

4. Experimenteller Teil

4.1 Ausgangsverbindungen

2,6-Diacetylpyridin, 2,6-Bis(hydroxymethyl)pyridin, Benzoylhydrazin, 4-Phenylsemicarbazid, 4-Phenylthiosemicarbazid und o-Brombenzaldehyd wurden von den Firmen Fluka oder Acros käuflich erworben und direkt verwendet.

Alle Metallsalze stammen von den Firmen Aldrich und Merck. Die Trichloride von Yb, Tb, Sm und Ce wurden durch Umsetzung der entsprechenden Oxide mit konzentrierter Salzsäure synthetisiert.

Sämtliche Lösungsmittel wurden in handelsüblicher Qualität bezogen und ohne weitere Aufreinigung eingesetzt.

4.2 Untersuchungsmethoden

Die Bestimmung der Kohlenstoff-, Wasserstoff-, Stickstoff-, und Schwefelgehalte erfolgte durch Verbrennen in einem Elementaranalysator der Firma Heraeus (vario EL) oder mit einem Perkin-ELMER 240 B.

Die ^1H -NMR-Spektren wurden mit einem 400MHz-Multikern-Spektrometer der Firma Joel oder einem BRUKER AMX300 aufgenommen.

Die Massenspektren wurden mit dem Gerät TSQ (Finnigan) oder dem Gerät HEWLETT PACKARD HP5988A aufgenommen. Als Matrix diente Nitrobenzylalkohol.

Alle IR-Spektren wurden von KBr-Presslingen mit einem BRUKER IFS-66v oder FTIR-Spektrometer 8300 der Firma Shimadzu aufgenommen.

Die Cyclovoltammogramme wurden mit dem Gerät PHE200 der Firma Gamry aufgenommen.

Das Cu^{2+} -EPR-Spektrum wurde mit dem Gerät ESP 300E der Firma Bruker aufgenommen und mit dem Programm EasySpin Version 2.2.0 simuliert.^[97]

4.3 Röntgenstrukturaufklärung

Die Einkristalle wurden auf einem Glasfaden montiert. Die Registrierung der Intensitäten von $\text{H}_2\text{L}_2^{\text{b}}$ erfolgte auf einem automatischen Vierkreisdiffraktometer CAD4 der Firma Enraf-Nonius mit Graphitmonochromator. Dabei ließen sich anhand von 25 genau vermessenen Reflexen mit einer Ausgleichsrechnung die Gitterkonstanten der Elementarzelle bestimmen. Die Messung der Reflexe erfolgte mit $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung. Symmetrieäquivalente Reflexe wurden gemittelt, die Anzahl unabhängiger Reflexe und die Anzahl der Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$ gehen aus der Tabelle zu den kristallographischen Daten der Messung hervor. Es wurde eine empirische Absorptionskorrektur durch Annäherung symmetrieäquivalenter Reflexe vorgenommen.

Die Vermessung der Kristalle aller anderen in dieser Arbeit beschriebenen Verbindungen erfolgte auf einem Bruker-Smart-CCD-1000-M-Diffraktometer oder einem STOE IPDS II T. Die Messung erfolgte mit $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung mit nachgeschaltetem Graphitmonochromator. Details zu den einzelnen Kristallstrukturmessungen können aus den Tabellen im kristallographischen Anhang entnommen werden.

Mit dem Programm Checkkl^[101] konnte anhand von systematischen Auslöschungen die Raumgruppe bestimmt werden. Die Strukturen wurden mit dem Programm SIR-97, SIR-92^[98] oder SHELXS^[99] gelöst. Nachfolgende Verfeinerungen mit dem Programm SHELXL-97^[100] ergaben die Lagen der Nicht-Wasserstoffatome, die zunächst isotrop, später anisotrop verfeinert wurden. Die Lage der Wasserstoffatome wurde (falls nicht anders vermerkt) für idealisierte Positionen berechnet.

Nähere Angaben zu den Messungen der Einkristalldaten und den Strukturrechnungen sowie Ellipsoiddarstellungen der Molekülstrukturen sind im kristallographischen Anhang zu finden.

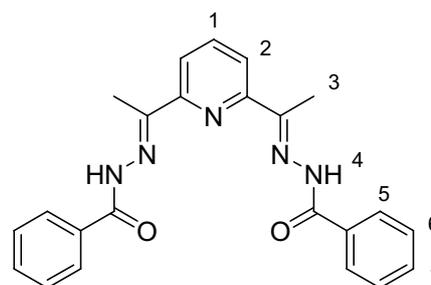
4.4 Ligand-Synthesen

4.4.1 Pyridin-Liganden

4.4.1.1 2,6-Diacetylpyridin-bis(benzoylhydrazon) (H_2L1^a)

In einem Kolben wurden 0.50 g (3.6 mmol) Diacetylpyridin und 0.83 g (6.1 mmol) Benzoylhydrazin in 20 ml Ethanol gelöst und das Gemisch für 3 h unter Rückfluss erhitzt. Nach mehrstündigem Stehen in der Kälte wurde der farblose Niederschlag abfiltriert, mit Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 1.17 g (95%)



Elementaranalyse

Gef.: C, 68.7; H, 5.5; N, 16.8%;

Ber. für $C_{23}H_{21}N_5O_2$: C, 69.1; H, 5.3; N, 17.5%;

IR (KBr) ($\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$): 3189 (s, N-H); 1663 (s, C=O);

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{dms}\text{-}d_6$): δ [ppm] = 2.53 (s, 6H, [3]), 7.47-8.11 (aromat. C-H, 13H), 10.91 (s, 2H, [4]);

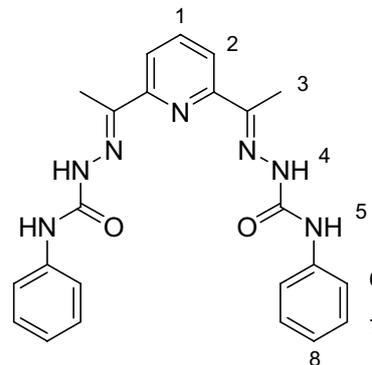
FAB⁺-MS: m/z = 400 (56%, $[\text{M-H}]^+$); 134 (9%, $[\text{Ph-C(O)-NH=N}]^+$); 105 (100%, $[\text{Ph-C=O}]^+$);

$C_{23}H_{21}N_5O_2$ (399.46)

4.4.1.2 2,6-Diacetylpyridin-bis(4-phenylsemicarbazon) (H₂L2^a)

In einem Kolben wurden 1.00 g (6.1 mmol) 2,6-Diacetylpyridin und 2.10 g (13.5 mmol) 4-Phenylsemicarbazid in 20 ml iso-Propanol gelöst und das Gemisch für 10 h unter Rückfluss erhitzt. Nach mehrstündigem Stehen in der Kälte wurde der farblose Niederschlag abfiltriert, mit 5 ml Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 2.50 g (95%)



Elementaranalyse

Gef.: C, 63.4; H, 5.4; N, 22.8%;

Ber. für C₂₃H₂₃N₇O₂: C, 64.3; H, 5.4; N, 22.8%;

IR (KBr) (ν_{max}/cm⁻¹): 3376, 3204 (s, N-H); 1684 (s, C=O);

¹H-NMR (400 MHz, dms_o-d₆): δ [ppm] = 2.41 (s, 6H, [3]), 7.03 (t, 2H, [8]), 7.31 (t, 4H, [7]), 7.63 (d, 4H, [6]), 7.86 (t, 1H, [1]), 8.38 (d, 2H, [2]), 9.00 (s, 2H, [5]), 9.98 (s, 2H, [4]);

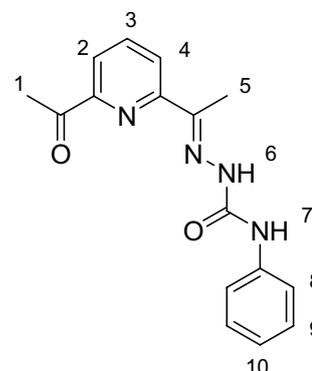
FAB⁺-MS: m/z = 430 ([M-H]⁺);

C₂₃H₂₃N₇O₂ (429.49)

4.4.1.3 2,6-Diacetylpyridin-4-phenylsemicarbazon (HDAPPSC)

In einem Kolben wurden 1.63 g (10.0 mmol) 2,6-Diacetylpyridin in einem Gemisch von 25 ml Ethanol und 25 ml H₂O vollständig gelöst und die Lösung unter Rückfluss erhitzt. Über einen Zeitraum von 30 min wurde mittels Tropftrichter eine Lösung von 1.51 g (10.0 mmol) 4-Phenylsemicarbazid in 75 ml H₂O langsam dem Gemisch hinzugefügt. Es wurde für weitere 30 min erhitzt und nach Abkühlen der Lösung der Niederschlag abfiltriert, mit 10 ml Wasser und 5 ml Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet.

