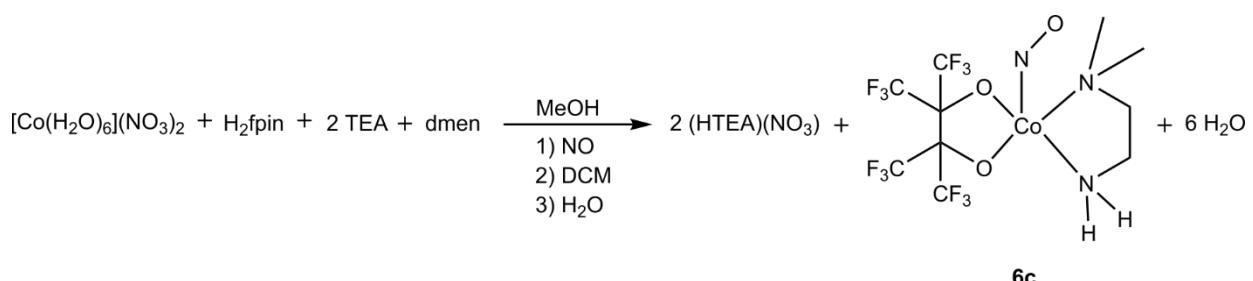
Festkörper-UV-Vis-Spektroskopie λ/nm ($K \text{S}^{-1} / (1-R_\infty)^2 2R_\infty^{-1} \cdot 10^{-3}$):

831 (3.75), 779 (9.21), 571 (30.30), 410 (29.81), 361 (25.71), 295 (46.17) (Spektrum siehe S.228)

Röntgenbeugung am Einkristall: Strukturbeschreibung siehe S.231ff, Zellplot siehe S.368, kristallographische Tabelle siehe S.378

Röntgenbeugung am Pulver: Spektrum siehe S.235

5.8.25 Darstellung von $[\text{Co}(\text{NO})(\text{dmen})(\text{fpin})]$, 6c, mit der DCM-Ausfällmethode



Reaktionsschema 5-23: Darstellung von 6c mit der DCM-Methode.

Reagenzien: Cobalt(II)-nitrat-Hexahydrat, TEA, H_2fpin , N,N-Dimethylethylenediamin, Methanol, Dichlormethan (DCM), Wasser

Durchführung: Zu methanolischer Cobalt(II)-nitrat-Hexahydrat-Stammlösung (2 mL, 0.2 mmol, 0.1 M) wurde unter Rühren die gleiche Menge an methanolischer $(\text{HTEA})_2(\text{fpin})$ -Stammlösung (2 mL, 0.2 mmol, 0.1 M, 1 Äq.) gegeben. Anschließend wurde die methanolische dmen-Stammlösung (2 mL, 0.2 mmol, 0.1 M, 1 Äq.) zugegeben. An der HV-NO-Anlage (siehe 5.1.4) wurde danach im Atmosphärentausch-Verfahren NO appliziert und der Ansatz für 10 Min unter NO-Atmosphäre gerührt.

Bulk-Variante: Sodann wurde die NO-Atmosphäre gegen Argon rückgetauscht und die Reaktionslösung unter Argon-Gegenstrom in einen Scheidetrichter überführt. Die Reaktionslösung wurde nun vorsichtig mit 10 mL entgastem DCM unterschichtet und anschließend mehrmals ausgeschüttelt. Dem folgend wurden 10 mL Wasser auf das Gemisch gegeben und nochmals ausgeschüttelt. Die organische Phase wurde in ein Schlenkrohr abgelassen und dann im Vakuum bis zur Trockene eingeengt.

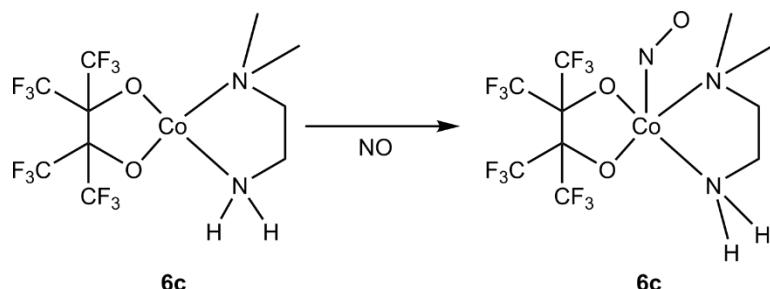
Summenformel: $\text{CoC}_{10}\text{H}_{12}\text{F}_{12}\text{N}_3\text{O}_3$ (509.14 g mol⁻¹, 6c).

Ausbeute: 20 mg (*Bulk*, 0.039 mmol, 5%)

EA: Berechnet /% (Gefunden /%) C 23.59 (25.33), H 2.38 (2.78), N 8.25 (7.50)

IR-Spektroskopie $\tilde{\nu}$ (NO)/cm⁻¹: 1668

5.8.26 Darstellung von [Co(NO)(dmen)(fpin)], 6c, durch NO-Applikation auf den Feststoff 5a



Reaktionsschema 5-24: Darstellungsversuch für 6c durch NO-Applikation auf den Festkörper 6a.

Reagenzien: 6a, NO-Gas

Durchführung: Zu einer für die Folgeanalytik ausreichenden Menge an 6a wurde an der HV-NO-Anlage über das Atmosphärentausch-Verfahren NO-Gas appliziert und der die Reaktionsmischung über Nacht unter NO-Druck stehen gelassen.

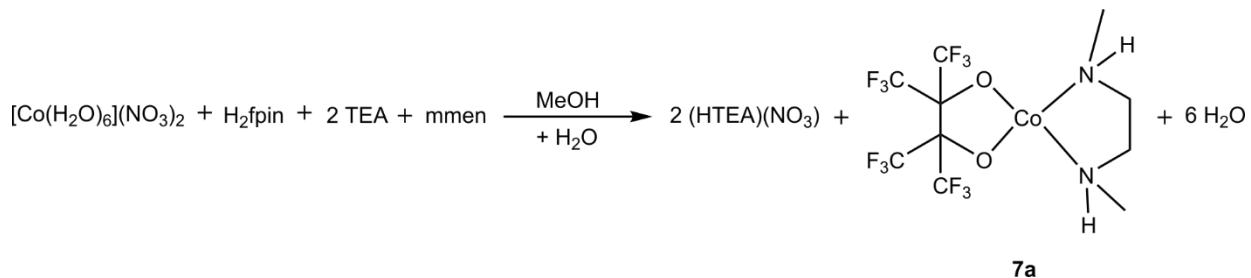
Der zunächst nur oberflächlich grau gefärbte Feststoff zeigt sich am nächsten Tag als homogenes rotschwarzes Pulver.

Summenformel: $\text{CoC}_{10}\text{H}_{12}\text{F}_{12}\text{N}_3\text{O}_3$ (509.14 g mol⁻¹, 6c).

EA: Berechnet /% (Gefunden /%) C 23.59 (26.83), H 2.38 (3.00), N 8.25 (10.46)

IR-Spektroskopie $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹: Spektrum siehe S.229

5.8.27 Darstellung von [Co(mmen)(fpin)], 7a



Reaktionsschema 5-25: Darstellungsversuche für 7a.

Reagenzien: Cobalt(II)-nitrat-Hexahydrat, TEA, H₂fpin, N,N'-Methylethylenediamin (mmen), Methanol, Wasser

Durchführung: Zu methanolischer Cobalt(II)-nitrat-Hexahydrat-Stammlösung (1 mL, 0.1 mmol, 0.1 M) wurde unter Rühren die gleiche Menge an methanolischer (HTEA)₂(fpin)-Stammlösung (1 mL, 0.1 mmol, 0.1 M, 1 Äq.) gegeben. Anschließend wurde die methanolische mmen-Stammlösung (1 mL, 0.1 mmol, 0.1 M, 1 Äq.) zugegeben.

Bulk-Variante: Bei beständigem, kräftigem Rühren wurde nun unter Argon-Gegenstrom Wasser zugeropft. Auch nach 25 mL zeigte sich keine Ausfällung.

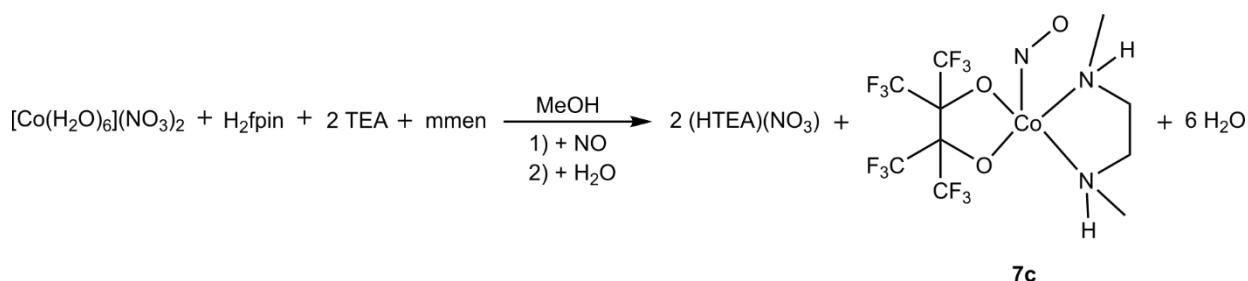
Für die Kristallisation: Weder beim Einengen der Lösung unter Vakuum noch nach dem DMSO/SDG-Verfahren konnten Kristalle der Verbindung erhalten werden.

Summenformel: CoC₁₀H₁₂F₁₂N₂O₂ (479.13 g mol⁻¹, 7a).

Lösungs-UV-Vis-Spektroskopie λ/nm ($\varepsilon / \text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$) in MeOH:

897 (3), 796 (5), 736 (6), 690 (4), 541 (16) 516 (17), 443 (18) 353 (4) (Spektrum siehe S.243)

5.8.28 Darstellung von $[\text{Co}(\text{mmen})(\text{fpin})(\text{NO})]$, 7c, mit der H_2O -Ausfällmethode



Reaktionsschema 5-26: Darstellung von 7c.

Reagenzien: Cobalt(II)-nitrat-Hexahydrat, TEA, H_2fpin , $\text{N},\text{N}'\text{-Dimethylethylenediamin}$ (mmrn), Methanol, Wasser

Durchführung: Zu methanolischer Cobalt(II)-nitrat-Hexahydrat-Stammlösung (1 mL, 0.1 mmol, 0.1 M) wurde unter Rühren die gleiche Menge an methanolischer $(\text{Bn}^2\text{NMe}_3)_2(\text{fpin})$ -Stammlösung (1 mL, 0.1 mmol, 0.1 M, 1 Äq.) gegeben. Anschließend wurde die methanolische mmrn-Stammlösung (1 mL, 0.1 mmol, 0.1 M, 1 Äq.) zugegeben.

Bulk-Variante: Sodann wurde die NO-Atmosphäre gegen Argon rückgetauscht. Bei beständigem, kräftigem Rühren wurde nun unter Argon-Gegenstrom so viel Wasser zugetropft, bis sich deutlich Niederschlag bildete (ca. 6 mL) und nochmal dieselbe Menge zur vollständigen Fällung nachgegeben. Der entstandene Feststoff wurde mit dem Büchnertrichter vom Überstand abgetrennt und vorsichtig an Luft getrocknet.

Für die Kristallisation: Sodann wurde die NO-Atmosphäre gegen Argon rückgetauscht und im Folgenden die Lösung vorsichtig unter Vakuum eingeengt, bis sich erste Feststoffpartikel gebildet hatten. Der eingeengte Ansatz wurde über Nacht im Kühlschrank gelagert.

Mit dem DMSO/SDG-Kristallisierungsverfahren (siehe 5.4.5) konnten keine Kristalle erhalten werden.

Summenformel: $\text{CoC}_{10}\text{H}_{12}\text{F}_{12}\text{N}_3\text{O}_3$ (509.14 g mol⁻¹, 7c).

Ausbeute: 8 mg (*Bulk*, 0.016 mmol, 15.7 %)

EA: Berechnet /% (Gefunden /%) C 23.59 (23.45), H 2.38 (2.61), N 8.25 (7.93)

Festkörper-IR-Spektroskopie $\tilde{\nu}(\text{NO})/\text{cm}^{-1}$: 1653 (Spektrum siehe S.247)

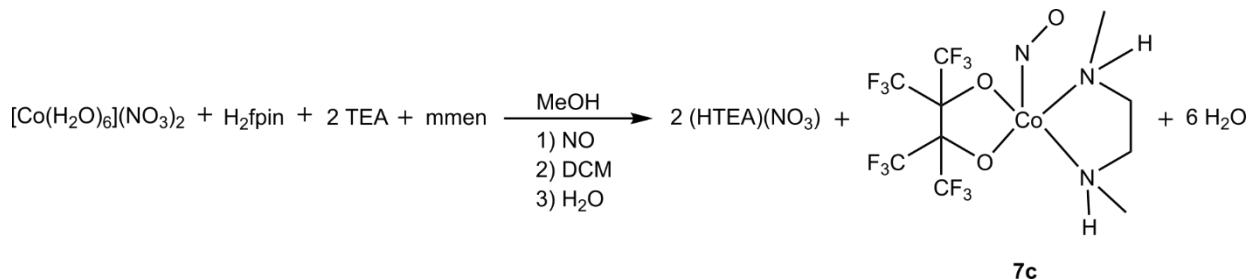
Lösungs-UV-Vis-Spektroskopie λ/nm ($\varepsilon / \text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$) in MeOH:

897 (6), 797 (15), 735 (26), 562 (281), 444 (342) 399 (400), 315 (757) (Spektrum siehe S.243)

Festkörper-UV-Vis-Spektroskopie λ/nm ($K \text{S}^{-1} / (1 - R_\infty)^2 2R_\infty^{-1}) \cdot 10^{-3}$:

900, 870, 805, 735, 660, 581, 530, 410, 375, 281 (Spektrum siehe S.246)

5.8.29 Darstellung von $[\text{Co}(\text{mmen})(\text{fpin})(\text{NO})]$, 7c, mit der DCM-Methode



Reaktionsschema 5-27: Darstellung von 7c nach der DCM-Methode.

Reagenzien: Cobalt(II)-nitrat-Hexahydrat, TEA, H_2fpin , $\text{N},\text{N}'\text{-Methylethylenediamin}$ (mmen), Methanol, Dichlormethan, Wasser

Durchführung: Zu methanolischer Cobalt(II)-nitrat-Hexahydrat-Stammlösung (2 mL, 0.2 mmol, 0.1 M) wurde unter Rühren die gleiche Menge an methanolischer $(\text{HNEt}_3)_2(\text{fpin})$ -Stammlösung (2 mL, 0.2 mmol, 0.1 M, 1 Äq.) gegeben. Anschließend wurde die methanolische mmrn-Stammlösung (2 mL, 0.2 mmol, 0.1 M, 1 Äq.) zugegeben. Danach wurde an der HV-NO-Anlage NO-Gas nach dem Atmosphärentausch-Verfahren appliziert.

Bulk-Variante: Nach 10 Min wurde die NO-Atmosphäre gegen Argon rückgetauscht und die Reaktionslösung unter Argon-Gegenstrom in einen sekurierten Scheidetrichter überführt. Anschließend wurde die Reaktionslösung mit 10 mL entgastem DCM unterschichtet. Beim Einengen ergibt sich ein deutlich violettschwarzer Feststoff

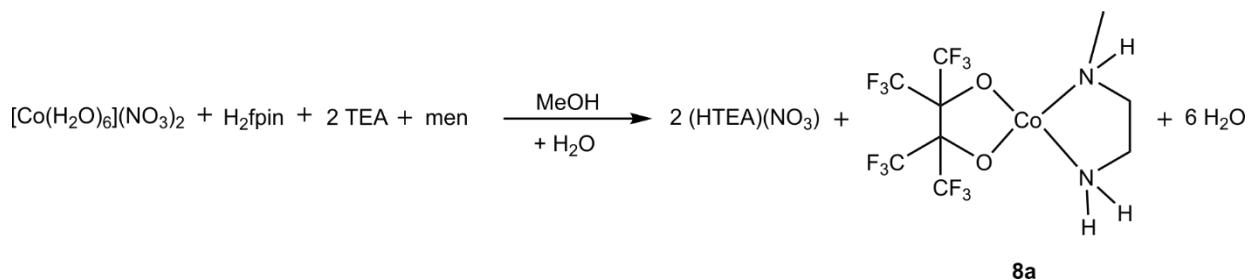
Summenformel: $\text{CoC}_{10}\text{H}_{12}\text{F}_{12}\text{N}_3\text{O}_3$ (509.14 g mol⁻¹, 7c).

Ausbeute: 14 mg (*Bulk*, 0.027 mmol, 13.7 %)

EA: Berechnet /% (Gefunden /%) C 23.59 (28.36), H 2.38 (3.22), N 8.25 (7.32)

IR-Spektroskopie $\tilde{\nu}(\text{NO})/\text{cm}^{-1}$: 1653

5.8.30 Darstellung von [Co(men)(fpin)], 8a



Reaktionsschema 5-28: Darstellung von 8a.

Reagenzien: Cobalt(II)-nitrat-Hexahydrat, TEA, H₂fpin, N-Methylethylenediamin (men), Methanol, Wasser

Durchführung: Zu methanolischer Cobalt(II)-nitrat-Hexahydrat-Stammlösung (2 mL, 0.2 mmol, 0.1 M) wurde unter Rühren die gleiche Menge an methanolischer (HTEA)₂(fpin)-Stammlösung (2 mL, 0.2 mmol, 0.2 M, 1 Äq.) gegeben. Anschließend wurde die methanolische men-Stammlösung (2 mL, 0.2 mmol, 0.1 M, 1 Äq.) zugegeben.

Bulk-Variante: Bei beständigem, kräftigem Rühren wurde nun unter Argon-Gegenstrom Wasser zugeropft. Auch nach 25 mL konnte keine Feststoffbildung beobachtet werden.

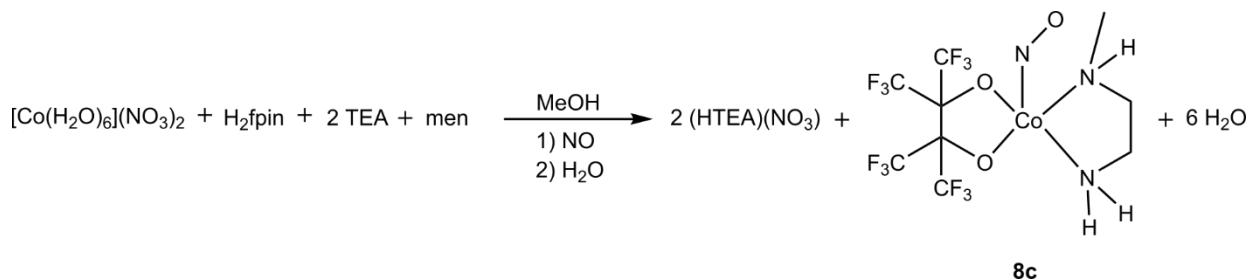
Für die Kristallisation: Weder das Einengen des Lösungsmittels noch die DMSO/SDG-Variante lieferte verwertbare Produkte.

Summenformel: CoC₉H₁₀F₁₂N₃O₃ (495.11 g mol⁻¹, 8a).

Lösungs-UV-Vis-Spektroskopie λ/nm ($\varepsilon / \text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$) in MeOH:

896 (4), 790 (5), 738 (6), 687 (3), 537 (18), 520 (18), 443 (19), 355 (15) (Spektrum siehe S.251)

5.8.31 Darstellung von $[\text{Co}(\text{NO})(\text{men})(\text{fpin})]$, 8c, mit der H_2O -Ausfällungsmethode



Reaktionsschema 5-29: Darstellung von 8c.

Reagenzien: Cobalt(II)-nitrat-Hexahydrat, TEA, H_2fpin , N-Methylethyldiamin, Methanol, Wasser

Durchführung: Zu methanolischer Cobalt(II)-nitrat-Hexahydrat-Stammlösung (2 mL, 0.2 mmol, 0.1 M) wurde unter Rühren die äquivalente Menge an methanolischer $(\text{HTEA})_2(\text{fpin})$ -Stammlösung (1 mL, 0.2 mmol, 0.2 M, 1 Äq.) gegeben. Anschließend wurde die methanolische men-Stammlösung (1 mL, 0.2 mmol, 0.2 M, 1 Äq.) zugegeben. An der HV-NO-Anlage (siehe 5.1.4) wurde danach im Atmosphärentausch-Verfahren NO appliziert und der Ansatz für 10 Min unter NO-Atmosphäre gerührt.

Bulk-Variante: Sodann wurde die NO-Atmosphäre gegen Argon rückgetauscht. Bei beständigem, kräftigem Rühren wurde nun unter Argon-Gegenstrom so viel Wasser zugetropft, bis sich deutlich Niederschlag bildete (ca. 6 mL) und nochmal dieselbe Menge zur vollständigen Fällung nachgegeben. Der entstandene Feststoff wurde mit dem Büchnertrichter vom Überstand abgetrennt und vorsichtig an Luft getrocknet.

Für die Kristallisation: Sodann wurde die NO-Atmosphäre gegen Argon rückgetauscht und im Folgenden die Lösung vorsichtig unter Vakuum eingeengt, bis sich erste Feststoffpartikel gebildet hatten. Der eingeengte Ansatz wird über Nacht im Kühlschrank gelagert.

Mit dem DMSO/SDG-Kristallisierungsverfahren (siehe 5.4.5) konnten im Zeitraum weniger Tage Ein-kristalle in guter Qualität gezogen werden, deren Stuktur aber nicht 8c, sondern 8c' entspricht.

Summenformel: $\text{CoC}_9\text{H}_{10}\text{F}_{12}\text{N}_3\text{O}_3$ (495.11 g mol⁻¹, 8c).

Ausbeute: 0.057 g (*Bulk*, 0.115 mmol, 56.56%)

EA: Berechnet /% (Gefunden /%) C 21.83 (23.16), H 2.04 (2.31), N 8.49 (7.67)

Festkörper-IR-Spektroskopie $\tilde{\nu}(\text{NO})/\text{cm}^{-1}$: 1662 (8c) bzw. 1636, 1644 (8c') (Spektrum siehe S.255)

Lösungs-UV-Vis-Spektroskopie λ/nm ($\varepsilon / \text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$) in MeOH:

Experimenteller Teil

896, 778, 742, 540, 518, 443, 351 (Spektrum siehe S.251)

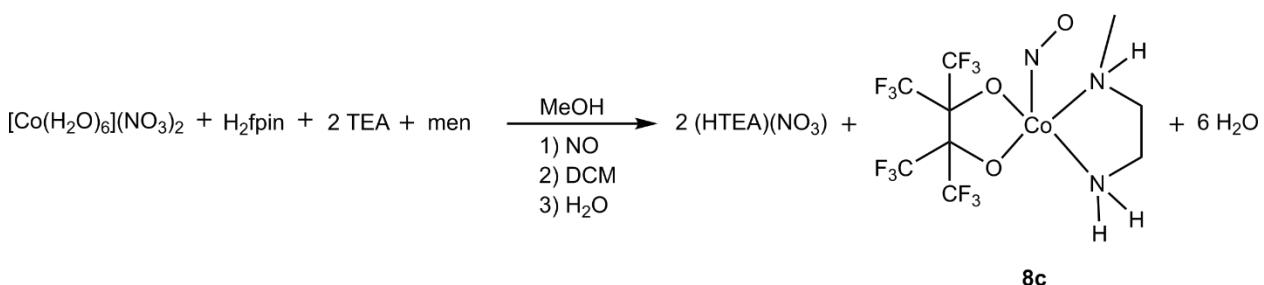
Festkörper-UV-Vis-Spektroskopie λ/nm ($K \text{S}^{-1}/(1-R_{\infty})^2 2R_{\infty}^{-1}) \cdot 10^{-3}$:

560, 410, 370, 311, 248 (Spektrum siehe S.254)

Röntgenbeugung am Einkristall von 8c': Strukturbeschreibung siehe S.257, Zellplot siehe S.368, kristallographische Tabelle siehe S.379

Röntgenbeugung am Pulver von 8c: Spektrum siehe S.260

5.8.32 Darstellung von $[\text{Co}(\text{men})(\text{fpin})(\text{NO})]$, 8c, mit der DCM-Methode



Reaktionsschema 5-30: Darstellung von 8c mithilfe der DCM-Methode.

