

**Molekulare Schalter für potentielle
Weltraumanwendungen**

**Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover**

zur Erlangung des Grades

Doktor der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

genehmigte Dissertation

von

Stephen Klimke, M. Sc.

(2023)

Referent: Prof. Dr. techn. Dr. h.c. Franz Renz

Korreferent: Prof. Dr.-Ing. Ralf Sindelar

Korreferent: Apl. Prof. Dr. rer. nat. Jens-Uwe Grabow

Tag der Promotion: 24.04.2023

Kurzzusammenfassung

Aufgrund der immer weiter voranschreitenden Miniaturisierung elektrischer Bauteile und der Limitierung Silicium-basierter Technologien ist die Suche nach neuen Materialien unausweichlich. Eine mögliche Alternative stellen hierbei molekulare Schalter auf Basis von Spin-Crossover-Verbindungen dar. Dabei handelt es sich um Materialien, welche durch äußere chemische oder physikalische Einwirkungen, beispielsweise elektromagnetische Strahlung oder Temperaturänderungen, ihre Eigenschaften verändern. Vielversprechende Materialien sind hierbei Koordinationsverbindungen mit Fe^{III}-Zentren, welche reversibel zwischen einem sogenannten High-Spin- und Low-Spin-Zustand wechseln können. Dies geht unter anderem mit signifikanten Änderungen ihrer optischen und magnetischen Eigenschaften einher. Mögliche Anwendungsbereiche stellen hierbei die Sensorik oder die Datenspeicherung dar.

Im Rahmen dieser Dissertation werden neue Fe^{III}-Koordinationsverbindungen auf Basis von tetradentaten, pentadentaten und potentiell hexadentaten Liganden synthetisiert und charakterisiert. Die tetradentaten Verbindungen vom Salen-Typ werden mit unterschiedlichen monodentaten Liganden umgesetzt und auf potentielle Spin-Crossover-Eigenschaften untersucht. Dabei hat sich gezeigt, dass durch einen Ligandenaustausch mit Imidazol und Perchlorat als Gegenion neue molekulare Schalter erhalten werden. Bei den pentadentaten Verbindungen handelt es sich um Fe^{III}-Komplexe mit einem Salpet-Liganden, welchen durch die Substitution mit einer pH-sensitiven Sulfonsäure-Gruppe neue, sensorische Eigenschaften hinzugefügt wurden. Dazu gehören unter anderem eine signifikante Farbänderung beim Kontakt mit Säuren oder Basen. Die letzte Gruppe bilden mit Methylpyridin- substituierte Salpet-Liganden. Das Ziel ist hier die Strukturaufklärung hinsichtlich der Koordinationssphäre des Metallzentrums. Dabei liegt das besondere Augenmerk auf der Bindung zwischen dem Eisen-Zentrum und der Methylpyridin-Gruppe.

Die in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse sollen neue Erkenntnisse für den Einsatz von molekularen Schaltern in sensorischen Anwendungen liefern.

Stichworte: Molekulare Schalter, Koordinationsverbindungen, Spin-Crossover, Schiff'sche Basen

Abstract

Due to the ever increasing demand for miniaturization of electrical components and the limitations of silicon-based technologies, the search for new materials is inevitable. Molecular switches based on spin crossover compounds represent a possible solution for these problems. Molecular switches are materials that change their properties through external chemical or physical stimuli, such as electromagnetic radiation or different temperatures. Promising materials are coordination compounds with iron(III) centres, which can reversibly switch between a so-called high spin and low spin state. This is accompanied by significant changes for example in their optical and magnetic properties. For this reason, such materials are promising candidates regarding sensor technology or data storage.

In this thesis, new Fe^{III} coordination compounds based on tetradentate, pentadentate and potentially hexadentate ligands are synthesized and characterised. The tetradentate Salen-type compounds are combined with different monodentate ligands and investigated for potential spin crossover properties. It could be shown that new molecular switches can be obtained by exchanging the monodentate ligands with imidazole and perchlorate as anion. The pentadentate compounds are Fe^{III} complexes with Salpet ligands, to which new sensory properties, e. g. colour changes on contact with acids or bases, could be added by substitution with a pH-sensitive sulfonic acid group. The last part consists of methylpyridine-substituted Salpet ligands. The aim is to elucidate the structure with regard to the coordination sphere of the metal centre. Special attention is paid to the bonding between the iron centre and the methylpyridine group.

The results presented in this thesis should provide new insights for the use of molecular switches in sensory applications.

Keywords: Molecular switches, coordination compounds, spin crossover, Schiff bases

Danksagung

Im Folgenden möchte ich mich bei den Personen bedanken, die mich während meiner Promotionszeit begleitet und zu einem lustigen und sehr angenehmen Arbeitsumfeld beigetragen haben. Ohne ihre Unterstützung wäre die Fertigstellung dieser Arbeit deutlich schwieriger gewesen.

Als erstes möchte ich mich herzlich bei Herrn Professor Dr. Franz Renz für die Aufnahme in seinen Arbeitskreis sowie die gute Betreuung und Zusammenarbeit während meiner Promotion bedanken. Durch ihn konnte ich Einblick in viele interessante und sehr unterschiedliche Themengebiete erhalten, wodurch die Arbeit nie langweilig wurde.

Bei Herrn Professor Dr. Jens-Uwe Grabow und Frau Professor Dr. Nadja Bigall vom Institut für Physikalische Chemie möchte ich mich ebenfalls herzlich für die Übernahme des Korreferats und des Prüfungsvorsitzes bedanken.

Mein weiterer Dank gilt Herrn Professor Dr. Ralf Sindelar für die Übernahme des weiteren Korreferats.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Professor Dr. Hiroki Oshio für die Aufnahme in seine Arbeitsgruppe an der Universität Tsukuba (Japan) im Rahmen eines durch den DAAD geförderten Austauschprogramms. Durch die unterschiedlichen Arbeits- und Herangehensweisen sowie kulturellen Unterschiede zwischen Japan und Deutschland konnte ich viele Erfahrungen sammeln, die mich nicht nur für die Promotion stark geprägt haben. Aus den fachlichen und oftmals auch sehr fordernden Diskussionen konnte ich ebenfalls viel lernen und meine Doktorarbeit um neue Aspekte erweitern konnte.

Bedanken möchte ich mich auch bei meinen ehemaligen Kollegen aus dem AK Renz, die diese Arbeit ermöglicht haben. Zuallererst danke ich Dr. Christoph Krüger, der meine Bachelorarbeit betreute und mir eine HiWi-Stelle im Arbeitskreis ermöglichte, wodurch sich meine spätere Laufbahn bereits abzeichnete. Besonders hervorheben möchte ich auch Dr. Moritz Jahns. Ich erinnere mich immer wieder gerne an die zahlreichen Stunden, die wir im Mößbauerraum verbracht haben. Die Situationskomik war immer legendär. Auch die fachlichen Diskussionen im Bereich der Elektrotechnik und Informatik - wenngleich ich mich mit der Thematik nicht auskannte - haben mich immer gefreut. Danken möchte ich auch Bastian Dreyer, Dr. Lars Heyer und Dr.

Daniel Unruh, die mich zum Beginn meiner Promotion stets unterstützt haben. Annika Preiss, Dr. Dominik Natke, Dr. Vui Nghi Dang, Kevin Tran, Max Kilic, Jules Brehme, Arthur Sander, Rene Lucka und Justus Pawlak danke ich für die lustige Atmosphäre gegen Ende meiner Zeit am Institut. Unsere regelmäßigen „Fachgespräche“ haben immer Spaß gemacht und für viele Lacher gesorgt.

Ebenso gilt mein Dank allen Studierenden, die ich in den Jahren betreuen oder mitbetreuen durfte. Namentlich zu erwähnen sind hierbei Jannik, Maike, Christopher, Natalie, Patrick, Jannis und Besnik.

Weiterhin möchte ich mich bei Kirsten Eiben für die Durchführung der ICP-OES-Messungen, aber auch für die angenehme Zusammenarbeit und die Beantwortung aller meiner Fragen, egal ob es sich um fachliche oder organisatorische Themengebiete handelte, bedanken. In diesem Zuge möchte ich auch der NMR- und Massenspektrometrie-Abteilung des Instituts für Organische Chemie für die Durchführung von mehreren hundert Messungen danken. Besonders hervorzuheben ist hierbei Dr. Gerald Dräger für die Durchführung der Messungen meiner Salpet-Komplexe am Massenspektrometer, welche nicht so trivial waren, wie ich angenommen hatte.

Frau Birgit Zekoll, Frau Merle Feldt, Frau Simonetta Ruggieri, Frau Sonja Thiele und Frau Hannah Pieper danke ich für die freundliche und kompetente Unterstützung in allen bürokratischen Angelegenheiten. Dabei möchte ich Frau Zekoll und ihren großen Beitrag beim Eintragen der Noten von mehreren hundert Chemieklausuren der Maschinenbauer besonders hervorheben.

Herrn Uwe Löhr und Herrn Younes Senft danke ich für die technische Unterstützung unter anderem beim Anfertigen von Probenträgern, dem Polieren von zerkratzten Oberflächen von Vakuumapparaturen und dem regelmäßigen Trennen von verkanteten Metallteilen.

Ein weiterer besonderer Dank gilt Herrn Dr. Dennes Nettelroth, mit dem ich mir im Studium mehr als eine Nacht um die Ohren schlagen musste, um ein Protokoll zu schreiben oder uns auf ein Antestat/Kolloquium vorzubereiten. Ohne ihn hätte ich mein Studium sicher nicht so erfolgreich abgeschlossen.

Abschließend möchte ich mich noch bei meiner Familie bedanken, die mich während des gesamten Studiums wie auch in der Promotion nicht nur moralisch unterstützt haben. Ohne euch wäre ich nicht da, wo ich heute bin. Vielen Dank, dass ihr immer für mich da wart.

Inhaltsverzeichnis

Kurzzusammenfassung	I
Abstract	II
Danksagung.....	III
Inhaltsverzeichnis.....	V
Abkürzungsverzeichnis	VIII
1 Einleitung.....	1
2 Theoretische Aspekte und Stand der Forschung.....	10
2.1 Molekulare Schalter	10
2.2 Koordinationsverbindungen auf Basis von Salen-Derivaten	12
2.3 Koordinationsverbindungen auf Basis von Salpet-Derivaten	14
2.4 Koordinationsverbindungen auf Basis von mit Methylpyridin substituierten Salpet-Derivaten	16
3 Analytische Methoden	18
3.1 Infrarotspektroskopie.....	18
3.2 UV-Vis-Spektroskopie	18
3.3 Massenspektrometrie	19
3.4 Kernspinresonanz-Spektroskopie	19
3.5 Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES)	20
3.6 Mößbauerspektroskopie	20
4 Nomenklatur der synthetisierten Verbindungen	22
4.1 Komplexe mit tetradentaten Liganden	22
4.2 Komplexe mit pentadentaten Liganden.....	23
4.3 Komplexe mit multidentaten Liganden	24
5 Experimenteller Teil	25
5.1 Darstellung von $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{chsalen-5Z})\text{X}^1/\text{X}^2]^+\text{A}^-$	25
5.1.1 Synthese von $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{chsalen-5Z})\text{ACN}/\text{Cl}]$	25

5.1.2	Synthese von $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{chsalen-5Z})\text{X}_2]^+\text{A}^-$	26
5.2	Darstellung von $[\text{2,3/H/Sal-5SO}_3\text{Z/Fe}^{\text{III}}/\text{X}]$	28
5.2.1	Synthese von 5Z-Sulfosalicylaldehyd.....	28
5.2.2	Synthese von $[\text{2,3/H/Sal-5SO}_3\text{Z}]$	31
5.2.3	Synthese von $[\text{2,3/H/Sal-5SO}_3\text{Z/Fe}^{\text{III}}/\text{X}]$	32
5.2.4	Synthese von Referenzkomplexen	34
5.2.5	Protonierung sowie Deprotonierung der synthetisierten Komplexe	35
5.3	Darstellung von $[\text{2,3/2-MePy/Sal-5Z/Fe}^{\text{III}}/\text{X}]$	37
5.3.1	Synthese von $[\text{2,3/H/Sal-5Z}] \cdot \text{HCl}$	37
5.3.2	Synthese von $[\text{2,3/2-MePy/Sal-5Z}]$	38
5.3.3	Synthese von $[\text{2,3/2-MePy/Sal-5Z/Fe}^{\text{III}}/\text{X}]$	39
5.3.4	Synthese von $[\text{2,3/2-MePy}] \cdot 3 \text{HCl}$	39
5.3.5	Synthese von $[\text{2,3/2-MePy/Sal-5Z/Fe}^{\text{III}}/\text{X}]$ aus $[\text{2,3/2-MePy}] \cdot 3 \text{HCl}$..	41
6	Ergebnisse und Diskussion	42
6.1	$[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{chsalen-5Z})\text{X}_2]^+\text{A}^-$ -Reihe	42
6.1.1	Auswertung der $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{chsalen-5Z})\text{ACN/Cl}]$ -Reihe	42
6.1.2	Auswertung der $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{chsalen-5Z})\text{Im}_2]^+\text{A}^-$ -Reihe.....	47
6.2	$[\text{2,3/H/Sal-5SO}_3\text{Z/Fe}^{\text{III}}/\text{X}]$ -Reihe.....	63
6.2.1	Auswertung der Synthesen von 5Z-Sulfosalicylaldehyd	63
6.2.2	Auswertung der Synthese von $[\text{2,3/H/Sal-5SO}_3\text{Na}]$	80
6.2.3	Auswertung der $[\text{2,3/H/Sal-5SO}_3\text{Z/Fe}^{\text{III}}/\text{X}]$ -Reihe.....	89
6.3	$[\text{2,3/2-MePy/Sal-5Z/Fe}^{\text{III}}/\text{X}]$ -Reihe	120
6.3.1	Auswertung der Synthesen von $[\text{2,3/H/Sal-5Z}] \cdot \text{HCl}$	120
6.3.2	Auswertung der Synthesen von $[\text{2,3/2-MePy/Sal-5Z}]$	126
6.3.3	Auswertung der Synthesen von $[\text{2,3/2-MePy/Sal-5Z/Fe}^{\text{III}}/\text{X}]$	129
6.3.4	Vergleich der Ergebnisse	135
7	Zusammenfassung und Ausblick	140
8	Literaturverzeichnis	147

9	Anhang.....	155
9.1	Salen-Typ	155
9.1.1	5H.....	155
9.1.2	5Cl.....	156
9.1.3	5Br.....	158
9.2	Salpet-Typ	160
9.2.1	<i>N</i> -Phenylsalicylaldimin	160
9.2.2	<i>N</i> -Phenyl-5H-Sulfosalicylaldimin.....	160
9.2.3	5Na	161
9.2.4	5K.....	168
9.2.5	5Rb	170
9.2.6	5Cs	172
9.2.7	5Na, 5K, 5Rb, 5Cs	174
9.2.8	Referenzkomplexe.....	174
9.3	Methylpyridin-Salpet-Typ.....	176
9.3.1	5H.....	176
9.3.2	5Cl.....	177
9.3.3	5Br.....	179
10	Lebenslauf	183
11	Liste der wissenschaftlichen Veröffentlichungen	185

Abkürzungsverzeichnis

A.B.	Absorptionsbande
ACN	Acetonitril
AEPDA	<i>N</i> -(2-Aminoethyl)-1,3-propandiamin
Ali	Aliphatisch
Ar	Aryl
ATR	<i>Attenuated total reflection</i> (abgeschwächte Totalreflexion)
Bspw.	Beispielsweise
Bzgl.	Bezüglich
Bzw.	Beziehungsweise
Chsalen	<i>N,N'</i> -Bis(salicyliden)cyclohexan-1,2-diamin
d	Dublett
δ_S	Isomerieverschiebung/chemische Verschiebung
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
Δ_Q	Quadrupolaufspaltung
E	Element
ED	Extinktionsdifferenz
ESI-MS	Elektrospray-Ionisation Massenspektrometrie
ETCST	<i>Electron Transfer-Coupled Spin Transition</i>
FWHM	<i>Full Width at Half Maximum</i> (Halbwertsbreite)
HAc	Essigsäure
HS	High-Spin
ICP-OES	<i>Inductively coupled plasma optical emission spectroscopy</i> (optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma)
HAXIESST	<i>Hard-X-ray-Induced Excited-Spin-State Trapping</i>
HAXITH	<i>Hard-X-ray-Induced Thermal Hysteresis</i>
Im	Imidazol
Inkl.	Inklusive
IR	Infrarot
IS	<i>Isomeric Shift</i> δ_S (Isomerieverschiebung)
Kalk.	Kalkuliert

Kat.	Kation
LIESST	<i>Light-Induced Excited Spin-State Trapping</i>
LiPTH	<i>Light Perturbed Thermal Hysteresis</i>
L-M-CT	Ligand-Metall-Charge-Transfer
LS	Low-Spin
MePy	Methylpyridin
MIMOS II	Miniaturisiertes Mößbauerspektrometer II
Napet	<i>N,N'</i> -Bis(2-hydroxynaphthyliden)-1,6-diamino-3-azahexan
NaSSA	5Na-Sulfosalicylaldehyd
NMR	<i>Nuclear magnetic resonance</i> (kernmagnetische Resonanz)
PSA	<i>N</i> -Phenylsalicylaldimin
PSSA	<i>N</i> -Phenyl-5H-Sulfosalicylaldimin
Pyz	Pyrazol
QS	<i>Quadrupole Splitting</i> (Quadrupolaufspaltung)
s	Singulett
Saldet	<i>N,N'</i> -Bis(1-hydroxy-2-benzyliden)-1,5-diamino-3-azapentan
Saldpt	<i>N,N'</i> -Bis(1-hydroxy-2-benzyliden)-1,7-diamino-4-azaheptan
Salen	<i>N,N'</i> -Bis(salicyliden)ethylendiamin
Salpet	<i>N,N'</i> -Bis(1-hydroxy-2-benzyliden)-1,6-diamino-4-azahexane
SC	Spin-Crossover
SODS	Second-Order Doppler-Shift
TBAPF6	Tetra- <i>n</i> -butylammoniumhexafluorophosphat
TEA	Triethylamin
TEA-HCl	Triethylamin-Hydrochlorid
TEOF	Triethylorthoformiat
TERS	<i>Tip-enhanced Raman spectroscopy</i>
TMS	Tetramethylsilan
w	Halbwertsbreite
z. B.	Zum Beispiel

1 Einleitung

Die Welt ist im Wandel. Alleine in den letzten Jahrzehnten gab es rasante Entwicklungen im Bereich der Informationstechnologie, welche unter anderem das Internet oder auch Smartphones hervorbrachten. Durch den daraus resultierenden starken Anstieg der benötigten Speicherdichten und Rechenleistungen werden immer kleinere elektrische Bauteile benötigt. Beschrieben wird dieses Phänomen meist mit dem Mooreschen Gesetz, welches durch GORDON E. MOORE am 19. April 1965 aufgestellt wurde. Dies besagt, dass sich die Anzahl an integrierten Schaltkreisen auf einer Flächeneinheit jedes Jahr verdoppeln würde.^[1] Dieser Trend hat sich lange Zeit als überaus zuverlässig erwiesen, allerdings zeigen hier vor allem quantenmechanische und thermische Effekte sowie die 2D-Lithographie die Grenzen von Silicium-basierten Bauteilen auf.^[2-4] Um diese Limitierungen zu umgehen, ist die Erforschung neuer Technologien unabdingbar.^[5] Eine mögliche Alternative stellen die sogenannten molekularen Schalter dar. Dabei handelt es sich um Systeme, die durch externe Stimuli zwischen mehreren elektronischen Zuständen wechseln können. Diese Wechsel können über unterschiedliche Mechanismen erfolgen. Ein besonderer Mechanismus, welcher auch eine besondere Rolle in dieser Arbeit spielt, ist der sogenannte Spin-Crossover (SC). Hierbei handelt es sich um ein Phänomen, bei dem ein oder mehrere Elektronen ihren Spin-Zustand ändern und somit eine Änderung des elektronischen Zustands des Systems hervorrufen. Hauptsächlich kann dieser Vorgang bei den 3d-Übergangsmetallen mit einer d^4 - bis d^7 -Konfiguration beobachtet werden.^[6] Die erste Verbindung dieser Art wurde im Jahr 1931 von CAMBI und SZEGÖ entdeckt.^[7] Dabei handelte es sich um einen Fe^{III} -Komplex mit drei Dimethyldithiocarbamat-Liganden, welcher unerwartete magnetische Eigenschaften aufwies. Allerdings standen zu dieser Zeit noch nicht die notwendigen Messmethoden zur Verfügung, um dieses Phänomen vollständig zu erklären. Das änderte sich im Jahr 1958 mit der Entdeckung des Mößbauer-Effektes durch RUDOLPH MÖßBAUER.^[8] Mit diesem Prinzip wurde es möglich, Rückschlüsse auf den elektronischen Zustand des Metallzentrums und damit auf die Orbitalbesetzung und den Spin-Zustand der Elektronen im Fe^{III} -Zentrum zu ziehen. Hierüber konnte gezeigt werden, dass zwei Zustände von besonderer Bedeutung sind: Zum einen der sogenannte High-Spin-Zustand (HS), bei dem der maximal mögliche Gesamtspin der Elektronen vorliegt und zum anderen der Low-Spin-Zustand (LS) mit einem minimalen Gesamtspin.

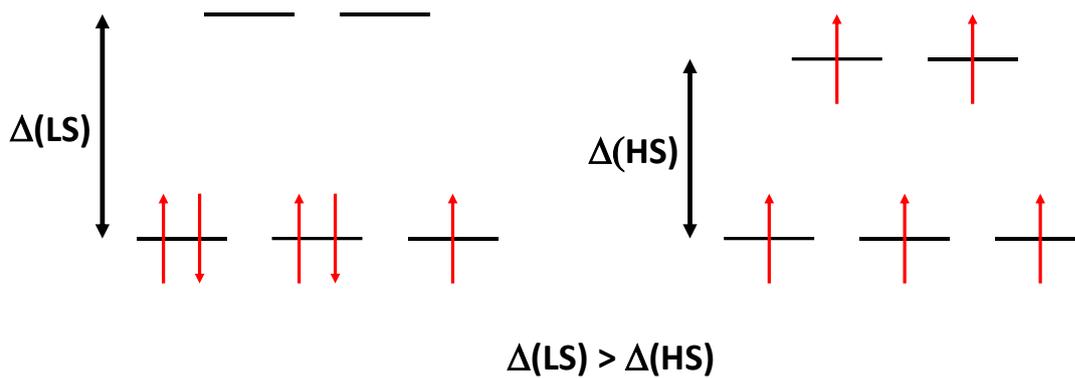


Abbildung 1: Elektronische Besetzung der 3d-Orbitale in einem Fe^{III} -LS- (links) sowie HS-Komplex (rechts) mit oktaedrischer Koordination.

Diese beiden Zustände sind schematisch in Abbildung 1 für einen Fe^{III} -Komplex mit einer oktaedrischen Koordinationssphäre dargestellt. Dabei handelt es sich im Falle des Low-Spin-Komplexes um einen sogenannten ${}^2\text{T}$ -Zustand, welcher durch externe Stimuli (z. B. Erhöhung der Temperatur) in einen ${}^6\text{A}$ -Zustand übergeht. Ein Wechsel zwischen den beiden Zustände geht gleichzeitig mit großen Änderungen in den physikalischen Eigenschaften der Verbindung einher.^[9] Dazu gehört unter anderem ein Anstieg des Volumens, welcher durch Vergrößerung der Bindungslängen hervorgerufen wird. Hier hat sich gezeigt, dass die Bindungen zwischen dem Liganden und dem Metallzentrum im High-Spin-Komplex um ca. 10 % länger sind als im Low-Spin-Komplex. Des Weiteren zeigen sich Unterschiede in den magnetischen Eigenschaften (herbeigeführt durch die unterschiedliche Anzahl ungepaarter Elektronen) aber auch in den optischen Eigenschaften. Im Falle von Fe^{III} -Salpet-Komplexen konnte z. B. eine Farbänderung von grün (Low-Spin-Zustand) nach violett (High-Spin-Zustand) beobachtet werden.^[10,11] Neben einstufigen Übergängen können auch mehrstufige Spin-Crossover oder Hysteresen auftreten (siehe Abbildung 2). Diese sind oft mit strukturellen Veränderungen und damit einhergehenden Änderungen in den inter- oder intramolekularen Wechselwirkungen verbunden.^[9] Beispielsweise können durch die Protonierung oder Deprotonierung des Liganden unterschiedliche Oxidationsstufen des Metallzentrums stabilisiert^[12] oder eine Verschiebung der Spin-Crossover-Temperatur erreicht werden.^[13,14] Zusätzlich sind auch Mischungen verschiedener Komplexe möglich, um die günstigen Eigenschaften beider Verbindungen zu erhalten.^[15]

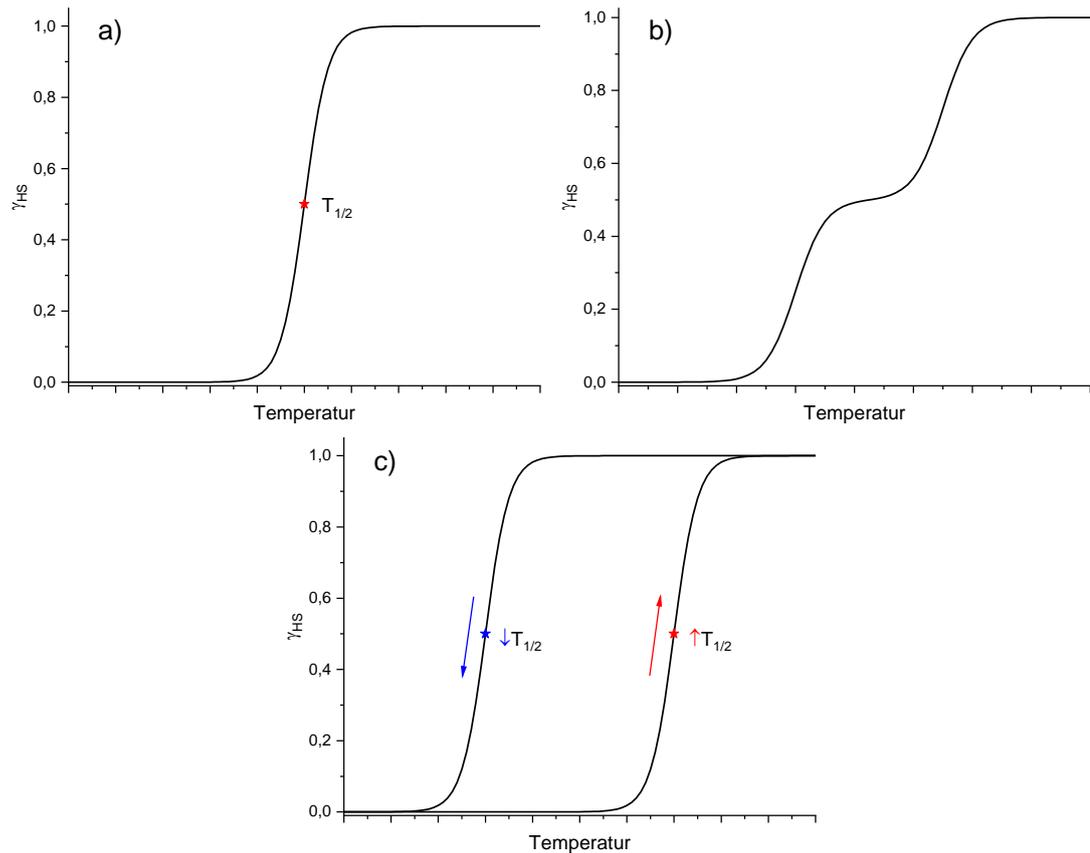


Abbildung 2: Schematischer Verlauf des High-Spin-Anteils γ_{HS} in Abhängigkeit der Temperatur für einen a) abrupten, b) zweistufigen Übergang und einen Übergang mit c) Hysterese.

Aufgrund der Veränderung der physikalischen Materialeigenschaften beim Spin-Übergang stehen für den Nachweis der Änderungen sowie die Bestimmung der Spin-Übergangstemperatur eine Vielzahl an Messmethoden zur Verfügung. Die Wichtigsten sind hierbei die Infrarot-, UV-Vis- und Mößbauerspektroskopie, Einkristallröntgendiffraktometrie sowie SQUID-Magnetometrie. Allerdings können auch andere Verfahren wie die ESR-Spektroskopie oder kalorimetrische Messmethoden eingesetzt werden.

Spin-Übergänge können nicht nur auf viele unterschiedliche Arten und Weisen nachgewiesen und charakterisiert, sondern auch durch zahlreiche chemische oder physikalische Stimuli induziert werden. Eine gute Übersicht liefern hier RENZ *et al.*, UNRUH *et al.* sowie HOMENYA *et al.*^[16–18] Von besonderem Interesse sind dabei die Schaltvorgänge, welche durch Temperaturänderung oder elektromagnetische Strahlung herbeigeführt werden, da diese für potentielle Anwendungen wie beispielsweise bosonische Bauteile, Aktuatoren oder Datenspeicher von großer Bedeutung sind.^[19] Allerdings befinden sich die Entwicklungen teilweise noch in ihren

Anfangsphasen, weswegen noch viel Forschungsbedarf notwendig ist, um erste Systeme in großen Maßstab anzuwenden. Beispielsweise kommt im Falle der Datenspeicherung zusätzlich die Frage der Anregung sowie Auslesbarkeit der molekularen Schalter auf. Notwendig wären hier zusätzliche Bauteile und Sensoren, die zuverlässig einzelne Moleküle anregen und Informationen auf atomarer Ebene auslesen können. Erste Lösungsansätze basieren auf der Bestrahlung der stimuli-responsiven Verbindungen mit kurz- oder langwelliger elektromagnetischer Strahlung. Hierbei zu erwähnen sind vor allem der sogenannte LiPTH-, HAXIESST/HAXITH- sowie der photothermische Effekt.^[20-23] Der LiPTH-Effekt (*Light Perturbed Thermal Hysteresis*), welcher im Jahr 2000 von RENZ *et al.*^[20] veröffentlicht wurde, beruht auf der kontinuierlichen Bestrahlung einer Spin-Crossover-Verbindung im Bereich der kritischen Temperatur. Dabei hat sich gezeigt, dass durch die Verwendung von grünem Licht eine Verschiebung der Hysteresekurve zu geringeren Temperaturen erfolgt, was wiederum, wenn sich die Verbindung im Bereich der kritischen Temperatur befindet, zu einem Spin-Übergang führen kann. Durch Bestrahlung mit rotem Licht hingegen kann die Hysteresekurve zu höheren Temperaturen verschoben werden. Im Gegensatz zum LIESST-Effekt (*Light-Induced Excited Spin-State Trapping*), welcher durch gepulste Bestrahlung der Verbindung bei niedrigen Temperaturen (oft < 50 K) erreicht wird, kann der LiPTH-Effekt auch bei Raumtemperatur verwendet werden. Der HAXIESST- (*Hard-X-ray-Induced Excited Spin-State Trapping*) sowie der HAXITH-Effekt (*Hard-X-ray-Induced Thermal Hysteresis*), welche von VANKÓ *et al.*^[21] bzw. RENZ *et al.*^[22] entdeckt wurden, beruhen auf einem ähnlichen Mechanismus wie der LIESST bzw. LiPTH-Effekt. Allerdings wird in diesem Fall harte Röntgenstrahlung mit einer Wellenlänge von einigen Pikometern verwendet. Der Vorteil der Verwendung von deutlich kürzeren Wellenlängen liegt hierbei in der beträchtlichen Verringerung des Spotdurchmessers und somit der Möglichkeit, kleinere Strukturen oder einzelne Moleküle zu adressieren. Allerdings müssten für eine eventuelle Anwendung die Abschirmung der Röntgenstrahlung sowie der relativ hohe Energieverbrauch zu deren Erzeugung beachtet werden. Aus diesem Grund sind für zukünftige Anwendungen der LIESST- und LiPTH-Effekt vielversprechendere Alternativen. Eine Möglichkeit den Nachteil der Wellenlänge und damit größeren Spotdurchmesser auszugleichen und eine Erhöhung der Auflösung für sichtbares Licht zu erreichen, stellt die optische Nahfeldtechnik dar, welche unter anderem 1996 von TERRIS *et al.*^[24] beschrieben

wurde. Dazu setzte die Arbeitsgruppe eine *Magneto-Optical Disk* unter Verwendung einer Festkörperimmersionslinse ein und bestrahlten die Probe mit elektromagnetischer Strahlung einer Wellenlänge von 830 nm. Damit konnten Punktgrößen von ca. 360 nm erreicht werden. Eine weitere Verbesserung der Auflösung konnte im Jahr 2010 von LEEN *et al.*^[25] erzielt werden. Durch den Einsatz eines optischen Rasternahfeldmikroskops mit einer C-Blende wurden bei einer Wellenlänge von 980 nm Spotgrößen von $53.5 \times 50.2 \text{ nm}^2$ erreicht. Damit bewegen sie sich in ähnlichen Größenordnungen wie die magnetischen Regionen von Festplatten, in denen Bits gespeichert werden.^[26] Eine weitere Möglichkeit bietet beispielsweise die *tip-enhanced Raman spectroscopy* (TERS), mit der JIANG *et al.*^[27] Auflösungen von ca. 0.5 nm erreichen konnten. Allerdings muss bei all diesen Techniken beachtet werden, dass für eine zukünftige Anwendung eine starke Miniaturisierung der Bauteile unabdingbar ist, um gegenüber modernen Speichermedien konkurrenzfähig zu sein. Aus diesem Grund ist neben dem Punktdurchmesser auch die Größe und Händelbarkeit der eingesetzten Lese- und Schreibköpfe von großer Bedeutung. Ähnliche Aspekte gelten auch für den Einsatz von molekularen Schaltern in der Sensorik.

Neben der Anregung durch elektromagnetische Strahlung können auch elektrische Felder einen Spin-Crossover herbeiführen. Dieses Phänomen wurde unter anderem von LEFTER *et al.*^[28] untersucht. Dabei wurde ein elektrisches Feld mit 40 kV/cm an einen eindimensionalen Fe^{II}-Triazol-Komplex angelegt, während die Temperatur in der Hysteresekurve des Spin-Übergangs lag. Dadurch konnte bei Erhöhung der Spannung ein Spin-Übergang vom High- zum Low-Spin-Zustand erreicht werden. Allerdings war dieser nicht vollständig und nur durch Erhöhung der Temperatur reversibel. Eine weitere interessante Beobachtung war, dass sich der Stromfluss in den Komplex-Partikeln bei Erhöhung der Temperatur schlagartig erhöhte bzw. der Widerstand verringerte, wohingegen sich der Stromfluss beim Abkühlen wieder schlagartig verringerte und der Widerstand erhöhte. Diese Beobachtung konnte auf den Spin-Übergang zurückgeführt werden. Daraus ergeben sich weitere interessante Anwendungsmöglichkeiten solcher Verbindungen in der Elektronik wie beispielsweise als elektrische Schalter.

Weitere wichtige Aspekte für die technische Anwendung von molekularen Schaltern sind die Stabilität sowie die Verarbeitbarkeit. Viele Spin-Crossover-Verbindungen zeigen an der Luft eine Degradation ihrer positiven Eigenschaften. Diese können unter

anderem auf Oxidationsprozesse, chemische Umwandlungen oder die Adsorption von Wasser aufgrund der Luftfeuchtigkeit zurückgeführt werden. Um diese Vorgänge zu unterbinden und somit an der Luft instabile und pulverförmige Verbindungen in eine anwendbare Form zu überführen, existieren unterschiedliche Ansätze. Eine Möglichkeit bietet das Einbringen der Komplexverbindungen in eine Polymer-Matrix. Dabei dient das Polymer als inerte Schutzhülle und geht keine oder nur sehr geringe Wechselwirkungen mit dem molekularen Schalter ein. Dadurch kann die Verbindung ihre gewünschten Schalteigenschaften erhalten und wird gleichzeitig gegen negative äußere Einflüsse (z. B. oxidative Umgebungen) geschützt. Diese Vorgehensweise wurde unter anderem von KHAN und KLIMKE *et al.*^[29] angewendet. Das Ziel war es, temperatur- und feuchtigkeitssensitive molekulare Schalter auf Basis von Fe^{II}-Triazol-Komplexen in ein optisch leitfähiges Polymer einzubringen. Hier diente das Polymer als Schutzmedium für die Partikel und zusätzlich als Wellenleiter für elektromagnetische Strahlung mit einer Wellenlänge von 638 nm. Die Intensität des Lichts wurde dabei kontinuierlich mit einem Detektor gemessen. Diese hängt unter anderem vom Absorptions- und Streuverhalten des eingebrachten Komplexes ab. Durch Veränderung der Temperatur oder Kontakt mit Luft-/Feuchtigkeit konnte ein Schalten der Verbindung vom Low-Spin- in den High-Spin-Zustand herbeigeführt werden. Dadurch hat sich das Volumen der Partikel aufgrund der Änderung der Bindungslängen vergrößert, was wiederum eine Erhöhung des Absorptions- und Streuquerschnittes im Material und damit eine Verringerung der detektierten Intensität zur Folge hatte. Folglich konnte ein Sensorsystem erhalten werden, das auf kleinste Änderungen der Temperatur oder Feuchtigkeit mit starken Intensitätserniedrigungen bzw. -erhöhungen reagiert.

Um einen Beitrag zu den oben genannten Aspekten zu leisten, werden im Rahmen dieser Dissertation unterschiedliche Koordinationsverbindungen behandelt, welche auf drei Liganden-Typen mit verschiedenen Zähnnigkeiten basieren. Als Erstes werden Komplexe mit einem chiralen Liganden vom Salen-Typ (siehe Abbildung 4 in Abschnitt 4.1) besprochen. Dabei handelt es sich um tetradentate Verbindungen, die aus einem 1,2-Diaminocyclohexan-Ring aufgebaut sind, an den zwei Salicylaldehyd-Derivate über eine Iminkondensation angebunden wurden. Durch das Einsetzen der R- oder S-Enantiomere des 1,2-Diaminocyclohexans können die entsprechenden chiralen Verbindungen erhalten werden. Frühere Veröffentlichungen haben gezeigt, dass für

Komplexverbindungen auf Basis von Salen- und Imidazol-Liganden eine hohe Wahrscheinlichkeit vorliegt, dass diese einen Spin-Crossover aufweisen.^[30–32] Des Weiteren bilden Liganden vom Salen-Typ einen vielversprechenden Baustein für multinukleare Koordinationsverbindungen.^[33] Ein Beispiel für ein solches System haben APPEL und VAHRENKAMP im Jahr 2002 veröffentlicht.^[34] Dabei wurden Salen-Liganden mit unterschiedlichen Metallzentren hergestellt und über Cyanid-Einheiten mit weiteren Komplexen verbunden. Dadurch konnten lineare di- sowie trinukleare Systeme mit einem Salen-Zentrum und einem oder zwei axialen über Cyanid gebundenen Komplex-Einheiten erhalten werden. Durch die geringen Abstände zwischen zwei Untereinheiten können in solchen Verbindungen die Wechselwirkungen zwischen mehreren Metallzentren erhöht werden, welche wiederum einen Einfluss auf die Spin-Übergänge ausüben und auch ferromagnetische oder antiferromagnetische Wechselwirkungen ermöglichen.^[35–39] Ein weiterer interessanter Aspekt sind mögliche intramolekulare Elektronenübertragungen zwischen mehreren Metallzentren und einem damit einhergehenden Spin-Übergang. Dadurch können beispielsweise paramagnetische, multinukleare $\text{Co}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{III}}$ -Komplexe durch einen Elektronenübertrag in eine diamagnetische $\text{Co}^{\text{III}}\text{-Fe}^{\text{II}}$ -Form überführt werden, wobei der Prozess mit einem Spin-Crossover gekoppelt ist.^[13,14,40,41] Dieser Vorgang wird als *Elektron Transfer-Coupled Spin Transition* (ETCST) bezeichnet. Der ETCST kann unter anderem durch Temperaturänderungen oder Bestrahlung mit elektromagnetischer Strahlung herbeigeführt werden.^[42,43] Aus diesen Gründen handelt es sich bei den Fe^{III} -Salen-Komplexen um eine vielversprechende Verbindungsklasse. Im Rahmen dieser Arbeit werden vor allem mononukleare Salen-Systeme untersucht und charakterisiert, welche in einer späteren Phase als Baustein für multinukleare Systeme eingesetzt werden könnten. Dazu wurden verschiedene Komplexverbindungen synthetisiert und mit Imidazol umgesetzt. Das Hauptaugenmerk liegt hierbei auf der Bestimmung der Reinheit, Stabilität sowie den Schalteigenschaften der Verbindungen. Auf die entsprechende Literatur sowie den Stand der Forschung zu Komplexen der Salen-Typ-Liganden wird im folgenden Abschnitt genauer eingegangen.

Im zweiten Abschnitt werden Komplexe mit einem Liganden vom Salpet-Typ (siehe Abbildung 5 in Abschnitt 4.2) behandelt. Diese werden aus einer asymmetrischen Brücke (in diesem Fall *N*-(2-Aminoethyl)-1,3-propandiamin) sowie 5Z-Sulfosalicylaldehyd aufgebaut. Das Z steht hier stellvertretend für die Kationen von

Natrium, Kalium, Rubidium oder Cäsium. Die daraus resultierenden pentadentaten Liganden, also Verbindungen mit fünf möglichen Bindungsstellen, wurden wiederum an ein Eisen(III)-Zentrum gebunden. Die sechste Position wird durch das eingesetzte Lösungsmittel oder Gegenion des verwendeten Eisensalzes (beispielsweise FeCl_3) aufgefüllt. Es hat sich gezeigt, dass viele Komplexe mit Fe^{III} -Zentren auf Basis von Salpet-Liganden einen Spin-Crossover bei Raumtemperatur aufweisen, der durch Variation der sechsten Liganden-Position sowie Substitutionen am aromatischen Ring variiert werden kann.^[10,11,44] Ein weiterer interessanter Aspekt ist die von der deprotonierten Sulfonsäure-Gruppe erzeugte negative Ladung. Durch diese könnte die Komplexverbindung als Anion fungieren und mit positiv geladenen Verbindungen wie z. B. Fe^{II} -Triazol-Komplexen wechselwirken, was unter anderem einen Einfluss auf die Schalteigenschaften der Fe^{II} -Verbindung hätte. Aus den oben genannten Gründen sollen im Rahmen dieser Arbeit die Liganden mit Sulfonsäure-Gruppen und den daraus synthetisierten Komplexen eingehender untersucht werden. In diesem Zuge wird auch der Einfluss von Säuren und Basen sowie der Austausch der Kationen an den Sulfonsäure-Gruppen analysiert. Dabei liegt das Augenmerk auf der Zusammensetzung, dem Spin-Zustand sowie strukturellen Veränderungen der Koordinationsverbindungen. Dazu gehören unter anderem die im Liganden auftretende Phenol-Imin-Keto-Amin-Tautomerie und Zersetzungsreaktionen.^[45]

Im dritten Abschnitt werden Komplexe mit potentiell hexadentaten Liganden vom Methylpyridin-Salpet-Typ (siehe Abbildung 6 in Abschnitt 4.3) behandelt. Dafür wurde im ersten Schritt ein Salpet-Ligand aus der Reaktion von *N*-(2-Aminoethyl)-1,3-propandiamin mit unterschiedlichen Salicylaldehyd-Derivaten synthetisiert und dieser im zweiten Schritt am sekundären Amin mit 2-Chlormethylpyridin substituiert. Durch die anschließende Umsetzung mit $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ wurde der gewünschte Komplex erhalten. Das Ziel hierbei war die Untersuchung der Bindungssituation zwischen der Methylpyridin-Gruppe und dem Eisen-Zentrum. Dazu wurden die erhaltenen Ergebnisse unter anderem mit den Arbeiten von RENE LUCKA^[46] verglichen und ein potentieller Einfluss der Temperatur auf die Bindungssituation zwischen dem Eisen-Zentrum und der Methylpyridin-Gruppe untersucht. Dabei basiert die Idee der strukturellen Umwandlung und den damit einhergehenden Änderungen des Spin-Zustandes lose auf den Arbeiten von HEITMANN und VENKATARAMANI *et al.*^[47-49] Hier wurden ein Porphyrin-Derivat und Pyridin über eine Azo-Gruppe verbunden, welche durch Bestrahlung mit Licht mit einer Wellenlänge von 500 bzw. 435 nm von

der *cis*- in die *trans*-Form und wieder zurück überführt werden konnte. Die daraus resultierende Änderung des Abstandes zwischen dem Nickel-Zentrum des Porphyrin-Komplexes und der Pyridin-Gruppe induzierte je nach Isomer die Ausbildung oder das Brechen der koordinativen Bindung. Die damit einhergehende Veränderung der Bindungssituation des Nickel-Zentrums führte zu einem Übergang zwischen einer paramagnetischen und diamagnetischen Form. Ein ähnlicher Effekt könnte mit der hier synthetisierten Verbindung durch die Variation der Temperatur erreicht werden und soll aus diesem Grund eingehender untersucht werden.

Abschließend ist anzumerken, dass sich der Themenbereich der potentiellen Weltraum-Anwendungen in dieser Arbeit rein auf theoretische Betrachtungen und Überlegungen bezieht, welche am Ende von Kapitel 7 behandelt werden.

2 Theoretische Aspekte und Stand der Forschung

Im Folgenden werden relevante Publikationen besprochen, welche eine allgemeine Übersicht über die bisherigen Arbeiten zu den in Kapitel 1 erwähnten Komplexverbindungen liefern. Dazu werden zuerst allgemeine Informationen zu molekularen Schaltern aufgezeigt. Anschließend wird auf Veröffentlichungen eingegangen, welche Vorarbeiten zu den drei in dieser Dissertation behandelten Koordinationsverbindungen darstellen.

2.1 Molekulare Schalter

Wie bereits in Kapitel 1 erläutert, handelt es sich bei molekularen Schaltern um Verbindungen, die durch externe Stimuli wie Temperatur, elektromagnetische Strahlung oder Wechselwirkungen mit anderen chemischen Komponenten (z. B. pH-Wert-Änderung oder anderen Molekülen wie Wasser) reversibel ihren elektronischen Zustand ändern können. In diesem Abschnitt soll vor allem der sogenannte Spin-Crossover besprochen werden, da er einen wichtigen Aspekt dieser Arbeit darstellt.

Obwohl Spin-Crossover-Verbindungen viele interessante und vielversprechende Eigenschaften aufweisen, finden sie im Alltag bisher nur wenig Verwendung. Anwendungsgebiete, die in diesem Zusammenhang häufig diskutiert werden, sind z. B. Informationsspeicher in photonischen, mechanischen, elektronischen oder spintronischen Bauteilen, Sensorsysteme oder Aktuatoren.^[50] Allerdings befinden sich die meisten Studien noch auf einem theoretischen Niveau und es sind weitere, umfassende Arbeiten notwendig, bis Spin-Crossover-Systeme eine ernste Konkurrenz für heute etablierte Bauteile darstellen können. Eine gute Übersicht zu diesem Thema liefert der Review-Artikel von MOLNÁR *et al.*^[50] Im Folgenden soll ein interessanter Aspekt dieser Publikation besprochen werden.

Ein großer Vorteil, der für molekulare Schalter gerne angeführt wird, ist die geringe Größe. Allerdings hat sich gezeigt, dass auch hier Größeneffekte eine wichtige Rolle spielen. Auch wenn eine Spin-Crossover-Verbindung im makroskopischen Maßstab vielversprechende Eigenschaften aufweist, werden diese im Nanomaßstab oft nicht erhalten. So hat sich zum Beispiel gezeigt, dass eine Verkleinerung der Partikelgrößen zu einer Verschiebung sowie Abflachung der Spin-Übergangskurve und einem gleichzeitigen Verlust der Hysterese führen kann. Dadurch verliert die Verbindung alle relevanten Eigenschaften, die für eine Datenspeicherung notwendig sind. Dies lässt sich auf einen Verlust der kooperativen Wechselwirkungen, welche im Kristallgitter

vorliegen, zurückführen. Andererseits existieren Verbindungsklassen, die auch im Nanometermaßstab ihre Eigenschaften erhalten können. Dazu gehören unter anderem bestimmte Eisen(II)-Komplexe mit Triazol-Liganden. Diese können z. B. durch Mikroemulsionen und inversen Mizellen mit einer homogenen Größenverteilung und Morphologie erhalten werden. Aus diesem Grund gehören die Triazol-Systeme zu den am meisten untersuchten Koordinationsverbindungen.

Auf der anderen Seite existieren auch viele vielversprechende Fe^{III}-Spin-Crossover-Komplexe. Eine gute Übersicht liefern hier unter anderem KONINGSBRUGGEN *et al.*^[51], NIHEI *et al.*^[52] oder HARDING *et al.*^[53] Zu den wichtigsten Vertretern dieser Art gehören Komplexe auf Basis von Schiffbase-Verbindungen. Im Rahmen dieser Arbeit werden hauptsächlich Fe^{III}-Komplexe mit Schiffbase-Liganden vom N₂O₂-, N₃O₂- und N₄O₂-Typ behandelt. Auf diese wird in den nachfolgenden Abschnitten näher eingegangen.

Spin-Crossover-Verbindungen weisen oft ausgeprägte photochrome und thermochrome Eigenschaften auf.^[54] Diese sind in so weit interessant, als dass sie oft bereits mit dem bloßen Auge beobachtet werden können. Gute Beispiele bilden hier die Fe^{II}-Komplexe mit Triazol-Liganden, welche im Low-Spin-Zustand eine pinke Farbe aufweisen und durch Erhöhung der Temperatur in den High-Spin-Zustand übergehen und eine weiße Farbe annehmen. Dieser Prozess ist vollständig reversibel und lässt sich mit den unterschiedlichen Elektronenverteilungen auf die d-Orbitale im High- und Low-Spin-Zustand begründen. Im Falle des Fe^{III}-Kations liegen im Low-Spin-Zustand vier gepaarte sowie ein ungepaartes Elektron in den t_{2g}-Orbitalen vor. Im High-Spin-Zustand verteilen sich alle fünf Elektronen ungepaart auf die fünf 3d-Orbitale (vgl. Abbildung 1). Die daraus hervorgehenden Veränderungen der Anregungsenergien der Elektronen sorgen für Unterschiede in den Absorptionsenergien und liefern somit unterschiedliche sichtbare Farben. Aber auch andere Mechanismen in den Koordinationsverbindungen können interessante Eigenschaftsänderungen hervorrufen. So könnte beispielsweise eine vorhandene Lumineszenz, wie sie z. B. in 5H-Sulfosalicylaldehyd vorliegt, durch Änderungen in den Strukturen der Liganden oder Komplexierungen aktiviert oder deaktiviert werden. Ein Beispiel wurde von NORSTEN und BRANDA *et al.* im Jahr 2001 veröffentlicht.^[55] Hierbei wurden zwei Ruthenium-Porphyrin-Komplexe über ein Dithienylethene-Derivat miteinander verbunden. Das daraus resultierende System zeigt nach Bestrahlung mit UV-Licht einer Wellenlänge von 365 nm nur eine schwach

ausgeprägte Phosphoreszenz. Durch anschließende Bestrahlung mit einer Wellenlänge von 470 bis 680 nm konnte die Intensität der Phosphoreszenz wieder erhöht werden. Der Grund dafür war eine durch die Bestrahlung herbeigeführte Ringschlussreaktion, durch die ein konjugiertes π -System in der Dithienylethen-Einheit erzeugt wird, welches mit dem Porphyrin-Ring wechselwirken konnte. Im Falle des 5H-Sulfosalicylaldehyds kann die Fluoreszenz z. B. durch Koordination an Kupfer(II)-Kationen unterdrückt werden.^[56] Der Mechanismus wurde mit einer Behinderung des $n \rightarrow \pi^*$ -Übergangs im Liganden durch die ungefüllten d-Orbitale des Kupfers erklärt. Dieses System bietet somit vielversprechende Eigenschaften, um als Sensor für Kupfer-Kationen eingesetzt zu werden.

2.2 Koordinationsverbindungen auf Basis von Salen-Derivaten

Bei Salen-Liganden handelt es sich um Schiffbase-Verbindungen vom N_2O_2 -Typ. Salen steht hierbei für *N,N'*-Bis(salicyliden)ethyldiamin (vgl. Abbildung 4). Aufgrund der einfachen Synthese unterschiedlicher Derivate durch Iminkondensation eines Aldehyds mit einem primären Amin (z. B. Ethyldiamin) wurden bereits zahlreiche Verbindungen untersucht und charakterisiert. Im Rahmen dieser Arbeit wurden u. a. Liganden durch die Umsetzung von Salicylaldehyd-Derivaten mit 1,2-Diaminocyclohexan hergestellt. Eine Gemeinsamkeit dieser Verbindungen ist, dass sie durch Komplexbildung an Metall-Kationen oft eine planare Koordinationssphäre mit freien axialen Bindungspositionen ausbilden können. Aus diesem Grund wurden zahlreiche Untersuchungen hinsichtlich katalytischer Eigenschaften und dem Einsatz als Zytostatikum durchgeführt.^[57–62] Beispielsweise haben ABDALLA *et al.*^[58] nachgewiesen, dass einfache Kupfer- oder Cadmium-Salen-Komplexe mit Imidazol-Liganden in Relation zu Gentamicin starke antimikrobielle Wirkstoffe darstellen. Ähnliches konnte bei dem Einsatz gegen Leberkrebszellen im Vergleich zu Cisplatin beobachtet werden.

Ein weiterer, wichtiger Aspekt sind potentielle Spin-Crossover-Eigenschaften. Einfache Fe^{III} -Salen- oder Salen-ähnliche Komplexe, wie sie z. B. von NISHIDA *et al.*^[63] im Jahr 1975 beschrieben wurden, zeigen meist graduelle Übergänge in Temperaturbereichen unter 300 K. Allerdings können je nach tetradentatem und axialen Liganden auch reine High-Spin-, Low-Spin- oder Zwischenzustände vorliegen. Dabei weisen Komplexe mit axialen Cyanid-Liganden meist die Low-Spin-Konfigurationen auf, welche durch eine intensiv grüne Farbe angezeigt wird, wohingegen High-Spin-Konfigurationen mit Imidazol oft braune, rötliche oder

violette Farben aufweisen.^[64] Weiterführende Arbeiten haben KENNEDY *et al.*^[32] im Jahr 1987 veröffentlicht. Dabei wurden Fe^{III}-Komplexe mit unterschiedlichen Salen-Derivaten und Imidazol-Molekülen als axiale Liganden synthetisiert. Zusätzlich wurde der Einfluss der Gegenionen, hier Perchlorat (ClO₄⁻), Tetrafluoroborat (BF₄⁻), Tetraphenylborat (BPh₄⁻) oder Hexafluorophosphat (PF₆⁻), auf die Spin-Crossover-Eigenschaften untersucht. Es hat sich gezeigt, dass der Einfluss je nach eingesetztem Salen-Derivat variieren kann. Für den einfachen Salen-Liganden mit axialem Imidazol konnte ein Spin-Crossover für BF₄⁻ und ClO₄⁻ beobachtet werden. Im Falle von 3EtO-Salen sowie 3MeO-Salen zeigten die Komplexe auch mit BPh₄⁻ einen Spin-Crossover. Ähnliches konnte von FUJINAMI *et al.*^[31] für *N,N'*-Bis(2-hydroxyacetophenyliden)ethylendiamin mit Imidazol-Liganden und AsF₆⁻ als Gegenion beobachtet werden. Allerdings zeigte diese Verbindung eine Hysterese mit einer Übergangstemperatur von ca. 74 K beim Aufheizen und 69.4 K beim Abkühlen. Einen ähnlichen Komplex mit zusätzlichen Methoxy-Gruppen haben MIYANO *et al.*^[65] im Jahr 2016 veröffentlicht. Interessanterweise zeigte die Verbindung einen abrupten Spin-Crossover im Bereich um 195 K, welcher durch einen Farbwechsel von Orangerot nach Grünblau in Lösung angezeigt wurde. Verbindungen auf Basis von chiralen Salen-Derivaten, wie sie auch im Rahmen dieser Arbeit charakterisiert werden, wurden beispielsweise von ZHANG *et al.*^[66] untersucht. Dabei wurden Co(III)-Komplexe mit Imidazol, 2-Methylimidazol sowie 1-Methylimidazol hergestellt und die Kristallstruktur gelöst als auch Circular dichroismus-Spektren aufgenommen. Allerdings wurden die Verbindungen nicht auf eventuelle Spin-Crossover-Eigenschaften untersucht.

Wie auch in anderen Schiffbase-Verbindungen beobachtet werden kann, haben die Spin-Zustände einen erheblichen Einfluss auf die Bindungslängen zwischen dem Metallzentrum und den Stickstoff-Bindungspartnern des Liganden. Während im Low-Spin-Zustand meist Bindungslängen von ca. 1.9 Å vorliegen, erhöhen diese sich im High-Spin-Zustand um ca. 10 % auf Werte um 2.1 Å.^[67] Aufgrund dieser Eigenschaften werden Anwendungen von Spin-Crossover-Verbindungen als Aktuatoren in Betracht gezogen.^[68] Allerdings zeigen die Salen-Komplexe mit Eisenzentren aufgrund der planaren Struktur der Liganden eine hohe Affinität gegenüber Sauerstoff, weswegen ausführliche Studien hinsichtlich der Langzeitstabilität vor einer potentiellen Anwendung notwendig sind. Arbeiten zur Synthese der Sauerstoff-Addukte von Salen-Komplexen wurden von LIU *et al.*^[69] und

MURRAY *et al.*^[70] zusammengetragen. Aus diesen Arbeiten lässt sich ableiten, dass bereits kleine Mengen Wasser und zusätzliche basische Bedingungen eine Ausbildung von Sauerstoff-Brücken begünstigen können. Aus diesem Grund sollten Basen wie Triethylamin nur in einem späteren Schritt der Synthese und im Unterschuss in Relation zu dem bei der Synthese freiwerdenden HCl eingesetzt werden.

2.3 Koordinationsverbindungen auf Basis von Salpet-Derivaten

Im Gegensatz zu den tetradentaten Salen-Verbindungen handelt es sich bei Salpet-Liganden um pentadentate Schiffbase-Verbindungen des N₃O₂-Typs (vgl. Abbildung 5). Diese können wiederum durch die Iminkondensation von *N*-(2-Aminoethyl)-1,3-propandiamin und Salicylaldehyd-Derivaten hergestellt werden. Bis heute wurden bereits zahlreiche Verbindungen dieser Art entdeckt und eingehend untersucht. Eine der einfachsten Salpet-Verbindungen stellt der Fe^{III}-Salpet-Komplex mit Chlorid als sechstem Liganden dar. Der Komplex liegt in dieser Form im High-Spin-Zustand vor. Ähnliches gilt bei dem Austausch des sechsten Liganden gegen Pseudohalogenid-Ionen.^[71] Nach derzeitigem Stand ist ein Spin-Übergang in diesen Verbindungen nicht bekannt. Dies kann geändert werden, indem die Fe^{III}-Salpet-Komplexe z. B. mit [Fe^{II}(CN)₆]⁴⁻ umgesetzt werden. Der so erhaltene heptanukleare Komplex wurde unter anderem von BOČA *et al.*^[72] beschrieben. Während die einzelnen Bausteine im reinen High- bzw. Low-Spin-Zustand vorliegen, zeigt der heptanukleare Komplex beim Abkühlen einen unvollständigen Spin-Übergang der Fe^{III}-Zentren. Ähnliche Ergebnisse konnten von RENZ *et al.*^[37] für einen heptanuklearen Komplex mit [Sb^V(CN)₆]⁻ beobachtet werden. Das Abkühlen der Verbindung auf 20 K führte zu einem Anstieg des Fe^{III}-Low-Spin-Anteils von 33.8 % auf 55.9 %. Im Vergleich hierzu zeigt der Komplex mit NCS anstelle von CN einen reinen Fe^{III}-High-Spin-Zustand bei Raumtemperatur. Neben den heptanuklearen Komplexen können auch schaltbare dodecanukleare Komplexe durch die Umsetzung mit [(NC)₅Fe^{II}-CN-Co^{III}(CN)₅]⁶⁻ erhalten werden.^[73] Ähnliche schaltbare Verbindungen konnten mit dem Fe^{III}-Saldpt-Komplex (vgl. Abbildung 3 a) und unterschiedlichen Zentralatomen erhalten werden.^[39,74–76] Unabhängig von den multinuklearen Verbindungen können auch mononukleare schaltbare Fe^{III}-Salpet-Komplexe erhalten werden. Erste Beispiele wurden unter anderem von NEMEC *et al.*^[77] im Jahr 2011 veröffentlicht. Dabei konnte eine Abhängigkeit der Spin-Crossover-Eigenschaften von den Substituenten an den aromatischen Ringen sowie dem sechsten Liganden festgestellt werden. Weitere Arbeiten zu diesen Verbindungen wurden von KRÜGER *et al.*^[10,11] und

MASÁROVÁ *et al.*^[78] durchgeführt. Von besonderem Interesse sind hierbei die Salpet-Liganden, welche aus 5Z-Salicylaldehyd hergestellt wurden, wobei Z für Cl oder Br steht. KRÜGER *et al.*^[10,11] haben die entsprechenden Fe^{III}-Komplexe der Verbindungen synthetisiert und den sechsten Liganden gegen verschiedene Pseudohalogenid-Ionen ausgetauscht. Dabei konnte gezeigt werden, dass die Spin-Crossover-Eigenschaften nicht nur von der Ligandenstärke abhängen, sondern weitere, komplexe Wechselwirkungen berücksichtigt werden müssen, wodurch eine Vorhersage der Schalttemperaturen nicht immer möglich ist. Allerdings lassen sich auch allgemeine Trends beobachten. Beispielsweise zeigten die Liganden mit Br-Substituenten eine höhere Schalttemperatur als die entsprechenden Cl-Derivate. Der Grund dafür scheint in den induktiven und mesomeren Effekten des Substituenten zu liegen. Br zeigt hierbei einen schwächeren induktiven und einen stärkeren mesomeren Effekt. Dadurch wird eine höhere Elektronendichte am Metallzentrum erhalten, woraus eine größere Ligandenfeldaufspaltung und damit höhere Schalttemperaturen resultieren. Ähnliche Zusammenhänge konnten für NCO, NCS und NCSe als sechsten Liganden festgestellt werden. Dabei wurden mit NCSe die höchsten Schalttemperaturen erhalten, wohingegen NCO keinen Schalteffekt zeigte. Weiterführende Arbeiten wurden von RAJNÁK *et al.*^[44] unter der Verwendung von 3,5-Dichlorosalicylaldehyd und NCSe als sechstem Liganden durchgeführt. Überraschenderweise zeigte der so erhaltene Komplex eine Hysterese mit Spin-Übergangstemperaturen von 99 K beim Abkühlen und 123 K bei Aufheizen. Dieses Verhalten wird auf kooperative und intermolekulare Wechselwirkungen zurückgeführt. Für die einfach-substituierten Verbindungen können für gewöhnlich keine Hysteresen beobachtet werden. Ausnahmen bilden hier unter anderem der 3EtO-Saldet-Ligand mit NCS sowie der Napet-Ligand mit N₃, welche eine Hysterese von 2 K bzw. 5 K zeigen.^[77,78] Für das mit disubstituierte Br-Derivat hingegen konnte kein Spin-Crossover beobachtet werden.

Weitere Untersuchungen an ähnlichen Koordinationsverbindungen wurden von MIČOVÁ *et al.*^[79] durchgeführt. Dabei wurde die Imin-Gruppe durch die Reduktion mit Natriumborhydrid zum Amin umgesetzt. Allerdings zeigen die so erhaltenen Komplexe einen reinen High-Spin-Zustand im Temperaturbereich von ca. 2 bis 300 K. Der Grund dafür lässt sich in der Stärke der Liganden finden. In diesem Fall handelt es sich bei den Amin-Gruppen um schwächere Liganden als die Imin-Gruppen, wodurch sie eine geringere Ligandenfeldaufspaltung hervorrufen und somit durch Abkühlen keinen Spin-Übergang mehr erlauben.

Zusätzlich zu den pentadentaten N_3O_2 -Liganden sind auch N_5 -Verbindungen möglich. In diesem Fall kann für die Synthese z. B. Pyridinaldehyd anstatt des Salicylaldehyds eingesetzt werden.^[80] Durch die damit einhergehende Veränderung der elektronischen Umgebung um das Metallzentrum können zweifach positiv geladene Kationen stabilisiert werden. Beispiele hierfür sind z. B. Fe^{II} -, Ni^{II} - oder Zn^{II} -Kationen.

2.4 Koordinationsverbindungen auf Basis von mit Methylpyridin substituierten Salpet-Derivaten

Die Anzahl an Veröffentlichungen von mit Methylpyridin substituierten Salpet-Derivaten ist sehr begrenzt (siehe Abbildung 6). In vielen Arbeiten werden vor allem symmetrische Liganden auf Basis von Saldet bzw. Saldpt (siehe Abbildung 3 a) oder nur Fragmente des Liganden z. B. durch Entfernung der *o*-Kresol-Reste verwendet, um die entsprechenden Komplexverbindungen zu erhalten.

Eine der ersten Komplexverbindungen dieser Art wurde von BAILEY *et al.*^[81] im Jahr 1995 synthetisiert. Hierbei wurden zuerst die Saldet- bzw. Saldpt-Liganden hergestellt und anschließend mit 2-Chlormethylpyridinhydrochlorid umgesetzt (vgl. Abbildung 3 b). Abschließend wurde der so erhaltene Ligand mit Kupfer(II)perchlorat oder Kupfer(II)tetrafluoroborat umgesetzt, um die entsprechende Koordinationsverbindung zu erhalten. Interessanterweise hat sich gezeigt, dass statt der erwarteten mononuklearen Komplexe Trimere ausgebildet werden. Dabei verbinden zwei Liganden drei Kupferzentren, wobei die Metallionen in einer quadratisch-planaren Anordnung vorliegen. Als Gegenionen dienen Perchlorat bzw. Tetraphenylborat. Magnetische Messungen zeigten, dass das effektive magnetische Moment bei geringen Temperaturen kleiner ausfällt, als zu erwarten war. Als mögliche Gründe wurden sehr schwache antiferromagnetische Wechselwirkungen, intermolekulare Wechselwirkungen, Spin-Bahn-Kopplungen oder Dipolwechselwirkungen aufgeführt. Der Einsatz von Zink(II) anstelle von Kupfer(II) hingegen kann zu einer Hydrolyse der Imin-Gruppen des Liganden führen.^[82] Wie RODRIGUEZ DE BARBARIN *et al.*^[82] beobachten konnte, liegt das Metallzentrum hierbei in einer trigonal-bipyramidalen Geometrie vor. Liegen anstelle der Imin- nur Amin-Gruppen vor, scheint keine Hydrolyse mehr stattzufinden.

Ein ähnlicher Komplex ausgehend vom Saldet-Liganden und Cadmium(II) wurde von SALEHZADEH *et al.*^[83] synthetisiert und mittels *initio* Hartree-Fock und DFT/B3LYP-Methoden simuliert. Im Gegensatz zum Kupfer-Komplex zeigen die Simulationen eine verzerrt-oktaedrische Koordination des Zentralatoms durch die Stickstoff- und

Sauerstoff-Gruppen. Eine weitere vielversprechende Verbindung wurde von MATOUZENKO *et al.*^[84] hergestellt. Dabei wurden die Imin-Gruppen reduziert und die Kresol-Reste gegen Methylpyridin ausgetauscht (siehe Abbildung 3 b). Durch die anschließende Umsetzung mit Eisen(II)chlorid und unterschiedlichen Gegenionen konnten neue Spin-Crossover-Verbindungen erhalten werden. Ähnlich zu dem zuvor beschriebenen Cadmium-Komplex liegen die Metallatome in einer verzerrt-oktaedrischen Geometrie vor. Abhängig vom Liganden und dem Gegenion können die Spin-Übergangstemperaturen stark variieren. Dabei konnten mit Perchlorat deutlich höhere Übergangstemperaturen als mit Hexafluorophosphat erhalten werden.

Wie BUSHUEV *et al.*^[85] gezeigt haben, können auch mit der Ausgangsverbindung *N*-(2-Aminoethyl)-*N*-(3-Aminopropyl)-2-Aminomethylpyridin Fe^{II}-Spin-Crossover-Komplexe erhalten werden. Zusätzlich zu dem tetradentaten Liganden wurden 2,2'-Bipyrimidin und Perchlorat-Ionen eingesetzt, um die zwei übrigen Koordinationsstellen zu belegen und positiven Ladungen auszugleichen. Die Spin-Übergangstemperatur lag hier bei 108 K.

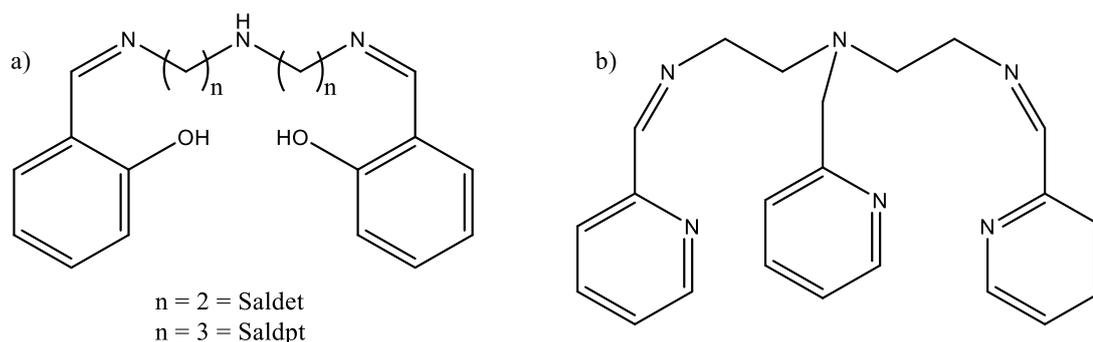


Abbildung 3: a) Saldet- und Saldpt-Ligand, b) Ligand auf Basis von Saldet nach MATOUZENKO *et al.*^[84]

3 Analytische Methoden

Im folgenden Abschnitt sollen auf die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Analysetechniken sowie auf die Probenpräparation und die verwendeten Messgeräte näher eingegangen werden. Wurden für die Messung besondere Parameter verwendet, werden diese ebenfalls hier aufgeführt.

3.1 Infrarotspektroskopie

Die Infrarot-Messungen erfolgten mit einem *Tensor-27 Infrarotspektrometer* der Firma *Bruker*. Wenn nicht anders angegeben, wurden die Messungen bei Raumtemperatur mit einer *Attenuated Total Reflection*-Einheit (ATR-Einheit) durchgeführt. Dazu wurden die Proben unbehandelt auf einen Diamanten des Messgerätes aufgetragen und anschließend mit einem magnetischen Stempel angepresst. Alternativ wurden die Proben mit trockenem Kaliumbromid vermischt, gemörsert und anschließend für zwei Minuten bei einem Druck von acht Tonnen gepresst. Die so erhaltenen Tabletten wurden zeitnahe gemessen, damit keine Degradation stattfinden konnte. Für alle so erhaltenen Spektren wurde eine Grundlinienkorrektur mit der Software *OPUS* durchgeführt.

3.2 UV-Vis-Spektroskopie

Die UV-Vis-Spektroskopie erfolgte an einem *Cary 4000 UV-Vis Spektrophotometer* der Firma *Agilent* und der Software *Scan 6.2.0.1588*. Dazu wurden Quarz-Glas-Küvetten mit einem Durchmesser von 1 cm verwendet. Die Messungen erfolgten mit einer Schrittweite von 1 nm pro Sekunde. Vor Beginn jeder Messreihe wurde eine Baseline des verwendeten Lösungsmittels aufgenommen und von der Messkurve abgezogen.

Die Probenpräparation der pH-abhängigen Messungen erfolgte durch Auflösen von ca. $2 \cdot 10^{-5}$ mol der Probe in 200 mL des jeweiligen Lösungsmittels (meist demineralisiertes Wasser). Anschließend wurden für jeden Schritt unter Rühren entweder 0.25 Äquivalente Salzsäure oder 0.25 Äquivalente Natronlauge als 25 μ L-Portionen zugegeben. Diese Konzentration wurde ausgewählt, damit eine Verdünnung der Lösung durch Zugabe der Säure oder Base vernachlässigt werden konnte. Aus diesem Grund wurden die gemessenen Lösungen anschließend in das Gefäß zurückgeführt. Die oben erwähnten Äquivalente beziehen sich auf die Stoffmenge der

jeweiligen Probe. Das bedeutet, dass durch ein Äquivalent Salzsäure eine Sulfonsäure-Gruppe protoniert werden könnte. Gleiches gilt für die Natronlauge.

Die Erzeugung der Extinktionsdifferenzen-Diagramme erfolgte nach MAUSER *et al.*, DANIL *et al.* und HESSE *et al.*^[86-88] Dazu wurden repräsentative Punkte im Bereich der Absorptionsbanden ausgewählt. Als erstes wird der Ausgangswert der Absorption bestimmt von den Absorptionen nach der Zugabe der Säure oder Base abgezogen. Dies geschieht für alle ausgewählten Punkte. Anschließend wird eine Absorptionsbande als x -Wert definiert und die anderen Banden als y -Wert gegen die x -Werte aufgetragen. Wenn zwei Absorptionsbanden im direkten Gleichgewicht zueinanderstehen, die Reaktionen reversibel sind und keine Überlagerungen mit einem weiteren Prozess stattfinden, sollte die Auftragung eine Gerade ergeben.

Abschließend ist zu erwähnen, dass die Zerlegung der Messkurven in einzelne Absorptionsbanden (*Deconvolution*) ebenfalls untersucht wurde, allerdings aber keine vielversprechenden Ergebnisse zeigte und aus diesem Grund verworfen wurde.

3.3 Massenspektrometrie

Die Analysen mittels Massenspektrometer erfolgten mit einem *Q-Tof Premier*-Massenspektrometer der Firma *Waters*. Die Ionisierung der Moleküle erfolgte mit Hilfe der Elektrospray-Methode (ESI). Dazu wurden 1 mg der Probe in ca. 1 mL des entsprechenden Lösungsmittels gelöst, anschließend weiter verdünnt, durch eine Trennsäule geleitet und gemessen. Für die Messungen der Komplexe mit Sulfonsäure-Gruppe konnte die Trennsäule nicht verwendet, da diese zu einer Ausfällung der Verbindungen führte, wodurch kein Messsignal der Moleküle mehr beobachtet werden konnte.

Für die Auswertung lag das besondere Augenmerk auf den Isotopenmustern (vor allem bei Verbindungen mit Chlor oder Brom) sowie den Signalen der einfach geladenen Molekülkationen.

3.4 Kernspinresonanz-Spektroskopie

Die Kernresonanz-Spektroskopie (NMR) diente der Untersuchung und Charakterisierung der Reinheit der im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Verbindungen. Die Analysen erfolgten mit einem *Avance II 400 MHz*-Spektrometer der Firma *Bruker*. Für die Auswertung werden die Peaks relativ zu Tetramethylsilan angegeben. Wenn schweres Wasser (D_2O) als Lösungsmittel verwendet wurde, konnte aufgrund des Austausches von Deuterium gegen Wasserstoff ein starker Wasser-Peak

beobachtet werden. In diesen Fällen wurde zusätzlich die Baseline einer Wasser-Messung abgezogen. Die Auswertung erfolgte mit der Software *ACD/Labs 12.01*.

3.5 Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES)

Die ICP-OES-Messungen dienen der groben Bestimmung der Verhältnisse zwischen Schwefel, Eisen und den entsprechenden Alkalimetallen in den Komplexen [2,3/H/Sal-5SO₃Z/Fe^{III}/X] sowie eingesetzten Edukten. Die absoluten Werte für die Konzentrationen sollen hierbei aufgrund von Messungenauigkeiten nicht betrachtet werden. Als Standard-Lösungen dienten Natriumnitrat (Ausgangskonzentration 1 g/L), Kaliumnitrat (Ausgangskonzentration 1 g/L), (NH₄)₂SO₄ (Ausgangskonzentration 1 g/L) und Eisen in 2 % HNO₃ (Ausgangskonzentration 1 g/L). Die Lösungen für Rubidium und Cäsium wurden aus Rubidiumcarbonat (Titer: 1.007) sowie Cäsiumcarbonat (Titer: 1.1478) - gelöst in Salpetersäure - hergestellt. Die Messungen wurden an einem *Vista AX CCD Simultaneous ICP-AES* der Firma *Varian* durchgeführt. Die Datenaufnahme sowie Verarbeitung erfolgten mit der Software *Vista PRO 4.0*.

3.6 Mößbauerspektroskopie

Die Mößbauer-Messungen erfolgten an zwei unterschiedlichen Spektrometern in Transmissionsgeometrie. Zum einen wurde ein *Miniaturisiertes Mößbauerspektrometer MIMOS II* der Firma *Space and Earth Science Instrumentation (SPESI)* mit einem Silicium-PIN-Detektor verwendet.^[89] Bei dem zweiten Gerät handelt es sich um ein Mößbauerspektrometer der Firma *Wissenschaftliche Elektronik GmbH* mit selbstgebaute Auswerteeinheit und Steuersoftware.^[90] Als Detektor diente entweder ein Gaszählrohr oder ein Si-PIN-Detektor. Als Quelle für die Gammastrahlung (14.4 keV) wurde in eine Rhodiummatrix eingebettetes Cobalt-57 verwendet. Die Messungen bei 80 K erfolgten mit einem Stahlgefäß, welches durch eine Styropor-Schicht isoliert wurde. Der Probenhalter konnte an dem unteren Teil des Systems befestigt und das Stahlgefäß anschließend mit flüssigem Stickstoff befüllt werden. Eine selbstgebaute Vorrichtung sorgte für einen konstanten Stickstoffpegel. Der Probenhalter bestand aus einem oberen und einem unteren Teil. Bei dem unteren Teil handelt es sich um ein rundes, transparentes Gefäß mit glatten Boden, in das eine pulverförmige Probe gefüllt werden konnte. Der obere Teil bildete den Deckel und diente der Fixierung des Pulvers.

Die Mößbauer-Parameter werden alle relativ zu ^{57}Co in einer Rhodiummatrix angegeben. Das bedeutet, dass auf die Isomeriewerschiebungen ein Wert von $0.11 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ addiert wurde. Die Auswertung erfolgte mit der Software *Recoil 1.05*.

4 Nomenklatur der synthetisierten Verbindungen

Im Folgenden soll auf die Benennung der synthetisierten Verbindungen eingegangen werden. Die hier aufgeführten Abkürzungen werden im Rahmen dieser Arbeit verwendet, da die korrekten Bezeichnungen zu lang und somit zu unübersichtlich wären.

4.1 Komplexe mit tetradentaten Liganden

In Abbildung 4 ist schematisch die Struktur eines im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Eisen(III)-Komplexes mit tetradentaten sowie zwei monodentaten Liganden, hier als $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{chsalen-5Z})\text{X}^1/\text{X}^2]^+\text{A}^-$ bezeichnet, dargestellt. Die Abkürzung „chsalen-5Z“ steht für ein Derivat des Liganden *N,N'*-Bis(salicyliden)cyclohexan-1,2-diamin, welcher an der vierten Position des aromatischen Ringes durch die funktionelle Gruppe **Z** (H, Cl oder Br) substituiert ist. Die **5** steht hierbei für die Position im Aldehyden, welcher als Edukt diente. Eisen(III) bildet das Zentralatom dieser Verbindung. Die Koordinationssphäre wird durch die monodentaten Liganden **X**¹ und **X**² (Imidazol oder Pyrazol) vervollständigt und die positive Ladung durch das Anion **A**⁻ ausgeglichen.

