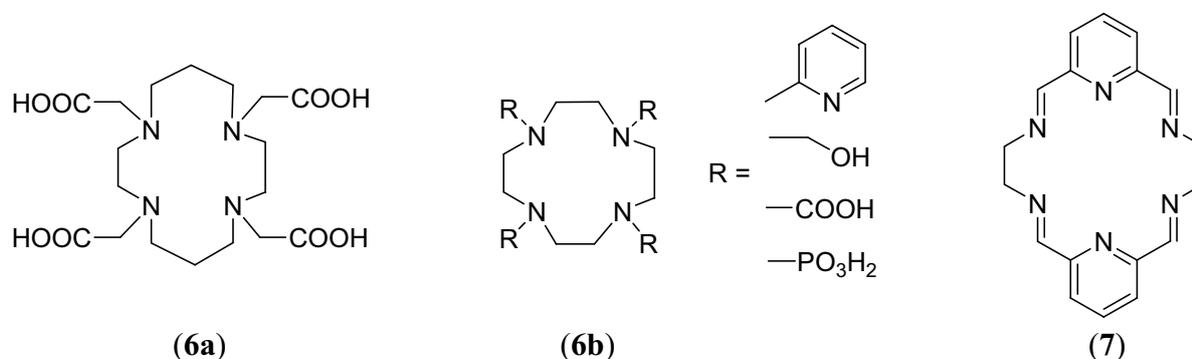


2. Ergebnisse und Diskussion

Ein Großteil der Ligandsysteme, die gegenwertig zur effektiven Chelatisierung von Lanthanoid(III)-Ionen eingesetzt werden, leitet sich von DOTA-ähnlichen Azamakrozyklen ab. Ringgröße (**6a**) und Ligandperipherie (**6b**) können variiert werden,^[36,37] was das Komplexe-rungsverhalten der Liganden entscheidend beeinflusst.^[38-41]



Zahlreiche Liganden eines vergleichbaren Typs leiten sich von Diacetyl- bzw. Diformylpyridin ab. Die Carbonylgruppen werden meist in Templatreaktionen mit aliphatischen Diaminen in Anwesenheit eines Lanthanoid-Ions kondensiert (**7**).^[42-45]

Tripodale Ligandensysteme werden vor allem ausgehend vom Tris(aminomethyl)amin („tren“) gebildet, das unter anderem mit Salicylaldehyd^[46] oder Carbonsäurechloriden^[47] derivatisiert werden kann. Auch hier gelingt die Isolierung von Komplexen oftmals nur unter Templatrebedingungen. Um sekundäre Amine und Phenolgruppen bei einer Koordination gezielt zu deprotonieren, muss meist unter trockenen Bedingungen gearbeitet werden. Grund hierfür ist deren schwache Acidität. Da es sich bei den Lanthanoid-Ionen selbst um Lewissäuren handelt, konkurriert bei Anwesenheit von Wasser die Bildung von Lanthanoid-Hydroxiden oftmals mit der Koordination von Aminen, bzw. Phenolaten.^[48,49] In Hinblick auf den potentiellen Einsatz im nuklearmedizinischen Bereich stellt dies einen großen Nachteil dar.

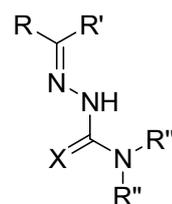
Die Synthese stabiler Lanthanoidkomplexe Schiffscher Basen bei Anwesenheit von Wasser ist mit Pyridin-2,6-bis(semicarbazonen) bzw. Pyridin-2,6-bis(benzoylhydrazonen) möglich,^[50,51] was auf deren höhere Acidität zurückzuführen ist. Zusätzlich wird die

Ausbildung sehr stabiler Chelatringe ausgehend vom Pyridin und der Carbonylgruppe (Oxophilie von Ln^{3+}) beobachtet. Durch Kombination mit den in Thiosemicarbazonen enthaltenen weichen Schwefeldonoratomen erschließt sich eine bislang unerforschte Gruppe asymmetrischer Liganden.

2.1 Lanthanoidkomplexe planarer Hydrazon-, Semicarbazon- und Thiosemicarbazonliganden

Semicarbazone, Thiosemicarbazone und Benzoylhydrazon

Durch Kondensation von Carbazide mit Aldehyden oder Ketonen lässt sich eine Vielzahl von Carbazonen schnell und mit hohen Ausbeuten synthetisieren. Das Grundgerüst aller Semicarbazone und Thiosemicarbazone ist mit Ausnahme eines Donoratoms identisch (8). Vor allem die Thiosemicarbazone sind durch ihre teilweise sehr hohe biologische Wirksamkeit von großem Interesse.^[52] Ein strukturell gesicherter Lanthanoidkomplex mit einem Thiosemicarbazon war zu Beginn der hier vorgestellten Arbeiten noch nicht bekannt.



(8)

X = O: Semicarbazon

X = S: Thiosemicarbazon

Semi- und Thiosemicarbazone existieren in Lösungen in einem tautomeren Gleichgewicht (Abb 2.1).

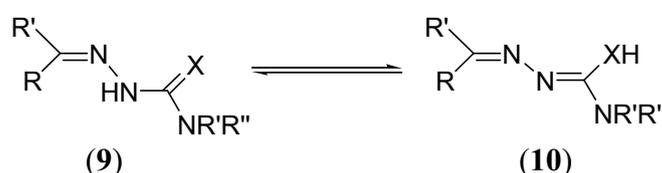


Abb. 2.1: Tautomere Formen von Semicarbazonen ($X=O$) und Thiosemicarbazonen ($X=S$)

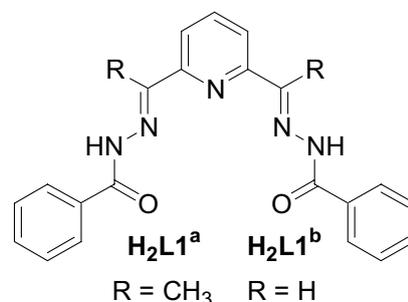
Im Festkörper liegt die Verbindung vor allem in der Keto- bzw. Thionform (9) vor, während sich in Lösung das Gleichgewicht auf der Seite der Alkohol- bzw. Thiolform (10) befindet. Kondensiert man Carbazide an Ketone oder Aldehyde, die ebenfalls Donoratome besitzen, erhält man vielzählige Liganden, die für die Komplexierung von Metallen mit hohen Koordinationszahlen geeignet sind.

Ein Beispiel für einen Heterozyklus mit Carbonylfunktion ist das Acetylpyridin. Die Kondensation der Acetylgruppe mit Hydrazinkomponenten führt zu potentiell 3-zähligen Liganden, und die Verwendung von Diacetyl- bzw Diformylpyridin ermöglicht die Synthese von entsprechenden 5-zähligen Liganden.

Gibt es in einem Liganden genügend Positionen an denen eine Deprotonierung erfolgen kann, ermöglicht dies eine Bildung von Lanthanoid-Neutralkomplexen.

Als ein dafür geeigneter Ligand mit Sauerstoffdonoratomen erscheint das Diacetylpyridin-2,6-bis(benzoyl-hydrazon) (H_2L1^a , $R = CH_3$). Allerdings

konnte die Anzahl der Deprotonierungen in den bisher untersuchten Komplexen nicht vorhergesagt und die Position der Deprotonierung im Festkörper nicht bestimmt werden.^[53-55]



2.1.1 Synthese der Liganden

Das Grundgerüst für den Aufbau der Ligandsysteme bilden 2,6-Diacetylpyridin und 2,6-Diformylpyridin, an deren Carbonylfunktionen Hydrazine, Semi- und Thiosemicarbazide kondensiert werden. Verschiedene Synthesewege führen dabei zu symmetrisch oder asymmetrisch disubstituierten Liganden. Auf die Darstellung und grundlegende spektroskopischen Daten soll nachfolgend kurz eingegangen werden.

Symmetrisch disubstituierte Pyridin-Liganden

(H_2L1^a , H_2L1^b , H_2L2^a , H_2L2^b)

Für die Synthese der symmetrisch disubstituierten Pyridin-Liganden wird 2,6-Diacetyl- bzw. 2,6-Diformylpyridin in siedendem Ethanol mit zwei Äquivalenten Benzoylhydrazin oder 4-Phenylsemicarbazid umgesetzt. Nach 2 Stunden sind die schlecht löslichen Kondensationsprodukte quantitativ gebildet und können mit über 95% Ausbeute isoliert werden (Abb. 2.3).

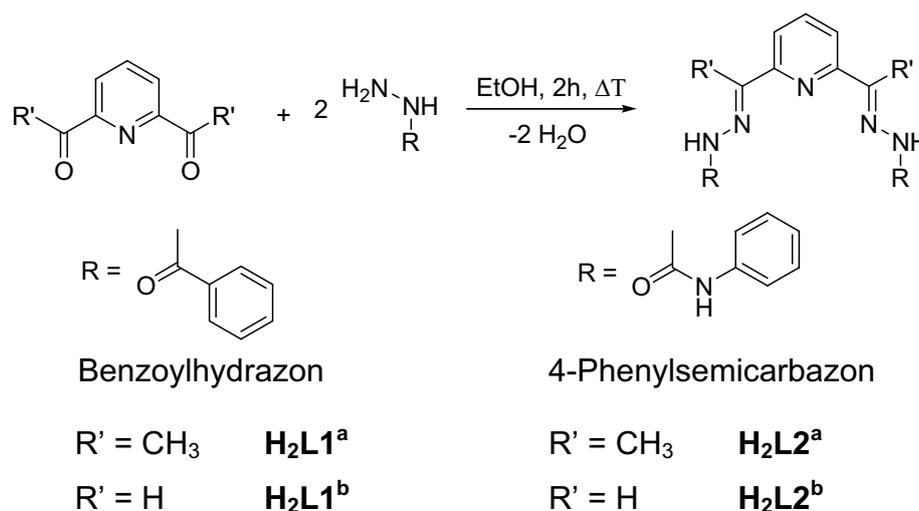


Abb. 2.3: Synthese der Liganden 2,6-Diacetylpyridin-bis(benzoylhydrazon) (**H₂L1^a**), 2,6-Diformylpyridin-bis(benzoylhydrazon) (**H₂L1^b**), 2,6-Diacetylpyridin-bis(4-phenylsemicarbazon) (**H₂L2^a**) und 2,6-Diformylpyridin-bis(4-phenylsemicarbazon) (**H₂L2^b**)

Die Liganden wurden mittels Elementaranalyse, Massenspektrometrie, Infrarotspektroskopie und ¹H-NMR eindeutig charakterisiert. Die chemischen Verschiebungen der N-H-Protonen sind signifikant für die einzelnen Ligandsysteme und werden vor allem in der Synthese asymmetrischer Liganden zur genauen Charakterisierung genutzt. Die Positionen der Carbonylschwingungen ($\nu_{\text{C=O}}$) im IR-Spektrum, sind für die spätere Bewertung des Komplexierungsverhaltens der einzelnen Liganden in den Metallkomplexen geeignet (Tab. 2.1).

	H₂L1^a	H₂L1^b	H₂L2^a	H₂L2^b
¹ H-NMR($\delta_{\text{N-H}}$)	10.91 ppm	12.11 ppm	9.98 ppm	11.05 ppm
	-	-	9.01 ppm	9.03 ppm
IR $\nu_{\text{C=O}}$	1663 cm ⁻¹	1659 cm ⁻¹	1684 cm ⁻¹	1683 cm ⁻¹

Tab. 2.1: Chemische Verschiebung der N-H-Protonen in den ¹H-NMR-Spektren und IR-Carbonylschwingungen der symmetrisch disubstituierten Pyridinliganden

Das disubstituierte Thiosemicarbazon wurde nicht synthetisiert, da sich zeigte, dass ähnliche Liganden mit Lanthanoiden nicht über die Schwefelatome koordinieren.^[56]

Asymmetrisch disubstituierte Pyridin-Liganden

(H_2L3^a , H_2L3^b , H_2L4^a , H_2L4^b)

Die Darstellung asymmetrischer Liganden gelingt ausgehend von den Monosubstitutionsprodukten **11** und **12** (Abb. 2.4). Reagieren Diacetyl- bzw. Diformylpyridin und 4-Phenylsemicarbazid im Verhältnis 1:1 in Ethanol, so wird ein Gemisch aus mono- und disubstituierten Semicarbazonen erhalten. Durch die bessere Löslichkeit der monosubstituierten Produkte in Ethanol lässt sich das Gemisch durch einen einfachen Extraktionsvorgang trennen. Ein Nachteil dieser Methode ist die geringe Ausbeute (ca. 40%) des gewünschten Produktes.

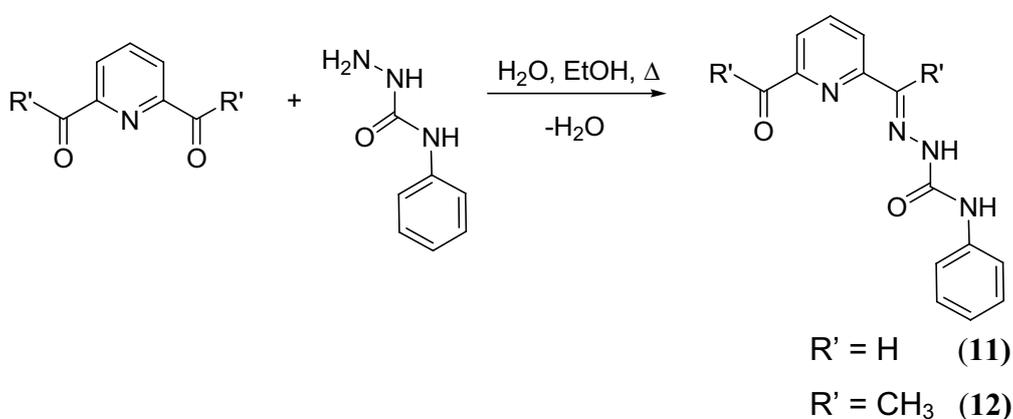
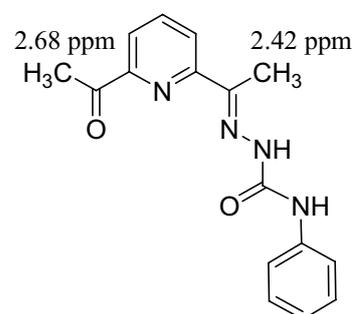


Abb. 2.4: Synthese der monosubstituierten Pyridin-Semicarbazone für die Darstellung asymmetrischer Liganden

Eine deutliche Verbesserung der Ausbeute wird erzielt, wenn die Reaktion in einem Ethanol/Wasser-Gemisch durchgeführt wird. Wird das in Wasser gelöste Semicarbazid langsam zu dem in Ethanol gelösten Diacetyl- oder Diformylpyridin gegeben, liegen die Ausbeuten an monosubstituiertem Liganden im Bereich von 95% bzw. 60 %. Die höhere Reaktivität der Formylgruppe im Diformylpyridin führt zur unerwünschten Bildung disubstituierten Produkts. Das Gemisch ist jedoch gut durch Extraktion mit heißem Chloroform zu trennen. Die Substitution an nur einer Acetyl- bzw. Formylgruppe kann NMR-spektroskopisch verfolgt werden. Die Signale der Protonen an der unsubstituierten Gruppe liegen signifikant bei tieferem Feld.



Der entsprechend monosubstituierte Benzoylhydrazonligand konnte auf diese Weise nicht oder nur mit niedrigen Ausbeuten (ca. 10%) synthetisiert werden. Grund hierfür ist die bessere Löslichkeit des Liganden im Ethanol/Wasser-Gemisch. Es tritt leicht

Zweitsubstitution ein und das entstehende Gemisch aus mono- und disubstituierten Produkt ist schlecht trennbar.

Die Synthese der asymmetrisch substituierten Pyridinliganden ist in Abb. 2.5 dargestellt. Die lange Reaktionszeit für die Darstellung von $\mathbf{H}_2\mathbf{L}3^a$ resultiert aus der schlechten Löslichkeit des Edukts **11** und der herabgesetzten Reaktivität der Carbonylfunktion in dem Monosubstitutionsprodukt. Bei der Synthese von $\mathbf{H}_2\mathbf{L}4^a$ verläuft die Reaktion noch gehemmter. Um Ausbeuten von ca. 50% zu erzielen, werden Reaktionszeiten zwischen 30 und 40 Stunden benötigt. Zudem konnte die Bildung des symmetrisch disubstituierten $\mathbf{H}_2\mathbf{L}1^a$

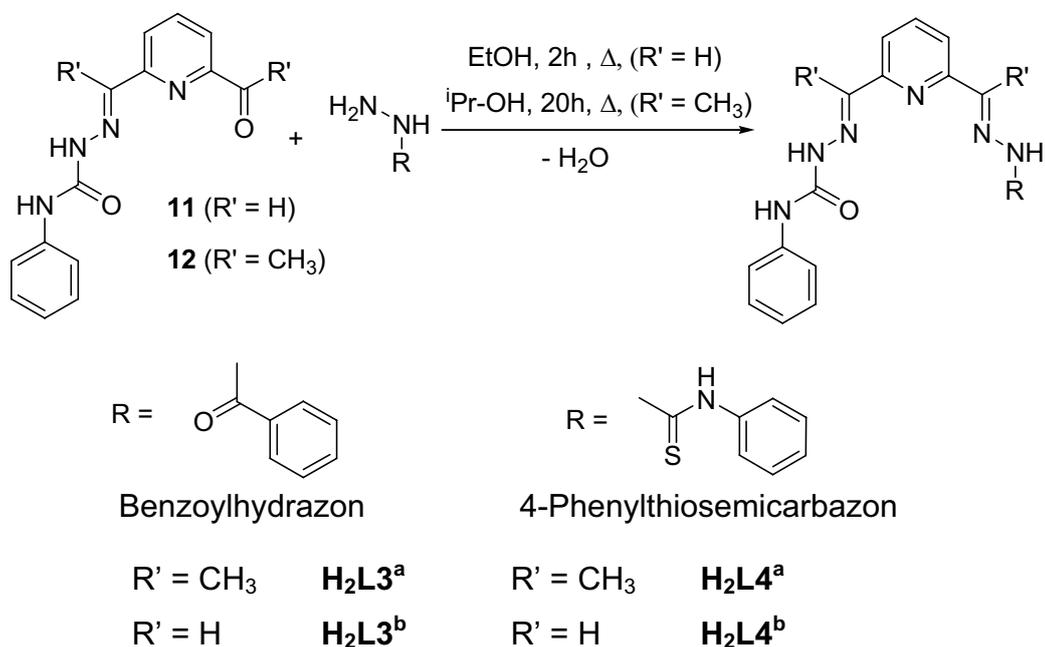


Abb. 2.5: Synthese der Liganden 2,6-Diacetylpyridin-benzoylhydrazon-4-phenylsemicarbazon $\mathbf{H}_2\mathbf{L}3^a$, 2,6-Diformylpyridin-benzoylhydrazon-4-phenylsemicarbazon $\mathbf{H}_2\mathbf{L}3^b$, 2,6-Diacetylpyridin-4-phenylsemicarbazon-4-phenylthiosemicarbazon $\mathbf{H}_2\mathbf{L}4^a$ und 2,6-Diformylpyridin-4-phenylsemicarbazon-4-phenylthiosemicarbazon $\mathbf{H}_2\mathbf{L}4^b$

bei langen Reaktionszeiten beobachtet werden. Ein Grund für die Verwendung des Diformylderivats **12** ist die höhere Reaktivität der Formylgruppe im Vergleich zur Acetylfunktion. Die Bildung von $\mathbf{H}_2\mathbf{L}3^b$ und $\mathbf{H}_2\mathbf{L}4^b$ verläuft deshalb schneller und in besseren Ausbeuten. Die Formylgruppe ist ebenfalls dazu geeignet, Schiff'sche Basen durch Kondensation primärer Amine (z.B. 2-Aminophenol) zu bilden. Im Rahmen dieser Arbeit wurden jedoch asymmetrische Liganden dieser Art nicht weiter untersucht.

Aufgrund der einfacheren Synthese von $\mathbf{H}_2\mathbf{L}4^b$ im Vergleich zu $\mathbf{H}_2\mathbf{L}4^a$ wurde ausschließlich das Diformylderivat als N,O,S-Donor-Ligandsystem verwendet.

Die Liganden konnten mittels Elementaranalyse und spektroskopischer Methoden charakterisiert werden. Abb. 2.6 zeigt ausgewählte chemische Verschiebungen in den ^1H -NMR-Spektren, welche Aussagen über symmetrische oder asymmetrische Substitution ermöglichen.

Die chemischen Verschiebungen der N-H-Protonen geben zum einen Auskunft über die Art der Substitution, zum anderen kann eine einfache Abschätzung der Acidität der Liganden-Arme erfolgen. Das ist im Hinblick auf spätere Deprotonierungsmuster von Interesse.

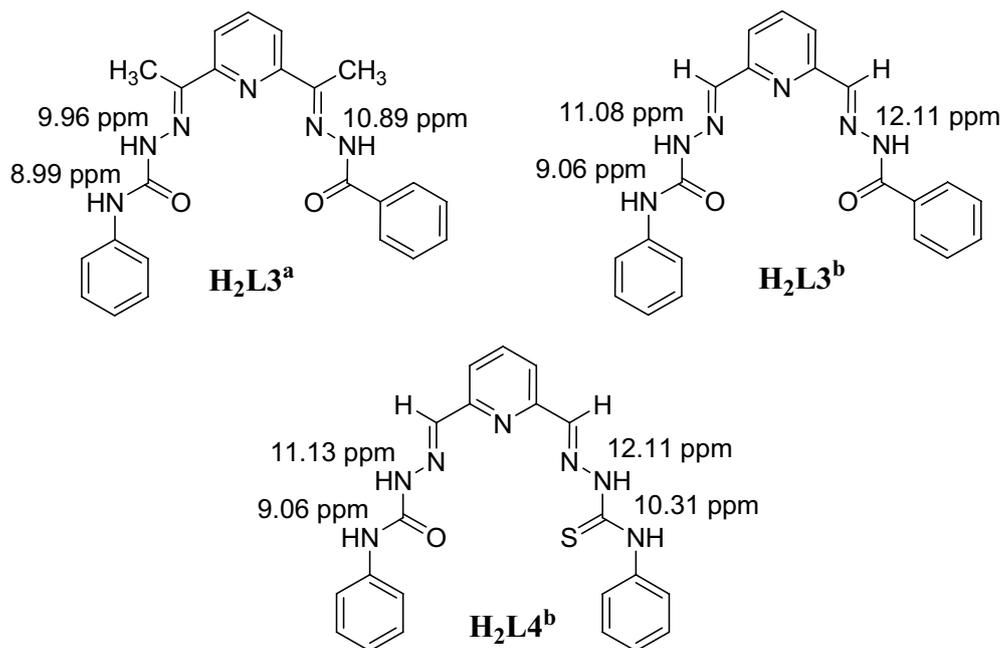


Abb. 2.6: Chemische Verschiebungen der N-H-Protonen in den ^1H -NMR-Spektren

Die Positionen der N-H-Signale im ^1H -NMR-Spektrum sind von dem verwendeten Lösungsmittel, der Konzentration der Probe, der Mess-Temperatur und der Acidität der Protonen abhängig. Für alle Messungen wurde deuteriertes Dimethylsulfoxid (DMSO) als Lösungsmittel genutzt. Es hat sich gezeigt, dass Temperaturschwankungen im Bereich von ca. 10° und die Probenkonzentration in diesem Fall keinen Einfluss auf die Position der N-H-Signale haben. Die chemische Verschiebung kann somit direkt mit der Acidität der N-H-Protonen in Beziehung gebracht werden, wobei gilt, dass die Signale stark acider Protonen bei tieferem Feld zu erwarten sind. Die chemischen Verschiebungen stehen im Einklang mit den Beobachtungen, dass Benzoylhydrazone bei der Koordination von Lanthanoid-Ionen deprotonieren können, während Semicarbazone meist als Neutral-Ligand fungieren. Aus Abb. 2.6 wird ersichtlich, dass der Thiosemicarbazon-Arm in $\text{H}_2\text{L4}^{\text{b}}$ eine mit dem Benzoylhydrazone-Arm in $\text{H}_2\text{L3}^{\text{b}}$ vergleichbare Acidität aufweist und dementsprechend bei einer Koordination deprotonieren sollte. Zudem erwartet man durch den Vergleich der

Semicarbazon-Arme in $\mathbf{H}_2\mathbf{L3}^a$ und $\mathbf{H}_2\mathbf{L3}^b$ eine höhere Acidität beim Diformylpyridin-Liganden.

Im IR-Spektrum können die unterschiedlichen Carbonylschwingungen (Semicarbazon (SC)- $\nu_{C=O}$, Benzoylhydrazon (BH)- $\nu_{C=O}$) in den Liganden $\mathbf{H}_2\mathbf{L3}^a$ und $\mathbf{H}_2\mathbf{L3}^b$ deutlich unterschieden werden ($\mathbf{H}_2\mathbf{L3}^a$: 1689 cm^{-1} (SC- $\nu_{C=O}$), 1653 cm^{-1} (BH- $\nu_{C=O}$); $\mathbf{H}_2\mathbf{L3}^b$: 1689 cm^{-1} (SC- $\nu_{C=O}$), 1653 cm^{-1} (BH- $\nu_{C=O}$)) und ermöglichen später Aussagen über die Koordination der Ligand-Arme in protonierter oder deprotonierter Form.

Die Kristallstruktur des Liganden $\mathbf{H}_2\mathbf{L4}^b$ ist in Abb. 2.7 dargestellt, ausgewählte Bindungslängen sind in Tab. 2.2 zusammengefasst.

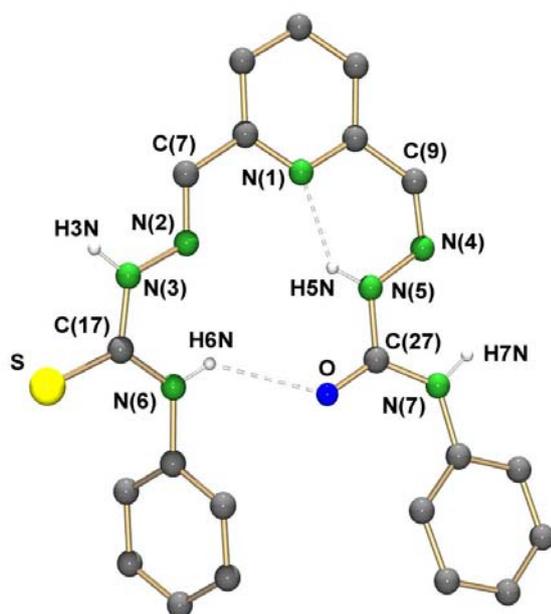


Abb. 2.7: Molekülstruktur von $\mathbf{H}_2\mathbf{L4}^b$

Bindungslängen [\AA]

S-C(17)	1.640(6)	O-C(28)	1.221(6)
N(2)-C(7)	1.273(7)	N(4)-C(9)	1.282(7)
N(2)-N(3)	1.365(7)	N(4)-N(5)	1.344(6)
N(3)-C(17)	1.356(6)	N(5)-C(28)	1.365(7)

Tabelle 2.2: Ausgewählte Bindungslängen in $\mathbf{H}_2\mathbf{L4}^b$

Die Struktur zeigt, dass der Semicarbazon-Arm in der Z-Konfiguration vorliegt, während die Thiosemicarbazon-Seite E-Konfiguration besitzt. Da für eine 5-fache (S-N-N-N-O)-Koordination beide Arme E-Konfiguration benötigen, muss es in Lösung zu einer Konfigurationsumkehr der Semicarbazon-Seite kommen. Die C-O und C-S Bindungslängen entsprechen Doppelbindungen ($1.649(6)\text{ \AA}$ (C=S); $1.221(6)\text{ \AA}$ (C=O)) und bestätigen das

Vorliegen der Thionform im Festkörper (vgl. Abb. 2.1). Die zwei intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen sind ebenfalls in Abb. 2.7 dargestellt. Die Ausbildung starker intramolekularer H-Brücken kann das Komplexierungsverhalten der Liganden negativ beeinflussen.^[57] Aus Tab. 2.3 wird ersichtlich, dass zusätzlich eine Wasserstoffbrücke von der Semicarbazon-Seite zum Schwefelatom eines benachbarten Moleküls gebildet wird.

D-H...A	d(D-H) [Å]	d(H...A) [Å]	d(D...A) [Å]	<DHA [°]
N(5)-H(5)N...N(1)	0.86	1.89	2.58(1)	135.7
N(6)-H(6)N...O	0.86	2.40	3.063(6)	134.1
N(3)-H(3)N...S#1	0.86	2.63	3.406(5)	150.9

Symmetrieoperation: #1 -x+1,-y+1,-z+2

Tab.2.3: Wasserstoffbrückenbindungen in H_2L^b

2.1.2 Synthese der Metallkomplexe

In den folgenden vier Kapiteln werden Lanthanoidkomplexe diskutiert, die mit den vorgestellten Liganden isoliert und kristallographisch charakterisiert werden konnten. Dabei werden vor allem das Deprotonierungsverhalten der Liganden, die Koordinationszahl und die Koordinationssphären der Metalle betrachtet. Sämtliche Synthesen der Metallkomplexe wurden unter vergleichbaren Bedingungen durchgeführt. Zu dem Ligand/Metallsalz-Gemisch wurde immer ein leichter Überschuss an Triethylamin gegeben, was die Komplexbildung und eine potentielle Deprotonierung der Liganden erleichtern sollte (Abb. 2.2). Das führte allerdings dazu, dass die Metalle teilweise als Hydroxide ausfielen und die Reaktion nur sehr langsam ablief. Fügt man dem Reaktionsgemisch Wasser hinzu, so kommt es zur Bildung von löslichen Aquakomplexen, die eine Reaktion des Metall-Ions mit dem Liganden erleichtern.

Um einen eventuellen Einfluss der Ionengröße auf das Komplexierungsverhalten zu erkennen, wurden die Trichloride bzw. Trinitrate von frühen und späten Lanthanoiden eingesetzt ($Ln^{3+} = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Tb, Er, Yb$). Grund für die Verwendung der Nitratsalze neben den Trichloriden ist einerseits das Kristallisationsverhalten der Produkte, andererseits sind im Festkörper fehlgeordnete Chlorid-Ionen kristallographisch nur schwer von Wassermolekülen unterscheidbar. Lanthanoid(II)-Verbindungen wurden während der gesamten Arbeit nicht

verwendet. Die Umsetzung von Ce(IV)-Sulfat mit asymmetrischen Liganden in Kapitel 2.1.2.3 führte zur Reduktion des Metalls und der Isolierung einer Ce(III)-Verbindung.

2.1.2.1 Lanthanoid(III)-Komplexe symmetrischer Pyridin-bis-(semicarbazone)

Für die Synthese von Lanthanoid-Komplexen mit hohen Koordinationszahlen, wurden die Liganden $\text{H}_2\text{L}2^{\text{a}}$ und $\text{H}_2\text{L}2^{\text{b}}$ mit Lanthanoid(III)-Salzen im Verhältnis 2:1 umgesetzt (Abb. 2.8). Auf diese Weise konnten Bis-Chelate für für die Metalle Lanthan, Praseodym, Samarium und Europium isoliert und strukturell charakterisiert werden.