Reagenzien: Cobalt(II)-nitrat-Hexahydrat, TEA, H_2fpin , N-Methylethylenediamin (men), Methanol, Dichlormethan, Wasser

Durchführung: Zu methanolischer Cobalt(II)-nitrat-Hexahydrat-Stammlösung (0.5 mL, 0.05 mmol, 0.1 M) wurde unter Rühren die gleiche Menge an methanolischer $(\text{HNEt}_3)_2(\text{fpin})$ -Stammlösung (0.5 mL, 0.05 mmol, 0.1 M, 1 Äq.) gegeben. Anschließend wurde die methanolische men-Stammlösung (0.5 mL, 0.05 mmol, 0.1 M, 1 Äq.) zugegeben. Nun wurde an der HV-NO-Anlage NO-Gas nach dem Atmosphärentausch-Verfahren appliziert.

Bulk-Variante: Nach 10 Min wurde die NO-Atmosphäre gegen Argon rückgetauscht und die Reaktionslösung unter Argon-Gegenstrom in einen sekurierten Scheidetrichter überführt. Anschließend wurde die Reaktionslösung mit 10 mL entgastem DCM unterschichtet, dann wurden 10 mL entgasstes Wasser zugegeben und nach der Extraktion die organische Phase im Vakuum eingeengt.

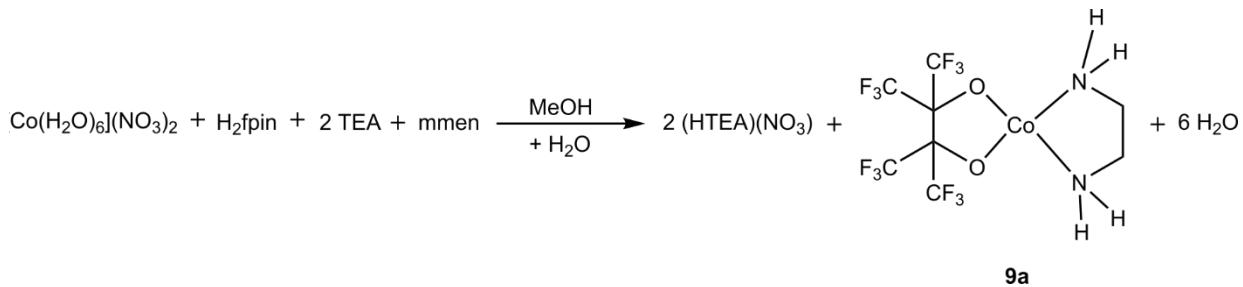
Summenformel: $\text{CoC}_9\text{H}_{10}\text{F}_{12}\text{N}_3\text{O}_3$ (495.11 g mol⁻¹, 8c).

Ausbeute: 15 mg (*Bulk*, 0.030 mmol, 60.0 %)

EA: Berechnet /% (Gefunden /%) C 21.83 (28.84), H 2.04 (4.74), N 8.49 (6.79)

Festkörper-IR-Spektroskopie $\tilde{\nu}(\text{NO})/\text{cm}^{-1}$: 1664

5.8.33 Darstellung von $[\text{Co}(\text{en})(\text{fpin})]$, 9a, mit der H_2O -Ausfällmethode



Reaktionsschema 5-31: Darstellung von 9a.

Reagenzien: Cobalt(II)-nitrat-Hexahydrat, TEA, H_2fpin , en, Methanol, Wasser

Durchführung: Zu methanolischer Cobalt(II)-nitrat-Hexahydrat-Stammlösung (2 mL, 0.2 mmol, 0.1 M) wurde unter Rühren die gleiche Menge an methanolischer $(\text{HTEA})_2(\text{fpin})$ -Stammlösung (2 mL, 0.2 mmol, 0.1 M, 1 Äq.) gegeben. Anschließend wurde die methanolische Ethylendiamin-Stammlösung (2 mL, 0.2 mmol, 0.1 M, 1 Äq.) zugegeben. Sodann wurde unter Rühren Wasser zugetropft, bis sich deutlich Niederschlag bildete (ca. 3 mL) und nochmal dieselbe Menge zur vollständigen Fällung nachgegeben. Der entstandene Feststoff wurde mit der Schlenkfratte vom Überstand abgetrennt und vorsichtig im Vakuum getrocknet.

Für die Kristallisation: Weder das Einengen des Lösungsmittels noch die DMSO/SDG-Variante lieferte verwertbare Produkte.

Summenformel: $\text{CoC}_8\text{H}_8\text{F}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$ (450.97 g mol⁻¹, 9a).

Ausbeute: 0.080 g (0.177 mmol, 88.7%)

EA: Berechnet /% (Gefunden /%) C 21.30 (20.00), H 1.79 (2.43), N 6.21 (5.83)

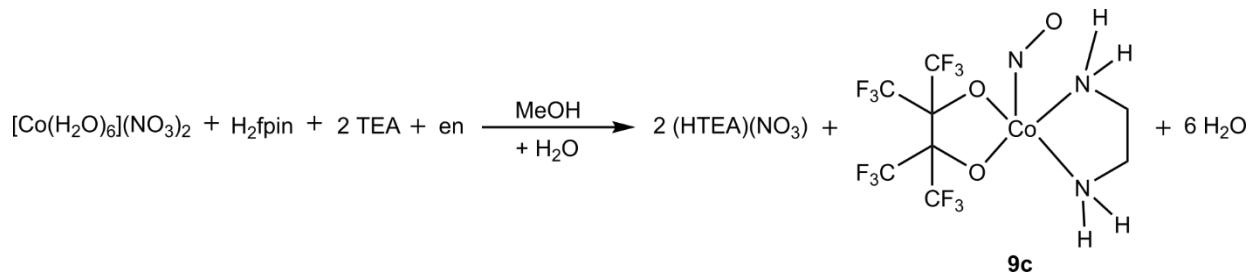
Festkörper-IR-Spektroskopie $\tilde{\nu}(\text{NO})/\text{cm}^{-1}$: Spektrum siehe S.268

Festkörper-UV-Vis-Spektroskopie: Spektrum siehe S.267

Lösungs-UV-Vis-Spektroskopie λ/nm ($\varepsilon /(\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1})$) in MeOH:

549 (235), 460 (274), 389 (456) (Spektrum siehe S.263)

5.8.34 Darstellung von $[\text{Co}(\text{NO})(\text{en})(\text{fpin})]$, 9c, mit der H_2O -Ausfällmethode



Reaktionsschema 5-32: Darstellung von 9c.

Reagenzien: Cobalt(II)-nitrat-Hexahydrat, TEA, H_2fpin , en, Methanol, Wasser

Durchführung: Zu methanolischer Cobalt(II)-nitrat-Hexahydrat-Stammlösung (2 mL, 0.2 mmol, 0.1 M) wurde unter Rühren die äquivalente Menge an methanolischer $(\text{HTEA})_2(\text{fpin})$ -Stammlösung (1 mL, 0.2 mmol, 0.2 M, 1 Äq.) gegeben. Anschließend wurde die methanolischen en-Stammlösung (1 mL, 0.2 mmol, 0.2 M, 1 Äq.) zugegeben. An der HV-NO-Anlage (siehe 5.1.4) wurde danach im Atmosphärentausch-Verfahren NO appliziert und der Ansatz für 10 Min unter NO-Atmosphäre gerührt.

Bulk-Variante: Sodann wurde die NO-Atmosphäre gegen Argon rückgetauscht. Bei beständigem, kräftigem Rühren wurde nun unter Argon-Gegenstrom so viel Wasser zugetropft, bis sich deutlich Niederschlag bildete (ca. 8 mL) und nochmal dieselbe Menge zur vollständigen Fällung nachgegeben. Der entstandene Feststoff wurde mit dem Büchnertrichter vom Überstand abgetrennt und vorsichtig an Luft getrocknet.

Für die Kristallisation: Sodann wurde die NO-Atmosphäre gegen Argon rückgetauscht und im Folgenden die Lösung vorsichtig unter Vakuum eingeengt, bis sich erste Feststoffpartikel gebildet hatten. Der eingeengte Ansatz wurde über Nacht im Kühlschrank gelagert.

Mit dem DMSO/SDG-Kristallisierungsverfahren (siehe 5.4.5) konnten im Zeitraum weniger Tage Einkristalle in guter Qualität gezogen werden.

Summenformel: $\text{CoC}_8\text{H}_8\text{F}_{12}\text{N}_3\text{O}_3$ (481.08 g mol⁻¹, 9c).

Ausbeute: 0.071 g (*Bulk*, 0.146 mmol, 73.8%)

EA: Berechnet /% (Gefunden /%) C 19.97 (20.27), H 1.68 (1.47), N 8.73 (8.65)

Festkörper-IR-Spektroskopie $\tilde{\nu}(\text{NO})/\text{cm}^{-1}$: 1676 (Spektrum siehe S.269)

Lösungs-UV-Vis-Spektroskopie λ/nm ($\varepsilon / \text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$) in MeOH:

896, 778, 742, 540, 518, 443, 351 (Spektrum siehe S.263)

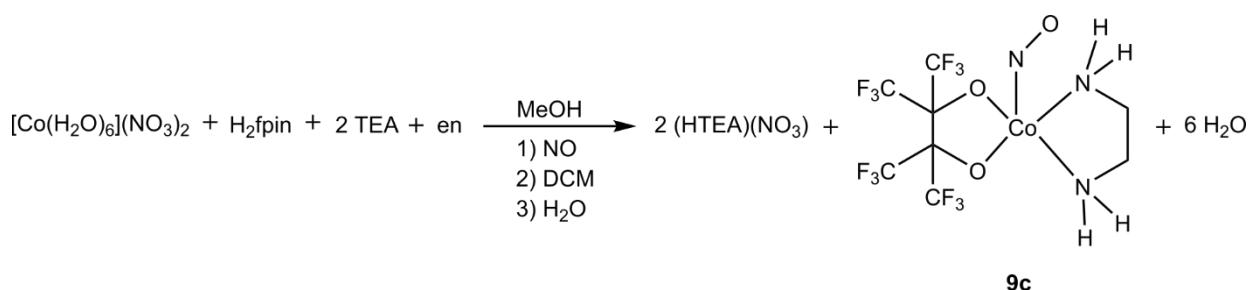
Festkörper-UV-Vis-Spektroskopie λ/nm ($K \text{S}^{-1} / (1 - R_{\infty})^2 2R_{\infty}^{-1} \cdot 10^{-3}$):

560, 410, 370, 311, 248 (Spektrum siehe S.267)

Röntgenbeugung am Einkristall: Strukturbeschreibung siehe S.271, Zellplot siehe S.369, kristallographische Tabelle siehe S.379

Röntgenbeugung am Pulver: Beugungsdiagramm siehe S.275

5.8.35 Darstellung von $[\text{Co}(\text{en})(\text{fpin})(\text{NO})]$, 9c, mit der DCM-Methode



Reaktionsschema 5-33: Darstellung von 9c mit der DCM-Methode.

Reagenzien: Cobalt(II)-nitrat-Hexahydrat, TEA, H_2fpin , Ethylendiamin (en), Methanol, Dichlormethan, Wasser

Durchführung: Zu methanolischer Cobalt(II)-nitrat-Hexahydrat-Stammlösung (1 mL, 0.1 mmol, 0.1 M) wurde unter Rühren die gleiche Menge an methanolischer $(\text{HNEt}_3)_2(\text{fpin})$ -Stammlösung (1 mL, 0.1 mmol, 0.1 M, 1 Äq.) gegeben. Anschließend wurde die methanolische en-Stammlösung (1 mL, 0.1 mmol, 0.1 M, 1 Äq.) zugegeben. Nun wurde an der HV-NO-Anlage NO-Gas nach dem Atmosphärentausch-Verfahren appliziert.

Bulk-Variante: Nach 10 Min wurde die NO-Atmosphäre gegen Argon rückgetauscht und die Reaktionslösung unter Argon-Gegenstrom in einen sekurierten Scheidetrichter überführt. Anschließend wurde die Reaktionslösung mit 10 mL entgastem DCM unterschichtet, dann wurden 10 mL entgasstes Wasser zugegeben und nach der Extraktion die organische Phase im Vakuum eingeengt.

Summenformel: $\text{CoC}_8\text{H}_8\text{F}_{12}\text{N}_3\text{O}_3$ (481.08 g mol⁻¹, 9c).

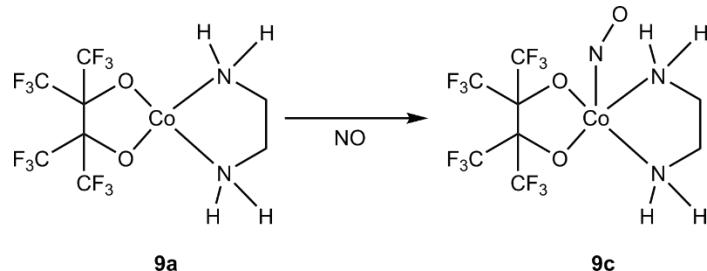
Ausbeute: 5 mg (0.010 mmol, 10%)

EA: Berechnet /% (Gefunden /%) C 19.97 (20.53), H 1.68 (2.28), N 8.73 (8.67)

Korrektur mit: $0.95 \text{ MeOH} \cdot 0.25 \text{ NO}_2$

IR-Spektroskopie $\tilde{\nu}(\text{NO})/\text{cm}^{-1}$: 1676

5.8.36 Darstellung von $[\text{Co}(\text{NO})(\text{en})(\text{fpin})]$, 9c, durch NO-Applikation auf den Feststoff 9a



Reaktionsschema 5-34: Darstellung von 9c über die Applikation von NO-Gas auf den Feststoff 9a.

Reagenzien: 9a, NO-Gas

Durchführung: Zu einer für die Folgeanalytik ausreichenden Menge an 9a wurde an der HV-NO-Anlage über das Atmosphärentausch-Verfahren NO-Gas appliziert und die Reaktionsmischung über Nacht unter NO-Druck stehen gelassen.

Der zunächst nur oberflächlich grau gefärbte Feststoff zeigt sich am nächsten Tag als homogenes rotschwarzes Pulver.

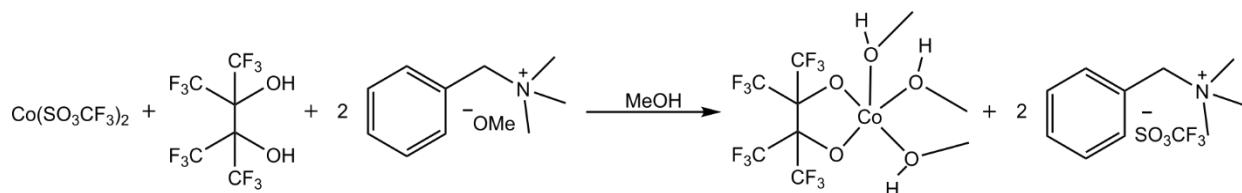
Summenformel: $\text{CoC}_8\text{H}_8\text{F}_{12}\text{N}_3\text{O}_3$ (481.08 g mol⁻¹, 9c).

EA: Berechnet /% (Gefunden /%) C 19.97(19.51), H 1.68 (2.00), N 8.73 (8.97)

Korrektur mit: 0.2 H₂O

IR-Spektroskopie $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$: 1680, 1602 (Spektrum siehe S.269)

5.8.37 Darstellung der $[\text{Co}(\text{MeOH})_3(\text{fpin})]$ -Spezies, 11b



Reaktionsschema 5-35: Darstellung der Tris(methanol)perfluoropinakolato-Spezies mit verschiedenen zweiwertigen Metallkationen. Synthese nach Monsch.

Reagenzien: Cobalt(II)-triflat, Benzyltrimethylammoniummethoxid, H₂fpin, Methanol

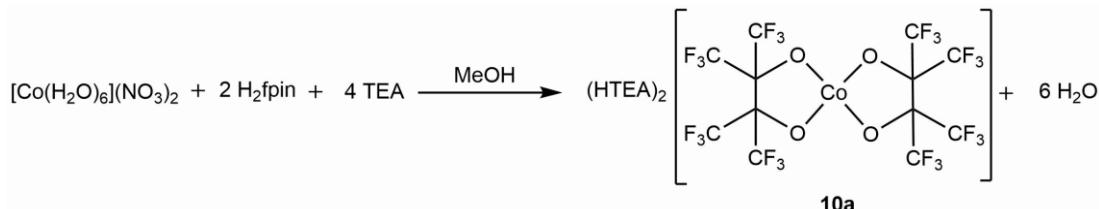
Experimenteller Teil

Durchführung: Zu methanolischer M(II)-trifluormethansulfonat-Stammlösung (2 mL, 0.2 mmol, 0.1 M) wurde unter Rühren die gleiche Menge an methanolischer ($BnNMe_3)_2(fpin)$ -Stammlösung (2 mL, 0.2 mmol, 0.1 M, 1 Äq.) gegeben. Anschließend wurde die Lösung im Vakuum vorsichtig eingengt, bis sich erste Kristalle bildeten und die Lösung dann über Nacht im Kühlschrank gelagert. Am nächsten Tag wurde der Feststoff mit der Schlenkfritte vom Überstand abgetrennt und im leichten Argonstrom getrocknet.

Mit dem DMSO/SDG-Kristallisationsverfahren (siehe 5.4.5) können im Zeitraum weniger Stunden Einkristalle in guter Qualität gezogen werden.

Summenformeln: $CoC_9H_{12}F_{12}O_5$ (487.105 g mol⁻¹, 11b), Ausbeute: wenige Kristalle

5.8.38 Darstellung von $(HNEt_3)_2[Co(fpin)_2]$, 10a'



Reagenzien: Cobalt(II)-nitrat-Hexahydrat, TEA, H_2fpin , Methanol

Durchführung: Zur methanolischen Cobalt(II)-nitrat-Hexahydrat-Stammlösung (2 mL, 0.2 mmol, 0.1 M) wurde unter Rühren die doppelte Menge an methanolischer $(HTEA)_2(fpin)$ -Stammlösung (4 mL, 0.4 mmol, 0.1 M, 2 Äq.) gegeben. Es fällt ein rosafarbener Feststoff aus, der mit der Schlenk-fritte vom fast farblosen Überstand abgetrennt und vorsichtig im Vakuum getrocknet werden kann

Summenformel: $CoC_{24}H_{32}F_{24}N_2O_4$ (927.42 g mol⁻¹, 10a').

Ausbeute: 0.025 g (0.027 mmol, 89,9 %)

EA: (Berechnet /%) Gefunden /% C (31.08) 30.81, H (3.48) 3.56, N (3.02) 3.05

IR-Spektroskopie $\tilde{\nu}(NO)/\text{cm}^{-1}$: Spektrum siehe Ergebnisteil

Lösungs-UV-Vis-Spektroskopie λ/nm ($\varepsilon /(\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1})$) in MeOH:

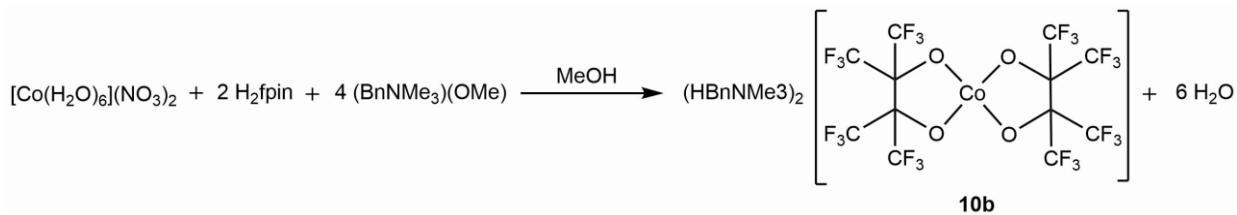
896, 778, 742, 540, 518, 443, 351

Festkörper-UV-Vis-Spektroskopie λ/nm ($K S^{-1} / (1 - R_\infty)^2 2 R_\infty^{-1}) \cdot 10^{-3}$:

1940, 1830, 1720, 1680, 1470, 1364, 1162, 1089, 830, 756, 720, 536, 503, 410, 386, 333, 245

Röntgenbeugung: Struktur wegen Fehlordnung nicht lösbar; Kommentar siehe Ergebnisteil

5.8.39 Darstellung von $(BnNMe_3)_2[Co(fpin)_2]$, 10a



Reagenzien: Cobalt(II)-nitrat-Hexahydrat, $(BnNMe_3)(OMe)$ -Lsg (40%ig in MeOH), H_2fpin , Methanol, Wasser

Durchführung: Zur methanolischen Cobalt(II)-nitrat-Hexahydrat-Stammlösung (1 mL, 0.1 mmol, 0.1 M) wurde unter Rühren die äquivalente Menge an methanolischer $(BnNMe_3)_2(fpin)$ -Stammlösung (2 mL, 0.1 mmol, 0.1 M, 2 Äq.) gegeben.

Bulk-Variante: Bei beständigem, kräftigem Rühren wurde nun unter Argon-Gegenstrom so viel Wasser zugetropft, bis sich deutlich Niederschlag bildete (ca. 5 mL) und nochmal dieselbe Menge zur vollständigen Fällung nachgegeben. Der entstandene Feststoff wurde mit dem Büchnertrichter vom Überstand abgetrennt und vorsichtig im Vakuum getrocknet.

Für die Kristallisation:

Mit dem DMSO-SDG-Kristallisierungsverfahren (siehe 5.4.5) konnten über Nacht Einkristalle in guter Qualität gezogen werden.

Auch durch vorsichtiges Einengen der Reaktionslösung im Vakuum konnten Kristalle der Verbindung erhalten werden.

Summenformel: $C_{32}H_{32}CoF_{24}N_2O_4$ (1023.51 g mol⁻¹, 10a).