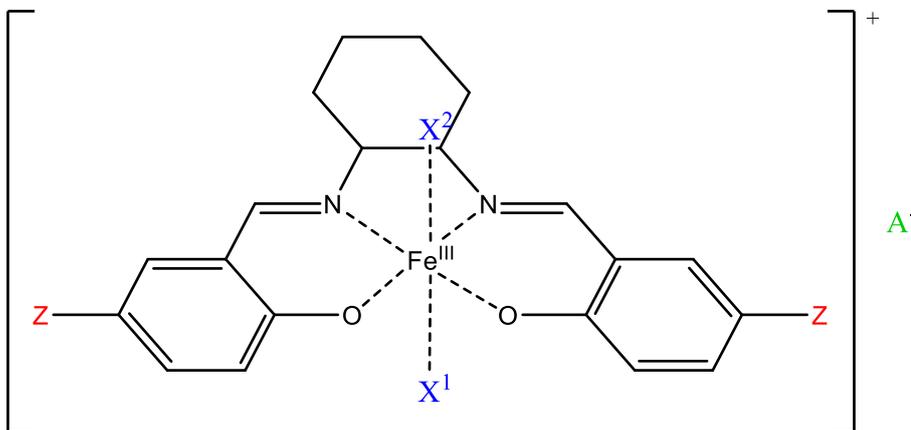


Abbildung 4: Schematische Darstellung von $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{chsalen-5Z})\text{X}^1/\text{X}^2]^+\text{A}^-$.

4.2 Komplexe mit pentadentaten Liganden

In Abbildung 5 ist schematisch die Struktur eines Eisen(III)-Komplexes mit pentadentaten sowie einem monodentaten Liganden dargestellt. Dieser soll im Rahmen dieser Arbeit als $[2,3/H/Sal-5SO_3Z/Fe^{III}/X]$ bezeichnet werden. Hier stehen die Zahlen 2 und 3 für die Anzahl der Kohlenstoff-Atome und „H“ für das Wasserstoff-Atom an dem Amin der organischen Brücke zwischen den beiden substituierten Salicylaldehyden, hier als Sal-5SO₃Z bezeichnet. Dabei steht Z für ein Alkali-Kation (Na⁺, K⁺, Rb⁺ oder Cs⁺) an der entsprechenden Sulfonsäure-Gruppe. X kennzeichnet den monodentaten Liganden.

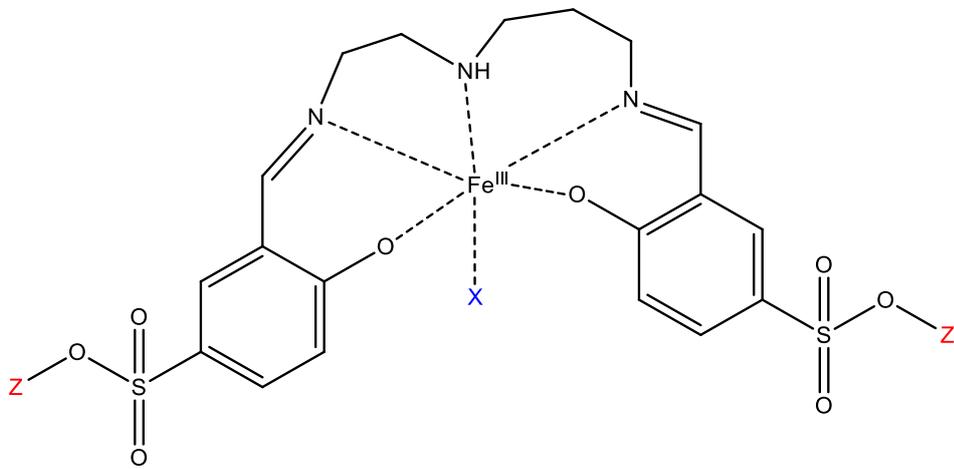


Abbildung 5: Schematische Darstellung von $[2,3/H/Sal-5SO_3Z/Fe^{III}/X]$.

4.3 Komplexe mit multidentaten Liganden

Abbildung 6 zeigt die schematische Darstellung eines Eisen(III)-Komplexes mit multidentaten Liganden, hier als $[2,3/2\text{-MePy/Sal-5Z/Fe}^{\text{III}}/\text{X}]$ bezeichnet. Die Benennung verläuft nach den in Abschnitt 4.2 beschriebenen Prinzipien. Im Falle dieses Komplexes wurde das Wasserstoff-Atom des Amins der organischen Brücke durch eine 2-Methylpyridine-Gruppe substituiert, welche im Folgenden als „2-MePy“ bezeichnet wird. **Z** steht hierbei für H, Cl oder Br (siehe Nomenklatur der Salen-Verbindungen).

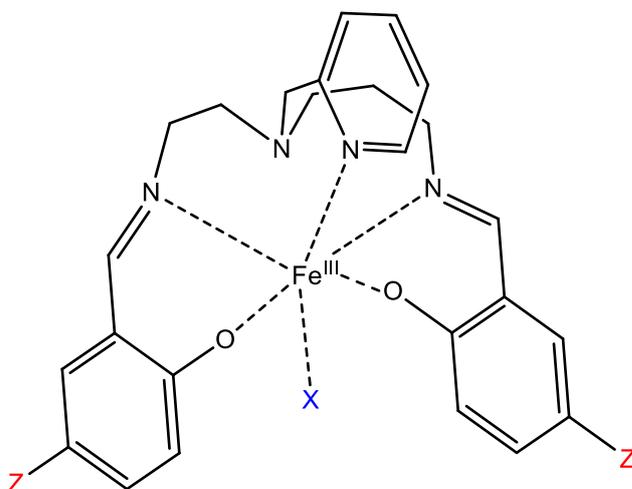


Abbildung 6: Schematische Darstellung von $[2,3/2\text{-MePy/Sal-5Z/Fe}^{\text{III}}/\text{X}]$.

5 Experimenteller Teil

Die eingesetzten Mengen der unten aufgeführten Synthesen stellen die im Rahmen dieser Arbeit am häufigsten verwendeten Ansatzgrößen dar. Ein Scale-up sowie Scale-down im laborüblichen Maßstab ist möglich.

5.1 Darstellung von $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{chsalen-5Z})\text{X}^1/\text{X}^2]^+\text{A}^-$

5.1.1 Synthese von $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{chsalen-5Z})\text{ACN}/\text{Cl}]$

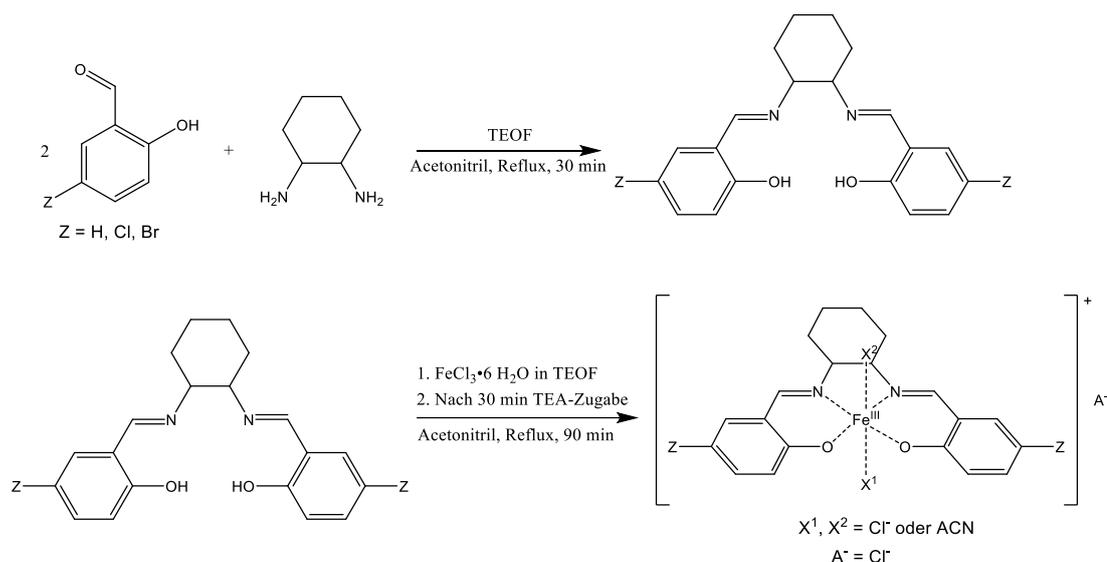


Abbildung 7: Syntheseweg zur Bildung von $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{chsalen-5Z})\text{X}^1/\text{X}^2]\text{A}$.

Die Synthese der Komplexe mit Salen-Liganden erfolgte nach einer modifizierten Vorschrift von GERLOCH *et al.*^[91] und KENNEDY *et al.*^[32] (siehe Abbildung 7). Unten angegeben ist die beispielhafte Synthese von $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{chsalen-5Cl})\text{ACN}/\text{Cl}]$. Diese kann auf die Derivate des Komplexes übertragen werden kann.

In einem Zweihalsrundkolben wurden unter Rühren und Stickstoffstrom 1.646 g 5-Chlorsalicylaldehyd (1.12 ml Salicylaldehyd; 2,112 g 5-Bromsalicylaldehyd) in 60 ml Acetonitril vorgelegt und dieses Gemisch leicht erwärmt, bis sich der Feststoff vollständig löste. Anschließend wurden 0.315 ml Triethylorthoformiat zugegeben, um eventuelles Wasser aus der Flüssigkeit zu entfernen. Zu dieser Lösung wurden 0.631 ml *trans*-1,2-Diaminocyclohexan oder das entsprechende Enantiomer mit der (*R*)- bzw. (*S*)-Konfiguration gegeben. Das Gemisch wurde für 30 min mit Stickstoffstrom bei 100 °C unter Rückfluss erhitzt, wobei sich eine hellgelbe Lösung ausbildete. Zu dieser wurde ein Gemisch aus 1.423 g Eisen(III)-chlorid-Hexahydrat und 0.945 ml Triethylorthoformiat in 29 ml Acetonitril gegeben und für weitere

90 min gekocht. Nach 30 min wurden zusätzlich 0.97 ml Triethylamin zugefügt, um den entstehenden Chlorwasserstoff zu binden.

Nachdem das Gemisch auf Raumtemperatur abgekühlt war, wurde es unter Inertgas für 24 h bei 3 °C gelagert, wobei sich schwarze, nadelförmige Kristalle ausbildeten. Diese konnten abfiltriert, mit wenig Acetonitril gewaschen und im Vakuum getrocknet werden. (Ausbeute: 5H = 2.065 g (86.7 %); 5Cl = 2.209 g (87.3 %); 5Br = 2.610 g (87.1 %))

5.1.2 Synthese von $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{chsalen-5Z})\text{X}_2]^+\text{A}^-$

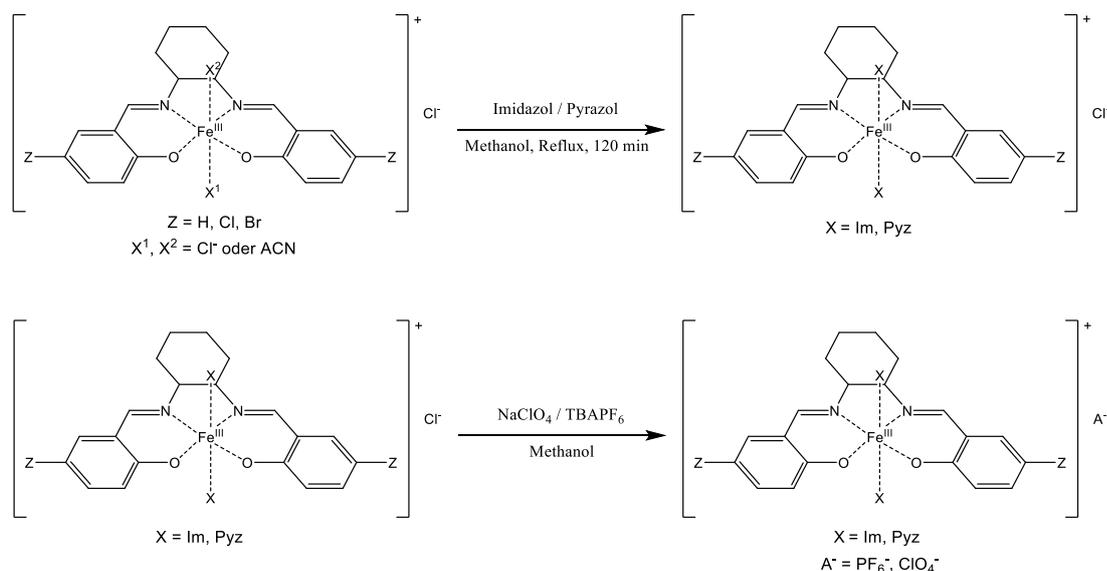


Abbildung 8: Reaktionsschema des Ligandenaustausches von $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{chsalen-5Z})\text{ACN}/\text{Cl}]$.

Der Ligandenaustausch erfolgte nach einer modifizierten Vorschrift von KENNEDY *et al.*^[32] und REEDIJK *et al.*^[92] (siehe Abbildung 8).

In einem Rundkolben wurden zu 20 ml entgastem, absoluten Methanol unter Rühren 0.3 g des in Abschnitt 5.1.1 synthetisierten Komplexes sowie ein Überschuss von 0.2303 g Imidazol bzw. Pyrazol und 0.2 ml Triethylorthoformiat gegeben. Das Gemisch wurde zwei Stunden unter Rückfluss gekocht, wobei sich eine rötlich-violette Lösung mit schwarzem Feststoff ausbildete. Anschließend wurde die heiße Dispersion durch Unterdruck in eine Lösung aus 0.7093 g TBAPF₆ bzw. 0.2570 g NaClO₄ in 11 ml entgastem, absoluten Methanol filtriert. Es bildete sich eine rötliche Lösung aus, welche über Nacht bei 3 °C gelagert wurde. Dabei bildeten sich rötlich-schwarze Kristalle aus. Sollte dies nicht geschehen sein, wurde das Lösungsmittel unter Unterdruck entfernt. In diesen Proben sind die PF₆⁻- und ClO₄⁻-Salze noch als Verunreinigung enthalten. Die entsprechenden Ausbeuten sind in Tabelle 1 aufgelistet.

Tabelle 1: Ausbeuten der Synthesen der $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{chsalen-5Z})\text{X}_2]^+\text{A}^-$ -Reihe.

Komplex	Farbe/Beschaffenheit	Ausbeute / %
$[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{chsalen-5H})\text{Im}_2]\text{PF}_6$	rötlich; kristallin	254.7*
$[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{chsalen-5H})\text{Im}_2]\text{ClO}_4$	rötlich-schwarz	43.0
$[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{chsalen-5H})\text{Pyz}_2]\text{PF}_6$	gelblich; hoch viskos	-
$[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{chsalen-5H})\text{Pyz}_2]\text{ClO}_4$	gelblich; hoch viskos	-
$[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{chsalen-5Cl})\text{Im}_2]\text{PF}_6$	schwarz/leicht rötlich	97.8*
$[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{chsalen-5Cl})\text{Im}_2]\text{ClO}_4$	schwarz	58.1*
$[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{chsalen-5Cl})\text{Pyz}_2]\text{PF}_6$	-	._**
$[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{chsalen-5Cl})\text{Pyz}_2]\text{ClO}_4$	schwarz	1.3*/**
$[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{chsalen-5Br})\text{Im}_2]\text{PF}_6$	-	138.8*
$[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{chsalen-5Br})\text{Im}_2]\text{ClO}_4$	rötlich	12.1
$[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{chsalen-5Br})\text{Pyz}_2]\text{PF}_6$	-	._**
$[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{chsalen-5Br})\text{Pyz}_2]\text{ClO}_4$	-	._**

*Das Lösungsmittel musste abgezogen werden, um einen Feststoff zu erhalten.

**Die Ausbeuten lagen im unteren, einstelligen Milligramm-Bereich und konnten nicht weiter analysiert werden.

5.2 Darstellung von [2,3/H/Sal-5SO₃Z/Fe^{III}/X]

5.2.1 Synthese von 5Z-Sulfosalicylaldehyd

Die Synthese von 5Z-Sulfosalicylaldehyd erfolgte über eine dreistufige Synthese nach einer modifizierten Vorschrift von HAGER *et al.*^[93]

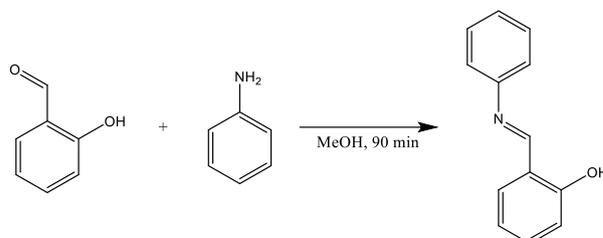


Abbildung 9: Synthese von *N*-Phenylsalicylaldimin.

Der erste Schritt diente der Bildung von *N*-Phenylsalicylaldimin durch Schützung der Aldehyd-Gruppe von Salicylaldehyd mit Anilin (siehe Abbildung 9). Dazu wurden in einem Becherglas 4.29 ml Salicylaldehyd in 50 ml Methanol vorgelegt. Anschließend erfolgte die Zugabe von 3.79 ml Anilin, woraufhin eine Gelbfärbung der Lösung eintrat. Das Gemisch wurde 90 min bei Raumtemperatur gerührt. Nun wurde tropfenweise demineralisiertes Wasser zugegeben, bis eine bleibende Trübung der Lösung eintrat. Das Becherglas wurde über Nacht bei 3 °C gelagert, wobei sich hellgelbe, nadelförmige Kristalle ausbildeten. Diese wurden abfiltriert und erst mit viel kaltem Wasser, dann mit wenig eisgekühltem Methanol gewaschen. (Ausbeute: 6.14 g (75.7 %))

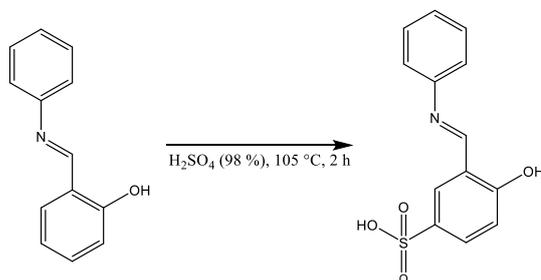


Abbildung 10: Reaktionsschema zur Einführung der Sulfonsäure-Gruppe.

Im zweiten Schritt sollte durch Einfügen einer Sulfonsäure-Gruppe *N*-Phenyl-5H-Sulfosalicylaldimin gebildet werden (siehe Abbildung 10). Dazu wurden in einem Einhalsrundkolben 5 g *N*-Phenylsalicylaldimin in 14.3 ml konzentrierter Schwefelsäure (98 %) vorgelegt. Die Lösung wurde in einem Ölbad auf 105 °C erhitzt und zwei Stunden lang gerührt. Anschließend wurde das Gemisch auf 180 ml Eis

gegeben, wodurch sich ein gelber Feststoff ausbildete. Diese Lösung wurde aufgeheizt und auf ca. 150 ml eingedampft. Durch Abkühlen auf 3 °C über Nacht konnten gelbliche Kristalle erhalten werden. Diese wurden mit viel Eiswasser und wenig eisgekühltem Ethanol gewaschen. (Ausbeute: 5.78 g (82.2 %))

Dazu ist anzumerken, dass eine unzureichende Wassermenge dazu führen kann, dass ein kleiner Anteil Schwefelsäure im Feststoff erhalten bleibt, welche im nächsten Schritt zu einer Verringerung der Ausbeute führen kann.

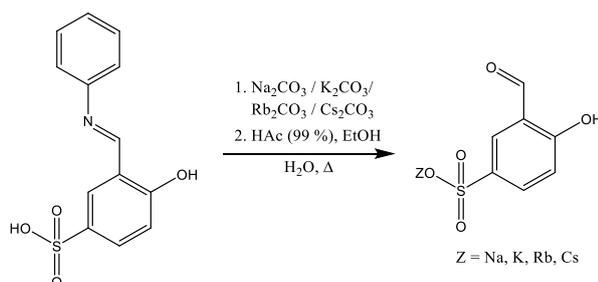


Abbildung 11: Entschützung und Bildung von 5Z-Sulfosalicylaldehyd.

Im dritten Schritt sollte der 5Z-Sulfosalicylaldehyd gebildet werden. Dabei entspricht Z dem Gegenion (Na, K, Rb oder Cs) der Sulfonsäure-Gruppe (siehe Abbildung 11).

In einem Becherglas wurden unter starkem Rühren 1.495 g *N*-Phenyl-5H-Sulfosalicylaldimin in 10 ml demineralisiertem Wasser vorgelegt. Zu der gelben Dispersion wurden 1.637 g $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ (0.789 g K_2CO_3 ; 1.317 g Rb_2CO_3 ; 1.859 g Cs_2CO_3) gegeben. Anschließend wurde das Gemisch für zwei Stunden stark gekocht und dabei stetig das verdampfte Wasser nachgefüllt. Es entstand eine gelb-orange Lösung. Diese wurde mit 6 ml Essigsäure sowie 18 ml Ethanol versetzt und über Nacht bei 3 °C gelagert, wobei sich gelbliche, nadelförmige Kristalle ausbildeten. Der Feststoff wurde abfiltriert und mit reichlich Ethanol gewaschen (siehe Abbildung 12). (Ausbeute: Na = 0.7293 g (60.3 %); K = 0.8177 g (63.1 %); Rb = 1.1502 g (74.4 %); Cs = 1.2046 g (66.9 %))

Es ist anzumerken, dass eine Synthese mit Calciumhydroxid sowie Calciumcarbonat nicht das entsprechende Produkt lieferte. Der Grund dafür ist, dass mit dem Hydroxid der entsprechende Reaktionsmechanismus nicht möglich ist und das Carbonat eine zu schlechte Löslichkeit im Wasser aufweist und somit ein Umsatz nicht stattfinden kann.

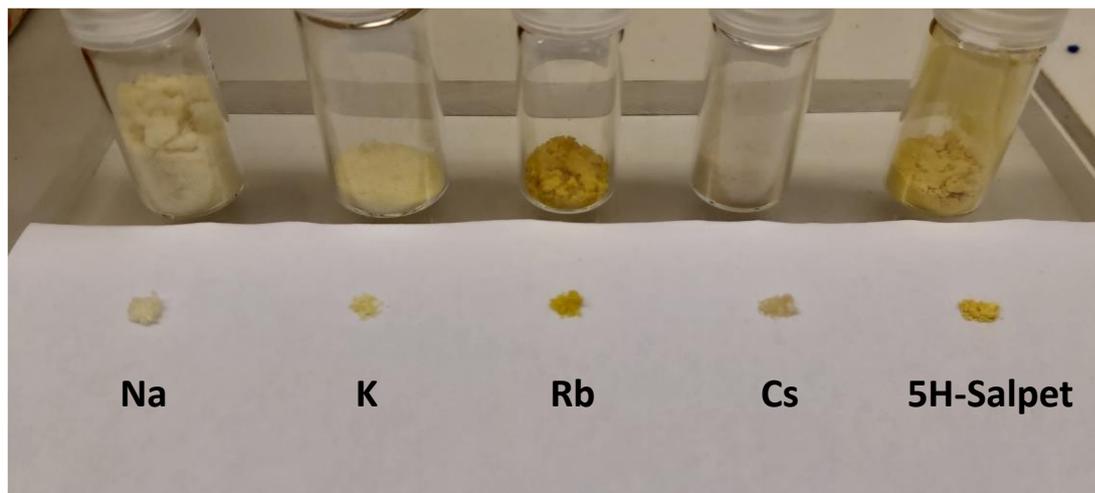


Abbildung 12: Dargestellte 5Z-Sulfosalicylaldehyde und 5H-Salpet.

Zusätzlich wurde die Synthese mit der halben sowie der doppelten Menge $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ durchgeführt, um einen Einfluss des Carbonates sowie einer möglichen Deprotonierung des Salicylaldehyds auf die Eigenschaften des Komplexes zu untersuchen (siehe Abbildung 13).

(Ausbeute: Wenig Carbonat = 0.6747 g (83.3 %); viel Carbonat = 0.5461 g (67.5 %))



Abbildung 13: Dargestellte 5Na-Sulfosalicylaldehyde mit halber (links) sowie doppelter (rechts) Menge $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$.

5.2.2 Synthese von [2,3/H/Sal-5SO₃Z]

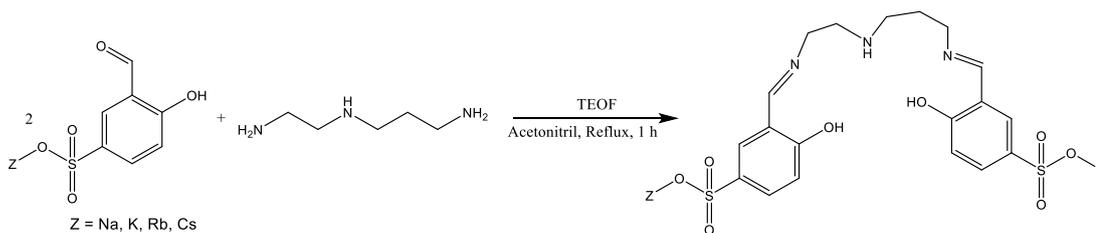


Abbildung 14: Reaktionsschema der Synthese von [2,3/H/Sal-5SO₃Z].

Die hier aufgeführten Synthesen von [2,3/H/Sal-5SO₃Z] basieren grundsätzlich auf einer Vorschrift von KRÜGER *et al.*^[10,11] Dabei wurden diverse Versuchsparameter variiert, um den Einfluss auf die entstehenden Komplexe zu untersuchen. Aufgrund der großen Anzahl an Variationen werden hier nur die wichtigsten Synthesen aufgeführt.

[2,3/H/Sal-5SO₃Na]

Die Synthese des Liganden erfolgte durch Umsetzung von 5Na-Sulfosalicylaldehyd in Acetonitril oder einem Acetonitril/Wasser-Gemisch mit *N*-(2-Aminoethyl)-1,3-propandiamin (siehe Abbildung 14). Dazu wurden 0.4 g 5Na-Sulfosalicylaldehyd in 50 ml Acetonitril vorgelegt. Im Falle des Gemisches wurden 0.03 mL Triethylamin zugegeben und das Gemisch solange mit demineralisiertem Wasser versetzt, bis der Aldehyd fast vollständig gelöst war. Anschließend wurden 0.112 ml *N*-(2-Aminoethyl)-1,3-propandiamin zugegeben und eine Stunde unter Rückfluss gekocht. Im Falle der Acetonitril-Dispersion bildete sich ein intensiv gelber, feinpulvriger Feststoff aus, welcher filtriert und mit Acetonitril gewaschen wurde. (Ausbeute: 0.409 g (87.1 %))

Das Acetonitril/Wasser-Gemisch bildete eine gelbe Lösung aus, die mit geringen Mengen HCl versetzt wurde, um den protonierten Liganden auszufällen.^[81] Da dies nicht erfolgte, wurde die Lösung unter Vakuum eingedampft. Der erhaltene gelbe Feststoff wurde anschließend mit Acetonitril gewaschen (siehe Abbildung 12). Diese Feststoffe könnten im nächsten Schritt für die Komplexierung eingesetzt werden. (Ausbeute: 0.247 g (52.6 %))

5.2.3 Synthese von [2,3/H/Sal-5SO₃Z/Fe^{III}/X]

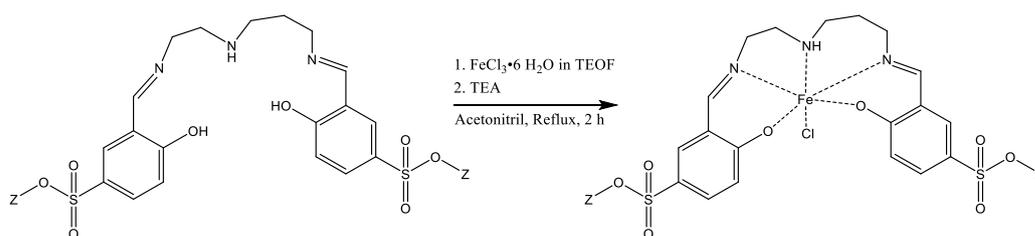


Abbildung 15: Reaktionsschema der Synthese von [2,3/H/Sal-5SO₃Z/Fe^{III}/Cl].

Die Komplexsynthese kann auf zwei Arten durchgeführt werden. Es kann zuerst der Ligand gebildet werden, welcher anschließend filtriert und aufgereinigt wird, um im nächsten Schritt für die Komplexierung eingesetzt zu werden. Die zweite Möglichkeit besteht darin, die Ligandenbildung sowie Komplexierung ohne vorherige Abtrennung und Aufreinigung des Liganden durchzuführen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde ausschließlich Variante 2 verwendet.

Im Folgenden wird die direkte Herstellung der Komplexe beschrieben (siehe Abbildung 15). Für die Synthese der entsprechenden Verbindungen mit den Natrium-, Kalium-, Rubidium- und Cäsiumsalzen des Salicylaldehyds diente Acetonitril als Lösungsmittel. Die Ansatzgrößen sind in Tabelle 2 aufgelistet. Zusätzlich wurden Aceton, Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid und Wasser als Lösungsmittel für die Natrium-Derivate getestet. Im Folgenden werden die beispielhaften Synthesewege für Acetonitril, Aceton, Dimethylformamid, einem Acetonitril/Wasser-Gemisch sowie Dimethylsulfoxid beschrieben. Eine Reaktion in demineralisiertem Wasser lieferte nur eine sehr geringe Ausbeute, da sich vor allem Eisenoxid, -hydroxid sowie Eisenhydroxid bildeten und wurde deswegen nicht weiterverfolgt.

Komplexe aus Acetonitril

Für die Synthese aus Acetonitril wurden in einem Rundkolben die entsprechende Menge des 5Z-Sulfosalicylaldehyds (siehe Tabelle 2) in 50 ml Acetonitril vorgelegt. Zu der gelben Dispersion wurden unter Rühren 0.10 ml TEOF und anschließend 0.112 ml *N*-(2-Aminoethyl)-1,3-propandiamin gegeben. Das Gemisch wurde für eine Stunde unter Rückfluss gekocht, wobei sich ein intensiv gelber, feinpulvriger Feststoff ausbildete. Zu der heißen Dispersion wurde eine Lösung aus 0.241 g FeCl₃·6 H₂O und 0.20 ml TEOF in 10 ml Acetonitril gegeben, wodurch sich die Dispersion schwarz verfärbte. Anschließend wurden 0.26 ml Triethylamin zugegeben und für weitere zwei Stunden unter Rückfluss gekocht. Dabei bildete sich ein bräunlich-schwarzer Feststoff aus. Aufgrund der schlechten Löslichkeit des Liganden in den hier verwendeten

Lösungsmitteln kann es vorkommen, dass sich im Rundkolben ein gelblicher Rand ausbildet, welcher von nicht reagiertem Liganden herrührt. In diesem Falle empfiehlt es sich, die Reaktionszeit um 30 min zu verlängern und den Kolben mehrmals zu schwenken. Der Komplex konnte filtriert und mit viel Acetonitril gewaschen werden. Abschließend wurde das Produkt unter Vakuum getrocknet.

Tabelle 2: Ansatzgrößen der jeweiligen Salicylaldehyde in der Komplexsynthese aus Acetonitril.

Name	Molmasse in g/mol	Stoffmenge in mmol	Masse in g	Ausbeute in g (%)
5Na-Sulfosalicylaldehyd	224.1618	1.784	0.400	0.416 (75.4)
5K-Sulfosalicylaldehyd	240.2703	1.784	0.429	0.409 (70.5)
5Rb-Sulfosalicylaldehyd	286.6398	1.784	0.512	0.621 (93.7)
5Cs-Sulfosalicylaldehyd	334.0775	1.784	0.596	0.641 (85.7)

Komplex aus Aceton

Die Synthese verlief analog zu der Synthese aus Acetonitril unter Verwendung von Aceton als Lösungsmittel. (Ausbeute: 0.370 g (67.1 %))

Komplex aus Dimethylformamid

Die Synthese in Dimethylformamid wurde nach einem ähnlichen Verfahren zur Synthese aus Acetonitril durchgeführt. Da DMF einen deutlich höheren Siedepunkt als Aceton und Acetonitril aufweist, wurde die Reaktion jeweils bei 80 °C und somit nicht unter Sieden des Lösungsmittels durchgeführt. Es bildete sich ein schwarzer Feststoff mit leichtem violett Anteil. (Ausbeute: 0.680 g (123.3 %); die erhöhte Ausbeute lässt sich auf Reste von DMF zurückführen)

Komplex aus einem Acetonitril/Wasser-Gemisch

In einem Rundkolben wurden 0.300 g 5Na-Sulfosalicylaldehyd in 25 ml Acetonitril vorgelegt. Die gelbe Dispersion wurde unter Rühren auf 80 °C aufgeheizt und 2 ml

demineralisiertes Wasser zugegeben, wodurch sich eine gelbe Lösung ausbildete. Zu dieser wurden 0.085 ml *N*-(2-Aminoethyl)-1,3-propandiamin gegeben. Dabei fiel ein gelber Feststoff aus, welcher durch tropfenweise Zugabe von 3 ml demineralisiertem Wasser vollständig gelöst wurde. Die Lösung wurde für eine Stunde unter Rückfluss gekocht. Anschließend wurden 0.182 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ in 5 ml Acetonitril zugegeben, wodurch sich eine rötlich schwarze Lösung ausbildete. Diese wurde weitere zwei Stunden unter Rückfluss gekocht. Dabei bildete sich langsam am Rand der Flüssigkeit ein rötlicher Feststoff aus. Nach dem Abkühlen lagen zwei flüssige Phasen, eine rötlich-pinke sowie eine schwarze Phase, vor. Ein Filtrieren der Phasen lieferte keinen Feststoff. Um zu überprüfen, ob sich beide Phasen mischen, wenn der Wasseranteil verringert wird, wurden 0.9 ml Triethylorthoformiat zugegeben. Dabei blieben beide Phasen erhalten, weswegen die Lösungsmittel mit einem Rotationsverdampfer entfernt wurden. Es wurde ein schwarzer Feststoff erhalten. (Ausbeute: 0.187 g (44.9 %))

Komplex aus Dimethylsulfoxid

0.400 g 5Na-Sulfosalicylaldehyd wurden unter Rühren in 10 ml Dimethylsulfoxid in einem Rundkolben vorgelegt. Zu der gelben Lösung wurden 0.113 ml *N*-(2-Aminoethyl)-1,3-propandiamin sowie 0.10 ml TEOF hinzugegeben. Das Gemisch wurde für eine Stunde unter Rückfluss gekocht. Anschließend wurden 0.241 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ und 0.10 ml TEOF in 5 ml DMSO sowie 0.347 g TBAPF_6 zugegeben, wodurch sich eine violette Lösung ausbildete. Diese wurde für weitere zwei Stunden unter Rückfluss gekocht. Nach einer Stunde wurden zusätzlich 0.25 ml TEA hinzugefügt. Durch die Zugabe von Diethylether sowie einem starken Überschuss Aceton konnte ein bräunlicher Feststoff erhalten werden. Dieser wurde filtriert und mit Aceton gewaschen. Während des anschließenden Trocknens an der Luft färbte sich das Produkt langsam schwarz. (Ausbeute: 0.435 g (104.6 %); die erhöhte Ausbeute lässt sich auf Reste von DMSO zurückführen)

5.2.4 Synthese von Referenzkomplexen

Zur besseren Identifizierung von etwaigen Verunreinigungen bei der Charakterisierung der Komplexe wurden Reaktionen von den eingesetzten Edukten mit Eisen(III)-chlorid durchgeführt.



0.438 g *N*-Phenylsalicylaldimin und 0.200 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ wurden in 25 ml Acetonitril vorgelegt. Zu der schwarzen Lösung wurden unter Rühren 0.17 ml TEA zugegeben.

Das Gemisch wurde für zwei Stunden unter Rückfluss gekocht. Dabei bildete sich ein brauner Feststoff aus, der filtriert und mit wenig demineralisiertem Wasser gewaschen wurde.



0.504 g *N*-Phenyl-5H-Sulfosalicylaldimin wurden unter Stickstoff-Atmosphäre in einem Rundkolben vorgelegt und mit 25 ml Acetonitril versetzt. Zu der gelben Dispersion wurde unter Rühren eine Lösung aus 0.487 g $FeCl_3 \cdot 6 H_2O$ mit 0.2 ml Triethylorthoformiat in 6 ml Acetonitril gegeben. Anschließend wurden 0.75 ml Triethylamin zugegeben und das gelblich-bräunliche Gemisch für zwei Stunden unter Rückfluss gekocht. Dabei bildete sich eine rötlich-bräunliche Lösung mit einem dunklen Feststoff. Nach dem Abkühlen wurde der schwarze Feststoff filtriert, mit wenig Acetonitril gewaschen und an der Luft getrocknet.



In einem Rundkolben wurden 0.500 g 5Na-Sulfosalicylaldehyd und 0.208 g $FeCl_3 \cdot 6 H_2O$ in 20 ml Methanol vorgelegt. Das dunkle, rötlich-bräunliche Gemisch wurde für 21 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel langsam verdampft und es konnte ein schwarzer Feststoff erhalten werden.

5.2.5 Protonierung sowie Deprotonierung der synthetisierten Komplexe

Protonierung mit Trifluoressigsäure

In einem Rundkolben wurden unter Rühren und Stickstoff-Atmosphäre 0.200 g [2,3/H/Sal-5SO₃Na] in 20 ml Acetonitril vorgelegt und mit 0.05 ml Triethylorthoformiat versetzt. Anschließend wurden 0.111 g $FeCl_3 \cdot 6 H_2O$ und 0.10 ml Triethylorthoformiat in 5 ml Acetonitril zugegeben, wodurch sich nach wenigen Minuten eine bräunliche Dispersion ausbildete. Diese wurde unter Rückfluss gekocht, wobei die bräunliche Farbe einen dunkleren Ton annahm. Nach 210 min wurden 0.04 ml Trifluoressigsäure (99 %) zugegeben und für weitere 90 min gekocht. Die Reaktionslösung wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und für mehrere Stunden im Kühlschrank gelagert. Anschließend konnte ein feiner, schwarzer Feststoff filtriert und mit Acetonitril gewaschen werden. (Ausbeute: 0.148 g (58.2 %))

Protonierung mit Salzsäure

In einem runden, flachen Probenhalter wurden zu ca. 100 mg [2,3/H/Sal-5SO₃Na/Fe^{III}/X] Salzsäurelösung mit 1 Äq HCl-Anteil in Bezug auf die Stoffmenge

des Komplexes gegeben. Die Probe wurde an der Luft stehen gelassen, bis das gesamte Lösungsmittel verdampft war. Anschließend wurden Mößbauermessungen von dieser Probe angefertigt.

Deprotonierung mit Natronlauge

In einem runden, flachen Probenhalter wurden zu ca. 100 mg [2,3/H/Sal-5SO₃Na/Fe^{III}/X] NatronlaugeLösung mit 1 Äq NaOH-Anteil in Bezug auf die Stoffmenge des Komplexes gegeben. Die Probe wurde an der Luft stehen gelassen, bis das gesamte Lösungsmittel verdampft war. Anschließend wurden Mößbauermessungen von dieser Probe angefertigt.

Es ist dabei anzumerken, dass die Komplexe mit Sulfonsäure-Gruppen sehr hygroskopisch sind und deswegen unter Intergasatmosphäre gelagert werden sollten.

5.3 Darstellung von [2,3/2-MePy/Sal-5Z/Fe^{III}/X]

Die hier aufgeführten Synthesen erfolgten in Zusammenarbeit mit RENE LUCKA im Rahmen seiner Bachelorarbeit.^[46] Dazu wurden zwei unterschiedliche Ansätze verfolgt. Der erste Syntheseweg erfolgte nach einer modifizierten Vorschrift von BAILEY *et al.*^[81] Dazu wurde zuerst durch Iminkondensation und anschließender Additions-Reaktion der jeweilige Ligand gebildet (siehe Abbildung 16 und Abbildung 17). Aus diesem konnte anschließend der Metall-Komplex gebildet werden (siehe Abbildung 18). Diese Arbeiten erfolgten im Rahmen dieser Promotion. Der zweite Syntheseweg, welcher von RENE LUCKA durchgeführt wurde, erfolgte durch vorheriges Schützen des eingesetzten *N*-(2-Aminoethyl)-1,3-propandiamins (CORONA *et al.*^[94], DRAHOŠ *et al.*^[95]) und anschließender Addition der Methylpyridin-Gruppe sowie Entschützung nach SALEHZADEH *et al.*^[96] und ADAMS *et al.*^[97] Abschließend wurden der Ligand sowie der Komplex nach KRÜGER *et al.*^[10,11] hergestellt. Die in den Abschnitten 5.3.4 und 5.3.5 aufgeführten Vorschriften entsprechen den Ansätzen von Rene Lucka und wurden hier der Übersichtlichkeit halber aufgeführt.^[46]

5.3.1 Synthese von [2,3/H/Sal-5Z]·HCl

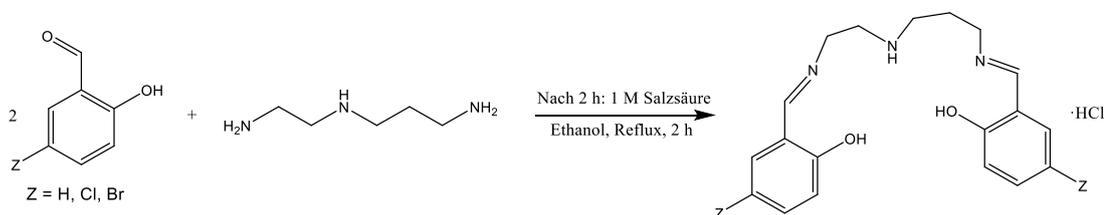


Abbildung 16: Reaktionsschema der Synthese von [2,3/H/Sal-5Z]·HCl.

In einem Rundkolben wurden 10.44 ml Salicylaldehyd (15.657 g 5Cl-Salicylaldehyd; 20.102 g 5Br-Salicylaldehyd) in 80 ml Ethanol gelöst und aufgeheizt. Anschließend wurden 6.31 ml *N*-(2-Aminoethyl)-1,3-propandiamin zugegeben und das gelbe Gemisch zwei Stunden unter Rückfluss gekocht. Nachdem die Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt war, wurde sie tropfenweise mit 1 M Salzsäure-Lösung versetzt, bis ein pH-Wert von ca. 6-7 erreicht ist. Dabei trat eine Farbänderung von gelb nach orange (Sal-5H und Sal-5Cl) oder orange-rötlich nach gelb (Sal-5Br) ein. Da die Farbänderung oft nicht eindeutig zu erkennen ist, empfiehlt es sich, vor allem auf das Einstellen des entsprechenden pH-Wertes zu achten. In manchen Fällen kann es vorkommen, dass sich bei der Zugabe der Säure ein gelber Feststoff ausbildet. Dies stellt im weiteren Verlauf der Synthese kein Problem dar und muss nicht weiter

beachtet werden. Anschließend wurde die Lösung über Nacht bei 3°C gelagert, wobei sich ein gelblicher Feststoff absetzte. Dieser wurde durch Unterdruck filtriert und aus 80 ml Ethanol durch erneutes Aufheizen und Abkühlen umkristallisiert. Der Feststoff wurde erneut durch Unterdruck filtriert und mit Ethanol gewaschen.^[81]

(Ausbeute: 5H = 9.745 g (53.9 %); 5Cl = 13.804 g (64.1 %); 5Br = 16.474 g (63.4 %))

5.3.2 Synthese von [2,3/2-MePy/Sal-5Z]

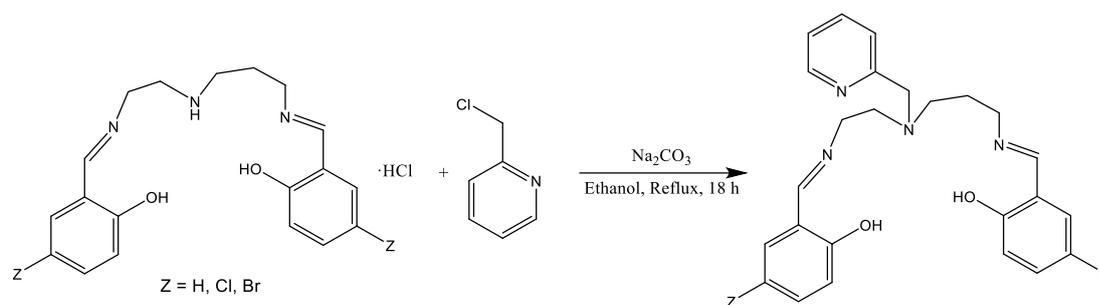


Abbildung 17: Reaktionsschema der Synthese von [2,3/2-MePy/Sal-5Z].

In einem Rundkolben wurden 2.928 g 2-Chlormethylpyridin-Hydrochlorid und 3.783 g Na₂CO₃ (wasserfrei) in 90 ml Ethanol gegeben. Das Gemisch wurde für eine Stunde unter Rückfluss gekocht. Dabei bildete sich eine pinke Färbung aus. Zusätzlich wurden 6.458 g [2,3/H/Sal-5H]·HCl (7,023 g [2,3/H/Sal-5Cl]·HCl; 8.632 g [2,3/H/Sal-5Br]·HCl) mit 3.778 g Na₂CO₃ in 18 ml Ethanol kurz erhitzt und zu der ersten Lösung gegeben. Die Reaktionslösung wurde für 18 h unter Rückfluss weiter gekocht. Nachdem das rötliche Reaktionsgemisch abgekühlt war, wurde der weiße Feststoff filtriert und das Lösungsmittel mit einem Rotationsverdampfer entfernt. Der sich dabei ausbildende hochviskose, rötliche Rückstand wurde in 45 ml demineralisiertem Wasser aufgenommen und anschließend zweimal mit 45 ml Chloroform ausgeschüttelt. Die vereinten organischen Phasen wurden erneut zweimal mit 45 ml demineralisiertem Wasser ausgeschüttelt. Das Chloroform wurde am Rotationsverdampfer entfernt und der rötliche Rückstand mit 20 ml Xylol versetzt. Der dabei entstehende orange-rote Stoff wurde filtriert und mit Xylol gewaschen. (Ausbeute: 5H = 4.065 g (54.7 %); 5Cl = 8.149 g (103.0 %); 5Br = 5.086 g (53.3 %))

5.3.3 Synthese von [2,3/2-MePy/Sal-5Z/Fe^{III}/X]

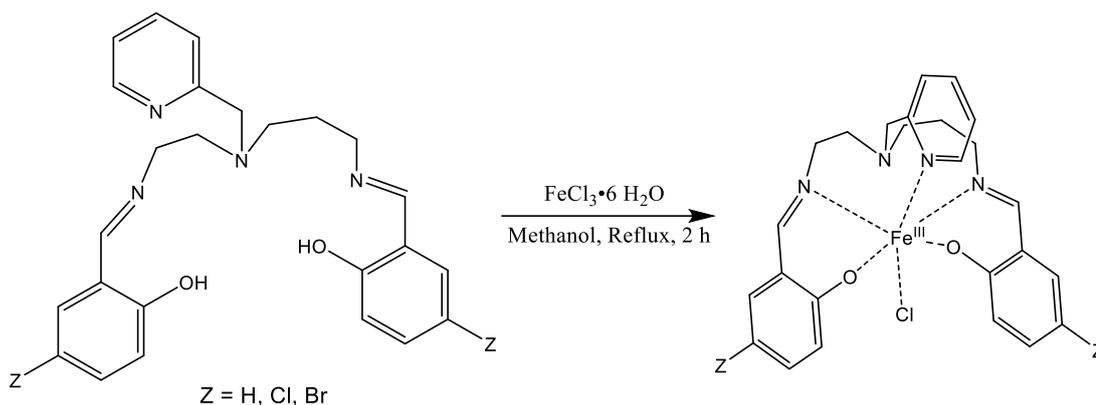


Abbildung 18: Beispielhafte Synthese von [2,3/2-MePy/Sal-5Z/Fe^{III}/X] mit X = Cl.

In einem Rundkolben wurden 2.046 g [2,3/2-MePy/Sal-5H] (2.384 g [2,3/2-MePy/Sal-5Cl]; 2.747 g [2,3/2-MePy/Sal-5Br]) in 100 ml Methanol vorgelegt und aufgeheizt. Zu der gelben Lösung wurden 1.301 g FeCl₃·6 H₂O in 20 ml Methanol gegeben und für zwei Stunden unter Rückfluss gekocht. Die Lösung verfärbte sich violett. Anschließend wurde das Gemisch auf Raumtemperatur abgekühlt und filtriert. Durch langsames Verdampfen des Lösungsmittels wurde der Komplex als schwarzvioletter Feststoff erhalten. (Ausbeute: 5H = 2.263 g (91.1 %); 5Cl = 2.228 g (78.9 %); 5Br = 2.751 g (86.7 %))

5.3.4 Synthese von [2,3/2-MePy]·3 HCl

Die folgenden Angaben wurden aus der Arbeit von LUCKA^[46] übernommen und dienen ausschließlich als Ergänzung und wurden der Vollständigkeit halber angegeben.

Schützung von *N*-(2-Aminoethyl)-1,3-propandiamin

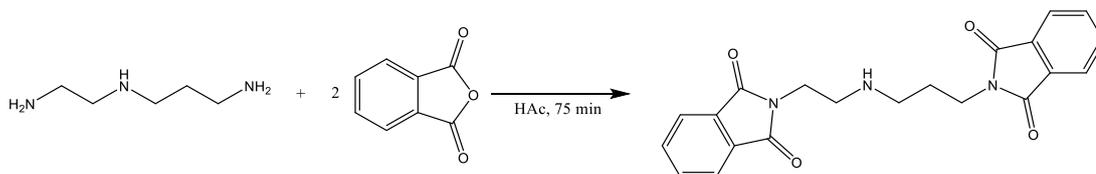


Abbildung 19: Synthese von [2,3/H/Phthalimid].

In einem Rundkolben 3.85 g Phthalsäureanhydrid und 1.6 ml *N*-(2-Aminoethyl)-1,3-propandiamin vorgelegt, wobei eine leichte Wärmeentwicklung eintrat. Die Feststoffe wurden in 18.5 ml konzentrierter Essigsäure gelöst und für 75 min unter Rückfluss gekocht. Dabei färbte sich die Lösung intensiv gelb. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und zu dem zurückbleibenden gelb-orangen Feststoff 28 ml heißes Ethanol gegeben und über Nacht gerührt. Am nächsten Tag konnte ein Feststoff abfiltriert und mit eisgekühltem Ethanol gewaschen werden.

Der weiße Feststoff wurde in 20 ml Chloroform aufgenommen und zweimal mit 20 ml einer wässrigen, 10 %igen Natriumcarbonat-Lösung ausgeschüttelt. Dabei sollte darauf geachtet werden, dass sich der Feststoff vor dem Ausschütteln vollständig gelöst hat. Dies kann manchmal mehrere Minuten in Anspruch nehmen. Am Ende wurde die organische Phase langsam verdampft und [2,3/H/Phthalimid] als weiß-gelblicher Feststoff erhalten.

Addition von 2-Brommethylpyridin

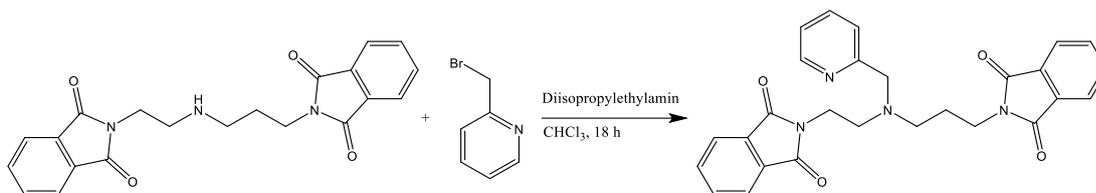


Abbildung 20: Synthese von [2,3/2-MePy/Phthalimid].

In einem Rundkolben wurden 1.00 g [2,3/H/Phthalimid] in 20 ml Chloroform vorgelegt. Zu der gelben Lösung wurden 0.462 ml Diisopropylethylamin zugegeben. Zusätzlich wurden 0.670 g 2-Brommethylpyridin-Hydrobromid und 0.462 ml Diisopropylethylamin in wenigen Millilitern Chloroform gelöst und tropfenweise zu der ersten Lösung gegeben. Das Gemisch wurde für 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und zu dem zurückbleibenden hochviskosen, roten Stoff 3 M Salzsäure gegeben, bis sich dieser vollständig löste, wobei sich eine bräunliche Lösung ausbildete. Das Lösungsmittel wurde erneut am Rotationsverdampfer entfernt und der braune Feststoff in 60 ml Methanol aufgenommen. Dabei blieb [2,3/2-MePy/Phthalimid] als weißer Feststoff zurück. Dieser wurde filtriert und an der Luft getrocknet.

Entschützung durch Abspaltung des Phthalimids

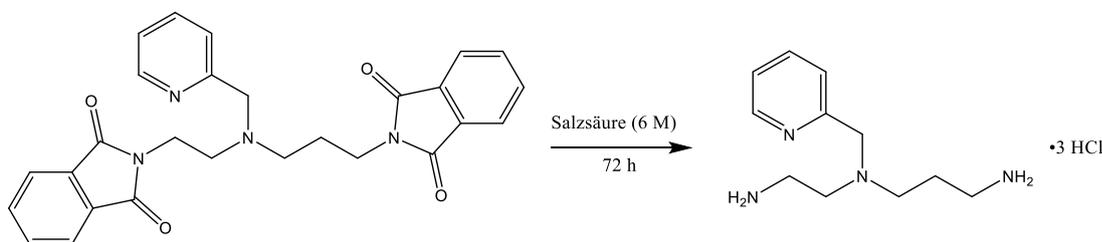


Abbildung 21: Synthese von [2,3/2-MePy]·3 HCl.

In einem Rundkolben wurden 1.242 g [2,3/2-MePy/Phthalimid] in 20 ml 6 M Salzsäure vorgelegt und für 72 h unter Rückfluss gekocht. Nachdem die gelbe Lösung abgekühlt war, konnte ein weißer Feststoff abgetrennt werden. Das Filtrat wurde am

Rotationsverdampfer entfernt und $[2,3/2\text{-MePy}]\cdot 3\text{ HCl}$ als hellgelber Feststoff erhalten.

5.3.5 Synthese von $[2,3/2\text{-MePy/Sal-5Z/Fe}^{\text{III}}/\text{X}]$ aus $[2,3/2\text{-MePy}]\cdot 3\text{ HCl}$

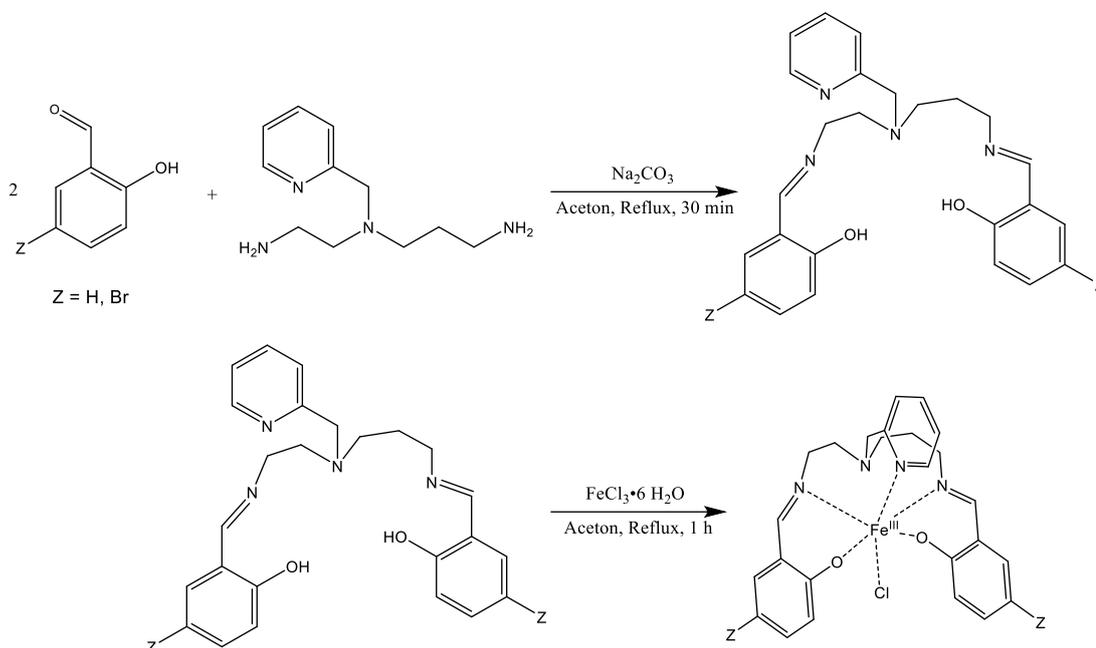


Abbildung 22: Reaktionsschema der Synthese von $[2,3/2\text{-MePy/Sal-5Z/Fe}^{\text{III}}/\text{Cl}]$.

In einem Rundkolben wurden 1.000 g $[2,3/2\text{-MePy}]\cdot 3\text{ HCl}$ in 50 ml Aceton gegeben und 0.500 g Na_2CO_3 zugegeben. Zu der entstehenden gelben Lösung wurde 0.880 ml Triethylamin sowie 0.672 ml Salicylaldehyd oder 1.266 g 5-Br-Salicylaldehyd gegeben und für 30 min unter Rückfluss gekocht. Dabei färbte sich die Lösung orange. Anschließend wurde eine Lösung aus 0.851 g $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{ H}_2\text{O}$ in wenig Aceton hinzugegeben, wodurch sich das Gemisch violett färbte. Die Lösung wurde für weitere 60 min gekocht und nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur über Nacht bei $3\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert. Anschließend konnte durch Filtration ein violett-schwarzer Feststoff gewonnen werden.

6 Ergebnisse und Diskussion

Im Folgenden soll auf die Ergebnisse der Untersuchungen der im Rahmen dieser Doktorarbeit synthetisierten Verbindungen eingegangen und diese diskutiert werden. Dazu wird das Kapitel in drei Abschnitte unterteilt, welche sich aufsteigend nach der Zähigkeit der den Komplexen zugrundeliegenden Liganden richten. Als Erstes sollen die Komplexe mit tetradentaten Liganden vom Salen-Typ, anschließend die Komplexe der pentadentaten Salpet-Reihe und abschließend die Komplexe mit potentiell hexadentaten Liganden besprochen werden.

6.1 $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{chsalen-5Z})\text{X}_2]^+\text{A}^-$ -Reihe

In diesem Abschnitt sollen die Komplexe mit einem Salen-Liganden behandelt werden. Zuerst wird auf die Ausgangsverbindungen mit einem Wasserstoff-, Chlor- oder Brom-Substituenten an den aromatischen Ringen eingegangen. Anschließend werden die Synthesen der Komplexe mit Imidazol sowie Perchlorat bzw. Hexafluorophosphat als Gegenionen besprochen. Dabei wird davon ausgegangen, dass es sich bei X^1 und X^2 um dieselben Liganden und keine Mischverbindungen handelt.

6.1.1 Auswertung der $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{chsalen-5Z})\text{ACN/Cl}]$ -Reihe

Abbildung 23 zeigt das ATR-FTIR-Spektrum von $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{chsalen-5H})\text{ACN/Cl}]$. Die entsprechenden Schwingungsbanden sind in Tabelle 3 aufgelistet. Wie zu erkennen ist, zeigt das Spektrum alle relevanten Signale, welche für den Komplex zu erwarten sind. Dazu gehören unter anderem die aromatischen C-H-Schwingungen des Phenol-Ringes bei 3044 cm^{-1} sowie die symmetrischen und asymmetrischen C-H-Schwingungen (2932 und 2862 cm^{-1}) des Cyclohexan-Ringes.^[66,98] Zusätzlich ist bei ca. 1620 cm^{-1} die C=N-Bande der Imin-Gruppe zu erkennen, welche sich bei der Reaktion des Salicylaldehyden mit 1,2-Diaminocyclohexan ausgebildet hat.^[99] Die zugehörige C-N-Schwingung zwischen dem Imin und dem Cyclohexan kann bei ca. 1354 cm^{-1} beobachtet werden.^[100] Weitere aromatische C=C-Ringschwingungen liegen bei ca. 2595 sowie 1543 cm^{-1} .^[66] Die Absorptionsbande der C-O-Schwingung des Phenol-Ringes liegt bei ca. 1265 und 1543 cm^{-1} .^[99,100] Interessanterweise sind keine zugehörigen O-H-Banden bei $>3200\text{ cm}^{-1}$ erkennbar, was auf eine erfolgreiche Koordination der Hydroxy-Gruppe an das Eisen-Kation hindeutet.

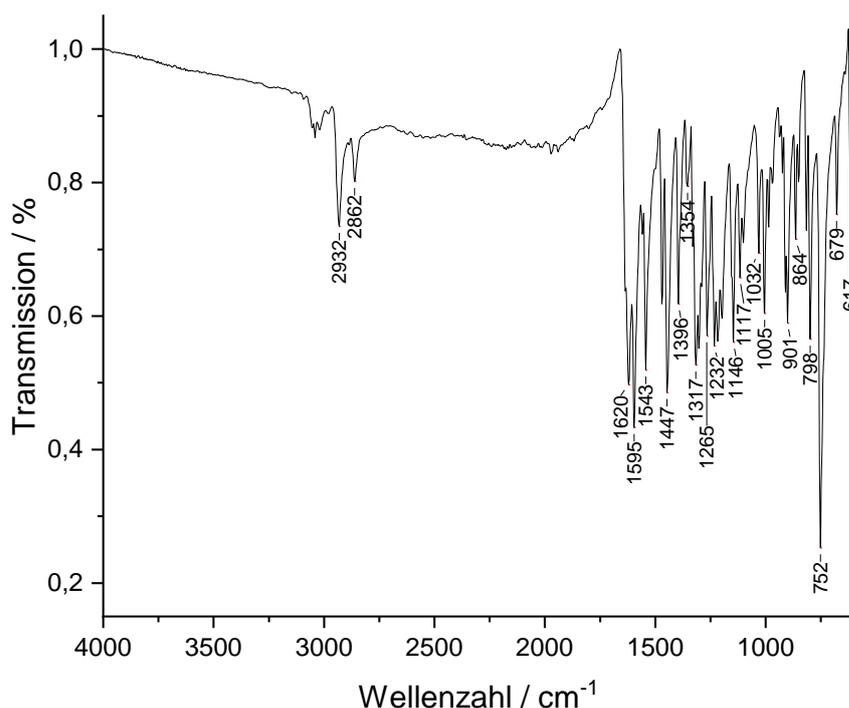


Abbildung 23: ATR-FTIR-Spektrum von $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{chsalen-5H})\text{ACN}/\text{Cl}]$.

Die Absorptionsbande bei 1232 cm^{-1} zeigt die C-C-Schwingung des Cyclohexans an, auf welches bereits die aliphatische C-H-Schwingung bei 3044 cm^{-1} hingewiesen hat. Eine Bestimmung der weiteren Liganden erweist sich als schwierig. Eventuelle Schwingungsbanden von Acetonitril, welches als Ligand fungieren könnte, sind nur schwer zu beobachten, da sich die Signale zu großen Teilen mit denen des Komplexes überlagern. Die Bande der Nitril-Gruppe von freiem Acetonitril liegt bei ca. 2254 cm^{-1} und würde sich bei der Ausbildung einer koordinativen Bindung durch eine Veränderung in der Elektronendichte der C-N-Dreifachbindung verschieben.^[101] Dies lässt die Vermutung zu, dass kein ACN an das Eisen gebunden vorliegt oder ein entsprechendes Signal vom Hintergrundrauschen überlagert wird. Allerdings ist es eher unwahrscheinlich, dass eine Koordinationszahl von vier oder fünf vorliegt, da Fe^{III} vorzugsweise eine Koordinationszahl von sechs einnimmt. Deswegen kann davon ausgegangen werden, dass neben einem Chlorid-Ion, welches anhand eines IR-Spektrums nicht direkt nachgewiesen werden kann, auch ein Acetonitril-Ligand vorliegt. In diesem Fall würde der Komplex keine elektrische Ladung aufweisen. Wären zwei Chlorid-Ionen gebunden, wäre der Komplex einfach negativ geladen und die Ladung müsste durch ein weiteres Kation ausgeglichen werden. Aus diesem Grund wird im Rahmen dieser Arbeit davon ausgegangen, dass ein Acetonitril-Molekül sowie ein Chlorid-Ion den fünften und sechsten Liganden im Komplex darstellen.

Tabelle 3: IR-Absorptionsbanden von $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{chsalen-5H})\text{ACN}/\text{Cl}]$ und zugehörige Literaturwerte.^[30,59,66,98–100,102–105]

Absorptionsbande in cm^{-1}	Absorptionsbande (Lit.) in cm^{-1}	Zugeordnete Schwingung
3044	3050	C-H (arom.)
2932	2940	C-H (sym.)
2862	2855	C-H (asym.)
1620	1621	C=N
1595	1602	C=C-Ringschwingung
1543	1537/1543	C=C oder C-O
1447	1453	C-H (arom.)
1354	1343	C-N
1265	1274	C-O
1232	1246	C-C

Abbildung 24 zeigt beispielhaft das ATR-FTIR-Spektrum von $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{chsalen-5Cl})\text{ACN}/\text{Cl}]$. Wie zu erkennen ist, weisen die Signale große Ähnlichkeiten mit denen von $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{chsalen-5H})\text{ACN}/\text{Cl}]$ auf. Die Absorptionsbanden der aromatischen C-H- sowie C=C-Schwingungen bei 3044 bzw. 1460 und 1590 bzw. 1533 cm^{-1} sind leicht verschoben und weisen eine etwas geringere Intensität auf. Diese kann auf die Substitution eines Wasserstoff-Atoms durch Chlor- bzw. Brom-Atome sowie leichten Unterschieden in der Grundlinienkorrektur zurückgeführt werden. Die C=N-Bande des Imins sowie auch die dazugehörige C-N-Bande liegen bei 1624 und 1344 cm^{-1} und sind im Vergleich zum vorher besprochenen Komplex ebenfalls leicht verschoben. Die C-C-Bande liegt bei 1232 cm^{-1} , wohingegen die C-O-Absorptionsbande mit 1256 cm^{-1} zu geringeren Wellenzahlen verschoben ist, was auf eine leichte Schwächung der Bindung hindeutet. Eine neue Bande ist im Bereich um 665 cm^{-1} hinzugekommen, welche der Schwingung der C-Cl-Bindung am Phenol-Ring zugeordnet werden kann.^[106] Die Bande bei 825 cm^{-1} könnte auf eine Oxobrücke zwischen zwei Komplex-Einheiten hindeuten, welche nach DAS *et al.*^[107] als Fe-O-Fe-Schwingung im Bereich um 830 cm^{-1} vorliegt.

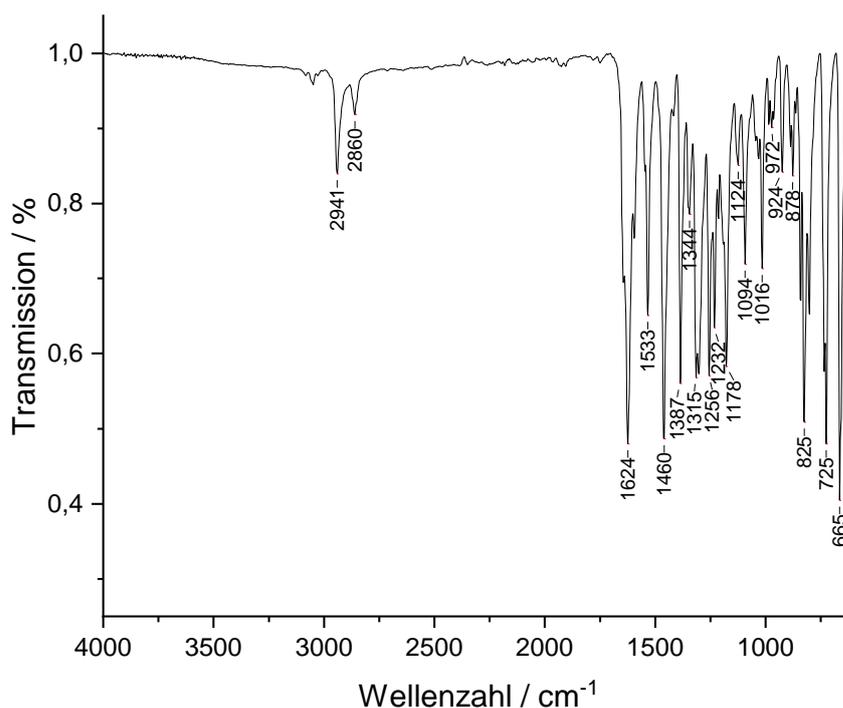


Abbildung 24: ATR-FTIR-Spektrum von $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{chsalen-5Cl})\text{ACN}/\text{Cl}]$.

Die Absorptionsbanden für $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{chsalen-5Br})\text{ACN}/\text{Cl}]$ (siehe Anhang 7) unterscheiden sich ebenfalls kaum von denen des $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{chsalen-5Cl})\text{ACN}/\text{Cl}]$. Es sind leichte Verschiebungen in den C=C-Schwingungen zu erkennen, welche mit der größeren Masse des Brom-Substituenten erklärt werden können. Zusätzlich liegt die C-Br-Absorptionsbande bei 652 cm^{-1} und damit im Vergleich zur C-Cl-Bande um 13 Wellenzahlen zu geringeren Energien verschoben. Die Bande bei 824 cm^{-1} könnte, wie zuvor erwähnt, auf eine Sauerstoffbrücke zwischen zwei Eisen-Zentren hinweisen.

Die ESI-MS-Messungen der jeweiligen Komplexverbindungen zeigen Signale bei 376.0822 m/z für das $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{chsalen-5H})]^+$ -Kation (kalk. 376.0869 m/z , siehe Anhang 1) sowie ein potentiell Sauerstoff-Addukt $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{chsalen-5H})+\text{O}_2]$ mit einem Masse-zu-Ladungsverhältnis von 408.1192 m/z (kalk. 408.0767 m/z). Wie bereits anhand des IR-Spektrums gezeigt, bilden die Salen-basierten Komplexe mit Sauerstoff oder Wasser eine Oxobrücke zwischen zwei Komplex-Einheiten aus, was anhand einer deutlich reduzierten Löslichkeit in Methanol oder Acetonitril im Vergleich zum Ursprungskomplex beobachtet werden kann. Für das Chloro-Derivat können mehrere Signale beobachtet werden. Der erwartete Peak für $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{chsalen-5Cl})]^+$ liegt bei 444.0087 (kalk. 444.0089 m/z siehe Anhang 3 und Anhang 4). Das Sauerstoff-Addukt liegt hier bei 476.0351 m/z (kalk. 475.9988 m/z). Die größten Signale können allerdings bei ca. 512.0072 sowie 558.1302 m/z beobachtet werden, was auf ein Natriumformiat-Addukt (kalk. 511.9964 m/z) sowie ein Addukt aus dem Komplex mit

Natriumformiat und Ameisensäure (kalk. 558.0018 m/z) hindeutet. Diese Addukte lassen sich auf die zwei freien Koordinationsstellen des einfach positiv geladenen Komplexes sowie Verunreinigungen im Lösungsmittel zurückführen. Zusätzlich sind die typischen Isotopenmuster von zwei Chlor-Atomen zu erkennen, wodurch neben den Signalen noch weitere Peaks mit einer um 2 m/z erhöhten Masse und leicht geringeren Intensität zu beobachten sind. Das Brom-Derivat zeigt ein Signal bei 533.9388 m/z, welcher auf $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{chsalen-5Br})]^+$ (kalk. 533.9058 m/z siehe Anhang 8) hinweist. Ein weiteres Signal bei 565.9654 m/z zeigt - in Konsistenz zu den vorher besprochenen Messungen - das Sauerstoff-Addukt an (kalk. 565.8957 m/z). Ebenfalls ist das Addukt des Komplexes mit Natriumformiat und Ameisensäure bei 648.0604 m/z (kalk. 647.8988 m/z) zu erkennen. Dazu können auch die Isotopenmuster aufgrund der beiden Brom-Isotope ^{79}Br und ^{81}Br , welche jeweils zu fast 50 % in der Natur vorliegen, beobachtet werden. Die Messungen lassen darauf schließen, dass sich die gewünschten Koordinationsverbindungen ausgebildet haben. Die Mößbauer-Spektren von $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{chsalen-5H})\text{ACN}/\text{Cl}]$ und $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{chsalen-5Cl})\text{ACN}/\text{Cl}]$ sind in Abbildung 25 dargestellt. Das Spektrum von $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{chsalen-5Br})\text{ACN}/\text{Cl}]$ befindet sich im Anhang (siehe Anhang 9). Die entsprechenden Mößbauer-Parameter sind in Tabelle 4 aufgelistet. Wie zu erkennen ist, liegen nur minimale Unterschiede in den Werten der unterschiedlichen Komplexe vor. Die Isomerieverschiebungen liegen zwischen 0.388 und 0.392 $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$. Die Quadrupolaufspaltungen betragen zwischen 1.404 und 1.414 $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$. Diese Werte scheinen auf ein Fe^{III} -Zentrum im High-Spin-Zustand hinzuweisen.^[51,108] Allerdings ist die Quadrupolaufspaltung relativ hoch, was auf eine starke Verzerrung des Koordinationspolyeders hindeutet. Diese Werte können auch in ähnlichen Fe^{III} -Salen-Komplexen beobachtet werden.^[31,32,70,109]

Tabelle 4: Mößbauer-Parameter von $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{chsalen-5Z})\text{ACN}/\text{Cl}]$ mit Z = H, Cl und Br bei 298 K.

Z		δ_{s}	Δ_{Q}	FWHM	A-/A+	Flächenanteil
		/ $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$	/ $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$	/ $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$		/ %
H	d1	0.388(6)	1.414(11)	0.409(14)	1.252(49)	100(00)
Cl	d1	0.392(9)	1.404(18)	0.392(22)	1.790(120)	100(00)
Br	d1	0.391(7)	1.407(13)	0.400(16)	1.727(86)	100(00)

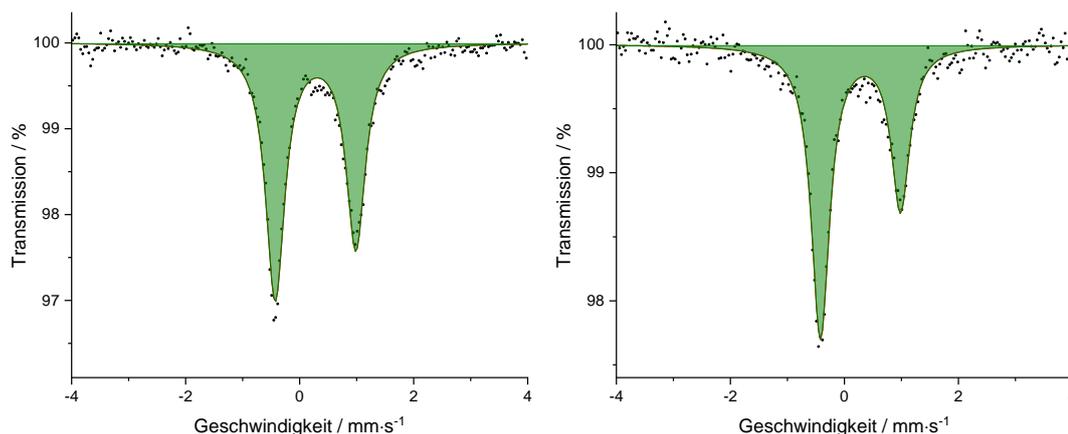


Abbildung 25: Mößbauer-Spektren von $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{chsalen-5H})\text{ACN}/\text{Cl}]$ (links) und $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{chsalen-5Cl})\text{ACN}/\text{Cl}]$ (rechts).

Erstaunlicherweise sind keine Trends zwischen den einzelnen Parametern erkennbar, obwohl die Substituenten des Liganden von Wasserstoff über Chlor zu Brom größer werden und eine Änderung in der Asymmetrie der Elektronendichteverteilung um den Eisen-Kern zu erwarten wäre. Daraus lässt sich schließen, dass der Einfluss der funktionellen Gruppen nur sehr gering zu sein scheint. Die Unterschiede in den Flächenverhältnissen der Dubletts können mit Textureffekten erklärt werden. Die Textureffekte treten auf, da die hier synthetisierten Komplexe mit einer hohen Kristallinität aus der Lösung ausgefallen waren und damit bei der Probenpräparation Vorzugsrichtungen aufweisen.^[110] Um diese zu entfernen, müssten diverse Messungen in der *Magic-angle*-Geometrie durchgeführt und die einzelnen Messungen summiert werden. Zusammengefasst lässt sich aus einem Vergleich mit den Literaturwerten sagen, dass die gewünschten Komplexe hergestellt wurden und dabei ähnliche Strukturen aufweisen. Des Weiteren sind keine zusätzlichen Banden zu erkennen, welche auf eventuelle Verunreinigungen oder Low-Spin-Anteile von Fe^{III} hindeuten.

6.1.2 Auswertung der $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{chsalen-5Z})\text{Im}_2]^+\text{A}^-$ -Reihe

In Abbildung 26 und Abbildung 27 sind die ATR-FTIR-Spektren von $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{chsalen-5H})\text{Im}_2]\text{PF}_6$ sowie $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{chsalen-5H})\text{Im}_2]\text{ClO}_4$ dargestellt. Im ersten Spektrum dominiert vor allem die Absorptionsbande bei ca. 824 cm^{-1} , welche von der P-F-Schwingung des Hexafluorophosphat-Anions herrührt.^[111] Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass während der Synthese die Komplex-Lösung vollständig eingedampft werden musste, wodurch das eingesetzte PF_6 -Salz mit ausgefallen ist. Da eine Aufreinigung ohne Zerstörung der Verbindung nicht möglich war, liegt das PF_6 -Salz in den nachfolgenden Untersuchungen ebenfalls vor.

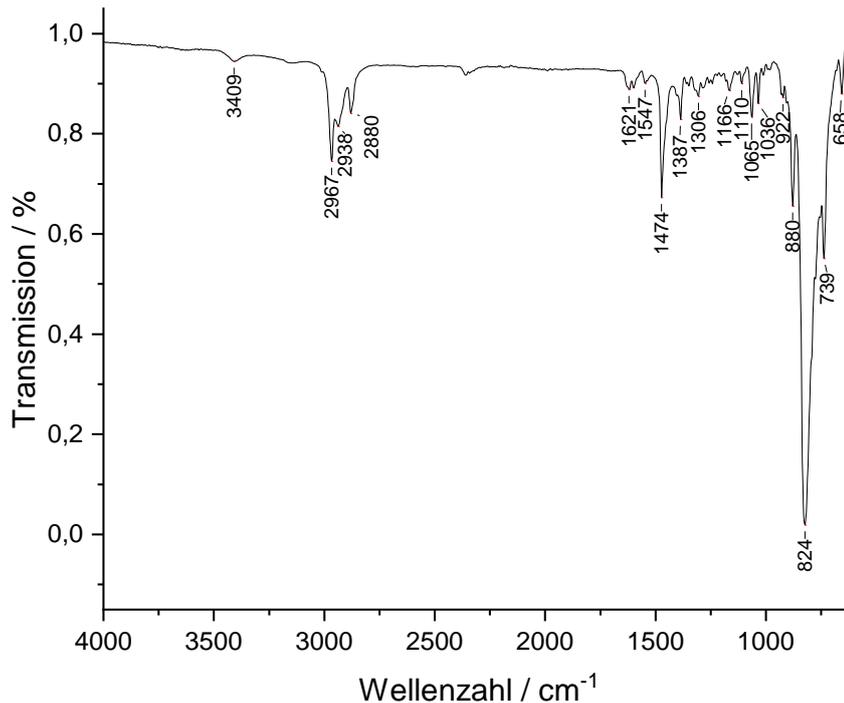


Abbildung 26: ATR-FTIR-Spektrum von $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{chsalen-5H})\text{Im}_2]\text{PF}_6$.