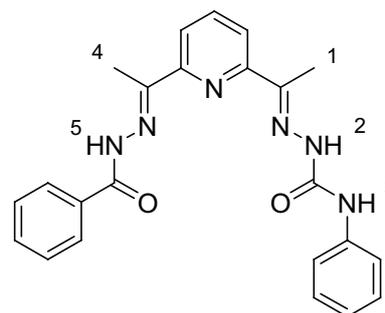
Ausbeute: 2.75 g (93%)



Elementaranalyse**Gef.:** C, 64.6; H, 5.5; N, 19.1%;**Ber.** für C₁₆H₁₆N₄O₂: C, 64.9; H, 5.4; N, 18.9%;**IR** (KBr) ($\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$): 3375, 3194 (s, N-H); 1697 (s, Acetyl-C=O), 1680 (s, C=O);**¹H-NMR** (400 MHz, dms_o-d₆): δ [ppm] = 2.42 (s, 3H, [5]), 2.67 (s, 3H, [1]), 7.03 (t, 1H, [10]), 7.31 (t, 2H, [9]), 7.63 (d, 2H, [8]), 7.91 (d, 1H, [4]), 7.99 (t, 1H, [3]), 8.65 (d, 1H, [2]), 9.01 (s, 1H, [7]), 10.03 (s, 1H, [6]);**FAB⁺-MS:** m/z = 297 ([M-H]⁺); 204 (58%, [M - NH-Ph]⁺);**C₁₆H₁₆N₄O₂** (296.33)**4.4.1.4 2,6-Diacetylpyridin-benzoylhydrazon-4-phenylsemicarbazon (H₂L3^a)**

In einem Kolben wurden 0.34 g (1.2 mmol) HDAPPSC und 0.16 g (1.2 mmol) Benzoylhydrazin in 30 ml iso-Propanol suspendiert und für 20 h unter Rückfluss erhitzt. Der farblose Niederschlag wurde abfiltriert, mit 5 ml Ethanol und 5 ml Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet.

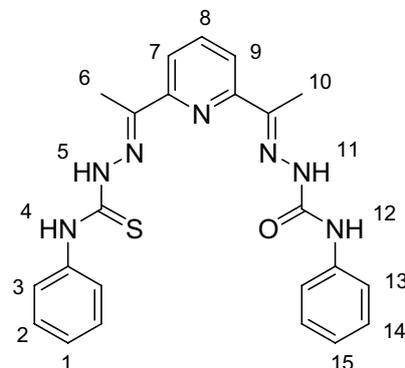
Ausbeute: 0.33 g (66%)

**Elementaranalyse****Gef.:** C, 65.5; H, 5.6; N, 19.9%;**Ber.** für C₂₃H₂₂N₆O₂: C, 66.7; H, 5.4; N, 20.3%;**IR** (KBr) ($\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$): 3389, 3201 (s, N-H); 1689 (s, Semicarbazon-C=O), 1653 (s, Benzoylhydrazon-C=O);**H-NMR** (400 MHz, dms_o-d₆): δ [ppm] = 2.42 (s, 3H, [1]), 2.53 (s, 3H, [4]), 7.04-8.43 (aromat. C-H, 13H,), 8.99 (s, 1H, [3]), 9.96 (s, 1H, [2]), 10.89 (s, 1H, [5]);**FAB⁺-MS:** m/z = 415 (3%, [M-H]⁺); 105 (12%, [Ph-C=O]⁺);**C₂₃H₂₂N₆O₂** (414.47)

4.4.1.5 2,6-Diacetylpyridin-4-phenylsemicarbazon-4-phenylthiosemicarbazon (H_2L4^a)

In einem Kolben wurden 0.36 g (1.2 mmol) HDAPPSC und 0.20 g (1.2 mmol) 4-Phenylthiosemicarbazid in 25 ml iso-Propanol suspendiert und für 36 h unter Rückfluss erhitzt. Der farblose Niederschlag wurde abfiltriert, mit 5 ml Ethanol und 5 ml Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 0.37 g (70%)



Elementaranalyse

Gef.: C, 59.5; H, 5.3; N, 22.7; S, 5.1%;

Ber. für $C_{23}H_{23}N_7O_1S_1$: C, 62.0; H, 5.2; N, 22.0; S, 7.2%;

IR (KBr) (ν_{max}/cm^{-1}): 3377, 3199 (s, N-H); 1685 (s, C=O);

H-NMR (400 MHz, $dms\text{-}d_6$): δ [ppm] = 2.41 (s, 3H, [1]), 2.53 (s, 3H, [4]), 7.03-8.50 (aromat. C-H, 13H,), 8.97 (s, 1H, [3]), 9.94 (s, 1H, [2]), 10.21 (s, 1H, [6]), 10.66 (s, 1H, [5])

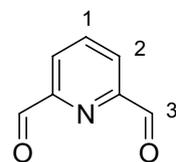
FAB⁺-MS: m/z = 446 (22%, $[M-H]^+$); 136 (63%, $[Ph-NH-C=S]^+$); 120 (11%, $[Ph-NH-C=O]^+$);

$C_{23}H_{23}N_7O_1 S_1$ (414.47)

4.4.1.6 2,6-Diformylpyridin

In einem Kolben wurden 10.00 g (71.9 mmol) 2,6-Bis(hydroxymethyl)pyridin und 8.00 g (75.5 mmol) Selendioxid in 200 ml trockenem Dioxan suspendiert. Das Gemisch wurde für 5 h unter Rückfluss erhitzt und das ausgefallene elementare Selen von der kalten Lösung abfiltriert. Nach Abdampfen des Lösungsmittels im Vakuum, wurde der hellbraun gefärbte Rückstand in heißem Chloroform umkristallisiert, wobei 2,6-Diformylpyridin in Form weißer Nadeln auskristallisiert.

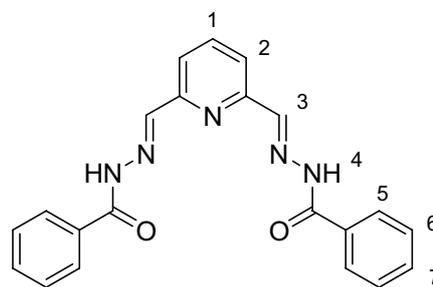
Ausbeute: 8.90 g (65,9 mmol, 92%)



¹H-NMR (400 MHz, $dms\text{-}d_6$): δ [ppm] = 8.21 (d, 2H, [2]), 8.31 (t, 2H, [1]), 10.10 (s, 2H, [3])

4.4.1.7 2,6-Diformylpyridin-bis(benzoylhydrazon) (H₂L1^b)

In einem Kolben wurden 0.50 g (3.7 mmol) 2,6-Diformylpyridin und 1.01 g (7.4 mmol) Benzoylhydrazin in 20 ml Ethanol gelöst und das Gemisch für 3 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Zugabe von 10 ml H₂O und mehrstündigem Stehen in der Kälte wurde der farblose Niederschlag abfiltriert, mit Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet.