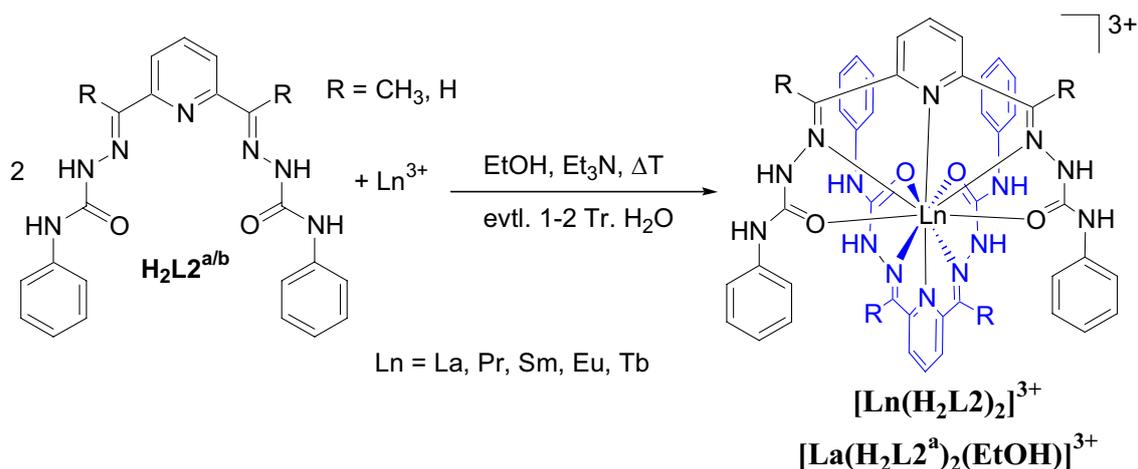


Abb. 2.8: Umsetzung von Lanthanoid(III)-Ionen mit Pyridin-2,6-bis(semicarbazone)-Liganden.

Die Liganden koordinieren jeweils 5-zählig über die Pyridin-, Azomethin-, und Carbonyleinheiten. Die gebildeten Chelatringe führen zu einer hohen Stabilität der Produkte. So konnte die Bildung der Komplexe auch beobachtet werden, wenn Metallsalz und Ligand im Verhältnis 1:1 eingesetzt wurden. Gleiche Beobachten wurden bei dem bisher einzigen, in der Literatur beschriebenen, 10-fach koordinierten Lanthanoid(III)-bis(semicarbazone)-Komplex ($\text{Ln}^{3+} = \text{Ce}$) gemacht.^[50] Der Grund für die Phenylsubstitution am Semicarbazone-Arm der in dieser Arbeit verwendeten Liganden, ist eine eventuelle bessere Kristallisation der gebildeten Komplexspezies, durch π - π -Wechselwirkungen im Festkörper.

Die Umsetzungen von $\text{H}_2\text{L}2^{\text{a}}$ mit Ln^{3+} -Ionen wurde bereits im Rahmen meiner Diplomarbeit beschrieben.^[58] Es zeigte sich, dass der Ligand während der Reaktion nicht deprotonierte, was zur Bildung von Komplexkationen des Typs $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{L}2^{\text{a}})_2]^{3+}$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Sm, Pr}$) führte. Die

Isolierung einer Komplexspezies, in der das Zentralatom die Koordinationszahl 11 besitzt, gelang bei der Verwendung von La^{3+} -Ionen. Die zusätzliche Koordination eines Ethanolmoleküls in dem Komplex $[\text{La}(\text{H}_2\text{L}2^a)_2(\text{EtOH})](\text{NO}_3)_3$ ist auf den größeren Ionenradius des Zentralatoms zurückzuführen.

Der Einsatz des Liganden $\text{H}_2\text{L}2^b$ diente zum einen dazu, die Zahl der strukturell charakterisierten Lanthanoid-Semicarbazon-Komplexe zu erhöhen, zum anderen erleichtert die höhere Acidität der N-H-Gruppe eine eventuelle Deprotonierung des Liganden während der Koordination. Durch Umsetzungen mit $\text{LnCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Eu}^{3+}, \text{Sm}^{3+}$ und Tb^{3+}) gelang die Herstellung von Komplexen des Typs $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{L}2^b)]\text{Cl}_3$. Die Darstellung der entsprechenden Erbium- und Ytterbiumverbindung gelang nicht, was auf den zu kleinen Ionenradius der späten Lanthanoide zurückzuführen sein sollte.

$[\text{Tb}(\text{H}_2\text{L}2^b)_2]\text{Cl}_3$: Eine kristallographische Charakterisierung des Terbiumkomplexes konnte nicht durchgeführt werden, jedoch bestätigt das Massenspektrum durch das Auftreten eines Peaks bei $m/z = 959$ ($[\text{Tb}(\text{H}_2\text{L}2^b)_2]^+ - 2\text{H}$) die Koordination von zwei Semicarbazon-Liganden. Die Massenzahl 959 entspricht zwar dem 2-fach deprotonierten Komplex, jedoch kann dies nicht für eine Argumentation in Hinblick auf das Deprotonierungsverhalten des Liganden genutzt werden. Bei sämtlichen FAB^+ -Messungen, die während dieser Arbeit angefertigt wurden, kam es zur Deprotonierung der Komplexe, was auf die Bedingungen im Massenspektrometer während der Messung zurückzuführen ist.

Die Koordination über die Sauerstoffdonoratome kann im IR-Spektrum durch eine bathochrome Verschiebung der $\nu_{\text{C=O}}$ -Bande von 30 cm^{-1} im Vergleich zum unkoordinierten Semicarbazon nachgewiesen werden. Die Verschiebung resultiert aus der Tatsache, dass die Carbonylgruppe durch die Koordination an das Zentralatom an Doppelbindungscharakter verliert. Die Höhe der Verschiebung ist mit der in $[\text{Sm}(\text{H}_2\text{L}2^b)_2]\text{Cl}_3$ und $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{L}2^b)_2]\text{Cl}_3$ vergleichbar (Tab. 2.4).

Die Elementaranalyse liefert gute Übereinstimmungen mit den für $[\text{Tb}(\text{H}_2\text{L}2^b)_2]\text{Cl}_3$ berechneten Werte. Wichtig für ein exaktes Ergebniss ist die Trocknung des Produktes für mehrere Stunden im Hochvakuum, da alle Kristallstrukturen zeigen, dass es zur Einlagerung von Lösungsmittelmolekülen durch die Ausbildung zahlreicher Wasserstoffbrücken kommt.

[Sm(H₂L2^b)₂]Cl₃, [Eu(H₂L2^b)₂]Cl₃ und [Sm(H₂L2^b)₂](NO₃)₃: Die Bildung von 3-fach positiv geladenen Komplexkationen konnte ebenfalls bei der Umsetzung des Liganden **H₂L2^b** mit EuCl₃·6 H₂O, SmCl₃·6 H₂O bzw Sm(NO₃)₃·5 H₂O beobachtet werden. Die für [Tb(H₂L2^b)₂]Cl₃ bereits geführte Diskussion zu den Verfahren wie massenspektrometrische, infrarotspektroskopische sowie elementaranalytische Untersuchungen ist auf diese Komplexe übertragbar. In Tabelle 2.4 sind Molpeaks der Massenspektren und die Carbonylschwingungen in den IR-Spektren der isolierten Verbindungen zusammengefasst.

	[Sm(H ₂ L2 ^b) ₂]Cl ₃	[Eu(H ₂ L2 ^b) ₂]Cl ₃	[Sm(H ₂ L2 ^b) ₂](NO ₃) ₃	H ₂ L2 ^b
FAB ⁺ -MS	m/z = 953 [Sm(H ₂ L2 ^b) ₂ -H] ⁺	m/z = 954 [Eu(H ₂ L2 ^b) ₂ -H] ⁺	m/z = 953 [Sm(H ₂ L2 ^b) ₂ -H] ⁺	
IR ν _{C=O}	1643 cm ⁻¹	1627 cm ⁻¹	1643 cm ⁻¹	1683 cm ⁻¹

Tab. 2.4: Molpeaks im FAB⁺-Massenspektrum und Carbonylschwingungen der Komplexe im Vergleich zum unkoordinierten Semicarbazon **H₂L2^b**

Neben dem ausgeprägten Paramagnetismus der meisten Ln³⁺-Ionen ist die schlechte Löslichkeit der Komplexe der Hauptgrund für das Fehlen von NMR-spektroskopischen Untersuchungen. Die Komplexe sind nur in Dimethylsulfoxid (DMSO) gut löslich, was aber zu Ligandaustauschreaktionen und der Koordination von DMSO-Molekülen führen kann.^[58]

Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten aus den Reaktionslösungen erhalten werden. Die Komplexe kristallisierten als Alkohol-Wasser-Solvate in den monoklinen Raumgruppen P2₁/n ([Sm(H₂L2^b)₂]Cl₃·2½H₂O·EtOH) und C2/c ([Eu(H₂L2^b)₂]Cl₃·H₂O·3EtOH) bzw. ([Sm(H₂L2^b)(HL2^b)](NO₃)₂·2H₂O·MeOH).

Die Kristalle des Nitratsalzes des Samariumkomplexes zeigen eine unerwartete Zusammensetzung. Die Elementaranalyse bestätigt, dass in dem bei der Reaktion ausgefallenen Produkt (72% Ausbeute) die Liganden protoniert vorliegt, wohingegen aus der Mutterlösung ein 2-fach positiv geladenes Komplexkation auskristallisiert. Eine mit den getrockneten Kristallen durchgeführte Elementaranalyse stimmt gut mit denen für [Sm(H₂L2^b)(HL2^b)](NO₃)₂ kalkulierten Werten überein.

Abbildung 2.9 zeigt die Struktur des Komplexkations $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{L}2^b)_2]^{3+}$, die aufgrund identischer Atomzuordnungen auch stellvertretend für die Samarium-Komplexe ist. Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel der drei Komplexe sind in Tab. 2.5 zusammengestellt. In dem Komplexkation $[\text{Sm}(\text{H}_2\text{L}2^b)(\text{HL}2^b)]^{2+}$ befindet sich das Samariumatom auf einer speziellen Lage und ein Ligand ist symmetrieergänzt $(-x+1, y, -z+3/2)$.

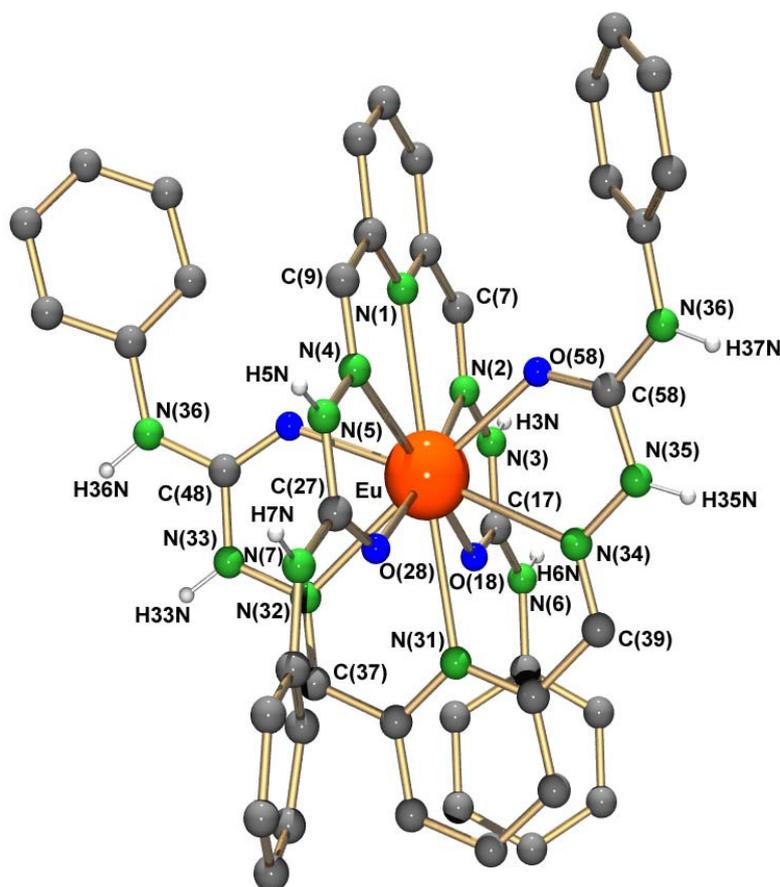


Abb. 2.9: Struktur des Komplexkations in $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{L}2^b)_2]\text{Cl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{EtOH}$

Aufgrund vergleichbarer Atomradien (Sm^{3+} 0,964 Å, Eu^{3+} 0,950 Å) sind keine signifikanten Unterschiede in den Bindungslängen der einzelnen Komplexe erkennbar. Die Zentralatome besitzen jeweils die Koordinationszahl 10 und die Donoratome der beiden 5-zähligen Liganden bilden ein Koordinationspolyeder, das als Zwischenform zwischen einem verzerrten, doppelt überkappten Würfel und einem doppelt überkappten, quadratischen Antiprisma beschrieben werden kann (Abb. 2.10).

Bindungslängen [Å]	[Eu(H ₂ L ^b) ₂] ³⁺	[Sm(H ₂ L ^b) ₂] ³⁺	[Sm(H ₂ L ^b)(HL ^b)] ²⁺
Ln-O(18)	2.394(2)	2.449(4)	2.454(2)
Ln-O(28)	2.407(2)	2.388(4)	2.403(2)
Ln-O(48)	2.391(2)	2.431(4)	Sm-O(18)#1
Ln-O(58)	2.396(2)	2.401(3)	Sm-O(28)#1
Ln-N(1)	2.779(3)	2.771(4)	2.705(3)
Ln-N(2)	2.691(3)	2.697(4)	2.656(3)
Ln-N(4)	2.682(3)	2.692(4)	2.616(3)
Ln-N(31)	2.781(2)	2.758(4)	Sm-N(1)#1
Ln-N(32)	2.683(3)	2.661(4)	Sm-N(2)#1
Ln-N(34)	2.684(3)	2.708(4)	Sm-N(4)#1
O(18)-C(17)	1.238(4)	1.232(6)	1.229(4)
O(28)-C(27)	1.247(4)	1.248(6)	1.239(4)
O(48)-C(47)	1.247(4)	1.237(6)	O(18)-C(17)#1
O(58)-C(57)	1.246(4)	1.250(6)	O(28)-C(27)#1
N(2)-C(7)	1.280(4)	1.288(6)	1.277(4)
N(4)-C(9)	1.275(5)	1.269(6)	1.279(4)
N(32)-C(37)	1.285(4)	1.277(6)	N(2)-C(7)#1
N(34)-C(39)	1.294(4)	1.273(6)	N(34)-C(39)#1

Bindungswinkel [°]	[Eu(H ₂ L ^b) ₂] ³⁺	[Sm(H ₂ L ^b) ₂] ³⁺	[Sm(H ₂ L ^b)(HL ^b)] ²⁺
O(18)-Ln-N(2)	59.9(1)	59.3(1)	59.1(1)
O(28)-Ln-N(4)	60.0 (1)	60.2(1)	60.7(1)
O(48)-Ln-N(32)	59.9(1)	60.2(1)	O(18)#1-Ln-N(2)#1
O(58)-Ln-N(34)	59.8(1)	59.3(1)	O(28)#1-Ln-N(4)#1
N(1)-Ln-N(2)	58.0(1)	57.9(1)	59.0(1)
N(1)-Ln-N(4)	58.0 (1)	58.5(1)	59.9(1)
N(31)-Ln-N(32)	58.4(1)	58.8(1)	N(1)#1-Ln-N(2)#1
N(31)-Ln-N(34)	58.1 (1)	58.0 (1)	N(1)#1-Ln-N(2)#1
N(1)-Ln-N(31)	178.0(1)	177.6(1)	176.5(1)

Symmetrieoperation: #1 -x+1,y,-z+3/2

Tab. 2.5: Bindungslängen und Bindungswinkel in den Lanthanoid-bis(semicarbazon)-Komplexen



Die Ln^{3+} -Donoratom-Abstände können in drei Gruppen eingeteilt werden. Wie in Abb. 2.10 erkennbar ist, bilden der Pyridinstickstoff N(1) und N(31) die überkappenden Atome. Die entsprechenden Ln- N_{Py} -Bindungslängen sind mit 2.705(3) - 2.781(2) Å die längsten in dem entsprechenden Ligandmolekül. Sie sind um 0.05-0.1 Å länger als die Ln-Azomethinstickstoff-Abstände (Ln- N_{AM}) in den Ligand-Armen (2.616(3)- 2.708(4) Å). Die Ln-O-Abstände sind mit 2.394(2) - 2.449(4) Å relativ kurz und ein Grund für die verzerrte Koordinationsgeometrie.

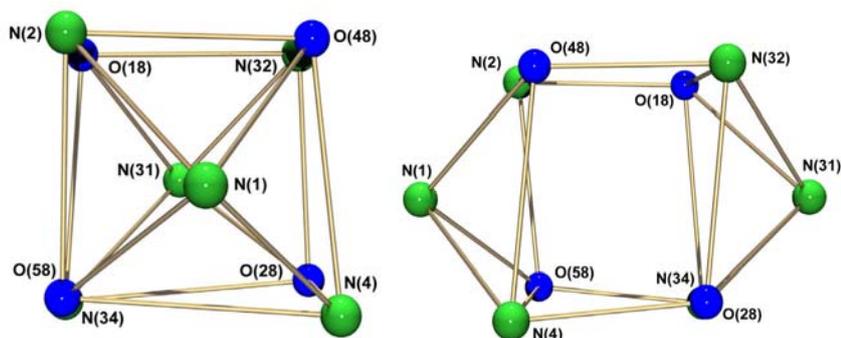


Abb.2.10: Koordinationspolyeder von Eu^{3+} in $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{L}2^b)_2]\text{Cl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{EtOH}$

Die C-O-Bindungslängen in den koordinierten Liganden liegen zwischen 1.217(7) und 1.231(8) Å und tragen somit eindeutig Doppelbindungscharakter.

Die Bindungswinkel zwischen den überkappenden Atomen N(1)-Ln-N(31) betragen 176.5(1) - 178.0(1)° und entsprechen nahezu dem Idealwert 180° des überkappten Polyeders. Die durch die Koordination der Azomethinstickstoffatome und Sauerstoffatome gebildeten Chelatringer zeigen mit O(18)-Ln-N(2) = 59.1(1) - 59.9(1)° den engen Biss der Liganden

Die Semicarbazon-Arme der Metallkomplexe bilden Wasserstoffbrückenbindungen zu Anionen und Solvensmolekülen aus, was ein Nachweis für eine Protonierung ist. In Tab. 2.6 und 2.7 sind ausgewählte H-Brücken der beiden Samariumkomplexe aufgeführt. Die Chlorid-Verbindung kristallisiert in gewellten Schichten von Komplexkationen, zwischen denen die Chlorid-Ionen und Solvensmoleküle eingebettet sind (Abb. 2.11) und ein Netzwerk aus insgesamt zehn Wasserstoffbrückenbindungen bilden. Kristallographische Hinweise auf das Vorliegen eines 2-fach positiv geladenen Komplexkations im $[\text{Sm}(\text{H}_2\text{L}2^b)(\text{HL}2^b)]^{2+}$ gibt es nicht. Alle Ligand-Arme bilden Wasserstoffbrücken zu Nitrat-Ionen (Tab.2.6). Obwohl die Liganden sich aufgrund der teilweisen Deprotonierung unterscheiden, wird aus Tab. 2.5 ersichtlich, dass der zweite Ligand symmetriergänzt ist und somit der Unterschied kristallographisch nicht nachweisbar ist. Die Bindungslängen und Bindungswinkel sind denen in $[\text{Sm}(\text{H}_2\text{L}2^b)]^{3+}$ sehr ähnlich und geben ebenfalls keine Auskunft über die Position der Deprotonierung.

D-H...A	d(D-H) [Å]	d(H...A) [Å]	d(D...A) [Å]	<DHA [°]
N(5)-H(5)...O(91)	0.86	1.94	2.779(7)	164.9
N(3)-H(3)...O(62)#1	0.86	2.01	2.854(4)	167.7
N(6)-H(6)...O(64)#1	0.86	1.99	2.846(4)	176.8
N(7)-H(7)...O(63)#2	0.86	2.32	3.078(5)	147.7

Symmetrieoperationen: #1 $-x+1, -y, -z+1$ #2 $x, -y+1, z+1/2$

Tab.2.6: Wasserstoffbrückenbindungen in $[Sm(H_2L2^b)(HL2^b)](NO_3)_2 \cdot 2H_2O \cdot MeOH$

D-H...A	d(D-H) [Å]	d(H...A) [Å]	d(D...A) [Å]	<DHA [°]
N(3)-H(3)...Cl(1)#1	0.86	2.34	3.133(4)	153.0
N(5)-H(5)...Cl(2)#2	0.86	2.52	3.307(4)	152.2
N(35)-H(35)...Cl(3)#3	0.86	2.35	3.176(5)	161.2
N(33)-H(33)...Cl(2)	0.86	2.43	3.205(5)	149.7

Symmetrieoperationen: #1 $-x+3/2, y-1/2, -z+1/2$; #2 $x-1/2, -y+1/2, z-1/2$
#3 $-x+1/2, y-1/2, -z+1/2$

Tab. 2.7: Ausgewählte Wasserstoffbrückenbindungen in $[Sm(H_2L2^b)_2]Cl_3 \cdot 2\frac{1}{2}H_2O \cdot EtOH$

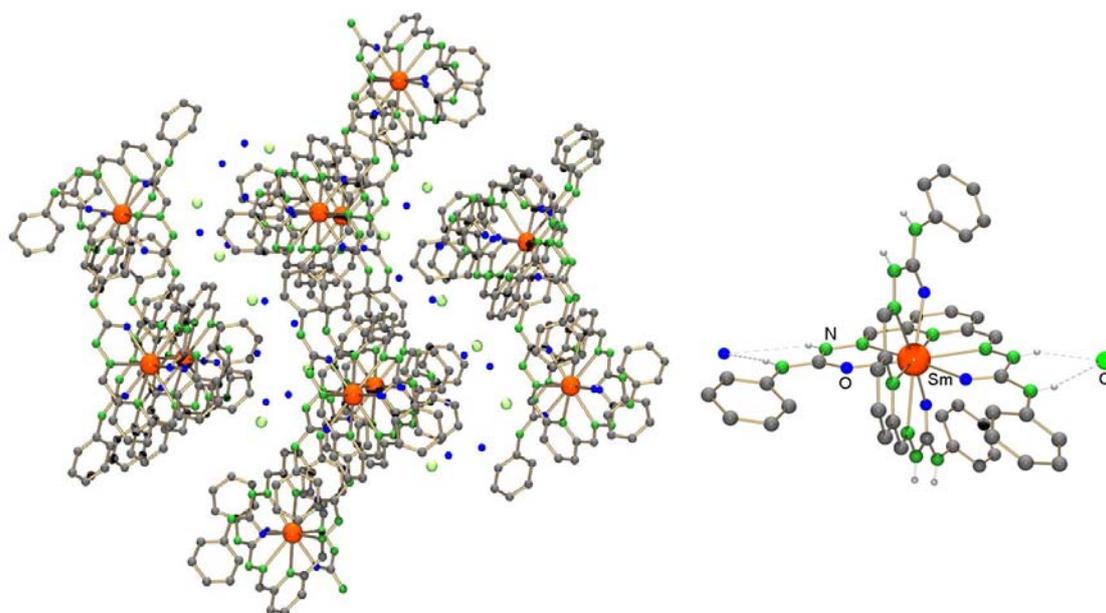


Abb.2.11: Wasserstoffbrücken und Komplekationen-Packung in $[Sm(H_2L2b)_2]Cl_3 \cdot 2\frac{1}{2}H_2O \cdot EtOH$.

Aus Gründen der Übersicht wurden Solvensmoleküle teilweise entfernt.

Das durch eine Deprotonierung erzeugte konjugierte System von Pyridineinheit und Ligand-Armen sollte zu einer ausgeprägten Planarität des Liganden führen.^[53] Die in meiner Diplomarbeit beschriebenen Komplexe $[\text{Sm}(\text{H}_2\text{L}2^{\text{a}})]^{3+}$ und $[\text{Pr}(\text{H}_2\text{L}2^{\text{a}})]^{3+}$ zeigten eine starke Deformation der Liganden während der Koordination,^[58] allerdings wird aus Abb. 2.9 und Abb. 2.11 ersichtlich, dass der Ligand in $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{L}2^{\text{b}})]^{3+}$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}$) planar koordiniert. Als Grund für den deformierten Pyridin-bis(semicarbazon)-Liganden im Ce-Komplex^[50] wird die bevorzugte Ausbildung eines 2-fach überkappten Antiprismas (anstelle eines 2-fach überkappten Würfels) als Koordinationspolyeder diskutiert.^[59] In Abb. 2.12 sind die Koordinationspolyeder der Komplexe $[\text{Sm}(\text{H}_2\text{L}2^{\text{b}})]^{3+}$ (a) und $[\text{Sm}(\text{H}_2\text{L}2^{\text{b}})]^{3+}$ (b) dargestellt.

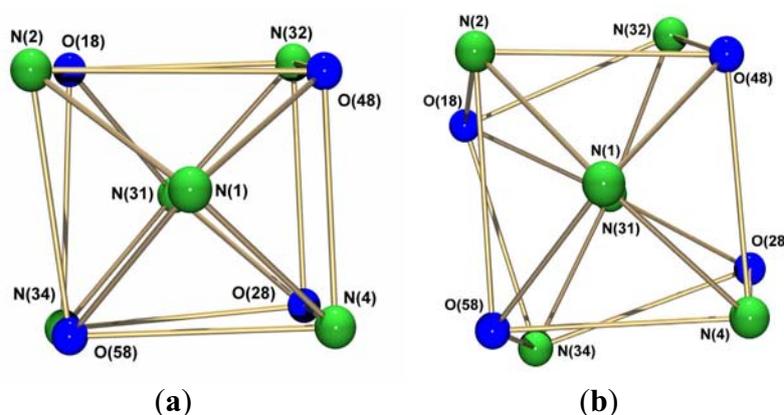


Abb.2.12: Koordinationspolyeder von Sm^{3+} in $[\text{Sm}(\text{H}_2\text{L}2^{\text{b}})_2]\text{Cl}_3 \cdot 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} \cdot \text{EtOH}$ (a) und $[\text{Sm}(\text{H}_2\text{L}2^{\text{b}})(\text{HL}2^{\text{b}})](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{MeOH}$ (b)

Während (a) eher als 2-fach überkappter Würfel beschrieben werden kann (identisch mit Koordinationspolyeder von $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{L}2^{\text{b}})]^{3+}$ in Abb. 2.10), bildet $[\text{Sm}(\text{H}_2\text{L}2^{\text{b}})(\text{HL}2^{\text{b}})]^{2+}$ ein verzerrtes 2-fach überkapptes Antiprisma. Auch dies kann jedoch nicht als Indiz für eine Deprotonierung ausgelegt werden, da im Komplex $[\text{Sm}(\text{H}_2\text{L}2^{\text{a}})_2]^{3+}$ eine identische Koordinationsgeometrie vorgefunden wurde. Für die 3-fach positiv geladenen Komplexkationen lässt sich verallgemeinern, dass der Diformylpyridin-Ligand $\text{H}_2\text{L}2^{\text{b}}$ im Gegensatz zu dem Diacetylpyridin-Liganden $\text{H}_2\text{L}2^{\text{a}}$, zu einer in (a) dargestellten Koordinationsgeometrie führt. Eine Deformation des Liganden für die angeblich bevorzugte Ausbildung eines 2-fach überkappten Antiprismas ist nicht zu beobachten.

Einfluss auf die Deformationen der Liganden und die daraus resultierenden unterschiedlichen Koordinationspolyeder könnten auch die Packungen der Komplexspezies im Festkörper haben. Die bereits diskutierte Ausbildung zahlreicher H-Brücken zwischen Komplexkation und Solvensmolekülen bzw. Anionen stellt eventuell einen strukturbeeinflussenden Faktor dar.

In Abb. 2.9 ist erkennbar, dass die Phenylsubstituenten an den Semicarbazon-Armen im $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{L}2^{\text{b}})]^{3+}$ nicht in einer Ebene mit dem Rest des Ligandenmoleküls liegen. Grund sind π - π -Wechselwirkungen zwischen den Phenylringen im Festkörper. Die nahezu parallele Anordnung der Substituenten im Fall des $[\text{Sm}(\text{H}_2\text{L}2^{\text{b}})_2]\text{Cl}_3$ -Komplexes verändert die Ligandgeometrie und kann so die Form der Komplexkationen beeinflussen (Abb. 2.13).

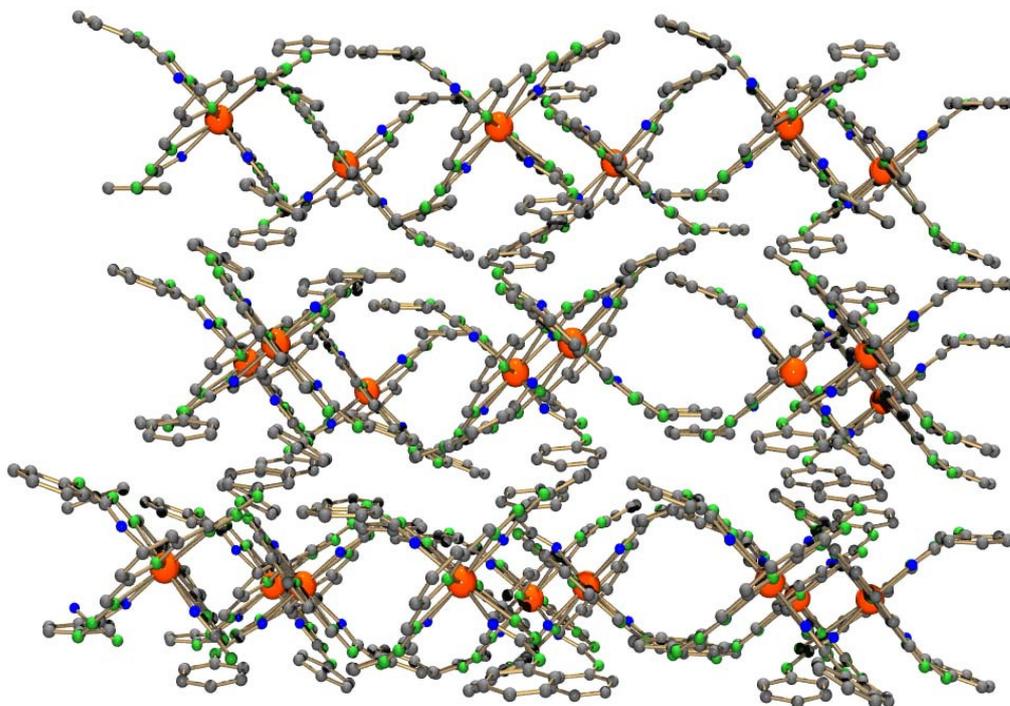


Abb.2.13: π - π -Wechselwirkungen zwischen den Phenylringen im Festkörper ($[\text{Sm}(\text{H}_2\text{L}2^{\text{b}})_2]^{3+}$).
Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Anionen und Solvensmoleküle entfernt.

2.1.2.2 Lanthanoid(III)-Komplexe symmetrischer Pyridin-bis-(benzoylhydrazone)

Durch Umsetzungen von Lanthanoid(III)-Salzen mit den Liganden $\text{H}_2\text{L}1^{\text{a}}$ und $\text{H}_2\text{L}2^{\text{b}}$ konnten Bis-Komplexe mit $\text{Ln}^{3+} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Tb}$ isoliert und strukturell charakterisiert werden (Abb. 2.14).