Ausbeute: 0.054 g (*Bulk*, 0.053 mmol, 53 %)

EA: (Berechnet /%) Gefunden /% C (37.55) 37.47, H (3.15) 3.30, N (2.74) 2.81

IR-Spektroskopie $\tilde{\nu}(NO)/\text{cm}^{-1}$: Spektrum siehe Ergebnisteil

Lösungs-UV-Vis-Spektroskopie λ/nm ($\epsilon/\text{L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) in MeCN:

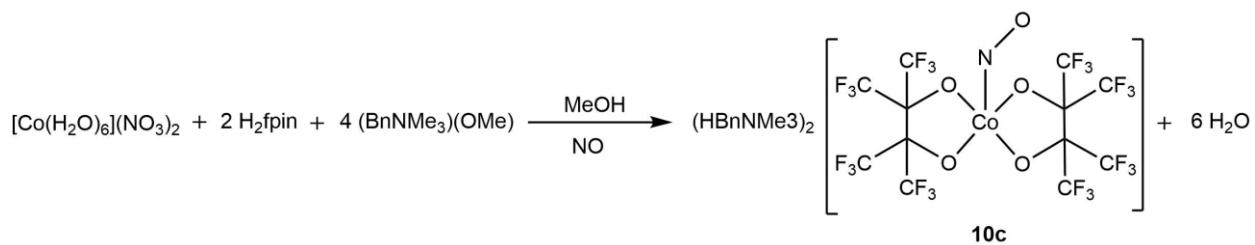
670 (3.5), 585 (18.5), 520 (21.5), 450 (8.5), 300 (66.5)

Festkörper-UV-Vis-Spektroskopie (Bulk) λ/nm ($K S^{-1}/(1-R_\infty)^2 2R_\infty^{-1}) \cdot 10^{-3}$:

1671, 1491, 1387, 1170, 1100, 571, 427, 319, 250

Röntgenbeugung: siehe Ergebnisteil und kristallographischer Anhang

5.8.40 Darstellung von $(BnNMe_3)_2[Co(fpin)_2(NO)]$, 10c



Reagenzien: Cobalt(II)-nitrat-Hexahydrat, ($BnNMe_3$)(OMe), H₂fpin, Methanol, Wasser

Durchführung: Zur methanolischen Cobalt(II)-nitrat-Hexahydrat-Stammlösung (2 mL, 0.2 mmol, 0.1 M) wurde unter Rühren die gleiche Menge an methanolischer $(HBnNMe_3)_2(fpin)$ -Stammlösung (2 mL, 0.2 mmol, 0.1 M, 1 Äq.) gegeben. An der HV-NO-Anlage (siehe 5.1.4) wurde danach im Atmosphärentausch-Verfahren NO appliziert und der Ansatz für 10 Min unter NO-Atmosphäre geführt.

Bulk-Variante: Sodann wurde die NO-Atmosphäre gegen Argon rückgetauscht. Bei beständigem, kräftigem Rühren wurde nun unter Argon-Gegenstrom so viel Wasser zugetropft, bis sich deutlich Niederschlag bildete (ca. 8 mL) und nochmal dieselbe Menge zur vollständigen Fällung nachgegeben. Der entstandene Feststoff wurde mit dem Büchnertrichter vom Überstand abgetrennt und vorsichtig im Vakuum getrocknet.

Für die Kristallisation: Nur mithilfe des DMSO-SDG-Kristallisierungsverfahrens (siehe 5.4.5) konnten innerhalb von Stunden Kristalle geeigneter Qualität erhalten werden. Diese lösten sich im Laufe einer länger als 5 Stunden dauernden Kristallisationszeit wieder auf.

Summenformel: C₃₂H₃₂CoF₂₄N₃O₅ (1053.52 g mol⁻¹, 10c).

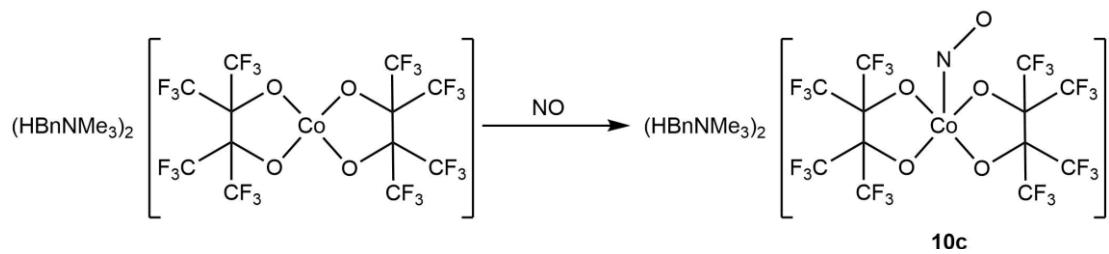
Ausbeute: wenige Kristalle

IR-Spektroskopie $\tilde{\nu}(NO)/\text{cm}^{-1}$: 1638

Lösungs-UV-Vis-Spektroskopie λ_{max} /nm in MeCN: 392

Röntgenbeugung: siehe Ergebnisteil und kristallographischer Anhang

5.8.41 Darstellung von $(\text{BnNMe}_3)_2[\text{Co}(\text{fpin})_2(\text{NO})]$, 10c, über NO-Applikation auf den Feststoff 10a



Reagenzien: Feststoff 10a, NO-Gas

Durchführung: Zu einer für die Folgeanalytik ausreichenden Menge an 10a wurde an der HV-NO-Anlage über das Atmosphärentausch-Verfahren NO-Gas appliziert und die Reaktionsmischung über Nacht unter NO-Druck stehen gelassen.

Der zunächst nur oberflächlich grau gefärbte Feststoff zeigt sich am nächsten Tag als homogenes schwarzgrünbeiges Pulver.

Wird 10a' als Edukt verwendet, so färbt sich der Feststoff zwar nach und nach grauschwarz, jedoch bewirkt ein Öffnen des Gefäßes die Rückfärbung zur Ausgangsfarbe.

Summenformel: $\text{C}_{32}\text{H}_{32}\text{CoF}_{24}\text{N}_3\text{O}_5$ ($1053.52 \text{ g mol}^{-1}$, 10c).

Ausbeute: nicht sinnvoll bestimmbar wegen Instabilität

EA: (Berechnet /%) Gefunden /% C (36.48) 35.43, H (3.08) 3.05, N (3.99) 4.61

IR-Spektroskopie $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$: 1638

Festkörper-UV-Vis-Spektroskopie λ/nm ($K \text{S}^{-1} / (1 - R_\infty)^2 2R_\infty^{-1}) \cdot 10^{-3}$):

1897, 1837, 1765, 1635, 1580, 1430, 1249, 1115, 1044, 980, 930, 840, 578, 473, 382, 334, 256

5.9 Computerchemische Methoden

Für die Berechnungen mittels DFT-Methoden wurde das computerchemische Rechenprogramm *Orca* in der Version 4.0.1 verwendet.^[117,118] Nach dem an ausgewählten Verbindungen ein Benchmarking durchgeführt wurde, wurde für Strukturoptimierungen und folgende numerische Frequenzanalysen das BP86-^[119,120] sowie das TPSSh-Funktional^[121] verwendet. Für die Berechnung der energetischen Abständen verschiedener Spinzustände eines Systems wurde vom TPSSh-Funktional Gebrauch gemacht, dass sich in der Vergangenheit als außerordentlich leistungsfähig für die Vorhersage korrekter Grundzustände und Energieunterschiede verschiedenster Spincrossover-3d-Übergangsmetallkomplexe herausgestellt hat.^[122] Für die Beschleunigung der Rechnungen wurden diese unter Zuhilfenahme der RI-Näherungsmethode durchgeführt. Als Basissatz wurde def2-TZVP zusammen mit dem zugehörigen Hilfsbasissatz def2/J für die RI-Näherung gewählt.^[123] Standardmäßig wurde die D3BJ-Dispersionskorrektur von Grimme hinzugezogen, um *van der Waals-Wechselwirkungen* in die Betrachtung mit einzubeziehen.^[124,125] Für die Simulation einer Lösungsmittelumgebung wurde das C-PCM-Modell verwendet, wobei hier die Dielektrizitätskonstante von Methanol zur Berechnung herangezogen wurde.^[126,127]

6. Anhang

6.1 Zellplots der kristallinen Verbindungen

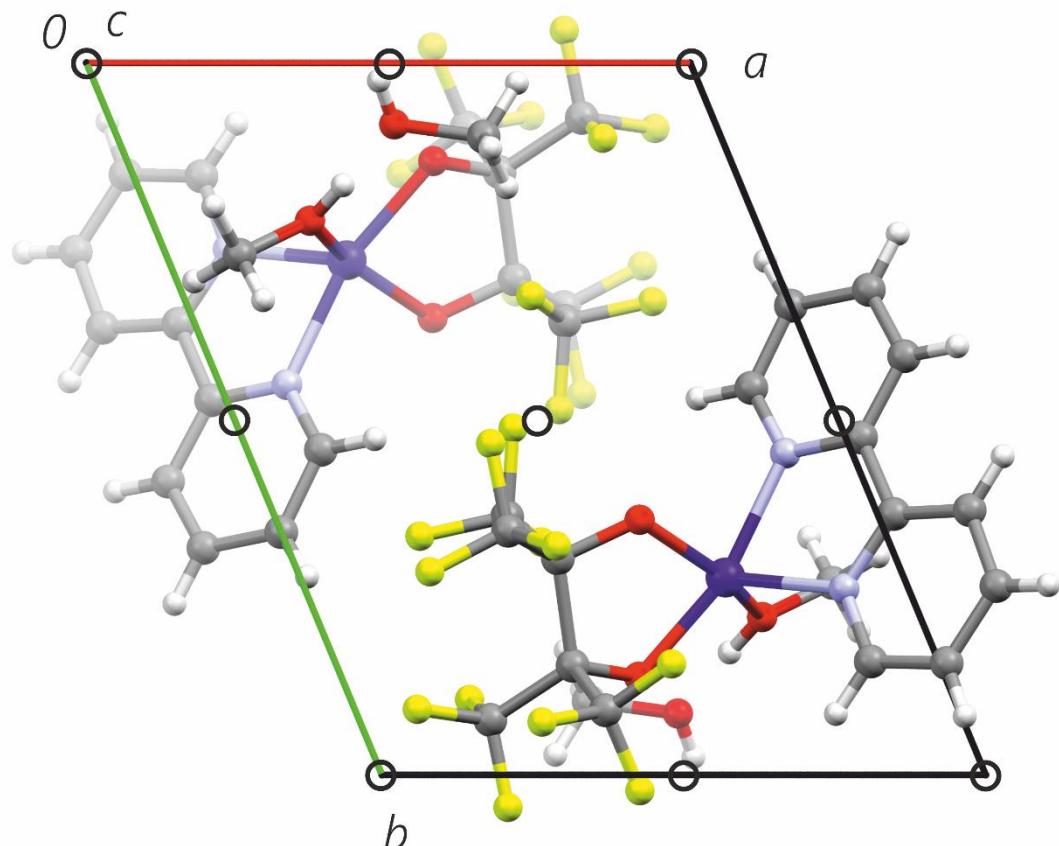


Abbildung 6—1: (v705) Zellplot der Verbindung 1b in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit Blickrichtung entlang [001]. Die Symbole für die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P\bar{1}$ sind der Darstellung überlagert eingezeichnet. Atome und Farbkodierung: Kohlenstoff (grau), Wasserstoff (weiß), Stickstoff (blau), Sauerstoff (rot), Fluor (grünlichgelb), Cobalt (violett).

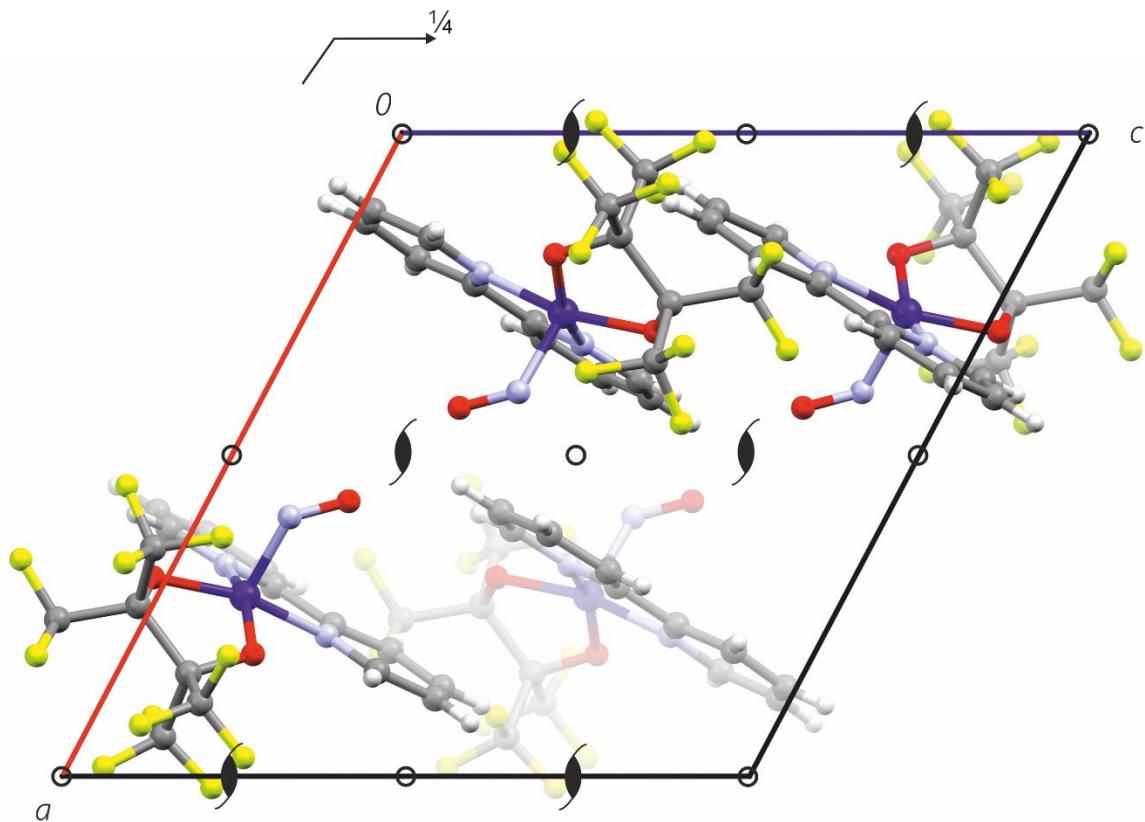


Abbildung 6—2: (vv045) Zellplot der Verbindung α -1c in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit Blickrichtung entlang [010]. Die Symbole für die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P2_1/c$ sind der Darstellung überlagert eingezeichnet. Atome und Farbkodierung: Kohlenstoff (grau), Wasserstoff (weiß), Stickstoff (blau), Sauerstoff (rot), Fluor (grün-gelb), Cobalt (violett).

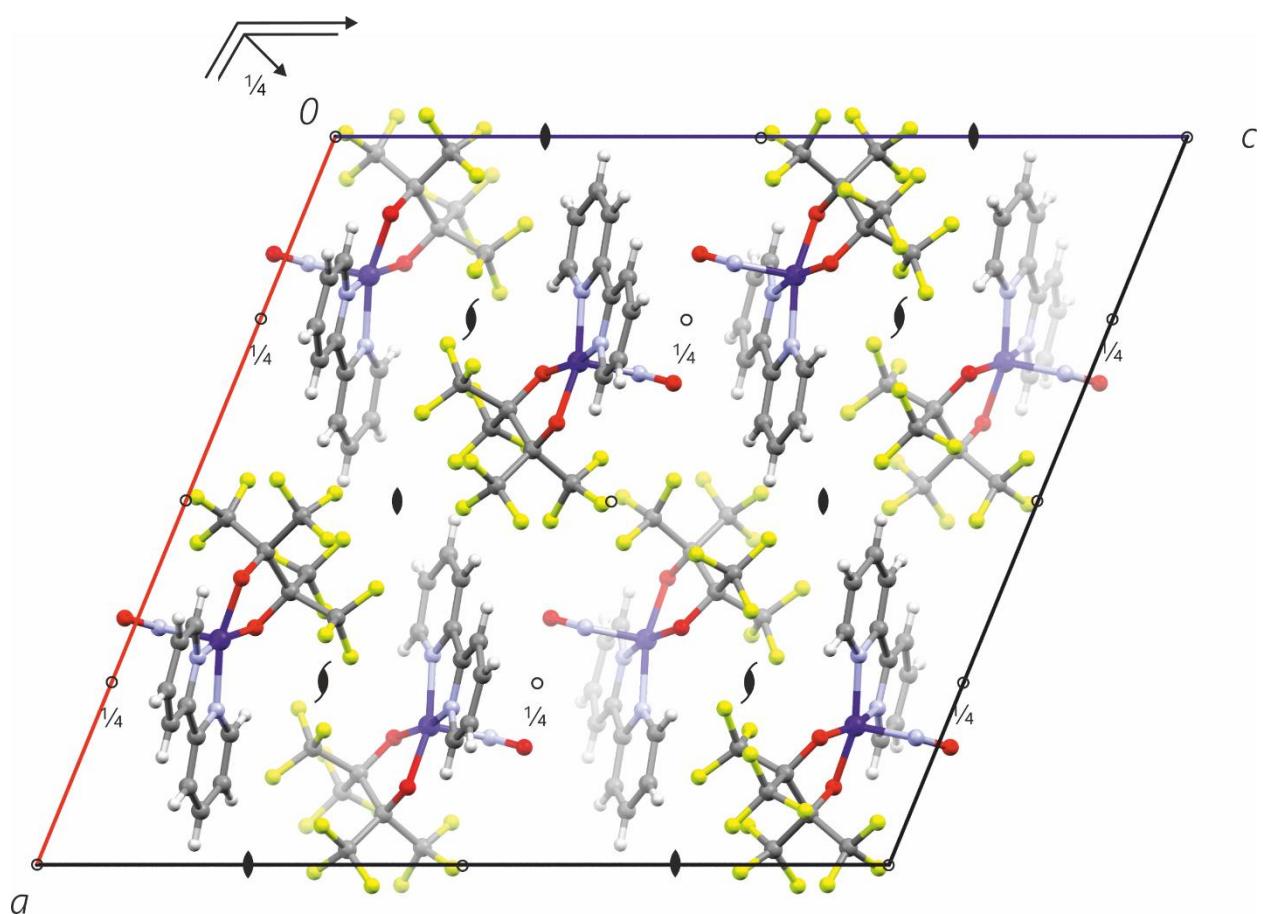


Abbildung 6—3: (vv298) Zellplot der Verbindung β -1c in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ mit Blickrichtung entlang $[010]$. Die Symbole für die Symmetrieelemente der Raumgruppe $C2/c$ sind der Darstellung überlagert eingezeichnet. Atome und Farbkodierung: Kohlenstoff (grau), Wasserstoff (weiß), Stickstoff (blau), Sauerstoff (rot), Fluor (grün) und Cobalt (violett).

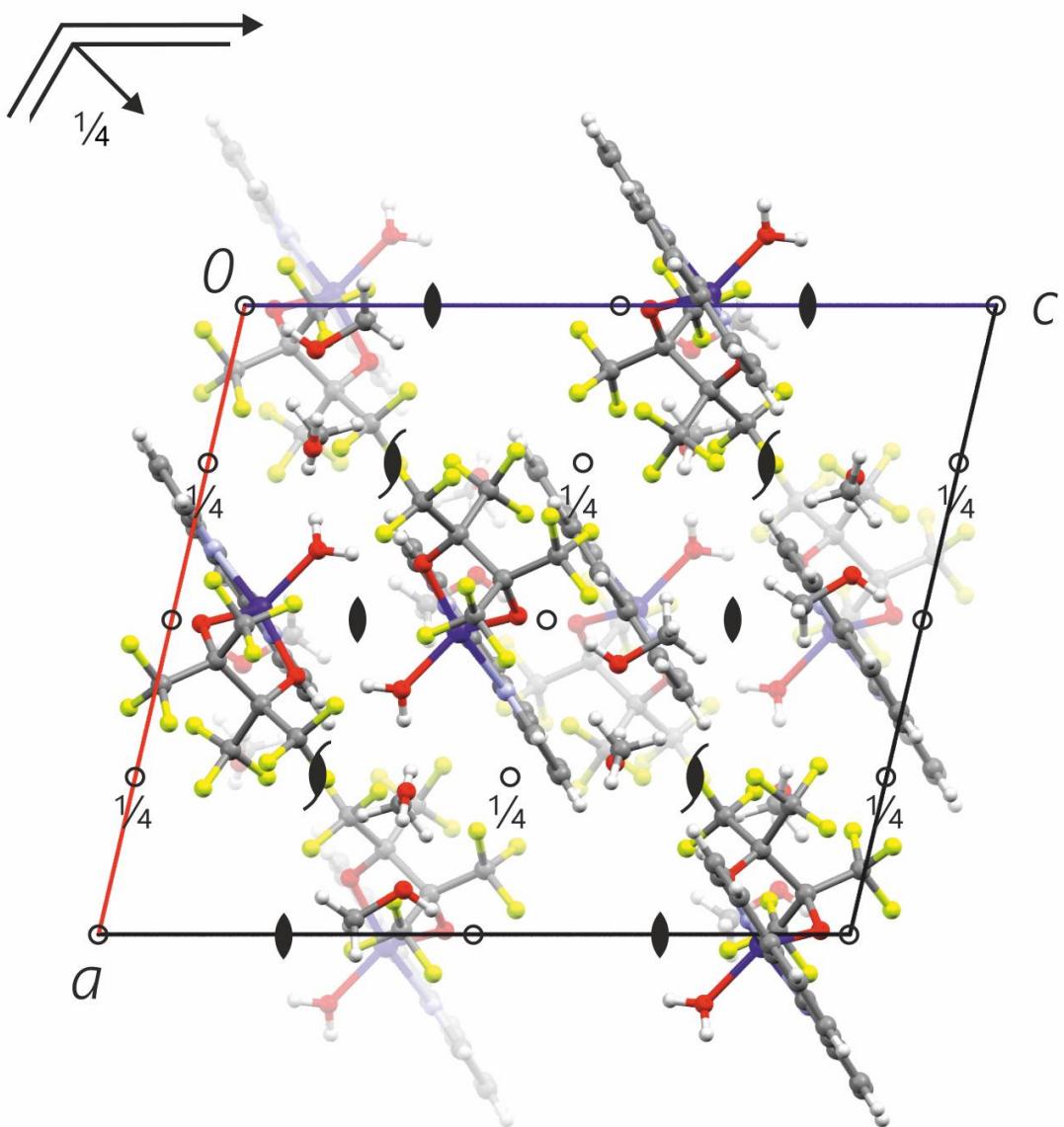


Abbildung 6—4: (vv200) Zellplot der Verbindung 2b in der monoklinen Raumgruppe C2/c mit Blickrichtung entlang [010]. Die Symbole für die Symmetrieelemente der Raumgruppe C2/c sind der Darstellung überlagert eingezeichnet. Atome und Farbkodierung: Kohlenstoff (grau), Wasserstoff (weiß), Stickstoff (blau), Sauerstoff (rot), Fluor (grün gelb), Cobalt (violett).