Ausbeute: 1.23 g (3.32 mmol, 89%)

Elementaranalyse

Gef.: C, 67.1; H, 4.8; N, 18.7%;

Ber. für C₂₁H₁₇N₅O₂: C, 67.9; H, 4.6; N, 18.85%;

IR (KBr) (ν_{max}/cm⁻¹): 3398, 3190 (s, N-H); 1659 (s, C=O);

¹H-NMR (400 MHz, dms_o-d₆): δ [ppm] = 7.55-8.12 (aromat. C-H, 13H), 8.52 (s, 1H, [3]), 12.11 (s, 2H, [4])

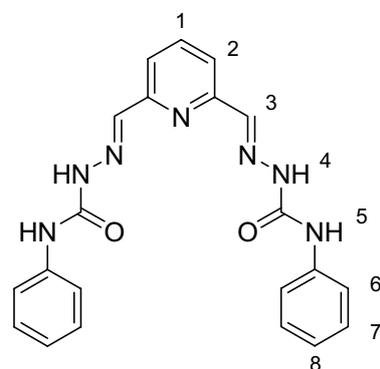
FAB⁺-MS: m/z = 371 ([M]⁺); 266 ([M-C₇H₅O]⁺), 135 ([C₇H₇N₂O]⁺); 105 ([C₇H₅O]⁺);

C₂₁H₁₇N₅O₂ (371.14)

4.4.1.8 2,6-Diformylpyridin-bis(4-phenylsemicarbazon) (H₂L2^b)

In einem Kolben wurden 0.50 g (3.7 mmol) 2,6-Diformylpyridin und 1.12 g (7.4 mmol) 4-Phenylsemicarbazid in 20 ml Ethanol gelöst und das Gemisch für 3 h unter Rückfluss erhitzt. Nach mehrstündigem Stehen in der Kälte wurde der farblose Niederschlag abfiltriert, mit 5 ml Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 1.30 g (3.2 mmol, 87%)



Elementaranalyse

Gef.: C, 63.0; H, 5.1 N, 24.1%;

Ber. für C₂₁H₁₉N₇O₂: C, 62.8; H, 4.8; N, 24.4%;

IR (KBr) ($\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$): 3382, 3201, 3085 (N-H); 1683 (s, C=O), 1596 (s, C=N);

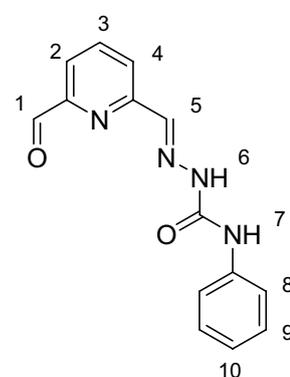
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{dms}\text{-d}_6$): δ [ppm] = 7.02 (t, 2H, [8]), 7.28 (t, 4H, [7]), 7.64 (d, 4H, [6]), 7.94 (t, 1H, [1]), 8.10 (s, 2H, [3]), 8.31 (d, 2H, [2]), 9.03 (s, 2H, [5]), 11.05 (s, 2H, [4]);

FAB⁺-MS: m/z = 401 ($[\text{M}]^+$), 309 ($[\text{M}-\text{C}_6\text{H}_6\text{N}]^+$), 281 ($[\text{M}-\text{C}_7\text{H}_6\text{NO}]^+$), 119 ($[\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}]^+$), 93 ($[\text{C}_6\text{H}_7\text{N}]^+$);

$\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{N}_7\text{O}_2$ (401.49)

4.4.1.9 2,6-Diformylpyridin-4-phenylsemicarbazon (HDFPPSC)

In einem Kolben wurden 1.00 g (7.4 mmol) 2,6-Diformylpyridin in 125 ml H_2O vollständig in der Hitze gelöst. Nach Abkühlen der Lösung auf ca. 50°C wurde über einen Zeitraum von 30 min eine Lösung von 1.12 g (7.4 mmol) 4-Phenylsemicarbazid in 75 ml H_2O langsam dem Gemisch hinzugefügt. Es wurde für weitere 30 min bei ca. 50°C gerührt und nach dem Abkühlen der Lösung filtriert. Das Produktgemisch, welches rund 30% disubstituierten Liganden enthält, wurde in 200 ml Chloroform erhitzt und das unlösliche $\text{H}_2\text{L}_2^{\text{a}}$ abfiltriert. Das Filtrat wurde bis zur Trockne eingeeengt und das zurückbleibende HDFPPSC kann ohne weitere Aufreinigung verwendet werden.



Ausbeute: 970 mg (3.6 mmol, 49%)

Elementaranalyse

Gef.: C, 62.7; H, 4.6; N, 20.8%;

Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_2$: C, 62.7; H, 4.5; N, 20.9%;

IR (KBr) ($\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$): 3371, 3190 (s, N-H); 1710 (s, Formyl-C=O), 1681 (s, C=O), 1596 (s, C=N);

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{dms}\text{-d}_6$): δ [ppm] = 7.06 (t, 1H, [10]), 7.33 (t, 3H, [9]), 7.66 (d, 2H, [8]), 7.91 (d, 1H, [2]), 8.10 (s, 1H, [5]), 8.12 (t, 1H, [3]), 8.67 (d, 1H, [4]), 9.11 (s, 1H, [7]), 10.00 (s, 1H, [1]), 11.19 (s, 1H, [6]);

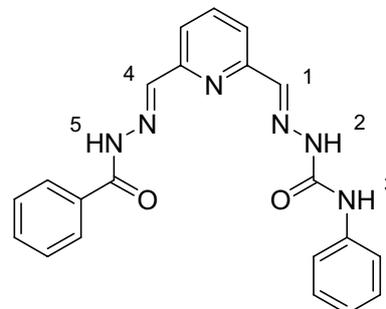
FAB⁺-MS: m/z = 268 ($[\text{M}]^+$), 148 ($[\text{M}-\text{C}_7\text{H}_6\text{NO}]^+$), 119 ($[\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}]^+$), 93 ($[\text{C}_6\text{H}_7\text{N}]^+$);

$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_2$ (268.33)

4.4.1.10 2,6-Diformylpyridin-benzoylhydrazon-4-phenylsemicarbazon (H_2L3^b)

In einem Kolben wurden 0.30 g (1.1 mmol) HDFPPSC und 0.15 g (1.1 mmol) Benzoylhydrazin in 30 ml Ethanol suspendiert und für 3 h unter Rückfluss erhitzt. Der farblose Niederschlag wurde abfiltriert, mit 5 ml Ethanol und 5 ml Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 0.35 g (0.9 mmol, 82%)



Elementaranalyse

Gef.: C, 65.3; H, 4.7; N, 21.8%;

Ber. für $C_{23}H_{22}N_6O_2$: C, 64.3; H, 4.7; N, 21.6%;

IR (KBr) (ν_{max}/cm^{-1}): 3379, 3263 (s, N-H); 1682 (C=O);

H-NMR (400 MHz, $dms\text{-}d_6$): δ [ppm] = 7.03-8.34 (aromat. C-H, 13H,), 8.02 (s, 1H, [1]), 8.48 (s, 1H, [4]), 9.06 (s, 1H, [3]), 11.08 (s, 1H, [2]), 12.11 (s, 1H, [5]);

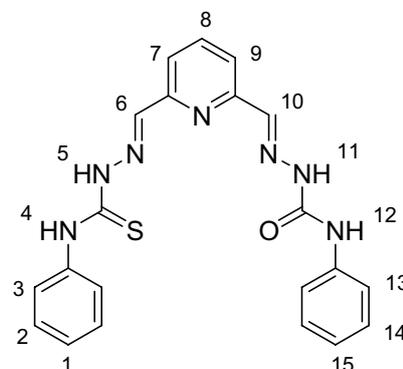
FAB⁺-MS: m/z = 368 ($[M]^+$), 293 ($[M-C_6H_6N]^+$), 281 ($[M-C_7H_5O]^+$), 266 ($[M-C_7H_6NO]^+$), 119 ($[C_7H_5NO]^+$), 105 ($[C_7H_5O]^+$), 93 ($[C_6H_7N]^+$);

$C_{21}H_{18}N_6O_2$ (386.47)

4.4.1.11 2,6-Diformylpyridin-4-phenylsemicarbazon-4-phenylthiosemicarbazon (H_2L4^b)

In einem Kolben wurden 0.30 g (1.1 mmol) HDFPPSC (LIII) und 0.18 g (1.1 mmol) 4-Phenylthiosemicarbazid in 30 ml Ethanol suspendiert und für 3 h unter Rückfluss erhitzt. Der hellgelbe Niederschlag wurde abfiltriert, mit 5 ml Ethanol und 5 ml Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 0.4 g (87%)



Elementaranalyse

Gef.: C, 60.9; H, 5.1; N, 21.5; S, 5.1%;

Ber. für C₂₁H₁₉N₇OS: C, 60.4; H, 4.6; N, 20.9; S, 7.7%;

IR (KBr) ($\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$): 3389, 3201 (s, N-H); 1689 (s, C=O), 1596, 1542 (s, C=N);

H-NMR (400 MHz, dms_o-d₆): δ [ppm] = 7.04 (t, 1H, [15]), 7.24 (t, 1H, [1]), 7.32 (s, 1H, [14]), 7.40 (t, 1H, [2]), 7.55 (s, 1H, [13]), 7.66 (d, 1H, [3]), 7.92 (t, 1H, [8]), 8.00 (s, 1H, [10]), 8.19 (s, 1H, [6]), 8.35 (d, 1H, [9]), 8.43 (d, 1H, [7]), 9.06 (s, 1H, [12]), 10.31 (s, 1H, [4]), 11.13 (s, 1H, [11]), 12.11 (s, 1H, [5]);