Die Bande bei 1474 cm^{-1} stammt von dem Tetrabutylammonium-Kation des TBAPF_6 , welches als Gegenion zum PF_6^- -Ion fungierte.^[112] Im Bereich um 2900 cm^{-1} können die symmetrischen und asymmetrischen C-H-Schwingungen des TBA-Kations sowie des Cyclohexan-Ringes beobachtet werden, welche bereits in der Ausgangsverbindung vorhanden waren.^[66,98,112] Eine Absorptionsbande für die C-H-Streckschwingungen des Imidazol-Ringes kann als leichter Ansatz eines Signals bei 3146 cm^{-1} erkannt werden.^[66,113] Dies wird durch die Doppelbande bei 1621 sowie 1547 cm^{-1} bestätigt, welche auf eine C=N-Schwingung des Liganden und des Imidazols hindeutet.^[66,99,114] Wie bereits für das Edukt beobachtet werden konnte, liegt die C-O-Schwingung im Bereich um 1240 cm^{-1} .^[100]

Für den $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{chsalen-5H})\text{Im}_2]\text{ClO}_4$ -Komplex sind sehr ähnliche Signale zu erkennen. Interessanterweise scheinen die Banden für das koordinierte Imidazol intensiver zu sein, als es in dem H-substituierten Komplex der Fall war. Dazu gehören die C-H-Streckschwingung bei 3146 cm^{-1} sowie die C-H-Deformationsschwingung bei 1057 cm^{-1} .^[66,113,114] Die leichte Abweichung von den Literaturwerten lässt sich auf die Koordination des Moleküls zurückführen. Im Vergleich zu $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{chsalen-5H})\text{Im}_2]\text{PF}_6$ ist eine zusätzliche Bande bei ca. 1090 cm^{-1} hinzugekommen. Diese lässt sich mit der Cl-O-Streckschwingung des Perchlorat-Anions erklären, welches als Gegenion des Komplexes fungiert.^[111,115] Diese Ergebnisse lassen auf eine erfolgreiche Synthese der Koordinationsverbindungen schließen.

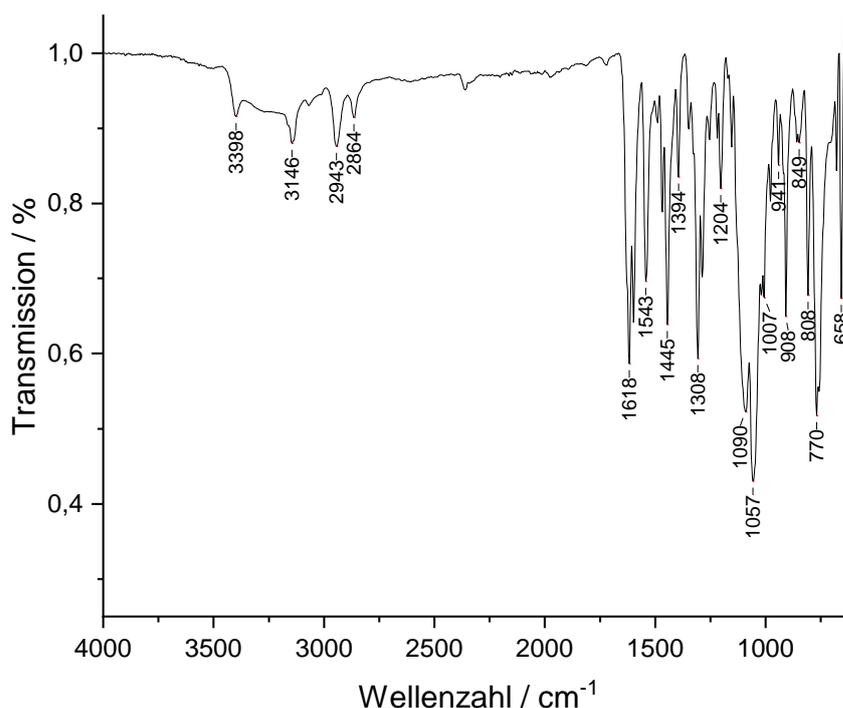


Abbildung 27: ATR-FTIR-Spektrum von $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{chsalen-5H})\text{Im}_2]\text{ClO}_4$.

Abbildung 28 zeigt die Mößbauer-Spektren von $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{chsalen-5H})\text{Im}_2]\text{ClO}_4$ bei 298 und 77 K. Die Spektren von $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{chsalen-5H})\text{Im}_2]\text{PF}_6$ sind in Anhang 2 zu finden. Die entsprechenden Parameter sind in Tabelle 5 aufgelistet. Wie zu erkennen ist, weist der Komplex mit PF_6^- als Gegenion leicht unterschiedliche Werte für die Isomerieverschiebung und starke Abweichungen hinsichtlich der Quadrupolaufspaltung im Vergleich zu dem Ausgangskomplex auf. Die kleinere Isomerieverschiebung zeigt eine geringe Elektronendichte am Kern an, welche auf die Koordination eines neuen Liganden hindeutet.^[8,116] Die geringere Quadrupolaufspaltung gibt einen Hinweis auf ein schwächer verzerrtes Ligandenfeld.

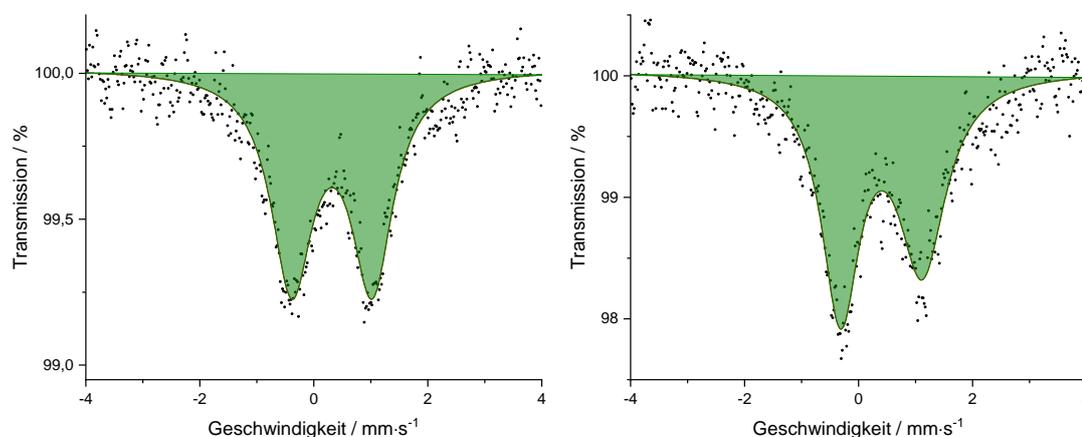


Abbildung 28: Mößbauer-Spektren von $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{chsalen-5H})\text{Im}_2]\text{ClO}_4$ bei 298 K (links) und 77 K (rechts).

Daraus lassen sich zwei Vermutungen ableiten: Da die Verzerrung der Koordinationssphäre geringer geworden ist und Salen-Liganden planar an das Eisen-Zentrum binden, deutet dies darauf hin, dass im Ausgangskomplex zwei unterschiedliche axiale Liganden vorgelegen haben. In diesem Fall wird von Chlorid und Acetonitril ausgegangen. Durch die Substitution mit Imidazol scheinen sich zwei identische Moleküle axial an das Metall-Zentrum gebunden zu haben, wodurch eine Erhöhung der Symmetrie erreicht wird, was eine Verringerung der Quadrupolaufspaltung zur Folge hat. Ähnliche Tendenzen können auch in literaturbekannten Salen-Komplexen beobachtet werden.^[31,32,70,109]

Im Falle von $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{chsalen-5H})\text{Im}_2]\text{ClO}_4$ stimmt der Wert der Quadrupolaufspaltung größtenteils mit dem Parameter der Ausgangsverbindung überein. Im Gegensatz dazu ist die Isomerieverschiebung um $0.04 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ erhöht. Dies lässt die Vermutung zu, dass kein Ligandenaustausch durch das Imidazol stattgefunden hat. Allerdings weisen die IR-Messungen darauf hin, dass Imidazol im System vorzuliegen scheint. Ob dieses gebunden oder frei vorliegt, ist dabei schwer zu bestimmen. Während im Infrarotspektrum leichte Verschiebungen der Schwingungsbanden auf eine Koordination hindeuten, sprechen die Mößbauer-Spektren eher dagegen. Zusätzlich hat die Messung bei 77 K gezeigt, dass beide Komplexe keinen Spin-Crossover aufweisen.

Tabelle 5: Mößbauer-Parameter von $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{chsalen-5H})\text{Im}_2]\text{A}$ mit $\text{A} = \text{PF}_6, \text{ClO}_4$.

A		δ_{S}	Δ_{Q}	FWHM	w-/w₊	Flächenanteil
		/ $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$	/ $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$	/ $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$		/ %
PF₆ (298 K)	d1	0.337(90)	1.060(160)	1.280(36)	1*	100(00)
PF₆ (77 K)	d1	0.461(38)	1.252(63)	1.048(118)	1*	100(00)
ClO₄ (298 K)	d1	0.428(21)	1.410(37)	0.884(60)	1*	100(00)
ClO₄ (77 K)	d1	0.510(26)	1.435(46)	1.006(48)	1*	100(00)

*Diese Parameter wurden für die Kurvenanpassung festgesetzt.

Ähnlichen Verbindungen auf Basis von Salpet-Liganden bestätigen die Aussage, dass 5H-substituierte Liganden mit Eisen-Zentrum selten einen Spin-Crossover zeigen.^[10,11,74,117] Der Anstieg der Isomerieverschiebung nach Abkühlen der Probe lässt sich auf den *Second-Order Doppler-Shift* zurückführen, welcher für Eisen-Kerne eine Verschiebung der IS von ca. $-0.098 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ beim Übergang von 77 K zu 298 K ausmacht.^[110] Zusätzlich ist zu erkennen, dass bei geringeren Temperaturen eine höhere Absorption vorliegt. Dies kann mit einer Reduktion der Gitterschwingungen und einer damit einhergehenden verringerten Wahrscheinlichkeit für die Umwandlung der Rückstoßenergie in innere Energie erklärt werden.^[8] Für $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{chsalen-5H})\text{Im}_2]\text{PF}_6$ liegt bei den beiden Messtemperaturen (77 und 298 K) eine Abweichung der Quadrupolaufspaltung von ca. $0.2 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ vor, welche auf ein höheres Signal-zu-Rausch-Verhältnis bei 77 K zurückgeführt werden kann (siehe Anhang 2). Dadurch hat sich während des Fit-Vorgangs vermutlich ein neues Minimum ausgebildet, welches aufgrund des großen Rauschens bei 298 K nicht erreicht werden konnte.

Das ATR-FTIR-Spektrum von $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{chsalen-5Cl})\text{Im}_2]\text{ClO}_4$ ist in Abbildung 29 dargestellt. Das entsprechende Spektrum für $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{chsalen-5Cl})\text{Im}_2]\text{PF}_6$ befindet sich im Anhang (siehe Anhang 5). Wie bereits in den Messungen der 5H-Reihe festgestellt werden konnte, dominiert im Spektrum von $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{chsalen-5Cl})\text{Im}_2]\text{PF}_6$ die Bande bei ca. 826 cm^{-1} , welche auf die P-F-Schwingung des Hexafluorophosphat-Anions hindeutet.^[111] Die entsprechende Bande des Tetrabutylammonium-Kations liegt bei 1474 cm^{-1} .^[112] Wie bereits erwähnt, rührt die hohe Absorption der Bande des TBAPF₆-Salzes vom vollständigen Eindampfen der Lösung her. Dabei ist es schwer zu unterscheiden, welche Schwingungen zu dem reinen TBAPF₆-Salz und welche zu dem an den Komplex gebundenen PF₆-Anion gehören, da keine signifikante Verschiebung des Signals beobachtet werden konnte. Die charakteristischen C-H-Schwingungen des Cyclohexan-Ringes liegen im Bereich um 2900 cm^{-1} . Die C-H-Streckschwingung des Imidazol-Ringes ist wiederum als schwaches Signal bei 3127 cm^{-1} und die Deformationsschwingung bei 1055 cm^{-1} zu erkennen.^[66,98,113,114] Die Imin-Bande des Liganden wie auch des Imidazols liegen im Bereich von 1667 und 1541 cm^{-1} .^[66,99] Im niederenergetischen Bereich schließt sich die C-O-Schwingung an, welche bei ca. 1258 cm^{-1} liegt.^[100] $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{chsalen-5Cl})\text{Im}_2]\text{ClO}_4$ zeigt ähnliche Signale. Wie bereits für die 5H-Komplexe beobachtet werden konnte, scheinen die Banden des Imidazol intensiver zu sein.

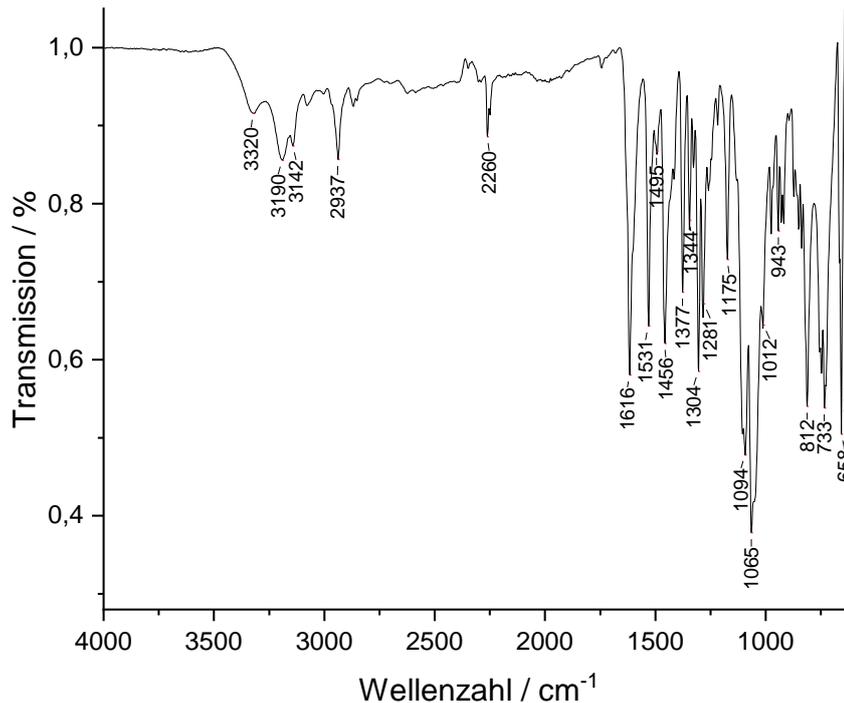


Abbildung 29: ATR-FTIR-Spektrum von $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{chsalen-5Cl})\text{Im}_2]\text{ClO}_4$.

Dabei sind vor allem die C-H-Schwingungen bei 3142 und 1065 cm^{-1} hervorzuheben. Zusätzlich sind die Cl-O-Streckschwingungen bei 1094 cm^{-1} hinzugekommen, welche auf das ClO_4^- -Anion hindeuten.^[111,115]

Um näher zu überprüfen, ob die Synthese erfolgreich war, wurden von den Komplexen Mößbauer-Messungen angefertigt (siehe Abbildung 30). Die entsprechenden Parameter sind in Tabelle 6 aufgelistet. Wie zu erkennen ist, weist der Komplex mit PF_6^- (siehe Abbildung 30 links) als Gegenion deutliche Abweichungen in den Parametern im Bezug zu den Ausgangsverbindungen auf.

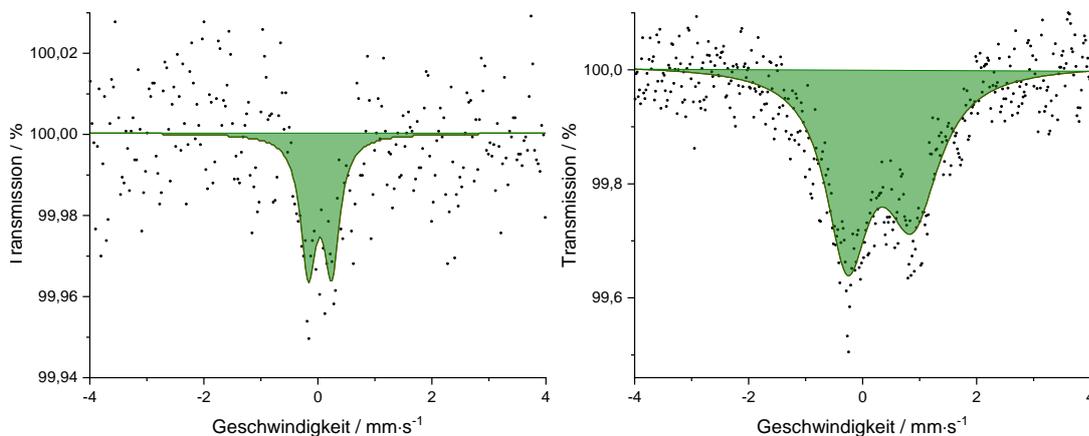


Abbildung 30: Mößbauer-Spektren von $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{chsalen-5Cl})\text{Im}_2]\text{PF}_6$ (links) und $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{chsalen-5Cl})\text{Im}_2]\text{ClO}_4$ (rechts) bei 298 K.

Tabelle 6: Mößbauer-Parameter von $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{chsalen-5Cl})\text{Im}_2]\text{A}$ mit $\text{A} = \text{PF}_6, \text{ClO}_4$.

A		δ_{IS}	ΔQ	FWHM	w-/w₊	Flächenanteil
		/ mm·s ⁻¹	/ mm·s ⁻¹	/ mm·s ⁻¹		/ %
PF₆	d1	0.148(87)	0.410(150)	0.340(240)	1*	100(00)
(298 K)						
PF₆	d1	0.223(13)	0.314(20)	0.334(40)	1*	90.3(67)
(77 K)	d2	0.444(54)	1.360(110)	0.224(174)	1*	9.7(69)
ClO₄	d1	0.411(42)	1.142(68)	1.150(162)	1*	100(00)
(298 K)						
ClO₄	d1	0.497(33)	1.137(66)	0.772(104)	1*	65.9(71)
(77 K)	d2	0.193(18)	2.371(36)	0.356(60)	1*	34.1(55)

*Diese Parameter wurden für die Kurvenanpassung festgesetzt.

Die geringe Isomerieverschiebung und Quadrupolaufspaltung können auf eine Fe^{III} -Verbindung im High-Spin- oder eine Fe^{II} -Verbindung im Low-Spin-Zustand hindeuten.^[51,108,118] Da während der Synthese keine reduzierenden Bedingungen vorgelegen haben, kann eine Fe^{II} -Spezies vorerst ausgeschlossen werden. Zusätzlich kann ein Fe^{III} -Low-Spin-Zustand ausgeschlossen werden, da hierfür die Quadrupolaufspaltung zu gering ist. Die starken Abweichungen der Mößbauer-Parameter zeigen, dass sich durch den Ligandenaustausch ein neuer Komplex ausgebildet zu haben scheint, welcher eine höhere Symmetrie als die Ausgangsverbindung aufweist und dessen Liganden eine höhere Elektronendichte am Eisen-Kern erzeugen. Zusätzlich ist das Signal-zu-Rausch-Verhältnis relativ gering, was auf einen kleinen Lamb-Mößbauer-Faktor hindeutet.^[108] Allerdings weichen die Parameter stark von den Literaturwerten ab. Aus diesen Gründen kann davon ausgegangen werden, dass die Synthese des gewünschten Komplexes nicht erfolgreich war oder die Menge an Nebenprodukten deutlich höher war als die des Hauptproduktes und dessen Signal folglich durch das starke Rauschen nicht erkennbar ist. Eine Messung bei 77 K (siehe Anhang 6) zeigt ein höheres Signal-zu-Rausch-Verhältnis, wodurch neben dem Hauptsignal ein weiteres Dublett beobachtet werden kann. Dabei liegt die Quadrupolaufspaltung des Hauptsignals bei 0.314 mm·s⁻¹ und ist somit um 0.1 mm·s⁻¹ geringer als bei 298 K.

Die Erhöhung der Isomerieverschiebung kann auf den *Second-Order Doppler-Shift* zurückgeführt werden. Das zweite Dublett weist eine Isomerieverschiebung von $0.444 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ und eine Quadrupolaufspaltung von $1.360 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ auf. Damit liegen die Werte in ähnlichen Bereichen wie die Komplexe der 5H-Reihe. Dies lässt vermuten, dass sich der gewünschte Komplex mit einem Anteil von 9.7 % hinsichtlich der Anzahl an Fe-Kernen ausgebildet hat. Allerdings weichen die Parameter hier ebenfalls relativ stark von den Literaturwerten ab und könnten auf vorhandenes Edukt hinweisen. Zusätzlich scheint die Verbindung keinen Spin-Crossover durchzuführen.

Die Mößbauer-Parameter von $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{chsalen-5Cl})\text{Im}_2]\text{ClO}_4$ (siehe Abbildung 30 rechts) zeigen ähnliche Tendenzen zu den Werten der äquivalenten 5H-Komplexen. Dabei liegen die Parameter in ähnlichen Bereichen wie literaturbekannte Salen-Komplexe.^[31,32,70,109] Die Verringerung der Quadrupolaufspaltung von $1.404 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ auf $1.137 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ zeigt einen Ligandenaustausch der axialen Liganden gegen zwei Imidazol-Moleküle an, welcher mit einer Erhöhung der Symmetrie des elektrischen Feldes um den Eisen-Kern einhergeht. Ähnliches gilt für die Erhöhung der Isomerieverschiebung, welche auf eine verringerte Elektronendichte am Kern hindeutet und damit zeigt, dass Imidazol Elektronendichte aus der Umgebung des Atomkerns abzieht.^[8] Die leichte Asymmetrie der beiden Signale des Dubletts stammen entweder von Textureffekten aufgrund der kristallinen Struktur der Probe oder von dem Goldanskii-Karyagin-Effekt.^[119,120]

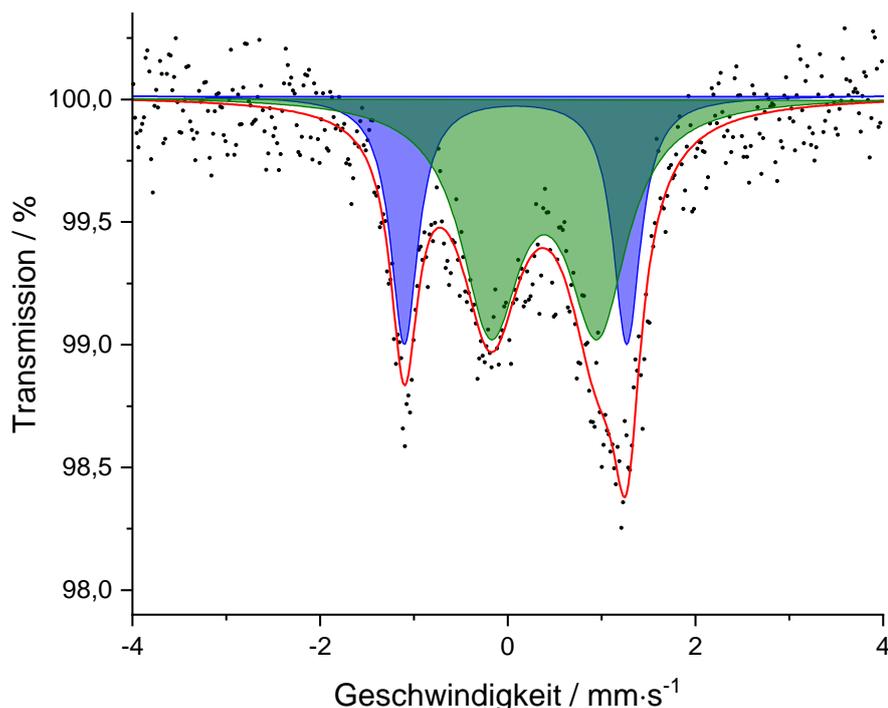


Abbildung 31: Mößbauer-Spektrum von $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{chsalen-5Cl})\text{Im}_2]\text{ClO}_4$ bei 77 K.

Bei dem Abkühlen der Probe (siehe Abbildung 31) bildet sich ein neues Signal aus, welches eine Isomeriewerschiebung von $0.193 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ sowie eine Quadrupolaufspaltung von $2.371 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ besitzt. Diese Werte weisen auf einen Fe^{III} -Komplex im Low-Spin-Zustand hin, welcher zu ca. 34 % vorliegt. Dabei ist zu beachten, dass dieser Wert nur eine Näherung angibt, da der High-Spin- sowie Low-Spin-Zustand unterschiedliche Lamb-Mößbauer-Faktoren aufweisen. Da diese nicht bekannt sind und es im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich war, diese zu bestimmen, wurde mit den aus den Fit-Daten erhaltenen Werten gearbeitet. Interessanterweise ist die Quadrupolaufspaltung relativ gering, was auf einen geringen Gitterbeitrag und damit eine erhöhte Symmetrie des Komplexes hinweist. Dies ist insoweit interessant, als dass ähnliche Salpet-Komplexe, welche im High-Spin-Zustand oft eine geringere QS als die Salen-Komplexe aufweisen, im Low-Spin-Zustand meist einen größeren Wert zeigen. Möglicherweise kann dies auf stärkere Schwingungen in den Komplexen im High-Spin-Zustand zurückgeführt werden, woraus eine Erhöhung der Symmetrie der Elektronenverteilung um den Kern resultiert. Zusätzlich kann nicht genau belegt werden, ob der Komplex einen graduellen Spin-Übergang zeigt oder im Bereich um 77 K schaltet, da hierfür temperaturabhängige Mößbauer-Messungen notwendig wären, welche im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt werden konnten.

Abbildung 32 und Abbildung 33 zeigen die ATR-FTIR-Spektren von $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{chsalen-5Br})\text{Im}_2]\text{A}$ mit $\text{A} = \text{PF}_6$ oder ClO_4 . Im Gegensatz zu den entsprechenden Chlor-Komplexen zeigt in diesem Spektrum die P-F-Schwingung bei 824 cm^{-1} eine geringere Intensität und ist nur noch leicht intensiver als die zweithöchste Bande. Zusätzlich ist das Signal, welches auf TBA hindeutet, bei ca. 1458 cm^{-1} vorhanden.^[111,112] Weitere charakteristische Absorptionsbanden liegen bei ca. 2900 cm^{-1} für die C-H-Schwingung des Cyclohexan-Ringes, 1622 cm^{-1} für die Imin-Gruppe des Schiffbase-Liganden sowie 1258 cm^{-1} für die C-O-Schwingung.^[66,98-100] Besonders auffällig sind die Signale zwischen 2600 und 3125 cm^{-1} . Das Muster der Banden stimmt dabei zu großen Teilen mit denen des reinen Imidazols von BELLOCQ *et al.*^[113] überein. Interessanterweise ist die C=N-Bande des Imidazols, welche bei freiem Imidazol bei 1541 cm^{-1} liegt, zu 1587 cm^{-1} verschoben, was auf eine Bindung an das Eisen-Zentrum des Komplexes hinweist. Die Banden bei 1055 und 1099 cm^{-1} können C-H-Deformationsschwingungen des Imidazols zugeordnet werden. Bei 934 und 654 cm^{-1} liegen die entsprechenden Ringschwingungen vor, welche aufgrund der koordinativen Bindung leicht verschoben sind.

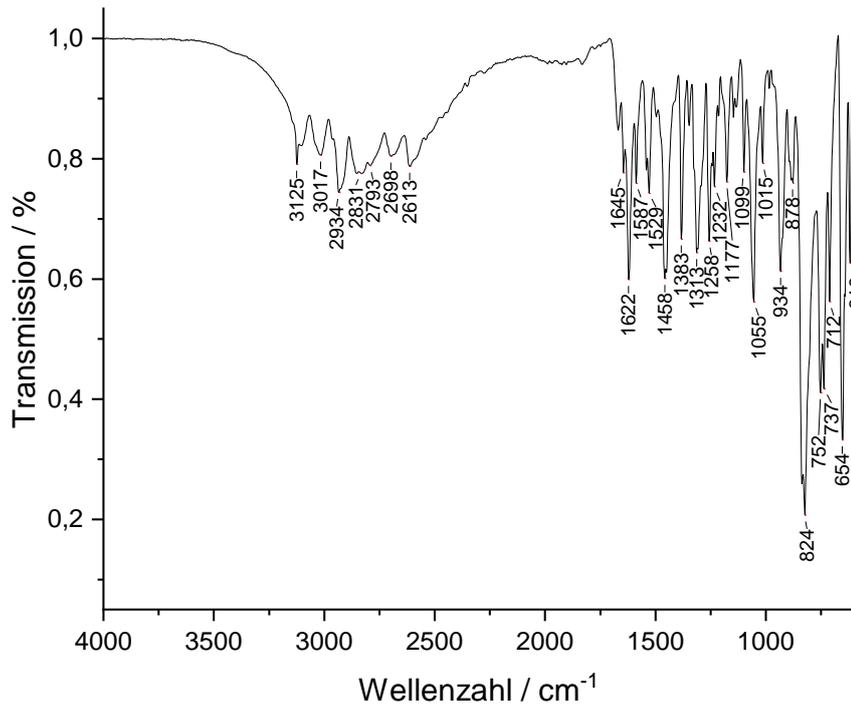


Abbildung 32: ATR-FTIR-Spektrum von $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{chsalen-5Br})\text{Im}_2]\text{PF}_6$.

$[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{chsalen-5Br})\text{Im}_2]\text{ClO}_4$ zeigt ein ähnliches Spektrum. Allerdings sind hier keine Signale für freies oder gebundenes Imidazol zu erkennen, wohingegen die für die Ausgangsverbindung charakteristischen Schwingungen auftreten. Dazu gehören die C=N-Schwingung bei 1618 cm^{-1} , wie auch die C-H-Schwingungen um die 2900 cm^{-1} und die C-O-Schwingung bei 1258 cm^{-1} . Ebenfalls kann die Cl-O-Schwingung, welche im Bereich um 1090 cm^{-1} liegen sollte, nicht beobachtet werden.^[115]

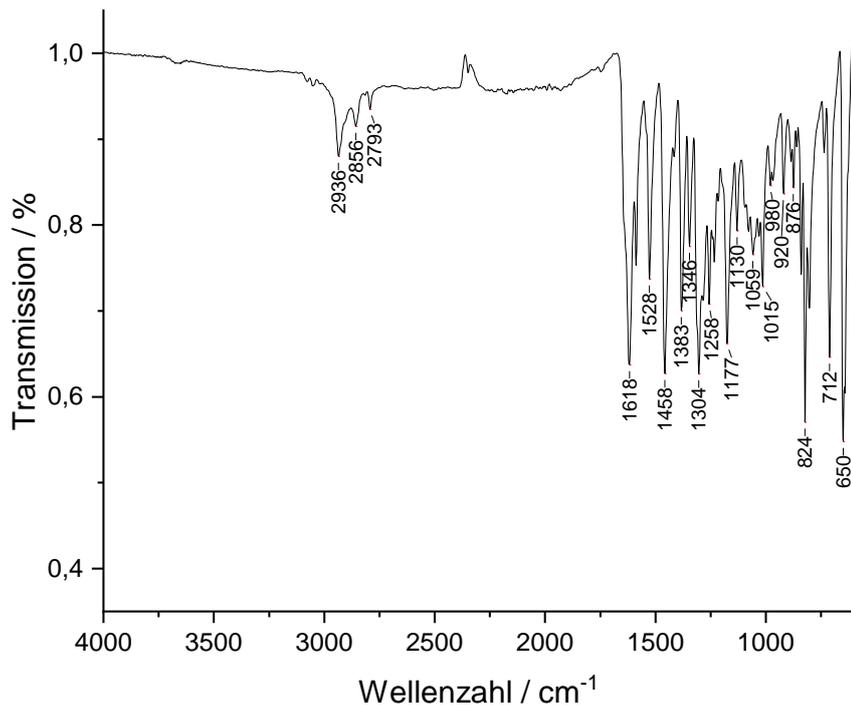


Abbildung 33: ATR-FTIR-Spektrum von $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{chsalen-5Br})\text{Im}_2]\text{ClO}_4$.

Dafür ist eine intensive Bande bei 824 cm^{-1} erkennbar, welche nach MURRAY *et al.*^[70] einem Sauerstoff-verbrückten Dimer des Salen-Komplexes zugeordnet werden kann. Dies lässt darauf schließen, dass im Laufe der Synthese voraussichtlich eine Reaktion mit dem Kristallwasser des $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ oder Luftsauerstoff stattgefunden hat. Da die Fe-O-Bindung zu den stärkeren Bindungen gehört, war somit ein Austausch gegen Imidazol nicht mehr möglich. Zusätzlich wird die Ladung durch das verbrückende O^{2-} -Ion vollständig ausgeglichen, wodurch das Perchlorat-Anion nicht mit auskristallisierte und somit im IR-Spektrum nicht beobachtet werden kann. Diese Ergebnisse konnten mit Mößbauer-Messungen des Komplexes nicht eingehender untersucht werden, da die Ausbeuten der Synthesen zu gering waren und das Signal-zu-Rausch-Verhältnis auch aufgrund des großen Absorptionsquerschnitts der Brom-Atome eine sinnvolle Auswertung der Messungen nicht möglich machte.

Eine Messung von $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{chsalen-5Br})\text{Im}_2]\text{PF}_6$ ist in Abbildung 34 dargestellt. Das Spektrum bei 77 K ist im Anhang zu finden (siehe Anhang 10). Die entsprechenden Mößbauer-Parameter bei 298 K und 77 K sind in Tabelle 7 aufgeführt. Wie zu erkennen ist, liegt ein sehr geringes Signal-zu-Rausch-Verhältnis vor, was zu großen Fehlern in den Parametern führt. Zusätzlich weisen die Isomerieverschiebung mit ca. $0.424\text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ und die Quadrupolaufspaltung mit $1.223\text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ sehr ähnliche Werte zu $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{chsalen-5Cl})\text{Im}_2]\text{ClO}_4$ auf und liefern damit Hinweise auf einen erfolgreichen Ligandenaustausch gegen Imidazol.

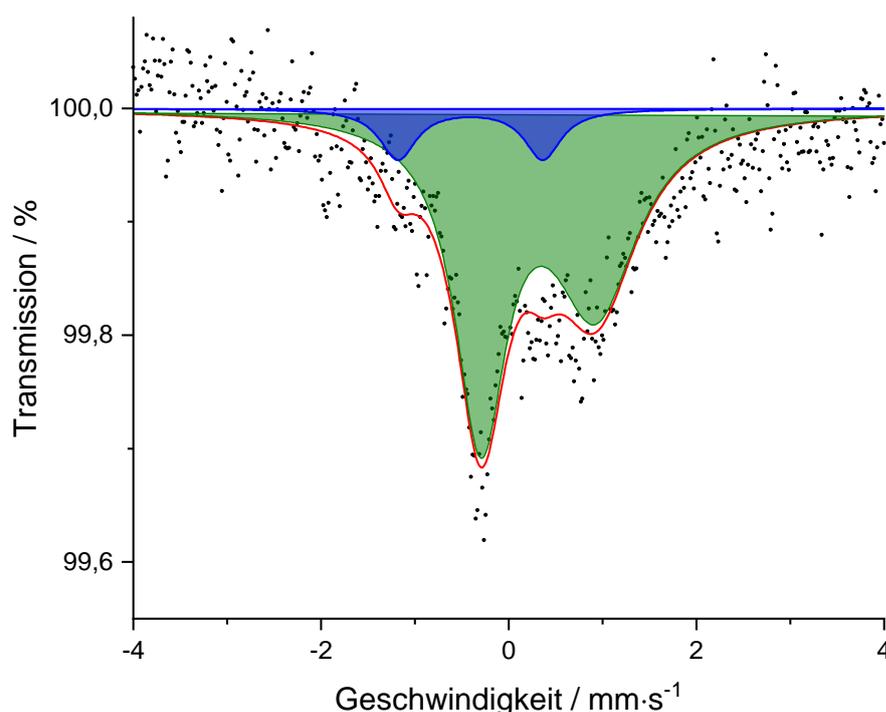


Abbildung 34: Mößbauer-Spektrum von $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{chsalen-5Br})\text{Im}_2]\text{PF}_6$ bei 298 K.

Eine Ausbildung eines Sauerstoff-verbrückten Dimers kann demnach ausgeschlossen werden. Nach MURRAY *et al.*^[70] zeigen die Addukte für das Salen-Analogon eine Isomerieverschiebung von $0.58 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ sowie eine Quadrupolaufspaltung von $0.92 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$, welche von den hier erhaltenen Werten stark abweichen. Die Unterschiede in den Parametern im Vergleich zu den Chlor-Komplexen können unter anderem auf die Größe der Brom substituierten aromatischen Ringe zurückgeführt werden, welche einen größeren Platzbedarf im Kristallgitter haben und somit einer Verzerrung der Koordinationssphäre entgegenwirken können. Zum anderen können elektronische Effekte wie beispielsweise -I und +M-Effekte einen Einfluss auf die Komplex-Geometrie und das elektrische Feld um den Atomkern ausüben. Die starke Asymmetrie des Dubletts kann auf Textureffekte zurückgeführt werden. Als weitere Besonderheit ist ein zweites Dublett zu erkennen, welches mit einer IS von $-0.300 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ sowie einer QS von $1.540 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ auf einen Fe^{III} -Komplex im Low-Spin-Zustand hinweist. Allerdings sind diese Werte aufgrund des hohen Hintergrundrauschens nur bedingt aussagekräftig, besonders da der Wert der IS deutlich von den bekannten Salen-Komplexen abweicht. Von größerem Interesse sind die Werte beim Abkühlen auf 77 K (siehe Anhang 10). Dabei liegt die Isomerieverschiebung bei $-0.087 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ und die Quadrupolaufspaltung bei $2.480 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$. Dieses Signal deutet stark auf einen vorhandenen Fe^{III} -Low-Spin-Zustand mit einem Anteil von ca. 10.6 % hin.^[51,108,118] Dies lässt darauf schließen, dass die hier untersuchte Verbindung einen unvollständigen Spin-Crossover aufweist.

Tabelle 7: Mößbauer-Parameter von $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{chsalen-5Br})\text{Im}_2]\text{PF}_6$.

A		δ_{IS}	Δ_{Q}	FWHM	w./w ₊	Flächenanteil
		/ $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$	/ $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$	/ $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$		/ %
PF₆	d1	0.424(46)	1.223(77)	1.088(190)	0.611(92)	90.0(120)
(298 K)	d2	-0.300(130)	1.540(250)	0.480(440)	1*	10.0(100)
PF₆	d1	0.527(59)	1.340(110)	1.560(260)	0.486(80)	89.4(90)
(77 K)	d2	-0.087(50)	2.480(100)	0.318(164)	1*	10.6(51)

*Diese Parameter wurden für die Kurvenanpassung festgesetzt.

Herausforderungen der Synthesen von $[Fe^{III}(chsalen-5Z)Im_2]^+A^-$ und $[Fe^{III}(chsalen-5Z)Pz_2]^+A^-$

Im Folgenden wird auf die nicht erfolgreichen Synthesen der Komplexe der $[Fe^{III}(chsalen-5Z)Im_2]^+A^-$ und $[Fe^{III}(chsalen-5Z)Pz_2]^+A^-$ -Reihe sowie auf die dabei auftretenden Probleme eingegangen.

Um der Frage nachzugehen, warum die Ansätze zur Bildung der entsprechenden Komplexe fehlgeschlagen sind, muss zuerst auf die Grundlagen der Reaktion eingegangen werden. Wie bereits im experimentellen Teil beschrieben, erfolgt die Synthese über das Auflösen einer definierten Menge des entsprechenden Ausgangskomplexes in entgastem, absolutem Methanol und der anschließenden Zugabe eines Überschusses an Imidazol bzw. Pyrazol. Das Gemisch wird für zwei Stunden unter Rückfluss gekocht und anschließend heiß in eine Lösung aus TBAPF₆ bzw. NaClO₄ in Methanol filtriert. Dabei treten mehrere die Ausbeute limitierende Schritte auf, welche auch zu einem Scheitern der Reaktion führen konnten. Zum einen gibt es gravierende Unterschiede in der Löslichkeit der Ausgangskomplexe. Während die Komplexe der 5H-Reihe in Methanol mitunter eine sehr gute Löslichkeit aufweisen, konnte für die Komplexe der 5Cl-Reihe kein geeignetes Lösungsmittel gefunden werden, in welchem sich größere Mengen lösen ließen. Dieser Trend war für die Komplexe der 5Br-Reihe noch ausgeprägter. Abbildung 35 zeigt die Löseversuche von $[Fe^{III}(chsalen-5H)ACN/Cl]$ und $[Fe^{III}(chsalen-5H)Pz_2]Cl$, welches durch die Zugabe von Pyrazol zu dem entsprechenden Lösungsmittel und Ausgangskomplex hergestellt wurde. Wie zu erkennen ist, löst sich der 5H-Komplex gut in Methanol und zu geringen Teilen in Acetonitril. Im Gegensatz dazu ist für den 5Cl-Komplex eine Farbänderung der Lösung zu erkennen. Ähnliches gilt auch für den 5Br-Komplex. Dabei muss erwähnt werden, dass sich die Löslichkeit mit unterschiedlichen Ansätzen mitunter stark verändert hat. Dieses Verhalten lässt sich auf die Ausbildung von Oxo-Brücken zurückführen, welche durch die Dimerisierung zweier Komplexe die Löslichkeit stark verschlechtern. Dieses Phänomen konnte auch beobachtet werden, wenn die Komplexe längere Zeit der Luft ausgesetzt waren. Daraus lässt sich ableiten, dass nur ein geringer Anteil an Reaktionspartnern in der Lösung vorliegt und damit eine längere Reaktionsdauer notwendig ist, welche die Ausbildung von Oxo-Brücken begünstigt oder geringere Umsätze zur Folge hat. Dies wird im Rahmen der Synthese teilweise umgangen, indem ein Lösemittel verwendet wird, in welchem das Produkt sehr gut löslich ist und das Edukt wenigstens in Ansätzen gelöst werden konnte.



Abbildung 35: Löseversuch von $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{chsalen-5H})\text{ACN}/\text{Cl}]$ (links und Mitte) in Methanol und Acetonitril sowie $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{chsalen-5H})\text{Pyz}_2]\text{Cl}$ (rechts) in Acetonitril.

Das rechte Bild in Abbildung 35 verdeutlicht diesen Sachverhalt. Während $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{chsalen-5H})\text{ACN}/\text{Cl}]$ nur zu geringen Teilen in Acetonitril gelöst werden kann, zeigt sich durch die Zugabe von Pyrazol eine intensive rot/violette Färbung, welche auf die Ausbildung von $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{chsalen-5H})\text{Pyz}_2]^+$ hindeutet. Der Vorteil dieser Vorgehensweise liegt darin, dass durch das anschließende Filtrieren der Lösung das Edukt abgetrennt werden kann. Dadurch kann der reine Komplex durch anschließendes Auskristallisieren aus der Anion-Lösung erhalten werden. An diesem Punkt treten zwei zusätzliche Probleme auf. Zum einen muss der Pyrazol-Komplex auskristallisiert werden. Allgemein kann dies durch langsames Eindampfen der Lösung oder Diffusion eines anderen Lösungsmittels erreicht werden. Allerdings muss dazu das Produkt eine schlechtere Löslichkeit als die Verunreinigungen aufweisen. Überraschenderweise zeigen die hier synthetisierten Komplexe eine ähnliche Löslichkeit wie das Imidazol, Pyrazol oder die eingesetzten Salze, wodurch immer ein Gemisch ausfiel. Eine Aufreinigung durch Umkristallisieren führte nicht zum Erfolg. Zusätzlich scheinen die 5H-Komplexe nicht stabil zu sein, da sie sich beim Auskristallisieren manchmal zu einer gelblichen, hochviskosen Flüssigkeit zersetzen. Auf der anderen Seite scheint die Löslichkeit der 5Cl- und 5Br-Reihe in den Lösungsmitteln so gering zu sein, dass eine Umsetzung nur in sehr geringem Maße zu erreichen ist (siehe Abbildung 36 und Abbildung 37). Dabei führte auch eine Erhöhung der Pyrazol- oder Imidazol-Menge zu keiner höheren Ausbeute. Zusätzlich bildeten sich durch die Zugabe zu großer Mengen des Liganden andere Nebenprodukte beispielsweise durch einen Austausch des Salen-Liganden gegen Imidazol. Interessanterweise konnte auch der in der Synthese eingesetzte Ausgangskomplex nicht wiederverwendet werden, da er nach der Filtration in keinem der zugänglichen Lösungsmittel erneut aufgenommen werden konnte.

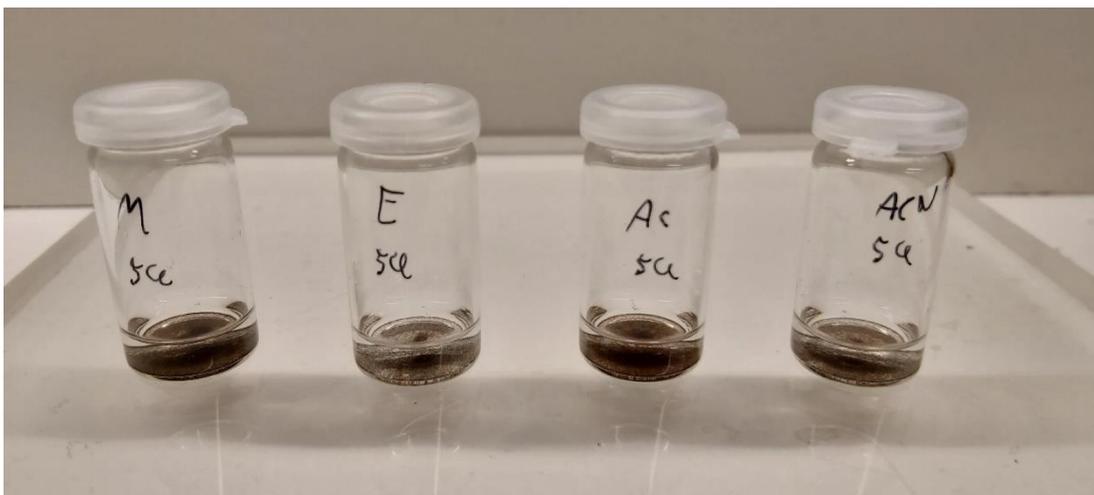


Abbildung 36: Löseversuche von $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{chsalen-5Cl})\text{ACN}/\text{Cl}]$ in Methanol (M), Ethanol (E), Aceton (Ac) und Acetonitril (ACN).

Die hier beobachteten Effekte traten noch deutlicher bei der Verwendung von Pyrazol auf. Dies lässt darauf schließen, dass Pyrazol in diesem Falle eine geringere Affinität zum Fe^{III} besitzt als Imidazol. Zur Klärung dieser Tatsache müssen zwei Effekte beachtet werden. Zum einen handelt es sich bei Imidazol um einen schwächeren Liganden als Pyrazol, was normalerweise darauf schließen lässt, dass das Pyrazol besser mit dem Salen-Komplex reagiert (siehe spektrochemische Reihe für Liganden).^[92] Zusätzlich kann auch der nephelauxetische Effekt herangezogen werden, welcher mit dem Parameter β das Verhältnis zwischen dem Racah-Parameter B (zwischenelektronischer Abstoßungsparameter) im Metallkomplex und im freien Ion angibt. Dieser ist ein Maß für die Stärke der Delokalisierung der d-Elektronen des Metalls über die Molekülorbitale, woraus eine geringere Abstoßung der Elektronen resultiert.^[121]

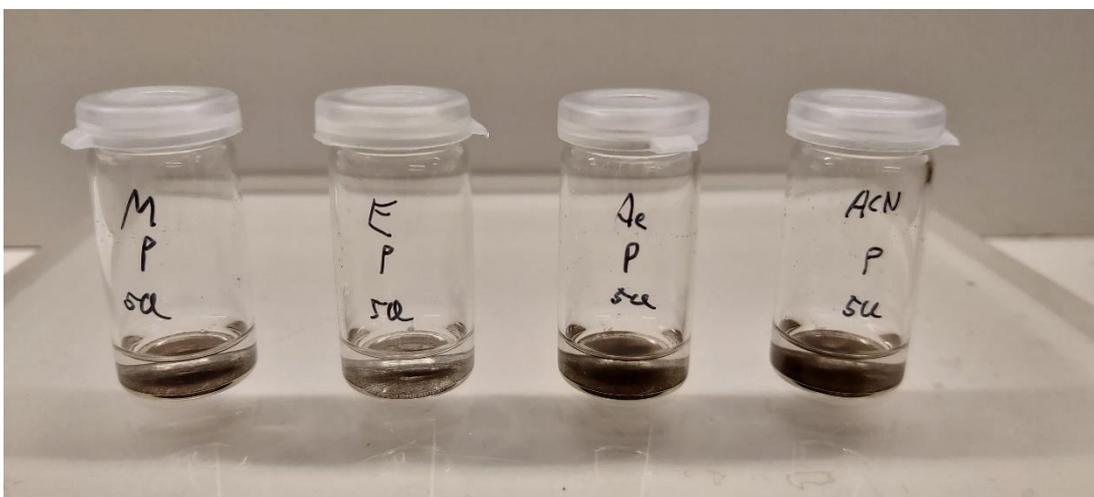


Abbildung 37: Löseversuche von $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{chsalen-5Cl})\text{Pyz}_2]\text{Cl}$ in Methanol (M), Ethanol (E), Aceton (Ac) und Acetonitril (ACN).

Auch hier zeigt sich, dass Pyrazol bevorzugt eine Bindung mit dem Komplex eingehen sollte.^[92] Warum dies nicht der Fall ist, kann nicht zweifelsfrei geklärt werden. Mögliche Einflüsse können die Basenstärke (Imidazol zeigt eine deutlich höhere Basenstärke als Pyrazol) oder sterische Effekte bzw. intermolekulare oder intramolekulare Wechselwirkungen sein.^[92]

6.2 [2,3/H/Sal-5SO₃Z/Fe^{III}/X]-Reihe

6.2.1 Auswertung der Synthesen von 5Z-Sulfosalicylaldehyd

6.2.1.1 *N*-Phenylsalicylaldimin

Die hier besprochene Verbindung stellt die erste Stufe in der Synthese von 5Z-Sulfosalicylaldehyd dar. Die Charakterisierung erfolgt mit Hilfe der IR- und NMR-Spektroskopie sowie über ESI-Massenspektren.

Abbildung 38 zeigt das ATR-FTIR-Spektrum von *N*-Phenylsalicylaldimin. Die wichtigsten Banden und Literaturwerte sind in Tabelle 8 dargestellt. Wie zu erkennen ist, sind schwache Banden im Bereich von 2885 cm⁻¹ bis 3077 cm⁻¹ vorhanden. Diese können den symmetrischen und asymmetrischen C-H-Schwingungen von aromatischen Ringsystemen zugeordnet werden und stimmen gut mit den Literaturwerten von ABDEL-LATIF überein, was auf eine Anwesenheit des Salicylaldehyden und Anilin schließen lässt.^[122] Gestützt wird diese Interpretation durch die Schwingungsbanden bei 1570 cm⁻¹ und 1589 cm⁻¹ sowie 1614 cm⁻¹, welche durch die aromatischen C=C-Ringschwingungen der beiden aromatischen Systeme sowie der C=N-Schwingung der Imin-Gruppe hervorgerufen werden.^[88,123,124] Im Bereich um 1273 cm⁻¹ befindet sich die Bande der C-O-Schwingung der Hydroxy-Gruppe des Salicylaldehyden.

Tabelle 8: IR-Absorptionsbanden von *N*-Phenylsalicylaldimin und zugehörige Literaturwerte.^[88,122–125]

Absorptionsbande in cm ⁻¹	Absorptionsbande (Lit.) in cm ⁻¹	Zugeordnete Schwingung
-	3447	O-H
3053	3055	C-H (sym.)
2885	2884	C-H (asym.)
1614	1650	C=N
1570, 1589	1573, 1592	C=C-Ringschwingung
1273	1275	C-O
980	980	C-H (CH=N)

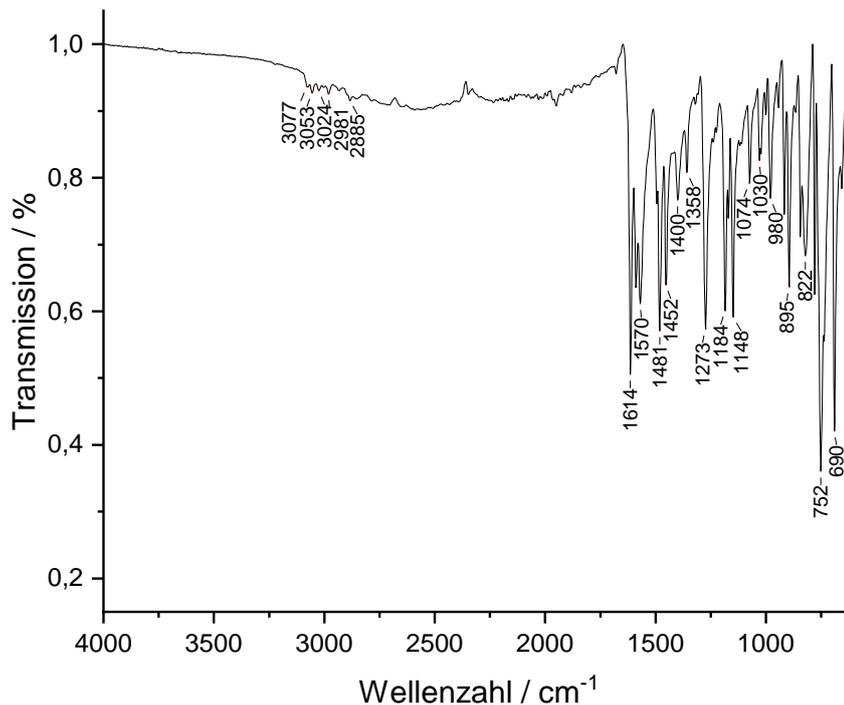


Abbildung 38: ATR-FTIR-Spektrum von *N*-Phenylsalicylaldimin.

Die dazugehörige O-H-Schwingung ist in diesem Spektrum nicht erkennbar, da diese aufgrund von starken intramolekulare Wechselwirkungen zwischen den O-H- und Imin-Gruppen verbreitert sind und durch die C-H-Banden überlagert werden.^[125] Unterstützt werden diese Ergebnisse von den ESI-MS-Messungen. Das Massenspektrum (siehe Anhang 11) zeigt einen Peak bei 198.0919 m/z, welcher sehr gut mit dem berechneten Wert von 198.0919 m/z der protonierten Form der Verbindung übereinstimmt.

Tabelle 9: ¹H-NMR-Signale relativ zu TMS in CDCl₃ von *N*-Phenylsalicylaldimin und zugehörige Literaturwerte.^[126]

Chemische Verschiebung	Anzahl der Wasserstoff-Atome	Chemische Verschiebung (Lit.)	Zuordnung
in ppm	Ist (kalk.)	in ppm	
13.17	0.03 (1)	13.32	-OH
10.94	0.10	-	-
9.80	0.10	-	-
8.53	1.00* (1)	8.66	CH=N
6.86 - 7.32	~10.26 (9)	6.94 – 7.39	C-H _{Ar} + CHCl ₃

*Das Integral dieses Signals wurde als 1 definiert.

Die Ergebnisse der ^1H -NMR-Messung sind in Tabelle 9 und Abbildung 39 dargestellt. Wie zu erkennen ist, stimmen die Peaks für die Wasserstoff-Atome der zwei aromatischen Ringe (6.86 – 7.32 ppm) sowie der Imin-Gruppe (8.53 ppm) gut mit den Literaturwerten von KAUR *et al.*^[126] überein. Die leichten Abweichungen können durch die Verwendung unterschiedlicher Referenzverbindungen zur Kalibrierung hervorgerufen werden. Die hier gezeigten chemischen Verschiebungen werden relativ zu TMS angegeben, wohingegen in dem Artikel keine Referenz aufgeführt wird. Zusätzlich existiert eine leichte Abweichung in den Flächen der Signale und damit in der Anzahl der Wasserstoff-Atome. Diese kann durch eine Überlagerung mit dem Signal des Lösungsmittels, in diesem Fall deuteriertes Chloroform, erklärt werden. Durch Austauschreaktionen mit der Hydroxy-Gruppe des *N*-Phenylsalicylaldimins kann ein Deuterium-Atom von CDCl_3 gegen ein Wasserstoff-Atom ersetzt werden, wodurch das Lösungsmittel im ^1H -NMR-Spektrum sichtbar wird. Diese Annahme wird durch das schwache Signal im Bereich um 13.17 ppm bekräftigt, welches durch die Hydroxy-Gruppe erzeugt wird.^[126] Eine Integration des Peaks ergibt eine Anzahl von 0.03 Wasserstoff-Atomen, obwohl diese bei 1 liegen sollte. Dies deutet ebenfalls auf die zuvor erwähnte Austauschreaktion hin. Die Signale bei 10.94 und 9.80 ppm stammen vermutlich von Verunreinigungen. Diese wurden im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter untersucht, da sie in den folgenden Syntheseschritten und den damit verbundenen Aufreinigungsschritten entfernt werden.

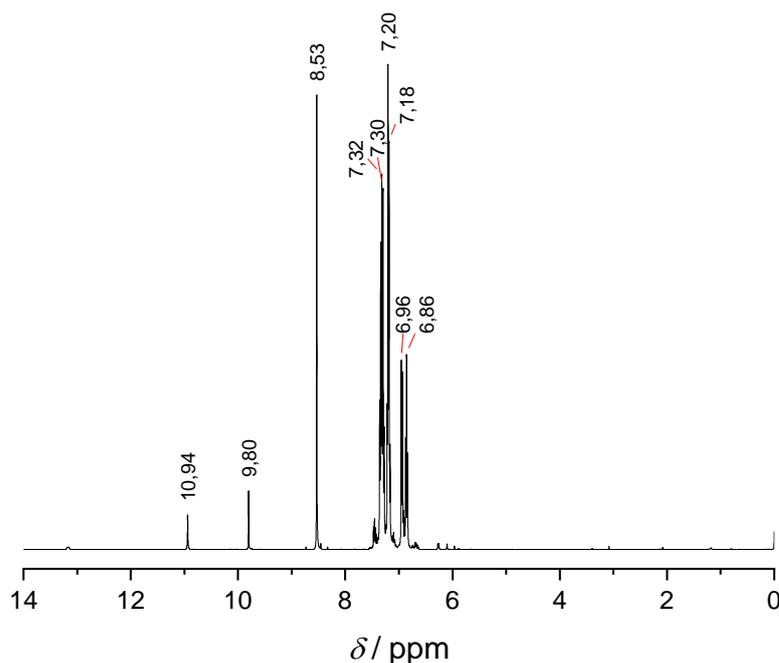


Abbildung 39: ^1H -NMR-Spektrum von *N*-Phenylsalicylaldimin in CDCl_3 .

6.2.1.2 *N*-Phenyl-5*H*-Sulfosalicylaldimin

N-Phenyl-5*H*-Sulfosalicylaldimin stellt die zweite Stufe in der Synthese von 5*Z*-Sulfosalicylaldehyd dar. Die Charakterisierung erfolgt mit Hilfe der IR-, NMR-Spektroskopie sowie über ESI-Massenspektren.

Abbildung 40 zeigt das ATR-FTIR-Spektrum der Verbindung. Wie zu erkennen ist, liegen viele Übereinstimmungen mit den Daten von *N*-Phenylsalicylaldimin vor. Dazu gehören die C-H-Banden im Bereich von ca. 2900 bis 3060 cm^{-1} , welche auf die symmetrische und asymmetrische Streckerschwingung der aromatischen Ringe hinweisen; zusätzlich sind die Banden der C=N-Schwingung der Imin-Gruppe bei 1649 cm^{-1} sowie die C=C-Ringschwingung der Aromaten bei 1585 und 1604 cm^{-1} zu erkennen. Diese haben sich im Vergleich zur Vorstufe leicht verschoben, was darauf zurückzuführen ist, dass eine zusätzliche Sulfonsäure-Gruppe am Aromaten eingeführt wurde, welche einen Einfluss auf das konjugierte π -System und damit auf die Bindungsstärke ausüben kann. Ähnliches kann für die C-O-Schwingung beobachtet werden. In der Vorstufe liegt diese bei 1273 cm^{-1} , wohingegen sie im Produkt zu 1296 cm^{-1} verschoben wurde. Die Schwingungen der Sulfonsäure-Gruppe sind im Bereich um 1032 cm^{-1} , 1113 cm^{-1} und ca. 1175 cm^{-1} als sehr intensive Banden hinzugekommen.^[123] Zusätzlich ist eine breite O-H-Bande im Bereich um 3346 cm^{-1} erkennbar, welche auf adsorbiertes Wasser hindeutet.

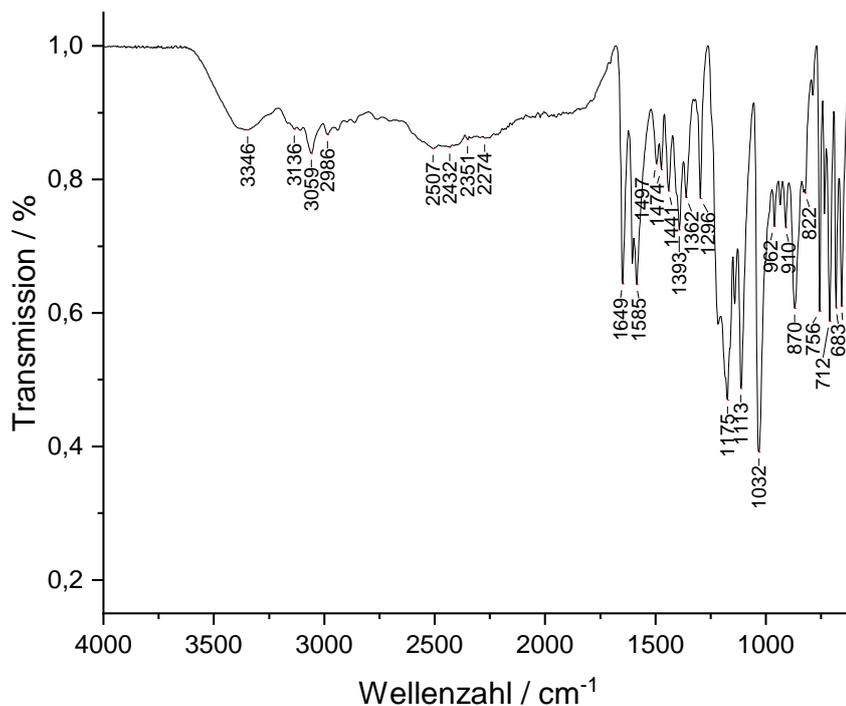


Abbildung 40: ATR-FTIR-Spektrum von *N*-Phenyl-5*H*-Sulfosalicylaldimin.

Dieses stammt vermutlich aus den Aufreinigungsschritten und der Luftfeuchtigkeit, da Sulfonsäure-Gruppen stark hygroskopisch wirken.

Das ESI-Spektrum zeigt ein Signal bei 276.0331 m/z, was mit den Werten der einfach deprotonierten Form von *N*-Phenyl-5H-Sulfosalicylaldimin (kalk. 276.0336 m/z) übereinstimmt (siehe Anhang 12) und auf eine erfolgreiche Synthese hinweist.

Das ¹H-NMR-Spektrum ist in Abbildung 41 dargestellt. Die entsprechenden Werte für die chemischen Verschiebungen und Integrale sowie Literaturwerte sind in Tabelle 10 aufgelistet. Wie zu erkennen ist, sind alle produktrelevanten Peaks vorhanden. Ein Vergleich mit den Literaturwerten von Shahnaz *et. al.*^[62] zeigt, dass die chemischen Verschiebungen nur minimale Abweichungen aufweisen und somit davon ausgegangen werden kann, dass das gewünschte Produkt synthetisiert wurde. Das zusätzliche Signal bei 10.15 ppm deutet auf die Hydroxy-Gruppe des Salicylaldehyden hin. Aufgrund der hohen Azidität und daraus hervorgehenden Austauschreaktionen mit dem deuterierten Lösungsmittel weisen diese Gruppen oftmals eine zu geringe Fläche auf oder werden vom Rauschen vollständig überlagert.

Tabelle 10: ¹H-NMR-Signale relativ zu TMS in DMSO-d₆ von *N*-Phenyl-5H-Sulfosalicylaldimin und zugehörige Literaturwerte für *N*-Phenyl-5Na-Sulfosalicylaldimin.^[62]

Chemische Verschiebung	Anzahl der Wasserstoff-Atome	Chemische Verschiebung (Lit.)	Zuordnung
in ppm	Ist (kalk.)	in ppm	
(10.15)	(1.25)	-	(-OH)
9.03	1.00* (1)	8.98	CH=N
8.01	1.00 (1)	7.93	C-H _{Ar}
7.80	1.27	-	-
7.61	2.33 (2)	7.57	C-H _{Ar}
7.39 – 7.44	6.53 (4)	7.38 – 7.46	C-H _{Ar}
7.25 – 7.30	3.67 (1)	7.26 – 7.30	C-H _{Ar}
6.86	2.26 (1)	6.82	C-H _{Ar}
2.39	-	-	DMSO

*Das Integral dieses Signals wurde als 1 definiert.

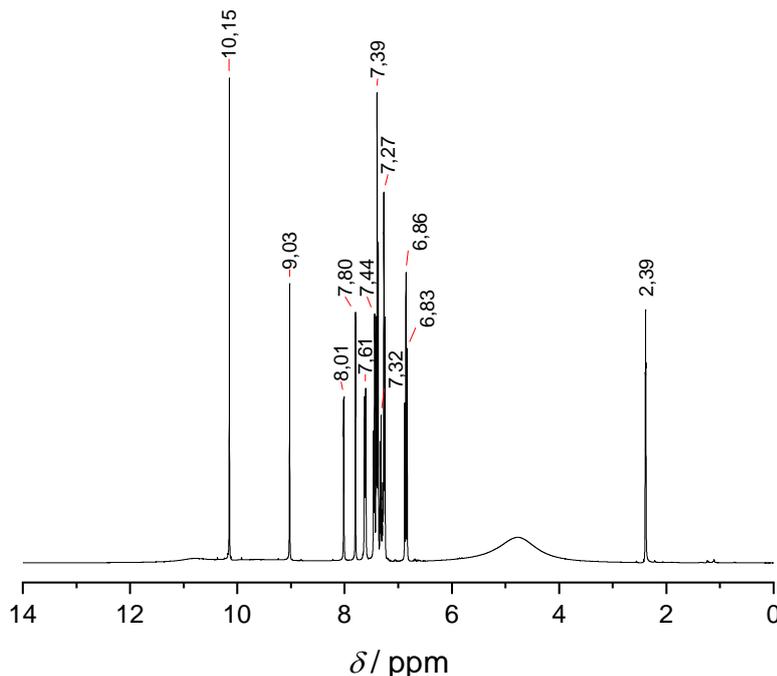


Abbildung 41: ¹H-NMR-Spektrum von *N*-Phenyl-5H-Sulfosalicylaldimin in DMSO-d₆.

Dies könnte einer der Gründe sein, weswegen sie nicht im Literaturspektrum erscheinen. Eine weitere Möglichkeit wäre, dass es sich um mit Schwefelsäure protoniertes Anilin handelt, da dieses ebenfalls im Bereich um 10.6 ppm ein Signal aufweist.^[127] Das zweite Signal bei 7.80 ppm kann auf Verunreinigungen, z. B. nicht umgesetztes Edukt, hinweisen. Diese Annahme wird unterstützt durch die großen Abweichungen in den Flächen im Bereich von 6.86 bis 7.44 ppm und würde zusätzlich das Signal bei 10.15 ppm bestätigen.

6.2.1.3 5*Z*-Sulfosalicylaldehyd

Im Folgenden sollen die Verbindungen aus den Synthesen der 5*Z*-Sulfosalicylaldehyd-Reihe mit *Z* = Na, K, Rb oder Cs besprochen werden. Sie stellen die dritte Stufe der Synthese und somit die Edukte für die Bildung der Schiffbase-Liganden dar. Demnach sollten diese Verbindungen eine hohe Reinheit aufweisen. Aus diesem Grund wurden neben der IR-, NMR-Spektroskopie und ESI-Massenspektrometrie zusätzlich die UV-Vis-Spektroskopie und optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) verwendet. Da sich die IR-, UV-Vis-, NMR- und ESI-Spektren der Natrium-, Kalium- und Rubidium-Salze der unterschiedlichen Sulfosalicylaldehyde nur geringfügig unterscheiden, sollen diese nur beispielhaft anhand von 5Na-Sulfosalicylaldehyd besprochen werden. Das IR-Spektrum von 5Cs-Sulfosalicylaldehyd wird aufgrund größerer Abweichungen separat betrachtet.

Abbildung 42 und Tabelle 11 zeigen das IR-Spektrum sowie die entsprechend der Literatur zugeordneten Banden von 5Na-Sulfosalicylaldehyd. Die entsprechenden Derivate sind in Abbildung 43 und Anhang 9.2 dargestellt. Wie zu erkennen ist, stimmen die zugeordneten Banden sehr gut mit den Literaturwerten überein.^[93,128,129] Die relativ scharfen Banden im Bereich von 3520 und 3418 cm^{-1} können auf Kristallwasser zurückgeführt werden, welches durch das Lösungsmittel in das System gelangte.^[130–132] Die Schwingungen der Aldehyd-Gruppe liegen bei 2898 cm^{-1} für die C-H-Bande sowie 1649 cm^{-1} für die C=O-Schwingung. Zusätzliche symmetrische wie asymmetrische Schwingungen der Sulfonsäure-Gruppe sind bei 1034, 1103 und 1169 cm^{-1} erkennbar.^[98] Des Weiteren ist die intensive Bande bei 1585 cm^{-1} , welche im Spektrum von *N*-Phenyl-5H-Sulfosalicylaldimin einer C=C-Schwingung der Schutzgruppe Anilin zugeordnet wurde, nicht mehr erkennbar. Dies weist darauf hin, dass die Schutzgruppe erfolgreich entfernt wurde. Das ATR-FTIR-Spektrum von 5Cs-Sulfosalicylaldehyd (siehe Anhang 35 und Abbildung 43) hingegen weist keine großen Ähnlichkeiten mit den Spektren der Sulfosalicylaldehyde auf.

Tabelle 11: IR-Absorptionsbanden von 5Na-Sulfosalicylaldehyd und zugehörige Literaturwerte.^[93,98,123,129]

Absorptionsbande	Absorptionsbande (Lit.)	Zugeordnete
in cm^{-1}	in cm^{-1}	Schwingung
3520	-	O-H
3418	3460	O-H
2898	2897	C-H (Aldehyd)
1649	1654	C=O
1213	1211	C-O
1169	1174	SO ₃ (sym.)
1103	-	SO ₃
1034	1038	SO ₃ (asym.)

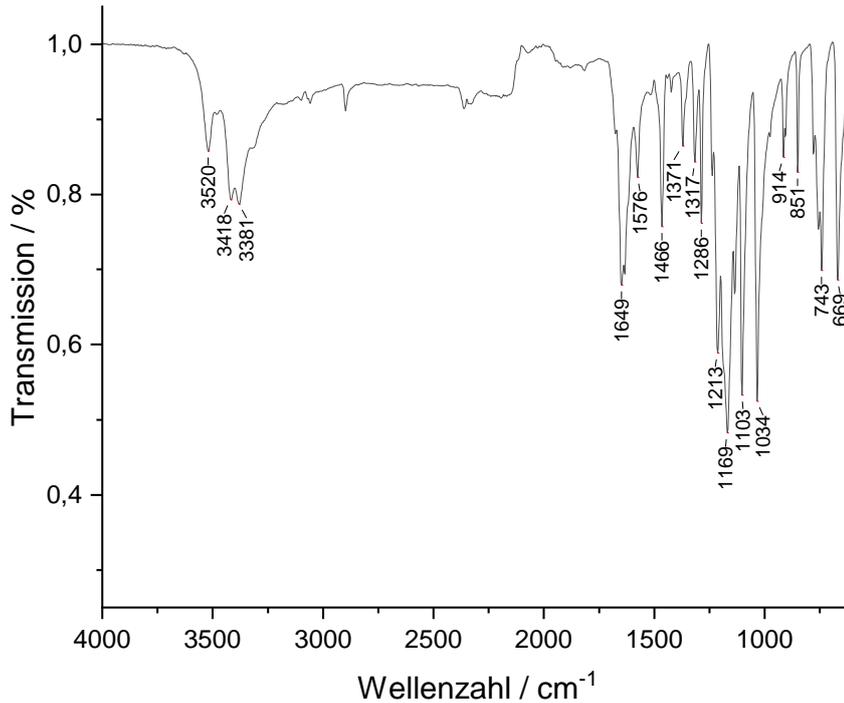


Abbildung 42: ATR-FTIR-Spektrum von 5Na-Sulfosalicylaldehyd.

Die Signale im Bereich um 1600 cm^{-1} sind um mehrere Wellenzahlen verschoben und liegen bei ca. 1682 cm^{-1} , womit sie eher einer Carbonsäure-Funktion oder einem Hydrogencarbonat-Molekül entsprechen.^[133] Dies lässt den Schluss zu, dass während der Entschützung eine Oxidation der Aldehyd-Funktion stattgefunden haben könnte oder Verunreinigungen der Edukte vorliegen.

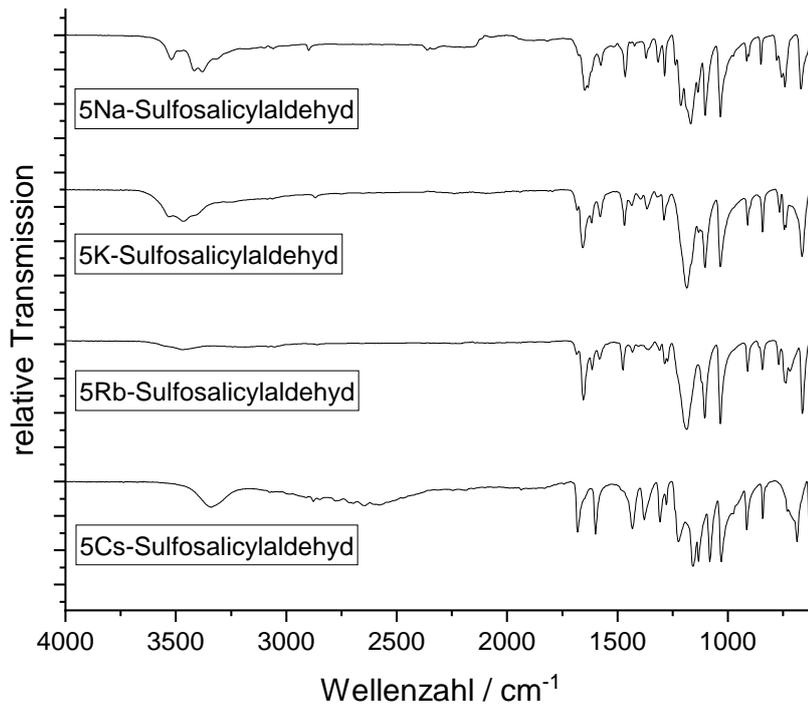


Abbildung 43: ATR-FTIR-Spektren der 5Z-Sulfosalicylaldehyd-Reihe.

Im Gegensatz dazu zeigen die ESI-MS-Messungen für alle Produkte ein Signal mit dem zu erwartenden Masse-zu-Ladungsverhältnis, was auf eine erfolgreiche Synthese hinweist. Dieses liegt für 5Na-Sulfosalicylaldehyd bei 200.9859 m/z (kalk. 200.9863 m/z, siehe Anhang 14; **5K** = 200.9856 m/z, siehe Anhang 30; **5Rb** = 200.9867 m/z, siehe Anhang 33) und 200.9850 m/z für 5Cs-Sulfosalicylaldehyd (siehe Anhang 37). Zusätzlich kann die Ausbildung von Dimeren für 5Cs-Sulfosalicylaldehyd beobachtet werden. Hinsichtlich des Masse-zu-Ladungsverhältnisses bestehen diese aus zwei Sulfosalicylaldehyd-Einheiten, welche über Cs^+ (534.8338 m/z, kalk. 534.8775 m/z) verbrückt sind. Eine ähnliche Verbindung kann in dem entsprechenden 5Rb-Salz im Bereich von 487 m/z (kalk. 486.8839 m/z) beobachtet werden. Allerdings ist die Intensität des Signals zu gering, um eine genauere Zuordnung durchzuführen. Weitere Verunreinigungen durch eventuelle Edukte oder Oxidationsprodukte wie die zuvor erwähnte Carbonsäure sind nicht erkennbar.

Die NMR-Messungen unterstützen diese Schlussfolgerung. Das ^1H -NMR-Spektrum sowie die entsprechenden Zuordnungen der Signale von 5Na-Sulfosalicylaldehyd sind in Abbildung 44 und Tabelle 12 dargestellt. Im Vergleich zu den Edukten kann hier ein Signal für ein Proton einer Aldehyd-Gruppe bei 9.80 ppm erkannt werden. Diese deutet darauf hin, dass die Entschützung erfolgreich war. Die Peaks bei 7.96, 7.76 sowie 6.93 ppm werden den Protonen des aromatischen Ringes zugeordnet und stimmen ebenso wie der Aldehyd-Peak gut mit den Literaturwerten überein.

Tabelle 12: ^1H -NMR-Signale relativ zu TMS in D_2O von 5Na-Sulfosalicylaldehyd und zugehörige Literaturwerte.^[128]

Chemische Verschiebung	Anzahl der Wasserstoff-Atome	Chemische Verschiebung (Lit.)	Zuordnung
in ppm	Ist (kalk.)	in ppm	
9.80	1.00* (1)	9.86	CHO
7.96	0.96 (1)	8.02	C-H _{Ar}
7.76	0.97 (1)	7.85	C-H _{Ar}
6.93	1.01 (1)	6.97	C-H _{Ar}
4.58	-	-	H ₂ O

*Das Integral dieses Signals wurde als 1 definiert.

