

Kurzzusammenfassung

Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist die Synthese und Untersuchung von Eisendinitrosyl- und Kobaltcarbonylnitrosyl-Komplexen mit stickstoffhaltigen Chelatliganden.

Es gelang die Synthese einer Reihe von Aryl-BIAN-Eisendinitrosyl- $[\text{Fe}(\text{Aryl-BIAN})(\text{NO})_2]$ und Aryl-BIAN-Kobaltcarbonylnitrosyl-Komplexen $[\text{Co}(\text{Aryl-BIAN})(\text{CO})(\text{NO})]$, wobei die folgenden Aryl-BIAN-Derivate verwendet wurden: Ph-BIAN, Mes-BIAN, 4-ⁱPr-Ph-BIAN, 2-Me-Ph-BIAN und 4-NO₂-Ph-BIAN (Aryl-BIAN = Bis(N-arylimino)-acenaphthen). Die Charakterisierung erfolgte mittels IR-, UV/Vis-, ESR-Spektroskopie, Spektroelektrochemie und im Falle des $[\text{Fe}(\text{Mes-BIAN})(\text{NO})_2]$ und des $[\text{Co}(\text{Mes-BIAN})(\text{CO})(\text{NO})]$ wurden auch magnetische Messungen durchgeführt. In allen Komplexen tritt Nitrosyl als NO⁺ auf (IR-Spektroskopie), die Aryl-BIAN-Liganden sind neutral (UV/Vis-Absorptionsspektroskopie). Konsequenterweise liegen die Metalle in den Oxidationsstufen Fe^{-II} und Co^{-I} vor. UV/Vis-, elektrochemische und spektroelektrochemische Untersuchungen sowohl an den Eisen- als auch den Kobaltkomplexen zeigten, dass die reversiblen Reduktionen der Komplexe Ligand-zentriert (Diimin-π*) stattfinden, während die Oxidationen Metall-zentriert verlaufen.

Im zweiten Teil der Arbeit konnten Eisendinitrosyl- und Kobaltcarbonylnitrosyl-Komplexe mit weiteren α-Diimin Liganden dargestellt werden. Als α-Diimine wurden bpy (2,2'-Bipyridin), phen (1,10-Phenanthrolin), pyphen (Dipyrido[3,2-*f*:2',3'-*h*]chinoxalin) und dppz (Dipyrido[3,2-*a*:2',3'-*c*]phenazin) eingesetzt. Auch hier konnte durch elektrochemische und UV/Vis-spektroelektrochemische Untersuchungen gezeigt werden, dass die reversiblen Reduktionen der Komplexe Ligand-zentriert (Diimin-π*) stattfinden, während die Oxidationen Metall-zentriert verlaufen.

Im Vergleich aller untersuchten Systeme und der ebenfalls gut untersuchten analogen Komplexe mit Diazabutadien-Liganden (R-DAB) können große Unterschiede in der Ligand-Metall-Interaktion zwischen den guten Donoren (und schlechten Akzeptoren) wie bpy und phen und den exzellenten π-Akzeptoren (aber schlechten Donoren) wie Aryl-BIAN, R-DAB und dppz beobachtet werden. Die beiden extrem elektronenreichen „Bezugssysteme“ $[\text{Fe}(\text{NO})_2]$ bzw. $[\text{Co}(\text{CO})(\text{NO})]$ eignen sich hervorragend zur Untersuchung solcher Effekte.