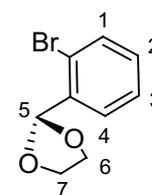
FAB⁺-MS: m/z = 417 ([M]⁺), 324 ([M-C₆H₇N]⁺),⁺ 265 ([M-C₇H₆N₂S]⁺), 135 ([C₇H₅NS]⁺), 119 ([C₇H₅NO]⁺), 93 ([C₆H₇N]⁺);

C₂₁H₁₉N₇OS (417.14)

4.4.2 Tripodale Phosphan-Liganden

4.4.2.1 2-(2-Bromophenyl)-1,3-dioxolan

In einem 1l-Zweihalskolben mit Wasserabscheider wurden 94 g (0.64 mol) o-Brombenzaldehyd, 52 g (0.88 mol) Ethylenglykol und 0.24 g (1.32 mmol) *p*-Toluolsulfonsäure in 500 ml Toluol solange unter Rückfluss erhitzt, bis sich kein weiteres Wasser während der Reaktion mehr bildet (12-18h). Nach dem



Abkühlen der Reaktionslösung wurde mit 300 ml 0.006 M Kaliumcarbonat-Lösung gewaschen. Die abgetrennte wässrige Phase wurde dreimal mit je 150 ml Toluol extrahiert und die vereinigten organischen Phasen am Rotationsverdampfer eingengt. Das erhaltene hellgelbe Öl wurde am Vakuum destilliert (1 mbar, 100-110°C), woraufhin das reine Produkt in Form einer farblosen, klaren Flüssigkeit vorlag.

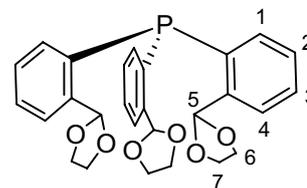
Ausbeute: 120 g (95%)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 4.01; 4.17 (m, 4H, [6,7]), 6.10 (s, 1H, [5]), 7.22 (m, 1H, [3]), 7.33 (t, 1H, [2]), 7.56 (d, 1H, [4]), 7.61 (dd, 1H, [1]);

C₉H₉BrO₂ (229.07)

4.4.2.2 Tris-[2-(1,3-dioxolan-2-yl)phenyl]phosphan

In einem 500 ml-Dreihalskolben wurden 24 ml (38.6 mmol) einer 1.6 M Lösung von *n*-Buthyllithium in Hexan in 40 ml abs. THF gelöst und auf -78 °C abgekühlt. 8 g (35 mmol) 2-(2-Bromophenyl)-1,3-dioxolan wurden in 60 ml abs. THF gelöst und innerhalb von 40 min langsam zugetropft, wobei sich ein farbloser Niederschlag bildete. Nach 20 min Rühren bei -78 °C wurden 41 ml (11.7 mmol) einer 0.3 M PCl₃-Lösung in abs. THF unter ständiger Kühlung zugetropft, wobei die Temperatur -55 °C nicht überschreiten sollte. Nach vollständiger Zugabe wurde die orangefarbene Reaktionslösung innerhalb von 45 min auf 45°C erwärmt und für eine weitere Stunde bei dieser Temperatur gerührt. Nach Abkühlen im Eisbad wurde bei ca. 0 °C mit 100 ml gesättigter NH₄Cl-Lösung gequenchet. Das Reaktionsgemisch wurde mit 200 ml Toluol extrahiert und die abgetrennte wässrige Phase dreimal mit je 100 ml Toluol ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden nach Trocknung über MgSO₄, am Rotationsverdampfer eingeengt. Das verbleibende gelbe Öl wurde mit 10 ml Toluol aufgenommen und mit 150 ml Ethanol versetzt, woraufhin das reine Produkt in Form farbloser Nadeln ausfiel.



Ausbeute: 2.7 g (48%)

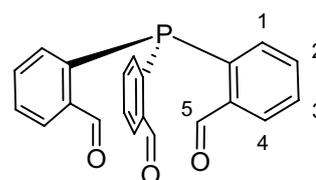
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 3.88-4.06 (m, 12H, [6,7]), 6.31 (d, J_(H,P) = 5.2 Hz, 3H, [5]), 6.88 (ddd, 3H, [4]), 7.26 (t, 3H, [3]), 7.39 (t, 3H, [2]), 7.66 (dd, 3H, [1]);

³¹P-NMR (CDCl₃): δ [ppm] = -37.58;

C₂₇H₂₇O₆P (478.49)

4.4.2.3 Tris-(2-formylphenyl)phosphan

In einem Kolben wurden 7.1 g (0.015 mol) Tris-[2-(1,3-dioxolan-2-yl)phenyl]phosphan in 750 ml Aceton mit 1.3 g *p*-Toluolsulfonsäure 5 h auf 60 °C erhitzt. Zu der gelben Lösung wurden 100 ml Wasser zugegeben und bei Raumtemperatur das Aceton im Vakuum abgedampft. Der ausgefallene goldgelbe Feststoff wurde in 200 ml destilliertem Wasser aufgeschlämmt, abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet.



Ausbeute: 4.0 g (78%)

IR (KBr) ($\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$): 1689 (s, C=O);

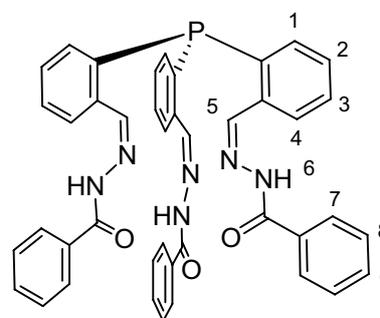
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 6.89 (dd, $J_{(\text{H,H})} = 7.5 \text{ Hz}, 4.0 \text{ Hz}$, 3H, [4]) 7.44 (dt, $J_{(\text{H,H})} = 7.5 \text{ Hz}, 1.3 \text{ Hz}$, 3H, [3]), 7.56 (t, $J_{(\text{H,H})} = 7.5 \text{ Hz}$, 3H, [2]), 8.02 (ddd, $J_{(\text{H,H})} = 7.5 \text{ Hz}, 4.2 \text{ Hz}, 1.3 \text{ Hz}$, 3H, [1]), 10.51 (d, $J_{(\text{H,P})} = 5.6 \text{ Hz}$, 3H, [5]);

$^{31}\text{P-NMR}$ (400 Mhz, CDCl_3): δ [ppm] = -20.51;

$\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{P}$ (346.33)

4.4.2.4 Tris-[2-formyl-benzoylhydrazon)phenyl]phosphan ($\text{H}_3\text{L1P}$)

In einem Kolben wurden 0.40 g (1.16 mmol) Tris-(2-formylphenyl)phosphan und 0.76 g (5.57 mmol) Benzoylhydrazid in 20 ml Ethanol gelöst und das Gemisch für 3 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde der farblose bis hellgelbe Niederschlag abfiltriert, mit Ethanol gewaschen und im Vakuum getrocknet.



Ausbeute: 0.59 g (73%)

Elementaranalyse

Gef.: C, 71.8; H, 5.0; N, 12.1;

Ber. für $\text{C}_{42}\text{H}_{33}\text{N}_6\text{O}_3\text{P}$: C, 72.0; H, 4.8; N, 12.0;

IR (KBr) ($\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$): 1655 (s, C=O); 1551 (s, C=N);

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO): δ [ppm] = 6.71-8.14 (m, 27H, $\text{H}_{\text{arom.}}$), 9.03 (s, 3H, [5]), 12.03 (s, 3H, [6]);

$^{31}\text{P-NMR}$ (400 MHz, DMSO): δ [ppm] = -29.28;

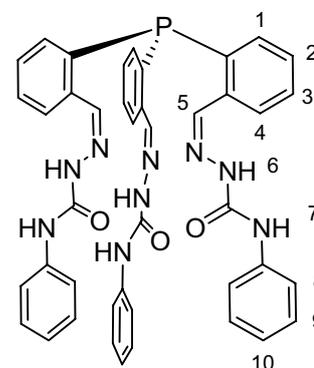
ESI-TOF-MS: $m/z = 723$ ($[\text{M}+\text{Na}]^+$, 100%), (701 ($[\text{M}-\text{H}]^+$, 50%);

$\text{C}_{42}\text{H}_{33}\text{N}_6\text{O}_3\text{P}$ (700.74)