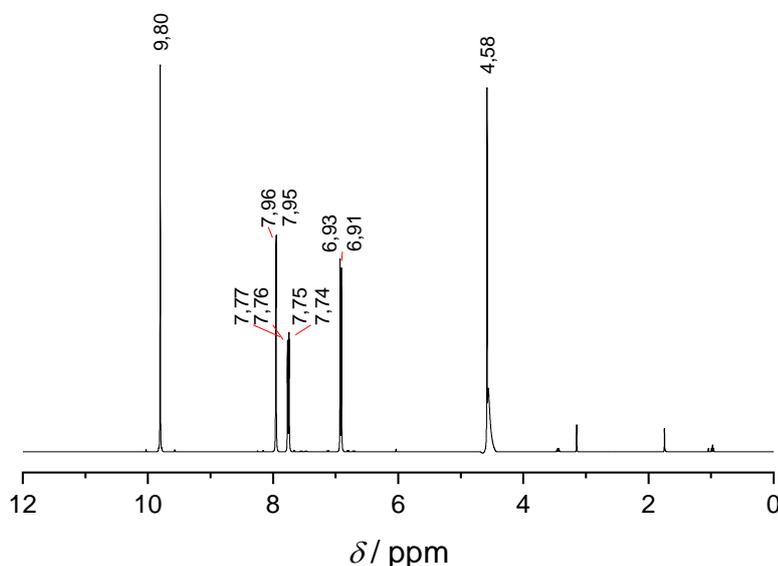


Abbildung 44: ^1H -NMR-Spektrum von 5Na-Sulfosalicylaldehyd in D_2O .

Das Signal bei 4.58 ppm kann den Protonen des verwendeten Lösungsmittels sowie dem Kristallwasser zugeordnet werden. Die Abweichungen der zusätzlich hergestellten Kalium-, Rubidium- und Cäsium-Derivate zu den hier erläuterten Ergebnissen liegen bei unter 0.02 ppm (siehe Anhang 9.2). Hinweise auf eine Oxidation der Aldehyd-Gruppe sind für keine der Verbindungen erkennbar.

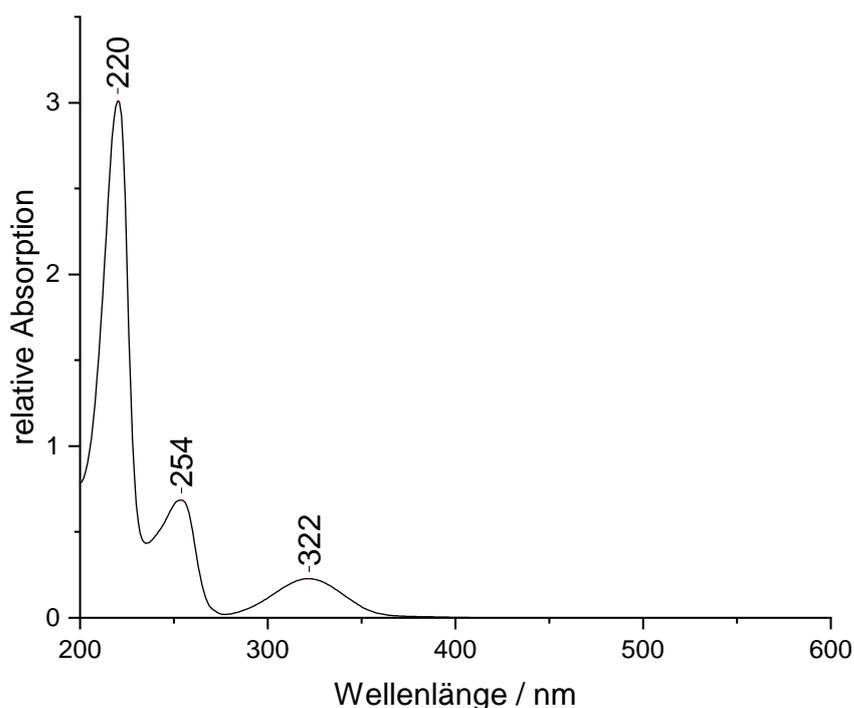
Im Folgenden sollen die Ergebnisse der ICP-OES-Messungen besprochen werden. Dabei wird vor allem auf die Stoffmengenverhältnisse zwischen den Alkalimetall-Kationen und dem Schwefel-Atom der Sulfonsäure-Gruppe eingegangen und eventuelle Trends beschrieben.

Tabelle 13 zeigt die Ergebnisse der ICP-OES-Messungen von 5Na-, 5K-, 5Rb und 5Cs-Sulfosalicylaldehyd. Wie zu erkennen ist, können die genannten Alkalimetalle in den Messungen beobachtet werden. Dies deutet darauf hin, dass das Proton der Sulfonsäure-Gruppe während der Entschützung von *N*-Phenyl-5H-Sulfosalicylaldimin durch das Kation der eingesetzten Carbonat-Verbindung ausgetauscht wurde. Allerdings muss dabei beachtet werden, dass dies auch ohne eine erfolgreiche Entschützung geschehen kann. Allerdings haben die zuvor besprochenen Ergebnisse belegt, dass die Produkte eine hohe Reinheit aufweisen, weswegen von einer erfolgreichen Synthese ausgegangen wird. Das Verhältnis zwischen den Kationen und Schwefel-Atomen liegt im Bereich um 0.935 bis 0.769 und zeigt einen abfallenden Trend. Zu erwarten wäre hier ein Wert von eins.

Tabelle 13: ICP-OES-Messwerte der 5Z-Sulfosalicylaldehyd-Reihe.

Element (E)	c(E) für 5Na	c(E) für 5K	c(E) für 5Rb	c(E) für 5Cs
	in mg/L	in mg/L	in mg/L	in mg/L
Na	6.375	-	-	-
K	-	6.405	-	-
Rb	-	-	11.522	-
Cs	-	-	-	32.689
S	9.508	6.001	5.624	9.012
Kat./S	0.935	0.875	0.769	0.875

Dabei zeigt 5Cs-Sulfosalicylaldehyd mit einem Verhältnis von 0.875 leichte Abweichungen von dem vorher beschriebenen Trend und weist damit einen ähnlichen Wert wie 5K-Sulfosalicylaldehyd auf. Der abfallende Trend für 5Na-, 5K- und 5Rb-Sulfosalicylaldehyd kann mit dem Anstieg der Kationen-Größe und der damit einhergehenden Änderung der Bindungsstärke zwischen der Sulfonsäure-Gruppe und dem Alkalimetall erklärt werden. Dadurch wird die Kristallisation einer Mischung aus 5H- sowie 5Z-Salicylaldehyd für größere Kationen begünstigt.

**Abbildung 45:** UV-Vis-Spektrum von 5Na-Sulfosalicylaldehyd in demineralisiertem Wasser.

Allerdings muss dabei beachtet werden, dass der Einsatz von höher oder geringer konzentrierten Lösungen ebenso zu einer starken Variation der Werte geführt hat. Aus diesem Grund ist es schwierig, zu unterscheiden, welche chemischen oder physikalischen Effekte an den beobachteten Werten beteiligt sind oder ob es sich hierbei um einen Messfehler handelt. Des Weiteren zeigte das IR-Spektrum von 5Cs-Sulfosalicylaldehyd Abweichungen im Vergleich zu den anderen Sulfosalicylaldehyd-Derivaten, was auf weitere Verunreinigungen (bspw. CsHCO_3) hindeuten könnte. Diese hätten wiederum einen starken Einfluss auf das Cs/S-Verhältnis, woraus die beobachteten Abweichungen von dem abfallenden Trend resultieren könnten.

Die UV-Vis-Spektren der verschiedenen Sulfosalicylaldehyde in demineralisiertem Wasser (siehe Abbildung 45 und Anhang 39) zeigen jeweils drei Absorptionsmaxima. Für das Natrium-Derivat liegen diese bei 220, 254 sowie 322 nm und können unterschiedlichen $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergängen des aromatischen Systems zugeordnet werden.^[88] Nach LIU *et al.*^[134] und ZHOU *et al.*^[135] dominieren für 5Na-Sulfosalicylaldehyd die $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge (HOMO \rightarrow LUMO) bei ca. 325 nm für die protonierte Form des Salicylaldehyden. Zusätzlich existiert ein kleiner Anteil durch einen $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang, der durch das phenolische Sauerstoff-Atom hervorgerufen wird.^[134,135]

Durch die Deprotonierung der Hydroxy-Gruppe des Salicylaldehyden mit Natronlauge (siehe Abbildung 47 (rechte Seite)) findet eine Rotverschiebung des Signals statt und neue Banden bei 236 nm sowie 370 nm, welche den HOMO-1 \rightarrow LUMO-Übergängen zugeordnet werden können, erscheinen, während die Banden bei 220 nm und 322 nm verschwinden. Diese Verschiebung kann damit erklärt werden, dass der deprotonierte Salicylaldehyd von der Phenol- in die Keto-Form übergeht (siehe Abbildung 46), was eine Absenkung der Anregungsenergien zur Folge hat. Es ist dabei anzumerken, dass dieser Mechanismus auch den Grund für die relativ hohe Azidität der Salicylaldehyde darstellt.^[134] Zusätzlich ist erkennbar, dass sich im Bereich von 226, 283 und 335 nm isosbestische Punkte ausbilden. Dabei handelt es sich um Wellenlängen, an denen sich die relative Absorption trotz Fortführung der Deprotonierung nicht verändert und beide Spezies den selben ε -Wert besitzen. In diesem Fall handelt sich um ein Gleichgewicht zwischen den deprotonierten Keto- sowie protonierten Phenol-Form des 5Na-Sulfosalicylaldehyds (siehe Abbildung 46). Des Weiteren zeigen die Messungen, dass nur das Proton der Hydroxy-Gruppe entfernt wird, wohingegen das Proton der Aldehyd-Funktion erhalten bleibt.

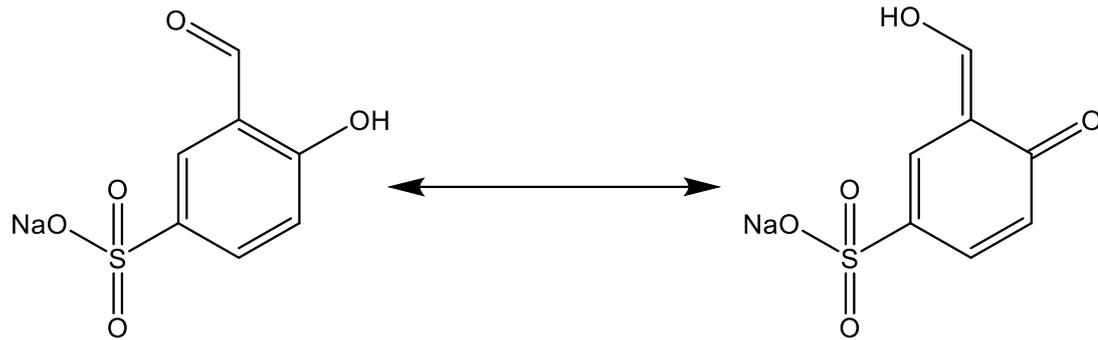


Abbildung 46: Keto-Phenol-Tautomerie von 5Na-Sulfosalicylaldehyd.

Wäre dem nicht so, würde sich ein weiteres Gleichgewicht einstellen und ein weiterer isosbestischer Punkt ausbilden. Da die Keto-Phenol-Tautomerie reversibel ist, können die Verbindungen durch die Zugabe äquivalenter Mengen Salzsäure wieder in die protonierte Form überführt werden (siehe Abbildung 47 (linke Seite)).

Das den UV-Vis-Messungen zugehörige Extinktionsdifferenzen-Diagramm ist in Abbildung 48 dargestellt. Der lineare Zusammenhang der ED zeigt eine Reaktion ohne Zwischenstufe und unabhängigen Teilreaktionen an, was auf eine Abwesenheit von Verunreinigungen oder Zersetzungsreaktionen hinweist.^[87,88] Nach der vollständigen Protonierung der Verbindung mit Salzsäure wurden für das erneute Erreichen des Absorptionsmaximums der Keto-Form ca. zwei Äquivalente Natronlauge benötigt. Da durch das Einfügen einer zusätzlichen Sulfonsäure-Gruppe und die dadurch wirkenden negativen induktiven und mesomeren Effekte die Azidität der Hydroxy-Gruppe ansteigen sollte, müsste die notwendige Menge an Natronlauge zur vollständigen Deprotonierung unter zwei Äquivalenten liegen.

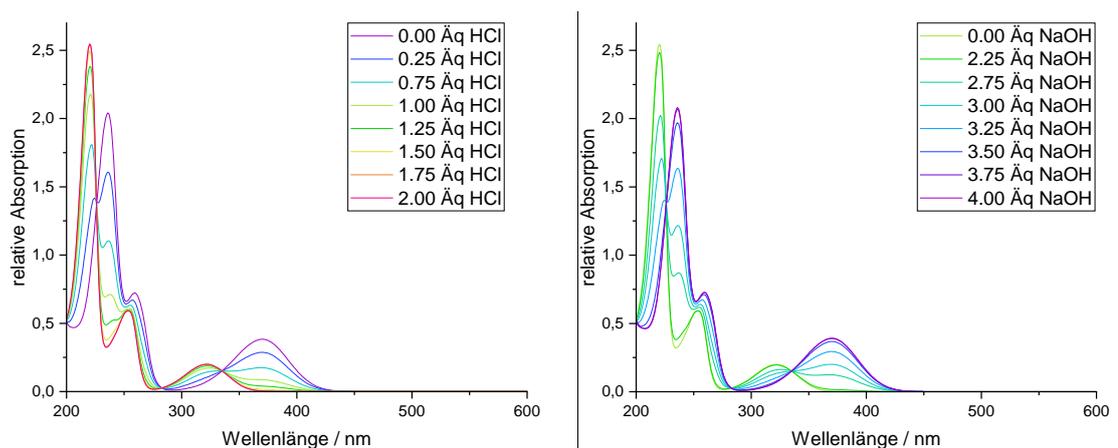


Abbildung 47: UV-Vis-Spektren von 5Na-Sulfosalicylaldehyd in demineralisiertem Wasser bei der Zugabe von Salzsäure (links) und anschließend Natronlauge (rechts). Die Zugabe von Natronlauge beginnt bei 2.25 Äq, da die vorherigen 2 Äq zur Neutralisierung der Salzsäure verbraucht wurden.

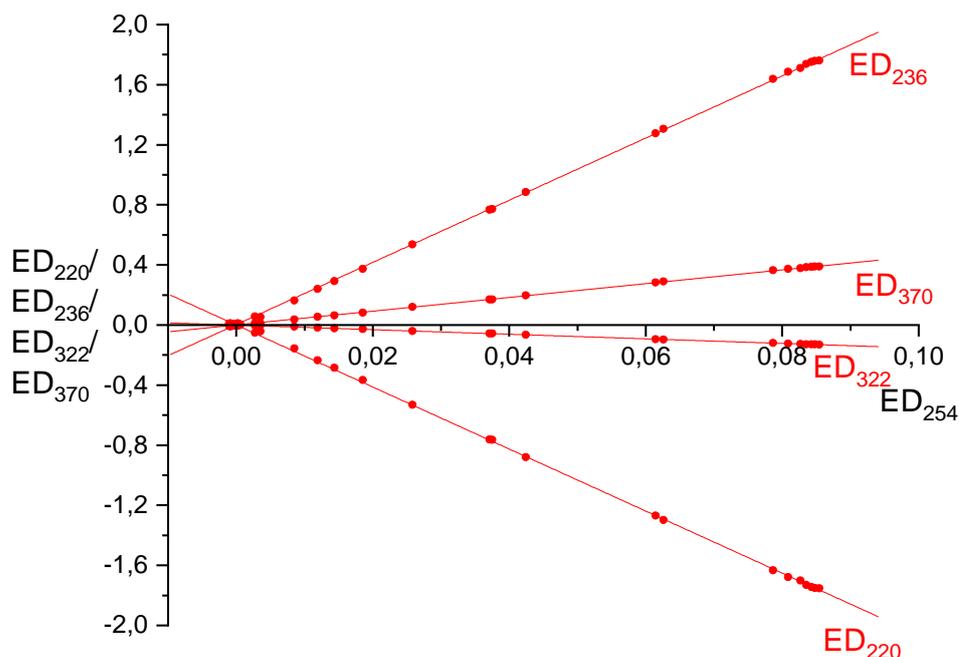


Abbildung 48: Extinktionsdifferenzen-Diagramm von 5Na-Sulfosalicylaldehyd. Es wurden die Extinktionsdifferenzen bei 220, 236, 322 und 370 nm gegen 254 nm aufgetragen.

Dies lässt den Schluss zu, dass zwei Reaktionen stattgefunden haben könnten. Eine Möglichkeit wäre, dass durch die Zugabe der Salzsäure auch die Sulfonsäure protoniert vorlag. Allerdings widerspricht der lineare Verlauf des ED-Diagramms dieser Annahme, da durch eine zusätzliche Deprotonierungsreaktion der lineare Zusammenhang verloren gehen würde. Allerdings könnte die Protonierung oder Deprotonierung der Sulfonsäure-Gruppe keinen oder nur einen sehr schwachen Einfluss auf das aromatische System des Salicylaldehyden ausüben. In diesem Falle würden keine signifikanten Verschiebungen der Absorptionsbanden hervorgerufen werden. Wäre dem so, hätte der Austausch der Kationen an der Sulfonsäure-Gruppe keinen direkten Einfluss auf die Ligandenfeldaufspaltung des Zentralatoms in den entsprechenden Koordinationsverbindungen. Diese Thematik wird bei der Diskussion der Komplexverbindungen in Abschnitt 6.2.3 erneut aufgegriffen.

Um einen möglichen Einfluss der eingesetzten Carbonat-Menge auf die Reinheit und Ausbeute der Produkte zu bestimmen, wurden zwei weitere Ansätze zur Darstellung von 5Na-Sulfosalicylaldehyd verfolgt. Dabei wurden die eingesetzten Mengen an $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ in der Synthese halbiert sowie verdoppelt. Wie sich gezeigt hat, weisen die Synthesen bei einer geringeren Menge Carbonat eine Ausbeute von 83.3 % und bei einer größeren Menge von 67.5 % auf. Damit liegen die Werte über denen des 5Na-Salicylaldehyds (60.3 %), welcher nach der Literatursynthese hergestellt wurde.

Dies legt die Vermutung nahe, dass in der Literatur nicht die idealen Bedingungen hinsichtlich der größtmöglichen Ausbeute verwendet wurden. Allerdings könnte es sich im Falle der doppelten Na_2CO_3 -Menge auch um Verunreinigungen durch Carbonat handeln. Auf diese Sachverhalte wird im folgenden Abschnitt näher eingegangen.

Abbildung 49 zeigt die ATR-FTIR-Spektren der erhaltenen Verbindungen mit der geringeren sowie größeren Menge Natriumcarbonat. Wie zu erkennen ist, weisen beide Verbindungen nur sehr geringe Unterschiede hinsichtlich der beobachteten Absorptionsbanden auf. Des Weiteren zeigen sie eine gute Übereinstimmung mit den Spektren der 5Z-Salicylaldehyd-Reihe, wobei keine Verunreinigungen durch Carbonate beobachtet werden können. Interessanterweise können obgleich der geringen Unterschiede der Absorptionsbanden deutliche Abweichungen in der Farbe der Verbindungen beobachtet werden. Bei dem Einsatz einer geringeren Menge Natriumcarbonat zeigt sich eine leichte Grünfärbung der erhaltenen Kristalle, welche mit der Zeit intensiver wird, wohingegen die Verbindung mit einer größeren Menge Natriumcarbonat die bekannte Gelbfärbung aufweist, die auch für die anderen Sulfosalicylaldehyde beobachtet werden konnte.

Die ESI-MS-Messungen bestätigen die Ergebnisse der IR-Messungen.

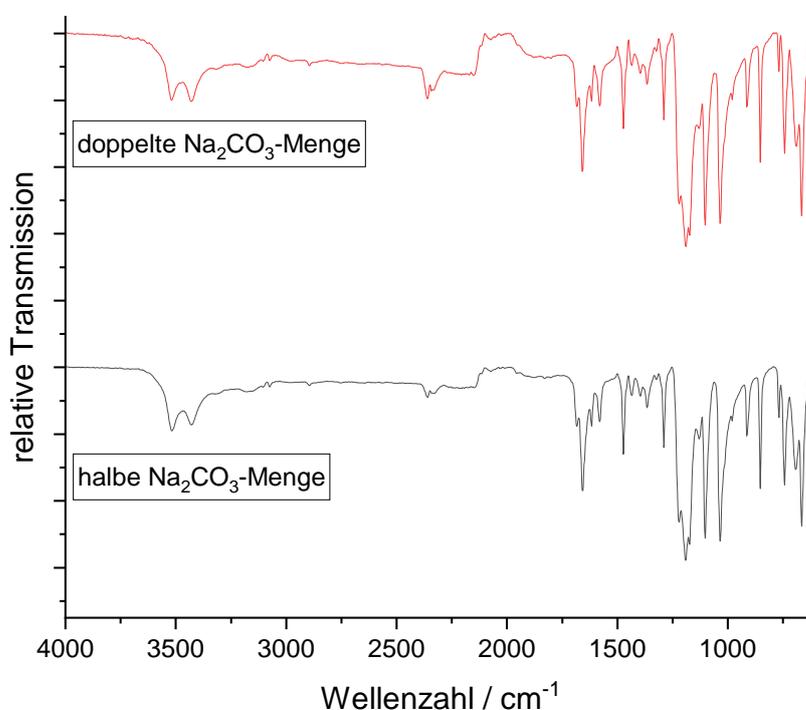


Abbildung 49: ATR-FTIR-Spektren von 5Na-Sulfosalicylaldehyd mit halber (schwarz) sowie doppelter (rot) Menge Natriumcarbonat.

Der Erwartungswert der Verbindungen von 200.9863 m/z kann für beide Verbindungen beobachtet werden. Die Peaks weisen ein Masse-zu-Ladungsverhältnis von 200.9856 m/z (weniger Carbonat, siehe Anhang 15 und Anhang 16) sowie 200.9850 m/z (mehr Carbonat, siehe Anhang 17 und Anhang 18) auf. Ähnlich zu den Ergebnissen der 5Z-Sulfosalicylaldehyd-Reihe können Dimere aus zwei über Na^+ verbrückte Salicylaldehyd-Einheiten bei 424.9160 bzw. 424.9215 m/z (kalk. 424.9619 m/z) beobachtet werden. Größere Verunreinigungen durch eventuelle Edukte oder Addukte mit Carbonat sind auch hier nicht erkennbar.

Ebenso stimmen die erhaltenen Ergebnisse der ^1H -NMR-Messungen mit den Literaturwerten sowie den Messungen der Sulfosalicylaldehyd-Reihe überein (siehe Anhang 13 und Abbildung 50).^[128] Die zusätzlichen Signale bei 0.97, 3.45 sowie 4.59 ppm, welche in den Spektren der vorher besprochenen Salicylaldehyde nicht oder nur im Ansatz vorhanden waren, können auf Rückstände von Ethanol zurückgeführt werden. Dieses kommt im Laufe der Synthese als Fällungsmittel und anschließend zum Waschen des Feststoffes zum Einsatz.^[136]

ICP-OES-Messungen der beiden Verbindungen zeigen eine Massenkonzentration an Natrium von 6.870 mg/L (mehr Na_2CO_3) und 6.760 mg/L (weniger Na_2CO_3). Die Massenkonzentrationen für Schwefel betragen 10.100 mg/L bzw. 9.600 mg/L. Daraus lassen sich Natrium/Schwefel-Verhältnisse von 0.949 bzw. 0.982 bestimmen.

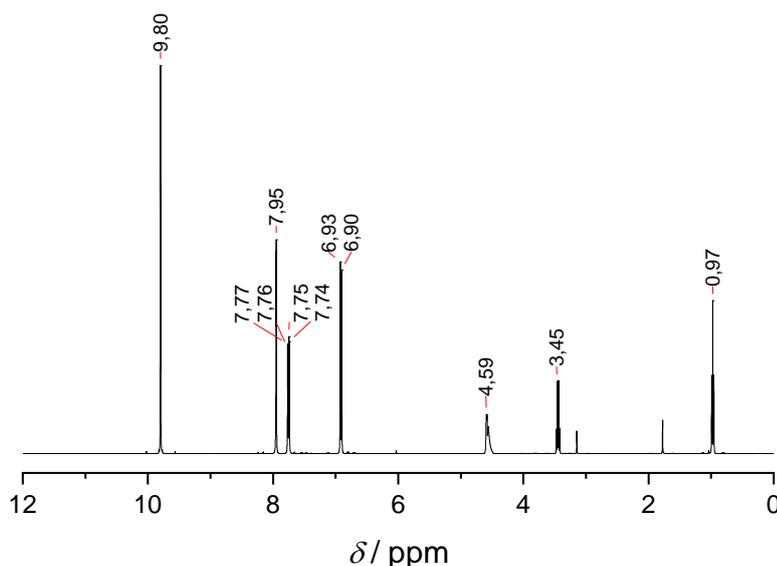


Abbildung 50: ^1H -NMR-Spektrum von 5Na-Sulfosalicylaldehyd mit doppelter Menge $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ in D_2O .

Diese Ergebnisse stimmen gut mit den Werten des weiter oben beschriebenen 5Na-Sulfosalicylaldehyds überein. Daraus lässt sich schließen, dass in beiden Fällen die Sulfonsäure-Gruppen deprotoniert mit Natrium als Gegenion vorliegen. Das Natriumcarbonat scheint durch die Aufreinigung mit Essigsäure und Ethanol vollständig entfernt worden zu sein.

Abbildung 51 zeigt das UV-Vis-Spektrum der beiden Verbindungen in demineralisiertem Wasser. Wie zu erkennen ist, liegen drei Absorptionsmaxima vor, welche von den vorher beschriebenen Übergängen herrühren. Eine zusätzliche Bande im Bereich von 370 nm, welche auf die Deprotonierung der Hydroxy-Gruppe hinweisen würde, kann nicht beobachtet werden.^[134] Diese wäre ein Hinweis darauf, dass das Natriumcarbonat bei der Aufreinigung der Verbindung nicht vollständig von Essigsäure umgesetzt wurde und eine Deprotonierung der Hydroxy-Gruppe stattgefunden hätte.

Aus diesen Gründe kann davon ausgegangen werden, dass bei dem Einsatz geringerer Mengen aber auch größerer Mengen Natriumcarbonat günstigere Reaktionsbedingungen vorliegen und somit höhere Ausbeuten bei gleichbleibender Reinheit erreicht werden.

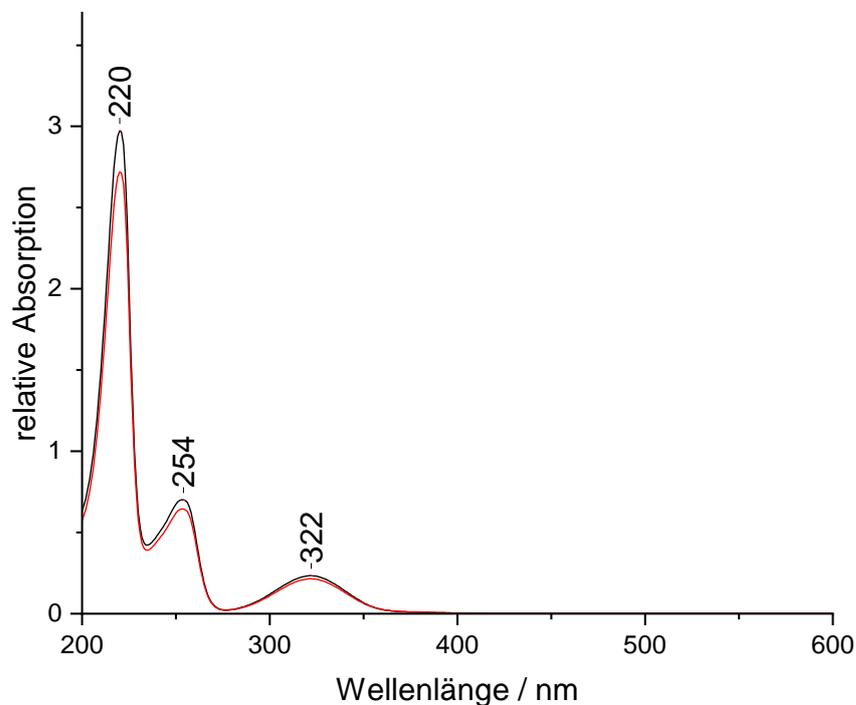


Abbildung 51: UV-Vis-Spektren von 5Na-Sulfosalicylaldehyd mit weniger (schwarz) sowie mehr (rot) eingesetztem Carbonat in demineralisiertem Wasser.

6.2.2 Auswertung der Synthese von [2,3/H/Sal-5SO₃Na]

Im Folgenden werden die Ergebnisse für den pentadentaten Liganden [2,3/H/Sal-5SO₃Na] besprochen. Dieser wurde durch die Iminkondensationsreaktion von 5Na-Sulfosalicylaldehyd mit *N*-(2-Aminoethyl)-1,3-propandiamin in Acetonitril ([2,3/H/Sal-5SO₃Na]-ACN) und einem Acetonitril/Wasser-Gemisch ([2,3/H/Sal-5SO₃Na]-ACN/H₂O) synthetisiert. Das Ziel war es, durch den Einsatz eines Lösungsmittelgemisches eine bessere Ausbeute zu erreichen. Im Gegensatz zum Acetonitril konnten im ACN/H₂O-Gemisch alle Edukte vollständig gelöst werden, wodurch die Reaktion nicht über den Feststoff erfolgen musste.

Abbildung 52 und Abbildung 53 zeigen die ATR-FTIR-Spektren der Liganden. Die entsprechenden Banden und Zuordnungen der Schwingungen sind in Tabelle 14 aufgelistet. Da der Ligand in dieser Form nach derzeitigem Wissen noch nicht publiziert wurde, erfolgt die Zuordnung anhand ähnlicher literaturbekannter Verbindungen. Als charakteristischste Bande dient die Schwingung der Imin-Gruppe. Diese liegt bei 1632 cm⁻¹ und ist im Vergleich zur C=O-Schwingung des 5Na-Sulfosalicylaldehyds um 17 cm⁻¹ zu geringeren Energien verschoben, was auf eine erfolgreiche Umsetzung der Aldehyd-Funktion mit dem Amin und damit der Ausbildung der Imin-Gruppe hindeutet.^[137]

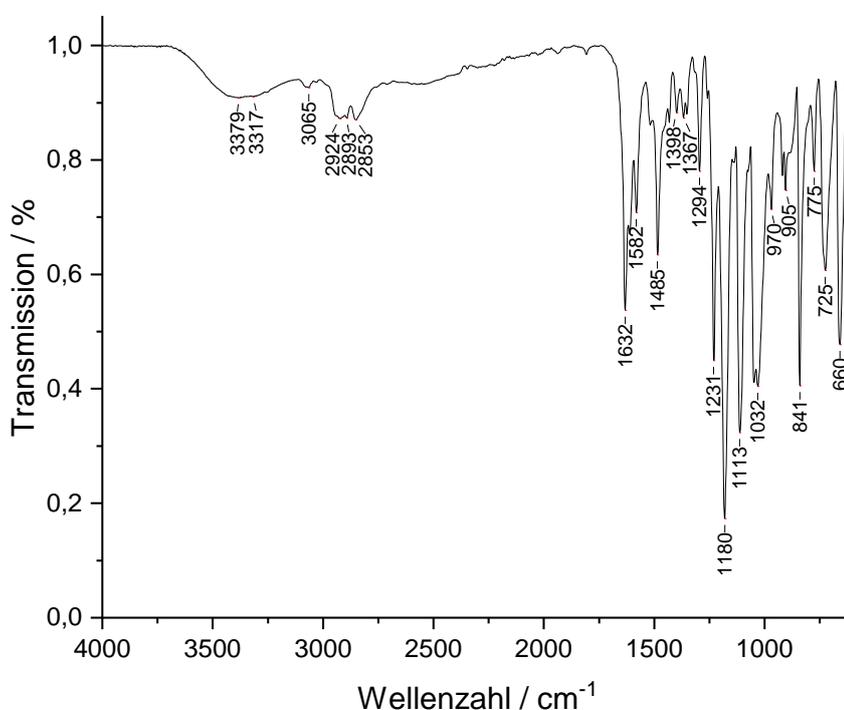


Abbildung 52: ATR-FTIR-Spektrum von [2,3/H/Sal-5SO₃Na]-ACN.

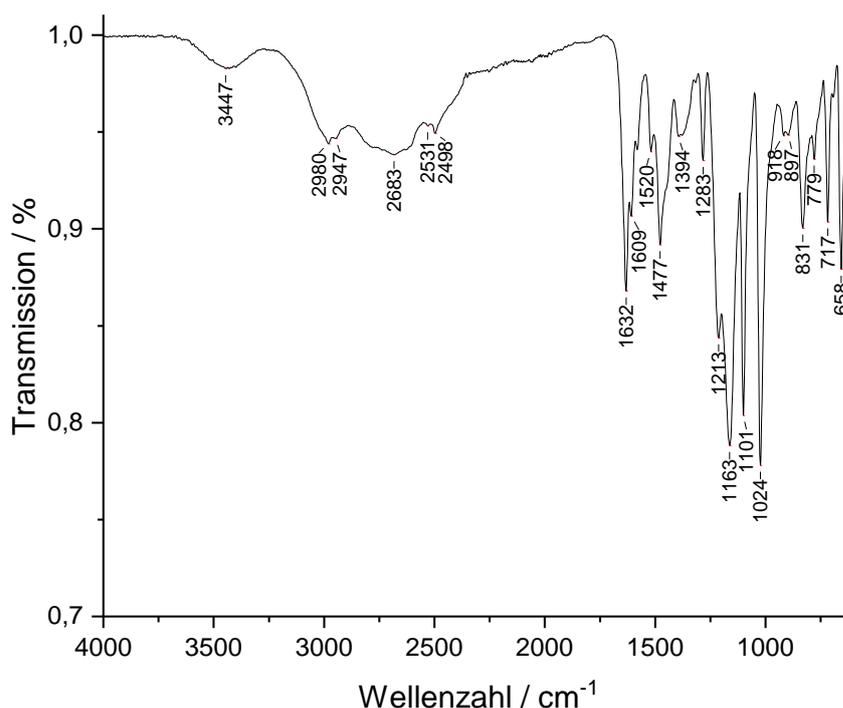


Abbildung 53: ATR-FTIR-Spektrum von [2,3/H/Sal-5SO₃Na]-ACN/H₂O.

Zusätzliche Banden sind zwischen 2853 und 2924 cm⁻¹ erkennbar und können auf die C-H-Schwingungen aliphatischer Kohlenwasserstoffe des *N*-(2-Aminoethyl)-1,3-propandiamins zurückgeführt werden.^[78] Unterstützt wird diese Folgerung durch die Banden im Bereich um 1398, 841 und 775 cm⁻¹ bzw. 1394, 831 und 779 cm⁻¹, welche ebenfalls auf C-H- sowie C-C-Schwingungen hinweisen.^[73]

Für [2,3/H/Sal-5SO₃Na]-ACN/H₂O können zusätzliche Banden im Bereich um 2498 – 2683 cm⁻¹ beobachtet werden. Diese stammen vermutlich von Verunreinigungen durch Triethylamin-Hydrochlorid und weisen darauf hin, dass die Aufreinigung mit Acetonitril nicht ausreichend war, um dieses vollständig zu entfernen.^[138] C=C-Schwingungen des aromatischen Systems sind im Bereich von 1582 cm⁻¹ bzw. 1609 cm⁻¹ zu erkennen, werden allerdings durch die C=N-Bande überlagert. Deswegen ist eine eindeutige Zuordnung im Spektrum von 5Na-Sulfosalicylaldehyd nicht erfolgt. Die C-H-Schwingungen des aromatischen Ringes liegen um 3065 cm⁻¹.^[73,78] Für [2,3/H/Sal-5SO₃Na]-ACN/H₂O kann die Bande nicht beobachtet werden, da sie durch die intensive C-H-Bande des TEA-HCl überlagert wird. Allerdings ist eine Schulter bei ca. 3046 cm⁻¹ erkennbar. Neben den besprochenen Banden können auch die Signale der Sulfonsäure-Gruppe beobachtet werden. Dies sind zum einen die Schwingungen bei 1032, 1113 und 1180 cm⁻¹ bzw. 1024, 1101 und 1163 cm⁻¹.^[98]

Tabelle 14: IR-Absorptionsbanden von [2,3/H/Sal-5SO₃Na]-ACN und -ACN/H₂O und zugehörige Literaturwerte.^[73,76,78,88,93,98,123,129,137,139]

Absorptionsb. ACN in cm ⁻¹	Absorptionsb. ACN/H ₂ O in cm ⁻¹	Absorptionsb. (Lit.) in cm ⁻¹	Zugeordnete Schwingung
~3379	~3447	~3400	O-H
3065	Schulter bei ~3046	3012 - 3059	C-H (aromat.)
2853 – 2924	2947 + 2980	2858 - 2981	C-H (aliphatisch)
1632	1632	1631	C=N
1582	1609	1500 - 1600	C=N / C=C
1398	1394	1350 - 1480	C-H
1231	1213	1211	C-O
1180	1163	1174	SO ₃ (sym.)
1113	1101	-	SO ₃
1032	1024	1038	SO ₃ (asym.)
841	831	~850	C-H / C-C
775	779	750 - 790	C-H

Diese leichten Abweichungen im Vergleich zum Salicylaldehyd können auf die strukturellen Änderungen und damit einhergehenden neuen Wechselwirkungen im Kristallgitter durch die Ausbildung der Imin-Gruppe zurückgeführt werden. Des Weiteren treten Wechselwirkungen nicht mehr auf, welche im Salicylaldehyd noch möglich waren. Dazu gehören unter anderem die Wechselwirkungen der Aldehyd-Gruppen mit den Alkalimetall-Ionen.^[129] Zusätzlich kann durch die Zugabe der Salzsäure, eine Protonierung der Sulfonsäure stattgefunden haben, was eine Änderung der Schwingungsfrequenzen zur Folge hätte. Diese sollte dazu dienen, die Amin-Funktion des Liganden zu protonieren, um diesen leichter ausfällen zu können.

Das ESI-MS-Spektrum von [2,3/H/Sal-5SO₃Na]-ACN weist keine ersichtlichen Signale für die deprotonierte Verbindung auf, was auf die Instabilität des Liganden in Wasser zurückgeführt werden kann. Eine Messung in einem anderen Lösungsmittel

hat ebenfalls kein Signal gezeigt, da die Löslichkeit der Verbindung in anderen Lösungsmitteln zu gering ist, wodurch sie in der vorgeschalteten Säule des ESI-Massenspektrometers vermutlich ausgefallen ist. Das Spektrum von [2,3/H/Sal-5SO₃Na]-ACN/H₂O hingegen zeigt zwei Signale bei 200.9302 m/z sowie 529.3676 m/z (siehe Anhang 19). Das erste Signal stammt von dem 5-Sulfosalicylaldehyd und konnte bereits für die vorher besprochenen Verbindungen beobachtet werden (kalk. 200.9863 m/z). Das Auftreten des Signals kann entweder mit vorhandenem Edukt oder der Zersetzung der Verbindung während der Messung erklärt werden. Interessanterweise liegt der zweite Peak bei einem Masse-zu-Ladungsverhältnis, welches dem ungeladenen Liganden entspricht (kalk. 529.0566 m/z). Die Abweichung kann damit erklärt werden, dass keine hochaufgelöste Messung durchgeführt wurde. Abweichungen von 0.3 – 0.5 m/z sind in diesem Falle möglich. Eine genaue Aussage, ob es sich hierbei wirklich um den reinen Liganden handelt, kann mit den durchgeführten Messungen nicht getroffen werden.

Abbildung 54 zeigt das ¹H-NMR-Spektrum für [2,3/H/Sal-5SO₃Na]-ACN in D₂O. Wie zu erkennen ist, sind sowohl tieffeldverschobene aromatische wie auch hochfeldverschobene aliphatische Protonen vorhanden. Eine genaue Zuordnung ist aufgrund der großen Anzahl von Multipletts nicht möglich. Zusätzlich stimmen die Integrale der Signale nicht mit der erwarteten Anzahl Protonen überein.

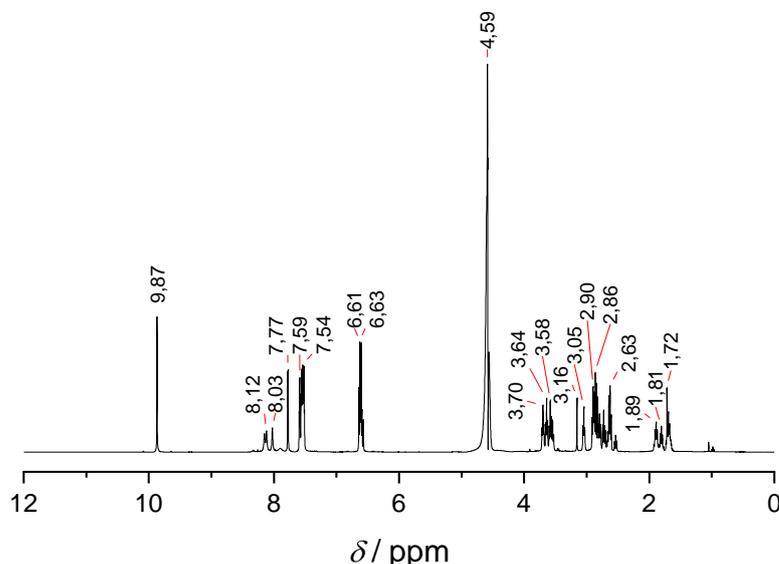


Abbildung 54: ¹H-NMR-Spektrum von [2,3/H/Sal-5SO₃Na]-ACN in D₂O.

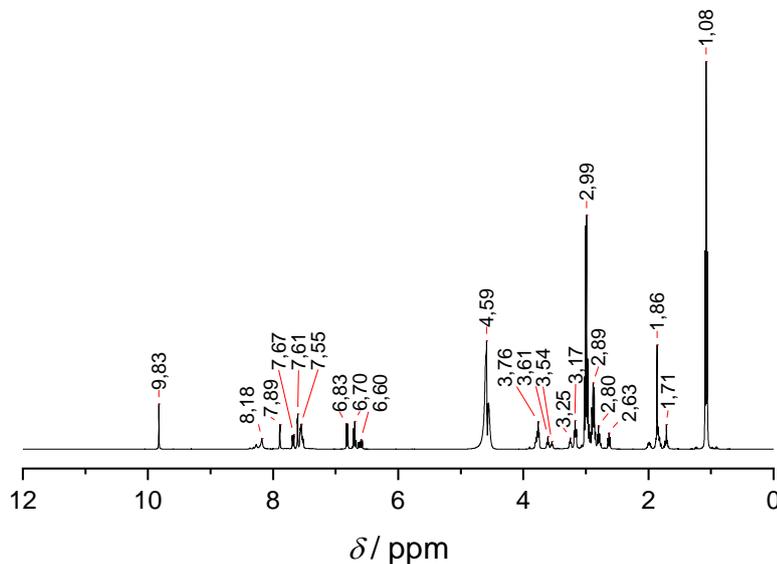


Abbildung 55: ^1H -NMR-Spektrum von $[2,3/\text{H}/\text{Sal-5SO}_3\text{Na}]\text{-ACN}/\text{H}_2\text{O}$ in D_2O .

Ein ähnliches Verhalten konnte auch in Messungen von $[2,3/\text{H}/\text{Sal-5H}]$ beobachtet werden. Die Ursachen dafür könnten beispielsweise die Phenol-Imin-Keto-Amin-Tautomerie sein, woraus sich neue Signale ergeben und eine Integration nicht mehr erfolgreich wäre. Eine Verunreinigung oder Zersetzung der Verbindung in D_2O kann nicht ausgeschlossen werden.

Abbildung 55 zeigt das ^1H -NMR-Spektrum von $[2,3/\text{H}/\text{Sal-5SO}_3\text{Na}]\text{-ACN}/\text{H}_2\text{O}$. Wie zu erkennen ist, sind die Signale im Vergleich zur vorher besprochenen Verbindung um ca. 5 ppm hochfeldverschoben und zwei zusätzliche Peaks bei 1.08 sowie 2.99 ppm hinzugekommen. Interessanterweise scheint das erste Signal von Triethylamin herzurühren, wohingegen das zweite Signal zu der protonierten Form zu passen scheint.^[140,141] Dies widerspricht den Ergebnissen der IR-Messungen, die hauptsächlich die protonierte Form zeigten. Unterstützt werden die Aussagen der IR-Messung durch die Tatsache, dass Triethylamin in Acetonitril gut löslich ist und im Laufe der Aufreinigung hätte entfernt werden müssen, wohingegen die protonierte Form nur eine geringe Löslichkeit aufweist. Eine größere Verunreinigung durch nicht umgesetztes *N*-(2-Aminoethyl)-1,3-propandiamin kann ausgeschlossen werden, da die entsprechenden Peaks bei 1.23 sowie 1.63 (Amin) und 2.69 sowie 2.75 ppm (aliphatische Kohlenwasserstoffe) nicht vorhanden oder nur sehr schwach ausgeprägt sind.^[142]

Tabelle 15: ICP-OES-Messwerte der [2,3/H/Sal-5SO₃Na]-Reihe.

Element (E)	c(E) für	c(E) für
	[2,3/H/Sal-5SO ₃ Na]-ACN	[2,3/H/Sal-5SO ₃ Na]-ACN/H ₂ O
	in mg/L	in mg/L
Na	6.236	4.710
S	10.289	6.340
Na/S	0.845	1.036

Die Ergebnisse der ICP-OES-Messungen zeigen für [2,3/H/Sal-5SO₃Na]-ACN ähnlich zu den Verbindungen der 5Z-Sulfosalicylaldehyd-Reihe ein Kation/Schwefel-Verhältnis von 0.845 und damit nahezu 1 an (siehe Tabelle 15). Damit fällt dieser im Vergleich zu 5Na-Sulfosalicylaldehyd etwas geringer aus, was mit Fehlern des Gerätes bei der Integration der erhaltenen Absorptionen erklärt werden kann. Ein weiterer Grund kann der Austausch der Aldehyd-Funktionen gegen ein Imin. Die damit einhergehenden Veränderungen in den induktiven und mesomeren Effekten haben eine Auswirkung auf die Azidität der Sulfonsäure-Gruppe, wodurch eine Protonierung erleichtert werden kann. Dies würde dazu führen, dass sich in der Ligandensynthese eine Mischung aus [2,3/H/Sal-5SO₃Na] und [2,3/H/Sal-5SO₃H] ausbildet hat, wodurch der Natrium-Gehalt geringer als der Schwefel-Gehalt ausfällt. Im Falle des [2,3/H/Sal-5SO₃Na]-ACN/H₂O liegt das Kation/Schwefel-Verhältnis bei 1.036 und somit näher an 1 als der Ligand ohne Verwendung von Wasser. Dies lässt sich darauf zurückführen, dass für die Synthese Triethylamin eingesetzt wurde. Dadurch wurde ein basisches Milieu erzeugt und damit der oben beschriebene Austausch eines Natrium-Ions gegen ein Proton unterbunden. Die später hinzugefügte Salzsäure scheint ausschließlich das Triethylamin oder auch das sekundäre Amin des Ligand protoniert zu haben. Vermutlich war die Menge der Säure zu gering, um eine zusätzliche Umsetzung der Sulfonsäure-Gruppe zu erreichen.

Die UV-Vis-Spektren der Verbindungen sind in Abbildung 56 dargestellt. Die Absorptionsbanden bei 221 und 236 nm können den bereits für 5Na-Sulfosalicylaldehyd beschriebenen Übergängen zugeordnet werden (vgl. Abbildung 45).^[134,135] Ein wesentlicher Unterschied kann in den Banden mit niedrigerer Energie beobachtet werden. Im Gegensatz zu dem Edukt liegen im neutralen Medium bereits zwei Tautomere des Liganden nebeneinander vor.

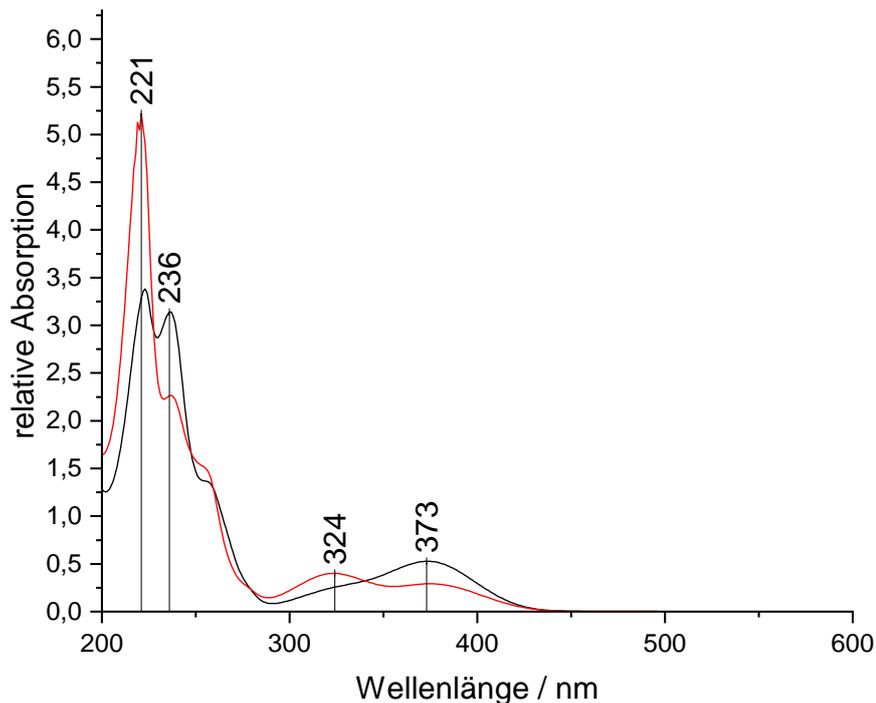


Abbildung 56: UV-Vis-Spektren von [2,3/H/Sal-5SO₃Na]-ACN (schwarz) sowie [2,3/H/Sal-5SO₃Na]-ACN/H₂O (rot) in demineralisiertem Wasser.

Nach REIMANN *et al.*^[45] können diese dem Phenol-Imin-Keto-Amin-Gleichgewicht (siehe Abbildung 57) zugeordnet werden, bei dem die Hydroxy-Gruppe unter Ausbildung einer Doppelbindung ein Proton auf das Imin überträgt und dieses somit zum sekundären Amin übergeht.^[143] Dieses Gleichgewicht ist für [2,3/H/Sal-5SO₃Na]-ACN/H₂O stärker in Richtung des Phenol-Imins verschoben, was auf die verwendete Salzsäure und die damit verbundene Protonierung der Hydroxy-Gruppe oder das protonierte Triethylamin zurückzuführen ist. Zusätzlich sind im Vergleich zu 5Na-Sulfosalicylaldehyd geringe Rotverschiebungen der Absorptionsbanden erkennbar, welche im Falle der basischen bzw. der Keto-Amin-Form stärker ausgeprägt sind. Diese kann auf die Ausbildung der Imin-Funktion und den damit einhergehenden Änderungen der Wechselwirkungen mit dem aromatischen System zurückgeführt werden.

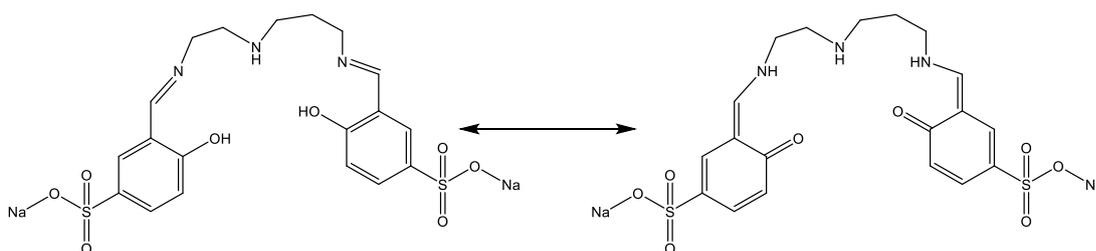


Abbildung 57: Phenol-Imin-Keto-Amin-Tautomerie von [2,3/H/Sal-5SO₃Na].

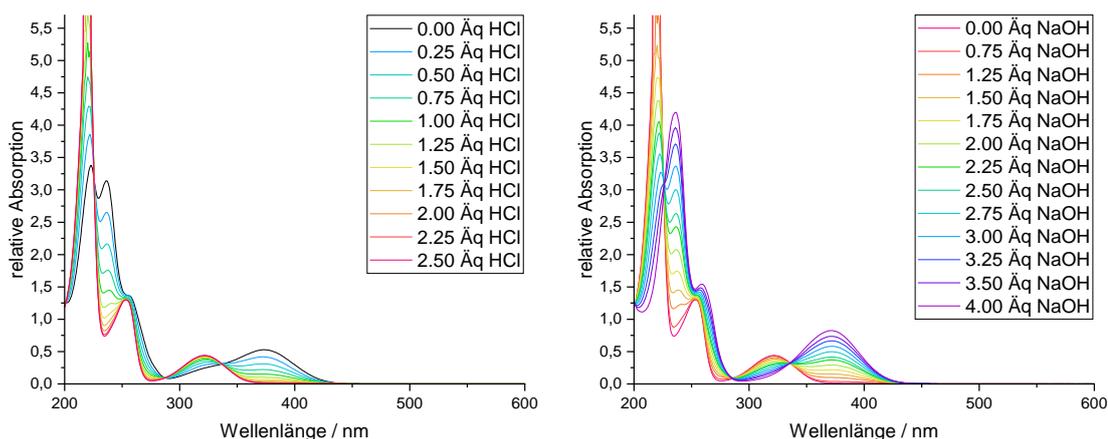


Abbildung 58: UV-Vis-Spektren von $[2,3/H/Sal-5SO_3Na]-ACN$ in demineralisiertem Wasser bei der Zugabe von Salzsäure (links) und anschließend Natronlauge (rechts).

Im Vergleich zu den Signalen des Salicylaldehyden sind leichte Unterschiede in den Intensitätsverhältnissen zwischen den $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergängen des Phenol-Rings (221 – 236 nm) und den $\pi \rightarrow \pi^*$ - und $n \rightarrow \pi^*$ -Übergängen der Imin-Gruppe und des Benzol-Ringes (324 – 373 nm)^[135] erkennbar. In diesem Bereich liegt auch der $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang des phenolische Sauerstoff-Atoms, welcher aber nur einen kleinen Anteil des Signals ausmacht.^[134,135] Dabei scheinen die $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge im Verhältnis zu den restlichen Signalen eine höhere Intensität als im Salicylaldehyd aufzuweisen. Der Grund dafür ist eine Überlagerung der Signale mit den Absorptionsbande bei 220 sowie >200 nm des neu eingefügten *N*-(2-Aminoethyl)-1,3-propandiamins. Diese liefern einen weiteren Hinweis auf eine erfolgreiche Synthese des Liganden.

Abbildung 58 zeigt die pH-abhängigen UV-Vis-Messungen und Abbildung 59 das zugehörige Extinktionsdifferenzen-Diagramm von $[2,3/H/Sal-5SO_3Na]-ACN$ (vgl. Anhang 20 für $[2,3/H/Sal-5SO_3Na]-ACN/H_2O$). Wie zu erwarten, begünstigt eine langsame Zugabe von Salzsäure durch Protonierung der Hydroxy-Gruppe die Phenol-Imin-Form des pentadentaten Liganden. Eine Umkehrung des Gleichgewichts kann durch anschließende Zugabe von Natronlauge erreicht werden, welche an einem Anstieg der Absorptionsbanden bei 236 bzw. 373 nm feststellbar ist. Dabei bilden sich isosbestische Punkte bei ca. 226, 286 und 336 nm aus. Interessanterweise benötigte $[2,3/H/Sal-5SO_3Na]-ACN/H_2O$ mit ca. 8 Äquivalenten eine deutlich größere Menge Natronlauge als $[2,3/H/Sal-5SO_3Na]-ACN$, um vollständig in die Keto-Amin-Form überführt zu werden.

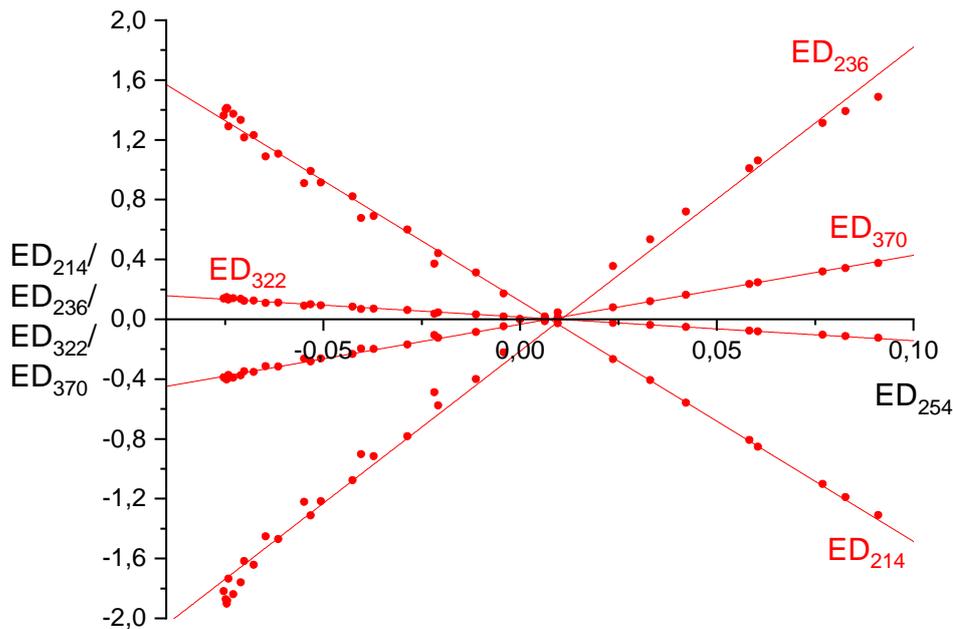


Abbildung 59: Extinktionsdifferenzen-Diagramm von [2,3/H/Sal-5SO₃Na]-ACN. Es wurden die Extinktionsdifferenzen bei 214, 236, 322 und 370 nm gegen 254 nm aufgetragen.

Der Grund dafür ist vermutlich das in der Synthese entstandene Triethylammoniumchlorid, welches durch die Aufreinigung nicht vollständig abgetrennt werden konnte. Die Anwesenheit der Verbindung wie auch der neuen asymmetrischen Brücke (in diesem Fall *N*-(2-Aminoethyl)-1,3-propandiamin) können ebenfalls im Extinktionsdifferenzen-Diagramm festgestellt werden (siehe Abbildung 59 und Anhang 21). Diese weisen im Vergleich zu den Salicylaldehyden keinen rein linearen Verlauf auf. Besonders ausgeprägt ist diese Abweichung bei ED₂₁₄ und ED₂₃₆, welche genau die Bereiche abbilden, in denen die Amine eine Absorptionsbande aufweisen. Im Gegensatz dazu können für ED₃₂₂ und ED₃₇₀ überwiegend lineare Verläufe beobachtet werden. Daraus lässt sich ableiten, dass eine zusätzlich Protonierung und Deprotonierung des Triethylammoniumchlorids sowie des Liganden stattfindet. Dabei wird es sich vor allem um die Tautomerie der Amin- bzw. Imin-Funktionen handeln. Im UV-Vis-Spektrum macht sich dies durch leichte Verschiebungen und Sprüngen der Messkurven an den isosbestischen Punkten bemerkbar. Im Falle des [2,3/H/Sal-5SO₃Na]-ACN/H₂O sind die Abweichungen durch die Protonierung und Deprotonierung des zusätzlichen Triethylammoniumchlorids größer.

6.2.3 Auswertung der [2,3/H/Sal-5SO₃Z/Fe^{III}/X]-Reihe

Im Folgenden sollen die Ergebnisse der Synthesen der [2,3/H/Sal-5SO₃Z/Fe^{III}/X]-Reihe besprochen werden. Als erstes wird auf die Ansätze eingegangen, in denen Aceton, DMF sowie DMSO als Lösungsmittel und 5Na-Sulfosalicylaldehyd als Edukt verwendet wurden. Anschließend werden die Ansätze in Acetonitril und einem Acetonitril/Wasser-Gemisch behandelt. In diesem Zusammenhang werden auch die Synthesen besprochen, in denen 5K-, 5Rb- und 5Cs-Sulfosalicylaldehyd eingesetzt wurden. Am Ende wird kurz eine Synthese unter der Verwendung von Trifluoressigsäure besprochen, sowie auf Mößbauer-Messungen von mit HCl protonierten und mit NaOH deprotonierten Komplexen eingegangen.

6.2.3.1 [2,3/H/Sal-5SO₃Na/Fe^{III}/X] mit X = Aceton, DMF und DMSO

Die ATR-FTIR-Spektren der Komplexe der [2,3/H/Sal-5SO₃Na/Fe^{III}/X]-Reihe mit X = Aceton, DMF oder DMSO sind in Abbildung 61 dargestellt. Da sich die Spektren in weiten Bereichen stark ähneln, soll zuerst beispielhaft auf das Spektrum von [2,3/H/Sal-5SO₃Na/Fe^{III}/DMSO] (siehe Abbildung 60, für Aceton und DMF siehe Anhang 9.2.3) eingegangen und nur Besonderheiten der erwähnten Spektren besprochen werden.

Wie zu erkennen ist, zeigt das Spektrum eine Bandensignatur, welche große Ähnlichkeiten zu den Spektren der pentadentaten Vorläufer-Verbindungen aufweist.

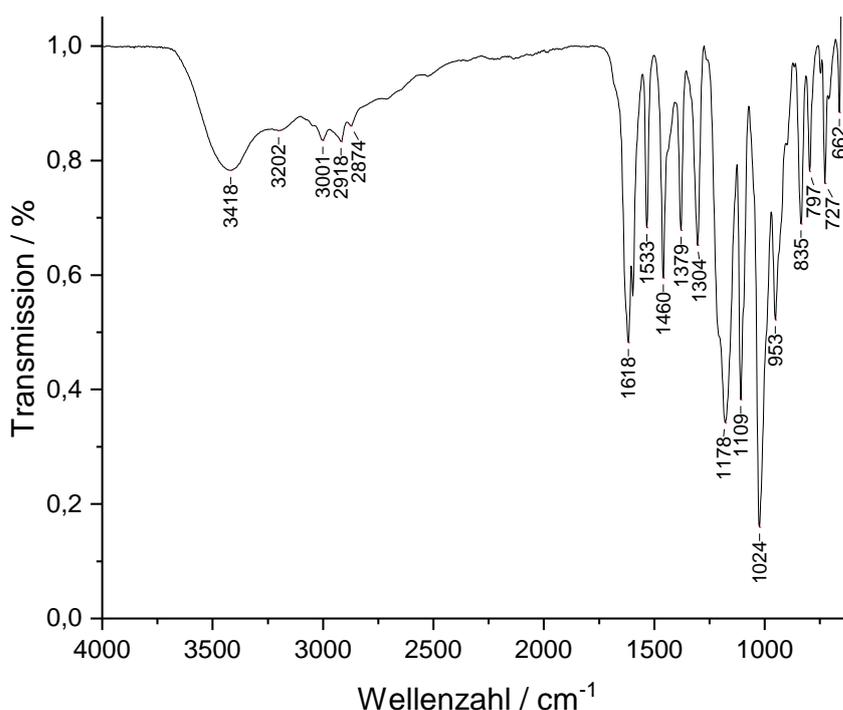


Abbildung 60: ATR-FTIR-Spektrum von [2,3/H/Sal-5SO₃Na/Fe^{III}/DMSO].

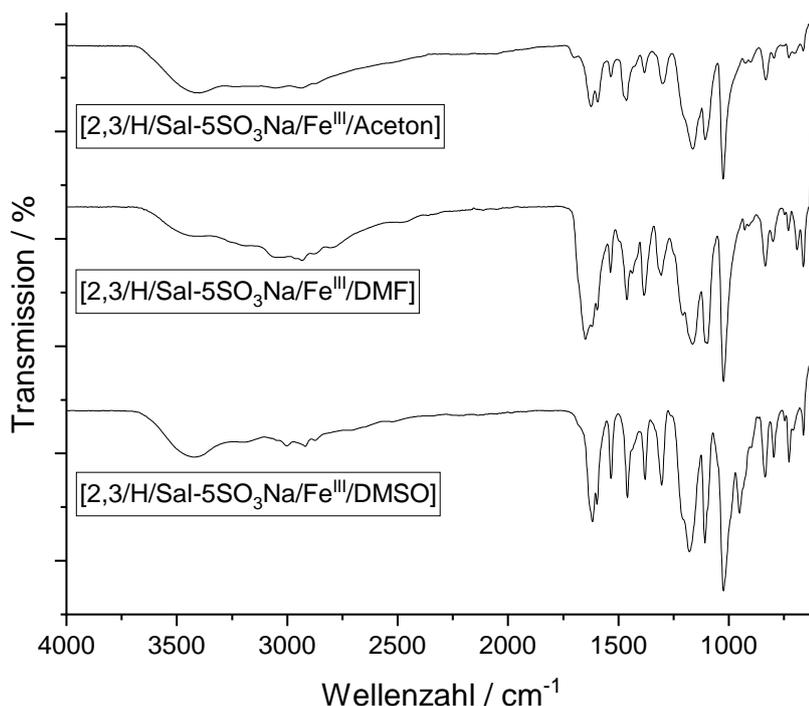


Abbildung 61: ATR-FTIR-Spektren von $[2,3/H/Sal-5SO_3Na/Fe^{III}/X]$ mit $X = \text{Aceton}$, DMF sowie DMSO .

Die aliphatischen C-H-Banden liegen im Bereich um 2900 cm^{-1} bzw. 1400 cm^{-1} und sind im Vergleich zum Edukt leicht verschoben. Selbiges gilt für die Sulfonsäure-Gruppen, welche mit 1024 , 1109 und 1178 cm^{-1} leicht verringerte Anregungsenergien als der reine Ligand aus Acetonitril aufweisen. Nach DELAHAYE *et al.*^[98] können aus der Berechnung der $\Delta\nu$ -Werte zwischen der symmetrischen sowie asymmetrischen SO_3 -Schwingungen Rückschlüsse auf die Anzahl der koordinierten Bindungspartner gezogen werden. Ein geringerer Wert deutet auf eine höhere Anzahl Bindungspartner hin. Im Falle des DMSO-Komplexes liegt der $\Delta\nu$ -Wert bei $1178 - 1024 = 154\text{ cm}^{-1}$ und weist damit auf eine Bindung mit einem Natrium-Ion hin. Für Aceton sowie DMF liegen die Werte bei 137 und 141 cm^{-1} und könnten damit auf die Koordination mehrerer Sulfonsäure-Gruppen an ein Kation hinweisen. Dabei muss beachtet werden, dass diese Werte für Komplexe mit sulfonierten Salen-Liganden ohne Eisen-Zentrum bestimmt wurden. Deswegen kann nicht mit Sicherheit gesagt werden, ob diese Vorgehensweise auch für Salpet-Liganden angewendet werden kann. Aus diesem Grund wurden zusätzlich ICP-OES-Messungen zur Bestimmung der Verhältnisse zwischen den Schwefel-Atomen und Alkali-Kationen herangezogen. Hierauf wird zu einem späteren Zeitpunkt genauer eingegangen. Die C=N-Absorptionsbande der Imin-Gruppe befindet sich bei 1618 cm^{-1} . Damit liegt sie um 14 Wellenzahlen tiefer als im freien Liganden. Des Weiteren kann die C-O-Schwingung der Hydroxy-Gruppe bei

1533 cm^{-1} beobachtet werden, welche im Liganden bei ca. 1520 cm^{-1} zu finden ist und von der intensiven Bande bei 1485 cm^{-1} überlagert wird. Die Rotverschiebung bzw. Blauverschiebung der Imin- bzw. Hydroxy-Gruppe können auf die Koordination der Gruppen an das Eisen-Kation zurückgeführt werden.^[99] Absorptionsbanden der koordinativen Bindungen können nicht beobachtet werden, da sie außerhalb des hier gemessenen Energiebereiches liegen. Zusätzlich zu den bereits im freien Liganden beobachteten Signalen sind weitere Absorptionsbanden bei 3001 sowie 953 cm^{-1} zu erkennen. Diese können den symmetrischen C-H- bzw. C=O-Streckschwingungen von über Sauerstoff an das Metallzentrum koordiniertem Dimethylsulfoxid zugeordnet werden. Dieses diente in der Synthese als Lösungsmittel. Im Vergleich zu freiem DMSO zeigt die Absorptionsbande bei 953 cm^{-1} eine Verschiebung zu geringeren Energien von ca. 100 cm^{-1} , was auf eine Verringerung der Bindungsordnung der C=O-Bindung im Zuge der Ausbildung der koordinativen Bindung zurückgeführt werden kann.^[144] Gleichermaßen wäre eine Bindung über das freie Elektronenpaar des Schwefel-Atoms denkbar. Allerdings würde in diesem Falle eine Erhöhung der Schwingungsenergie der S-O-Bindung folgen, welche in den hier aufgenommenen Spektren nicht beobachtet werden konnte. Die Spektren der Komplexe aus DMF sowie Aceton zeigen ähnliche Signale. Im Falle des DMF-Komplexes weisen zwei Banden bei 1650 sowie 690 cm^{-1} auf die Anwesenheit von Dimethylformamid hin. Die koordinative Bindung scheint über das Sauerstoff-Atom an das Eisen-Zentrum zu erfolgen, da die Signale für die C-O-Schwingung mit 1650 cm^{-1} um ca. 27 cm^{-1} zu geringeren Wellenzahlen und die C-N-Schwingung bei 690 cm^{-1} um ca. 56 cm^{-1} zu höheren Wellenzahlen verschoben vorliegen, was den bereits für DMSO beobachteten Tendenzen entspricht.^[145] Geringe Unterschiede sind ebenfalls im Spektrum des Aceton-Komplexes zu erkennen. Neben kleineren Signalen, z. B. bei ca. 1700 cm^{-1} , welche auf die Anwesenheit von Aceton hindeuten, liegen leichte Verschiebungen in den Lagen der Banden der C=N-Schwingung vor. Interessanterweise ist bei dieser Verbindung das Intensitätsverhältnis zwischen der C=N- sowie den S-O-Banden deutlich in Richtung der S-O-Banden verschoben. Dies könnte ein Hinweis darauf sein, dass die Imin Kondensation im Gegensatz zu den zwei vorher besprochenen Komplexen nur auf einer Seite des AEPDA stattgefunden hat. Allerdings müsste in diesem Fall auch die Sulfonsäure-Gruppe eine geringere Intensität aufweisen, da diese an den Salicylaldehyden gebunden ist. Das Vorliegen nicht reagierten Salicylaldehyds könnte eine höhere Intensität der S-O-Bande erklären, allerdings müsste in dem Fall

ein weiteres Signal bei ca. 1650 cm^{-1} vorliegen. Ein weiterer Grund könnte ein Fehler in der automatisch durchgeführten Grundlinienkorrektur sein. Da für den DMF- wie auch den DMSO-Komplex im Bereich um 625 cm^{-1} deutlich höhere Transmissionen vorliegen, könnte diese bei der Grundlinienkorrektur stärker ins Gewicht fallen und damit eine höhere Absorption der Sulfonsäure-Banden suggerieren. Dieser Sachverhalt wird im Rahmen der ICP-OES-Messungen eingehender besprochen.

ESI-MS-Messungen der sulfonierten Koordinationsverbindungen gestalteten sich schwierig. Zum einen verwendeten die Messgeräte Methanol als Lösungs- und Laufmittel. Da die Komplexe nur in Wasser oder DMSO löslich sind, fielen sie dadurch bereits in der Säule des Massenspektrometers aus und erreichten nicht den Analysator. Deswegen wurden bei den meisten Messungen keine Signale erhalten. Messergebnisse für den einfach bzw. zweifach negativ geladenen Komplex konnten nur für $[2,3/\text{H}/\text{Sal}-5\text{SO}_3\text{Na}/\text{Fe}^{\text{III}}/\text{DMF}]$ erhalten werden (siehe Anhang 25 und Anhang 26). Das Masse-zu-Ladungsverhältnis des einfach negativ geladenen Komplexes liegt bei 536.9212 m/z (kalk. 536.9963 m/z). Ebenfalls ist ein Peak für den einfach positiv geladenen Komplex mit protonierten Sulfonsäure-Gruppen bei 538.9402 m/z (kalk. 539.0114 m/z) erkennbar. Das Signal für den zweifach negativ geladenen Komplex liegt bei 267.9481 m/z (kalk. 267.9948 m/z). Die Ergebnisse weisen auf die Anwesenheit der gewünschten Verbindung hin.

Tabelle 16: ICP-OES-Messwerte der $[2,3/\text{H}/\text{Sal}-5\text{SO}_3\text{Na}/\text{Fe}^{\text{III}}/\text{X}]$ -Reihe mit X = Aceton, DMF, DMSO.

Element (E)	c(E) für X = Aceton	c(E) für X = DMF	c(E) für X = DMSO
	in mg/L	in mg/L	in mg/L
Na	6.615	6.090	6.785
S	10.900	8.258	20.850
Fe	15.233	7.240	8.610
Na/S	0.846	1.029	0.454
S/Fe	1.246	1.987	4.218
Na/Fe	1.055	2.043	1.914

Im Folgenden werden die Ergebnisse der ICP-OES-Messungen besprochen und in Kombination mit den IR-Messungen diskutiert. Für die Komplexverbindungen wurden die Konzentrationen der Natrium-, Schwefel- und Eisen-Atome untersucht und in Verhältnis zueinander gesetzt. Aus den Ergebnissen können in Verbindung mit den IR-Messungen genauere Aussagen bezüglich der Zusammensetzung der Verbindungen und den Bindungssituationen getroffen werden. Die entsprechenden Ergebnisse sind in Tabelle 16 dargestellt. Unter der Voraussetzung, dass sich die gewünschten Komplexe (siehe Abbildung 5) ausgebildet haben, sollten die Verhältnisse zwischen Natrium und Eisen sowie Schwefel und Eisen zwei betragen, wohingegen für Natrium und Schwefel ein Verhältnis von eins erwartet wird. Wie zu erkennen ist, stimmen die Verhältnisse für [2,3/H/Sal-5SO₃Na/Fe^{III}/DMF] größtenteils sehr gut mit den Erwartungswerten überein. Das Dimethylformamid konnte im Rahmen dieser Messung nicht nachgewiesen werden, da die entsprechenden Elemente für das hier verwendete Gerät nicht messbar waren. Für [2,3/H/Sal-5SO₃Na/Fe^{III}/DMSO] zeigt sich ein ähnlicher Wert für das Verhältnis zwischen Natrium und Eisen. Allerdings ist der Schwefel-Anteil mit 4.218 in Bezug auf Eisen nahezu um den Faktor zwei erhöht, was auf die Anwesenheit von zwei zusätzlichen Äquivalenten DMSO pro Molekül hinweist. Der Grund dafür könnte der geringe Dampfdruck und der hohe Siedepunkt des Dimethylsulfoxids sein. Dadurch kann es nicht vollständig abgetrennt werden und liegt als zusätzliches Kristallsolvat vor. Zusätzlich könnte das DMSO, wie bereits im Abschnitt zu den IR-Messungen besprochen, als sechster Ligand anstelle des Chlorids an das Metallzentrum gebunden vorliegen. Im Gegensatz zu den bereits besprochenen Komplexen können bei [2,3/H/Sal-5SO₃Na/Fe^{III}/Aceton] deutliche Abweichungen in dem Schwefel-Eisen-Verhältnis (S/Fe = 1.246) und somit auch in dem Natrium-Eisen-Verhältnis (Na/Fe = 1.055) beobachtet werden. Ein Unterschied um den Faktor zwei lässt darauf schließen, dass nur ein Äquivalent 5Na-Sulfosalicylaldehyd mit dem AEPDA reagiert haben könnte. Ähnliche Tendenzen waren bereits in den entsprechenden IR-Messungen erkennbar. Möglich wäre auch eine Zersetzung des Moleküls in Aceton. Demgegenüber liegt das Natrium-Schwefel-Verhältnis mit 0.846 leicht unter dem Erwartungswert von eins und weist auf eine teilweise Protonierung oder der Koordination der Sulfonsäure-Gruppe an ein benachbartes Metallzentrum hin. Genauere Aussagen könnten mit Einkristallstrukturanalysen getroffen werden, welche allerdings aufgrund der schlechten Kristallisationseigenschaften nicht möglich waren.

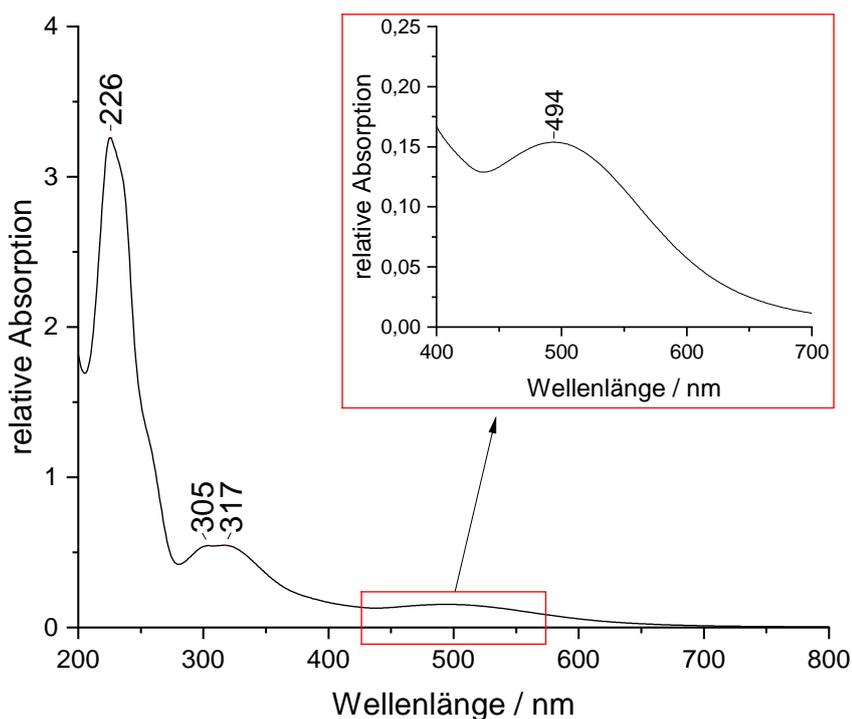


Abbildung 62: UV-Vis-Spektrum von $[2,3/H/Sal-5SO_3Na/Fe^{III}/DMSO]$ in demineralisiertem Wasser.