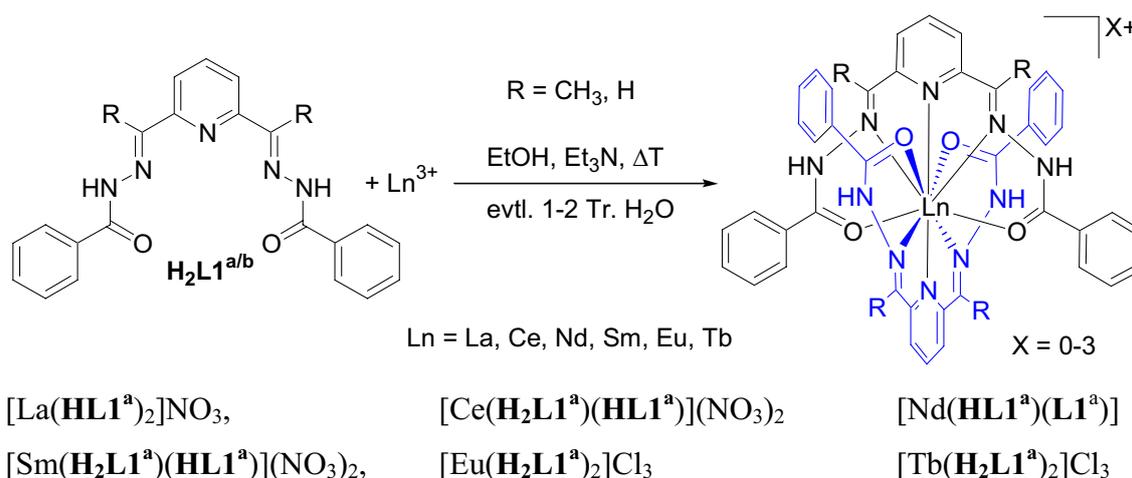


Abb. 2.14: Umsetzung von Lanthanoid(III)-Ionen mit Pyridin-bis(benzoylhydrazon)-Liganden und isolierte Komplexe

Das Koordinationsverhalten der Benzoylhydrazon-Liganden ist mit dem der Semicarbazon-Liganden vergleichbar, jedoch zeigte sich, dass die Benzoylhydrazon-Funktion in der Lage ist, während der Koordination zu deprotonieren (Abb. 2.15).

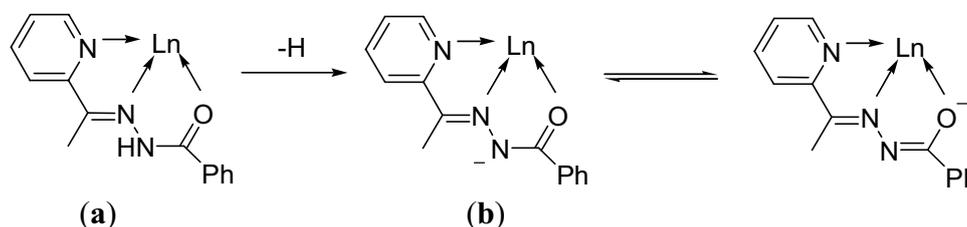


Abb.2.15: Koordination eines Benzoylhydrazons in protonierter (a) und deprotonierter Form (b)

Je nach Anzahl der Deprotonierungen während der Reaktion führte das zur Bildung von unterschiedlich geladenen Komplexkationen. In der rechten Tabelle sind die Ladungen der gebildeten Komplexspezies zusammengefasst. Während im Europium(III)- und Terbium(III)-Komplex der Ligand vollständig protoniert vorliegt, bildet Neodym(III) einen Neutralkomplex durch die Deprotonierung von drei der vier koordinierenden Benzoylhydrazon-Arme. Die entsprechenden Gd^{3+} und Pr^{3+} Neutralkomplexe wurden bereits beschrieben,^[53-55] die Bildung von Komplexkationen wurde bisher jedoch nicht beobachtet. Ein Zusammenhang zwischen der Ladung des Komplexes und dem eingesetztem Metallsalz besteht nicht. Umsetzungen mit den

Ln^{3+}	Ladung des Komplexes
La	1+
Ce	2+
Nd	0
Sm	1+
Eu	3+
Tb	3+

entsprechenden Trichloriden (La^{3+} , Ce^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+}) führten zur Bildung von Komplexkationen identischer Ladung. Diese wurden nicht kristallographisch charakterisiert werden, jedoch ist die Zahl der vorhandenen Anionen mittels Elementaranalyse eindeutig bestimmbar. Einen Grund für die Bildung unterschiedlich geladener Komplexspezies bei gleichbleibenden Reaktionsbedingungen konnte nicht gefunden werden. Die Verwendung von anderen Basen wie z.B. LiOH oder NaOEt führte nicht zu anderen Reaktionsprodukten.

Das Infrarotspektrum zeigt für $[\text{La}(\text{HL1}^{\text{a}})_2]^+$, $[\text{Ce}(\text{H}_2\text{L1}^{\text{a}})(\text{HL1}^{\text{a}})]^{2+}$ und $[\text{Nd}(\text{HL1}^{\text{a}})(\text{L1}^{\text{a}})]$ zwei Carbonylschwingungen (Tab. 2.8), was eine unterschiedliche Koordination einzelner Benzoylhydrazon-Arme bestätigt. Durch die Deprotonierung während der Koordination verliert die Carbonylgruppe stärker an Doppelbindungscharakter (siehe Abb. 2.14), was eine größere bathochrome Verschiebung zur Folge hat. Während in protonierter Form die Verschiebung der $\nu_{\text{C=O}}$ -Bande um ca. 20-30 cm^{-1} im Vergleich zum unkoordinierten Benzoylhydrazon beträgt, ist die Carbonylschwingung im deprotonierten Arm um ca. 50 cm^{-1} verschoben. Warum im Samarium-Komplex nur eine Carbonylschwingung auftritt, konnte nicht geklärt werden.

	$[\text{La}(\text{HL1}^{\text{a}})_2]\text{NO}_3$	$[\text{Ce}(\text{H}_2\text{L1}^{\text{a}})(\text{HL1}^{\text{a}})](\text{NO}_3)_2$	$[\text{Nd}(\text{HL1}^{\text{a}})(\text{L1}^{\text{a}})]$	$\text{H}_2\text{L1}^{\text{a}}$
IR $\nu_{\text{C=O}}$	1635 cm^{-1} 1612 cm^{-1}	1632 cm^{-1} 1615 cm^{-1}	1627 cm^{-1} 1612 cm^{-1}	1663 cm^{-1}
	$[\text{Eu}(\text{H}_2\text{L1}^{\text{a}})_2]\text{Cl}_3$	$[\text{Sm}(\text{H}_2\text{L1}^{\text{a}})(\text{HL1}^{\text{a}})](\text{NO}_3)_2$	$[\text{Tb}(\text{H}_2\text{L1}^{\text{a}})_2]\text{Cl}_3$	$\text{H}_2\text{L1}^{\text{b}}$
IR $\nu_{\text{C=O}}$	1643 cm^{-1}	1612 cm^{-1}	1643 cm^{-1}	1659 cm^{-1}

Tab. 2.8: Carbonylschwingungen der Semicarbazon-Komplexe im Vergleich zum unkoordinierten Benzoylhydrazon

Die Massenspektren der isolierten Komplexe zeigen Signale der Molekül-Kationen und bestätigen so die Bildung von Bis-Chelaten. Für die Bestimmung der Ladung der Komplexkationen ist diese Methode jedoch ungeeignet, da es unter den Bedingungen im Massenspektrometer sowohl zu Protonierungen, als auch zu Deprotonierungen kam.

Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten aus den Reaktionslösungen erhalten werden. Die Komplexe kristallisierten als Wasser- oder Alkohol/Wasser-Solvate in der triklinen Raumgruppen $\text{P}\bar{1}$. Lediglich der Komplex $[\text{Tb}(\text{H}_2\text{L1}^{\text{b}})_2]\text{Cl}_3$ kristallisierte in der monoklinen Raumgruppe $\text{P}2_1/\text{n}$. Abbildung 2.16 zeigt die Struktur des Komplexkations $[\text{Tb}(\text{H}_2\text{L1}^{\text{b}})_2]^{3+}$, das aufgrund identischer Atomzuordnungen stellvertretend für die anderen Komplexe betrachtet werden kann. Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel der sechs Komplexe sind in den Tabellen 2.9 und 2.10 zusammengestellt.

Bindungslängen [Å]	[La(HL1 ^a) ₂] ⁺	[Ce(H ₂ L2 ^a)(HL2 ^a)] ²⁺	[Nd(L2 ^a)(HL2 ^a) ₂]
Ln-O(18)	2.462(2)	2.506(6)	2.476(4)
Ln-O(28)	2.688(2)	2.566(7)	2.475(4)
Ln-O(48)	2.589(2)	2.427(6)	2.508(4)
Ln-O(58)	2.453(2)	2.593(6)	2.459(4)
Ln-N(1)	2.777(2)	2.732(7)	2.699(5)
Ln-N(2)	2.643(2)	2.639(7)	2.638(5)
Ln-N(4)	2.734(2)	2.643(7)	2.602(5)
Ln-N(31)	2.785(2)	2.705(7)	2.683(6)
Ln-N(32)	2.724(2)	2.612(7)	2.616(5)
Ln-N(34)	2.647(2)	2.667(8)	2.599(5)
O(18)-C(17)	1.279(3)	1.247(2)	1.247(7)
O(28)-C(27)	1.235(3)	1.245(2)	1.243(7)
O(48)-C(47)	1.245(2)	1.264(2)	1.267(7)
O(58)-C(57)	1.274(2)	1.264(2)	1.266(7)
N(2)-C(7)	1.296(3)	1.295(2)	1.286(8)
N(4)-C(9)	1.291(3)	1.275(2)	1.290(8)
N(32)-C(37)	1.289(3)	1.299(2)	1.284(9)
N(34)-C(39)	1.297(3)	1.276(2)	1.273(9)

Bindungswinkel [°]	[La(HL1 ^a) ₂] ⁺	[Ce(H ₂ L2 ^a)(HL2 ^a)] ²⁺	[Nd(L2 ^a)(HL2 ^a) ₂]
O(18)-Ln-N(2)	59.52(5)	60.3(2)	60.4(2)
O(28)-Ln-N(4)	58.01(5)	59.2(2)	60.0(2)
O(48)-Ln-N(32)	58.45(5)	60.4(2)	59.8(2)
O(58)-Ln-N(34)	60.23(5)	58.4(2)	60.7(2)
N(1)-Ln-N(2)	58.94(5)	58.5(2)	59.3(2)
N(1)-Ln-N(4)	57.39(5)	59.4(2)	59.8(2)
N(31)-Ln-N(32)	57.66(5)	60.4(2)	59.2(2)
N(31)-Ln-N(34)	59.06(5)	58.5(2)	60.5(2)
N(1)-Ln-N(31)	175.83(5)	175.2(2)	176.4(2)

Tab. 2.9: Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel in den Lanthanoid-bis(benzoylhydrazon)-Komplexen [La(HL1^a)₂]⁺NO₃, [Ce(H₂L1^a)(HL1^a)](NO₃)₂ und [Nd(HL1^a)(L1^a)₂]

Bindungslängen [Å]	[Sm(H ₂ L1 ^a)(HL1 ^a)] ²⁺	[Eu(H ₂ L1 ^a) ₂] ³⁺	[Tb(H ₂ L1 ^a) ₂] ³⁺
Ln-O(18)	2.562(2)	2.468(3)	2.412(3)
Ln-O(28)	2.364(2)	2.386(3)	2.400(3)
Ln-O(48)	2.534(2)	2.466(3)	2.355(3)
Ln-O(58)	2.451(2)	2.463(3)	2.362(3)
Ln-N(1)	2.672(2)	2.652(4)	2.812(4)
Ln-N(2)	2.608(2)	2.556(4)	2.662(4)
Ln-N(4)	2.545(2)	2.576(4)	2.691(4)
Ln-N(31)	2.695(2)	2.633(4)	2.733(4)
Ln-N(32)	2.572(2)	2.544(4)	2.618(4)
Ln-N(34)	2.577(2)	2.584(4)	2.632(4)
O(18)-C(17)	1.244(2)	1.242(5)	1.239(6)
O(28)-C(27)	1.277(2)	1.255(5)	1.232(6)
O(48)-C(47)	1.239(2)	1.248(5)	1.245(6)
O(58)-C(57)	1.244(2)	1.237(6)	1.244(6)
N(2)-C(7)	1.291(2)	1.237(6)	1.286(6)
N(4)-C(9)	1.291(2)	1.282(6)	1.293(6)
N(32)-C(37)	1.292(2)	1.237(6)	1.281(6)
N(34)-C(39)	1.293(2)	1.286(6)	1.285(6)

Bindungswinkel [°]	[Sm(H ₂ L1 ^a)(HL1 ^a)] ²⁺	[Eu(H ₂ L1 ^a) ₂] ³⁺	[Tb(H ₂ L1 ^a) ₂] ³⁺
O(18)-Ln-N(2)	58.99(5)	60.5(2)	60.71(2)
O(28)-Ln-N(4)	61.97(5)	61.3(2)	59.08(2)
O(48)-Ln-N(32)	60.71(5)	62.0(2)	60.41(2)
O(58)-Ln-N(34)	61.39(5)	61.1(2)	60.31(2)
N(1)-Ln-N(2)	59.22(5)	61.12(2)	57.66(2)
N(1)-Ln-N(4)	60.88(5)	60.9(2)	57.66(2)
N(31)-Ln-N(32)	59.28(5)	57.7(2)	59.05(2)
N(31)-Ln-N(34)	59.71(5)	58.7(2)	58.98(2)
N(1)-Ln-N(31)	173.53(5)	179.1(2)	177.26(2)

Tab. 2.10: Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel in den Lanthanoid-bis(benzoylhydrazon)-Komplexen [Sm(H₂L1^a)(HL1^a)](NO₃)₂, [Eu(H₂L1^a)₂]Cl₃ und [Tb(H₂L1^a)₂]Cl₃

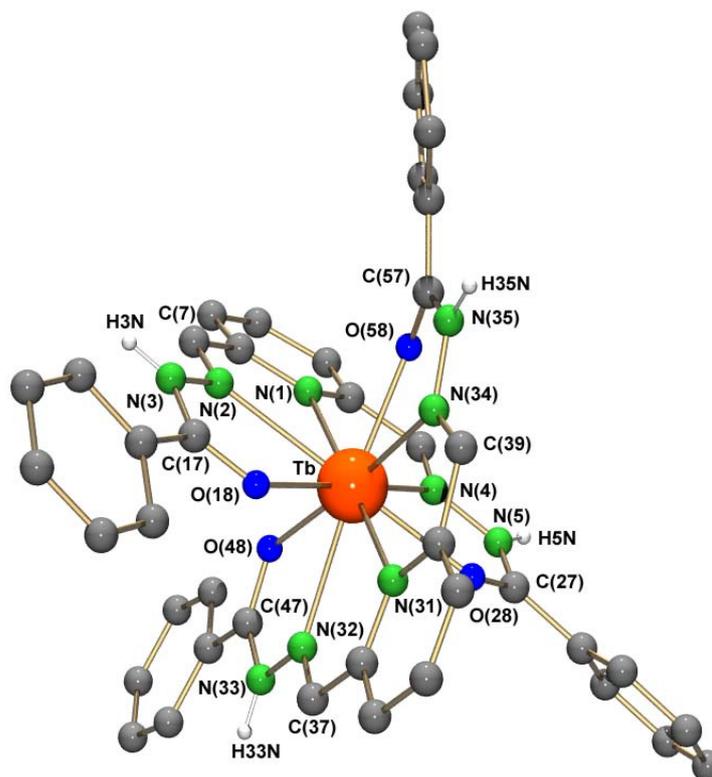


Abb. 2.16: Struktur des Komplexkations in $[Tb(H_2L1^b)_2]Cl_3 \cdot H_2O \cdot 3EtOH$

Der Vergleich der Bindungslängen zeigt, dass die in Kapitel 2.1.2.1 geführte Diskussion der Kristallstrukturen auf die Benzoylhydrazon-Komplexe übertragbar ist. Auch hier sind die $Ln-N_{Py}$ -Bindungslängen mit 2.633(4) - 2.777(2) Å die längsten Ln^{3+} -Donoratom-Abstände und die Pyridinstickstoff-Atome N(1) und N(31) bilden die überkappenden Atome der in Abb. 2.17 dargestellten Koordinationspolyeder. Die Koordinationspolyeder der Metall-Ionen La^{3+} , Ce^{3+} , Eu^{3+} , Sm^{3+} und Nd^{3+} sind nahezu identisch und können als Zwischenform zwischen einem verzerrten, doppelt überkappten Würfel und einem doppelt überkappten, quadratischen Antiprisma beschrieben werden. Im Gegensatz dazu ist das Koordinationspolyeder in $[Tb(H_2L1^b)_2]^{3+}$ ein 2-fach überkappter Würfel. Der Bindungswinkel zwischen den überkappenden Atomen N(1)-Tb-N(31) beträgt nahezu ideale $179.1(2)^\circ$. Durch Verwendung des Diformylpyridin-Liganden H_2L1^b anstelle des Diacetylpyridin-Liganden H_2L1^a , kommt es zu einer Veränderung der Koordinationsgeometrie, was bereits bei den zuvor diskutierten Semicarbazon-Komplexen beobachtet wurde.

Die C=O-Bindungslängen in den koordinierten Liganden liegen zwischen 1.232(6) - 1.277(2) Å. Durch Deprotonierung während der Koordination vergrößert sich der C=O-Bindungsabstand um ca. 0.03 Å, was die größere bathochromen Verschiebung im IR-Spektrum einzelner Komplexe erklärt. So liegen die Bindungslängen in $[Tb(H_2L1^b)_2]^{3+}$ (alle

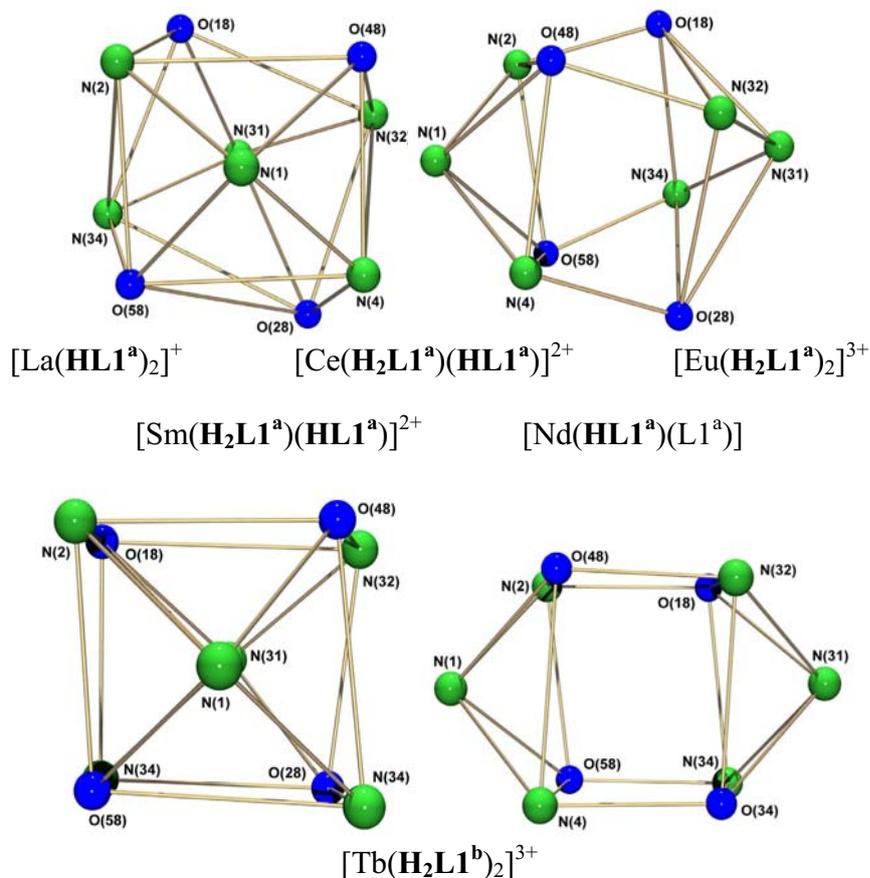


Abb. 2.17: Koordinationspolyeder der isolierten Lanthanoid(III)-Pyridin-bis(benzoylhydrazon-Komplexe

Ligand-Arme protoniert) zwischen 1.232(6) - 1.245(6) Å, während in $[\text{La}(\text{HL1}^{\text{a}})_2]^+$ (zwei Ligand-Arme deprotoniert) die Abstände in zwei Gruppen (1.235(3) / 1.245(2) und 1.279(3) / 1.274(2)) einteilbar sind. Aufgrund des nur kleinen Unterschieds in den Bindungslängen lässt sich auf diese Weise die Position der Deprotonierung im Komplex nicht mit Sicherheit bestimmen. Im Komplex $[\text{Ce}(\text{H}_2\text{L2}^{\text{a}})(\text{HL2}^{\text{a}})](\text{NO}_3)_2$ konnten jedoch mit Hilfe der Wasserstoffbrückenbindungen im Festkörper die protonierten Ligand-Arme identifiziert werden. Drei der vier Stickstoffatome bilden Wasserstoffbrückenbindungen mit Nitrat-Ionen und müssen demnach protoniert sein (Tab. 2.11). In den anderen Komplexen kommt es ebenfalls zur Ausbildung zahlreicher Wasserstoffbrückenbindungen, jedoch nicht

D-H...A	d(D-H) [Å]	d(H...A) [Å]	d(D...A) [Å]	<DHA [°]
N(3)-H3N...O(81)	0.86	2.04	2.736(10)	136.8
N(35)-H35N...O(72)	0.79(9)	2.07(9)	2.830(14)	161(8)
N(5)-H5N...O(71)	0.71(12)	2.10(12)	2.793(14)	168(13)

Tab.2.11: Wasserstoffbrückenbindungen in $[\text{Ce}(\text{H}_2\text{L1}^{\text{a}})(\text{HL1}^{\text{a}})](\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{EtOH}$

ausschließlich zu den Anionen. Wasserstoffbrücken zwischen Stickstoffatomen und den Solvensmolekülen können nicht als Indiz für eine Deprotonierung herangezogen werden, da Wasser und Ethanol sowohl Protonendonoren als auch -akzeptoren sind. Aus diesem Grund konnten die Positionen der Deprotonierung im $[\text{Sm}(\text{H}_2\text{L}1^{\text{a}})(\text{HL}1^{\text{a}})]^{2+}$ und $[\text{Nd}(\text{HL}1^{\text{a}})(\text{L}1^{\text{a}})]$ nicht bestimmt werden.

Der Vergleich äquivalenter Ln^{3+} -Donoratom-Abstände in den einzelnen Komplexen zeigt zum Teil signifikante Unterschiede, was auf die Abnahme des Ionenradius vom La^{3+} zum Tb^{3+} zurückzuführen ist. Eine genaue Betrachtung findet in Kap. 2.1.2.5 statt. Analog zum vorherigen Kapitel, gelang die Isolation von Bis-Komplexen mit Ln^{3+} kleiner als Tb^{3+} nicht.

2.1.2.3 Lanthanoid(III)-Komplexe asymmetrischer Pyridin-Liganden

Die letzten beiden Kapitel haben gezeigt, dass Semicarbazone bei der Komplexbildung mit Ln^{3+} -Ionen nicht deprotonieren, während Benzoylhydrazon-Funktionen in der Lage sind, die Ladung des Metall-Ions vollständig bzw. zum Teil zu kompensieren. Durch Kombination von Benzoylhydrazon- und Semicarbazon-Funktion wird eine Ligandklasse zugänglich, die es ermöglicht aufgrund ausschließlicher Deprotonierung der Benzoylhydrazon-Seite, die Ladung der gebildeten Komplexe gezielt zu beeinflussen (Abb 2.18). Bei der Reaktion von zwei Äquivalenten $\text{H}_2\text{L}3^{\text{a}}$ mit CeCl_3 in Ethanol lässt sich ein orange-roter Komplex der Zusammensetzung $[\text{Ce}(\text{HL}3^{\text{a}})_2]\text{Cl}$ isolieren, welcher bereits im Rahmen meiner Diplomarbeit beschrieben und strukturell charakterisiert wurde.^[58] Die kontrollierte Deprotonierung und die daraus resultierende Bildung einer einfach positiv geladenen Komplexspezies konnte im

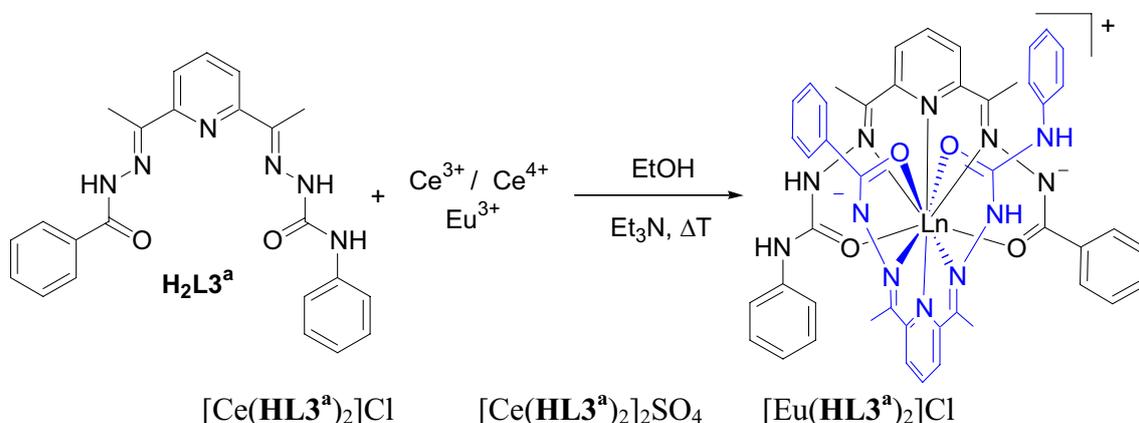


Abb. 2.18: Umsetzung von Cer- und Europium-Ionen mit einem asymmetrischen Diacetylpyridin-benzoylhydrazon-4-phenylsemicarbazon

Verlauf der hier vorgestellten Arbeiten durch zwei weiteren Reaktionen bestätigt werden. Sowohl die Umsetzung mit EuCl_3 als auch der Ce(IV)-Verbindung $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ mit $\text{H}_2\text{L}3^{\text{a}}$ führten zur Isolation von Komplexkationen der Zusammensetzung $[\text{Ln}(\text{H}_3\text{L}1^{\text{a}})_2]^+$. Das Ce(IV)-Ion wurde während der Reaktion reduziert und es konnte der orangefarbene Komplex $[\text{Ce}(\text{HL}3^{\text{a}})_2]_2\text{SO}_4$ isoliert werden. Als Reduktionsmittel kommt Ethanol in Betracht, das zum Aldehyd bzw. zur Säure oxidiert wird. Die Infrarot-Spektren der Komplexe zeigen zwei unterschiedliche $\nu_{\text{C=O}}$ -Schwingungen, die eine bathochrome Verschiebung von 17 bzw. 25 cm^{-1} und 47 bzw. 53 cm^{-1} im Vergleich zum $\text{H}_2\text{L}3^{\text{a}}$ zeigen (Tab. 2.12)

	$[\text{Ce}(\text{HL}3^{\text{a}})_2]_2\text{SO}_4$	$[\text{Eu}(\text{HL}3^{\text{a}})_2]\text{Cl}$	$\text{H}_2\text{L}3^{\text{a}}$
FAB ⁺ - MS	m/z = 966 $[\text{Ce}(\text{HL}3^{\text{a}})_2]^+$	m/z = 979 $[\text{Eu}(\text{HL}3^{\text{a}})_2]^+$	
IR $\nu_{\text{C=O}}$	1666 cm^{-1} 1606 cm^{-1}	1658 cm^{-1} 1600 cm^{-1}	1683 cm^{-1} 1653 cm^{-1}

Tab. 2.12: Molpeaks in den FAB⁺-Massenspektren und Carbonylschwingungen der Komplexe im Vergleich zu den Werten in $\text{H}_2\text{L}3^{\text{a}}$

Die niedrigen Verschiebungen können den Semicarbazon-Funktionen zugeordnet werden und entsprechen einer Koordination in protonierter Form, wie sie bereits im Kap. 2.1.2.1 beobachtet wurde. Die Verschiebung der Bandenlagen für die Benzoylhydrazon-Funktionen um ca. 50 cm^{-1} entsprechen einer in Kap. 2.1.2.2 beobachteten Koordination in deprotonierter Form. Die FAB⁺-Massenspektren bestätigen die Koordination von zwei Liganden (Tab. 2.12) und die Elementaranalyse liefert eine gute Übereinstimmung mit denen für $[\text{Eu}(\text{HL}3^{\text{a}})_2]\text{Cl}$ und $[\text{Ce}(\text{HL}3^{\text{a}})_2]_2\text{SO}_4$ berechneten Werten.

Durch langsames Einengen der Reaktionslösung war es möglich, Kristalle des Cer-Komplexes, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren, zu erhalten. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ als Ethanol-Solvat $([\text{Ce}(\text{HL}3^{\text{a}})_2]_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{EtOH})$. Der Europiumkomplex kristallisiert als Aceton/iso-Propanol-Wasser-Solvat in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ $([\text{Eu}(\text{HL}3^{\text{a}})_2]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \frac{1}{2}\text{Aceton} \cdot 2^i\text{PrOH})$. Abbildung 2.19 zeigt die Struktur des Komplexkations $[\text{Eu}(\text{HL}3^{\text{a}})_2]^+$ mit ausgewählten Wasserstoffbrückenbindungen (Tab. 2.12). Bindungslängen und Bindungswinkel der beiden Komplexe sind in Tab. 2.13 zusammengestellt. Die Bindungssituation in beiden $[\text{Ce}(\text{HL}3^{\text{a}})_2]^+$ -Ionen in $[\text{Ce}(\text{HL}3^{\text{a}})_2]_2\text{SO}_4$ ist nahezu gleich, weshalb die Bindungslängen nur eines Komplexkations angegeben wurden. Die Atomzuordnung ist identisch zum Eu^{3+} -Komplex.