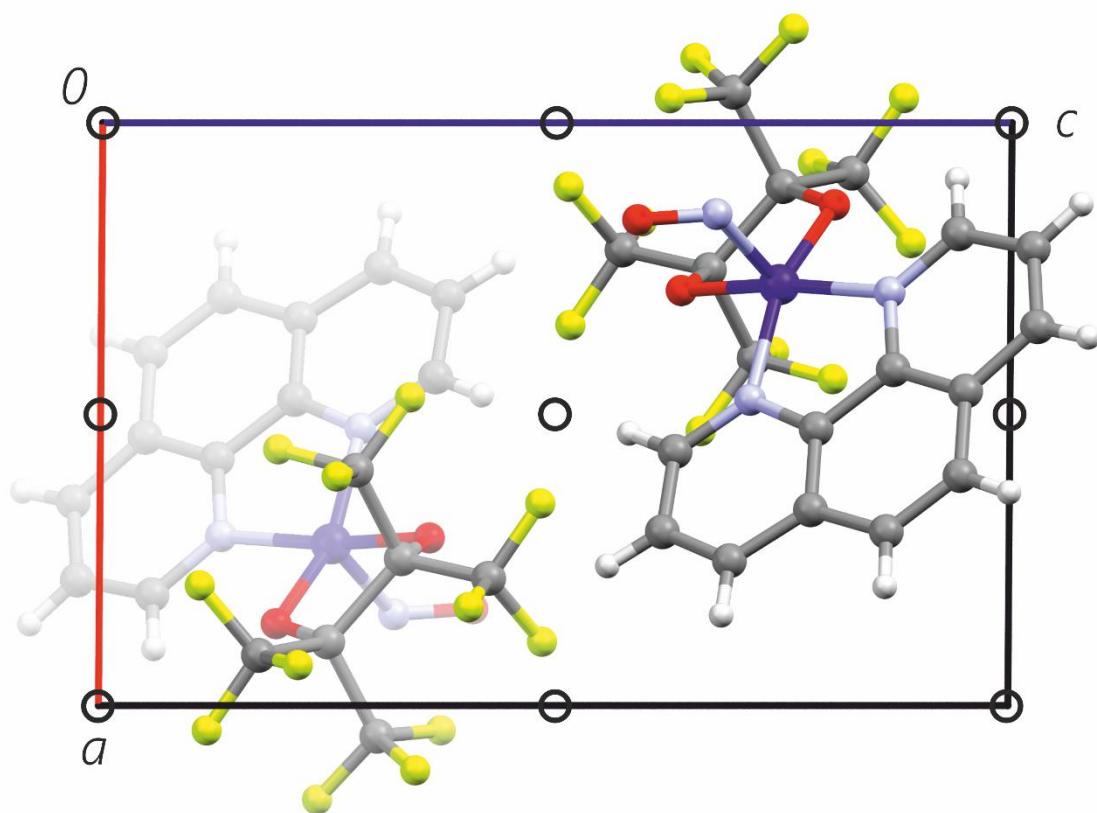


Abbildung 6—5: (vv361) Zellplot der Verbindung 2c in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit Blickrichtung entlang [010]. Die Symbole für die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P\bar{1}$ sind der Darstellung überlagert eingezeichnet. Atome und Farbkodierung: Kohlenstoff (grau), Wasserstoff (weiß), Stickstoff (blau), Sauerstoff (rot), Fluor (grün gelb), Cobalt (violett).

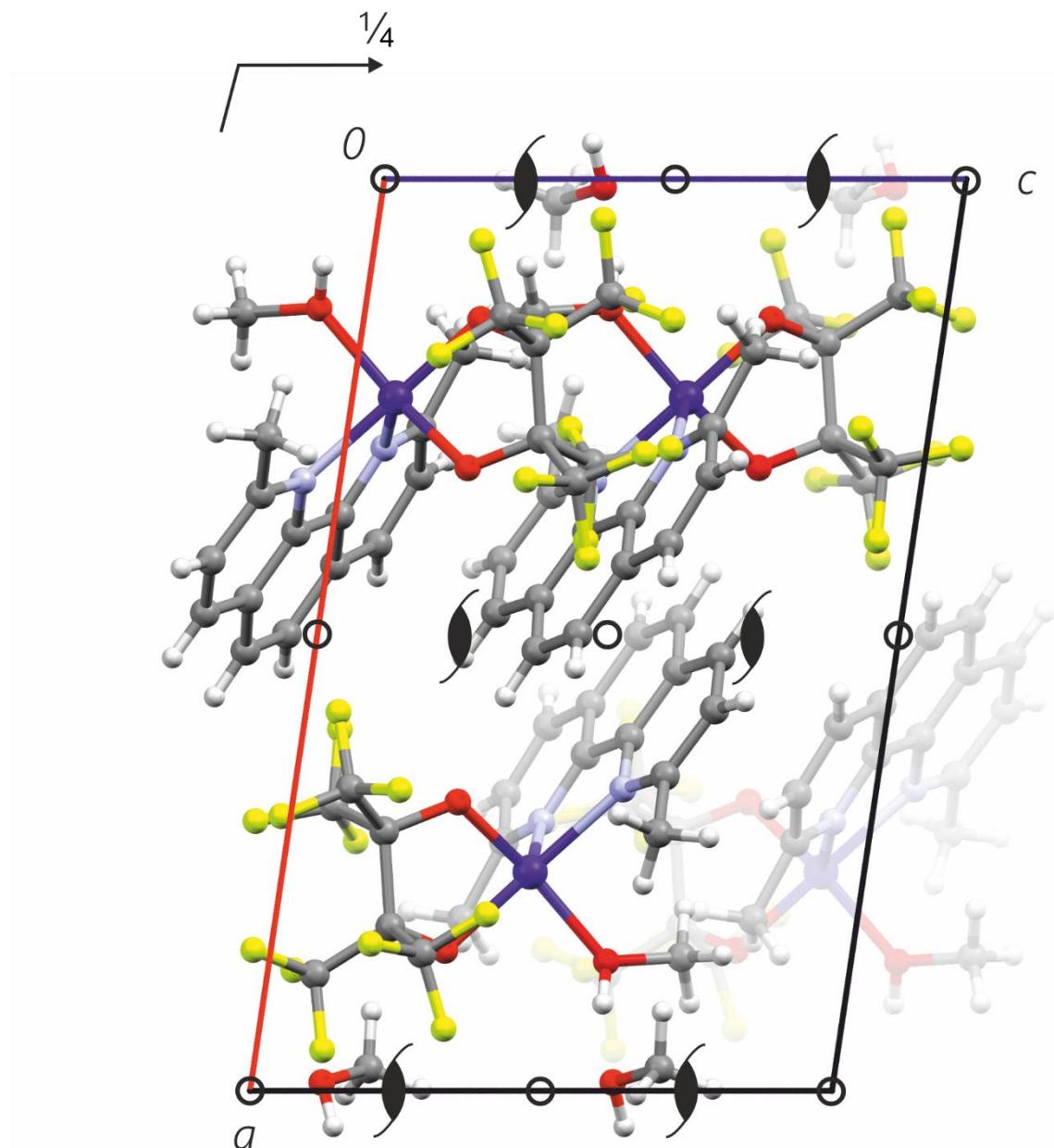


Abbildung 6—6: (wv181) Zellplot der Verbindung $3b \cdot \text{MeOH}$ in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit Blickrichtung entlang [010]. Die Symbole für die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P2_1/c$ sind der Darstellung überlagert eingezeichnet. Atome und Farbkodierung: Kohlenstoff (grau), Wasserstoff (weiß), Stickstoff (blau), Sauerstoff (rot), Fluor (grün-gelb), Cobalt (violett).

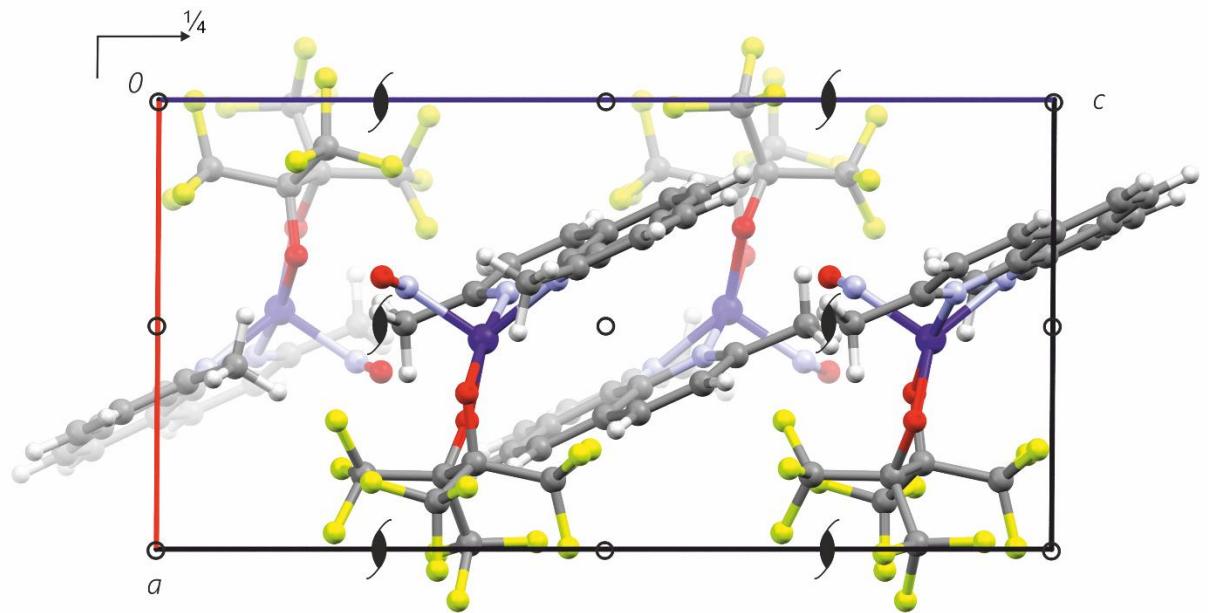


Abbildung 6—7: (wv435) Zellplot der Verbindung 3c in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit Blickrichtung entlang [010]. Die Symbole für die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P2_1/c$ sind der Darstellung überlagert eingezeichnet. Atome und Farbkodierung: Kohlenstoff (grau), Wasserstoff (weiß), Stickstoff (blau), Sauerstoff (rot), Fluor (grün-gelb), Cobalt (violett).

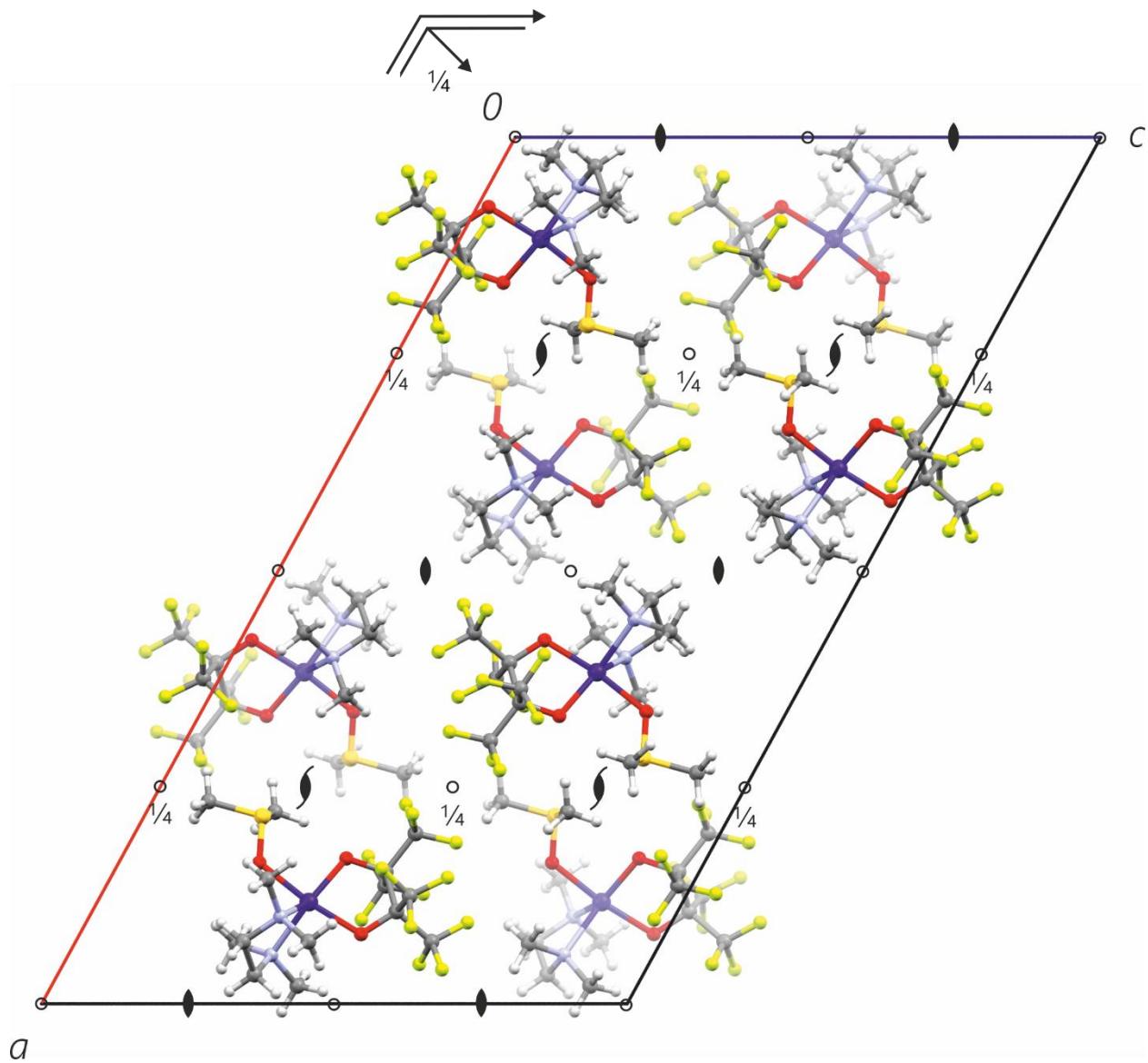


Abbildung 6—8: (vv172) Zellplot der Verbindung 4b in der monoklinen Raumgruppe C2/c mit Blickrichtung entlang [010]. Die Symbole für die Symmetrieelemente der Raumgruppe C2/c sind der Darstellung überlagert eingezeichnet. Atome und Farbkodierung: Kohlenstoff (grau), Wasserstoff (weiß), Stickstoff (blau), Sauerstoff (rot), Schwefel (gelb) Fluor (grün-gelb), Cobalt (violett).

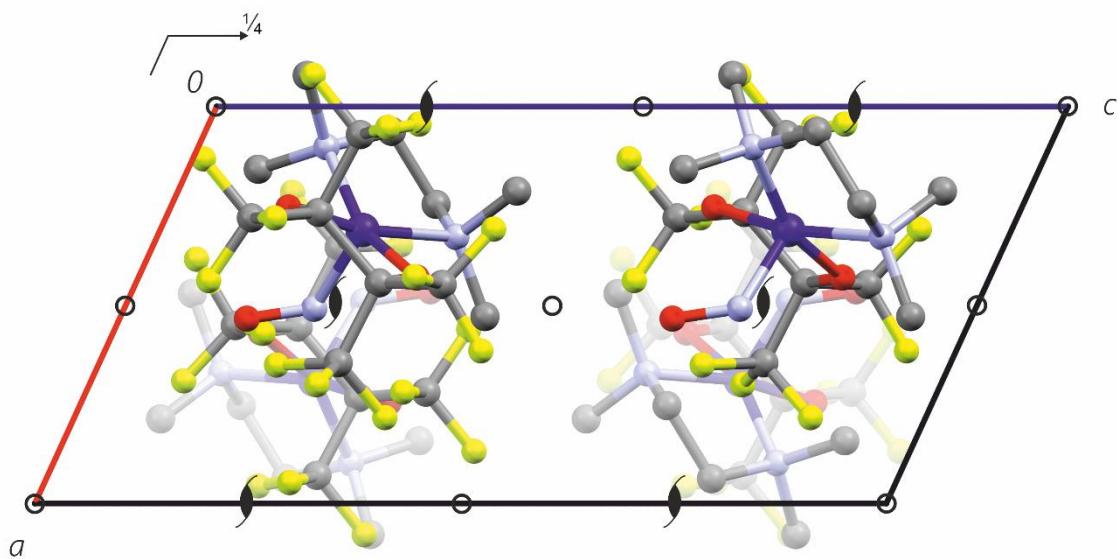


Abbildung 6—9: (vv376) Zellplot der Verbindung 4c in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit Blickrichtung entlang [010]. Die Symbole für die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P2_1/c$ sind der Darstellung überlagert eingezeichnet. Atome und Farbkodierung: Kohlenstoff (grau), Stickstoff (blau), Sauerstoff (rot), Fluor (grün-gelb), Cobalt (violett). Der Übersichtlichkeit Rechnung tragend wurden die Wasserstoffatome nicht abgebildet.

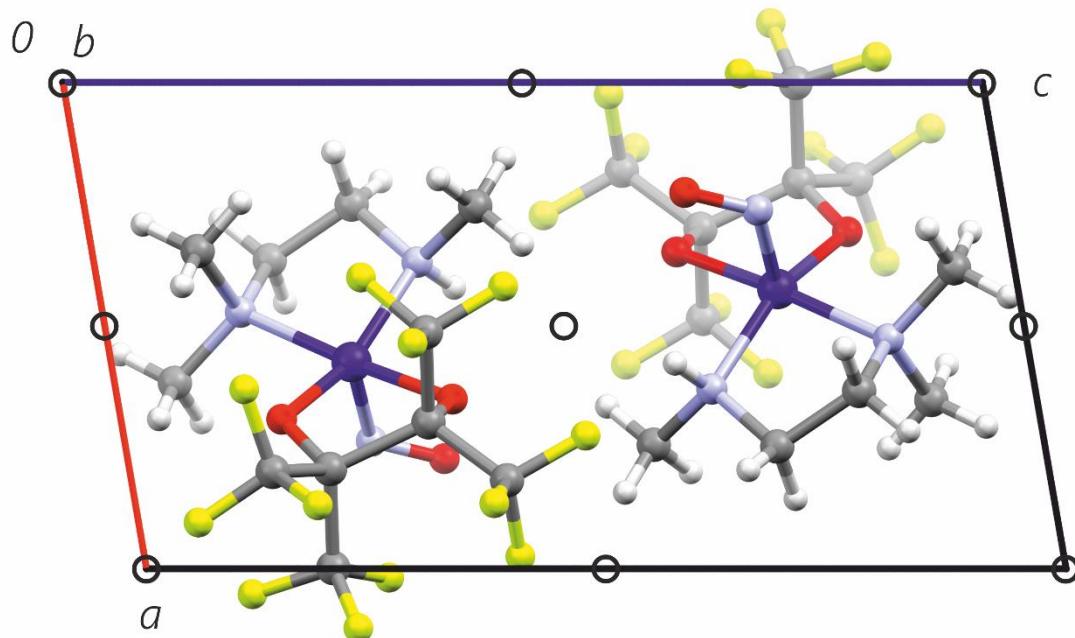


Abbildung 6—10: (vv080) Zellplot der Verbindung 5c in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit Blickrichtung entlang [010]. Die Symbole für die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P\bar{1}$ sind der Darstellung überlagert eingezeichnet. Atome und Farbkodierung: Kohlenstoff (grau), Wasserstoff (weiß), Stickstoff (blau), Sauerstoff (rot), Fluor (grün-gelb), Cobalt (violett).

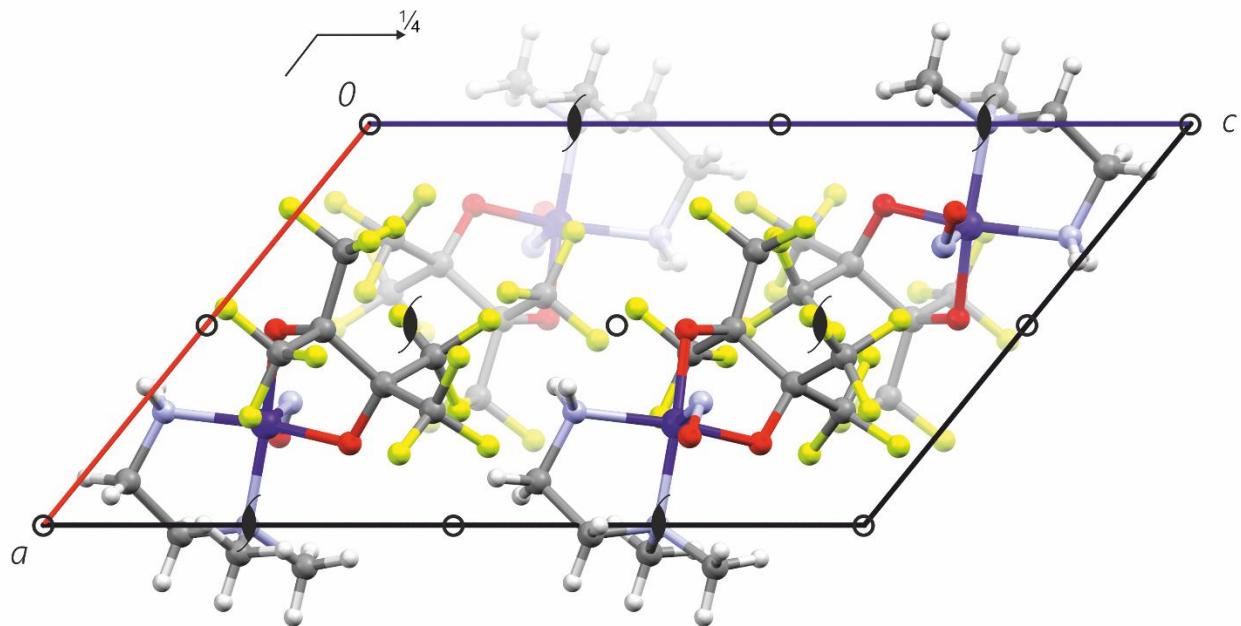


Abbildung 6—11: (wv737) Zellplot der Verbindung 6c in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit Blickrichtung entlang [010]. Die Symbole für die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P2_1/c$ sind der Darstellung überlagert eingezeichnet. Atome und Farbkodierung: Kohlenstoff (grau), Wasserstoff (weiß), Stickstoff (blau), Sauerstoff (rot), Fluor (grün) und Cobalt (violett).

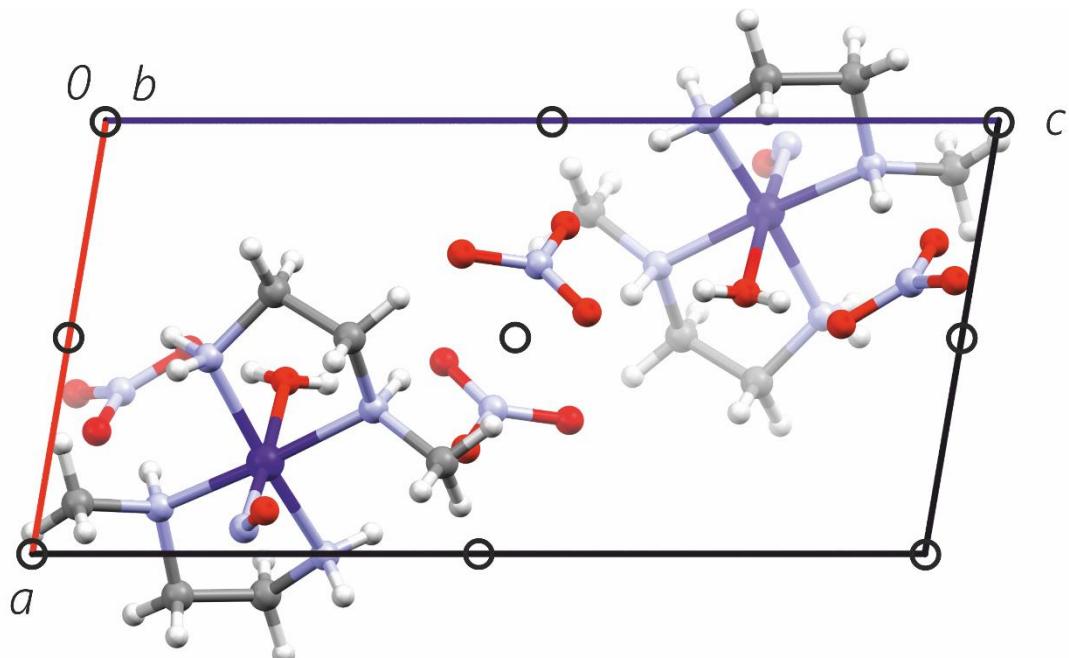


Abbildung 6—12: (wv092) Zellplot der Verbindung 8c' in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit Blickrichtung entlang [010]. Die Symbole für die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P\bar{1}$ sind der Darstellung überlagert eingezeichnet. Atome und Farbkodierung: Kohlenstoff (grau), Wasserstoff (weiß), Stickstoff (blau), Sauerstoff (rot), Cobalt (violett).