Das UV-Vis-Spektrum von $[2,3/H/Sal-5SO_3Na/Fe^{III}/DMSO]$ ist in Abbildung 62 dargestellt. Wie zu erkennen ist, liegen vier definierte Banden vor. Die Bande bei 226 nm kann den $n \rightarrow \pi^*$ - und $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergängen des Phenolat-Rings zugeordnet werden.^[57,59,134,135] Die zusätzliche Schulter in Richtung größerer Wellenlängen resultiert aus dem an das Eisen-Zentrum gebundenen DMSO-Molekül, welches eine intensive Absorptionsbande bei <260 nm zeigt.^[146] Eine ähnliche Schulter kann auch für das DMF-Derivat des Komplexes beobachtet werden (siehe Abbildung 63), da dieses ebenso wie DMSO, eine Absorptionsbande bei <260 nm aufweist.^[147] Die Absorptionsbanden, welche vermutlich den $n \rightarrow \pi^*$ -Übergängen der Imin-Gruppe im Liganden zugeordnet werden können, haben im Vergleich zu dem reinen Liganden stark an Intensität verloren, was auf die Ausbildung der koordinativen Bindung zurückgeführt werden kann. Zusätzlich werden diese durch die neuen Ligand-Metall-Charge-Transfer-Übergänge (L-M-CT) bei 305 und 317 nm überlagert.^[57,59,100,103] Des Weiteren hat sich durch die Komplexbildung des Eisen-Kations ein weiterer Übergang im Bereich um die 494 nm ausgebildet. Anhand von Literaturwerten kann dieser den d-d-Übergängen des Fe^{III} -Zentrums des Komplexes zugeordnet werden.^[57,59,100,103,115]

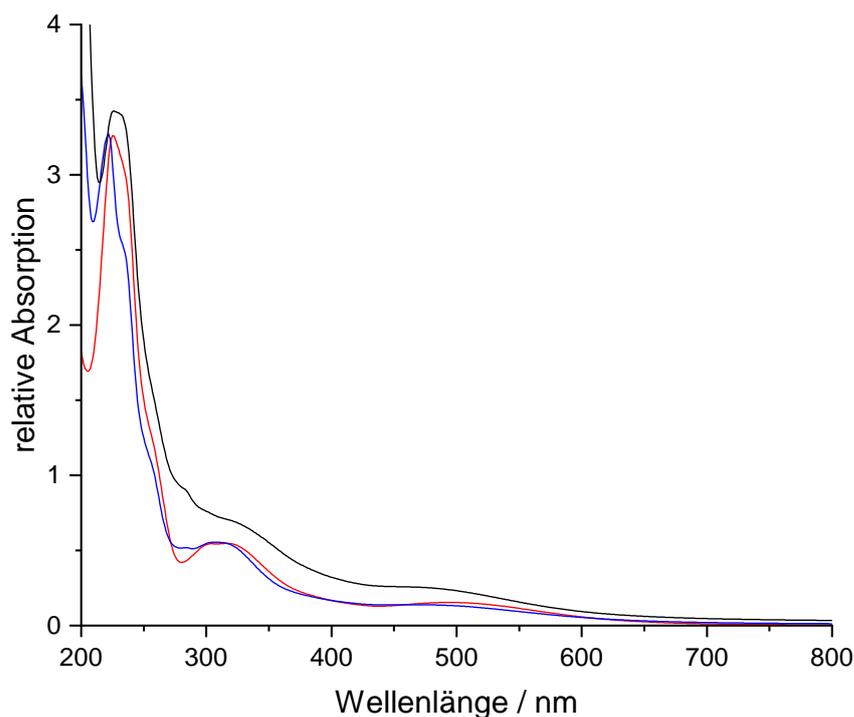


Abbildung 63: UV-Vis-Spektren von $[2,3/H/Sal-5SO_3Na/Fe^{III}/X]$ mit $X =$ Aceton (schwarz), DMF (blau) sowie DMSO (rot) in demineralisiertem Wasser.

Die geringe Intensität beruht darauf, dass es sich dabei um einen verbotenen Übergang handelt. Zu diesen zählen die Spin- wie auch die Laporte-verbotenen Übergänge.^[148,149] Nach SHABANI *et al.*^[57] liegen die d-d-Übergänge von Fe^{III}-Komplexen im High-Spin-Zustand bei ca. 500 bis 555 nm, wohingegen sie für Low-Spin-Zustände zwischen 625 und 714 nm liegen. Daraus lässt sich ableiten, dass die hier vorliegende Absorptionsbande einem ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4T_{1g}$ -Übergang in einer oktaedrischen Geometrie entspricht und die Verbindung im High-Spin-Zustand vorliegt. Des Weiteren ist zu sehen, dass die L-M-CT-Bande des aus DMSO synthetisierten Komplexes im Vergleich zum DMF-Komplex eine leichte Rotverschiebung aufweist. Da in beiden Fällen davon ausgegangen werden kann, dass derselbe pentadentate Ligand vorliegt, werden die Verschiebungen durch die unterschiedlichen sechsten Liganden (in diesem Fall DMSO und DMF) und der daraus resultierenden energetischen Anhebung bzw. Absenkung des d_{π} -Orbitals hervorgerufen. Nach SOMASHEKARAPPA *et al.*^[150] kann diese Verschiebung mit der Basizität des koordinierenden Lösungsmittels erklärt werden. Dabei gilt: Je höher die Basizität ist, desto stärker wird die Bande in Richtung höherer Energien und damit kürzerer Wellenlängen verschoben. Da DMF einen stärker basischen Charakter als DMSO besitzt, weist die L-M-CT-Bande des DMSO-Komplexes eine Rotverschiebung auf.^[151] Der Grund dafür liegt in abstoßenden Wechselwirkungen

zwischen dem π - sowie d_{z^2} -Orbital begründet. Größere Abweichungen im Vergleich zu den Absorptionsbanden des aus DMSO synthetisierten Komplexes weist [2,3/H/Sal-5SO₃Na/Fe^{III}/Aceton] auf (siehe Abbildung 63). Dabei erscheinen die Signale breiter und stärker verschoben als es für den Liganden der Fall war. Der erhöhte Untergrund im Bereich kürzerer Wellenlängen kann mit der Absorption eines eventuell an den Komplex gebundenen Acetons oder mit vorhandenem Kristallsolvat erklärt werden.^[147] Ähnliche Hinweise konnten bereits in den ATR-FTIR-Spektren des Komplexes beobachtet werden. Ein weiterer Grund könnte die einfache Substitution durch den Aldehyd während der Liganden-Synthese sein. Dies führt dazu, dass die $\pi \rightarrow \pi^*$ -Banden im Vergleich zu den L-M-CT-Übergängen an Intensität verlieren. Bestätigt wird diese Vermutung durch die IR- und ICP-OES-Messungen. Dabei muss beachtet werden, dass die Konzentrationen der Proben in den UV-Vis-Messungen aufgrund der unbekanntenen Molmassen nicht einheitlich waren, weswegen die $\pi \rightarrow \pi^*$ -Banden der Aceton-Verbindung insgesamt intensiver erscheinen, als sie im Vergleich zu den vorherigen Proben sein sollten.

Abbildung 64 zeigt das Mößbauer-Spektrum von [2,3/H/Sal-5SO₃Na/Fe^{III}/DMSO]. Die Mößbauer-Parameter inkl. des DMF- sowie Aceton-Komplexes sind in Tabelle 17 dargestellt. Die Flächenanteile beziehen sich auf die Verhältnisse zwischen den Integralen zusammengehörender Signale und der Gesamtfläche.

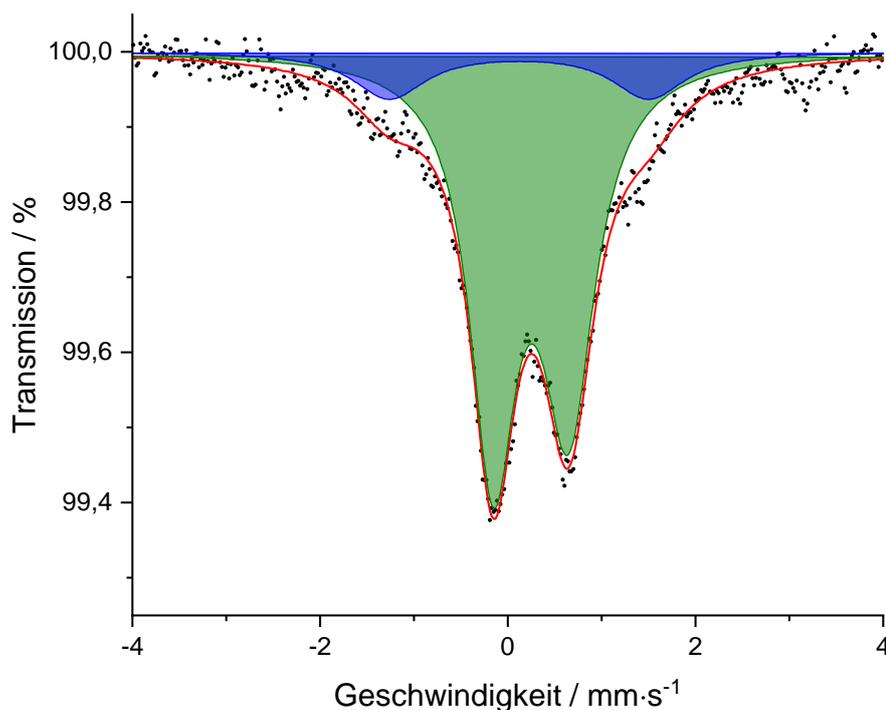


Abbildung 64: Mößbauer-Spektrum von [2,3/H/Sal-5SO₃Na/Fe^{III}/DMSO] bei 298 K.

Tabelle 17: Mößbauer-Parameter der [2,3/H/Sal-5SO₃Na/Fe^{III}/X]-Reihe bei 298 K.

X		δ_{is}	ΔQ	FWHM	w./w ₊	Flächenanteil
		/ mm·s ⁻¹	/ mm·s ⁻¹	/ mm·s ⁻¹		/ %
Aceton	d1	0.374(5)	0.556(42)	0.354(44)	1.000*	45.0(16)
	d2	0.371(6)	0.941(68)	0.452(19)	1.000*	55.0(17)
DMF	d1	0.368(19)	1.019(33)	0.828(70)	0.842(68)	100(00)
DMSO	d1	0.355(7)	0.803(11)	0.682(22)	0.879(29)	84.5(15)
	d2	0.231(57)	2.744(111)	0.958(116)	1.000*	15.5(17)

*Diese Parameter wurden für die Kurvenanpassung festgesetzt.

Wie zu erkennen ist, weist der aus DMF synthetisierte Komplex nur ein Dublett auf, was auf ein einzelnes Eisen-Zentrum hindeutet (siehe Anhang 27). Die Isomerieverschiebung beträgt hierbei 0.368 mm·s⁻¹ und die Quadrupolaufspaltung 1.019 mm·s⁻¹. Diese Werte sind charakteristisch für ein Fe^{III}-Ion im High-Spin-Zustand, welches sich in einem oktaedrischen Ligandenfeld befindet.^[51,108] Das Ergebnis bestätigt somit die Aussagen der UV-Vis-Messungen. Die relativ große Quadrupolaufspaltung entsteht zum einen durch den Valenzbeitrag, welcher durch die nicht-kugelsymmetrische Verteilung der Elektronen in den unvollständig besetzten d-Orbitalen des Fe^{III}-Kations hervorgerufen wird. Der zweite wichtige Parameter ist der Gitterbeitrag, welcher aus einem inhomogenen elektrischen Feld am Zentralatom resultiert. Dieses wird, im Gegensatz zum Valenzbeitrag, z. B. durch ein asymmetrisches Ligandenfeld erzeugt.^[8] In diesem Komplex liegt unter anderem durch das eingesetzte *N*-(2-Aminoethyl)-1,3-propandiamin ein stark asymmetrischer Ligand vor, der eine Verzerrung des oktaedrischen Koordinationspolyeders und damit ein inhomogenes elektrisches Feld hervorruft. Beide Beiträge führen letztlich zu einer großen Quadrupolaufspaltung. Des Weiteren kann eine leichte Asymmetrie in den Verhältnissen der Halbwertsbreiten innerhalb des Dubletts beobachtet werden. Diese weisen auf Textureffekte etwaiger kristalliner Anteile oder elektronische Relaxationsprozesse hin. Ob es sich dabei um Spin-Spin-Relaxationen, welche temperaturunabhängig sind, oder Spin-Gitter-Relaxationen, welche temperaturabhängig sind, handelt, könnte durch temperaturabhängige Messungen unterschieden werden.^[108] Allerdings sind diese für die hier durchgeführten Arbeiten

nicht relevant und wurden aus diesem Grund nicht weiter betrachtet. Ähnliche Werte können für die Komplexe mit Aceton und DMSO beobachtet werden. Für den Aceton-Komplex scheinen zwei Fe^{III}-Spezies mit nahezu 50 % Flächenanteil nebeneinander vorzuliegen, welche durch zwei leicht unterschiedliche Dubletts angedeutet werden (siehe Anhang 23). Ein Dublett (d2) weist mit einer Isomerieverschiebung von 0.374 mm·s⁻¹ und einer Quadrupolaufspaltung von 0.941 mm·s⁻¹ ähnliche Parameter wie der DMF-Komplex auf. Der leicht größere Wert für Δ_Q deutet auf eine höhere Asymmetrie der Koordinationssphäre hin, da der Valenzanteil der d-Elektronen aufgrund des gleichen Zentralatoms in den Komplexen ähnlich sein sollte. Die Quadrupolaufspaltung des zweiten Dubletts (d1) ist im Vergleich zu d2 deutlich kleiner, wohingegen δ_s einen ähnlichen Wert besitzt. Dabei könnte es sich um den Komplex mit nur einer Imin-Gruppe handeln, der bereits in den IR- und ICP-OES-Messungen beobachtet wurde. Die geringere Quadrupolaufspaltung belegt diese Aussage, da aufgrund der geringeren sterischen Effekte durch die fehlende Salicylaldehyd-Gruppe der Komplex eine weniger verzerrte oktaedrische Struktur ausbilden kann. Eine weitere Besonderheit stellt [2,3/H/Sal-5SO₃Na/Fe^{III}/DMSO] dar. Im Gegensatz zu den Komplexen mit DMF und Aceton kann hier eine zusätzliche Phase beobachtet werden. Diese liegt zu ca. 15.5 % vor und weist mit einer Isomerieverschiebung von 0.231 mm·s⁻¹ sowie einer Quadrupolaufspaltung von 2.744 mm·s⁻¹ ähnliche Werte zu bekannten Komplexen mit asymmetrischen Schiffbase-N₃O₂-Liganden und Fe^{III} im Low-Spin-Zustand auf.^[39,152,153] Dieser Fund ist bemerkenswert dahingehend, dass bisherige Arbeiten gezeigt haben, dass Derivate der hier verwendeten Schiffbase-Liganden mit elektronenziehenden Substituenten (-I- und -M-Effekt) wie beispielsweise Fluor- oder Nitro-Gruppen bei Raumtemperatur bevorzugt den High-Spin-Zustand populieren. Liganden mit schwächer elektronenziehenden Gruppen oder Gruppen mit einem +I- oder auch +M-Effekt (z. B. Halogen- oder Hydroxy-Gruppen) lieferten oft Komplexe, welche bei einem Austausch des sechsten Liganden gegen NCS, NCSe oder N₃ einen Spin-Crossover zeigen.^[10,11] Dies lässt darauf schließen, dass ein Struktureffekt vorzuliegen scheint, durch den eine deutliche Vergrößerung der Ligandenfeldaufspaltung erzeugt wird. Allerdings ist eine genaue Zuordnung der Signale zu möglichen Spezies schwierig, da viele Komplexe ähnliche Parameter aufweisen können. Aus diesem Grund wurden die Referenzkomplexe [Fe^{III}(N-Phenylsalicylaldimin)₃] ([Fe^{III}(PSA)₃]), [Fe^{III}(N-Phenyl-5H-Sulfosalicylaldimin)₃] [Fe^{III}(PSSA)₃] und [Fe^{III}(5Na-Sulfosalicylaldehyd)₃]

[Fe^{III}(SSA)₃] synthetisiert und mit den hier untersuchten Verbindungen verglichen. Dabei handelt es sich um die Komplexe der jeweiligen Edukte mit Fe^{III}, welche entstehen könnten, wenn die Iminkondensation nicht funktioniert oder der eingesetzte Sulfosalicylaldehyd Verunreinigungen aufweist. Dies sollte vor allem dabei helfen, zu verstehen, woher die zuvor besprochene Low-Spin-Phase stammt, welche in diversen Mößbauer-Messungen der in diesem Abschnitt analysierten Komplexe erkennbar ist. Um eine Vergleichbarkeit der Referenzkomplexe zu gewährleisten, wurde auf literaturbekannte Synthesewege mit hoher Reinheit verzichtet. Dadurch können auch eventuelle Nebenprodukte beobachtet werden, welche normalerweise durch zusätzliche Aufreinigungsschritte entfernt worden wären. Die Mößbauer-Parameter der oben genannten Referenzkomplexe sind in Tabelle 18 aufgelistet. Die entsprechenden Spektren befinden sich im Anhang (siehe Abschnitt 9.2.8). Wie zu erkennen ist, weisen alle Komplexe sowohl typische Isomerieverschiebungen als auch Quadrupolaufspaltungen für Fe^{III} im High-Spin-Zustand auf.^[51,108] Dabei bewegen sich die Werte für δ_{IS} um ca. 0.3 bis 0.5 mm·s⁻¹ sowie ca. 0.7 bis 0.8 mm·s⁻¹ für Δ_Q . Ähnliche Werte konnten für die Quadrupolaufspaltung von Dublett d1 des Komplexes mit DMSO beobachtet werden. Dabei liegen die größten Übereinstimmungen im Falle von [Fe^{III}(PSA)₃] und [Fe^{III}(PSSA)₃] vor. Allerdings weichen die Isomerieverschiebungen um 0.03 bzw. 0.05 mm·s⁻¹ ab, was auf einen Unterschied in der Elektronendichte am Atomkern des Eisens hinweist. Da die Isomerieverschiebung unter anderem ein Maß für die Elektronegativität des Liganden darstellt, kann die Abweichung mit den funktionellen Gruppen im Liganden erklärt werden.^[8]

Tabelle 18: Mößbauer-Parameter der Referenzkomplexe [Fe^{III}(X)₃] bei 298 K.

X		δ_{IS}	Δ_Q	FWHM	w./w₊	Flächenanteil
		/ mm·s ⁻¹	/ mm·s ⁻¹	/ mm·s ⁻¹		/ %
PSA	d1	0.326(7)	0.793(12)	0.686(13)	0.772(29)	100(00)
PSSA	d1	0.307(16)	0.812(6)	0.512(10)	0.963(30)	73.6(92)
	d2	0.534(19)	0.810(14)	0.376(23)	1.000*	26.4(87)
SSA	d1	0.458(4)	0.725(7)	0.308(5)	1.000*	100(00)

*Diese Parameter wurden für die Kurvenanpassung festgesetzt.

Während in dem DMSO-Komplex eine Imin-Gruppe mit einem aromatischen sowie einem aliphatischen Rest vorliegt, bestehen *N*-Phenylsalicylaldimin und *N*-Phenyl-5H-Sulfosalicylaldimin aus einer Imin-Gruppe mit zwei aromatischen Systemen, welche jeweils einen +M-Effekt auf die Imin-Gruppe ausüben. Dies hat einen Einfluss auf die koordinative Bindung und somit auch auf die Verteilung der Elektronendichte um den Eisen-Kern. Da es sich in beiden Fällen um Imin-Funktionen handelt, sind die Abweichungen nur gering. Dies ist vor allem an $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{SSA})_3]$ erkennbar, welcher aufgrund der Aldehyd-Gruppe eine Isomerieverschiebung von $0.458 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ aufweist. Anhand der Werte der Referenzverbindungen lässt sich sagen, dass es sich bei der hier beobachteten Low-Spin-Verbindung von $[2,3/\text{H}/\text{Sal}-5\text{SO}_3\text{Na}/\text{Fe}^{\text{III}}/\text{DMSO}]$ nicht um einen der Referenzkomplexe handelt. Dies unterstützt die zuvor aufgestellte Vermutung des Vorliegens potentieller struktureller Effekte. Interessanterweise blieb die Phase auch nach erneutem Auflösen in demineralisiertem Wasser sowie anschließendem Eindampfen der Probe erhalten und wies durch Variation der Temperatur keine Änderung auf. Um welche Struktur es sich handelt, konnte mit den hier durchgeführten Messungen nicht geklärt werden.

6.2.3.2 $[2,3/\text{H}/\text{Sal}-5\text{SO}_3\text{Z}/\text{Fe}^{\text{III}}/\text{ACN}]$ -Reihe mit $Z = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$ und Cs

Im Folgenden werden die Komplexe der $[2,3/\text{H}/\text{Sal}-5\text{SO}_3\text{Z}/\text{Fe}^{\text{III}}/\text{ACN}]$ -Reihe mit $Z = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$ und Cs besprochen und mit den weiter oben diskutierten Komplexen sowie Referenzproben verglichen. Dabei soll das Hauptaugenmerk vor allem auf dem Einfluss der Kationen auf die Eigenschaften der Komplexe liegen.

Abbildung 66 zeigt die Infrarotspektren der entsprechenden Koordinationsverbindungen mit einem Natrium-, Kalium-, Rubidium- bzw. Cäsium-Kation als jeweiliges Gegenion der Sulfonsäure-Gruppe. Das beispielhafte Spektrum des Komplexes mit Natrium ist in Abbildung 65 dargestellt. Da Acetonitril als Lösungsmittel verwendet wurde und damit im starken Überschuss vorlag, wird dieses als sechster Ligand angenommen. Die mögliche Koordination eines Chlorid-Ions kann hingegen im Rahmen der hier durchgeführten Untersuchungen nicht zweifelsfrei belegt werden. Wie bereits für die Komplexe mit DMSO sowie DMF erläutert, liegen im Bereich um 3000 cm^{-1} bzw. 1400 cm^{-1} die Absorptionsbanden für aliphatische sowie aromatische C-H-Schwingungen, welche im Falle von $[2,3/\text{H}/\text{Sal}-5\text{SO}_3\text{Na}/\text{Fe}^{\text{III}}/\text{ACN}]$ bei $3078, 2943, 2883$ sowie 1460 cm^{-1} gut erkennbar sind. Die intensivsten Signale liegen bei $1026, 1107$ und 1171 cm^{-1} und können den Sulfonsäure-Gruppen zugeordnet werden.

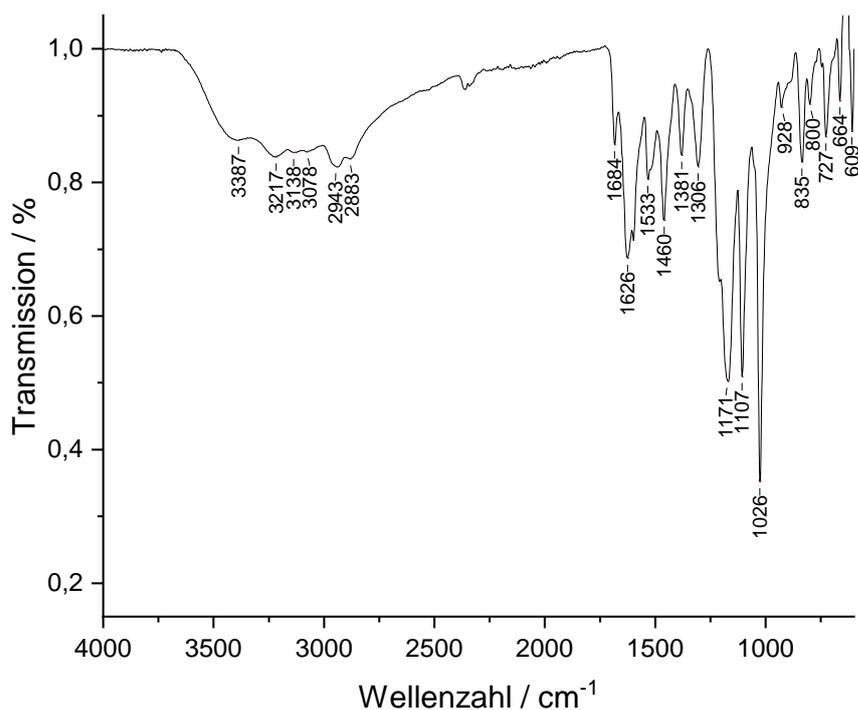


Abbildung 65: ATR-FTIR-Spektrum von $[2,3/H/Sal-5SO_3Na/Fe^{III}/ACN]$.

Der $\Delta\nu$ -Wert liegt nach DELAHAYE *et al.* [98] bei 145 cm^{-1} und weist damit auf eine Koordination der Sulfonsäure-Gruppen zu zwei oder drei Natrium-Ionen hin. Ähnliches kann für die entsprechenden Kalium-, Rubidium- und Cäsium-Komplexe mit Werten $\Delta\nu$ -Werten von 141, 143 sowie 143 cm^{-1} beobachtet werden.

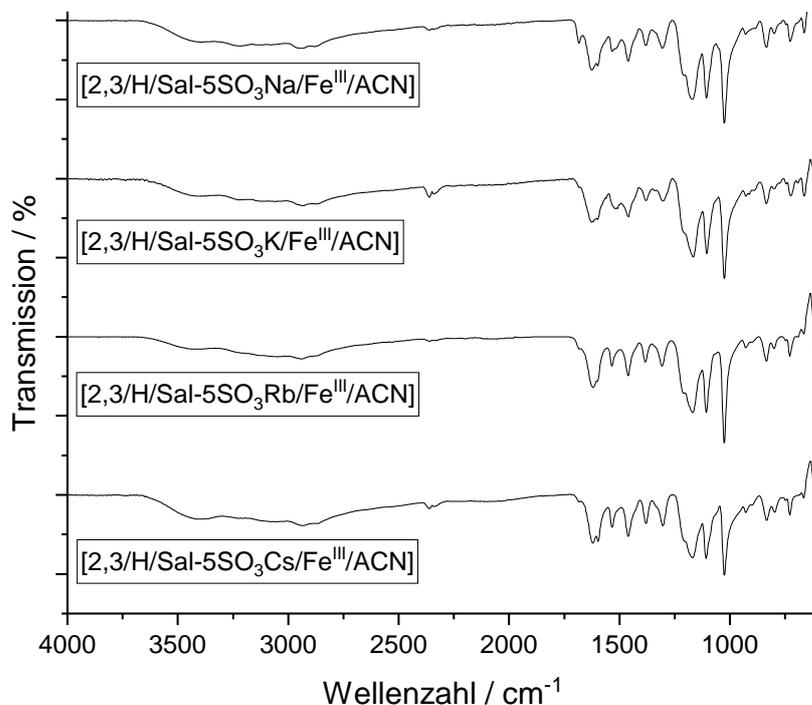


Abbildung 66: ATR-FTIR-Spektren der $[2,3/H/Sal-5SO_3Z/Fe^{III}/ACN]$ -Reihe.

Dabei muss beachtet werden, dass sich die Literaturwerte nicht auf Komplexe und vor allem auf Natrium sowie Kalium beziehen, welche geringe Ionenradien aufweisen. Diese steigen bei Rubidium sowie Cäsium weiter an, was Unterschiede in den Bindungen und den Koordinationspolyedern zur Folge haben kann, wodurch sich die $\Delta\nu$ -Werte stark ändern können. Diese Annahme wird in den ICP-OES-Messungen im nächsten Abschnitt bestätigt, da sich gezeigt hat, dass nur eine einfache Koordination vorzuliegen scheint. Ebenso scheint keine direkte Tendenz der Bandenlagen mit ansteigender Periode des Kations vorzuliegen. Dies lässt darauf schließen, dass in den vier Komplexen dieselben Bindungsstrukturen vorliegen und die Schwefel-Sauerstoff-Schwingung der Sulfonsäure-Gruppe nicht von dem gebundenen Alkalimetall-Kation beeinflusst wird. Bei 1626 cm^{-1} liegt die C=N-Schwingung, welche auf eine erfolgreiche Kondensationsreaktion des Aldehyds mit dem primären Amin hindeutet. Im Falle des Natrium-Komplexes kann zusätzlich die Bande einer möglichen Carbonsäure bei 1684 cm^{-1} beobachtet werden, welche in manchen Ansätzen auch zu geringen Anteilen in den Salicylaldehyden vorkamen und auf eine Oxidation hindeuten. Bei 1533 cm^{-1} ist die C-O-Bande der koordinierten Hydroxy-Funktion zu finden. Anhand der IR-Spektren lassen sich keine signifikanten Unterschiede in den vier synthetisierten Komplexen erkennen. Die Bandenlagen sind nahezu identisch und es sind keine zusätzlichen Absorptionen ersichtlich. Damit scheint ein Einfluss der Kationen auf die Schwingungseigenschaften nur minimal zu sein und es scheinen sich dieselben Verbindungen ausgebildet zu haben. Zusätzlich scheint eine Schwingung für koordiniertes Acetonitril zu fehlen. Entweder ist die Intensität zu gering, sodass die Bande im Untergrundrauschen nicht zu erkennen ist oder es liegt kein gebundenes Acetonitril vor.

Eine weitere Synthese für das Natrium-Salz des Komplexes wurde in einem Acetonitril-Wasser-Gemisch durchgeführt, um die Möglichkeit einer Kristallisation durch Diffusion mit einem unpolaren Lösungsmittel zu überprüfen. Abbildung 67 zeigt das ATR-FTIR-Spektrum von $[2,3/\text{H}/\text{Sal}-5\text{SO}_3\text{Na}/\text{Fe}^{\text{III}}/\text{ACN}]-\text{H}_2\text{O}$. Wesentliche Unterschiede sind im Bereich um 3000 cm^{-1} erkennbar. Diese können vermutlich auf Einschlüsse von H_2O -Molekülen oder Resten von Triethylorthoformiat zurückgeführt werden. Zusätzlich zeigt sich eine leichte Verschiebung der Imin-Bande um ca. 10 bis 15 cm^{-1} auf 1610 cm^{-1} gegenüber den oben besprochenen Komplexen mit Na-, K-, Rb- bzw. Cs-Kationen als Gegenionen.

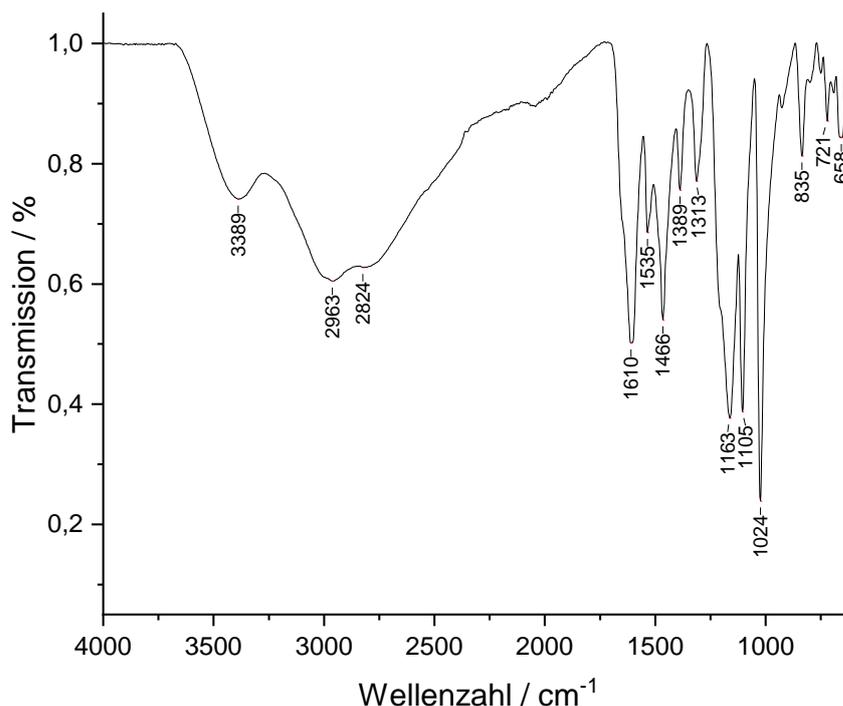


Abbildung 67: ATR-FTIR-Spektrum von $[2,3/H/Sal-5SO_3Na/Fe^{III}/ACN]-H_2O$.

Dabei kann eine Zersetzung der Imin-Gruppe ausgeschlossen werden, da in diesem Fall eine Bande bei ca. 1650 oder 1680 cm^{-1} für die Aldehyd- bzw. Carbonsäure-Funktion hätte erscheinen müssen. Die Verringerung der Wellenzahl der Schwingung lässt auf eine Schwächung der Bindung schließen.^[88,154] Eine derartige Rotverschiebung tritt z. B. bei der Koordination der Imin-Gruppe an ein Fe-Kation auf.^[99] Allerdings ist die hier beobachtete Verschiebung größer als für die oben diskutierten Komplexe, was auf weitere Einflüsse hindeutet. Um welche es sich genau handelt, kann mit den hier durchgeführten Messungen nicht bestimmt werden. Eine weitere Rotverschiebung tritt für die S-O-Bande bei 1163 cm^{-1} auf. Der Grund dafür könnten leichte Einflüsse der Phenol-Imin-Keto-Amin-Tautomerie, was zusätzlich die Veränderungen der Imin-Bande erklären würde, oder Wechselwirkungen der hygroskopischen Sulfonsäure-Gruppen mit Wasser sein. Im Falle der Tautomerie müsste eine zusätzliche Änderung der C-O-Schwingung bei ca. 1535 cm^{-1} auftreten. Da diese nicht beobachtet werden kann, werden Einflüsse durch die Tautomerie vorerst ausgeschlossen.

Tabelle 19 zeigt die Ergebnisse der ICP-OES-Messungen der $[2,3/H/Sal-5SO_3Z/Fe^{III}/ACN]$ -Reihe und $[2,3/H/Sal-5SO_3Na/Fe^{III}/ACN]-H_2O$. Wie zu erkennen ist, liegen die Werte für die Verhältnisse zwischen den Natrium-, Kalium- sowie Rubidium-Kationen und Schwefel leicht unter dem zu erwartenden Wert von eins.

Tabelle 19: ICP-OES-Messwerte der [2,3/H/Sal-5SO₃Z/Fe^{III}/ACN]-Reihe mit Z = Na, K, Rb und Cs.

Element (E)	c(E) für Z = Na in mg/L	c(E) für Z = K in mg/L	c(E) für Z = Rb in mg/L	c(E) für Z = Cs in mg/L	c(E) in ACN/H₂O für Z = Na in mg/L
Na	3.879	-	-	-	2.010
K	-	3.541	-	-	-
Rb	-	-	3.751	-	-
Cs	-	-	-	49.310	-
S	6.498	3.950	1.954	11.674	7.393
Fe	6.740	3.526	1.736	12.073	15.800
Kat./S	0.832	0.735	0.720	1.019	0.379
S/Fe	1.680	1.952	1.961	1.684	0.815
Kat./Fe	1.398	1.434	1.412	1.716	0.309

Ähnliche Abweichungen konnten bereits für die entsprechenden Salicylaldehyd-Derivate beobachtet werden. Des Weiteren entsprechen die Werte der Natrium- sowie Cäsium-Varianten des Komplexes am ehesten dem Erwartungswert von eins, wohingegen das Rubidium-Derivat die größte Abweichung zeigt. Zusätzlich sind die Werte der Verhältnisse für die Na-, K- und Rb-Komplexe im Vergleich zu den Sulfosalicylaldehyden um ca. 0.1 kleiner. Der Grund dafür lässt sich in der Komplexierung finden. Durch die Koordination an das Eisen-Kation verändert sich die Verteilung der Elektronendichte im aromatischen System und damit auch in der Sulfonsäure-Gruppe. Daraus resultiert eine schwächere Bindung an die Kationen, welche somit leichter gegen Protonen ausgetauscht werden können. Eine Ausnahme stellt [2,3/H/Sal-5SO₃Cs/Fe^{III}/ACN] mit einem Verhältnis von 1.019 dar. Ein ähnliches Phänomen konnte bereits für die Salicylaldehyde beobachtet werden. Der Grund dafür könnten die unterschiedlichen Konzentrationen der Probelösungen oder Verunreinigungen des Eduktes sein. Weitere Diskrepanzen können in den

Schwefel/Eisen-Verhältnissen beobachtet werden. Da jeweils zwei Hydroxy-Gruppen und somit zwei aromatische Ringe in den Komplexverbindungen vorliegen, sollte das S/Fe-Verhältnis jeweils zwei betragen. Dieser Wert wird von den Kalium- sowie Rubidium-Komplex nahezu erreicht. Größere Abweichungen liegen für den Natrium- sowie Cäsium-Komplex vor. Dies lässt auf einen Überschuss an Eisen-Ionen in der Lösung schließen. Dabei wird es sich vermutlich um Eisenoxide oder -hydroxide handeln, welche durch das in der Reaktion gebildete Wasser erzeugt wurden und durch Aufreinigen nicht entfernt werden konnten. Im Falle der Kalium- und Rubidium-Verbindung scheint durch den höheren Anteil an 5H-Sulfosalicylaldehyd eine saurere Umgebung vorgelegen zu haben, welche eine Stabilisierung der Eisen-Ionen zur Folge hatte. Größere Abweichungen können auch für $[2,3/H/Sal-5SO_3Na/Fe^{III}/ACN]-H_2O$ beobachtet werden. Das Natrium/Schwefel-Verhältnis beträgt hier 0.379, was auf einen deutlichen Überschuss der Sulfonsäure hinweist. Zusätzlich liegt das S/Fe-Verhältnis mit 0.815 um 1.185 unter dem Erwartungswert. Dies lässt darauf schließen, dass in der Analyselösung zum einen Eisen im Überschuss vorlag, zum anderen aber auch die Sulfonsäure zu großen Teilen protoniert wurde. Dies lässt sich damit erklären, dass Eisen(III)-chlorid in wässrigen Lösungen eine relativ starke Säure darstellt, welche mit H_2O zu Eisenoxiden und H^+ reagiert. Die so entstandenen Protonen können an die Sulfonsäure-Gruppe binden sowie den Liganden teilweise zersetzen. Dabei werden Na^+ sowie die Spaltprodukte abgespalten und beim anschließenden Aufreinigen abgetrennt. Daraus lässt sich schließen, dass selbst geringe Mengen Wasser für die Synthese der Verbindungen schädlich sind und eine Zersetzung der Verbindung zu Folge haben und vermieden werden sollten.

Abbildung 68 zeigt das UV-Vis-Spektrum von $[2,3/H/Sal-5SO_3Na/Fe^{III}/ACN]$ in demineralisiertem Wasser. In Abbildung 69 sind die entsprechenden Spektren der $[2,3/H/Sal-5SO_3Z/Fe^{III}/ACN]$ -Reihe mit $Z = Na, K, Rb$ und Cs übereinander gelegt. Ähnlich zu den vorher besprochenen Komplexen liegt bei 227 nm eine Absorptionsbande, welche den $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergängen des Phenolat-Rings entspricht.^[57,59,134,135] Die L-M-CT-Übergänge liegen bei 301 bzw. 317 nm und scheinen sich im Falle der ersten Bande im Vergleich zu dem DMSO-Komplex leicht zu kürzeren Wellenlängen verschoben zu haben. Dieser Wert entspricht nicht der erwarteten Tendenz unter Berücksichtigung der Basizität des Lösungsmittels Acetonitril als sechstem Liganden.^[150]

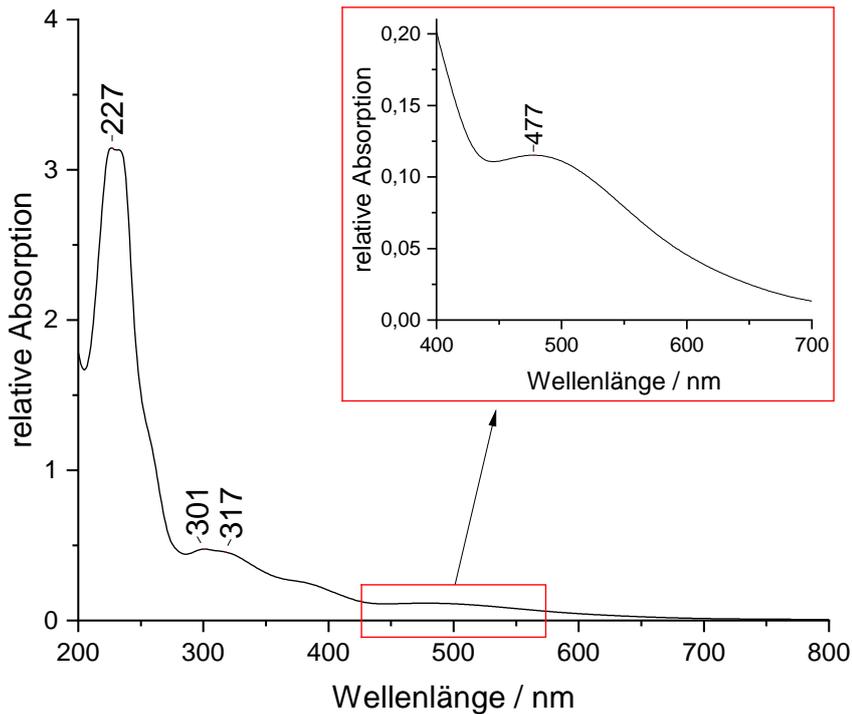


Abbildung 68: UV-Vis- Spektrum von $[2,3/H/Sal-5SO_3Na/Fe^{III}/ACN]$ in demineralisiertem Wasser.

Da Acetonitril einen deutlich schwächeren basischen Charakter aufweist als DMF und DMSO, sollte die L-M-CT-Bande zu höheren Wellenlängen verschoben sein.^[151] Dies lässt den Schluss zu, dass ACN in den Komplexen nicht den sechsten Liganden bildet, worauf bereits die fehlenden Banden in den ATR-FTIR-Spektren hingedeutet haben. Allerdings muss dabei beachtet werden, dass die Tendenzen nach SOMASHEKARAPPA *et al.*^[150] von Fe^{III} -Phthalocyanin-Komplexen abgeleitet wurden und damit nicht für die hier untersuchten Komplexe gelten müssen. Des Weiteren kann es sich hierbei um einen Fehler bei der Bestimmung der Position handeln, da sich an dem Punkt mehrere Signale überlagern und eine Anpassung der Kurvenverläufe mit Lorentz- und Gauß-Kurven nicht erfolgreich war. Für die Komplexe mit Kalium und Rubidium liegen ähnliche Werte vor. Eine Besonderheit weist $[2,3/H/Sal-5SO_3Na/Fe^{III}/ACN]$ auf. Im Gegensatz zu den anderen Verbindungen liegt im Bereich um 380 nm eine ausgeprägte Schulter vor. Diese Bande kann ebenfalls beobachtet werden, wenn in der Lösung basische Bedingungen vorliegen z. B. bei der Zugabe äquivalenter Mengen Natronlauge. Auf diesen Sachverhalt wird bei der Besprechung der pH-abhängigen UV-Vis-Messung von $[2,3/H/Sal-5SO_3Na/Fe^{III}/ACN]$ und $[2,3/H/Sal-5SO_3Cs/Fe^{III}/ACN]$ genauer eingegangen.

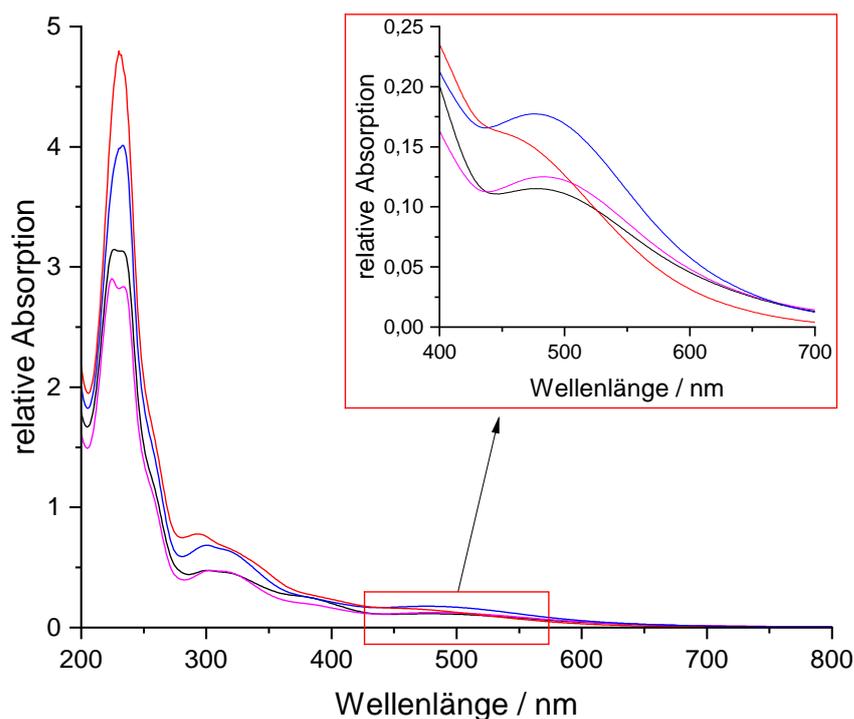


Abbildung 69: UV-Vis-Spektren von $[2,3/H/Sal-5SO_3Z/Fe^{III}/ACN]$ mit $Z = Na$ (schwarz), K (magenta), Rb (blau) sowie Cs (rot) in demineralisiertem Wasser.

Die d-d-Übergänge für die Na-, K- sowie Rb-Komplexe liegen, ähnlich zu dem DMF-Komplex, im Bereich um 477 nm und damit im Vergleich zum Komplex in DMSO um 17 nm zu kürzeren Wellenlängen verschoben.^[57,59,100,103,115] Weitere Auffälligkeiten sind für $[2,3/H/Sal-5SO_3Cs/Fe^{III}/ACN]$ zu beobachten. Zum einen ist die Intensität des L-M-CT-Übergangs bei 320 nm im Vergleich zu den anderen Verbindungen geringer, zum anderen weisen die L-M-CT- sowie die d-d-Bande eine deutliche Blauverschiebung auf. Diese deuten auf eine Erhöhung der Ligandenfeldaufspaltung des Fe^{III} -Zentrums des Komplexes hin. Dies lässt darauf schließen, dass in diesem Komplex stärkere Liganden vorliegen, wodurch sich die Energieniveaus der e_g - und t_{2g} -Orbitale weiter voneinander entfernen. Diese Ergebnisse unterstützen die Aussage, dass die Cs-Verbindungen Verunreinigungen aufweisen und diese einen Einfluss auf die Eigenschaften der Komplexverbindung ausüben. Für die Verschiebung der Charge-Transfer-Banden können keine genaueren Aussagen getroffen werden, da der Energieunterschied des Donor- und Akzeptor-Orbitals von vielen unterschiedlichen Faktoren wie den ionischen und kovalenten Bindungsanteilen der koordinativen Bindungen abhängen. Allerdings kann gesagt werden, dass in diesen Komplex ein Elektronenübertrag vom Liganden auf das Metallzentrum erschwert ist und damit das Fe^{III} -Kation ein geringeres Potential aufzuweisen scheint.^[155] Interessanterweise haben die vorher besprochenen ATR-

FTIR-Spektren keine größeren Unregelmäßigkeiten hinsichtlich weiterer Banden gezeigt, was darauf schließen lässt, dass der gleiche pentadentate Ligand vorliegt und die Abweichungen wahrscheinlich auf den sechsten Liganden zurückzuführen sind. Möglich wären hier z. B. die Bindung von Halogeniden wie Cl^- oder auch eine intermolekulare Bindung der Sulfonsäure-Gruppen mit den Metallzentren benachbarter Komplexe. Allerdings bilden Sulfonsäuren eine Gruppe von schwachen Liganden und gehen nur selten Bindungen zu Metallzentren ein. Aus diesem Grund werden sie oft als nicht-koordinierende Verbindungen angewendet.^[156,157] Deswegen ist eine solche Bindung eher unwahrscheinlich, allerdings nicht vollkommen auszuschließen.

In Abbildung 70 ist ein Vergleich der UV-Vis-Spektren von $[2,3/\text{H}/\text{Sal}-5\text{SO}_3\text{Na}/\text{Fe}^{\text{III}}/\text{ACN}]$ und $[2,3/\text{H}/\text{Sal}-5\text{SO}_3\text{Na}/\text{Fe}^{\text{III}}/\text{ACN}]-\text{H}_2\text{O}$ dargestellt. Wie bereits zuvor diskutiert wurde, scheint sich der Komplex aus dem ACN/Wasser-Gemisch teilweise zersetzt zu haben. Dies spiegelt sich auch in den UV-Vis-Messungen wider. Im Vergleich zu dem Komplex aus Acetonitril liegt eine signifikante Verschiebung der Bande im Bereich um ca. 220 nm vor. Des Weiteren ist die Bande bei 390 nm nicht zu beobachten. Dies zeigt die Zersetzung sowie die Protonierung des Komplexes an, welche durch das bei der Synthese entstehende HCl herbeigeführt wird. Dieser Sachverhalt wird im nachfolgenden Abschnitt genauer besprochen.

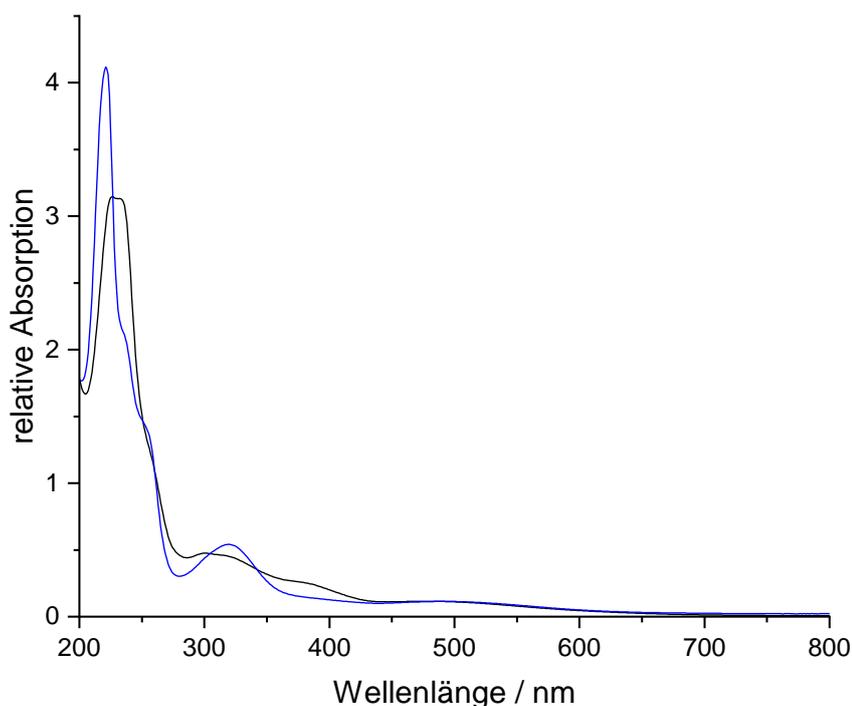


Abbildung 70: UV-Vis-Spektren von $[2,3/\text{H}/\text{Sal}-5\text{SO}_3\text{Na}/\text{Fe}^{\text{III}}/\text{ACN}]$ (schwarz) und $[2,3/\text{H}/\text{Sal}-5\text{SO}_3\text{Na}/\text{Fe}^{\text{III}}/\text{ACN}]-\text{H}_2\text{O}$ (blau).

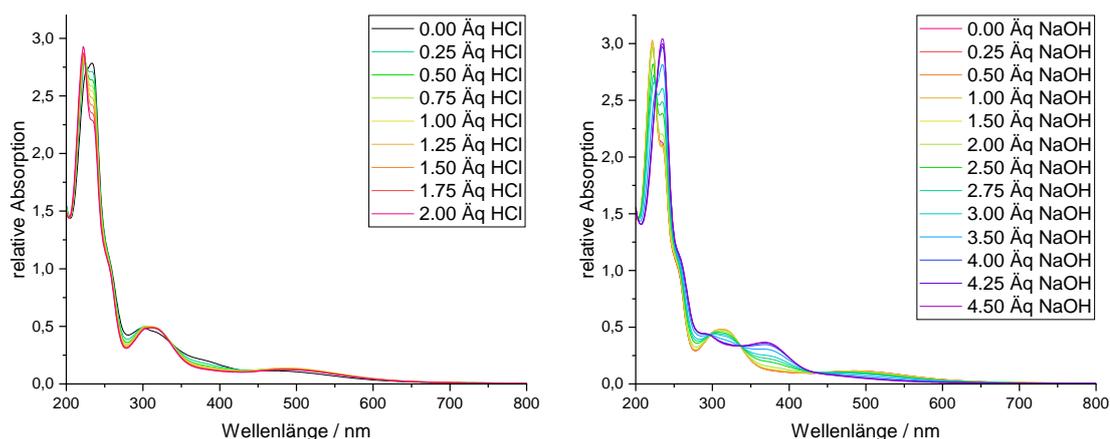


Abbildung 71: UV-Vis-Spektren von $[2,3/H/Sal-5SO_3Na/Fe^{III}/ACN]$ in demineralisiertem Wasser bei der Zugabe von Salzsäure (links) und anschließend Natronlauge (rechts).

Im Falle der oben beschriebenen Komplexen wurde eine Protonierung durch die Zugabe von Triethylamin verhindert. In der Synthese aus Wasser wurde dieses nicht eingesetzt, da zu befürchten war, dass die Base mit dem Wasser Hydroxid-Ionen ausbildet und damit das eingesetzte Eisen(III)-chlorid als Eisenoxidhydroxid ausfällt und den Liganden zerstört. Interessanterweise sind aber die Unterschiede der beiden Verbindungen trotz des potentiellen Fehlens einer Salicylaldehyd-Einheit im ACN/Wasser-Komplex relativ gering.

Abbildung 71 und Abbildung 72 zeigen die pH-abhängigen UV-Vis-Spektren von $[2,3/H/Sal-5SO_3Na/Fe^{III}/ACN]$ und $[2,3/H/Sal-5SO_3Cs/Fe^{III}/ACN]$ in demineralisiertem Wasser unter der Verwendung von Salzsäure und Natronlauge. Wie zu erkennen ist, hat eine Protonierung der Komplexe eine Veränderung der Banden um 220 nm, 310 nm sowie 480 nm zur Folge.

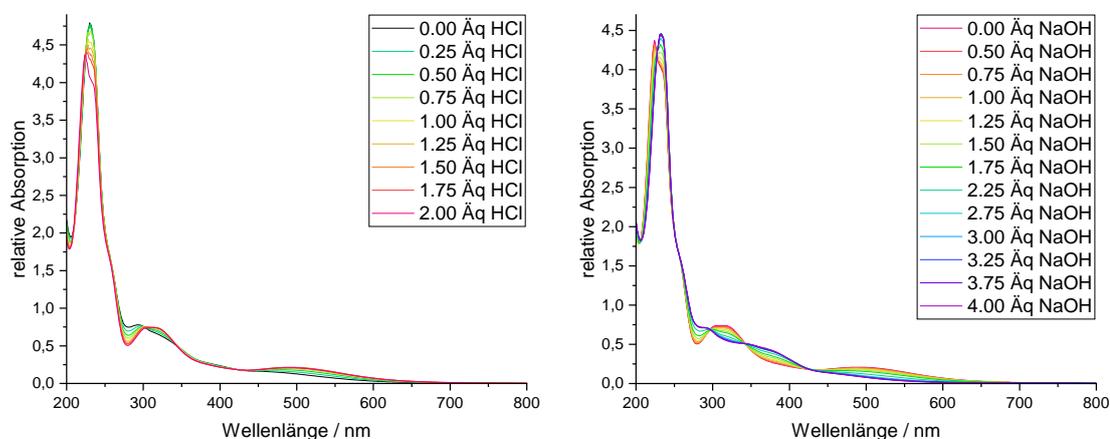


Abbildung 72: UV-Vis-Spektren von $[2,3/H/Sal-5SO_3Cs/Fe^{III}/ACN]$ in demineralisiertem Wasser bei der Zugabe von Salzsäure (links) und anschließend Natronlauge (rechts).

Bei der Zugabe von Salzsäure für den Cs-Komplex ist ein Anstieg der Bande bei ca. 224 nm zu beobachten, wohingegen die Bande bei ca. 233 nm langsam absinkt. Der Natrium-Komplex zeigt ein ähnliches Verhalten, allerdings sind hier die Veränderung der Intensitäten stärker und es ist eine leichte Verschiebung der Banden zu 222 und 235 nm erkennbar.

Anhand der Extinktionsdifferenzen-Diagramme (siehe Abbildung 73 und Abbildung 74) ist zu erkennen, dass die Gleichgewichtsreaktionen in beiden Komplexen keinen linearen Verlauf aufweisen. Wenn davon ausgegangen wird, dass die hier durchgeführte Protonierung voraussichtlich an der O⁻-Gruppe des Phenolat-Ringes stattfindet, welche im direkten Kontakt zu dem aromatischen System steht und somit den größten Einfluss auf das π -System ausübt, sollte durch die Protonierung die Bindung zu dem Eisen-Kation geschwächt oder gebrochen werden und müsste sich durch die anschließende Deprotonierung durch Zugabe von Natronlauge neu ausbilden. In diesem Falle würde ein isosbestischer Punkt um 227 nm vorliegen und ein linearer Verlauf im ED-Diagramm erkennbar sein. Allerdings ist dies erst bei der zweiten Zugabe von Salzsäure zu beobachten. Der Grund dafür könnte eine Überlagerung mit einer Komplex-unabhängigen Bande sein. Diese könnte z. B. von ehemaligem Kristallsolvat oder Verunreinigungen stammen, die mit der Säure oder Base reagieren.

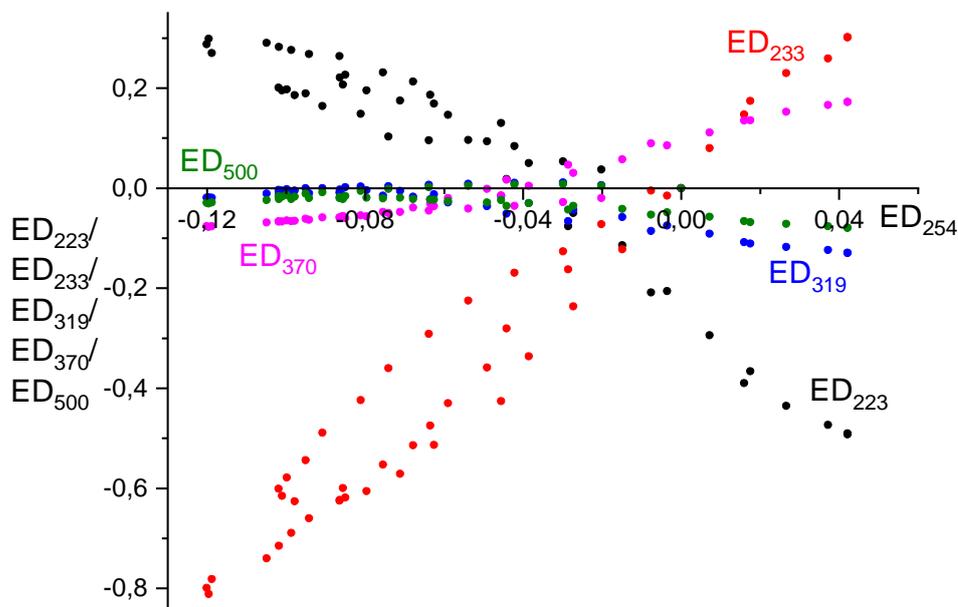


Abbildung 73: Extinktionsdifferenzen-Diagramm von $[2,3/H/Sal-5SO_3Na/Fe^{III}/ACN]$. Es wurden die Extinktionsdifferenzen bei 223, 233, 319, 370 und 500 nm gegen 254 nm aufgetragen.

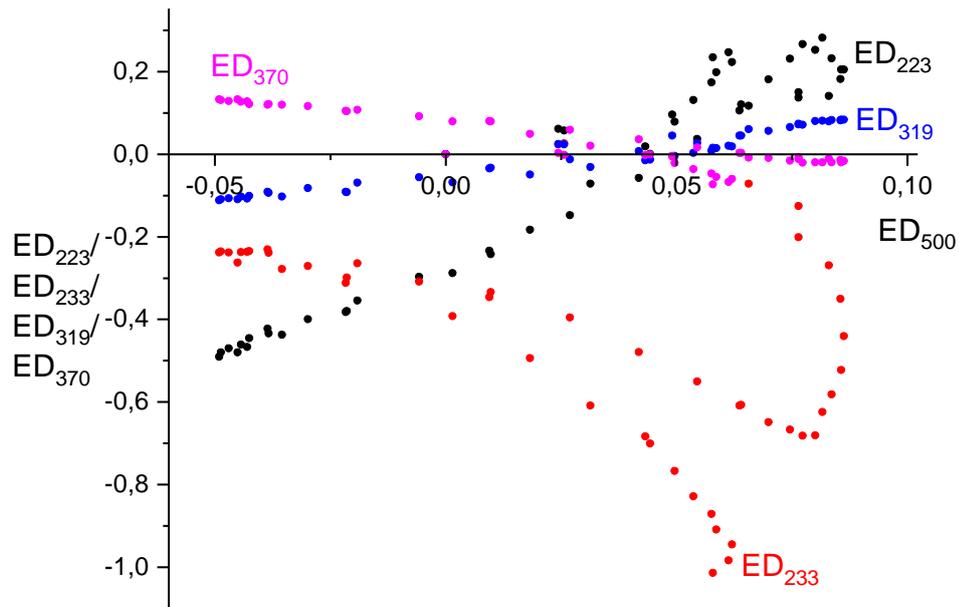


Abbildung 74: Extinktionsdifferenzen-Diagramm von [2,3/H/Sal-5SO₃Cs/Fe^{III}/ACN]. Es wurden die Extinktionsdifferenzen bei 223, 233, 319 und 370 nm gegen 500 nm aufgetragen.

Eine weitere Möglichkeit wäre die Zersetzung der Probe selbst. Interessanterweise zeigt allerdings die Bande bei ca. 223 nm in weiten Bereichen einen linearen Verlauf, welcher auf eine reversible Reaktion hindeutet, was wiederum für eine Überlagerung mehrerer Absorptionsbanden von Verunreinigungen im Bereich um 233 nm und gegen eine Zersetzung der Verbindungen spricht. Ebenso sind die Verläufe der L-M-CT-Übergänge sowie d-d-Übergänge größtenteils linear. Dabei scheinen sich die isosbestischen Punkte für den Cs-Komplex nach der zweiten Zugabe von Salzsäure den Werten des Na-Komplexes anzunähern, was eine vollständige Zersetzung der Verunreinigungen anzeigt. Bei der ersten Zugabe von Base liegen die isosbestischen Punkte bei ca. 297, 337 (Na) bzw. 343 (Cs) sowie 437 (Na) bzw. 428 nm (Cs), wohingegen sie bei der zweiten Zugabe von Säure bei ca. 298 (Na) bzw. 300 (Cs), 336 (Na) bzw. 337 (Cs) und 435 (Na) bzw. 437 nm (Cs) liegen. Die leichten Abweichungen der Absorptionsbanden wurden bereits zuvor besprochen und mit dem Austausch des sechsten Liganden erklärt. Die leichte Verringerung der Intensitäten nach der Zugabe der Säure und Base können mit einem Herauslösen des Fe^{III}-Zentrums des Komplexes unter der Bildung von Eisenoxidhydroxid erklärt werden. Dies hat eine Absenkung der Gesamtintensität der L-M-CT- sowie d-d-Banden zur Folge, wohingegen die $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge der aromatischen Systeme erhalten bleiben. Bestätigt wurde diese Annahme auch während der Durchführung der Messungen anhand der Bildung eines rotbraunen Feststoffes.

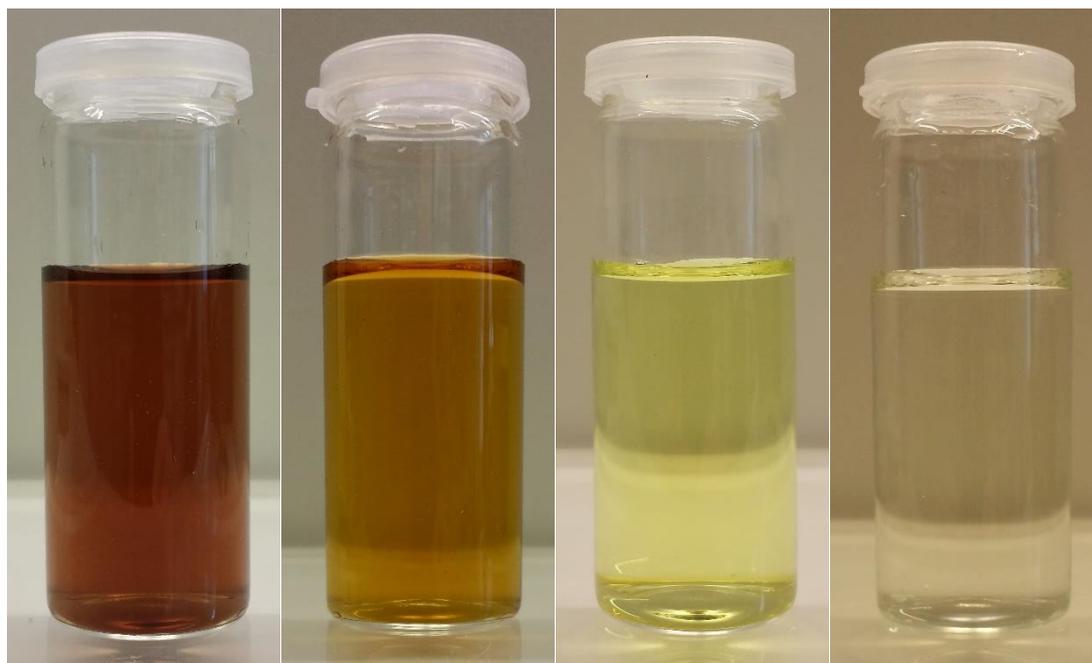


Abbildung 75: Lösung von $[2,3/H/Sal-5SO_3Na/Fe^{III}/ACN]$ in demineralisiertem Wasser nach der Zugabe von Salzsäure. Die Salzsäure-Menge steigt von links nach rechts.

Die Verschiebung der L-M-CT-Bande zu höheren Energien bei der Zugabe von Säure unterstützt die Annahme, dass eine Protonierung der O^- -Gruppe des phenolischen Sauerstoffs stattfindet, da diese Absorptionsbande auf einem elektronischen Übergang vom $p\pi$ -Orbital des phenolischen Sauerstoffs auf das $d\pi$ -Orbital des Eisen-Zentrums beruht.^[158] Durch die Protonierung würde Elektronendichte aus der koordinativen Bindung und der funktionellen Gruppe entfernt werden, was eine Oxidation des Liganden erschwert und damit den Abstand der Energieniveaus des $p\pi$ - und $d\pi$ -Orbitals erhöht.

Abschließend ist zu erwähnen, dass die sulfonierten Salpet-Systeme interessante Kandidaten für potentielle Säure-Base-Sensoren darstellen. Wie anhand der UV-Vis-Messungen beobachtet werden kann, reagieren die Verbindungen bereits auf geringe Mengen Säure oder Basen. Dies ist in Abbildung 75 gut ersichtlich. Auf diesen Sachverhalt wird in Kapitel 7 näher eingegangen.

Um genauere Erkenntnisse über die vorliegenden Eisen-Spezies zu erhalten, wurden Mößbauer-Messungen durchgeführt. Abbildung 76 und Abbildung 77 zeigen die Mößbauer-Spektren bei Raumtemperatur von $[2,3/H/Sal-5SO_3Na/Fe^{III}/ACN]$ sowie dem entsprechenden Kalium-Derivat. Die zugehörigen Mößbauer-Parameter sind in Tabelle 20 aufgelistet. Die Spektren für das Rb- und Cs-Derivat sind in Anhang 34 und Anhang 38 zu finden. Alle vier Komplexe weisen ähnliche Signale auf.

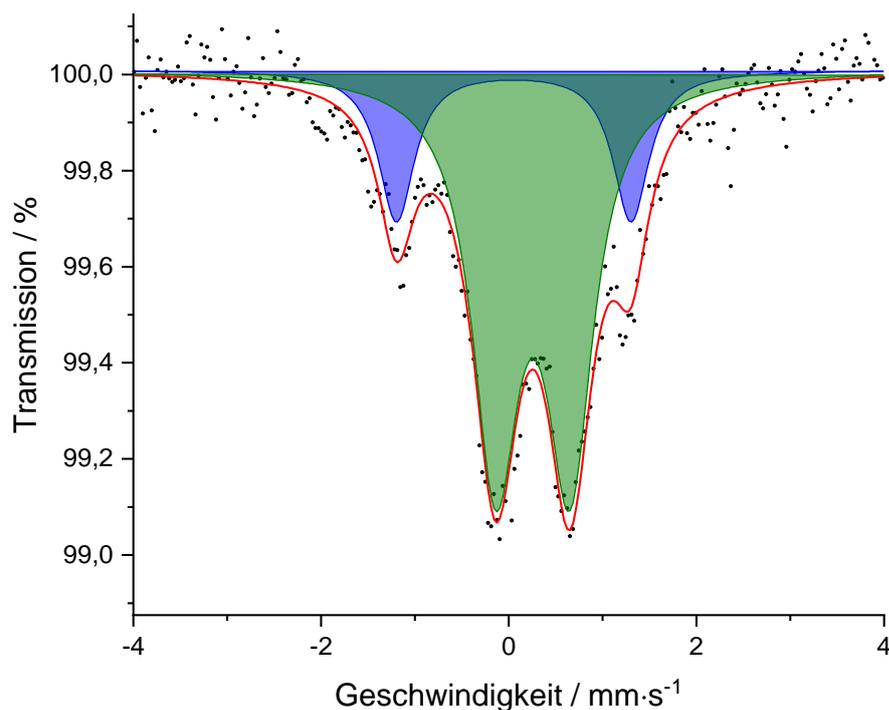


Abbildung 76: Mößbauer-Spektrum von $[2,3/H/Sal-5SO_3Na/Fe^{III}/ACN]$ bei 298 K.

Dabei zeigen der Na, Rb sowie Cs-Komplex zwei Dubletts, wohingegen für den Kalium-Komplex drei Dubletts erkennbar sind. Das erste Dublett kann jeweils mit einer Isomerieverschiebung δ_{IS} von ca. 0.163 bis 0.193 $mm\cdot s^{-1}$ und einer Quadrupolaufspaltung Δ_Q zwischen 2.499 und 2.768 $mm\cdot s^{-1}$ einem Fe^{III} -Kern im Low-Spin-Zustand zugeordnet werden.

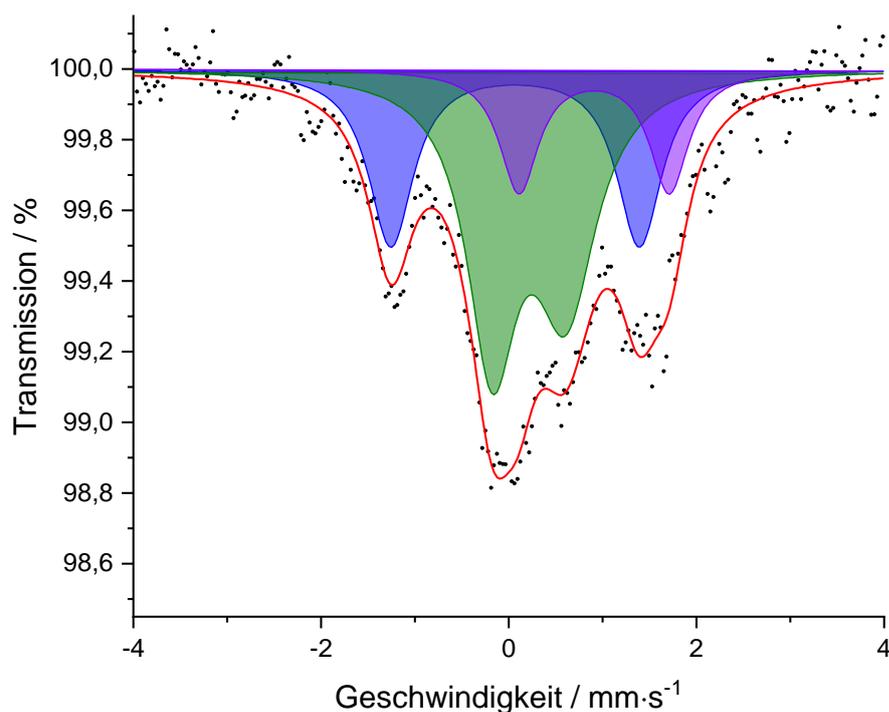


Abbildung 77: Mößbauer-Spektrum von $[2,3/H/Sal-5SO_3K/Fe^{III}/ACN]$ bei 298 K.

Das zweite Dublett weist jeweils Werte für δ_s von 0.326 bis 0.418 mm·s⁻¹ und für Δ_Q von 0.786 bis 1.170 mm·s⁻¹ auf, welche typisch für einen Fe^{III}-Kern im High-Spin-Zustand darstellen.^[51,108] Des Weiteren ist ein Trend zwischen den unterschiedlichen Komplexen erkennbar. Im Falle der Low-Spin-Spezies steigt die Isomerieverschiebung der Dubletts von Natrium bis Cäsium leicht an. Eine Ausnahme stellt der Rubidium-Komplex dar, dessen Wert leicht unter dem des Kalium-Komplexes liegt (siehe Anhang 34). Allerdings liegt der Wert noch innerhalb der Standardabweichung. Zusätzlich steigt die Quadrupolaufspaltung von Na bis Rb an, während sie für Cäsium wieder fällt (siehe Anhang 38). Für die High-Spin-Spezies steigen sowohl die Isomerieverschiebung als auch die Quadrupolaufspaltung leicht an. Kleinere Abweichungen treten bei [2,3/H/Sal-5SO₃K/Fe^{III}/ACN] auf, welche vermutlich auf die Überlagerung mit dem dritten Signal zurückgeführt werden kann. Die beobachteten Tendenzen lassen darauf schließen, dass sowohl die High-Spin- als auch die Low-Spin-Spezies auf einer Verbindung beruhen, an die das eingesetzte Alkalimetall-Kation gebunden ist. Das legt den Schluss nahe, dass weiterhin die Sulfonsäure-Gruppen vorhanden sein müssen oder die Kationen als Salze in die Kristallstruktur eingebaut werden.

Tabelle 20: Mößbauer-Parameter der [2,3/H/Sal-5SO₃Z/Fe^{III}/ACN]-Reihe bei 298 K.

Z		δ_s	Δ_Q	FWHM	w-/w₊	Flächenanteil
		/ mm·s ⁻¹	/ mm·s ⁻¹	/ mm·s ⁻¹		/ %
Na	d1	0.163(31)	2.499(65)	0.464(114)	1.000*	22.9(52)
	d2	0.366(16)	0.791(28)	0.604(50)	1.000*	77.1(45)
K	d1	0.178(38)	2.648(80)	0.582(116)	1.000*	29.8(58)
	d2	0.326(36)	0.786(54)	0.794(140)	0.810(150)	52.3(70)
	d3	1.019(62)	1.600(110)	0.502(146)	1.000*	17.9(63)
Rb	d1	0.171(47)	2.768(99)	0.498(180)	1.000*	28.0(110)
	d2	0.397(56)	1.070(12)	0.940(220)	1.000*	72.0(130)
Cs	d1	0.193(38)	2.685(80)	0.500(144)	1.000*	34.0(110)
	d2	0.418(55)	1.170(120)	0.904(200)	1.000*	66.0(120)

*Diese Parameter wurden für die Kurvenanpassung festgesetzt.

Interessanterweise scheint keiner der untersuchten Referenzkomplexe im Low-Spin-Zustand vorzuliegen. Weiterhin stimmen weder die Isomerieverschiebung noch die Quadrupolaufspaltung mit den hier erhaltenen Werten für die HS-Spezies überein. Damit scheinen diese Moleküle nicht für den Low-Spin-Anteil in Frage zu kommen und liegen nicht als HS-Verunreinigung vor. Dies lässt darauf schließen, dass der Low-Spin-Zustand durch einen strukturellen Effekt hervorgerufen wird. Allerdings kann diese Aussage mit den hier durchgeführten Messungen nicht bestätigt werden, da es nicht möglich war, Einkristalle zu erhalten und Einkristallstrukturanalysen durchzuführen.

Um den Einfluss von sauren bzw. basischen Bedingungen auf den Komplex zu untersuchen, wurden die Verbindungen - ähnlich zu den pH-abhängigen UV-Vis-Messungen - mit äquivalenten Mengen Trifluoressigsäure oder Salzsäure und Natronlauge versetzt. Abbildung 78 zeigt das ATR-FTIR-Spektrum von $[2,3/\text{H}/\text{Sal}-5\text{SO}_3\text{Na}/\text{Fe}^{\text{III}}/\text{ACN}]$ nachdem die Reaktionslösung mit 0.04 mL Trifluoressigsäure versetzt wurde. Interessanterweise weist das Spektrum nur geringe Unterschiede zu dem entsprechenden Ausgangskomplex auf. Zusätzlich sind keine neuen Banden, welche auf die eingesetzte Trifluoressigsäure hindeuten, erkennbar.^[159] Unterschiede können zum Beispiel in der Imin-Bande beobachtet werden. Diese ist in zwei Signale aufgespalten, welche bei 1634 und 1608 cm^{-1} liegen.

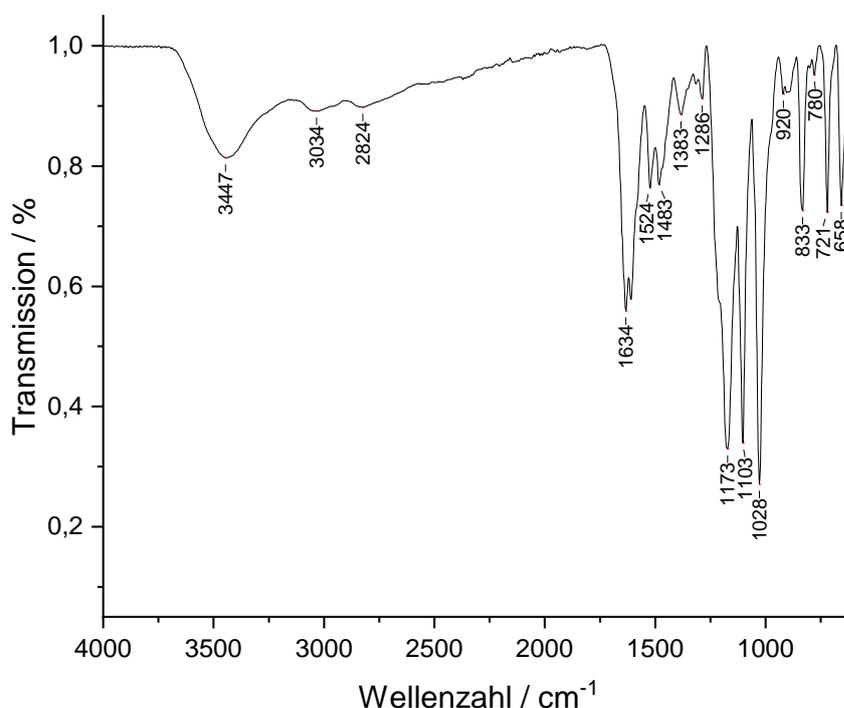


Abbildung 78: ATR-FTIR-Spektrum von $[2,3/\text{H}/\text{Sal}-5\text{SO}_3\text{Na}/\text{Fe}^{\text{III}}/\text{ACN}]$ nach der Zugabe von Trifluoressigsäure.

