

Mehrkernige Übergangsmetallkomplexe als
Basis für neue Klassen magnetischer
Materialien

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades doctor rerum naturalium

(Dr. rer. nat.)

vorgelegt dem Rat der Chemisch-Geowissenschaftlichen Fakultät der
Friedrich-Schiller-Universität Jena

von Dipl.-Chem. Aksana Zharkouskaya

geboren am 16.11.1978 in Minsk (Belarus)

Gutachter:

1. Prof. Dr. W. Plass
2. Prof. Dr. M. Westerhausen

Tag der öffentlichen Verteidigung: 01. Februar 2006

Danksagung

◇ Meiner lieben Mutter gilt der Dank an erster Stelle, denn ihre Unterstützung ermöglichte mir die Ausbildung.

◇ Meinem Doktorvater, Herrn Prof. Dr. W. Plass, danke ich recht herzlich für die Bereitstellung des interessanten Forschungsthemas und für die freundliche Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit in Form von zahlreichen und informativen Diskussionen.

◇ Es sei auch den Mitarbeitern der Analysenabteilungen des Instituts gedankt: Dr. Popitz, Frau Schönau und Frau Heineck (MS), Frau Rambach und Dr. Friedrich (NMR, EPR), Frau Lentvogt und Frau Schönfeld (CHN), Frau Apfel (PD).

◇ Mein weiterer Dank gilt Dr. Helmar Görls für das Aufnehmen und Lösen der Röntgenstrukturanalysen.

◇ Ebenfalls möchte ich mich recht herzlich bei Christa Felbel für die Durchführung der magnetischen Messungen und thermogravimetrischer Untersuchungen und für die Einführung in die SQUID-Messtechnik bedanken.

◇ Nicht zuletzt möchte ich mich bei allen Arbeitskollegen/innen für die nette Atmosphäre während und nach der Arbeit und die vielen guten Ratschläge, die zum Gelingen dieser Arbeit beitrugen, bedanken.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	8
2	Magnetismus	12
I	Ergebnisse und Diskussion	24
3	Strukturbeschreibung des H₅L-Ligandes	25
4	Dreikernige Kupfer(II)-Komplexe	28
4.1	Synthese und Strukturbeschreibung	29
4.2	Magnetische Eigenschaften	35
5	Dreikernige Nickel(II)-Komplexe	40
5.1	[Ni ₃ L(bpy) ₃ (H ₂ O) ₃]NO ₃ (4)	41
5.1.1	Synthese und Strukturbeschreibung	41
5.1.2	Magnetische Eigenschaften	43
5.2	[Ni ₃ L(bpy) ₃ (H ₂ O) _{2.5} (N ₃) _{0.5}](NO ₃) _{0.5} ·0.5H ₂ O (5)	45
5.2.1	Synthese und Strukturbeschreibung	45
5.2.2	Magnetische Eigenschaften	48
5.3	[Ni ₃ (L') ₂ (pmdeta) ₂]·1.5H ₂ O·2MeOH (6)	50
5.3.1	Synthese und Strukturbeschreibung	50

5.3.2	Magnetische Eigenschaften	54
5.3.3	Vergleich der magnetischen Eigenschaften der Komplexe 4, 5 und 6.	56
6	Dreikerniger Cobalt(II)-Komplex	57
6.1	$[\text{Co}_3\text{L}(\text{bpy})_3(\text{CH}_3\text{OH})_3]\text{Cl}\cdot 5\text{MeOH}$ (7)	57
6.1.1	Synthese und Strukturbeschreibung	57
6.1.2	Magnetische Eigenschaften	61
7	Mehrkernige Eisen(III)-Komplexe	63
7.1	Dreikernige Eisen(III)-Komplexe	64
7.1.1	Synthese und Strukturbeschreibung	64
7.1.2	Magnetische Eigenschaften	68
7.2	Sechskerniger Eisen(III)-Komplex	72
7.2.1	Synthese und Strukturbeschreibung	72
7.2.2	Magnetische Eigenschaften	77
8	Kupfer(II)-Koordinationspolymere	81
8.1	Allgemeiner Teil	81
8.2	$[\text{Cu}_6(\text{L}^{\text{OH}})_2(\text{HCOO})_2(\text{H}_2\text{O})_{0.5}(\text{DMF})_{0.5}]\cdot x\text{H}_2\text{O}\cdot y\text{DMF}$ (12)	82
8.2.1	Synthese und Strukturbeschreibung	82
8.2.2	Thermogravimetrische Untersuchungen	86
8.2.3	Magnetische Eigenschaften	87
8.3	$[\text{Cu}_6\text{L}_2\text{Cl}_2(\text{DMF})_3(\text{H}_2\text{O})]\cdot \text{H}_2\text{O}\cdot \frac{1}{3}\text{Et}_3\text{N}$ (13)	89
8.3.1	Synthese und Strukturbeschreibung	89
8.3.2	Magnetische Eigenschaften	92
9	Andere Metallkomplexe	94
9.1	$[\text{MnL}^1(\text{H}_2\text{O})_3](\text{ClO}_4)_2\cdot \text{H}_2\text{O}$ (14)	94
9.1.1	Synthese und Strukturbeschreibung	95

9.1.2	Magnetische Eigenschaften	97
9.2	$[\text{NHEt}_3][(\text{H}_3\text{O})_2\cap\text{Cu}_6(\text{L}^2)_6](\text{ClO}_4)_3$ (15)	98
9.2.1	Synthese und Strukturbeschreibung	98
9.2.2	Magnetische Eigenschaften	101
9.3	Metallkomplexe des Bis(Salicyliden)-Liganden	104
9.3.1	Dreikernige Nickel(II)-Komplexe	104
9.3.2	$[\text{CoL}^3(\text{salal})]\cdot\text{MeOH}$ (18)	112
9.4	Metallkomplexe mit Iminophenol-Liganden	114
9.4.1	$[\text{Mn}_2(\mu\text{-O})(\text{L}^4)_2](\text{ClO}_4)_2\cdot 2\text{CHCl}_3$ (19)	115
9.4.2	$[\text{Cu}_2\text{Na}(\text{L}^4)_2(\text{ClO}_4)_2]\text{ClO}_4$ (20)	119
10	Zusammenfassung	123
II	Experimenteller Teil	128
11	Methoden und Chemikalien	129
11.1	Messmethoden	129
11.2	Chemikalien	131
12	Synthesen	132
12.1	Synthese der Liganden	132
12.1.1	Tris-(2-hydroxybenzyliden)triaminoguanidiniumchlorid ($[\text{H}_6\text{L}]\text{Cl}$) .	132
12.1.2	Tris-(2,5-dihydroxybenzyliden)triaminoguanidiniumchlorid ($[\text{H}_6\text{L}^{\text{OH}}]\text{Cl}$)	133
12.2	Synthese der Metallkomplexe	133
12.2.1	$[\text{Cu}_3\text{L}(\text{bpy})_3]\text{ClO}_4\cdot 3\text{DMF}$ (1)	133
12.2.2	$[\text{Cu}_3\text{L}(\text{bpy})_3]\text{Cl}\cdot 3\text{H}_2\text{O}\cdot \text{EtOH}$ (2)	134
12.2.3	$[\text{Cu}_3\text{L}^{\text{OH}}(\text{bpy})_3]\text{BF}_4\cdot 3\text{DMF}$ (3)	135

12.2.4	$[\text{Ni}_3\text{L}(\text{bpy})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\text{NO}_3$ (4)	136
12.2.5	$[\text{Ni}_3\text{L}(\text{bpy})_3(\text{H}_2\text{O})_{2.5}(\text{N}_3)_{0.5}](\text{NO}_3)_{0.5}\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (5)	137
12.2.6	$[\text{Ni}_3(\text{L}')_2(\text{pmdeta})_2]\cdot 1.5\text{H}_2\text{O}\cdot 2\text{MeOH}$ (6)	138
12.2.7	$[\text{Co}_3\text{L}(\text{bpy})_3(\text{CH}_3\text{OH})_3]\text{Cl}\cdot 5\text{MeOH}$ (7)	139
12.2.8	$[\text{Fe}_3\text{L}(\text{L}'')_3(\text{CH}_3\text{OH})_3]\text{Cl}\cdot 2\text{MeOH}\cdot 0.75\text{H}_2\text{O}$ (8)	140
12.2.9	$[\text{Fe}_3\text{L}(\text{anthr})_3(\text{CH}_3\text{OH})_3]\text{Cl}\cdot \text{MeOH}$ (9)	141
12.2.10	$[\text{Fe}_3\text{L}(\text{im})_3(\text{CH}_3\text{OH})_3\text{Cl}_3]\text{Cl}$ (10)	142
12.2.11	$[\text{Et}_3\text{NH}]_2[\text{Fe}_6\text{L}_2(\text{dtbc})_4(\text{dtbcH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (11)	143
12.2.12	$[\text{Cu}_6(\text{L}^{\text{OH}})_2(\text{HCOO})_2(\text{H}_2\text{O})_{0.5}(\text{DMF})_{0.5}]\cdot x\text{H}_2\text{O}\cdot y\text{DMF}$ (12)	144
12.2.13	$[\text{Cu}_6\text{L}_2\text{Cl}_2(\text{DMF})_3(\text{H}_2\text{O})]\cdot \text{H}_2\text{O}\cdot \frac{1}{3}\text{Et}_3\text{N}$ (13)	145
12.2.14	$[\text{MnL}^1(\text{H}_2\text{O})_3](\text{ClO}_4)_2\cdot \text{H}_2\text{O}$ (14)	146
12.2.15	$[\text{NHEt}_3][(\text{H}_3\text{O})_2\cap\text{Cu}_6(\text{L}^2)_6](\text{ClO}_4)_3$ (15)	147
12.2.16	$[\text{Ni}_3(\text{L}^3)_2(\text{NO}_3)_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ (16)	148
12.2.17	$[\text{Ni}_3(\text{L}^3)_2(\text{NO}_3)_2(\text{CH}_3\text{OH})_2]\cdot 4\text{MeOH}$ (17)	149
12.2.18	$[\text{CoL}^3(\text{salal})]\cdot \text{MeOH}$ (18)	150
12.2.19	$[\text{Mn}_2(\mu\text{-O})(\text{L}^4)_2](\text{ClO}_4)_2\cdot 2\text{CHCl}_3$ (19)	151
12.2.20	$[\text{Cu}_2\text{Na}(\text{L}^4)_2](\text{ClO}_4)_2\text{ClO}_4$ (20)	152
13	Literaturverzeichnis	154
III	Anhang	168
14	Angaben zu Kristallstrukturuntersuchungen	169

Kapitel 1

Einleitung

Schon seit frühesten Zeiten haben die Menschen gelernt, die unsichtbaren Kräfte der magnetischen Materialien zu nutzen. Bereits im Altertum haben die Chinesen den Magnetstein-Löffel erfunden (Abbildung 1.1), der mit dem Griff immer nach Süden zeigte und sich später zum Kompass entwickelte, den der englische Philosoph Francis Bacon zu Recht als eine der wichtigsten Erfindungen des Jahrtausends nannte [1]. Heutzutage sind



Abbildung 1.1: Der chinesische Vorläufer des magnetischen Kompasses aus dem 2. Jh. v. Chr., der allerdings nur für magische Zwecke benutzt wurde.

magnetische Materialien zu einem untrennbaren Bestandteil unseres täglichen Lebens geworden. Es ist schwer, sich die moderne Gesellschaft ohne die sich rasch entwickelnde Telekommunikations- und Informationstechnik (Speicher, Magnetkarten, Schalter, Sen-

soren) vorzustellen. Die Anwendungsgebiete der Magneten reichen von magnetomechanischen Maschinen (magnetische Separatoren, Kraftwerkgeneratoren, Antriebsmaschinen) über akustische Bauteile (Lautsprecher, Mikrophone), das analytische Instrumentarium (NMR, ESR, MS) bis hin zur medizinischen Diagnostik (Kernspintomographie). Aus diesem Grund ist die Entwicklung neuer Materialien mit abgestimmten magnetischen Eigenschaften ein Gegenstand der aktuellen Forschung.

Die klassischen Magnete bestehen aus anorganischen Festkörpern wie Metallen, Metalloxiden und Legierungen (Fe, Fe₂O₃, Cr₂O₃, SmCo₅, Nd₂Fe₁₄B u.s.w.), deren Herstellung und Verarbeitung mit einem hohen Energieverbrauch verbunden sind und deren Materialeigenschaften nur eingeschränkt verändert werden können. Daher ist die Generierung völlig neuer Klassen von Verbindungen, die nicht nur interessante magnetische, sondern auch eine Kombination der gewünschten Eigenschaften besitzen, ein primäres Ziel der Forschung [2]. Seit zirka 20 Jahren ist das Interesse der Wissenschaftler auf die Herstellung von neuartigen magnetischen Materialien auf molekularer Basis gerichtet, bei denen die organischen Radikale oder die Übergangsmetall- und Lanthanoidionen als spintragende Systeme fungieren [3–9]. Der klassische Magnet ist ein dreidimensionales Gitter aus einer unendlichen Zahl wechselwirkender magnetischer Zentren. Es ist aber keine triviale Aufgabe für Synthesechemiker, solche ausgedehnten dreidimensional verknüpften molekularen Magneten herzustellen. Dennoch sind die High-Spin-Moleküle mit einer endlichen Zahl an magnetischen Zentren nahezu ideale Systeme für die Beobachtung von Quantenphänomenen und für die Erforschung der Zusammenhänge der magnetischen Wechselwirkungen [10]. Das erste Beispiel für einen molekularen Magnet wurde im Jahre 1987 von *Miller et al.* beschrieben [11] und seitdem erschienen viele Publikationen, in denen die Synthesen und magnetischen Eigenschaften solcher High-Spin-Molekülaggregate diskutiert wurden [12–22]. Das bis jetzt bekannte Molekül mit dem größten Spin-Grundzustand von $S = 51/2$ ist ein Mn^{II}Mo^V₆-Cluster, der aber keine Einzelmolekül-Magnet-Eigenschaften aufweist [23].

Der Begriff „Einzelmolekül-Magnet“ (SMM; *single molecule magnet*) entstand Anfang der 90er Jahre. Es wurde entdeckt, dass sich das Molekül $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{CH}_3\text{COO})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$ bei tiefen Temperaturen wie ein kleiner Magnet verhält und eine magnetische Hysterese aufweist [15]. Die notwendigen Voraussetzungen für die Bildung der Einzelmolekül-Magneten sind eine große Zahl ungepaarter Elektronen im Grundzustand und eine große magnetische Anisotropie des gesamten Aggregates. Die Synthese solcher molekularen Architekturen erfolgt hauptsächlich entweder durch die Selbstorganisation [24–26] oder durch eine *step-by-step*-Strategie [27–32]. Eines der möglichen Syntheseverfahren zur Erzeugung der hochparamagnetischen Verbindungen, die Einzelmolekül-Magnet-Eigenschaften besitzen könnten, ist eine *step-by-step*-Modellierung von magnetischen Dendrimeren (Abbildung 1.2). Der zentrale Baustein sollte in der Lage sein, magne-

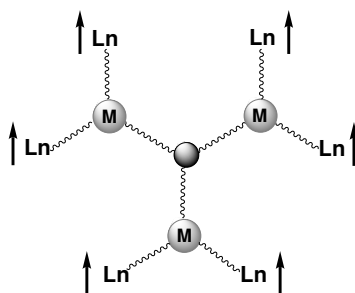


Abbildung 1.2: Schematische Darstellung eines dendritischen molekularen Magnets auf der Basis von Übergangsmetallen und Lanthanoiden.

tische Wechselwirkungen zu vermitteln und an paramagnetische Übergangsmetallionen oder Lanthanoide zu koordinieren. Die freien Koordinationsstellen an den spintragenden Zentren könnten durch die entsprechenden verbrückenden Liganden abgesättigt werden, indem die erste Schale des Dendrimers entsteht. Durch eine *step-by-step*-Koordination an weitere Metallzentren wäre der Aufbau der nächsten Generationen des dendritischen Moleküls möglich.

Als das Zentralelement für die Synthese magnetischer Dendrimere haben die Triaminoguanidin-Derivaten unsere Aufmerksamkeit auf sich gezogen. Wie in Abbil-

dung **1.3** zu sehen ist, kann der dreifach-dreizählige Ligand drei Metallzentren chelatbildend binden, wobei die freien Koordinationsstellen an den Metallionen eine Möglichkeit zu weiteren Verknüpfungen bieten und damit potentielle Baueinheiten für magnetische Materialien darstellen. Dabei entsteht dank der verbrückenden Eigenschaften der Phenolat-

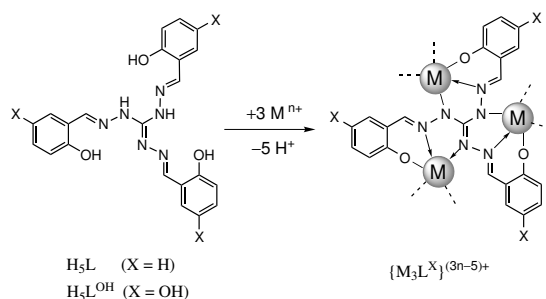


Abbildung 1.3: Schematische Darstellung der Komplexbildungsreaktion mit Triaminoguanidin-Liganden

Sauerstoffatome auch eine Möglichkeit zum Aufbau der polymeren Koordinationsverbindungen. Einige interessanten Cd- und Pd-Oligomere auf Basis der Triaminoguanidin-Liganden wurden bereits von *Robson und Müller et al.* beschrieben [33–36].

Ziel der vorliegenden Arbeit war die Synthese und Charakterisierung der mehrkernigen Übergangsmetallkomplexe und die Untersuchung der magnetischen Wechselwirkungen zwischen den Metallzentren. Die Schwerpunktaufgabe war es, die komplexbildenden Eigenschaften der Triaminoguanidin-Liganden zu erforschen:

✓ Neue dreikernige Übergangsmetallkomplexe sollten synthetisiert werden und die magnetischen Wechselwirkungen zwischen den spintragenden Zentren über den N–N-Brückenbindungen sollten untersucht werden.

✓ Es sollte außerdem versucht werden, die dreikernigen Komplexeinheiten mit anderen paramagnetischen Struktureinheiten oder Metallionen zu verknüpfen, um vielkernige oder polymere Verbindungen herzustellen und deren magnetische Eigenschaften zu erforschen.

Kapitel 2

Magnetismus

Magnetische Materialien zeichnen sich durch ihre Reaktion gegenüber einem angelegten magnetischen Feld H aus. Bringt man eine Probe in ein äußeres Magnetfeld, so ändert sich die magnetische Induktion (oder magnetische Flußdichte) B . Die Differenz im Vergleich zum Vakuum bezeichnet man als Magnetisierung M .*

$$B = H + 4\pi M \quad (2.1)$$

Für geringe Magnetfeldstärken ist die Magnetisierung M proportional zu H .

$$M = \chi_V H \quad (2.2)$$

Die dimensionslose Proportionalitätskonstante χ_V bezeichnet man als magnetische Suszeptibilität (Aufnahmefähigkeit). Man gibt die Suszeptibilität meist nicht als volumenbezogene Suszeptibilität χ_V (Volumensuszeptibilität), sondern als molare (stoffmengenbezogene) Suszeptibilität χ_M (Molsuszeptibilität) oder massenbezogene Suszeptibilität χ_g an.

$$\chi_V V_M = \chi_g M = \chi_M \quad (2.3)$$

V_M molares Volumen, M molare Masse. Es ist üblich χ_g in emu g^{-1} und χ_M in emu mol^{-1} anzugeben. Die molare Suszeptibilität χ_M ist aus einem negativen diamagnetischen Anteil

*Die Einheiten werden im cgsemu ($\text{emu} = \text{electromagnetic units}$) System angegeben.

χ_M^D und einem positiven paramagnetischen Anteil χ_M^P zusammengesetzt.

$$\chi_M = \chi_M^D + \chi_M^P \quad (2.4)$$

Ist χ_M^D der dominierende Beitrag, wird die Probe vom Magnetfeld abgestoßen und man spricht von einem diamagnetischen Material, dominiert χ_M^P , liegt ein paramagnetisches Material vor, das in das Magnetfeld hineingezogen wird. Der Diamagnetismus ist

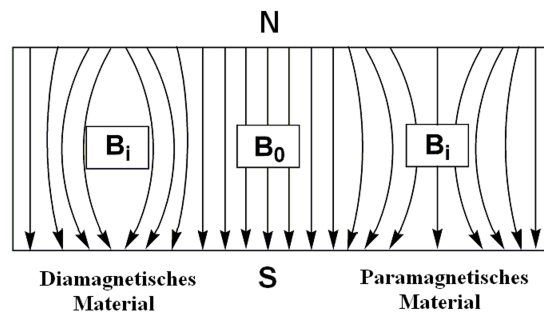


Abbildung 2.1: Verhalten diamagnetischen und paramagnetischen Materialien in einem homogenen Magnetfeld.

eine generelle Eigenschaft der Materie. Die durch ein Magnetfeld induzierte magnetische Polarisation ist dem äußerem Feld entgegengerichtet, was zu einer Schwächung im Inneren des diamagnetischen Stoffes führt ($\chi_M^D < 0$). Die diamagnetische Suszeptibilität ist unabhängig von der Feldstärke und der Temperatur. In einem paramagnetischen Stoff richten sich die magnetischen Momente in Feldrichtung aus und $\chi_M^P > 0$.

Zur Untersuchung magnetischer Eigenschaften der Materie müssen die gemessenen molaren Suszeptibilitäten immer um die entsprechenden diamagnetischen Beiträge korrigiert werden. Die diamagnetische Suszeptibilität eines Moleküls kann additiv aus empirischen Einzelwerten der Atome (χ_{Atom}^D) und der Bindungen ($\chi_{Bindung}^D$) des Moleküls berechnet werden.

$$\chi^D = \sum \chi_{Atom}^D + \sum \chi_{Bindung}^D \quad (2.5)$$

Zum Beispiel, kann die Korrektur nach *Pascal* erfolgen, der in 1940 die Einzelwerte tabelliert hat. Für eine grobe Abschätzung kann folgende Beziehung angewendet werden:

$$\chi^D = kM \times 10^{-6} \text{emu mol}^{-1} \quad (2.6)$$

wobei M ist die molare Masse, $0.4 \leq k \leq 0.5$.

Die paramagnetische Suszeptibilität ist unabhängig von der Feldstärke, aber temperaturabhängig, da eine Temperaturzunahme der Ausrichtung der permanenten Magnete im äußeren Feld entgegenwirkt. Für die idealen Paramagnete mit nicht wechselwirkenden Spinmomenten kann die Abhängigkeit der Molaren magnetischen Suszeptibilität von der Temperatur durch das empirische *Curie*-Gesetz beschrieben werden.

$$\chi_M^P = \frac{C}{T} \quad (2.7)$$

Für die *Curie*-Konstante C , die mit Hilfe der Quantenmechanik abgeleitet wurde, gilt

$$C = \frac{Ng^2\beta^2}{3k} S(S+1) \quad (2.8)$$

Dabei S : Spinquantenzahl des einzelnen paramagnetischen Zentrums

N : *Avogadro*-Konstante g : *Landé*-Faktor

β : *Bohrsches* Magneton k : *Bolzmann*-Konstante

Das magnetische Verhalten eines Stoffes wird durch die Temperaturabhängigkeit der molaren Suszeptibilität charakterisiert. Zur besseren Übersichtlichkeit wird in der Regel das $\chi_M T$ -Produkt als Funktion der Temperatur dargestellt. Wie es aus dem *Curie*-Gesetz folgt, das $\chi_M T$ -Produkt für paramagnetische Materialien ist konstant. Die aus der Gleichung 2.7 erhaltenen sogenannten *spin-only*-Werte sind in der Tabelle **2.1** aufgelistet.

Die Abhängigkeit der molaren Magnetisierung vom äußeren Magnetfeld kann durch die *Brillouin*-Funktion $B_s(y)$ beschrieben werden.

$$M_s = Ng\beta S B_s(y) \quad (2.9)$$

Tabelle 2.1: *Spin-only*-Werte für $(4/g^2)\chi_M T$ in Abhängigkeit von Spinquantenzahl S .

S	$(4/g^2)\chi_M T$ (emu K mol ⁻¹)
1/2	0.375
1	1.000
3/2	1.876
2	3.001
5/2	4.377
3	6.002
7/2	7.878

$$B_s(y) = \frac{2S+1}{2S} \coth\left(\frac{2S+1}{2S}y\right) - \frac{1}{2S} \coth\left(\frac{1}{2S}y\right) \quad (2.10)$$

wobei

$$y = \frac{gS\beta H}{kT} \quad (2.11)$$

Bei niedrigen Temperaturen und hohen Magnetfeldstärken liegt die magnetische Energie ($gS\beta H$) in der Größenordnung der thermischen Energie (kT) und die Magnetisierung nähert sich einem Grenzwert, der Sättigungsmagnetisierung M_s , bei der die Projektion aller Momente in Feldrichtung maximal ist. So ist $\beta H/kT > 1$ und die *Brillouin*-Funktion strebt gegen 1, dann gilt für die Sättigungsmagnetisierung:

$$M_s = Ng\beta S \quad (2.12)$$

Wenn man bei der graphischen Darstellung der Sättigungsmagnetisierung $N\beta$ -Einheiten verwendet, dann entspricht der aufgetragene Wert gS . Die nach Gleichung 2.9 berechnete Abhängigkeit der Magnetisierung vom Magnetfeld (aufgetragen als $\beta H/kT$) für verschiedene Spinsysteme und $g = 2$ ist in Abbildung 2.2 dargestellt. Der Verlauf der Magnetisierungskurve wird durch die Wechselwirkungen zwischen den paramagnetischen Teilchen beeinflusst.

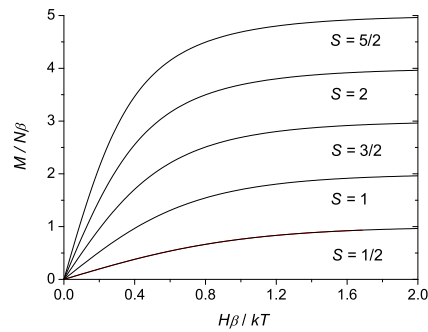


Abbildung 2.2: Abhängigkeit der Magnetisierung in $N\beta$ -Einheiten gegen $\beta H/kT$ verschiedener Spingrundzustände (für $g = 2$).

Kooperative magnetische Eigenschaften

Paramagnetische Materialien bestehen aus unabhängigen Teilchen mit nicht wechselwirkenden Spinmomenten. Kommen sich jedoch Spins ausreichend nahe, können sie ihre gegenseitige Ausrichtung beeinflussen und man spricht von kooperativem oder kollektivem Magnetismus. Unterhalb einer charakteristischen Temperatur, wenn die magnetische Wechselwirkungsenergie größer als die kopplungsbrechende thermische Energie, erfolgt auf Grund der Spin-Spin-Wechselwirkung eine Spinordnung und eine spontane Magnetisierung. Die Spinordnung stellt sich ohne äußeres Feld ein. Ordnen sich Spins

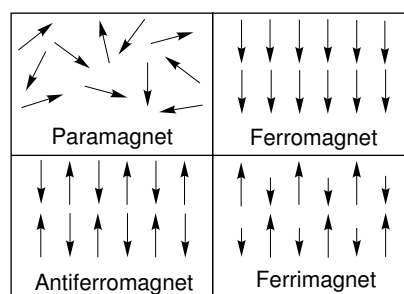


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung verschiedener Spinordnungen.

parallel zueinander, führt diese Ausrichtung zu einer ferromagnetischen Kopplung. Für

eine antiparallele Ausrichtung der Spins liegt eine antiferromagnetische Spinordnung vor. Oberhalb der kritischen Temperaturen, T_C (*Curie-Temperatur*) für Ferromagnete und T_N (*Néel-Temperatur*) für Antiferromagnete, bricht die Spinkopplung zusammen und man beobachtet ein paramagnetisches Verhalten. Unterscheiden sich die benachbarten Spinmomente nach ihrem Betrag, spricht man von ferrimagnetischer Ordnung, bei der unterhalb einer kritischen Temperatur trotz der antiparallelen Ausrichtung der Spinmomente eine spontane Magnetisierung auftritt.

Die Wechselwirkungen zwischen den Spinmomenten der paramagnetischen Teilchen führen zu Abweichungen vom *Curie-Gesetz*. In einem bestimmten Temperaturbereich folgt die Suszeptibilität dem *Curie-Weiss-Gesetz* (Gleichung 2.13), in dem die Temperatur durch den Parameter Θ korrigiert ist, wobei Θ für ferromagnetische Wechselwirkungen positiv und für antiferromagnetische negativ ist.

$$\chi_M = \frac{C}{T - \Theta} \quad (2.13)$$

Der Wert von Θ kann aus dem Schnittpunkt der linearen Extrapolation einer Auftragung von χ_M^{-1} gegen die Temperatur mit der Abszisse bestimmt werden.

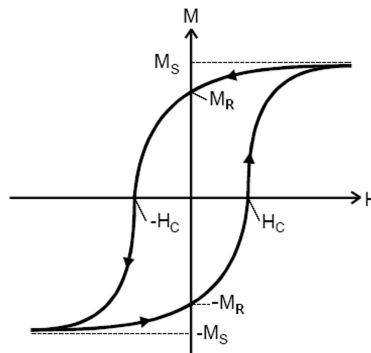


Abbildung 2.4: Hystereseschleife von ferromagnetischen und ferrimagnetischen Stoffen.

Unterhalb der kritischen Temperatur weisen die Ferro- und Ferrimagneten eine Hysteresis der Magnetisierung auf **2.4**. Ausgehend von einem Zustand gesättigter Magneti-

sierung, wenn die Elementarmagnete in einem Magnetfeld ausgerichtet werden, behalten sie ihre Richtung auch nach dem Abschalten des äußeren Magnetfeldes, so dass eine sogenannte remanente Magnetisierung M_R zurückbleibt, die erst durch ein Gegenfeld, dem Koerzitivfeld H_C , auf Null reduziert wird.

Für „Magnetisch harte“ Werkstoffe liegt eine große Remanenzmagnetisierung und eine große Koerzitivfeldstärke (Permanentmagnete).

Intramolekulare Wechselwirkungen

Bei der Untersuchung magnetischer Eigenschaften der Metallkomplexe müssen die intramolekulare Wechselwirkungen zwischen den benachbarten Spinmomenten berücksichtigt werden, da in diesen Systemen durch organische Liganden die magnetischen Momente der Moleküle gegeneinander abgeschirmt werden, so dass keine langreichweitigen kooperativen Wechselwirkungen auftreten. Dabei bezeichnet man eine parallele Ausrichtung der Spinmomente als eine ferromagnetische Kopplung und die antiparallele Ausrichtung als eine antiferromagnetische Kopplung.

Die Wechselwirkung zweier miteinander koppelnden magnetischen Zentren lässt sich durch einen isotropen *Heisenberg-Dirac-van-Vleck* (HDVV)-Hamiltonoperator beschreiben.

$$\mathbf{H}_{HDVV} = -J\mathbf{S}_A \cdot \mathbf{S}_B \quad (2.14)$$

\mathbf{S}_A und \mathbf{S}_B sind die Spinoperatoren der beiden Metallzentren. Der Austauschparameter J definiert den Singulett-Triplett-Energieabstand (für $S_A = S_B = 1/2$) und entspricht somit dem Ausmaß der magnetischen Wechselwirkung.

$$J = E(S = 0) - E(S = 1) \quad (2.15)$$

Für eine ferromagnetische Wechselwirkung trägt J ein positives Vorzeichen, für antiferromagnetische Kopplung ist J negativ.

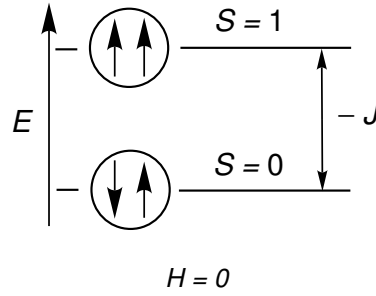


Abbildung 2.5: Energieniveauschema für zwei wechselwirkende Spins $S = 1/2$ mit Singulettgrundzustand.

Das magnetische Verhalten der Molekülen mit wechselwirkenden spintragenden Zentren kann durch die *Van-Vleck*-Gleichung [37] unter Annahme bestimmter Näherungen analysiert werden. Betrachten wir ein Molekül mit einem Energiespektrum E_i ($i = 1, 2, \dots$) in einem äußeren Feld H . Für jedes Energieniveau kann die mikroskopische Magnetisierung μ_i wie folgt definiert werden:

$$\mu_i = -\frac{\partial E_i}{\partial H} \quad (2.16)$$

Summation über alle Mikrozustände gemäß einer *Boltzmann*-Verteilung ergibt die makroskopische molare Magnetisierung.

$$M_M = \frac{N \sum_i \mu_i \exp\left(\frac{-E_i}{kT}\right)}{\sum_i \exp\left(\frac{-E_i}{kT}\right)} \quad (2.17)$$

Als erste Näherung gilt für E_i

$$E_i = E_i^{(0)} + E_i^{(1)} H + E_i^{(2)} H^2 \quad (2.18)$$

Dabei ist $E_i^{(0)}$ die Energie des i -ten Zustands ohne Magnetfeld und $E_i^{(1)} H$ bzw. $E_i^{(2)} H^2$ sind die Zeemann-Koeffizienten erster und zweiter Ordnung. Mit einer Reihe von Vereinfachungen und unter Annahme, dass H/kT relativ klein ist, erhält man die *Van-Vleck*-Gleichung.

$$\chi_M = \frac{N \sum_i \left(\frac{E_i^{(1)2}}{kT} - 2E_i^{(2)} \right) \exp\left(-\frac{E_i^{(0)}}{kT}\right)}{\sum_i \exp\left(-\frac{E_i^{(0)}}{kT}\right)} \quad (2.19)$$

Aus der Störungstheorie erhält man für $E_i^{(1)}$ und $E_i^{(2)}$

$$E_i^{(1)} = \langle i | \mathbf{H}_{ZE} | i \rangle \quad (2.20)$$

$$E_i^{(2)} = \frac{e^2}{12m_e} \sum_i \langle i | r_i^2 | i \rangle + \sum_{j \neq i} \frac{\langle i | \mathbf{H}_{ZE} | j \rangle^2}{E_i^{(0)} - E_j^{(0)}} \quad (2.21)$$

Für Energiedifferenzen ΔE_i^0 groß gegenüber kT , enthält $E_i^{(2)}$ nur temperaturunabhängige Terme. Dabei liefert der erste Summand aus Gleichung 2.21 einen diamagnetischen und der zweite einen paramagnetischen Anteil, den sogenannten temperaturunabhängigen Paramagnetismus (TIP). Insgesamt setzt sich molare magnetische Suszeptibilität als Summe aus temperaturunabhängigen Anteilen χ_M^D und χ_M^{TIP} und einem temperaturabhängigen paramagnetischen Anteil χ_M^P , der sich aus $E_i^{(1)}$ ergibt.

$$\chi_M = \chi_M^P + \chi_M^D + \chi_M^{TIP} \quad (2.22)$$

Der diamagnetische Anteil ist für jedes Molekül vorhanden, wobei der paramagnetische Anteil und der TIP individuelle Moleküleigenschaften sind.

Korrigiert man die gemessene Suszeptibilität um die temperaturunabhängige Beiträge, kann die *Van-Vleck*-Gleichung vereinfacht werden.

$$\chi_M = \frac{N \sum_i E_i^{(1)2} \exp(-\frac{E_i^{(0)}}{kT})}{kT \sum_i \exp(-\frac{E_i^{(0)}}{kT})} \quad (2.23)$$

Die Berücksichtigung der entsprechenden Energieniveaus erhält man für zweikernige Metallkomplexe mit der Gleichung 2.23 den folgenden Ausdruck für die molare Suszeptibilität.

$$\chi_M = \frac{Ng^2\beta^2}{3kT} \frac{N \sum_S S(S+1)(2S+1) \exp[\frac{-E(S)}{kT}]}{\sum_S (2S+1) \exp[\frac{-E(S)}{kT}]} \quad (2.24)$$

wobei

$$E(S) = -\frac{J}{2} S(S+1) \quad (2.25)$$

Für den einfachsten Fall mit $S_A = S_B = 1/2$ gilt

$$\chi_M = \frac{2Ng^2\beta^2}{kT[3 + \exp(-\frac{J}{kT})]} \quad (2.26)$$

Eine gebräuchliche Methode, um den Art der vorliegenden Wechselwirkungen zu charakterisieren, ist die graphische Darstellung von $\chi_M T$ als Funktion der Temperatur. In Abbildung 2.6 sind unterschiedliche Abhängigkeiten am Beispiel eines zweikernigen Moleküls mit $S_1 = S_2 = 1/2$ in den Fällen eines paramagnetischen ($J = 0$), eines ferromagnetischen ($J > 0$) und eines antiferromagnetischen Verhaltens ($J < 0$) abgebildet [5]. Dabei strebt der $\chi_M T$ -Wert bei tiefen Temperaturen gegen den erwarteten Grenzwert, der sich für $S = 1$ (für eine ferromagnetische Kopplung) und $S = 0$ (für eine antiferromagnetische Kopplung) aus den Gleichungen 2.7 und 2.8 ergibt.

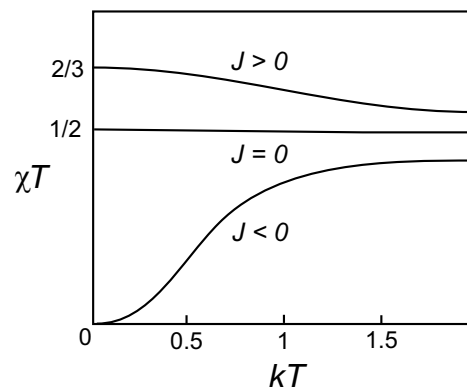


Abbildung 2.6: Darstellung von χT (in Einheiten von $Ng^2\beta^2/k$) gegen kT (in Einheiten von $|J|$) für ein System aus zwei wechselwirkenden Spins $S_1 = S_2 = 1/2$.

Dreikernige Metallkomplexe

Mit dem *Heisenberg*-Modell lassen sich auch die isotropen Wechselwirkungen in den größeren Komplexmolekülen beschreiben, wobei gilt

$$\mathbf{H} = - \sum J_{ij} \mathbf{S}_i \mathbf{S}_j \quad (2.27)$$

und für ein dreikerniges ABA-System (Abbildung 2.7) mit zwei verschiedenen Kopplungen

$$\mathbf{H} = -J(\mathbf{S}_{A_1}\mathbf{S}_B + \mathbf{S}_{A_2}\mathbf{S}_B) - J'\mathbf{S}_{A_1}\mathbf{S}_{A_2} \quad (2.28)$$

Die relativen Energieniveaus ohne äußeren Magnetfeld können mit folgender Beziehung

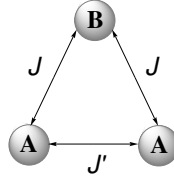


Abbildung 2.7: Kopplungsmuster für ein dreikerniges System.

beschrieben werden

$$E(S, S') = -\frac{J}{2}S(S+1) - \frac{J' - J}{2}S'(S'+1) \quad (2.29)$$

Wobei

$$S' = \mathbf{S}_{A_1} + \mathbf{S}_{A_2};$$

$$S = S' + \mathbf{S}_B$$

Mit der vereinfachten *Van-Vleck*-Gleichung 2.23 erhält man den folgenden Ausdruck für die molare magnetische Suszeptibilität.

$$\chi_M = \frac{N\beta^2}{3kT} \frac{\sum_{S'=0}^{2S_A} \sum_{S=|S'-S_B|}^{S'+S_B} g_{S,S'}^2 S(S+1)(2S+1) \exp\left[\frac{-E(S,S')}{kT}\right]}{\sum_{S'=0}^{2S_A} \sum_{S=|S'-S_B|}^{S'+S_B} (2S+1) \exp\left[\frac{-E(S,S')}{kT}\right]} \quad (2.30)$$

Für den einfachsten Fall mit $S_A = S_B = 1/2$ ergibt die Gleichung 2.29 drei Energiezustände

$$E(1/2, 1) = 0$$

$$E(3/2, 1) = -\frac{3J}{2}$$

$$E(1/2, 0) = -J + J'$$

Dabei wird $E(1/2, 1)$ gleich Null gesetzt und die anderen Energiezustände werden dementsprechend korrigiert. Für die dreikernigen Systeme, die eine C_3 -Symmetrie aufweisen und damit $J = J'$ wird, sind beide Doublet-Zustände entartet.

Nach Einsetzen der erhaltenen Energieniveaus in die Gleichung 2.30 können die experimentellen magnetischen Daten durch folgenden Ausdruck angepasst werden.

$$\chi_M = \frac{N\beta^2 g^2}{3kT} \frac{1 + \exp\left[\frac{(J-J')}{kT}\right] + 10 \exp\left[\frac{3J}{2kT}\right]}{1 + \exp\left[\frac{J-J'}{kT}\right] + 2 \exp\left[\frac{3J}{2kT}\right]} \quad (2.31)$$

Teil I

Ergebnisse und Diskussion

Kapitel 3

Strukturbeschreibung von Tris-(2-hydroxybenzyliden)triaminoguanidin (H_5L)

Durch langsames Eindiffundieren von Wasser in eine methanolische Lösung von Tris-(2-hydroxybenzyliden)triaminoguanidiniumchlorid ($[H_6L]Cl$) in Gegenwart von $Mn(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ kristallisiert $H_5L \cdot H_2O$ in Form nadelförmiger gelber Kristalle mit der Raumgruppe $P2_1/c$. Die Struktur des Ligandmoleküls ist in Abbildung 3.1 dargestellt. Die ausgewählten Bindungslängen und Bindungswinkel sind in der Tabelle 3.1 zusammengefasst. Das zentrale Kohlenstoffatom C1 liegt in einer nahezu planaren Umgebung mit den N–C1–N-Winkeln von 118° für N1–C1–N3, 124° für N1–C1–N5 und 118° für N3–C1–N5. Die Kohlenstoff-Stickstoff-Abstände mit 132 pm (C1–N1), 136 pm (C1–N3) und 133 pm (C1–N5) weisen auf die Delokalisierung der π -Elektronen in der CN_3 -Einheit hin. Für das Molekül liegt eine propellerartige Konformation vor, so dass die Diederwinkel zwischen der zentralen CN_3 -Ebene und den Phenolat-Ringen 5° , 15° und 39° betragen, wobei die größte Abweichung das Phenolat-System zeigt, bei dem das Phenolat-Sauerstoffatom in einer Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zu Wassermolekülen beteiligt ist. Das

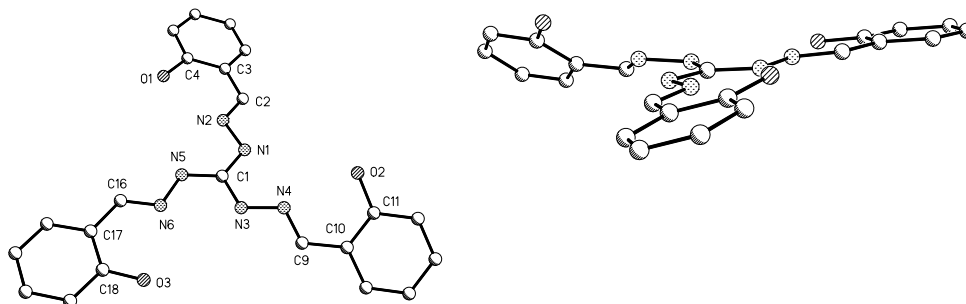


Abbildung 3.1: Links: Kristallstruktur des Ligandmoleküls $H_5L \cdot H_2O$. Die Wasserstoffatome sind wegen besserer Übersicht nicht dargestellt. Rechts: Darstellung der propellerartigen Konformation des Ligandmoleküls.

Tabelle 3.1: Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel von $H_5L \cdot H_2O$.

Bindungslängen (pm)			
O1–C4	135.9(4)	N3–C1	136.4(4)
O2–C11	136.4(4)	N3–N4	138.0(4)
O3–C18	133.1(5)	N4–C9	127.2(4)
N1–C1	132.4(4)	N5–C1	133.4(4)
N1–N2	139.2(3)	N5–N6	138.7(4)
N2–C2	127.8(4)	N6–C16	129.2(4)
Bindungswinkel (°)			
C1–N1–N2	113.4(2)	N2–C2–C3	121.0(3)
C1–N3–N4	118.8(3)	N3–C1–N5	117.8(3)
C1–N5–N6	117.4(3)	N3–N4–C9	117.1(3)
N1–C1–N3	118.2(3)	N4–C9–C10	122.6(3)
N1–C1–N5	124.0(3)	N5–N6–C16	114.3(3)
N1–N2–C2	114.7(2)	N6–C16–C17	122.8(3)

Wassermolekül bildet die Wasserstoffbrückenbindungen zu dem Stickstoffatom N1 des Liganden, dem Stickstoffatom N5 und dem Phenolat-Sauerstoffatom O2 der benachbarten Moleküle, wie es in Abbildung 3.2 zu sehen ist. Die Schweratomabstände betragen für $O1W \cdots N1$ 286 pm, für $O1W \cdots N5$ 298 pm und für $O1W \cdots O2$ 300 pm.

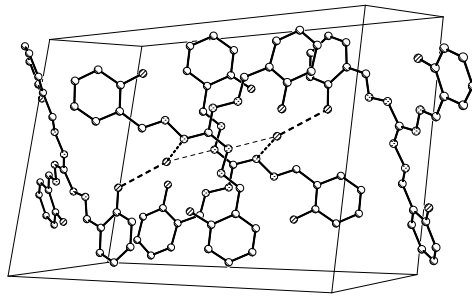


Abbildung 3.2: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von H₅L·H₂O.

Kapitel 4

Dreikernige Kupfer(II)-Komplexe mit Triaminoguanidin-Liganden

Die mehrkernigen Kupfer(II)-Komplexe sind ein interessantes Forschungsgebiet der Magnetochemie, obwohl diese Verbindungen zu d^9 -Systemen gehören und jedes Kupferzentrum nur ein ungepaartes Elektron besitzt. An solchen relativ „einfachen“ Systemen kann man sowohl die Kopplungsmechanismen und die Faktoren, die die Austauschwechselwirkungen zwischen Metallzentren beeinflussen, erforschen als auch die existierenden Modelle testen. Besonders sind die dreikernigen zyklischen Moleküle interessant, da sie spinfrustrierte Systeme darstellen [5, 38–40]. Es gibt nur wenige Beispiele in der Literatur, die dreikernige symmetrische Kupfer(II)-Komplexe und deren magnetisches Verhalten beschreiben [38, 39, 41–46]. Erst kürzlich erschien eine Publikation von *Müller et al.*, in der die molekulare Struktur eines trigonalen Kupfer(II)-Komplexes mit einem ähnlichen Triaminoguanidin-Liganden diskutiert wurde [47]. In der vorliegenden Arbeit werden die Strukturen und magnetischen Eigenschaften von drei Kupfer(II)-Komplexen mit H_5L und H_5L^{OH} Liganden beschrieben.

4.1 Synthese und Strukturbeschreibung

Bei der Umsetzung von dreifach dreizähligen Chelatliganden H_5L bzw. H_5L^{OH} mit Kupfer(II)-Salzen und mit 2,2'-Bipyridin (bpy) im Molverhältnis 1:3:3 wurden dreiker-nige zyklische Kupfer(II)-Komplexe erhalten. Je nach Reaktionsbedingungen, Gegenionen und Lösungsmittel wurden drei unterschiedliche Verbindungen isoliert. Das langsame Eindiffundieren einer methanolischen Lösung von bpy in eine Lösung von $[H_6L]Cl$, $Cu(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ und Triethylamin in DMF ergab nach mehreren Wochen dunkelbraune Einkristalle der Zusammensetzung $[Cu_3L(bpy)_3]ClO_4 \cdot 3DMF$ (**1**). Aus einer Lösung von dem selben Liganden $[H_6L]Cl$, $CuCl_2 \cdot 2H_2O$, bpy und Triethylamin in einer Ethanol-Wasser-Mischung kristallisiert in einigen Tagen $[Cu_3L(bpy)_3]Cl \cdot 3H_2O \cdot EtOH$ (**2**). Durch langsames Eindiffundieren einer methanolischen Lösung von bpy in eine Lösung von $[H_6L^{OH}]Cl$, $Cu(BF_4)_2 \cdot 6H_2O$ und Bu_4NOH in DMF/Methanol bei Raumtemperatur konnten nach zwei Wochen dunkelbraune Kristalle von $[Cu_3L^{OH}(bpy)_3]BF_4 \cdot 3DMF$ (**3**) erhalten werden.

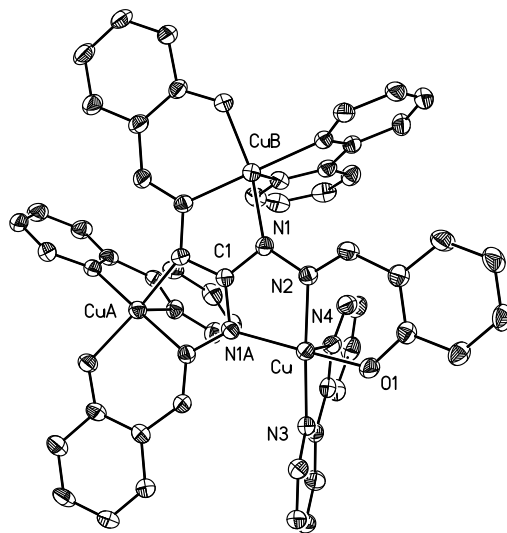


Abbildung 4.1: Kristallstruktur des Komplexkations $\{Cu_3L\}^+$ von **1**. Die Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt. Die Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30 %.

Tabelle 4.1: Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel von **1**.

Bindungslängen (pm)			
Cu–O1	192.6(3)	Cu–N3	203.4(4)
Cu–N1A	201.2(4)	Cu–N4	224.5(4)
Cu–N2	196.1(4)	N1–N2	138.2(5)
Bindungswinkel (°)			
O1–Cu–N1A	155.18(14)	O1–Cu–N2	92.96(15)
O1–Cu–N3	87.57(14)	O1–Cu–N4	104.81(14)
N1A–Cu–N2	78.89(15)	N1A–Cu–N3	102.81(14)
N1A–Cu–N4	99.58(14)	N2–Cu–N3	174.44(14)
N2–Cu–N4	98.25(14)	N3–Cu–N4	76.28(14)

Die röntgenographischen Untersuchungen der Komplexe ermitteln ähnliche Strukturen der $\{\text{Cu}_3\}^+$ -Moleküleinheiten für **1**, **2** und **3** und werden deswegen gemeinsam diskutiert. Die Komplexkationen sind in den Abbildungen **4.1**, **4.2** und **4.3** dargestellt. Die ausgewählten Bindungslängen und Bindungswinkel sind in den Tabellen **4.1** bis **4.3** zusammengefasst.

Die Komplexe **1** und **3** kristallisieren in der Raumgruppe $R\bar{3}$ und eine C_3 -Achse verläuft durch das zentrale Kohlenstoffatom C1, so dass drei Kupferatome symmetrieäquivalent sind. Für **2** wurde die Raumgruppe $R\bar{3}c$ ermittelt und alle drei Kupferzentren sind symmetrisch unabhängig. In Kontrast zu dem Kupferkomplex von Müller *et al.*, in dem sich die Kupferatome in einer quadratisch-planaren Koordinationsumgebung befinden, werden die Kupferzentren in **1**, **2** und **3** fünffach koordiniert mit einer verzerrten quadratisch-pyramidalen Anordnung der Liganden. Die quadratische Ebene wird durch ein Phenolat-Sauerstoffatom, zwei Stickstoffatome des Liganden und ein Stickstoffatom des Bipyridin-Liganden gebildet. In apicaler Position ist das Stickstoffatom des Bipyridin-Liganden. Die Bipyridin-Moleküle befinden sich auf einer Seite des planaren Kations. Die Kupferionen liegen 15 pm (**1**), 10 pm (**3**) und 16, 15 bzw. 11 pm (für Cu1, Cu2 bzw. Cu3 in **2**) über der N_3O -Ebene in Richtung des apicalen Stickstoffatoms. Die Verzerrung

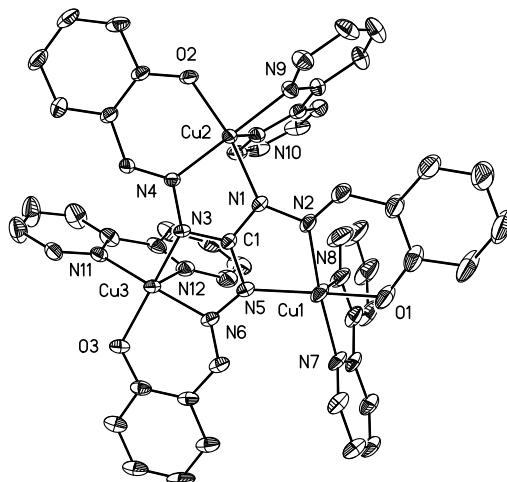


Abbildung 4.2: Kristallstruktur des Komplexkations $\{\text{Cu}_3\text{L}\}^+$ von **2**. Die Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt. Die Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 20 %.

Tabelle 4.2: Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel von **2**.