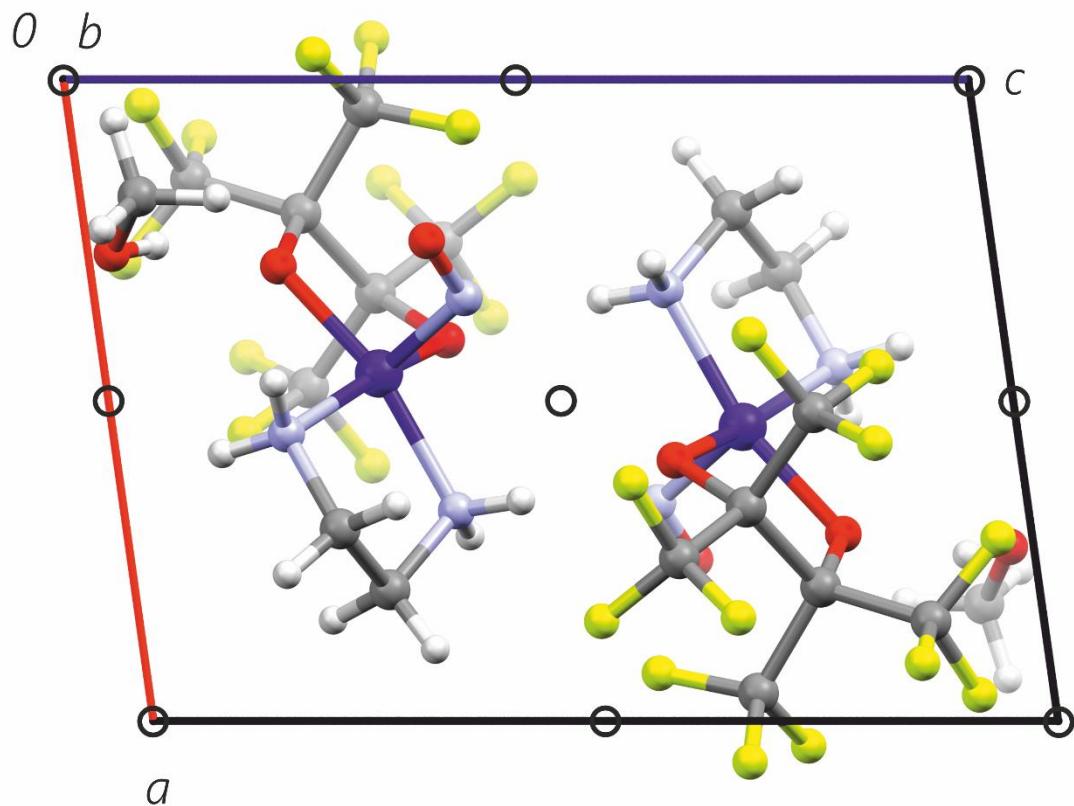


Abbildung 6—13: (v420) Zellplot der Verbindung $9c \cdot \text{MeOH}$ in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit Blickrichtung entlang [010]. Die Symbole für die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P\bar{1}$ sind der Darstellung überlagert eingezeichnet. Atome und Farbkodierung: Kohlenstoff (grau), Wasserstoff (weiß), Stickstoff (blau), Sauerstoff (rot), Fluor (grün-gelb), Cobalt (violett).

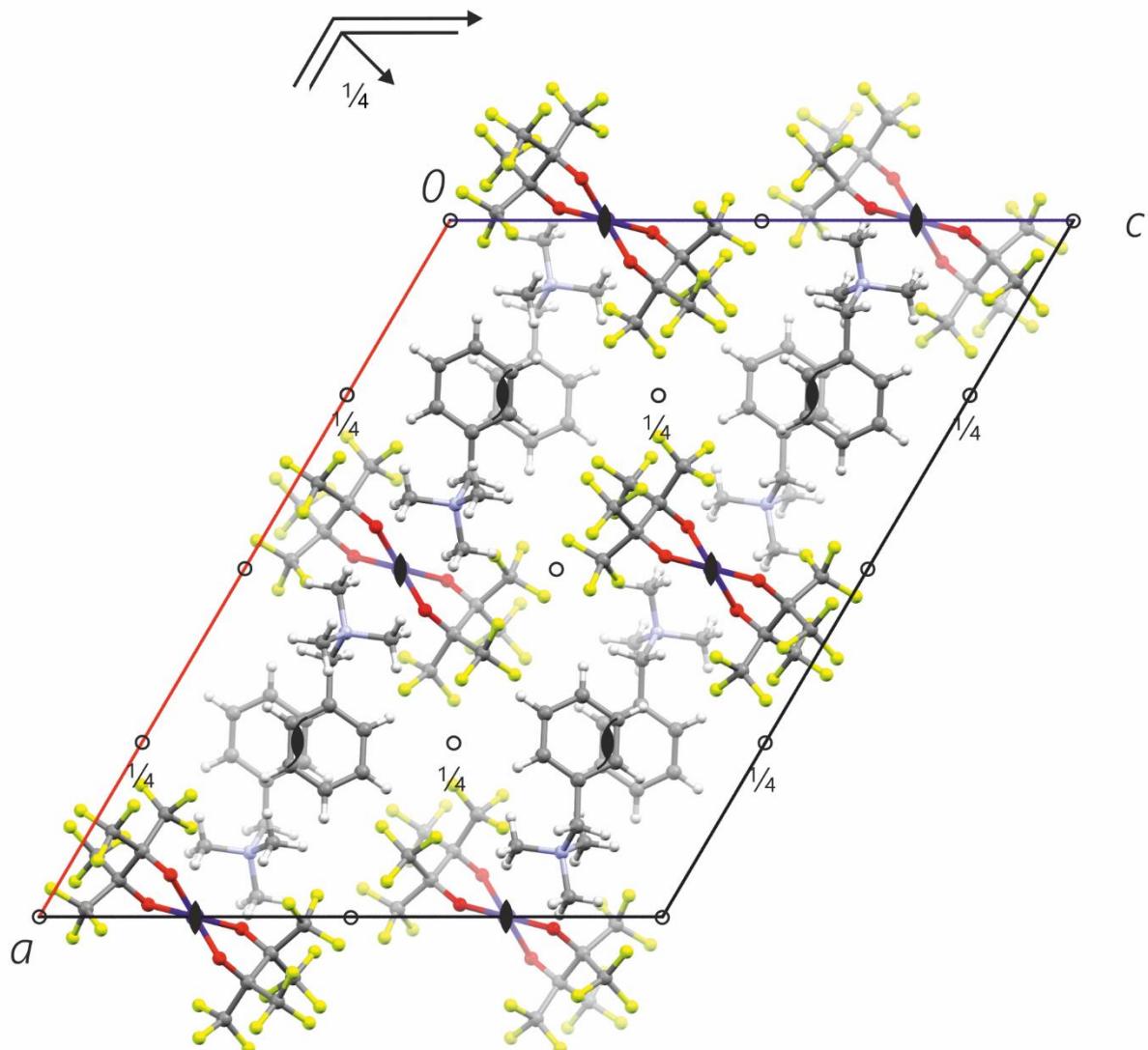


Abbildung 6—14: (uv701) Zellplot der Verbindung 10a in der monoklinen Raumgruppe C2/c mit Blickrichtung entlang [010]. Die Symbole für die Symmetrieelemente der Raumgruppe C2/c sind der Darstellung überlagert eingezeichnet. Atome und Farbkodierung: Kohlenstoff (grau), Wasserstoff (weiß), Stickstoff (blau), Sauerstoff (rot), Schwefel (gelb), Fluor (grün) und Cobalt (violett).

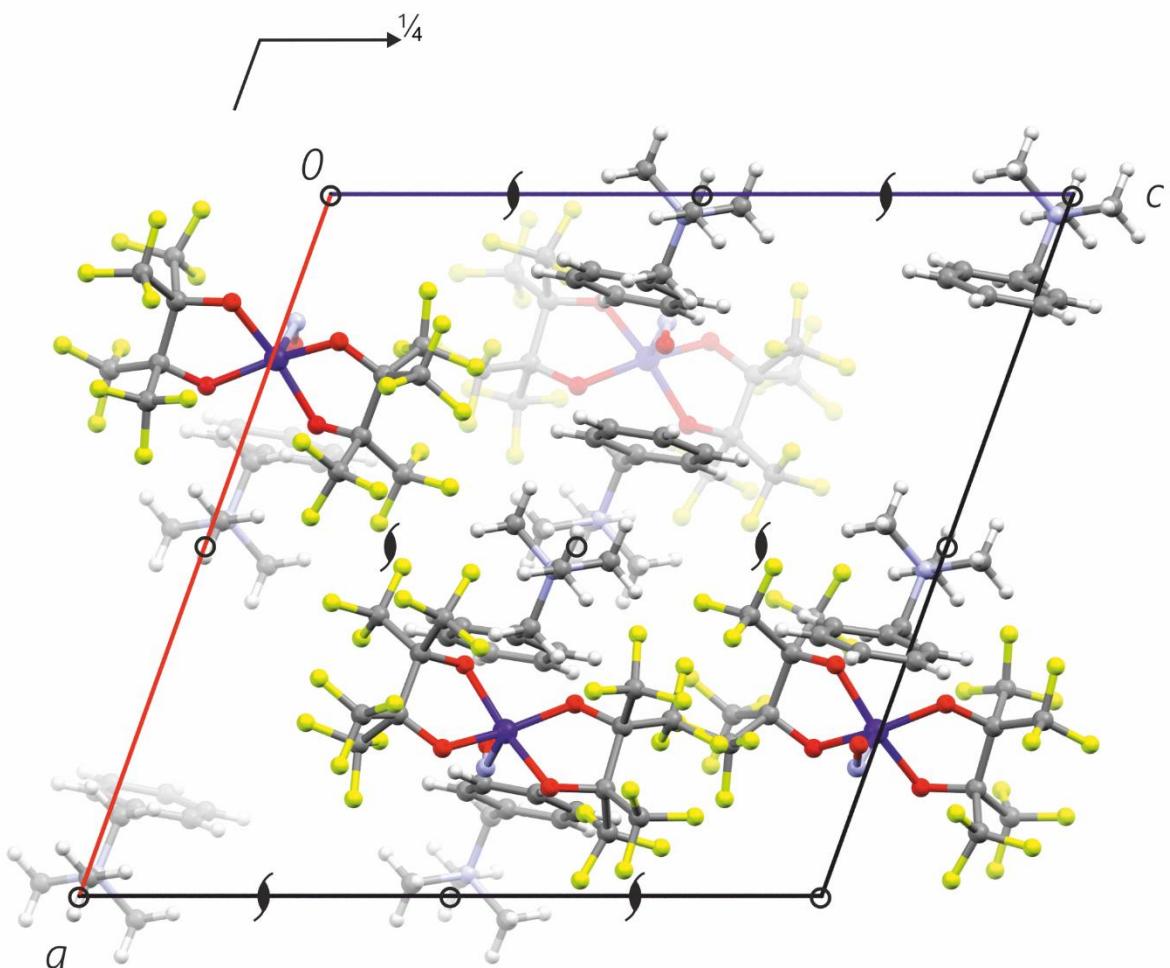


Abbildung 6—15: (vv673) Zellplot der Verbindung 10c in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit Blickrichtung entlang [010]. Die Symbole für die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P2_1/c$ sind der Darstellung überlagert eingezeichnet. Atome und Farbkodierung: Kohlenstoff (grau), Wasserstoff (weiß), Stickstoff (blau), Sauerstoff (rot), Fluor (grün-gelb), Cobalt (violett).

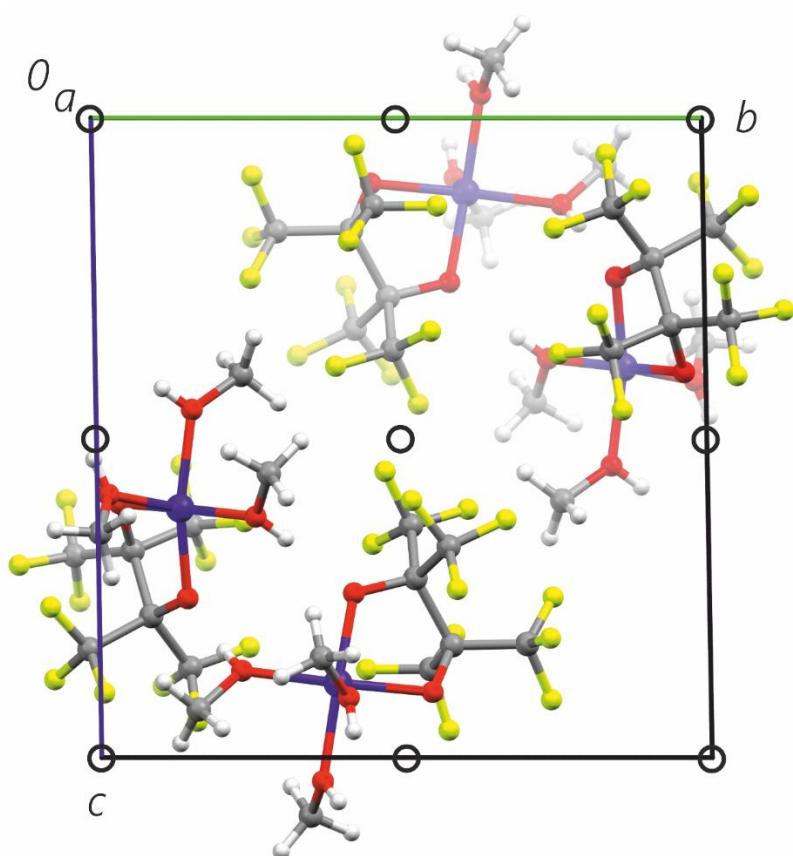


Abbildung 6—16: (vv055) Zellplot der Verbindung 11b in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit Blickrichtung entlang [100]. Die Symbole für die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P\bar{1}$ sind der Darstellung überlagert eingezeichnet. Atome und Farbkodierung: Kohlenstoff (grau), Wasserstoff (weiß), Stickstoff (blau), Sauerstoff (rot), Fluor (grün-gelb), Cobalt (violett).

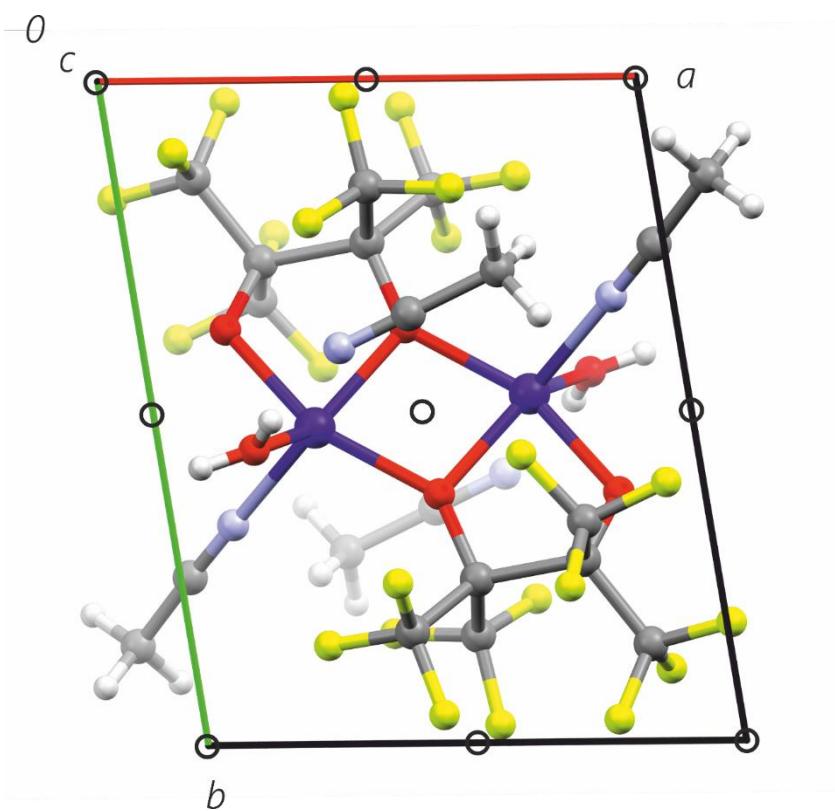


Abbildung 6—17: (vv769) Zellplot der Verbindung 12b-MeCN in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit Blickrichtung entlang [001]. Die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P\bar{1}$ sind der Darstellung überlagert eingezeichnet. Atome und Farbkodierung: Kohlenstoff (grau), Wasserstoff (weiß), Stickstoff (blau), Sauerstoff (rot), Fluor (grün-gelb), Cobalt (violett).

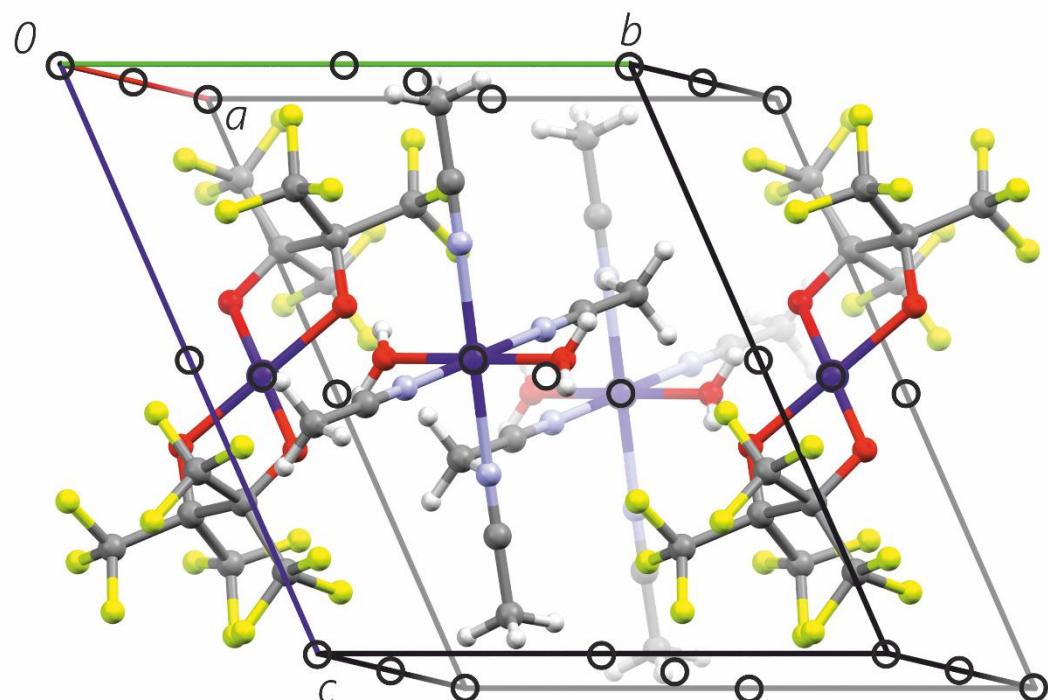


Abbildung 6—18: (vv763) Zellplot der Verbindung 13b in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit Blickrichtung senkrecht auf [011]. Die Symbole für die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P\bar{1}$ sind der Darstellung überlagert eingezeichnet. Atome und Farbkodierung: Kohlenstoff (grau), Wasserstoff (weiß), Stickstoff (blau), Sauerstoff (rot), Fluor (grün-gelb), Cobalt (violett).

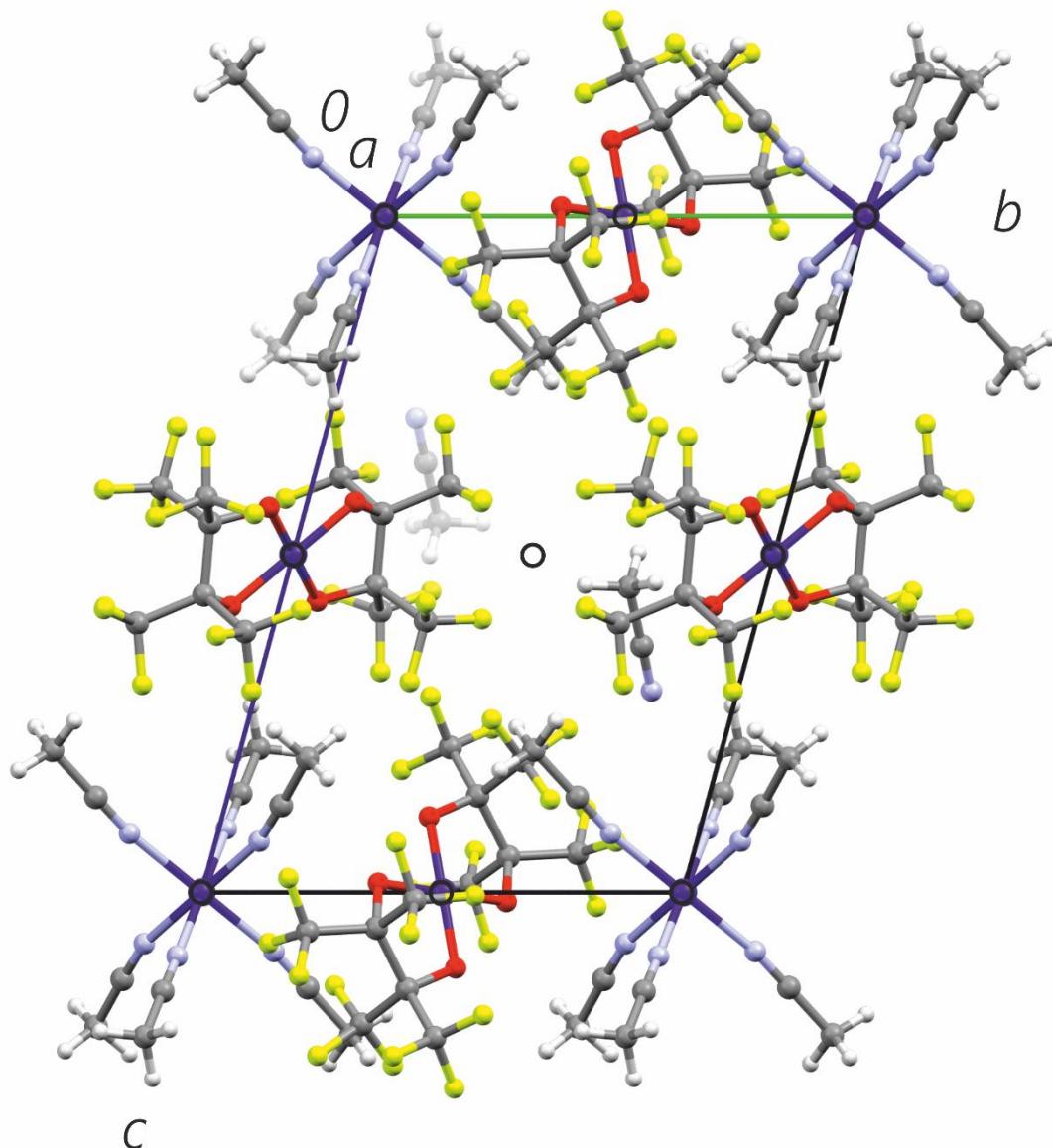


Abbildung 6—19: (v788) Zellplot der Verbindung 14b-MeCN in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit Blickrichtung entlang [100]. Die Symbole für die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P\bar{1}$ sind der Darstellung überlagert eingezeichnet. Atome und Farbkodierung: Kohlenstoff (grau), Wasserstoff (weiß), Stickstoff (blau), Sauerstoff (rot), Fluor (grün-gelb), Cobalt (violett).

