

## Abstract

The synthesis, UV-Vis-absorption spectroscopy and electrochemical investigations of seven new tetrazolate complexes with  $\text{Co}^{\text{II}}$ ,  $\text{Ni}^{\text{II}}$ ,  $\text{Cu}^{\text{II}}$  and  $\text{Zn}^{\text{II}}$  is reported. Single-crystal XRD data reveal the formation of octahedral configured complexes. With the tridentate ligand PydtzH<sub>2</sub> {2,6-di(1*H*-tetrazol-5-yl)pyridine} the complexes  $[\text{Co}(\text{Pydtz})(\text{H}_2\text{O})\text{Py}_2]$ ,  $[\text{Co}(\text{Pydtz})(\text{H}_2\text{O})_2\text{Py}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Ni}(\text{Pydtz})\text{Py}_3] \cdot 2\text{Py}$ ,  $[\text{Cu}(\text{Pydtz})(\text{H}_2\text{O})_2\text{Py}]$  and  $[\text{Zn}(\text{Pydtz})(\text{H}_2\text{O})\text{Py}_2] \cdot \text{Py}$  were obtained. From the ligand (BTFT)H {5-[3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl]-1*H*-tetrazole}, the first complex with a polymeric structure  $[\text{Cu}(\text{BTFT})_2\text{Py}_2]_n$  could be synthesized and fully characterised, including XRD, EPR spectroscopy and magnetic measurements. All these new complexes were crystallised from pyridine solutions and contain pyridine and water as coligands and sometimes as cocrystallisates.

$\text{Na}_3(\text{PPh}_4)(\text{Pydtz})_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  and  $(\text{Ph}_4\text{As})_2\text{Pydtz} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  were synthesized in order to have well soluble salts of the  $\text{Pydtz}^{2-}$ -dianion for complex synthesis and large cations for possible anionic tetrazolate complexes. They were characterised using  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -NMR and single-crystal XRD. The crystal-structures contain several middle to strong hydrogen bonds.

A further goal was the synthesis of new *N*-alkylated tetrazoles. Ten new *N*-alkylated tetrazoles were synthesized: (1-*N*,1-*N'*)-Me<sub>2</sub>(Pydtz), (1-*N*,2-*N'*)-Me<sub>2</sub>(Pydtz), (1-*N*,2-*N'*)-(n-Pent)<sub>2</sub>Pydtz, (2-*N*,2-*N'*)-(n-Pent)<sub>2</sub>Pydtz, (2-*N*,2-*N'*)-(2-But)<sub>2</sub>(Pydtz), (2-*N*,2-*N'*)-(n-Pent)<sub>2</sub>(1,3-BTB), (1-*N*,2-*N'*)-(n-Pent)<sub>2</sub>(1,3-BTB), (2-*N*,2-*N'*)-(2-But)<sub>2</sub>(1,4-BTB), (2-*N*)-Me(BTFT) and (2-*N*)-(2-But)(BTFT) with 1,*x*-BTBH<sub>2</sub> = 1,*x*-di(1*H*-tetrazol-5-yl)benzole, *x* = 3 or 4. All tetrazole derivatives were characterised by  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -NMR and some additionally by single-crystal XRD or  $^{15}\text{N}$ -NMR. Unfortunately those ligands have very weak ligand strength and could not successfully be coordinated with  $\text{M}^{\text{II}}$ -transition metal cations, in contrast to 2*N*-MePytz = 2-(2*N*-1*H*-tetrazol-5-yl)pyridine, from which one complex,  $[\text{Cu}(2\text{N-MePytz})_2\text{Cl}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ , was synthesized.  $[\text{Cu}(2\text{N-MePytz})_2\text{Cl}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  had to be recrystallized from DMF and not from pyridine, because this delivered the tetrazole-free complex  $[\text{CuCl}_2\text{Py}_2]$ . Due to the weak binding of the *N*-alkylated tetrazole.

Furthermore a new tetrazole was synthesized from the starting material 2,3-pyridinedicarbonitrile. Interestingly not the expected product 2,3-di(1*H*-tetrazol-5-yl)pyridine was achieved, though 2-(1*H*-tetrazol-5-yl)pyridine-3-carbonitrile {PyCN(tzH)} was synthesized, confirmed through recurring synthesis, even with different methods, and characterised with single-crystal XRD,  $^1\text{H}$ - and  $^{13}\text{C}$ -NMR.