Bindungslängen (pm)					
Cu1–O1	192.7(5)	Cu2–O2	191.1(4)	Cu3–O3	192.4(4)
Cu1–N2	196.4(5)	Cu2–N4	194.6(5)	Cu3–N6	195.2(5)
Cu1–N5	199.2(5)	Cu2–N1	201.8(5)	Cu3–N3	200.4(5)
Cu1–N7	202.7(5)	Cu2–N9	203.2(5)	Cu3–N11	201.7(5)
Cu1–N8	221.4(7)	Cu2–N10	227.6(5)	Cu3–N12	224.7(6)
N1–N2	139.0(7)	N3–N4	140.5(6)	N5–N6	139.4(7)
Bindungswinkel (°)					
O1–Cu1–N2	92.3(2)	O2–Cu2–N4	93.13(19)	O3–Cu3–N6	92.8(2)
O1–Cu1–N5	156.0(2)	O2–Cu2–N1	156.7(2)	O3–Cu3–N3	158.0(2)
O1–Cu1–N7	84.4(2)	O2–Cu2–N9	86.89(19)	O3–Cu3–N11	87.5(2)
O1–Cu1–N8	102.8(3)	O2–Cu2–N10	106.65(18)	O3–Cu3–N12	104.5(2)
N2–Cu1–N5	79.6(2)	N1–Cu2–N4	79.1(2)	N6–Cu3–N3	79.5(2)
N2–Cu1–N7	174.8(2)	N4–Cu2–N9	175.5(2)	N6–Cu3–N11	172.6(2)
N2–Cu1–N8	99.1(2)	N4–Cu2–N10	100.01(19)	N6–Cu3–N12	95.6(2)
N5–Cu1–N7	105.0(2)	N1–Cu2–N9	102.5(2)	N3–Cu3–N11	102.8(2)
N5–Cu1–N8	100.9(2)	N1–Cu2–N10	96.4(2)	N3–Cu3–N12	96.9(2)
N7–Cu1–N8	77.8(2)	N9–Cu2–N10	75.71(19)	N11–Cu3–N12	77.2(2)

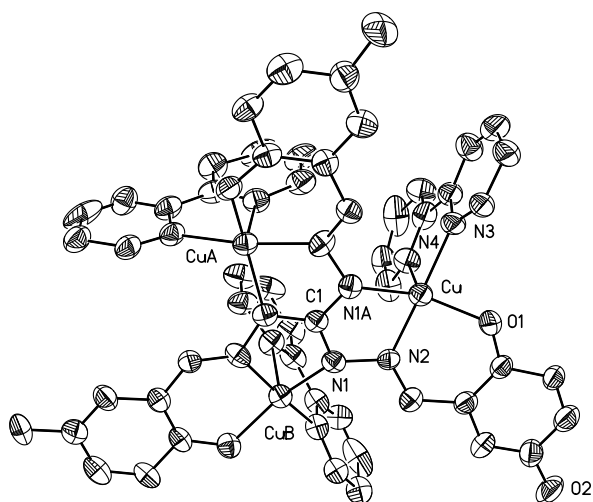


Abbildung 4.3: Kristallstruktur des Komplexkations $\{\text{Cu}_3\text{L}^{\text{OH}}\}^+$ von **3**. Die Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt. Die Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30 %.

Tabelle 4.3: Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel von **3**.

Bindungslängen (pm)			
Cu–O1	191.3(4)	Cu–N3	202.0(5)
Cu–N1A	197.3(4)	Cu–N4	227.7(6)
Cu–N2	198.0(5)	N1–N2	144.3(6)
Bindungswinkel (°)			
O1–Cu–N1A	153.32(18)	O1–Cu–N2	92.37(18)
O1–Cu–N3	88.68(19)	O1–Cu–N4	105.25(19)
N1A–Cu–N2	79.6(2)	N1A–Cu–N3	104.40(19)
N1A–Cu–N4	100.42(18)	N2–Cu–N3	168.0(2)
N2–Cu–N4	91.6(2)	N3–Cu–N4	76.6(2)

der quadratisch-pyramidalen Koordinationsumgebung im Vergleich zur idealen Geometrie kann mit einem τ -Wert * von 0.32 für **1**, 0.24 für **3** und von 0.24 bis 0.32 für **2** quantifiziert werden. In allen Verbindungen liegt eine propellerartige Konformation des

* $\tau = (\beta - \alpha)/60$ wobei $\beta > \alpha$ die größten Winkel sind. [48, 49] Für die ideale quadratische Pyramide ist $\tau = 0$, für eine ideale trigonale Bipyramide ist $\tau = 1$.

Liganden vor. Das führt zu einer leichten Verdrehung der N_3O -Ebenen gegeneinander mit den Diederwinkeln von 24° (**1**), 30° (**3**) und 23° , 24° , 20° in (**2**). Die Abstände zwischen den Kupferzentren sind für die drei Komplexe vergleichbar und betragen 481 pm für **1**, 478 pm für **3**, 483 pm für $Cu1 \cdots Cu2$ und 479 pm für $Cu1 \cdots Cu3$ und $Cu2 \cdots Cu3$ in **2**.

Durch die röntgenographische Untersuchung konnte in **3** nur die Struktur des Komplexkations aufgeklärt werden. Die Restelektronendichte konnte nicht zu einem Gegenion, das zum Ausgleich der positiven Ladung des Komplexes benötigt wird, bzw. zu Lösungsmittelmolekülen zugeordnet werden. Das effektive freie Volumen von **3** wurde mit dem Programm PLATON berechnet und beträgt 34 % des gesamten Kristallvolumens (3.19 nm^3 von 9.43 nm^3 des Zellvolumens). Dies und die große restliche Elektronendichte, die den 173 Elektronen pro Zelle entspricht, weisen darauf hin, dass sich in der Kristallstruktur noch ungeordnete Moleküle befinden. Zum Vergleich wurde die Struktur von **1** ohne zugeordnete Anion- und Solvens-Signale mit dem Programm berechnet. In **1** beträgt das effektive freie Volumen 33 % des gesamten Kristallvolumens (2.29 nm^3 von 9.00 nm^3 des Zellvolumens) und die Zahl der restlichen Elektronen ist 399. Das entspricht einem ClO_4^- -Gegenion und drei DMF-Molekülen pro $\{Cu_3L\}^+$ -Einheit. Die Kristallstrukturen der beiden Komplexe sind isotyp, was die Berechnungen nochmals bestätigten. Durch die Elementaranalysen, 1H - und ^{19}F -NMR-Spektroskopie und TGA wurden drei DMF-Moleküle und ein BF_4^- -Anion per $\{Cu_3L^{OH}\}^+$ -Einheit ermittelt. Die Struktur der $\{Cu_3L^{OH}\}^+$ -Einheit wurde ohne der restlichen Elektronendichte mit dem Programm PLATON gelöst.

Die Komplexe **1** und **3** haben eine ähnliche Kristallpackung. Die triangularen Kationen bilden molekulare Schichten, wie es in der Abbildung 4.4 dargestellt ist. Die Moleküle, bei denen $\{Cu_3L^{(OH)}\}^+$ -Ebenen die Schichtkanten bilden, liegen direkt gegenüber der Moleküle aus anderen Schichten. Der kürzeste Kupfer-Kupfer-Abstand zwischen den benachbarten Molekülen innerhalb einer Schicht beträgt 511 pm für **1** und 497 pm für **3**. Der Abstand zwischen den Schichten ist zirka 354 pm in **1** und 338 pm in **3**. Die Bipyridin-

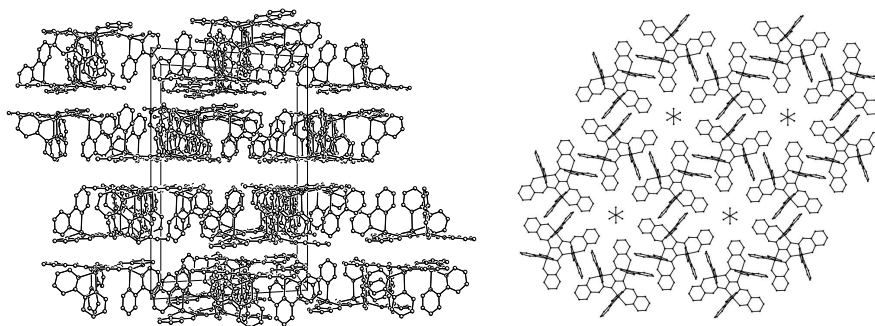


Abbildung 4.4: Darstellung der Kristallpackung von **1** und **3**. Links: Molekulare Schichten. Rechts: Wabenstrukturen.

Moleküle befinden sich innerhalb der Schichten und bilden durch π - π -Wechselwirkungen sechsgliedrige Wabenstrukturen, wie es in **Abbildung 4.4** gut zu sehen ist. Auf den S_6 -Achsen an den Grenzoberflächen der Schichten liegen ClO_4^- -Anionen (in **1**). Die DMF-Moleküle füllen die freie Räume zwischen den $\{\text{Cu}_3\text{L}\}^+$ -Einheiten aus. Die gleiche Anordnung von BF_4^- -Gegenionen und DMF-Molekülen wird für die Kristallstruktur von **3** vermutet.

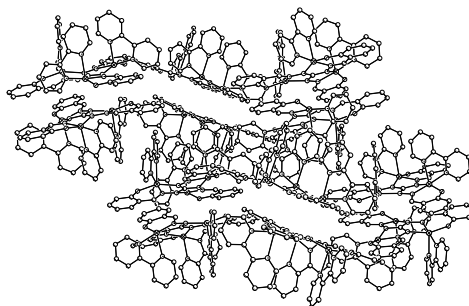


Abbildung 4.5: Darstellung der Kristallpackung von **2**.

In der Kristallpackung von **2** bilden zwei übereinander liegende $\{\text{Cu}_3\text{L}\}^+$ -Komplexeinheiten unsymmetrische Einheiten. Durch die π - π -Wechselwirkungen zwischen den Bipyridinringen aggregieren die Baueinheiten in Form wellenartiger Schichten (**Abbildung 4.5**). Der Abstand zwischen den molekularen Schichten beträgt 330 pm und ist

damit deutlich kleiner als bei **1** und **3**. Der kürzeste Kupfer-Kupfer-Abstand zwischen den Molekülen innerhalb einer Schicht ist zirka 432 pm. Die Cl^- -Ionen besetzen die freie Räume am Rand der Schichten. Die Wasser- und Ethanolmoleküle füllen die Räume zwischen Bipyridinringen und gehen keine Wechselwirkungen im Gitter ein.

4.2 Magnetische Eigenschaften

Die magnetischen Suszeptibilitäten der Verbindungen **1** - **3** wurden im Temperaturbereich 2-300 K gemessen. Die Veränderung der magnetischen Suszeptibilitäten χ_M und $\chi_M T$ gegen T sind in Abbildung 4.6 dargestellt.

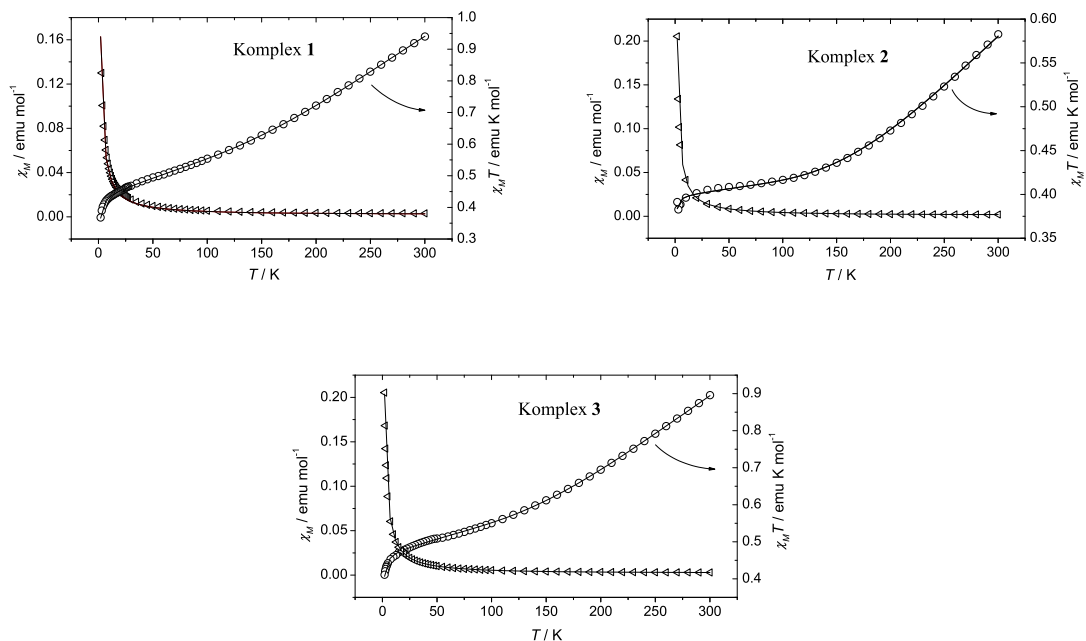


Abbildung 4.6: Temperaturabhängigkeit von χ_M (\triangleleft) und $\chi_M T$ (\circ) für **1–3**. Die durchgezogenen Linien entsprechen dem Verlauf der berechneten Werte.

Das magnetische Verhalten der Komplexe ist sehr ähnlich. Bei 300 K erreicht das $\chi_M T$ -Produkt einen Wert von $0.940 \text{ emu mol}^{-1}\text{K}$ für **1**, $0.582 \text{ emu mol}^{-1}\text{K}$ für **2** und

0.896 emu mol⁻¹K für **3**, was unterhalb des erwarteten *spin-only*-Wertes für drei magnetisch isolierte Kupfer(II)-Ionen [1.125 emu mol⁻¹K mit $g = 2$] liegt und damit auf starke antiferromagnetische Wechselwirkungen hinweist. Mit abnehmender Temperatur sinkt das $\chi_M T$ -Produkt ab und beträgt bei 2 K 0.368 emu K mol⁻¹ (**1**), 0.391 emu K mol⁻¹ (**2**) und 0.411 emu K mol⁻¹ (**3**). Dies entspricht nahezu einem *spin-only*-Wert für ein unabhängiges Kupferzentrum [0.375 emu mol⁻¹K mit $g = 2$]. Für Komplex **2** ist die Abnahme des $\chi_M T$ -Produktes unter 120 K weniger ausgeprägt als für **1** und **3** und führt zu einem Plateau, was für stärkere Kopplungen zwischen den Kupferatomen, im Vergleich zu den beiden anderen Komplexen, spricht. Für alle drei Verbindungen wurde unter 10 K ein erneutes Absinken der $\chi_M T$ -Kurve beobachtet. Dies können Effekte der intermolekularen Wechselwirkungen sein.

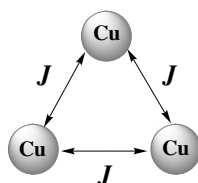


Abbildung 4.7: Kopplungsschema der drei Kupferatome in den Komplexen **1-3**.

Auf der Basis der Molekülstruktur der Komplexe kann das Verknüpfungsmuster schematisch als ein Dreieck mit gleichen Kupfer-Kupfer-Abständen dargestellt werden (Abbildung 4.7). Die experimentellen Daten wurden nach Gleichung 4.1 angepasst, die von der Gleichung 2.31 für ein symmetrisches System mit dem isotropen *Heisenberg-Dirac-Van Vleck*-Hamiltonoperator $\mathbf{H} = -J(\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 + \mathbf{S}_2 \cdot \mathbf{S}_3 + \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_3)$ für $S_1 = S_2 = S_3 = 1/2$ abgeleitet wurde, unter Berücksichtigung von paramagnetischen Verunreinigungen (ρ), temperaturunabhängigem Paramagnetismus (TIP) und intermolekularen Wechselwirkungen (θ):

$$\chi_M = \frac{N\beta^2 g^2}{4k(T - \theta)} \frac{1 + 5e^{[3J/2kT]}}{1 + e^{[3J/2kT]}} (1 - \rho) + \frac{3N\beta^2 g^2}{4kT} \rho + TIP \quad (4.1)$$

Die erhaltenen Parameter sind zusammen mit den ausgewählten Strukturparameter in der Tabelle 4.4 dargestellt. Die ermittelten Kopplungskonstanten J von -316 cm^{-1} für **1**, -335 cm^{-1} für **2** und -309 cm^{-1} für **3** weisen auf sehr starke antiferromagnetische Austauschwechselwirkungen in den Komplexen hin. Die Feldabhängigkeit der Magneti-

Tabelle 4.4: Vergleich der magnetischen Daten und ausgewählter Strukturparameter für Komplexe **1**, **2** und **3**

	1	2	3
g	2.12 ± 0.01	2.11 ± 0.01	2.24 ± 0.01
J / cm^{-1}	-316 ± 4	-335 ± 5	-309 ± 3
$\rho / \%$	1.7	0	0
$\text{TIP} \cdot 10^{-5} / \text{emu cm}^{-1}$	130	34	96
θ / K	-0.43 ± 0.01	-0.08 ± 0.01	-0.32 ± 0.01
R^2	0.99995	0.998892	0.99982
$\chi_M T / \text{emu mol}^{-1}\text{K}$ (300 K)	0.940	0.582	0.896
$\chi_M T / \text{emu mol}^{-1}\text{K}$ (2 K)	0.368	0.391	0.411
$M/N\beta$	0.96	0.93	1.01
Cu ··· Cu-Abstände / pm	481	479–483	478
$\sphericalangle \text{Cu-N-N-Cu}$	152°	$150\text{--}153^\circ$	152°
$\sphericalangle \text{N}_3\text{O-Ebene}/\text{N}_3\text{O-Ebene}$	24°	$20\text{--}24^\circ$	30°

sierung (M) der Komplexe wurde bei 2 K gemessen und in Abbildung 4.8 dargestellt. Die ermittelten Sättigungsmagnetisierungen erreichen mit $0.96 N\beta$ für **1**, $0.93 N\beta$ für **2** und $1.01 N\beta$ für **3** nahezu die nach der Brillouin-Gleichung errechneten Werte (mit $S = 1/2$ und den durch die Anpassung der $\chi_M T$ -Daten ermittelten g -Faktoren), was die durchgezogenen Linien in Abbildung 4.8 widerspiegeln. Die geringen Abweichungen

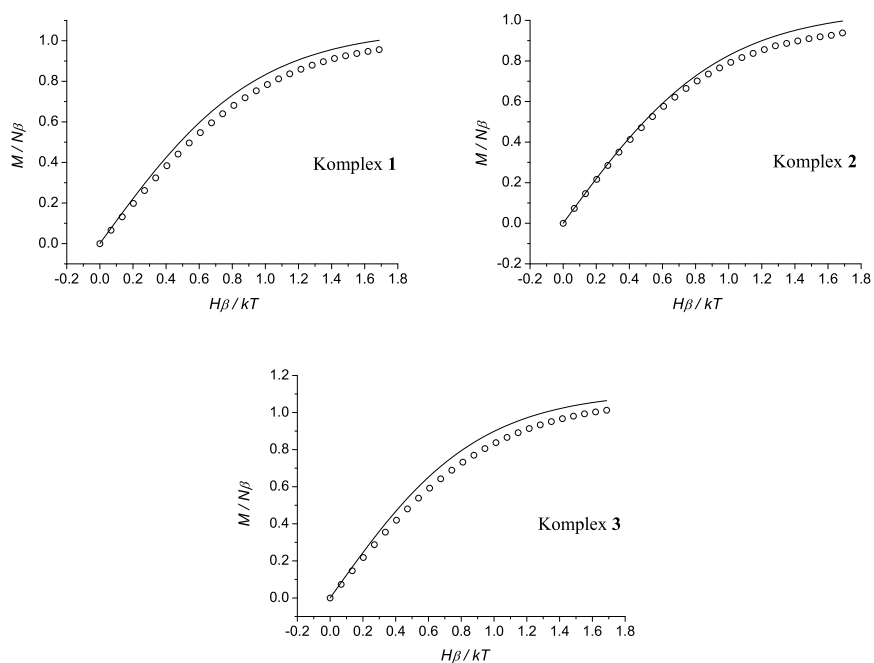


Abbildung 4.8: Feldabhängigkeit der Magnetisierung für **1–3**. Die durchgezogenen Linien entsprechen dem Verlauf der nach *Brillouin*-Funktion berechneten Werte.

von den theoretischen Magnetisierungen können eine Folge von antiferromagnetischen Wechselwirkungen sein, die unter den gegebenen Bedingungen nicht kompensiert werden konnten.

Die Kupferzentren in den Komplexen **1–3** weisen eine verzerrte quadratisch-pyramidale Koordinationsumgebung auf, bei der sich die magnetischen $d_{x^2-y^2}$ -Orbitale in äquatorialen Ebenen befinden. Diese Ebenen sind über N–N-Brückenbindungen annähernd koplanar miteinander verknüpft, was zu starken antiferromagnetischen Kopplungen zwischen den Kupferzentralatomen führt. Die Abweichung von der Koplanarität, die durch die Diederwinkel von 24° im Komplex **1**, 30° im Komplex **3** und von 20° bis 24° im Komplex **2** quantifiziert werden kann, spiegelt sich in den ermittelten J -Werten wider.

Die in der Literatur beschriebenen Untersuchungen an zweikernigen Kupfer(II)-

Komplexen mit N–N-Verknüpfungen ergaben eine lineare Beziehung zwischen der Größe des Torsionswinkel der magnetischen Orbitale relativ zu der N–N-Bindung und dem J -Wert [50–53]. Es wurde festgestellt, dass bei einem Winkel $< 80^\circ$ eine ferromagnetische Kopplung resultiert, wobei größere Winkel zu einer antiferromagnetischen Kopplung führen. Die Cu–N–N–Cu-Torsionswinkel für die Komplexe **1-3** sind nahezu gleich, betragen 152° (**1**), 150° , 152° , 153° (**2**) und 152° (**3**) und die lineare Beziehung ergibt keine Übereinstimmung mit den durch die Anpassung berechneten Daten.

Symmetrische triangulare Kupferkomplexe weisen geometrische Frustration auf, was sich sehr oft in den ungewöhnlichen Spin-Grundzuständen widerspiegelt [38–40]. Die Komplexe **1**, **2** und **3** zeigen im Tieftemperaturbereich ein typisches Verhalten für die Systeme mit $S = 1/2$ Spin-Grundzustand, wobei sich der Verlauf der χ_M - bzw. $\chi_M T$ -Kurven durch das isotropen Heisenberg-Dirac-Van Vleck-Modell mit einer guten Übereinstimmung beschreiben lässt. Um mehr Information über die Spin-Frustrations-Effekte zu bekommen, werden die Tieftemperatur-EPR-Messungen des Komplexes **1**, **2** und **3** notwendig, bei den sich die Effekte der Nullfeldaufspaltung des entarteten $S = 1/2$ Spin-Zustand zeigen können [46].

Kapitel 5

Dreikernige Nickel(II)-Komplexe mit dem Triaminoguanidin-Liganden

Die mehrkernigen Nickel(II)-Komplexe sind von erheblichem Interesse in der Magnetochemie, seitdem bekannt wurde, dass Nickel(II)-Ionen eine große magnetische Anisotropie aufweisen und in Verbindungen häufig zu ferromagnetischen Austauschwechselwirkungen führen [54–59]. Die zyklischen dreikernigen Nickelkomplexe sind selten [60–63] und unseres Wissens nach gibt es in der Literatur keine Beschreibung der magnetischen Eigenschaften von solchen Systemen. In einer Reihe von Publikationen werden die Eigenschaften von dreikernigen linearen Nickelverbindungen diskutiert [64–71]. In Rahmen dieser Arbeit wurden mit dem H_5L -Ligand je nach Reaktionsbedingungen, Gegenionen und Kolliganden drei Nickel(II)-Komplexe erhalten, die unterschiedliche Molekülstrukturen und Verknüpfungsmuster aufweisen.

5.1 $[Ni_3L(bpy)_3(H_2O)_3]NO_3$ (4)

5.1.1 Synthese und Strukturbeschreibung

Aus einer Lösung von $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, 2,2'-Bipyridin (bpy) und $[H_6L]Cl$ im Molverhältnis 3:3:1 und in Gegenwart von Triethylamin als Base wurden innerhalb einer Woche dunkelrote Kristalle der Zusammensetzung $[Ni_3L(bpy)_3(H_2O)_3]NO_3$ (4) erhalten. Die Struktur des Komplexkations ist in Abbildung 5.1 dargestellt. Die ausgewählten Bindungslängen und Bindungswinkel sind in der Tabelle 5.1 zusammengefasst. Komplex 4 kristallisiert in der Raumgruppe $P\bar{3}$, so dass eine C_3 -Achse durch das zentrale Kohlenstoffatom des Liganden C1 und das Stickstoffatom von Nitratanion verläuft. Die asymmetrische Einheit enthält ein komplexiertes Nickel(II)-Atom, eine „Hand“ des Liganden, ein bpy-Molekül, ein Wassermolekül und $1/3$ des NO_3^- -Gegenions. Das Nickel(II)-Zentralatom ist sechsfach in einer verzerrten oktaedrischen Umgebung koordiniert. Das Phenolat-Sauerstoffatom

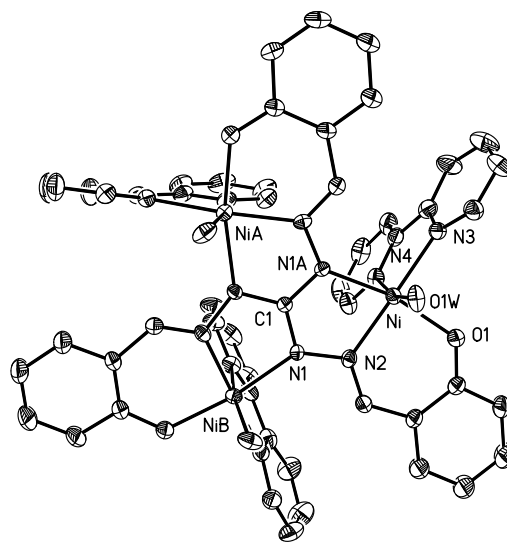


Abbildung 5.1: Kristallstruktur des Komplexkations $\{Ni_3L(H_2O)_3\}^+$ (4). Die Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt. Die Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %.

O1, zwei Stickstoffatome des Triaminoguanidin-Liganden N2, N1A und ein Stickstoff-

Tabelle 5.1: Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel von **4**.

Bindungslängen (pm)			
Ni–O1	204.04(18)	Ni–N3	210.5(2)
Ni–O1W	215.6(2)	Ni–N4	210.1(2)
Ni–N1A	208.7(2)	N1–N2	138.5(3)
Ni–N2	202.2(2)	Ni···NiA	499.8
Bindungswinkel (°)			
O1–Ni–O1W	89.27(8)	O1W–Ni–N4	167.84(9)
O1–Ni–N1A	165.95(8)	N1A–Ni–N2	76.60(8)
O1–Ni–N2	91.10(8)	N1A–Ni–N3	105.42(8)
O1–Ni–N3	87.88(8)	N1A–Ni–N4	91.46(9)
O1–Ni–N4	95.94(8)	N2–Ni–N3	169.91(9)
O1W–Ni–N1A	85.86(9)	N2–Ni–N4	92.70(9)
O1W–Ni–N2	98.19(9)	N3–Ni–N4	77.43(9)
O1W–Ni–N3	91.83(9)		

atom des Bipyridin-Liganden bilden eine quadratische Ebene, die tetraedrisch mit einer mittleren quadratischen Abweichung von 14 pm und dem Diederwinkel von 16° verzerrt ist. Die *trans*-Winkel betragen 166° bzw. 170° für N1A–Ni–O1 bzw. N2–Ni–N3. Das Nickelatom liegt in der N₃O-Ebene mit einer nur leichten Abweichung von 4 pm. Die axialen Positionen am Nickelzentrum werden von einem Stickstoffatom von bpy N4 und vom Wasser-Sauerstoffatom O1W besetzt. Der O1W–Ni–N4-Winkel beträgt 168°. Die Bindungslängen zwischen Nickelatom und O1 bzw. N2 sind mit 204 pm bzw. 202 pm kürzer als zu den Donoratomen N1A, N3 bzw. N4 mit 209 pm, 210.5 pm bzw. 210 pm. Mit größerem Abstand von 216 pm koordiniert das Sauerstoffatom O1W des Wassermoleküls. Die bpy-Liganden befinden sich auf einer Seite des Kations. In dem Molekül **4** liegt eine propellerartige Konformation des Liganden vor, so dass die äquatorialen N₃O-Ebenen mit einem Diederwinkel von 22° gegeneinander verdreht sind. Die Nickelatome sind über N–N-Brückenbindungen mit einem Ni···Ni Abstand von 500 pm verknüpft.

Die Kristallpackung von **4** ist in Abbildung **5.2** dargestellt. Ähnlich zu den Kupferkomplexen bilden die dreikernigen Komplexkationen von **4** durch die π – π -

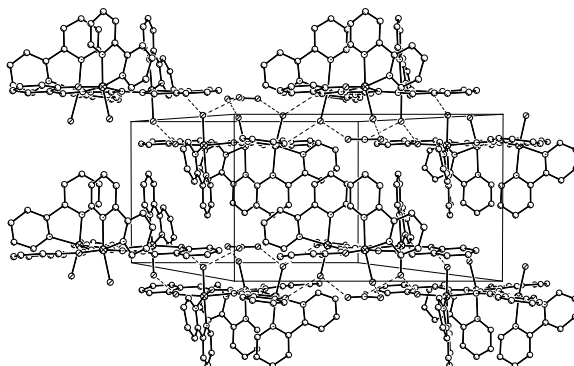


Abbildung 5.2: Darstellung der Kristallpackung von **4**.

Wechselwirkungen zwischen den aromatischen Ringen der bpy-Liganden molekulare Schichten. Der Abstand zwischen den Schichten beträgt ungefähr 345 pm. Innerhalb einer Schicht aggregieren die Moleküle unter Ausbildung von sechsgliedrigen Wabenstrukturen. Die NO_3^- -Ionen besetzen die freie Räume am Rand der Schichten. Die koordinierenden Wassermoleküle befinden sich zwischen den Schichten und sind an einem ausgedehnten Netzwerk von Wasserstoffbrückenbindungen zu den Sauerstoffatomen der Nitratanionen ($O1W \cdots O1N$ 286 pm) und Phenolat-Sauerstoffatomen der Liganden ($O1W \cdots O1A$ 282 pm) beteiligt.

5.1.2 Magnetische Eigenschaften

Die magnetischen Suszeptibilitäten des Komplexes **4** wurden im Temperaturbereich von 2 bis 300 K und in einem Feld von 2000 Oe gemessen. Die Veränderung der magnetischen Suszeptibilitäten χ_M und $\chi_M T$ gegen T ist in **Abbildung 5.3** dargestellt.

Das magnetische Verhalten von **4** weist antiferromagnetische Austauschwechselwirkungen zwischen den Nickelzentralatomen auf. Das $\chi_M T$ -Produkt beträgt bei Raumtemperatur 3.056 emu mol⁻¹K, was nahezu einem erwarteten *spin-only*-Wert für drei magnetisch isolierte Nickel(II)-Zentren mit $S = 1$ [3.00 emu mol⁻¹K, mit $g = 2$] entspricht. Mit abnehmender Temperatur sinkt das $\chi_M T$ -Produkt kontinuierlich zu einem

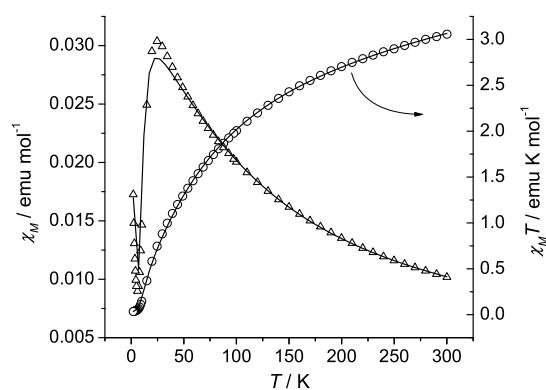


Abbildung 5.3: Temperaturabhängigkeit von χ_M (\triangleleft) und $\chi_M T$ (\circ) für **4**. Die durchgezogenen Linien entsprechen dem Verlauf der berechneten Werte.

Wert von $0.034 \text{ emu mol}^{-1}\text{K}$ bei 2 K, was mit einem Spin-Grundzustand von $S = 0$ erklärt werden kann. In der χ_M/T -Kurve beobachtet man ein Maximum bei ungefähr 25 K und bei sehr tiefen Temperaturen steigt das χ_M wieder an, was durch geringfügige paramagnetische Verunreinigungen in der Probe erklärt werden kann.

Das Kopplungsschema für **4** kann als ein Dreieck mit gleichen Nickel–Nickel-Abständen dargestellt werden (Abbildung 5.4).

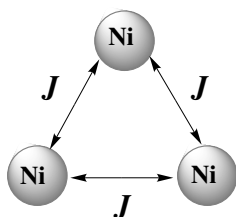


Abbildung 5.4: Kopplungsschema der drei Nickelatome im Komplex **4**.

Die experimentellen Daten wurden nach Gleichung 5.1 angepasst, die aus der Gleichung 2.30 für ein trigonales symmetrisches System mit dem isotropen Spin-Hamiltonoperator

$$\mathbf{H} = -J(\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 + \mathbf{S}_2 \cdot \mathbf{S}_3 + \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_3)$$

für $S_1 = S_2 = S_3 = 1$

erhalten wurde, unter Berücksichtigung von paramagnetischen Verunreinigungen (ρ), temperaturunabhängigen Paramagnetismus (TIP) und intermolekularen Wechselwirkungen (θ) und unter Vernachlässigung der Nullfeldaufspaltung:

$$\chi_M = \frac{2N\beta^2 g^2}{k(T - \theta)} \frac{3e^A + 10e^B + 14e^C}{2 + 9e^A + 10e^B + 7e^C} (1 - \rho) + \frac{27N\beta^2 g^2}{14kT} \rho + \text{TIP} \quad (5.1)$$

wobei $A = J/kT$; $B = 3J/kT$; $C = 6J/kT$

Die Anpassung ergibt folgende Parameter: $g = 2.06 \pm 0.02$, $J = -23.9 \pm 0.8 \text{ cm}^{-1}$, $\theta = 0 \text{ K}$, $\rho = 1\%$, $\text{TIP} = 1.58 \times 10^{-3} \text{ emu mol}^{-1}$, $R^2 = 0.9998$.

5.2 $[\text{Ni}_3\text{L}(\text{bpy})_3(\text{H}_2\text{O})_{2.5}(\text{N}_3)_{0.5}](\text{NO}_3)_{0.5}\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (5)

5.2.1 Synthese und Strukturbeschreibung

Wenn zu der gleichen Reaktionsmischung wie bei **4** aus $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 2,2'-Bipyridin (bpy) und $[\text{H}_6\text{L}]\text{Cl}$ im Molverhältnis 3:3:1 in Acetonitril/Ethanol in Gegenwart von Triethylamin als Base noch 1.5 Äquivalente von NaN_3 (bezogen auf die Ligandenmenge) in Wasser/Ethanol gegeben werden, kann man nach einigen Tagen die Verbindung $[\text{Ni}_3\text{L}(\text{bpy})_3(\text{H}_2\text{O})_{2.5}(\text{N}_3)_{0.5}](\text{NO}_3)_{0.5}\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (**5**) in Form dunkelroter Kristalle mit der Raumgruppe $\text{P}\bar{1}$ isolieren. Durch die Röntgenstrukturanalyse und andere analytische Methoden wurde ermittelt, dass der Komplex **5** eine ähnliche Zusammensetzung wie die Verbindung **4** aufweist, abgesehen davon, dass die Hälfte von NO_3^- -Anionen durch N_3^- -Gegenionen ersetzt wurde. Dennoch weisen die Eigenschaften von beiden Verbindungen bedeutende Unterschiede auf.

Die asymmetrische Einheit umfasst das dreikernige Komplexkation und fehlgeord-

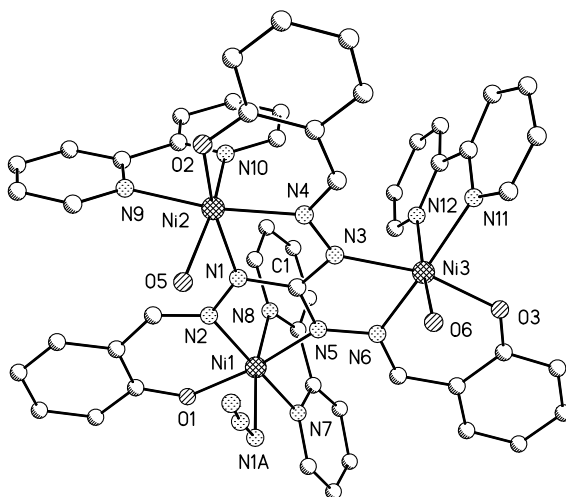


Abbildung 5.5: Molekülstruktur von $[\text{Ni}_3\text{L}(\text{bpy})_3(\text{H}_2\text{O})_{2.5}(\text{N}_3)_{0.5}](\text{NO}_3)_{0.5}\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (**5**). Die Wasserstoffatome und NO_3^- -Anion sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt.

Tabelle 5.2: Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel von **5**.

Bindungslängen (pm)					
Ni1–O1	200.3(4)	Ni2–O2	201.7(4)	Ni3–O3	205.1(4)
Ni1–N2	202.0(5)	Ni2–N4	203.1(5)	Ni3–N6	201.5(5)
Ni1–N5	208.5(1)	Ni2–N1	206.1(5)	Ni3–N3	210.4(4)
Ni1–N7	209.7(5)	Ni2–N9	209.5(5)	Ni3–N11	210.6(5)
Ni1–N8	208.4(4)	Ni2–N10	210.0(4)	Ni3–N12	210.5(4)
Ni1–N1A	216.0(4)	Ni2–O5	218.9(3)	Ni3–O6	214.4(4)
Bindungswinkel (°)					
O1–Ni1–N1A	90.51(18)	O2–Ni2–O5	88.73(15)	O3–Ni3–O6	88.89(15)
O1–Ni1–N2	90.92(18)	O2–Ni2–N4	90.95(17)	O3–Ni3–N6	90.67(16)
O1–Ni1–N5	167.60(16)	O2–Ni2–N1	165.38(17)	O3–Ni3–N3	165.77(16)
O1–Ni1–N7	86.38(17)	O2–Ni2–N9	87.62(17)	O3–Ni3–N11	88.84(16)
O1–Ni1–N8	94.26(18)	O2–Ni2–N10	101.39(17)	O3–Ni3–N12	94.86(16)
N1A–Ni1–N8	169.2(2)	O5–Ni2–N10	165.73(17)	O6–Ni3–N12	170.40(18)
N2–Ni1–N5	77.19(18)	N1–Ni2–N4	77.41(18)	N3–Ni3–N6	76.36(17)
N2–Ni1–N7	173.77(19)	N4–Ni2–N9	169.96(16)	N6–Ni3–N11	170.85(18)
N5–Ni1–N7	105.79(18)	N1–Ni2–N9	105.36(18)	N3–Ni3–N11	104.91(18)

nete Nitrat- und Azidanionen, wobei das N_3^- -Gegenion an das Nickelatom Ni1 koordiniert und ein Wassermolekül in der axialen Position ersetzt. Das führt dazu, dass die Komplexkation keine C_3 -Symmetrie besitzt, wie es für Komplex 4 ermittelt wurde. Die Molekülstruktur von 5 mit dem an das Ni1 koordinierenden N_3^- -Gegenion ist in Abbildung 5.5 dargestellt. Eine Übersicht der wichtigsten Bindungslängen und Bindungswinkel ist in Tabelle 5.2 zusammengefasst.

Drei Nickelzentralatome befinden sich in einer verzerrt oktaedrischen Koordinationsumgebung, bei der die quadratische Ebene durch das Phenolat-Sauerstoffatom, die beiden Stickstoffatome des Liganden und das Stickstoffatom des Bipyridin-Liganden gebildet wird. Die N_3O -Ebenen weisen eine schwache tetraedrische Verzerrung mit einem Diederwinkel von 9° bei Ni1, 18° bei Ni2 und 14° bei Ni3 auf. Die Metallzentren liegen in den Ebenen mit einer nur leichten Abweichung von 2 pm für Ni1 und Ni2 und 4 pm für Ni3. Die axialen Positionen werden durch Stickstoffatome der Bipyridinliganden und durch Wassermoleküle bzw. ein Azidanion besetzt, wobei die bpy-Moleküle sich auf einer Seite des Moleküls befinden. Die Winkel zwischen zwei axialen Donoratomen betragen 169° (N1A–Ni1–N8), 166° (O5–Ni2–N10) und 170° (O6–Ni3–N12). Die Sauerstoffatome der Wassermoleküle O5 und O6 bzw. das Stickstoffatom des Azidgegenions N1A koordinieren an Nickelzentren mit den größten Abständen von 219 pm, 214 pm bzw. 216 pm. Die Bindungslängen zwischen den anderen Donoratomen und Nickelzentralatomen befinden sich im Bereich von 200–211 pm. Es liegt eine propellerartige Konformation des Liganden vor, so dass die N_3O -Koordinations Ebenen gegeneinander verdreht sind. Die Diederwinkel betragen 13° , 23° bzw. 16° zwischen den äquatorialen Ebenen um Ni1 und Ni2, Ni2 und Ni3 bzw. Ni1 und Ni3. Die Verzerrung einer C_3 -Symmetrie, im Vergleich zum Komplex 4, spiegelt sich in den Nickel-Nickel-Abständen wider, die für Ni1···Ni2 und Ni1···Ni3 mit 498 pm und 499 pm ähnlich sind, wobei der Ni2···Ni3 Atomabstand 502 pm beträgt.

Die Moleküle des Komplexes 5 haben die gleiche Anordnung im Kristallgitter wie jene des Komplexes 4. Die Darstellung der Elementarzelle entlang der [100]- und der

[001]-Achsen ist in Abbildung 5.6 zu sehen. Die axialen Wassermoleküle bilden die Wasserstoffbrückenbindungen zu Phenolat-Sauerstoffatomen des Liganden mit dem O5...O2 bzw. O6...O3 Abstand von 275 bzw. 277 pm.

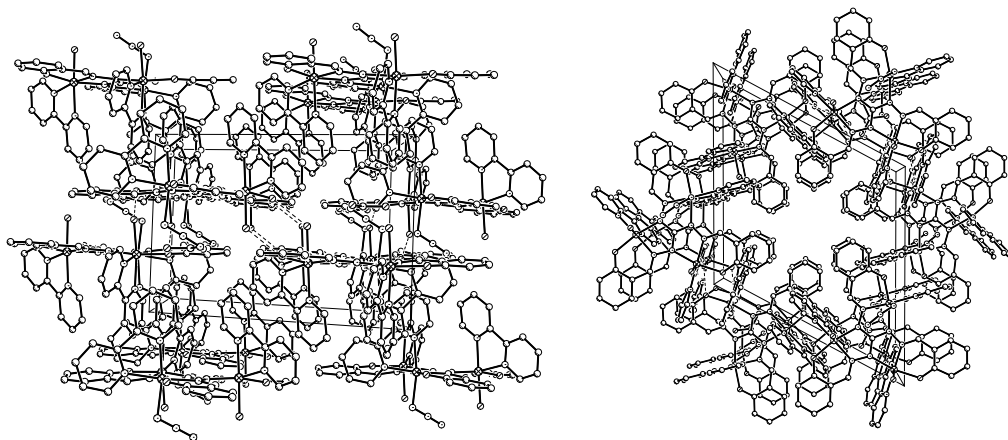


Abbildung 5.6: Darstellung der Kristallpackung von **5** entlang der [100] (links) und der [001] (rechts) Achsen.

5.2.2 Magnetische Eigenschaften

Die magnetischen Suszeptibilitäten des Komplexes **5** wurden im Temperaturbereich 2-300 K und in einem Feld von 2000 Oe gemessen. Die Veränderung der magnetischen Suszeptibilitäten χ_M und $\chi_M T$ gegen T sind in Abbildung 5.12 dargestellt. Das magnetische Verhalten weist bei antiferromagnetischer Kopplung den typischen Verlauf von χ_M - und $\chi_M T$ -Kurven auf und ähnelt auf den ersten Blick sehr dem von **4**. Das $\chi_M T$ -Produkt erreicht bei Raumtemperatur einen Wert von $3.091 \text{ emu mol}^{-1}\text{K}$, was einem *spin-only*-Wert von drei nicht koppelnden Nickel(II)-Zentren mit $S = 1$ entspricht [$3.00 \text{ emu mol}^{-1}\text{K}$, wenn $g = 2$]. Beim Abkühlen sinkt das $\chi_M T$ -Produkt zu einem Wert von $0.06 \text{ emu mol}^{-1}\text{K}$ bei 2 K ab. Das deutet darauf hin, dass alle Elektronen koppeln und das System den Zustand $S = 0$ erreicht. In der χ_M/T -Kurve beobachtet man ein Maximum bei ungefähr

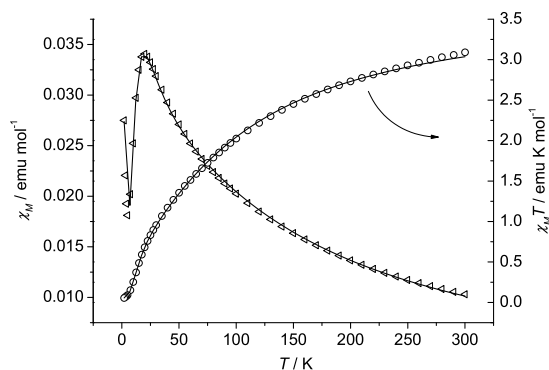


Abbildung 5.7: Temperaturabhängigkeit von χ_M (\triangleleft) und $\chi_M T$ (\circ) für **5**. Die durchgezogenen Linien entsprechen dem Verlauf der berechneten Werte.

20 K und bei sehr tiefen Temperaturen steigt χ_M wieder an, was durch geringfügige paramagnetische Verunreinigungen in der Probe verursacht wird.

Die Anpassungen der experimentellen Daten mit dem symmetrischen trigonalen Verknüpfungsmuster von **4** führten zu keinem Erfolg. Drei Nickel(II)-Zentralatome in **5** bilden ein Dreieck mit den Nickel–Nickel-Abständen von 498.3 pm für Ni1···Ni2, 499.2 pm für Ni1···Ni3 und 502.3 pm für Ni2···Ni3. In Anbetracht dessen wurde eine Kopplungsschema mit zwei Kopplungskonstanten einbezogen (Abbildung **5.8**).

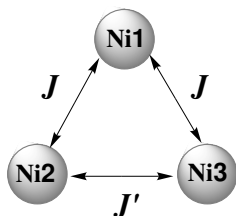


Abbildung 5.8: Kopplungsschema der drei Nickelatome im Komplex **5**.

Die experimentellen Daten wurden nach Gleichung 5.2 angepasst, die aus der Gleichung 2.30 für ein trigonales System mit zwei Kopplungskonstanten J und J' und dem isotropen Spin-Hamiltonoperator

$$\mathbf{H} = -J(\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 + \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_3) - J'(\mathbf{S}_2 \cdot \mathbf{S}_3)$$

$$\text{für } S_1 = S_2 = S_3 = 1$$

erhalten wurde, unter Berücksichtigung von paramagnetischen Verunreinigungen (ρ), temperaturunabhängigem Paramagnetismus (TIP) und intermolekularen Wechselwirkungen (θ) und unter Vernachlässigung der Nullfeldaufspaltung:

$$\chi_M = \frac{N\beta^2 g^2}{3k(T - \theta)} \frac{6e^A + 6e^C + 30e^D + 6e^E + 30e^F + 84e^G}{3e^A + e^B + 3e^C + 5e^D + 3e^E + 5e^F + 7e^G} (1 - \rho) + \frac{2N\beta^2 g^2}{kT} \rho + TIP \quad (5.2)$$

wobei: $A = J/kT$; $B = (J' - J)/kT$; $C = J'/kT$; $D = (2J + J')/kT$;

$$E = (3J' - 2J)/kT; F = 3J'/kT; G = (3J + 3J')/kT$$

Die besten Anpassungsergebnisse wurden mit folgenden Parameter erhalten: $g = 2.24 \pm 0.01$, $J = -35.3 \pm 0.5 \text{ cm}^{-1}$, $J' = -27.8 \pm 0.2 \text{ cm}^{-1}$, $\theta = -2.5 \pm 0.1 \text{ K}$, $\rho = 3\%$, $TIP = 0$, $R^2 = 0.9995$.

5.3 $[\text{Ni}_3(\text{L}')_2(\text{pmdeta})_2] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{MeOH}$ (**6**)

5.3.1 Synthese und Strukturbeschreibung

Bei der Umsetzung von $[\text{H}_6\text{L}]\text{Cl}$ mit $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und N,N,N',N'',N''-Pentamethyldiethylentriamin (pmdeta) im Molverhältnis 1:3:3 in Acetonitril/Methanol wurden nach sechs Monaten rote Einkristalle der Zusammensetzung $[\text{Ni}_3(\text{L}')_2(\text{pmdeta})_2] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{MeOH}$ (**6**) erhalten. In dieser Reaktion findet eine Zyklisierung des Liganden statt, wie es in Reaktionschema **5.9** zu sehen ist. Solche Umwandlungen der Triaminoguanidin-Derivaten wurden schon früher beobachtet [33, 35, 72].

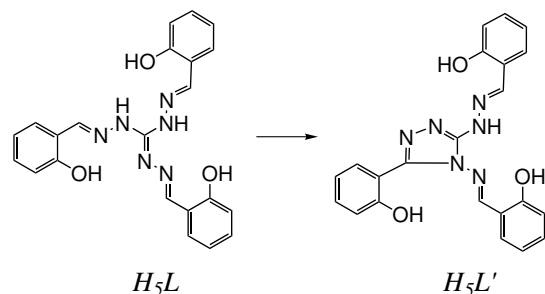


Abbildung 5.9: Schematische Darstellung der Zyklisierungsreaktion des Liganden.

Verbindung **6** kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/n$. Die asymmetrische Einheit enthält drei unabhängige Nickel(II)-Ionen, die mit zwei L' -Liganden chelatbildend eine dreigliedrige Kette ausbilden, wobei sich beide L' in den Ebenen, die nahezu senkrecht aufeinander gerichtet sind, befinden. Die freien Koordinationsstellen an den peripheren Nickelzentren werden durch pmdeta-Koliganden abgesättigt. Die Molekülstruktur des Komplexes **6** ist in Abbildung 5.10 dargestellt. Die ausgewählten Bindungslängen und Bindungswinkel sind in der Tabelle 5.3 zusammengefasst. Drei Nickelatome weisen eine

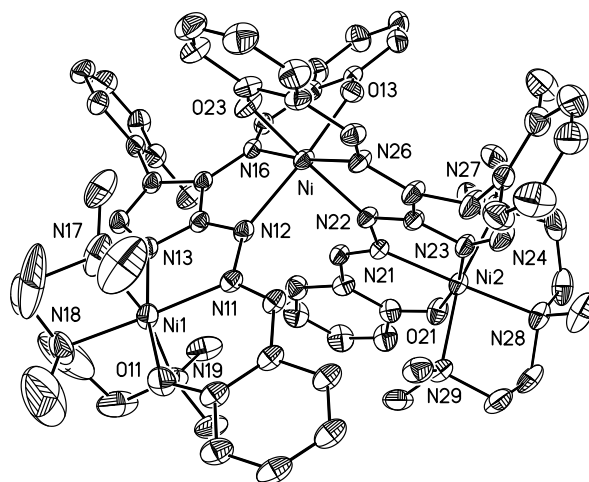


Abbildung 5.10: Molekülstruktur von $[Ni_3(L')_2(pmdeta)_2] \cdot 1.5H_2O \cdot 2MeOH$ (6). Die Wasserstoffatome und Solvensmoleküle sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt. Die Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %.

Tabelle 5.3: Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel von **6**.

Bindungslängen (pm)					
Ni–O13	205.8(4)	Ni1–O11	200.4(4)	Ni2–O21	199.8(4)
Ni–O23	201.8(4)	Ni1–N11	203.5(4)	Ni2–N21	203.7(4)
Ni–N12	212.3(4)	Ni1–N13	207.9(4)	Ni2–N23	210.2(4)
Ni–N16	206.4(4)	Ni1–N17	224.1(6)	Ni2–N27	223.5(5)
Ni–N22	209.1(4)	Ni1–N18	207.4(6)	Ni2–N28	206.2(4)
Ni–N26	207.7(4)	Ni1–N19	223.2(5)	Ni2–N29	224.8(5)
N11–N12	137.9(5)	N21–N22	138.3(5)		
Bindungswinkel (°)					
O13–Ni–O23	93.78(17)	O11–Ni1–N11	90.02(16)	O21–Ni2–N21	89.98(16)
O13–Ni–N12	165.17(14)	O11–Ni1–N13	169.95(16)	O21–Ni2–N23	168.70(15)
O13–Ni–N16	85.81(14)	O11–Ni1–N17	91.0(2)	O21–Ni2–N27	90.4(2)
O13–Ni–N22	89.23(16)	O11–Ni1–N18	93.1(2)	O21–Ni2–N28	92.08(17)
O13–Ni–N26	89.78(16)	O11–Ni1–N19	90.98(18)	O21–Ni2–N29	90.55(17)
O23–Ni–N12	90.00(16)	N11–Ni1–N13	79.93(15)	N21–Ni2–N23	78.73(15)
O23–Ni–N16	89.38(14)	N11–Ni1–N17	95.4(2)	N21–Ni2–N27	96.31(17)
O23–Ni–N22	166.98(15)	N11–Ni1–N18	176.9(2)	N21–Ni2–N28	177.76(17)
O23–Ni–N26	86.90(15)	N11–Ni1–N19	97.24(17)	N21–Ni2–N29	98.07(15)
N12–Ni–N16	79.90(14)	N13–Ni1–N17	89.9(2)	N23–Ni2–N27	91.3(2)
N12–Ni–N22	90.29(15)	N13–Ni1–N18	97.0(2)	N23–Ni2–N28	99.22(17)
N12–Ni–N26	104.76(16)	N13–Ni1–N19	90.34(17)	N23–Ni2–N29	90.59(17)
N16–Ni–N26	174.03(15)	N17–Ni1–N18	84.4(3)	N27–Ni2–N28	82.8(2)
N16–Ni–N22	103.48(14)	N17–Ni1–N19	167.2(2)	N27–Ni2–N29	165.59(18)
N22–Ni–N26	80.44(14)	N18–Ni1–N19	82.9(3)	N28–Ni2–N29	82.80(18)

verzerrt oktaedrische Koordinationsumgebung auf. Die größte Abweichung der Winkel im Vergleich zu einer idealen oktaedrischen Geometrie beträgt für Ni 15° (N12–Ni–N26), für Ni1 10° (N11–Ni1–N13) und für Ni2 11° (N21–Ni2–N23). An das zentrale Nickelatom Ni koordinieren vier Stickstoffatome N12, N22, N16, N26 und zwei Phenolat-Sauerstoffatome der beiden L'-Liganden. Die Bindungslängen zwischen dem Nickelatom Ni und Phenolat-Sauerstoffatomen O13 bzw. O23 betragen 206 bzw. 202 pm. Mit dem größten Abstand von 212 pm koordiniert das Stickstoffatom N12. Die peripheren Nickelatome Ni1 und Ni2 weisen eine ähnliche Koordinationsgeometrie auf. An das Ni1 bzw. Ni2 koordinieren das Phenolat-Sauerstoffatom O11 bzw. O21, das Triazol-Stickstoffatom N13 bzw. N23 und

das Stickstoffatom N11 bzw. N21 des L'-Liganden. Drei andere Koordinationsstellen werden durch Stickstoffatome des pmdeta-Liganden N17, N18, N19 am Ni1 und N27, N28, N29 am Ni2 besetzt, wobei die Ni1–N17- und Ni1–N19- bzw. Ni2–N27- und Ni2–N29-Abstände mit 224 und 223 pm bzw. 223.5 und 225 pm deutlich größer sind, als zu anderen Donoratomen. Die N₃O-Ebenen, die durch O11, N11, N13 und N18 am Ni1 und durch O21, N21, N23, N28 am Ni2 gebildet werden, weisen nahezu keine tetraedrische Verzerrung mit den Diederwinkeln von 0.1° bzw. 1.3° und den Abweichungen der Nickelzentren von 0.2 pm bzw. 0.4 pm auf. Drei Nickelzentralatome werden durch N–N-Brückenbindungen miteinander mit nahezu gleichen Nickel–Nickel-Abständen von 500.5 pm für Ni···Ni1 und 501 pm für Ni···Ni2 verknüpft.