6.2 Kristallographische Tabellen

Tabelle 6-1: Kristallographische Daten der Verbindungen $[\text{Co}(\text{bpy})(\text{MeOH})(\text{fpin})] \cdot \text{MeOH}$ (1b·MeOH), $[\text{Co}(\text{bpy})(\text{NO})(\text{fpin})]$ (α -1c) und (β -1c).

	1b · MeOH	α -1c	β -1c
Summenformel	$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{CoF}_{12}\text{N}_2\text{O}_4$	$\text{C}_{16}\text{H}_8\text{CoF}_{12}\text{N}_3\text{O}_3$	$\text{C}_{16}\text{H}_8\text{CoF}_{12}\text{N}_3\text{O}_3$
$M_r/\text{g mol}^{-1}$	611.26	577.18	577.18
Kristallsystem	triklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P2_1/c$	$C2/c$
$a/\text{\AA}$	9.7937(3)	13.8283(4)	21.2575(5)
$b/\text{\AA}$	11.6270(4)	11.6321(3)	8.3137(2)
$c/\text{\AA}$	11.6981(3)	13.0776(3)	23.0238(5)
$\alpha/^\circ$	86.1110(10)	90	90
$\beta/^\circ$	68.2210(10)	117.8730(10)	112.2870(10)
$\gamma/^\circ$	67.6230(10)	90	90
$V/\text{\AA}^3$	1139.66(6)	1859.52(9)	3764.99(15)
Z	2	4	8
$\rho/\text{g cm}^{-3}$	1.781	2.062	2.037
μ/mm^{-1}	0.880	1.070	1.057
Kristallgröße/mm	$0.100 \times 0.100 \times 0.080$	$0.080 \times 0.080 \times 0.100$	$0.100 \times 0.100 \times 0.100$
Temperatur/K	100(2)	100(2)	100(2)
Diffaktometer	Bruker D8Venture	Bruker D8Venture	Bruker D8Venture
Strahlung	MoK_α	MoK_α	MoK_α
Anode	Drehanode	Drehanode	Drehanode
Aufnahmleistung/kW	2.5	2.5	2.5
Θ -Bereich/°	2.451–27.16	3.333–26.76	2.660–25.70
Reflexe für Metrik	8796	9954	9859
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan	multi-scan
Transmissionsfaktoren	0.6142–0.7455	0.7018–0.7454	0.7136–0.7453
Reflexe gemessen	16260	29635	39348
unabh. Reflexe	5047	3945	3558
R_{int}	0.0283	0.0240	0.0292
Mittelwert $\sigma(I)/I$	0.0420	0.0191	0.0174
Reflexe mit $I < 2\sigma(I)$	4368	3648	3214
x, y (Wichtung)	0.0272, 0.7847	0.0229, 1.2247	0.0134, 7.5133
Verfeinerung	a, b	a, c, d	a, c, e
Parameter	342	326	326
restraints	0	0	0
$R(F_{\text{obs}})$	0.0333	0.0215	0.0225
$R_w(F^2)$	0.0810	0.0551	0.0521
S	1.057	1.056	1.090
$\text{shift/error}_{\text{max}}$	0.001	0.008	0.001
max. Restdichte/e \AA^{-3}	0.412	0.429	0.362
min. Restdichte/e \AA^{-3}	−0.563	−0.331	−0.307

^a Die Koordinaten von C-gebundenen Wasserstoffatomen wurden für idealisierte Positionen berechnet entsprechend des Bindungspartners. ^b An Sauerstoffatome gebundene Wasserstoffatome wurden frei verfeinert. ^c Die Struktur zeigt eine Fehlordnung des Sauerstoffatoms am NO-Liganden über zwei Positionen. Die Hauptposition ist zu ^d 0.60 besetzt ^e 0.53 besetzt.

Tabelle 6-2: Kristallographische Daten der Verbindungen $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})(\text{fpin})] \cdot 2\text{MeOH}$ (2b·2MeOH), $[\text{Co}(\text{NO})(\text{phen})(\text{fpin})]$ (2c) und $[\text{Co}(\text{dmso})(\text{tmen})(\text{fpin})]$ (4b).

	2b · 2MeOH	2c	4b
Summenformel	$\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{CoF}_{12}\text{N}_2\text{O}_5$	$\text{C}_{18}\text{H}_8\text{CoF}_{12}\text{N}_3\text{O}_3$	$\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{CoF}_{12}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$
$M_r/\text{g mol}^{-1}$	653.29	601.20	585.32
Kristallsystem	monoklin	triklin	monoklin
Raumgruppe	$C2/c$	$P\bar{1}$	$C2/c$
$a/\text{\AA}$	15.4614(7)	8.5098(2)	31.6229(8)
$b/\text{\AA}$	18.0750(8)	8.7860(2)	8.3218(2)
$c/\text{\AA}$	17.9714(8)	13.3215(4)	18.7394(5)
$\alpha/^\circ$	90	94.6690(10)	90
$\beta/^\circ$	103.0830(10)	90.1540(10)	118.6460(10)
$\gamma/^\circ$	90	93.3290(10)	90
$V/\text{\AA}^3$	4892.0(4)	991.00(4)	4327.83(19)
Z	8	2	8
$\rho/\text{g cm}^{-3}$	1.774	2.015	1.797
μ/mm^{-1}	0.829	1.008	1.011
Kristallgröße/mm	$0.050 \times 0.030 \times 0.020$	$0.100 \times 0.080 \times 0.010$	$0.100 \times 0.080 \times 0.010$
Temperatur/K	100(2)	100(2)	100(2)
Diffaktometer	Bruker D8Venture	Bruker D8Venture	Bruker D8Venture
Strahlung	MoK_α	MoK_α	MoK_α
Anode	Drehanode	Drehanode	Drehanode
Aufnahmleistung/kW	2.5	2.5	2.5
Θ -Bereich/°	3.153–25.69	2.330–26.75	3.293–29.60
Reflexe für Metrik	9908	8683	9871
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan	multi-scan
Transmissionsfaktoren	0.6254–0.7453	0.6787–0.7454	0.6889–0.7459
Reflexe gemessen	49956	20189	60501
unabh. Reflexe	4651	4181	6078
R_{int}	0.0593	0.0290	0.0328
Mittelwert $\sigma(l)/l$	0.0332	0.0311	0.0221
Reflexe mit $l < 2\sigma(l)$	4025	3651	5316
x, y (Wichtung)	0.0323, 10.4105	0.0163, 0.9893	0.0220, 4.8903
Verfeinerung	a, b	a	a
Parameter	377	334	304
restraints	0	0	0
$R(F_{\text{obs}})$	0.0337	0.0285	0.0240
$R_w(F^2)$	0.0847	0.0605	0.0608
S	1.071	1.029	1.062
$\text{shift/error}_{\text{max}}$	0.001	0.001	0.003
max. Restdichte/e \AA^{-3}	0.566	0.441	0.459
min. Restdichte/e \AA^{-3}	−0.337	−0.391	−0.352

^a Die Koordinaten von C-gebundenen Wasserstoffatomen wurden für idealisierte Positionen berechnet entsprechend des Bindungspartners. ^b An Sauerstoffatome gebundene Wasserstoffatome wurden frei verfeinert.

Tabelle 6-3: Kristallographische Daten der Verbindungen [Co(NO)(tmen)(fpin)] (4c), [Co(dmnen)(NO)(fpin)] (5c) und [Co(dmen)(NO)(fpin)] (6c).

	4c	5c	6c
Summenformel	$C_{12}H_{16}CoF_{12}N_3O_3$	$C_{11}H_{14}CoF_{12}N_3O_3$	$C_{10}H_{12}CoF_{12}N_3O_3$
$M_r/g\ mol^{-1}$	537.21	523.18	509.16
Kristallsystem	monoklin	triklin	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$	$P\bar{1}$	$P2_1/c$
$a/\text{\AA}$	7.6156(3)	7.4680(4)	9.817(2)
$b/\text{\AA}$	18.1650(5)	8.8644(4)	13.594(3)
$c/\text{\AA}$	14.8644(4)	13.8293(7)	15.569(4)
$\alpha/^\circ$	90	79.886(2)	90
$\beta/^\circ$	114.632(2)	78.423(2)	129.09(2)
$\gamma/^\circ$	90	77.738(2)	90
$V/\text{\AA}^3$	1869.19(11)	867.91(8)	1612.6(7)
Z	4	2	4
$\rho/g\ cm^{-3}$	1.909	2.002	2.097
μ/mm^{-1}	1.055	1.134	1.217
Kristallgröße/mm	$0.100 \times 0.030 \times 0.020$	$0.080 \times 0.080 \times 0.020$	$0.050 \times 0.040 \times 0.020$
Temperatur/K	100(2)	100(2)	100(2)
Diffaktometer	Bruker D8Venture	Bruker D8Venture	Bruker D8Venture
Strahlung	MoK_α	MoK_α	MoK_α
Anode	Drehanode	Drehanode	Drehanode
Aufnahmleistung/kW	2.5	2.5	2.5
Θ -Bereich/°	2.914–26.40	2.991–26.39	2.997–26.42
Reflexe für Metrik	9761	5295	8636
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan	multi-scan
Transmissionsfaktoren	0.7119–0.7454	0.6297–0.7454	0.3442–0.7454
Reflexe gemessen	60107	11211	13936
unabh. Reflexe	3830	3520	1839
R_{int}	0.0373	0.0322	0.0587
Mittelwert $\sigma(I)/I$	0.0189	0.0518	0.0488
Reflexe mit $I < 2\sigma(I)$	3457	2844	1677
x, y (Wichtung)	0.0175, 1.4856	0.0000, 1.1284	0.0835,
Verfeinerung	a, b, c	a, d	a
Parameter	294	278	264
restraints	0	0	0
$R(F_{obs})$	0.0232	0.0368	0.0409
$R_w(F^2)$	0.0548	0.0740	0.1119
S	1.060	1.085	1.053
$shift/error_{max}$	0.001	0.001	0.001
max. Restdichte/e \AA^{-3}	0.396	0.760	0.552
min. Restdichte/e \AA^{-3}	−0.298	−0.540	−0.756

^a Die Koordinaten von C-gebundenen Wasserstoffatomen wurden für idealisierte Positionen berechnet^b Die Struktur zeigt eine Fehlordnung des Sauerstoffatoms am NO-Liganden über zwei Positionen. Die Hauptposition ist zu ^c 0.71 besetzt.^d An Stickstoff gebundene Wasserstoffatome wurden frei verfeinert.

Tabelle 6-4: Kristallographische Daten der Verbindungen $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})(\text{men})_2(\text{NO})](\text{NO}_3)_2$ (8c'), $[\text{Co}(\text{en})(\text{NO})(\text{fpin})] \cdot \text{MeOH}$ (9c·MeOH) und $[\text{Co}(\text{dmphen})(\text{MeOH})(\text{fpin})] \cdot \text{MeOH}$ (3b·MeOH).

	8c'	9c·MeOH	3b·MeOH
Summenformel	$\text{C}_6\text{H}_{22}\text{CoN}_7\text{O}_8$	$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{CoF}_{12}\text{N}_3\text{O}_4$	$\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{CoF}_{12}\text{N}_2\text{O}_4$
$M_r/\text{g mol}^{-1}$	379.23	513.15	663.33
Kristallsystem	triklin	triklin	monoklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P2_1/c$
$a/\text{\AA}$	7.0248(2)	8.2269(3)	15.7180(5)
$b/\text{\AA}$	8.0963(2)	9.0713(3)	16.6253(5)
$c/\text{\AA}$	14.0708(3)	11.4695(4)	9.9253(3)
$\alpha/^\circ$	98.8150(10)	78.4550(10)	90
$\beta/^\circ$	97.2740(10)	79.9100(10)	98.3870(10)
$\gamma/^\circ$	103.2690(10)	77.8570(10)	90
$V/\text{\AA}^3$	758.74(3)	811.92(5)	2565.91(14)
Z	2	2	4
$\rho/\text{g cm}^{-3}$	1.660	2.099	1.717
μ/mm^{-1}	1.184	1.214	0.789
Kristallgröße/mm	$0.100 \times 0.050 \times 0.030$	$0.080 \times 0.050 \times 0.040$	$0.060 \times 0.060 \times 0.030$
Temperatur/K	100(2)	100(2)	100(2)
Diffaktometer	'Bruker D8Venture'	'Bruker D8Venture'	'Bruker D8Venture'
Strahlung	MoK_α	MoK_α	MoK_α
Anode	Drehanode	Drehanode	Drehanode
Aufnahmleistung/kW	2.5	2.5	2.5
Θ -Bereich/°	2.972–28.30	3.227–32.02	3.211–25.76
Reflexe für Metrik	9944	9914	9894
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan	multi-scan
Transmissionsfaktoren	0.6924–0.7457	0.6891–0.7463	0.6715–0.7453
Reflexe gemessen	19592	21787	37113
unabh. Reflexe	3771	5636	4899
R_{int}	0.0251	0.0215	0.0322
Mittelwert $\sigma(I)/I$	0.0225	0.0238	0.0267
Reflexe mit $I < 2\sigma(I)$	3458	5169	4104
x, y (Wichtung)	0.0212, 0.4408	0.0330, 0.9833	0.0590, 8.4252
Verfeinerung	a, b	a, b, c, d	a, e
Parameter	209	265	376
restraints	0	0	0
$R(F_{\text{obs}})$	0.0241	0.0348	0.0509
$R_w(F^2)$	0.0571	0.0859	0.1375
S	1.058	1.049	1.071
$\text{shift/error}_{\text{max}}$	0.001	0.001	0.001
max. Restdichte/e \AA^{-3}	0.463	0.938	1.475
min. Restdichte/e \AA^{-3}	−0.375	−1.036	−0.433

^a Die Koordinaten von C-gebundenen Wasserstoffatomen wurden für idealisierte Positionen entsprechend des Bindungspartners. ^b An Stickstoff gebundene Wasserstoffatome wurden frei verfeinert. ^c Die Struktur zeigt eine Fehlordnung des Sauerstoffatoms am NO-Liganden über zwei Positionen. Die Hauptposition ist zu ^d 0.77 besetzt. Zusätzlich dazu weist der fpin-Ligand eine nicht zufriedenstellend differenzierbare Fehlordnung auf. ^e An Sauerstoffatome gebundene Wasserstoffatome wurden für idealisierte Positionen berechnet entsprechend des Bindungspartners.

Tabelle 6-5: Kristallographische Daten der Verbindungen $[\text{Co}(\text{dmphen})(\text{NO})(\text{fpin})]$ (3c), $(\text{BnNMe}_3)_2[\text{Co}(\text{fpin})_2]$ (10a) und $(\text{BnNMe}_3)_2[\text{Co}(\text{NO})(\text{fpin})_2]$ (10c).

	3c	10a	10c
Summenformel	$\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{CoF}_{12}\text{N}_3\text{O}_3$	$\text{C}_{32}\text{H}_{32}\text{CoF}_{24}\text{N}_2\text{O}_4$	$\text{C}_{32}\text{H}_{32}\text{CoF}_{24}\text{N}_3\text{O}_5$
$M_r/\text{g mol}^{-1}$	629.26	1023.52	1053.53
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$	$C2/c$	$P2_1/c$
$a/\text{\AA}$	8.6795(9)	26.1081(8)	17.7369(6)
$b/\text{\AA}$	14.9033(16)	8.5304(3)	13.1574(5)
$c/\text{\AA}$	17.294(2)	20.1245(6)	17.6476(6)
$\alpha/^\circ$	90	90	90
$\beta/^\circ$	90.348(4)	120.5390(10)	109.7110(10)
$\gamma/^\circ$	90	90	90
$V/\text{\AA}^3$	2237.0(4)	3860.3(2)	3877.1(2)
Z	4	4	4
$\rho/\text{g cm}^{-3}$	1.868	1.761	1.805
μ/mm^{-1}	0.898	0.601	0.604
Kristallgröße/mm	$0.050 \times 0.050 \times 0.040$	$0.100 \times 0.100 \times 0.030$	$0.090 \times 0.050 \times 0.100$
Temperatur/K	100(2)	100(2)	100(2)
Diffaktometer	Bruker D8Venture	Bruker D8Venture	Bruker D8Venture
Strahlung	MoK_α	MoK_α	MoK_α
Anode	Drehanode	Drehanode	Drehanode
Aufnahmleistung/kW	2.5	2.5	2.5
Θ -Bereich/°	2.955–25.71	3.144–26.39	2.341–26.41
Reflexe für Metrik	6530	9570	9085
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan	multi-scan
Transmissionsfaktoren	0.6834–0.7453	0.7106–0.7454	0.7103–0.7454
Reflexe gemessen	35280	39893	103512
unabh. Reflexe	4223	3955	7951
R_{int}	0.0740	0.0405	0.0569
Mittelwert $\sigma(I)/I$	0.0547	0.0264	0.0291
Reflexe mit $I < 2\sigma(I)$	3289	3675	6332
x, y (Wichtung)	0.0298, 1.6132	0.0240, 6.3101	0.0385, 5.9253
Verfeinerung	a	a	a, b
Parameter	354	288	750
restraints	0	0	0
$R(F_{\text{obs}})$	0.0362	0.0265	0.0408
$R_w(F^2)$	0.0898	0.0688	0.1105
S	1.054	1.053	1.073
$\text{shift/error}_{\text{max}}$	0.001	0.001	0.001
max. Restdichte/e \AA^{-3}	0.367	0.396	0.629
min. Restdichte/e \AA^{-3}	−0.326	−0.256	−0.426

^a Die Koordinaten von C-gebundenen Wasserstoffatomen wurden für idealisierte Positionen berechnet entsprechend des Bindungspartners. ^b Die Struktur zeigt eine zufriedenstellend differenzierbare Fehlordnung auf, die durch zwei äquivalente Anordnungen des Nitrosylfragments im durch die Kationen gebildeten Wasserstoffbrückenbindungsnetzwerk resultiert. Die Hauptposition ist zu 0.81 besetzt.

Tabelle 6-6: Kristallographische Daten der Verbindungen $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{MeCN})_4][\text{Co}(\text{fpin})_2]$ (13b), $[\text{Co}(\text{MeCN})_6][\text{Co}(\text{fpin})_2] \cdot \text{MeCN}$ (14b · MeCN) und $[\text{Co}(\text{MeOH})_3(\text{fpin})]$ (11b)

	13b	14b · MeCN	11b
Summenformel	$\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{Co}_2\text{F}_{24}\text{N}_4\text{O}_6$	$\text{C}_{40}\text{H}_{24}\text{Co}_3\text{F}_{48}\text{N}_8\text{O}_8$	$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{CoF}_{12}\text{O}_5\text{S}_0$
$M_r/\text{g mol}^{-1}$	982.23	1833.46	487.12
Kristallsystem	triklin	triklin	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
$a/\text{\AA}$	8.1241(3)	10.5522(6)	9.8356(3)
$b/\text{\AA}$	10.2713(3)	11.3587(7)	13.1829(4)
$c/\text{\AA}$	11.5907(4)	15.7623(9)	13.3602(3)
$\alpha/^\circ$	66.3570(10)	95.891(2)	87.4342(9)
$\beta/^\circ$	78.3820(10)	107.418(2)	84.0586(10)
$\gamma/^\circ$	70.9410(10)	114.504(2)	74.1018(10)
$V/\text{\AA}^3$	834.66(5)	1583.32(16)	1656.85(8)
Z	1	1	4
$\rho/\text{g cm}^{-3}$	1.954	1.923	1.953
μ/mm^{-1}	1.170	0.972	1.183
Kristallgröße/mm	$0.070 \times 0.040 \times 0.020$	$0.060 \times 0.050 \times 0.020$	$0.100 \times 0.020 \times 0.020$
Temperatur/K	100(2)	100(2)	100(2)
Diffaktometer	Bruker D8Venture	Bruker D8Venture	Bruker D8Venture
Strahlung	MoK_α	MoK_α	MoK_α
Anode	Drehanode	Drehanode	Drehanode
Aufnahmleistung/kW	2.5	2.5	2.5
Θ -Bereich/°	2.978–25.69	3.008–25.74	3.024–28.29
Reflexe für Metrik	5907	9978	9950
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan	multi-scan
Transmissionsfaktoren	0.6771–0.7453	0.6803–0.7453	0.7005–0.7457
Reflexe gemessen	12207	29862	27859
unabh. Reflexe	3162	5962	8099
R_{int}	0.0231	0.0372	0.0360
Mittelwert $\sigma(I)/I$	0.0303	0.0368	0.0497
Reflexe mit $I < 2\sigma(I)$	2768	4916	6607
x, y (Wichtung)	0.0250, 1.3098	0.0735, 6.2933	0.0158, 0.9771
Verfeinerung	a, c	a, b	a, b
Parameter	266	491	517
restraints	3 ^c	0	0
$R(F_{\text{obs}})$	0.0322	0.0600	0.0327
$R_w(F^2)$	0.0793	0.1619	0.0725
S	1.059	1.032	1.014
$\text{shift/error}_{\text{max}}$	0.001	0.001	0.001
max. Restdichte/e \AA^{-3}	0.761	1.820	0.460
min. Restdichte/e \AA^{-3}	−0.307	−0.894	−0.347

^a Die Koordinaten von C-gebundenen Wasserstoffatomen wurden für idealisierte Positionen berechnet entsprechend des Bindungspartners. ^b An Sauerstoffatome gebundene Wasserstoffatome wurden für idealisierte Positionen berechnet entsprechend des Bindungspartners. ^c An Sauerstoffatome gebundene Wasserstoffatome wurden für idealisierte Positionen berechnet, wobei die O–H-Bindungslänge auf 0.83 Å und der H–H-Abstand auf 1.31 Å festgesetzt wurde.

Tabelle 6-7: Kristallographische Daten der Verbindungen $\left[\{\text{Co}(\text{H}_2\text{O})(\text{MeOH})(\text{fpin})-\mu-\text{O}-(\text{fpin})\}_2\right] \cdot \text{MeCN}$ (12b·MeCN),

	12b·MeCN
Summenformel	$\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{Co}_2\text{F}_{24}\text{N}_4\text{O}_6$
$M_r/\text{g mol}^{-1}$	982.23
Kristallsystem	triclinic
Raumgruppe	$P\bar{1}$
$a/\text{\AA}$	7.9968(4)
$b/\text{\AA}$	10.5248(5)
$c/\text{\AA}$	10.5501(6)
$\alpha/^\circ$	67.499(2)
$\beta/^\circ$	76.288(2)
$\gamma/^\circ$	76.731(2)
$V/\text{\AA}^3$	787.38(7)
Z	1
$\rho/\text{g cm}^{-3}$	2.071
μ/mm^{-1}	1.241
Kristallgröße/mm	0.050×0.020×0.020
Temperatur/K	100(2)
Diffraktometer	Bruker D8Venture
Strahlung	MoK_α
Anode	Drehanode
Aufnahmleistung/kW	2.5
Θ -Bereich/°	3.109–25.70
Reflexe für Metrik	6804
Absorptionskorrektur	multi-scan
Transmissionsfaktoren	0.7179–0.7453
Reflexe gemessen	15229
unabh. Reflexe	2997
R_{int}	0.0296
Mittelwert $\sigma(I)/I$	0.0292
Reflexe mit $I < 2\sigma(I)$	2688
x, y (Wichtung)	0.0193, 0.5997
Verfeinerung	a, b
Parameter	263
restraints	0
$R(F_{\text{obs}})$	0.0246
$R_w(F^2)$	0.0560
S	1.032
$shift/error_{\text{max}}$	0.001
max. Restdichte/e \AA^{-3}	0.390
min. Restdichte/e \AA^{-3}	-0.356

^a Die Koordinaten von C-gebundenen Wasserstoffatomen wurden für idealisierte Positionen berechnet entsprechend des Bindungspartners. ^b An Sauerstoffatome gebundene Wasserstoffatome wurden für idealisierte Positionen berechnet entsprechend des Bindungspartners.