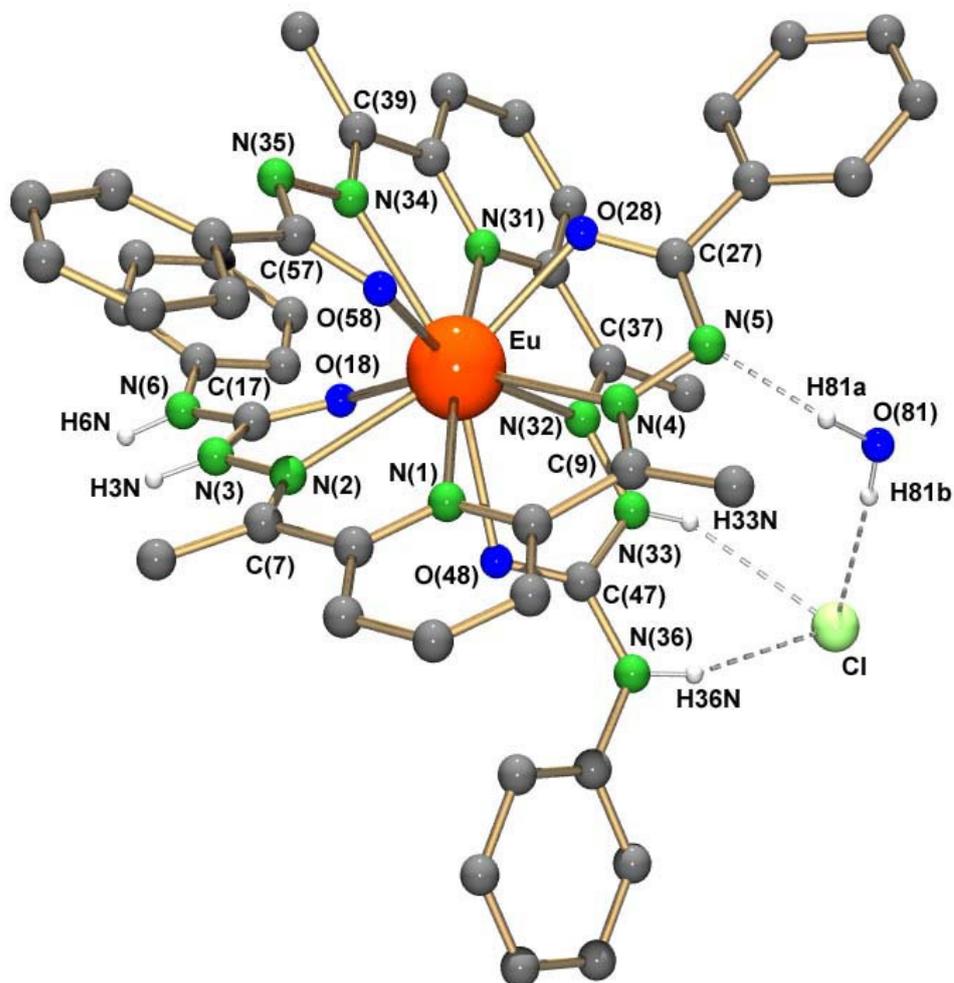


Abb. 2.19: Struktur des Komplexations in $[Eu(HL3^a)_2]Cl \cdot H_2O \cdot \frac{1}{2}Aceton \cdot 2^iPrOH$ mit ausgewählten Wasserstoffbrückenbindungen

D-H...A	d(D-H) [Å]	d(H...A) [Å]	d(D...A) [Å]	<DHA [°]
N(33)-H33N...Cl	0.86	2.41	3.199(5)	152.9
N(36)-H36N...Cl	0.86	2.42	3.224(6)	156.0
O(81)-H81b...Cl	0.730(5)	2.499(2)	3.194(6)	159.9(4)
O(81)-H81a...N(5)	0.91(6)	1.91(6)	2.793(7)	165(6)
N(6)-H6N...O(81)#1	0.86	2.14	2.909(8)	149.3
N(3)-H3N...O(81)#1	0.87(7)	1.99(7)	2.772(7)	148(7)

Symmetrieoperationen: #1 $x+1, y, z$

Tab.2.13: Wasserstoffbrückenbindungen in $[Eu(HL3^a)_2]Cl \cdot H_2O \cdot \frac{1}{2}Aceton \cdot 2^iPrOH$

Bindungslängen [Å]	[Ce(HL3^a) ₂] ⁺	[Eu(HL3^a) ₂] ⁺
Ln-O(18)	2.525(2)	2.445(4)
Ln-O(28)	2.413(2)	2.362(4)
Ln-O(48)	2.541(2)	2.519(4)
Ln-O(58)	2.413(2)	2.362(4)
Ln-N(1)	2.790(2)	2.663(5)
Ln-N(2)	2.768(2)	2.617(5)
Ln-N(4)	2.706(3)	2.564(5)
Ln-N(31)	2.804(3)	2.698(5)
Ln-N(32)	2.794(3)	2.611(5)
Ln-N(34)	2.682(3)	2.559(5)
O(18)-C(17)	1.229(4)	1.245(7)
O(28)-C(27)	1.271(4)	1.285(7)
O(48)-C(47)	1.229(4)	1.245(7)
O(58)-C(57)	1.269(4)	1.277(7)
N(2)-C(7)	1.287(4)	1.283(8)
N(4)-C(9)	1.284(4)	1.288(8)
N(32)-C(37)	1.287(4)	1.286(8)
N(34)-C(39)	1.288(4)	1.296(8)

Bindungswinkel [°]	[Ce(HL3^a) ₂] ⁺	[Eu(HL3^a) ₂] ⁺
O(18)-Ln-N(2)	58.84(7)	61.22(15)
O(28)-Ln-N(4)	59.32(7)	60.90(15)
O(48)-Ln-N(32)	57.92(7)	60.18(15)
O(58)-Ln-N(34)	167.91(8)	61.54(17)
N(1)-Ln-N(2)	57.49(8)	60.19(16)
N(1)-Ln-N(4)	58.63(7)	60.34(15)
N(31)-Ln-N(32)	57.20(7)	58.58(16)
N(31)-Ln-N(34)	58.80(8)	60.85(17)
N(1)-Ln-N(31)	179.24(7)	174.54(14)

Tab. 2.14: Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel in den Lanthanoid-Komplexen [Ce(**HLI^a**)₂]₂SO₄ und [Eu(**HLI^a**)₂]Cl

Die Koordinationssphäre des Eu^{3+} -Ions in $[\text{Eu}(\text{HL3}^{\text{a}})_2]^+$ kann als Zwischenform zwischen einem verzerrten, doppelt überkappten Würfel und einem doppelt überkappten, quadratischen Antiprisma beschrieben werden (identisch zu Abb. 2.17). Im Gegensatz dazu, besitzt das Ce^{3+} -Ion in $[\text{Ce}(\text{HL3}^{\text{a}})_2]^+$ eine Koordinationsgeometrie, die einem 2-fach überkappten Würfel entspricht. Bisher wurde eine derartige Geometrie nur bei Koordination der Diformyl- und nie bei Diacetylpyridin-Liganden beobachtet. Auf eine Darstellung kann ebenfalls verzichtet werden, da das Koordinationspolyeder nahezu identisch zu dem in Abb. 2.10 ist.

Beim Vergleich der Bindungslängen wird deutlich, dass die Ln- N_{PY} -Bindung erneut die längsten Ln $^{3+}$ -Donoratome-Abstände aufweisen. Das stimmt mit der Beobachtung überein, dass die Pyridinstickstoffatome die Kappen in den Koordinationspolyedern bilden. Die im Vergleich zur Semicarbazonseite kürzeren Ln- N_{AM} - und Ln-O-Abstände im Benzoylhydrazonarm, weisen auf ein unterschiedliches Bindungsverhalten hin. Die Benzoylhydrazon-C=O-Bindungslängen (ca. 1.27 Å) sind 0.04 Å länger als die im Semicarbazon und entsprechen einer bereits in Kap. 2.1.2.2. beobachteten Koordination in deprotonierter Form.

Ein weiterer Beweis für die ausschließliche Deprotonierung der Benzoylhydrazonfunktion sind die gebildeten Wasserstoffbrückenbindungen im Festkörper. Aus Abb. 2.19 wird deutlich, dass das Chlorid-Ion Wasserstoffbrückenbindungen zu einem Semicarbazon-Arm und einem Wassermolekül bildet. Dieses Wassermolekül ist wiederum verantwortlich für die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zu einer Benzoylhydrazonseite und einem Semicarbazonarm eines benachbarten Komplexkations (Tab. 2.13). Der Komplex $[\text{Ce}(\text{HL3}^{\text{a}})_2]_2\text{SO}_4$ kristallisiert in einem 3-dimensionalen Netzwerk, in dem zwischen den Komplexkationen die Sulfat-Ionen so eingebettet sind, dass sie Wasserstoffbrücken zu allen Semicarbazoneinheiten bilden (Abb. 2.20).

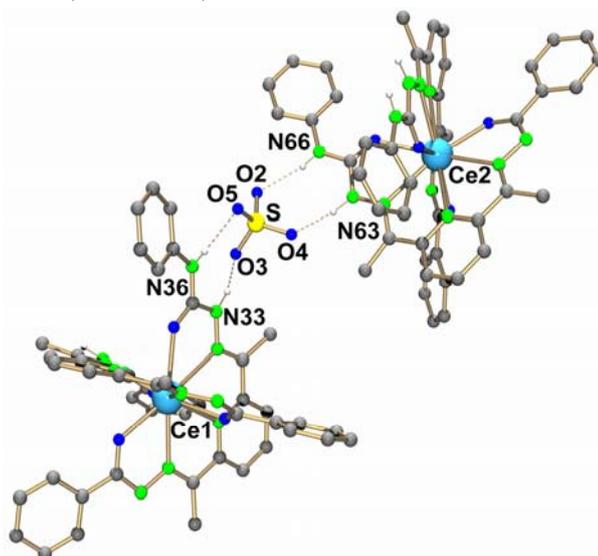


Abb. 2.20: Wasserstoffbrückenbindungen zwischen SO_4^{2-} und den Semicarbazon-Armen in $[\text{Ce}(\text{HL3}^{\text{a}})_2]_2\text{SO}_4$

Mit dem asymmetrischem Liganden $\mathbf{H}_2\mathbf{L}4^b$ gelang erstmals die Synthese von Lanthanoid-Thiosemicarbazon-Komplexen. „Weiche“ Schwefel-Donorfunktionen sind für eine Koordination an die „harten“ Ln^{3+} -Ionen eigentlich wenig geeignet, so dass man davon ausgehen kann, dass die Komplexbildung vor allem durch die sehr gut koordinierenden Semicarbazoneinheiten initiiert wird. Im Gegensatz zu den Semicarbazonen koordinieren Thiosemicarbazone aufgrund ihrer höheren Acidität, die bereits im Kap. 2.1 diskutiert wurde, oftmals in deprotonierter Form.^[60-62] In der Abbildung 2.21 ist die Reaktion von $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$ mit $\mathbf{H}_2\mathbf{L}4^b$ dargestellt.

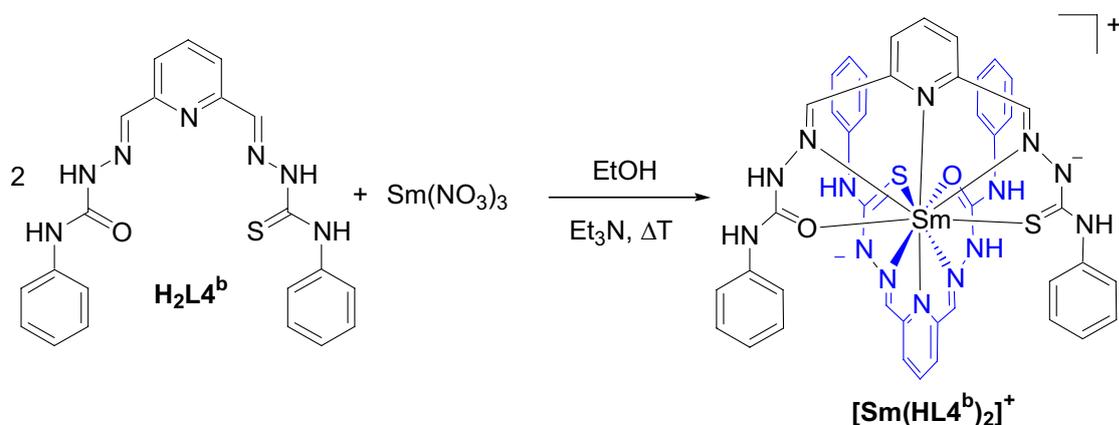


Abb. 2.21: Reaktion von $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$ mit dem asymmetrischen Diformylpyridin-4-phenylsemicarbazon-4-phenylthiosemicarbazon $\mathbf{H}_2\mathbf{L}4^b$

Dass FAB^+ -Massenspektrum des Komplexes belegt die Koordination von zwei Ligandmolekülen und die Elementaranalyse stimmt gut mit denen für $[\text{Sm}(\mathbf{HL}4^b)_2]\text{NO}_3$ berechneten Werten überein. Im IR-Spektrum der Verbindung zeigt die $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ -Schwingung einen bathochrome Verschiebung von 23 cm^{-1} im Vergleich zu $\mathbf{H}_2\mathbf{L}4^b$, was für eine Koordination des Semicarbazon-Arms in protonierter Form spricht. Die $\text{C}=\text{S}$ -Valenzschwingung im Bereich von $1000\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ konnte nicht zugeordnet werden.

Die Kristallstrukturanalyse bestätigt die Zusammensetzung des Komplexes und die ausschließliche Deprotonierung der Thiosemicarbazon-Seite. Die Verbindung kristallisiert aus der Mutterlösung als Wasser-Solvat in der trigonalen Raumgruppe $\text{R}\bar{3}$. Die Kristalle sind nur in Lösung oder unter Kühlung bei -100°C stabil und zerfallen bei Raumtemperatur bereits nach wenigen Sekunden an der Luft. Die Struktur des Komplexkations ist in Abb. 2.22 dargestellt, ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tab. 2.15 aufgeführt. Die Koordinationssphäre des Sm^{3+} -Ions ist ein 2-fach überkappter Würfel und stimmt mit den bisher gefunden Koordinationpolyedern für Diformylpyridin-Liganden überein.

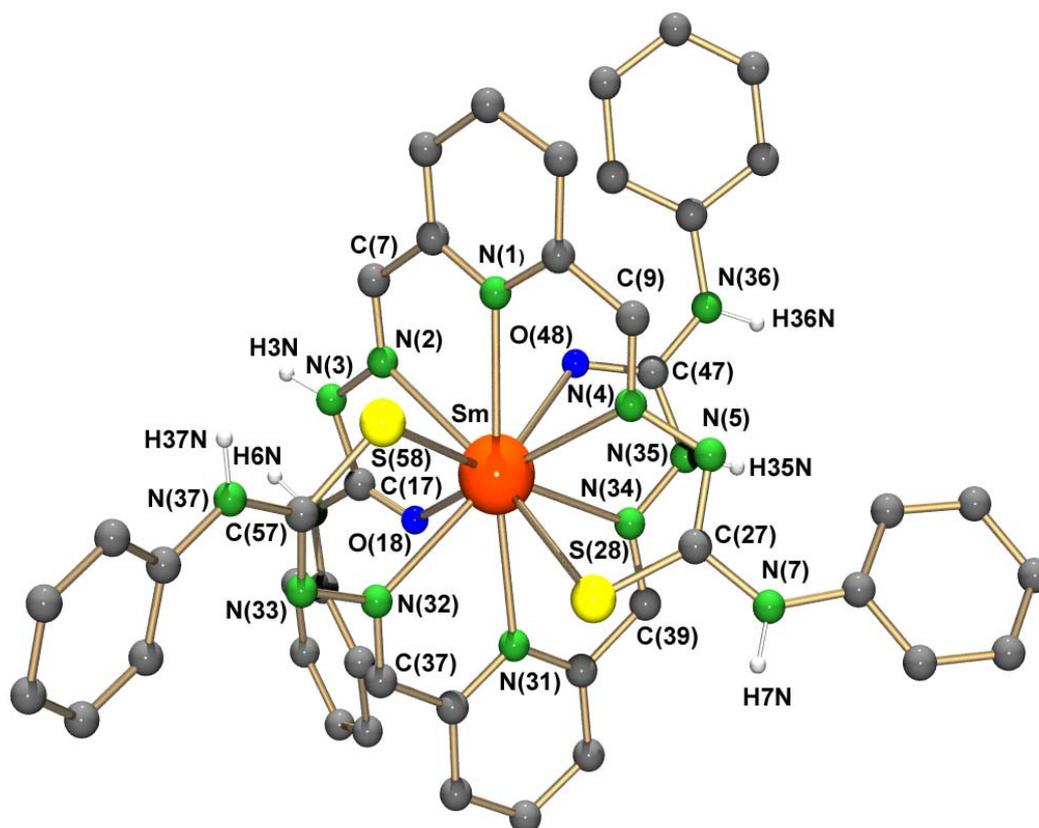


Abb. 2.22: Struktur des Komplexations in $[Sm(HL4^b)_2]NO_3 \cdot H_2O$

Bindungslängen [Å]

Sm-O(18)	2.519(6)	Sm-S(28)	2.913(6)
Sm-O(48)	2.528(8)	Sm-S(58)	2.956(4)
Sm-N(1)	2.682(7)	Sm-N(31)	2.720(8)
Sm-N(2)	2.677(8)	Sm-N(32)	2.681(8)
Sm-N(4)	2.711(7)	Sm-N(34)	2.669(7)
O(18)-C(17)	1.263(9)	S(28)-C(27)	1.758(8)
O(48)-C(47)	1.15(2)	S(58)-C(57)	1.705(9)

Bindungswinkel[°]

O(18)-Sm-N(2)	58.7(2)	O(48)-Sm-N(32)	60.1(3)
N(1)-Sm-N(31)	173.9(2)	N(34)-Sm-S(58)	60.7(2)
N(4)-Sm-S(28)	63.1(2)		

Tabelle 2.15: Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel in $[Sm(HL4^b)_2]^+$

Die beiden Sm-S-Bindungen (2.913(6) und 2.956(4) Å) liegen im Bereich der Ln-S-Abstände in Dithiophosphato- und Dithiocarbamato-Komplexe der frühen und mittleren Lanthanoide,^[63] in denen der enge Biss der gebildeten 4-gliedrigen Chelatringe oder sterische Hinderung die Bindungen aufweiten. Sie sind jedoch länger als Ln-Thiolato-Abstände bei Koordination einzähniger Thiole oder bei Bildung größerer Chelatringe.^[64-66]

Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Semicarbazon-Seiten und dem Nitrat-Anion bzw. Wassermolekül bestätigen die Deprotonierung der Thiosemicarbazon-Seite (Tab. 2.16).

D-H...A	d(D-H) [Å]	d(H...A) [Å]	d(D...A) [Å]	<DHA [°]
N(3)-H(3N)...O(63)#1	0.88	1.96	2.818(10)	164.6
N(6)-H(6N)...O(64)#1	0.88	2.12	2.961(10)	159.2
N(7)-H(7)...O(62)	0.88	2.19	3.066(9)	173.7
N(33)-H(33N)...O(72)#2	0.88	2.56	3.27(2)	138.0
N(36)-H(36N)...O(72)#2	0.88	1.99	2.86(3)	171.9

Symmetrieoperationen: #1 $x,y,z+1$ #2 $x+1,y,z$

Tab.2.16: Wasserstoffbrückenbindungen $[Sm(HL4^b)_2]NO_3 \cdot H_2O$

Die C=O-Bindungslänge in einem der beiden Semicarbazon-Arme beträgt nur 1.15(2) Å. Erklärt werden kann dies durch die ungewöhnlich großen Schwingungsellipsoide einzelner Atome im Komplex (Abb. 2.23). Die Kohlenstoffatome eines Phenylrings zeigen besonders große Schwingungsellipsoide. Der Grund wird in Abb. 2.18 ersichtlich, in dem der Phenylring braun eingefärbt wurde.

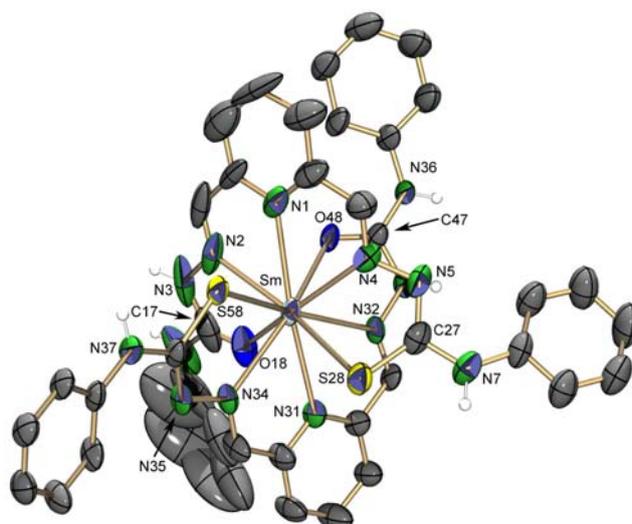


Abb. 2.23: Ellipsoiddarstellung des Komplexkations in $[Sm(HL4^b)_2]NO_3 \cdot H_2O$. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit

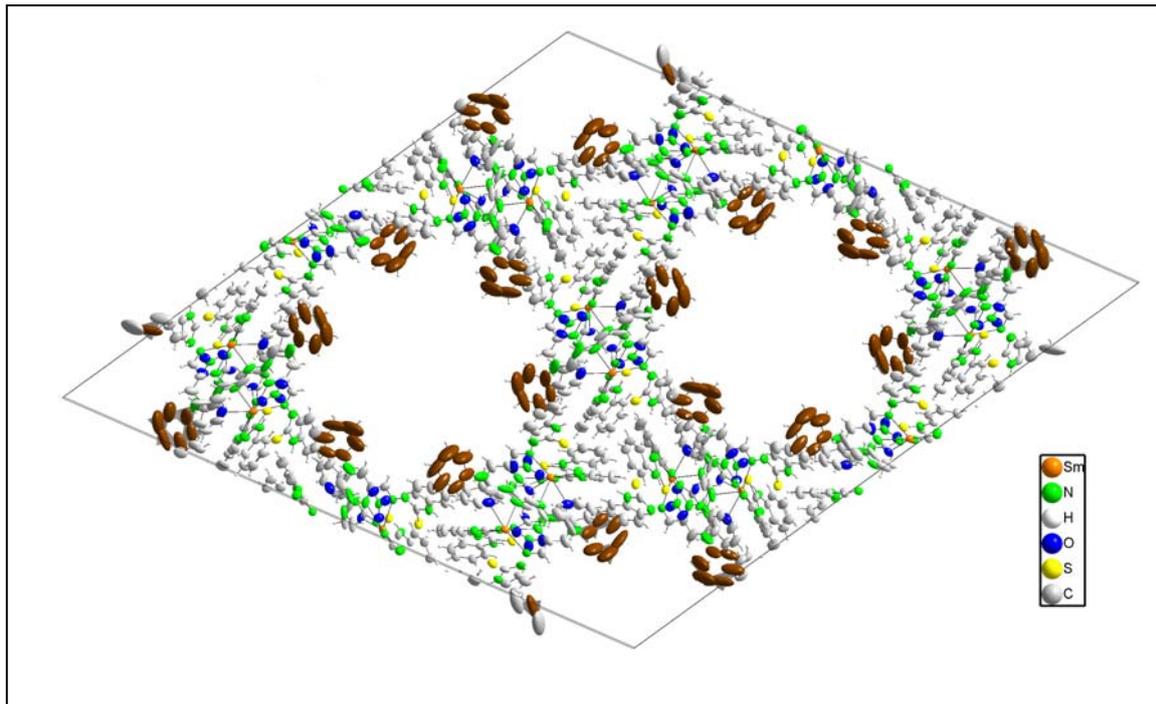


Abb. 2.18: Kanalstruktur im $[Sm(HL4^b)_2]NO_3 \cdot H_2O$. Aus Gründen der Übersicht wurden das Nitrat-Ion und das Wassermolekül nicht dargestellt

Der Komplex kristallisiert in einer Kanalstruktur, wobei in der Mitte des Kanals die kristallographische Achse der Raumgruppe $R\bar{3}$ liegt. Das erklärt die ungewöhnlich hohe Symmetrie und die sehr große Elementarzelle ($V \approx 29700 \text{ \AA}^3$). Die Phenylgruppen, die in den Kanal zeigen, sind weniger stark fixiert und können deshalb stärker schwingen. Der Durchmesser der Kanäle beträgt ca. 13 \AA und es ist nur geringe Restelektronendichte in ihnen lokalisiert (1.285 e.\AA^{-3}). Während der Strukturrechnung wurde keine Restelektronendichte unterdrückt und der R_1 -Wert beträgt 6.69%. Das Wassermolekül ist am Rand der Kanäle an die Semicarbazonseiten der Komplexe gebunden. Die Dichte der Verbindung beträgt nur 1.068 g/cm^3 und ist somit ca. 35% kleiner als in den bisher diskutierten Verbindungen. Aufgrund der Tatsache, dass die Kristalle sehr instabil sind, wurden keine Versuche unternommen, Moleküle in die Kanäle einzulagern.

Die Umsetzung von $EuCl_3$ mit H_2L4^b ohne Zusatz der Base Triethylamin führte zur Isolation des roten Komplexes $[Eu(H_2L4^b)_2]Cl_3$, in dem der Ligand vollständig protoniert vorliegt. Das IR-Spektrum, die Elementaranalyse, und das FAB^+ -Massenspektrum bestätigen die Zusammensetzung der Verbindung. Kristalle, die für eine Kristallstrukturanalyse geeignet waren, wurden aus der Mutterlösung erhalten. Der Komplex kristallisiert in der

orthorhombischen Raumgruppe Fddd als Ethanol-Solvat $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{L}4^b)_2]\text{Cl}_3 \cdot \text{EtOH}$. Das Komplexkation ist in Abb. 2.25 dargestellt, ausgewählte Bindungslängen sind in Tab. 2.17 aufgeführt.

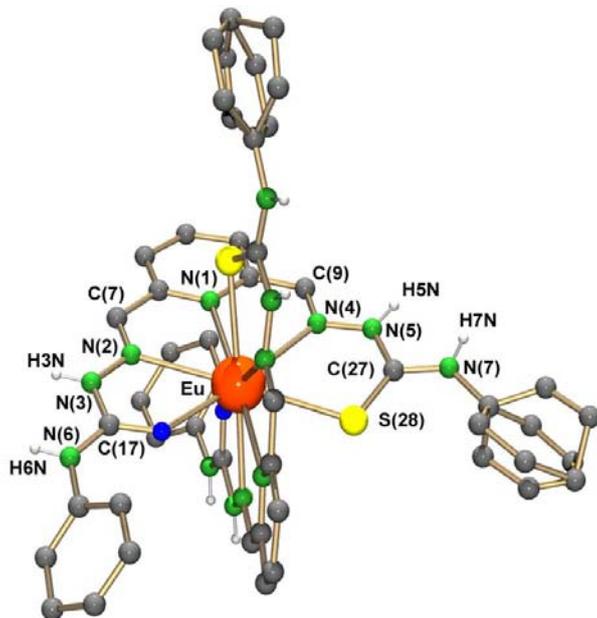


Abb. 2.25: Struktur des Komplexkations $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{L}4^b)_2]^+$. Der zweite Ligand ist symmetriergänzt.

Bindungslängen [Å]

Eu-O(18)	2.423(6)	Eu-S(28)	2.903(6)
Eu-N(1)	2.767(7)	Eu-N(2)	2.720(8)
Eu-N(4)	2.734(7)	O(18)-C(17)	1.225(9)
S(28)-C(27)	1.677(8)		

Tabelle 2.17: Ausgewählte Bindungslängen in $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{L}4^b)_2]^+$

Das Koordinationspolyeder ist der für einen Diformylpyridin-Liganden erwartende 2-fach überkappte Würfel. Die C=S-Bindungen sind mit 1.677(8) Å um 0.06 Å kürzer als in $[\text{Sm}(\text{HL}4^b)_2]^+$ und somit nur 0.03 Å länger als im unkoordinierten $\text{H}_2\text{L}4^b$ (1.640(6) Å). Die Chlorid-Ionen bilden Wasserstoffbrückenbindungen sowohl zur Semicarbazon-, als auch zur Thiosemicarbazonseite. Auffällig ist die strukturelle Fehlordnung in einem Phenylring, was wiederum durch die Ausbildung von Kanälen im Festkörper erleichtert wird (Abb. 2.26). In diesem Fall sind die Kanäle jedoch bedeutend kleiner (Ausdehnung ca. 5 Å) und die Dichte mit 1.355 g/cm^3 um 35% größer als die der Sm-Verbindung. Die Kristalle sind ähnlich

empfindlich und auf der kristallographischen Achse in der Mitte der Kanäle befinden sich fehlgeordnete Wassermoleküle.

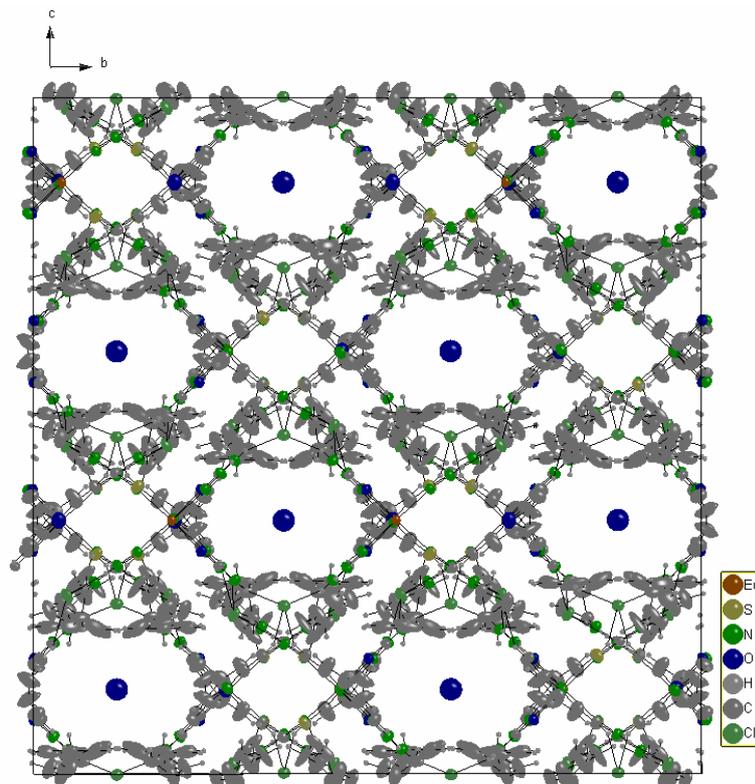


Abb. 2.26: Kanalstruktur in $[Eu(H_2L^b)_2]Cl_3 \cdot EtOH \cdot H_2O$

2.1.2.4 Lanthanoid(III)-Komplexe mit nur einem Benzoylhydrazon-Liganden

Die vorangegangenen drei Kapitel haben gezeigt, dass die Isolation von Bis-Chelaten mit der Koordinationszahl 10 für die späten Lanthanoide nicht gelungen ist. Das ist mit Blick auf deren zu kleine Ionenradien nicht verwunderlich. Bei der Umsetzung von $YbCl_3$ mit den Liganden $H_2L^{a/b}$ im Verhältnis 1:2 konnten die Komplexe $[Yb(H_2O)Cl(L^a)]$ und $[Yb(H_2O)Cl(HL^b)(EtOH)]Cl$, in denen jeweils nur ein Pyridin-bis(benzoylhydrazon)-Ligand koordiniert, in hohen Ausbeuten isoliert werden. Die Yb^{3+} -Ionen besitzen durch die zusätzliche Koordination eines Chloroliganden und Solvensmolekülen die Koordinationszahlen 7 bzw. 8. Der Ligand H_2L^a deprotoniert während der Reaktion mit $YbCl_3$ vollständig und bildet einen Neutralkomplex. Im Gegensatz dazu, liegt der Ligand H_2L^b auf einer Seite in protonierter Form vor, was zur Bildung eines einfach geladenen

Komplexbildung führt. Im IR-Spektrum zeigen beide Verbindungen Carbonylschwingungen mit bathchromen Verschiebungen von ca. 60 cm^{-1} im Vergleich zu den unkoordinierten Benzoylhydrazonen, was der Koordination von deprotonierten Ligand-Armen entspricht. Eine eigentlich zu erwartende zweite $\nu_{\text{C-O}}$ -Schwingung im $[\text{Yb}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}(\text{HL1}^{\text{b}})(\text{EtOH})]^+$, in dem der Ligand nur auf einer Seite deprotoniert ist, war nicht zu beobachten. In den Massenspektren traten keine Molpeaks auf, allerdings zeigen die Peaks bei $m/z = 607$ ($[\text{YbCl}(\text{H}_2\text{L1}^{\text{a}})-\text{H}]^+$), 571 ($[\text{Yb}(\text{L1}^{\text{a}})]^+$), 579 ($[\text{YbCl}(\text{H}_2\text{L1}^{\text{b}})]^+$), 559 ($[\text{Yb}(\text{H}_2\text{O})(\text{L1}^{\text{b}})-2\text{H}]^+$) und 543 ($[\text{Yb}(\text{HL1}^{\text{b}})]^+$) die Koordination von sowohl Aqua-, als auch Chloroliganden an. Eine Komplexspezies mit einem koordinierenden Ethanolmolekül wurde im Massenspektrum von $[\text{Yb}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}(\text{HL1}^{\text{b}})(\text{EtOH})]\text{Cl}$ nicht beobachtet, was für eine nur schwache Bindung zum Ethanol-Liganden spricht.