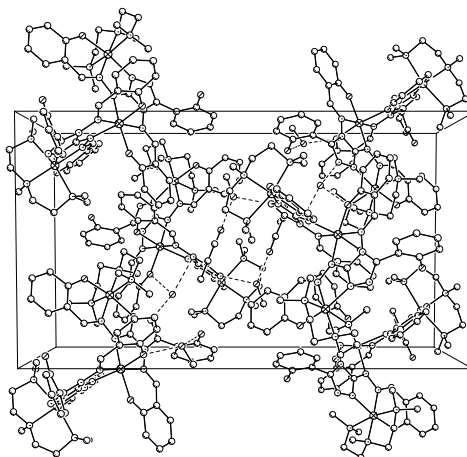


Abbildung 5.11: Darstellung der Kristallpackung von **6**.

Abbildung **5.11** zeigt die Molekülanordnung in dem Kristallgitter von **6**. Die Methanolmoleküle und Wassermoleküle bilden ein Netz von Wasserstoffbrückenbindungen zu den Triazol-Stickstoffatomen, zu den Phenolat-Sauerstoffatomen und zu den Sauerstoffatomen der nicht koordinierenden Hydroxygruppen. Die Schweratomabstände betragen für O1W···N15 291 pm, für O2M···N14 279.5 pm, für O1W···O23 284 pm und für O2M···O12 265.5 pm.

5.3.2 Magnetische Eigenschaften

Das magnetische Verhalten des Komplexes **6** wurde im Temperaturbereich 2-300 K und in einem Feld von 2000 Oe gemessen. Die Veränderung der magnetischen Suszeptibilitäten χ_M und $\chi_M T$ gegen T sind in Abbildung 5.12 dargestellt.

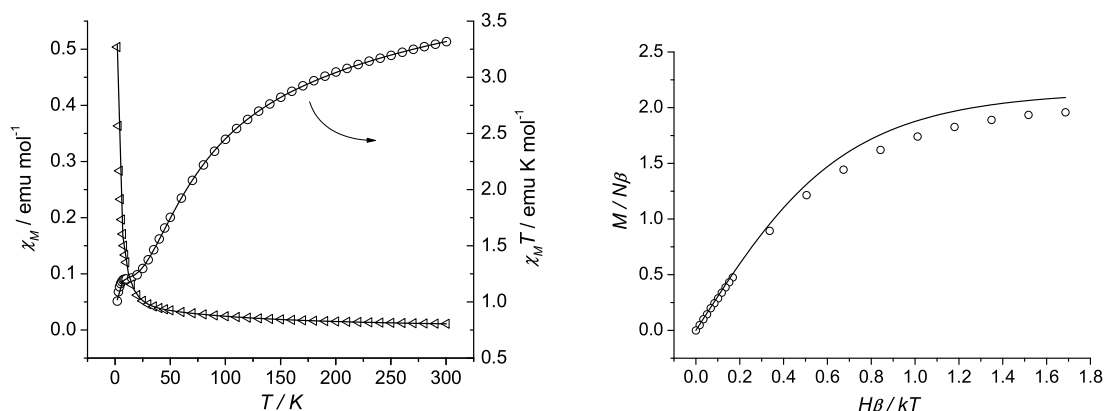


Abbildung 5.12: Links: Temperaturabhängigkeit von χ_M (\triangleleft) und $\chi_M T$ (\circ) für **6**. Die durchgezogenen Linien entsprechen dem Verlauf der berechneten Werte. Rechts: Feldabhängigkeit der Magnetisierung für **6**. Die durchgezogene Linie entspricht dem Verlauf der nach der Brillouin-Funktion berechneten Werte.

Die temperaturabhängigen magnetischen Messungen weisen auf antiferromagnetische Kopplungen zwischen den Nickel(II)-Zentralatomen im Komplex **6** hin. Der $\chi_M T$ -Wert liegt bei Raumtemperatur mit $3.318 \text{ emu mol}^{-1}\text{K}$ deutlich über dem erwarteten *spin-only*-Wert [$3.00 \text{ emu mol}^{-1}\text{K}$ mit $g = 2$] für drei unabhängige Nickelzentren mit $S = 1$. Beim Abkühlen nimmt das $\chi_M T$ -Produkt kontinuierlich bis auf einen Wert von $1.22 \text{ emu mol}^{-1}\text{K}$ bei 12 K ab und unter 10 K wurde ein erneutes Absinken der $\chi_M T$ -Kurve beobachtet. Bei 2 K beträgt das $\chi_M T$ -Produkt $1.007 \text{ emu mol}^{-1}\text{K}$, was einem System mit $S = 1$ entspricht. Dies können Effekte der Nullfeldaufspaltung oder der intermolekularen Wechselwirkungen sein. Im Hinblick auf die Molekülstruktur des Komplexes **6** kann das Verknüpfungsmuster schematisch als eine dreigliedrige Kette mit gleichen

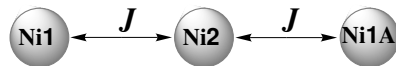


Abbildung 5.13: Kopplungsschema der drei Nickelatome im Komplex **6**.

Nickel–Nickel Abständen dargestellt werden (Abbildung **5.13**).

Die experimentellen Daten wurden mit einem isotropen Spinhamiltonian

$$\mathbf{H} = -J(\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 + \mathbf{S}_2 \cdot \mathbf{S}_3)$$

analysiert, wobei $S_1 = S_2 = S_3 = 1$. Die Anpassung der χ_M - und $\chi_M T$ -Kurven erfolgte nach Gleichung 5.3, abgeleitet von der Gleichung 2.30, unter Berücksichtigung von paramagnetischen Verunreinigungen (ρ), temperaturunabhängigem Paramagnetismus (TIP) und intermolekularen Wechselwirkungen (θ) und unter Vernachlässigung der Nullfeldaufspaltung:

$$\chi_M = \frac{2N\beta^2 g^2}{k(T - \theta)} \frac{6 + e^A + 5e^B + e^{(-A)} + 14e^C}{9 + e^{(-A)} + 3e^A + 5e^B + 3e^{(-B)} + 7e^C} (1 - \rho) + \frac{50N\beta^2 g^2}{27kT} \rho + TIP \quad (5.3)$$

wobei: $A = J/kT$, $B = 2J/kT$, $C = 3J/kT$.

Die Anpassung ergibt folgende Parameter: $g = 2.15 \pm 0.01$, $J = -29.9 \pm 0.2 \text{ cm}^{-1}$, $\theta = -0.48 \pm 0.02 \text{ K}$, $\rho = 5\%$, $TIP = 1.04 \times 10^{-3} \text{ emu mol}^{-1}$, $R^2 = 0.9999$.

Die Feldabhängigkeit der Magnetisierung (M) des Komplexes wurde bei 2 K gemessen und in Abbildung **5.12** (rechts) dargestellt. Die ermittelte Sättigungsmagnetisierung erreicht mit $1.96 N\beta$ nahezu die nach der *Brillouin*-Gleichung errechneten Werte für $S = 1$ und $g = 2.15$ (durchgezogene Linie in Abbildung **5.12**). Die geringen Abweichungen von den theoretischen Magnetisierungen können eine Folge antiferromagnetischer Wechselwirkungen sein, die unter den gegebenen Bedingungen nicht kompensiert werden konnten, oder sind auf Nullfeldaufspaltung zurückzuführen.

5.3.3 Vergleich der magnetischen Eigenschaften der Komplexe 4, 5 und 6.

Die dreikernigen Nickelkomplexe **4**, **5** und **6** weisen unterschiedliche Kopplungsschemas auf, aber in allen drei Verbindungen werden die Nickelzentralatome durch N–N-Brückenbindungen mit vergleichbaren Nickel-Nickel-Abständen verknüpft. Dabei zeigen drei Komplexe antiferromagnetische Wechselwirkungen mit den vergleichbaren Kopplungskonstanten von $J = -23.9 \text{ cm}^{-1}$ für **4**, $J = -35.3 \text{ cm}^{-1}$ und $J' = -27.8 \text{ cm}^{-1}$ für **5** und $J = -29.9 \text{ cm}^{-1}$ für **6**. Die ausgewählten magnetischen Daten und Strukturparameter sind in Tabelle **5.4** zusammengefasst.

Tabelle 5.4: Ausgewählte magnetische Daten und Strukturparameter der Komplexe **4**, **5** und **6**.

	Komplex 4	Komplex 5	Komplex 6
Kopplungskonstanten	$J = -23.9 \text{ cm}^{-1}$	$J = -35.3 \text{ cm}^{-1}$ $J' = -27.8 \text{ cm}^{-1}$	$J = -29.9 \text{ cm}^{-1}$
$\chi_M T / \text{emu mol}^{-1} \text{K} (300 \text{ K})$	3.056	3.091	3.318
$\chi_M T / \text{emu mol}^{-1} \text{K} (2 \text{ K})$	0.056	0.06	1.007
Ni ··· Ni-Abstände/pm	500	498 (Ni1 ··· Ni2) 499 (Ni1 ··· Ni3) 502 (Ni2 ··· Ni3)	500.5 (Ni ··· Ni1) 501 (Ni ··· Ni2)
$\sphericalangle \text{ Ni-N-N-Ni}$	165°	176° (Ni1 ··· Ni2) 168° (Ni1 ··· Ni3) 168° (Ni2 ··· Ni3)	163° (Ni ··· Ni1) 169° (Ni ··· Ni2)

In Analogie zu den Kupferkomplexen kann sich der Ni–N–N–Ni-Torsionswinkel auf den Austauschparameter als Folge der Orbital-Überlappung auswirken. Die ermittelten Torsionswinkel für Komplex **5**, die im Bereich von 168° bis 176° liegen, sind deutlich größer als für **4** mit 165° und für **6** mit 163° und 169° , wobei sich die Reihenfolge **5** > **6** > **4** in den J -Werten widerspiegelt.

Kapitel 6

Dreikerniger Cobalt(II)-Komplex mit Triaminoguanidin-Liganden

Cobaltionen weisen eine hohe magnetische Anisotropie auf, und einige Beispiele von Cobalt(II)-Komplexen mit Einzelmolekülmagnet- und Einzelkettenmagnet-Eigenschaften sind bekannt [73–75]. Ähnlich den Eisen(II/III)-Verbindungen zeigen manche Cobaltkomplexe die Spinübergangseffekte [76–79], was solche Materialien zu einem interessanten Forschungsobjekt der Nanotechnologie macht. Unseres Wissens nach gibt es in der Literatur keine Beispiele, die die magnetischen Eigenschaften von dreikernigen zyklischen Cobaltkomplexen beschreiben.

6.1 $[\text{Co}_3\text{L}(\text{bpy})_3(\text{CH}_3\text{OH})_3]\text{Cl}\cdot 5\text{MeOH}$ (7)

6.1.1 Synthese und Strukturbeschreibung

Durch langsames Eindiffundieren von Triethylamin in eine methanolische Lösung von $\text{CoCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 2,2'-Bipyridin und $[\text{H}_6\text{L}]\text{Cl}$ im Molverhältnis 3:3:1 bilden sich innerhalb einer Woche nadelförmige dunkle rotbraune Kristalle der Zusammensetzung

$[\text{Co}_3\text{L}(\text{bpy})_3(\text{CH}_3\text{OH})_3]\text{Cl}\cdot 5\text{MeOH}$ (**7**). Der Komplex kristallisiert mit der Raumgruppe $P2_1/c$ und die Molekülstruktur unterscheidet sich deutlich von den anderen zuvor beschriebenen dreikernigen Metallkomplexen mit Triaminoguanidin-Liganden. Die Struktur des Komplexkations ist in Abbildung **6.1** dargestellt. Ein Überblick der Bindungslängen und Bindungswinkel ist in Tabelle **6.1** zu sehen. Das Molekül schließt drei symmetrie-

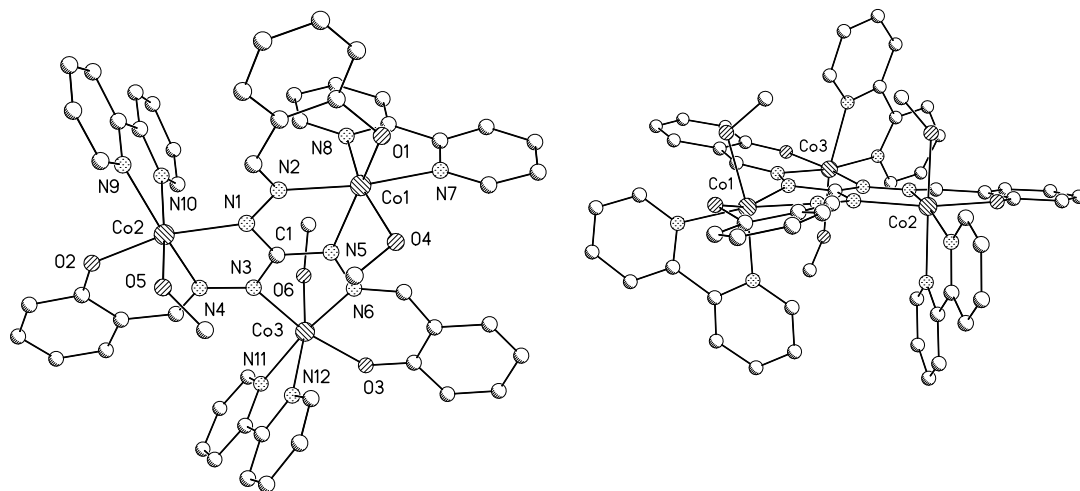


Abbildung 6.1: Kristallstruktur des Komplexkations $[\text{Co}_3\text{L}(\text{bpy})_3(\text{CH}_3\text{OH})_3]\text{Cl}\cdot 5\text{MeOH}$ (**7**). Die Wasserstoffatome, Gegenionen und Solvatmoleküle sind zur besserer Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

unabhängige Cobaltzentren ein. Jedes Cobaltzentrum befindet sich in einer verzerren oktaedrischen Koordinationsumgebung, wobei die Donoratome des Liganden L und ein Stickstoffatom des Bipyrindin-Liganden die äquatoriale Ebene bilden und in den axialen Positionen die Stickstoffatome der bpy-Moleküle und die Sauerstoffatome der Methanolmoleküle mit den *trans*-Winkeln von 166° (O4-Co1-N8), 171° (O5-Co2-N10) und 169° (O6-Co3-N12) koordinieren.

Der Vergleich der Cobalt–Donoratom–Abstände, die sich für **7** im Bereich von 200 pm bis 218 pm befinden, mit den in der Literatur beschriebenen Daten [80] spricht eindeutig dafür, dass es sich für Komplex **7** um Cobalt(II)-Zentren handelt. Im Fall eines Cobalt(III)-Komplexes sollten die in axialen Positionen koordinierenden Methanolmo-

Tabelle 6.1: Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel von **7**.

Bindungslängen (pm)					
Co1–O1	200.5(6)	Co2–O2	200.9(3)	Co3–O3	203.2(3)
Co1–O4	214.3(5)	Co2–O5	213.7(3)	Co3–O6	215.2(3)
Co1–N2	205.5(3)	Co2–N4	206.3(3)	Co3–N6	207.4(3)
Co1–N5	210.2(3)	Co2–N1	207.3(3)	Co3–N3	208.9(3)
Co1–N7	216.0(3)	Co2–N9	216.4(4)	Co3–N11	217.5(3)
Co1–N8	215.0(4)	Co2–N10	217.8(3)	Co3–N12	213.2(3)
N1–N2	139.0(5)	N3–N4	139.1(4)	N5–N6	138.6(5)
Bindungswinkel (°)					
O1–Co1–O4	74.0(2)	O2–Co2–O5	89.24(13)	O3–Co3–O6	92.89(12)
O1–Co1–N2	92.86(19)	O2–Co2–N4	90.09(12)	O3–Co3–N6	89.24(12)
O1–Co1–N5	158.11(18)	O2–Co2–N1	165.79(13)	O3–Co3–N3	165.67(12)
O1–Co1–N7	88.26(19)	O2–Co2–N9	88.39(13)	O3–Co3–N11	86.81(12)
O1–Co1–N8	109.0(2)	O2–Co2–N10	91.97(13)	O3–Co3–N12	92.30(12)
O4–Co1–N2	98.34(17)	O5–Co2–N4	96.52(13)	O6–Co3–N6	92.28(12)
O4–Co1–N5	88.99(18)	O5–Co2–N1	87.15(13)	O6–Co3–N3	89.40(12)
O4–Co1–N7	90.75(17)	O5–Co2–N9	95.82(14)	O6–Co3–N11	94.78(12)
O4–Co1–N8	166.12(19)	O5–Co2–N10	171.27(14)	O6–Co3–N12	169.13(13)
N2–Co1–N5	75.78(12)	N4–Co2–N1	76.69(12)	N6–Co3–N3	76.52(12)
N2–Co1–N7	170.80(14)	N4–Co2–N9	167.55(13)	N6–Co3–N11	172.08(13)
N2–Co1–N8	95.07(14)	N4–Co2–N10	92.13(13)	N6–Co3–N12	97.33(13)
N5–Co1–N7	105.97(13)	N1–Co2–N9	105.64(13)	N3–Co3–N11	107.11(12)
N5–Co1–N8	90.84(13)	N1–Co2–N10	93.69(13)	N3–Co3–N12	87.92(13)
N7–Co1–N8	75.95(14)	N9–Co2–N10	75.58(13)	N11–Co3–N12	75.98(13)

leküle zum Ausgleich der Ladungen deprotoniert werden, was sich im Vergleich zu den Co(II)-O(Methanol) Abständen in deutlich kürzeren Entfernungen zeigen muss. Die Bindungslängen zwischen den Cobaltzentren und den Sauerstoffatomen der Methanolmoleküle Co1–O4, Co2–O5 und Co3–O6 sind ähnlich, liegen im Bereich von 214 pm bis 215 pm und sind damit größer als der mittlere Co(II)–O(Alkohol)–Abstand von 210 pm. Der in der Literatur ermittelte mittlere Co(III)-O(Alkoxy)-Abstand wird unter 193 pm erwartet. Mit den kürzesten Bindungslängen von 200 pm bis 203 pm koordinieren in **7** die Phenolat-Sauerstoffatome O1, O2 und O3, was sogar größer ist als der erwartete mittlere Co(II)–O(Ph)-Abstand von 198 pm. Die Bindungslängen zwischen den Cobalt-

zentren und den Stickstoffatomen des bpy-Liganden liegen im für Cobalt(II)-Komplexe erwarteten Bereich von 214 bis 218 pm, wobei die äquatorialen Stickstoffatome N7 bzw. N11 am Co1 bzw. am Co3 mit 216 und 217.5 pm mit größeren Abständen koordinieren als die axialen N8 bzw. N12 mit 215 und 213 pm.

Das Stickstoffatom des bpy-Moleküls liegt 108 pm für N7, 67 pm für N9 und 19 pm für N11 über der N₂O-Ebene, die durch je zwei Stickstoffatome des L-Liganden und je ein Phenolat-Sauerstoffatom gebildet wird. Diese Abweichung führt zu einer tetraedrischen Verzerrung der quadratischen N₃O-Ebene mit den Diederwinkeln von 27° für Co1 und 16° für Co2. Die N₃O-Ebene am Co3 zeigt nur eine schwache Verzerrung mit dem Diederwinkel von 5°. Die Cobaltzentralatome weichen mit den ähnlichen Abständen von 7 pm (für Co1) bis 9 pm (für Co3) von den N₃O-Ebenen ab, wobei Co2 und Co3 über der Ebene in Richtung des axialen Sauerstoffatoms und Co1 in Richtung des axialen Stickstoffatoms liegen.

Im Gegensatz zu den zuvor beschriebenen Komplexen liegen die Bipyridin-Moleküle auf beiden Seiten der Komplexebene (Abbildung 6.1), so dass sich auf einer Seite zwei bpy-Liganden und ein Methanolmolekül und auf anderer Seite ein bpy-Molekül und zwei Methanol-Liganden befinden. Die drei Cobaltzentralatome sind über N–N-Brückenbindungen mit vergleichbaren Abständen von 505 pm und 504 pm für Co1 ··· Co3 und Co2 ··· Co3 und einem kürzeren Abstand von 501 pm für Co1 ··· Co2 miteinander verknüpft. Die äquatoriale N₃O-Ebene am Co1-Atom ist mit ähnlichen Diederwinkeln von 21° und 20° gegen die äquatorialen Ebenen am Co2 und Co3 verdreht, wobei die letzten mit einem Diederwinkel von 4° nahezu koplanar zueinander liegen.

Die in axialen Positionen koordinierenden Methanolmoleküle bilden die Wasserstoffbrückenbindungen zu den Phenolat-Sauerstoffatomen der benachbarten Komplexmoleküle, was zur Ausbildung der molekularen Ketten führt (Abbildung 6.2) und damit auch nochmals bestätigt, dass es sich um Co(II)-Verbindung handelt. Die Schweratomabstände betragen 259.5 pm für O2 ··· O5 und 262.5 pm für O3 ··· O6.

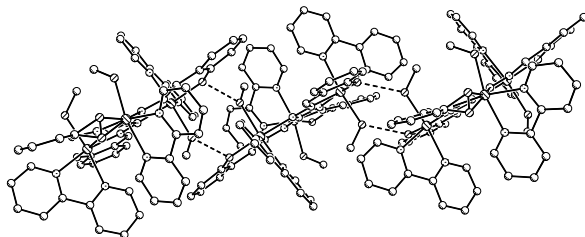


Abbildung 6.2: Darstellung einer wasserstoffverbrückten Kette im Kristall von **7**. Die Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht abgebildet.

Die asymmetrische Einheit des Komplexes enthält ein Cl^- -Anion und fünf Methanolmoleküle. Die Elementaranalysen und die TGA weisen aber darauf hin, dass die Probe sehr hygroskopisch ist. Dabei bleibt die Fernordnung der Kristallstruktur **7** in luftgetrockneten Proben erhalten, was mit den pulverdiffraktometrischen Untersuchungen bestätigt wurde.

6.1.2 Magnetische Eigenschaften

Die magnetischen Suszeptibilitäten des Komplexes **7** wurden an mikrokristallinen Proben im Temperaturbereich von 2 K bis 300 K und einem angelegten Magnetfeld von 2000 Oe bestimmt. Die Veränderung der magnetischen Suszeptibilitäten χ_M und $\chi_M T$ gegen T sind in Abbildung **6.3** dargestellt. Der Verlauf der $\chi_M T$ -Kurve weist deutlich

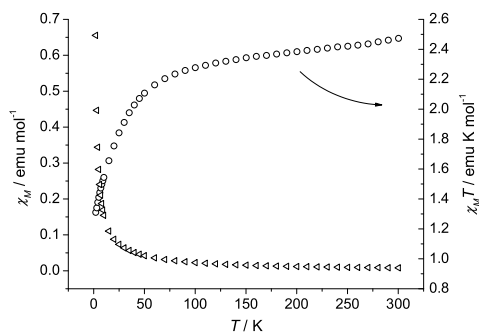


Abbildung 6.3: Temperaturabhängigkeit von χ_M (\triangleleft) und $\chi_M T$ (\circ) für **7**.

auf das Vorliegen der antiferromagnetischen Wechselwirkung im Komplex **7** hin. Dabei erreicht das $\chi_M T$ -Produkt bei 300 K einen Wert von 2.47 emu mol⁻¹K, was deutlich unter dem berechneten *spin-only*-Wert für drei unabhängige Co(II)-Atome mit $S = 3/2$ [5.628 emu mol⁻¹K mit $g = 2$] liegt. Der Verlauf der $\chi_M T$ -Kurve zeigt im Hochtemperaturbereich eine Tendenz zum Steigen, was auf sehr starke antiferromagnetische Kopplungen zurückzuführen ist. Beim Abkühlen sinkt das $\chi_M T$ -Produkt zuerst langsam und weiter ab zirka 60 K stärker ab. Bei 2 K erreicht $\chi_M T$ einen Wert von 1.31 emu mol⁻¹K.

Die X-Band EPR-Spektren wurden an polykristallinen Proben bei Raumtemperatur und bei 77 K aufgenommen. Die Messungen ermittelten zwei erkennbare Signale mit $g = 4.16$ und $g = 2.02$.

Die Interpretation der magnetischen Wechselwirkungen zwischen den drei Cobalt(II)-Zentralatomen des Komplexes **7** ist kompliziert und lässt viele Fragen offen. Bei 2 K beträgt das $\chi_M T$ -Produkt 1.31 emu mol⁻¹K, was sich zu keinem passenden Spinzustand zuordnen lässt. Die Versuche, eine Anpassung der Daten mit einem symmetrischen oder einem unsymmetrischen trigonalen Verknüpfungsmuster vorzunehmen, führten zu keinem Erfolg, was auf große Nullfeldaufspaltung der Cobalt(II)-Ionen zurückzuführen ist [74,81].

Für die drei Cobaltatome im Komplex **7** liegt eine verzerrt oktaedrische Koordinationsumgebung vor. Die Cobaltzentren sind miteinander über N–N-Brückenbindungen mit ähnlichen Cobalt-Cobalt-Abständen von 501, 504 bzw. 505 pm für Co1···Co2, Co1···Co3 bzw. Co2···Co3 verknüpft. Die Cobaltatome sind über N–N-Brückenbindungen mit zwei ähnlichen Torsionswinkeln Co1–N–N–Co2 bzw. Co1–N–N–Co3 von 169° bzw. 168° und einem größeren Co1–N–N–Co2-Torsionswinkel von 175° miteinander verknüpft. Analog zu den zuvor beschriebenen Kupfer- und Nickelkomplexen kann man vermuten, dass solche nahezu koplanare Ausrichtung der magnetischen Orbitale zu starken antiferromagnetischen Wechselwirkungen zwischen den Metallzentren führt. Es wären zusätzliche Untersuchungen des Systems, zum Beispiel bei niedrigeren Temperaturen, notwendig, die wahrscheinlich mehr Licht auf das magnetische Verhalten des Komplexes **7** werfen.

Kapitel 7

Mehrkernige Eisen(III)-Komplexe mit Triaminoguanidin-Liganden

Die mehrkernigen Eisen(III)-Komplexe sind wegen der relativ großen Zahl der ungepaarten Elektronen der High-Spin-Eisen(III)-Ionen (d^5) von zentraler Bedeutung in der Magnetochemieforschung, was zusammen mit der starken magnetischen Anisotropie zur Ausbildung von Materialien mit Einzelmolekülmagnet-Eigenschaften [82–86] und Spinübergangsphänomenen zwischen High-Spin- und Low-Spin-Zuständen [87–90] führt. Die dreikernigen Eisenverbindungen mit der antiferromagnetischen Kopplung zwischen den Eisenzentren weisen manchmal unerwartet hohe Spingrundzustände auf, was ein Effekt der Spinfrustration ist [91]. Es wurden nur wenige Beispiele in der Literatur gefunden, die symmetrische trigonale Eisen(III)-Komplexe und deren magnetische Eigenschaften beschreiben [92–94], darunter meistens die Systeme mit einer Oxo-Verbrückung der Metallzentren.

In diesem Kapitel werden die Strukturen und magnetischen Eigenschaften von drei dreikernigen zyklischen N–N-verbrückten Eisen(III)-Komplexen und einem sechskernigen Eisen(III)-Komplexdimer diskutiert.

7.1 Dreikernige Eisen(III)-Komplexe

7.1.1 Synthese und Strukturbeschreibung

In der Reaktionsmischung von $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $[\text{H}_6\text{L}]\text{Cl}$ und Triethylamin im Molverhältnis 3:1:7 in Methanol geht der L-Ligand in Gegenwart von $[\text{NaCr}(\text{bpy})(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ eine Zyklisierungsreaktion mit der Spaltung einer C=N-Bindung ein, die vorher für solche Systeme nicht beobachtet wurde (Abbildung 7.1). Dabei entsteht ein neuer L''-Ligand, der in

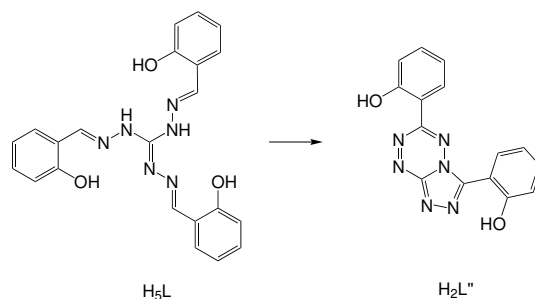


Abbildung 7.1: Schematische Darstellung der Zyklisierungsreaktion des Liganden.

der Komplexbildungsreaktion als axialer Koligand fungiert. Das Produkt der Zusammensetzung $[\text{Fe}_3\text{L}(\text{L}'')_3(\text{CH}_3\text{OH})_3]\text{Cl} \cdot 2\text{MeOH} \cdot 0.75\text{H}_2\text{O}$ (**8**) wurde nach mehreren Monaten in Form schwarzer Kristalle mit der Raumgruppe $\text{P}\bar{3}$ isoliert. Die Einkristallstrukturanalyse ergab einen dreikernigen Eisen(III)-Komplex, der eine C_3 -Symmetrie besitzt. Die Struktur des zentrosymmetrischen Komplexkations ist in Abbildung 7.2 dargestellt. Die ausgewählten Atomabstände und Bindungswinkel sind in Tabelle 7.1 zusammengefasst.

Die Koordinationsumgebung der Eisen(III)-Zentren hat eine verzerrt oktaedrische Geometrie. Die äquatoriale N_2O_2 -Ebene wird durch zwei Stickstoffatome N1A, N2 und das Phenolat-Sauerstoffatom O1 des L-Liganden und durch das Phenolat-Sauerstoffatom O2 des L''-Liganden gebildet und weist mit dem Diederwinkel von 18° eine schwache tetraedrische Verzerrung auf. Die *trans*-Winkel O1–Fe–N1A bzw. O2–Fe–N2 betragen 157° bzw. 171.5° . Die axialen Positionen werden durch das Triazol-Stickstoffatom des L''-

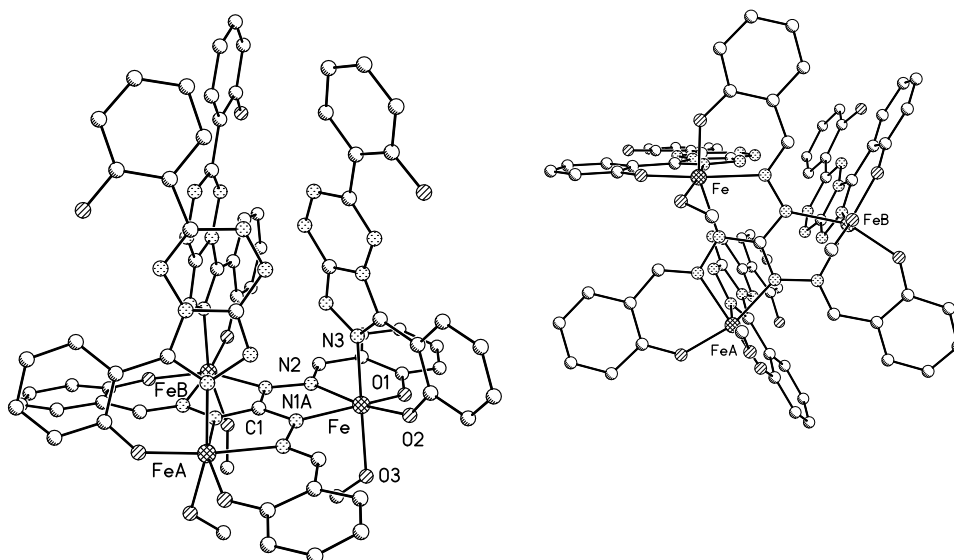


Abbildung 7.2: Kristallstruktur des Komplexkations $\{\text{Fe}_3\text{L}(\text{L}'')_3(\text{CH}_3\text{OH})_3\}^+$ (**8**). Die Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt.

Tabelle 7.1: Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel von **8**.

Bindungslängen (pm)			
Fe–O1	195.7(3)	Fe–N2	213.4(3)
Fe–O2	190.3(3)	Fe–N3	214.4(3)
Fe–O3	208.6(3)	N1–N2	139.3(4)
Fe–N1A	208.4(3)	Fe···Fe	509.7
Bindungswinkel (°)			
O1–Fe–O2	94.27(13)	O2–Fe–N3	83.23(12)
O1–Fe–O3	88.80(12)	O3–Fe–N1A	85.44(12)
O1–Fe–N1A	156.78(13)	O3–Fe–N2	102.51(12)
O1–Fe–N2	85.31(12)	O3–Fe–N3	165.60(14)
O1–Fe–N3	101.48(13)	N1A–Fe–N2	74.07(12)
O2–Fe–O3	85.99(13)	N1A–Fe–N3	88.77(13)
O2–Fe–N1A	107.70(12)	N2–Fe–N3	88.50(12)
O2–Fe–N2	171.47(12)		

Liganden und durch das Sauerstoffatom des Methanolmoleküls mit einem *trans*-Winkel von 166° besetzt. Das Eisenion liegt mit nur einer geringen Abweichung von 0.4 pm in der

N_2O_2 -Ebene. Die äquatorialen Phenolat-Sauerstoffatome O1 und O2 koordinieren mit den kürzesten Abständen von 196 pm für Fe–O1 und 190 pm für Fe–O2. Die Bindungslängen zwischen dem Eisenatom und dem äquatorialen N1 bzw. axialen O3 sind nahezu gleich und betragen 208 bzw. 209 pm. Mit den größeren Abständen von 213 pm und 214 pm koordinieren das äquatoriale Stickstoffatom N2 und das Triazol-Stickstoffatom N3.

Die drei symmetrieäquivalenten Eisenzentren sind über N–N-Brückenbindungen mit dem Fe–N–N–Fe-Torsionswinkel von 179.6° verknüpft, wobei der Eisen-Eisen-Abstand 510 pm beträgt. Wie bei allen zuvor beschriebenen dreikernigen Komplexen liegt in **8** für den L-Ligand auch eine propellerartige Konformation vor, wobei die äquatorialen N_2O_2 -Ebenen mit dem Diederwinkel von 16° gegeneinander verdreht sind. Ähnlich zu den Kupfer- und Nickelkomplexen mit Bipyridin-Koliganden befinden sich die L' -Liganden auf einer Seite des Komplexmoleküls.

Die Kristallpackung des Komplexes **8** ist in Abbildung 7.3 dargestellt. Die L' -

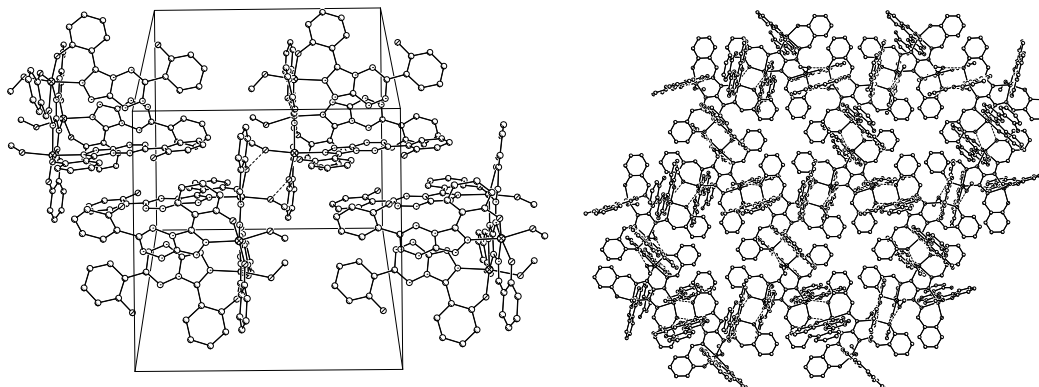
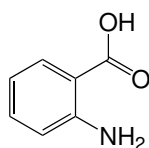


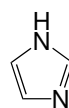
Abbildung 7.3: Darstellung der Kristallpackung von **8**. Links: Molekulare Schichten. Rechts: Darstellung der Wabenstrukturen mit Blickrichtung senkrecht zur Schicht. Die Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersicht nicht abgebildet, Wasserstoffbrückenbindungen sind gestrichelt dargestellt.

Liganden bilden ähnlich den Bipyridin-Molekülen in den zuvor beschriebenen Kupfer- und Nickelkomplexen durch die π – π -Wechselwirkungen zwischen den aromatischen Ringen molekulare Schichten, was zur Ausbildung der sechsgliedrigen Wabenstrukturen führt.

Die in axialen Positionen koordinierenden Methanolmoleküle bilden die Wasserstoffbrückenbindungen zu den Phenolat-Sauerstoffatomen O1 der drei benachbarten Komplexmoleküle aus der anderen Schicht, so dass das Komplexmolekül über dem Hohlraum der anderen Schicht liegt. Die Schwermetallabstände $O1 \cdots O3$ betragen 269 pm. Der Komplex **8** kristallisiert mit Methanolmolekülen aus, die die Wasserstoffbrückenbindungen zu den Sauerstoffatomen der nicht koordinierenden Hydroxygruppen der L"-Liganden O4 mit den Abständen der Schwermetalle $O4 \cdots O1M$ von 264 pm bilden. Die fehlgeordneten Kristallwasser-Moleküle und Cl^- -Anionen weisen keine Wechselwirkungen im Gitter auf.



Anthranilsäure (anthr)



Imidazol (im)

Abbildung 7.4: Koliganden für die Komplexe **9** und **10**

Bei der weiteren Synthese der Eisen(III)-Komplexe mit dem Triaminoguanidin-Liganden wurden gezielt Koliganden wie Anthranilsäure (anthr) und Imidazol (im) (Abbildung 7.4) in der Reaktionsmischung eingesetzt. So entsteht aus einer methanolischen Lösung von $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, Anthranilsäure und $[H_6L]Cl$ im Molverhältnis 3:3:1 und in Gegenwart von Triethylamin als Base ein dunkelgrüner mikrokristalliner Feststoff der Zusammensetzung $[Fe_3L(anthr)_3(CH_3OH)_3]Cl \cdot MeOH$ (**9**). Für den Komplex **9** wird eine der Verbindung **8** ähnliche Molekülstruktur vermutet, bei der die oktaedrische Koordinationsumgebung der Eisen(III)-Zentralionen durch die drei Donoratome des L-Liganden, zwei Donoratome des anthr-Koliganden und durch das koordinierende Sauerstoffatom des Methanolmoleküls gebildet wird. Eine fünffache Koordination der Eisen(III)-Zentren ist aber nicht auszuschließen. Die thermogravimetrische Untersuchung ergibt im Temperaturbereich 298-536 K einen Masseverlust von 13%, was auf die komplette Abspaltung der

durch die Elementaranalyse ermittelten Methanolmoleküle hinweist. Bei höheren Temperaturen beginnt die Zersetzung des Komplexes.

Bei der Umsetzung einer methanolischen Lösung von $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $[\text{H}_6\text{L}]\text{Cl}$ und Triethylamin im Molverhältnis 3:1:6 mit einer methanolischen Lösung von 3 Äquivalenten Imidazol (im) entsteht ein dunkelgrüner polykristalliner Feststoff der Zusammensetzung $[\text{Fe}_3\text{L}(\text{im})_3(\text{CH}_3\text{OH})_3\text{Cl}_3]\text{Cl}$ (**10**). Die Elementaranalysen weisen darauf hin, dass die Imidazolmoleküle nicht deprotoniert wurden und zum Ausgleich der positiven Ladung des Komplexes vier Cl^- -Gegenionen pro Komplexkation vorliegen. Das wird durch das IR-Spektrum gestützt, in dem die NH-Schwingungsbanden der aromatischen Imidazol-Ringe bei $2853\text{--}2681\text{ cm}^{-1}$ deutlich zu erkennen sind [95]. Die durch die Elementaranalysen ermittelten drei Methanolmoleküle koordinieren entweder an Eisenzentralionen ähnlich dem Komplex **8** oder sind im Kristallgitter an einem Netz von Wasserstoffbrückenbindungen beteiligt. Darauf weisen die thermogravimetrischen Untersuchungen hin, da im Temperaturbereich von $298\text{--}473\text{ K}$ ein Masseverlust von 7% maximal 2 mol Methanolmoleküle pro 1 mol Komplex entspricht und bei weiterer Erhitzung die Zersetzung der Probe beginnt.

7.1.2 Magnetische Eigenschaften

Die magnetischen Eigenschaften der Komplexe **8**, **9** und **10** wurden im Temperaturbereich von 2 bis 300 K untersucht. Die Veränderung der magnetischen Suszeptibilitäten χ_M und $\chi_M T$ gegen T sind in Abbildung 7.5 dargestellt. Die drei Eisen(III)-Komplexe weisen ein typisches Verhalten für Systeme mit antiferromagnetischen Wechselwirkungen auf. Bei Raumtemperatur erreicht das $\chi_M T$ -Produkt des Komplexes **8** einen Wert von $10.99\text{ emu mol}^{-1}\text{K}$, der unter einem *spin-only*-Wert für drei unabhängige High-Spin-Eisen(III)-Zentren mit $S = 5/2$ [$13.13\text{ emu mol}^{-1}\text{K}$, $g = 2$], aber weit über einem *spin-only*-Wert für drei Eisen(III)-Zentren in einem Intermediatezustand $S = 3/2$ [$5.63\text{ emu mol}^{-1}\text{K}$, $g = 2$] liegt. Beim Abkühlen sinkt das $\chi_M T$ -Produkt kontinuierlich zu einem Wert von $0.417\text{ emu mol}^{-1}\text{K}$ bei 2 K ab.

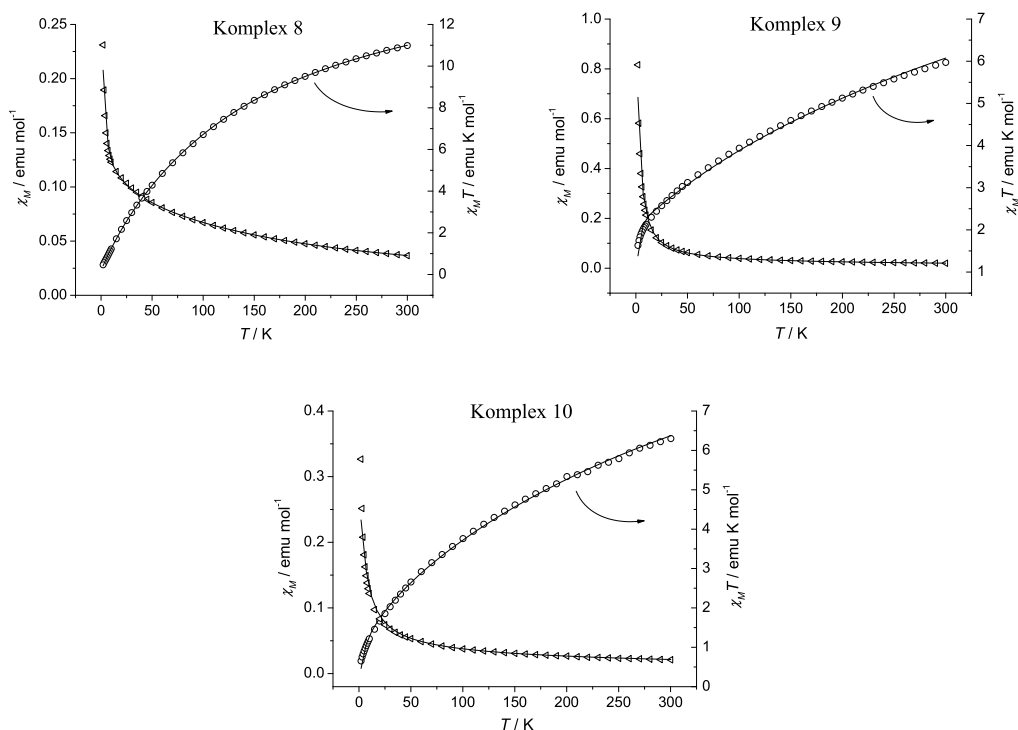


Abbildung 7.5: Temperaturabhängigkeit von χ_M (\triangleleft) und $\chi_M T$ (\circ) für **8–10**. Die durchgezogenen Linien entsprechen dem Verlauf der berechneten Werte.

Der Verlauf der χ_M - und $\chi_M T$ -Kurven der Komplexe **9** und **10** ist ähnlich. Bei 300 K beträgt das $\chi_M T$ -Produkt $5.95 \text{ emu mol}^{-1}\text{K}$ für **9** und $6.30 \text{ emu mol}^{-1}\text{K}$ für **10**, was deutlich unter einem *spin-only*-Wert von $13.13 \text{ emu mol}^{-1}\text{K}$ für drei $S = 5/2$ Eisenionen liegt, was auf die Nullfeldaufspaltung zurückzuführen ist. Beim Abkühlen sinkt das $\chi_M T$ -Produkt zuerst langsam und bei sehr tiefen Temperaturen stärker ab. Bei 2 K beträgt das $\chi_M T$ $1.638 \text{ emu mol}^{-1}\text{K}$ für **9** und $0.65 \text{ emu mol}^{-1}\text{K}$ für **10**. Der nahezu lineare Charakter der $\chi_M T$ -Kurven in beiden Komplexen deutet auf im Vergleich zu **8** stärkere antiferromagnetische Wechselwirkungen hin. Das schnelle Absinken der $\chi_M T$ -Kurven bei tiefen Temperaturen kann durch die schwachen intermolekularen Wechselwirkungen erklärt werden.

Unter Berücksichtigung der dreizähligen Symmetrie des Moleküls **8** wurde für drei Komplexe ein vereinfachtes Kopplungsschema einbezogen (Abbildung **7.6**), bei der drei Eisen(III)-Zentren äquivalent sind.

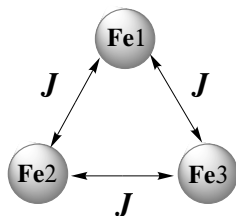


Abbildung 7.6: Kopplungsschema der drei Eisen(III)-Atome in den Komplexen **8**, **9** und **10**.

Die experimentellen Daten wurden nach Gleichung 7.1 angepasst, die aus der Gleichung 2.30 für ein trigonales symmetrisches System mit dem isotropen Spin-Hamiltonoperator

$$\mathbf{H} = -J(\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 + \mathbf{S}_2 \cdot \mathbf{S}_3 + \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_3)$$

für $S_1 = S_2 = S_3 = 5/2$

erhalten wurde, unter Berücksichtigung von paramagnetischen Verunreinigungen (ρ), temperaturunabhängigem Paramagnetismus (TIP) und intermolekularen Wechselwirkungen (θ) und unter Vernachlässigung der Nullfeldaufspaltung:

$$\chi_M = \frac{N\beta^2 g^2}{4k(T - \theta)} \frac{A}{B} (1 - \rho) + \frac{237N\beta^2 g^2}{28kT} \rho + TIP \quad (7.1)$$

wobei

$$A = 2e^{\left[\frac{3J}{8kT}\right]} + 25e^{\left[\frac{15J}{8kT}\right]} + 105e^{\left[\frac{35J}{8kT}\right]} + 210e^{\left[\frac{63J}{8kT}\right]} + 330e^{\left[\frac{99J}{8kT}\right]} + 429e^{\left[\frac{143J}{8kT}\right]} + 455e^{\left[\frac{195J}{8kT}\right]} + 340e^{\left[\frac{255J}{8kT}\right]}$$

$$B = 2e^{\frac{3J}{8kT}} + 5e^{\frac{15J}{8kT}} + 9e^{\frac{35J}{8kT}} + 10e^{\frac{63J}{8kT}} + 10e^{\frac{99J}{8kT}} + 9e^{\frac{143J}{8kT}} + 7e^{\frac{195J}{8kT}} + 4e^{\frac{255J}{8kT}}$$

Die erhaltenen Parameter und ausgewählten Messdaten sind in der Tabelle **7.2** zusammengefasst. Für Komplex **8** weist die ermittelte Kopplungskonstante J von -9.8 cm^{-1} auf schwache antiferromagnetische Wechselwirkungen zwischen den Eisen(III)-Zentralatomen hin. Die Komplexe **9** und **10** zeigen mit J von -35 cm^{-1} und -27 cm^{-1} deutlich stärkere Kopplungen, wie es auch erwartet wurde.

Tabelle 7.2: Vergleich der magnetischen Daten der Komplexe **8**, **9** und **10**

	8	9	10
g	2.07 ± 0.02	1.90 ± 0.06	1.90 ± 0.05
J / cm^{-1}	-9.8 ± 0.2	-35 ± 4	-27 ± 3
$\rho / \%$	8	0	0
$\text{TIP} \cdot 10^{-4} / \text{emu cm}^{-1}$	24	21	17
θ / K	-5.1 ± 0.7	-1.9 ± 0.2	-8 ± 1
R^2	0.99998	0.99728	0.99909
$\chi_M T / \text{emu mol}^{-1} \text{K} (300 \text{ K})$	10.99	5.95	6.30
$\chi_M T / \text{emu mol}^{-1} \text{K} (2 \text{ K})$	0.46	1.64	0.65

Die Mößbauer-Untersuchungen des Komplexes **9** zeigen bei 300 K und bei 80 K jeweils ein breites Quadrupoldublett, das sich aus der Überlagerung mehrerer Signale zusammensetzt. Die drei Eisenzentren sind also nahezu äquivalent. Die Quadrupolaufspaltung (ΔE_Q) ist $\sim 1.00 \text{ mm/s}$ bei 300 und 80 K. Die Isomerieverschiebung (δ_{IS}) zeigt mit etwa 0.42 mm/s bei 300 K und 0.50 mm/s bei 80 K (relativ zu α -Eisen bei 300 K) eine leichte Temperaturabhängigkeit. Die erhaltenen Parameter sind typisch für Eisen(III)-High-Spin-Komplexe mit einer verzerrt oktaedrischen Koordinationsumgebung der Eisenzentralatomen [88, 91, 92].

Die X-Band EPR-Spektren wurden an polykristallinen Proben bei Raumtemperatur, bei 77 K und für **8** bei 5 K aufgenommen. Die Messungen ermittelten für Komplex **8** ein breites Signal mit $g = 2.021$ bei Raumtemperatur und drei Signale mit $g = 4.27$, $g = 2.0053$ und $g = 1.20$ bei 5 K. Der Komplex **9** ergibt zwei Signale mit $g = 4.26$ und $g = 2.036$ (RT) und mit $g = 4.29$ und $g = 2.022$ (77 K). Für Komplex **10** wurde nur ein breites Signal mit $g = 1.991$ bei RT und mit $g = 1.936$ bei 77 K erhalten.