6.3 Betriebsanweisungen

Betriebsanweisung für die Arbeiten an der

HV-/NO-Einleitungsanlage in D2.041

Tobias Riggemann, Datum: 06.03.2018

Arbeitssicherheit, Chemikalien, Geräte

Die allgemeine Betriebsanweisung des Arbeitskreises sowie die Betriebsanweisungen und/oder Sicherheitsdatenblätter der einzelnen Gefahrstoffe müssen gelesen, beachtet und bereitgehalten werden.

Spezifikation der Ausgangsstoffe, Formel (Synonyme; Abkürzungen):

NO (Stickstoffmonoxid, Stickoxid)

Gefahren für Mensch und Umwelt:



H270: Kann Brand verursachen oder verstärken; Oxidationsmittel.

H280: Enthält Gas unter Druck; kann bei Erwärmung explodieren.

H330: Lebensgefahr bei Einatmen.

H314: Verursacht schwere Verätzungen der Haut und schwere Augenschäden.

EUH071: Wirkt ätzend auf die Atemwege.

Sicherheitsrelevantes Verhalten

Der Frontschieber der Abzugsscheibe muss geschlossen sein.

Die Einleitung muss beaufsichtigt werden. Weiterhin muss eine weitere Person über die NO-Einleitung informiert sein, die sich im Raum befindet. Schutzhandschuhe sind zu verwenden.

Bei unkontrollierter Freisetzung von NO-Gas, Fenster und Türen öffnen und Raum verlassen. Wiedereintritt nur mit Atemschutzmaske. (mit Filter A1B2e2K1Hg Co NO-P3 D, in Raum D2.045)

Bereitzuhaltende persönliche Schutzausrüstung:

Während der Reaktionsführung ist persönliche Schutzausrüstung,

bestehend aus Schutzbrille, und Schutzkittel zu tragen.



Allgemeines experimentelles Vorgehen bei der Einleitung von NO-Gas

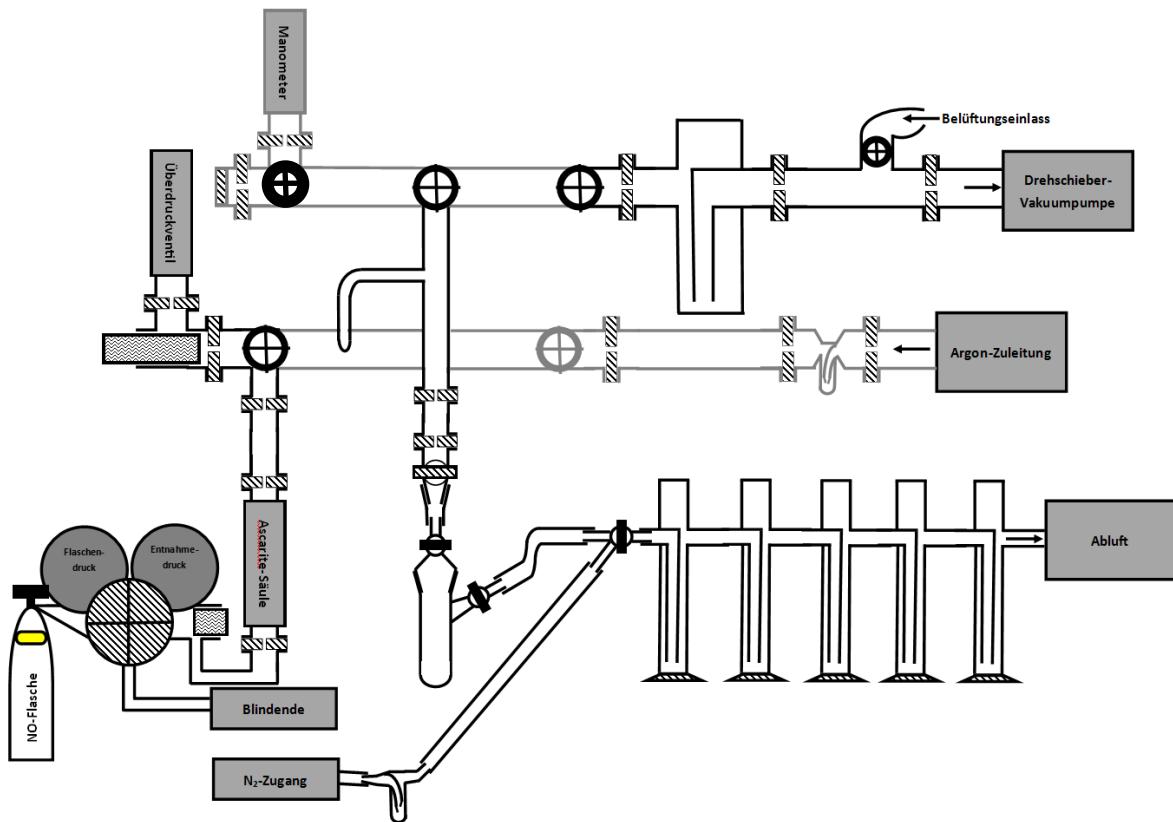


Abbildung: Schemaskizze der NO-Einleitungsanlage. Die Abbildung ist nicht maßstabsgetreu.

Die Anlage zur Einleitung von NO-Gas wurde eigens in der Glasbläßerei angefertigt. Alle Teile der Anlage vor dem Reaktionsgefäß sind über Glas- bzw. Metallflansche verschraubt. Bei den Hähnen handelt es sich um sog. Young-Hähne. Es folgt eine kurze Beschreibung ausgehend von der Drehschieber-Vakuumpumpe rechts oben im Bild. Alle Hähne sind geschlossen.

Erstinbetriebnahme am Tag

Schaltet man die Pumpe ein, so wird der davor liegende Raum bis nach der Kühlfaße evakuiert. Öffnet man nun den Hahn nach der Kühlfaße, so wird der Raum bis zum Manometer evakuiert. Öffnet man den kleinen Hahn zum Manometer, so wird der momentane Druck angezeigt, der sich im Bereich von $2 \cdot 10^{-2}$ mbar befinden sollte, wenn die Anlage betriebsbereit ist. Öffnet man nun den nächsten Hahn, so wird der untere Teil der Apparatur ebenfalls evakuiert. Öffnet man nun den Hahn zur Ascarite-Säule so wird der NO-Zugang ebenfalls evakuiert. Bei der Erstinbetriebnahme sollte der Mittelteil samt des NO-Zugangs mit der Ascarite-Säule dreimal im Wechsel möglichst weit evakuiert und anschließend mit Argon geflutet werden.

NO-Einleitungsvorbereitungen

Für die NO-Einleitung wird nun ein Reaktionsgefäß entweder direkt über einen Flansch, mithilfe einer Kern-Hülse-Verbindung oder über eine Olive mithilfe eines Schlauchstücks mit der Apparatur verbunden, ggf. ist hier unter Ar-Gegenstrom zu arbeiten. Nun muss das Schlauchstück zum Reaktionsgefäß ebenfalls sekuriert werden. Dabei kann der Hahn zur NO-Zuleitung geschlossen werden. Ist der Raum zum Reaktionsgefäß sekuriert, so kann in einem letzten Schritt der NO-Zugang evakuiert werden. Anschließend wird laut für die andren Personen im Labor angesagt, dass die NO-Flasche geöffnet wird und dann das Flaschenventil soweit geöffnet, bis im entsprechenden Manometer der Flaschendruck angezeigt wird (ungefähr eine halbe Drehung genügt). Nun stellt man vorsichtig mit dem NO-Ventil den Entnahmedruck auf nicht mehr als 200 mBar ein. Jetzt ist der NO-Zugang mit NO-Gas befüllt.

NO-Einleitungsvarianten

a) Schutzgas-NO-Atmosphärentausch

Beim Atmosphärentausch-Verfahren wird das geschlossene Küken des Reaktionsgefäßes einmal rasch um 180° gedreht, sodass in einem kurzen Sog die Schutzgasatmosphäre herausgezogen wird. Anschließend kann dann direkt bis zum Küken NO-Gas zugeleitet und dann der herrschende Unterdruck durch vorsichtiges Öffnen des Reaktionsgefäßkükens durch reines NO-Gas ausgeglichen werden.

Bei Beendigung der Einleitung ist darauf zu achten, dass sich kein Überdruck in den Schläuchen bzw. der Apparatur aufbaut. Das geschieht am besten dadurch, dass das Flaschenventil sowie der Hahn der NO-Zuleitung gleich nach Befüllen des Reaktionsgefäßes mit NO wieder geschlossen werden. Es ist immer darauf zu achten, bei der Abnahme des Reaktionsgefäßes, möglichst wenig NO freizusetzen.

Anschließend wird der mittlere Teil der Anlage über die Gefäßanhängestelle mit dem Waschflaschensystem verbunden und etwa 5 Min mit Argon gespült, bevor der nächste Ansatz angehängt und der beschriebene Vorgang wiederholt werden kann.

b) Parallel-Einleitungen („Cthulhu“-Variante)

Wie bei a) nur werden hier über einen Rechen oder eine Euter-Konstruktion gleich mehrere Ansätze auf einmal mit NO beschickt. Die Spülzeit ist entsprechend anzupassen.

c) Durchleitung von NO-Gas mit und ohne *mass flow controller* (mfc)

Bei der Durchleitung von NO-Gas wird wie oben verfahren. Das Reaktionsgefäß benötigt jedoch eine weitere Anschlussmöglichkeit, sodass das NO-Gas direkt über das Waschflaschensystem ausgeleitet werden kann. Schaltet man zwischen Waschflaschen und Reaktionsgefäß den mfc, so kann genau überprüft werden, wieviel NO-Gas durch den Ansatz geleitet wird. Die Anleitung zur Benutzung des mfc ist der Betriebsanweisung für die Einleitung von NO-Gas (Dr. Martin Oßberger, 28.09.2015) zu entnehmen.

Herunterfahren der Anlage

Bei der letzten Einleitung des Tages sollte aller Restdruck im Ventil der NO-Flasche über die Anlage und das Waschflaschensystem entlassen werden. Anschließend kann das Blindende des NO-Ventils mit dem Waschflaschensystem verbunden.

Die Person, die die Anlage benutzt, hat sich in das entsprechende Dokumentationsbuch mit Datum, Betriebszeit und Namen und ggf. besonderen betriebsbezogenen Beobachtungen einzutragen.

Kurzanleitung

Inbetriebnahme

- 1) Hähne prüfen
- 2) Pumpe anschalten

NO-Experiment

- 4) Hähne prüfen
- 5) Reaktionsgefäß anschließen
- 6) Mit Ansage NO-Flasche öffnen

Ende

- 11) Hähne prüfen
- 12) NO-Flasche schließen.
- 13) Schlauch zum Reaktionsgefäß vorsichtig abziehen und mit Waschflaschen-system verbinden. 5 Min spülen.
- 14) Eintrag im Buch

Herunterfahren

- 8) Blindende mit Waschflaschen verbinden
- 9) NO-Zugang für min. 25 Min mit Argon spülen.
- 10) Abzug ordnungsgemäß

6.4 Zusätzliche Analytik

6.4.1 UV-Vis-Spektren

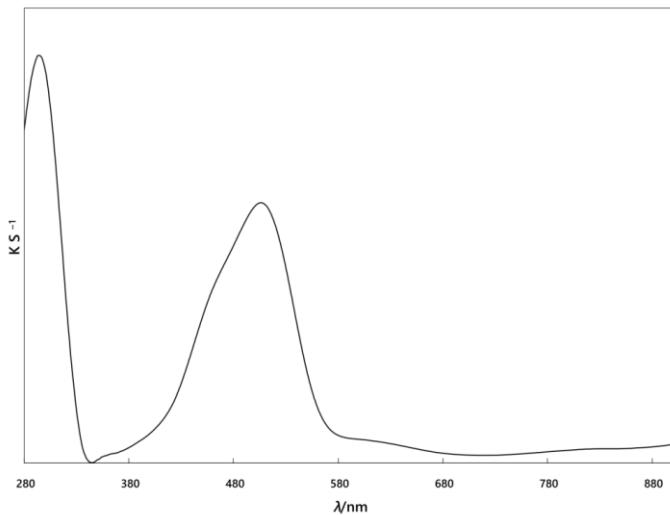


Abbildung 6—20: FK-UV-Vis-Spektrum von Co(II)-nitrat-Hexahydrat. Die Probe wurde mit Bariumsulfat präpariert. Die Aufnahme des Spektrums erfolgte bei Raumtemperatur an Luft.

6.4.2 IR-Spektren

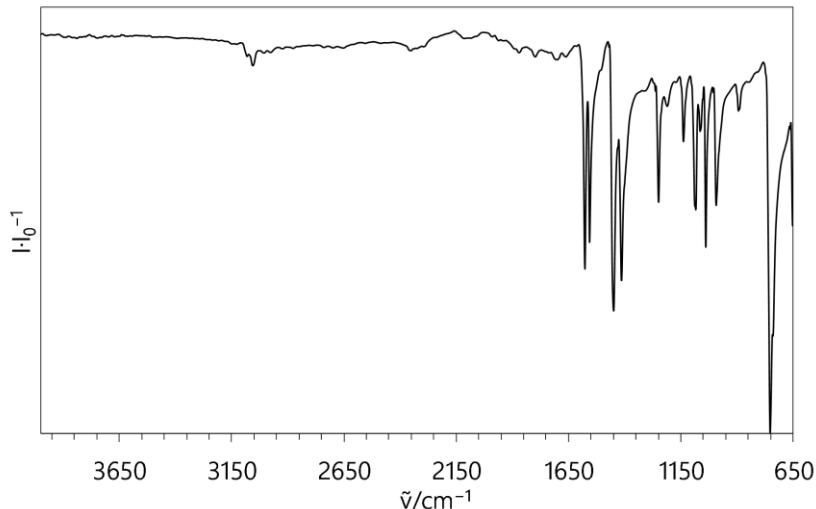


Abbildung 6—21: FK-IR-Spektrum von bpy. Die Aufnahme des Spektrums erfolgte bei Raumtemperatur an Luft.

$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$: 653(w) 753(s) 805(vw) 844(vw) 895(vw) 993(w) 1039(m) 1065(w) 1085(w) 1140(w) 1211(vw)
1250(w) 1264(vw) 1415(m) 1449(m) 1507(vw) 1557(m) 1577(m) 1665(vw) 1702(vw)
1798(vw) 1871(vw) 1962(vw) 1986(vw) 2116(vw) 2293(vw) 2351(vw) 2978(vw) 3009(vw)
3056(vw) 3080(vw)

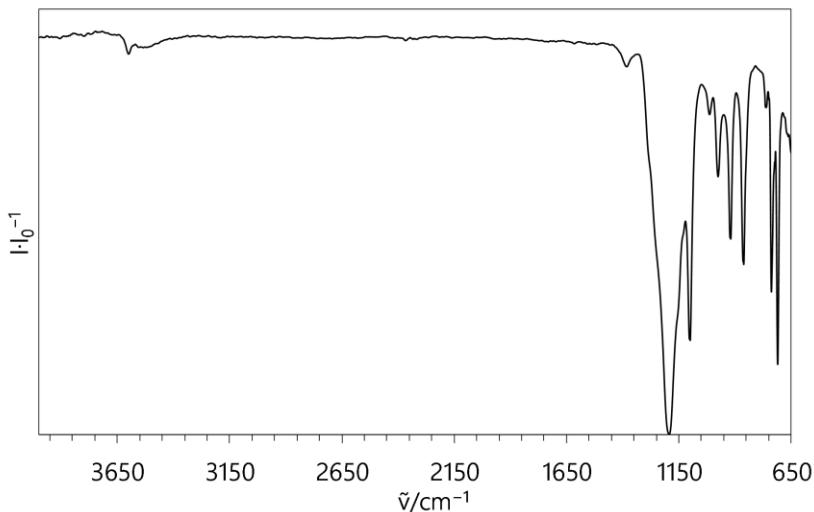


Abbildung 6—22: IR-Spektrum von H₂fpin. Die Aufnahme des Spektrums erfolgte bei Raumtemperatur an Luft.

6.4.3 Ergänzende Evans-NMR-Spektroskopie der Cobalt(II)-Nitratlösung

Für die Cobalt(II)-nitrat-Lösung lässt sich nach dem in 5.5 , S.316ff. beschriebenen Verfahren ein effektives magnetisches Moment von $6.03 \mu_B$ berechnen. Der im Vergleich zur Literatur sehr hohe Wert des magnetischen Moments für die Cobalt(II)-nitrat-Lösung lässt sich durch deutliche Messunsicherheiten begründen. Da in der Lösung das Lösungsmittel direkt an der Koordination des Cobalt(II)-Ions beteiligt ist, erscheinen die Signale im NMR-Spektrum extrem verbreitert, sodass eine exakte Bestimmung eines Maximums erschwert ist. Die Ergebnisse sind in Form von Abbildungen der NMR-Spektren sowie einer Tabelle mit entsprechenden Rechendaten präsentiert.

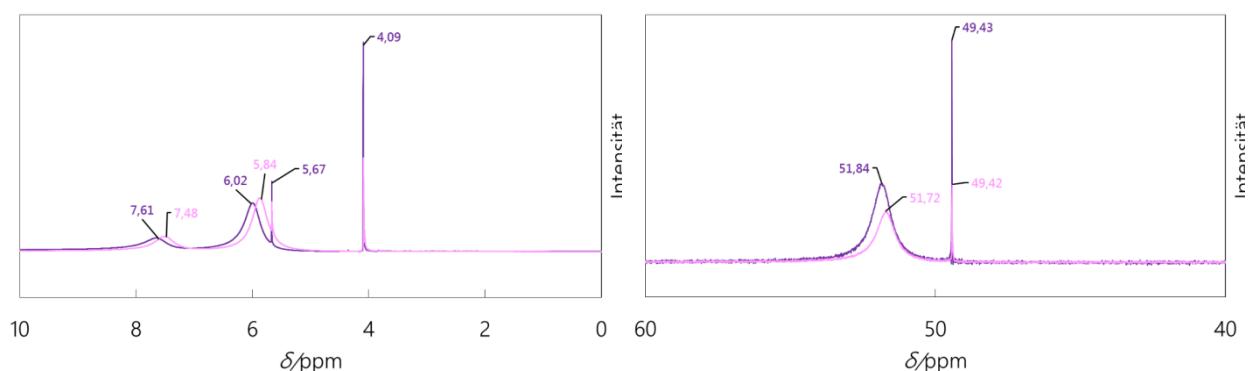


Abbildung 6—23: ¹H-NMR-Spektrum eines Evans-Experiments an methanolischen Lösungen von Cobalt(II)-nitrat-Hexahydrat vor (rosa) und nach (violett) der Applikation von NO-Gas.

Abbildung 6—24: ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum eines Evans-Experiments an methanolischen Lösungen von Cobalt(II)-nitrat-Hexahydrat vor (rosa) und nach (violett) der Applikation von NO-Gas.

Tabelle 6-8: Daten zur Bestimmung des effektiven magnetischen Moments mittels der Evans-Methode für methanolische Lösungen von Cobalt(II)-nitrat-Hexahydrat.-

	T/K	$\Delta\delta(\text{MeOH})$	$\Delta\delta(\text{H}_2\text{O})$	$MW(\Delta\delta)$	μ_{eff}/μ_B
^1H	296.25	1.78	1.85		
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$	297.45	1.29		1.64	6.03

6.4.4 Rechendaten in der Übersicht

Die nachfolgende Tabelle präsentiert nochmals alle Rechen- und Kristallstrukturdaten.

Tabelle 6-9: Übersicht zu ausgewählten Strukturparametern der DFT-Rechnungen an Präkursoren und Nitrosylverbindungen unter Vorgabe unterschiedlicher Multiplizitäten und Angabe der Molekülparameter aus Kristallstrukturdaten. Xb/c-1/-2/-3/-4 entspricht der Berechnung ausgehend von Xb/c-Daten mit S=1, 2, 3, 4; +NO entspricht einem Ersatz eines Solventliganden durch NO. ^a Damit sind entsprechend O-Ligandatome gemeint.