Das Signal bei 1634 cm^{-1} konnte bereits im freien Liganden der C=N-Schwingung zugeordnet werden, wohingegen die Bande bei 1608 cm^{-1} eher auf das koordinierte Imin hindeutet. Dieses Ergebnis deckt sich mit den Beobachtungen während der Synthese, in der eine bräunliche Dispersion aus einem dunklen sowie einem hellen Feststoff vorlag. Der dunkle Feststoff könnte von dem ausgebildeten Komplex stammen, wohingegen der helle Feststoff auf den gelben Liganden oder Zersetzungsprodukte hinweist. Diese können sich durch die Protonierung der Hydroxy-, Imin- oder Amin-Gruppen ausgebildet haben. Die C-O-Bande, welche im ungebundenen Liganden bei ca. $1210\text{-}1231\text{ cm}^{-1}$ lag, kann hier nicht mehr beobachtet werden, da diese voraussichtlich von der S-O-Bande bei 1173 cm^{-1} überlagert wird.^[73,78,98] Die C-O-Bande des Komplexes liegt bei ca. 1524 cm^{-1} und damit leicht verschoben gegenüber der Ausgangsverbindung. Ob dies auf eine Protonierung oder Tautomerie der funktionellen Gruppe hinweist, kann anhand der Messung nicht belegt werden.

Um die chemische Umgebung des Fe^{III} -Zentrums näher zu untersuchen, wurde eine Mößbauer-Messung angefertigt (siehe Abbildung 79). Wie zu erkennen ist, liegt nur eine geringe Absorption sowie ein großes Untergrundrauschen und damit ein geringes Signal-zu-Rausch-Verhältnis vor.

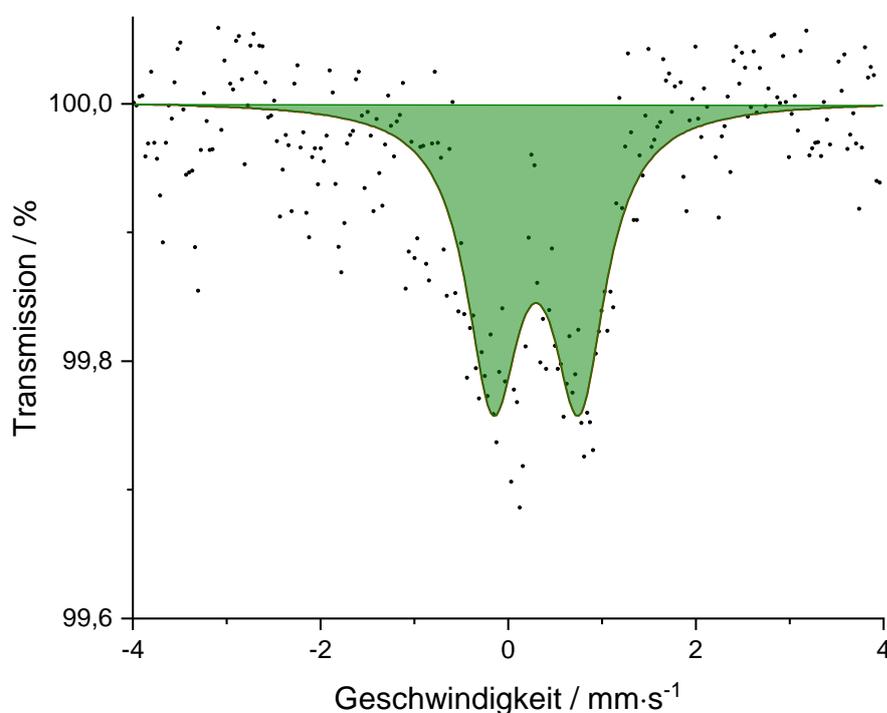


Abbildung 79: Mößbauer-Spektrum von $[2,3/\text{H}/\text{Sal-5SO}_3\text{Na}/\text{Fe}^{\text{III}}/\text{ACN}]$ nach der Zugabe von Trifluoressigsäure.

Allerdings ist nur ein Dublett mit einer Isomerieverschiebung von $0.406(57) \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$, einer Quadrupolaufspaltung von $0.917(97) \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ sowie einer Halbwertsbreite von $0.690(164) \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ zu beobachten. Damit liegen die Werte zwischen den Parametern der Natrium/Kalium- und der Rb/Cs-Komplexe. Allerdings muss dabei beachtet werden, dass aufgrund des großen Untergrundrauschens nur ein Dublett mit einem relativ großen Fehler verwendet werden konnte. Ob dieses auf eine Protonierung des Komplexes hinweist, kann anhand der erhaltenen Werte nicht ausreichend belegt werden. Allerdings wird aufgrund der Ähnlichkeit zu den Parametern der Ausgangsverbindung angenommen, dass der Komplex durch die Zugabe von Trifluoressigsäure keine gravierende chemische Veränderung erfahren hat. Somit kann auch ein Einfluss der Zersetzungsprodukte auf die Komplexverbindungen ausgeschlossen werden. Des Weiteren ist der zuvor beobachtete Low-Spin-Anteil nicht mehr vorhanden. Dies unterstützt erneut die zuvor besprochene Annahme eines vorliegenden Struktureffektes, der zur Ausbildung einer Low-Spin-Spezies führt.

Um diesen Sachverhalt weiter zu untersuchen, wurde eine Protonierung sowie Deprotonierung mit Salzsäure und Natronlauge durchgeführt. Die entsprechenden Mößbauer-Messungen sind in Abbildung 80 und Abbildung 81 dargestellt. Die zugehörigen Parameter werden in Tabelle 21 aufgelistet. Ein signifikanter Unterschied ist zwischen der Ausgangsverbindung und dem mit 1 Äq HCl versetzten Komplex erkennbar. Während die Isomerieverschiebung und die Quadrupolaufspaltung der High-Spin-Signale nahezu identisch sind, ist die Low-Spin-Spezies nach der Säurezugabe vollständig verschwunden. Bei der anschließenden Zugabe von 1 bzw. 2 Äq Natronlauge konnte der Low-Spin-Anteil nicht wiederhergestellt werden, was auf eine irreversible Reaktion hindeutet.

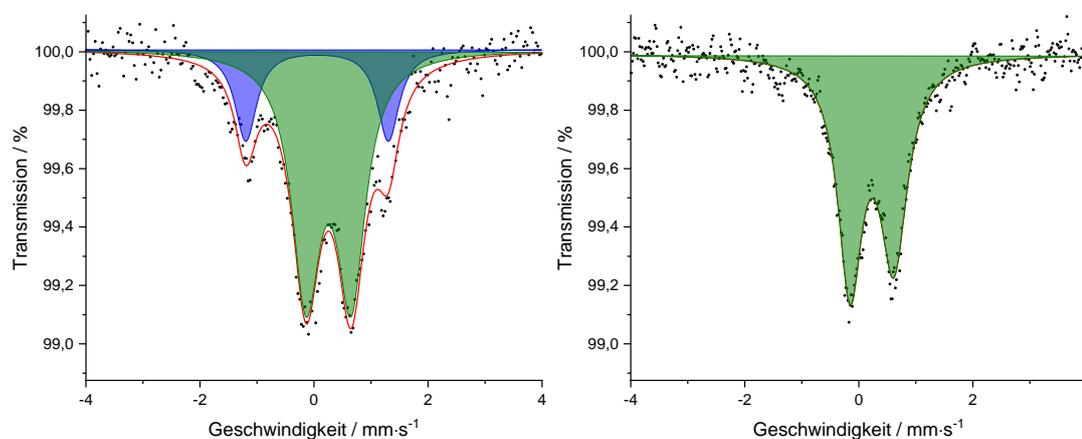


Abbildung 80: Mößbauer-Spektren von $[2,3/\text{H}/\text{Sal}-5\text{SO}_3\text{Na}/\text{Fe}^{\text{III}}/\text{ACN}]$ bei 298 K (links) und mit 1 Äq HCl (rechts).

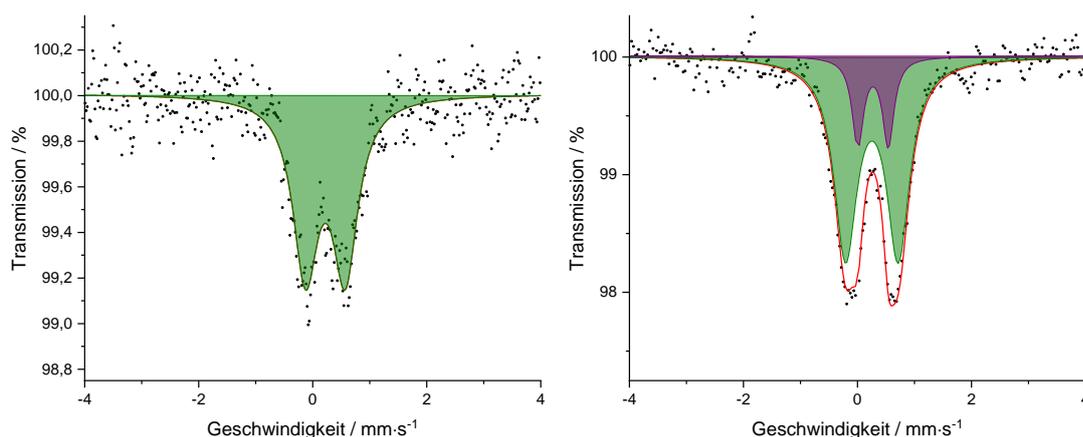


Abbildung 81: Mößbauer-Spektren von [2,3/H/Sal-5SO₃Na/Fe^{III}/ACN] nach der Zugabe von 1 Äq HCl und 1 Äq NaOH (links) sowie 1 Äq HCl und 2 Äq NaOH (rechts).

Des Weiteren sind die Isomerieverschiebung sowie die Quadrupolaufspaltung durch die Zugabe von HCl bzw. NaOH zuerst kleiner geworden und anschließend durch das zweite Äquivalent NaOH wieder angestiegen. Zusätzlich hat sich ein neues Dublett mit einer IS von 0,383 mm·s⁻¹ und einer QS von 0,534 mm·s⁻¹ ausgebildet. Dieses kann γ -FeOOH zugeordnet werden, welches sich durch die Reaktion der Eisen-Kationen mit den OH⁻-Ionen in wässriger Umgebung gebildet hat.^[118] Ähnliche Beobachtungen konnten bereits im Laufe der pH-abhängigen UV-Vis-Messungen gemacht werden, in denen bei basischen Bedingungen ein rötlicher, voluminöser Feststoff ausgefallen war.

Tabelle 21: Mößbauer-Parameter von [2,3/H/Sal-5SO₃Na/Fe^{III}/ACN] bei der Zugabe von 1 Äq HCl (**1**), 1 Äq HCl und 1 Äq NaOH (**2**) sowie 1 Äq HCl und 2 Äq NaOH (**3**).

		δ_s	ΔQ	FWHM	w-/w ₊	Flächenanteil
		/ mm·s ⁻¹	/ mm·s ⁻¹	/ mm·s ⁻¹		/ %
Na	d1	0.163(31)	2.499(65)	0.464(114)	1.000*	22.9(52)
	d2	0.366(16)	0.791(28)	0.604(50)	1.000*	77.1(45)
1	d1	0.340(11)	0.767(18)	0.582(36)	0.890(56)	100(00)
2	d1	0.331(24)	0.696(40)	0.536(66)	1.000*	100(00)
3	d1	0.383(20)	0.534(72)	0.246(152)	1.000*	19.00(23)
	d2	0.363(13)	0.920(110)	0.488(62)	1.000*	81.00(27)

*Diese Parameter wurden für die Kurvenanpassung festgesetzt.

Das Verschwinden des Low-Spin-Anteils könnte durch die angenommene Protonierung des Komplexes und eine damit einhergehende strukturelle Umformung erklärt werden. Interessant ist hierbei, dass die strukturelle Umformung weder durch die Neutralisierung noch die Deprotonierung des Komplexes mit NaOH wiederhergestellt werden konnte. Dies lässt die Vermutung zu, dass eine permanente Änderung der chemischen Bindungen innerhalb des Komplexes stattfinden. Unterstützt wird diese Schlussfolgerung dadurch, dass sowohl die Ausgangsverbindung als auch die neutralisierte Form **2** nicht dieselben Mößbauer-Parameter aufweisen. Zusätzlich weisen die Änderungen der Werte der IS und QS bei der Protonierung/Deprotonierung auf eine Änderung der chemischen Umgebung des Fe^{III}-Zentrums und damit der Ausbildung eines neuen Komplexes hin. Ähnliches haben bereits die UV-Vis-Messungen gezeigt, in denen eine leichte Verschiebung der Absorptionsmaxima zu erkennen sind. Die geringen Unterschiede in den Isomerieverschiebungen zeigen, dass es nur geringe Veränderungen in den Liganden bzw. Bindungspartnern gibt und sich vor allem die Geometrie und die Anordnung um das Zentralatom (erkennbar an den Werten der QS) verändert haben. Eine Möglichkeit wäre eine Protonierung des phenolischen Sauerstoffs oder der Imin-Funktion. Dadurch könnte z. B. das Imin zum Amin übergehen und somit der Sauerstoff eine Doppelbindung zum phenolischen Ring ausbilden (vgl. Phenol-Imin-Keto-Amin-Tautomerie).^[45] Des Weiteren könnte eine Protonierung desamins stattfinden, welche zu einer freien Koordinationsstelle führen würde. Diese könnte durch einen anderen Liganden, beispielsweise Lösungsmittelmoleküle, belegt werden. Denkbar wäre auch eine Koordination des Eisens durch die Sulfonsäure-Gruppe eines benachbarten Komplexes, die allerdings, wie zuvor erläutert, eher unwahrscheinlich ist. Diese könnte einer der Gründe für die Abweichungen in den ICP-OES-Messungen und den Verhältnissen zwischen dem Schwefel und den Kationen sein. Genauere Aussagen könnten über Einkristallstrukturanalysen getroffen werden, welche im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich waren, da die hier verwendeten Komplexe keine Einkristalle ausgebildet haben.

6.3 [2,3/2-MePy/Sal-5Z/Fe^{III}/X]-Reihe

Im folgenden Abschnitt wird auf die Komplexe mit potentiell hexadentaten Liganden eingegangen. Dazu werden zuerst die Messergebnisse der synthetisierten Verbindungen besprochen und anschließend mit den Ergebnissen aus der Arbeit von RENE LUCKA verglichen.^[46] Dabei wird das Hauptaugenmerk der Diskussion auf der Reinheit der Komplexe liegen, welche durch die Verwendung einer kürzeren und bezüglich der Durchführung einfacheren Syntheseroute hergestellt wurden. Zusätzlich sollen ausgewählte Ergebnisse von RENE LUCKA unter Berücksichtigung neuer Erkenntnisse neu evaluiert werden.

6.3.1 Auswertung der Synthesen von [2,3/H/Sal-5Z]·HCl

In Folgenden werden die Messergebnisse der pentadentaten Salpet-Liganden besprochen, welche als Vorstufen der Methylpyridin-Salpet-Komplexe dienen. Diese wurden durch die Reaktion von *N*-(2-Aminoethyl)-1,3-propandiamin mit Salicylaldehyd, 5-Chlorsalicylaldehyd oder 5-Bromsalicylaldehyd synthetisiert. Anschließend wurde der Ligand durch die Zugabe von Salzsäure ausgefällt.

Die ATR-FTIR-Spektren von [2,3/H/Sal-5H]·HCl und [2,3/H/Sal-5Cl]·HCl sind in Abbildung 82 und Abbildung 83 dargestellt. Das Spektrum von [2,3/H/Sal-5Br]·HCl befindet sich im Anhang (siehe Anhang 51). Die entsprechenden Absorptionsbanden sind in Tabelle 22 aufgelistet.

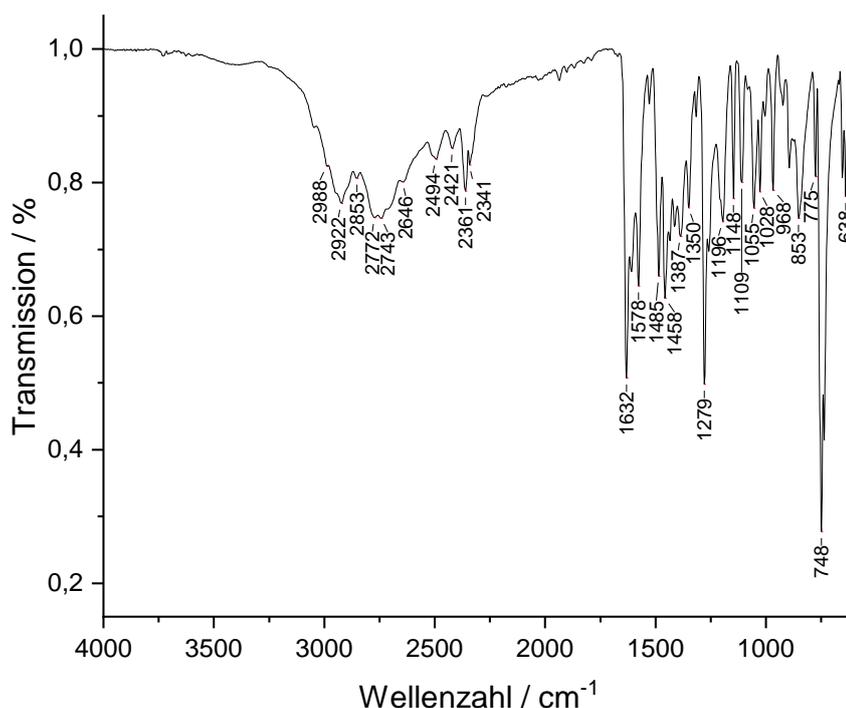


Abbildung 82: ATR-FTIR-Spektrum von [2,3/H/Sal-5H]·HCl.

Tabelle 22: IR-Absorptionsbanden von [2,3/H/Sal-5H]·HCl und [2,3/H/Sal-5Cl]·HCl und zugehörige Literaturwerte.^[78,81,83,103,106,115,160]

Absorptionsb. 5H in cm ⁻¹	Absorptionsb. 5Cl in cm ⁻¹	Absorptionsb. (Lit.) in cm ⁻¹	Zugeordnete Schwingung
3403	3433	3400 - 3500	O-H
Schulter bei ~3236	3217	3202	N-H
Überlagert	Überlagert	3010 - 3060	C-H (aromat.)
2341 - 2988	2361 - 2943	2850 - 3000	C-H (aliphatisch)
1632	1637	1632	C=N
1608 + 1578	1609 + 1571	1589	C=C
1350 - 1485	1349 - 1475	1350 - 1480	C-H
1387	1377	1370	C-O
Überlagert	Überlagert	1362	C-N
1260	1232	1223	C-O
-	646	600 - 650	C-Cl

Wie zu erkennen ist, befindet sich bei ca. 1632 cm⁻¹ eine Schwingungsbande, welche der Imin-Funktion zugeordnet werden kann und somit auf eine erfolgreiche Kondensationsreaktion hindeutet.^[81] Zusätzlich können kleine Signale um 3400 cm⁻¹ beobachtet werden. Diese lassen auf die Hydroxy-Gruppen des Liganden oder auf Reste von Wasser schließen, welches durch die Zugabe von Salzsäure in das System gelangte.^[115] Interessanterweise zeigt die OH-Bande eine sehr geringe Absorption, was mit der Phenol-Imin-Keto-Amin-Tautomerie und der damit einhergehenden Umwandlung der Hydroxy- in eine Keto-Gruppe erklärt werden kann, welche bereits in dem entsprechenden Sulfonsäure-Liganden beobachtet wurde.^[45] Dies wird durch die relativ intensiven Absorptionsbanden der N-H-Schwingung bei ca. 3236 cm⁻¹ bestätigt, da durch die Tautomerie zwei zusätzliche Amin-Gruppen ausgebildet werden können.^[78]

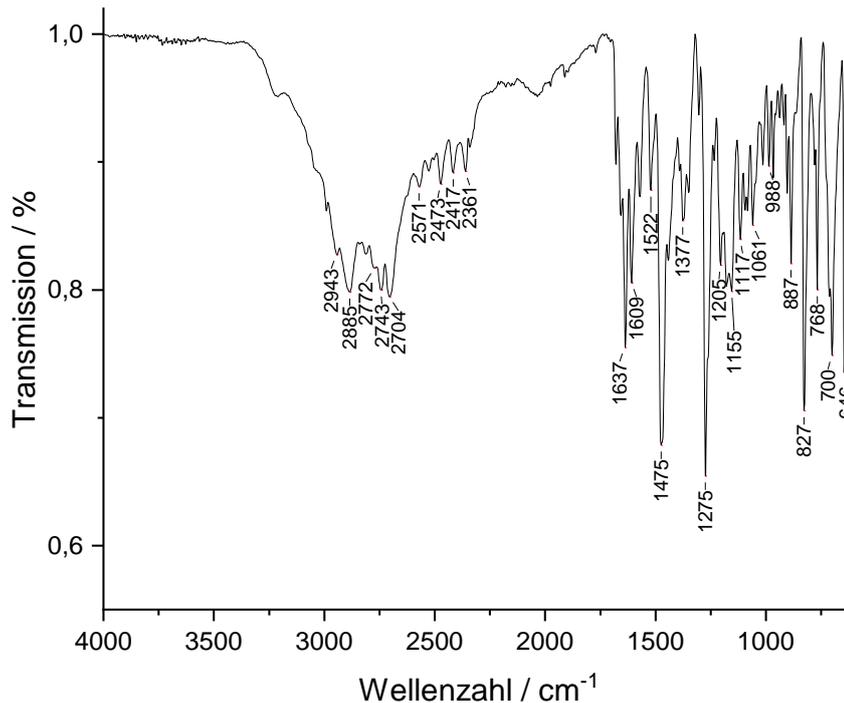


Abbildung 83: ATR-FTIR-Spektrum von [2,3/H/Sal-5Cl]·HCl.

Normalerweise sollte durch die Protonierung die Phenol-Imin-Form begünstigt werden. Allerdings gilt dies vor allem für Lösungen, weswegen nicht ausgeschlossen werden kann, dass im Feststoff andere Verhältnisse vorliegen. Bei ca. 1608 und 1578 cm^{-1} liegen die aromatischen C=C-Schwingungen und im Bereich von 1350-1485 cm^{-1} die Deformationsschwingungen der C-H-Gruppen.^[83,160] In diesem Bereich befinden sich zusätzlich die C-O-Schwingung des Salicylaldehydvorläufers sowie die C-N-Schwingung der aliphatischen Brücke, welche allerdings durch andere Banden überlagert wird.^[103,115] Eine weitere C-O-Bande liegt bei 1260 cm^{-1} .^[103] Die Streckschwingungen der aromatischen sowie aliphatischen C-H-Gruppen liegen im Bereich um 3000 cm^{-1} . Dabei werden die aromatischen C-H-Schwingungen, welche bei ca. 3010 - 3060 cm^{-1} liegen, von den aliphatischen C-H-Gruppen überlagert. Diese wiederum scheinen sich über einen weiten Bereich (ca. 2341 bis 2988 cm^{-1}) zu erstrecken, obwohl solche Schwingungen für gewöhnlich im Bereich um 2900 bis 3000 cm^{-1} liegen. Dies lässt auf eine Protonierung des sekundären Amins und vermutlich auch der Imin-Gruppen schließen, woraus neue Wechselwirkungen der Protonen mit den C-H-Gruppen und damit eine Änderung der Lage der Absorptionsbanden resultieren. Ein ähnliches Verhalten kann für Triethylamin und Triethylammoniumchlorid beobachtet werden.^[138] Diese Ergebnisse lassen darauf schließen, dass sich das gewünschte Produkt ausgebildet hat.

Für $[2,3/H/Sal-5Cl] \cdot HCl$ und $[2,3/H/Sal-5Br] \cdot HCl$ können ähnliche Signale beobachtet werden. Im Vergleich zu dem 5H-Liganden sind hier die O-H-Banden bei 3400 cm^{-1} noch schwächer ausgeprägt, was darauf schließen lässt, dass das Phenol-Imin-Keto-Amin-Gleichgewicht stärker auf der Keto-Amin-Seite zu liegen scheint.^[115] Die aromatischen C-H-Schwingungen im Bereich um 3000 cm^{-1} werden erneut von den aliphatischen C-H-Schwingungen überlagert, welche sich von ca. 2360 bis 2950 cm^{-1} erstrecken.^[78,160] Dadurch kann eine Protonierung des Liganden durch die Salzsäure ebenfalls bestätigt werden. Die C=N-Schwingungen des Imins können bei 1637 bzw. 1632 cm^{-1} beobachtet werden und haben sich gegenüber dem 5H-Liganden nur unwesentlich verschoben.^[81] Die dem aromatischen Ring zugehörigen C=C-Schwingungen liegen bei 1609 und 1571 cm^{-1} bzw. 1607 und 1570 cm^{-1} für den 5Br-Liganden.^[83] Die C-H-Deformationsschwingungen wie auch die C-N- und C-O-Banden befinden sich in ähnlichen Bereichen wie bereits für den 5H-Liganden beschrieben wurde.^[103,115,160] Leichte Verschiebungen können auf die Cl- bzw. Br-Substituenten am aromatischen Ring zurückgeführt werden. Diesbezüglich ist eine zusätzliche Bande bei 646 cm^{-1} für den 5Cl- und 627 cm^{-1} für den 5Br-Liganden zu erkennen. Diese stammen von den jeweiligen C-Cl- bzw. C-Br-Schwingungen des substituierten Salicylaldehyds.^[106] Damit kann auch hier von einer erfolgreichen Synthese ausgegangen werden.

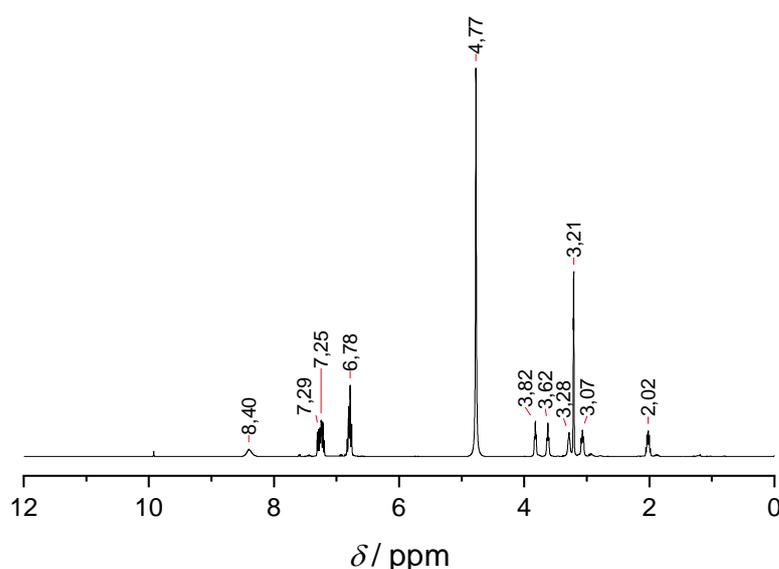


Abbildung 84: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von $[2,3/H/Sal-5H] \cdot HCl$ in deuteriertem Methanol.

Zur genaueren Untersuchung der Molekülstruktur und Reinheit wurden $^1\text{H-NMR}$ -Messungen der jeweiligen Liganden durchgeführt. Das Spektrum von $[2,3/\text{H}/\text{Sal-5H}]\cdot\text{HCl}$ ist in Abbildung 84 dargestellt. Die entsprechenden Parameter sind in Tabelle 23 aufgelistet. Die Spektren des 5Cl- und 5Br-Liganden befinden sich im Anhang (siehe Anhang 46 und Anhang 52). Da keine Literaturwerte für die hier synthetisierten Verbindungen vorhanden waren, werden diese aus den Verbindungen $[2,2/\text{H}/\text{Sal-5H}]$ und $[3,3/\text{H}/\text{Sal-5H}]$ angenähert.^[81] Wie zu erkennen ist, lassen sich die Peaks in zwei Bereiche einteilen. Der erste Bereich erstreckt sich von ca. 2 bis 4 ppm. Hier befinden sich die aliphatischen C-H-Gruppen der asymmetrischen Brücke, welche durch die Kondensationsreaktion von *N*-(2-Aminoethyl)-1,3-propandiamin eingefügt wurde. Die Signale bei 3.21 und 4.77 ppm stammen von dem eingesetzten deuterierten Lösungsmittel, in diesem Falle Methanol. Dieses durchläuft eine Austauschreaktion, bei der Deuterium der Methyl-Gruppe gegen Wasserstoff der OH-Gruppe des Liganden ersetzt wird. Das Signal bei 2.02 ppm kann dem Proton an dem mittleren Kohlenstoff-Atom der Propyl-Gruppe zugeordnet werden.

Tabelle 23: $^1\text{H-NMR}$ -Signale von $[2,3/\text{H}/\text{Sal-5H}]\cdot\text{HCl}$ relativ zu TMS in deuterierten Methanol mit zugehörigen Literaturwerten.^[81]

Chemische Verschiebung	Anzahl der Wasserstoff-Atome	Chemische Verschiebung (Lit.)	Zuordnung
in ppm	Ist (kalk.)	in ppm	
8.40	1.17 (2)	8.60	CHN
ca. 7.25	3.98 (4)	6.80 - 7.45	C-H _{Ar}
ca. 6.78	4.00* (4)	6.80 – 7.45	C-H _{Ar}
4.77	-	-	Methanol
3.82	1.82 (2)	3.90	C-H _{Ali}
3.62	1.84 (2)	3.65	C-H _{Ali}
3.28	1.79 (2)	3.25	C-H _{Ali}
3.21	-	-	Methanol
3.07	1.92 (2)	2.95	C-H _{Ali}
2.02	1.92 (2)	2.05	C-H _{Ali}

*Das Integral dieses Signals wurde als 4 definiert.

Die benachbarten Protonen können den Signalen bei 3.62 und 3.07 ppm zugeordnet werden. Die Peaks bei 3.82 sowie 3.28 ppm gehören vermutlich zu den Protonen der Ethyl-Gruppe.^[81] Der zweite Bereich erstreckt sich von ca. 6.78 bis 8.40 ppm. Hier liegen die Signale der aromatischen Ringe, welche zwei Multipletts ausbilden, sowie das Proton der Imin-Gruppe. Die beiden Multipletts liegen im Bereich um 6.78 sowie 7.25 ppm und das Proton der Imin-Gruppe bei 8.40 ppm. Insgesamt lässt sich sagen, dass die Lage der Peaks wie auch die Integrale gut mit den Literaturwerten übereinstimmen und damit von einer erfolgreichen Synthese ausgegangen werden kann. Für die 5Cl- und 5Br-Derivate lassen sich ähnliche Spektren beobachten. Allerdings sind die Signale der Protonen der aromatischen Ringe leicht verschoben, was auf die -I- und +M-Effekte der Chlor- und Brom-Substituenten zurückgeführt werden kann.

Die ESI-MS-Messungen der Verbindungen (siehe Anhang 9.3) bestätigen diese Ergebnisse. Für $[2,3/H/Sal-5H] \cdot HCl$ können Signale bei 326.1865 m/z sowie 379.0996 m/z beobachtet werden (siehe Anhang 43). Diese entspringen der einfach protonierten Form des Liganden (kalk. 326.1869 m/z) sowie dem Eisen-Komplex $[2,3/H/Sal-5H/Fe^{III}]^+$ (kalk. 379.0983 m/z). Dies ist insoweit erstaunlich, dass in der Reaktionslösung kein Eisen oder Eisensalz vorhanden war und das Gemisch eine reine, gelbe Farbe aufwies, die gegen eine Bildung des Komplexes spricht. Aus diesem Grund wird davon ausgegangen, dass die dem Massenspektrometer vorgeschaltete Säule verunreinigt war. Ähnliche Vorkommnisse konnten auch für andere Proben beobachtet werden. Dies zeigt auch die hohe Affinität des Liganden gegenüber Eisen-Kationen an. Entsprechende Ergebnisse konnten für $[2,3/H/Sal-5Cl] \cdot HCl$ (kalk. 394.1089 und 396.1060 m/z, siehe Anhang 47) erhalten werden. Die beobachteten Peaks liegen hier bei 394.1088 sowie 396.1050 m/z und zeigen damit zusätzlich das Isotopenmuster von zwei Chlor-Atomen. Zusätzlich sind zwei Signale bei 447.0195 und 449.0196 m/z zu beobachten, welche wiederum dem entsprechenden Eisen-Komplex (kalk. 447.0204 und 449.0174 m/z) zugeordnet werden können. Damit lässt sich sagen, dass auch hier eine hohe Affinität gegenüber Eisen-Kationen vorliegt. $[2,3/H/Sal-5Br] \cdot HCl$ (kalk. 482.0079, 484.0059 und 486.0038 m/z) weist drei unterschiedliche Signale auf (siehe Anhang 53 und Anhang 54). Diese liegen bei 482.0080, 484.0031 sowie 486.0033 m/z und bestätigen damit die zu erwartenden Masse-zu-Ladungsverhältnisse und das Isotopenmuster, welche für ein Molekül mit zwei Brom-Atomen zu erwarten ist. Zusätzliche Peaks sind um 536.7675 m/z zu

erkennen, können aber aufgrund der geringen Auflösung nicht auf das Isotopenmuster überprüft werden. Allerdings kann davon ausgegangen werden, dass es sich hierbei um das Signal von $[2,3/\text{H}/\text{Sal-5Br}/\text{Fe}^{\text{III}}]^+$ (kalk. 534.9194, 536.9173 und 538.9153 m/z) handelt. Damit werden für alle drei Verbindungen die Ergebnisse der Infrarotspektren sowie NMR-Spektren bestätigt und es kann von einer erfolgreichen Synthese ausgegangen werden.

6.3.2 Auswertung der Synthesen von [2,3/2-MePy/Sal-5Z]

Im Folgenden wird auf die Produkte der Synthese der [2,3/2-MePy/Sal-5Z]-Reihe eingegangen. Da eine Aufreinigung aufgrund der Konsistenz der Verbindung nur bedingt möglich war und das Produkt direkt weiterverwendet wurde, sollen hier hauptsächlich die NMR- sowie die ESI-MS-Spektren betrachtet werden.

Das ^1H -NMR-Spektrum von [2,3/2-MePy/Sal-5H] ist in Abbildung 85 dargestellt. Eine genaue Zuordnung der Signale ist schwierig, da intramolekulare Wechselwirkungen zwischen den Protonen stattzufinden scheinen. Aus diesem Grund werden die Signale weiter aufgespalten. Allerdings können mehrere Gruppen zugeordnet werden. Das ausgeprägte Signal bei 7.17 ppm kann Chloroform zugeordnet werden, welches als deuteriertes Lösungsmittel eingesetzt wurde. Die Multipletts im Bereich um 6.78, 7.01, 7.46 und 8.27 ppm stammen von den aromatischen Ringsystemen des Salicylaldehydpräkursors und des Methylpyridins.

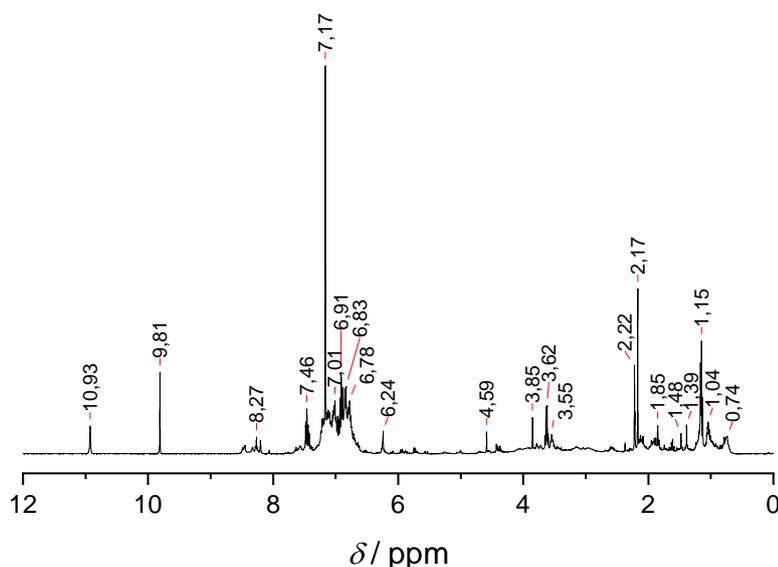


Abbildung 85: ^1H -NMR-Spektrum von [2,3/2-MePy/Sal-5H] in CDCl_3 .

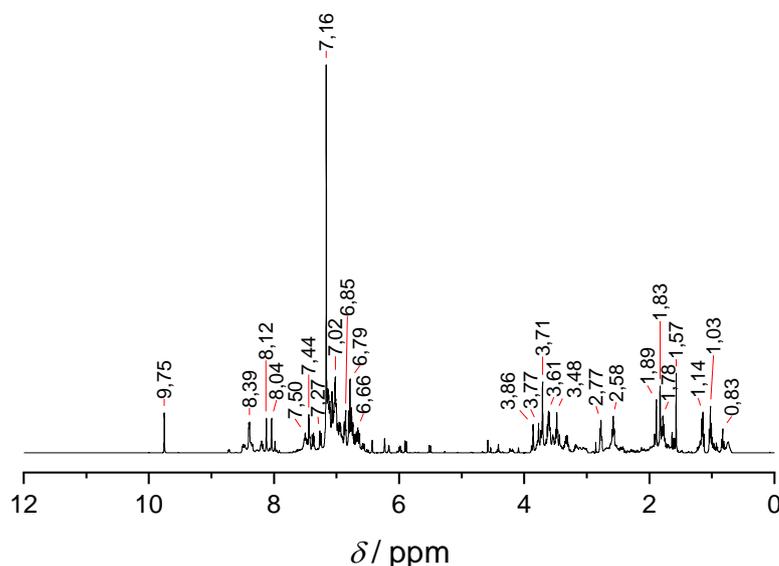


Abbildung 86: ^1H -NMR-Spektrum von [2,3/2-MePy/Sal-5Cl] in CDCl_3 .

Im Bereich von 0.83 bis 3.86 ppm liegen die aliphatischen Protonen der asymmetrischen Brücke und der CH_2 -Gruppe des Methylpyridins. Das Signal im Bereich um 3.71 ppm scheint eher von der Methyl-Gruppe des Methylpyridins zu stammen, wohingegen die Signale mit geringer Entschirmung der asymmetrischen Brücke entspringen.^[81,85] Ein Vergleich der Integrale der Peaks im aromatischen und aliphatischen Bereich ergibt ein Verhältnis von ca. 12:12.28. Die Erwartungswerte des Verhältnisses liegen bei 12:12, da eine gleiche Anzahl Protonen an aromatischen wie aliphatischen Protonen vorliegen sollte. Dabei muss beachtet werden, dass die Peaks von den Signalen des CHCl_3 und den OH- bzw. NH-Gruppen im Falle der Phenol-Imin-Keto-Amin-Tautomerie überlagert werden. Zusätzlich findet der Austausch der OH-Gruppen gegen Deuterium nicht quantitativ statt, wodurch weitere Abweichungen in den Flächenverhältnissen auftreten können. Insgesamt gesehen kann allerdings von einer erfolgreichen Synthese ausgegangen werden. Ähnliches gilt für [2,3/2-MePy/Sal-5Cl] (siehe Abbildung 86) und [2,3/2MePy/Sal-5Br] (siehe Anhang 55). Dabei liegen die Signale für die aromatischen sowie aliphatischen Protonen in vergleichbaren Bereichen wie es für das 5H-Derivat beobachtet werden konnte. Allerdings erweist sich hier die Bestimmung der Flächenverhältnisse als schwieriger, da eine stärkere Überlagerung mit dem Lösungsmittelpeak vorliegt. Die Verhältnisse betragen ca. 10.14 zu 11.92 für das 5Cl-Derivat und 8.12 zu 12 für das 5Br-Derivat. Dabei stimmen die Werte für [2,3/2-MePy/Sal-5Cl] sehr gut mit den Erwartungen von

10 zu 12 überein, wohingegen für [2,3/2-MePy/Sal-5Br] die aromatischen Protonen eine zu geringe Anzahl oder die aliphatischen Protonen eine zu hohe Anzahl aufweisen. Dies lässt sich damit begründen, dass das CHCl_3 -Signal eine deutlich höhere Intensität besitzt als in den vorher besprochenen Messungen, womit eine Integration aufgrund der überlagernden Signale zu größeren Fehlern führen kann. Damit wird auch hier davon ausgegangen, dass sich die gewünschten Verbindungen gebildet haben.

Die ESI-MS-Messungen von [2,3/2-MePy/Sal-5H] (siehe Anhang 44) zeigen zwei intensive Signale. Das erste Signal liegt bei 417.2289 m/z und kann dem erwarteten, einfach protonierten Produkt (kalk. 417.2285 m/z) zugeordnet werden. Das zweite Signal bei 470.1339 m/z kann dem Eisen-Komplex (kalk. 470.1400 m/z) zugeordnet werden. Wie bereits für die [2,3/H/Sal-5Z]·HCl-Reihe, deutet dies auf Verunreinigungen der dem Massenspektrometer vorgeschalteten Säule hin. Daraus lässt sich schließen, dass diese Verbindungen ähnlich zu den Salpet-Liganden eine hohe Affinität gegenüber Eisen-Kationen aufweisen. Ähnliches kann in den Messungen von [2,3/2-MePy/Sal-5Cl] (siehe Anhang 48 und Anhang 49) beobachtet werden. Aufgrund der zwei stabilen Chlor-Isotope sollten die zu erwartenden Signale für das einfach protonierte Ion bei 485.1056 und 487.1476 m/z liegen. Die entsprechenden Masse-zu-Ladungsverhältnisse können im Spektrum bei 485.1509 und 487.0765 m/z gefunden werden und bestätigen damit die Anwesenheit der gewünschten Produkt-Kationen. Das Intensitätsverhältnis zeigt, dass zwei Chlor-Atome in dem Liganden vorzuliegen scheinen und keine Zersetzung stattgefunden hat. Zusätzlich können erneut die Signale für den entsprechenden Komplex (kalk. 538.0620 und 540.0591 m/z) beobachtet werden. Aufgrund der geringen Auflösung der Messung kann allerdings nur das Signal bei 538.0594 m/z zugeordnet werden. Im Falle des [2,3/2-MePy/Sal-5Br] liegen drei Signal-Gruppen vor, welche jeweils in drei weitere Peaks unterteilt werden können (siehe Anhang 56). Das erste Signal bei 574.8875 m/z stammt von der einfach protonierten Verbindung (kalk. 573.0501, 575.0481 und 577.0460 m/z). Zusätzlich können zwei weitere Signale beobachtet werden, welchen aufgrund der geringen Auflösung keine genauen Werte zugeordnet werden können. Diese resultieren aus dem Isotopenmuster von ^{79}Br und ^{81}Br , welche in der Natur zu jeweils fast 50 % vorliegen. Die leichten Abweichungen zu dem erwarteten Wert von ca. 0.16 m/z lassen sich ebenfalls mit der geringen Auflösung erklären. Die Verunreinigungen der vorgeschalteten Säule erzeugen zusätzliche

Signale des entsprechenden Eisen-Komplexes bei 625.7752 und 627.7776 m/z (kalk. 625.9616, 627.9595 und 629.9575 m/z). Interessanterweise lässt sich ein drittes Signal bei 663.8946, 665.8884 und 667.8853 m/z beobachten. Dieses kann mit dem Vorliegen eines Adduktes aus [2,3/2-MePy/Sal-5Br] und 2-Methylpyridin erklärt werden ([2,3/(2-MePy)₂/Sal-5Br], kalk. 664.0923, 666.0902 und 668.0882 m/z). Ähnliches konnte bei der Synthese von [2,3/2-MePy/Sal-5Cl] beobachtet werden, nachdem testweise mehrere Äquivalente 2-Chlormethylpyridin-Hydrochlorid eingesetzt wurden. Dabei zeigten die gebildeten Moleküle Masse-zu-Ladungsverhältnisse von 576.1019 und 578.1929 m/z, welche auf eine zweifache Substitution mit 2-Methylpyridin (kalk. 576.1928 und 578.1898 m/z) hinweisen. Des Weiteren konnten Peaks der dreifach substituierten Verbindung beobachtet werden. Diese weisen einen Wert von 667.1345 und 669.1332 m/z (kalk. 667.2350 und 669.2320 m/z) auf. Dabei kann nicht unterschieden werden, an welche Gruppe die 2-Methylpyridin-Moleküle gebunden sind. Eine Möglichkeit wäre eine zweifache Reaktion mit der Amin-Gruppe und der Ausbildung eines quartärenamins. Zusätzlich könnte das Methylpyridin mit den Hydroxy-Gruppen der aromatischen Ringe reagieren. Welcher Fall hier vorliegt, lässt sich anhand der ESI-MS-Messungen nicht belegen. Einen Hinweis darauf, dass die Reaktion mit der OH-Gruppe möglich ist, zeigt das Signal bei 248.0111 m/z. Dieses könnte von einem Addukt aus 5-Chlorsalicylaldehyd und 2-Chlormethylpyridin-Hydrochlorid (kalk. 248.0473 m/z) stammen. In diesem Fall ist eine Addition ausschließlich an der Hydroxy-Gruppe möglich. Insgesamt kann allerdings auch anhand der ESI-MS-Messungen von einer erfolgreichen Synthese ausgegangen werden.

6.3.3 Auswertung der Synthesen von [2,3/2-MePy/Sal-5Z/Fe^{III}/X]

Im Folgenden wird auf die Charakterisierung der Komplexe der [2,3/2-MePy/Sal-5Z/Fe^{III}/X]-Reihe eingegangen, wobei X als Chlorid angenommen wird.

Abbildung 87 zeigt das ATR-FTIR-Spektrum von [2,3/2-MePy/Sal-5H/Fe^{III}/Cl]. Die Absorptionsbanden sind in Tabelle 24 den entsprechenden Schwingungen zugeordnet. In Abbildung 88 ist das Spektrum von [2,3/2-MePy/Sal-5Cl/Fe^{III}/Cl] dargestellt (für [2,3/2-MePy/Sal-5Br/Fe^{III}/Cl] siehe Anhang 57). Wie bereits bei den Ausgangsstoffen beobachtet werden konnte, liegen in Relation zu den restlichen Signalen geringe Absorptionsbanden im Bereich um 3400 cm⁻¹ vor, welche auf Wasser oder Wasserstoffbrückenbindungen hindeuten.^[115] Das Wasser stammt vermutlich aus der Iminkondensationsreaktion, welche zur Ausbildung des Liganden durchgeführt wurde.

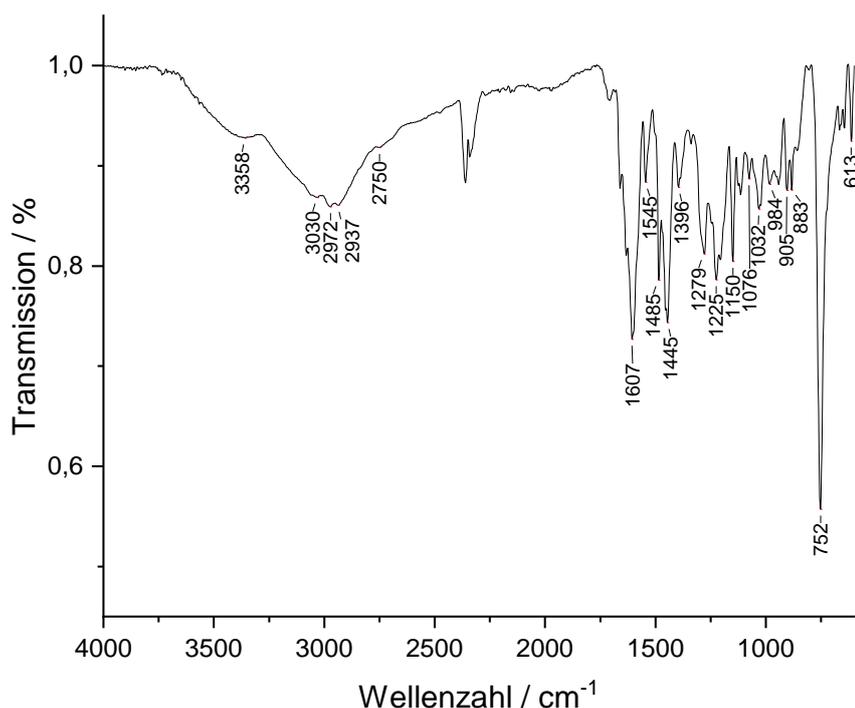


Abbildung 87: ATR-FTIR-Spektrum von [2,3/2-MePy/Sal-5H/Fe^{III}/Cl].

Zusätzlich sind im Bereich um 3050 cm^{-1} die aromatischen C-H-Schwingungen sowie um $2800\text{ bis }2900\text{ cm}^{-1}$ die aliphatischen C-H-Schwingungen vorhanden.^[78,160] Diese weisen auf die Anwesenheit der asymmetrischen Brücke sowie der aromatischen Ringe des Methylpyridins sowie des Salicylaldehydvorläufers hin. Die Abwesenheit der N-H-Bande bei ca. 3200 cm^{-1} zeigt eine Substitution des sekundären Amins der asymmetrischen Brücke durch Methylpyridin an.

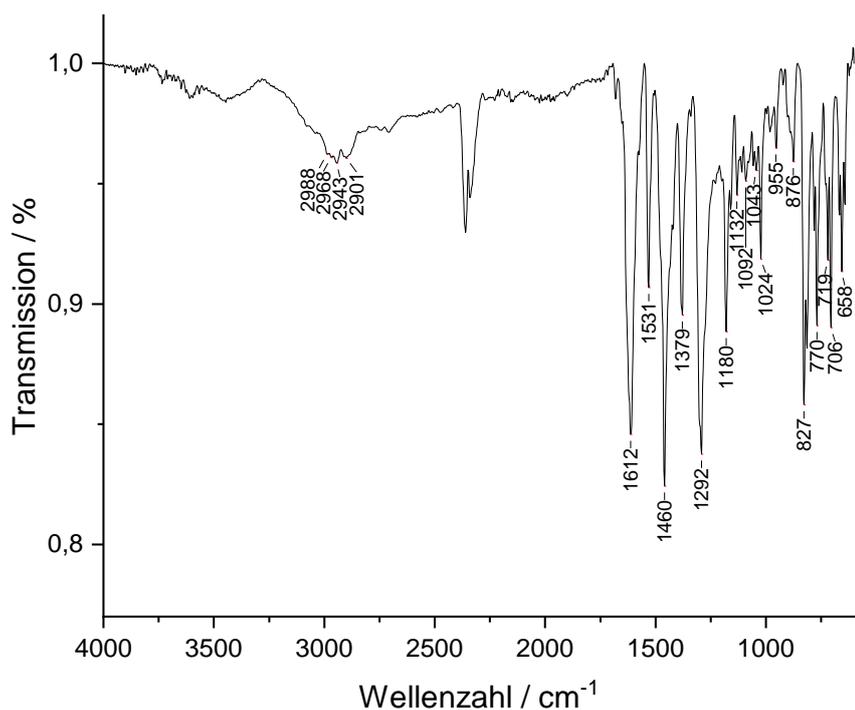


Abbildung 88: ATR-FTIR-Spektrum von [2,3/2-MePy/Sal-5Cl/Fe^{III}/Cl].

Tabelle 24: IR-Absorptionsbanden von [2,3/2-MePy/Sal-5Z/Fe^{III}/Cl] (Z = H, Cl, Br) und zugehörige Literaturwerte.^[78,81,83,103,106,115,160–162]

Absorptionbanden				Zugeordnete Schwingung
5H	5Cl	5Br	Lit.	
in cm ⁻¹	in cm ⁻¹	in cm ⁻¹	in cm ⁻¹	
3358	3447	3412	3440	O-H
~3030	~3073	~3065	3010-3060	C-H (aromat.)
2750-2972	2901-2988	2841-2974	2850-3000	C-H (aliphatisch)
1607	1612	1601	1616/1619	C=N
1545+1445	1531+1460	1529+1466	1538- 1582+1475	C=N (Pyridin)/C=C
1396	1379	1377	1350-1480	C-H
1279	1292	1275	1258-1293	C-O
-	658	646	600-650	C-Cl/C-Br

Dadurch wird die Annahme unterstützt, dass die Synthesen von [2,3/2-MePy/Sal-5Z] erfolgreich gewesen sind.^[78] Allerdings muss dabei beachtet werden, dass die Bande im Falle des [2,3/2-MePy/Sal-5H/Fe^{III}/Cl] sowie des entsprechenden 5Br-Derivates von anderen Signalen überlagert sein könnte. Die C=N-Bande der Imin-Gruppe bei ca. 1610 cm⁻¹ weist eine Rotverschiebung im Vergleich zum reinen Liganden um ca. 20 cm⁻¹ auf, welche auf die Ausbildung einer koordinativen Bindung des Stickstoffs zum Fe^{III}-Zentrum hindeutet.^[81,99,161] Eine weitere, wichtige Bande für die Komplexe ist im Bereich von 1540 bzw. 1530 cm⁻¹ zu finden. Diese stammt von der C=N-Schwingung des Methylpyridin-Ringes. Die Frage, ob dieser durch eine Koordination über die Stickstoff-Gruppe an das Eisen gebunden ist, lässt sich schwer beantworten. Nach FIGGINS *et al.*^[162] würde sich bei einer Koordination die Wellenzahl erhöhen. Dadurch würde sich die Schwingung mit der Imin-Bande überlagern und könnte nicht mehr eindeutig zugeordnet werden. Dies könnte einer der Gründe sein, aus dem [2,3/2-MePy/Sal-5H/Fe^{III}/Cl] im Bereich um 1600 cm⁻¹ mehrere Signale aufzuweisen scheint. Allerdings sind diese Banden für die 5Cl- sowie 5Br-Derivate deutlich schwächer ausgeprägt und werden von der intensiven Absorption bei 1612 bzw.

1601 cm^{-1} überlagert. Aus diesem Grund kann nicht mit Sicherheit belegt werden, ob die Pyridin-Gruppe an das Eisen koordiniert vorliegt. Weitere C-H-Absorptionsbanden liegen im Bereich um 1380 cm^{-1} und bestätigen die C-H-Signale im Bereich um 3000 cm^{-1} .^[160] Die Banden bei 1279, 1292 bzw. 1275 cm^{-1} können den C-O-Schwingungen zugeordnet werden, welche im Vergleich zum reinen Liganden eine Verschiebung zu höheren Wellenzahlen aufweisen. Nach MUNDE *et al.*^[103] ist dies ein Indiz für die Ausbildung einer Bindung des phenolischen Sauerstoffs zum Fe^{III} -Zentrum. Für [2,3/2-MePy/Sal-5Cl/ Fe^{III} /Cl] und das entsprechende Br-Derivat zeigen sich ähnliche Signale. Zusätzliche Banden sind bei 658 bzw. 646 cm^{-1} zu beobachten, welche den C-Cl bzw. C-Br-Schwingungen zugeordnet werden können.^[106] Die koordinativen Bindungen können in diesen Spektren nicht nachgewiesen werden, da die Signale für gewöhnlich unter 600 cm^{-1} auftreten und somit außerhalb des Messbereiches liegen. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Synthesen der Koordinationsverbindungen erfolgreich waren.

Die ESI-MS-Spektren von [2,3/2-MePy/Sal-5H/ Fe^{III} /Cl] (siehe Anhang 45) zeigen einen Peak bei 470.1382 m/z, welcher dem Masse-zu-Ladungs-Verhältnis des einfach geladenen Komplexes (kalk. 470.1400 m/z) entspricht und damit eine erfolgreiche Synthese anzeigt. Für [2,3/2-MePy/Sal-5Cl/ Fe^{III} /Cl] (siehe Anhang 50) können zwei Signale beobachtet werden. Diese liegen bei 538.0620 sowie 540.0607 m/z (kalk. 538.0620 bzw. 540.0591 m/z), wobei das zweite Signal ca. 60 % der Intensität des ersten Signals aufweist. Diese können dem einfach positiv geladenen Komplex zugeordnet werden. Dabei deuten die zwei Signale auf das Isotopenmuster einer Verbindung mit zwei Chlorsubstituenten hin. Würde nur ein Chlor-Atom vorliegen, würde der zweite Peak eine Intensität von ca. 40 % des ersten Signals aufweisen. Damit kann davon ausgegangen werden, dass der Komplex erfolgreich hergestellt wurde. Im Falle des [2,3/2-MePy/Sal-5Br/ Fe^{III} /Cl] (siehe Anhang 58) können drei intensive Signale bei 625.9617, 627.9577 und 629.9589 m/z ausgemacht werden. Die kalkulierten Masse-zu-Ladungsverhältnisse für die gewünschte einfach positiv geladene Verbindung betragen 625.9610, 627.9589 und 629.9569 m/z. Die Aufspaltung in mehrere Signale weist auf das Isotopenmuster von zwei Brom-Atomen hin. Damit kann auch hier von einer erfolgreichen Synthese ausgegangen werden. Interessanterweise zeigen alle drei Spektren ein Signal bei ca. 181.0378 m/z, welches keinem Addukt zugewiesen werden kann. Zusätzlich liegt ein intensiveres Hintergrundrauschen in diesem Bereich vor, weswegen keine Isotopenmuster

ausgewertet werden können. Damit kann nicht ausgemacht werden, ob es sich z. B. um ein Eisen-Addukt oder ein Fragment des Liganden handelt. Eine weitere Möglichkeit wäre ein Artefakt einer vorherigen Messung aus der vorgeschalteten Säule des Massenspektrometers. Allerdings kann dies anhand der hier durchgeführten Messungen nicht belegt werden.

Zur weiteren Charakterisierung der Komplexe wurden Mößbauer-Messungen durchgeführt. Das Mößbauer-Spektrum von $[2,3/2\text{-MePy/Sal-5H/Fe}^{\text{III}}/\text{Cl}]$ ist in Abbildung 89 dargestellt. Abbildung 90 zeigt die Spektren der Cl- bzw. Br-Derivate. Die zugehörigen Mößbauer-Parameter sind in Tabelle 25 aufgelistet. Wie zu erkennen ist, können für das 5H- und das 5Br-Derivat ähnliche Hauptsignale beobachtet werden. Diese zeigen eine Isomerieverschiebung von 0.376 bzw. $0.366 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ und eine Quadrupolaufspaltung von 0.655 bzw. $0.660 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$. Im Falle des 5Cl-Derivates liegen zwei Spezies vor. Das erste Signal weist mit einer IS von $0.368 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ und einer QS von $0.629 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ ähnliche Werte wie die 5H- und 5Br-Verbindungen auf und liegt zu 32 % vor. Diese Werte können einer Fe^{III} -Spezies im High-Spin-Zustand zugeordnet werden und weisen auf die erfolgreiche Ausbildung der gewünschten Komplexverbindung hin.^[51,108] Im Gegensatz zu den Salpet-Komplexen sind die Werte für die Quadrupolaufspaltung deutlich geringer, was auf eine höhere Symmetrie des hier ausgebildeten Komplexes hindeutet.

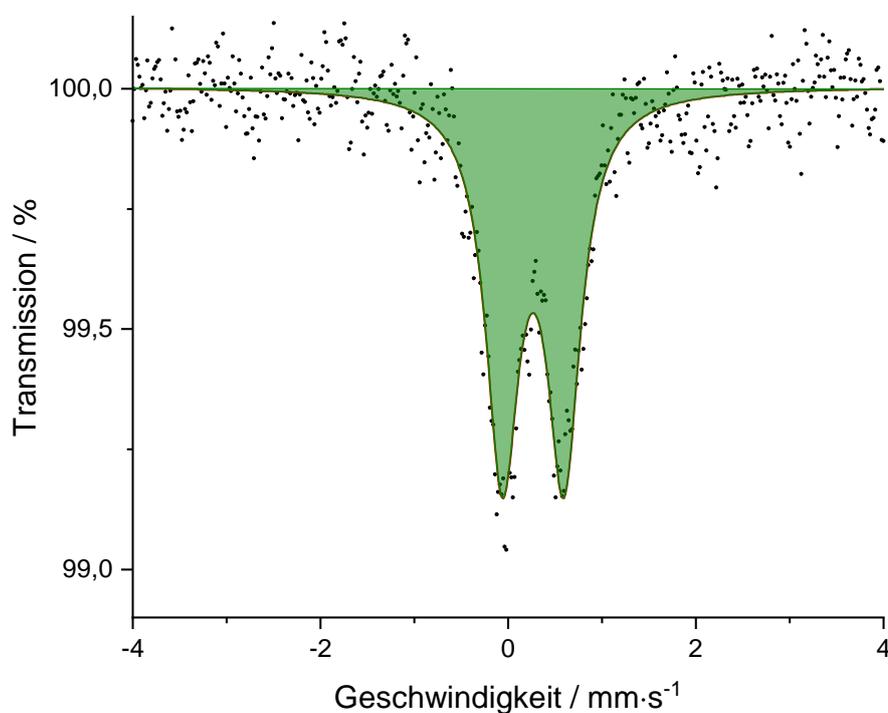


Abbildung 89: Mößbauer-Spektrum von $[2,3/2\text{-MePy/Sal-5H/Fe}^{\text{III}}/\text{Cl}]$ bei 298 K.

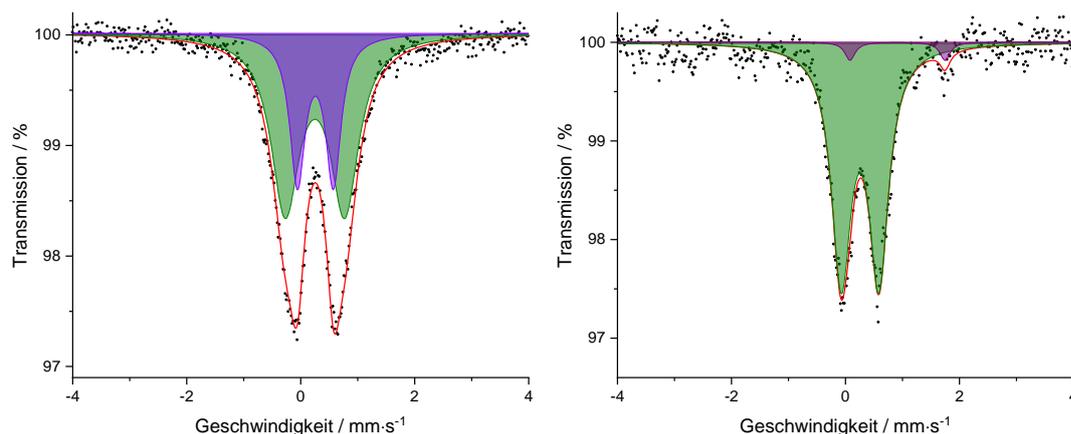


Abbildung 90: Mößbauer-Spektren von [2,3/2-MePy/Sal-5Cl/Fe^{III}/Cl] (links) und [2,3/2-MePy/Sal-5Br/Fe^{III}/Cl] (rechts) bei 298 K.

Ein Grund dafür könnte sein, dass die tertiäre Amin-Gruppe nicht an das Eisen-Zentrum bindet und dadurch eine geringere Verzerrung der oktaedrischen Struktur bei der Ausbildung der koordinativen Bindungen der Imin- und phenolischen Hydroxy-Gruppen vorherrscht. Dadurch könnte unter anderem eine Bindungsbildung mit der Methylpyridin-Gruppe begünstigt werden. Dies könnte eine Verringerung der Quadrupolaufspaltung zur Folge haben. Ein zusätzliches Dublett kann für [2,3/2-MePy/Sal-5Br/Fe^{III}/Cl] beobachtet werden, welches mit einer IS von 1.023 mm·s⁻¹ und eine QS von 1.670 mm·s⁻¹ stark auf eine Fe^{II}-Spezies im High-Spin-Zustand hindeutet.^[51,108] Allerdings scheint die Quadrupolaufspaltung relativ gering zu sein, was auf eine hochsymmetrische Struktur schließen lässt. Das Vorliegen einer Fe^{II}-Spezies ist hier besonders interessant, da im Rahmen der Synthese keine reduzierenden Bedingungen vorlagen.

Tabelle 25: Mößbauer-Parameter von [2,3/2-MePy/Sal-5Z/Fe^{III}/Cl] mit Z = H, Cl oder Br.

		δ_{IS}	ΔQ	FWHM	w-/w ₊	Flächenanteil
		/ mm·s ⁻¹	/ mm·s ⁻¹	/ mm·s ⁻¹		/ %
H	d1	0.376(12)	0.655(21)	0.430(32)	1.000*	100(00)
Cl	d1	0.360(53)	1.043(71)	0.602(26)	1.000*	68.0(130)
	d2	0.368(45)	0.629(24)	0.328(50)	1.000*	32.0(120)
Br	d1	0.366(9)	0.660(16)	0.416(26)	1.000*	96.0(39)
	d2	1.023(77)	1.670(150)	0.220(220)	1.000*	4.0(34)

*Diese Parameter wurden für die Kurvenanpassung festgesetzt.

Aus diesem Grund können keine konkreten Aussagen getroffen werden, welcher Mechanismus der Ausbildung dieser Verbindung zugrunde liegt. Eine Möglichkeit wäre, dass der Ligand aufgrund seiner elektronischen Eigenschaften ein zweiwertiges Eisen-Kation und damit eine Reduktion begünstigt. Allerdings ist nicht bekannt, welche Verbindung oder funktionelle Gruppe in diesem Fall oxidiert werden könnte. Im Gegensatz zu den zuvor besprochenen Verbindungen zeigt [2,3/2-MePy/Sal-5Cl/Fe^{III}/Cl] das intensivste Signal mit einer IS von 0.360 mm·s⁻¹ und einer QS von 1.043 mm·s⁻¹, welche somit deutlich über den anderen Werten liegen. Dies könnte auf das Vorliegen eines Komplexes mit reinem Salpet-Liganden hindeuten. Dieser weist vermutlich eine größere Asymmetrie als der hier besprochene Komplex auf und könnte diese Werte erklären.^[74] Der Grund dafür könnte eine Zersetzung des Methylpyridin-Komplexes oder eine Verunreinigung sein. Dabei muss beachtet werden, dass sich die 5H- wie auch 5Br-Derivate als relativ stabil herausgestellt haben und in den ESI-MS-Spektren keine signifikanten Verunreinigungen durch Salpet-Verbindungen beobachtet werden konnten. Eine weitere Möglichkeit wäre, dass hier zwei unterschiedliche Strukturen des Komplexes nebeneinandervorliegen. Wie in Abschnitt 2.4 beschrieben wurde, können mit Methylpyridin substituierte Liganden sehr unterschiedliche Koordinationsverbindungen ausbilden. Dazu gehören mononukleare aber auch multinukleare Komplexe, in denen z. B. zwei Metallzentren durch zwei Liganden verbunden werden. Allerdings ist unbekannt, warum lediglich das Cl-Derivat eine solche Struktur ausbilden sollte.

6.3.4 Vergleich der Ergebnisse

Im Folgenden werden die vorher besprochenen Ergebnisse mit denen aus der Abschlussarbeit von RENE LUCKA verglichen.^[46]

Wie bereits erwähnt, liegt der Hauptunterschied zwischen der im Rahmen dieser Arbeit und der in der Abschlussarbeit gewählten Herangehensweise in der Synthese des Liganden. Das Ziel hierbei war es, eine Synthesemethode zu finden, mit der eine höhere Ausbeute in einer kürzeren Reaktionszeit bei gleichbleibender Reinheit erreicht werden kann. Dazu wurde im Rahmen dieser Arbeit eine zweistufige Synthese gewählt, bei der zuerst mit Hilfe einer Iminkondensation der Salpet-Ligand ausgebildet wird, welcher anschließend mit 2-Chlormethylpyridin-Hydrochlorid zum potentiell hexadentaten Liganden umgesetzt wurde. Eines der größten Probleme dieser Herangehensweise ist die Ausbildung unterschiedlicher Addukte, in denen das 2-Chlormethylpyridin unter anderem an die phenolische OH-Gruppe bindet. Zusätzlich

ist eine Mehrfachaddition an die Amin-Gruppe möglich, welche z. B. bei der Verwendung von 2-Brommethylpyridin beobachtet werden konnte. Allerdings sind diese quartären Verbindungen relativ instabil und zerfallen zu einem gewissen Teil wieder in die tertiäre Form, können aber im ESI-Massenspektrum nachgewiesen werden. RENE LUCKA wählte in seiner Arbeit einen vierstufigen Syntheseansatz. In den ersten beiden Stufen wird *N*-(2-Aminoethyl)-1,3-propandiamin mit Phthalsäureanhydrid geschützt und anschließend mit 2-Brommethylpyridin-Hydrobromid umgesetzt. Der dritte Schritt besteht aus der Entschützung der Amin-Gruppen durch Lösen der Verbindung in 6 molarer Salzsäure. Im vierten Schritt erfolgt die Bildung des potentiell hexadentaten Liganden durch die Iminkondensation mit den entsprechenden Salicylaldehyden. Der Vorteil dieser Synthesemethode liegt darin, dass 2-Brommethylpyridin-Hydrobromid ohne die ungewünschte Addition an die phenolischen Hydroxy-Gruppen eingesetzt werden kann. Durch die höhere Reaktivität kann in einer kürzeren Reaktionszeit ein höherer Umsetzungsgrad erreicht werden. Zusätzlich ist das quartäre Nebenprodukt relativ leicht abtrennbar, wodurch ein reineres Produkt erhalten werden konnte. Allerdings sind die einzelnen Schritte mit größeren Verlusten verbunden, wodurch nicht die Ausbeuten erreicht werden können, die in der Synthese mit zwei Schritten möglich sind. Zusätzliche Unterschiede können in den Ergebnissen der Charakterisierung der Produkte gefunden werden.

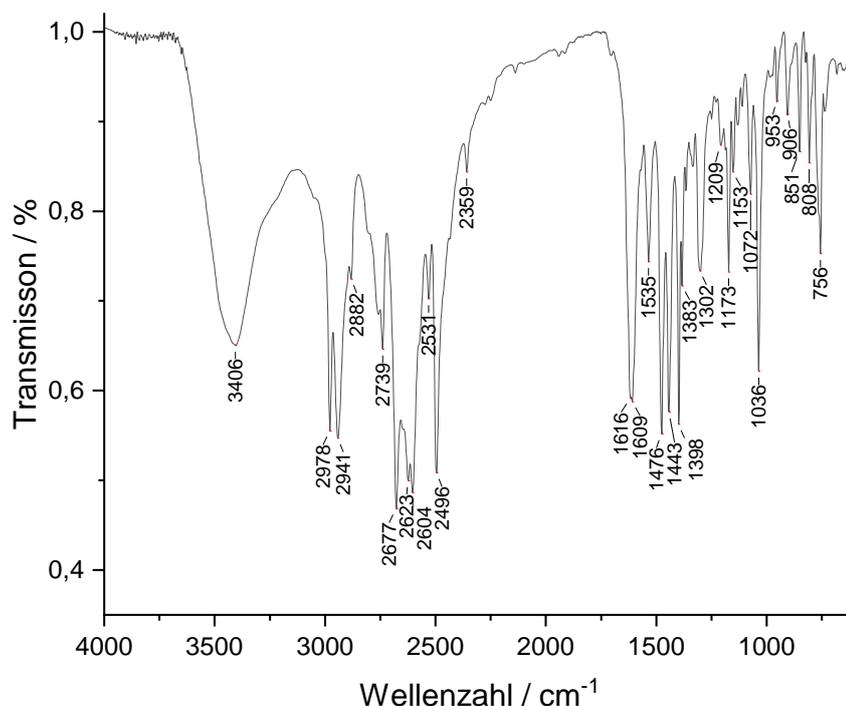


Abbildung 91: KBr-IR-Spektrum von [2,3/2-MePy/Sal-5H/Fe^{III}/Cl] nach R. LUCKA.^[46]

Ein Beispiel bieten hier die IR-Spektren der Komplexverbindungen (siehe Abbildung 91). Während in den hier erhaltenen Daten im Bereich um 3000 cm^{-1} vor allem C-H-Schwingungen der aromatischen Ringe wie auch der asymmetrischen Brücke auftreten, können in den von RENE LUCKA erhaltenen Messungen weitere Absorptionsbanden beobachtet werden. Diese lassen auf die Anwesenheit von protoniertem Triethylamin schließen, welches dem Abfangen des bei der Komplexierung entstehenden Hydrochlorids dienen sollte, um somit eine größere Ausbeute zu erreichen. Allerdings ist dies oft nicht zwingend erforderlich, da die Affinität des Liganden gegenüber Fe^{III} so stark ausgeprägt ist, dass die Ausbeute durch das Hydrochlorid nur geringfügig beeinflusst wird. Dies konnte bereits mit den ESI-MS-Messungen der Vorläuferverbindungen bestätigt werden (vgl. Abschnitt 6.3.1 und 6.3.2). Die Absorptionsbanden im Bereich um $<1700\text{ cm}^{-1}$ weisen in beiden Arbeiten ähnliche Werte auf und lassen so auf ähnliche Produkte schließen. Die geringen Unterschiede vor allem hinsichtlich der Intensitäten können auf die unterschiedlichen Probenpräparationen (ATR-Methode in dieser Arbeit im Vergleich zur KBr-Methode in der Arbeit von RENE LUCKA) und unterschiedlichen Grundlinienkorrekturen zurückgeführt werden. Ähnliche Unterschiede liegen in den Messungen von [2,3/2-MePy/Sal-5Br/ Fe^{III} /Cl] von RENE LUCKA vor. Während die Absorptionsbanden ein sehr ähnliches Muster wie das des hier hergestellten Komplexes [2,3/2-MePy/Sal-5Br/ Fe^{III} /Cl] aufweisen, liegt eine weitere intensive Bande bei ca. 1630 cm^{-1} vor. Für das Auftreten dieser Schwingungen gibt es verschiedene Erklärungen. Zum einen könnte es sich hierbei um eine Verunreinigung durch 5-Bromsalicylaldehyd oder den freien Liganden handeln, dessen Imin-Gruppe nicht an das Metallzentrum gebunden vorliegt. Allerdings ist dies eher unwahrscheinlich, da in diesem Falle weitere Banden auftreten müssten, welche z. B. auf die phenolische OH-Gruppe zurückzuführen sind. Eine weitere Erklärung könnte die Ausbildung einer koordinativen Bindung der Methylpyridin-Gruppe an das Eisenzentrum sein. Nach FIGGINS *et al.*^[162] verschieben sich die C=N-Banden der Pyridin-Gruppe einer ähnlichen Verbindung von 1587 bzw. 1567 cm^{-1} nach 1619 bzw. 1599 cm^{-1} aufgrund der Ausbildung der koordinativen Bindung. Dies könnte darauf hindeuten, dass sich in dieser Synthese ein neuer Komplex gebildet hat, in dem die Imin-, Hydroxy- und Pyridin-Gruppe an das Eisenzentrum binden. Um dies näher zu untersuchen, können die Mößbauer-Messungen herangezogen werden.

Tabelle 26: Mößbauer-Parameter von [2,3/2-MePy/Sal-5Z/Fe^{III}/Cl] mit Z = H, Cl und Br. Die Parameter der unteren Zeilen stammen aus der Arbeit von RENE LUCKA.^[46]

		δ_s	ΔQ	FWHM	w-/w ₊	Flächenanteil
		/ mm·s ⁻¹	/ mm·s ⁻¹	/ mm·s ⁻¹		/ %
H	d1	0.376(12)	0.655(21)	0.430(32)	1.000*	100(00)
Cl	d1	0.360(53)	1.043(71)	0.602(26)	1.000*	68.0(130)
	d2	0.368(45)	0.629(24)	0.328(50)	1.000*	32.0(120)
Br	d1	0.366(9)	0.660(16)	0.416(26)	1.000*	96.0(39)
	d2	1.023(77)	1.670(150)	0.220(220)	1.000*	4.0(34)
H(RL)	d1	0.382(13)	0.862(37)	0.566(56)	1.000*	84.4(68)
	d2	0.175(32)	1.875(66)	0.292(110)	1.000*	15.6(57)
Br(RL)	d1	0.378(19)	0.784(32)	0.566(56)	1.000*	100(00)

*Diese Parameter wurden für die Kurvenanpassung festgesetzt.

Die entsprechenden Parameter sind in Tabelle 26 aufgelistet. Interessanterweise decken sich die Mößbauer-Messungen von LUCKA^[46] nicht vollständig mit den in dieser Arbeit durchgeführten Messungen. Die Isomerieverschiebungen weisen für alle Komplexe nur geringfügige Unterschiede auf und deuten damit auf eine ähnliche chemische Umgebung hin. Allerdings sind die Werte der Quadrupolaufspaltungen im Falle der in dieser Arbeit synthetisierten Komplexe um ca. 0.2 mm·s⁻¹ geringer und zeigen damit eine höhere Symmetrie der Koordinationssphäre an. Dies ist insoweit interessant, als dass die ESI-MS-Messungen ähnliche Signale aufweisen und es sich somit um dieselben Verbindungen zu handeln scheint. Für [2,3/2-MePy/Sal-5H/Fe^{III}/Cl] kann das Kation [2,3/2-MePy/Sal-5H/Fe^{III}]⁺ mit einem Masse-zu-Ladungsverhältnis von 470.0805 m/z beobachtet werden, wohingegen in dieser Arbeit 470.1382 m/z gefunden wurden. Für das entsprechende Br-Derivat liegen die Signale bei 627.8657 m/z für LUCKA bzw. 627.9577 m/z in dieser Arbeit. Zusätzlich ist in beiden Fällen das Isotopenmuster von zwei Brom-Atomen zu erkennen. Allerdings können anhand der ESI-Massenspektrometrie keine exakten Aussagen bezüglich der Struktur getroffen werden, da nur die Masse-zu-Ladungsverhältnisse der Kationen detektiert werden, ungeachtet davon, welcher Teil des Liganden an das

Eisen-Kation bindet. Nichtsdestotrotz kann davon ausgegangen werden, dass in beiden Arbeiten der gewünschte Komplex den größten Anteil des Produktes ausmacht. Deswegen wird davon ausgegangen, dass sich die Abweichungen auf die Bindungsstruktur des Liganden und des Zentralatoms zurückführen lassen. Ein weiterer Grund könnten eventuelle Wechselwirkungen zwischen dem Triethylamin und dem Komplex sein, welche einen Einfluss auf die Mößbauer-Parameter haben könnten. Dieses ist, wie bereits bei der Diskussion der IR-Spektren angeführt wurde, auch in den ESI-MS-Spektren als protoniertes Triethylamin mit einem Peak bei 102.1066 m/z vorhanden. Derartige Wechselwirkungen können allerdings nur durch Einkristallstrukturanalysen charakterisiert werden, welche im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich waren, da die Komplexe keine Einkristalle ausgebildet haben. Weitere Unterschiede liegen in den hier durchgeführten ESI-MS-Messungen in Form von Signalen bei 181.0378 m/z vor. Diese deuten auf Addukte von Methylpyridin, Lösungsmittel-Molekülen wie beispielsweise Xylol oder Verunreinigungen der Säule hin. Ähnliches gilt für 2-Chlormethylpyridin-Hydrochlorid und 2-Brommethylpyridin-Hydrobromid.

Abschließend kann gesagt werden, dass in beiden Arbeiten die gewünschten Koordinationsverbindungen mit einer hohen Reinheit hergestellt wurden. Nichtsdestotrotz sind weitere Synthesen und Messungen notwendig, um alle hier auftretenden Sachverhalte hinreichend zu erklären und herauszustellen, welche Syntheseroute zu bevorzugen ist. Auf diesen Aspekt wird in Kapitel 7 näher eingegangen.

7 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Promotion wurden drei unterschiedliche Komplexsysteme auf Basis von Eisen synthetisiert und charakterisiert. Dabei wurden Liganden mit unterschiedlicher potentieller Zähigkeit verwendet.