7.2 Sechskerniger Eisen(III)-Komplex



7.2.1 Synthese und Strukturbeschreibung

Durch langsames Eindiffundieren von Triethylamin in eine Lösung von $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $[\text{H}_6\text{L}]\text{Cl}$ und Di-*tert*-Butylcatechol (dtbcH_2) im Molverhältnis 3:1:3 in einer Acetonitril-Methanol-Mischung bildet sich innerhalb von elf Monaten $[\text{Et}_3\text{NH}]_2[\text{Fe}_6\text{L}_2(\text{dtbc})_4(\text{dtbcH})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (**11**) in Form schwarzer nadelförmiger Kristalle mit der Raumgruppe $P2_1/n$. Bei der Umsetzung wird Eisen(II) zu Eisen(III) oxidiert. Das wird durch die BVS(Bindungs-Valenzsumme)-Berechnungen bestätigt. Die Einkristallstrukturanalyse ergibt ein Dimer, das durch die zweifache Verknüpfung der Eisen-Dreikernkomplexe über Phenolat-Sauerstoffatome entsteht, wobei beide $\{\text{Fe}_3\text{L}(\text{dtbc})_2(\text{dtbcH})\text{H}_2\text{O}\}$ -Komplexeinheiten symmetrieäquivalent sind. Die Molekülstruktur des Komplexes **11** ist in Abbildung **7.7** dargestellt. Die ausgewählten Bindungslängen und Bindungswinkel sind in der Tabelle **7.3** aufgeführt. Die unsymmetrische $\{\text{Fe}_3\text{L}(\text{dtbc})_2(\text{dtbcH})\text{H}_2\text{O}\}$ -Einheit besitzt drei kristallographisch unterschiedliche Eisenzentren, die eine verzerrt-oktaedrische Geometrie der Ligandenumgebung aufweisen. Die äquatoriale Ebene wird am Fe1-Atom durch zwei Stickstoffatome N2 bzw. N5, das Phenolat-Sauerstoffatom O1 des L-Liganden und durch das Phenolat-Sauerstoffatom

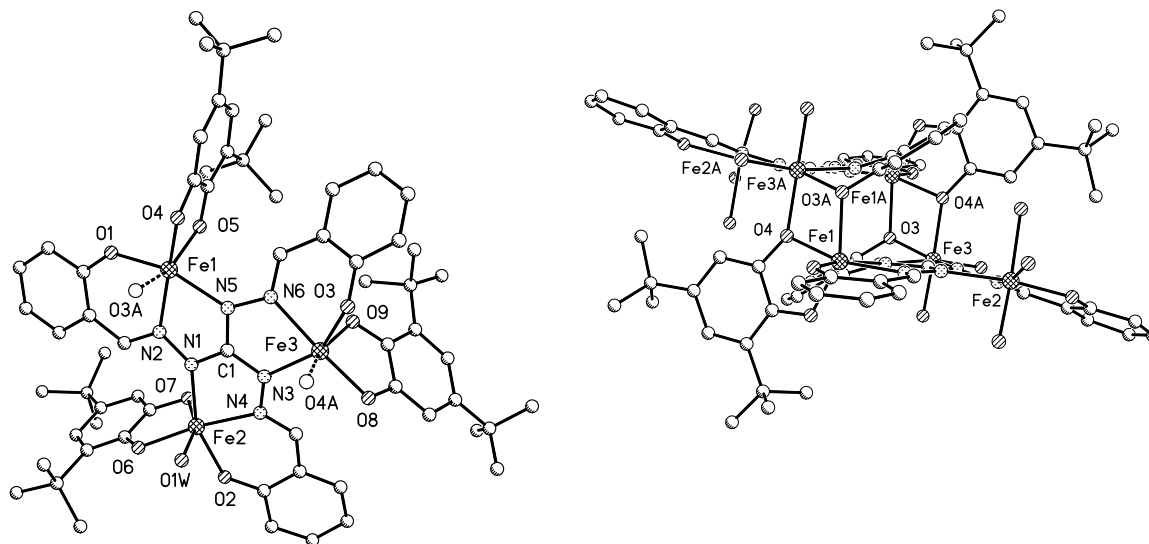


Abbildung 7.7: Kristallstruktur des Komplexmoleküls $[\text{Et}_3\text{NH}]_2[\text{Fe}_6\text{L}_2(\text{dtbc})_4(\text{dtbcH})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (**11**). Die Wasserstoffatome und Solvatmoleküle sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Links: $\{\{\text{Fe}_3\text{L}(\text{dtbc})_2(\text{dtbcH})\text{H}_2\text{O}\}\}$ -Einheit. Die gestrichelten Linien zeigen die Bindungen zu der anderen $\{\text{Fe}_3\}$ -Einheit. Rechts: Darstellung des Dimers. Zur besseren Übersicht sind nur verbrückende Di-*tert*-Butylcatechol-Liganden abgebildet.

O4 des dtbc-Liganden gebildet. Das O4-Sauerstoffatom, das an der Brückenbindung zum Eisenatom Fe3A der anderen $\{\text{Fe}_3\text{L}(\text{dtbc})_2(\text{dtbcH})\text{H}_2\text{O}\}$ -Einheit beteiligt ist, liegt 62.5 pm unter der O1,N2,N5-Ebene, was zu einer tetraedrischen Verzerrung der äquatorialen N_2O_2 -Ebene mit dem Diederwinkel von 15° und *trans*-Winkeln O1–Fe1–N5 bzw. O4–Fe1–N2 von 166° bzw. 101° führt. Die axialen Positionen werden durch das Phenolat-Sauerstoffatom O5 des dtbc-Liganden und durch das Phenolat-Sauerstoffatom O3A des L-Liganden der anderen $\{\text{Fe}_3\text{L}(\text{dtbc})_2(\text{dtbcH})\text{H}_2\text{O}\}$ -Einheit besetzt, wobei der *trans*-Winkel 152° beträgt. Das Fe1-Zentralatom liegt mit 11 pm über der N_2O_2 -Ebene in Richtung des dtbc-Sauerstoffatoms O5. Die Eisen-Sauerstoff-Abstände zu den äquatorialen O1, O4 und dem axialen O5 sind mit 197 pm, 203.5 pm und 194 pm kleiner als zu dem axialen O3A-Atom mit 208 pm. Mit größeren Abständen von 215 pm und 209 pm koordinieren die Stickstoffatome N2 und N5.

Tabelle 7.3: Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel von **11**.

Bindungslängen (pm)					
Fe1–O1	197.1(5)	Fe2–O2	196.5(6)	Fe3–O3	205.6(4)
Fe1–O3A	209.2(6)	Fe2–O1W	218.7(7)	Fe3–O4A	205.3(5)
Fe1–O4	203.5(4)	Fe2–O6	193.5(6)	Fe3–O8	198.5(5)
Fe1–O5	194.4(5)	Fe2–O7	201.1(5)	Fe3–O9	194.9(5)
Fe1–N2	215.4(5)	Fe2–N4	214.2(6)	Fe3–N6	214.6(6)
Fe1–N5	209.2(6)	Fe2–N1	210.9(5)	Fe3–N3	211.3(6)
N1–N2	138.8(8)	N3–N4	139.5(7)	N5–N6	140.5(8)
Bindungswinkel (°)					
O1–Fe1–O3A	89.9(2)	O2–Fe2–O1W	94.5(3)	O3–Fe3–O4A	73.03(19)
O1–Fe1–O4	100.2(2)	O2–Fe2–O6	94.4(2)	O3–Fe3–O8	104.20(19)
O1–Fe1–O5	91.5(2)	O2–Fe2–O7	93.7(3)	O3–Fe3–O9	92.5(2)
O1–Fe1–N2	85.8(2)	O2–Fe2–N4	84.6(2)	O3–Fe3–N6	80.55(19)
O1–Fe1–N5	101.3(2)	O2–Fe2–N1	157.5(2)	O3–Fe3–N3	150.0(2)
O3A–Fe1–O4	72.83(18)	O1W–Fe2–O6	79.9(3)	O4A–Fe3–O8	87.9(2)
O3A–Fe1–O5	152.37(18)	O1W–Fe2–O7	160.5(3)	O4A–Fe3–O9	159.6(2)
O3A–Fe1–N2	94.2(2)	O1W–Fe2–N4	85.8(3)	O4A–Fe3–N6	102.9(2)
O3A–Fe1–N5	95.4(2)	O1W–Fe2–N1	89.6(2)	O4A–Fe3–N3	98.5(2)
O4–Fe1–O5	79.77(19)	O6–Fe2–O7	81.8(2)	O8–Fe3–O9	81.8(2)
O4–Fe1–N2	165.6(2)	O6–Fe2–N4	165.6(3)	O8–Fe3–N6	169.2(2)
O4–Fe1–N5	101.3(2)	O6–Fe2–N1	108.1(2)	O8–Fe3–N3	104.1(2)
O5–Fe1–N2	113.4(2)	O7–Fe2–N4	112.6(2)	O9–Fe3–N6	88.4(2)
O5–Fe1–N5	93.3(2)	O7–Fe2–N1	89.7(2)	O9–Fe3–N3	101.1(2)
N2–Fe1–N5	73.2(2)	N1–Fe2–N4	73.6(2)	N3–Fe3–N6	73.3(2)
Fe1–O3A–Fe3A	104.7(2)	Fe1–O4–Fe3A	106.6(2)		

Die äquatoriale N₂O₂-Ebene am Fe2-Atom, die durch zwei Phenolat-Sauerstoffatome O2 und O6 und zwei Stickstoffatome N1 und N4 gebildet wird, weist eine leichte tetraedrische Verzerrung mit dem Diederwinkel von 18° und mit den *rans*-Winkeln von 157.5° für O2–Fe2–N1 und 166° für O6–Fe2–N4 auf. Eine axiale Position am Fe2 wird wie bei Fe1 durch das zweite Phenolat-Sauerstoffatom des dtbc-Liganden besetzt, an der anderen koordiniert das Sauerstoffatom des Wassermoleküls, da das Fe2-Zentrum an der Ausbildung des Komplexdimers nicht beteiligt ist. Das Fe2 liegt mit einem ähnlichen Abstand wie Fe1 10 pm über der äquatorialen Ebene. Die Bindungslängen zwischen dem Eisen-

zentralatom Fe2 und den Sauerstoffatomen O2, O6 und O7 sind mit 196.5 pm, 193.5 pm und 201 pm kleiner als zu den Stickstoffatomen N1 bzw. N4 mit 211 pm bzw. 214 pm, und denen am Fe3-Zentrum ähnlich. Mit dem größten Abstand von 219 pm koordiniert das axiale Sauerstoffatom des Wassermoleküls O1W.

Das an Fe3-Atom koordinierende äquatoriale Phenolatsauerstoffatom des L-Liganden O3 bildet eine Brückenbindung zum Fe1A-Zentrum der anderen $\{\text{Fe}_3\text{L}(\text{dtbc})_3\text{H}_2\text{O}\}$ -Einheit und liegt 81 pm unter der Ebene, die durch das äquatoriale Phenolat-Sauerstoffatom des dtbc-Liganden O8 und zwei Stickstoffatome N3 und N6 gebildet wird, was zu einer tetraedrischen Verzerrung der äquatorialen N_2O_2 -Ebene mit dem gegenüber den anderen Eisenzentren größeren Diederwinkel von 23° führt. Die *trans*-Winkel O3–Fe3–N3 und O8–Fe3–N6 betragen 150° und 169° . Im Unterschied zu den anderen Eisenzentren weicht das Fe3 mit 1 pm nur gering von der äquatorialen N_2O_2 -Ebene ab. In den axialen Positionen koordinieren das zweite Phenolat-Sauerstoffatom des dtbc-Liganden O9 und das Phenolat-Sauerstoffatom des dtbc-Liganden der anderen $\{\text{Fe}_3\text{L}(\text{dtbc})_2(\text{dtbcH})\text{H}_2\text{O}\}$ -Einheit O4A, wobei die Eisen-Sauerstoff-Abstände zu den dtbc-Donoratomen O8 und O9 mit 198.5 pm und 195 pm kleiner sind als zu den Atomen O3 und O4A mit nahezu gleichen Bindungslängen von 206 pm und 205 pm. Die Stickstoffatome N3 bzw. N6 koordinieren mit den größeren Abständen von 211 pm bzw. 215 pm, die mit den anderen Eisen-Stickstoff-Abständen in dem Komplex vergleichbar sind.

Die drei Eisen(III)-Zentralatome einer $\{\text{Fe}_3\text{L}(\text{dtbc})_2(\text{dtbcH})\text{H}_2\text{O}\}$ -Einheit sind über N–N-Brückenbindungen miteinander verknüpft, wobei die Eisen-Eisen-Abstände in **11** mit 514 pm größer als beim zuvor beschriebenen dreikernigen Eisen(III)-Komplex **8** (510 pm) sind. Der Torsionswinkel Fe1–N2–N1–Fe2 von 179° ist mit dem in **8** (179.6°) nahezu gleich. Die zwei anderen Fe–N–N–Fe-Winkel sind mit 174° für Fe1–N–N–Fe3 und 173° für Fe2–N–N–Fe3 etwas kleiner.

Im Unterschied zu allen zuvor beschriebenen Metallkomplexen liegt für den L-Ligand eine schalenartige Konformation vor, was auf die Ausbildung der dimeren Struktur

zurückzuführen ist (Abbildung 7.7). Die beiden Dreikernkomplexe werden zweifach über je zwei Phenolat-Sauerstoffatome O3 und O4 bzw. O3A und O4A miteinander verknüpft, so dass die $\{\text{Fe}_3\text{L}(\text{dtbc})_2(\text{dtbcH})\text{H}_2\text{O}\}$ -Einheiten gegeneinander verschoben sind. Dabei bilden die Fe1-Zentren einer Einheit mit dem Fe3-Atom der anderen Einheit die Fe_2O_2 -Strukturmodule mit den deutlich kürzeren Eisen-Eisen-Abständen von 328 pm und den Fe–O–Fe-Winkeln von 105° für Fe1–O3A–Fe3A und 107° für Fe1–O4–Fe3A.

Komplex **11** kristallisiert mit Wassermolekülen und Triethylaminmolekülen. Die Darstellung der Molekülanordnung in der Elementarzelle ist in Abbildung 7.8 zu sehen. Je zwei Triethylaminiumkationen pro Komplexdimer liegen in den „Komplex-Schalen“

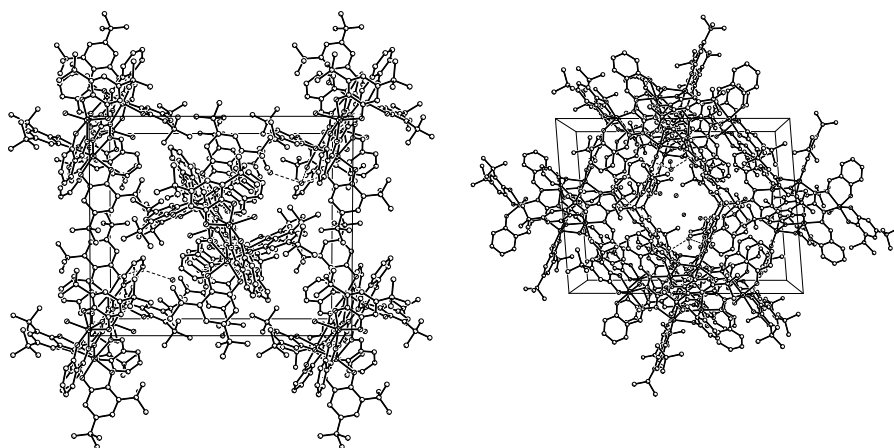


Abbildung 7.8: Darstellung der Kristallpackung von **11** entlang der [100]- (links) und [010]- (rechts) Achsen. Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersicht nicht abgebildet, Wasserstoffbrückenbindungen sind gestrichelt dargestellt.

zwischen den *tert*-Butylgruppen, wobei der N1E...O7-Schweratomabstand auf das Vorliegen der Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Phenolatsauerstoffatomen O7 und den Triethylammoniumkationen hindeutet. In der Kristallpackung sind entlang der [010]-Richtung kleine kanalartige Hohlräume zu erkennen. Diese Kanäle sind mit Kristallwassermolekülen ausgefüllt, wobei einige Wassermoleküle an Wasserstoffbrückenbindungen zu den Phenolat-Sauerstoffatomen beteiligt sind. Die Schweratomabstände betragen

279 pm für O1···O2W, 271 pm für O8···O2W und 283 pm für O2W···O4W.

Zum Ausgleich der Ladungen sollen vier Catechol-Liganden zweifach und zwei Catechol-Liganden einfach deprotoniert werden. Die genauen Aussagen, welche Sauerstoffatome protoniert bleibt, sind aufgrund der nicht ausreichend guten Qualität der Struktur nicht möglich. Mit den kürzesten Abständen von 194 pm bis 195 pm koordinieren die Catechol-Sauerstoffatome O5, O6 und O9. Die Fe–N-Abstände betragen von 209 pm bis 215 pm. Die Bindungslängen befinden sich im typischen für die Fe(III)_{HS}–O(Ph)- und Fe(III)_{HS}–N-Bindungen Bereich [80, 96]. Mit einem größeren Abstand von 199 pm koordiniert das Sauerstoffatom O8. Dieses kann man aber durch die Ausbildung einer Wasserstoffbrückenbindung zu dem Wassermolekül O2W erklären. Mit Sicherheit kann man sagen, dass das μ_2 - verbrückende Sauerstoffatom O4 auch deprotoniert ist. Die Fe1–O4- und Fe3–O4A-Abstände sind mit 204 pm und 205 pm etwas größer als andere Fe–O-Bindungslängen, was sich aber durch die Verbrückung von zwei Metallzentren erklären lässt. Das Catechol-Sauerstoffatom O7 ist mit dem Fe2–O7-Abstand von 201 pm in einer Wasserstoffbrückenbindung zu dem Triethylammonium-Kation beteiligt, was auch für einen deprotonierten Zustand spricht. Die in der Literatur [80, 97] ermittelten Fe–OH(Ph)-Bindungslängen werden im Bereich von 220~230 pm erwartet.

7.2.2 Magnetische Eigenschaften

Das magnetische Verhalten des Komplexes **11** wurde im Temperaturbereich 2-300 K und in einem Feld von 1000 Oe gemessen. Die Veränderung der magnetischen Suszeptibilitäten χ_M und $\chi_M T$ gegen T sind in Abbildung **7.9** dargestellt. Der Verlauf der $\chi_M T$ -Kurve weist auf das Vorliegen der antiferromagnetischen Wechselwirkungen zwischen den Eisen(III)-Zentren im Komplex **11** hin. Bei 300 K beträgt der $\chi_M T$ -Wert 17.49 emu mol⁻¹K, der unter einem berechneten *spin-only*-Wert für sechs High-Spin-Eisen(III)-Zentren mit $S = 5/2$ [26.26 emu mol⁻¹K, $g = 2$], aber über einem theoretischen *spin-only*-Wert für sechs unabhängige Eisen(III)-Ionen mit $S = 3/2$ [11.26 emu mol⁻¹K,

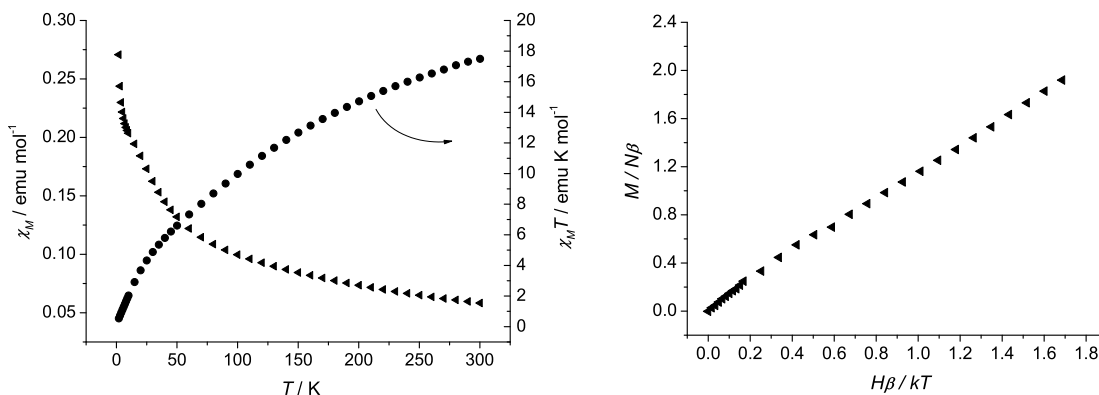


Abbildung 7.9: Links: Temperaturabhängigkeit von χ_M (▲) und $\chi_M T$ (●) des Komplexes **11**. Rechts: Feldabhängigkeit der Magnetisierung von **11**.

$g = 2$] liegt. Die $\chi_M T/T$ -Kurve erreicht aber bei Raumtemperatur kein Plateau und zeigt eine Tendenz zum Weitersteigen. Mit abnehmender Temperatur sinkt das $\chi_M T$ -Produkt zu einem Wert von $0.541 \text{ emu mol}^{-1}\text{K}$ bei 2 K ab. Im Verlauf der $\chi_M T$ -Kurve sind deutlich mehrere Knickstellen, zum Beispiel bei zirka 30 K und 200 K, zu erkennen, was auf das Vorliegen von mehr als einer unabhängigen Kopplungskonstante im Komplex **11** hinweist.

Die Feldabhängigkeit der Magnetisierung (M) des Komplexes **11** wurde bei 2 K gemessen (Abbildung **7.9**). Der lineare Verlauf der Magnetisierungskurve auch bei hohen Feldern weist darauf hin, dass die Sättigungsmagnetisierung unter den gegebenen Bedingungen nicht erreicht wurde.

Die Mößbauer-Untersuchungen des Komplexes **11** zeigen bei 300 K und bei 80 K jeweils ein breites Quadrupoldublett, das sich aus der Überlagerung mehrerer Signale zusammensetzt. Die Quadrupolaufspaltung (ΔE_Q) ist mit der für **9** gleich und beträgt $\sim 1.00 \text{ mm/s}$ bei 300 und 80 K. Die Isomerieverschiebung (δ_{IS}) ist der in **9** ähnlich und zeigt mit etwa 0.42 mm/s bei 300 K und 0.53 mm/s bei 80 K (relativ zu α -Eisen bei 300 K) eine leichte Temperaturabhängigkeit. Die erhaltenen Parameter sprechen dafür, dass die sechs Eisenzentren nahezu äquivalent sind und dass es sich um einen Eisen(III)-

High-Spin-Komplex mit einer verzerrt-oktaedrischen Koordinationsumgebung der Eisenzentralatome handelt [88, 91, 92].

Die X-Band EPR-Spektren wurden an polykristallinen Proben bei Raumtemperatur und bei 77 K aufgenommen. Die Messungen ermitteln jeweils ein breites Signal mit $g = 1.988$.

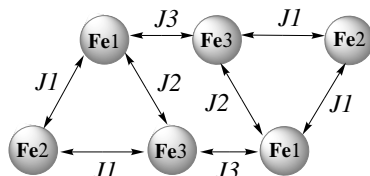


Abbildung 7.10: Kopplungsschema der sechs Eisenatome für Komplex **11**.

Zwischen den sechs Eisen(III)-Atomen im Komplex **11** gibt es drei verschiedene Kopplungen (Abbildung **7.10**), die aufgrund der unterschiedlichen Arten der Brückenbindungen nicht weiter vereinfacht werden können. Für solche Fälle mit drei unterschiedlichen Kopplungskonstanten sind keine analytischen Näherungen aus der Literatur bekannt.

Die zuvor beschriebenen magnetischen Untersuchungen an dreikernigen Eisen(III)-Komplexen ergaben antiferromagnetische Wechselwirkungen zwischen den drei Eisenzentren mit den Kopplungskonstanten von -10 cm^{-1} bis -35 cm^{-1} . Solche Wechselwirkungen werden aufgrund der ähnlichen Struktur auch für trigonale Komplexeinheiten in **11** erwartet. Für die oxo-verbrückten Eisen(III)-Komplexe wurde eine Beziehung zwischen der Kopplungskonstante und solchen Strukturparametern wie die Fe–O–Fe-Winkel (φ) [98] oder die Fe–O–Abstände (r) [99] ermittelt, wobei der antiferromagnetische Charakter der Wechselwirkungen mit größeren Winkeln und größeren Eisen-Sauerstoff-Abständen steigt. *Christou et al.* [100] haben für die sechskernigen oxo-verbrückten Eisenkomplexe eine modifizierte analytische Beziehung vorgeschlagen (Gleichung 7.2), in der die beiden Parameter der Fe–O–Fe-Winkel (φ) und die Fe–O–Abstände (r) als entscheidende Faktoren fungieren. Dabei ist es nicht wichtig, zu welcher Gruppe das verbrückende Sau-

erstoffatom gehört.

$$-J = A(B + C \cos \varphi + \cos^2 \varphi) \exp(Dr) \quad (7.2)$$

wobei: $A = 2 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-1}$; $B = 0.2$; $C = -1$; $D = -7 \text{ \AA}^{-1}$

In den Fe_2O_2 -Strukturmotiven des Komplexes **11** beträgt der mittlere Fe–O–Fe-Winkel 106° und der mittlere Eisen-Sauerstoff-Abstand ist 206 pm. Die Parameter ergeben die nach Gleichung 7.2 errechnete Kopplungskonstante $J = -6 \text{ cm}^{-1}$.

Kapitel 8

Kupfer(II)-Koordinationspolymere *

8.1 Allgemeiner Teil

Dreifach dreizählige Triaminoguanidin-Chelatliganden H_5L und H_5L^{OH} sind gute anionische „Linker“, die vielfältige Möglichkeiten für den Aufbau von Koordinationspolymeren bieten und regelmäßige robuste Gerüststrukturen mit guter elektronischer Verbindung zwischen den Metallzentren versprechen. Synthese und Charakterisierung der metallorganischen Netzwerke ist in den letzten Jahren erhebliches Interesse zuteil geworden, weil solche Verbindungen nicht nur über eine faszinierende Architektur und vielfältige Topologien [101] verfügt, sondern dank deren interessanten optischen, elektrischen und magnetischen Eigenschaften auch viele Anwendungen als funktionelle Materialien haben [26, 102–109]. Von besonderer Bedeutung sind poröse Koordinationspolymere, die praktische Anwendung in Ionenaustausch, Katalyse, enantioselektiver Sorption und Gas-separation finden [26, 109, 110].

Wells [111] hat große Mengen von Netzwerken analysiert und mit einem vereinfachten „*node-and-connection*“-Modell klassifiziert. Die symmetrischen trigonalen Ligand-

*A. Zharkouskaya, A. Buchholz, W. Plass, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 4875-4879; A. Zharkouskaya, H. Görls, G. Vaughan, W. Plass, *Inorg. Chem. Commun.* **2005**, 8 (12), 1145-1148.

bausteine bilden die Netzwerke mit (10,3)-a-Topologie. 3 ist die Zahl der Verknüpfungen zu Nachbarknoten, 10 ist die Zahl der molekularen Knoten im kürzesten Ring in diesem Netz. Die (10,3)-a-Topologie ist ein meist symmetrisches dreifach verknüpftes System und analog zum Diamantennetz im Hinblick auf die vierfache Verknüpfung im Diamant. Die metall-organischen Netzwerke dieses Types enthalten homochirale Hohlräume, die durch Gast-Moleküle oder durch ein oder mehrere unabhängige Netze ausgefüllt werden können [107]. Solche Gerüste sind stabil und von großer Bedeutung für die Entwicklung der enantioselektiven Separation und Katalyse [112].

Einige interessante Beispiele von Koordinationsoligomeren mit den Triaminoguanidin-Derivaten wurden von *Müller et al.* diskutiert. In allen in dieser Arbeit beschriebenen Synthesen mit Triaminoguanidin-Liganden wurden gezielt Koliganden (z.B. 2,2'-Bipyridin, Imidazol) eingesetzt, um freie Koordinationsstellen an Metallionen abzusättigen und dreikernige Komplexe zu isolieren. In einzelnen Fällen entstanden die Koliganden in der Reaktionsmischung als Produkte der Cycloisomerisierung des Triaminoguanidin-Liganden. In der Regel bildeten sich in Syntheseversuchen ohne Koliganden fast unlösliche mikrokristalline Feststoffe. Es ist uns gelungen, zwei unterschiedliche Kupfer(II)-Koordinationspolymere mit Triaminoguanidin-Liganden in Form von röntgenfähigen Kristallen zu isolieren und zu charakterisieren.

8.2 $[\text{Cu}_6(\text{L}^{\text{OH}})_2(\text{HCOO})_2(\text{H}_2\text{O})_{0.5}(\text{DMF})_{0.5}] \cdot x\text{H}_2\text{O} \cdot y\text{DMF}$ (12)

8.2.1 Synthese und Strukturbeschreibung

Durch langsames Eindiffundieren von Bu_4NOH in eine Lösung von $[\text{H}_6\text{L}^{\text{OH}}]\text{Cl}$ und $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in DMF bei Raumtemperatur konnten nach mehreren Wochen dunkelbraune Einkristalle der Zusammensetzung $[\text{Cu}_6(\text{L}^{\text{OH}})_2(\text{HCOO})_2(\text{H}_2\text{O})_{0.5}(\text{DMF})_{0.5}] \cdot x\text{H}_2\text{O} \cdot y\text{DMF}$ (12) erhalten werden. Die Röntgenkristallstrukturanalyse ergab ein dreidimensionales poröses Netzwerk. Es besteht aus

dreikernigen $\{Cu_3L^{OH}\}^+$ -Baueinheiten, die über zwei Phenolat-Sauerstoffatome miteinander verknüpft sind, indem sich Cu_2O_2 -Strukturmodule bilden. Die Molekülstruktur von $\{Cu_6(L^{OH})_2\}$ -Einheit ist in Abbildung **8.1** dargestellt. Im Kontrast zu gewöhnlich

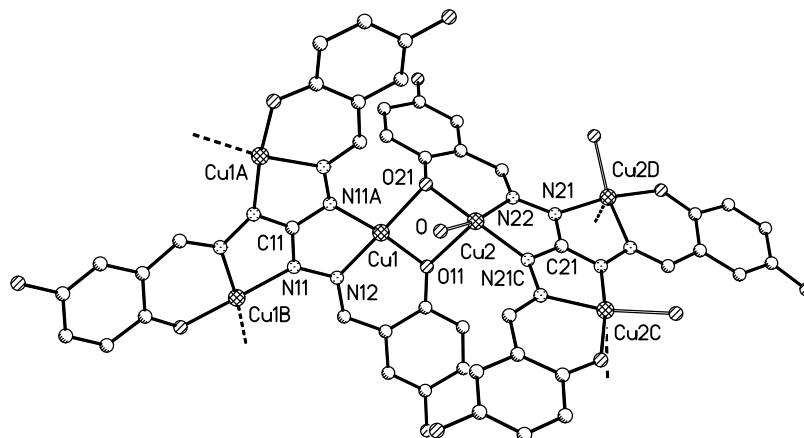


Abbildung 8.1: Struktur der $\{Cu_6(L^{OH})_2\}$ -Einheit des Koordinationspolymers **12**. Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen. Formiatanionen sowie Lösungsmittelmoleküle sind als Koordinationssauerstoffatom dargestellt. Symmetrieäquivalente Atome sind mit Suffixen A–D gekennzeichnet.

Tabelle 8.1: Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel von **12**.

Bindungslängen (pm)		Winkel ($^{\circ}$)	
Cu1–O11	188.9(6)	O11–Cu1–O21	82.9(2)
Cu1–N12	192.9(6)	N12–Cu1–N11A	80.5(3)
Cu1–O21	200.6(5)	O21–Cu2–O11	73.6(2)
Cu1–N11A	194.8(6)	N22–Cu2–N21C	80.7(3)
Cu2–O11	232.5(6)	Cu1–O11–Cu2	86.4(2)
Cu2–O21	195.1(5)	Cu2–O21–Cu1	94.3(2)
Cu2–N21C	1.952(6)		
Cu2–N22	194.8(6)		
N11–N12	138.4(9)		
N21–N22	139.3(9)		

erhaltenen planaren bis-Phenolat-Sauerstoff-verbrückten zweikernigen Kupferstrukturen

liegt im Komplex **12** ein Diederwinkel von 132° vor. Die verbrückenden Sauerstoffatome O11 und O21 sind an äquatorialen Positionen an Cu1 koordiniert, wobei sie am Cu2 eine äquatoriale und eine apicale Positionen einnehmen. Im Gefolge besitzt die unsymmetrische $\{\text{Cu}_6(\text{L}^{\text{OH}})_2\}$ -Einheit zwei kristallographisch unterschiedliche Kupferzentren. Das Cu1 Atom ist vierfach koordiniert und hat eine quadratisch-planare Umgebung. Die Koordinationssphäre zeigt nur eine leichte Verzerrung. Die *trans*-Winkel der N_2O_2 -Ebene, die durch zwei Phenolat-Sauerstoffatome O1 und O2, und zwei Stickstoffatome N11A und N12 gebildet werden, sind 172° (O11–Cu1–N11A) und 169° (O21–Cu1–N12). Das Kupferatom liegt 4 pm unterhalb der O_2N_2 -Ebene. Das Cu2 ist fünffach quadratisch-pyramidal koordiniert und enthält in der äquatorialen Position ein Formiatanion oder die Solvatmoleküle. Formiatanion entsteht in der Reaktionsmischung als ein Hydrolyseprodukt von DMF. Das Kupferatom Cu2 liegt 11 pm unterhalb der Ebene, die durch das Sauerstoffatom des Formiatanions O, das Phenolatsauerstoffatom O21 und die beiden Stickstoffatome N21C und N22 gebildet wird. Das apicale Phenolat-Sauerstoffatom O11 koordiniert an Cu2 mit dem Abstand von 232.5 pm.

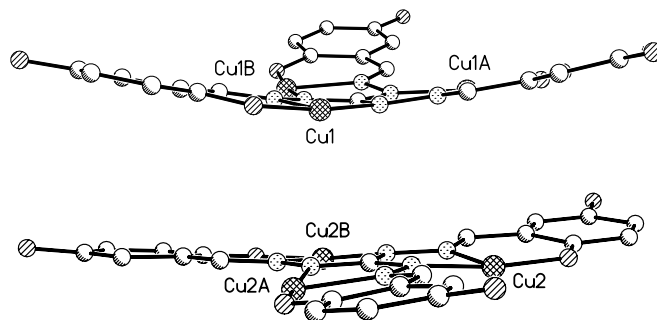


Abbildung 8.2: Molekulare Konformationen von $\{\text{Cu}_3\text{L}^{\text{OH}}\}^+$ -Baueinheiten von **12**: schalenartige $\{\text{Cu}_3\text{L}^{\text{OH}}\}^+$ (oben) und propellerartige $\{\text{Cu}_2\text{L}^{\text{OH}}\}^+$ (unten).

Es liegen zwei symmetrisch unabhängige Konformationen von $\{\text{Cu}_3\text{L}^{\text{OH}}\}^+$ -Baueinheiten vor, wie es in Abbildung **8.2** dargestellt ist. Der Abstand zwischen Kupferatomen innerhalb der trigonalen $\{\text{Cu}_3\text{L}^{\text{OH}}\}^+$ -Einheiten beträgt etwa 475 pm, wobei der

Kupfer-Kupfer Abstand in dem Cu_2O_2 -Motiv 290 pm ist. Der Diederwinkel zwischen zwei quadratischen Ebenen beträgt 71° .

Das dreidimensionale metall-organische Netzwerk von **12** weist die (10,3)-a-Topologie auf. Die vereinfachte Darstellung des Gerüstes ist in der Abbildung **8.3** zu sehen. Das

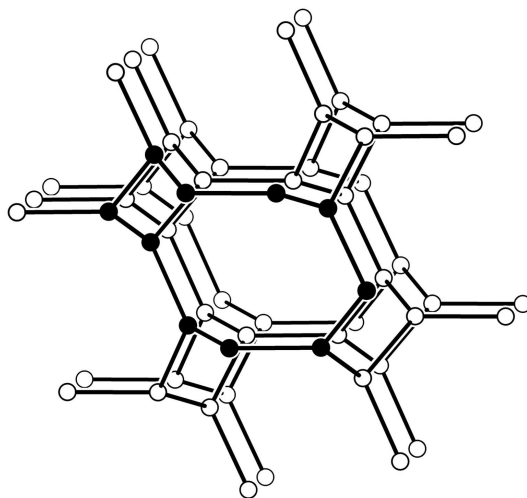


Abbildung 8.3: Topologie des 3-D porösen Netzwerkes von **12**. Die Knoten repräsentieren die zentralen Kohlenstoffatome C11 und C21 der trigonalen dreifach verknüpfenden Baueinheiten.

Netz besteht aus unterschiedlichen $\{Cu_3L^{OH}\}^+$ -Baueinheiten, was eine leichte Verzerrung des Gerüstes verursacht. Das spiegelt sich im Winkel zwischen den zentralen Vektoren der $\{Cu_1L^{OH}\}^+$ - und $\{Cu_2L^{OH}\}^+$ -Einheiten von 114.9° bzw. 118.7° wider, im Unterschied zum 120° -Winkel in einem idealen (10,3)-a-Netz. Kanalartige chirale Hohlräume und vierzählige Helices gleicher Händigkeit sind charakteristische Merkmale des (10,3)-a-Netzes. In **12** erstrecken sich die Helices parallel zu den 2_1 - und 3_2 -Drehachsen und haben die gleiche Händigkeit in allen kristallographisch äquivalenten Richtungen. Im Kristall verlaufen pseudo-tetragonale Kanäle in die $[100]$ -Richtung, wie es in Abbildung **8.4** dargestellt ist. Entlang der $[111]$ -Achse liegen die pseudo-hexagonalen zickzackartigen Kanäle vor, die die anderen Hohlräume durchdringen (Abbildung **8.4**). Die nichtkoordinierten

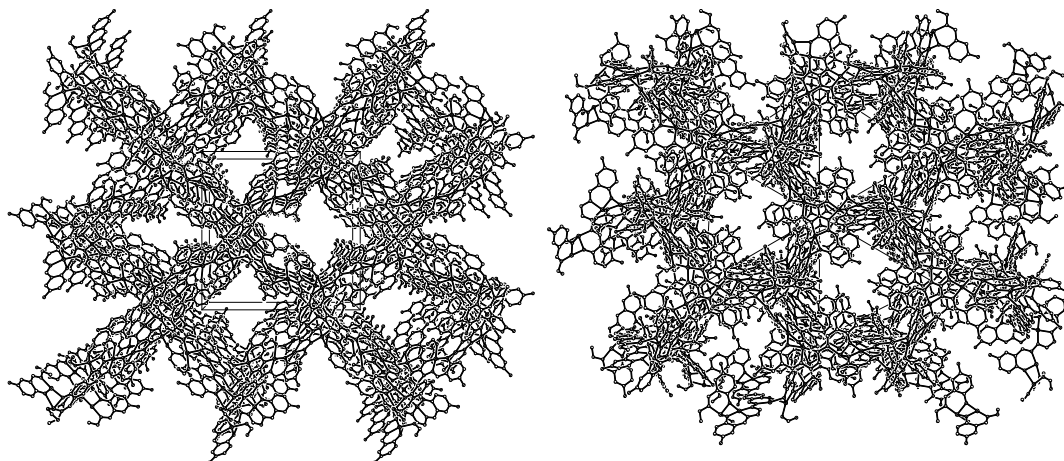


Abbildung 8.4: Darstellung der Kristallpackung von **12** mit durchdringenden Kanälen entlang [100] (links) und [111] (rechts) Richtungen.

nierenden Hydroxygruppen der Liganden sind in die Zentren der Hohlräume gerichtet und bedingen den hydrophilen Charakter der Kanäle, so dass sie durch ungeordnete H_2O - und DMF-Gast-Moleküle aufgefüllt sind. Der Durchmesser der Kanäle wird durch nichtkoordinierende Hydroxygruppen limitiert und beträgt ungefähr 800 pm. Dadurch wird eine mögliche Durchdringung mit einem anderen Netz verhindert. Das effektive freie Volumen von **12** wurde mit dem programm PLATON berechnet und beträgt 56.4 % des gesamten Kristallvolumens (6.327 nm^3 von 11.220 nm^3 des Zellvolumens). Die Abbildung **8.5** repräsentiert die freien Räume, die auf der Basis von pseudo-tetragonalen Kanälen dargestellt wurden.

8.2.2 Thermogravimetrische Untersuchungen

Die thermogravimetrischen Untersuchungen von **12** wurden im Temperaturbereich von 298 bis 573 K unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Der Verlauf der TGA-Kurve und ein Massenverlust von 25 % weisen darauf hin, dass im Bereich von 313–453 K fast alle Gast-Moleküle entfernt werden können. Die pulverdiffraktometrischen Untersuchungen an der Probe, die bis 453 K unter Argonatmosphäre erhitzt wurde, zeigen, dass das Gerüst

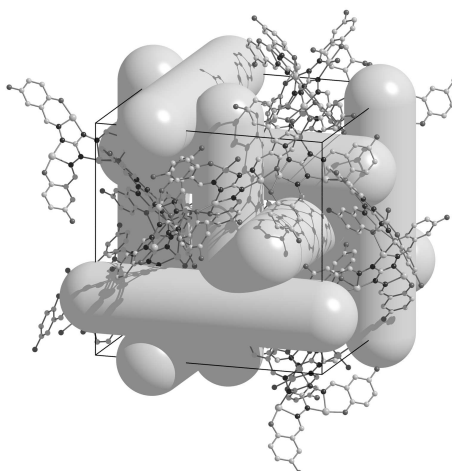


Abbildung 8.5: Die Elementarzelle von **12** mit pseudo-tetragonalen Kanälen, die als Zylinder mit dem Durchmesser von 0.8 nm dargestellt sind.

von **12** stabil ist und die Fernordnung des Netzwerkes erhalten bleibt. Die polykristalline Probe wurde auch bei Raumtemperatur evakuiert. Schon in den ersten 5.5 Stunden wurde ein Masseverlust von 9 % festgestellt. Nach 36 Stunden im Vakuum war keine weitere Veränderung der Masse zu beobachten, der gesamte Masseverlust seit Beginn der Evakuierung betrug 12 %. Die Elementaranalysen der frisch präparierten Proben von **12** ergaben hohe C- und H-Werte und eine genaue Zusammensetzung des Komplexes konnte nicht zugeordnet werden. Für die Proben, die lange bei Raumtemperatur an der Luft gelagert wurden, sind drei DMF- und sechs H_2O -Gast-Moleküle durch die Elementaranalyse ermittelt worden.

8.2.3 Magnetische Eigenschaften

Die magnetische Suszeptibilitäten von **12** wurden an mikrokristallinen Proben mittels eines SQUID-Magnetometers im Temperaturbereich von 2 K bis 300 K und einem angelegten Magnetfeld von 1000 Oe bestimmt. Die Veränderung der magnetischen Suszeptibilitäten χ_g und $\chi_g T$ gegen T sind in Abbildung **8.6** dargestellt. Die Menge der

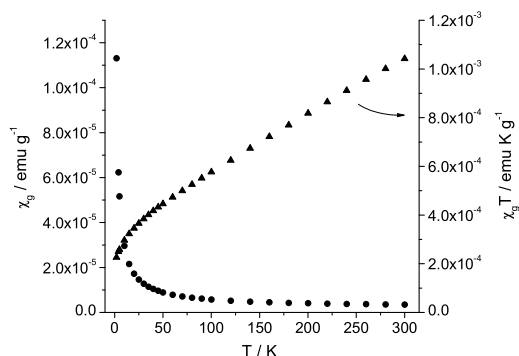


Abbildung 8.6: Temperaturabhängigkeit von χ_g (●) und $\chi_g T$ (▲) für **12**.

Gast-Moleküle in der Probe bleibt nicht konstant und kann nicht bestimmt werden. Aus diesen Gründen wird das magnetische Verhalten von **12** mit massenbezogenen Suszeptibilitäten (χ_g) charakterisiert. Im gemessenen Bereich wird der berechnete *Spin-only*-Wert für sechs isolierte Kupfer(II)-Ionen nicht erreicht. Der Wert von $\chi_M T$ bei 300 K, berechnet mit der Molmasse, die durch TGA und Elementaranalysen ermittelt wurde, beträgt weniger als 80 % des erwarteten *Spin-only*-Wertes. Mit abnehmender Temperatur sinkt das $\chi_g T$ -Produkt kontinuierlich ab. Dies und der Fakt, dass die *Spin-only*-Werte im Hochtemperatur-Bereich nicht erreicht wurden, weisen auf starke antiferromagnetische Kopplungen zwischen den Kupferzentren hin. Bei 2 K erreicht das $\chi_g T$ -Produkt einen *Spin-only*-Wert, der einem Kupfer-Zentrum entspricht. Das ist überraschend und lässt sich mit den vorhandenen Daten nicht erklären. Das X-Band-ESR-Spektrum wurde an einer mikrokristallinen Probe von **12** bei 77 K aufgenommen und ergab nur ein breites isotropes Signal bei $g = 2.072$.

Der Strukturtopologie des Komplexes entsprechend, liegen für die Kupferzentren zwei Austauschmöglichkeiten vor. Eine ist innerhalb der $\{\text{Cu}_3\text{L}^{\text{OH}}\}^+$ -Baueinheiten über den N–N-Brücken und die andere besteht bei den Phenolat-Sauerstoffatomen in den Cu_2O_2 -Strukturmotiven. Die Anpassungen der experimentellen Daten mit einem der

Verknüpfungsmuster führten zu keinem Erfolg. Dies weist darauf hin, dass beide Kopplungen berücksichtigt werden müssen. Für die Austauschwechselwirkung zwischen zwei bis-Phenolat-Sauerstoff-verbrückten Kupferzentren ergibt die von *Thompson et al.* [113] vorgeschlagene Beziehung zwischen dem Cu–O(Ph)–Cu Winkel (α) und der Kopplungskonstante J ($J = 2462 - 31.95\alpha$) einen Wert von -400 cm^{-1} , gerechnet mit einem mittleren Winkel von 90° . In Anbetracht dessen, dass der Diederwinkel von 71° eine Verzerrung von der coplanaren Ausrichtung der beiden quadratischen Ebenen aufweist, muss die Kopplung schwächer sein. Das magnetische Verhalten der isolierten dreikernigen Kupfer(II)-Komplexe wurde in dieser Arbeit diskutiert und ergab eine durchschnittliche Austauschkopplungskonstante J von -320 cm^{-1} .

8.3 $[Cu_6L_2Cl_2(DMF)_3(H_2O)] \cdot H_2O \cdot \frac{1}{3}Et_3N$ (**13**)

8.3.1 Synthese und Strukturbeschreibung

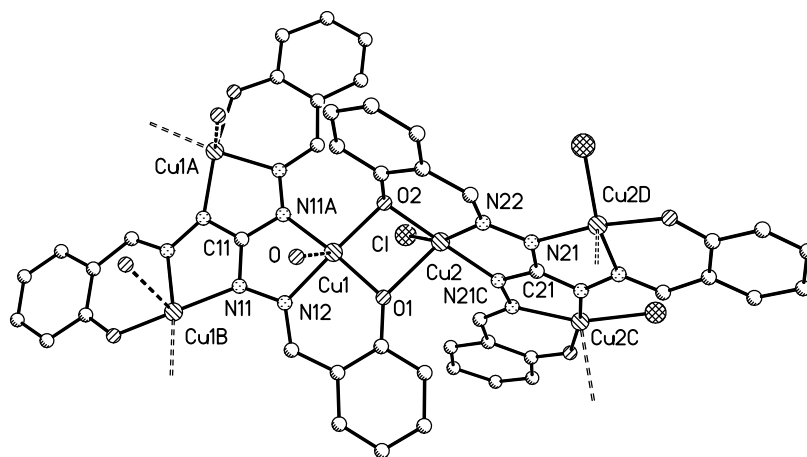


Abbildung 8.7: Struktur einer $\{Cu_6L_2\}$ -Einheit von **13**. Wasserstoffatome und Solvensmoleküle sind zur besseren Übersicht nicht abgebildet. Das DMF-Sauerstoffatom ist als O dargestellt.

Durch langsames Eindiffundieren von Methanol in eine Lösung von $[H_6L]Cl$

in DMF, die mit Triethylamin deprotoniert wurde, und Kupfer(II)-Chlorid konnten nach mehreren Tagen kleine dunkelbraune Einkristalle der Zusammensetzung $[\text{Cu}_6\text{L}_2\text{Cl}_2(\text{DMF})_3(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot\frac{1}{3}\text{Et}_3\text{N}$ (**13**) isoliert werden. Die Einkristallröntgenstrukturanalyse ergab ein Kupfer(II)-Koordinationspolymer, das aus zwei unabhängigen einander durchdringenden (10,3)-a-Netzen entgegengesetzter Händigkeit aufgebaut ist.

Ähnlich dem zuvor beschriebenen Kupferkomplex **12** besteht das Gerüst aus trigonalen $\{\text{Cu}_3\text{L}\}^+$ -Baueinheiten, die über zwei Phenolat-Sauerstoffatome miteinander verknüpft sind. Die Molekülstruktur der $\{\text{Cu}_6\text{L}_2\}$ -Einheit ist in Abbildung **8.2** dargestellt. Die ausgewählten Bindungslängen und -winkel sind in der Tabelle **8.2** zusammengefasst. Der Abstand zwischen den Kupferionen innerhalb der dreikernigen $\{\text{Cu}_3\text{L}\}^+$ -Einheit be-

Tabelle 8.2: Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel von **13**.

Bindungslängen (pm)			
Cu1–O1	190.8(5)	Cu2–O1	227.0(6)
Cu1–O2	201.7(5)	Cu2–O2	197.9(5)
Cu1–N12	195.4(6)	Cu2–N22	196.0(6)
Cu1–N11A	196.8(6)	Cu2–N21C	197.0(6)
N11–N12	139.0(8)	Cu2–Cl	229.1(7)
N21–N22	139.2(9)	Cu1··Cu2	296.58(13)
Bindungswinkel (°)			
N12–Cu1–N11A	80.6(2)	N11A–Cu1–O2	104.7(2)
O2–Cu1–O1	82.1(2)	O1–Cu1–N12	93.8(2)
N12–Cu1–O2	171.6(2)	N11A–Cu1–O1	168.4(3)
O2–Cu2–N22	92.6(2)	N22–Cu2–N21C	79.9(2)
N21C–Cu2–Cl	101.3(2)	Cl–Cu2–O2	87.1(2)
O2–Cu2–N21C	171.6(2)	N22–Cu2–Cl	157.3(3)
O1–Cu2–O2	74.4(2)	O1–Cu2–N22	110.0(3)
O1–Cu2–N21C	104.6(3)	O1–Cu2–Cl	91.8(3)
Cu1–O1–Cu2	90.0(2)	Cu1–O2–Cu2	95.8(2)

trägt 479 pm. In dem Cu_2O_2 -Strukturmotiv wurde ein größerer Diederwinkel von 138° , im Vergleich zum Komplex **12** (132°), erhalten. Der Kupfer-Kupfer-Abstand in dem Vierring ist länger als bei **12** und beträgt 297 pm. Die verbrückenden Phenolat-Sauerstoffatome

O1 und O2 koordinieren in apicaler Position an das Cu1-Atom und in apicaler und äquatorialer Position an Cu2. Im Gegensatz zu **12** befinden sich beide symmetrieunabhängigen Kupferzentralatome in einer quadratisch-pyramidalen Koordinationsumgebung. An der fünften apicalen Position an Cu1 koordiniert das DMF-Molekül mit dem Cu1–O-Abstand von 255.1 pm. Die fünfte äquatoriale Koordinationsstelle am Cu2 wird vom Cl^- -Gegenion bzw. vom Wassermolekül besetzt. Die quadratisch-pyramidale Umgebung am Cu1 zeigt nur eine leichte Verzerrung, was mit $\tau = 0.05$ quantifiziert werden kann. Das Kupferatom weicht nur mit 2 pm von der quadratischen N_2O_2 -Ebene, die durch zwei

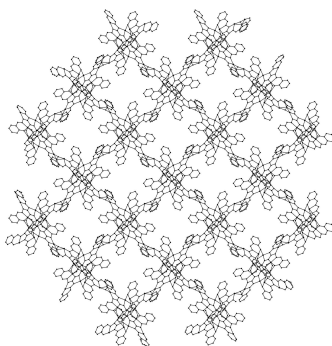


Abbildung 8.8: Darstellung eines der durchdringenden (10,3)-a-Netze von **13**. Wasserstoffatome und Solvatmoleküle wurden aufgrund der besseren Übersichtlichkeit weggelassen.

Phenolat-Sauerstoffatome O1, O2 und zwei Stickstoffatome N11A, N12 gebildet wird, ab. Die Verzerrung der Koordinationsumgebung von Cu2 ist signifikant stärker ausgeprägt und ein τ -Parameter von 0.24 wurde ermittelt. Das Cu2 liegt 18 pm unterhalb der O_2NCl -Ebene, die durch O2, N21, N21C und Cl Atome definiert wird. Der Diederwinkel zwischen zwei quadratischen N_2O_2 - und $ClNO_2$ -Ebenen beträgt 70° . Obwohl das einzelne Netzwerk **13** auf die gleiche Art wie **12** von zwei unterschiedlichen $\{Cu_3L\}^+$ -Knotenarten aufgebaut wird und die Diederwinkel ähnlich sind (71° in **12**), weist das Gerüst **13** eine signifikant kleinere Abweichung vom idealen 120° -Winkel auf. Die Winkel zwischen den zentralen Vektoren der $\{Cu_1L_3\}^+$ - und der $\{Cu_2L_3\}^+$ -Einheiten sind 118.8° bzw. 119.3° .

Eines der (10,3)-a-Netze von **13** ist in Abbildung 8.8 dargestellt.

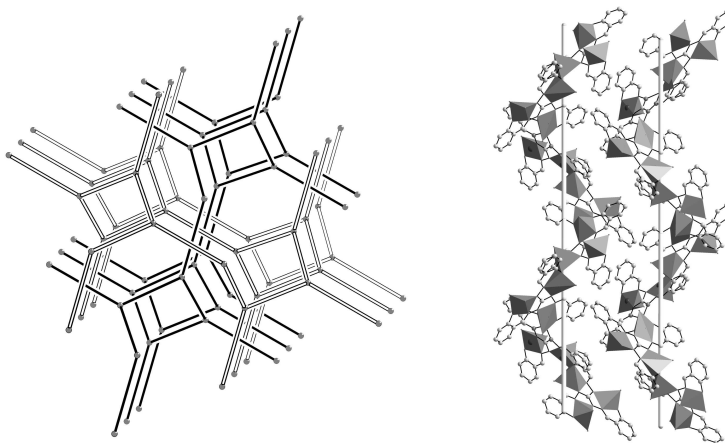


Abbildung 8.9: Links: Schematische Darstellung von zwei einander durchdringenden (10,3)-a-Netzen in **13**. Die Knoten repräsentieren die zentralen Kohlenstoffatome C11 und C21 der trigonalen dreifach verknüpfenden $\{\text{Cu}_3\text{L}\}^+$ -Baueinheiten. Rechts: Zwei Helices entgegengesetzter Händigkeit. Die Kupferatome sind als Polyeder dargestellt.

Im Gegensatz zu **12** sind die Hohlräume in **13** von einem durchdringenden (10,3)-a-Netz entgegengesetzter Händigkeit gefüllt, wie es schematisch in der Abbildung 8.9 dargestellt ist. Das bestätigt die Vermutung, dass die nichtkoordinierenden Hydroxygruppen die Durchdringung des Netzes **12** verhindern.

Die vierzählige Helices entgegengesetzter Händigkeit sind in Abbildung 8.9 dargestellt. Die Periode einer Helix beträgt zirka 2330 pm.