#	1b-xray	1b-4	1b-2	1b+NO-1	1b+NO-3	$\alpha 1c$ -xray	$\beta 1c$ -xray	1c-1	1c-3	2b-xray
Lig	bpy									
SPY-5	1,887	2,281	1,196	0,966	5,005	0,610	0,794	0,583	4,514	2,698
TBPY-5	4,952	7,394	4,800	4,067	5,103	5,450	5,303	4,722	1,562	1,461
d(Co-O _{spin}) /pm	197,5	195,4	188,6	186,2	188,9	187,0	186,4	186,6	190,1	199,6
d(Co-N _{Lig}) /pm	209,3	205,0	188,6	191,9	206,4	192,5	192,3	190,4	207,7	211,5
d(OC-CO) /pm	164,3	167,7	164,7	162,58	163,2	161,7	161,8	161,7	165,2	164,4
d(N-O) /pm	-	-	-	117,4	117,0	118,5	118,1	117,8	116,9	-
d(Co-N) /pm	-	-	-	178,8	172,6	181,5	180,8	176,8	169,8	-
$\angle(\text{Co}-\text{N}-\text{O})$ °	-	-	-	123,7	140,2	124,9	122,6	127,3	146,5	-
$\tilde{\nu}(\text{NO})$ /cm ⁻¹	-	-	-	1694	1752	1669	1692	1684	1768	-
#	2b-4	2b-2	2b+NO-1	2b+NO-3	2c-xray	2c-1	2c-3	3b-xray	3b-4	3b-2
Lig	phen									dmphen
SPY-5	0,750	1,265	0,937	4,556	1,077	0,961	4,480	1,879	2,067	2,519
TBPY-5	4,695	4,142	4,024	1,552	4,228	3,993	1,612	6,078	5,293	4,721
d(Co-O _{spin}) /pm	195,5	189,5	185,7	190,3	186,6	185,6	190,2	198,3	197,3	189,3
d(Co-N _{Lig}) /pm	208,0	188,6	193,5	210,3	193,6	193,6	210,1	213,2	210,0	202,9
d(OC-CO) /pm	169,3	164,69	162,6	165,4	162,6	162,6	165,3	164,0	166,7	162,7
d(N-O) /pm	-	-	117,4	116,8	116,1	117,37	116,8	-	-	-
d(Co-N) /pm	-	-	178,9	169,5	182,49	179,04	169,5	-	-	-
$\angle(\text{Co}-\text{N}-\text{O})$ °	-	-	123,7	147,8	122,2	123,61	147,6	-	-	-
$\tilde{\nu}(\text{NO})$ /cm ⁻¹	-	-	1695	1752	1702	1695	1777	-	-	-

Anhang

Lig	#	3b+NO-1	3b+NO-3	3c-xray	3c-1	3c-3	4b-xray	4b-4	4b-2	4b+NO-1	4b+NO-3	
Lig	#	dmphen					tmen					
Lig	#	4c-xray	4c-1	4c-3	5c-xray	5c-1	5c-3	6c-xray	6c-1	6c-3	9c-xray	
SPY-5	0,819	2,413	1,944	1,122	2,669	4,139	2,722	1,120	1,939	4,465		
TBPY-5	3,289	3,058	2,191	2,753	2,752	4,043	4,810	6,084	6,393	4,736		
d(Co-O _{fpin}) /pm	187,3	191,1	187,9	186,9	191,1	197,0	197,1	195,6	187,0	190,4		
d(Co-N _{Lig}) /pm	194,5	209,2	197,0	195,8	209,5	218,0	218,3	207,3	221,3	219,2		
d(OC-CO) /pm	161,5	164,8	161,6	162,0	164,8	165,9	169,88	165,37	163,50	164,76		
d(N-O) /pm	118,1	117,0	116,1	117,0	117,1	-	-	-	117,85	117,36		
d(Co-N) /pm	175,8	170,7	180,5	177,0	170,5	-	-	-	172,43	171,36		
∠(Co-N-O) °	126,6	143,3	124,4	125,5	143,9	-	-	-	139,91	140,7		
̳(NO) /cm ⁻¹	1667	1755	1698	1683	1755	-	-	-	1719	1737		
Lig	#	4c-xray	4c-1	4c-3	5c-xray	5c-1	5c-3	6c-xray	6c-1	6c-3	9c-xray	
Lig	#	tmen			dmmen			dmen			---en---	
SPY-5	0,864	0,757	1,033	1,228	1,153	1,054	0,651	0,583	0,664	1,531		
TBPY-5	5,370	5,621	4,293	4,448	5,287	3,936	5,510	5,392	5,586	4,711		
d(Co-O _{fpin}) /pm	188,1	186,7	190,4	187,6	186,1	190,2	189,2	186,0	191,0	189,1		
d(Co-N _{Lig}) /pm	200,8	204,1	224,2	198,2	201,2	222,3	197,3	199,7	221,2	196,1		
d(OC-CO) /pm	161,7	162,7	165,6	161,6	162,55	165,6	160,9	162,2	165,4	161,6		
d(N-O) /pm	118,8	118,39	116,9	117,7	118,97	116,97	116,4	119,62	116,80	115,6		
d(Co-N) /pm	180,1	175,4	167,7	179,2	175,98	167,84	180,0	175,02	167,64	180,0		
∠(Co-N-O) °	123,4	126,4	156,01	122,8	122,52	155,58	126,6	125,99	158,089	121,2		
̳(NO) /cm ⁻¹	1661	1658	1793	1667	1629	1790	1667	1608	1804	1667		
Lig	#	9c-1	9c-3	10b	10b-4	10c-xray	10c-1	10c-3	11b-xray	11b-4	11b-NO _{ap} -1	
Lig	#	en		fpin					MeOH			
SPY-5	0,522	2,429	10,221	6,290	0,670	0,886	0,952	1,491		1,616		
TBPY-5	4,955	2,809	9,718	14,086	5,931	6,121	6,089	4,752		4,723		
d(Co-O _{fpin}) /pm	189,1	190,7	195,7	196,5	190,0	192,2	200,3	201,0	190,3	184,1		
d(Co-N _{Lig}) /pm	196,0	213,3	-	-	-	-	-	204,3 ^a	203,7 ^a	216,5 ^a		
d(OC-CO) /pm	162,1	165,7	165,8	171,9	161,7	166,1	171,9	165,8	166,5	161,6		
d(N-O) /pm	115,7	117,2	-	-	118,4	119,0	118,0	-	-	117,5		
d(Co-N) /pm	180,1	169,5	-	-	179,2	175,2	173,2	-	-	175,7		
∠(Co-N-O) °	121,2	145,6	-	-	120,7	122,1	133,2	-	-	126,5		
̳(NO) /cm ⁻¹	1614	1761	-	-	1637	1626	1697	-	-	1719		
Lig	#	11b-NO _{ap} -3	11b-NO _{aq} -1	11b-NO _{aq} -3								
Lig	#	MeOH										
SPY-5	1,654	3,854	4,121									
TBPY-5	3,491	1,472	2,368									
d(Co-O _{fpin}) /pm	190,9	186,7	190,8									

Anhang

d(Co–N _{Lig}) /pm	218,1 ^a	213,7 ^a	216,5 ^a
d(OC–CO) /pm	164,7	162,7	165,2
d(N–O) /pm	116,1	116,4	116,2
d(Co–N) /pm	167,6	163,4	168,0
∠(Co–N–O) /°	160,5	165,0	155,5
ν(NO) /cm ⁻¹	1848	1848	1834

7. Literatur- und Quellenverzeichnis

- [1] K. L. Brown, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 2075–2149.
- [2] C. Housecroft, *Inorganic Chemistry*, Pearson Education, **2018**.
- [3] T. Corona, A. Company, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 14530–14533.
- [4] A. Werner, *Zeitschrift für Anorg. Chemie* **1893**, *3*, 267–330.
- [5] L. H. Gade, *Koordinationschemie*, Wiley-VCH, Weinheim [u.a.], **1998**.
- [6] A. F. Holleman, N. Wiberg, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Walter De Gruyter, **2007**.
- [7] X. Wurzenberger, C. Neumann, P. Klüfers, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 5264–5266. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 5159–5161.
- [8] F.-X. Wurzenberger, Ungewöhnliche Koordinationsfiguren in High-Spin-Eisen(II)-, -Cobalt(II)- und -Nickel(II)-Komplexen, Ludwig-Maximilians-Universität München, **2014**.
- [9] L. Cambi, L. Szegö, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1933**, *66*, 656–661.
- [10] B. Weber, *Koordinationschemie: Grundlagen und aktuelle Trends*, Springer Berlin Heidelberg, **2014**.
- [11] P. Gütlich, Y. Garcia, T. Woike, *Photoswitchable coordination compounds*, **2001**.
- [12] M. Graf, G. Wolmershäuser, H. Keim, S. Demeschko, F. Meyer, H. J. Krüger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 950–953.
- [13] O. Drath, C. Boskovic, *Coord. Chem. Rev.* **2017**, *375*, 256–266.
- [14] I. Krivokapic, M. Zerara, M. L. Daku, A. Vargas, C. Enachescu, C. Ambrus, P. Tregenna-Piggott, N. Amstutz, E. Krausz, A. Hauser, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 364–378.
- [15] A. Hauser, *Chem. Phys. Lett.* **1986**, *124*, 543–548.
- [16] H. Ando, Y. Nakao, H. Sato, S. Sakaki, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 1836–1845.
- [17] J. J. McGravey, I. Lawthers, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1982**, 906–907.
- [18] S. Decurtins, P. Gütlich, C. P. Köhler, H. Spiering, A. Hauser, *Chem. Phys. Lett.* **1984**, *105*, 1–4.
- [19] A. Hauser, C. Enachescu, M. L. Daku, A. Vargas, N. Amstutz, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 1642–1652.
- [20] J. F. Létard, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 2550–2559.
- [21] P. Muller, *Pure Appl. Chem.* **1994**, *66*, 1077–1184.
- [22] M. Diehl, Polynuclear Dioxolene Complexes with Redox-Active Transition Metals – Novel Synthesis Routes , Characterization and Capabilities, Mainz, **2015**.
- [23] H. Koppenol, J. S. Beckmann, *Am. J. Physiol.* **1996**, *271*, C1427-37.
- [24] A. Butler, R. Nicholson, Hrsg. , in *Life Death Nitric Oxide*, **2003**, S. 57–66.
- [25] G. Löffler, P. E. Petrides, Hrsg. , *Biochemie und Pathobiochemie*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2003**.

- [26] A. J. Timmons, M. D. Symes, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 6708–6722.
- [27] L. J. Ignarro, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1882–1892.
- [28] R. F. Furchtgott, *Biosci. Rep.* **1999**, *19*, 235–251.
- [29] A. Calver, J. Collier, P. Vallance, *Exp. Physiol.* **1993**, *78*, 303–326.
- [30] N. Metzler-Nolte, U. Schatzschneider, in *Bioinorg. Chem. A Pract. Course*, **2009**, S. 19–30.
- [31] Y. H. Zhang, C. Z. Jin, J. H. Jang, Y. Wang, *J. Physiol.* **2014**, *592*, 3189–3200.
- [32] F. L. M. Ricciardolo, *Thorax* **2003**, *58*, 175–182.
- [33] W. Fang, J. Jiang, L. Su, T. Shu, H. Liu, S. Lai, R. A. Ghiladi, J. Wang, *Free Radic. Biol. Med.* **2021**, *163*, 153–162.
- [34] M. Tandon, W. Wu, K. Moore, S. Winchester, Y.-P. Tu, C. Miller, R. Kodgule, A. Pendse, S. Rangwala, S. Joshi, *Lancet Reg. Heal. - Southeast Asia* **2022**, *3*, 100036.
- [35] S. Winchester, S. John, K. Jabbar, I. John, *J. Infect.* **2021**, *83*, 237–279.
- [36] M. V. Rhenals, M. Strasberg-Rieber, M. Rieber, *J. Med. Chem.* **2010**, *53*, 1627–35.
- [37] A. Friedman, *Futur. Sci. OA* **2015**, *1*.
- [38] R. J. Singh, N. Hogg, J. Joseph, B. Kalyanaraman, *J. Biol. Chem.* **1996**, *271*, 18596–18603.
- [39] B. Bonavida, H. Garban, *Redox Biol.* **2015**, *6*, 486–494.
- [40] D. G. Hottinger, D. S. Beebe, T. Kozhimannil, R. C. Priellip, K. G. Belani, *J. Anaesthesiol. Clin. Pharmacol.* **2014**, *30*, 462–471.
- [41] H. Yoon, S. Park, M. Lim, *J. Phys. Chem. Lett.* **2020**, *11*, 3198–3202.
- [42] G. Stochel, A. Wanat, E. Kulis, Z. Stasicka, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *171*, 203–220.
- [43] Z. Zhou, J. Liu, J. Huang, T. W. Rees, Y. Wang, H. Wang, X. Li, H. Chao, P. J. Stang, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2019**, *116*, 20296–20302.
- [44] B. Aas, D. Beck, L. Daumann, *Nachr. Chem.* **2018**, *66*, 114–117.
- [45] K. H. Hopmann, J. Conradie, E. Tangen, Z. J. Tonzetich, S. J. Lippard, A. Ghosh, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 7362–7367.
- [46] M. R. Crimmin, L. E. Rosebrugh, N. C. Tomson, T. Weyhermuller, R. G. Bergman, F. D. Toste, K. Wieghardt, *J. Organomet. Chem.* **2011**, *696*, 3974–3981.
- [47] D. Beck, A. Belz, A. In-lam, P. Mayer, P. Klüfers, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2017**, *643*, 1191–1194.
- [48] C. Drouet, P. Alphonse, A. Rousset, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, *3*, 3826–3830.
- [49] N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, Elsevier Science & Technology, Oxford, UNITED KINGDOM, **1997**.
- [50] C. K. Jørgensen, *Coord. Chem. Rev.* **1966**, *1*, 164–178.
- [51] J. H. Enemark, R. D. Feltham, *Coord. Chem. Rev.* **1974**, *13*, 339–406.
- [52] G. Monsch, P. Klüfers, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 8566–8571.
- [53] J. Chatt, L. A. Duncanson, *J. Chem. Soc.* **1953**, 2939–2947.

- [54] R. M. Badger, *J. Chem. Phys.* **1935**, *3*, 710–714.
- [55] A. Zangl, P. Klüfers, D. Schaniel, T. Woike, *Dalton Trans.* **2009**, 1034–1045.
- [56] H. Giglmeier, T. Kerscher, P. Klüfers, D. Schaniel, T. Woike, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2009**, *4*, 9113–9116.
- [57] U. Hauser, V. Oestreich, H. D. Rohrweck, *Zeitschrift für Phys. A Atoms Nucl.* **1977**, *280*, 125–130.
- [58] L. Hannibal, C. A. Smith, D. W. Jacobsen, N. E. Brasch, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 5232–5235.
- [59] H. a Hassanin, M. F. El-Shahat, S. DeBeer, C. a Smith, N. E. Brasch, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 10626–10630.
- [60] J. Pecak, W. Eder, B. Stöger, S. Realista, P. N. Martinho, M. J. Calhorda, W. Linert, K. Kirchner, *Organometallics* **2020**, *39*, 2594–2601.
- [61] C. Camp, L. C. E. Naested, K. Severin, J. Arnold, *Polyhedron* **2016**, *103*, 157–163.
- [62] K. Lubitz, V. Sharma, S. Shukla, J. H. J. Berthel, H. Schneider, C. Hoßbach, U. Radius, *Organometallics* **2018**, *37*, 1181–1191.
- [63] V. G. Albano, P. L. Bellon, G. Ciani, *J. Organomet. Chem.* **1972**, *38*, 155–165.
- [64] W. Hieber, K. Heinecke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1962**, *316*, 305–320.
- [65] M. Co, N. C. Tomson, M. R. Crimmin, T. Petrenko, L. E. Rosebrugh, S. Sproules, W. C. Boyd, R. G. Bergman, S. Debeer, F. D. Toste, K. Wieghardt, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *2*, 18785–18801.
- [66] K. J. Franz, L. H. Doerrer, B. Spingler, S. J. Lippard, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 3774–3780.
- [67] S. A. Hilderbrand, S. J. Lippard, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 4674–4682.
- [68] H. Deka, S. Ghosh, S. Saha, K. Gogoi, B. Mondal, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 10979–10988.
- [69] R. Wiest, R. Weiss, *J. Organomet. Chem.* **1971**, *30*, 33–34.
- [70] U. Englert, J. Strähle, *Z. Naturforsch.* **1987**, *42b*, 959–966.
- [71] R. Nast, H. Bier, *Chem. Ber.* **1959**, *92*, 1858–1863.
- [72] C. Y. Chiang, J. Lee, C. Dalrymple, M. C. Sarahan, J. H. Reibenspies, M. Y. Darensbourg, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 9007–9016.
- [73] J. P. Collman, P. Farnham, G. Dolcetti, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 1788–1790.
- [74] P. R. H. Aldermann, P. G. Owston, J. M. Rowe, *J. Chem. Soc.* **1962**, 668–673.
- [75] J. Pecak, W. Eder, G. Tomsu, B. Stöger, M. Pignitter, K. Kirchner, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2021**, *2021*, 4280–4285.
- [76] V. M. Krishnan, H. D. Arman, Z. J. Tonzetich, *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 1435–1441.
- [77] J. Pecak, S. Fleissner, L. F. Veiros, E. Pittenauer, B. Stöger, K. Kirchner, *Organometallics* **2021**, *40*, 278–285.
- [78] J. H. Enemark, R. D. Feltham, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **1972**, *69*, 3534–3536.
- [79] C. P. Brock, J. P. Collman, G. Dolcetti, P. H. Farnham, J. A. Ibers, J. E. Lester, C. A. Reed, *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 1304–1313.
- [80] J. Popp, P. Klüfers, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2022**.

- [81] R. D. Feltham, R. S. Nyholm, *Inorg. Chem.* **1964**, *10*, 1334–1339.
- [82] R. D. Feltham, R. S. Nyholm, *Inorg. Chem.* **1965**, *4*, 1334–1339.
- [83] J. Kozhukh, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 11120–11123.
- [84] S. A. Hilderbrand, S. J. Lippard, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 5294–5301.
- [85] A. G. Tennyson, S. Dhar, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 15087–15098.
- [86] P. Pfeiffer, E. Breith, E. Lübbe, T. Tsumaki, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1933**, *503*, 84–130.
- [87] T. Tsumaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1938**, *13*, 252–260.
- [88] M. S. Møller, C. J. McKenzie, *JACS Au* **2023**, *3*, 1484–1495.
- [89] B. Y. Kenneth, J. H. A. L. Ler, J. H. Enemark, *Acta Cryst. Sec. B* **1976**, *B34*, 102–109.
- [90] J. Kozhukh, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 11120–11123.
- [91] H. Deka, S. Ghosh, S. Saha, K. Gogoi, B. Mondal, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 10979–10988.
- [92] A. M. Wright, T. W. Hayton, *Comments Mod. Chem. A Comments. Inorg. Chem.* **2012**, *33*, 207–248.
- [93] IUPAC, in *IUPAC Compend. Chem. Terminol.* (Hrsg.: A.D. McNaught, A. Wilkinson), International Union Of Pure And Applied Chemistry (IUPAC), Research Triangle Park, NC, **2014**.
- [94] H. J. B. Marroux, B. F. E. Curchod, C. A. Faradji, T. A. Shuttleworth, H. A. Sparkes, P. G. Pringle, A. J. Orr-Ewing, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 13713–13716.
- [95] K. H. Hopmann, J. Conradie, E. Tangen, Z. J. Tonsetich, S. J. Lippard, A. Ghosh, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 7362–7367.
- [96] W. J. Middleton, R. V. Lindsey, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 4948–4952.
- [97] M. Allan, A. F. Janzen, C. J. Willis, *Can. J. Chem.* **1968**, *46*, 3671–3677.
- [98] M. Allan, C. J. Willis, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 5343–5344.
- [99] S. A. Cantalupo, S. R. Fiedler, M. P. Shores, A. L. Rheingold, L. H. Doerrer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 1000–1005.
- [100] L. Tahsini, S. E. Specht, J. S. Lum, J. J. M. Nelson, A. F. Long, J. A. Golen, A. L. Rheingold, L. H. Doerrer, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 14050–14063.
- [101] J. Cirera, E. Ruiz, S. Alvarez, *Organometallics* **2005**, *24*, 1556–1562.
- [102] T. Ampßler, G. Monsch, J. Popp, T. Riggenmann, P. Salvador, D. Schröder, P. Klüfers, *Angew. Chem.* **2020**, *132*, 12480–12485. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 12381–12386.
- [103] K. S. Min, J. Arthur, W. W. Shum, M. Bharathy, H. C. Zur Loye, J. S. Miller, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 4593–4594.
- [104] J. P. Collman, P. H. Farnham, Dolc, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *56*, 1969–1971.
- [105] E. L. Uzunova, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 11266–11272.
- [106] L. G. Marzilli, P. A. Marzilli, *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 457–461.
- [107] C. G. Pierpont, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *216–217*, 99–125.
- [108] G. H. Spikes, C. Milsmann, E. Bill, T. Weyhermüller, K. Wieghardt, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 11745–

11754.

- [109] A. Panja, N. C. Jana, A. Bauzá, A. Frontera, C. Mathonière, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 8331–8340.
- [110] M. Reiher, O. Salomon, B. A. Hess, *Theor. Chem. Acc.* **2001**, *107*, 48–55.
- [111] A. A. Starikova, A. G. Starikov, V. I. Minkin, *J. Mol. Model.* **2017**, *23*, 1–9.
- [112] M. Irwin, L. R. Doyle, T. Krämer, R. Herchel, J. E. McGrady, J. M. Goicoechea, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 12301–12312.
- [113] M. Cibian, G. S. Hanan, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 9474–9481.
- [114] J. Popp, T. Riggemann, D. Schröder, T. Ampßler, P. Salvador, P. Klüfers, *Inorg. Chem.* **2021**, *60*, 15980–15996.
- [115] A. Haaland, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1017–1032.
- [116] M. T. Jansky, J. T. Yoke, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1979**, *41*, 1707–1709.
- [117] F. Neese, *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* **2012**, *2*, 73–78.
- [118] F. Neese, *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* **2018**, *8*, 4–9.
- [119] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098–3100.
- [120] J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822–8824.
- [121] J. Tao, J. P. Perdew, V. N. Staroverov, G. E. Scuseria, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *91*, 3–6.
- [122] J. Cirera, M. Via-Nadal, E. Ruiz, *Inorg. Chem.* **2018**, *acs.inorgchem.8b01821*.
- [123] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297–3305.
- [124] S. Grimme, S. Ehrlich, L. Goerigk, *J. Comput. Chem.* **2011**, *32*, 1456–1465.
- [125] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 15410401–15410419.
- [126] M. Cossi, N. Rega, G. Scalmani, V. Barone, *J. Comput. Chem.* **2004**, *24*, 669–681.
- [127] J. Tomasi, B. Mennucci, R. Cammi, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 2999–3093.

Danksagung

Und? Ist sie jetzt schon fertig? Wie weit bist du jetzt? Geht's voran? Hast' jetzt schon abgegeben? – Nachdem irgendwann diese Fragen meines näheren Umfelds ausblieben, war klar, dass es entweder zu spät oder allerhöchste Zeit war, diese Dissertationsschrift zu Ende zu bringen.

Nun war es doch noch so weit und ich darf mich bei allen physisch und psychisch dabeibleibenden Mitstreiterinnen und Mitstreitern recht herzlich bedanken. Allen voran sagen ich Herrn Prof. Dr. Peter Klüfers ein herzliches Vergelt's Gott für die maßlose Geduld mir gegenüber, diese Arbeit bei all der vergangenen Zeit anzunehmen und für die schönen Veröffentlichungen, an denen ich bisher mit Ihnen zusammen mitwirken durfte. Es ist mir eine große Ehre, hierzu etwas beigetragen haben zu dürfen. Des Weiteren danke ich dem Zweitgutachter, Herrn Prof. Dr. Hans-Christian Böttcher für die stets unkomplizierte Zusammenarbeit sowie allen Mitgliedern der Promotionskommission, die Zeit und Geduld für Meine Sache aufgebracht haben.

Ein besonderer Dank geht an Dr. Jens Popp, der mir wertvolle Hinweise für Vollendung der Arbeit mit auf den Weg gegeben hat. Des Weiteren ergeht ein besonderer Dank an Dr. Jan Heinemann, der ebenfalls tatkräftig die Finalisierung der schriftlichen Arbeit begleitet hat. Für die vielen Versuche rund um die Arbeit, die von meinen PraktikantInnen und Bachelorandinnen (Lina Beisswenger, Beatrix von der Esch, Olga Zhuzhgová) geduldig und vorbildlich erledigt wurden ebenfalls vielen Dank.

Ein herzliches Dankeschön geht an alle ehemaligen Doktorandinnen und Doktoranden des AK Klüfers, die ich selbst kennenlernen und mit denen ich einen kleinen Weg meines wissenschaftlichen Weges in dem wohl angenehmsten und offensten Arbeitskreis, den es an der Fakultät Chemie und Pharmazie an der LMU je gegeben hat: allen voran Frau Dr. Anna Gallien, ohne die ich damals nicht meine Zulassungsarbeit im AK Klüfers angefertigt und so nie in die Verlegenheit des Promotionsangebots gekommen wäre und Herrn Xaver Kästele für seine unglaubliche Freude an der Chemie und der sicheren, praktischen Laborarbeit, sowie Christine Neumann und Sandra Albrecht für die nie abreißende Versorgung mit allem nötigen Labormaterial. Außerdem der guten Seele unseres Arbeitskreises, unserer Sekretärin Lida Holowatyj und dem weltbesten Kristallographen Dr. Peter Mayer. Für die tolle Zeit im AK Klüfers danke ich (neben der alten Garde Dr. Mayer, Dr. Wolf und Co.) meinen Laborpartnerinnen und -partnern Dr. Christine Sturm, Dr. Areenan In-lam und Torsten Ampßer. Nichts geht über eine gute Arbeitsatmosphäre. Dr. Anja Belz und Dr. Bianca Aas sowie Helen Funk darf ich nun vor den noch fehlenden Herrschaften Dr. Georg Monsch, Dr. Oliver Richter, Dr. Daniel Beck, Dr. Sebastian Brück, Dr. Thomas Hörner und Daniel Schröder nennen, wobei die Reihenfolge nichts zu bedeuten hat. Herzlichen Dank für die schöne Zeit im AK Klüfers.

Zuletzt danke ich meiner Frau Claudia und meinen Töchtern Leticia und Carolin, die auch noch diese letzte Phase der Fertigstellung unter allen Widrigkeiten des Lebens ausgehalten haben. Ohne euch wäre es nicht gegangen! Vielen Dank!