Als Erstes wurden die Liganden vom N₂O₂-Cyclohexan-Salen-Typen betrachtet, welche eine Gruppe von potentiell tetradentaten Liganden bilden. Im Gegensatz zum bekannten Salen-Liganden wurde hier 1,2-Cyclohexandiamin anstelle von Ethylendiamin eingesetzt. Der Vorteil liegt in der Chiralität der Ausgangsverbindung, welche auch eine potentielle Chiralität in den Komplexen und den Kristallsystemen hervorrufen kann. Im Rahmen dieser Arbeit konnten neun neue Komplexe synthetisiert werden. Drei dieser Verbindungen, welche auf Salicylaldehyd, 5-Chlorsalicylaldehyd sowie 5-Bromsalicylaldehyd basieren, dienten als Ausgangsstoffe für die Austauschreaktionen der zwei axialen Liganden gegen Imidazol oder Pyrazol. Anhand der ATR-FTIR- und Mößbauer-Spektren konnte gezeigt werden, dass diese drei Komplexe vermutlich Acetonitril sowie Chlorid als fünften und sechsten Liganden aufweisen. Dies konnte damit erklärt werden, dass Acetonitril während der Reaktion als Lösungsmittel diente und Chlorid aus dem eingesetzten FeCl₃ in das System gelangte. Die sechs weiteren Komplexe wurden aus dem Ligandenaustausch von Acetonitril und Chlorid gegen Imidazol sowie Perchlorat oder Hexafluorophosphat als Gegenion erhalten. Hier konnte gezeigt werden, dass die auf Salicylaldehyd basierenden Verbindungen die beste Löslichkeit in den verwendeten Lösungsmitteln aufwiesen und dadurch die größten Ausbeuten erreicht werden konnten. Mößbauer-Messungen bei 298 sowie 77 K haben gezeigt, dass die Fe^{III}-Zentren der 5H-Derivate im High-Spin-Zustand vorliegen und in dem hier gemessenen Bereich keinen Spin-Crossover aufweisen. Für das 5Cl-Derivat konnten die entsprechenden Imidazol-Komplexe mit Perchlorat sowie Hexafluorophosphat als Gegenion erhalten werden. Dabei hat sich gezeigt, dass im Falle des Perchlorats die Verbindung einen Spin-Crossover aufweist und bei 77 K zu ca. 34 % im Low-Spin-Zustand vorliegt. Im Gegensatz dazu konnte für den Komplex mit PF₆ kein Spin-Übergang beobachtet werden. Hier wiesen die Mößbauer-Parameter darauf hin, dass vermutlich nicht die gewünschte Verbindung erhalten wurde. Für [Fe^{III}(chsalen-5Br)Im₂]A konnten ebenfalls die Imidazol-Komplexe mit Perchlorat sowie Hexafluorophosphat als Gegenion erhalten werden. Dabei war die Ausbeute im Falle

des Perchlorates zu gering, um Mößbauer-Messungen durchzuführen und auf einen eventuellen Spin-Übergang zu untersuchen. Der Komplex mit Hexafluorophosphat zeigt einen unvollständigen Spin-Übergang bei dem Abkühlen auf 77 K und liegt zu ca. 10.6 % im Low-Spin-Zustand vor. Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass die hier synthetisierten Komplexe eine höhere Empfindlichkeit gegenüber Sauerstoff und Wasser aufzuweisen scheinen als die Salen-Analoga. Dabei ist die Ausbildung von Sauerstoffbrücken zwischen zwei Molekülen durch den Kontakt mit Wasser oder O₂ möglich. Dies konnte durch den Nachweis der entsprechenden Addukte in den Synthesen der Ausgangskomplexe sowie Imidazol-Komplexe bestätigt werden.

Als nächster Schritt wäre es vielversprechend, diese Komplexe erneut in unterschiedlichen Lösungsmitteln zu synthetisieren. Wie sich gezeigt hatte, scheinen die Verbindungen sehr empfindlich gegenüber Wasser oder Sauerstoff zu sein, was nahelegt, die Synthesen mit getrockneten und entgasten Lösungsmitteln in einer Glovebox durchzuführen. Des Weiteren sollte ein Verzicht von Triethylamin in Betracht gezogen werden, da dieses die Ausbildung von Sauerstoff-Addukten zu begünstigen scheint. Zusätzlich könnten weitere Modifikationen an dem Liganden durchgeführt werden. Dazu gehören unter anderem Salicylaldehyd-Derivate mit Methyl-, Methoxy- oder weiteren Halogen-Gruppen. Möglich wäre auch ein Austausch des fünften und sechsten Liganden gegen Pyridine, Methylimidazole oder Aminoimidazole. Des Weiteren wäre der Einsatz weiterer Gegenionen wie Tetrafluoroborat, Tetraphenylborat oder anorganische Verbindungen wie beispielsweise Sulfaten oder Nitraten denkbar. Die Komplexe zeigten ein vielversprechendes Verhalten hinsichtlich der Bildung von Einkristallen. Allerdings ist es hierzu erforderlich, eine entsprechend hohe Reinheit zu erreichen, um eine Strukturanalyse durchführen zu können. Zusätzlich stellen die hier synthetisierten Verbindungen aufgrund des planaren tetradentaten Liganden und der zwei axialen Koordinationsstellen ideale Kandidaten für die Bildung linearer, multinuklearer Systeme dar. Diese Möglichkeit wurde unter anderem von NEMEC *et al.*^[33] und HARDING *et al.*^[53] beschrieben und analysiert. Von besonderem Interesse sind hierbei die Änderungen der magnetischen Eigenschaften durch den Übertrag von Elektronen zwischen zwei Metallzentren (vgl. ETCST). Diese beruhen auf den unterschiedlichen Verteilungen der Elektronen in den d-Orbitalen im Low- und High-Spin-Zustand. Dabei weist der Low-Spin-Zustand ein geringeres magnetisches Moment auf als der

High-Spin-Zustand. Solche Übergänge könnten durch Temperaturänderungen oder auch Protonierungen herbeigeführt werden.

Im zweiten Teil wurden Komplexe mit einem pentadentaten Liganden und die zugehörigen Ausgangsverbindungen besprochen. Dabei handelt es sich um einen N_3O_2 -Liganden des Salpet-Typen, welcher eine zusätzliche Sulfonsäure-Gruppe an der fünften Position des aromatischen Ringes des Salicylaldehyden aufweist. Dieser wurde in mehreren Schritten aufgebaut. Zuerst wurde 5Z-Sulfosalicylaldehyd in einer dreistufigen Synthese hergestellt. Dazu wurden verschiedene Carbonate als Basen eingesetzt, um die Sulfonsäure-Gruppe mit unterschiedlichen Kationen, in diesem Falle Natrium, Kalium, Rubidium oder Cäsium, zu erhalten. Zusätzlich wurde der Einfluss der eingesetzten Carbonat-Menge auf die Reinheit und Ausbeute von 5Na-Sulfosalicylaldehyd untersucht. Hier hat sich gezeigt, dass die größte Ausbeute erreicht werden kann, wenn im Vergleich zur Literatursynthese eine geringere Menge Natriumcarbonat eingesetzt wird. Des Weiteren wurde gezeigt, dass die Salicylaldehyd-Derivate eine Keto-Phenol-Tautomerie aufweisen, wenn diese mit Salzsäure oder Natronlauge versetzt werden. Im nächsten Schritt wurden die Verbindungen mit *N*-(2-Aminoethyl)-1,3-propandiamin umgesetzt, um das jeweilige Salpet-Derivat zu erhalten. Die Synthesen wurden in Acetonitril und in einem Acetonitril/Wasser-Gemisch durchgeführt. Wie sich gezeigt hat, liefern beide Ansätze das gewünschte Produkt. Zusätzlich weisen diese Verbindungen, ähnlich wie die entsprechenden Salicylaldehyde, eine Phenol-Imin-Keto-Amin-Tautomerie auf. Im Falle des ACN/H₂O-Gemisches liegt das Gleichgewicht stärker auf der Phenol-Imin-Seite, was mit der eingesetzten Salzsäure oder dem daraus resultierenden protonierten Triethylamin, welches nicht vollständig abgetrennt werden konnte, begründet wurde. Des Weiteren wurden mehrere Komplexe auf Basis dieser Liganden aus unterschiedlichen Lösungsmitteln (Aceton, DMF und DMSO) hergestellt. Im Falle des Dimethylformamids sowie Dimethylsulfoxids konnte gezeigt werden, dass diese an das Metallzentrum gebunden zu sein scheinen, wohingegen nicht sicher ist, ob sich der gewünschte Komplex in Aceton ausgebildet hat. Weitere Komplexe auf Basis der Na-, K-, Rb- und Cs-Salicylaldehyde wurden in Acetonitril synthetisiert. Hier konnte beobachtet werden, dass das Eisen/Schwefel- oder Eisen/Kation-Verhältnis nicht 1:2 entspricht, sondern ein leichter Überschuss an Eisen vorliegt. Dies wurde damit begründet, dass die Azidität der Sulfonsäure-Gruppe gering genug ist, um einen Austausch des Kations gegen H⁺ zu ermöglichen, wodurch die Verbindung teilweise

in protonierter Form vorliegt. Des Weiteren waren auch hier Tautomerien bei der Zugabe von Salzsäure oder Natronlauge zu erkennen, welche mit einer deutlichen Farbänderung der Verbindung einhergingen. In den Mößbauer-Messungen konnte zusätzlich zu der High-Spin-Spezies, welche vermutlich dem gewünschten Komplex entspricht, eine weitere Low-Spin-Verbindung beobachtet werden. Trotz eines Vergleichs mit eventuellen Verunreinigungen und Referenzkomplexen war keine eindeutige Zuordnung möglich. Eine Hypothese ist die Ausbildung von intramolekularen Wechselwirkungen zwischen den Eisen-Zentren und den Sulfonsäure-Gruppen. Nach der Protonierung der Probe mit Salzsäure konnte diese Spezies nicht mehr beobachtet werden und ließ sich auch durch eine erneute Deprotonierung nicht wiederherstellen. Um genauere Aussagen treffen zu können, wären Einkristallstrukturanalysen notwendig, welche im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich waren, da die Komplexe keine Einkristalle ausbildeten.

Im nächsten Schritt wäre es vielversprechend, eine quantitative Analyse hinsichtlich des pH-Verhaltens dieser Komplexe durchzuführen und mit bekannten Verbindungen auf Basis des Salpet-Liganden zu vergleichen. Dabei könnten mittels Titrations die Säurekonstanten der einzelnen Protonierungsstufen bestimmt werden, um so Aussagen über den Mechanismus der Protonierung zu treffen und eventuell neue Erkenntnisse über die Low-Spin-Spezies zu erhalten. Des Weiteren könnten zusätzliche Arbeiten hinsichtlich der Konstruktion eines Sensorsystems durchgeführt werden. Da die Verbindungsklasse eine hohe Empfindlichkeit gegenüber Säuren und Basen aufweist und dabei eine signifikante, reversible Farbänderung zeigt, stellt sie einen guten Anwärter für potentielle pH-Sensoren dar. Zusätzlich wäre auch die Verwendung von mehrwertigen Kationen denkbar, um potentielle Dimere oder Trimere auszubilden und eine Koordination der Sulfonsäure-Gruppen an die Eisen-Zentren zu begünstigen. Eine weitere Möglichkeit wäre die Verwendung einer Carbonsäure-Funktion anstelle der Sulfonsäure. Diese könnte beispielweise zur Veresterung verwendet werden. Zusätzlich sind sie aufgrund ihrer geringeren Säurestärke mit schwächeren Säuren protonierbar. Eine weitere Möglichkeit wäre die Verwendung der Sulfonsäure-Verbindungen als Gegenionen in positiv geladenen Koordinationsverbindungen wie Fe^{II} -Triazolkomplexen.

Den dritten Teil der Arbeit bildeten Komplexe mit potentiell hexadentaten Liganden des N_4O_2 -Typs. Dazu wurden zuerst unterschiedliche Salpet-Liganden mit Wasserstoff, Chlor oder Brom an der fünften Position des Salicylaldehyden und *N*-(2-

Aminoethyl)-1,3-propandiamin als asymmetrische Brücke hergestellt. Anschließend wurden diese mit 2-Chlormethylpyridin-Hydrochlorid und FeCl_3 umgesetzt, um die Komplexverbindung zu erhalten. Hier haben die ATR-FTIR-Messungen sowie ESI-MS-Messungen gezeigt, dass sich die gewünschten Komplexe ausgebildet zu haben scheinen. Dabei können allerdings keine konkreten Aussagen bzgl. der Bindungssituation getroffen werden. Die IR-Banden legen die Vermutung nahe, dass das Methylpyridin nicht an das Eisen-Zentrum gebunden zu sein scheint. Wäre dem nicht so, würden aufgrund der sechsfachen Koordination des Liganden zusätzliche freie Anionen vorliegen. Allerdings würde es sich dabei um Chlorid handeln, welches mit den hier durchgeführten Messmethoden nicht nachgewiesen werden kann. Die Mößbauer-Messungen zeigten das Vorliegen einer Fe^{III} -Spezies im High-Spin-Zustand für das 5H-Derivat, wohingegen für das Cl- sowie Br-Derivat jeweils zwei Spezies beobachtet werden konnten. Im Falle des Cl-Derivates handelte es sich um eine weitere Fe^{III} -Verbindung im High-Spin-Zustand, für die eine größere Inhomogenität im elektrischen Feld um den Atomkern vorliegt. Für den Br-Komplex konnte eine zusätzliche Fe^{II} -Spezies im High-Spin-Zustand zugeordnet werden, welche auf eine eventuelle Reduktion des Fe^{III} -Kations zurückgeführt wurde.

Im letzten Abschnitt wurde eine Diskussion dieser Komplexe mit den Ergebnissen aus der Bachelorarbeit von RENE LUCKA durchgeführt.^[46] Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine unterschiedliche Synthesemethode als in der Bachelorarbeit gewählt, wodurch größere Ausbeuten und kürzere Reaktionszeiten erreicht werden sollten. Insgesamt hat sich gezeigt, dass in beiden Fällen dieselben Komplexe mit ähnlicher Reinheit erhalten werden konnten. Unterschiede wurden für $[2,3/2\text{-MePy/Sal-5Br/Fe}^{\text{III}}/\text{Cl}]$ aus der Bachelorarbeit von R. LUCKA beobachtet. Dabei legten die IR-Messungen die Vermutung nahe, dass hier eine Bindung des Pyridins an das Eisen-Zentrum vorliegen könnte, welche aus einer Verschiebung der potentiellen C=N-Bande des Pyridins abgeleitet wurde. Genauere Aussagen waren nicht möglich, da keine Einkristalle erhalten und damit keine Einkristallstrukturanalysen durchgeführt werden konnten.

In Zukunft könnten weitere Komplexe auf Basis des potentiell hexadentaten Liganden hergestellt werden. Dazu könnten verschiedene Salicylaldehyd- oder Methylpyridin-Derivate eingesetzt werden. Vielversprechend wäre auch die gezielte Mehrfachaddition von Methylpyridin an die Amin- oder Hydroxy-Gruppe, um neue Bindungsmöglichkeiten hinzuzufügen. Des Weiteren könnten die Imin-Gruppen reduziert und damit für eine Substitution zugänglich gemacht werden. Um die

Bindungssituation näher zu untersuchen, könnten weitere Anionen mit dem Komplex kombiniert werden. Sollte ein hexadentater Ligand vorliegen, könnte durch den Einsatz größerer, nicht koordinierender Anionen das Kristallisationsverhalten beeinflusst und die Ausbildung von Einkristallen begünstigt werden. Zusätzlich wäre die Untersuchung des pH-Verhaltens dieser Komplexklasse von Interesse. Denkbar wäre hier eine Protonierung der Pyridin-Gruppe und dem damit einhergehenden Bindungsbruch zum Metallzentrum, wodurch ähnliche Mechanismen und Anwendungen möglich wären, wie sie VENKATARAMANI *et al.*^[48] oder HEITMANN *et al.*^[47] mit funktionalisierten Porphyrin-Verbindungen gezeigt haben. Zu diesen möglichen Anwendungen gehört beispielsweise die Verwendung als Kontrastmittel in der Magnetresonanztomographie.

Um der Frage nachzugehen, ob eine Eignung der hier erhaltenen Verbindungen für Anwendungen im Weltraum vorliegt, müssen zuerst die möglichen Anwendungsgebiete und die sich daraus ergebenden Anforderungen evaluiert werden. Wie bereits in Kapitel 1 besprochen wurde, können molekulare Schalter als potentielle Sensoren, Informationsspeicher oder auch Aktuatoren eingesetzt werden. Dabei liegen für jedes dieser Gebiete bereits für terrestrische Anwendungen noch große Schwierigkeiten vor, welche einer großflächigen Verwendung entgegenstehen, wohingegen im Weltraum zusätzliche Herausforderungen hinzukommen, die beachtet werden müssen. Dazu gehören unter anderem die kosmische Strahlung, welche zu Bindungsbrüchen und damit einer Zersetzung der Verbindungen führen kann. Dies hätte vor allem Auswirkungen auf Speichermedien, weil somit gespeicherte Informationen verloren gehen könnten. Zusätzliche Probleme können bei Sensorsystemen auf Basis molekularer Schalter auftreten. Aufgrund der geringen Temperaturen im Weltall gestalten sich Temperaturmessungen mit Spin-Crossover-Verbindungen als schwierig, da die gemessenen Temperaturbereiche um ca. 270 K damit nahe dem absoluten Nullpunkt von ca. 273.15 K liegen und somit ein sehr abrupter Spin-Übergang vorliegen muss, um diesen Bereich abbilden zu können. Für extraterrestrische Anwendungen auf anderen Himmelskörpern könnte diese Thematik eine untergeordnete Rolle spielen. Weiterhin dürfen keine störenden Effekte wie beispielsweise der LIESST- oder HAXIESST-Effekt vorliegen, da diese zu einer Verfälschung der Messergebnisse führen würden. Ähnliche Probleme können auch für Aktuatoren auftreten. Für die Detektion eventueller gasförmiger Verbindungen

müssten die Sensorsysteme im direkten Kontakt mit der Umgebung stehen, was eine besondere Herausforderung an die Stabilität der molekularen Schalter darstellt und das Einbringen in eine inerte Matrix erforderlich macht. Dabei muss auch das mögliche Ausgasen der Verbindungen oder weiterer, in das Kristallgitter eingebrachter Moleküle (z. B. Wasser) aufgrund von geringen Drücken beachtet werden. Diese können einen großen Einfluss auf die Schalttemperatur ausüben. Beispiele sind hier Triazol-Systeme, bei denen durch das Ausdampfen von Wassermolekülen eine Veränderung der Schalttemperatur um beispielsweise 50 °C erreicht werden kann.

Vor diesem Hintergrund lässt sich sagen, dass keine der im Rahmen dieser Arbeit erhaltenen Verbindungen für Anwendungen im Weltraum geeignet sind. Neben Problemen mit der Stabilität der Salen-Komplexe liegen auch die Spin-Übergänge nur graduell und unvollständig vor. Zusätzlich können für die Komplexe mit Salpet- sowie potentiell hexadentaten Liganden keine Stimuli-induzierten Spin-Übergänge beobachtet werden. Im Falle der Verbindungen mit Sulfonsäure-Gruppe liegt eine pH-abhängige Farbänderung vor, welche in Sensorsystemen Anwendung finden könnte. Allerdings sind hierfür quantitative Messungen und Kalibrationen notwendig, um die Charakteristika der Koordinationsverbindung zu bestimmen. Anschließend wären Untersuchungen hinsichtlich der Stabilität und die Überführung in eine inerte Matrix notwendig, um somit ein langzeitstabiles und wiederverwendbares Sensorsystem zu erhalten.

8 Literaturverzeichnis

- [1] R. R. Schaller, *IEEE Spectr.* **1997**, *34*, 52–59.
- [2] D. Mamaluy, X. Gao, *Appl. Phys. Lett.* **2015**, *106*, 193503.
- [3] M. M. Waldrop, *Nature* **2016**, *530*, 144–147.
- [4] J. M. Shalf, R. Leland, *Computer (Long Beach Calif.)* **2015**, *48*, 14–23.
- [5] M. M. Shulaker, G. Hills, R. S. Park, R. T. Howe, K. Saraswat, H. S. P. Wong, S. Mitra, *Nature* **2017**, *547*, 74–78.
- [6] P. Gütllich, A. B. Gaspar, Y. Garcia, *Beilstein J. Org. Chem.* **2013**, *9*, 342–391.
- [7] L. Cambi, L. Szegö, *Berichte der Dtsch. Chem. Gesellschaft (A B Ser.)* **1931**, *64*, 2591–2598.
- [8] P. Gütllich, *Chemie unserer Zeit* **1970**, *4*, 133–144.
- [9] P. Gütllich, A. Hauser, H. Spiering, *Angew. Chemie* **1994**, *106*, 2109–2141.
- [10] C. Krüger, P. Augustín, I. Nemeč, Z. Trávníček, H. Oshio, R. Boča, F. Renz, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, *2013*, 902–915.
- [11] C. Krüger, P. Augustín, L. Dlháň, J. Pavlik, J. Moncol', I. Nemeč, R. Boča, F. Renz, *Polyhedron* **2015**, *87*, 194–201.
- [12] T. Shiga, R. Saiki, L. Akiyama, R. Kumai, D. Natke, F. Renz, J. M. Cameron, G. N. Newton, H. Oshio, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2019**, *58*, 5658–5662.
- [13] M. Nihei, Y. Sekine, N. Suganami, K. Nakazawa, A. Nakao, H. Nakao, Y. Murakami, H. Oshio, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 3592–3600.
- [14] M. Nihei, K. Shiroyanagi, M. Kato, R. Takayama, H. Murakami, Y. Kera, Y. Sekine, H. Oshio, *Inorg. Chem.* **2019**, *58*, 11912–11919.
- [15] O. Kahn, C. J. Martinez, *Science (80-.)* **1998**, *279*, 44–48.
- [16] F. Renz, *J. Phys. Conf. Ser.* **2010**, *217*, 012022.
- [17] D. Unruh, P. Homenya, M. Kumar, R. Sindelar, Y. Garcia, F. Renz, *Dalt. Trans.* **2016**.
- [18] P. Homenya, L. Heyer, F. Renz, *Pure Appl. Chem.* **2015**, *87*, 293–300.
- [19] J. F. Létard, P. Guionneau, O. Nguyen, J. S. Costa, S. Marcén, G. Chastanet, M. Marchivie, L. Goux-Capes, *Chem. - A Eur. J.* **2005**, *11*, 4582–4589.
- [20] F. Renz, H. Spiering, H. A. Goodwin, P. Gütllich, *Hyperfine Interact.* **2000**, *126*, 155–158.
- [21] G. Vankó, F. Renz, G. Molnár, T. Neisius, S. Kárpáti, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2007**, *46*, 5306–5309.
- [22] F. Renz, G. Vankó, P. Homenya, R. Saadat, Z. Németh, S. Huotari, *Eur. J.*

- Inorg. Chem.* **2012**, *2*, 2653–2655.
- [23] K. Boukheddaden, H. Fourati, Y. Singh, G. Chastanet, *Magnetochemistry* **2019**, *5*, 21.
- [24] B. D. Terris, H. J. Mamin, D. Rugar, *Appl. Phys. Lett.* **1996**, *68*, 141–143.
- [25] J. B. Leen, P. Hansen, Y.-T. Cheng, A. Gibby, L. Hesselink, *Appl. Phys. Lett.* **2010**, *97*, 073111.
- [26] Product Manual Barracuda, <http://www.seagate.com/>; 27.09.2014.
- [27] S. Jiang, Y. Zhang, R. Zhang, C. Hu, M. Liao, Y. Luo, J. Yang, Z. Dong, J. G. Hou, *Nature Nanotechnology* **2015**, *10*, 865–870.
- [28] C. Lefter, R. Tan, J. Dugay, S. Tricard, G. Molnár, L. Salmon, J. Carrey, W. Nicolazzi, A. Rotaru, A. Bousseksou, *Chem. Phys. Lett.* **2016**, *644*, 138–141.
- [29] M. S. Khan, H. Farooq, C. Wittmund, S. Klimke, R. Lachmayer, F. Renz, B. Roth, *Polymers (Basel)*. **2021**, *13*, 1–10.
- [30] K. Hanahara, H. Ono, T. Fujinami, N. Matsumoto, Y. Sunatsuki, *Inorganica Chim. Acta* **2015**, *429*, 93–98.
- [31] T. Fujinami, M. Koike, N. Matsumoto, Y. Sunatsuki, A. Okazawa, N. Kojima, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 2254–2259.
- [32] B. J. Kennedy, A. C. McGrath, K. S. Murray, B. W. Skelton, A. H. White, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 483–495.
- [33] I. Nemeč, P. Zoufalý, R. Herchel, Z. Trávníček, *Inorg. Chem. Commun.* **2013**, *35*, 50–53.
- [34] R. Appelt, H. Vahrenkamp, *Inorganica Chim. Acta* **2003**, *350*, 387–398.
- [35] C. Beghidja, G. Rogez, J. Kortus, M. Wesolek, R. Welter, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3140–3141.
- [36] I. Šalitraš, R. Boča, R. Herchel, J. Moncol, I. Nemeč, M. Ruben, F. Renz, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 12755–12767.
- [37] F. Renz, C. Zaba, L. Roßberg, S. Jung, M. Klein, G. Klingelhöfer, A. Wünsche, S. Reinhardt, M. Menzel, *Polyhedron* **2009**, *28*, 2036–2038.
- [38] R. Boča, I. Šalitraš, J. Kožíšek, J. Linares, J. Moncol, F. Renz, *Dalt. Trans.* **2010**, *39*, 2198–2200.
- [39] F. Renz, P. Kerep, *Polyhedron* **2005**, *24*, 2849–2851.
- [40] C. Mathonière, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2018**, *2018*, 248–258.
- [41] Y. S. Meng, O. Sato, T. Liu, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2018**, *57*, 12216–12226.
- [42] J. X. Hu, L. Luo, X. J. Lv, L. Liu, Q. Liu, Y. K. Yang, C. Y. Duan, Y. Luo, T. Liu, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2017**, *56*, 7663–7668.
- [43] T. Liu, D. P. Dong, S. Kanegawa, S. Kang, O. Sato, Y. Shiota, K. Yoshizawa,

- S. Hayami, S. Wu, C. He, et al., *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2012**, *51*, 4367–4370.
- [44] C. Rajnák, R. Mičová, J. Moncol, L. Dlháň, C. Krüger, F. Renz, R. Boča, *Dalt. Trans.* **2021**, *50*, 472–475.
- [45] M. J. Reimann, D. R. Salmon, J. T. Horton, E. C. Gier, L. R. Jefferies, *ACS Omega* **2019**, *4*, 2874–2882.
- [46] R. Lucka, *Potentielle Stimuli-Responsive Hexadentate Koordinationsverbindungen (Bachelorarbeit)*, **2018**.
- [47] G. Heitmann, C. Schütt, R. Herges, *European J. Org. Chem.* **2016**, *2016*, 3817–3823.
- [48] S. Venkataramani, U. Jana, M. Dommaschk, F. D. Sönnichsen, F. Tucek, R. Herges, *Science* **2011**, *331*, 445–448.
- [49] M. M. Khusniyarov, *Chem. - A Eur. J.* **2016**, *22*, 15178–15191.
- [50] G. Molnár, S. Rat, L. Salmon, W. Nicolazzi, A. Bousseksou, *Adv. Mater.* **2018**, *30*, DOI 10.1002/adma.201703862.
- [51] P. J. Koningsbruggen, Y. Maeda, H. Oshio, *Top Curr Chem* **2004**, *1*, 259–324.
- [52] M. Nihei, T. Shiga, Y. Maeda, H. Oshio, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 2606–2621.
- [53] D. J. Harding, P. Harding, W. Phonsri, *Coord. Chem. Rev.* **2016**, *313*, 38–61.
- [54] R. Sakamoto, H. Nishihara, *Electrochromic and Photochromic Properties*, Elsevier Ltd., **2013**.
- [55] T. B. Norsten, N. R. Branda, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 347–349.
- [56] Y.-K. Yue, C.-X. Yin, F.-J. Huo, *J. Coord. Chem.* **2014**, *67*, 2039–2047.
- [57] F. Shabani, L. Ali Saghatforoush, S. Ghammamy, *Bull. Chem. Soc. Ethiop.* **2010**, *24*, 193–199.
- [58] E. M. Abdalla, L. H. Abdel Rahman, A. A. Abdelhamid, M. R. Shehata, A. A. Alothman, A. Nafady, *Appl. Organomet. Chem.* **2020**, *34*, 1–22.
- [59] Nagajothi A, Kiruthika A, Chitra S, Parameswari K, *Res. J. Chem. Sci* **2013**, *3*, 35–43.
- [60] W. Zhang, E. N. Jacobsen, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 2296–2298.
- [61] A. Rosa Silva, C. Freire, B. de Castro, *New J. Chem.* **2004**, *28*, 253.
- [62] N. Shahnaz, A. Puzari, B. Paul, P. Das, *Catal. Commun.* **2016**, *86*, 55–58.
- [63] Y. Nishida, S. Oshio, S. Kida, *Chem. Lett.* **1975**, *4*, 79–80.
- [64] Y. Nishida, S. Oshio, S. Kida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1977**, *50*, 119–122.
- [65] K. Miyano, T. Nishida, H. Ono, D. Hamada, T. Fujinami, N. Matsumoto, Y. Sunatsuki, *Inorganica Chim. Acta* **2016**, *439*, 49–54.

- [66] Y.-L. Zhang, W.-J. Ruan, X.-J. Zhao, H.-G. Wang, Z.-A. Zhu, *Polyhedron* **2003**, *22*, 1535–1545.
- [67] Y. Nishida, K. Kino, S. Kida, *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* **1987**, 1157.
- [68] H. J. Shepherd, I. A. Gural'skiy, C. M. Quintero, S. Tricard, L. Salmon, G. Molnár, A. Bousseksou, *Nat. Commun.* **2013**, *4*, 2607.
- [69] T. Liu, Q.-X. Ruan, W.-J. Zhu Zhi-Ang, Y.-T. Chen, A. S. C. Chan, *Chinese J. Chem.* **2001**, *19*, 352–355.
- [70] K. S. Murray, *Coord. Chem. Rev.* **1974**, *12*, 1–35.
- [71] S. Klimke, *Modifikation von Eisen(III)-Pentadentat-Molekularen Schaltern (Bachelorarbeit)*, **2012**.
- [72] R. Boča, I. Šalitroš, J. Kožíšek, J. Linares, J. Moncol, F. Renz, *Dalt. Trans.* **2010**, *39*, 2198.
- [73] F. Renz, D. Hill, M. Klein, J. Hefner, *Polyhedron* **2007**, *26*, 2325–2329.
- [74] L. Heyer, B. Dreyer, A. Preiss, M. Menze, S. Klimke, M. Jahns, R. Sindelar, G. Klingelhöfer, B. F. O. Costa, F. Renz, *Hyperfine Interact.* **2016**, *237*, 88.
- [75] M. Gembický, R. Boča, F. Renz, *Inorg. Chem. Commun.* **2000**, *3*, 662–665.
- [76] J. Pavlik, P. Masárová, I. Nemeč, O. Fuhr, M. Ruben, I. Šalitroš, *Inorg. Chem.* **2020**, *59*, 2747–2757.
- [77] I. Nemeč, R. Herchel, R. Boča, Z. Trávníček, I. Svoboda, H. Fuess, W. Linert, *Dalt. Trans.* **2011**, *40*, 10090.
- [78] P. Masárová, P. Zoufalý, J. Moncol, I. Nemeč, J. Pavlik, M. Gembický, Z. Trávníček, R. Boča, I. Šalitroš, *New J. Chem.* **2015**, *39*, 508–519.
- [79] R. Mičová, Z. Bielková, C. Rajnák, J. Titiš, M. Gembický, F. Renz, O. Malina, E. Samol'ová, J. Nováčiková, R. Boča, *New J. Chem.* **2022**, *46*, 18083–18089.
- [80] N. Bréfuel, C. Lepetit, S. Shova, F. Dahan, J. P. Tuchagues, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 8916–8928.
- [81] N. A. Bailey, D. E. Fenton, Q. Y. He, N. Terry, W. Haase, R. Werner, *Inorganica Chim. Acta* **1995**, *235*, 273–279.
- [82] C. O. Rodriguez de Barbarin, N. a. Bailey, D. E. Fenton, Q.-Y. He, *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* **1997**, 161–166.
- [83] S. Salehzadeh, R. Golbedaghi, *J. Chem. Res.* **2007**, *2007*, 86–88.
- [84] G. S. Matouzenko, S. A. Borshch, E. Jeanneau, M. B. Bushuev, *Chem. - A Eur. J.* **2009**, *15*, 1252–1260.
- [85] M. B. Bushuev, E. Jeanneau, D. Luneau, G. S. Matouzenko, *Inorganica Chim. Acta* **2007**, *360*, 1639–1644.
- [86] H. Mauser, *Formale Kinetik*, Bertelsmann Universitätsverlag, Düsseldorf, **1974**.

- [87] D. Daniil, G. Gauglitz, H. Meier, *Photochem. Photobiol.* **1977**, *26*, 225–229.
- [88] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in Der Organischen Chemie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, **2011**.
- [89] G. Klingelhöfer, B. Bernhardt, J. Foh, *Hyperfine Interact.* **2003**, *144/145*, 371–379.
- [90] M. Jahns, J. Pawlak, S. Klimke, R. Sindelar, U. Schrewe, R. Patzke, F. Renz, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.* **2022**, *1031*, 166529.
- [91] M. Gerloch, J. Lewis, F. E. Mabbs, A. Richards, *J. Chem. Soc. A Inorganic, Phys. Theor.* **1968**, 112–116.
- [92] J. Reedijk, *Recl. des Trav. Chim. des Pays-Bas* **1969**, *88*, 1451–1470.
- [93] E. B. Hager, B. C. E. Makhubela, G. S. Smith, *Dalt. Trans.* **2012**, *41*, 13927–13935.
- [94] T. Corona, F. F. Pfaff, F. Acuña-parø, A. Draksharapu, C. J. Whiteoak, V. Martin-Diaconescu, J. Lloret-Fillol, W. R. Browne, K. Ray, A. Company, *Chem. - A Eur. J.* **2015**, *21*, 15029–15038.
- [95] B. Drahoš, Z. Trávníček, *Molecules* **2013**, *18*, 13940–13956.
- [96] S. Salehzadeh, R. Golbedaghi, *Asian J. Chem.* **2006**, *18*, 2211–2215.
- [97] H. Adams, N. A. Bailey, W. D. Carlisle, D. E. Fenton, G. Rossi, *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* **1990**, 1271–1283.
- [98] É. Delahaye, M. Diop, R. Welter, M. Boero, C. Massobrio, P. Rabu, G. Rogez, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, *2*, 4450–4461.
- [99] S. Bhattacharjee, J. A. Anderson, *J. Mol. Catal. A Chem.* **2006**, *249*, 103–110.
- [100] A. Z. El-Sonbati, W. H. Mahmoud, G. G. Mohamed, M. A. Diab, S. M. Morgan, S. Y. Abbas, *Appl. Organomet. Chem.* **2019**, *33*, e5048.
- [101] “<https://sdfs.db.aist.go.jp/sdfs/cgi-bin/landingpage?sdfsno=1218>”; 24.08.2021.
- [102] A. R. Silva, T. Mourão, J. Rocha, *Catal. Today* **2013**, *203*, 81–86.
- [103] A. Munde, A. Jagdale, S. Jadhav, T. Chondhekar, *J. Serbian Chem. Soc.* **2010**, *75*, 349–359.
- [104] A. Routaray, S. Mantri, N. Nath, A. K. Sutar, T. Maharana, *Polyhedron* **2016**, *119*, 335–341.
- [105] S. Bhattacharjee, T. J. Dines, J. A. Anderson, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 14124–14130.
- [106] S. D. Kim, D. H. Lee, J. S. Kim, *Bull. Korean Chem. Soc.* **2008**, *29*, 245–248.
- [107] D. Das, M. K. Raza, T. K. Goswami, *Polyhedron* **2020**, *186*, 114614.

- [108] N. N. Greenwood, T. C. Gibb, *Mössbauer Spectroscopy*, Springer Netherlands, Dordrecht, **1971**.
- [109] C. T. Brewer, G. Brewer, G. B. Jameson, P. Kamaras, L. May, M. Rapta, *J. Chem. Soc. Trans.* **1995**, 37–43.
- [110] P. Gütllich, E. Bill, A. X. Trautwein, *Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2011**.
- [111] H. Keypour, S. Salehzadeh, R. G. Pritchard, R. V. Parish, *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 5787–5790.
- [112] “https://sdfs.db.aist.go.jp/sdfs/cgi-bin/direct_frame_disp.cgi?sdfsno=10891&spectrum_type=IR&fname=NIDA5083”; 29.09.2021.
- [113] A.-M. Bellocq, C. Perchard, A. Novak, M.-L. Josien, *J. Chim. Phys.* **1965**, 62, 1334–1343.
- [114] C. Perchard, A.-M. Bellocq, A. Novak, *J. Chim. Phys.* **1965**, 62, 1344–1358.
- [115] S. Sarkar, K. Dey, *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **2005**, 62, 383–393.
- [116] P. Gütllich, *Chemie unserer Zeit* **1971**, 5, 131–141.
- [117] A. Preiss, L. Heyer, S. Klimke, G. Klingelhöfer, F. Renz, *Hyperfine Interact.* **2017**, 238, 74.
- [118] W. Meisel, G. Kreysa, *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie* **1973**, 395, 31–36.
- [119] J. Greneche, F. Varret, *J. Phys. Lettres* **1982**, 43, 233–237.
- [120] J. Greneche, F. Varret, *J. Phys. C Solid State ...* **1982**, 5333.
- [121] C. Janiak, T. Klapötke, H.-J. Meyer, *Moderne Anorganische Chemie*, Walter De Gruyter, **2007**.
- [122] S. A. Abdel-Latif, H. B. Hassib, Y. M. Issa, *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **2007**, 67, 950–957.
- [123] G. Socrates, *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts*, John Wiley & Sons, LTD, Chichester, **2004**.
- [124] L. R. Knöpke, N. Nemati, A. Köckritz, A. Brückner, U. Bentrup, *ChemCatChem* **2010**, 2, 273–280.
- [125] Z. Moosavi-Tekyeh, N. Dastani, *J. Mol. Struct.* **2015**, 1102, 314–322.
- [126] G. Kaur, S. Singh, A. Sreekumar, A. R. Choudhury, *J. Mol. Struct.* **2016**, 1106, 154–169.
- [127] “<https://www.sigmaaldrich.com/spectra/fnmr/FNMR000953.PDF>”; 21.12.2020.
- [128] M. Ebrahimpour, M. Behzad, *J. Coord. Chem.* **2011**, 64, 1426–1435.

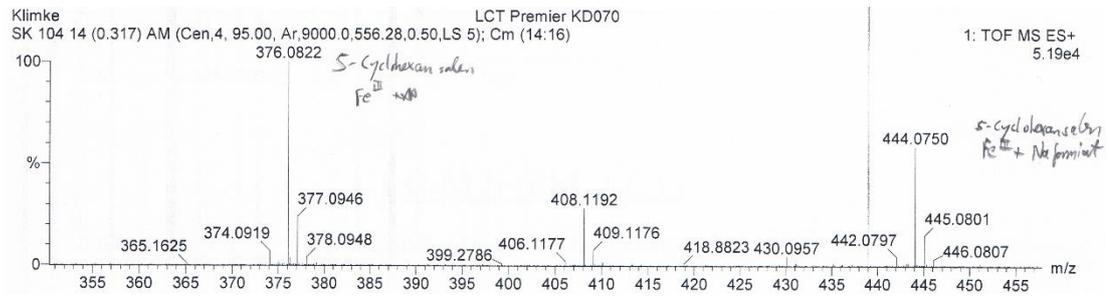
- [129] S. N. Li, Q. G. Zhai, M. C. Hu, Y. C. Jiang, *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie* **2010**, 636, 1142–1146.
- [130] M. Falk, C.-H. Huang, O. Knop, *Can. J. Chem.* **1974**, 52, 2928–2931.
- [131] J. I. Amalvy, E. L. Varetti, P. J. Aymonino, *J. Phys. Chem. Solids* **1985**, 46, 1153–1161.
- [132] H. D. Lutz, H. Christian, *J. Mol. Struct.* **1983**, 96, 61–72.
- [133] “https://sdfs.db.aist.go.jp/sdfs/cgi-bin/direct_frame_top.cgi”; 31.05.2021.
- [134] J. Liu, J. Cheng, X. Ma, X. Zhou, H. Xiang, *Res. Chem. Intermed.* **2016**, 42, 5027–5048.
- [135] L. Zhou, P. Cai, Y. Feng, J. Cheng, H. Xiang, J. Liu, D. Wu, X. Zhou, *Anal. Chim. Acta* **2012**, 735, 96–106.
- [136] H. Kouřilová, L. Hanyková, J. Spěváček, *Eur. Polym. J.* **2009**, 45, 2935–2941.
- [137] I. Šalitraš, R. Boča, L. Dlháň, M. Gembický, J. Kožíšek, J. Linares, J. Moncol’, I. Nemeč, L. Perašínová, F. Renz, et al., *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 2009, 3141–3154.
- [138] “https://sdfs.db.aist.go.jp/sdfs/cgi-bin/cre_frame_disp.cgi?spectrum_type=ir&sdfsno=3145”; 12.02.2021.
- [139] W. M. Coleman, R. K. Boggess, J. W. Hughes, L. T. Taylor, *Inorg. Chem.* **1981**, 20, 1253–1258.
- [140] “https://sdfs.db.aist.go.jp/sdfs/cgi-bin/cre_frame_disp.cgi?spectrum_type=hnmr&sdfsno=1288”; 15.02.2021.
- [141] “https://sdfs.db.aist.go.jp/sdfs/cgi-bin/cre_frame_disp.cgi?spectrum_type=hnmr&sdfsno=3145”; 15.02.2021.
- [142] “https://sdfs.db.aist.go.jp/sdfs/cgi-bin/cre_frame_disp.cgi?spectrum_type=hnmr&sdfsno=12161”; 15.02.2021.
- [143] Z. Hayvali, D. Yardimci, *Transit. Met. Chem.* **2008**, 33, 421–429.
- [144] F. A. Cotton, R. Francis, W. D. Horrocks, *J. Phys. Chem.* **1960**, 64, 1534–1536.
- [145] V. T. Yilmaz, Y. Topcu, *Thermochim. Acta* **1997**, 307, 143–147.
- [146] K. A. Akmarov, S. N. Lapshov, A. S. Sherstobitova, A. D. Yas’kov, *J. Appl. Spectrosc.* **2013**, 80, 610–614.
- [147] “https://www.chiralabsxl.com/UV-Vis_Solvents.html”; 30.03.2021.
- [148] C. P. Prabhakaran, C. C. Patel, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1970**, 32, 1223–1228.
- [149] M. Botsivali, D. F. Evans, P. H. Missen, M. W. Upton, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1985**, 1147–1149.

- [150] M. P. Somashekarappa, J. Keshavayya, B. S. Sherigara, *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **2003**, *59*, 883–893.
- [151] A. Bagno, G. Scorrano, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 4577–4582.
- [152] P. Homenya, M. Messerschmidt, M. N. Tahir, V. Martinez, Y. Cheng, J. S. Gutmann, M. Klein, S. Jung, M. Wolff, R. Saadat, et al., *Hyperfine Interact.* **2012**, *205*, 63–67.
- [153] F. Renz, P. Kerep, in *ICAME 2003*, Springer Netherlands, Dordrecht, **2004**, pp. 371–377.
- [154] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, **2008**.
- [155] A. B. P. Lever, *J. Chem. Educ.* **1974**, *51*, 612.
- [156] A. P. Côté, G. K. H. Shimizu, *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *245*, 49–64.
- [157] P. Thuéry, Y. Atoini, J. Harrowfield, *Dalt. Trans.* **2019**, *48*, 8756–8772.
- [158] V. A. Daier, C. M. Palopoli, C. Hureau, A. De Candia, S. R. Signorella, *Arkivoc* **2011**, *2011*, 327–342.
- [159] “https://sdbs.db.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/cre_frame_disp.cgi?spectrum_type=ir&sdbsno=746”; 22.10.2021.
- [160] P. A. Khalaf-Alla, *Appl. Organomet. Chem.* **2020**, *34*, 1–16.
- [161] N. Zhang, J. Wang, H. Huo, L. Chen, W. Shi, C. Li, J. Wang, *Inorganica Chim. Acta* **2018**, *469*, 209–216.
- [162] P. E. Figgins, D. H. Busch, *J. Phys. Chem.* **1961**, *65*, 2236–2240.

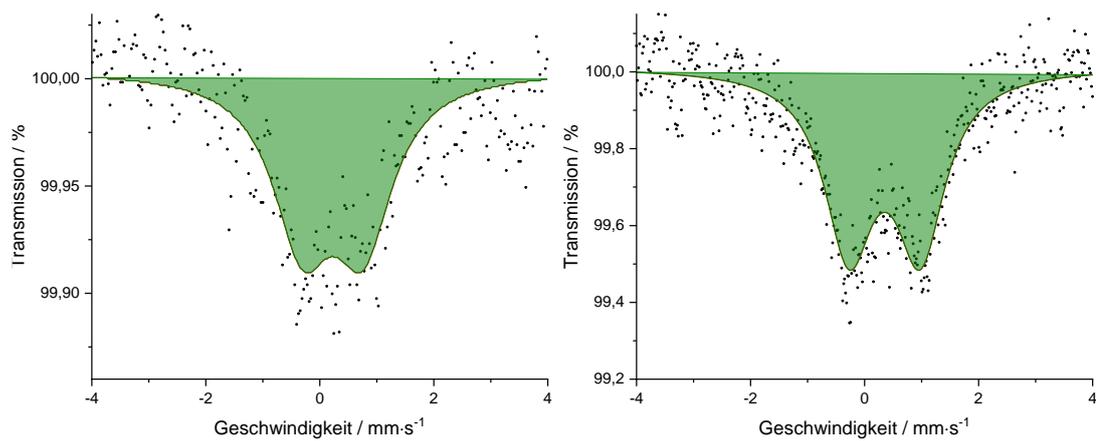
9 Anhang

9.1 Salen-Typ

9.1.1 5H

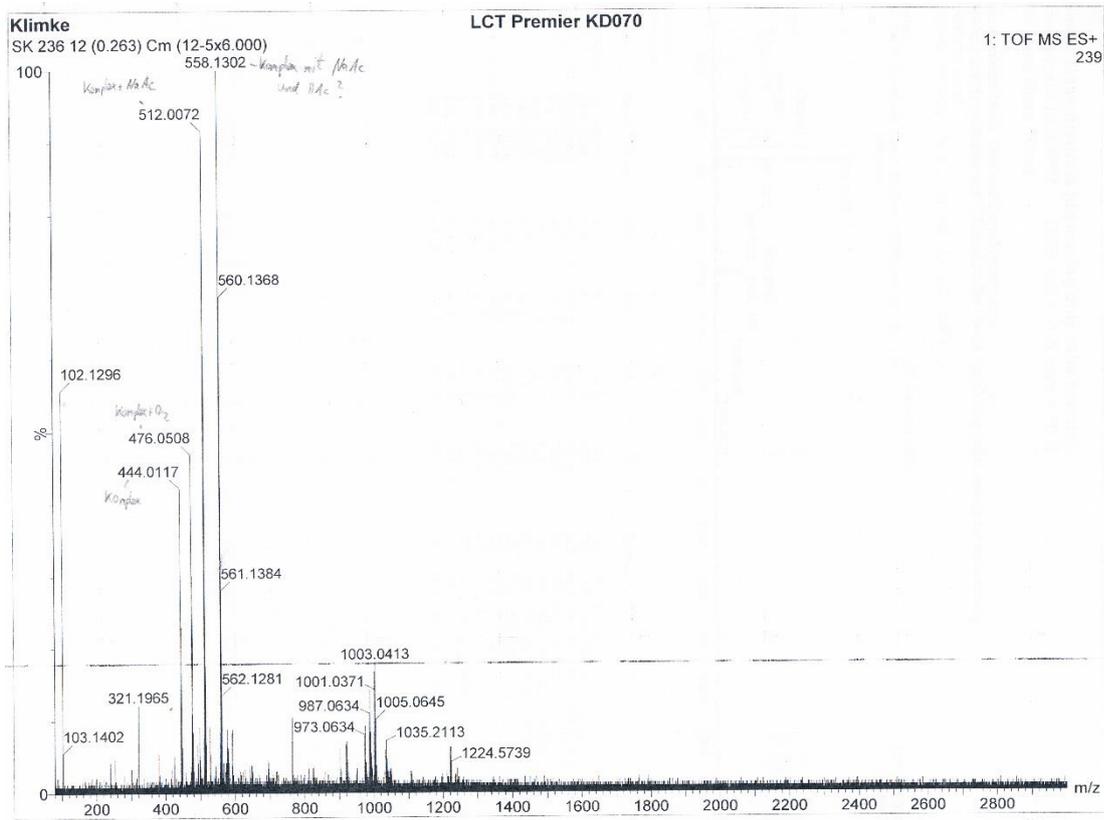
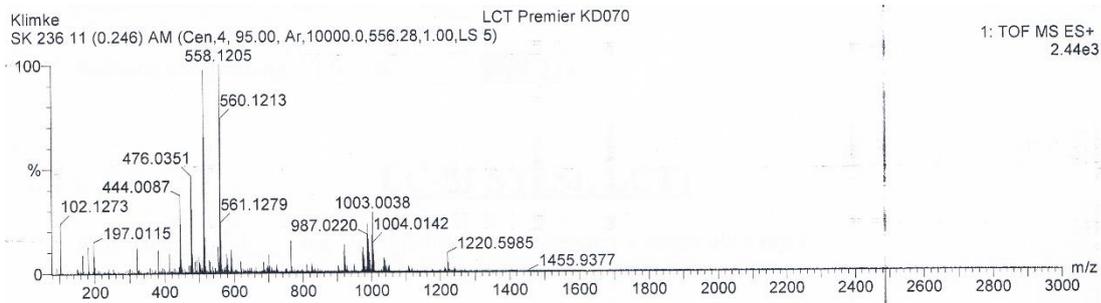


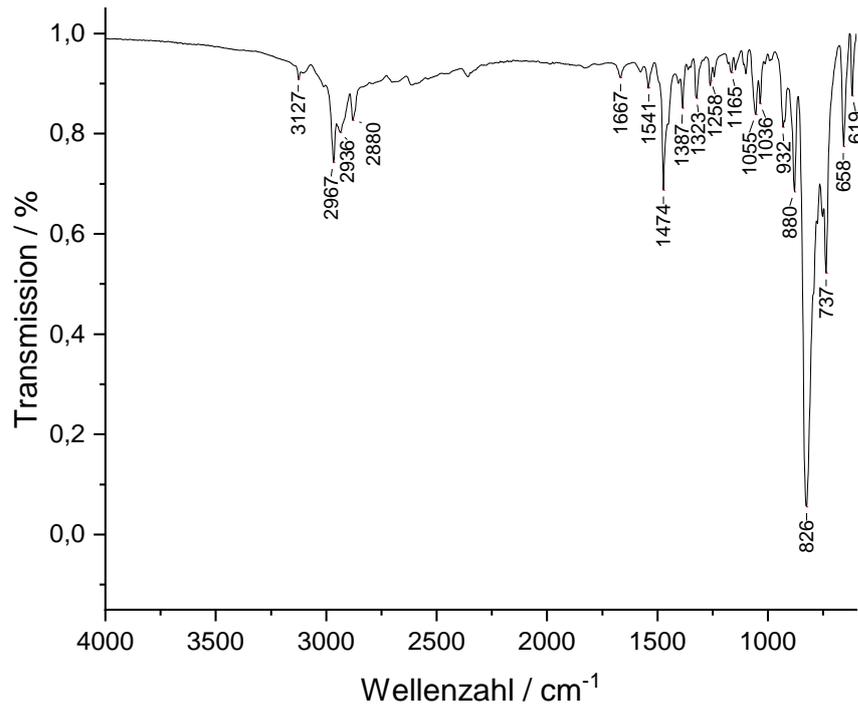
Anhang 1: ESI-MS-Spektrum von $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{chsalen-5H})\text{ACN}/\text{Cl}]$.



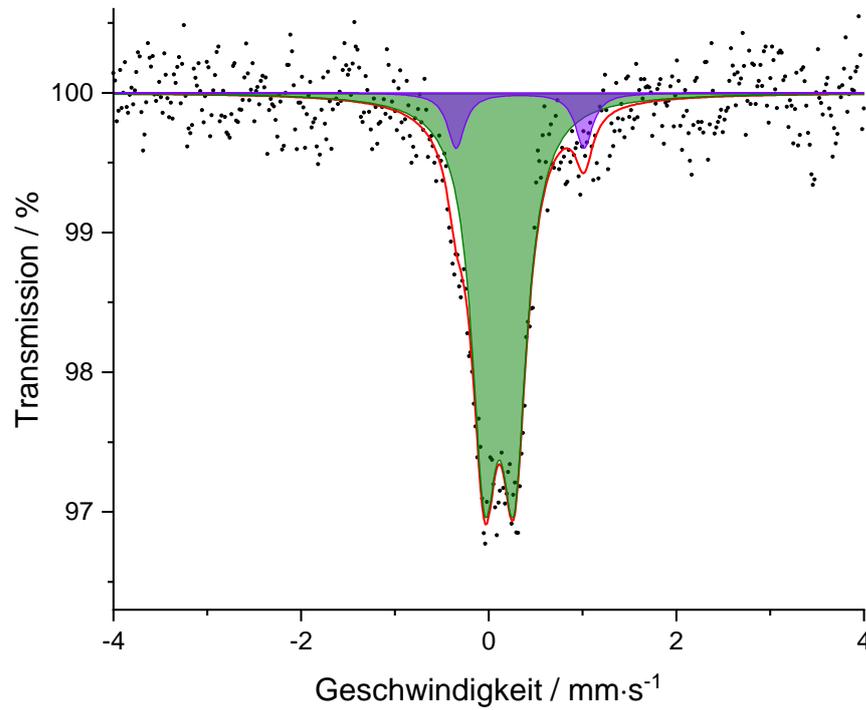
Anhang 2: Mößbauer-Spektrum von $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{chsalen-5H})\text{Im}_2]\text{PF}_6$ bei 298 K (links) und 77 K (rechts).

9.1.2 5Cl

Anhang 3: ESI-MS-Spektrum von $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{chsalen-5Cl})\text{ACN}/\text{Cl}]$.Anhang 4: ESI-MS-Spektrum von $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{chsalen-5Cl})\text{ACN}/\text{Cl}]$.

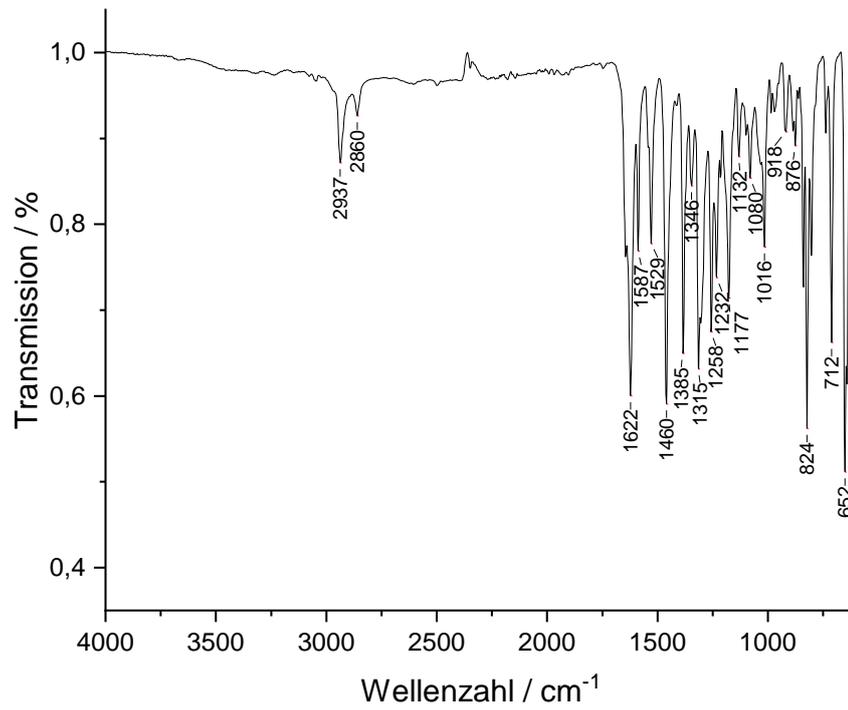
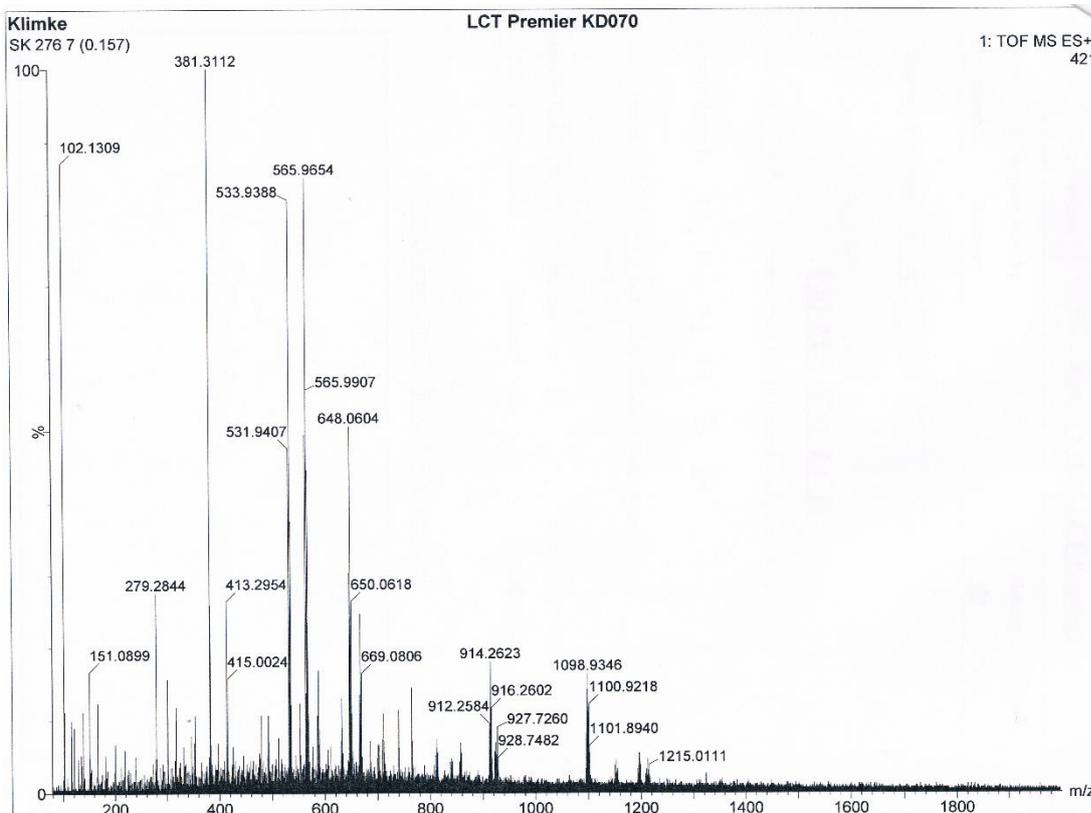


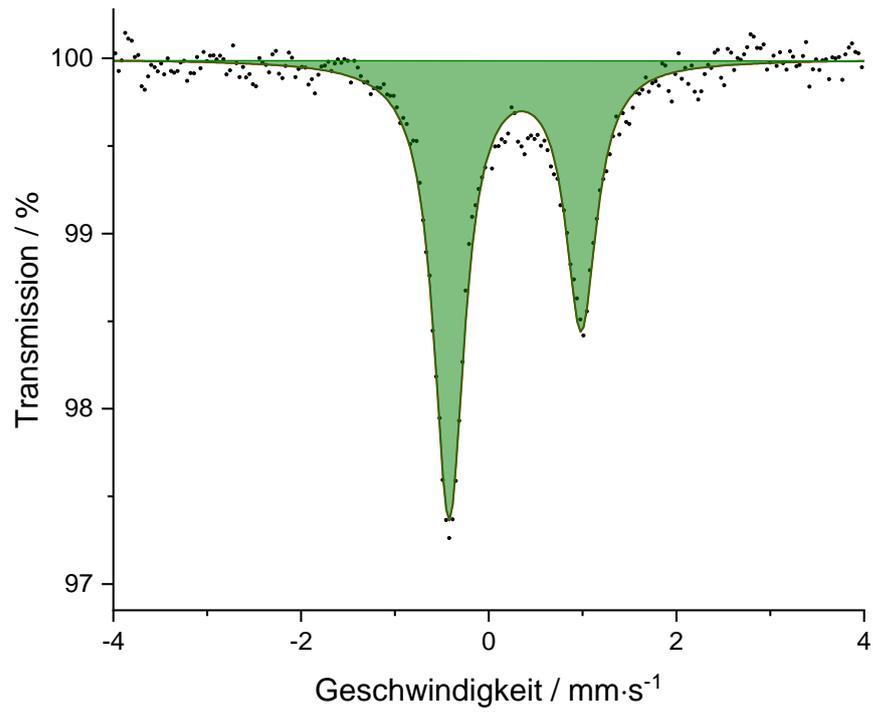
Anhang 5: ATR-FTIR-Spektrum von $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{chsalen-5Cl})\text{Im}_2]\text{PF}_6$.



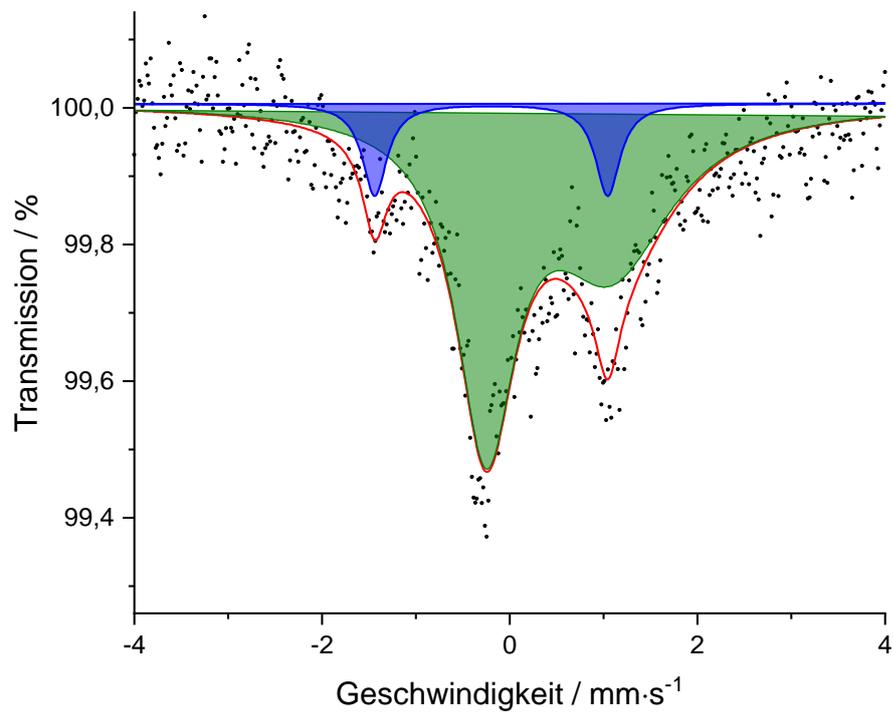
Anhang 6: Mössbauer-Spektrum von $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{chsalen-5Cl})\text{Im}_2]\text{PF}_6$ bei 77 K.

9.1.3 5Br

Anhang 7: ATR-FTIR-Spektrum von $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{chsalen-5Br})\text{ACN}/\text{Cl}]$.Anhang 8: ESI-MS-Spektrum von $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{chsalen-5Br})\text{ACN}/\text{Cl}]$.



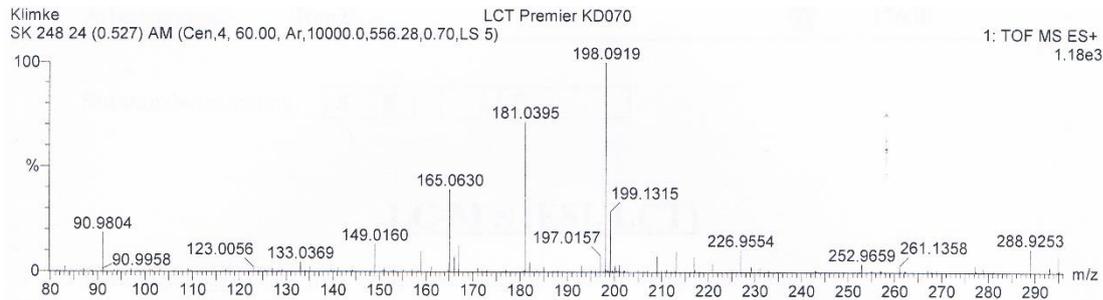
Anhang 9: Mößbauer-Spektrum von [Fe^{III}(chsalen-5Br)ACN/Cl].



Anhang 10: Mößbauer-Spektrum von [Fe^{III}(chsalen-5Br)Im₂]PF₆ bei 77K.

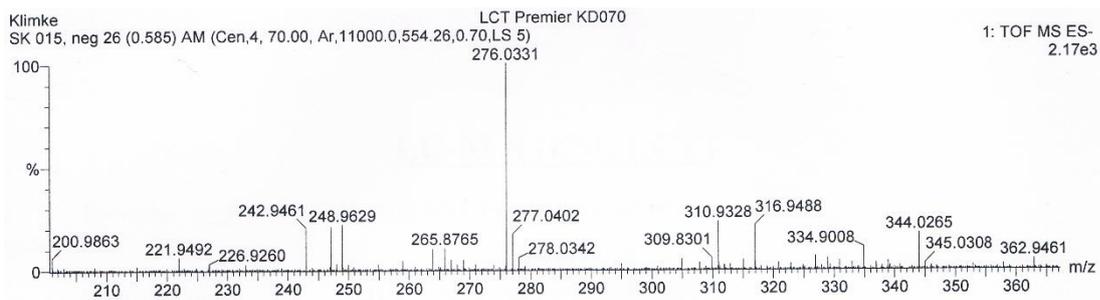
9.2 Salpet-Typ

9.2.1 *N*-Phenylsalicylaldimin



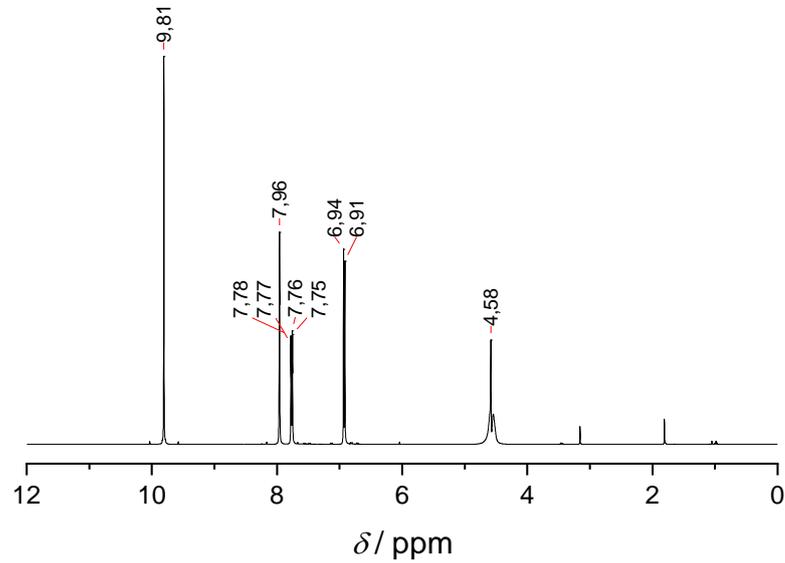
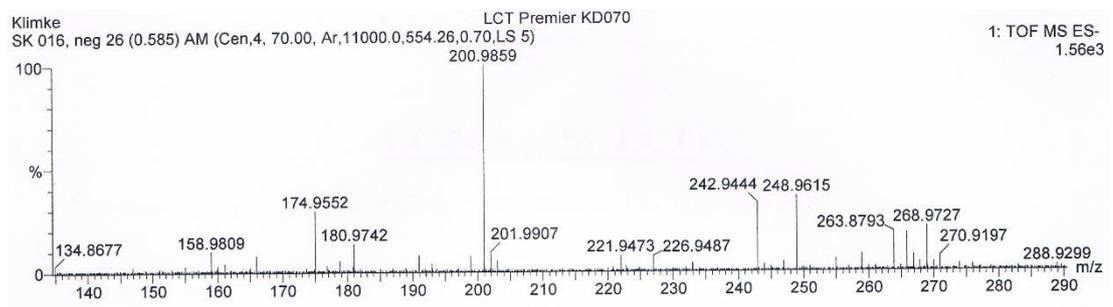
Anhang 11: ESI-MS-Spektrum von *N*-Phenylsalicylaldimin.

9.2.2 *N*-Phenyl-5H-Sulfosalicylaldimin

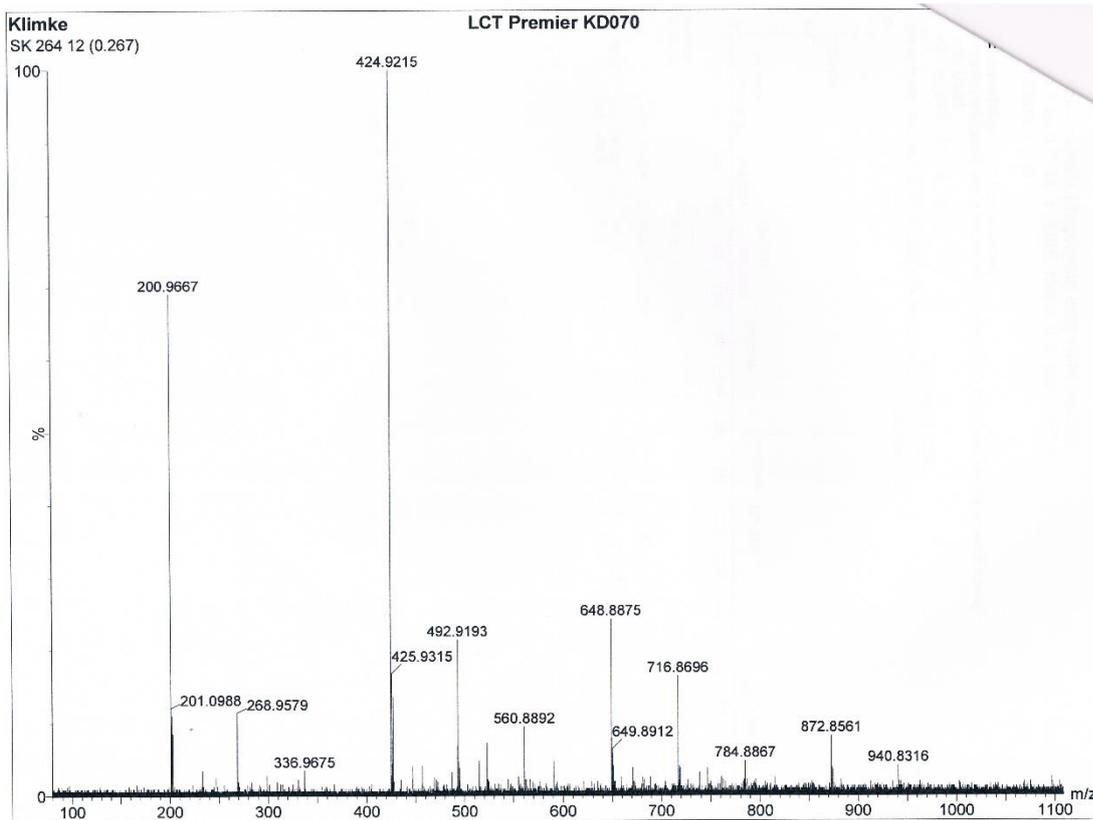


Anhang 12: ESI-MS-Spektrum von *N*-Phenyl-5H-Sulfosalicylaldimin.

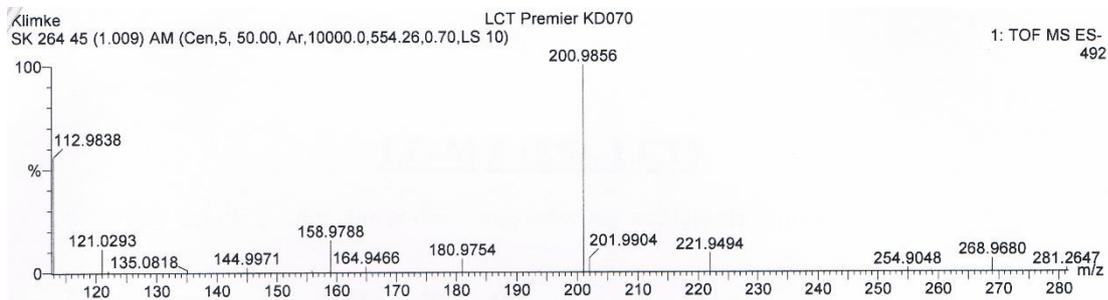
9.2.3 5Na

Anhang 13: ^1H -NMR-Spektrum von 5Na-Sulfosalicylaldehyd (weniger Carbonat) in D_2O .

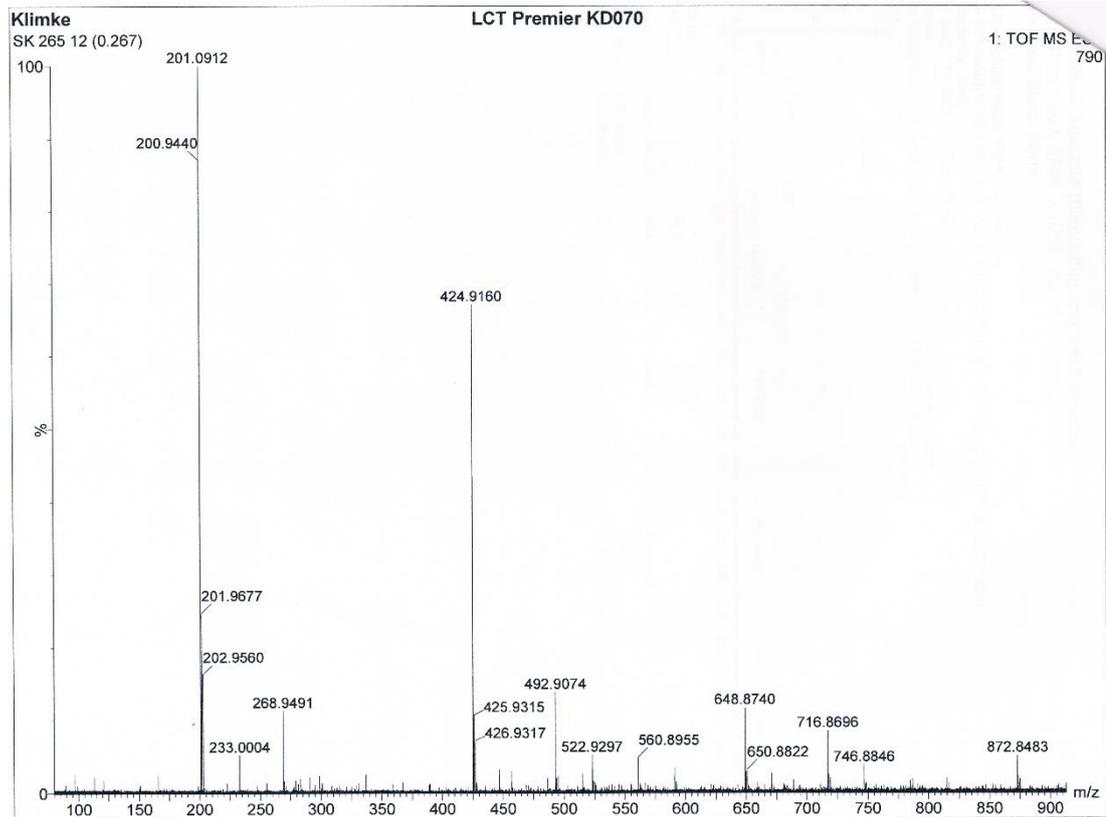
Anhang 14: ESI-MS-Spektrum von 5Na-Sulfosalicylaldehyd.



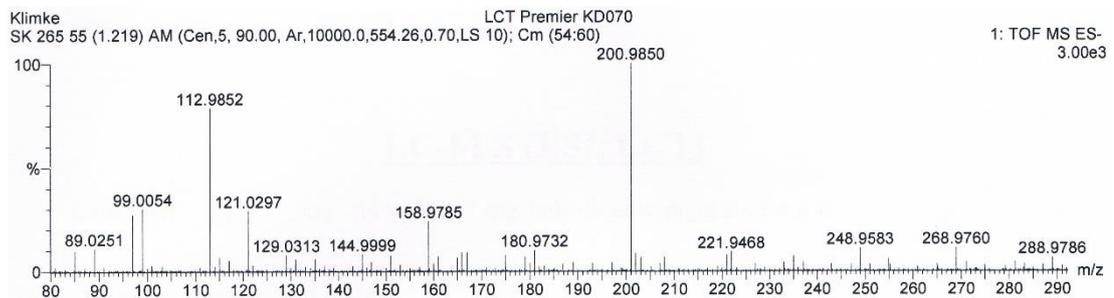
Anhang 15: ESI-MS-Spektrum von 5Na-Sulfosalicylaldehyd (weniger Carbonat).



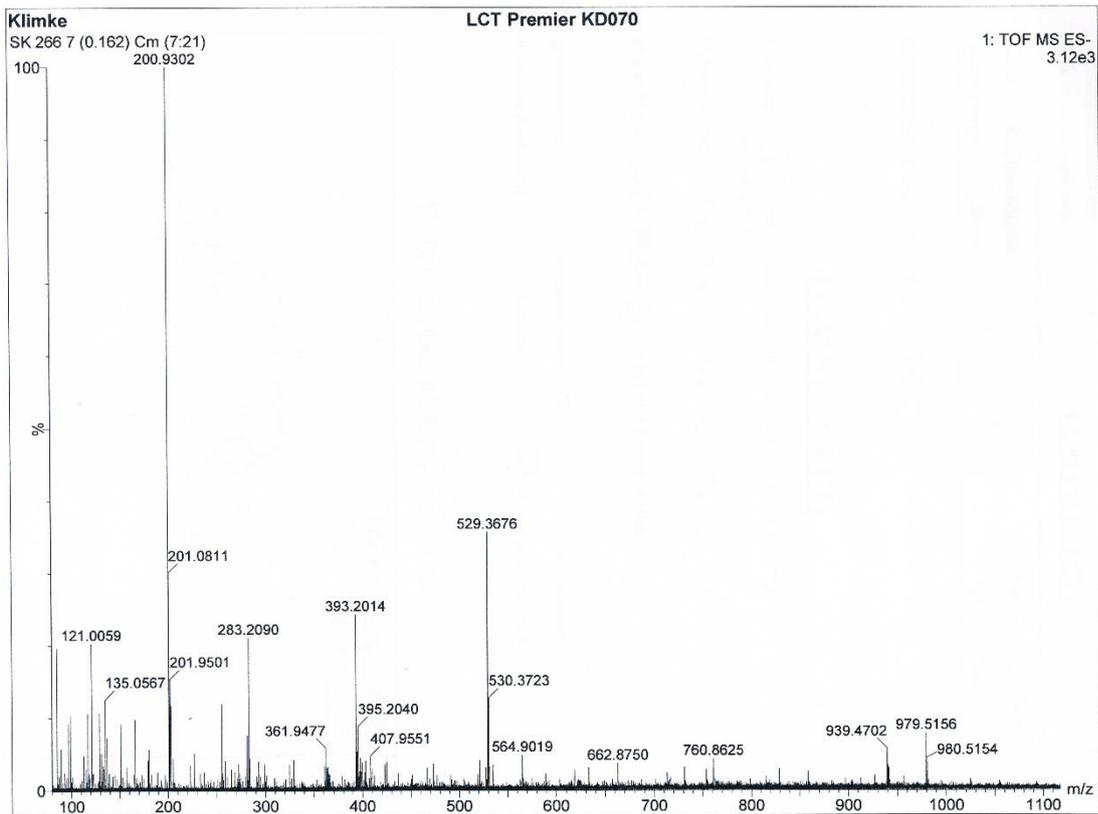
Anhang 16: ESI-MS-Spektrum von 5Na-Sulfosalicylaldehyd (weniger Carbonat).