8.3.2 Magnetische Eigenschaften

Die magnetischen Suszeptibilitäten von **13** wurden im Temperaturbereich 2-300 K gemessen. Die Veränderung der magnetischen Suszeptibilitäten χ_M und $\chi_M T$ gegen T sind in Abbildung 8.10 dargestellt. Das magnetische Verhalten von **13** ähnelt sehr dem von **12** und weist starke antiferromagnetische Wechselwirkungen zwischen den Kupferzentren im Netzwerk auf. Der bei Raumtemperatur erhaltene $\chi_M T$ -Wert von

1.22 emu mol⁻¹K erreicht den erwarteten *Spin-only*-Wert für sechs isolierte Kupfer(II)-Ionen nicht. Beim Abkühlen nimmt das $\chi_M T$ -Produkt ab und erreicht bei 2 K einen Wert von 0.28 emu mol⁻¹K. In Gegensatz zu **12** beobachtet man ein Plateau bei ~ 100 K und $\chi_M T$ -Wert von ~ 0.8 emu mol⁻¹K. Dies entspricht ungefähr einem erwarteten *Spin-only*-Wert für zwei nichtgekoppelte Kupfer(II)-Zentren.

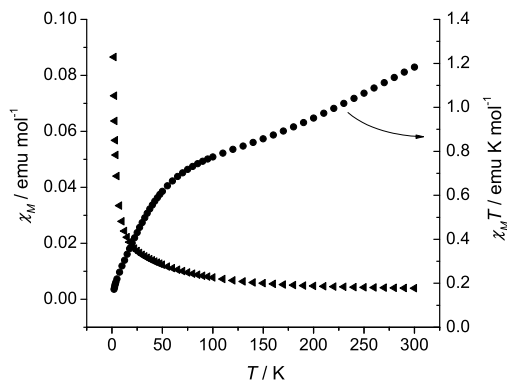


Abbildung 8.10: Temperaturabhängigkeit von χ_M (\blacktriangle) und $\chi_M T$ (\bullet) für **13**.

Im Einklang mit der Strukturtopologie liegt für Komplex **13** das gleiche Kopplungsschema wie für **12** vor. Es gibt zwei verschiedene Kopplungen zwischen den Kupferatomen: innerhalb der $\{Cu_3L\}^+$ -Einheit und über Phenolat-Sauerstoffatome in dem Cu_2O_2 -Strukturmotiv. Die Austauschkopplungskonstante für dreikernige Kupfer(II)-Komplexe vom gleichen Liganden beträgt zirka -320 cm⁻¹. Der mittlere Cu–O(Ph)–Cu-Winkel in **13** beträgt 93° und ist größer als in **12** (90°). Die Beziehung von *Thompson* ergibt einen *J*-Wert von ungefähr -500 cm⁻¹. In Wirklichkeit muss die Kopplung aber viel schwächer sein, da die quadratischen Ebenen, in denen die magnetischen $d_{x^2-y^2}$ -Orbitale liegen, nicht koplanar sind. Die Verzerrung kann mit dem Diederwinkel von 70° quantifiziert werden. Das Plateau in der $\chi_M T$ -Kurve bestätigt diese Vermutung und weist darauf hin, dass die Kopplung innerhalb der triangularen $\{Cu_3L\}^+$ -Einheit stärker als in dem Cu_2O_2 -Strukturmotiv ist.

Kapitel 9

Metallkomplexe mit anderen Liganden

9.1 $[\text{MnL}^1(\text{H}_2\text{O})_3](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (14)

Die Triazin-Derivate sind in Gegenwart von einigen Metallionen (zum Beispiel von Kupfer(II)-Salzen) instabil und gehen weitere Reaktionen ein. Durch die Hydrolyse des Triazinrings entstehen Bis(2-pyridylcarbonyl)amid-Liganden, die chelatbildend ein Metallion binden. Diese Prozesse sind bekannt [114, 115] und wurden bei der Arbeit auch beobachtet. Dennoch gibt es in der Literatur einige Beispiele für einkernige Os(II)- und Ag(I)-Komplexe, ein- und zweikernige Cu(II)-Komplexe [116–118] und für polymere Cu(I,II)-Verbindungen [119]. Hier werden Synthese und Eigenschaften eines einkernigen Mangan(II)-Komplexes mit dem 2,4,6-Tri-2-pyridyl-1,3,5-triazin-Liganden diskutiert. Als die Arbeit geschrieben wurde, erschien in der Literatur eine Publikation über einen Mangan(II)-Komplex mit dem gleichen Liganden $[\text{MnL}^1(\text{CH}_3\text{COO})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{ClO}_4$ [120]. Dennoch weisen die beiden Komplexe wesentliche Unterschiede auf, die im Text auch erwähnt werden.

9.1.1 Synthese und Strukturbeschreibung

Aus einer Lösung von 2,4,6-Tri-2-pyridyl-1,3,5-triazin (L^1) und $Mn(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ in Acetonitril im Molverhältnis 1:1 kristallisiert $[MnL^1(H_2O)_3](ClO_4)_2 \cdot H_2O$ (**14**) in Form gelber rhombischer Kristalle mit der Raumgruppe $C2/c$. Im Gegensatz zu dem bekannten Komplex [120] mit pentagonal-bipyramidaler Koordinationsumgebung wird das Mangan(II)-Zentralion sechsfach mit einer verzerrten oktaedrischen Geometrie koordiniert. Die Struktur des Komplexkations ist in Abbildung 9.1 dargestellt. Die ausgewählten Atomabstände und Bindungswinkel sind in Tabelle 9.1 zusammengefasst. Drei Stickstoffatome des L^1 -

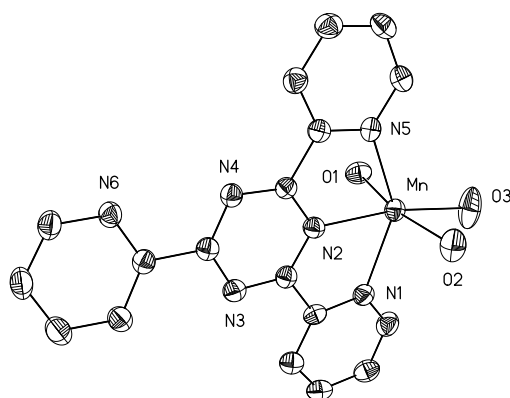


Abbildung 9.1: Kristallstruktur des Komplexkations $\{MnL^1(H_2O)_3\}^{2+}$ (**14**). Die Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt. Die Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %.

Liganden N1, N2, N5 und ein Sauerstoffatom des Wassermoleküls bilden eine äquatoriale Ebene, die nur eine geringe tetraedrische Verzerrung mit dem Diederwinkel von 4° und den *trans*-Winkeln von 171° bzw. 142° für $O3-Mn-N2$ bzw. $N1-Mn-N5$ aufweist. Die axialen Positionen werden durch Sauerstoffatome der Wassermoleküle O1 und O2 mit einem *trans*-Winkel $O1-Mn-O2$ von 168° besetzt. Das Mangan liegt 2.5 pm über der N_3O -Ebene in Richtung des Sauerstoffatoms O1. Die Bindungslängen zwischen dem Manganatom und den Sauerstoffatomen O1 bzw. O3 sind mit 215 pm bzw. 214 pm kürzer als zu dem axialen Sauerstoffatom O2 und dem äquatorialen Triazin-Stickstoffatom N2 mit

Tabelle 9.1: Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel von **14**.

Bindungslängen (pm)			
Mn–O1	214.9(3)	Mn–N1	228.4(3)
Mn–O2	218.6(3)	Mn–N2	220.3(3)
Mn–O3	214.0(3)	Mn–N5	232.8(3)
Bindungswinkel (°)			
O1–Mn–O2	168.47(12)	O2–Mn–N5	91.47(12)
O1–Mn–O3	86.73(12)	O3–Mn–N1	99.93(15)
O1–Mn–N1	92.73(11)	O3–Mn–N2	170.90(15)
O1–Mn–N2	96.72(11)	O3–Mn–N5	118.25(9)
O1–Mn–N5	89.97(11)	N1–Mn–N2	71.55(11)
O2–Mn–O3	82.52(12)	N1–Mn–N5	141.82(11)
O2–Mn–N1	93.20(12)	N2–Mn–N5	70.31(11)
O2–Mn–N2	94.54(11)		

219 pm und 220 pm. Die größten Mangan-Donoratom-Abstände wurden für die Stickstoffatome der Pyridylringe N1 und N5 von 228 pm und 233 pm ermittelt. Im Gegensatz zum in der Literatur [120] beschriebenen Mangankomplex weist der L¹-Ligand eine stärkere Abweichung von der idealen planaren Konformation auf, wobei die Pyridylringe mit den Diederwinkeln von 3°, 6° und 11° gegenüber dem zentralen Triazinring verdreht sind. Mit der größten Abweichung von der Ligand-Ebene liegt das Pyridyl-Ringsystem mit dem nicht an das Manganatom koordinierenden Stickstoffatom N6.

Im Kristallgitter werden jeweils zwei Komplexmoleküle durch die Wasserstoffbrückenbindungen zwischen dem axialen O1-Atom und dem N6-Atom zweifach verknüpft (Abbildung **9.2**). Damit wird die größere Verdrehung des Pyridylrings mit dem N6-Atom und die leichte Abweichung des Manganzentrums in Richtung des Sauerstoffatoms O1 erklärt. Der Schwermetallabstand O1···N6 beträgt 275 pm. Der Komplex **14** kristallisiert mit zwei ClO₄⁻-Anionen und einem Wassermolekül O1W, die an einem ausgedehnten Netzwerk von Wasserstoffbrückenbindungen zu an das Manganzentrum koordinierenden Wassermolekülen beteiligt sind, was zur Ausbildung von zickzackartigen Ketten führt (Abbildung **9.2**). Die Schweratomabstände betragen für O1W···O2 281 pm, für O1W···O3

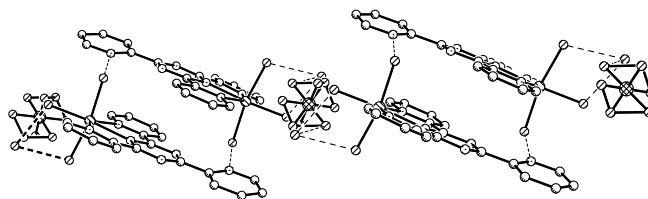


Abbildung 9.2: Darstellung der wasserstoffverbrückten Kette im Kristallgitter von **14**. Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersicht nicht abgebildet, Wasserstoffbrückenbindungen sind gestrichelt dargestellt. Die fehlgeordneten ClO_4^- -Anionen sind als Polyeder dargestellt.

276 pm und für $O1W \cdots O_{ClO_4^-}$ 288 pm.

9.1.2 Magnetische Eigenschaften

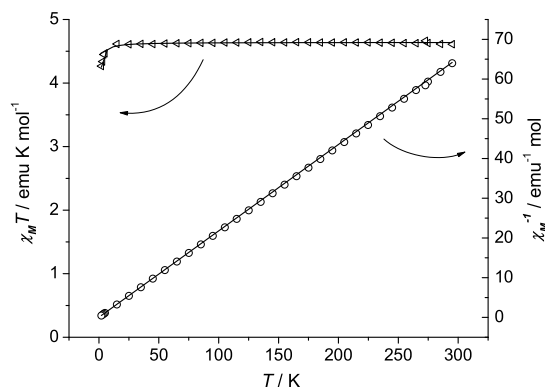


Abbildung 9.3: Temperaturabhängigkeit von χ_M^{-1} (o) und $\chi_M T$ (◄) für **14**. Die durchgezogenen Linien entsprechen dem Verlauf der nach dem *Curie-Weiss*-Gesetz berechneten Werte.

Die magnetischen Messungen des Komplexes **14** wurden im Temperaturbereich von 2–300 K und in einem Feld von 5 kOe durchgeführt. Die Verbindung **14** zeigt wie erwartet paramagnetisches Verhalten mit dem ermittelten $\chi_M T$ -Wert von 4.61 emu mol⁻¹K, was nahezu dem berechneten *spin-only*-Wert von 4.377 emu mol⁻¹K ($g = 2$) für fünf ungepaarte Elektronen pro Mangan(II)-Zentrum entspricht (Abbildung **9.3**). Bei sehr tiefen

Temperaturen beobachtet man ein leichtes Absinken der $\chi_M T/T$ -Kurve, was auf die schwachen intermolekularen Wechselwirkungen zurückzuführen ist. Die Anpassung der experimentellen Daten nach dem *Curie-Weiss*-Gesetz und mit $S = 5/2$ ergab folgende Parameter: $g = 2.059 \pm 5 \cdot 10^{-4}$; $\theta = -0.18 \pm 0.01$ K.

9.2 $[\text{NHEt}_3][(\text{H}_3\text{O})_2\cap\text{Cu}_6(\text{L}^2)_6](\text{ClO}_4)_3$ (15)

Aus der Literatur ist bekannt, dass die Diethanolamin-Derivate chelatbildend die Metallionen binden, wobei unterschiedliche mehrkernige Metallkomplexe entstehen, darunter die Metallakoronanden, die 4 bis 12 Metallzentren enthalten und oft die Eigenschaften von Einzelmolekülmagneten zeigen [121–128]. Zwei Arten von Kupferkomplexen mit Diethanolamin-Liganden, Koordinationspolymere und sechskernige zyklische Strukturen, wurden von *Saalfrank et al.* beschrieben [122]. Die Autoren behaupten, dass die Bildung von geschlossenen Ringsystemen von mehreren Faktoren abhängig ist, dabei spielen die Templatmoleküle eine wichtige Rolle. In den Literatursynthesen wurden NaBr und LiH als Template und starke Basen eingesetzt. Hier werden Synthese und magnetische Eigenschaften von einem neuen sechskernigen Kupferkoronand diskutiert, in dem zwei H_3O^+ -Ionen als Template fungieren.

9.2.1 Synthese und Strukturbeschreibung

Bei der Umsetzung von *N-tert*-Butyldiethanolamin (H_2L^2) mit $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ im Molverhältnis 1:1 in einer Acetonitril-Lösung, die mit Triethylamin deprotoniert wurde, kristallisiert $[\text{NHEt}_3][(\text{H}_3\text{O})_2\cap\text{Cu}_6(\text{L}^2)_6](\text{ClO}_4)_3$ (15) in Form blauer Kristalle mit der Raumgruppe $\text{R}\bar{3}c$. Das zentrosymmetrische Molekül enthält sechs Kupfer(II)-Atome, die von sechs $(\text{L}^2)^{2-}$ -Liganden chelatbildend gebunden werden, so dass ein sechskerniger Metallakoronand entsteht. Jedes Kupferzentrum wird über je zwei Sauerstoffatome der deprotonierten Hydroxygruppen des Liganden mit dem anderen Kupferatom verknüpft. Die

Molekülstruktur des zentrosymmetrischen Komplexes ist in Abbildung **9.4** dargestellt. Die ausgewählten Bindungslängen und Winkel sind in Tabelle **9.2** zusammengefasst.

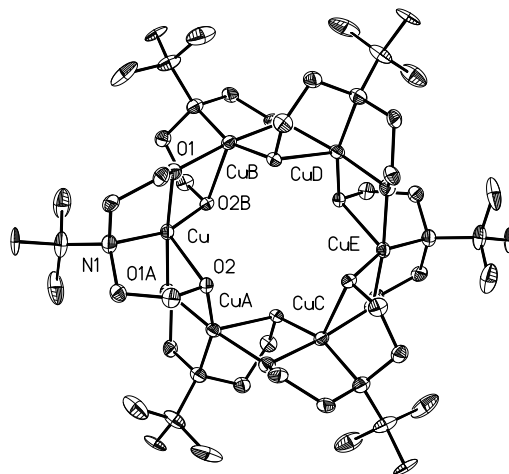


Abbildung 9.4: Kristallstruktur des zentrosymmetrischen Moleküls $\{Cu_6(L^2)_6\}$ von **15**. Die Wasserstoffatome, Solvensmoleküle und koordinierenden Ionen sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt. Die Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %.

Tabelle 9.2: Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel von **15**.

Bindungslängen (pm)			
Cu–O(1)	191.7(4)	Cu–O(1A)	193.2(4)
Cu–O(2)	240.0(4)	Cu–O(2B)	198.0(4)
Cu–N(1)	210.4(5)		
Bindungswinkel (°)			
O(1)–Cu–O(1A)	172.98(19)	O(1)–Cu–O(2)	100.68(15)
O(1)–Cu–O(2B)	84.13(16)	O(1)–Cu–N(1)	84.82(18)
O(1A)–Cu–O(2)	73.25(14)	O(1A)–Cu–O(2B)	95.24(16)
O(1A)–Cu–N(1)	97.37(18)	O(2)–Cu–O(2B)	115.62(19)
O(2)–Cu–N(1)	80.01(16)	O(2B)–Cu–N(1)	162.33(18)
Cu–O(1)–Cu(B)	107.72(18)	Cu–O(2)–Cu(A)	89.87(14)

Sechs Kupferzentren sind symmetrieäquivalent und jedes Kupferatom wird von einem Stickstoffatom und je zwei O1- und O2-Sauerstoffatomen des Liganden in einer verzerrt

quadratisch-pyramidalen Umgebung koordiniert. Das Stickstoffatom N1, zwei Sauerstoffatome O1 und O1A und ein Sauerstoffatom O2B bilden eine quadratische NO₃-Ebene mit den Kupfer-Sauerstoff-Abständen von 192 pm für Cu–O1, 193 pm für Cu–O1A, 198 pm für Cu–O2B und mit dem Cu–N1-Abstand von 210 pm. Mit deutlich größerem Abstand von 240 pm koordiniert das Sauerstoffatom O2 in der apicalen Position. Die quadratische NO₃-Ebene weist eine sattelförmige Verzerrung mit den Diederwinkeln von 21° und 20° auf, wobei die O1 und O1A mit 19 und 15 pm über und N1 bzw. O2B mit 16.5 bzw. 18 pm unter der NO₃-Ebene liegen. Die *trans*-Winkel O1–Cu–O1A bzw. O2B–Cu–N1 betragen 173° bzw. 162°. Das Kupferatom befindet sich 6 pm über der äquatorialen Ebene in Richtung des apicalen Sauerstoffatoms O2. Die Verzerrung der quadratisch-pyramidalen Koordinationsumgebung im Vergleich zu der idealen Geometrie kann mit dem τ -Wert von 0.18 quantifiziert werden.

Die Kupferatome sind durch je zwei O1- und O2-Sauerstoffatome verknüpft, wobei ein zentrosymmetrisches Ringsystem entsteht. Das Sauerstoffatom O2 besetzt die apicale Position am Cu, liegt aber in der äquatorialen Ebene am CuA, so dass die quadratischen NO₃-Ebenen mit einem Diederwinkel von 91° gegeneinander verdreht sind. Der Kupfer-Kupfer-Abstand beträgt 311 pm. Zwei H₃O⁺-Templationen liegen an der C₃-Achse, die durch das Zentrum des Molekülrings verläuft und bilden Wasserstoffbrückenbindungen zu den O2-Sauerstoffatomen des Komplexes (Abbildung 9.5). Die Schweratomabstände betragen 249 pm (O2···O1W).

Die Darstellung der Molekülanordnung in der Elementarzelle ist in Abbildung 9.6 zu sehen. Die Komplexringe liegen parallel zueinander in den Ecken und in der Mitte der Zelle und bilden molekulare Schichten. Innerhalb einer Schicht wird jeder Molekülring von sechs anderen Molekülen umgeben. Die Hohlräume zwischen den radförmigen Komplexmolekülen sind mit Perchloratanionen gefüllt. Die Komplexringe von verschiedenen Schichten liegen übereinander und bilden zylindrische Säulen, die die Schichten durchdringen. In den Räumen zwischen den Schichten liegen fehlgeordnete Et₃NH⁺-Kationen

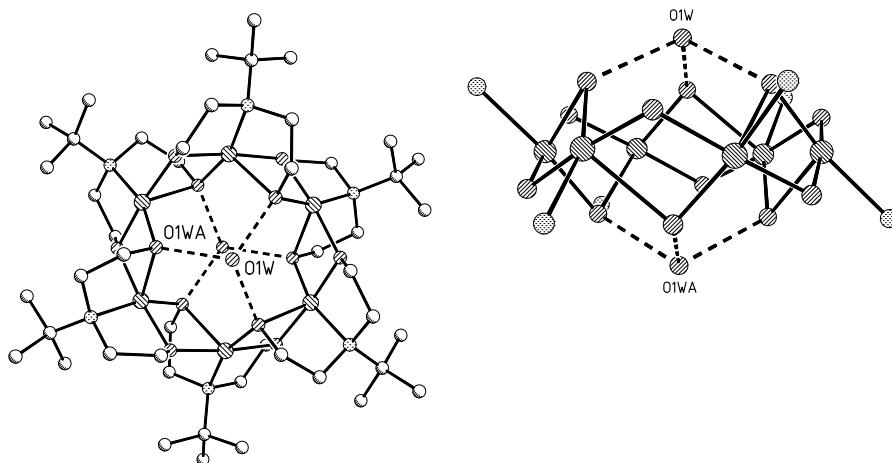


Abbildung 9.5: Links: Darstellung des Komplexkations $[(H_3O)_2\cap Cu_6(L^2)_6]^{2+}$ entlang der C_3 -Achse. Die Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt. Rechts: Vereinfachte Darstellung des Komplexkations $[(H_3O)_2\cap Cu_6(L^2)_6]^{2+}$ senkrecht zur C_3 -Achse. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden nur die Kupfer-, Sauerstoff- und Stickstoffatome abgebildet.

auf dreizähligen Achsen, die durch die Zentren der Moleküle verlaufen.

9.2.2 Magnetische Eigenschaften

Das magnetische Verhalten von **15** wurde im Temperaturbereich von 2 bis 300 K untersucht. In Abbildung **9.7** ist die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilitäten χ_M und $\chi_M T$ dargestellt. Bei Raumtemperatur beträgt das $\chi_M T$ -Produkt 2.26 emu mol⁻¹K und erreicht damit nahezu einen erwarteten *spin-only*-Wert für sechs magnetisch isolierte Kupfer(II)-Ionen [2.25 emu mol⁻¹K mit $g = 2$]. Mit abnehmender Temperatur sinkt das $\chi_M T$ -Produkt kontinuierlich zu einem Wert von 0.012 emu mol⁻¹K, was ein System mit dem Spingrundzustand $S = 0$ beschreibt und auf antiferromagnetische Wechselwirkungen in dem Komplex hinweist. In der χ_M/T -Kurve beobachtet man ein Maximum bei ungefähr 40 K und bei sehr tiefen Temperaturen steigt das χ_M wieder an, was auf geringfügige paramagnetische Verunreinigungen in der Probe zurückzuführen ist. Im Temperaturbereich von 50 bis 90 K zeigt die χ_M/T -Kurve einen leichten Knick.

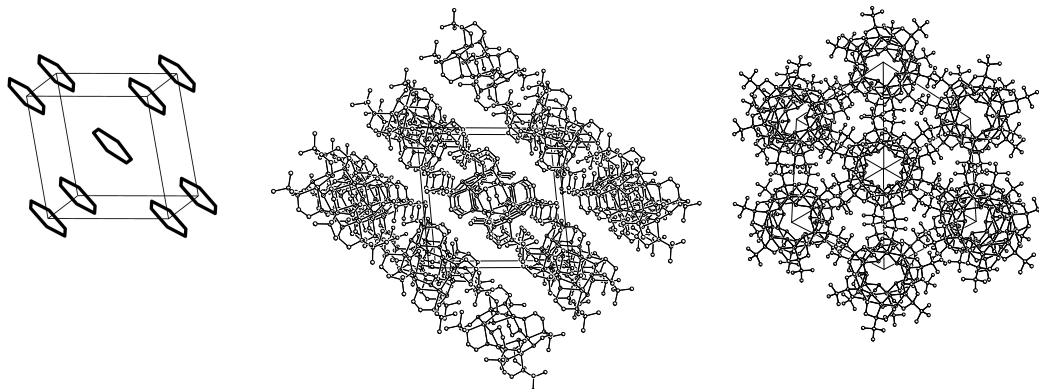


Abbildung 9.6: Links: Schematische Darstellung der Kristallpackung von **15**. Rechts: Ausschnitte aus der Kristallstruktur von **15**. Gezeigt werden die molekularen Schichten und die hexagonale Anordnung der Komplexräder innerhalb einer Schicht. Die Wasserstoffatome, Solvensmoleküle und koordinierenden Ionen sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt.

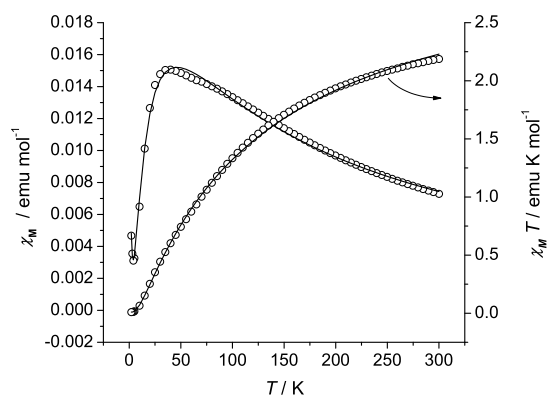


Abbildung 9.7: Temperaturabhängigkeit von χ_M (\triangleleft) und $\chi_M T$ (\circ) für **15**. Die durchgezogenen Linien entsprechen dem Verlauf der berechneten Werte.

Die experimentellen Daten wurden mit dem Programm MAGMUN 4.1 [129] analysiert. Für die Anpassung wurde ein vereinfachtes Kopplungsschema einbezogen, unter Berücksichtigung der sechszähligen Symmetrie des Moleküls und unter Vernachlässigung von anderen Kopplungsmöglichkeiten (Abbildung 9.8).

Die besten Resultate wurden mit folgenden Parametern erhalten: $g = 2.39 \pm 0.01$,

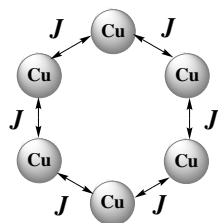


Abbildung 9.8: Kopplungsschema der Kupferatome in Komplex **15**.

$J = -15.5 \pm 0.1 \text{ cm}^{-1}$, $\theta = -117 \text{ K}$, $\rho = 0.3\%$, $TIP = 0$, $10^2 R = 1.77$, wobei $R = [\sum(\chi_{gef} - \chi_{ger})^2 / \sum \chi_{gef}^2]^{1/2}$.

Wie in **Abbildung 9.7** gut zu sehen ist, reproduziert die berechnete Kurve den Knick im Bereich von 50 bis 90 K nicht. Eine mögliche Ursache dafür könnte sein, dass es in dem Kupfering mehrere Kopplungswege gibt, die einen bedeutenden Beitrag zum magnetischen Verhalten leisten. Die Anpassungen mit zwei Kopplungskonstanten führten zu keinem Erfolg.

Für alle Kupferzentren in Komplex **15** liegt eine verzerrt quadratisch-pyramidale Koordinationsumgebung vor. Die magnetischen $d_{x^2-y^2}$ -Orbitale befinden sich in den äquatorialen Ebenen, die durch die Sauerstoffatome der deprotonierten Hydroxygruppen O1 verknüpft werden. Für die zweikernigen alkoxo-verbrückten Kupferkomplexe wurde in der Literatur eine Beziehung zwischen der Größe des Cu–O–Cu-Winkel und dem J -Wert beschrieben, wobei es festgestellt wurde, dass bei einem Winkel $< 96^\circ$ eine ferromagnetische Kopplung resultiert und die größere Winkel zu einer antiferromagnetischen Kopplung führen. Für die Komplexe mit den Winkeln $> 102^\circ$ wurde eine sehr starke antiferromagnetische Kopplung mit $J > -800 \text{ cm}^{-1}$ beobachtet [113,130–132]. Der Cu–O1–CuB-Winkel für den Komplex **15** beträgt 108° , aber die Kopplung muss viel schwächer sein, da die Ausrichtung der magnetischen Orbitale nicht koplanar ist, was mit dem Diederwinkel von 91° quantifiziert werden kann. Das ist eine mögliche Erklärung, warum für den Komplex **15** eine relativ schwache antiferromagnetische Kopplung von $J = -15.5 \text{ cm}^{-1}$ erhalten wurde.

9.3 Metallkomplexe des Bis(salicylaldehyd)-2,2-dimethyl-propenyldiimin-Liganden

Die vierzähligen Bis(Salicyliden)-Liganden sind für ihre gute chelatbildenden Eigenschaften schon lange bekannt, wobei sich nicht nur einkernige, sondern auf Grund der verbrückenden Fähigkeit der Phenolat-Sauerstoffatome, mehrkernige Metallkomplexe bilden [133–135]. Bis(salicylaldehyd)-2,2-dimethyl-propenyldiimin (H_2L^3) wurde in die Reaktionsmischungen neben den Triaminoguanidin-Liganden als Koligand eingesetzt. H_2L^3 hat sich aber als ein viel stärkerer Ligand gezeigt, wobei zahlreiche einkernige Metallkomplexe isoliert wurden. Bei der Umsetzung mit $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ konnten je nach Lösungsmittel zwei dreikernige Nickel(II)-Komplexe mit einer ähnlichen Struktur der $\{Ni_3(L^3)_2(NO_3)_2\}$ -Einheiten erhalten werden. In den Reaktionsmischungen ohne Triaminoguanidin-Liganden unter ansonsten analogen Bedingungen wurden die bekannten einkernigen NiL^3 -Komplexe [136] isoliert, was mit den röntgenographischen Untersuchungen bestätigt wurde.

Bei der Umsetzung mit $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ hydrolysiert einer der beiden Liganden. Der entstandene Salicylaldehyd fungiert als Koligand, wobei ein einkerniger Komplex $[CoL^3(salal)] \cdot MeOH$ entsteht.

9.3.1 Dreikernige Nickel(II)-Komplexe

Synthese und Strukturbeschreibung

Bei der Umsetzung des vierzähligen Chelatliganden Bis(salicylaldehyd)-2,2-dimethyl-propenyldiimin (H_2L^3) mit $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ in Acetonitril in Gegenwart von $[H_6L]Cl$ im Molverhältnis 3:6:1 wurden nach mehreren Tagen dunkelrote Kristalle der Zusammensetzung $[Ni_3(L^3)_2(NO_3)_2(CH_3CN)_2]$ (**16**) erhalten. Der Komplex kristallisiert mit der Raumgruppe $P2_1/c$. Wird die gleiche Umsetzung in Methanol durchgeführt, kann die Ver-

bindung $[\text{Ni}_3(\text{L}^3)_2(\text{NO}_3)_2(\text{CH}_3\text{OH})_2] \cdot 4\text{MeOH}$ (**17**) in Form gelboranger Kristalle mit der Raumgruppe $P\bar{1}$ isoliert werden. Die röntgenographischen Untersuchungen ermittelten ähnliche Strukturen der $\{\text{Ni}_3(\text{L}^3)_2(\text{NO}_3)_2\}$ -Einheiten der Komplexmoleküle **16** und **17** und werden deswegen gemeinsam diskutiert. Die Molekülstrukturen sind in Abbildung **9.9** dargestellt. Eine Übersicht der ausgewählten Bindungslängen und Bindungswinkel der beiden Komplexe zeigt Tabelle **9.3**.

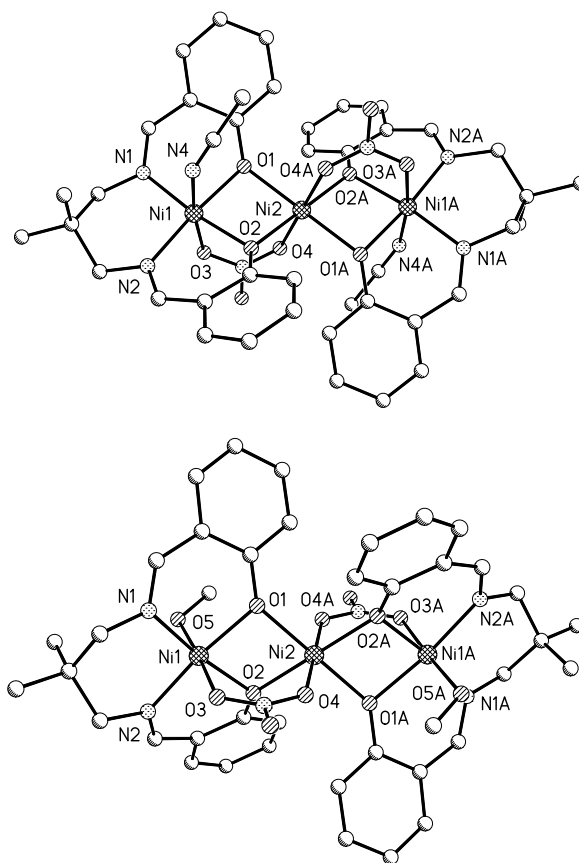


Abbildung 9.9: Molekülstrukturen von $[\text{Ni}_3(\text{L}^3)_2(\text{NO}_3)_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ (**16**) (oben) und $[\text{Ni}_3(\text{L}^3)_2(\text{NO}_3)_2(\text{CH}_3\text{OH})_2] \cdot 4\text{MeOH}$ (**17**) (unten). Die Wasserstoffatome und Solvensmoleküle sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt.

In den Komplexen **16** und **17** binden je zwei L^3 -Liganden chelatbildend drei Nickel(II)-Zentren, wobei Ni1 und Ni1A symmetrieäquivalent sind und das zentrale Ni2-Atom ein

Tabelle 9.3: Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel von **16** und **17**.

Bindungslängen (pm)			
Komplex 16		Komplex 17	
Ni1–O1	201.2(5)	Ni1–O1	201.1(2)
Ni1–O2	199.2(4)	Ni1–O2	200.1(2)
Ni1–O3	211.9(5)	Ni1–O3	216.4(3)
Ni1–N1	203.0(6)	Ni1–N1	201.1(3)
Ni1–N2	200.4(6)	Ni1–N2	200.2(3)
Ni1–N4	219.2(7)	Ni1–O5	213.4(3)
Ni2–O1	206.0(4)	Ni2–O1	203.1(2)
Ni2–O2	202.5(5)	Ni2–O2	204.4(2)
Ni2–O4	211.1(5)	Ni2–O4	209.6(3)
Bindungswinkel (°)			
Komplex 16		Komplex 17	
O1–Ni1–O2	81.20(17)	O1–Ni1–O2	81.85(10)
O1–Ni1–N1	89.9(2)	O1–Ni1–N1	90.67(11)
O1–Ni1–N2	174.5(2)	O1–Ni1–N2	172.99(11)
O2–Ni1–N1	173.1(2)	O2–Ni1–N1	172.27(11)
O2–Ni1–N2	91.3(2)	O2–Ni1–N2	91.39(11)
O3–Ni1–N4	172.72(19)	O3–Ni1–O5	176.71(11)
N1–Ni1–N2	95.6(2)	N1–Ni1–N2	96.01(12)
O1–Ni2–O1A	179.998(1)	O1–Ni2–O1A	180.00(13)
O1–Ni2–O2	81.20(17)	O1–Ni2–O2	80.33(10)
O1–Ni2–O2A	98.80(17)	O1–Ni2–O2A	99.67(10)
O2–Ni2–O2A	180.0	O2–Ni2–O2A	180.000(1)
O4–Ni2–O4A	180.0(3)	O4–Ni2–O4A	180.00(13)

Inversionszentrum des Moleküls ist. Jedes Nickelatom befindet sich in einer nahezu idealen oktaedrischen Koordinationsumgebung. Bei Ni1 wird die äquatoriale Ebene durch zwei Phenolat-Sauerstoffatome und zwei Stickstoffatome des L³-Liganden gebildet und weist mit 1.2 pm für **16** und 0.1 pm für **17** nahezu keine Abweichung von der ideal planaren Geometrie auf. Die *trans*-Winkel O1–Ni1–N2 bzw. O2–Ni1–N1 betragen 174.5° bzw. 173° für **16** und 173° bzw. 172° für **17**. Als axiale Liganden fungieren die NO₃[–]-Gegenionen und die Lösungsmittelmoleküle. Im Komplex **16** wird eine axiale Position durch das Stickstoffatom N4 des Acetonitrilmoleküls besetzt. Die Bindungslängen zwi-

schen dem Nickelatom Ni1 und den axialen Donoratomen O3 bzw. N4 sind mit 212 pm bzw. 219 pm deutlich größer als die anderen Nickel-Donoratom-Abstände, die im Bereich von 199 pm (Ni1–O2) bis 203 pm (Ni1–N1) liegen. Im Komplex **17** besetzt das Sauerstoffatom O5 des Methanolmoleküls die zweite axiale Position mit dem Ni1–O5-Abstand von 213 pm. Der Ni1–O3-Abstand ist in dem Komplex um etwa 5 pm länger als der in **16**. Die Atomabstände zwischen Ni1 und den äquatorialen Donor-Atomen in **17** sind sehr ähnlich und liegen im Bereich von 200 pm bis 201 pm. In beiden Komplexen weichen die axialen *trans*-Winkel O3–Ni1–N4 (in **16**) bzw. O3–Ni1–O5 (in **17**) mit 173° bzw. 177° nur leicht von dem idealen 180°-Winkel ab. Die Ni1-Nickelzentren liegen mit einem sehr geringen Abstand von 0.2 pm für **16** und mit etwas größerer Abweichung von 3.6 pm für **17** über den quadratischen Ebenen in Richtung des Stickstoffatoms N4 für **16** bzw. des Sauerstoffatoms O3 für **17**.

Das Ni2-Zentralatom liegt in einer quadratischen Ebene, die durch vier Phenolat-Sauerstoffatome der beiden L³-Liganden gebildet wird. Die axialen Positionen werden durch symmetrieäquivalente Sauerstoffatome O4 und O4A besetzt, wobei der Ni2–O4-Abstand mit 211 pm für **16** bzw. 210 pm für **17** größer ist als die Nickel-Sauerstoff-Abstände Ni2–O1 bzw. Ni2–O2 von 206 pm bzw. 202.5 pm für **16** und 203 pm bzw. 204 pm für **17**.

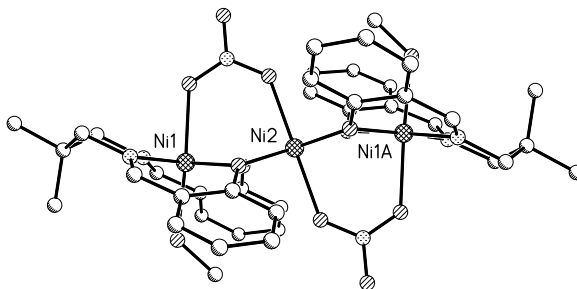


Abbildung 9.10: Stufenartige Konformation des Moleküls am Beispiel des Komplexes **17**. Die Wasserstoffatome und Solvensmoleküle sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt.

Die Nickelatome werden über Phenolat-Sauerstoffatome miteinander verknüpft, wobei

eine dreigliedrige Kette entsteht. Die Nickel-Nickel-Abstände sind in beiden Komplexen ähnlich und betragen 301 pm für Komplex **16** und 302 pm für Komplex **17**. Die äquatorialen Ebenen sind mit einem Diederwinkel von 18° in **16** und 23° in **17** zueinander angeordnet, so dass eine stufenartige Konformation des Komplexes entsteht, was in Abbildung **9.10** gut zu sehen ist.

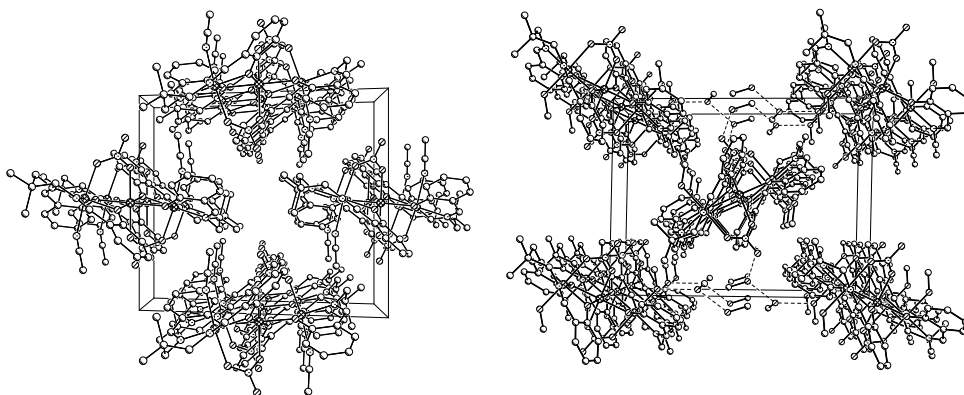


Abbildung 9.11: Darstellung der Kristallpackung von **16** (links) und **17** (rechts). Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersicht nicht abgebildet, Wasserstoffbrückenbindungen sind gestrichelt dargestellt.

Die Kristallstrukturen der beiden Komplexe sind nicht isotyp. Abbildung **9.11** zeigt die Molekülanordnung in den Kristallgittern **16** und **17**. In Kristallpackung **16** wurden keine intermolekularen Wechselwirkungen nachgewiesen. Die Verbindung **17** kristallisiert mit vier Methanolmolekülen pro Nickel-Komplex, die an einem ausgedehnten Netzwerk von Wasserstoffbrückenbindungen zu den an die Nickelatome koordinierenden Methanolmolekülen und NO_3^- -Gegenionen beteiligt sind. Die Schweratomabstände betragen 272 pm ($\text{O1M} \cdots \text{O5}$), 275 pm ($\text{O1M} \cdots \text{O2M}$) und 273.5 pm ($\text{O2M} \cdots \text{O}_{\text{NO}_3^-}$).

Magnetische Eigenschaften

Die magnetischen Eigenschaften der Komplexe **16** und **17** wurden im Temperaturbereich von 2 bis 300 K und in einem magnetischen Feld von 2 kOe untersucht. Die Verände-

nung der magnetischen Suszeptibilitäten χ_M und $\chi_M T$ gegen T sind in Abbildung 9.12 dargestellt. Das magnetische Verhalten der beiden Komplexe ist sehr ähnlich und weist

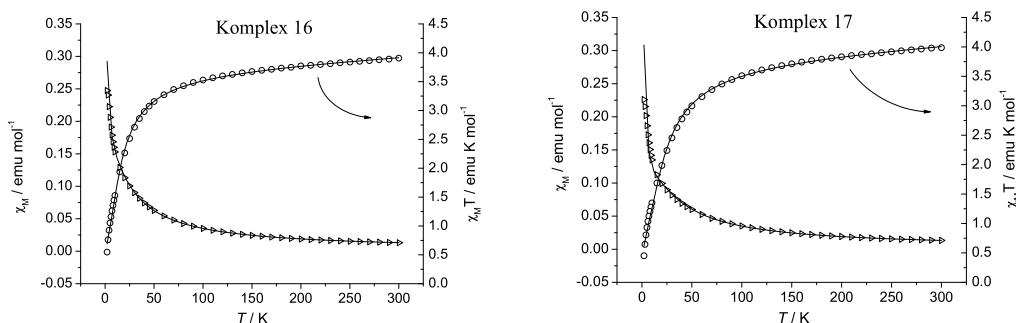


Abbildung 9.12: Temperaturabhängigkeit von χ_M (\triangleright) und $\chi_M T$ (\circ) für die Komplexe **16** und **17**. Die durchgezogenen Linien entsprechen dem Verlauf der berechneten Werte.

auf antiferromagnetische Kopplungen zwischen den Nickel(II)-Zentralatomen hin. Der $\chi_M T$ -Wert liegt bei 300 K mit $3.91 \text{ emu mol}^{-1}\text{K}$ für **16** und $4.00 \text{ emu mol}^{-1}\text{K}$ für **17** deutlich über dem erwarteten *spin-only*-Wert von $3.00 \text{ emu mol}^{-1}\text{K}$ [mit $g = 2$] für drei unabhängige Nickelzentren mit $S = 1$. Ein Grund dafür sind möglicherweise die Effekte der Nullfeldaufspaltung. Beim Abkühlen sinkt das $\chi_M T$ -Produkt zuerst langsam und weiter ab ungefähr 50 K stärker ab. Bei 2 K beträgt $\chi_M T$ $0.55 \text{ emu mol}^{-1}\text{K}$ für **16** und $0.45 \text{ emu mol}^{-1}\text{K}$ für **17**.

Das Kopplungsschema der beiden Komplexe kann als eine dreigliedrige Kette mit gleichen Nickel-Nickel-Abständen dargestellt werden (Abbildung 9.13).

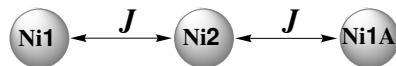


Abbildung 9.13: Kopplungsschema der drei Nickelatome in den Komplexen **16** und **17**.

Die experimentellen Daten wurden mit einem isotropen Spinhamiltonian

$$\mathbf{H} = -J(\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 + \mathbf{S}_2 \cdot \mathbf{S}_3)$$

analysiert, wobei $S_1 = S_2 = S_3 = 1$. Die Anpassung der χ_M - und $\chi_M T$ -Kurven erfolgte nach Gleichung 9.1, abgeleitet von der Gleichung 2.30, unter Berücksichtigung von temperaturunabhängigem Paramagnetismus (TIP) und intermolekularen Wechselwirkungen (θ) sowie unter Vernachlässigung der Nullfeldaufspaltung:

$$\chi_M = \frac{2N\beta^2 g^2}{k(T - \theta)} \frac{6 + e^A + 5e^B + e^{(-A)} + 14e^C}{9 + e^{(-A)} + 3e^A + 5e^B + 3e^{(-B)} + 7e^C} + TIP \quad (9.1)$$

wobei: $A = J/kT$, $B = 2J/kT$, $C = 3J/kT$.

Die erhaltenen Parameter und ausgewählten Strukturdaten sind in der Tabelle **9.4** zusammengefasst. Die ermittelten Kopplungskonstanten J von -6.4 cm^{-1} für **16** und -8.8 cm^{-1} für **17** weisen auf schwache antiferromagnetische Wechselwirkungen in den Komplexen hin.

Tabelle 9.4: Vergleich der magnetischen Daten und ausgewählter Strukturparameter für die Komplexe **16** und **17**

Parameter	Komplex 16	Komplex 17
g	2.26 ± 0.01	2.30 ± 0.01
J / cm^{-1}	-6.4 ± 0.2	-8.8 ± 0.3
$\text{TIP} \cdot 10^{-5} / \text{emu cm}^{-1}$	97	107
θ / K	-1.7 ± 0.1	-2.3 ± 0.1
R^2	0.99863	0.99821
Ni ··· Ni-Abstände / pm	301	302
$\sphericalangle \text{Ni-O1-Ni}$	95°	96.5°
$\sphericalangle \text{Ni-O2-Ni}$	97°	97°
$\sphericalangle \text{N}_2\text{O}_2\text{-Ebene/O}_4\text{-Ebene}$	18°	23°

Es gibt viele Faktoren, die magnetische Wechselwirkungen beeinflussen. Die kopl-

nare Ausrichtung der äquatorialen Ebenen begünstigt die antiferromagnetischen Wechselwirkungen zwischen den Metallzentren als Folge der Überlappung der magnetischen $d_{x^2-y^2}$ -Orbitale. Bei den Komplexen **16** und **17** weisen die quadratischen Ebenen mit den Diederwinkeln von 18° und 23° eine geringe Abweichung von der Koplanarität auf, was sich jedoch nicht in der Größe der Kopplungskonstanten zeigt.

Analog zu den zweikernigen Kupfer(II)-Komplexen zeigten die Untersuchungen an zweikernigen zentrosymmetrischen bis(Phenolat-Sauerstoffatom)-verbrückten Nickel(II)-Komplexen, dass die Kopplungskonstante J mit dem Nickel–Nickel-Abstand und mit dem Ni–O–Ni-Winkel im Zusammenhang steht, wobei für die Ni–O–Ni-Winkel kleiner als 97° eine ferromagnetische Kopplung erwartet wurde und für größere Winkel eine antiferromagnetische Wechselwirkung ermittelt wurde [137]. Die gleiche Beziehung wurde auch für Ni_4 -Kuban-Komplexe beobachtet [138]. Die Ni \cdots Ni-Abstände sind für die Komplexe **16** bzw. **17** ähnlich und betragen 301 pm bzw. 302 pm. Die Ni–O–Ni-Winkel betragen 95° und 97° (für **16**) bzw. 96.5° und 97° (für **17**) und schwache antiferromagnetische Wechselwirkungen wurden festgestellt. Es ist offensichtlich, dass der mittlere Ni–O–Ni-Winkel bei **17** etwas größer als bei **16** ist. Die geringe Abweichung der Kopplungskonstanten von **16** zu der von **17** kann mit den unterschiedlichen Ni–O–Ni-Winkeln der Komplexe erklärt werden.

Für den in der Literatur [137] beschriebenen Nickelkomplex mit dem kleinsten Ni–O–Ni-Winkel von 99° wurde die Kopplungskonstante J von -21 cm^{-1} ermittelt. Die erhaltenen Kopplungskonstanten für **16** und **17** von -6.4 cm^{-1} und -8.8 cm^{-1} sind deutlich kleiner, was die Beziehung zwischen dem J -Wert und dem Ni–O–Ni unterstützt. Man kann aber vermuten, dass der Grenzwert des Ni–O–Ni-Winkels, bei dem ein Übergang zwischen einer antiferro- und einer ferromagnetischen Kopplung stattfindet, kleiner als 97° sein muss.

9.3.2 $[\text{CoL}^3(\text{salal})]\cdot\text{MeOH}$ (**18**)

Synthese und Strukturbeschreibung

Aus einer methanolischen Lösung von $\text{CoCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Bis(salicylaldehyd)-2,2-dimethylpropenyldiimin (H_2L^3), $[\text{H}_6\text{L}]\text{Cl}$ und Triethylamin als Base kristallisiert innerhalb einer Woche $[\text{CoL}^3(\text{salal})]\cdot\text{MeOH}$ (**18**) in Form dunkelbrauner Kristalle mit der Raumgruppe $\text{P}2_1/c$. Die Röntgenkristallstrukturanalyse ergab einen einkernigen Co(III)-Komplex, bei dem das Produkt einer Hydrolysereaktion Salicylaldehyd als Koligand fungiert. Die Molekülstruktur des Komplexes **18** ist in Abbildung 9.14 dargestellt. Die ausgewählten Atomabstände und Winkel sind in Tabelle 9.5 zusammengefasst. Das Co(III)-Zentrum

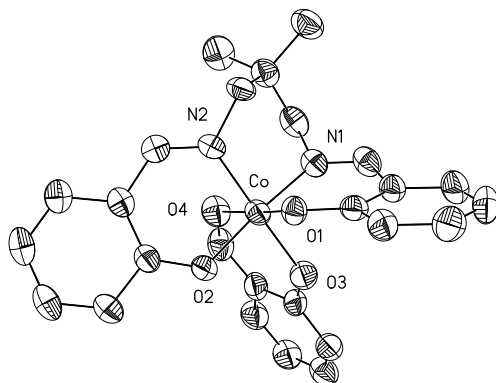


Abbildung 9.14: Kristallstruktur des Komplexmoleküls $[\text{CoL}^3(\text{salal})]$ (**18**). Die Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt. Die Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %.

befindet sich in einer oktaedrischen Koordinationsumgebung, wobei die äquatoriale Ebene durch ein Phenolat-Sauerstoffatom O2 und zwei Stickstoffatome N1 bzw. N2 des L^3 -Liganden und durch ein Phenolat-Sauerstoffatom des Salicylaldehyd-Moleküls O3 gebildet wird. Die N_2O_2 -Ebene weist nur eine geringe Abweichung von einer idealen planaren Geometrie mit einem Diederwinkel von 2° auf. Die *trans*-Winkel betragen 175° bzw. 178° für O2–Co–N1 bzw. O3–Co–N2, was auch nahezu den idealen 180° -Winkeln entspricht.

Tabelle 9.5: Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel von **18**.

Bindungslängen (pm)			
Co–O1	188.6(3)	Co–O4	192.8(3)
Co–O2	187.6(3)	Co–N1	190.9(4)
Co–O3	189.4(3)	Co–N2	188.5(5)
Bindungswinkel (°)			
O1–Co–O2	87.68(14)	O2–Co–N2	95.29(15)
O1–Co–O3	90.39(14)	O3–Co–O4	95.56(15)
O1–Co–O4	172.85(14)	O3–Co–N1	89.04(16)
O1–Co–N1	91.11(15)	O3–Co–N2	178.00(16)
O1–Co–N2	90.66(14)	O4–Co–N1	92.94(16)
O2–Co–O3	86.45(14)	O4–Co–N2	83.52(15)
O2–Co–O4	88.74(15)	N1–Co–N2	89.24(16)
O2–Co–N1	175.33(16)		

Die axialen Positionen am Cobaltzentrum werden durch ein Phenolat-Sauerstoffatom des L³-Liganden O1 und ein Carbonyl-Sauerstoffatom des Salicylaldehyds O4 besetzt, wobei der *trans*-Winkel O1–Co–O4 173° beträgt. Alle Donor-Atome koordinieren an das Cobaltzentralatom mit den ähnlichen Abständen, die im Bereich von 188 pm bis 193 pm liegen. Dabei koordiniert das Phenolat-Sauerstoffatom O2 mit dem kürzesten Abstand und das Carbonyl-Sauerstoffatom O4 mit dem größten. Die beiden Phenol-Ringe des L³-Liganden sind mit einem Diederwinkel von 64° gegeneinander verdreht.

Abbildung **9.15** zeigt die Molekülanordnung im Kristallgitter **18**. Die Verbindung kristallisiert mit einem Methanolkemolül per Cobaltkomplex, das eine Wasserstoffbrückenbindung zu dem Phenolat-Sauerstoffatom O1 bildet. Der Schweratomabstand O1M···O1 beträgt 276 pm. Es wurden keine weiteren Wasserstoffbrückenbindungen nachgewiesen. Der kürzeste Abstand zwischen zwei Cobaltatomen im Kristallgitter beträgt 703 pm und schließt damit intermolekulare Wechselwirkungen aus.

Die magnetischen Untersuchungen ergaben das diamagnetische Verhalten des Komplexes **18**, was für einen Low-Spin-Zustand $S = 0$ des Cobalt(III)-Zentralatoms spricht.

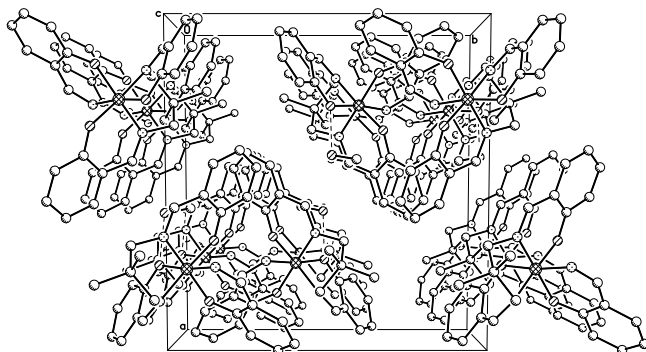


Abbildung 9.15: Darstellung der Kristallpackung von **18**. Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersicht nicht abgebildet.