Aufgrund der schlechten Löslichkeit von $[\text{Yb}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}(\text{L1}^{\text{a}})]$ in Ethanol, wurden die Einkristalle für die Kristallstrukturanalyse aus einem EtOH/DMF-Gemisch erhalten. Das Produkt kristallisierte als DMF-Solvat in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ ($[\text{Yb}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}(\text{L1}^{\text{a}})]\cdot\text{DMF}$). Das Ethanol-Solvat $[\text{Yb}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}(\text{HL1}^{\text{b}})(\text{EtOH})]\text{Cl}\cdot\text{EtOH}$ kristallisierte aus der Reaktionslösung in der Raumgruppe $P2_1/c$ aus. Wichtige Bindungslängen und Bindungswinkel der beiden unten dargestellten Verbindungen sind in Tab. 2.18 aufgeführt. Ihre Molekülstruktur sind in Abb. 2.27 enthalten.

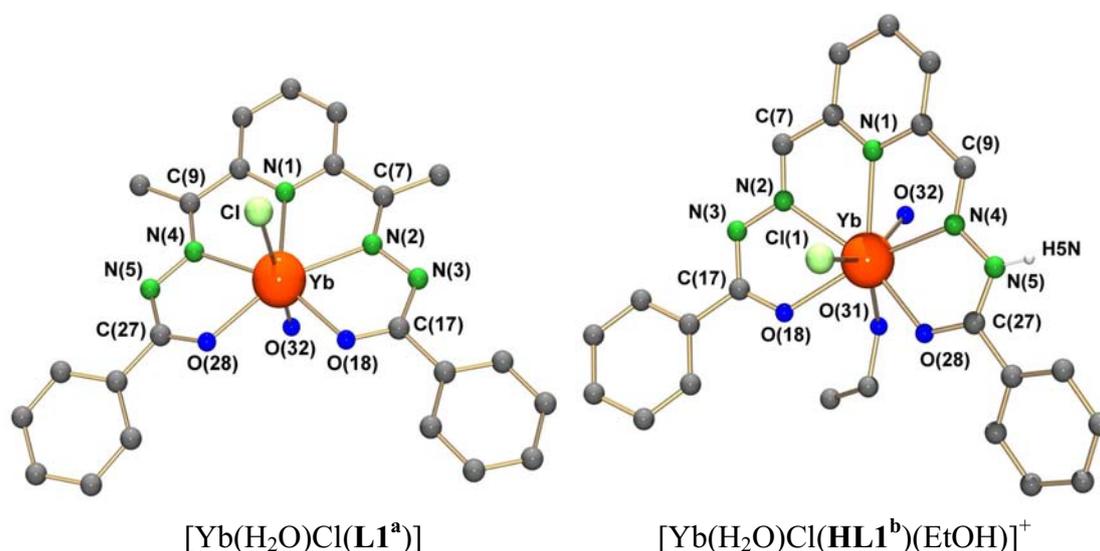


Abb. 2.27: Molekülstrukturen der isolierten Ytterbium-Komplexe aus Umsetzungen von YbCl_3 mit Pyridin-bis(benzoylhydrazone)-Liganden

Das Koordinationspolyeder in $[\text{Yb}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}(\text{L1}^{\text{a}})]$ entspricht einer pentagonalen Bipyramide. Der 5-zählige $\text{H}_2\text{L1}^{\text{a}}$ -Ligand koordiniert planar und der Bindungswinkel zwischen den Pyramidenspitzen (O(32)-Yb-Cl) ist mit $173.8(1)^\circ$ nah am Idealwert von 180° . Die C-O-

Bindungslängen (1.27-1.29 Å) deuten auf eine Koordination des Liganden in deprotonierter Form hin. Der Yb-O(32) Abstand von 2.247(6) Å liegt im Bereich der Werte, die bereits früher für eine Koordination von Wasser an späte Lanthanoide berichtet wurde.^[55,67] Der Yb-Npy-Abstand ist nicht, wie in den zuvor diskutierten Bis-Komplexen, der längste Metall-Donoratom-Abstand, sondern liegt mit 2.397(7) Å im Bereich der Yb-N_{AM}-Abstände.

Bindungslängen [Å]	[Yb(H ₂ O)Cl(L1 ^a)]	[Yb(H ₂ O)Cl (HL1 ^b)(EtOH)] ⁺
Yb-O(18)	2.237(4)	2.239(5)
Yb-O(28)	2.232(6)	2.356(5)
Yb-O(31)	-	2.360(7)
Yb-O(32)	2.247(6)	2.313(7)
Yb-Cl	2.561(2)	2.619(3)
Yb-N(1)	2.397(7)	2.495(7)
Yb-N(2)	2.384(7)	2.436(7)
Yb-N(4)	2.412(6)	2.497(7)
O(18)-C(27)	1.29(1)	1.284(9)
O(28)-C(27)	1.272(8)	1.25(1)
N(2)-C(7)	1.30(1)	1.30(1)
N(4)-C(9)	1.31(1)	1.28(1)

Bindungswinkel [°]	[Yb(H ₂ O)Cl(L1 ^a)]	[Yb(H ₂ O)Cl (HL1 ^b)(EtOH)] ⁺
O(18)-Yb-N(2)	66.5(2)	64.9(2)
O(28)-Yb-N(4)	65.9 (2)	63.7(2)
N(1)-Yb-N(2)	65.8(2)	64.3(2)
N(1)-Yb-N(4)	65.7(2)	62.7(2)
Cl-Yb-O(32)	173.8(1)	152.1(2)
O(18)-Yb-O(28)	95.2(2)	101.1(2)

Tab. 2.18: Bindungslängen und Bindungswinkel in den Komplexen [Yb(H₂O)Cl(L1^a)
und [Yb(H₂O)Cl(HL1^b)(EtOH)]Cl

D-H...A	d(D-H) [Å]	d(H...A) [Å]	d(D...A) [Å]	<DHA [°]
O(31)-H(31)...Cl(2)#1	0.90	2.23	3.050(8)	150.5
N(5)-H(5N)...Cl(2)	0.86	2.30	3.083(8)	152.1
O(51)-H(51)...Cl(1)#1	0.82	2.30	3.116(9)	172.7

Symmetrieoperation: #1 x,-y-1/2,z+1/2

Tab.2.19: Wasserstoffbrückenbindungen in $[\text{Yb}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}(\mathbf{HL1}^b)(\text{EtOH})]\text{Cl}\cdot\text{EtOH}$

In $[\text{Yb}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}(\mathbf{HL1}^b)(\text{EtOH})]\text{Cl}$ kommt es durch die zusätzliche Koordination eines Ethanol-Moleküls zu einer Verlängerung der Yb-Donoratom-Abstände um 0.05-0.1 Å. Nur der Yb-O(18)-Abstand ist wegen der ausgeprägten Oxophilie der Lanthanoide mit 2.239(5) Å identisch mit dem Wert in $[\text{Yb}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}(\mathbf{L1}^a)]$. Die Koordination des protonierten Ligand-Arms führt zur Aufweitung der Yb-O(28)-Bindung um 0.12 Å. Auch der entsprechende C(27)-O(28)-Abstand ist mit 1.25(1) Å um 0.03 Å kürzer als im deprotonierten Ligand-Arm. Durch die zusätzliche Koordination des Ethanol-Moleküls, verkleinert sich der O(32)-Yb-Cl-Bindungswinkel um ca. 20° (152.1(2)°) im Vergleich zu $[\text{Yb}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}(\mathbf{L1}^a)]$ und es kommt zur Aufweitung des Liganden $\mathbf{H}_2\mathbf{L1}^b$. Der O(18)-Yb-O(28) Bindungswinkel ist mit 101.1(2)° um etwa 6° größer als bei der Koordination von $\mathbf{H}_2\mathbf{L1}^a$.

Die Tab. 2.19 zeigt die Ausbildung einer Wasserstoffbrückenbindung zwischen einem Benzoylhydrazon-Arm und dem freien Chlorid-Anion im $[\text{Yb}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}(\mathbf{HL1}^b)(\text{EtOH})]\text{Cl}$ und bestätigt so die Protonierung einer Seite im Liganden.

Bei der Reaktion von $\mathbf{H}_2\mathbf{L1}^{a/b}$ mit Ln^{3+} -Salzen der frühen und mittleren Lanthanoide im Verhältnis 1:1 wurde fast immer die Bildung von Komplexmischungen beobachtet. Die bevorzugte Bildung der Bis-Chelate wurde bereits in Kap. 2.1.2.1 diskutiert und die Isolierung eines Mono-Komplexes in guten Ausbeuten gelang nur bei der Reaktion von $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ mit $\mathbf{H}_2\mathbf{L1}^{a/b}$. Durch die Koordination von einem $\mathbf{H}_2\mathbf{L1}$ -Liganden und drei jeweils 2-zählige Nitrato-Liganden, kommt es zur Bildung eines Neutral-Komplexes in dem das Lanthan(III)-Ion die Koordinationszahl 11 besitzt. Der in Abb. 2.28 dargestellte Komplex $[\text{La}(\mathbf{H}_2\mathbf{L1}^b)(\text{NO}_3)_3]$ ist isostrukturell zum bereits publizierten $[\text{La}(\mathbf{H}_2\mathbf{L1}^a)(\text{NO}_3)_3]$.^[68] Durch die Bildung von Neutralkomplexen wird die Löslichkeit der Verbindungen in Ethanol stark herabgesetzt, was im Falle des La^{3+} -Produktes eine Isolierung mit hoher Ausbeute ermöglichte.

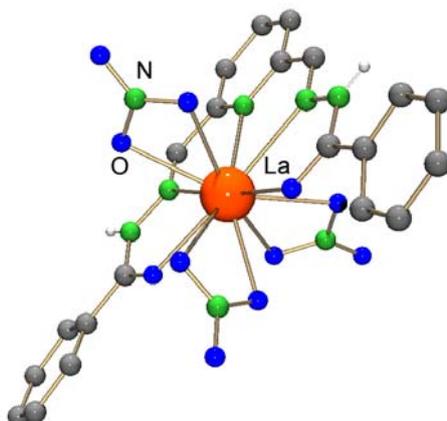
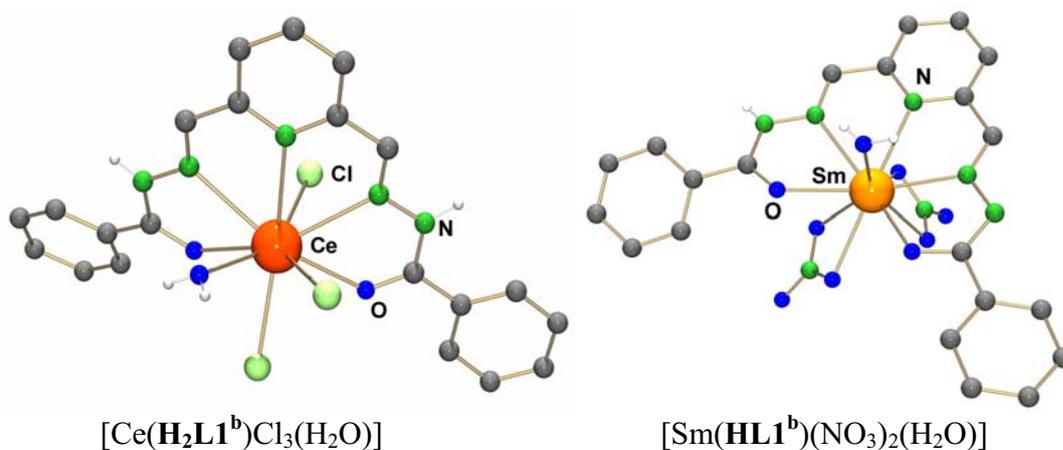


Abb. 2.28: Molekülstruktur von $[La(H_2L1^a)(NO_3)_3]$

Daneben konnten geringe Mengen der Neutral-Komplexe $[Ce(H_2L1^b)Cl_3(H_2O)]$ und $[Sm(HL1^b)(NO_3)_2(H_2O)]$ isoliert und kristallographisch charakterisiert werden. Allerdings war es nicht möglich, größere Mengen dieser Produkte zu synthetisieren. Sie kristallisierten mit sehr niedrigen Ausbeuten (max. 5%) aus Substanzgemischen in Ethanol aus. Die Molekülstrukturen dieser Komplexe sind in Abb. 2.29 gezeigt.

Auch hier führt die Koordination von Chlorid- bzw. Nitratanionen zur Ausbildung von Neutralkomplexen. Während im $[Ce(H_2L1^b)Cl_3(H_2O)]$ der Benzoylhydrazon-Ligand wie im zuvor diskutierten Lanthan-Komplex in protonierter Form koordiniert und somit drei Chloro-Liganden für die Ladungskompensation benötigt werden, ist im $[Sm(HL1^b)(NO_3)_2(H_2O)]$ ein Ligand-Arm deprotoniert, was zur Koordination von nur zwei Nitrato-Liganden führt. Die restliche Koordinationssphäre wird in beiden Komplexen durch ein koordinierendes Wassermolekül ausgefüllt.



$[Ce(H_2L1^b)Cl_3(H_2O)]$

$[Sm(HL1^b)(NO_3)_2(H_2O)]$

Abb. 2.27: Molekülstrukturen der isolierten Mono-Komplexe aus Umsetzungen von $CeCl_3$ und $Sm(NO_3)_3$ mit dem Benzoylhydrazon-Liganden H_2L1^b im Verhältnis 1:1

Offensichtlich kann mit den hier gewählten Reaktionsbedingungen (Ethanol als Lösungsmittel) die Bildung von Mono-Komplexen mit frühen und mittleren Lanthanoiden vermieden werden. Die Darstellung einer Reihe von strukturähnlichen Lanthanoidkomplexen ($\text{Ln}^{3+} = \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Er}$) wurde bereits in der Literatur beschrieben.^[67] Durch die Verwendung des wasserlöslichen Liganden 2,6-Diacetylpyridin-bis(essigsäurehydrazon) konnte die Reaktion im wässrigen Medium mit niedrigem pH-Wert durchgeführt werden. Die gebildeten Mono-Komplexe der Zusammensetzung $[\text{Ln}(\text{Ligand})(\text{NO}_3)_{1-2}(\text{H}_2\text{O})_{2-4}]^{1+/2+}$ fallen aufgrund ihrer sehr schlechten Löslichkeit in Wasser sofort aus und der Ligand koordiniert jeweils in seiner protonierten Form. Die Koordinationssphäre der Ln^{3+} -Ionen wird durch Aqua- bzw. Nitrate-Liganden ausgefüllt.^[67]

Übertragen auf die hier dargestellten Verbindungen, könnte die Verwendung von stark wasserhaltigen Wasser/Alkohol-Gemischen als Lösungsmittel, aus denen der gebildete Komplex sofort ausfällt, und der Einsatz überschüssigen Metallsalzes, zu reproduzierbaren Synthesen der Mono-Komplexe führen. Die Isolation der Verbindungen des Typs $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{L1}^b)(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_{0-2}]$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{La-Lu}$, außer Pm) wurde bereits 1987 beschrieben,^[69] sämtliche Verbindungen jedoch ausschließlich mittels Elementaranalyse und Infrarotspektroskopie charakterisiert. Auch wenn auf diese Weise nicht die genaue Zusammensetzung der gebildeten Komplexe aufklärbar ist (der Lu-Komplex wurde z.B. als $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{L1}^b)(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ KZ 13! postuliert), so zeigte die Elementaranalyse eindeutig eine Reaktion von Ligand und Metall-Ion im Verhältnis 1:1.

Da die Bildungen der Monosubstitutionsprodukte im Kontext dieser Arbeit eher unerwünscht ist und durch die Wahl des Lösungsmittels Ethanol weitgehend vermieden werden kann, wurde auf weitere Untersuchungen zur Isolierung solcher Komplexe verzichtet.

2.1.2.5 Lanthanoidenkontraktion und Koordinationszahlen

Die Gruppe der Lanthanoide (Ce-Lu) umfasst 14 Metalle, die sich in ihren Eigenschaften nur sehr geringfügig unterscheiden. Grund dieses Verhaltens ist der stetige Ausbau der inneren 4f-Elektronenschale. Die f-Elektronen werden von den acht $5s^2 5p^6$ Elektronen und den Valenzelektronen der 5d bzw. 6s Schale abgeschirmt und haben deshalb nur geringen Einfluss auf die chemische Bindung.

Durch die Zunahme der Kernladungszahl von 57 (La^{3+}) bis 71 (Lu^{3+}) und die dadurch bedingte festere Bindung der Elektronenschalen an den Kern, sinkt der Ionenradius von 1.061 Å (La^{3+}) auf 0.848 Å (Lu^{3+}) (Abb. 2.30).^[70a] Diese Eigenschaft ist auch als Lanthanoiden-kontraktion bekannt und wurde durch kristallographische Untersuchungen an Oxiden und Fluoriden der Ln^{3+} -Ionen belegt. Die weitestgehend ionischen Verbindungen sind jedoch nicht für alle Lanthanoide isostrukturell, was Korrekturrechnungen aufgrund der Abnahme der Koordinationszahlen innerhalb der Reihe bedingt. Wenige Untersuchungen existieren bisher mit Lanthanoidkomplexen, welche kovalente Ln-O-Bindungsanteile aufweisen. Die Synthese und kristallographische Untersuchung von N,N-Dialkylcarbamato-Lanthanoid-Komplexen bestätigte zum Teil die Größenordnung der Ionenradien-Abnahme vom La^{3+} zum Lu^{3+} .^[70b]

Ln	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
$r_{\text{Ln}^{3+}}$	1,061	1,034	1,013	0,995	0,979	0,964	0,95	0,938	0,923	0,908	0,894	0,881	0,869	0,858	0,848

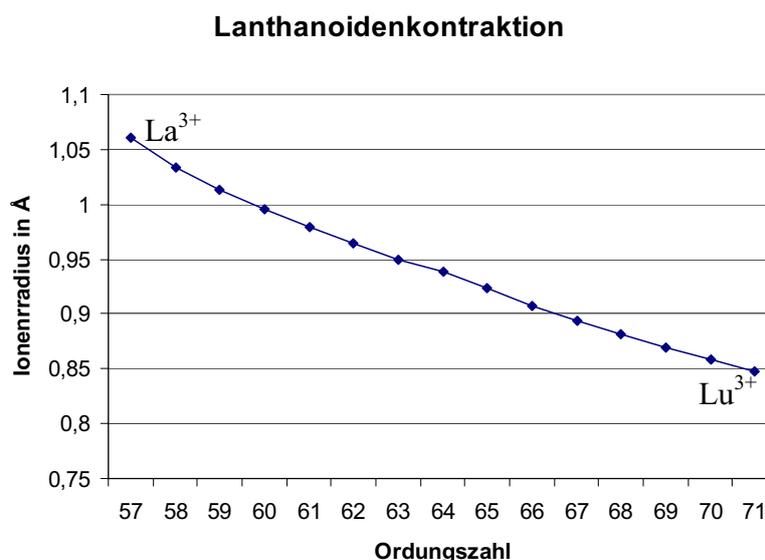


Abb. 2.30: Abnahme der Ln^{3+} -Ionenradien mit steigender Ordnungszahl

Die Abnahme des Ionenradius vom La^{3+} bis zum Lu^{3+} beträgt ca. 20% und kann so Einfluss auf die Koordinationschemie und Reaktivität der Metall-Ionen haben. So zeigen z.B. isostrukturelle Lanthanoidkomplexe unterschiedlich große Aktivitäten bei ihrem Einsatz als Polymerisationskatalysatoren.^[71]

In Abb. 2.31. sind die Koordinationszahlen der in dieser Arbeit kristallographisch charakterisierten Lanthanoid-Komplexe zusammengefasst. Die hervorgehobenen Zahlen stehen für Bis-Komplexe aus den Kapiteln 2.1.2.1 bis 2.1.2.3, der Rest stammt von den Strukturuntersuchungen an den Mono-Komplexen, die in Kap. 2.1.2.4 behandelt wurden. Auf dem ersten Blick wird deutlich, dass die Koordinationszahlen der Ln^{3+} -Ionen von links nach rechts abnehmen, was bei einer Abnahme des Ionenradius zu erwarten ist. In nahezu allen Bis-Komplexen besitzen die Metall-Ionen die Koordinationszahl 10, nur das La^{3+} -Ion erlangt in $[\text{La}(\text{H}_2\text{L}2^{\text{b}})(\text{EtOH})]^{3+}$ durch die zusätzliche Koordination eines Solvent-Moleküls die KZ 11. Das wird durch den großen La^{3+} -Radius von 1.061 Å verstanden. Die Bildung von Bis-Komplexen konnte nur bis zum Tb^{3+} beobachtet werden.

La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
10	9												7	
11	10	10	10		10	10		10					8	
11		11*	11*		10									

Abb. 2.31: Koordinationszahlen der Zentralatome in den hier isolierten Ln(III)-Komplexen

Bis-Komplexe / Mono-Komplexe (* $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{L}1^{\text{a}})(\text{DMSO})_2(\text{NO}_3)_2]\text{NO}_3$ ^[58])

Neben der Größe der Lanthanoid-Ionen haben aber auch die Größe der koordinierenden Donoratome und der sterische Anspruch der Liganden direkten Einfluss auf die Koordinationszahlen in den gebildeten Komplexen. Die Größe der Chloro-Liganden führt in $[\text{Ce}(\text{H}_2\text{L}1^{\text{b}})\text{Cl}_3(\text{H}_2\text{O})]$ zu der KZ 9, während die Nitrato-Liganden durch ihren engen Biss bei einer 2-zähligen Koordination verantwortlich für die hohen Koordinationszahlen beim Pr^{3+} und Nd^{3+} sind. Deshalb werden chelatgebundene NO_3^- -Liganden bei solchen Betrachtungen häufig als „einzählige Liganden“ angegeben und für die Abschätzung des Koordinationspolyeders die Lage ihres Stickstoff-Atoms herangezogen. Bei einer solchen Herangehensweise ordnen sich Nitrato-Komplexe meist zwanglos in die üblichen Koordinationspolyeder der d- und f-Block-Elemente ein, während sich bei Diskussion der Lagen der realen Sauerstoff-Donoratome häufig Polyeder ergeben, die sich einer systematischen Betrachtung entziehen. In der vorliegenden Arbeit soll dieser Aspekt der Koordinationschemie der f-Block-Elemente nicht im Detail verfolgt werden, da die wenigen Beispiele von Komplexen mit Nitrato-Liganden eine systematische Diskussion nicht rechtfertigen und die erhaltenen Beispielkomplexe nicht im Zentrum der Arbeit stehen. Trotz Koordination nur eines Chloro-Liganden in den Ytterbium(III)-Komplexen besitzt das Zentralatom dort aufgrund des kleinen Ionenradius nur die Koordinationszahl 7 bzw. 8.

Durch direkten Vergleich der Ln-Donoratom-Abstände in den isolierten isostrukturelle Verbindungen ist es möglich, die Abnahme des Ionenradius mit steigender Ordnungszahl zu quantifizieren. In den Tabellen 2.20 und 2.21 sind die gemittelten Ln^{3+} -Donoratom-Abstände der Komplexe $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{L}2^{\text{a}})_2]^{3+}$ und $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{L}1^{\text{a}})_2]^{X+}$ ($X = 0-3$) zusammengefasst und in Abb. 2.32 und 2.33 grafisch in Abhängigkeit zur entsprechenden Ordnungszahl (OZ) des Zentralatoms dargestellt.

Die Daten aus der vorliegenden Arbeit wurden durch isostrukturelle Verbindungen aus der Literatur und meiner Diplomarbeit ergänzt.^[53, 55, 58]

In den Diagrammen ist deutlich die Abnahme der Bindungslängen erkennbar. Durch Extrapolation der Ausgleichsgeraden bis zum Lutetium (OZ 71) kann die für diese Komplexklasse prozentuale Abnahme der Bindungslänge vom La^{3+} bis zum Lu^{3+} ermittelt werden. Es muss an dieser Stelle jedoch nochmals darauf hingewiesen werden, dass den weiter oben diskutierten Gründen experimentelle Daten nur bis zum Terbium zur Verfügung stehen.

Idealerweise sollte die prozentuale Abnahme mit der der Ionenradien (ca. 20%) übereinstimmen. Die Ln-N-Abstände in $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{L}2^{\text{a}})_2]^{3+}$ zeigen eine Abnahme von 17 bzw. 18% während die Ln-O-Abstände um 9% abnehmen. Allerdings lagen der Extrapolation nur drei Komplexe zur Grunde. Die Komplexe des Typs $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{L}2^{\text{b}})_2]^{3+}$ sind nicht mit $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{L}2^{\text{a}})_2]^{3+}$ vergleichbar, da sie eine andere Koordinationsgeometrie (2-fach überkappter Würfel) besitzen. So sind die Ln-N-Abstände im $[\text{Sm}(\text{H}_2\text{L}2^{\text{b}})_2]^{3+}$ um 0.08 Å bzw. 0.09 Å länger als im $[\text{Sm}(\text{H}_2\text{L}2^{\text{a}})_2]^{3+}$ (vgl. Tab. 2.20).

Die Zahl der Komplexe des Typs $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{L}1^{\text{a}})_2]^{X+}$ ($X = 0-3$) ist zwar größer, allerdings variiert aufgrund der teilweisen Deprotonierung der Liganden die Ladung der Komplexspezies. Das hat vor allem Einfluss auf die Ln-O-Abstände. Kapitel 2.1.2.2 hat gezeigt, dass der Ln-O-Abstand bei der Koordination eines deprotonierten Ligand-Arms um bis zu 0.2 Å kürzer ist. Damit erklärt sich die ungleichmäßige Abnahme der Bindungslängen in Abb. 2.33 (Abnahme ca. 10%).

Bindungslängenvergleich in $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{L}2^a)_2]^{3+}$ -Komplexen

	La^{3+}	Pr^{3+}	Sm^{3+}	Sm^{3+}	Eu^{3+}
Ln-N _{Py}	2,829 Å	2,776 Å	2,657 Å	2,765 Å	2,780 Å
Ln-N _{AM}	2,786 Å	2,701 Å	2,611 Å	2,690 Å	2,685 Å
Ln-O	2,518 Å	2,472 Å	2,431 Å	2,417 Å	2,397 Å
OZ	57	59	62	62	63

Tab. 2.20: Gemittelte Ln^{3+} -Donoratomabstände in $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{L}2^a)_2]^{3+}$ und $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{L}2^b)_2]^{3+}$

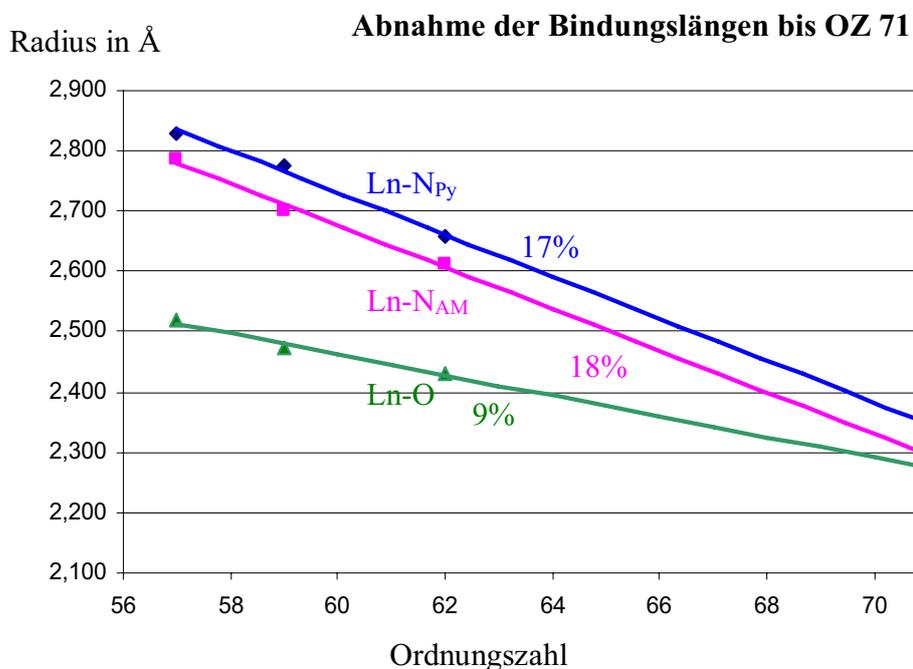
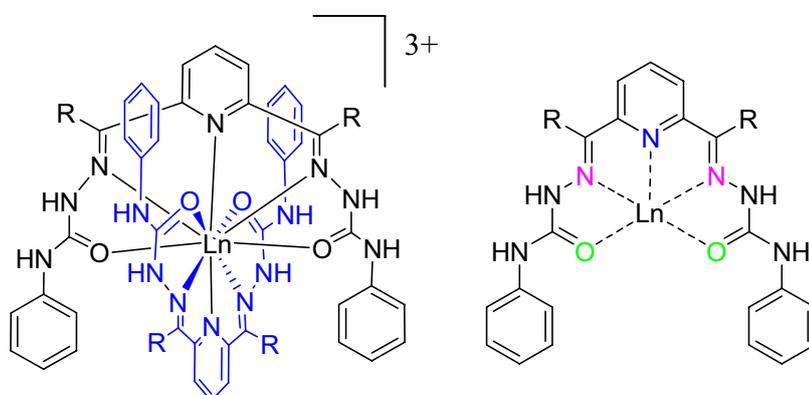


Abb. 2.32.: Abnahme der Ln^{3+} -Donoratomabstände in $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{L}2^a)_2]^{3+}$ -Komplexen

Bindungslängenvergleich in $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{L}^a)_2]^{X+}$ -Komplexen ($X = 0-3$)

	La^{3+}	Ce^{3+}	Pr^{3+}	Nd^{3+}	Sm^{3+}	Eu^{3+}	Gd^{3+}
Ln- N_{Py}	2,782 Å	2,718 Å	2,720 Å	2,691 Å	2,684 Å	2,642 Å	2,663 Å
Ln- N_{AM}	2,730 Å	2,631 Å	2,650 Å	2,614 Å	2,576 Å	2,565 Å	2,500 Å
Ln-O	2,645 Å	2,555 Å	2,510 Å	2,478 Å	2,480 Å	2,446 Å	2,473 Å
OZ	57	58	59	60	62	63	64
Ladung	1+	2+	0	0	1+	3+	0

Tab. 2.21: Gemittelte Ln^{3+} -Donoratom-Abstände in $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{L}^a)_2]^{X+}$ und Ladung der Komplexspezies