4.4.2.5 Tris-[2-formyl-4-phenylsemicarbazon)phenyl]phosphan (H_3L2P)

In einem Kolben wurden 0.96 g (2.6 mmol) Tris-(2-formylphenyl)phosphan und 1.25 g (8.3 mmol) 4-Phenylsemicarbazid in 50 ml Ethanol gelöst und das Gemisch für 4 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde der farblose Niederschlag abfiltriert, mit Ethanol gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 1.7 g (78%)



Elementaranalyse

Gef.: C, 68.0; H, 5.1; N, 16.6;

Ber. für $C_{42}H_{36}N_9O_3P$: C, 67.6; H, 4.9; N, 16.9;

IR (KBr) ($\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$): 3371 (s, N-H), 1693 (s, C=O); 1531 (s, C=N)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO): δ [ppm] = 6.71-8.14 (m, 27H, $H_{\text{arom.}}$), 8.56 (d, 3H, $J_{\text{P-H}} = 6.8$ Hz), [5]), 8.75 (s, 3H, [7], 10.88 (s, 3H, [6]);

$^{31}\text{P-NMR}$ (400 MHz, DMSO): δ [ppm] = -28.7;

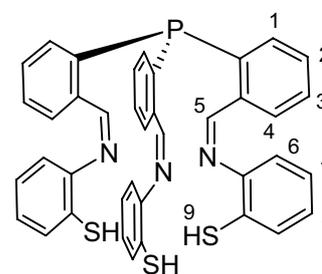
FAB⁺-MS: 746 ($[\text{M-H}]^+$, 79%), 611 ($[\text{M-C}_7\text{H}_7\text{N}_2\text{O}]^+$, 100%);

$C_{42}H_{36}N_9O_3P$ (745.77)

4.4.2.6 Tris-[2-(formyl-aminothiophenol)phenyl]phosphan (H_3L3P)

In einem Kolben wurden 0.4 g (1.2 mmol) Tris-(2-formylphenyl)phosphan und 0.57 g (4.5 mmol) 2-Aminothiophenol in 20 ml absolutem Ethanol gelöst und das Gemisch für 4 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die Lösung auf 5 ml eingeeengt und mit 10 ml Wasser versetzt. Der hellgelbe Niederschlag wurde abfiltriert, mit Ethanol gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 0.6 g (77%)



Elementaranalyse

Gef.: C, 70.2; H, 4.5; N, 6.2; S, 13.4;

Ber. für $C_{39}H_{30}N_3PS_3$: C, 70.1; H, 4.5; N, 6.3; S, 14.4;

IR (KBr) ($\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$): 1577 (s, C=N);

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO): δ [ppm] = 6.70-8.13 (m, 24H, H_{arom}), 9.03 (s, 3H, [5]), 12.03 (s, 3H, [9]);

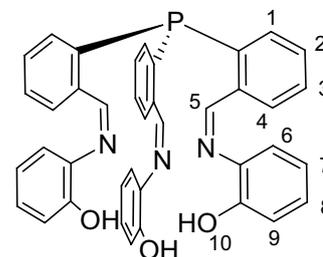
$^{31}\text{P-NMR}$ (400 MHz, DMSO): δ [ppm] = -39.80;

$C_{39}H_{30}N_3PS_3$ (667.84)

4.4.2.7 Tris-[2-(formyl-aminophenyl)phenyl]phosphan (H_3L4P)

In einem Kolben wurden 0.4 g (1.2 mmol) Tris-(2-formylphenyl)-phosphan und 0.38 g (3.5 mmol) 2-Aminophenol in 20 ml Ethanol gelöst und das Gemisch für 4 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde der farblose Niederschlag abfiltriert, mit Ethanol gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 0.6 g (78%)



Elementaranalyse

Gef.: C, 75.2; H, 5.0; N, 6.5;

Ber. für $C_{39}H_{30}N_3O_3P$: C, 75.6; H, 4.9; N, 6.8;

IR (KBr) ($\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$): 1485 (s, C=N);

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO): δ [ppm] = 6.68-7.00 (m, 15H, H_{arom}), 7.46 (t, 3H, [3]), 7.57 (t, 3H, [2]), 8.32 (d, 3H, [1]), 8.81 (s, 3H, [10]), 9.21 (d, $J = 4.8$ Hz, 3H, [5]);

$^{31}\text{P-NMR}$ (400 MHz, DMSO): δ [ppm] = -25.70;

ESI-TOF-MS: $m/z = 620$ ($[M+H]^+$, 100%);

$C_{39}H_{30}N_3O_3P$ (619.69)

4.5 Synthese der Metallkomplexe

Die Mehrzahl der Lanthanoid(III)-Komplexe wurden, wenn nicht anders beschrieben, nach folgender Standardprozedur synthetisiert. Abweichungen betreffen vor allem die Mono-Ligand-Komplex-Synthesen 4.5.2.7-4.5.2.11.

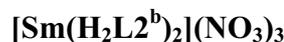
Standardvorschrift:

In einem 100 ml Rundkolben wurden 100 mg Ligand in 10 ml Ethanol gelöst, bzw. suspendiert. Ein oder ein halbes äquivalent Metallsalz in ca. 5 ml Ethanol gelöst und der Reaktionslösung hinzugefügt. Nach Zugabe von 2-3 Tropfen Et_3N wurde für 3 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Falls es nach der Zugabe von Et_3N zu einer farblosen Trübung des Reaktionsgemisches kam (Bildung von schwerlöslichen Lanthanoid-Hydroxiden), wurden je nach Bedarf 2-5 Tropfen H_2O zugetropft, um den intermediär gebildeten Niederschlag wieder zu lösen. Es muss darauf geachtet werden, nicht zuviel H_2O zu verwenden, da sonst die Löslichkeit des Liganden zu stark herabgesetzt wird.

Nach beendeter Reaktion wurde die farbige Lösung bzw. Suspension auf ca. 3-5 ml eingeeengt und auf Raumtemperatur abgekühlt. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet. Falls kein Niederschlag ausfiel wurde die Reaktionslösung über Nacht im Kühlschrank aufbewahrt oder gegebenenfalls mit Diethylether das Produkt ausgefällt. Die Farben der entstehenden Komplexe reichen von gelb über rot bis hin zu dunkelbraun. Falls nicht anders angegeben, wurden Kristalle, die für eine Kristallstrukturanalyse geeignet sind, aus der Mutterlösung erhalten, welche langsam bei Raumtemperatur eingedampft wurde.

4.5.1 Lanthanoid(III)-Komplexe

4.5.1.1 Bis(2,6-diformylpyridin-bis-4-phenylsemicarbazon)samarium(III)-nitrat



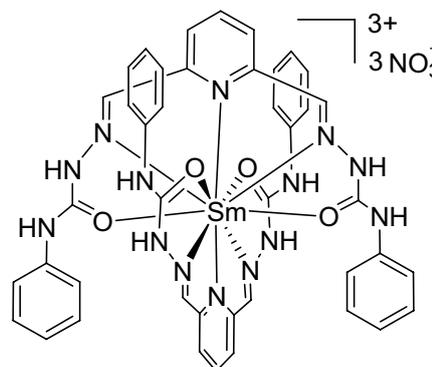
Synthese: siehe Standardvorschrift unter 4.5

Ligand: $\text{H}_2\text{L}2^{\text{b}}$ (100 mg, 0.25 mmol)

Metallsalz: $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ (50 mg, 0.125 mmol)

Farbe des Produkts: gelb

Ausbeute: 103 mg (72%) Ber. für $[\text{Sm}(\text{H}_2\text{L}2^{\text{b}})_2](\text{NO}_3)_3$



Elementaranalyse

Gef.: C, 44.6; H, 3.3; N, 20.4%;

Ber. für $\text{C}_{42}\text{H}_{37}\text{N}_{17}\text{O}_{13}\text{Sm}$: C, 44.3 H, 3.4; N, 20.9%;

IR (KBr) ($\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$): 3217, (N-H) 1643 (s, C=O), 1575 (s, C=N);

FAB⁺-MS: $m/z = 953$ ($[\text{Sm}(\text{H}_2\text{L}2^{\text{b}})_2\text{-H}]^+$; 3%);

$\text{C}_{42}\text{H}_{37}\text{N}_{17}\text{O}_{13}\text{Sm}$ (1138.22)

4.5.1.2 2,6-Diformylpyridin-bis-4-phenylsemicarbazon-2,6-diformyl-pyridin-4-phenylsemicarbazon-4-phenylsemicarbazonato-samarium(III)-nitrat



Durch langsames Abdampfen der Reaktionslösung aus 4.5.1.1 können Kristalle mit der Zusammensetzung $[\text{Sm}(\text{H}_2\text{L}2^{\text{b}})(\text{HL}2^{\text{b}})](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{EtOH}$ erhalten werden, in denen der Ligand teilweise deprotoniert vorliegt. Eine mit den Kristallen durchgeführte Elementaranalyse bestätigte das Vorliegen der Spezies $[\text{Sm}(\text{H}_2\text{L}2^{\text{b}})(\text{HL}2^{\text{b}})](\text{NO}_3)_2$.