## Kurzzusammenfassung

Hiermit wird über die Synthese, UV-Vis-absorptions-spektroskopische und elektrochemische Untersuchungen von sieben neuen Tetrazolat-Komplexen mit  $\text{Co}^{\text{II}}$ ,  $\text{Ni}^{\text{II}}$ ,  $\text{Cu}^{\text{II}}$  und  $\text{Zn}^{\text{II}}$  berichtet. Einkristall-XRD zeigt die Entstehung von oktaedrisch konfigurierten Komplexen. Mit dem dreizähligen Ligand PydtzH<sub>2</sub> {2,6-Di(1*H*-tetrazol-5-yl)pyridin} wurden die Komplexe [Co(Pydtz)(H<sub>2</sub>O)Py<sub>2</sub>], [Co(Pydtz)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>Py]·2H<sub>2</sub>O, [Ni(Pydtz)Py<sub>3</sub>]·2Py, [Cu(Pydtz)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>Py] und [Zn(Pydtz)(H<sub>2</sub>O)Py<sub>2</sub>]·Py erhalten. Von dem Ligand (BTFT)H {5-[3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl]-1*H*-tetrazole} konnte ein erster Komplex mit einer polymeren Struktur [Cu(BTFT)<sub>2</sub>Py<sub>2</sub>]<sub>n</sub> synthetisiert und vollständig charakterisiert werden, inklusive XRD, ESR-Spektroskopie und magnetischen Messungen. Alle Komplexe wurden aus Pyridin umkristallisiert und enthalten Pyridin und Wasser als Coliganden und z.T. als Cokristallisate.

Na<sub>3</sub>(PPh<sub>4</sub>)(Pydtz)<sub>2</sub>·12H<sub>2</sub>O und (Ph<sub>4</sub>As)<sub>2</sub>Pydtz·5H<sub>2</sub>O wurden in der Absicht synthetisiert, gut lösliche Salze mit dem Pydtz<sup>2-</sup>-Dianion zur Komplex-Synthese und große Kationen für mögliche anionische Komplexe zu haben. Sie wurden durch <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C-NMR und Einkristall-XRD charakterisiert. Die Kristallstrukturen enthalten zahlreiche mäßig bis starke Wasserstoffbrückenbindungen.

Ein weiteres Ziel war die Synthese neuer *N*-alkylierter Tetrazole. Zehn neue *N*-alkylierte Tetrazole wurden synthetisiert: (1-*N*,1-*N'*)-Me<sub>2</sub>(Pydtz), (1-*N*,2-*N'*)-Me<sub>2</sub>(Pydtz), (1-*N*,2-*N'*)-(n-Pent)<sub>2</sub>Pydtz, (2-*N*,2-*N'*)-(n-Pent)<sub>2</sub>Pydtz, (2-*N*,2-*N'*)-(2-But)<sub>2</sub>(Pydtz), (2-*N*,2-*N'*)-(n-Pent)<sub>2</sub>(1,3-BTB), (1-*N*,2-*N'*)-(n-Pent)<sub>2</sub>(1,3-BTB), (2-*N*,2-*N'*)-(2-But)<sub>2</sub>(1,4-BTB), (2-*N*)-Me(BTFT) und (2-*N*)-(2-But)(BTFT) mit 1,*x*-BTBH<sub>2</sub> = 1,*x*-Di(1*H*-tetrazol-5-yl)benzol, *x* = 3 oder 4. Alle Tetrazol-Derivate wurden durch <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C-NMR und manche zusätzlich durch Einkristall-XRD oder <sup>15</sup>N-NMR charakterisiert. Leider haben diese Verbindungen eine schwache Ligandenstärke und konnten nicht erfolgreich mit M<sup>II</sup>-Übergangsmetall-Kationen koordiniert werden, im Gegensatz zu 2*N*-MePytz = 2-(2*N*-1*H*-Tetrazol-5-yl)pyridin, von dem ein Komplex, [Cu(2*N*-MePytz)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]·H<sub>2</sub>O, synthetisiert wurde. [Cu(2*N*-MePytz)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]·H<sub>2</sub>O musste aus DMF kristallisiert werden und nicht aus Pyridin, weil dies den tetrazol-freien Komplex [CuCl<sub>2</sub>Py<sub>2</sub>] liefert, was an der schwachen Bindungsfähigkeit *N*-alkylierter Tetrazole liegt.

Des Weiteren wurde ein neues Tetrazol aus dem Edukt 2,3-Pyridindicarbonitril synthetisiert. Interessanterweise wurde nicht das erwartete Produkt 2,3-Di(1*H*-tetrazol-5-yl)pyridin erhalten, stattdessen 2-(1*H*-Tetrazol-5-yl)pyridin-3-carbonitril {PyCN(tzH)}, was durch wiederholte Synthesen, sogar mit verschiedenen Methoden, bestätigt und durch Einkristall-XRD, <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR charakterisiert wurde.