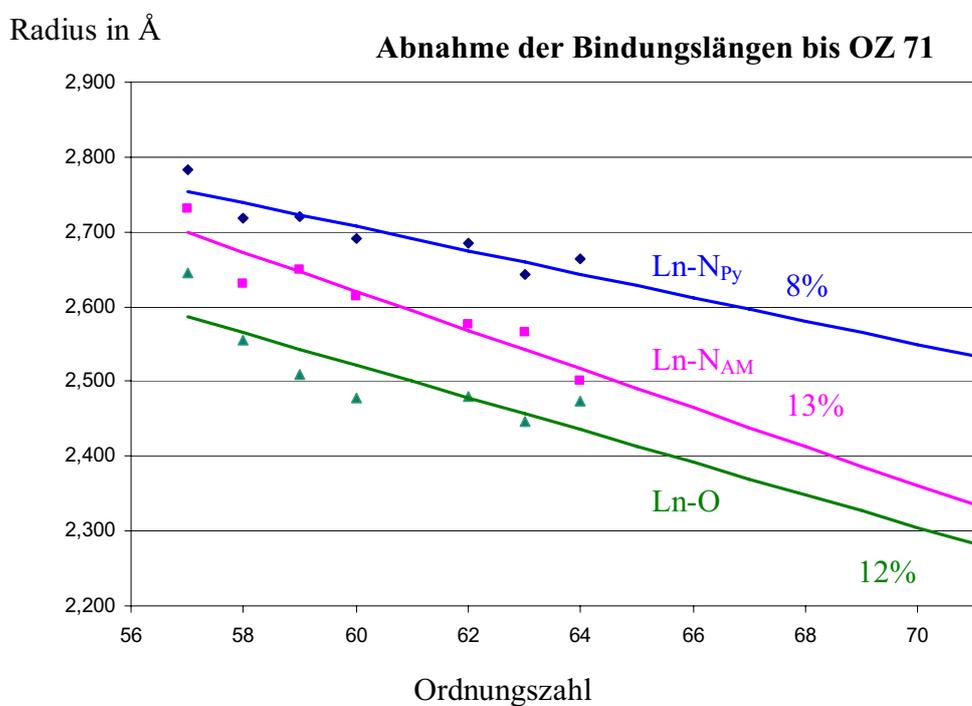
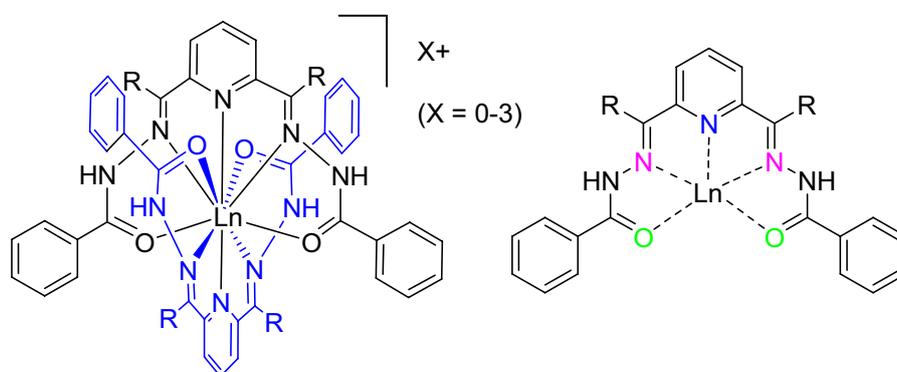


Abb. 2.33: Abnahme der Ln^{3+} -Donoratom-Abstände in $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{L}^a)_2]^{X+}$ -Komplexen ($X = 0-3$)

Die beobachtete Verkürzung der Ln-Donoratom-Abstände ist kleiner als es die Lanthanoidenkontraktion erwarten lässt. Das wird mit Blick auf die Quelle der zugrunde liegenden Daten (weitgehend ionische Oxide ohne sterische Einflüsse) verständlich. Eine Übertragung auf Chelatsysteme und solche mit kovalenten Anteilen in den Metall-Ligand-Bindungen ist nur bedingt möglich. Im vorliegenden Fall ist ein Grund für die gefundenen Abweichungen in der eingeschränkten Flexibilität der Liganden zu suchen. Die Ligand-Arme können nur bedingt in Richtung des Zentralatoms gebeugt werden, was bei kleineren Lanthanoid-Ionen zwangsläufig zur Aufweitung der Bindung führt. Ein zweiter Grund ist in der ausgeprägten Oxophilie der Lanthanoide begründet. Im Komplex $[\text{Tb}(\text{H}_2\text{L1}^b)_2]^{3+}$ ist der Ln- N_{Py} -Abstand mit 2.773 Å fast so lang wie im La^{3+} -Komplex (2.782(2) Å) während hingegen der Ln-O-Abstand um 0.3 Å kürzer ist. Die bevorzugte Bindung des kleineren Tb^{3+} zum Sauerstoff führt vor allem zur Aufweitung der Bindung zum Pyridinring (Abb. 2.34)

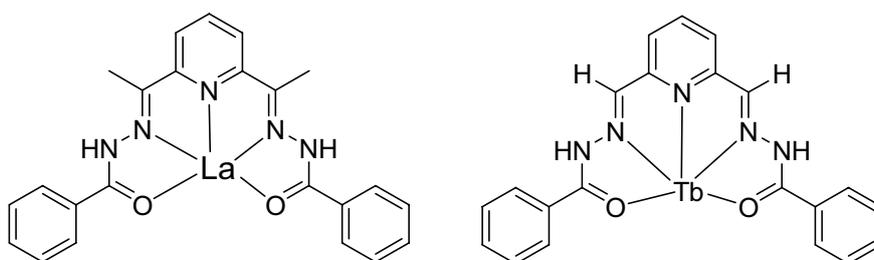


Abb. 2.34: Einfluss der Größe von Ln^{3+} auf die Ln-Donoratom-Abstände. Aufgrund bevorzugter Koordination zu Sauerstoff-Funktionen kommt es zur Aufweitung der Ln- N_{Py} -Bindungen.

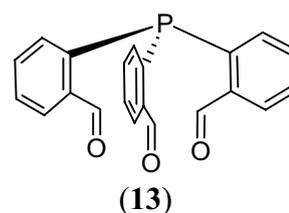
Die hier vorgestellten Verbindungen sind aus diesem Grund nicht gut dazu geeignet, die genaue Größe der Lanthanoidenkontraktion zu bestimmen. Für eine exakte Quantifizierung wäre es notwendig, die gesamte Koordinationssphäre der Lanthanoid-Ionen durch eine identische Anzahl von einzähnigen Liganden auszufüllen. Bei isostrukturellen Verbindungen mit vielzähnigen Liganden bieten sich aufgrund der Oxophilie der Lanthanoiden vor allem Ln-O-Abstände zum Vergleich an, da sich zeigte, dass Bindungen zu anderen Donoratomen sich der vorgegebenen Geometrie realtive flexibel anpassen können.

2.2 Metallkomplexe tripodaler Phosphan-Liganden

Die vorherigen Kapitel haben gezeigt, dass Semicarbazon- und Benzoylhydrazon-Liganden dazu geeignet sind, Lanthanoid-Ionen in Alkohol oder Alkohol/Wasser-Gemischen zu chelatisieren.

Aufgrund ihrer Planarität sind die Diformyl- bzw. Diacetylpyridin-Verbindungen jedoch nicht in der Lage, die Metall-Ionen zu umhüllen. Die Übertragung der Semicarbazon- und Benzoylhydrazon-Funktionen auf einen tripodalen Kern soll zum einen die Zahl der im Liganden vorhandenen Donoratome erhöhen, zum anderen eine Koordination in drei Dimensionen ermöglichen. Das Ziel ist dabei die Synthese von 1:1-Komplexen. Das sollte den Metallkomplexen eine hohe Stabilität verleihen, was mit Blick auf potentielle medizinische Anwendungen eine wichtige Eigenschaft ist.

Die Formylgruppen in Verbindung **13** reagieren sowohl mit Hydrazinen, als auch mit Aminen und ermöglichen so die Synthese zahlreicher bisher unerforschter tripodaler Liganden. In den folgenden Kapiteln wird sowohl auf die Darstellung der neuartigen Liganden sowie deren Reaktion mit verschiedenen Metall-Ionen eingegangen.



2.2.1 Synthese der Liganden

Das Grundgerüst für den Aufbau der Ligandsysteme bildet Tris(o-formylphenyl)phosphan. Die Synthese der Verbindung ist in Abb. 2.35 dargestellt.^[72] Ausgehend vom o-Brombenzaldehyd, dessen Aldehydfunktion zuvor mit Ethylenglykol geschützt werden muss (**A**), gelingt durch Umsetzung mit Phosphortrichlorid, die Darstellung des Triphenylphosphin-Derivats (**15**). Dazu wird zuerst das o-Bromophenyl-1,3-dioxolan (**14**) mit n-Butyllithium metalliert, und nachfolgend ohne Isolierung der Zwischenprodukte mit Phosphortrichlorid umgesetzt (**B**). Das Entschützen der Formylgruppen erfolgt durch Erhitzen des Dioxolans in Aceton. In Anwesenheit von p-Toluolsulfonsäure (die Reaktion ist säurekatalysiert) kommt es zur Umketalisierung und Bildung der freien Aldehydfunktion (**C**).

Die Synthese von **13** gelingt ebenfalls durch eine Grignard-Reaktion,^[73] allerdings liegen die dabei erzielten Ausbeuten (ca. 40%) nicht höher als bei der hier beschriebenen Synthese. Die Bildung von Phosphanoxid ist u.a. eine Nebenreaktionen, die die Ausbeute deutlich senken kann. Sämtliche Umsetzungen, speziell die Entschützung (C) und spätere Ligandsynthesen, können bequem mittels ³¹P-NMR-Spektroskopie verfolgt werden. Die Bildung des Phosphanoxids kann durch das Auftreten einer Resonanz bei ca. +30 ppm verfolgt werden. Der Trisaldehyd **13** kann durch ein Signal bei -20 ppm identifiziert werden. Im ¹H-NMR-Spektrum koppelt das Proton der Formylgruppe mit dem Phosphoratom und ergibt ein Duplett bei 6.89 ppm (*J* = 7.5 Hz).

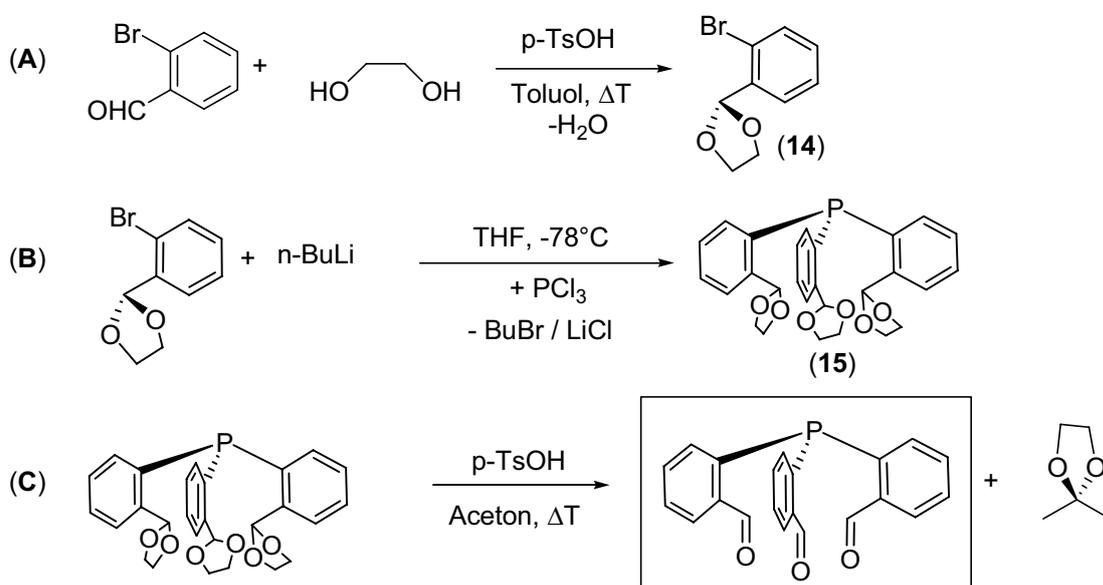


Abb. 2.35: Synthese von Tris(*o*-formylphenyl)phosphin

Neben der Einführung der Benzoylhydrazon- (**H₃L1P**) und Semicarbazonfunktion (**H₃L2P**) gelang auch die Synthese der Schiffischen Basen **H₃L3P** und **H₃L4P** durch Kondensation von 2-Aminothiophenol bzw. 2-Aminophenol (Abb. 2.36). Die Reaktionen wurden immer in siedendem Ethanol durchgeführt. Die Liganden sind in Ethanol schlecht löslich und fallen während der Reaktion in hohen Ausbeuten (80-90%) aus. Durch Verwendung von absolutem Lösungsmittel und Schutzgasatmosphäre kann die Bildung der entsprechenden Phosphanoxide vermieden werden. Die potentiell 7-zähligen Liganden wurden mittels Elementaranalyse, Massenspektrometrie, Infrarotspektroskopie, ¹H-NMR, sowie ³¹P-NMR eindeutig charakterisiert.

Die chemischen Verschiebungen der N-H-Protonen in **H₃L1P** (12.03 ppm) und **H₃L2P** (10.88 ppm) sind nahezu identisch mit denen in den planaren Liganden **H₂L1^b** und **H₂L2^b**, was ein vergleichbares Deprotonierungsverhalten erwarten lässt.

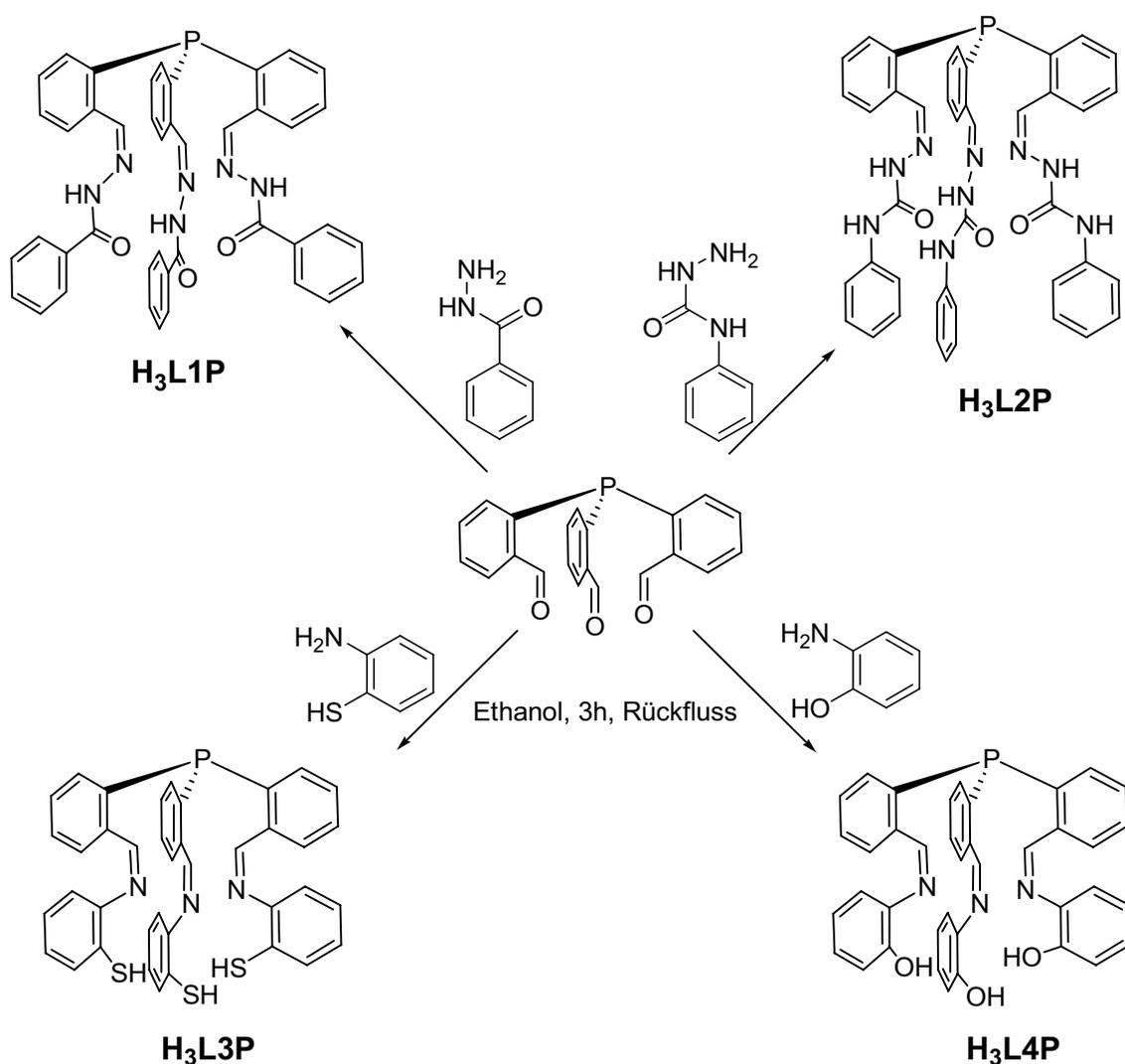


Abb. 2.36: Synthese von Tris-[2-formyl-benzoylhydrazon]phenyl]phosphan (H_3L1P), Tris-[2-formyl-4-phenylsemicarbazon]phenyl]phosphan (H_3L2P), Tris-[2-(formyl-aminothiophenol)phenyl]-phosphan (H_3L3P) und Tris-[2-(formyl-aminophenol)phenyl]phosphan (H_3L4P).

Die Carbonylschwingungen bei 1655 cm^{-1} (H_3L1P) und 1693 cm^{-1} (H_3L2P) zeigen die gleiche Analogie und geben später Auskunft über die Art der Koordination an das Metall-Ion (protoniert oder deprotoniert).

Die Liganden H_3L3P und H_3L4P wurden im Rahmen dieser Arbeit nur vereinzelt mit Metall-Ionen umgesetzt, da die Übertragung der bereits untersuchten Benzoylhydrazon- und Semicarbazon-Einheiten auf ein tripodales System im Vordergrund stand. Ein weiterer Grund sind die zahlreichen Nebenreaktionen, welche bei den Umsetzungen von Schiffsbasen mit Metallsalzen auftraten (siehe Kap. 2.2.2 und 2.2.5).

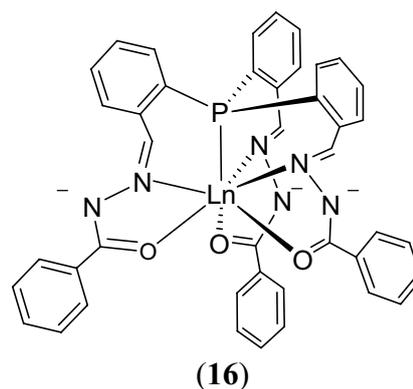
2.2.2 Reaktion von Lanthanoid(III)-Ionen mit tripodalen Phosphan-Liganden

Durch Umsetzungen von **H₃L1P** mit unterschiedlichen Lanthanoid(III)-salzen wurde versucht, Verbindungen des Typs **16** zu synthetisieren. Da der Ligand maximal sieben Donorstellen besitzt, ist er potentiell für die Komplexierung von späten Lanthanoiden geeignet. Um Reaktionen mittels ³¹P-NMR verfolgen zu können, wurde zusätzlich das diamagnetische Y³⁺ verwendet.

Es zeigte sich, dass bei Reaktionen unter nicht inerten Bedingungen, keine Metallkomplexe isoliert werden konnten. Das Auflösen des eigentlich in Ethanol schlecht löslichen Liganden während der Reaktion und Farbänderungen der Reaktionslösung von farblos nach gelb lassen jedoch auf eine erfolgte Reaktion schließen.

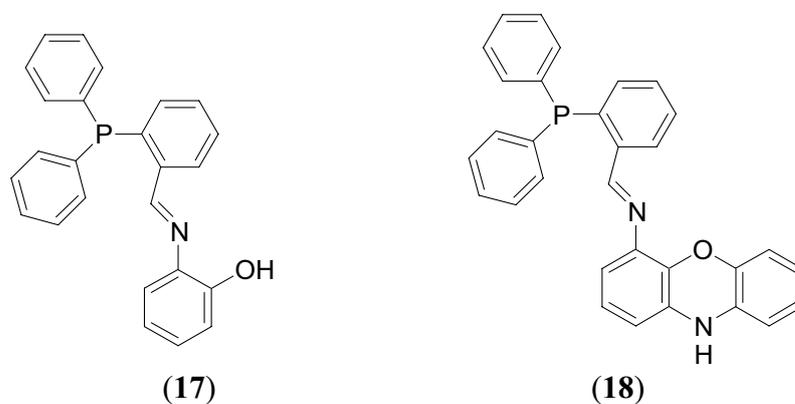
Allerdings zeigte das ³¹P-NMR-Spektrum der Reaktionsmischung keine Koordination des Metall-Ions an das Phosphoratom an. Offensichtlich ist das „weiche“ Phosphoratom für die Koordination an Lanthanoide bei Anwesenheit von Wasser nicht geeignet. Es bilden sich deshalb instabile Komplexe durch Koordination einzelner Ligand-Arme. Beim Einengen der Reaktionslösung oder beim Versuch, eventuell gebildete Spezies auszufällen, kam es jeweils zur Rückbildung des Liganden.

Setzt man trockenes YCl₃ in absolutem THF mit **H₃L1P** um, fällt sofort ein farblos großer Niederschlag aus. Der Niederschlag ist nur in DMSO gut löslich, allerdings führt ein Lösen in DMSO erneut zur Isolation des Liganden, so dass eine Charakterisierung mittels NMR oder eine Umkristallisation nicht möglich ist. Das IR-Spektrum zeigt eine Koordination der Carbonylfunktion durch eine bathochrome Verschiebung um ca. 50 cm⁻¹. Die Elementaranalyse lässt auf eine Zusammensetzung von Ligand:Metall im Verhältnis 1:2 schließen. Es kommt demnach zur Bildung einer polymeren Spezies, die allerdings nicht weiter charakterisiert werden konnte. Das ³¹P-NMR der Reaktionslösung zeigte ein Duplett bei -21 ppm was für die Koordination des Phosphors an das Yttrium-Ion spricht. Allerdings ist die Ausbeute des Komplexes, der wahrscheinlich die Struktur von **16** besitzt, sehr gering (<5%) und beim Versuch durch langsames Einengen der Reaktionslösung mehr Produkt zu isolieren, kommt es erneut zur Bildung der polymeren Spezies.



Da bereits gezeigt werden konnte, dass Schiffssche Basen mit Aminophenol-Einheiten sich zur Komplexierung von Ln^{3+} -Ionen eignen,^[46] wurden ebenfalls Umsetzungen mit **H₂L4P** durchgeführt. Auch hier wurden zum Teil polymere Verbindungen erhalten. Wegen der besseren Löslichkeit des Produkts der Reaktion von TbCl_3 mit **H₂L4P**, konnte die Bildung von Komplexspezies des Typs $[\text{Tb}(\text{H}_2\text{L4P})\text{Cl}_2]^+$, $[\text{Tb}_2(\text{H}_2\text{L4P})\text{Cl}]^+$, $[\text{Tb}_3(\text{H}_2\text{L4P})\text{Cl}_2]^+$ massenspektroskopisch nachgewiesen werden.

Neben der Bildung von Polymeren, sind Nebenreaktionen von Schiffsschen Basen mit katalytisch aktiven Metall-Ionen ein weiterer Grund dafür, dass die hier verwendeten Ligandsysteme für die Komplexierung von Lanthanoid-Ionen ungeeignet sind. Um eine Polymerisation zu vermeiden wurde der entsprechende einarmige Ligand **17** mit LaCl_3 umgesetzt, was zur Bildung von **18** führte.^[74]



Das Auftreten von unerwarteten Heterozyklen bei der Reaktion von Lanthanoid-Ionen mit Schiffsschen Basen ist bereits bekannt und stellt oftmals eine störende Nebenreaktion dar. So wurden bei der Reaktion von **19** mit Lanthanoid(III)salzen je nach Reaktionsbedingungen die Nebenprodukte **20-22** isoliert (Abb. 2.37).^[75,76]

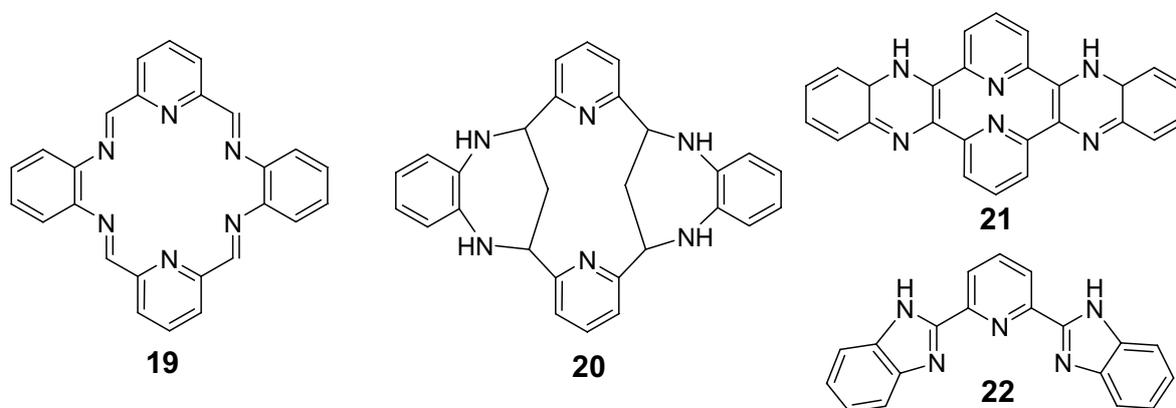


Abb. 2.37: Auftretende Produkte bei der Umsetzung von 1,2-Diaminobenzol und 2,6-Diformylpyridin unter Templatbedingungen

2.2.3 Reaktionen von Metall-Ionen mit Tris[2-formyl-benzoyl-hydrazon)phenyl]phosphan ($\text{H}_3\text{L1P}$)

$[\text{In}(\text{L1P})]$ und $[\text{Co}(\text{H}_3\text{L1P})]\text{Cl}_3$:

Bei der Umsetzung von InCl_3 mit $\text{H}_3\text{L1P}$ in Methanol wird unter Zusatz der Hilfsbase Triethylamin ein Neutralkomplex erhalten, in dem das Zentralatom durch die 7-zählige Koordination des 3-fach deprotonierten Liganden komplett umhüllt wird (Abb. 2.38). Aufgrund der Verwendung des, im Vergleich zu den Ln^{3+} -Ionen, „weicheren“ In^{3+} koordiniert der Ligand über das Phosphoratom, was die Bildung eines 1:1-Komplexes erleichtert. Die Koordination des Phosphors kann im ^{31}P -NMR-Spektrum durch eine Hochfeld-Verschiebung des P-Signals von -29.2 ppm ($\text{H}_3\text{L1P}$) zu -22.6 ppm (Komplex) verfolgt werden. Die Deprotonierung des koordinierten Liganden kann im ^1H -NMR-Spektrum durch das

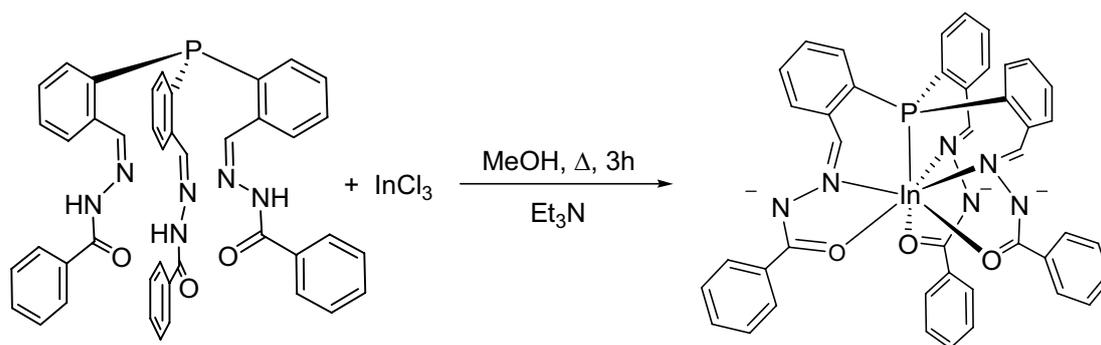


Abb. 2.38: Synthese von $[\text{In}(\text{L1P})]$

Verschwinden der N-H-Signale im Spektrum von $\text{H}_3\text{L1P}$ bei 12.03 ppm bestätigt werden. Die bathochrome Verschiebung der $\text{C}=\text{O}$ -Bande um 58 cm^{-1} (1655 cm^{-1} in $\text{H}_3\text{L1P}$, 1597 cm^{-1} im Komplex) entspricht einer Koordination von deprotoniertem Benzoylhydrazon.

Bei der Reaktion von CoCl_2 mit $\text{H}_3\text{L1P}$ ohne Zusatz von Base konnte ein entsprechender 3-fach positiv geladener Komplex erhalten werden, in dem der Ligand in protonierter Form koordiniert. Die Oxidation von Co^{2+} zu Co^{3+} durch Luftsauerstoff ist nicht ungewöhnlich und wurde auch bei der Koordination von anderen organischen P,N,O-Donorliganden bereits beobachtet.^[77] Die Verbindung ist paramagnetisch, was ^{31}P -NMR-Untersuchungen verhinderte. Auch wenn es sich beim Co^{3+} um ein d^6 -System handelt, kommt es aufgrund der Koordinationszahl 7 zu einer energetischen Annäherung der d_{xy} und d_{z^2} -Orbitale, was je nach Größe der Ligandenfeldaufspaltung zur Ausbildung paramagnetischer highspin-Komplexe führen kann.^[78] Die Elementaranalyse lieferte gute Übereinstimmungen mit den für $[\text{Co}(\text{H}_3\text{L1P})]\text{Cl}_3$ berechneten Werten und im IR-Spektrum spricht die Lage der $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ -Bande bei 1612 cm^{-1} für eine Koordination der Ligand-Arme in protonierter Form.