Elementaranalyse

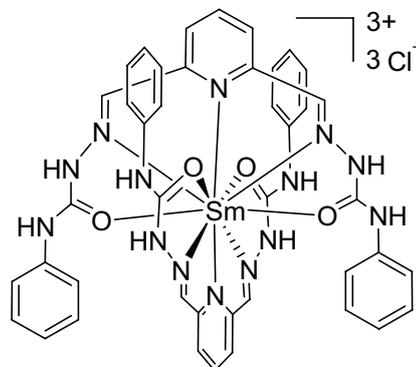
Gef.: C, 46.4; H, 3.4; N, 21.2%;

Ber. für $\text{C}_{42}\text{H}_{37}\text{N}_{16}\text{O}_{10}\text{Sm}$: C, 46.9 H, 3.5; N, 20.8%;

4.5.1.3 Bis(2,6-diformylpyridin-bis-4-phenylsemicarbazon)samarium(III)-chlorid Ethanol/Wasser-Solvat $[\text{Sm}(\text{H}_2\text{L}2^{\text{b}})_2]\text{Cl}_3 \cdot 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} \cdot \text{EtOH}$

Synthese: siehe Standardvorschrift unter 4.5

Zusatz: Nach der Reaktion wurde ein blassgelber Niederschlag abfiltriert und verworfen. Die Mutterlösung wurde eingeeengt und über Nacht im Kühlschrank fiel das Produkt in Form orangener farbener Nadeln aus.



Ligand: $\text{H}_2\text{L}2^{\text{b}}$ (100 mg, 0.25 mmol)

Metallsalz: $\text{SmCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (46 mg, 0.125 mmol)

Ausbeute: 54 mg (51%) Ber. für $[\text{Sm}(\text{H}_2\text{L}2^{\text{b}})_2]\text{Cl}_3$

Elementaranalyse

Gef.: C, 46.9; H, 3.9; N, 18.1%;

Ber. für $\text{C}_{42}\text{H}_{38}\text{Cl}_3\text{N}_{14}\text{O}_4\text{Sm}$: C, 47.5 H, 3.6; N, 18.5%;

IR (KBr) ($\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$): 3217, (N-H) 1643 (s, C=O), 1575 (s, C=N);

FAB⁺-MS: $m/z = 953$ ($[\text{Sm}(\text{H}_2\text{L}2^{\text{b}})_2\text{-H}]^+$; 3%);

$\text{C}_{42}\text{H}_{38}\text{Cl}_3\text{N}_{14}\text{O}_4\text{Sm}$ (1059.56)

4.5.1.4 Bis(2,6-Diformylpyridin-bis-4-phenylsemicarbazon)europium(III)- chlorid Ethanol/Wasser-Solvat $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{L}2^{\text{b}})_2]\text{Cl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{EtOH}$

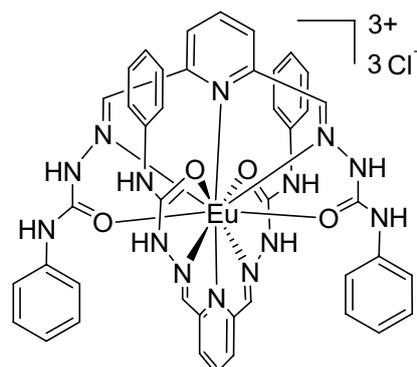
Synthese: siehe Standardvorschrift unter 4.5

Ligand: $\text{H}_2\text{L}2^{\text{b}}$ (100 mg, 0.25 mmol)

Metallsalz: $\text{EuCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (46 mg, 0.125 mmol)

Farbe des Produkts: orange

Ausbeute: 47 mg (44%) Ber. für $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{L}2^{\text{b}})_2]\text{Cl}_3$



Elementaranalyse

Gef.: C, 48.6; H, 4.0.; N, 18.2%;

Ber. für $C_{42}H_{38}Cl_3EuN_{14}O_4$: C, 47.6 H, 3.6; N, 18.5%;

IR (KBr) ($\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$): 3394, 3263, 3186 (m,s,m, N-H), 1627 (s, C=O);

FAB⁺-MS: $m/z = 954$ ($[\text{Eu}(\text{H}_2\text{L}2^b)_2-1\text{H}]^+$, 1%);

$C_{42}H_{38}Cl_3EuN_{14}O_4$ (1060.15)

4.5.1.5 Bis(2,6-Diformylpyridin-bis-4-phenylsemicarbazon)terbium(III)-chlorid $[\text{Tb}(\text{H}_2\text{L}2^b)_2]\text{Cl}_3$

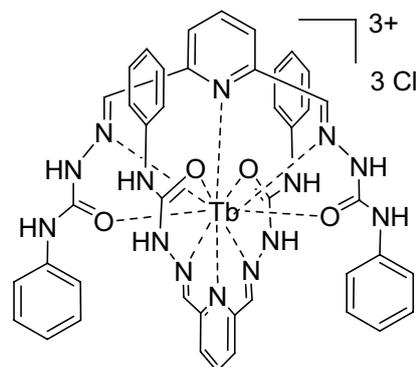
Synthese: siehe Standardvorschrift unter 4.5

Ligand: $\text{H}_2\text{L}2^b$ (100 mg, 0.25 mmol)

Metallsalz: $\text{TbCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (47 mg, 0.125 mmol)

Farbe des Produkts: orange

Ausbeute: 57 mg (50%) Ber. für $[\text{Tb}(\text{H}_2\text{L}2^b)_2]\text{Cl}_3$



Elementaranalyse

Gef.: C, 45.2; H, 3.6.; N, 17.6%;

Ber. für $C_{42}H_{38}Cl_3TbN_{14}O_4$: C, 47.3 H, 3.6; N, 18.4%;

IR (KBr) ($\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$): 3389, 3259, (m,m, N-H), 1651 (s, C=O), 1570 (C=N);

FAB⁺-MS: $m/z = 959$ ($[\text{Tb}(\text{H}_2\text{L}2^b)_2-2\text{H}]^+$, 1%);

$C_{42}H_{38}Cl_3TbN_{14}O_4$ (1066.15)

4.5.1.6 Bis(2,6-diacetylpyridin-benzoylhydrazon-benzoylhydrazonato)-lanthan(III)-nitrat Wasser-Solvat $[\text{La}(\text{HL}1^{\text{a}})_2]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

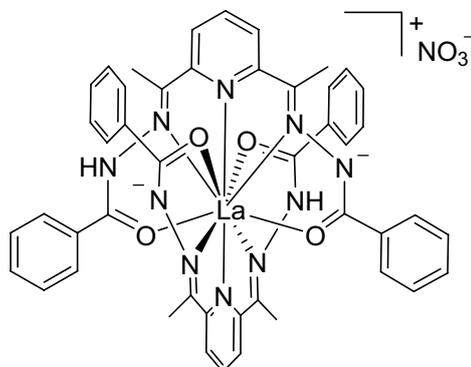
Synthese: siehe Standardvorschrift unter 4.5

Ligand: $\text{H}_2\text{L}1^{\text{a}}$ (100 mg, 0.25 mmol)

Metallsalz: $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (54 mg, 0.125 mmol)

Farbe des Produkts: gelb

Ausbeute: 43 mg (35%) Ber. für $[\text{La}(\text{HL}1^{\text{a}})_2]\text{NO}_3$



Elementaranalyse

Gef.: C, 55.3; H, 3.7.; N, 15.7%;

Ber. für $\text{C}_{46}\text{H}_{40}\text{LaN}_{11}\text{O}_7$: C, 55.4 H, 4.0; N, 15.4%;

IR (KBr) ($\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$): 3371 (m, N-H), 1635, 1612 (m, m C=O);

FAB⁺-MS: $m/z = 935$ ($[\text{La}(\text{H}_2\text{L}1^{\text{a}})-2\text{H}]^+$, 10%), 536 ($[\text{La}(\text{H}_2\text{L}1^{\text{a}})-\text{H}]^+$, 15%);