9.4 Metallkomplexe mit dem N-(3-Methoxy-salicyliden)-2-(bis(2-aminoethyl)amino)ethylamin-Liganden (L^4)

Die chelatbildenden Eigenschaften der symmetrischen tripodalen Iminophenol-Liganden wurden bereits in der Literatur beschrieben [139–141]. Durch das gezielte Ligandendesign auf Basis von Tris(2-aminoethyl)amin und Salicylaldehydderivaten werden interessante Möglichkeiten zur Herstellung neuer mehrkerniger Metallkomplexe mit den 3d-Elementen eröffnet. Die Synthese der einkernigen Komplexe und die durch Wasserstoffbrückenbindungen gebildeten zweikernigen Komplexe mit fünfzähligen Schiff-Base-Liganden wurden bei *Plass et al.* [142] und in der Diplomarbeit von *Rautengarten* [143] beschrieben. *Parr et al.* [140] und *Fenton et al.* [141] konnten durch Hydrolyse der tripodalen Iminophenol-Liganden $N[CH_2CH_2N=CR_1C_6H_3(R_2)-OH-2]_3$ (mit $R_1 = H, CH_3$; $R_2 = H, 3-OCH_3, 5-Br$ und $5-NO_2$) Kupfer- und Zink-Komplexe mit analogen Struktureinheiten erhalten.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die komplexbildenden Eigenschaften des fünfzähligen Schiff-Base-Liganden N-(3-Methoxy-salicyliden)-2-(bis(2-aminoethyl)amino)ethylamin (L^4) untersucht. Die Metallkomplexe wurden nach

der Vorschrift [143] aus Tris(2-aminoethyl)amin, o-Vanillin und Metallsalzen synthetisiert, wobei ein μ -O-verbrückter Mn(III)-Zweikernkomplex und ein Kupfer(II)-Zweikernkomplex erhalten wurden, die für magnetische Untersuchungen von Interesse sind.

9.4.1 $[\text{Mn}_2(\mu\text{-O})(\text{L}^4)_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{CHCl}_3$ (**19**)

Synthese und Strukturbeschreibung

In einer Reaktionsmischung von Tris(2-aminoethyl)amin, $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und o-Vanillin in Chloroform/Methanol und NaOH als Base im Molverhältnis 1:1:1:1 bildet sich innerhalb einiger Tage $[\text{Mn}_2(\mu\text{-O})(\text{L}^4)_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{CHCl}_3$ (**19**) in Form brauner nadelförmiger Kristalle mit der Raumgruppe $\text{P2}_1/\text{n}$. Der in der Reaktion entstandene fünfzählige Ligand N-(3-Methoxy-salicyliden)-2-(bis(2-aminoethyl)amino)ethylamin (HL^4) bindet chelatbildend ein Manganion, wobei Mn(II) zu Mn(III) oxidiert wird. Die einkernigen Einheiten werden durch eine Oxo-Brückenbindung zwischen Mangan(III)-Zentren zu einem Zweikernkomplex verknüpft. Die Struktur des zweikernigen Komplexkations ist in Abbildung **9.16** dargestellt. Ein Überblick der Bindungslängen und Bindungswinkel ist in Tabelle **9.6** zu sehen.

Die asymmetrische Einheit enthält zwei unabhängige Manganzentren, die durch jeweils vier Stickstoffatome und je ein Phenolat-Sauerstoffatom der L^4 -Liganden und durch das μ -O-Sauerstoffatom in einer verzerrten oktaedrischen Umgebung koordiniert werden. Die äquatorialen N_2O_2 -Ebenen, die durch ein μ -O-Sauerstoffatom, das Phenolat-Sauerstoffatom O11 (für Mn1) bzw. O21 (für Mn2) und zwei Stickstoffatome N11 und N12 (für Mn1) bzw. N21 und N22 (für Mn2) gebildet werden, weisen eine nahezu ideale planare Geometrie mit nur einer geringen Abweichung von 0.5 pm am Mn1 bzw. 2 pm am Mn2 und den Diederwinkeln von 0.6° bzw. 2.2° auf. Die Manganzentren Mn1 bzw. Mn2 liegen mit einer geringen Abweichung von 1.3 pm bzw. 1.9 pm über den N_2O_2 -Ebenen

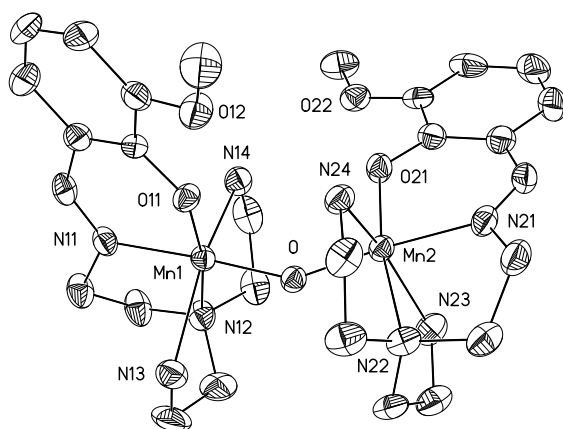


Abbildung 9.16: Kristallstruktur des Komplexkations $\{\text{Mn}_2(\mu\text{-O})(\text{L}^4)_2\}^{2+}$ von **19**. Die Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt. Die Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %.

in Richtung der Stickstoffatome N14 bzw. N24. Die Mangan-Sauerstoff-Abstände sind mit 180 pm für Mn1–O und 193 pm für Mn1–O11 bzw. 180 pm für Mn2–O und 195 pm für Mn2–O21 ähnlich groß, jedoch kürzer als die Mangan-Stickstoff-Abstände Mn1–N11 von 199 pm, Mn2–N21 von 201.5 pm, Mn1–N12 von 215 pm und Mn2–N22 von 215 pm. Die axialen Stickstoffatome koordinieren mit wesentlich größeren Bindungslängen, wobei die Mn1–N13- bzw. Mn1–N14-Distanzen mit 235 pm bzw. 227.5 pm etwas größer sind als Mn2–N23 bzw. Mn2–N24 mit 232 pm bzw. 226 pm. Die axialen *trans*-Winkel betragen 155.5° für N13–Mn1–N14 und 156° für N23–Mn1–N24. Die beiden Manganzentren werden durch das $\mu\text{-O}$ -Sauerstoffatom mit dem Mn1 \cdots Mn2-Abstand von 346 pm und dem Mn1–O–Mn2-Winkel von 148° miteinander verknüpft, wobei die äquatorialen N_2O_2 -Ebenen gegeneinander mit einem Diederwinkel von 86° verdreht sind.

Die Verbindung **19** kristallisiert mit zwei ClO_4^- -Gegenionen und zwei Chloroform-Molekülen pro Komplexmolekül, intermolekulare Wechselwirkungen in der Kristallpackung wurden nicht nachgewiesen. Die Anordnung der Komplexmoleküle in der Elementarzelle ist in Abbildung **9.17** dargestellt. Der kürzeste Abstand zwischen den Manganzentren

Tabelle 9.6: Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel von **19**.

Bindungslängen (pm)			
Mn1–O	179.6(4)	Mn2–O	180.1(4)
Mn1–O11	193.3(4)	Mn2–O21	195.1(4)
Mn1–N11	199.3(6)	Mn2–N21	201.5(6)
Mn1–N12	215.0(5)	Mn2–N22	215.4(5)
Mn1–N13	235.2(5)	Mn2–N23	231.9(5)
Mn1–N14	227.5(5)	Mn2–N24	226.2(5)
Bindungswinkel (°)			
O–Mn1–O11	95.30(19)	O–Mn2–O21	96.18(19)
O–Mn1–N11	175.9(2)	O–Mn2–N21	174.5(2)
O–Mn1–N12	94.5(2)	O–Mn2–N22	92.9(2)
O–Mn1–N13	87.8(2)	O–Mn2–N23	91.9(2)
O–Mn1–N14	90.1(2)	O–Mn2–N24	90.72(19)
O11–Mn1–N11	88.64(19)	O21–Mn2–N21	89.4(2)
O11–Mn1–N12	170.2(2)	O21–Mn2–N22	170.6(2)
O11–Mn1–N13	102.97(19)	O21–Mn2–N23	100.49(19)
O11–Mn1–N14	101.54(19)	O21–Mn2–N24	102.65(18)
N11–Mn1–N12	81.6(2)	N21–Mn2–N22	81.5(2)
N11–Mn1–N13	90.2(2)	N21–Mn2–N23	87.0(2)
N11–Mn1–N14	90.2(2)	N21–Mn2–N24	88.2(2)
N12–Mn1–N13	76.8(2)	N22–Mn2–N23	77.1(2)
N12–Mn1–N14	79.0(2)	N22–Mn2–N24	79.28(19)
N13–Mn1–N14	155.5(2)	N23–Mn2–N24	156.3(2)
Mn1–O–Mn2	147.8(2)		

der benachbarten Zweikernkomplexe beträgt zirka 700 pm.

Magnetische Eigenschaften

Die Suszeptibilitätsmessungen wurden im Temperaturbereich von 2 bis 300 K an einer polykristallinen Probe des Komplexes **19** durchgeführt. Abbildung **9.18** zeigt die Auftragung von χ_M und $\chi_M T$ gegen T bei verschiedenen Magnetfeldstärken und Temperaturen unterhalb von 150 K. Bei 300 K beträgt das $\chi_M T$ -Produkt 4.083 emu mol⁻¹K, was signifikant unter einem berechneten *spin-only*-Wert von 6.002 emu mol⁻¹K für ein Molekül mit zwei nicht wechselwirkenden Mn(III)-Ionen ($S = 2$, $g = 2$) liegt und auf

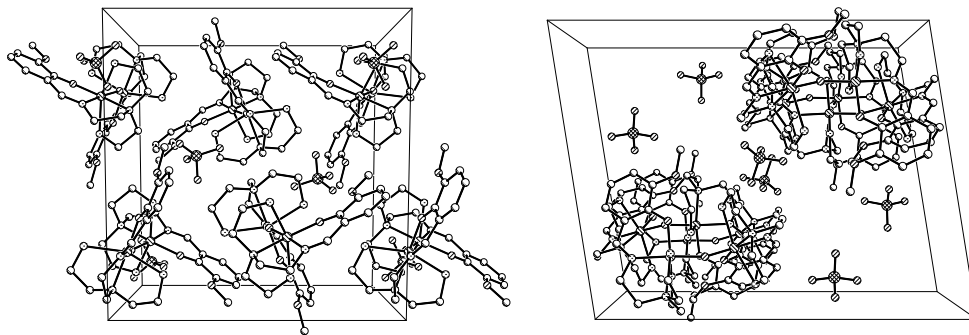


Abbildung 9.17: Darstellung der Kristallpackung des Komplexes **19** entlang der [100]- (links) und [001]- (rechts) Achsen. Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersicht nicht abgebildet.

starke antiferromagnetische Kopplungen zurückzuführen ist. Mit abnehmender Temperatur sinkt $\chi_M T$ zuerst langsam bis zu einem Wert von $1.7 \text{ emu mol}^{-1}\text{K}$ (bei $H = 50 \text{ Oe}$) ab, steigt ab etwa 75 K sprunghaft an und erreicht bei zirka 30 K ein Maximum mit $6.25 \text{ emu mol}^{-1}\text{K}$ (bei $H = 50 \text{ Oe}$). Bei weiterem Abkühlen nimmt der $\chi_M T$ -Wert wieder ab und beträgt bei 2 K $1.160 \text{ emu mol}^{-1}\text{K}$, was nahezu einem Spin-Grundzustand $S = 1$ entspricht. Das Maximum in der $\chi_M T$ -Kurve könnte als eine Folge der starken intermolekularen Wechselwirkungen erklärt werden, da es bei tiefen Temperaturen auftritt und stark von der Feldstärke abhängig ist. Dennoch ist das Verhalten überraschend, da die Wasserstoffbrückenbindungen im Kristallgitter nicht nachgewiesen wurden und der kürzeste Abstand zwischen den Manganzentren der benachbarten Komplexmoleküle etwa 700 pm beträgt. Die FCM- (field-cooled magnetization) und ZFCM- (zero-field-cooled magnetization) Messungen zeigten kein Vorliegen von kooperativen ferromagnetischen Wechselwirkungen. Daraus lässt sich vermuten, dass bei tiefen Temperaturen und kleinen Magnetfeldstärken die ferromagnetischen Wechselwirkungen auftreten, die durch geringfügige magnetische Verunreinigungen in der Probe verursacht werden.

Die Anpassungen der experimentellen Daten im Hochtemperaturbereich führten zu keinem Erfolg, was auf eine große Anisotropie der Mangan(III)-Ionen zurückzuführen ist.

Die Feldabhängigkeit der Magnetisierung wurde bei verschiedenen Temperaturen bis

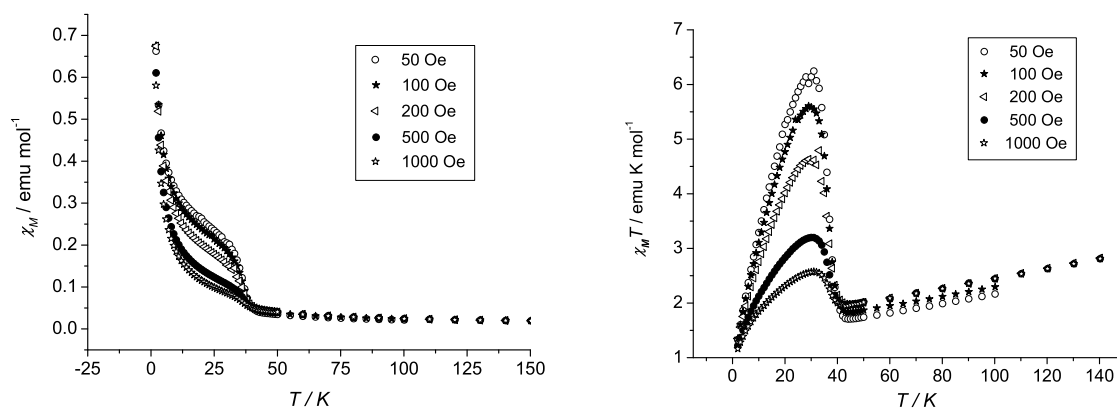


Abbildung 9.18: Temperaturabhängigkeit von χ_M (links) und $\chi_M T$ (rechts) für **19** bei verschiedenen Magnetfeldstärken.

zu einem angelegten Feld von 50 kOe gemessen (Abbildung 9.19). Die ermittelte Sättigungsmagnetisierung erreicht bei 50 kOe $1.61 N\beta$ ($T = 2$ K), was deutlich unter einem erwarteten Wert von $2 N\beta$ ($g = 2$) für ein System mit $S = 1$ Spin-Grundzustand liegt. Dies kann mit dem Effekt der Nullfeldaufspaltung erklärt werden. Bei 1.7 K wurde eine sehr kleine Hysterese mit einem Koerzitivfeld (H_C) von 260 Oe und einer Remanenz (M_R) von $160 \text{ emu Oe mol}^{-1}$ beobachtet.

Die X-Band EPR-Spektren wurden an polykristallinen Proben des Komplexes **19** bei verschiedenen Temperaturen im Bereich von 298 bis 3.6 K aufgenommen. Die Messungen ermittelten ein breites isotropes Signal mit $g = 2.004$ bei Raumtemperatur, das beim Abkühlen leichte Verschiebung in Richtung höheren Feldstärken aufweist, wobei der g -Wert bei 3.6 K 2.021 beträgt.

9.4.2 $[\text{Cu}_2\text{Na}(\text{L}^4)_2(\text{ClO}_4)_2]\text{ClO}_4$ (**20**)

Führt man die Synthese analog zu **19** mit $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ durch, kann man den Natrium-verbrückten zweikernigen Komplex $[\text{Cu}_2\text{Na}(\text{L}^4)_2(\text{ClO}_4)_2]\text{ClO}_4$ (**20**) in Form dunkelgrüner Kristalle mit der Raumgruppe *Pbca* isolieren. Die Struktur des zweikernigen

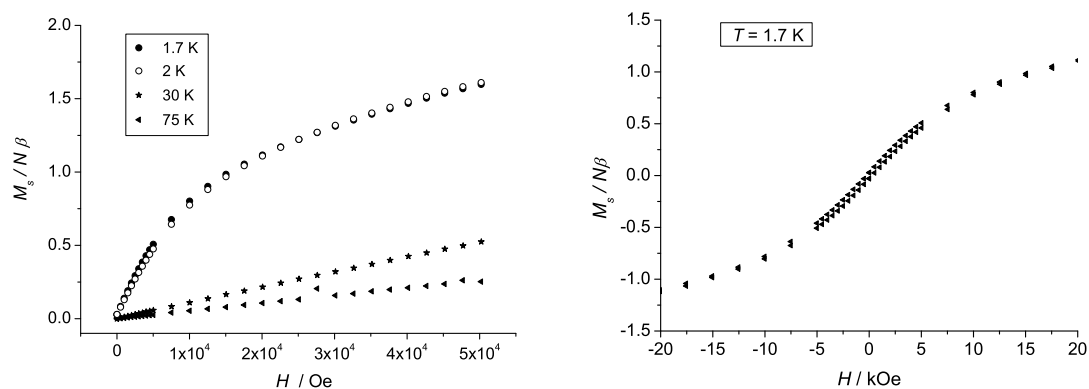


Abbildung 9.19: Feldabhängigkeit der Magnetisierung für **19** bei verschiedenen Temperaturen.

Komplexkations ist in **Abbildung 9.20** zu sehen. Die ausgewählten Bindungslängen und Bindungswinkel sind in **Tabelle 9.7** zusammengefasst. Die zwei symmetrieunabhängigen

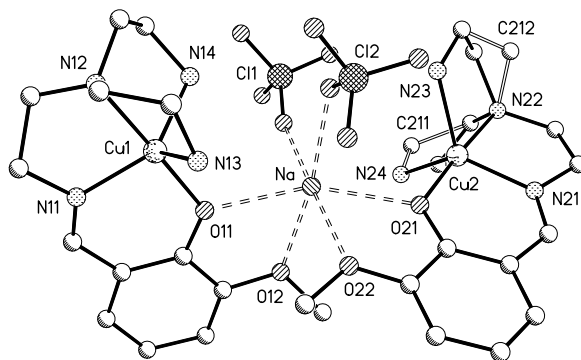


Abbildung 9.20: Kristallstruktur des Komplexkations $\{Cu_2Na(L^4)_2(ClO_4)_2\}^+$ von **20**. Die Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt.

Kupfer(II)-Zentren sind fünffach durch jeweils drei Stickstoffatome und je ein Phenolat-Sauerstoffatom der L⁴-Liganden koordiniert. Die τ -Werte von 0.79 für Cu1 und 0.84 für Cu2 weisen auf eine verzerrte trigonal-bipyramidale Koordinationsgeometrie hin. Die Kupfer-Donor-Abstände sind für die beiden einkernigen Einheiten vergleichbar, wobei die

Tabelle 9.7: Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel von **20**.

Bindungslängen (pm)			
Cu1–O11	193.5(3)	Cu2–O21	194.5(3)
Cu1–N11	196.5(5)	Cu2–N21	196.1(5)
Cu1–N12	205.7(4)	Cu2–N22	206.3(5)
Cu1–N13	214.5(5)	Cu2–N23	211.6(5)
Cu1–N14	206.5(5)	Cu2–N24	211.5(5)
Na–O11	243.5(4)	Na–O21	247.1(4)
Na–O12	234.8(4)	Na–O22	235.0(4)
Na–O _{Cl1}	254.0(6)	Na–O _{Cl2}	240.2(5)
Bindungswinkel (°)			
O11–Cu1–N11	93.95(17)	O21–Cu2–N21	93.05(18)
O11–Cu1–N12	177.40(19)	O21–Cu2–N22	176.63(19)
O11–Cu1–N13	99.30(17)	O21–Cu2–N23	99.94(17)
O11–Cu1–N14	95.33(18)	O21–Cu2–N24	96.43(18)
N11–Cu1–N12	84.3(2)	N21–Cu2–N22	84.0(2)
N11–Cu1–N13	115.09(19)	N21–Cu2–N23	121.3(2)
N11–Cu1–N14	129.9(2)	N21–Cu2–N24	126.2(3)
N12–Cu1–N13	83.20(19)	N22–Cu2–N23	83.03(19)
N12–Cu1–N14	84.37(19)	N22–Cu2–N24	84.0(2)
N13–Cu1–N14	111.7(2)	N23–Cu2–N24	108.9(2)
Cu1–O11–Na	115.42(16)	Cu2–O21–Na	115.99(16)
O11–Na–O21	157.36(15)		

Bindungslängen Cu1–O11 und Cu1–N11 bzw. Cu2–O21 und Cu2–N21 mit 193.5 pm und 196.5 pm bzw. 194.5 pm und 196 pm kleiner als die zwischen den Kupferzentren und den N12- und N22-Donoratomen mit 206 pm sind. Mit größeren Abständen koordinieren die Stickstoffatome der Aminogruppen. Die Bindungslängen Cu2–N23 und Cu2–N24 sind nahezu gleich und betragen 212 pm, während der Cu1–N13-Abstand mit 214.5 pm etwas länger ist und Cu1–N14 mit 206.5 pm deutlich kürzer und mit dem Cu1–N12-Abstand vergleichbar ist. Die Kohlenstoffatome der zwei Ethylengruppen C211 und C212 sind mit einem Besetzungsverhältnis von 1:1 fehlgeordnet und bilden mit einem Abstand zwischen den fehlgeordneten Kohlenstoffatomen von 82 pm und 101 pm jeweils zwei Brücken.

Die zwei einkernigen Einheiten werden durch ein Natriumkation, das zu den Phenolat-

Sauerstoffatomen und zu den Sauerstoffatomen der Methoxygruppen Bindungen bildet, verbunden. Die resultierende positive Ladung wird durch drei ClO_4^- -Gegenionen kompensiert. Der Kupfer-Kupfer-Abstand beträgt 731 pm und schließt damit die direkten Wechselwirkungen zwischen den beiden Kupferzentralatomen aus. Das wurde mit den Suszeptibilitätsmessungen des Komplexes **20** bestätigt (Abbildung 9.21). Der ermittelte

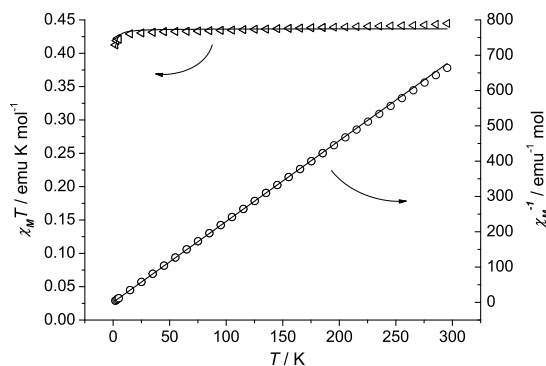


Abbildung 9.21: Temperaturabhängigkeit von χ_M^{-1} (○) und $\chi_M T$ (◄) für **20**. Die durchgezogenen Linien entsprechen dem Verlauf der nach dem *Curie-Weiss*-Gesetz berechneten Werte.

$\chi_M T$ -Wert von $0.433 \text{ emu mol}^{-1} \text{K}$ liegt leicht über dem theoretischen *spin-only*-Wert von $0.375 \text{ emu mol}^{-1} \text{K}$ für ein unabhängiges Cu(II)-Zentrum mit $S = 1/2$ und $g = 2$. Das paramagnetische Verhalten der Probe kann mit dem *Curie-Weiss*-Gesetz beschrieben werden. Die Anpassung der experimentellen Daten für die einkernige Einheit mit $S = 1/2$ ergab folgende Parameter: $g = 2.158 \pm 0.001$; $\theta = -0.13 \pm 0.01 \text{ K}$.

Kapitel 10

Zusammenfassung

Die Schwerpunktaufgabe der vorliegenden Arbeit bestand darin, die Koordinationschemie der dreifach dreizähligen Chelatliganden auf der Basis von Triaminoguanidin-Derivaten zu untersuchen und die magnetischen Wechselwirkungen zwischen den Metallzentren zu charakterisieren. Zu Beginn wurde eine Reihe von dreikernigen Cu(II)-, Ni(II)-, Co(III)- und Fe(III)-Komplexen synthetisiert und durch Röntgenstrukturanalyse charakterisiert. Um eine weitere Koordination, die zu polymeren oder oligomeren Strukturen führen könnte, zu vermeiden, wurden bei den Komplexbildungsreaktionen Koliganden wie z. B. 2,2'-Bipyridin, Imidazol und Anthranilsäure verwendet. In einzelnen Fällen entstanden die Koliganden in der Reaktionsmischung. Es wurden auch die Umwandlungen des Triaminoguanidin-Derivates beobachtet, wobei zwei verschiedene oxidative Zyklisierungen des Tris-(2-hydroxybenzyliden)triaminoguanidin-Liganden stattfanden. Die experimentellen magnetischen Daten ließen sich mit guten Übereinstimmungen durch ein isotropes *Heisenberg*-Modell charakterisieren.

Die dreikernigen Kupfer(II)-Komplexe **1**, **2** und **3** weisen eine ähnliche Struktur der {Cu₃}-Einheiten auf. Die Anpassungen der magnetischen Daten ergaben sehr starke antiferromagnetische Wechselwirkungen zwischen den Kupferzentralatomen mit den Kopplungskonstanten J von -316 cm^{-1} für **1**, -335 cm^{-1} für **2** und -309 cm^{-1} für **3**. Im Gegen-

satz zu den bekannten zweikernigen N–N-verbrückten Kupfer(II)-Komplexen wurde für die drei Komplexe kein Zusammenhang der Kopplungskonstante mit dem Cu–N–N–Cu-Torsionswinkel beobachtet.

Die drei dreikernigen Nickel(III)-Komplexe **4**, **5** und **6** weisen ähnliche intramolekulare antiferromagnetische Wechselwirkungen auf, wobei sie unterschiedliche Molekülstrukturen haben und für die Anpassungen der magnetischen Daten drei verschiedene Kopplungsmodelle angewendet wurden. Für den zyklischen symmetrischen Komplex **4** wurde eine Kopplungskonstante $J = -23.9 \text{ cm}^{-1}$ bestimmt. Im Unterschied zu **4** koordiniert im Komplex **5** ein Azid-Anion an ein Nickelzentrum, wobei die drei Nickelatome symmetrieunabhängig sind. Die Anpassung der experimentellen Daten mit einem unsymmetrischen Kopplungsmuster mit zwei Kopplungskonstanten ergab $J = -35.3 \text{ cm}^{-1}$ und $J' = -27.8 \text{ cm}^{-1}$. Die dreikernige Kette **6** wird durch zwei in der Reaktionsmischung in einer Zyklisierungsreaktion entstandene Liganden gebildet, wobei drei Nickelatome durch N–N-Brückenbindungen miteinander verknüpft sind und eine magnetische Kopplung mit $J = -29.9 \text{ cm}^{-1}$ aufweisen. Im Unterschied zu den Kupferkomplexen spiegeln sich die Ni–N–N–Ni-Torsionswinkel in den J -Werten wider.

Das Molekül des dreikernigen Cobalt(II)-Komplexes **7** schließt drei symmetrieunabhängige Cobaltzentren ein. Die magnetischen Untersuchungen sprechen für starke antiferromagnetische Wechselwirkungen zwischen den drei Co(II)-Zentren.

Bei der Umsetzung mit FeCl_3 in Gegenwart von $[\text{NaCr}(\text{bpy})(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ geht der Ligand eine für solche Systeme bisher nicht beschriebene Zyklisierungsreaktion mit der Spaltung einer C=N-Bindung ein, wobei das Produkt der Umwandlung als axialer Koligand fungiert. Das entstandene Komplexmolekül **8** weist eine C_3 -Symmetrie auf. Die magnetischen Untersuchungen sprechen für schwache antiferromagnetische Kopplungen zwischen den drei Eisen(III)-Zentren mit $J = -9.8 \text{ cm}^{-1}$. Die dreikernigen Eisen(III)-Komplexe **9** und **10** ergaben im Vergleich zu **8** stärkere antiferromagnetische Kopplungen mit J -Konstanten von -35 cm^{-1} bzw. -27 cm^{-1} . Die Struktur der beiden Komplexe konnte leider

nicht aufgeklärt werden und genaue Aussagen zur Begründung der Unterschiede in den Kopplungskonstanten sind daher nicht möglich.

Der Vergleich der magnetischen Daten und ausgewählter Strukturparameter für dreikernige Komplexe mit Triaminoguanidin-Liganden sind in Tabelle **10.1** zusammengefasst.

Tabelle 10.1: Vergleich der magnetischen Daten und ausgewählter Strukturparameter für dreikernige Komplexe mit Triaminoguanidin-Liganden. Für den Komplex **3** X = OH, für alle anderen Komplexe X = H.

$\{M_3L^X\}^{n+}$	J / cm^{-1}	M · · · M / pm	\sphericalangle M–N–N–M	\sphericalangle äquator. Ebenen	
M = Cu ^{II}	1	-316±4	481	152°	24°
	2	-355±5	479–483	150–153°	20–24°
	3	-309±3	478	152°	30°
M = Ni ^{II}	4	-24±1	500	165°	22°
	5	-35.3±0.5 (<i>J</i>) -27.8±0.2 (<i>J'</i>)	498–502	168–176°	13–23°
	6	-29.9±0.2	501	163°, 169°	–
M = Fe ^{III}	8	-9.8±0.2	510	180°	16°
	9	-35±4	–	–	–
	10	-27±3	–	–	–

Die dreikernigen Metallkomplexe des Triaminoguanidin-Liganden stellen einen Kern oder die erste Generation der dendritischen Strukturen dar. Während der Arbeit wurden auch Versuche gemacht, die dreikernigen Komplexeinheiten mit anderen paramagnetischen Struktureinheiten zu verknüpfen, um vielkernige oder polymere Verbindungen herzustellen. So entstand durch die zweifache Verknüpfung über Phenolat-Sauerstoffatome der zwei dreikernigen Eisen(III)-Komplexe der sechskernige Komplex **11**. Die Mößbauer-Untersuchungen sprechen dafür, dass die sechs Eisenzentren nahezu äquivalent sind und dass es sich um einen Eisen(III)-High-Spin-Komplex handelt. Auf Grund des komplizierten Kopplungsmusters im Komplex **11**, konnten die magnetischen Daten nicht angepasst werden, jedoch wurden schwache antiferromagnetische Wechselwirkungen nachgewiesen.

Es ist uns auch gelungen, zwei Kupfer(II)-Koordinationspolymere **12** und **13** mit-

tels Röntgenstrukturanalyse zu charakterisieren. Das dreidimensionale Netzwerk **12** weist die (10,3)-a-Topologie auf und verfügt über einander durchdringende kanalartige chirale Hohlräume, die durch Wasser- und DMF-Moleküle ausgefüllt sind. Die nicht koordinierenden Hydroxygruppen des Liganden bedingen den hydrophilen Charakter der Kanäle und limitieren die Größe der Poren, was eine Durchdringung mit einem anderen Netz verhindert. Die Ligandmoleküle in **13** haben keine zusätzlichen Substituenten im Phenylring und das Koordinationspolymer ist aus zwei unabhängigen einander durchdringenden (10,3)-a-Netzen entgegengesetzter Händigkeit aufgebaut. Die magnetischen Untersuchungen an den beiden Koordinationspolymeren sprechen für starke antiferromagnetische Wechselwirkungen innerhalb des Netzwerkes.

Auf der Suche nach neuartigen Metallkomplexen mit interessanten magnetischen Eigenschaften wurden im Rahmen dieser Arbeit auch die komplexbildenden Eigenschaften von anderen Liganden untersucht. Es wurden Synthese und magnetische Eigenschaften eines sechskernigen Kupfer(II)-Koronanden **15** mit einem Diethanolamin-Liganden vorgestellt. Im Unterschied zu den bisher bekannten analogen Strukturen fungieren in **15** zwei H_3O^+ -Ionen als Template. In dem zentrosymmetrischen Komplex sind die sechs Kupfer(II)-Zentren fünffach in einer quadratisch-pyramidalen Umgebung koordiniert und durch jeweils zwei Sauerstoffatome miteinander verknüpft. Die Anpassung der magnetischen Daten mit dem Programm MAGMUN 4.1 ergab antiferromagnetische Wechselwirkungen zwischen den Metallzentren mit $J = -15.5 \text{ cm}^{-1}$.

In Gegenwart von Triaminoguanidin-Liganden wurden die dreikernigen linearen Nickel(II)-Komplexe **16** und **17** mit dem Bis(salicylaldehyd)2,2-dimethyl-propenyldiimin-Liganden erhalten, wobei ohne Triaminoguanidin-Derivate unter ansonsten gleichen Bedingungen die bekannten einkernigen Verbindungen entstehen. Die Komplexe **16** und **17** weisen eine schwache antiferromagnetische Kopplung zwischen den Nickelzentren mit $J = -6.4 \text{ cm}^{-1}$ bzw. $J = -8.8 \text{ cm}^{-1}$ auf.

Ein interessantes magnetisches Verhalten zeigte der zweikernige Oxo-

verbrückte Mangan(III)-Komplex mit dem N-(3-Methoxy-salicyliden)-2-(bis(2-aminoethyl)amino)ethylamin-Liganden. Im Hochtemperaturbereich sinkt das $\chi_M T$ -Produkt mit abnehmender Temperatur ab, was auf intramolekulare antiferromagnetische Wechselwirkungen zwischen den zwei Mangan(III)-Zentren hinweist. Ab etwa 75 K steigt die $\chi_M T$ -Kurve sprunghaft mit einem Maximum bei zirka 30 K an. Das magnetische Verhalten bei niedrigen Temperaturen ist von der Feldstärke abhängig und vermutlich ein Zeichen für ferromagnetische Wechselwirkungen, die durch geringfügige Verunreinigungen in der Probe verursacht werden.

Zusammenfassend kann man sagen, dass es im Rahmen dieser Arbeit gelungen ist, eine Reihe homotrimetallischer Komplexe mit Übergangsmetallen auf der Basis von Triaminoguanidin-Liganden als potentielle Bausteine für dendritische Strukturen erfolgreich herzustellen und deren magnetische Eigenschaften zu charakterisieren. Außerdem wurde nachgewiesen, dass die Triaminoguanidin-Liganden eine vielversprechende Perspektive zum Aufbau von dreidimensionalen Netzwerken mit interessanten magnetischen Eigenschaften darstellen.

Teil II

Experimenteller Teil

Kapitel 11

Methoden und Chemikalien

11.1 Messmethoden

NMR-Spektroskopie

Die NMR-Spektren wurden an einem Spektrometer des Typs AVANCE 200 bzw. AVANCE 400 der Firma Bruker aufgenommen. Zur Standardisierung der chemischen Verschiebung (δ in ppm) wurden die Restwasserstoff-Signale der deuterierten Lösungsmittel als interner Standard verwendet.

Elementaranalysen

Die Elementaranalysen wurden am Institut für Organische und Makromolekulare Chemie der FSU Jena an einem Analysator LECO CHNS/932 bzw. an einem Elementaranalysator VARIO EL III durchgeführt. Die Elemente C, H, N wurden nach der Verbrennungsmethode bestimmt.

IR-Spektroskopie

Die IR-Spektren wurden mit einem Infrarot-Fourier-Spektrometer IFS 55 EQUINOX der Firma Bruker im Wellenzahlbereich von $4000 - 370 \text{ cm}^{-1}$ aufgenommen. Die Proben wurden in Form von KBr-Presslingen vermessen.

Massenspektrometrie

Die Massenspektren wurden auf einem Massenspektrometer MAT SSQ 710 der Firma Bruker gemessen.

UV/VIS-Spektroskopie

Die UV/VIS-Untersuchungen wurden an einem Cary 5000 UV/VIS-NIR-Spectrophotometer oder an einem Cary 5E UV/VIS-NIR-Spectrophotometer der Firma VARIAN durchgeführt.

Röntgenstrukturanalyse

Die Messungen wurden auf einem Nonius KappaCCDDiffraktometer mit MoK $_{\alpha}$ Strahlung ($\lambda = 71.073$ pm, Graphit-Monochromator) durchgeführt. Die Messung des Komplexes **12** erfolgte an einem Elektronen-Synchrotron in ESRF (The European Synchrotron Radiation Facility), Grenoble, Frankreich. Die Verfeinerungen wurden mit SHELXL-97 (G. M. Sheldrick, Universität Göttingen 1997), die Strukturösungen mit SHELXS-97 und PLATON [144] berechnet. Die Strukturgrafiken wurden mit XP erstellt.

Pulverdiffraktometrie

Die Pulverspektren der Verbindungen **7**, **8**, **11** wurden an einem Diffraktometer ID300+HZG4 der Firma Seifert aufgenommen. Gemessen wurde mit einer Fe-Röhre, Wellenlänge 193.73 pm. Für die Kupferkomplexe **12** und **13** wurde das D5000+K760 der Firma Siemens eingesetzt, mit einer Cu-Röhre, Wellenlänge 154.06 pm.

Thermogravimetrische Untersuchungen

Die thermogravimetrischen Messungen erfolgten an einem STA409PC Luxx der Firma Netzsch unter N $_2$ -Atmosphäre.

Suszeptibilitätsmessungen.

Die Suszeptibilitätsmessungen wurden an einem MPMSR-5S-SQUID-Magnetometer der Firma Quantum Design, ausgestattet mit einem 5-Tesla-Magnet, im Temperaturbereich von 2 K bis 300 K durchgeführt. Die gemörserten Proben wurden in Gelatinekapseln präpariert und in einem nichtmagnetischen Probenhalter fixiert. Die erhaltenen Werte wurden um die Kapselsuszeptibilitäten korrigiert. Die diamagnetischen Korrekturen der Verbindungen wurden mit Pascal-Konstanten berechnet. Die Anpassung der Messkurven wurde mit dem Programm ORIGIN der Firma Microcal durchgeführt. Die nichtlineare Regression basiert auf dem Levenberg-Marquart-Algorithmus. Die Anpassung der magnetischen Daten des Komplexes **15** wurde mit dem Programm MAGMUN 4.1 [129] durchgeführt.

ESR-Spektroskopie

Temperaturabhängige X-Band ESR-Spektren wurden mit einem BRUKER ESP 300 E Spektrometer, ausgestattet mit einem Helium-Cryostaten, aufgenommen.

11.2 Chemikalien

Für die Reaktionen und Synthesen wurden käufliche Chemikalien und Lösungsmittel der Firmen Merck, Acros, Sigma-Aldrich bezogen und ohne weitere Aufreinigung eingesetzt.

Folgende Ausgangsverbindungen wurden nach Literaturvorschrift dargestellt:

Triaminoguanidiniumchlorid [145]

Tris-(2-hydroxybenzyliden)triaminoguanidiniumchlorid ($[\mathbf{H}_6\mathbf{L}]\mathbf{Cl}$) [33]

Bis(salicylaldehyd)2,2-dimethyl-propenyldiimin ($\mathbf{H}_2\mathbf{L}^3$) [133]

Kapitel 12

Synthesen

12.1 Synthese der Liganden

12.1.1 Tris-(2-hydroxybenzyliden)triaminoguanidiniumchlorid ([H₆L]Cl)

Die Verbindung wird nach literaturbekannter Vorschrift von *Robson und Müller et al.* [33] ausgehend von Triaminoguanidin und Salicylaldehyd dargestellt.

Elementaranalyse für C₂₂H₂₁ClN₆O₃ (452.89 g mol⁻¹)

berechnet: C: 58.34 %, H: 4.67 %, N: 18.56 %.

gemessen: C: 58.48 %, H: 4.72 %, N: 18.66 %.

In einem Reagenzglas werden 5 mL von wässriger Mn(ClO₄)₂ · 6H₂O (0.545 g, 1.5 mmol) Lösung, 1 mL DMF und 5 mL von [H₆L]Cl (0.226 g; 0.5 mmol) Lösung in DMF vorsichtig übereinandergeschichtet. Innerhalb einer Woche bilden sich an der Schichtgrenze nadelförmige gelbe Kristalle von H₅L·H₂O.

Elementaranalyse für C₂₂H₂₂N₆O₄ (434.45 g mol⁻¹)

berechnet: C: 60.82 %, H: 5.10 %, N: 19.34 %.

gemessen: C: 60.20 %, H: 5.08 %, N: 18.76 %.

12.1.2 Tris-(2,5-dihydroxybenzyliden)triaminoguanidiniumchlorid ([H₆L^{OH}]Cl)

Der Ligand wird in Anlehnung an die oben erwähnte Vorschrift von *Robson und Müller et al.* synthetisiert. 4.64 g (33 mmol) von Triaminoguanidiniumchlorid werden in einer heißen Mischung aus Ethanol (50 mL) und Wasser (50 mL) gelöst. Die Lösung wird mit verdünnter HCl auf einen pH-Wert von 3 gebracht. 13.81 g (100 mmol) von 2,5-Dihydroxybenzaldehyd in Ethanol (100 mL) werden langsam unter Rühren dazu getropft. Die dabei entstandene braune Lösung wird für zwei Stunden unter Rückfluß erhitzt und weiter bei Raumtemperatur für ca. 12 Stunden gerührt. Man erhält einen gelbbraunen Niederschlag. Der Feststoff wird abfiltriert und das dunkelbraune Filtrat wird im Rotationsverdampfer auf 2/3 eingeeengt, wobei ein gelbbrauner Feststoff entsteht. Die beiden Fraktionen werden zusammen aus Ethanol umkristallisiert.

Ausbeute: 79 %.

¹H-NMR (200 MHz, CD₃OD, 298K): δ = 8.80 (s, 3 H, N=CH),
7.39 (d, 3 H, *J* = 2.72 Hz, C6-H),
6.73-6.85 (m, 6 H, ar. CH) ppm.

¹³C NMR (50 MHz, CD₃OD, 298 K): δ = 114.0, 118.0, 120.9, 121.4,
150.2, 150.5, 151.4, 152.2 ppm.

Elementaranalyse für [H₆L^{OH}]Cl·3H₂O; C₂₂H₂₇ClN₆O₉ (554.9 g mol⁻¹)

berechnet: C: 47.62 %, H: 4.90 %, N: 15.14 %.

gemessen: C: 48.01 %, H: 4.79 %, N: 15.38 %.

12.2 Synthese der Metallkomplexe

12.2.1 [Cu₃L(bpy)₃]ClO₄·3DMF (1)

Zu einer Lösung von 453 mg (1 mmol) [H₆L]Cl in 15 mL DMF werden 1.086 g (3 mmol) Cu(ClO₄)₂·6H₂O in 15 mL DMF gegeben. Zu der resultierenden dunkelgrünen Lösung wird 1 mL (7 mmol) Triethylamin unter Rühren zugetropft, wobei ein brauner Feststoff

entsteht. Die dunkle grünbraune Reaktionsmischung wird 10 Minuten bei Raumtemperatur gerührt und danach filtriert. Der Feststoff wird verworfen. Das Filtrat wird in einem Reagenzglas zuerst mit 2 mL DMF und anschließend mit 469 mg (3 mmol) 2,2'-Bipyridin (bpy) in 5 mL Methanol übereinandergeschichtet. Nach vier Wochen ergibt das langsame Eindiffundieren der Lösungen röntgenfähige dunkelbraune Kristalle von (1), die abfiltriert und mit Methanol gewaschen werden. Der Komplex wird an der Luft getrocknet.

Ausbeute:	95 mg (7 %).
Elementaranalyse	für $C_{61}H_{60}ClCu_3N_{15}O_{10}$ (1389.31 g mol ⁻¹)
berechnet:	C: 52.73 %, H: 4.35 %, N: 15.12 %.
gemessen:	C: 53.15 %, H: 4.27 %, N: 15.28 %.
MS (Micro-ESI ⁺):	MeOH, m/z = 914 (100 % [Cu ₃ L(bpy) ₂] ⁺); 790 (89 %, [Cu ₃ L(bpy)+MeOH] ⁺);
Isotopenmuster:	(ber.[%]/gef.[%]): 914(100/100), 912(75/70), 915(48/48) 790(100/100), 788(74/67), 792(45/44)
IR (KBr, cm ⁻¹):	3074 (w, ν_{CH} ar.); 1670-1473 (s, $\nu_{C=C}$ und $\nu_{C=N}$ ar.); 1356 (s, $\nu_{=C-H}$); 1197 (m, ν_{C-O} ar.); 1094 (s, br, ν_{Cl-O} ClO ₄ ⁻) 762 (s, γ_{CH} ar.); 624 (m, δ_{Cl-O} ClO ₄ ⁻)
UV-Vis (MeOH):	λ_{max} , nm [ϵ , cm ⁻¹ mol ⁻¹ L]: 281 [7.75·10 ⁴]; 395 [3.73·10 ⁴]; 412 [3.794·10 ⁴]
TGA:	298-493 K, 17 % Masseverlust. Das entspricht 3 mol DMF pro 1 mol Komplex (ber.: 16%). Zersetzung bei 516 K
EPR:	g = 2.069 (RT); g = 2.078 (77 K)

12.2.2 [Cu₃L(bpy)₃]Cl·3H₂O·EtOH (2)

511 mg (3 mmol) von CuCl₂·2H₂O und 469 mg (3 mmol) von 2,2'-Bipyridin werden in einer Mischung von Wasser (20 mL) und Ethanol (25 mL) gelöst. 453 mg (1 mmol) von [H₆L]Cl in 25 mL Ethanol und 0.8 mL (6 mmol) von Triethylamin werden unter

Rühren dazugegeben, wobei ein grünbrauner Niederschlag entsteht. Die Mischung wird noch 15 Minuten bei Raumtemperatur gerührt und dann filtriert. Der Feststoff wird verworfen. Aus der dunkelgrünen klaren Lösung wachsen in einigen Tagen dunkle braungrüne Kristalle, die zur Röntgenstrukturanalyse geeignet sind.

Ausbeute:	200 mg (17 %).
Elementaranalyse	für $C_{54}H_{51}ClCu_3N_{12}O_7$ (1206.15 g mol ⁻¹)
berechnet:	C: 53.77 %, H: 4.26 %, N: 13.94 %.
gemessen:	C: 53.60 %, H: 4.29 %, N: 13.91 %.
MS (Micro-ESI ⁺):	MeOH, m/z = 914 (76 % [Cu ₃ L(bpy) ₂] ⁺); 790 (100 %, [Cu ₃ L(bpy)+MeOH] ⁺); 758 ([Cu ₃ L] ⁺)
Isotopenmuster:	(ber.[%]/gef.[%]): 790(100/100), 788(74/70), 792(45/51);
IR (KBr, cm ⁻¹):	3435 (br, ν_{OH}); 3056 (w, ν_{CH} ar.); 1594, 1539, 1474 (s, $\nu_{C=C}$ und $\nu_{C=N}$ ar.); 1356 (s, ν_{C-H}); 1197 (m, ν_{C-O} ar.); 760 (s, γ_{CH} ar.)
UV-Vis (MeOH):	λ_{max} , nm [ϵ , cm ⁻¹ mol ⁻¹ L]: 284 [7.106·10 ⁴]; 395 [4.895·10 ⁴]; 413 [5.106·10 ⁴]
TGA:	Die gemessene Probe wurde im Vakuum getrocknet. Die Elementaranalyse ergibt 1.5 mol Kristallwasser pro 1 mol Komplex. Ein Masseverlust bis 399 K wurde nicht beobachtet. Zersetzung bei 523 K
EPR:	g = 2.069 (RT); g = 2.083 (77 K)

12.2.3 [Cu₃L^{OH}(bpy)₃]BF₄·3DMF (3)

Zu einer Lösung von 555 mg (1 mmol) [H₆L^{OH}]Cl in 15 mL DMF werden 1.036 g (3 mmol) Cu(BF₄)₂·6H₂O in 15 mL DMF und anschließend 5 mL von 1M Lösung Bu₄NOH in Methanol unter Rühren gegeben. Die resultierende dunkelbraune Mischung wird 10 Minuten bei Raumtemperatur gerührt und dann filtriert. Der Feststoff wird verworfen. Die entstandene dunkelbraune Lösung wird in einem Reagenzglas mit 2 mL DMF und mit 469 mg

(3 mmol) 2,2'-Bipyridin in 5 mL Methanol übereinandergeschichtet. In zwei Wochen bilden sich dunkelbraune Kristalle von (**3**), die isoliert und mit Methanol gewaschen werden.

Die Trocknung des Produktes erfolgt im Vakuum.

Ausbeute:	120 mg (8 %).
Elementaranalyse	für $C_{61}H_{60}Cu_3BF_4N_{15}O_9$ ($1424.67 \text{ g mol}^{-1}$)
berechnet:	C: 51.43 %, H: 4.24 %, N: 14.75 %.
gemessen:	C: 51.62 %, H: 4.53 %, N: 14.56 %.
$^1\text{H-NMR}$	(200 MHz, $CDCl_3$, 300K): $\delta = 7.9$ (s, br, 1 H, CH, DMF), 2.88 (s, 3H, CH_3 , DMF), 2.76 (s, 3H, CH_3 , DMF) ppm.
$^{19}\text{F NMR}$	(188 MHz, $CDCl_3$, 300 K): $\delta = -152.3$ (s, br, BF_4^-) ppm.
MS(FAB⁺, nba):	m/z = 1118 (7 % $[M]^+$); 962 (10 %, $[M\text{-bpy}]^+$); 805 (14 % $[M\text{-2bpy}]^+$); 649 (20 %, $[M\text{-3bpy}]^+$)
IR (KBr, cm^{-1}):	3435 (br, ν_{OH}); 3072 (w, ν_{CH} ar.); 1653-1441 (s, $\nu_{C=C}$ und $\nu_{C=N}$ ar.); 1357 (s, ν_{C-H}); 1157 (ν_{C-O} ar.); 1060 (m, ν_{B-F} BF_4^-); 764 (s, γ_{CH} ar.); 523 (w, δ_{B-F} BF_4^-)
UV-Vis (MeOH):	λ_{max} , nm [ϵ , $cm^{-1}mol^{-1}$ L]: 280 [$6.203 \cdot 10^4$]; 330 [$1.063 \cdot 10^4$]; 426 [$1.359 \cdot 10^4$]
TGA:	298-493 K, 15 % Masseverlust. Das entspricht 3 mol DMF pro 1 mol Komplex (ber.: 15%). Zersetzung ab 477 K
EPR:	$g = 2.084$ (RT); $g = 2.088$ (77 K)

12.2.4 $[Ni_3L(bpy)_3(H_2O)_3]NO_3$ (**4**)

872 mg (3 mmol) von $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ und 469 mg (3 mmol) von 2,2'-Bipyridin werden in Aceconitril (40 mL) gelöst. 453 mg (1 mmol) von $[H_6L]Cl$ in 20 mL Ethanol und 1 mL (7 mmol) von Triethylamin werden unter Rühren dazugegeben, wobei ein brauner Niederschlag entsteht. Die Mischung wird noch 15 Minuten bei Raumtemperatur gerührt und

danach filtriert. Der Feststoff wird mit Ethanol gewaschen, wobei sich der Niederschlag auflöst. Die Lösung wird offen bei Raumtemperatur zur Kristallisation stehen gelassen, nach einigen Tagen bilden sich dunkelrote Kristalle von (4). Sie werden abfiltriert, mit Acetonitril gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute:	350 mg (30 %).
Elementaranalyse	für $C_{52}H_{45}N_{13}Ni_3O_9$ ($1172.08 \text{ g mol}^{-1}$)
berechnet:	C: 53.29 %, H: 3.87 %, N: 15.54 %.
gemessen:	C: 53.00 %, H: 3.93 %, N: 15.17 %.
MS (Micro-ESI ⁺):	MeOH, $m/z = 1055$ (28 % $[Ni_3L(bpy)_3]^+$); 930 (100 %, $[Ni_3L(bpy)_2+MeOH]^+$);
IR (KBr, cm^{-1}):	3384 (br, ν_{OH}); 3073 (w, ν_{CH} ar.); 1646-1457 (s, $\nu_{C=C}$ und $\nu_{C=N}$ ar.); 1366 (s, ν_{C-H}); 1195 (m, ν_{C-O} ar.); 1021 (w, ν_{N-O} NO_3^-); 765 (s, γ_{CH} ar.); 735 (sh, δ_{N-O} NO_3^-)
UV-Vis (MeOH):	λ_{max} , nm [ϵ , $cm^{-1}mol^{-1} L$]: 296 [$2.96 \cdot 10^4$]; 305 [$2.95 \cdot 10^4$] 327 [$5.86 \cdot 10^3$]; 414 [$2.579 \cdot 10^4$]; 435 [$2.471 \cdot 10^4$]
TGA:	298-419 K, 5 % Masseverlust. Das entspricht 3 mol H_2O pro 1 mol Komplex (ber.: 5%). Zersetzung bei 547 K

12.2.5 $[Ni_3L(bpy)_3(H_2O)_{2.5}(N_3)_{0.5}](NO_3)_{0.5} \cdot 0.5H_2O$ (5)

1.74 g (6 mmol) von $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ und 0.94 g (6 mmol) von 2,2'-Bipyridin werden in Aceconitril (50 mL) gelöst. 0.91 g (2 mmol) von $[H_6L]Cl$ in 60 mL Ethanol und 2 mL (14 mmol) von Triethylamin werden unter Rühren dazu gegeben. Zu der entstandenen rotbraunen Lösung werden 0.2 g (3 mmol) NaN_3 (in 20 mL Wasser und 10 mL Ethanol gelöst) gegeben, wobei Natriumazid ausfällt. Die Reaktionsmischung wird für 30 Minuten unter Rückfluss erhitzt, dabei wird ein vollständiges Auflösen der Feststoffe erreicht. Nach einigen Tagen offenen stehen bilden sich dunkelrote Kristalle des Komplexes, die

zur Röntgenstrukturanalyse geeignet sind. Der nach einem Monat enthaltene dunkelrote polykristalline Niederschlag wird abfiltriert, mit etwas Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute:	1.02 g (44 %).
Elementaranalyse	für $C_{52}H_{45}N_{14}Ni_3O_{7.5}$ ($1162.09 \text{ g mol}^{-1}$)
berechnet:	C: 53.74 %, H: 3.90 %, N: 16.87 %.
gemessen:	C: 53.79 %, H: 3.90 %, N: 17.06 %.
MS (Micro-ESI ⁺):	Acetonitril, $m/z = 1055$ (81 % $[Ni_3L(bpy)_3]^+$); 940 (100 %, $[Ni_3L(bpy)_2+CH_3CN]^+$);
Isotopenmuster:	(ber.[%]/gef.[%]): 1055(100/100), 1053(85/80), 1056(64/60)
IR (KBr, cm^{-1}):	3391 (br, ν_{OH}); 3054 (w, s ν_{CH} ar.); 2034 (vs, $\nu_{N=N}$ N_3^-); 1596-1451 (s, $\nu_{C=C}$ und $\nu_{C=N}$ ar.); 1359 (s, ν_{C-H}); 1195 (m, ν_{C-O} ar.); 1021 (m, ν_{N-O} NO_3^-); 763 (s, γ_{CH} ar.); 735 (sh, δ_{N-O} NO_3^-)
UV-Vis (MeOH):	λ_{max} , nm [ϵ , $cm^{-1}mol^{-1} L$]: 296 [$3.796 \cdot 10^4$]; 305 [$3.982 \cdot 10^4$]; 327 [$8.832 \cdot 10^3$]; 415 [$4.385 \cdot 10^4$]; 438 [$4.788 \cdot 10^4$]
TGA:	298-351 K, 5 % Masseverlust. Das entspricht 3 mol H_2O pro 1 mol Komplex (ber.: 5%). Zersetzung bei 542 K
EPR:	$g = 2.032$ (RT); $g = 2.033$ (77 K)

12.2.6 $[Ni_3(L')_2(pmdeta)_2] \cdot 1.5H_2O \cdot 2MeOH$ (6)

Zu einer Lösung von 872 mg (3 mmol) $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ und 453 mg (1 mmol) $[H_6L]Cl$ in 40 mL Acetonitril wird tropfenweise unter Rühren eine Lösung von 0.65 mL (3 mmol) N,N,N',N'',N'''-Pentamethyldiethylentriamin (pmdeta) in 20 mL Methanol gegeben, wobei ein grünbrauner Feststoff entsteht. Die Mischung wird noch 15 Minuten bei Raumtemperatur gerührt und im Anschluss filtriert. Der Feststoff wird verworfen. Die dunkle grünbraune Lösung wird offen bei Raumtemperatur zur Kristallisation stehen gelassen.