Das Cyclovoltammogramm einer Acetonitril-Lösung von $[\text{Co}(\text{H}_3\text{LIP})]\text{Cl}_3$ ist in Abb. 2.39 dargestellt. Es zeigt, dass es sich bei der Redoxreaktion $\text{Co}^{2+} \leftrightarrow \text{Co}^{3+}$ in diesem System um einen quasireversiblen Prozess handelt. ΔE_p ist mit ca. 120 mV doppelt so groß, als bei einem vollkommen reversiblen Einelektronen-Transfer. $E_{1/2}$ liegt bei ca. 148 mV (Ferrocenium / Ferrocen Redoxpaar als Referenz bei 44 mV). Vergleiche zu Co-Komplexen mit P,N,O-Donorliganden können nicht gemacht werden, da bisher nur wenige Verbindungen dieses Typs isoliert wurden. Diese Verbindungen zeigten entweder ein irreversibles elektrochemisches Verhalten oder wurden nicht daraufhin untersucht.^[77]

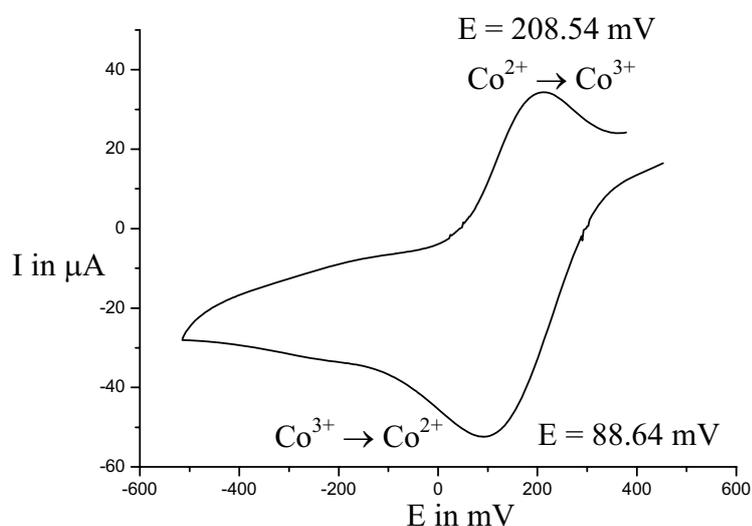


Abb. 2.39: Cyclovoltammogramm von $[\text{Co}(\text{H}_3\text{LIP})]\text{Cl}_3$, aufgenommen in Acetonitril, Scanrate 200 mVs^{-1}
Als Referenz für das Potential diente das Ferrocenium / Ferrocen-Redoxpaar ($E_{1/2} = 0.44 \text{ mV}$)

Aus den Reaktionslösungen beider Verbindungen konnten Kristalle der Zusammensetzung $[\text{In}(\text{LIP})] \cdot \text{MeOH}$ (monoklin, $P2_1/n$) und $[\text{Co}(\text{H}_3\text{LIP})]\text{Cl}_3 \cdot 2\text{EtOH}$ (monoklin, $C2/c$) isoliert werden. Bis auf die Koordination des Liganden in protonierter Form, ist das Komplexkation $[\text{Co}(\text{H}_3\text{LIP})]^{3+}$ isostrukturell zu $[\text{In}(\text{LIP})]$. Die Kristallstruktur von $[\text{In}(\text{LIP})]$ ist stellvertretend für beide Komplexe in Abb. 2.40 dargestellt, ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tab. 2.22 aufgeführt. Die Metall-Donoratom-Abstände fallen in drei Gruppen. Der In-P- und Co-P Abstand sind mit $2.550(1) \text{ \AA}$ bzw. $2.319(2) \text{ \AA}$ am längsten und mit denen in Triphenylphosphan-Komplexen gefunden Bindungslängen vergleichbar.^[79-81] Die M-O-Abstände sind die kürzesten und liegen im Bereich von 2.1 \AA , was typisch für die Koordination von Benzoylhydrazon-Einheiten ist.^[82,83] Die entsprechenden M-N-Bindungslängen sind mit $2.27 - 2.45 \text{ \AA}$ aufgrund der hohen Koordinationszahl der Zentralatome und der Ausbildung eines 6-gliedrigen Chelatrings relativ lang. Die O-M-N-

Bindungswinkel in den Ligand-Armen betragen ca. 69° für $[\text{In}(\text{LIP})]$ -bzw. ca. 72° für $[\text{Co}(\text{H}_3\text{LIP})]^{3+}$. Die Aufweitung um etwa 10° im Vergleich zu den Lanthanoid-Benzoylhydrazon-Komplexen, ist auf den kleineren Ionenradius von In^{3+} und Co^{3+} zurückzuführen.

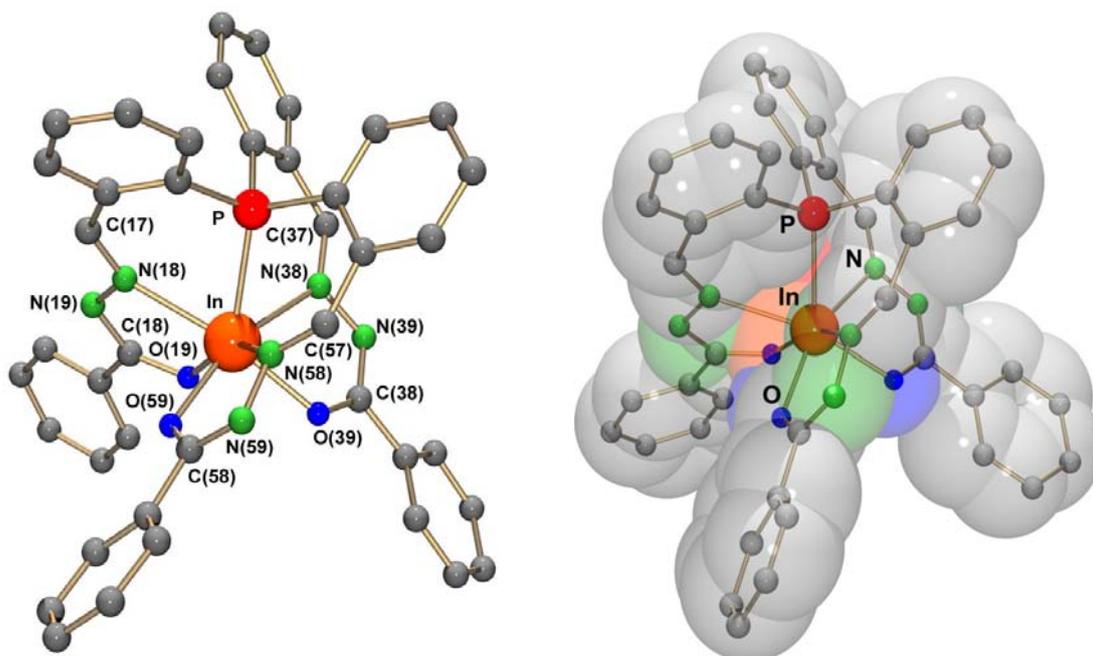


Abb. 2.40: Kristallstruktur und Kallottenmodell von $[\text{In}(\text{LIP})]$

Das Koordinationspolyeder der beiden Verbindungen ist ein einfach überkapptes trigonales Prisma (Abb. 2.41). Das Zentralatom befindet sich nicht exakt in der Mitte des Prismas, sondern liegt annähernd in der Seitenfläche, die durch die Atome N(58), O(59), O(19) und N(38) gebildet wird. Aus diesem Grund hat das überkappende Sauerstoffatom O(39) einen ähnlichen Abstand zu dem Zentralion.

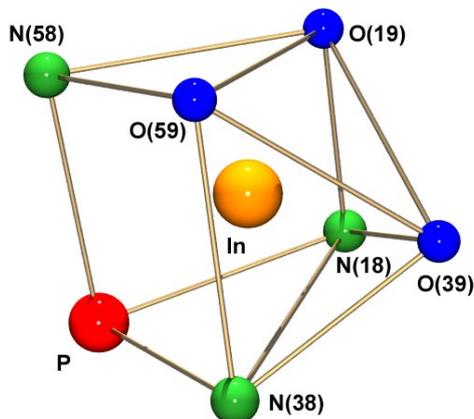


Abb. 2.41: Koordinationspolyeder in $[\text{In}(\text{LIP})]$

Bindungslängen [Å]	[In(LIP)]	[Co(H ₃ LIP)]Cl ₃
M-P	2.550(1)	2.319(2)
M-O(19)	2.152(2)	2.078(3)
M-O(39)	2.121(2)	2.093(2)
M-O(59)	2.140(2)	2.099(2)
M-N(18)	2.392 (2)	2.359(3)
M-N(38)	2.455(2)	2.272(3)
M-N(58)	2.449(2)	2.338(3)
O(19)-C(18)	1.288(2)	1.244(4)
O(39)-C(38)	1.283(2)	1.249(4)
O(59)-C(58)	1.286(2)	1.241(4)
N(18)-C(17)	1.278(3)	1.276(4)
N(38)-C(37)	1.293(3)	1.278(4)
N(58)-C(57)	1.284(3)	1.285(4)

Bindungswinkel [°]	[In(LIP)]	[Co(H ₃ LIP)]Cl ₃
O(19)-M-N(18)	70.28(6)	71.65(9)
O(39)-M-N(38)	68.76(6)	73.09(10)
O(59)-M-N(58)	69.09(6)	72.01(10)

 Tab. 2.22: Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel in [In(LIP)]³⁺ und [Co(H₃LIP)]³⁺

D-H...A	d(D-H) [Å]	d(H...A) [Å]	d(D...A) [Å]	<DHA [°]
N(59)-H(59N)...Cl(1)	0.86	2.37	3.196(3)	161.8
N(39)-H(39N)...Cl(2)	0.86	2.32	3.138(3)	159.1
N(19)-H(19N)...Cl(1)#1	0.86	2.37	3.208(3)	165.0

Symmetrieoperationen: #1 x,y+1,z

 Tab.2.23: Ausgewählte Wasserstoffbrückenbindungen in [Co(H₃LIP)]Cl₃·2EtOH

Die C-O-Abstände im $[\text{In}(\text{L1P})]$ entsprechen mit 1.28-1.29 Å einer Koordination der Benzoylhydrazone-Arme in deprotonierter Form. Die C-O-Bindungslängen im $[\text{Co}(\text{H}_3\text{L1P})]^{3+}$ sind um ca. 0.04 Å kürzer und bestätigen den kleinere bathochrome Verschiebung der $\nu_{\text{C=O}}$ -Bande im IR-Spektrum der Verbindung. Ein analoger Befund wurde bereits im Kap. 2.1.2.3 bei der Koordination von protonierten Benzoylhydrazon-Einheiten diskutiert. Alle drei Benzoylhydrazon-Arme in $[\text{Co}(\text{H}_3\text{L1P})]\text{Cl}_3 \cdot 2\text{EtOH}$ bilden Wasserstoffbrückenbindungen zu Chlorid-Anionen, was zusätzlich ihre Protonierung bestätigt (Tab. 2.23).

Das Kalottenmodell von $[\text{In}(\text{L1P})]$ in Abb. 2.40 zeigt deutlich, wie stark das Zentralatom aufgrund der Koordination des 3-armigen Liganden abgeschirmt ist. Die Ladung des Metall-Ions wird durch die Deprotonierung der Ligand-Arme vollkommen kompensiert und bis auf einen kleinen Teil die gesamte Koordinationssphäre abgedeckt. In der Ligandperipherie befinden sich vor allem Phenylgruppen, welche die Polarität des Komplexes herabsetzen. All diese Charakteristika sind wichtig in Hinblick auf die Entwicklung von nuklearmedizinisch relevanten Metall-Komplexen die *in vivo* stabil sein sollen.

Bei der Reaktion von CoCl_2 mit $\text{H}_3\text{L1P}$ unter Zusatz einer Hilfsbase wurde die Bildung eines unerwarteten Metallkomplexes beobachtet, der zwei mögliche Ligandtransformationen verdeutlicht (Abb. 2.42). Nach Zugabe der Base färbte sich die klare rote Lösung von $[\text{Co}(\text{H}_3\text{L1P})]^{3+}$ sofort orange und ein Produkt begann aus der Lösung auszufallen. Die Reaktion ist reproduzierbar und der entstehende Komplex mit 55% Ausbeute das

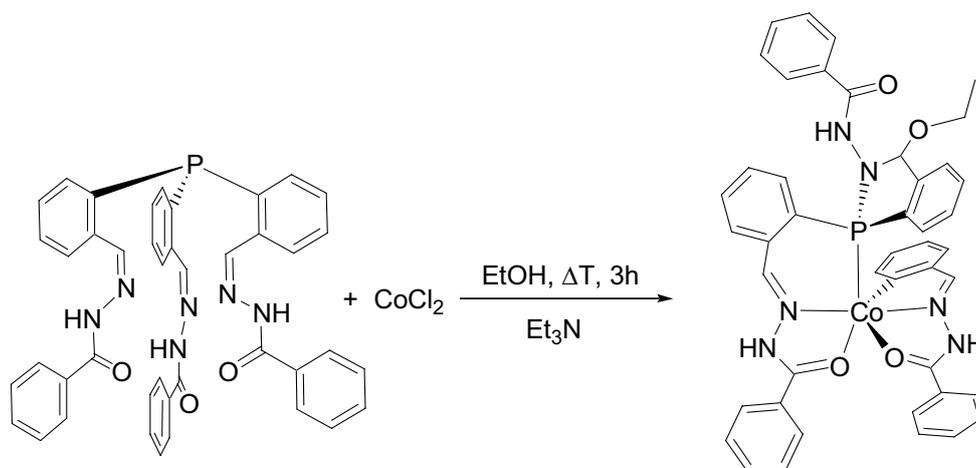


Abb. 2.42: Zersetzung des Liganden bei der Reaktion mit CoCl_2 in Anwesenheit von Base.

Hauptprodukt. Eine Bildung von Phosphanoxid während der Reaktion konnte auch bei einer ^{31}P -spektroskopischen Verfolgung der Reaktion nicht beobachtet werden. Kristalle, die für

eine Kristallstrukturanalyse geeignet waren, konnten durch langsames Einengen der Reaktionslösung erhalten werden. Der Komplex kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$. Die Struktur ist in Abb. 2.43 dargestellt, ausgewählte Bindungslängen und –winkel in Tab. 2.24 zusammengefasst.

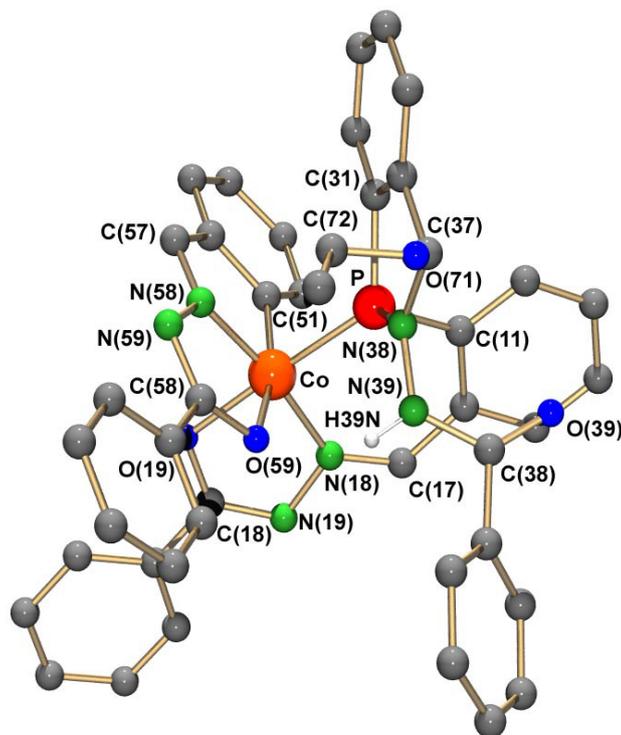


Abb. 2.43: Struktur des Co^{3+} -Benzazaphospholkomplexes

Bindungslängen [Å]

Co-P	2.138(2)	Co-N(18)	1.902(3)
Co-O(19)	1.922(3)	Co-N(58)	1.956(4)
Co-O(59)	2.011(3)	Co-C(51)	1.927(5)
O(19)-C(18)	1.293(5)	N(18)-C(17)	1.296(5)
O(59)-C(58)	1.207(6)	N(58)-C(57)	1.294(6)
O(39)-C(38)	1.295(5)	N(38)-C(37)	1.408(7)
P-N(38)	1.685(4)	O(72)-C(37)	1.366(8)

Bindungswinkel[°]

O(19)-Co-N(18)	82.5(2)	O(59)-Co-N(58)	80.1(2)
P-Co-O(19)	177.68(9)	O(59)-Co-C(51)	164.1(2)

Tabelle 2.24: Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel im Co^{3+} -Benzazaphospholkomplex

Die Kristallstruktur zeigt, dass es nach Zugabe von Base zu einer P-C-Bindungsspaltung im Liganden kommt. Der abgerissene Benzoylhydrazon-Arm koordiniert 3-zählig an das Co(III)-Ion. Aufgrund einer Orthometallierung am Phenylring, kommt es zur Ausbildung einer Co-C-Bindung. Es wird zudem die Bildung eines substituierten Hydro-Benzazaphosphols beobachtet, dass ebenfalls 3-zählig über sein Phosphoratom und einen Benzoylhydrazon-Arm an das Co^{3+} -Ion koordiniert.

Der Mechanismus der Bildung des Azaphosphols konnte nicht aufgeklärt werden und ist auch in der Literatur aus ähnlichen Reaktionen nicht belegt. Die gezielte Synthese von Verbindungen dieser Art wird jedoch meistens über Phosphan-Metallkomplexe des Typs **23** realisiert.^[84-86] Bei Reaktionen von $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ mit substituierten Tripyridylphosphan-Verbindungen konnten unterschiedliche Bipyridine isoliert werden, was ein Nachweis für den P-C-Bindungsbruch bei Koordination des Metallzentrum ist.^[87] Ein anderer vorgeschlagener Reaktionsweg verläuft über die Bildung einer intermediären $[\text{R}_2\text{P}]^+$ -Spezies, die z.B. durch Reaktion von AlCl_3 mit R_2PCL herstellbar ist.^[88]

(M = W, Cr, Mo)

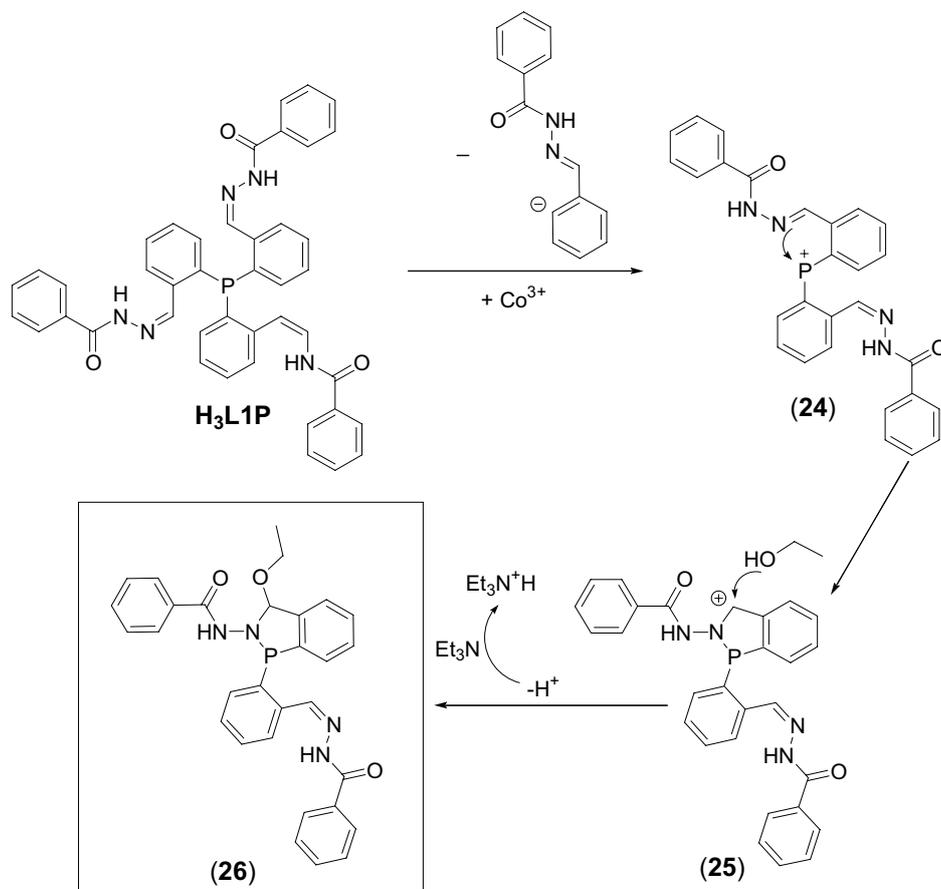
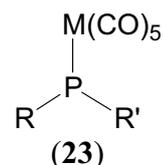


Abb. 2.44: Transformation von $\text{H}_3\text{L1P}$ zu 2,3 Dihydro-3-ethoxy-1-(2-formylphenylbenzoylhydrazon)-benzazaphosphol-2-benzamid ohne Bildung eines Co-Komplexes

In Abb. 2.44 wird ausgehend von der Bildung einer solchen Spezies (**24**) die mögliche Ligandtransformation dargestellt.

Da sich vor der Zugabe der Base zweifelsfrei der tiefrote Komplex $[\text{Co}(\text{H}_3\text{L1P})]^{3+}$ bildet, kann man davon ausgehen, dass im ersten Schritt der Ligandtransformation das Metall-Ion an das Phosphoratom koordiniert ist. Durch den nukleophilen Angriff des Lösungsmittels Ethanol an (**25**) wird im folgenden Schritt ein Proton abgegeben, das von der zugegebenen Base abgefangen werden kann. Bei der Verwendung von Methanol als Lösungsmittel konnte die entsprechende isostrukturelle Methoxy-Verbindung isoliert und kristallographisch charakterisiert werden. Umsetzungen mit weiteren potentiellen Nukleophilen könnten interessant im Hinblick auf die Synthese neuer, substituierter Azaphosphole sein. Im Rahmen dieser Arbeit wurde dies jedoch nicht weitergeführt.

Sowohl der Benzoylhydrazon-Arm des Azaphosphol-Liganden, als auch der abgerissene Ligand-Arm koordinieren in deprotonierter Form, was zur Bildung eines Neutralkomplexes führt. Die Koordinationsgeometrie ist ein leicht verzerrtes Oktaeder. Die Verbindung ist jedoch paramagnetisch, so dass kein Phosphorsignal im NMR-Spektrum detektiert werden konnte.

Die Co-C-Bindungslänge liegt mit 1.927(5) Å im Bereich der bereits beobachteten Abstände für die Bindung von aminsubstituierten Phenylringen^[89] an $\text{Co}^{2+/3+}$ und ist nahezu identisch zu dem bisher einzigen kristallographisch charakterisierten Co^{3+} -Phenylhydrazon-Komplex.^[90] Die Co-P- (2.138(2) Å) und Co-N-Abstände (1.956(4) Å, 1.902(3) Å) sind aufgrund der niedrigeren Koordinationszahl um 0.1-0.3 Å kürzer als in $[\text{Co}(\text{H}_3\text{L1P})]^{3+}$. Trotz Deprotonierung in den Benzoylhydrazon-Einheiten sind die Co-O-Abstände nur geringfügig kürzer (1.92 -2.09 Å) als in $[\text{Co}(\text{H}_3\text{L1P})]^{3+}$. Die C-O-Bindungslängen in den koordinierten Ligand-Armen betragen 1.293(5) und 1.295(5) Å, was die Deprotonierung bestätigt. Der C-O-Abstand im Benzamid-Arm trägt mit 1.207(6) Å bedeutend mehr Doppelbindungscharakter und ist kürzer als im unkoordinierten Benzoylhydrazon. Das IR-Spektrum bestätigt dies durch das Auftreten von zwei Carbonylbanden bei 1690 cm^{-1} (Benzamid) und 1612 cm^{-1} (koordiniertes Benzoylhydrazon). Die Bindung P-N(39) entspricht mit 1.685(4) Å einer Einfachbindung und zeigt die Bildung eines Hydro-Azaphosphols. Durch den nukleophilen Angriff des Ethanolmoleküls am Imin-Kohlenstoffatom C(37) wird die Bindung C(37)-N(38) zur Einfachbindung. Der Abstand verlängert sich dementsprechend von ca. 1.28 Å (unkoordiniertes Benzoylhydrazon) auf 1.408(7) Å.

Die einzige Wasserstoffbrückenbindung wird intramolekular vom Benzamid-Arm (H39N) zu dem koordinierenden Sauerstoffatom O(59) gebildet.

Im Massenspektrum bestätigt der Molpeak bei $m/z = 803$ ($[M-H]^+$) die Zusammensetzung des Komplexes. Ein Peak bei 758 zeigt die Abspaltung des Ethoxy-Fragments ($[M-C_2H_5O]^+$). Die Elementaranalyse stimmt gut mit denen für den Komplex berechneten Werten überein.

[Cu(HL1P)] und [Ni(HL1P)]

Die Reaktion von Kupfer(II)- und Nickel(II)chlorid mit **H₃L1P** ist in Abb. 2.45 dargestellt. Ohne Anwesenheit von Base reagiert Cu^{2+} mit **H₃L1P** sofort zu einem schwerlöslichen hellgrünen Niederschlag, was für die Bildung einer Cu(I)-Spezies spricht. Gibt man Base zu der Suspension, bilden sich in beiden Fällen klare rot-braune Lösungen. Die Reaktion mit $NiCl_2$ läuft bereits ohne Basenzugabe ab. Die Zugabe von NEt_3 beschleunigt jedoch die Reaktion.

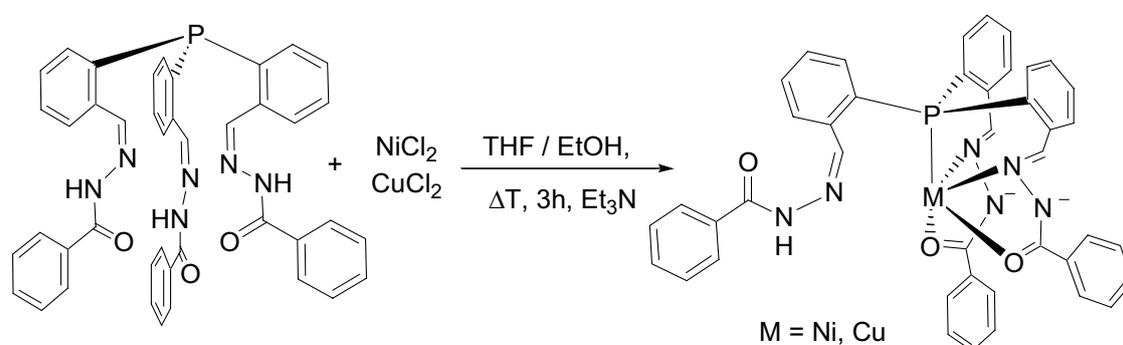
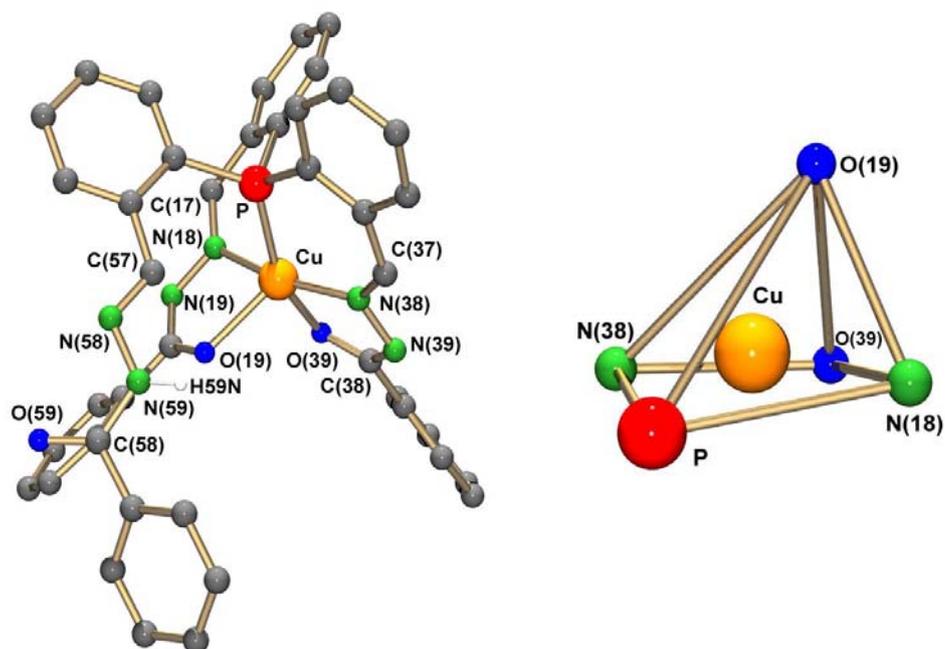


Abb. 2.45: Synthese von [Cu(HL1P)] und [Ni(HL1P)]

[Cu(HL1P)] fällt nach Einengen der Lösung als dunkelrotes Pulvers aus. Die analoge Ni-Verbindung besitzt eine bessere Löslichkeit und erfordert ein Einengen der Reaktionslösung auf ca. 10 % ihres Ausgangsvolumens. Kristalle für Kristallstrukturanalysen, konnten in beiden Fällen aus einer Chloroform-Lösung erhalten werden. Die Verbindungen sind isostrukturell und kristallisieren als Chloroform-Solvate in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$. Die Kristallstruktur von [Cu(HL1P)] ist stellvertretend für beide Komplexe in Abb. 2.46 dargestellt, ausgewählte Bindungslängen und -winkel in Tab. 2.25 aufgeführt. Die folgende Diskussion der Struktur bezieht sich auf den Cu^{2+} -Komplex, ist aber auch für [Ni(HL1P)] gültig.

Der Ligand **H₃L1P** koordiniert über zwei deprotonierte Benzoylhydrazone-Arme insgesamt 5-zählig an das Metall-Ion und bildet so einen Neutralkomplex. Im IR-Spektrum wird dies durch zwei Carbonylbanden bestätigt (1678 cm^{-1} für den unkoordinierten Arm und 1585 cm^{-1} für die koordinierten Arme). Elementaranalyse und Massenspektrum bestätigen die Bildung der Komplexspezies. Das Koordinationspolyeder ist eine verzerrt quadratische Pyramide (Abb. 2.46)


 Abb. 2.46: Molekülstruktur von $[Cu(HL1P)]$ und entsprechendes Koordinationspolyeder

Bindungslängen [Å]	$[Cu(HL1P)]$	$[Ni(HL1P)]$
M-P	2.226(2)	2.098(2)
M-O(19)	2.123(3)	2.341(4)
M-O(39)	1.953(4)	1.898(5)
M-N(18)	1.990(4)	1.907(5)
M-N(38)	1.960(4)	1.856(5)
O(19)-C(18)	1.281(6)	1.269(8)
O(39)-C(38)	1.278(6)	1.248(8)
O(59)-C(58)	1.225(8)	1.237(8)
N(18)-C(17)	1.289(6)	1.273(9)
N(38)-C(37)	1.292(6)	1.323(8)
N(58)-C(57)	1.268(6)	1.283(9)

Bindungswinkel [°]	$[Cu(HL1P)]$	$[Ni(HL1P)]$
O(19)-M-N(18)	77.8(2)	76.6(2)
O(39)-M-N(38)	81.0(2)	83.5(2)
P-M-O(19)	155.4(2)	163.0(2)
N(18)-M-N(38)	165.2(2)	168.9(3)

 Tab. 2.25: Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel im $[Cu(HL1P)]$ und $[Ni(HL1P)]$

Das Cu^{2+} -Ion liegt nur geringfügig über der P-N(38)-O(39)-N(18)-Ebene. Das führt dazu, dass der Cu-O(19) mit 2.123(3) Å fast so lang wie der Cu-P Abstand ist. Im Ni^{2+} -Komplex ist der Ni-O(19)-Abstand sogar 0.25 Å länger als die Ni-P-Bindung (2.098(2) Å). Der P-Cu-O(19)-Bindungswinkel beträgt 155.4(2)° und zeigt wie stark die Pyramidenspitze vom Phosphor wegzeigt. Dies führt zur angesprochenen verzerrten Koordinationsgeometrie. Die Cu-N-Abstände liegen im Bereich der zuvor beobachteten Metall-Azomethin-Bindungen und sind identisch mit gefunden Bindungslängen bei einer Koordination von Benzoylhydrazonen^[91] (^[92] für Ni-Phosphankomplexe).

Der Cu-P Abstand (2.226(2) Å) ist nahezu identisch mit den Werten in den wenigen bisher bekannten Phosphan- Cu^{2+} -Komplexen.^[93-95]

Die N-H-Funktion des freien Benzoylhydrazon-Arms bildet eine Wasserstoffstoffbrückenbindung zum koordinierten Ligand-Arm eines benachbarten Komplex-Moleküls (Tab. 2.26). Dies spricht für eine Koordination in deprotonierter Form. Eine zweite schwache Wasserstoffbrücke wird durch ein CHCl_3 -Molekül gebildet, dessen Proton in Richtung des deprotonierten Stickstoffs im zweiten koordinierten Benzoylhydrazon-Arm zeigt.