$\text{C}_{46}\text{H}_{40}\text{LaN}_{11}\text{O}_7$ (997.22)

4.5.1.7 2,6-Diformylpyridin-bis-benzoylhydrazon-2,6-diformylpyridin-benzoylhydrazon-benzoylhydrazonato-cer(III)-nitrat $[\text{Ce}(\text{H}_2\text{L}1^{\text{a}})(\text{HL}1^{\text{a}})](\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{EtOH}$

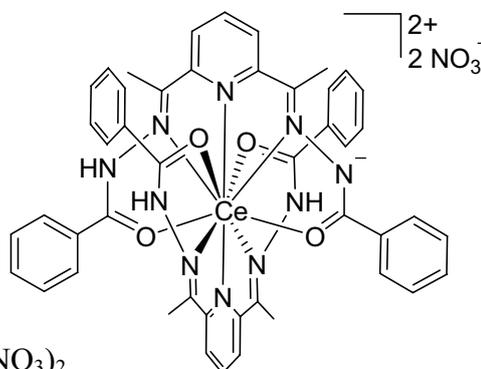
Synthese: siehe Standardvorschrift unter 4.5

Ligand: $\text{H}_2\text{L}1^{\text{a}}$ (100 mg, 0.25 mmol)

Metallsalz: $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ (47 mg, 0.125 mmol)

Farbe des Produkts: gelb

Ausbeute: 47 mg (44%) Ber. für $[\text{Ce}(\text{H}_2\text{L}1^{\text{a}})(\text{HL}1^{\text{a}})](\text{NO}_3)_2$



Elementaranalyse

Gef.: C, 52.1; H, 4.0.; N, 15.7%;

Ber. für $C_{46}H_{41}CeN_{12}O_{10}$: C, 52.0 H, 3.9; N, 15.8%;

IR (KBr) ($\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$): 3431 (m, N-H), 1633, 1615 (m, m C=O), 1577 (m, C=N);

FAB⁺-MS: $m/z = 936$ ($[\text{Ce}(\text{HL}1^{\text{a}})\text{-H}]^+$, 75%), 537 ($[\text{Ce}(\text{HL}1^{\text{a}})\text{-H}]^+$, 100%);

$C_{46}H_{41}CeN_{12}O_{10}$ (1061.22)

**4.5.1.8 2,6-Diacetylpyridin-bis-benzoylhydrazonato-2,6-diacetylpyridinbenzoylhydrazon-benzoylhydrazonato-neodym(III)
Wasser-Solvat $[\text{Nd}(\text{L}1^{\text{a}})(\text{HL}1^{\text{a}})]\cdot 11.75\text{H}_2\text{O}$**

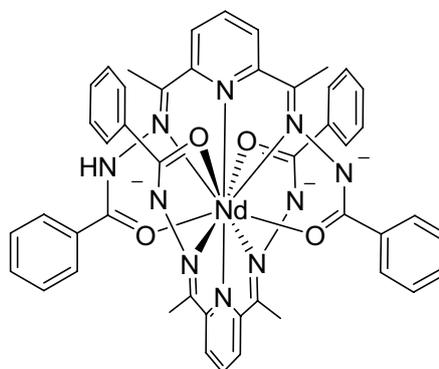
Synthese: siehe Standardvorschrift unter 4.5

Ligand: $\text{H}_2\text{L}1^{\text{a}}$ (100 mg, 0.25 mmol)

Metallsalz: $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ (52 mg, 0.125 mmol)

Farbe des Produkts: gelb

Ausbeute: 40 mg (34%) Ber. für $[\text{Nd}(\text{L}1^{\text{a}})(\text{HL}1^{\text{a}})]$



Elementaranalyse

Gef.: C, 58.0; H, 4.0.; N, 14.3%;

Ber. für $C_{46}H_{39}N_{10}NdO_4$: C, 58.8 H, 4.2; N, 14.9%;

IR (KBr) ($\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$): 3397 (m, N-H), 1627, 1612 (s, C=O), 1575 (s, C=N);

ESI-TOF-MS: $m/z = 940$ ($[\text{Nd}(\text{HL}1^{\text{b}})_2]^+$);

$C_{46}H_{39}N_{10}NdO_4$ (937.22)

**4.5.1.9 2,6-Diacetylpyridin-bis-benzoylhydrazon-2,6-diacetylpyridinbenzoylhydrazon-benzoylhydrazonato-samarium(III)-nitrat
Ethanol/Wasser-Solvat $[\text{Sm}(\text{H}_2\text{L}1^{\text{a}})(\text{HL}1^{\text{a}})](\text{NO}_3)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}\cdot 3\text{EtOH}$**

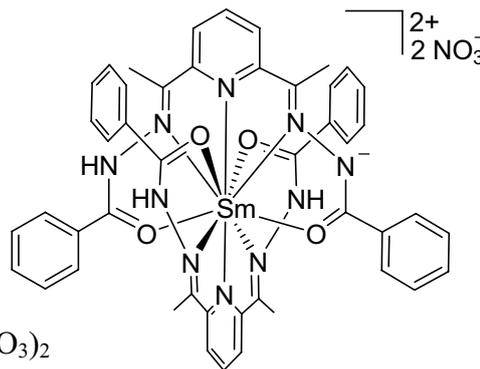
Synthese: siehe Standardvorschrift unter 4.5

Ligand: $\text{H}_2\text{L}1^{\text{a}}$ (100 mg, 0.25 mmol)

Metallsalz: $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ (47 mg, 0.125 mmol)

Farbe des Produkts: gelb

Ausbeute: 43 mg (40%) Ber. für $[\text{Sm}(\text{H}_2\text{L}1^{\text{a}})(\text{HL}1^{\text{a}})](\text{NO}_3)_2$



Elementaranalyse

Gef.: C, 51.2; H, 4.1.; N, 15.5%;

Ber. für $\text{C}_{46}\text{H}_{41}\text{N}_{12}\text{O}_{10}\text{Sm}$: C, 51.3 H, 3.9; N, 15.7%;

IR (KBr) ($\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$): 3440 (s, N-H), 1612 (s, C=O), 1566 (m, C=N);

FAB⁺-MS: $m/z = 948$ ($[\text{Sm}(\text{H}_2\text{L}1^{\text{a}})_2\text{-H}]^+$, 10%), 549 ($[\text{Sm}(\text{H}_2\text{L}1^{\text{a}})\text{-H}]^+$, 15%);

$\text{C}_{46}\text{H}_{41}\text{N}_{12}\text{O}_{10}\text{Sm}$ (1073.23)

4.5.1.10 Bis(2,6-diacetylpyridin-bis-benzoylhydrazone)europium(III)-chlorid

Ethanol/Wasser-Solvat $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{L}1^{\text{a}})_2]\text{Cl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{EtOH}$

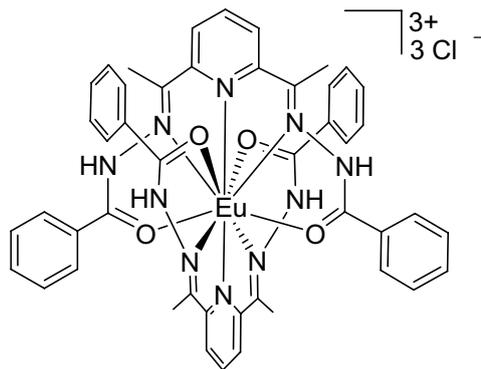
Synthese: siehe Standardvorschrift unter 4.5

Ligand: $\text{H}_2\text{L}1^{\text{a}}$ (100 mg, 0.25 mmol)

Metallsalz: $\text{EuCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (46 mg, 0.125 mmol)

Farbe des Produkts: gelb

Ausbeute: 43 mg (40%) ber. für $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{L}1^{\text{a}})_2](\text{NO}_3)_2$



Elementaranalyse

Gef.: C, 51.9; H, 4.0.; N, 13.5%;

Ber. für $\text{C}_{46}\text{H}_{42}\text{Cl}_3\text{EuN}_{10}\text{O}_4$: C, 52.2 H, 4.0; N, 13.3%;

IR (KBr) ($\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$): 3386 (s, N-H) 1643 (s, C=O);

FAB⁺-MS: $m/z = 950$ ($[\text{Eu}(\text{H}_2\text{L}1^{\text{a}})_2\text{-H}]^+$, 8%), 550 ($[\text{Eu}(\text{H}_2\text{L}1^{\text{a}})\text{-H}]^+$, 5%);