Die nach sechs Monaten entstandenen roten Kristalle werden abgesaugt, mit Methanol gewaschen und an der Luft getrocknet.

Ausbeute:	480 mg (66 %).
Elementaranalyse	für (6 + 0.5 H ₂ O); C ₆₄ H ₈₈ N ₁₈ Ni ₃ O ₁₀ (1445.58 g mol ⁻¹)
berechnet:	C: 53.17 %, H: 6.14 %, N: 17.44 %.
gemessen:	C: 53.17 %, H: 6.11 %, N: 17.38 %.
MS (Micro-ESI ⁺):	MeOH, m/z = 1345 (12 % [M+H ⁺] ⁺); 644 (100 %, [NiL'(bmdeta)+H ⁺] ⁺);
Isotopenmuster:	(ber.[%]/gef.[%]): 1345(100/100), 11343(83/69), 1346(75/72)
IR (KBr, cm ⁻¹):	3429 (br, ν_{OH} und ν_{NH}); 3200-3400 (br, ν_{NH}); 3004 (w, ν_{CH} ar.); 2870 (m, ν_{CH} N-CH ₃); 1602-1460 (s, $\nu_{C=C}$ und $\nu_{C=N}$ ar.); 1362 (m, ν_{C-H}); 1249 (m, ν_{C-O} ar.); 1191 (s, ν_{C-N} tert. Amin); 1057 (m, ν_{C-N} prim. Amin); 755 (s, γ_{CH} ar.)
UV-Vis (MeOH):	λ_{max} , nm [ϵ , cm ⁻¹ mol ⁻¹ L]: 285 [2.58·10 ⁴]; 328 [1.952·10 ⁴] 337 [1.971·10 ⁴]; 398 [2.89·10 ⁴]; 428 [2.70·10 ⁴]
TGA:	298-431 K, 8 % Masseverlust. Das entspricht 2 mol H ₂ O und 2 mol EtOH pro 1 mol Komplex (ber.: 7%). Zersetzung bei 547 K
EPR:	g = 2.036 (RT); g = 2.036 (77 K)

12.2.7 [Co₃L(bpy)₃(CH₃OH)₃]Cl·5MeOH (7)

Zu einer Lösung von 710 mg (3 mmol) CoCl₂·6H₂O und 469 mg (3 mmol) 2,2'-Bipyridin in 20 mL Methanol werden 453 mg (1 mmol) [H₆L]Cl in 15 mL Methanol gegeben. Die dunkle rot-violette Lösung wird in zwei gleiche Teile geteilt und in Reagenzgläsern mit 2 mL Methanol und mit 0.5 mL (3.5 mmol) Triethylamin vorsichtig übereinandergeschichtet. In einer Woche ergibt das langsame Eindiffundieren

der Base röntgenfähige dunkle rotbraune nadelförmige Kristalle von (7). Das Produkt wird abfiltriert, mit etwas Methanol gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 0.92 g (71 %).

Elementaranalyse für (7 - 5 MeOH + 5 H₂O) C₅₅H₆₁ClCo₃N₁₂O₁₁
(1278.4 g mol⁻¹)

berechnet: C: 51.67 %, H: 4.81 %, N: 13.15 %.

gemessen: C: 51.59 %, H: 4.29 %, N: 13.32 %.

MS(Micro-ESI⁺): MeOH, m/z = 934 (100 % [Co₃L(bpy)(CH₃OH)₃ + 3MeOH]⁺)

IR (KBr, cm⁻¹): 3421 (br, ν_{OH}); 3049 (w ν_{CH} ar.);
1596-1465 (s, ν_{C=C} und ν_{C=N} ar.); 1337 (s, ν_{C-H});
1198 (m, ν_{C-O} ar.); 767 (s, γ_{CH} ar.)

UV-Vis (MeOH): λ_{max}, nm [ε, cm⁻¹mol⁻¹ L]: 297 [4.448·10⁴]; 422 [1.985·10⁴]

TGA: Kontinuierlicher Masseverlust von 14 % im Bereich 298-474 K
Das entspricht 5 mol H₂O und 3 mol MeOH pro 1 mol Komplex
(ber.: 14%). Ab 474 K beginnt die Zersetzung der Probe.

EPR: Zwei Signale mit g = 4.16 und g = 2.02 bei RT und 77 K

12.2.8 [Fe₃L(L'')₃(CH₃OH)₃]Cl·2MeOH·0.75H₂O (8)

811 mg (3 mmol) FeCl₃·6H₂O und 1.38 g (3 mmol) [NaCr(bpy)(C₂O₄)₂]·H₂O werden in 20 mL Methanol suspendiert und 453 mg (1 mmol) [H₆L]Cl in 20 mL Methanol sowie 1 mL (7 mmol) Triethylamin zugegeben. Die Mischung wird 30 Minuten unter Rückfluss erhitzt, im Anschluß heiß filtriert, abgedeckt und zur Kristallisation stehen gelassen. Nach vier Monaten werden einige dunkelgrüne, fast schwarze Kristalle, die zur Röntgenstrukturanalyse geeignet sind, isoliert. Der schwarz-grüne polycristalline Niederschlag wird abfiltriert und so oft mit Wasser nachgewaschen, bis die überstehende Lösung farblos ist. Anschließend wird mit Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute:	96 mg (6 %).
Elementaranalyse	für (8 + 3H ₂ O) C ₇₂ H _{69.5} ClFe ₃ N ₂₄ O _{17.75} (1757.96 g mol ⁻¹)
berechnet:	C: 49.19 %, H: 3.98 %, N: 19.12 %.
gemessen:	C: 48.92 %, H: 3.53 %, N: 18.84 %.
IR (KBr, cm ⁻¹):	3421 (br, ν_{OH}); 3057 (w, ν_{CH} ar.); 2926 (w, ν_{CH} , CH ₃); 1653-1457 (s, $\nu_{C=C}$ und $\nu_{C=N}$ ar.); 1374 (s, ν_{C-H}); 1271, 1209 (m, ν_{C-O} ar.); 861, 752 (s, γ_{CH} ar.)
UV-Vis (MeOH):	λ_{max} , nm [ϵ , cm ⁻¹ mol ⁻¹ L]: 385 [3.912·10 ⁴]
TGA:	Masseverlust von 6 % im Bereich 298-417 K. Das entspricht 3 mol H ₂ O und 2 mol MeOH pro 1 mol Komplex (ber.: 7%). Ab 513 K beginnt die Zersetzung der Probe.
EPR:	Ein Signal mit g = 2.021 bei RT und drei Signale mit g = 4.27, g = 2.0053, g = 1.20 bei 5 K

12.2.9 [Fe₃L(anthr)₃(CH₃OH)₃]Cl·MeOH (**9**)

811 mg (3 mmol) FeCl₃·6H₂O und 453 mg (1 mmol) [H₆L]Cl werden in 30 mL Methanol aufgelöst. Zu der dunkelgrünen Lösung werden 411 mg (3 mmol) Anthranilsäure (anthr) und anschließend 1 mL (7 mmol) Triethylamin gegeben, wobei ein dunkelgrüner Feststoff entsteht. Der Niederschlag wird abfiltriert und verworfen. Die dunkelgrüne Lösung wird offen stehen gelassen. Der nach einigen Tagen entstandene dunkelbraune, fast schwarze polykristalline Niederschlag wird abfiltriert, mit Methanol gewaschen und an der Luft getrocknet.

Ausbeute:	0.85 g (74 %).
Elementaranalyse	für $C_{47}H_{49}ClFe_3N_9O_{13}$ ($1150.93 \text{ g mol}^{-1}$)
berechnet:	C: 49.05 %, H: 4.29 %, N: 10.95 %.
gemessen:	C: 49.27 %, H: 4.27 %, N: 10.81 %.
MS (Micro-ESI ⁺):	MeOH, $m/z = 1083$ (7 % $[M]^+$)
IR (KBr, cm^{-1}):	3448, 3361 (s, br, ν_{OH} und ν_{NH}); 3060, 2982 (w, ν_{CH} ar.); 2680 (m, $\nu_{C=O}$, ar.); 1617-1559 (s, $\nu_{C=C}$ ar.); 1540, 1457 (s, $\nu_{C=N}$); 1395 (s, ν_{C-H}); 1302, 1256 (m, ν_{C-N}); 1209 (m, ν_{C-O} ar.); 756 (s, γ_{CH} ar.)
UV-Vis (MeOH):	λ_{max} , nm [ϵ , $\text{cm}^{-1}\text{mol}^{-1} \text{ L}$]: 382 [$3.414 \cdot 10^4$]
TGA:	Masseverlust von 13 % im Bereich 298-536 K Das entspricht ca. 4 mol MeOH pro 1 mol Komplex (ber.: 11%) Ab 536 K beginnt die Zersetzung der Probe.
EPR:	Zwei Signale mit $g = 4.26$ und $g = 2.036$ bei RT und mit $g = 4.29$ und $g = 2.022$ bei 77 K

12.2.10 $[\text{Fe}_3\text{L}(\text{im})_3(\text{CH}_3\text{OH})_3\text{Cl}_3]\text{Cl}$ (10)

811 mg (3 mmol) $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und 453 mg (1 mmol) $[\text{H}_6\text{L}]\text{Cl}$ werden in 40 mL Methanol aufgelöst. Zu der dunkelgrünen Lösung werden 0.8 mL (6 mmol) Triethylamin und 204 mg (3 mmol) Imidazol (im) in 10 mL Methanol unter Rühren tropfenweise gegeben, wobei ein dunkelgrüner Feststoff entsteht. Die Mischung wird 30 Minuten unter Rückfluss erhitzt und heiß filtriert. Der Feststoff wird verworfen. Die dunkelgrüne Lösung wird offen stehen gelassen. Nach einigen Tagen wird der dunkle grünbraune, fast schwarze polykristalline Niederschlag abfiltriert, mit Methanol gewaschen und an der Luft getrocknet.

Ausbeute:	0.65 g (64 %).
Elementaranalyse	für $C_{34}H_{39}Cl_4Fe_3N_{12}O_6$ ($1021.1 \text{ g mol}^{-1}$)
berechnet:	C: 39.99 %, H: 3.85 %, N: 16.46 %.
gemessen:	C: 40.50 %, H: 3.75 %, N: 16.50 %.
IR (KBr, cm^{-1}):	3430 (br, ν_{OH}); 3134, 3051 (w, ν_{CH} ar.); 2928 (w, ν_{CH} , CH_3); 2853, 2681 (w, ν_{NH} ar.); 1598-1370 (vs, $\nu_{C=C}$ und $\nu_{C=N}$ ar.); 1327 (s, ν_{C-H}); 1207 (m, ν_{C-O} ar.); 831, 756 (s, γ_{CH} ar.)
UV-Vis (MeOH):	λ_{max} , nm [ϵ , $\text{cm}^{-1}\text{mol}^{-1} \text{ L}$]: 385 [$2.023 \cdot 10^4$]
TGA:	Masseverlust von 7 % im Bereich 298-473 K Das entspricht ca. 2 mol MeOH pro 1 mol Komplex (ber.: 6%) Ab 473 K beginnt die Zersetzung der Probe.
EPR:	$g = 1.991$ (RT), $g = 1.936$ (77 K)

12.2.11 $[\text{Et}_3\text{NH}]_2[\text{Fe}_6\text{L}_2(\text{dtbc})_4(\text{dtbcH})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (11)

1.09 g (3 mmol) $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 453 mg (1 mmol) $[\text{H}_6\text{L}]\text{Cl}$ und 667 mg (3 mmol) Di-*tert*-Butylcatechol (dtbc) werden in einer Mischung aus 10 mL Methanol und 10 mL Acetonitril aufgelöst. Die dunkelbraune Lösung wird in einem Reagenzglas mit 1 mL (7 mmol) Triethylamin übereinandergeschichtet. Nach elf Monaten werden die schwarzen nadelförmigen Kristalle abfiltriert, mit Methanol gewaschen und an der Luft getrocknet.

Ausbeute:	1.06 g (38 %).
Elementaranalyse	für $C_{140}H_{198}Fe_6N_{14}O_{25}$ ($2812.22 \text{ g mol}^{-1}$)
berechnet:	C: 59.79 %, H: 7.10 %, N: 6.97 %.
gemessen:	C: 57.92 %, H: 6.75 %, N: 8.68 %.
IR (KBr, cm^{-1}):	3425 (br, ν_{OH}); 3058 (w, ν_{CH} ar.); 2951-2866 (w, ν_{CH} alif.); 2679 (w, ν_{CH} , tert. Amin); 1689-1455 (vs, $\nu_{C=C}$ ar. und $\nu_{C=N}$); 1360 (s, ν_{C-H}); 1255 (m, ν_{C-C}); 1206 (m, ν_{C-O} ar.); 1150 (w, ν_{C-N} , tert. Amin); 757 (m, γ_{CH} ar.)
UV-Vis (MeOH):	λ_{max} , nm [ϵ , $\text{cm}^{-1}\text{mol}^{-1} \text{ L}$]: 391 [$1.369 \cdot 10^4$]
TGA:	298-463 K, 10 % Masseverlust. Das entspricht 7 mol H_2O und 2 mol Et_3N pro 1 mol Komplex (ber.: 9%). Zersetzung ab 463 K
EPR:	$g = 1.988$ (RT), $g = 1.988$ (77 K)

12.2.12 $[Cu_6(L^{OH})_2(HCOO)_2(H_2O)_{0.5}(DMF)_{0.5}] \cdot xH_2O \cdot yDMF$ (12)

Zu einer Lösung von 518 mg (1.5 mmol) $Cu(BF_4)_2 \cdot 6H_2O$ in 5 mL DMF wird eine Lösung von 278 mg (0.5 mmol) $[H_6L^{OH}]Cl$ in 5 mL DMF unter Rühren gegeben. Die resultierende dunkle grünbraune Lösung wird in einem Reagenzglas mit 3 mL DMF und mit 2.5 mL 1M Lösung von Bu_4NOH in Methanol vorsichtig übereinandergeschichtet. Nach drei Wochen werden die dunkelbraunen Kristalle isoliert, mit Methanol gewaschen und an der Luft getrocknet.

Ausbeute: 30 mg.

Elementaranalyse für $x = 6$ und $y = 3$; $C_{56.5}H_{69.5}Cu_6N_{15.5}O_{26}$ (1763.0)

berechnet: C: 38.49 %, H: 3.97 %, N: 12.31 %.

gemessen: C: 38.56 %, H: 3.77 %, N: 12.66 %.

Die Elementaranalyse der frisch synthetisierten Proben zeigt höhere C- und H-Werte, was auf einen höheren Gehalt von ungeordneten Lösungsmittelmolekülen hindeutet.

IR (KBr, cm^{-1}): 3421 (br, ν_{OH}); 2960 (w, ν_{CH} ar.);
1653-1484 (s, $\nu_{C=C}$ ar. und $\nu_{C=N}$);
1364 (s, ν_{C-H}); 1162 (s, ν_{C-O} ar.); 755 (m, γ_{CH} ar.)

TGA: 298-453 K, 25 % Masseverlust.

Ab 453 K beginnt die Zersetzung der Probe.

EPR: $g = 2.054$ (RT); $g = 2.072$ (77 K)

12.2.13 $[Cu_6L_2Cl_2(DMF)_3(H_2O)] \cdot H_2O \cdot \frac{1}{3}Et_3N$ (13)

Zu einer dunkelgrünen Lösung von 511 mg (3 mmol) $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ und 453 mg (1 mmol) $[H_6L]Cl$ in 30 mL DMF werden 0.8 mL (6 mmol) Triethylamin tropfenweise gegeben, wobei ein grünbrauner Niederschlag entsteht. Die Reaktionsmischung wird 15 Minuten bei Raumtemperatur gerührt und dann filtriert. Das dunkle Filtrat wird in einem Reagenzglas mit 2 mL DMF und 4 mL Methanol vorsichtig übereinandergeschichtet. Nach einigen Tagen werden die dunkelbraunen Kristalle abfiltriert, mit Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute:	0.34 g (22 %).
Elementaranalyse	für (12-H ₂ O) C ₅₅ H ₅₈ Cl ₂ Cu ₆ N _{15.33} O ₁₀ (1545.95)
berechnet:	C: 42.73 %, H: 3.78 %, N: 13.89 %.
gemessen:	C: 42.83 %, H: 4.06 %, N: 13.82 %.
IR (KBr, cm ⁻¹):	3437 (br, ν_{OH}); 2929 (w, ν_{CH} ar.); 1646-1467 (s, $\nu_{C=C}$ ar. und $\nu_{C=N}$); 1375 (s, ν_{C-H}); 1202 (m, ν_{C-O} ar.); 754 (m, γ_{CH} ar.)
TGA:	298-516 K, 15.4 % Masseverlust. Das entspricht 3 mol DMF und 0.33 mol Et ₃ N pro 1 mol Komplex (ber.: 15.6%). Zersetzung ab 516 K
EPR:	g = 2.046 (RT); g = 2.056 (77 K, Ethanol)

12.2.14 [MnL¹(H₂O)₃](ClO₄)₂·H₂O (14)

Es werden 1.09 g (3 mmol) Mn(ClO₄)₂·6H₂O in 10 ml Acetonitril gelöst und unter Rühren eine Suspension von 312 mg (1 mmol) 2,4,6-Tri-2-pyridyl-1,3,5-triazin (L¹) in 20 mL Acetonitril zugegeben. Die Mischung wird 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt und filtriert. Die klare gelbe Lösung wird offen stehengelassen und nach einigen Wochen werden gelbe röntgenfähige Kristalle des Produkts erhalten.

Ausbeute:	306 mg (48 %).
Elementaranalyse	für (14 + 2 CH ₃ CN); C ₁₈ H ₂₀ Cl ₂ MnN ₆ O ₁₂ (638.23 g mol ⁻¹)
berechnet:	C: 36.68 %, H: 3.64 %, N: 15.56 %.
gemessen:	C: 37.18 %, H: 3.13 %, N: 15.01 %.
MS (FAB ⁺ , nba):	m/z = 466 (100% [MnL ¹ ClO ₄] ⁺)
IR (KBr, cm ⁻¹):	3408 (br, ν _{OH}); 3102, 3012 (w, ν _{CH} ar.); 2309, 2282 (m, ν _{C≡N}); 1653-1477, 1380 (s, ν _{C=C} und ν _{C=N} ar.); 1107 (s, br, ν _{Cl-O} ClO ₄ ⁻); 772 (s, γ _{CH} ar.); 624 (s, δ _{Cl-O} ClO ₄ ⁻)
EPR:	RT: g = 15.199, g = 2.769, g = 1.907, g = 1.32, g = 1.034 77 K: g = 11.34, g = 4.77, g = 2.48, g = 1.675, g = 1.202

12.2.15 [NH₄t₃][(H₃O)₂∩Cu₆(L²)₆](ClO₄)₃ (**15**)

2.22 g (6 mmol) Cu(ClO₄)₂·6H₂O werden in 60 ml Acetonitril gelöst. Zu der blauen Lösung werden 0.97 g (6 mmol) *N-tert*-Butyldiethanolamin (H₂L²) gegeben, wobei sich ein blaugrüner Niederschlag bildet. Danach werden 2 mL (14 mmol) Triethylamin zugegeben. Die Lösung wird 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Dabei löst sich der Niederschlag teilweise wieder auf. Die Lösung wird filtriert, mit Parafilm abgedeckt und zur Kristallisation stehen gelassen. Nach zehn Tagen werden die entstandenen dunkelblauen Kristalle von **15** abgesaugt, mit etwas Acetonitril gewaschen und an der Luft getrocknet.

Ausbeute:	1.11 g (63 %).
Elementaranalyse	für $C_{54}H_{124}Cl_3Cu_6N_7O_{26}$ ($1775.19 \text{ g mol}^{-1}$)
berechnet:	C: 36.53 %, H: 7.04 %, N: 5.52 %.
gemessen:	C: 36.56 %, H: 6.96 %, N: 5.64 %.
IR (KBr, cm^{-1}):	3430 (br, ν_{OH}); 2912, 2839 (m, s ν_{CH}); 1472 (m, δ_{CH} t-Butyl); 1374 (m, δ_{CH}); 1259 (m, ν_{C-C} t-Butyl); 1098 (s, br, ν_{Cl-O} ClO_4^-); 1070 (m, ν_{CO}); 624 (s, δ_{Cl-O} ClO_4^-)
TGA:	298-431 K, kein Masseverlust. Zersetzung ab 431 K

12.2.16 $[Ni_3(L^3)_2(NO_3)_2(CH_3CN)_2]$ (16)

Es werden 1.74 g (6 mmol) $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, 0.94 g (3 mmol) Bis(salicylaldehyd)-2,2-dimethyl-propenyldiimin (H_2L^3) und 453 mg (1 mmol) $[H_6L]Cl$ in je 10 ml Acetonitril gelöst, wobei sich H_2L^3 erst unter Wärmezufuhr auflöst. Die Metallsalzlösung wird zur H_2L^3 gegeben. Dabei entsteht eine grüne Lösung und ein orangefarbiger Niederschlag fällt aus. Nach Zugabe von $[H_6L]Cl$ unter Rühren wird die Mischung braun. Wenn 0.8 mL (6 mmol) Triethylamin zugegeben wird, färbt sich die Mischung grün. Der Feststoff wird abfiltriert und verworfen. Aus der grünen Lösung wachsen in einigen Tagen kleine dunkelrote Kristalle des Produkts.

Ausbeute:	360 mg (24 %).
Elementaranalyse	für $C_{42}H_{46}N_8Ni_3O_{10}$ ($998.94 \text{ g mol}^{-1}$)
berechnet:	C: 50.50 %, H: 4.64 %, N: 11.22 %.
gemessen:	C: 50.63 %, H: 4.65 %, N: 11.26 %.
MS (FAB ⁺ , nba):	$m/z = 367$ ($[NiL^3 + H^+]^+$)
MS (Micro-ESI ⁺):	Acetonitril/Methanol, $m/z = 367$ (85 % $[NiL^3 + H^+]^+$)
IR (KBr, cm^{-1}):	3027 (w, ν_{CH} ar.); 2958, 2903 (w, ν_{CH}); 2265 (m, $\nu_{C\equiv N}$); 1634, 1598 (s, $\nu_{C=C}$ ar. und $\nu_{C=N}$); 1473, 1423 (s, δ_{CH}); 1367 (m, ν_{C-H}); 1299 (vs, ν_{N-O} NO_3^-); 1201 (m, ν_{C-O} ar.); 767 (s, γ_{CH} ar.)
UV-Vis (MeOH):	λ_{max} , nm [ϵ , $cm^{-1}mol^{-1} L$]: 354 [$6.565 \cdot 10^3$]; 408 [$6.660 \cdot 10^3$]
TGA:	298-425 K kein Masseverlust. Zersetzung bei 453 K

Bei der Umsetzung von 1.74 g (6 mmol) $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, 0.94 g (3 mmol) Bis(salicylaldehyd)-2,2-dimethyl-propenyldiimin (H_2L^3) in je 10 ml Acetonitril und 0.8 mL (6 mmol) Triethylamin ohne Triaminoguanidin-Liganden $[H_6L]Cl$ unter ansonsten analogen Bedingungen wurde der bekannte einkernige NiL^3 -Komplex [136] isoliert, was mit den röntgenographischen Untersuchungen bestätigt wurde.

12.2.17 $[Ni_3(L^3)_2(NO_3)_2(CH_3OH)_2] \cdot 4MeOH$ (17)

1.74 g (6 mmol) $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, 0.94 g (3 mmol) Bis(salicylaldehyd)-2,2-dimethyl-propenyldiimin (H_2L^3) und 453 mg (1 mmol) $[H_6L]Cl$ werden in je 10 ml Methanol gelöst. Die Metallsalzlösung wird zur H_2L^3 gegeben. Zu der erhaltenen grasgrünen Lösung wird $[H_6L]Cl$ sowie 0.8 mL (6 mmol) Triethylamin unter Rühren gegeben. Dabei wird die Mischung braun und es fällt ein gelboranger Feststoff aus. Der Niederschlag wird abfiltriert und verworfen. In der stehengelassenen Lösung bilden sich in einigen Tagen kleine gelborange Kristalle des Produkts, die unter dem Mikroskop von dem grünfarbigen Ne-

benprodukt abgetrennt werden.

Ausbeute:	0.97 g (63 %).
Elementaranalyse	für (17 - 2.5 MeOH) $C_{41.5}H_{54}N_6Ni_3O_{13.5}$ (1028.99 g mol ⁻¹)
berechnet:	C: 48.44 %, H: 5.29 %, N: 8.17 %.
gemessen:	C: 48.01 %, H: 4.82 %, N: 8.69 %.
MS (FAB ⁺ , nba):	m/z = 367 ([NiL ³ + H ⁺] ⁺); 854 (35% [Ni ₃ (L ³) ₂ NO ₃] ⁺)
MS (Micro-ESI ⁺):	Methanol, m/z = 367 (100 % [NiL ³ + H ⁺] ⁺); 854 (35% [Ni ₃ (L ³) ₂ NO ₃] ⁺)
Isotopenmuster:	(ber.[%]/gef.[%]): 854(100/100), 852(86/85), 856(53/60)
IR (KBr, cm ⁻¹):	3420 (br, ν_{OH}); 3066 (w, ν_{CH} ar.); 2958, 2903 (w, ν_{CH}); 1629, 1598 (s, $\nu_{C=C}$ ar. und $\nu_{C=N}$); 1473, 1430 (s, δ_{CH}); 1378 (m, ν_{C-H}); 1197 (m, ν_{C-O} ar.); 1297 (vs, ν_{N-O} NO ₃ ⁻); 761 (s, γ_{CH} ar.)
UV-Vis (MeOH):	λ_{max} , nm [ϵ , cm ⁻¹ mol ⁻¹ L]: 344[7.915·10 ³]; 408 [7.60·10 ³]
TGA:	298-372 K, 4 % Masseverlust. Das entspricht 1.5 mol MeOH pro 1 mol Komplex (ber.: 5%). Zersetzung ab 573 K

Im Einklang mit **16** wurde bei der Umsetzung von 1.74 g (6 mmol) Ni(NO₃)₂·6H₂O, 0.94 g (3 mmol) Bis(salicylaldehyd)-2,2-dimethyl-propenyldiimin (H₂L³) in je 10 ml Methanol und 0.8 mL (6 mmol) Triethylamin ohne Triaminoguanidin-Liganden [H₆L]Cl unter ansonsten analogen Bedingungen der bekannte einkernige NiL³-Komplex [136] isoliert, was mit den röntgenographischen Untersuchungen bestätigt wurde.

12.2.18 [CoL³(salal)]·MeOH (**18**)

Es werden 1.45 g (6 mmol) CoCl₂·6H₂O, 0.94 g (3 mmol) Bis(salicylaldehyd)-2,2-dimethyl-propenyldiimin (H₂L³) und 453 mg (1 mmol) [H₆L]Cl in je 10 ml Methanol gelöst. Die Metallsalzlösung wird zur H₂L³ gegeben. Zu der grünen Lösung wird [H₆L]Cl und 0.8 mL (6 mmol) Triethylamin unter Rühren gegeben. Dabei entsteht ein brauner Niederschlag und die Mischung färbt sich dunkelgrün. Der Feststoff wird abgetrennt und

verworfen. Nach einer Woche werden dunkelbraune Kristalle von **18** isoliert.

Ausbeute: 613 mg (39 %).

Elementaranalyse für $C_{27}H_{29}CoN_2O_5$ ($520.46 \text{ g mol}^{-1}$)

berechnet: C: 62.31 %, H: 5.62 %, N: 5.38 %.

gemessen: C: 62.23 %, H: 5.62 %, N: 5.29 %.

MS(DEI⁺): $m/z = 488$ (9 % [M]⁺); 367 (100 %, [M - salal]⁺)

IR (KBr, cm^{-1}): 3051 (w, ν_{CH} ar.); 2956, 2926 (w, ν_{CH});
1616, 1595, 1559 (s, $\nu_{C=C}$ ar. und $\nu_{C=N}$); 1457 (s, δ_{CH});
1340 (m, ν_{C-H}); 1188 (m, ν_{C-O} ar.);
755 (s, γ_{CH} ar.)

UV-Vis (MeOH): λ_{max} , nm [ϵ , $\text{cm}^{-1}\text{mol}^{-1}$ L]: 379 [$1.47 \cdot 10^4$]; 596 [$0.6 \cdot 10^3$]

TGA:

EPR: $g = 2.003$ (RT); $g = 1.998$ (77 K)

12.2.19 $[\text{Mn}_2(\mu\text{-O})(\text{L}^4)_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{CHCl}_3$ (**19**)

In Anlehnung an die Literaturvorschrift [143] werden zu einer Lösung von 1.46 g (10 mmol) Tris(2-aminoethyl)amin in 30 mL Chloroform 3.61 g (10 mmol) $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, gelöst in 10 mL Methanol, gegeben. Zu der entstandenen dunkelbraunen Suspension werden 1.52 g (10 mmol) o-Vanillin in 20 mL Chloroform gegeben. Beim Zutropfen von 5 mL 2N (10 mmol) Natronlauge löst sich die Suspension vollständig auf. Die Reaktionsmischung wird 30 Minuten unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen wird die Lösung offen stengelassen. Die nach einigen Tagen entstandenen dunkelbraunen Kristalle werden abfiltriert, mit Chloroform gewaschen und an der Luft getrocknet.

Ausbeute:	4.25 g (72 %).
Elementaranalyse	für (19 + 0.5CHCl ₃) C _{30.5} H _{48.5} Cl _{9.5} Mn ₂ N ₈ O ₁₃ (1181.94 g mol ⁻¹)
berechnet:	C: 30.99 %, H: 4.14 %, N: 9.48 %.
gemessen:	C: 30.47 %, H: 4.10 %, N: 10.04 %.
MS (FAB ⁺ nba):	m/z = 334 (100 % [MnL ⁴ ClO ₄] ⁺)
IR (KBr, cm ⁻¹):	3420 (s, br, ν _{NH}); 2924 (w, br, ν _{CH} CH ₂ , ArOCH ₃); 1629 (s, ν _{C=N}); 1602 (m, ν _{C=C} ar.); 1440 (m, δ _{CH}); 1249 (s, ν _{C-O} ar.); 1221 (s, ν _{C-N} tert. Amin); 1088 (s, br, ν _{Cl-O} ClO ₄ ⁻); 746 (s, γ _{CH} ar.); 626 (m, δ _{Cl-O} ClO ₄ ⁻)
UV-Vis (MeOH):	λ _{max} , nm [ε, cm ⁻¹ mol ⁻¹ L]: 281[1.597·10 ⁴]; 401 [1.052·10 ³]
TGA:	298-531 K, Masseverlust 14 %, dies entspricht 1.5 mol CHCl ₃ pro 1 mol Komplex (15 %). Zersetzung ab 531 K.
EPR:	g = 2.004 (RT); g = 2.005 (77 K)

12.2.20 [Cu₂Na(L⁴)₂(ClO₄)₂]ClO₄ (20)

Die Synthese erfolgt analog zur Literaturvorschrift [143]. Zu einer Lösung von 1.46 g (10 mmol) Tris(2-aminoethyl)amin in 30 mL Chloroform werden 3.61 g (10 mmol) Cu(ClO₄)₂·6H₂O in 10 mL Methanol gegeben. Zu der entstandenen türkisfarbenen Suspension werden 1.52 g (10 mmol) o-Vanillin in 20 mL Chloroform gegeben. Anschließend werden 5 mL 2N (10 mmol) Natronlauge zugetropft, wobei eine klare dunkelgrüne Lösung entsteht. Die Reaktionsmischung wird 30 Minuten unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wird die Lösung offen stengelassen. Die nach einigen Tagen entstandenen dunkelgrünen Kristalle des Produkts werden isoliert, mit etwas Chloroform gewaschen und an der Luft getrocknet.

Ausbeute:	2.86 g (57 %).
Elementaranalyse	für $C_{14}H_{23}Cl_{1.5}CuN_4Na_{0.5}O_8$ ($1007.15 \text{ g mol}^{-1}$)
berechnet:	C: 33.39 %, H: 4.60 %, N: 11.13 %.
gemessen:	C: 33.12 %, H: 4.47 %, N: 10.86 %.
MS (FAB ⁺ , nba):	$m/z = 464$ (18 % $[CuL^4ClO_4Na]^+$); 342 (100 %, $[CuL^4]^+$)
IR (KBr, cm^{-1}):	3359, 3305 (s, ν_{NH}); 2923 (w, br, ν_{CH} CH_2 , $ArOCH_3$); 1649 (s, $\nu_{C=N}$); 1605 (m, $\nu_{C=C}$ ar.); 1438 (m, δ_{CH}); 1240 (s, ν_{C-O} ar.); 1216 (s, ν_{C-N} tert. Amin); 1106 (s, br, ν_{Cl-O} ClO_4^-); 742 (s, γ_{CH} ar.); 623 (m, δ_{Cl-O} ClO_4^-)
UV-Vis (Methanol):	$\lambda_{max} = 384 \text{ nm}$ ($\epsilon = 5.072 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ L}$)
TGA:	Kein Masseverlust bis 492 K. Zersetzung bei 518 K

Kapitel 13

Literaturverzeichnis

Literaturverzeichnis

- [1] A. Kloss (Editor) *Geschichte des Magnetismus*. vde-verlag gmbh, Berlin und Offenbach, Berlin **1994**.
- [2] W. Plass. Design magnetischer Materialien: Chemie der Magnete. *Chem. unserer Zeit* **1998**. *32*, 323–333.
- [3] R. D. Willett, D. Gatteschi, O. Kahn (Editors) *Magneto-Structural Correlations in Exchange Coupled Systems*. D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, Boston, Lancaster **1983**.
- [4] D. Gatteschi, O. Kahn, J. S. Miller, F. Palacio (Editors) *Magnetic Molecular Materials*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Boston, London **1990**.
- [5] O. Kahn. *Molecular Magnetism*. VCH Publishers, Inc., New York **1993**.
- [6] J. S. Miller, M. Drillon (Editors) *Magnetism: Molecules to Materials*. WILEY-VCH, Weinheim **2003**.
- [7] O. Kahn (Editor) *Magnetism: A Supramolecular Function*. NATO ASI Ser. **1996**.
- [8] K. Itoh, M. Kinoshita. *Molecular Magnetism. New Magnetic Materials*. Gordon and Breach Science Publishers, Amsterdam **2000**.
- [9] S. J. Blundell, F. L. Pratt. Organic and molecular magnets. *J.Phys.: Condensed Matter* **2004**. *16*, 771–828.
- [10] D. Gatteschi, R. Sessoli. Quantentunneln der Magnetisierung und verwandte Phänomene in molekularen Materialien. *Angew. Chem.* **2003**. *115*, 278–309.
- [11] J. S. Miller, J. C. Calabrese, H. Rommelmann, Z. J. H. C. S. R., W. M. Reiff, A. J. Epstein. Ferromagnetic behavior of $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2]^+[\text{TCNE}]^-$. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**. *109*, 769–781.
- [12] A. Caneschi, D. Gatteschi, J. Laugier, P. Rey, R. Sessoli, C. Zanchini. Preparation, Crystal Structure, and Magnetic Properties of an Oligonuclear Complex with 12 Coupled Spins and an $S = 12$ Ground State. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**. *110*, 2795–2799.

- [13] P. D. W. Boyd, Q. Li, J. B. Vincent, K. Folting, H.-R. Chang, W. E. Streib, J. C. Huffman, G. Christou, D. N. Hendrickson. Potential Building Blocks for Molecular Ferromagnets: $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CPh})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$ with a $S = 14$ Ground State. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**. *110*, 8537–8539.
- [14] E. Libby, K. Folting, J. C. Huffman, Christou, G. Feasibility of a Building-Block Approach to Higher Nuclearity Mn/O/RCO₂- Aggregates: Directed Conversion of an $[\text{Mn}_4\text{O}_2]$ to an $[\text{Mn}_8\text{O}_4]$ Complex. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**. *112*, 5354–5356.
- [15] A. Caneschi, D. Gatteschi, R. Sessoli. Alternating Current Susceptibility, High Field Magnetization, and Millimeter Band EPR Evidence for a Ground $S = 10$ State in $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{CH}_3\text{COO})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**. *113*, 5873–5814.
- [16] J. K. McCusker, C. A. Christmas, P. M. Hagen, R. K. Chadha, D. F. Harvey, D. N. Hendrickson. Spin Frustration: A Hexanuclear Ferric Complex with a $S = 5$ Ground State. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**. *113*, 6114–6124.
- [17] C. Delfs, D. Gatteschi, L. Pardi, R. Sessoli, K. Wieghardt, D. Hade. Magnetic Properties of an Octanuclear Iron(III) Cation. *Inorg. Chem.* **1993**. *32*, 3099–3103.
- [18] T. Mallah, C. Auburger, M. Verdaguera, P. Veilletb. A Heptanuclear $\text{Cr}^{\text{III}}\text{Ni}_3^{\text{II}}$ Complex with a Low-lying $S = 15/2$ Ground State. *Chem. Commun.* **1995**. 61–62.
- [19] S. Osa, T. Kido, N. Matsumoto, N. Re, A. Pochaba, J. Mrozinski. A Tetranuclear 3d-4f Single Molecule Magnet: $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{LTb}^{\text{III}}(\text{hfac})_2]_2$. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**. *126*, 420–421.
- [20] H. Zhao, C. P. Berlinguette, J. Bacsá, A. V. Prosvirin, J. K. Bera, S. E. Tichy, E. J. Schelter, K. R. Dunbar. Structural Characterization, Magnetic Properties, and Electropray Mass Spectrometry of Two Jahn-Teller Isomers of the Single-Molecule Magnet $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{CF}_3\text{COO})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$. *Inorg. Chem.* **2004**. *43*, 1359–1369.
- [21] E.-Q. Gao, S.-Q. Bai, Z. He, C.-H. Yan. Tetramanganese(II) Cluster with Centered Trigonal Topology: Structure and Magnetic Properties. *Inorg. Chem.* **2005**. *44*, 677–682.
- [22] P. King, W. Wernsdorfer, K. A. Abboud, G. Christou. Single-Molecule Magnets: A Reductive Aggregation Route to New Types of Mn_{12} Complexes. *Inorg. Chem.* **2005**. *44*, 8659–8669.
- [23] J. Larionova, M. Gross, M. Pilkington, H. Andres, H. Stoeckli-Evans, H. U. Güdel, S. Decurtins. High-spin-Verbindungen: ein Cyano-verbrückter molekularer $\text{Mn}_9^{\text{II}}\text{Mo}_6^{\text{V}}$ -Cluster mit $S = 51/2$ -Grundzustand sowie ferromagnetischer Intercluster-Ordnung bei tiefen Temperaturen. *Angew. Chem.* **2000**. *112*, 1667–1672.
- [24] R. E. P. Winpenny. Serendipitous assembly of polynuclear cage compounds. *Dalton Trans.* **2002**. 1–10.

- [25] S. Khanra, T. Weyhermüller, E. Rentschler, P. Chaudhuri. Self-Assembly of a Nonanuclear Nickel(II) Complex and Its Magnetic Properties. *Inorg. Chem.* **2005.** *44*, 8176–8178.
- [26] S. Kitagawa, R. Kitaura, S. Noro. Funktionale poröse Koordinationspolymere. *Angew. Chem.* **2004.** *116*, 2388–2430.
- [27] Y. Pei, O. Kahn, K. Nakatani, E. Codjovi, C. Mathoniere, J. Sletten. Design of a Molecular-Based Ferromagnet through Polymerization Reaction in the Solid State of Mn^{II}Cu^{II} Molecular Units. Crystal Structure of MnCu(obze)(H₂O)₄·2H₂O (obze = Oxamido-N-benzoato-N'-ethanoato). *J. Am. Chem. Soc.* **1991.** *113*, 6558–6564.
- [28] E. Colacio, M. Ghazi, H. Stoeckli-Evans, F. Lloret, J. M. Moreno, C. Perez. Cyano-Bridged Bimetallic Assemblies from Hexacyanometalate, [M(CN)₆]³⁻ (M = Mn^{III} and Fe^{III}), and [M(N₄-macrocycle)]²⁺ (M = Fe^{III}, Ni^{II} and Zn^{II}) Building Blocks. Syntheses, Multidimensional Structures, and Magnetic Properties. *Inorg. Chem.* **2001.** *40*, 4876–4883.
- [29] V. Marvaud, C. Decroix, A. Sculler, F. Tuyéras, C. Guyard-Duhayon, J. Vaissermann, J. Marrot, F. Gonnet, M. Verdagner. Hexacyanometalate Molecular Chemistry: Di-, Tri-, Tetra-, Hexa- and Heptanuclear Heterobimetallic Complexes; Control of Nuclearity and Structural Anisotropy. *Chem. Eur. J.* **2003.** *9*, 1692–1705.
- [30] L. Zhang, S.-B. Wang, G.-M. Yang, J. k. Tang, . J. Z.-H. L. D.-Z., S.-P. Yan, P. Cheng. A Ferromagnetically Coupled CrCu₃ Tetramer and GdCu₄ Pentamer with a [15]N₄ Macrocylic Ligand Incorporating an Oxamido Bridge. *Inorg. Chem.* **2003.** *42*, 1462–1466.
- [31] X. Ottenwaelder, J. Cano, Y. Journaux, E. Rivière, C. Brennan, M. Nierlich, R. Ruiz-García. Rational Design of an Enneanuclear Copper(II) Complex with a Metallacyclophane Core. *Angew. Chem.* **2004.** *116*, 868–870.
- [32] J.-N. Rebilly, L. Catala, E. Rivière, R. Guillot, W. Wernsdorfer, T. Mallah. A Tetranuclear Cr^{III}Ni₃^{II} Cyano-Bridged Complex Based on M(tacn) Derivative Building Blocks. *Inorg. Chem.* **2005.** *44*, 8194–8196.
- [33] I. M. Müller, R. Robson. Eine neue Klasse leicht zugänglicher, Carbonat-analoger μ_3 -Liganden und ein Koordinationsoligomer von Proteingröße und ‚Doughnut-Form‘. *Angew. Chem.* **2000.** *112*, 4527–4530.
- [34] I. M. Müller, R. Robson, F. Separovic. Eine metallhaltige supramolekulare Kapsel mit der Topologie eines Tetraeders, 3³, aufgebaut aus vier Guanidinliganden und zwölf Cadmiumzentren. *Angew. Chem.* **2001.** *113*, 4519–4520.
- [35] I. M. Müller, S. Spillmann, H. Franck, R. Pietschnig. Rational Design of the First Closed Coordination Capsule with Octahedral Outer Shape. *Chem. Eur. J.* **2004.** 2207–2213.
- [36] I. M. Müller, D. Möller. Gezielte Synthese eines Koordinationskäfigs mit der äußeren Gestalt einer trigonalen Bipyramide, konstruiert aus 33 Bauteilen. *Angew. Chem.* **2005.** 3029–3033.

- [37] J. H. V. Vleck. *The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities*. Oxford University Press, Oxford **1932**.
- [38] S. Ferrer, F. Lloret, I. Bertomeu, G. Alzuet, J. Borrás, S. García-Granda, M. Liu-González, J. H. Haasnoot. Cyclic Trinuclear and Chain of Cyclic Trinuclear Copper(II) Complexes Containing a Pyramidal $\text{Cu}_3\text{O}(\text{H})$ Core. Crystal Structures and Magnetic Properties of $[\text{Cu}_3(\mu_3\text{-OH})(\text{aaat})_3(\text{H}_2\text{O})_3](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [aaat = 3-Acetylamino-5-amino-1,2,4-triazolate] and $\{[\text{Cu}_3(\mu_3\text{-OH})(\text{aat})_3(\mu_3\text{-SO}_4)] \cdot 6\text{H}_2\text{O}\}_n$ [aat=3-Acetylamino-1,2,4-triazolate]: New Cases of Spin-Frustrated Systems. *Inorg. Chem.* **2002**. *41*, 5821–5830.
- [39] J. Yoon, L. M. Mirica, T. D. P. Stack, E. I. Solomon. Spectroscopic Demonstration of a Large Antisymmetric Exchange Contribution to the Spin-Frustrated Ground State of a D_3 Symmetric Hydroxy-Bridged Trinuclear Cu(II) Complex: Ground-to-Excited State Superexchange Pathways. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**. *126*, 12586–12595.
- [40] X. Liu, M. P. de Miranda, E. J. L. McInnes, C. A. Kilner, M. A. Halcrow. Antisymmetric exchange in two tricopper(II) complexes containing a $[\text{Cu}_3(\mu_3\text{-OMe})]^{5+}$ core. *Dalton Trans.* **2004**. 59–64.
- [41] T. Glaser, M. Gerenkamp, R. Fröhlich. Gezielte Synthese von ferromagnetisch gekoppelten Komplexen mit modifizierten 1,3,5-Trihydroxybenzolliganden. *Angew. Chem.* **2002**. *114*, 3984–3986.
- [42] T. Glaser, M. Heidemeier, S. Grimme, E. Bill. Targeted Ferromagnetic Coupling in a Trinuclear Copper(II) Complex: Analysis of the $S_t = 3/2$ Spin Ground State. *Inorg. Chem.* **2004**. *43*, 5192–5194.
- [43] S. Demeshko, G. Leibelng, S. Dechert, F. Meyer. 1,3,5-Triazine-based tricopper(II) complexes: structure and magnetic properties of threefold-symmetric building blocks. *Dalton Trans.* **2004**. 3782–3787.
- [44] H. Lopez-Sandoval, R. Contreras, A. Escuer, R. Vicente, S. Bernes, H. Nöth, G. J. Leigh, N. Barba-Behrens. Synthesis, crystal structure and magnetic properties of the triangulotricopper(II) complex $[\text{Cu}_3(\text{cpse})_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 8.5\text{H}_2\text{O}$. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**. 2648–2653.
- [45] S. Ferrer, J. G. Haasnoot, J. Reedijk, E. Müller, M. B. Cingi, M. Lanfranchi, A. M. M. Lanfredi, J. Ribas. Trinuclear N,N-Bridged Copper(II) Complexes Involving a Cu_3OH Core: $[\text{Cu}_3(\mu_3\text{-OH})\text{L}_3\text{A}(\text{H}_2\text{O})_2]\text{A} \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$ L = 3-Acetylamino-1,2,4-triazolate; A = CF_3SO_3 , NO_3 , ClO_4 ; x = 0, 2 Synthesis, X-ray Structures, Spectroscopy, and Magnetic Properties. *Inorg. Chem.* **2000**. *39*, 1859–1867.
- [46] M. S. Ray, S. Chattopadhyay, M. G. B. Drew, A. Figuerola, J. Ribas, C. Diaz, A. Ghosh. Trinuclear Cu^{II} Complexes Containing Peripheral Ketonic Oxygen Bridges and a $\mu_3\text{-OH}$ Core: Syntheses, Crystal Structures, Spectroscopic and Magnetic Properties. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**. 4562–4571.

- [47] I. M. Müller, D. Möller. A New Ligand for the Formation of Triangular Building Blocks in Supramolecular Chemistry. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**. 257–263.
- [48] A. W. Addison, T. N. Rao, J. Reedijk, J. van Rijn, G. C. Verschoor. Synthesis, Structure, and Spectroscopic Properties of Copper(II) Compounds containing Nitrogen-Sulphur Donor Ligands; the Crystal and Molecular Structure of Aqua[1,7-bis(N-methylbenzimidazol-2'-yl)-2,6-dithiaheptane] copper(II) Perchlorate. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**. 1349–1356.
- [49] J. Pinkas, J. C. Huffmann, M. H. Chrisholm, K. G. Caulton. Origin of Different Coordination Polyhedra for $\text{Cu}[\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{CHC}(\text{O})\text{CF}_3]_2\text{L}$ ($\text{L} = \text{H}_2\text{O}, \text{NH}_3$). *Inorg. Chem.* **1995**. *34*, 5314–5318.
- [50] Z. Xu, L. K. Thompson, D. O. Miller. Dicopper(II) Complexes Bridged by Single N-N Bonds. Magnetic Exchange Dependence on the Rotation Angle between the Magnetic Planes. *Inorg. Chem.* **1997**. *36*, 3985–3995.
- [51] L. K. Thompson, Z. Xu, A. E. Goeta, J. A. K. Howard, H. J. Clase, D. O. Miller. Structural and Magnetic Properties of Dicopper(II) Complexes of Polydentate Diazine Ligands. *Inorg. Chem.* **1998**. *37*, 3217–3229.
- [52] Z. Xu, L. K. Thompson, C. J. Matthews, D. O. Miller, A. E. Goeta, C. Wilson, J. A. K. Howard, M. Ohba, H. Okawa. Dinuclear and tetranuclear copper(II) complexes with bridging (N–N) diazine ligands: variable magnetic exchange topologies. *Dalton Trans.* **2000**. 69–77.
- [53] H. Grove, T. L. Kelly, L. K. Thompson, L. Zhao, Z. Xu, T. S. M. Abedin, D. O. Miller, A. E. Goeta, C. Wilson, J. A. K. Howard. Copper(II) Complexes of a Series of Alkoxy Diazine Ligands: Mononuclear, Dinuclear, and Tetranuclear Examples with Structural, Magnetic, and DFT Studies. *Inorg. Chem.* **2004**. *43*, 4278–4288.
- [54] G. Rogez, J.-N. Rebilly, A.-L. Barra, L. Sorace, G. Blondin, N. Kirchner, M. Duran, J. van Slageren, S. Parsons, L. Ricard, A. Marvilliers, T. Mallah. Very Large Ising-Type Magnetic Anisotropy in a Mononuclear Ni^{II} Complex. *Angew. Chem.* **2005**. *117*, 1910–1913.
- [55] K. Park, E.-C. Yang, D. N. Hendrickson. Electronic structure and magnetic anisotropy for nickel-based molecular magnets. *J. Appl. Phys.* **2005**. *97*, 10M522.
- [56] M. Moragues-Canovas, M. Helliwell, L. Ricard, E. Riviere, W. Wernsdorfer, E. Brechin, T. Mallah. An Ni_4 Single-Molecule Magnet: Synthesis, Structure and Low-Temperature Magnetic Behavior. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**. 2219–2222.
- [57] C. Cadiou, M. Murrie, C. Paulsen, V. Villar, W. Wernsdorfer, R. E. P. Winpenny. Studies of a nickel-based single molecule magnet: resonant quantum tunnelling in an $S = 12$ molecule. *Chem. Commun.* **2001**. 2666–2667.