D-H...A	d(D-H) [Å]	d(H...A) [Å]	d(D...A) [Å]	<DHA [°]
C(71)-H(71)...N(39)	0.98	2.31	3.279(8)	170.1
N(59)-H(59)...N(9)#	0.86	2.23	3.080(7)	171.3

Symmetrieoperationen: #1 -x+2,-y,-z+1

Tab.2.26: Ausgewählte Wasserstoffbrückenbindungen in $[\text{Cu}(\text{HLIP})] \cdot 2\text{CHCl}_3$.

Das Cyclovoltammogramm einer Acetonitril-Lösung von $[\text{Cu}(\text{HLIP})]$ ist in Abb. 2.47 enthalten. Es zeigt, dass es sich bei der Redoxreaktion $\text{Cu}^{1+} \leftrightarrow \text{Cu}^{2+}$ in diesem System um einen quasireversiblen Prozess handelt. ΔE_p ist mit 126 mV ca. doppelt so groß, als bei einem vollkommen reversiblen Einelektronen-Transfer. $E_{1/2}$ liegt bei ca. -842 mV (Ferrocenium / Ferrocen Redoxpaar als Referenz bei 44 mV). Im Vergleich dazu liegt in dem bisher einzigen, cyclovoltammetrisch charakterisierten Cu^{2+} -Phosphankomplex $E_{1/2}$ bei 0,080 mV.^[96] Die dortige Redoxreaktion ($\text{Cu}^{1+} \leftrightarrow \text{Cu}^{2+}$) ist ebenfalls quasireversibel ($\Delta E_p = 132$ mV). Bei $[\text{Cu}(\text{HLIP})]$ kann zusätzlich eine irreversible Oxidation $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^{3+}$ bei $E = 312.2$ mV beobachtet werden. Der Komplex $[\text{Ni}(\text{HLIP})]$ wurde ebenfalls elektrochemisch untersucht. Es wurden jedoch nur zwei irreversible Prozesse ($\text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Ni}^{3+}$, $\text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Ni}^+$) beobachtet.

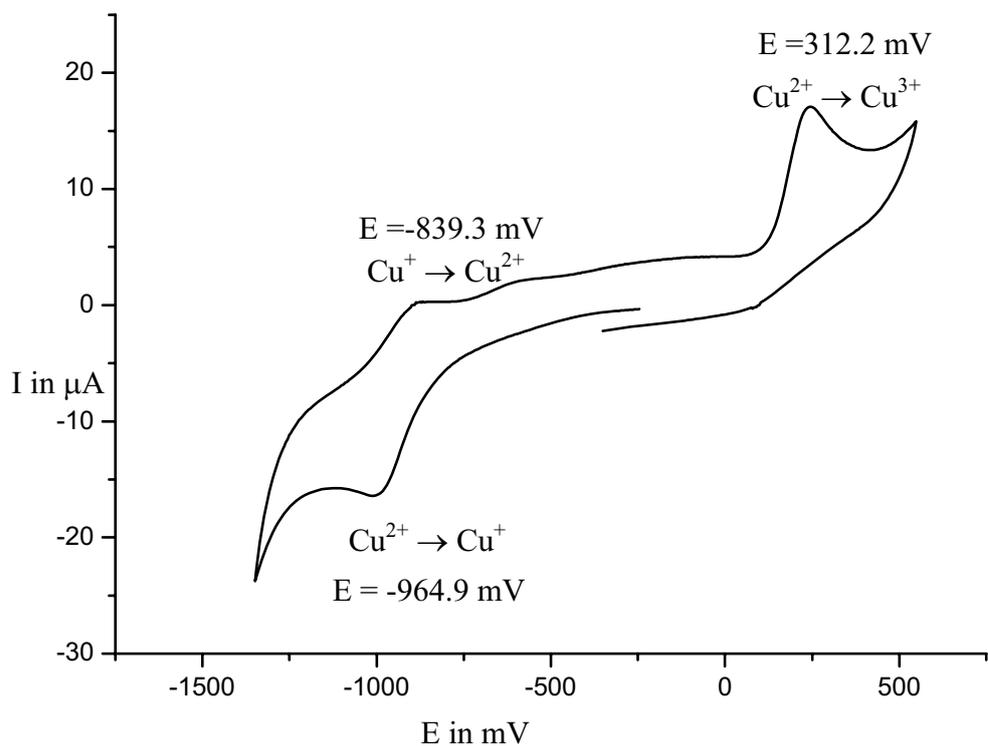


Abb. 2.47: Cyclovoltammogramm von $[Cu(HLIP)]$, aufgenommen in Acetonitril, Scanrate 200 mVs^{-1} .
 Als Referenz für das Potential diente das Ferrocenium / Ferrocen-Redoxpaar ($E_{1/2} = 0.44\text{ mV}$).

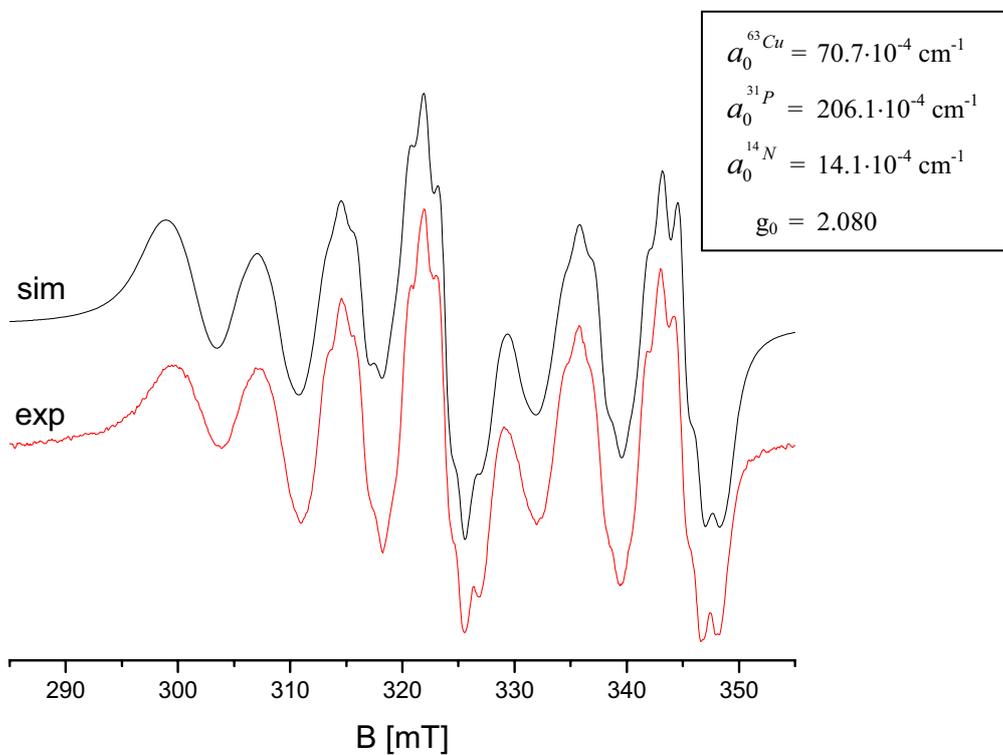


Abb. 2.48: EPR-Spektrum von $[Cu(HLIP)]$, aufgenommen in Chloroform bei 330 K
 $\nu_o = 9.434501\text{ GHz}$, $H_0 = 323.5\text{ m}$ (sim = simuliert)

Der Komplex [Cu(**HL1P**)] wurde mittels EPR-Spektroskopie untersucht. Damit kann das Vorliegen einer Cu²⁺-Spezies mit Phosphor-Koordination als gesichert gelten. Die Abbildung 2.48 zeigt das anisotrope EPR-Spektrum von [Cu(**HL1P**)] in CHCl₃ bei einer Temperatur von 330 K. Bei dieser Temperatur konnten neben den ^{63,65}Cu- und ³¹P-Hyperfeinstrukturen auch Kopplungen mit den ¹⁴N-Kernen des Liganden aufgelöst werden. Der g-Wert des isotropen Spektrums ist g₀ = 2.080. Das Spektrum zeigt ein ungewöhnliches Kopplungsmuster mit einer ³¹P-Kopplung, die mit 206.1·10⁻⁴ cm⁻¹ fast dreimal so groß ist wie die ^{63,65}Cu-Hyperfeinstrukturkopplung von 70.7·10⁻⁴ cm⁻¹. Das ist bemerkenswert und untypisch für Cu(II)-Spektren. Allerdings existieren nur sehr wenige Cu(II)-Verbindungen mit koordinierten Phosphanliganden, da meist eine rasche Reduktion des Metall-Ions beobachtet wird. Bei dem einzigen anderen EPR-spektroskopisch untersuchten Komplex, N,N'-Bis(2-(diphenylphosphino)phenyl)ethan-1,2-diamin-kupfer(II)-bis(tetrafluoroborat),^[96] wurde ebenfalls eine relativ große ³¹P-Kopplung beobachtet (164 G).

[Cu(**HL1P**)] ist für einen Cu(II)-Phosphankomplex ausgesprochen stabil und kann als Feststoff unbegrenzt an der Luft gelagert werden. Lösungen in CHCl₃ sind ebenfalls mehrere Tage beständig, während bei Zugabe von Toluol eine allmähliche Reduktion des Cu-Ions und die Ausbildung einer farblosen polymeren Cu(I)-Verbindung beobachtet werden kann.

2.2.4 Reaktionen von Metall-Ionen mit Tris[2-formyl-4-phenyl-semicarbazon)phenyl]phosphan (**H₃L2P**)

[Ni(**H₂L2P**)](NO₃)₂

Umsetzungen mit dem Liganden **H₃L2P** sind vor allem in Hinblick auf das Deprotonierungsverhalten von Interesse. Im ersten Teil der Arbeit zeigte sich, dass Semicarbazon-Einheiten im Gegensatz zu den Benzoylhydrazon während einer Koordination nicht deprotonierten.

Die in Abb. 2.49 dargestellte Reaktion zwischen Ni(NO₃)₂ und **H₃L2P** bestätigt die bereits gemachten Beobachtungen. Die Elementaranalyse stimmt gut mit den für [Ni(**H₂L2P**)](NO₃)₂ berechneten Werten überein und das Massenspektrum zeigt einen Molpeak bei m/z = 803 ([Ni(**H₂L2P**)]²⁺). Im IR-Spektrum ist die Carbonylschwingung bei 1681 cm⁻¹ zu sehen. Das entspricht einer bathochromen Verschiebung von 12 cm⁻¹ im Vergleich zum unkoordinierten Semicarbazon. Die geringe Verschiebung zu kleineren Wellenzahlen spricht für die Koordination der Semicarbazon-Arme in protonierter Form. Kristalle für eine

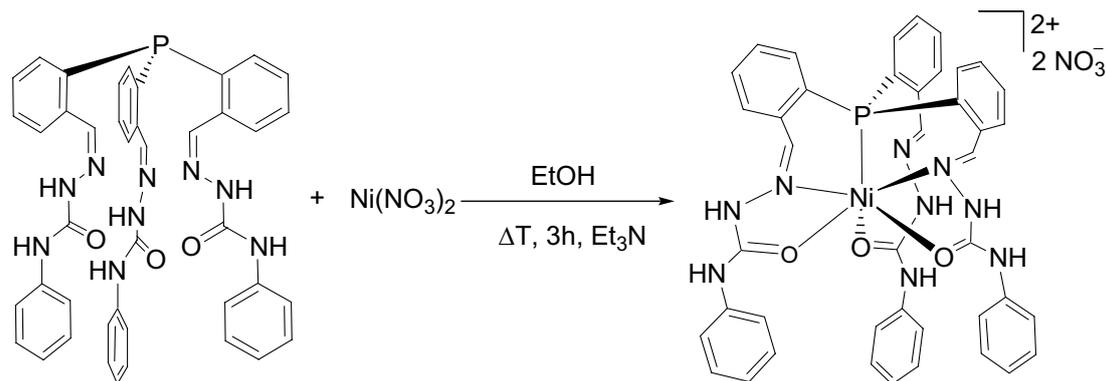


Abb. 2.49: Synthese von $[Ni(H_3L2P)](NO_3)_2$

Kristallstrukturanalyse wurden durch langsames Einengen der Reaktionslösung erhalten. Der Komplex kristallisiert als Ethanol/Wasser-Solvat in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Die Kristallstruktur von $[Ni(H_2L2P)]^{2+}$ ist in Abb. 2.50 dargestellt, ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tab. 2.27 aufgeführt.

Zwei Ligand-Arme koordinieren, wie erwartet, über die Sauerstoff- und Azomethin-Funktionen. Die Abstände betragen 1.90 – 1.95 Å für Ni-O und 2.078(3) bzw. 2.099(3) Å für Ni-N und sind somit um 0.1 Å länger als im $Ni(HL1P)$, in dem Ligand in deprotonierter Form koordiniert. Das unkoordinierte Azomethinstickstoffatom N(51) ist 3.08 Å vom Nickel-Ion entfernt. Die Ni-P-Bindung ist 2.325(2) Å lang. Sie ist um ca. 0.1 Å länger als in Triphenylphosphan-Komplexen des Nickels und um 0.3 Å länger als in $Ni(HL1P)$.^[92]

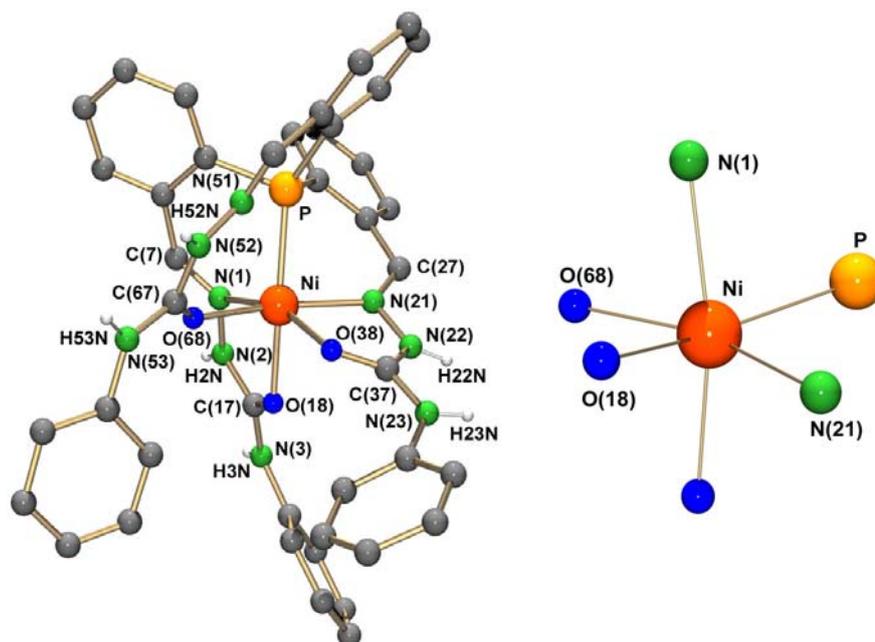


Abb. 2.50: Struktur des Molekülkations von $[Ni(H_3L2P)](NO_3)_2$ und die verzerrt oktaedrische Koordinationsgeometrie des Ni^{2+} -Ions

Bindungslängen [Å]			
Ni-P	2.325(2)	Ni-O(18)	1.902(3)
Ni-N(1)	2.078(3)	Ni-O(38)	1.956(4)
Ni-N(21)	2.099(3)	Ni-O(58)	1.927(5)
O(18)-C(17)	1.245(4)	N(1)-C(7)	1.278(5)
O(38)-C(37)	1.242(4)	N(21)-C(27)	1.281(4)
O(68)-C(67)	1.241(4)	N(51)-C(57)	1.267(4)
Bindungswinkel[°]			
O(38)-Ni-N(1)	159.1(1)	O(68)-Ni-N(21)	166.6(2)
P-Ni-O(18)	155.0(1)	O(18)-Ni-N(1)	76.7(2)

Tab. 2.27: Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel in $[\text{Ni}(\text{H}_3\text{L2P})](\text{NO}_3)_2$

D-H...A	d(D-H) [Å]	d(H...A) [Å]	d(D...A) [Å]	<DHA [°]
N(2)-H(2)...O(73)#1	0.86	2.17	2.826(5)	133.3
N(22)-H(22)...O(71)	0.86	1.93	2.754(5)	159.9
N(23)-H(23)...O(72)	0.86	2.06	2.917(5)	177.8
N(52)-H(52)...O(81)#2	0.86	1.96	2.807(4)	167.1
N(52)-H(52)...O(83)#2	0.86	2.65	3.344(4)	139.2
N(52)-H(52)...N(81)#2	0.86	2.65	3.488(4)	166.5
N(53)-H(53)...O(83)#2	0.86	2.06	2.901(5)	164.8

Symmetrieoperationen: #1 -x+2,-y,-z+1 #2 -x+1,-y+1,-z+1

Tab. 2.28: Wasserstoffbrückenbindungen in $[\text{Ni}(\text{H}_3\text{L2P})](\text{NO}_3)_2 \cdot 1\frac{1}{2}\text{EtOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$

Der Ligand koordiniert demnach insgesamt 6-zählig an das Zentralatom und bildet eine verzerrt oktaedrische Koordinationsgeometrie (Abb. 2.50). Die Bindungswinkel O(38)-Ni-N(1), O(68)-Ni-N(21) und P-Ni-O(18) liegen zwischen 155 – 167° und belegen die Verzerrung des Oktaeders.

Der Komplex ist aufgrund seiner verzerrt oktaedrischen Umgebung paramagnetisch, so dass kein Phosphorsignal im NMR-Spektrum detektiert werden konnte.

Die Protonierung der Semicarbazon-Arme wird durch die Ausbildung zahlreicher Wasserstoffbrückenbindungen bestätigt (Tab. 2.28). Die zwei Nitrat-Anionen bilden Wasserstoffbrückenbindungen mit allen drei protonierten Hydrazon-Stickstoffatomen (N(2),

N(22), N(52)) und zu den Semicarbazon-Stickstoffatomen N(23) und N(53). Dieses dreidimensionale Netzwerk aus insgesamt sieben unterschiedlichen Wasserstoffbrückenbindungen ist wahrscheinlich für das gute Kristallisationsverhalten der Verbindung verantwortlich.

Bei einer Umsetzung von FeCl_3 mit $\text{H}_3\text{L2P}$ konnte ein Komplex der Zusammensetzung $[\text{Fe}(\text{H}_3\text{L2P})]_2[\text{FeCl}_4]\text{Cl}_3$ isoliert werden. Eine kristallographische Charakterisierung des Produktes zeigte, dass zwei von drei Fe(III)-Ionen während der Reaktion zu Fe(II) reduziert wurden und die 2-fach positiv geladenen Komplexkationen $[\text{Fe}(\text{H}_3\text{L2P})]^{2+}$ bilden. Drei Chlorid-Ionen und ein Tetrachloroferrat(III)-Molekül sind die entsprechenden Anionen. Die Reaktion ist schwer reproduzierbar, allerdings bestätigt die Kristallstruktur die Koordination des Liganden in protonierter Form. Das Komplexkation ist in Abb. 2.51 dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tab. 2.29 aufgeführt. Durch die Atome Phosphor und Eisen verläuft eine 3-zählige Achse (trigonale Raumgruppe $P31c$). Zwei Ligand-Arme sind somit symmetriergänzt und kristallographisch äquivalent. Das Fe^{2+} ist 7-fach koordiniert und besitzt eine unregelmäßige Koordinationsgeometrie. Die Semicarbazon-Arme bilden Wasserstoffbrücken zu Chlorid-Ionen, was die Deprotonierung bestätigt.

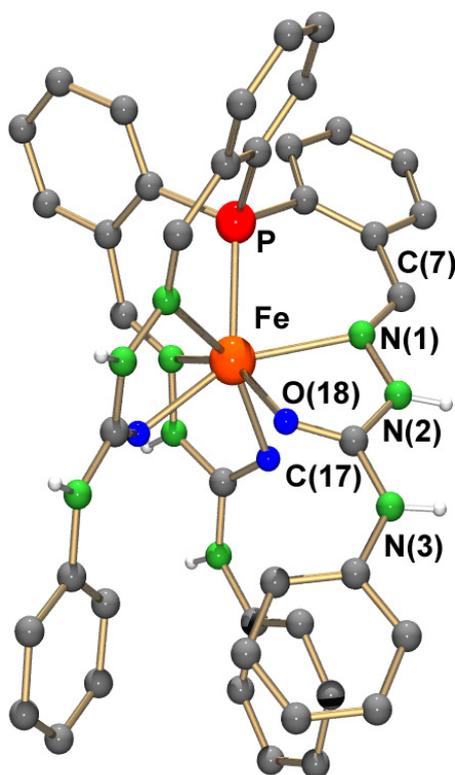


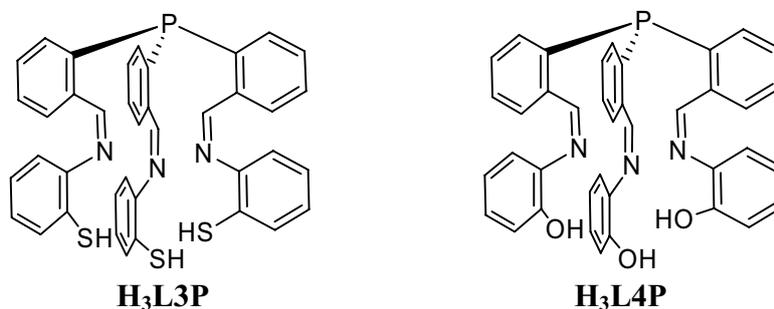
Abb. 2.51: Struktur des Komplexkations in $[\text{Fe}(\text{H}_3\text{L2P})]_2[\text{FeCl}_4]\text{Cl}_3$, zwei der drei Ligand-Arme sind symmetriergänzt $(-x+y+1, -x+1, z; -y+1, x-y, z)$

Bindungslängen [Å]			
Fe-P	2.387(2)	Fe-O(18)	2.096(2)
Fe-N(1)	2.330(3)	O(18)-C(17)	1.245(4)
N(1)-C(7)	1.280(4)	N(1)-N(2)	1.377(4)
Bindungswinkel[°]			
O(18)-Fe-N(1)	71.94(8)	P-Fe-N(1)	166.6(2)
P-Ni-O(18)	128.87(6)		

Tabelle 2.29: Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel in $[Fe(H_3L2P)]_2[FeCl_4]Cl_3$

2.2.5 Reaktionen Metall-Ionen mit den Schiffischen Basen H_3L3P und H_3L4P .

Die Diskussion im Kap. 2.1.1 hat gezeigt, dass neben Benzoylhydrazid bzw. 4-Phenylsemicarbazid auch primäre Amine mit dem tripodalen Phosphan-Aldehyd kondensiert werden können. Umsetzungen mit 2-Aminophenol und 2-Aminothiophenol führten so zu den Liganden H_3L3P und H_3L4P .



Reaktionen von H_3L4P mit Lanthanoid(III)-salzen wurden bereits in Kap. 2.2.2. besprochen. Durch das „weiche“ Phosphoratom kam es hier nur zur Koordination über die Aminophenol-Einheiten, was zur Bildung von Mehrkernkomplexen bzw. polymeren Spezies führte. Eine genauere Charakterisierung konnte nicht durchgeführt werden.

Umsetzungen mit FeCl_3 , CoCl_2 , NiCl_2 , und CuCl_2 führten zu ähnlichen Beobachtungen. Lösungen bzw. Suspensionen der Liganden zeigten nach Zugabe der Metall-Ionen sofort einen Farbumschlag, was für eine Komplexbildung spricht. Es war jedoch nicht möglich, einheitliche Produkte aus den Reaktionslösungen zu isolieren. Nach mehreren Tagen färbten sich die Lösungen immer dunkler und bildeten ölige Rückstände. Mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie konnte teilweise die Bildung von bis zu 10 verschiedenen Nebenprodukten beobachtet werden. Oxidation des Liganden, P-C-Bindungsbruch, C=N-Bindungsbruch, nucleophiler Angriff am Imin-Kohlenstoffatom, die Bildung von Heterocyclen wie Oxazolen oder Thiazolen sind Nebenreaktionen, die im Laufe dieser Arbeit beobachtet wurden. Die ^1H -NMR-Spektren waren aufgrund der zahlreichen Signale oftmals nicht eindeutig interpretierbar, so dass keine Angaben über die genaue Zusammensetzung der Nebenprodukte gemacht werden kann.

[In(L3P)]

Setzt man InCl_3 mit $\text{H}_3\text{L3P}$ in Ethanol um, so bildet sich sofort nach Zugabe der Base Et_3N mit hoher Ausbeute (72%) ein schwerlöslicher, intensiv orange gefärbter Niederschlag der Zusammensetzung $[\text{In}(\text{L3P})]$ (Abb. 2.52).

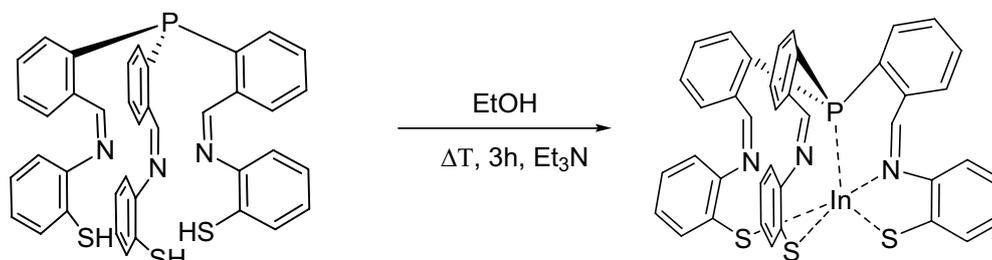


Abb. 2.52: Synthese von $[\text{In}(\text{L3P})]$

Das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt durch die Koordination des Phosphoratoms eine Verschiebung des P-Signals von -39.80 ppm ($\text{H}_3\text{L3P}$) zu -33.53 ppm. Durch Deprotonierung der drei Thiophenol-Einheiten während der Reaktion, bildet sich ein Neutralkomplex, dessen Zusammensetzung auch mittels Elementaranalyse und Massenspektrum bestätigt werden konnte. Kristalle für die Kristallstrukturanalyse konnten nach einem Tag aus einer Acetonitril-Lösung erhalten werden. Die Struktur des Komplexes, der in der monoklinen Raumgruppe $\text{P2}_1/\text{n}$ kristallisiert, ist in Abb. 2.53 dargestellt, wichtige Bindungslängen und -winkel sind in Tab. 2.30 zusammengefasst.

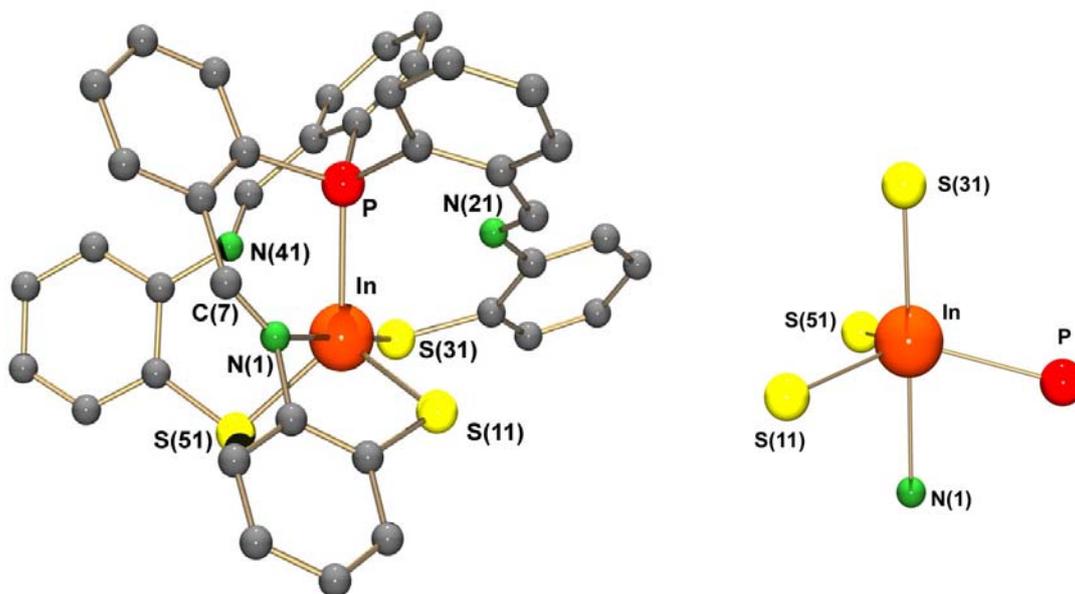


Abb. 2.53: Struktur von $[In(L3P)]$ und die trigonal bipyramidale Koordinationsgeometrie des In^{3+}

Bindungslängen [\AA]

In-P	2.563(3)	In-S(51)	2.484(3)
In-S(11)	2.476(3)	In-N(1)	2.560(9)
In-S(31)	2.479(3)	N(21)-C(27)	1.28(2)
N(1)-C(7)	1.26(2)	N(41)-C(47)	1.25(2)

Bindungswinkel $[\text{\textcircled{0}}]$

S(31)-In-N(1)	178.2(2)	P-In-S(51)	133.68(10)
P-In-S(11)	104.48(11)	S(11)-In-S(51)	109.31(11)

Tabelle 2.30: Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel in $[In(L3P)]$

Der Ligand koordiniert über das Phosphoratom, das Imin-Stickstoffatom eines Ligand-Arms und die drei Schwefelatome 5-zählig an das Metallzentrum. Die niedrige Koordinationszahl (im Vergleich zum Komplex $[In(L1P)]$) ist auf den größeren Platzbedarf der Schwefelatome zurückzuführen. Die Koordinationsgeometrie lässt sich am besten als trigonale Bipyramide beschreiben (Abb. 2.53). Das Indiumatom liegt jedoch etwas über der P-S(11)-S(51)-Ebene. Das führt zu einem sehr langen In-N-Abstand von 2.560(9) \AA . Die Imin-Stickstoffatome der anderen beiden Ligand-Arme sind 2.7 \AA bzw. 3.1 \AA vom Metallzentrum entfernt.

Die verzerrte Koordinationsgeometrie resultiert aus der bevorzugten Koordination des weicheren Schwefels. Der S(31)-In-N(1) Bindungswinkel beträgt $178.2(2)^\circ$ und liegt sehr nah am Idealwert von 180° für eine trigonale Bipyramide. Aufgrund der zusätzlichen Koordination des Imin-Stickstoffatoms N(1) ist der S(11)-In-P Bindungswinkel (104.5°) ca. 15.5° kleiner als es für eine ideale trigonale Geometrie (120°) zu erwarten ist. Dies wiederum führt zu Aufweitung des P-In-S(51) Winkels um 13.7° auf 133.7° .

Der In-P ($2.563(3) \text{ \AA}$) Abstand und die In-S Bindungslängen (ca. 2.48 \AA) stimmen mit den in gefundenen Werten für einen Tris(2-aminothiophenol)-triphenylphosphan-Indium(III)-komplex überein.^[79] Die Koordination einer Schiffschen Base mit Thiophenol-Einheit an In^{3+} war bisher nicht bekannt. Nimmt man schwache Wechselwirkungen zwischen dem Metall-Ion und den 2.7 \AA entfernten Stickstoffatomen N(42) an, so ändert sich das Koordinationspolyeder und es ergibt sich ein stark verzerrtes Oktaeder als Koordinationspolyeder.

Im Rahmen dieser Arbeit war $[\text{In}(\text{L3P})]$ der einzige, isolierte Komplex einer Schiffschen Base. Bei Verwendung von katalytisch aktiven Nebengruppenelementen, erwies sich der hier verwendete Ligandtyp als ungeeignet.