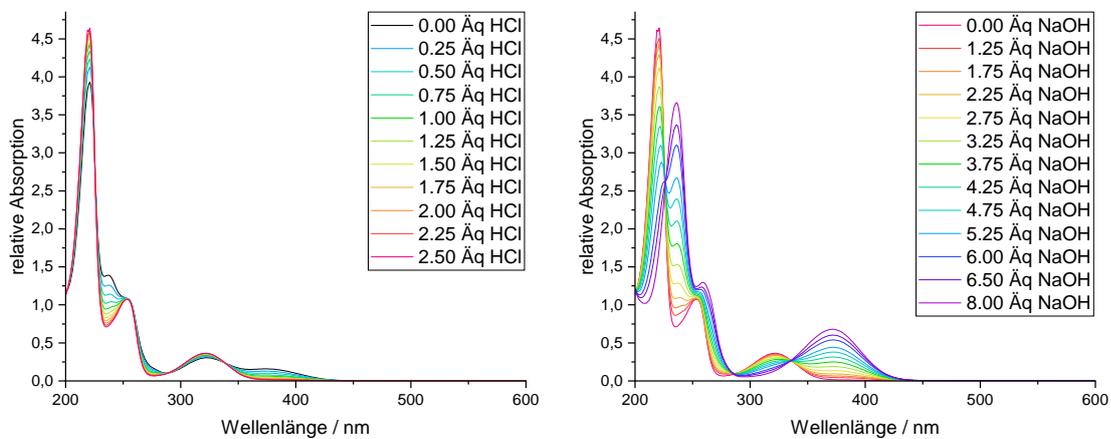
Anhang 17: ESI-MS-Spektrum von 5Na-Sulfosalicylaldehyd (mehr Carbonat).



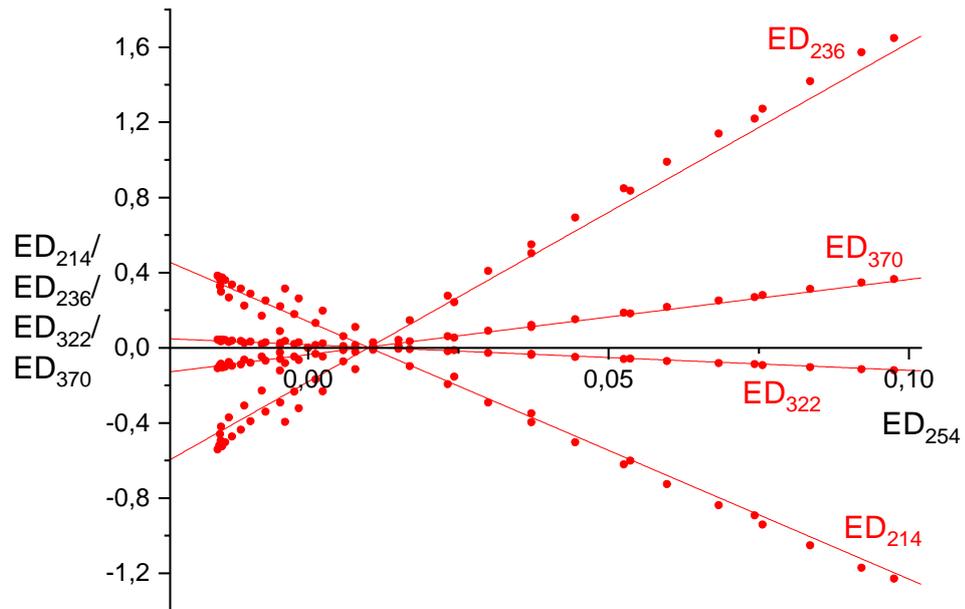
Anhang 18: ESI-MS-Spektrum von 5Na-Sulfosalicylaldehyd (mehr Carbonat).



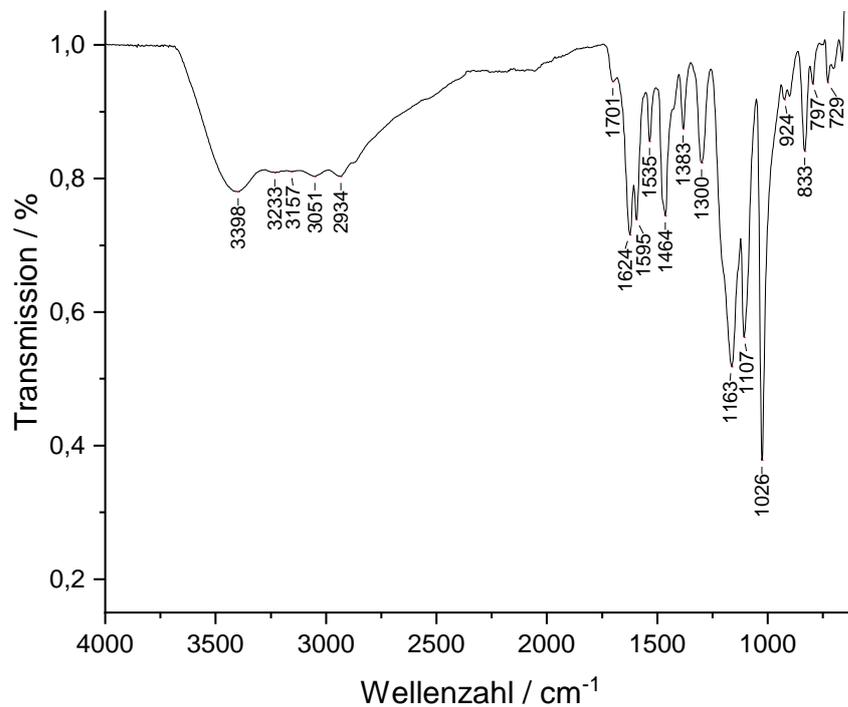
Anhang 19: ESI-MS-Spektrum von $[2,3/H/Sal-5SO_3Na]-ACN/H_2O$.



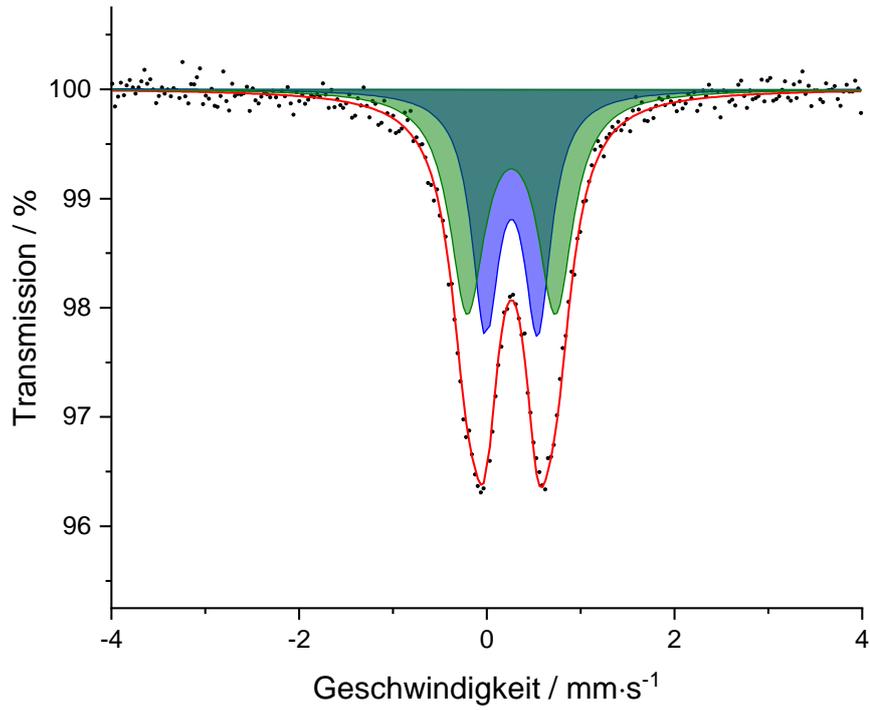
Anhang 20: UV-Vis-Spektren von $[2,3/H/Sal-5SO_3Na]-ACN/H_2O$ in demineralisiertem Wasser bei der Zugabe von Salzsäure (links) und anschließend Natronlauge (rechts).



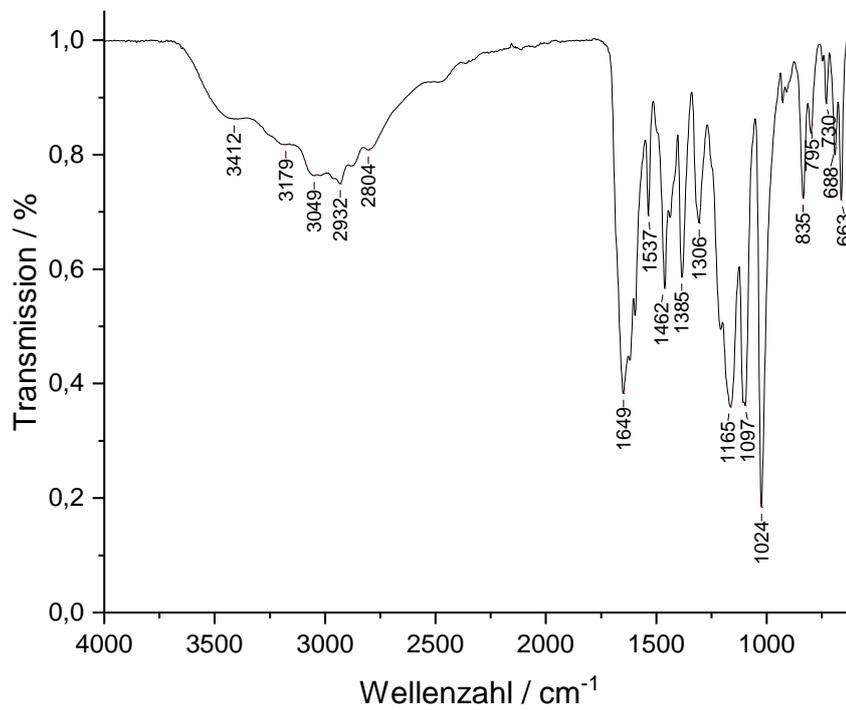
Anhang 21: Extinktionsdifferenzen-Diagramm von [2,3/H/Sal-5SO₃Na]-ACN/H₂O. Es wurden die Extinktionsdifferenzen bei 214, 236, 322 und 370 nm gegen 254 nm aufgetragen.



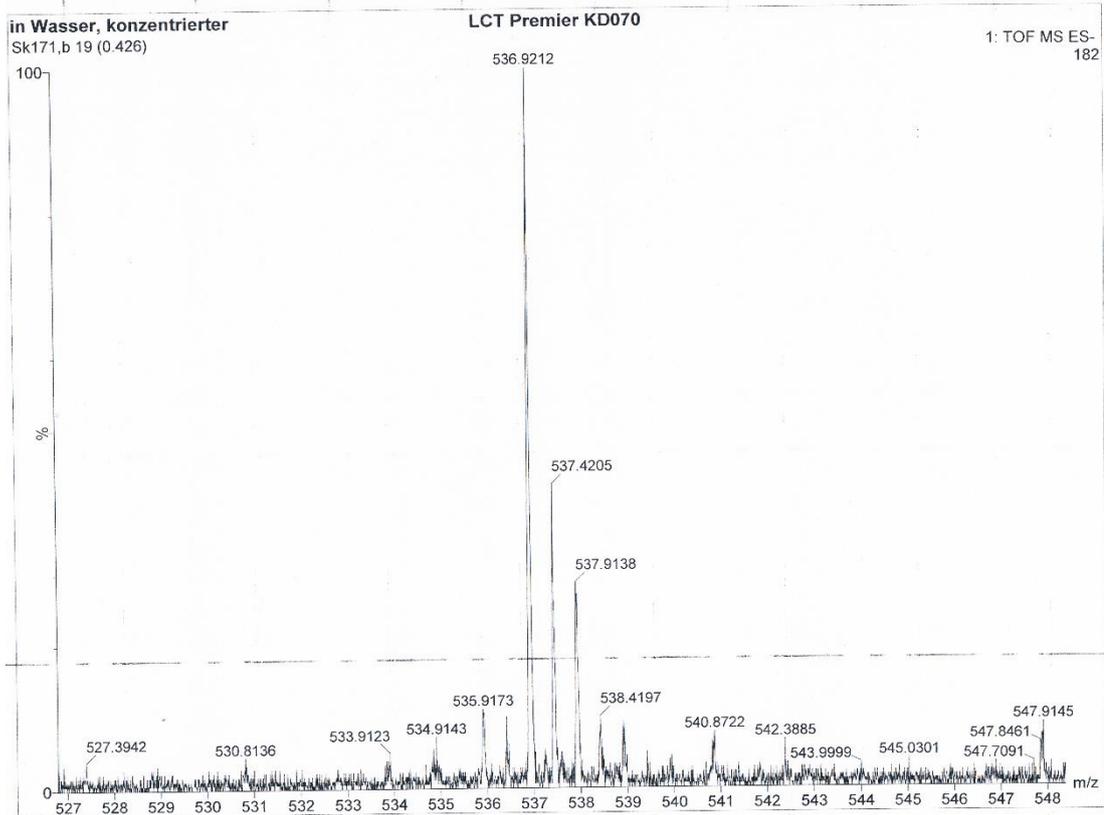
Anhang 22: ATR-FTIR-Spektrum von [2,3/H/Sal-5SO₃Na/Fe^{III}/Aceton].



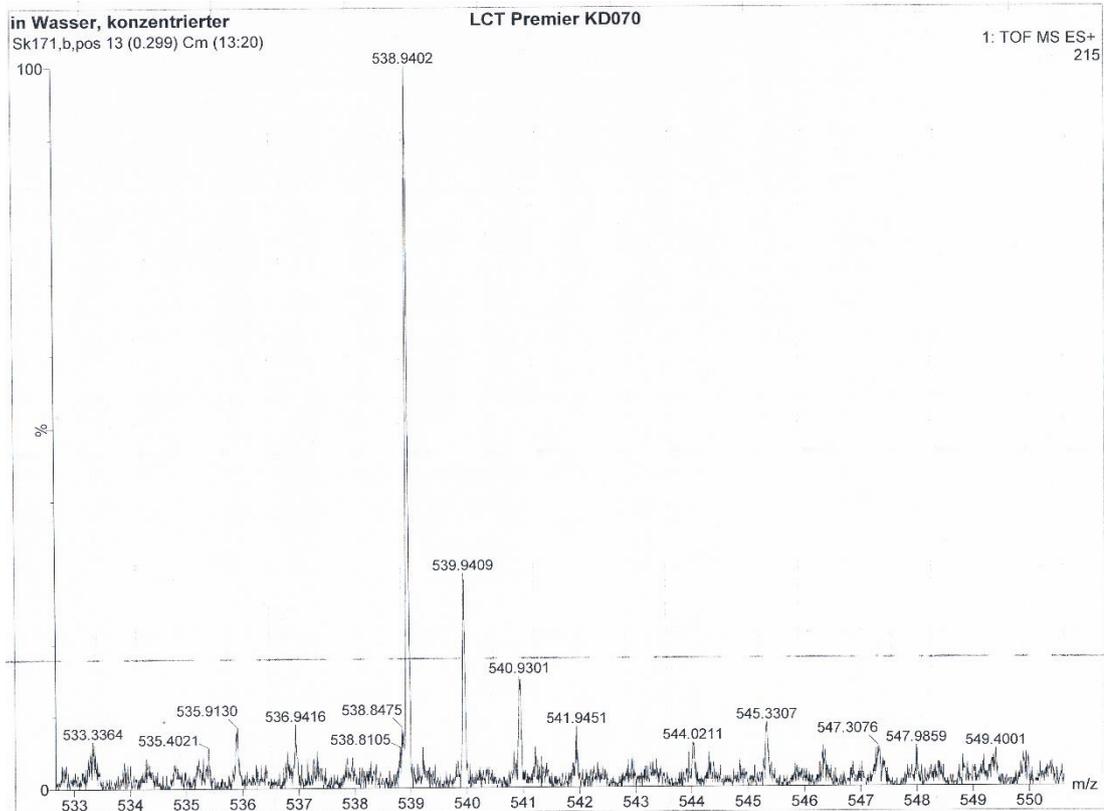
Anhang 23: Mößbauer-Spektrum von [2,3/H/Sal-5SO₃Na/Fe^{III}/Aceton].



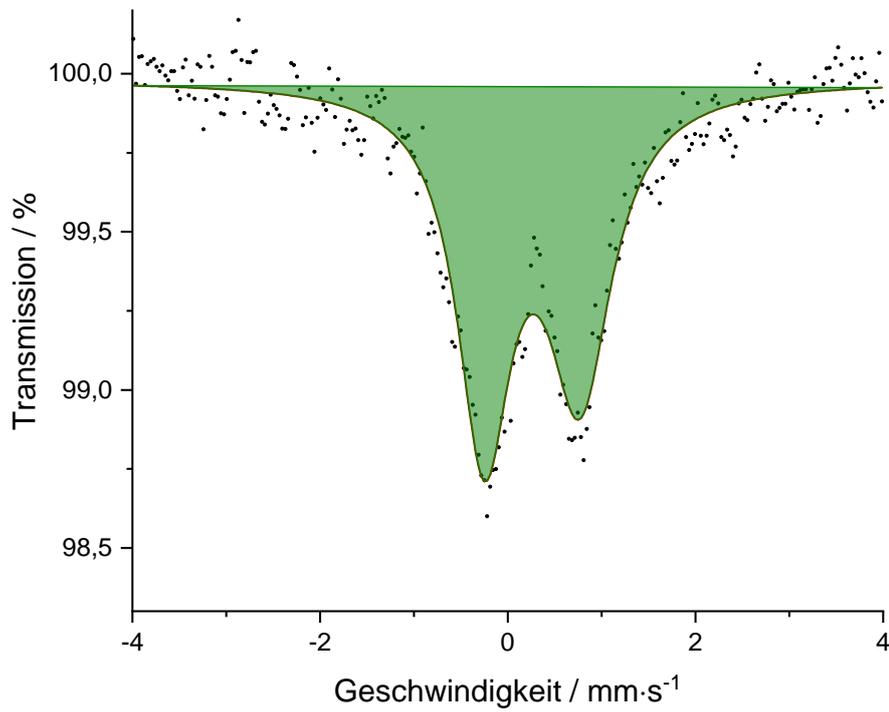
Anhang 24: ATR-FTIR-Spektrum von [2,3/H/Sal-5SO₃Na/Fe^{III}/DMF].



Anhang 25: ESI-MS-Spektrum von [2,3/H/Sal-5SO₃Na/Fe^{III}/DMF] (negative Ionen).

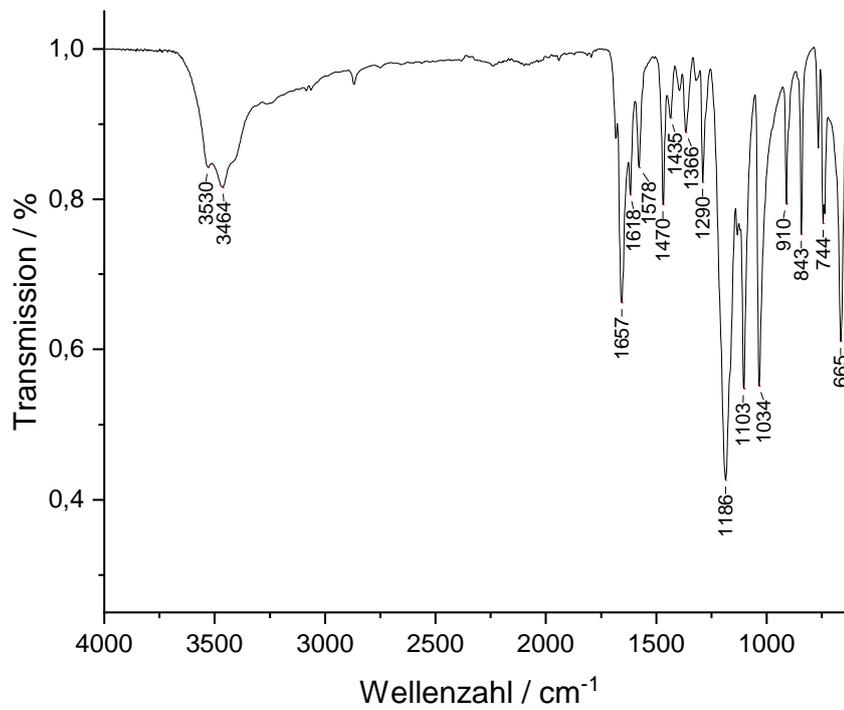


Anhang 26: ESI-MS-Spektrum von [2,3/H/Sal-5SO₃Na/Fe^{III}/DMF] (positive Ionen).

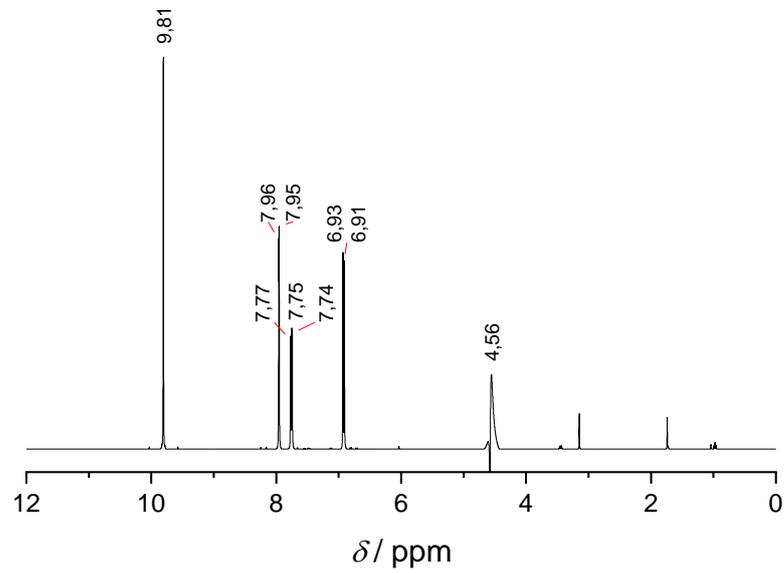


Anhang 27: Mößbauer-Spektrum von $[2,3/\text{H}/\text{Sal}\text{-}5\text{SO}_3\text{Na}/\text{Fe}^{\text{III}}/\text{DMF}]$.

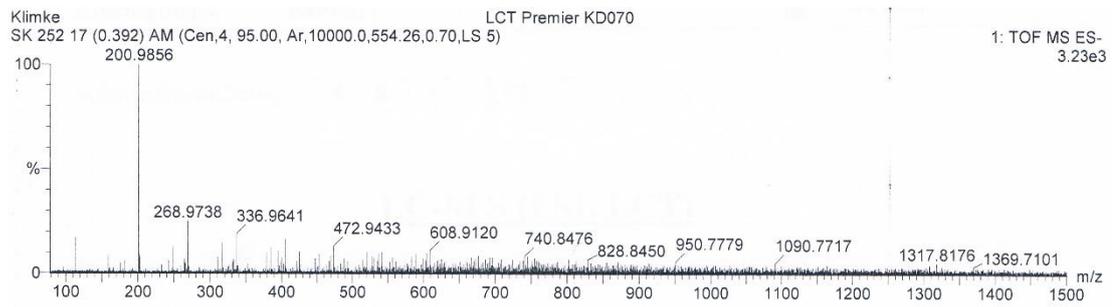
9.2.4 5K



Anhang 28: ATR-FTIR-Spektrum von 5K-Sulfosalicylaldehyd.

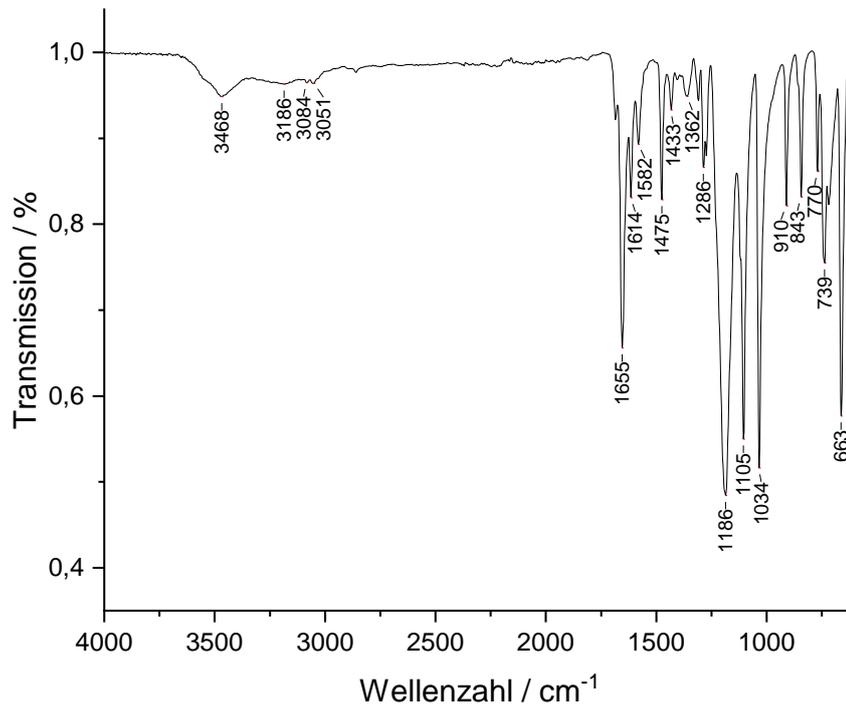


Anhang 29: ^1H -NMR-Spektrum von 5K-Sulfosalicylaldehyd in D_2O .

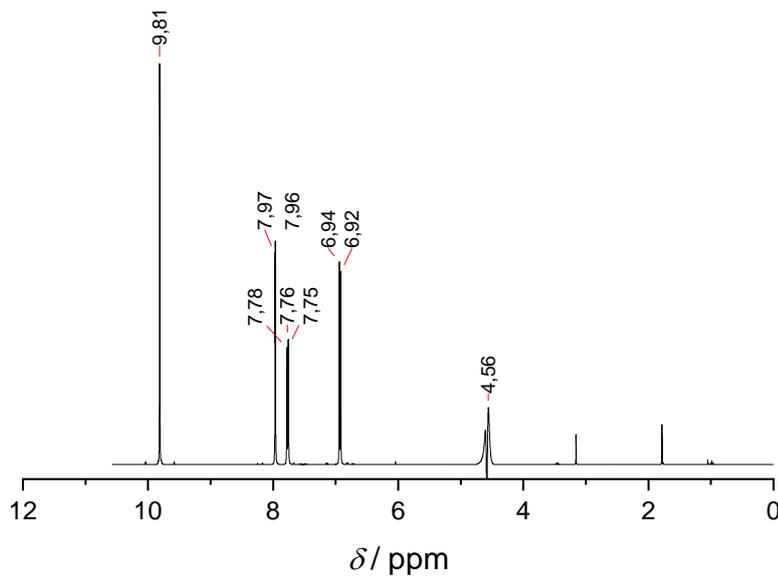


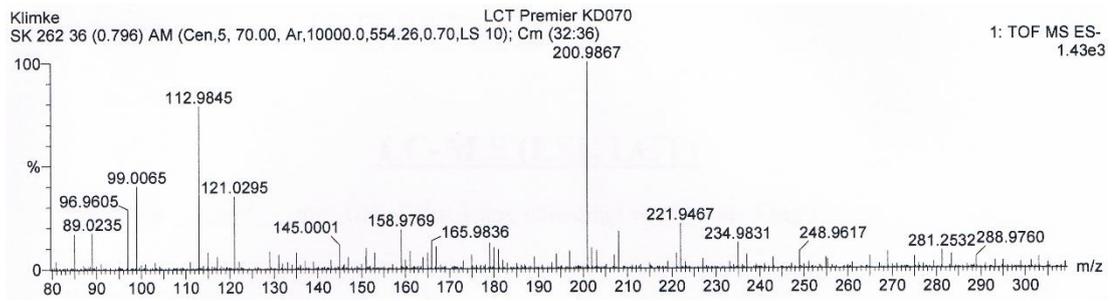
Anhang 30: ESI-MS-Spektrum von 5K-Sulfosalicylaldehyd.

9.2.5 5Rb

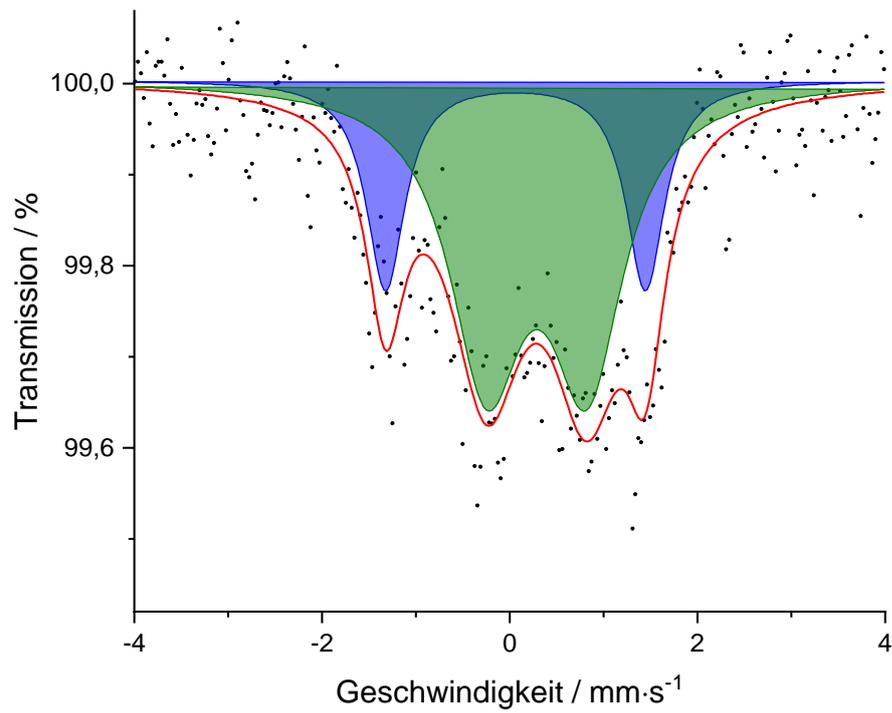


Anhang 31: ATR-FTIR-Spektrum von 5Rb-Sulfosalicylaldehyd.

Anhang 32: ¹H-NMR-Spektrum von 5Rb-Sulfosalicylaldehyd in D₂O.

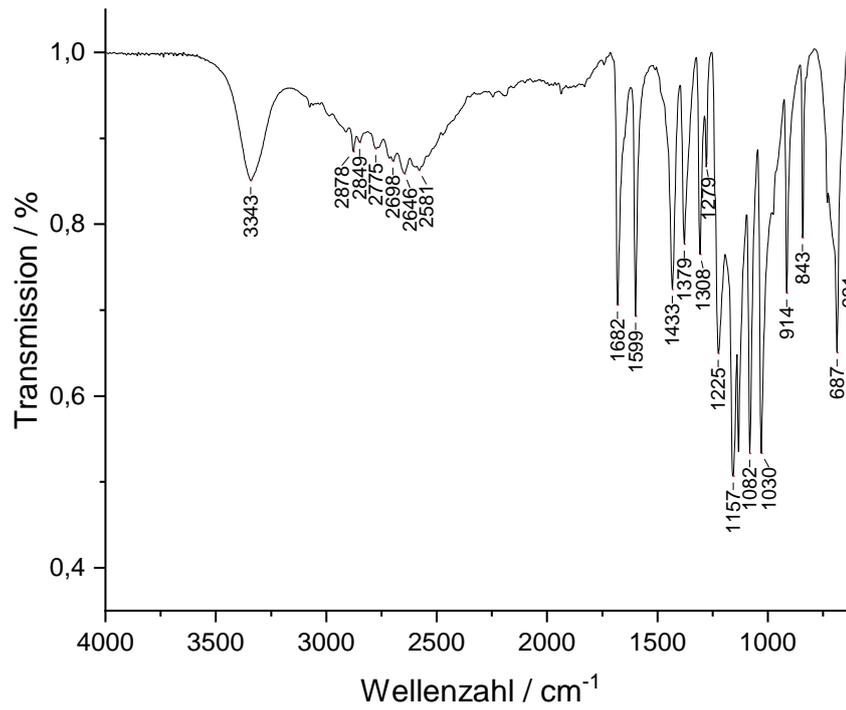


Anhang 33: ESI-MS-Spektrum von 5Rb-Sulfosalicylaldehyd.

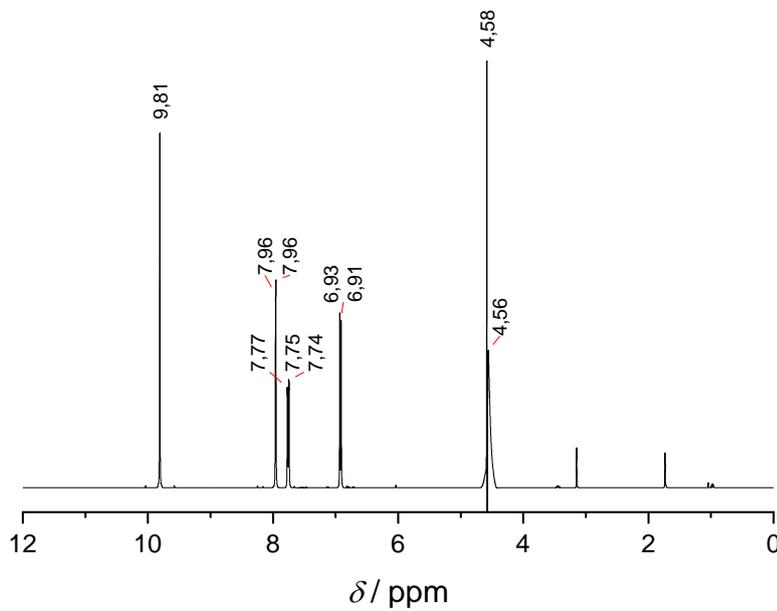


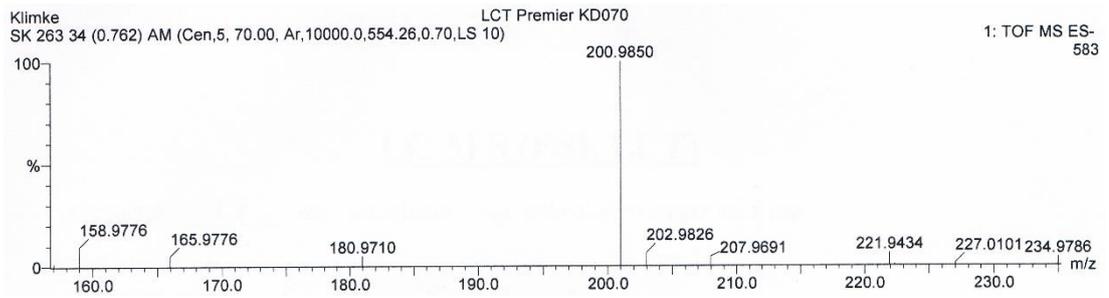
Anhang 34: Mößbauer-Spektrum von [2,3/H/Sal-5SO₃Rb/Fe^{III}/ACN].

9.2.6 5Cs

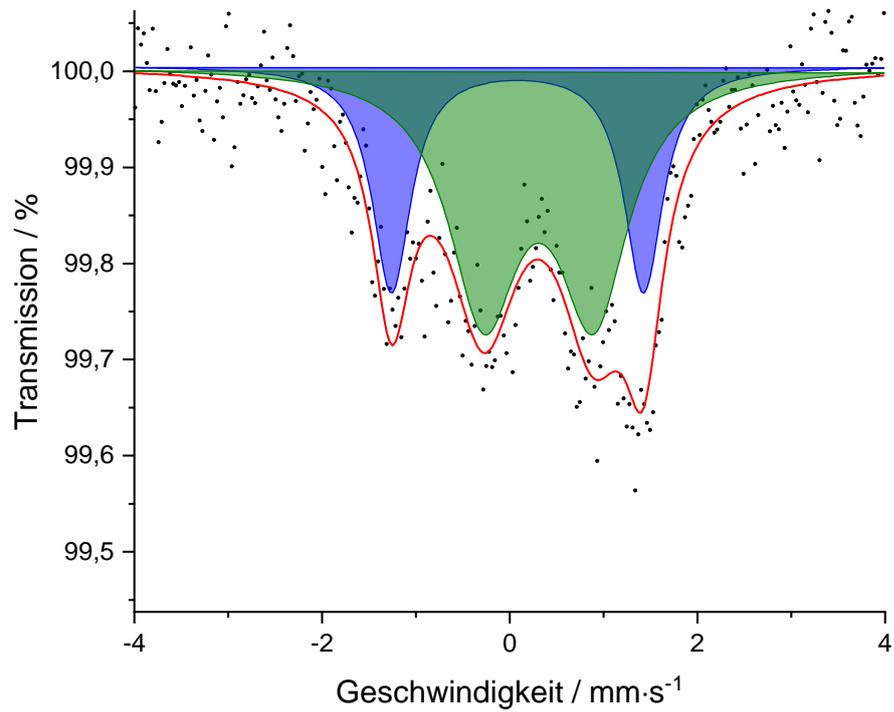


Anhang 35: ATR-FTIR-Spektrum von 5Cs-Sulfosalicylaldehyd.

Anhang 36: ¹H-NMR-Spektrum von 5Cs-Sulfosalicylaldehyd in D₂O.

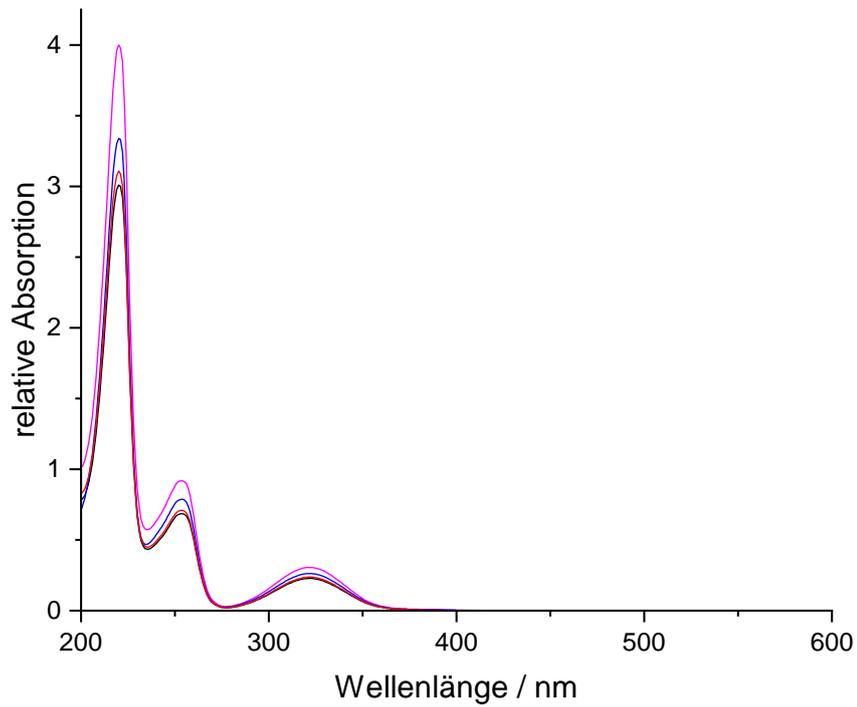


Anhang 37: ESI-MS-Spektrum von 5Cs-Sulfosalicylaldehyd.



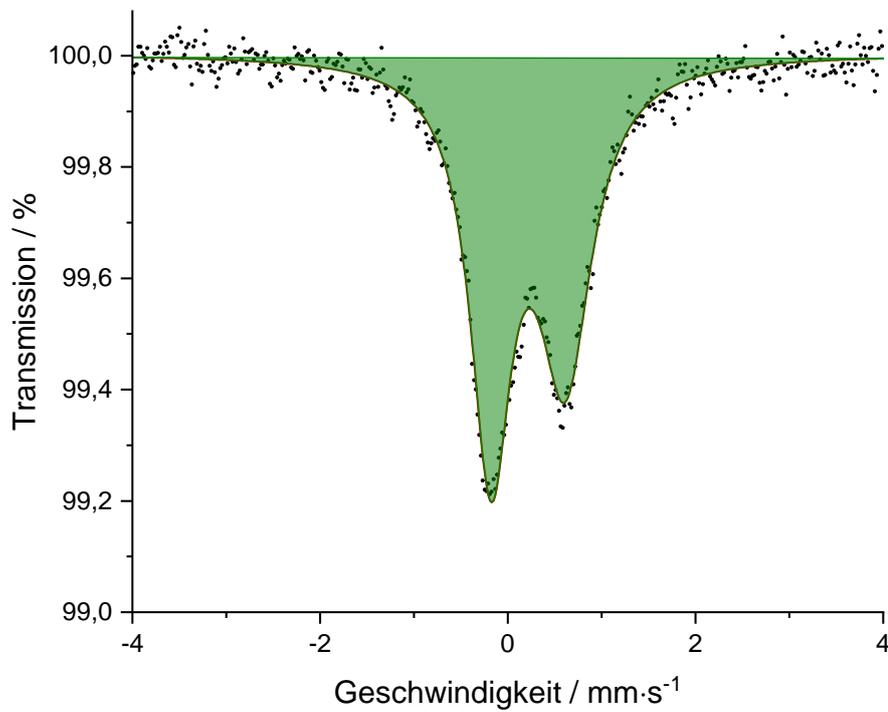
Anhang 38: Mößbauer-Spektrum von [2,3/H/Sal-5SO₃Cs/Fe^{III}/ACN].

9.2.7 5Na, 5K, 5Rb, 5Cs

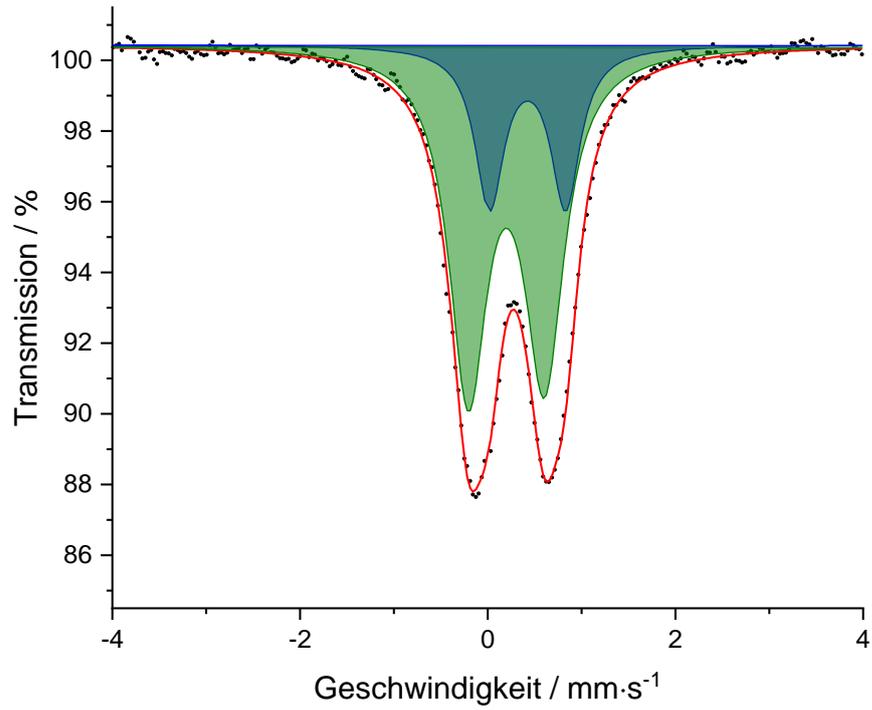


Anhang 39: UV-Vis-Spektren von 5Na- (schwarz), 5K- (magenta), 5Rb- (blau) sowie 5Cs-Sulfosalicylaldehyd (rot) in demineralisiertem Wasser.

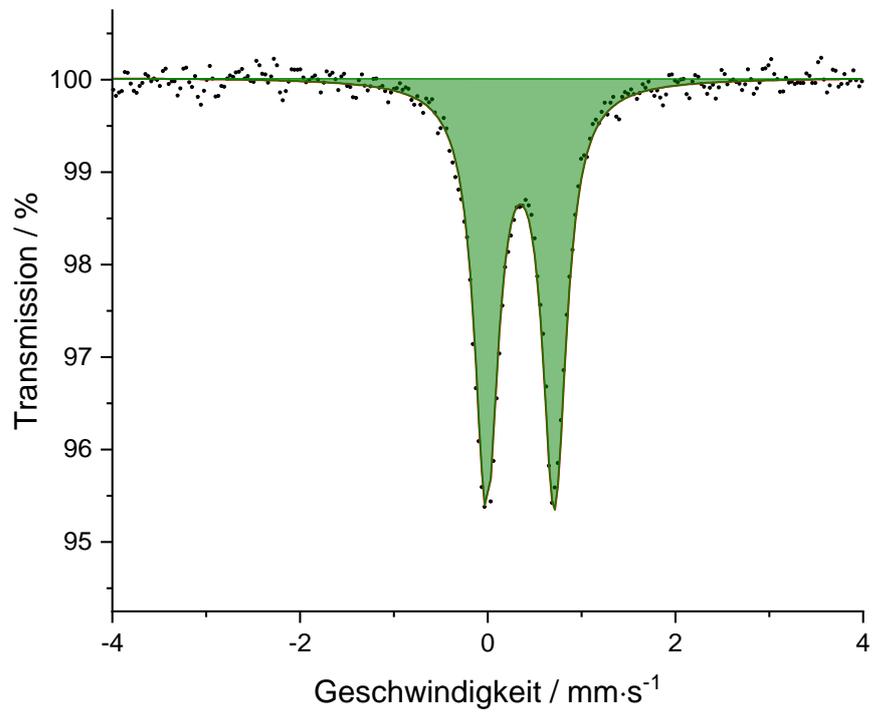
9.2.8 Referenzkomplexe



Anhang 40: Mößbauer-Spektrum von $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{N-Phenylsalicylaldimin})_3]$.



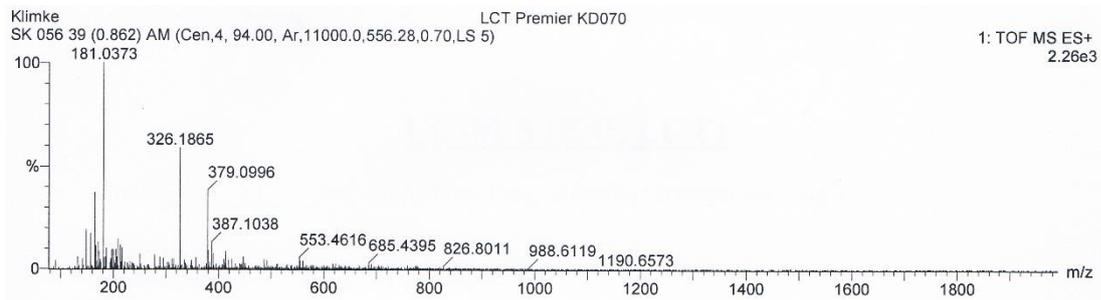
Anhang 41: Mößbauer-Spektrum von $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{N-Phenyl-5H-Sulfosalicylaldimin})_3]$.



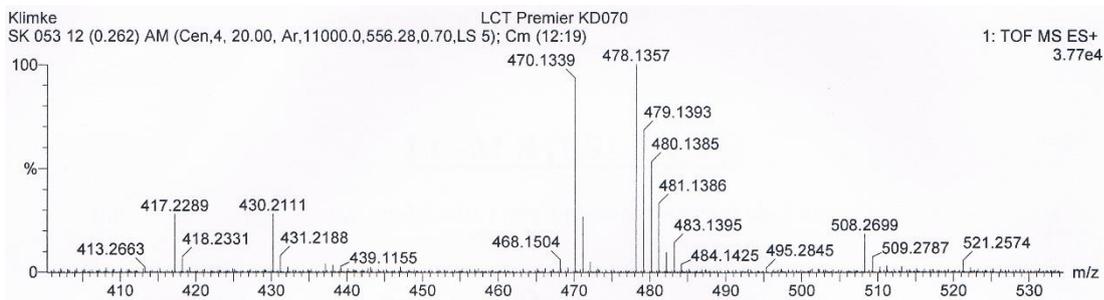
Anhang 42: Mößbauer-Spektrum von $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{5Na-Sulfosalicylaldehyd})_3]$.

9.3 Methylpyridin-Salpet-Typ

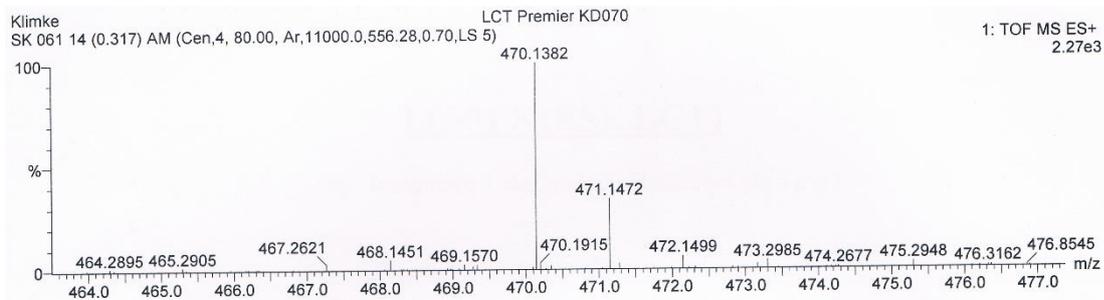
9.3.1 5H



Anhang 43: ESI-MS-Spektrum von [2,3/H/Sal-5H]·HCl.

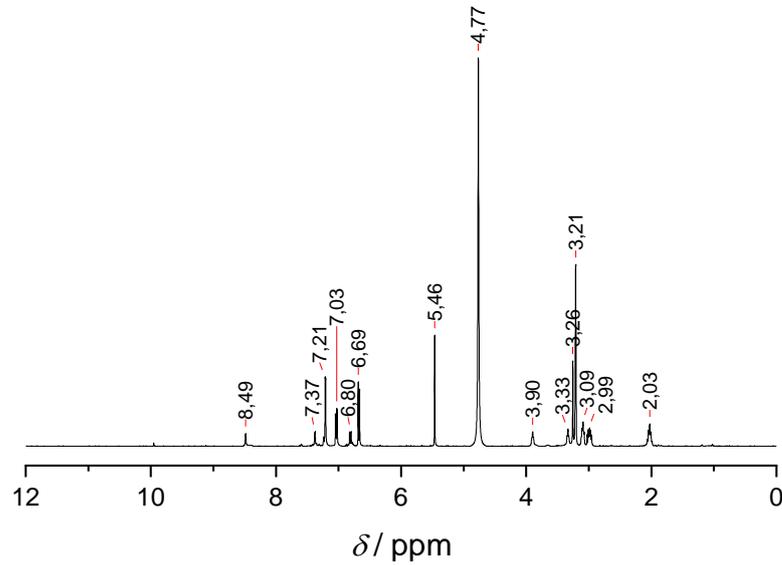


Anhang 44: ESI-MS-Spektrum von [2,3/2-MePy/Sal-5H].

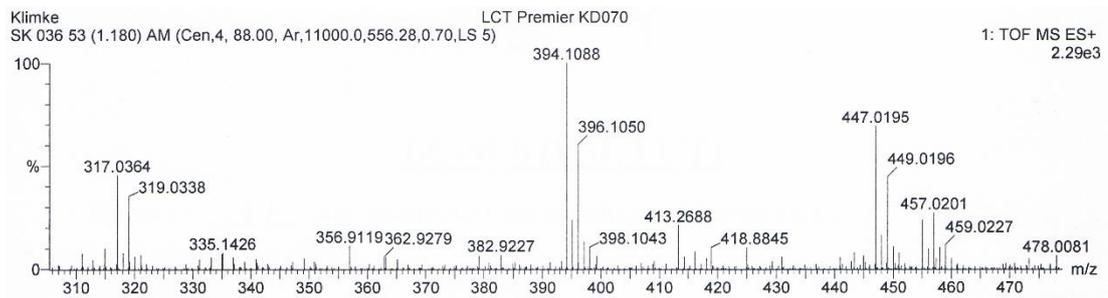


Anhang 45: ESI-MS-Spektrum von [2,3/2-MePy/Sal-5H/Fe^{III}/Cl].

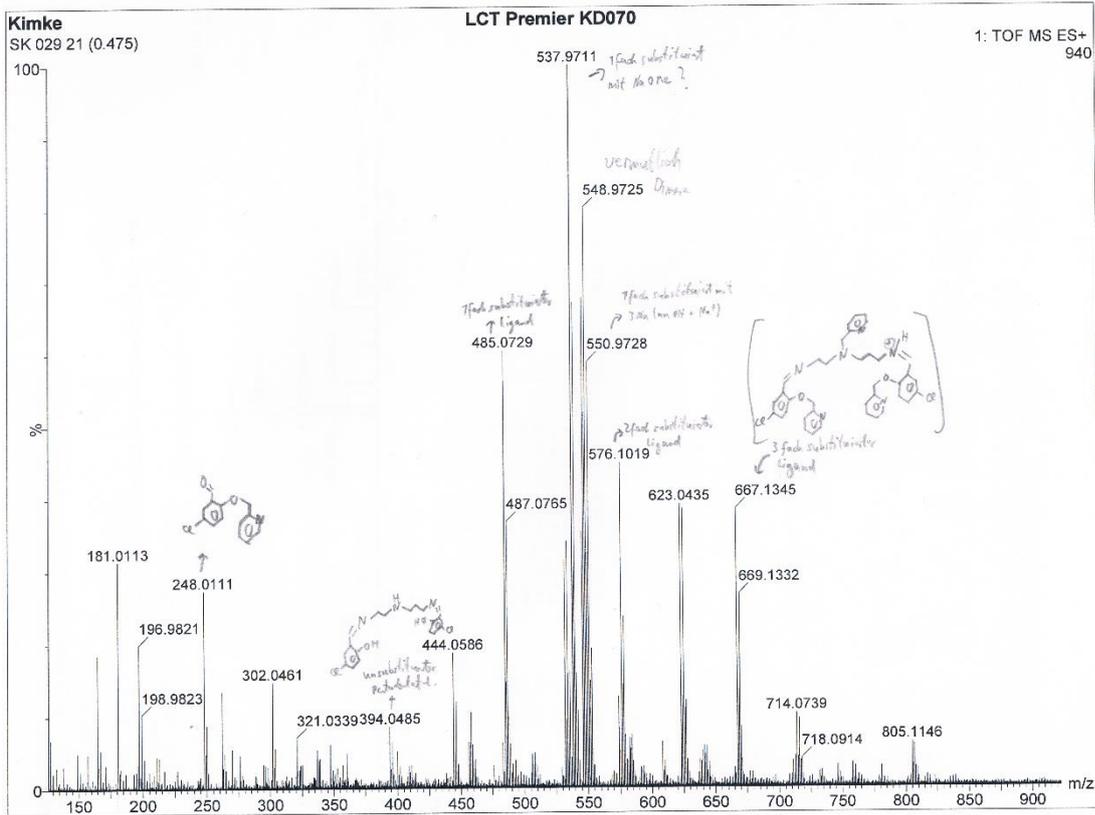
9.3.2 5Cl



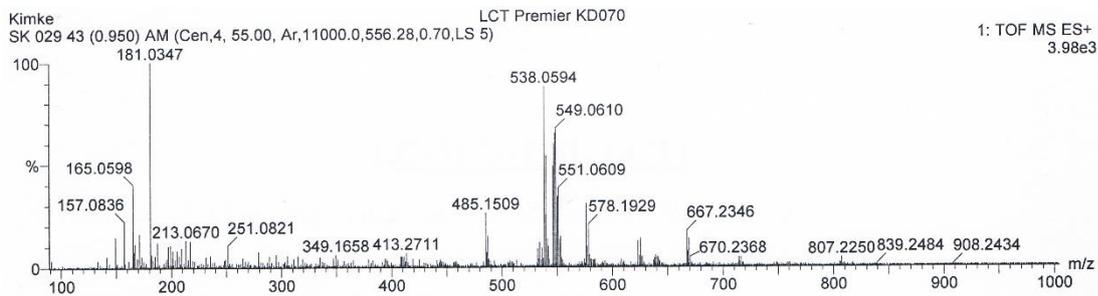
Anhang 46: ^1H -NMR-Spektrum von $[2,3/\text{H}/\text{Sal-5Cl}]\cdot\text{HCl}$ in deuterierten Methanol.



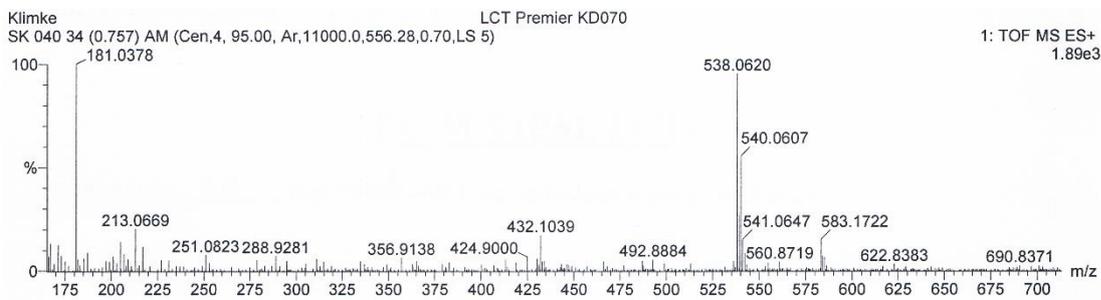
Anhang 47: ESI-MS-Spektrum von $[2,3/\text{H}/\text{Sal-5Cl}]\cdot\text{HCl}$.



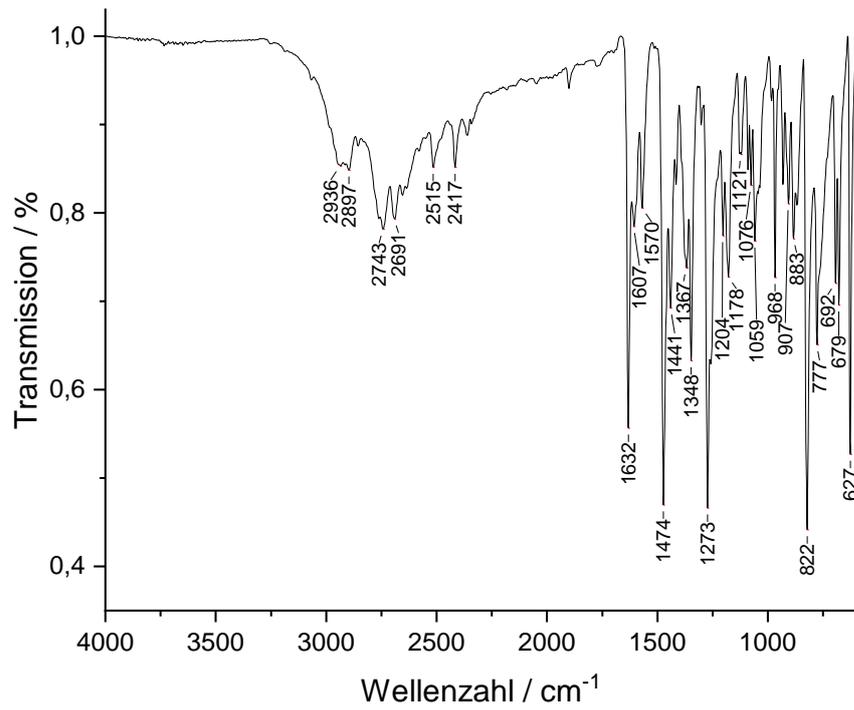
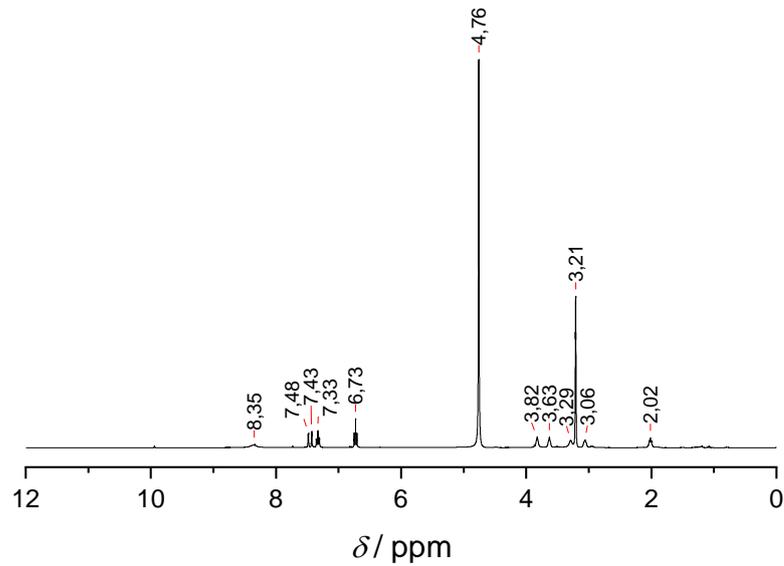
Anhang 48: ESI-MS-Spektrum von [2,3/2-MePy/Sal-5Cl].

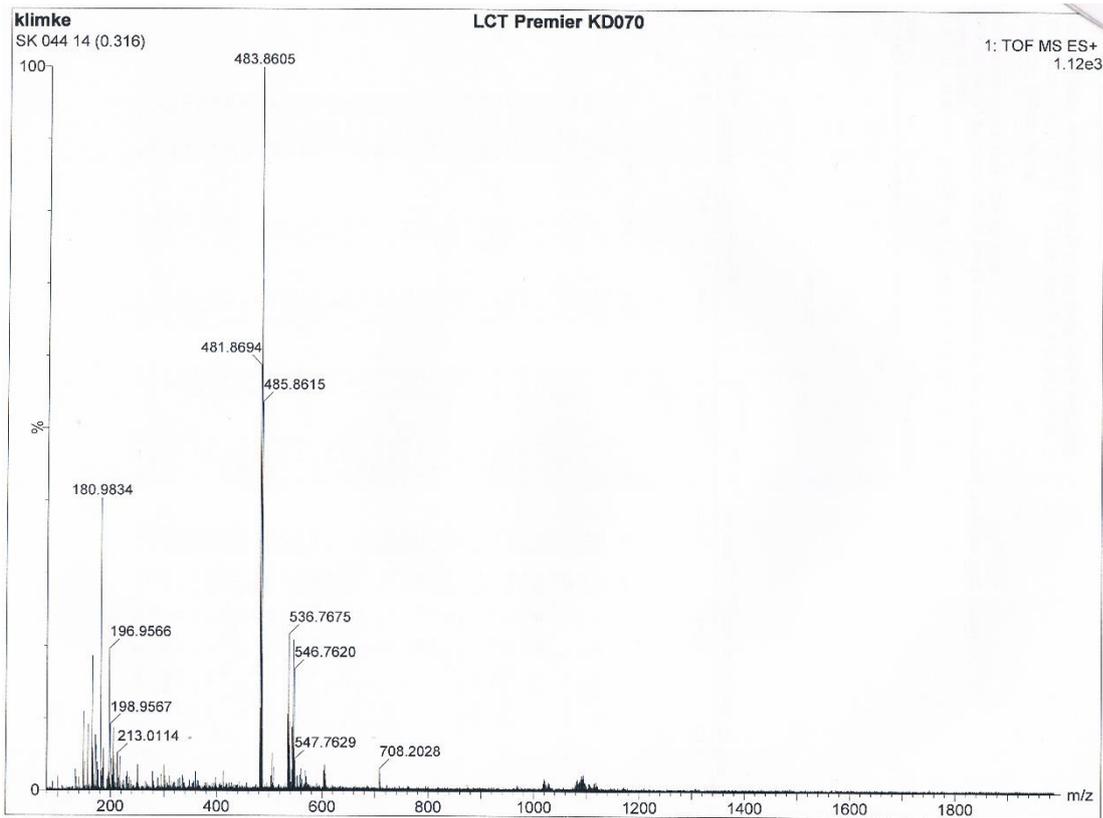


Anhang 49: ESI-MS-Spektrum von [2,3/2-MePy/Sal-5Cl].

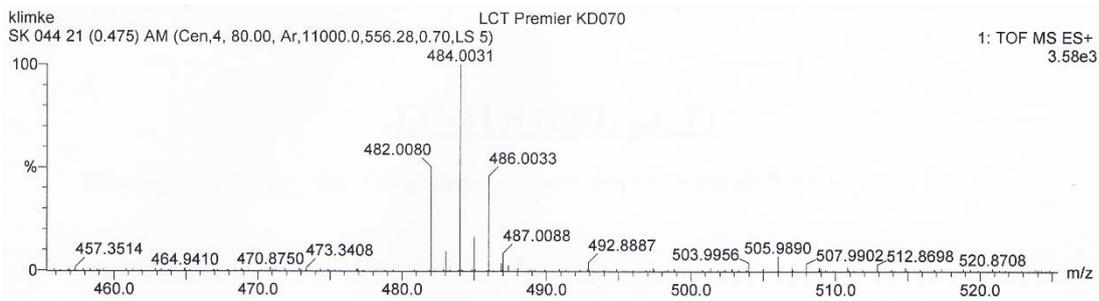
Anhang 50: ESI-MS-Spektrum von [2,3/2-MePy/Sal-5Cl/Fe^{III}/Cl].

9.3.3 5Br

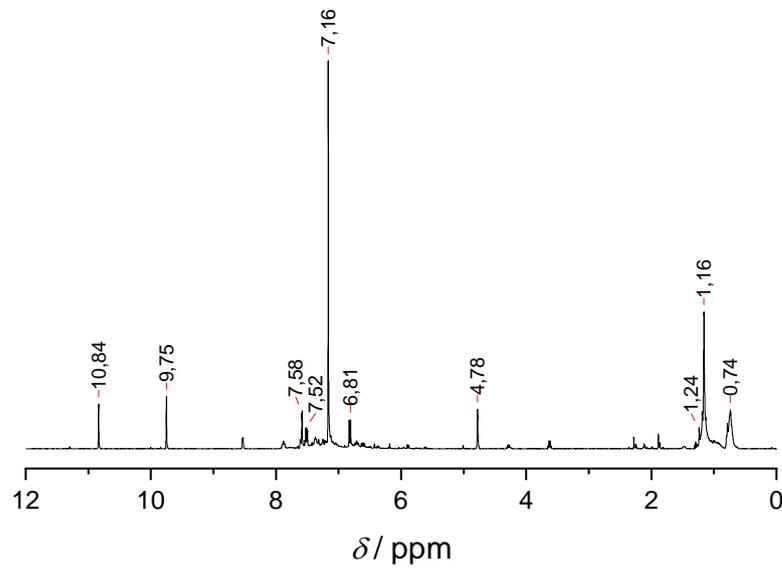
Anhang 51: ATR-FTIR-Spektrum von $[2,3/\text{H}/\text{Sal-5Br}] \cdot \text{HCl}$.Anhang 52: ^1H -NMR-Spektrum von $[2,3/\text{H}/\text{Sal-5Br}] \cdot \text{HCl}$ in deuterierten Methanol.



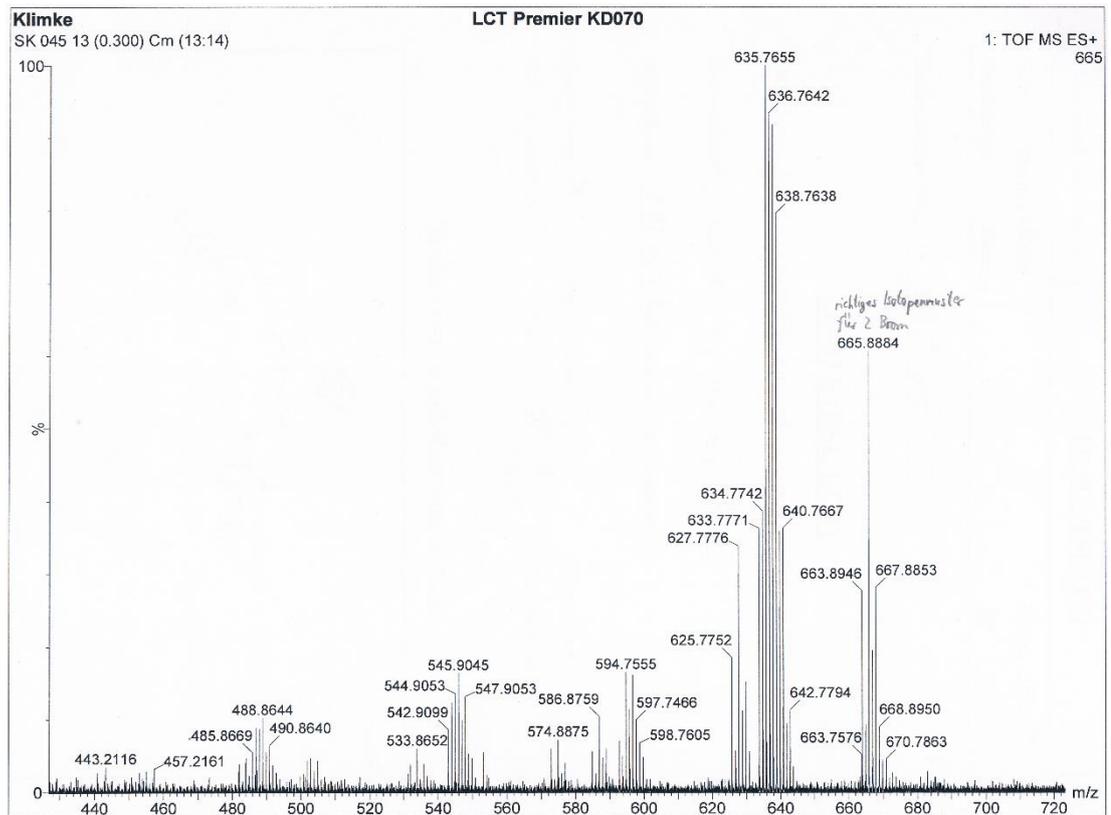
Anhang 53: ESI-MS-Spektrum von [2,3/H/Sal-5Br]·HCl.



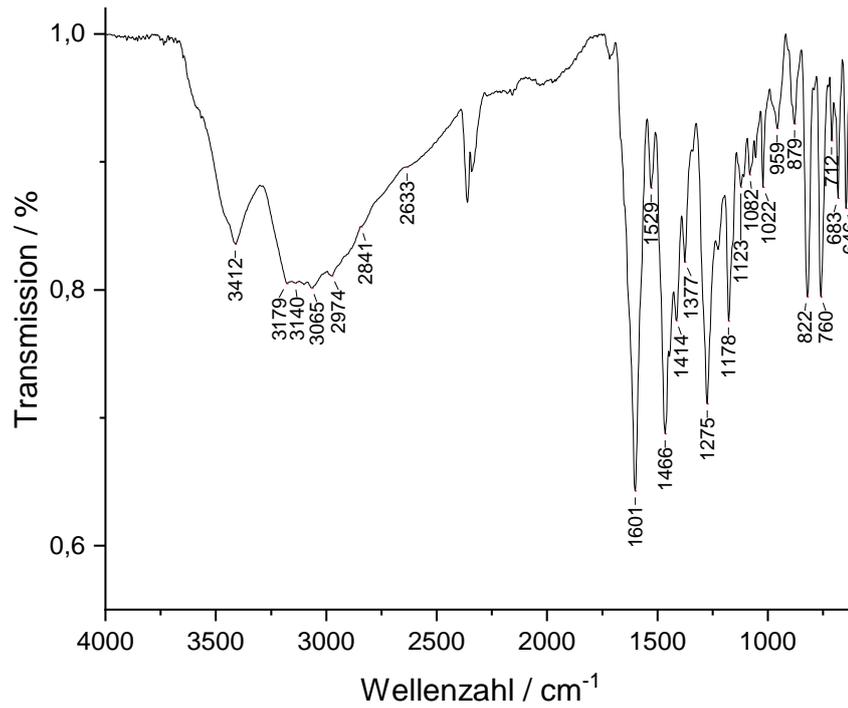
Anhang 54: ESI-MS-Spektrum von [2,3/H/Sal-5Br]·HCl.



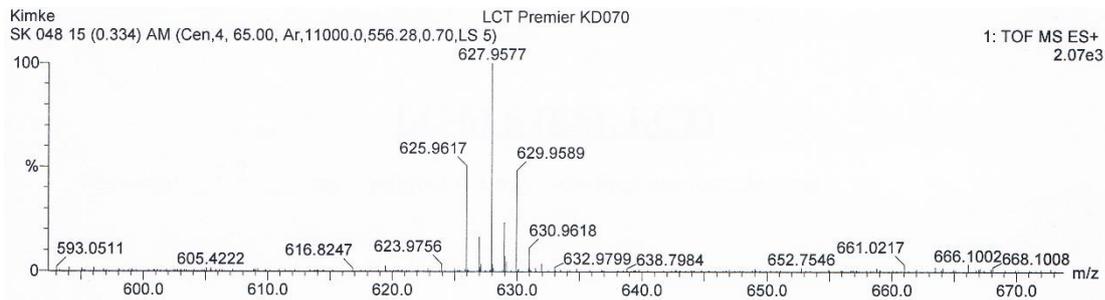
Anhang 55: ¹H-NMR-Spektrum von [2,3/2-MePy/Sal-5Br] in CDCl₃.



Anhang 56: ESI-MS-Spektrum von [2,3/2-MePy/Sal-5Br].



Anhang 57: ATR-FTIR-Spektrum von [2,3/2-MePy/Sal-5Br/Fe^{III}/Cl].



Anhang 58: ESI-MS-Spektrum von [2,3/2-MePy/Sal-5Br/Fe^{III}/Cl].

10 Lebenslauf

Name: M. Sc. Stephen Klimke
Geburtsort, -datum: Hannover, 01.05.1990
Staatsangehörigkeit: Deutsch
Sprache: Deutsch (Muttersprache), Englisch

Beruflicher Werdegang

2017 – 2022 **Wissenschaftlicher Mitarbeiter**
Institut für Anorganische Chemie
Leibniz Universität Hannover

2012 – 2017 **Hilfswissenschaftlicher Mitarbeiter**
Institut für Anorganische Chemie
Leibniz Universität Hannover

Bildungsweg

Seit 2014 **Arbeiten zur Promotion zum Dr. rer. nat. (Chemie)**
Thema: Molekulare Schalter für potentielle
Weltraumanwendungen

2012 – 2014 **Master of Science in Material- und Nanochemie**
Thema: Weiterentwicklung des Mößbauer-Spektrometers
MIMOS IIa mit molekularen Schaltern
Leibniz Universität Hannover

2009 – 2012 **Bachelor of Science in Chemie**
Thema: Modifikation von Eisen(III)-pentadentat-molekularen
Schaltern
Leibniz Universität Hannover

2002 – 2009 **Allgemeine Hochschulreife – Abitur**

Stipendium

2015

Exposé-Stipendium der Graduiertenakademie Hannover

11 Liste der wissenschaftlichen Veröffentlichungen

- [1] H.-C. Schwarz, A. M. Schneider, **S. Klimke**, B. T. Anto, S. Eiden, P. Behrens, *MRS Proc.* **2014**, 1659, 213–218.
- [2] L. Heyer, B. Dreyer, A. Preiss, M. Menze, **S. Klimke**, M. Jahns, R. Sindelar, G. Klingelhöfer, B. F. O. Costa, F. Renz, *Hyperfine Interact.* **2016**, 237, 88.
- [3] A. Preiss, L. Heyer, **S. Klimke**, G. Klingelhöfer, F. Renz, *Hyperfine Interact.* **2017**, 238, 74.
- [4] M. Kumar, **S. Klimke**, A. Preiss, D. Unruh, D. Wengerowsky, R. Lehmann, R. Sindelar, G. Klingelhöfer, R. Boča, F. Renz, *Hyperfine Interact.* **2017**, 238, 66.
- [5] L. I. Granone, A. C. Ulpe, L. Robben, **S. Klimke**, M. Jahns, F. Renz, T. M. Gesing, T. Bredow, R. Dillert, D. W. Bahnemann, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2018**, 20, 28267–28278.
- [6] D. Natke, D. Unruh, B. Dreyer, **S. Klimke**, M. Jahns, A. Preiss, R. Sindelar, G. Klingelhöfer, F. Renz, *Hyperfine Interact.* **2018**, 239, 12.
- [7] B. Dreyer, D. Natke, **S. Klimke**, S. Baskas, R. Sindelar, G. Klingelhöfer, F. Renz, *Hyperfine Interact.* **2018**, 239, 8.
- [8] M. Jahns, **S. Klimke**, D. Natke, R. Sindelar, U. Schrewe, R. Patzke, F. Renz, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.* **2019**, 940, 116–118.
- [9] S. Kaufhold, **S. Klimke**, S. Schloemer, T. Alpermann, F. Renz, R. Dohrmann, *ACS Earth Sp. Chem.* **2020**, 4, 711–721.
- [10] S. Chorazy, T. Charytanowicz, D. Pinkowicz, J. Wang, K. Nakabayashi, **S. Klimke**, F. Renz, S. Ohkoshi, B. Sieklucka, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2020**, 59, 15741–15749.
- [11] S. Kawabata, K. Nakabayashi, K. Imoto, **S. Klimke**, F. Renz, S. Ohkoshi, *Dalt. Trans.* **2021**, 50, 8524–8532.
- [12] M. S. Khan, H. Farooq, C. Wittmund, **S. Klimke**, R. Lachmayer, F. Renz, B. Roth, *Polymers (Basel)*. **2021**, 13, 195.

- [13] D. Natke, A. Preiss, **S. Klimke**, T. Shiga, R. Boca, M. Ohba, H. Oshio, F. Renz, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2021**, 2021, 1498–1504.
- [14] M. Jahns, J. Pawlak, **S. Klimke**, R. Sindelar, U. Schrewe, R. Patzke, F. Renz, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.* **2022**, 1031, 166529.
- [15] C. Wesemann, **S. Klimke**, F. Lübke mann-Warwas, K. Tran, H. Borg, L. Schoske, F. Renz, N.-C. Bigall, *J. Phys. Chem. C* **2022 accepted**.
- [16] P. A. Kißling, M. Mahlbacher, C. Wesemann, A. Mundstock, F. Lübke mann-Warwas, F. Rieck genannt Best, M. Hüpgen, A. Feldhoff, **S. Klimke**, F. Renz, L. Lohaus, M. Haist, J. Caro, N.-C. Bigall, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2022 submitted**.