- [58] L. A. Pardi, A. K. Hassan, F. B. Hulsbergen, J. Reedijk, A. L. Spek, L.-C. Brunel. Direct Determination of the Single-Ion Anisotropy in a One-Dimensional Magnetic System by High-Field EPR Spectroscopy; Synthesis, EPR, and X-ray Structure of $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{dmiz})_2$ [$x = 0.07$]. *Inorg. Chem.* **2000.** *39*, 159–164.
- [59] S. T. Ochsenein, M. Murrie, E. Rusanov, H. Stoeckli-Evans, C. Sekine, H. U. Güdel. Synthesis, Structure, and Magnetic Properties of the Single-Molecule Magnet $[\text{Ni}_{21}(\text{cit})_{12}(\text{OH})_{10}(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{16-}$. *Inorg. Chem.* **2002.** *41*, 5133–5140.
- [60] L. Antolini, A. C. Fabretti, A. Gatteschi, R. Sessoli. Synthesis, Crystal and Molecular Structure, and Magnetic Properties of $\text{Bi}[\text{tris}(\mu\text{-}3,5\text{-diamino-}1,2,4\text{-triazole-}N^1, N^2)\text{tris}(\text{thiocyanato-}N)\text{nickel(II)}]_{\text{nickel(II)}} \text{Hexahydrate}$. *Inorg. Chem.* **1990.** *29*, 143–145.
- [61] A. Escuer, R. Vicente, S. B. Kumar, X. Solans, M. Font-Bardía, A. Caneschi. A Novel Pentadentate Coordination Mode for the Carbonato Bridge: Synthesis, Crystal Structure, and Magnetic Behavior of $(\mu_3\text{-CO}_3)[\text{Ni}_3(\text{Medpt})_3(\text{NCS})_4]$, a New Trinuclear Nickel(II) Carbonato-Bridged Complex with Strong Antiferromagnetic Coupling. *Inorg. Chem.* **1996.** *35*, 3094–3098.
- [62] T. Weyhermüller, R. Wagner, S. Khanra, P. Chaudhuri. A magnetostructural study of linear $\text{Ni(II)Mn(III)Ni(II)}$, $\text{Ni(II)Cr(III)Ni(II)}$ and triangular Ni(II)_3 species containing (pyridine-2-aldoximate)nickel(II) unit as a building block. *Dalton Trans.* **2005.** 2539–2546.
- [63] T. Glaser, M. Heidemeier, R. Fröhlich, P. Hildebrandt, E. Bothe, E. Bill. Trinuclear Nickel Complexes with Triplesalen Ligands: Simultaneous Occurrence of Mixed Valence and Valence Tautomerism in the Oxidized Species. *Inorg. Chem.* **2005.** *44*, 5467–5482.
- [64] A. C. Fabretti, A. Giusti, V. G. Albano, C. Castellari, D. Gatteschi, R. Sessoli. Synthesis, Molecular Structure, and Magnetic Properties of $[\text{CuLNi}(\text{H}_2\text{O})_2\text{LCu}][\text{ClO}_4]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [$\text{H}_2\text{L} = \text{N,N}'\text{-bis}(3\text{-amino-}2,2\text{-dimethylpropyl})\text{oxamide}$] and its Trinickel Homologue. *Dalton Trans.* **1991.** 2133–2137.
- [65] T. S. Higgs, D. Ji, R. S. Czernuszewicz, K. Spartaian, C. J. O'Connor, C. Seip, C. J. Carrano. The synthesis, crystallographic and magnetic characterization of di- and trinuclear Ni(II) and Co(II) complexes of (2-sulfanylphenyl)bis(pyrazolyl)methane. *Dalton Trans.* **1999.** 807–813.
- [66] R. Clerac, F. A. Cotton, K. R. Dunbar, C. A. Murillo, I. Pascual, X. Wang. Further Study of the Linear Trinickel(II) Complex of Dipyridylamide. *Inorg. Chem.* **1999.** *38*, 2655–2657.
- [67] J. Cano, G. D. Munno, F. Lloret, M. Julve. Synthesis Crystal Structure and Magnetic Properties of the Trinuclear Nickel(II) Complex $\text{Bis}[(m\text{-thiocyanato-}N)\text{bis}(m\text{-pyridazine-}N^1, N^2)\text{-bis}(\text{thiocyanato-}N)(\text{pyridazine-}N^1)\text{nickel(II)-}N, N^1, N^1']\text{nickel(II)}$. *Inorg. Chem.* **2000.** *39*, 1611–1614.

- [68] T. D. Harrop, M. M. Olmstead, P. K. Mascharak. Binding of CO to structural models of the bimetallic subunit at the A-cluster of acetyl coenzyme A synthase/CO dehydrogenase. *Chem. Commun.* **2004**. 1744–1745.
- [69] M. Du, X.-J. Zhao, J.-H. Guo, X.-H. Bu, J. Ribas. Towards the Design of Linear Homo-Trinuclear Metal Complexes Based on a New Phenol-Functionalised Diazamesocyclic Ligand: Structural Analysis and Magnetism. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**. 294–304.
- [70] N. W. Alcock, G. Clarkson, P. B. Glover, G. A. Lawrance, P. Moore, M. Napitupulub. Complexes of 2,6-bis[N-(2-pyridylmethyl)carbonyl]pyridine: formation of mononuclear complexes, and self-assembly of double helical dinuclear and tetranuclear copper(II) and trinuclear nickel(II) complexes. *Dalton Trans.* **2005**. 518–527.
- [71] J. Heinicke, N. Peulecke, K. Karaghiosoff, P. Mayer. 2-Phosphinophenolate Complexes: Formation and Crystal Structure of a Novel Trinuclear μ -O Nickel(II)-Tris(P \cap O $^-$ Chelate). *Inorg. Chem.* **2005**. *44*, 2137–2139.
- [72] K. N. Zelenin, A. G. Saminskaya, O. B. Kuznetsova. *Zh. Obshch. Khim.* **1996**. *66*, 141–146.
- [73] A. Caneschi, D. Gatteschi, N. Lalioti, R. Sessoli, L. Sorace, V. Tangoulis, A. Vindigni. Ising-Type Magnetic Anisotropy in a Cobalt(II) Nitronyl Nitroxide Compound: A Key to Understanding the Formation of Molecular Magnetic Nanowires. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**. *8*, 286–292.
- [74] E.-C. Yang, D. N. Hendrickson, W. Wernsdorfer, M. Nakano, L. N. Zakharov, R. D. Sommer, A. L. Rheingold, M. Ledezma-Gairaud, G. Christou. Cobalt single-molecule magnet. *J. Appl. Phys.* **2002**. *91*, 7382–7384.
- [75] M. Murrie, S. J. Teat, H. Stoeckli-Evans, H. U. Güdel. Synthesis and Characterization of a Cobalt(II) Single-Molecule Magnet. *Angew. Chem.* **2003**. *115*, 4801–4804.
- [76] J. Zarembowitch, R. Claude, O. Kahn. High-Spin - Low-Spin Transition in Solid Co(H₂fsa₂en) (H₂O)₂, [H₄fsa₂en = N,N'-Ethylenebis(3-carboxysalicylaldehyde)]: A Magnetic Investigation. *Inorg. Chem.* **1985**. *24*, 1576–1580.
- [77] C. Roux, J. Zarembowitch, J. P. Itié, M. Verdaguer, E. Dartyge, A. Fontaine, H. Tolentino. Pressure-Induced Spin-State Crossovers in Six-Coordinate Cobalt (II) Complexes: A Near-Edge X-ray Absorption Study. *Inorg. Chem.* **1991**. *30*, 3174–3179.
- [78] J. Faus, M. Julve, F. Lloret, J. A. Real, J. Sletten. (Dimethylviolurato)bis(phenanthroline)cobalt(II), a Novel Spin-Crossover Octahedral Co(II) Complex. Synthesis, Crystal Structure, and Magnetic Properties of [Co(dmvi)(phen)₂]ClO₄·3H₂O. *Inorg. Chem.* **1994**. *33*, 5535–5540.
- [79] S. Brooker, P. G. Plieger, B. Moubaraki, K. S. Murray. [Co^{II}L(NCS)₂(SCN)₂]: der erste Cobaltkomplex mit Austauschwechselwirkung und Spin-Crossover-Effekten. *Angew. Chem.* **1999**. *111*, 424–426.

- [80] A. G. Orpen, L. Brammer, F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, R. Taylor. Tables of Bond Lengths determined by X-Ray and Neutron Diffraction. Part 2.t Organometallic Compounds and Co-ordination Complexes of the d- and f-Block Metals. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1989**. 1–83.
- [81] S. G. Baca, I. Filippova, C. Ambrus, M. Gdaniec, Y. A. Simonov, N. Gerbeleu, O. A. Gherco, S. Decurtins. From Mono- and Dinuclear to Polynuclear Cobalt(II) and Cobalt(III) Coordination Compounds Based on o-Phthalic Acid and 2,2'-Bipyridine: Synthesis, Crystal Structures, and Properties. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**. 3118–3130.
- [82] A. L. Barra, A. Caneschi, A. Cornia, F. F. de Biani, D. Gatteschi, C. Sangregorio, R. Sessoli, S. L. Single-Molecule Magnet Behavior of a Tetranuclear Iron(III) Complex. The Origin of Slow Magnetic Relaxation in Iron(III) Clusters. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**. *121*, 5302–5310.
- [83] J. C. Goodwin, R. Sessoli, D. Gatteschi, W. Wernsdorfer, A. K. Powell, S. L. Heath. Towards nanostructured arrays of single molecule magnets: new Fe₁₉ oxyhydroxide clusters displaying high ground state spins and hysteresis. *Dalton Trans.* **2000**. 1835–1840.
- [84] D. Gatteschi, R. Sessoli, A. Cornia. Single-molecule magnets based on iron(III) oxo clusters. *Chem. Commun.* **2000**. 725–732.
- [85] A. Cornia, A. C. Fabretti, P. Garrisi, C. Mortal, D. Bonacchi, D. Gatteschi, R. Sessoli, L. Sorace, W. B. A.-L. Wernsdorfer. Energy-Barrier Enhancement by Ligand Substitution in Tetrairon(III) Single-Molecule Magnets. *Angew. Chem.* **2004**. *116*, 1156–1159.
- [86] A. K. Boudalis, B. Donnadieu, V. Nastopoulos, J. M. Clemente-Juan, A. Mari, Y. Sanakis, J.-P. Tuchagues, S. P. Perlepes. A Nonanuclear Iron(II) Single-Molecule Magnet. *Angew. Chem.* **2004**. *116*, 2316–2320.
- [87] M. Nihei, M. Ui, M. Yokota, L. Han, A. Maeda, H. Kishida, H. Okamoto, H. Oshio. Two-Step Spin Conversion in a Cyanide-Bridged Ferrous Square. *Angew. Chem.* **2005**. *117*, 6642–6645.
- [88] B. Kersting, M. J. Kolm, C. Janiak. Thiolate-Bridged Diiron(III) Complex with Spin-Crossover Behaviour. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**. *624*, 775–780.
- [89] V. Ksenofontov, A. B. Gaspar, V. Niel, S. Reiman, J. A. Real, P. Gülich. On the Nature of the Plateau in Two-Step Dinuclear Spin-Crossover Complexes. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**. *10*, 1291–1298.
- [90] O. Sato. Optically Switchable Molecular Solids: Photoinduced Spin-Crossover, Photochromism, and Photoinduced Magnetization. *Acc. Chem. Res.* **2003**. *36*, 692–700.
- [91] J. K. McCusker, J. B. Vincent, E. A. Schmitt, M. L. Mino, K. Shin, D. A. K. Coggin, P. M. Hagen, J. C. Huffman, G. Christou, D. N. Hendrickson. Molecular Spin Frustration in the [Fe₄O₂]⁸⁺ Core: Synthesis, Structure, and Magnetochemistry of [Fe₂O₂(O₂CR)₇(bpy)₂](ClO₄) (R = Me,Ph). *J. Am. Chem. Soc.* **1991**. *113*, 3012–3021.

- [92] H. G. Jang, S. J. Geib, Y. Kaneko, M. Nakano, M. Sorai, A. L. Rheingold, B. Montez, D. N. Hendrickson. Lattice-Engineered Micromodulation of Intramolecular Electron-Transfer Rates in Trinuclear Mixed-Valence Iron Acetate Complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**. *111*, 173–186.
- [93] S. G. Sreerama, S. Pal. A Triiron Complex Containing the Carboxylate-Free $\text{Fe}_3(\mu_3\text{-O})^{7+}$ Core and Distorted Pentagonal-Bipyramidal Metal Centres. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**. 4718–4723.
- [94] P. Angaridis, J. W. Kampf, V. L. Pecoraro. Multinuclear Fe(III) Complexes with Polydentate Ligands of the Family of Dicarboxyimidazoles: Nuclearity- and Topology-Controlled Syntheses and Magneto-Structural Correlations. *Inorg. Chem.* **2005**. *44*, 3626–3635.
- [95] G. Socrates (Editor) *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies*. John Wiley and Sons Ltd, Chichester, New York, Weinheim, Brisbane, Toronto, Singapore, 3. ed. edition **2001**.
- [96] D.-H. Jo, Y.-M. Chiou, J. L. Que. Models for Extradial Cleaving Catechol Dioxygenases: Syntheses, Structures, and Reactivities of Iron(II)-Monoanionic Catecholate Complexes. *Inorg. Chem.* **2001**. 3181–3190.
- [97] Y.-M. Chiou, J. L. Que. Structure of a Mononuclear Iron(II)-Catecholate Complex and Its Relevance to the Extradial-Cleaving Catechol Dioxygenases. *Inorg. Chem.* **1995**. *34*, 3577–3578.
- [98] O. Waldmann, R. Koch, S. Schromm, J. Schülein, P. Müller, I. Bernt, R. W. Saalfrank, F. Hampel, E. Balthes. Magnetic Anisotropy of a Cyclic Octanuclear Fe(III) Cluster and Magneto-Structural Correlations in Molecular Ferric Wheels. *Inorg. Chem.* **2001**. *40*, 2986–2995.
- [99] S. M. Gorun, S. J. Lippard. Magnetostructural Correlations in Magnetically Coupled (μ -Oxo)diiron(III) Complexes. *Inorg. Chem.* **1991**. *30*, 1625–1630.
- [100] C. Canada-Vilalta, T. A. O'Brien, E. K. Brechin, M. Pink, E. R. Davidson, G. Christou. Large Spin Differences in Structurally Related Fe_6 Molecular Clusters and Their Magnetostructural Explanation. *Inorg. Chem.* **2004**. *43*, 5505–5521.
- [101] L. Öhrström, K. Larsson. What kinds of three-dimensional nets are possible with tris-chelated metal complexes as building blocks? *Dalton Trans.* **2004**. 347–353.
- [102] O. R. Evans, W. Lin. Crystal Engineering of NLO Materials Based on Metal-Organic Coordination Networks. *Acc. Chem. Res.* **2002**. *35*, 511–522.
- [103] B. Chen, M. Eddaoudi, S. T. Hyde, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi. Interwoven Metal-Organic Framework on a Periodic Minimal Surface with Extra-Large Pores. *Science* **2001**. *291*, 1021–1023.

- [104] G. Férey. The Simplicity of Complexity—Rational Design of Giant Pores. *Science* **2001**. *291*, 994–995.
- [105] M. Eddaoudi, D. B. Moler, H. Li, B. Chen, T. M. Reineke, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi. Modular Chemistry: Secondary Building Units as a Basis for the Design of Highly Porous and Robust Metal–Organic Carboxylate Frameworks. *Acc. Chem. Res.* **2001**. *34*, 319–330.
- [106] B. Moulton, M. J. Zaworotko. From Molecules to Crystal Engineering: Supramolecular Isomerism and Polymorphism in Network Solids. *Chem. Rev.* **2001**. *101*, 1629–1658.
- [107] S. R. Batten, R. Robson. Einander durchdringende Netze: geordnete, periodische Verschlingung. *Angew. Chem.* **1998**. *110*, 1558–1595.
- [108] M. E. Davis. Reflections on routes to enantioselective solid catalysts. *Top. Catal.* **2003**. *25*, 3–7.
- [109] M. E. Davis. Ordered porous materials for emerging applications. *Nature* **2002**. *417*, 813–821.
- [110] B. Kesanli, Y. Cui, M. R. Smith, E. W. Bittner, B. C. Bockrath, W. Lin. Highly Interpenetrated Metal–Organic Frameworks for Hydrogen Storage. *Angew. Chem.* **2005**. *117*, 74–77.
- [111] A. F. Wells. *Three-dimensional Nets and Polyhedra*. New York **1977**.
- [112] D. Bradshaw, T. J. Prior, E. J. Cussen, J. B. Claridge, M. J. Rosseinsky. Permanent Microporosity and Enantioselective Sorption in a Chiral Open Framework. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**. *126*, 6106–6114.
- [113] L. K. Thompson, S. K. Mandal, S. S. Tandon, J. N. Bridson, M. K. Park. Magnetostructural Correlations in Bis(μ_2 -phenoxide)-Bridged Macrocyclic Dinuclear Copper(II) Complexes. Influence of Electron-Withdrawing Substituents on Exchange Coupling. *Inorg. Chem.* **1996**. 3117–3125.
- [114] A. Cantarero, J. M. Amigo, J. Faus, M. Julve, Debaerdemaeker. Copper(II)-assisted Hydrolysis of 2,4,6-Tris(2-pyridyl)-1,3,5-triazine. Part 1. Crystal Structures of [bis(2-pyridylcarbonyl)amido] (2-pyridylformamide)-copper(II) Perchlorate Monohydrate and [Bis(2-pyridylcarbonyl)amido]-copper(II) Perchlorate. *Dalton Trans.* **1988**. 2033–2039.
- [115] I. Castro, J. Faus, M. Julve, J. M. Amigo, J. Sletten, T. Debaerdemaeker. Copper(II)-assisted Hydrolysis of 2,4,6-Tris(2-pyridyl)-1,3,5-triazine. Part 3. Crystal Structures of Diaqua[bis(2-pyridylcarbonyl)amido]copper(II) Nitrate Dihydrate and Aquabis(pyridine-2-carboxamide)copper(II) Nitrate Monohydrate. *Dalton Trans.* **1990**. 891–897.
- [116] S. K. Singh, S. Sharma, M. Chandra, D. S. Pandey. Helical racemate architecture based on osmium(II)-polypyridyl complexes: Synthesis and structural characterisation. *J. Organomet. Chem.* **2005**. *690*, 3105–3110.

- [117] L. Zhang, X.-Q. Lü, Q. Zhang, C.-L. Chen, B.-S. Kang. Coordination modes of diphosphines in silver(I)diphosphine complexes mediated by 2,4,6-tris(2-pyridyl)-1,3,5-triazine (tptz). *Transition Met. Chem.* **2005**. *30*, 76–81.
- [118] T. Glaser, T. Lügger, R. Fröhlich. Synthesis, Crystal Structures, and Magnetic Properties of a Mono- and a Dinuclear Copper(II) Complex of the 2,4,6-Tris(2-pyridyl)-1,3,5-triazine Ligand. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**. 394–400.
- [119] L. Hou, D. Li, W.-J. Shi, Y.-G. Yin, S. W. Ng. Ligand-Controlled Mixed-Valence Copper Rectangular Grid-Type Coordination Polymers Based on Pyridylterpyridine. *Inorg. Chem.* **2005**. *44*, 7825–7832.
- [120] A. Majumder, C. R. Choudhury, S. Mitra, C. Marschner, J. Baumgartner. Two New Mn(II) and Co(II) Complexes with the Tridentate 2,4,6-Tris(2-pyridyl)-1,3,5-triazine Ligand. *Z. Naturforsch. B* **2005**. 99–105.
- [121] R. W. Saalfrank, I. Bernt, E. Uller, F. Hampel. Templatgesteuerter Selbstaufbau sechs- und achtgliedriger Eisencoronate. *Angew. Chem.* **1997**. *109*, 2596–2599.
- [122] R. W. Saalfrank, I. Bernt, F. Hampel. Metallacoronate oder eindimensionale Polymere durch Selbstorganisation - Einfluss von Templaten und Wasserstoffbrücken auf die Produktbildung. *Angew. Chem.* **2001**. *113*, 1745–1748.
- [123] R. W. Saalfrank, I. Bernt, M. M. Chowdhry, F. Hampel, G. B. M. Vaughan. Ligand-to-Metal Ratio Controlled Assembly of Tetra- and Hexanuclear Clusters Towards Single-Molecule Magnets. *Chem. Eur. J.* **2001**. *7*, 2765–2769.
- [124] R. W. Saalfrank, C. Deutscher, H. Maid, A. M. Ako, S. Sperner, T. Nakajima, W. Bauer, F. Hampel, B. A. Heß, N. R. R. van Eikema Hommes, R. Puchta, F. W. Heinemann. Synthesis, Structure, and Dynamics of Six-Membered Metallacoronands and Metallodendrimers of Iron and Indium. *Chem. Eur. J.* **2004**. *10*, 1899–1905.
- [125] R. W. Saalfrank, C. Deutscher, S. Sperner, T. Nakajima, A. M. Ako, E. Uller, F. Hampel, F. W. Heinemann. Six-Membered Metalla-coronands. Synthesis and Crystal Packing: Columns, Compartments, and 3D-Networks. *Inorg. Chem.* **2004**. *43*, 4372–4382.
- [126] E. M. Rumberger, L. N. Zakharov, A. L. Rheingold, D. N. Hendrickson. Synthesis and Magnetic Properties of Wheel-Shaped [Mn₁₂] and [Fe₆] Complexes. *Inorg. Chem.* **2004**. *43*, 6531–6533.
- [127] D. Foguet-Albiol, T. A. O. Brien, W. Wernsdorfer, B. Moulton, M. J. Zaworotko, K. A. Abboud, G. Christou. DFT Computational Rationalization of an Unusual Spin Ground State in an Mn₁₂ Single-Molecule Magnet with a Low-Symmetry Loop Structure. *Angew. Chem.* **2005**. *117*, 919–923.
- [128] E. M. Rumberger, S. J. Shah, C. C. Beedle, L. N. R. A. L. Zakharov, D. N. Hendrickson. Wheel-Shaped [Mn₁₂] single-Molecule Magnets. *Inorg. Chem.* **2005**. *44*, 2742–2752.

- [129] P. Crewdson, S. Gambarotta, G. P. A. Yap, L. K. Thompson. Dinuclear and Octanuclear Mn(II) Complexes with μ^2 -C, μ^2 -N(Pyrrolide), and μ - η^1 : η^5 -(Pyrrolide) Bridges: A Structural and Magnetic Study. *Inorg. Chem.* **2003**. *42*, 8579–8584.
- [130] W. Zhao, J. Fan, Y. Song, H. Kawaguchi, T. a. Okamura, W.-Y. Sun, N. Ueyamac. Syntheses, crystal structures and properties of novel copper(II) complexes obtained by reactions of copper(II) sulfate pentahydrate with tripodal ligands. *Dalton Trans.* **2005**. 1509–1517.
- [131] L. Merz, W. Haase. Exchange Interaction in Tetrameric Oxygen-bridged Copper(II) Clusters of the Cubane Type. *Dalton Trans.* **1980**. 875–879.
- [132] E. Ruiz, P. Alemany, S. Alvarez, J. Cano. Toward the Prediction of Magnetic Coupling in Molecular Systems: Hydroxo- and Alkoxo-Bridged Cu(II) Binuclear Complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**. *119*, 1297–1303.
- [133] D. Chen, A. E. Martell. Dioxygen Affinities of Synthetic Cobalt Schiff Base Complexes. *Inorg. Chem.* **1987**. 1026–1030.
- [134] A. Gerli, K. S. Hagen, L. G. Marzilli. Nuclearity and Formulation of SALPNZ²⁻ Complexes Formed from M(O₂CCH₃)₂: Resolution of Longstanding Problems by X-ray Crystallography. *Inorg. Chem.* **1991**. *30*, 4673–4676.
- [135] Z.-L. You, H.-L. Zhu. Syntheses, Crystal Structures, and Antibacterial Activities of Four Schiff Base Complexes of Copper and Zinc. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**. *630*, 2754–2760.
- [136] A. Cengiz, E. Filiz, K. Raif, A. Orhan. [N,N'-Bis(salicylidene)-2,2-dimethyl-1,3-propanediaminato]nickel(II) and [N,N'-bis(salicylidene)-2,2-dimethyl-1,3-propanediaminato]copper(II). *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **2001**. 812–814.
- [137] K. K. Nanda, L. K. Thompson, J. N. Bridson, K. Nag. Linear Dependence of Spin Exchange Coupling Constant on Bridge Angle in Phenoxy-bridged Dinickel(II) Complexes. *Chem. Commun.* **1994**. 1337–1338.
- [138] T. K. Paine, E. Rentschler, T. Weyhermüller, P. Chaudhuri. Polynuclear Nickel(II) Complexes: Preparation and Magnetic Properties of Ni₄^{II}, Ni₅^{II}, and Ni₆^{II} Species with Ligands containing O \cap X \cap O (X = S, Se or N) Donor Atoms. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**. 3167–3178.
- [139] P. Bhattacharyya, J. Parr, A. T. Ross, A. M. Z. Slawin. First synthesis of a unique dilead Schiff base complex. *Dalton Trans.* **1998**. 3149–3150.
- [140] P. Bhattacharyya, J. Parr, A. M. Z. Slawin. Metal mediated degradation of tripodal iminephenol ligands: designer ligands with metal ion designers. *Dalton Trans.* **1998**. 3263–3267.

- [141] D. E. Fenton, G. P. Westwood, A. Bashall, M. McPartlin, I. J. Scowen. Partial Hydrolysis of a Schiff-base tripodal ligand induced by copper(II) salts: crystal structure of the product from reaction with copper(II) perchlorate. *Dalton Trans.* **1994**. 2213–2214.
- [142] W. Plass, A. Pohlmann, J. Rautengarten. Magnetic interactions as supramolecular function: Structure and magnetic properties of hydrogen-bridged dinuclear copper(II) complexes. *Angew. Chem.* **2001**. *113*, 4333–4336.
- [143] J. Rautengarten. Untersuchung ein- und zweikerniger Komplexe des Kupfers, des Cobalts und des Zinks als Modelle für die Phosphatesterspaltung. *Diplomarbeit* **1997**. Bielefeld.
- [144] A. L. Spek. Single-crystal structure validation with the program PLATON. *J. Appl. Cryst.* **2003**. *36*, 7–13.
- [145] Y. N. Matyushin, T. S. Kon'kova, K. V. Titova, V. Y. Rosolovskii, Y. A. Lebedev. Enthalpies of formation of triaminoguanidinium chloride, nitrate, and perchlorate. *Izv. Akad. Nauk SSSR, ser. Khim.* **1982**. 446–449.

Teil III
Anhang

Kapitel 14

Angaben zu Kristallstrukturuntersuchungen

Kristalldaten und Angaben zur Messung der Reflexdaten bzw. Strukturverfeinerung von
[H₅L]·H₂O

Summenformel	C ₂₂ H ₂₂ N ₆ O ₄
Molmasse	434.45
Kristallgröße	0.05 x 0.04 x 0.04 mm
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /c
Zelldimensionen	a = 1358.51(4) pm b = 2053.10(6) pm β = 106.166(1)° c = 807.46(2) pm
Zellvolumen	2.16308(10) nm ³
Z	4
Temperatur	293(2) K
Wellenlänge	71.073 pm
berechnete Dichte	1.334 g cm ⁻³
F(000)	912
Absorptionskoeffizient	0.095 mm ⁻¹
gemessener θ-Bereich	1.85 bis 27.47°
Indexgrenzen	-17 ≤ h ≤ 17, -26 ≤ k ≤ 26, -10 ≤ l ≤ 10
gemessene Reflexe	9368
unabhängige Reflexe	4929 (R _{int} = 0.0491)
Goodness-of-Fit s an F ²	1.029
endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0761, wR ₂ = 0.1855
Wichtungsfaktor	w = [σ ² (F ₀ ²) + (0.0963P) ² + 0.6460P] ⁻¹ P = (F ₀ ² + 2F _c ²)/3

$$s = \sqrt{\sum w(F_0^2 - F_c^2)^2 / (N_r - N_p)}$$

$$R_1 = \sum (|F_0| - |F_c|) / \sum |F_0|, \quad wR_2 = [\sum w(F_0^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_0^2)^2]^{1/2}$$

Kristalldaten und Angaben zur Messung der Reflexdaten bzw. Strukturverfeinerung von
 $[\text{Cu}_3\text{L}(\text{bpy})_3]\text{ClO}_4 \cdot 3\text{DMF}$ (**1**)

Summenformel	$\text{C}_{61}\text{H}_{60}\text{ClCu}_3\text{N}_{15}\text{O}_{10}$
Molmasse	1389.31
Kristallgröße	0.03 x 0.03 x 0.03 mm
Kristallsystem	hexagonal
Raumgruppe	$\text{R}\bar{3}$
Zelldimensionen	a = 1982.05(11) pm c = 2646.63(15) pm
Zellvolumen	9.0044(9) nm ³
Z	6
Temperatur	183(2) K
Wellenlänge	71.073 pm
berechnete Dichte	1.537 g cm ⁻³
F(000)	4290
Absorptionskoeffizient	1.171 mm ⁻¹
gemessener θ -Bereich	1.94 bis 27.49°
Indexgrenzen	$-25 \leq h \leq 20, -23 \leq k \leq 25, -34 \leq l \leq 34$
gemessene Reflexe	13790
unabhängige Reflexe	4220 ($R_{int} = 0.0366$)
Parameter	261
Goodness-of-Fit s an F^2	1.044
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0631, wR2 = 0.1694$
Wichtungsfaktor	$w = [\sigma^2(F_0^2) + (0.0993P)^2 + 45.5689P]^{-1}$ $P = (F_0^2 + 2F_c^2)/3$

Kristalldaten und Angaben zur Messung der Reflexdaten bzw. Strukturverfeinerung von
 $[\text{Cu}_3\text{L}(\text{bpy})_3]\text{Cl}\cdot 3\text{H}_2\text{O}\cdot \text{EtOH}$ (**2**)

Summenformel	$\text{C}_{54}\text{H}_{51}\text{ClCu}_3\text{N}_{12}\text{O}_7$
Molmasse	1206.15
Kristallgröße	0.03 x 0.03 x 0.02 mm
Kristallsystem	hexagonal
Raumgruppe	$\text{R}\bar{3}\text{c}$
Zelldimensionen	$a = 3036.94(7)$ pm $c = 6294.15(12)$ pm
Zellvolumen	$50.2736(19)$ nm ³
Z	36
Temperatur	183(2) K
Wellenlänge	71.073 pm
berechnete Dichte	1.434 g cm ⁻³
F(000)	22284
Absorptionskoeffizient	1.241 mm ⁻¹
gemessener θ -Bereich	1.01 bis 27.92°
Indexgrenzen	$-33 \leq h \leq 40, -38 \leq k \leq 38, -51 \leq l \leq 76$
gemessene Reflexe	53690
unabhängige Reflexe	12936 ($R_{int} = 0.0630$)
Parameter	686
Goodness-of-Fit s an F^2	1.118
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0994, wR2 = 0.2456$
Wichtungsfaktor	$w = [\sigma^2(F_0^2) + (0.1475P)^2 + 564.74P]^{-1}$ $P = (F_0^2 + 2F_c^2)/3$

Kristalldaten und Angaben zur Messung der Reflexdaten bzw. Strukturverfeinerung von
 $[\text{Cu}_3\text{L}^{\text{OH}}(\text{bpy})_3]\text{BF}_4 \cdot 3\text{DMF}$ (**3**)

Summenformel	$\text{C}_{52}\text{H}_{39}\text{BF}_4\text{Cu}_3\text{N}_{12}\text{O}_6$
Molmasse	1118.57
Kristallgröße	0.03 x 0.03 x 0.03 mm
Kristallsystem	hexagonal
Raumgruppe	$\text{R}\bar{3}$
Zelldimensionen	a = 2044.81(11) pm c = 2604.16(14) pm
Zellvolumen	9.4298(9) nm ³
Z	6
Temperatur	183(2) K
Wellenlänge	71.073 pm
berechnete Dichte	1.274 g cm ⁻³
F(000)	3420
Absorptionskoeffizient	1.056 mm ⁻¹
gemessener θ -Bereich	3.08 bis 27.51°
Indexgrenzen	$-26 \leq h \leq 26, -25 \leq k \leq 26, -33 \leq l \leq 32$
gemessene Reflexe	21775
unabhängige Reflexe	4770 ($R_{int} = 0.0366$)
Parameter	220
Goodness-of-Fit s an F^2	1.758 [1.593]
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.1645[0.0971], wR2 = 0.4209[0.2538]$
Wichtungsfaktor	$w = [\sigma^2(F_0^2) + (0.1000P)^2]^{-1}$ $P = (F_0^2 + 2F_c^2)/3$

In Klammern sind mit PLATON berechnete Daten.

Kristalldaten und Angaben zur Messung der Reflexdaten bzw. Strukturverfeinerung von
 $[\text{Ni}_3\text{L}(\text{bpy})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\text{NO}_3$ (4)

Summenformel	$\text{C}_{61}\text{H}_{45}\text{N}_{13}\text{Ni}_3\text{O}_9$
Molmasse	1172.08
Kristallgröße	0.02 x 0.02 x 0.02 mm
Kristallsystem	hexagonal
Raumgruppe	$\text{P}\bar{3}$
Zelldimensionen	a = 1692.81(6) pm c = 1052.61(4) pm
Zellvolumen	2.61225(16) nm ³
Z	2
Temperatur	183(2) K
Wellenlänge	71.073 pm
berechnete Dichte	1.490 g cm ⁻³
F(000)	1208
Absorptionskoeffizient	1.140 mm ⁻¹
gemessener θ -Bereich	2.38 bis 27.47°
Indexgrenzen	$-20 \leq h \leq 21, -19 \leq k \leq 19, -13 \leq l \leq 11$
gemessene Reflexe	10785
unabhängige Reflexe	3980 ($R_{int} = 0.0531$)
Parameter	240
Goodness-of-Fit s an F^2	1.043
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0442, wR2 = 0.0948$
Wichtungsfaktor	$w = [\sigma^2(F_0^2) + (0.0475P)^2 + 0.6368P]^{-1}$ $P = (F_0^2 + 2F_c^2)/3$

Kristalldaten und Angaben zur Messung der Reflexdaten bzw. Strukturverfeinerung von
 $[\text{Ni}_3\text{L}(\text{bpy})_3(\text{H}_2\text{O})_{2.5}(\text{N}_3)_{0.5}](\text{NO}_3)_{0.5} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (5)

Summenformel	$\text{C}_{52}\text{H}_{45}\text{N}_{14}\text{Ni}_3\text{O}_{7.5}$
Molmasse	1162.09
Kristallgröße	0.03 x 0.03 x 0.02 mm
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$\text{P}\bar{1}$
Zelldimensionen	$a = 1057.50(4)$ pm $\alpha = 61.729(2)^\circ$ $b = 1677.74(8)$ pm $\beta = 87.165(3)^\circ$ $c = 1706.63(15)$ pm $\gamma = 88.587(3)^\circ$
Zellvolumen	$2.6635(2)$ nm ³
Z	2
Temperatur	183(2) K
Wellenlänge	71.073 pm
berechnete Dichte	1.450 g cm ⁻³
F(000)	1200
Absorptionskoeffizient	1.115 mm ⁻¹
gemessener θ -Bereich	2.31 bis 27.50°
Indexgrenzen	$-13 \leq h \leq 12, -21 \leq k \leq 20, -22 \leq l \leq 19$
gemessene Reflexe	18876
unabhängige Reflexe	12107 ($R_{int} = 0.1474$)
Parameter	703
Goodness-of-Fit s an F^2	1.011
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0719, wR2 = 0.1632$
Wichtungsfaktor	$w = [\sigma^2(F_0^2) + (0.0949P)^2]^{-1}$ $P = (F_0^2 + 2F_c^2)/3$

Kristalldaten und Angaben zur Messung der Reflexdaten bzw. Strukturverfeinerung von
 $[\text{Ni}_3(\text{L}')_2(\text{pmdeta})_2] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{MeOH}$ (**6**)

Summenformel	$\text{C}_{64}\text{H}_{87}\text{N}_{18}\text{Ni}_3\text{O}_{9.5}$
Molmasse	1436.57
Kristallgröße	0.89 x 0.80 x 0.40 mm
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$\text{P}2_1/\text{n}$
Zelldimensionen	$a = 1500.90(4)$ pm $b = 2663.15(4)$ pm $\beta = 94.429(1)^\circ$ $c = 1744.62(4)$ pm
Zellvolumen	$6.9526(3)$ nm ³
Z	4
Temperatur	183(2) K
Wellenlänge	71.073 pm
berechnete Dichte	1.369 g cm ⁻³
F(000)	3013
Absorptionskoeffizient	0.872 mm ⁻¹
gemessener θ -Bereich	1.89 bis 27.48°
Indexgrenzen	$-19 \leq h \leq 19, -34 \leq k \leq 27, -19 \leq l \leq 22$
gemessene Reflexe	33026
unabhängige Reflexe	15621 ($R_{int} = 0.0395$)
Parameter	946
Goodness-of-Fit s an F^2	0.832
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0711, wR2 = 0.2158$
Wichtungsfaktor	$w = [\sigma^2(F_0^2) + (0.1891P)^2 + 18.9650P]^{-1}$ $P = (F_0^2 + 2F_c^2)/3$

Kristalldaten und Angaben zur Messung der Reflexdaten bzw. Strukturverfeinerung von
 $[\text{Co}_3\text{L}(\text{bpy})_3(\text{CH}_3\text{OH})_3]\text{Cl}\cdot 5\text{MeOH}$ (**7**)

Summenformel	$\text{C}_{60}\text{H}_{68}\text{ClCo}_3\text{N}_{12}\text{O}_{11}$
Molmasse	1345.51
Kristallgröße	0.03 x 0.03 x 0.03 mm
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$\text{P2}_1/\text{c}$
Zelldimensionen	a = 1807.19(5) pm b = 2102.71(5) pm β = 96.886(2)° c = 1665.42(4) pm
Zellvolumen	6.2829(3) nm ³
Z	4
Temperatur	183(2) K
Wellenlänge	71.073 pm
berechnete Dichte	1.410 g cm ⁻³
F(000)	2768
Absorptionskoeffizient	0.893 mm ⁻¹
gemessener θ -Bereich	1.94 bis 27.48°
Indexgrenzen	$-23 \leq h \leq 20, -25 \leq k \leq 27, -21 \leq l \leq 21$
gemessene Reflexe	42206
unabhängige Reflexe	14367 ($R_{int} = 0.0628$)
Parameter	773
Goodness-of-Fit s an F^2	1.033
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0647, wR2 = 0.1703$
Wichtungsfaktor	$w = [\sigma^2(F_0^2) + (0.1002P)^2 + 9.0379P]^{-1}$ $P = (F_0^2 + 2F_c^2)/3$

Kristalldaten und Angaben zur Messung der Reflexdaten bzw. Strukturverfeinerung von
 $[\text{Fe}_3\text{L}(\text{L}')_3(\text{CH}_3\text{OH})_3]\text{Cl}\cdot 2\text{MeOH}\cdot 0.75\text{H}_2\text{O}$ (**8**)

Summenformel	$\text{C}_{72}\text{H}_{63.5}\text{ClFe}_3\text{N}_{24}\text{O}_{14.75}$
Molmasse	1703.9
Kristallsystem	hexagonal
Raumgruppe	$\text{P}\bar{3}$
Zelldimensionen	$a = 1630.73(5)$ pm $c = 1675.60(6)$ pm
Zellvolumen	$3.8589(2)$ nm ³
Z	2
Temperatur	183(2) K
Wellenlänge	71.073 pm
berechnete Dichte	1.461 g cm ⁻³
F(000)	1740
Absorptionskoeffizient	0.672 mm ⁻¹
gemessener θ -Bereich	1.89 bis 27.47°
Indexgrenzen	$-21 \leq h \leq 21, -21 \leq k \leq 21, -21 \leq l \leq 21$
gemessene Reflexe	27749
unabhängige Reflexe	5900 ($R_{int} = 0.0920$)
Parameter	361
Goodness-of-Fit s an F^2	1.319
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0672, wR2 = 0.1965$
Wichtungsfaktor	$w = [\sigma^2(F_0^2) + (0.1000P)^2]^{-1}$ $P = (F_0^2 + 2F_c^2)/3$

Kristalldaten und Angaben zur Messung der Reflexdaten bzw. Strukturverfeinerung von
 $[\text{Et}_3\text{NH}]_2[\text{Fe}_6\text{L}_2(\text{dtbc})_4(\text{dtbcH})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (**11**)

Summenformel	$\text{C}_{140}\text{H}_{198}\text{Fe}_6\text{N}_{14}\text{O}_{25}$
Molmasse	2812.22
Kristallgröße	0.06 x 0.06 x 0.05 mm
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$\text{P2}_1/\text{n}$
Zelldimensionen	a = 1733.40(11) pm b = 2069.19(11) pm β = 94.445(2)° c = 2314.57(15) pm
Zellvolumen	8.2768(9) nm ³
Z	2
Temperatur	183(2) K
Wellenlänge	71.073 pm
berechnete Dichte	1.127 g cm ⁻³
F(000)	2976
Absorptionskoeffizient	0.574 mm ⁻¹
gemessener θ -Bereich	2.16 bis 27.48°
Indexgrenzen	$-21 \leq h \leq 16, -26 \leq k \leq 19, -29 \leq l \leq 30$
gemessene Reflexe	29540
unabhängige Reflexe	13750 ($R_{int} = 0.0534$)
Parameter	792
Goodness-of-Fit s an F^2	1.552
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.1089, wR2 = 0.3302$
Wichtungsfaktor	$w = [\sigma^2(F_0^2) + (0.1888P)^2]^{-1}$ $P = (F_0^2 + 2F_c^2)/3$

Kristalldaten und Angaben zur Messung der Reflexdaten bzw. Strukturverfeinerung von
 $[\text{Cu}_6(\text{L}^{\text{OH}})_2(\text{HCOO})_2(\text{H}_2\text{O})_{0.5}(\text{DMF})_{0.5}] \cdot x\text{H}_2\text{O} \cdot y\text{DMF}$ (**12**)

Summenformel	$\text{C}_{47.5}\text{H}_{36.5}\text{Cu}_6\text{N}_{12.5}\text{O}_{17}$
Molmasse	1435.7
Kristallgröße	0.03 x 0.03 x 0.02 mm
Kristallsystem	kubisch
Raumgruppe	P2_13
Zelldimensionen	$a = 2238.69(5)$ pm
Zellvolumen	$11.2197(4)$ nm ³
Z	4
Temperatur	183(2) K
Wellenlänge	71.073 pm
berechnete Dichte	0.917 g cm ⁻³
F(000)	3142
Absorptionskoeffizient	1.164 mm ⁻¹
gemessener θ -Bereich	3.28 bis 27.46°
Indexgrenzen	$-29 \leq h \leq 29, -20 \leq k \leq 20, -19 \leq l \leq 19$
gemessene Reflexe	7530
unabhängige Reflexe	5231 ($R_{\text{int}} = 0.0415$)
Parameter	285
Goodness-of-Fit s an F^2	1.089
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0746, wR2 = 0.1799$
Wichtungsfaktor	$w = [\sigma^2(F_0^2) + (0.0900P)^2 + 21.0000P]^{-1}$ $P = (F_0^2 + 2F_c^2)/3$

Kristalldaten und Angaben zur Messung der Reflexdaten bzw. Strukturverfeinerung von
 $[\text{Cu}_6\text{L}_2\text{Cl}_2(\text{DMF})_3(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \frac{1}{3}\text{Et}_3\text{N}$ (**13**)

Summenformel	$\text{C}_{55}\text{H}_{60}\text{Cl}_2\text{Cu}_6\text{N}_{15.33}\text{O}_{11}$
Molmasse	1563.99
Kristallgröße	0.05 x 0.03 x 0.03 mm
Kristallsystem	kubisch
Raumgruppe	$\text{Pa}\bar{3}$
Zelldimensionen	$a = 2330.19(10)$ pm
Zellvolumen	$12.6524(9)$ nm ³
Z	8
Temperatur	120(2) K
Wellenlänge	34.440 pm
berechnete Dichte	1.638 g cm ⁻³
F(000)	6315
Absorptionskoeffizient	1.123 mm ⁻¹
gemessener θ -Bereich	1.27 bis 11.03°
Indexgrenzen	$-23 \leq h \leq 25, -21 \leq k \leq 25, -25 \leq l \leq 23$
gemessene Reflexe	18726
unabhängige Reflexe	2951 ($R_{int} = 0.0474$)
Parameter	292
Goodness-of-Fit s an F^2	1.047
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.076, wR2 = 0.207$
Wichtungsfaktor	$w = [\sigma^2(F_0^2) + (0.1300P)^2 + 71.0000P]^{-1}$ $P = (F_0^2 + 2F_c^2)/3$

Kristalldaten und Angaben zur Messung der Reflexdaten bzw. Strukturverfeinerung von
 $[\text{MnL}^1(\text{H}_2\text{O})_3](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**14**)

Summenformel	$\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{Cl}_2\text{MnN}_6\text{O}_{12}$
Molmasse	638.23
Kristallgröße	0.03 x 0.03 x 0.02 mm
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$C2/c$
Zelldimensionen	$a = 2718.74(7)$ pm $b = 1204.14(3)$ pm $\beta = 93.336(1)^\circ$ $c = 1550.53(5)$ pm
Zellvolumen	$5.0674(2)$ nm ³
Z	8
Temperatur	183(2) K
Wellenlänge	71.073 pm
berechnete Dichte	1.673 g cm ⁻³
F(000)	2600
Absorptionskoeffizient	0.806 mm ⁻¹
gemessener θ -Bereich	2.24 bis 27.48°
Indexgrenzen	$-35 \leq h \leq 35, -14 \leq k \leq 15, -20 \leq l \leq 20$
gemessene Reflexe	10265
unabhängige Reflexe	5797 ($R_{int} = 0.0262$)
Parameter	347
Goodness-of-Fit s an F^2	1.012
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0675, wR2 = 0.1838$
Wichtungsfaktor	$w = [\sigma^2(F_0^2) + (0.110P)^2 + 24.1403P]^{-1}$ $P = (F_0^2 + 2F_c^2)/3$

Kristalldaten und Angaben zur Messung der Reflexdaten bzw. Strukturverfeinerung von
 [NHEt₃][(H₃O)₂∩Cu₆(L²)₆](ClO₄)₃ (**15**)

Summenformel	C ₅₄ H ₁₂₄ Cl ₃ Cu ₆ N ₇ O ₂₆
Molmasse	1775.19
Kristallgröße	0.03 x 0.03 x 0.02 mm
Kristallsystem	rhomboedrisch
Raumgruppe	R $\bar{3}c$
Zelldimensionen	a = 1537.81(4) pm α = 95.022(1)°
Zellvolumen	3.59219(16) nm ³
Z	2
Temperatur	183(2) K
Wellenlänge	71.073 pm
berechnete Dichte	1.641 g cm ⁻³
F(000)	1860
Absorptionskoeffizient	1.937 mm ⁻¹
gemessener θ -Bereich	2.67 bis 27.49°
Indexgrenzen	-19 ≤ h ≤ 19, -19 ≤ k ≤ 19, -12 ≤ l ≤ 13
gemessene Reflexe	8153
unabhängige Reflexe	2698 (R_{int} = 0.0611)
Parameter	156
Goodness-of-Fit s an F ²	1.229
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R_1 = 0.0661, wR_2 = 0.1422
Wichtungsfaktor	$w = [\sigma^2(F_0^2) + (0.100P)^2]^{-1}$ $P = (F_0^2 + 2F_c^2)/3$

Kristalldaten und Angaben zur Messung der Reflexdaten bzw. Strukturverfeinerung von
 $[\text{Ni}_3(\text{L}^3)_2(\text{NO}_3)_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ (**16**)

Summenformel	$\text{C}_{42}\text{H}_{46}\text{N}_8\text{Ni}_3\text{O}_{10}$
Molmasse	998.94
Kristallgröße	0.02 x 0.02 x 0.02 mm
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$\text{P2}_1/\text{c}$
Zelldimensionen	$a = 1056.66(18)$ pm $b = 1331.6(2)$ pm $\beta = 109.439(3)^\circ$ $c = 1587.5(2)$ pm
Zellvolumen	$2.1064(6)$ nm ³
Z	2
Temperatur	183(2) K
Wellenlänge	71.073 pm
berechnete Dichte	1.575 g cm ⁻³
F(000)	1036
Absorptionskoeffizient	1.396 mm ⁻¹
gemessener θ -Bereich	2.04 bis 27.53°
Indexgrenzen	$-12 \leq h \leq 13, -14 \leq k \leq 17, -20 \leq l \leq 20$
gemessene Reflexe	12299
unabhängige Reflexe	4609 ($R_{int} = 0.1896$)
Parameter	287
Goodness-of-Fit s an F^2	0.982
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0787, wR2 = 0.1235$
Wichtungsfaktor	$w = [\sigma^2(F_0^2) + (0.0452P)^2]^{-1}$ $P = (F_0^2 + 2F_c^2)/3$

Kristalldaten und Angaben zur Messung der Reflexdaten bzw. Strukturverfeinerung von
 $[\text{Ni}_3(\text{L}^3)_2(\text{NO}_3)_2(\text{CH}_3\text{OH})_2] \cdot 4\text{MeOH}$ (**17**)

Summenformel	$\text{C}_{44}\text{H}_{64}\text{N}_6\text{Ni}_3\text{O}_{16}$
Molmasse	1109.09
Kristallgröße	0.06 x 0.06 x 0.03 mm
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$\text{P}\bar{1}$
Zelldimensionen	$a = 1076.22(5)$ pm $\alpha = 89.067(3)^\circ$ $b = 1344.96(6)$ pm $\beta = 84.995(2)^\circ$ $c = 1771.27(5)$ pm $\gamma = 88.227(2)^\circ$
Zellvolumen	$2.55263(18)$ nm ³
Z	2
Temperatur	183(2) K
Wellenlänge	71.073 pm
berechnete Dichte	1.443 g cm ⁻³
F(000)	1164
Absorptionskoeffizient	1.167 mm ⁻¹
gemessener θ -Bereich	1.15 bis 27.45°
Indexgrenzen	$-13 \leq h \leq 13, -13 \leq k \leq 17, -22 \leq l \leq 18$
gemessene Reflexe	16949
unabhängige Reflexe	11346 ($R_{int} = 0.0337$)
Parameter	647
Goodness-of-Fit s an F^2	1.041
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0574, wR2 = 0.1308$
Wichtungsfaktor	$w = [\sigma^2(F_0^2) + (0.0595P)^2 + 4.0558P]^{-1}$ $P = (F_0^2 + 2F_c^2)/3$

Kristalldaten und Angaben zur Messung der Reflexdaten bzw. Strukturverfeinerung von
 $[\text{CoL}^3(\text{salal})] \cdot \text{MeOH}$ (**18**)

Summenformel	$\text{C}_{27}\text{H}_{29}\text{CoN}_2\text{O}_5$
Molmasse	520.46
Kristallgröße	0.06 x 0.06 x 0.05 mm
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
Zelldimensionen	$a = 1534.10(7)$ pm $b = 1461.90(8)$ pm $\beta = 97.187(3)^\circ$ $c = 1085.87(6)$ pm
Zellvolumen	$2.4161(2)$ nm ³
Z	4
Temperatur	183(2) K
Wellenlänge	71.073 pm
berechnete Dichte	1.431 g cm ⁻³
F(000)	1088
Absorptionskoeffizient	0.752 mm ⁻¹
gemessener θ -Bereich	1.93 bis 27.50°
Indexgrenzen	$-19 \leq h \leq 18, -18 \leq k \leq 17, -13 \leq l \leq 14$
gemessene Reflexe	16764
unabhängige Reflexe	5522 ($R_{int} = 0.0517$)
Parameter	318
Goodness-of-Fit s an F^2	1.059
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0753, wR2 = 0.1769$
Wichtungsfaktor	$w = [\sigma^2(F_0^2) + (0.0703P)^2 + 7.1919P]^{-1}$ $P = (F_0^2 + 2F_c^2)/3$

Kristalldaten und Angaben zur Messung der Reflexdaten bzw. Strukturverfeinerung von
 $[\text{Mn}_2(\mu\text{-O})(\text{L}^4)_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{CHCl}_3$ (**19**)

Summenformel	$\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{Cl}_8\text{Mn}_2\text{N}_8\text{O}_{13}$
Molmasse	1122.25
Kristallgröße	0.03 x 0.03 x 0.02 mm
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$\text{P2}_1/\text{n}$
Zelldimensionen	a = 1558.27(4) pm b = 1498.13(4) pm β = 99.104(1)° c = 1963.37(7) pm
Zellvolumen	4.5257(2) nm ³
Z	8
Temperatur	183(2) K
Wellenlänge	71.073 pm
berechnete Dichte	1.647 g cm ⁻³
F(000)	2296
Absorptionskoeffizient	1.098 mm ⁻¹
gemessener θ -Bereich	4.13 bis 27.49°
Indexgrenzen	$-20 \leq h \leq 20, -18 \leq k \leq 15, -21 \leq l \leq 21$
gemessene Reflexe	12304
unabhängige Reflexe	8345 ($R_{int} = 0.0390$)
Parameter	550
Goodness-of-Fit s an F ²	1.033
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0795, wR2 = 0.1950$
Wichtungsfaktor	$w = [\sigma^2(F_0^2) + (0.0947P)^2 + 23.1558P]^{-1}$ $P = (F_0^2 + 2F_c^2)/3$

Kristalldaten und Angaben zur Messung der Reflexdaten bzw. Strukturverfeinerung von
 $[\text{Cu}_2\text{Na}(\text{L}^4)_2(\text{ClO}_4)_2]\text{ClO}_4$ (**20**)

Summenformel	$\text{C}_{14}\text{H}_{23}\text{Cl}_{1.5}\text{CuN}_4\text{Na}_{0.5}\text{O}_8$
Molmasse	503.57
Kristallgröße	0.04 x 0.04 x 0.03 mm
Kristallsystem	rhombisch
Raumgruppe	Pbca
Zelldimensionen	a = 1456.48(2) pm b = 1672.28(2) pm c = 3302.75(5) pm
Zellvolumen	8.04432(19) nm ³
Z	8
Temperatur	183(2) K
Wellenlänge	71.073 pm
berechnete Dichte	1.663 g cm ⁻³
F(000)	4144
Absorptionskoeffizient	1.346 mm ⁻¹
gemessener θ -Bereich	2.44 bis 27.47°
Indexgrenzen	$-18 \leq h \leq 18, -21 \leq k \leq 21, -42 \leq l \leq 42$
gemessene Reflexe	16439
unabhängige Reflexe	9049 ($R_{int} = 0.0442$)
Parameter	521
Goodness-of-Fit s an F^2	0.937
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0665, wR2 = 0.1895$
Wichtungsfaktor	$w = [\sigma^2(F_0^2) + (0.1301P)^2 + 11.7316P]^{-1}$ $P = (F_0^2 + 2F_c^2)/3$