$\text{C}_{46}\text{H}_{42}\text{Cl}_3\text{EuN}_{10}\text{O}_4$ (1056.17)

4.5.1.11 Bis(2,6-diformylpyridin-bis-benzoylhydrazon)terbium(III)-chlorid

Ethanol-Solvat $\text{Tb}(\text{H}_2\text{L1}^b)_2\text{Cl}_3 \cdot 1\frac{1}{2}\text{EtOH}$

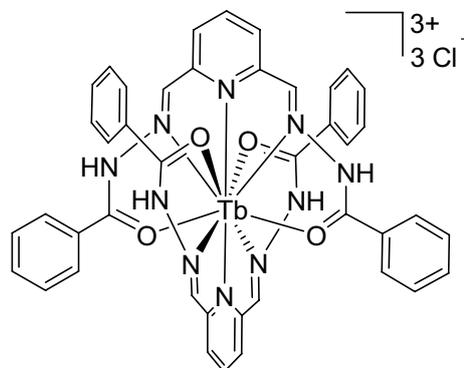
Synthese: siehe Standardvorschrift unter 4.5

Zusatz: Kristalle, welche für eine Kristallstrukturanalyse geeignet waren, wurden nach drei Tagen aus der mit n-Hexan überschichteten Mutterlösung erhalten.

Ligand: $\text{H}_2\text{L1}^b$ (100 mg, 0.27 mmol)

Metallsalz: $\text{TbCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (50 mg, 0.135 mmol)

Farbe des Produkts: gelb



Ausbeute: 43 mg (40%) Ber. für $[\text{Tb}(\text{H}_2\text{L1}^b)_2]\text{Cl}_3$

Elementaranalyse

Gef.: C, 49.1; H, 3.1.; N, 13.5%;

Ber. für $\text{C}_{42}\text{H}_{34}\text{Cl}_3\text{N}_{10}\text{O}_4\text{Tb}$: C, 50.0 H, 3.4; N, 13.9%;

IR (KBr) ($\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$): 3271 (s, N-H), 1627 (s, C=O), 1577 (s, C=N);

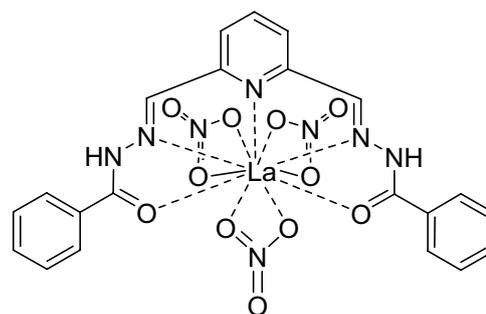
FAB⁺-MS: m/z = 899 ($[\text{Tb}(\text{H}_2\text{L1}^b)_2\text{-2H}]^+$, <1%), 600 ($[\text{Tb}(\text{H}_2\text{L1}^b)\text{Cl}_2\text{-H}]^+$, 5%), 564 ($[\text{Tb}(\text{H}_2\text{L1}^b)\text{Cl}\text{-2H}]^+$, 10%), 528 ($[\text{Tb}(\text{H}_2\text{L1}^b)\text{-2H}]^+$, 10%);

$\text{C}_{42}\text{H}_{34}\text{Cl}_3\text{N}_{10}\text{O}_4\text{Tb}$ (1006.11)

4.5.1.12 2,6-Diformylpyridin-bis-benzoylhydrazon-trinitrato-lanthan(III)

$[\text{La}(\text{H}_2\text{L1}^b)(\text{NO}_3)_3] \cdot \text{EtOH}$

In einem Kolben wurden 150 mg (0.40 mmol) $\text{H}_2\text{L1}^b$ und 242 mg (0.56 mmol) $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ in 180 ml Ethanol suspendiert und mit 2-3 Tropfen Et_3N versetzt. Die daraufhin gelbe Suspension wird 3 h unter Rückfluss erhitzt. Nach mehrstündigem Stehen in der Kälte wurde der gebildete Niederschlag, welcher mit Biskomplex verunreinigt ist, abfiltriert.



Aus der Mutterlösung kristallisierte $[\text{La}(\text{H}_2\text{L}1^b)(\text{NO}_3)_3]\cdot\text{EtOH}$ aus und kann nach mehreren Tagen abfiltriert werden. Die Kristalle sind für eine Kristallstrukturanalyse geeignet.

Ausbeute: 269 mg (0.38 mmol, 57%) berechnet für $[\text{La}(\text{H}_2\text{L}1^b)(\text{NO}_3)_3]$

Elementaranalyse

Gef.: C, 35.8; H, 2.5; N, 15.7%;

Ber. für $\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{LaN}_8\text{O}_{11}$: C, 36.2 H, 2.5; N, 16.0%;

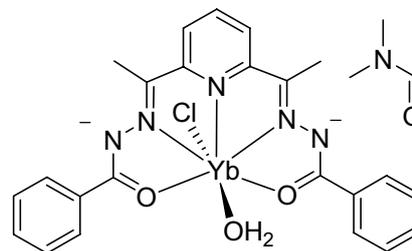
IR (KBr) ($\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$): 3433, 3263 (s, N-H), 1624 (s, C=O), 1555 (s, C=N);

FAB⁺-MS: $m/z = 634$ ($[\text{La}(\text{H}_2\text{L}1^b)(\text{NO}_3)_2]^+$, 3%), 571 ($[\text{La}(\text{H}_2\text{L}1^b)\text{NO}_3\text{-H}]^+$, 4%);

$\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{LaN}_8\text{O}_{11}$ (696.01)

4.5.1.13 Aqua-chloro-(2,6-diacetylpyridin-bis-benzoylhydrazonato)-ytterbium(III) Dimethylformamid-Solvat $[\text{Yb}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}(\text{L}1^a)]\cdot\text{DMF}$

In einem 100 ml Rundkolben wurden 50 mg (0.125 mmol) $\text{H}_2\text{L}1^a$ und 47 mg (0.15 mmol) $\text{YbCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in einem Gemisch aus 10 ml Ethanol und 10 ml DMF 4 h unter Rückfluss erhitzt. Die klare gelbe Lösung wurde innerhalb von zwei Wochen langsam bei Raumtemperatur eingeeengt, wobei das Produkt in einer für eine Kristallstrukturanalyse geeigneten Form auskristallisierte. Ausbeute: 70 mg (80%) Ber. für $[\text{Yb}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}(\text{HL}1^a)]\cdot\text{DMF}$



Elementaranalyse

Gef.: C, 45.2; H, 3.9.; N, 12.0%;

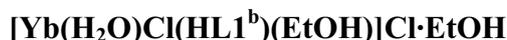
Ber. für $\text{C}_{23}\text{H}_{21}\text{ClN}_5\text{O}_3\text{Yb}$: C, 44.3 H, 3.4 N, 11.2%;

IR (KBr) ($\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$): 1612 (s, C=O), 1550 (s, C=N);

FAB⁺-MS: $m/z = 607$ ($[\text{YbCl}(\text{H}_2\text{L}1^a)\text{-H}]^+$, 5%); 571 ($[\text{Yb}(\text{L}1^a)]^+$, 4%);

$\text{C}_{23}\text{H}_{21}\text{ClN}_5\text{O}_3\text{Yb}$ (624.07)

4.5.1.14 Aqua-chloro-(2,6-diformylpyridin-benzoylhydrazon-benzoyl-hydrazonato)-ethanol-ytterbium(III)-chlorid Ethanol-Solvat

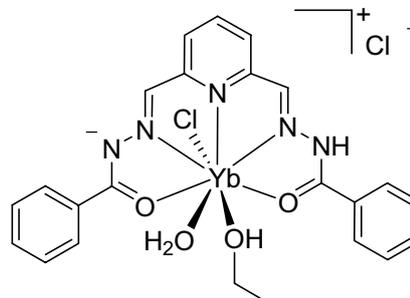


Synthese: siehe Standardvorschrift unter 4.5

Ligand: H₂L^{1b} (50 mg, 0.135 mmol)

Metallsalz: YbCl₃·6 H₂O (52 mg, 0.135 mmol)

Farbe des Produkts: gelb



Ausbeute: 33 mg (50%) Ber. für [Yb(H₂O)Cl(HL^{1a})(EtOH)]Cl

Elementaranalyse

Gef.: C, 39.6; H, 4.0.; N, 9.5%;

Ber. für C₂₃H₂₂Cl₂N₅O₄Yb: C, 40.8 H, 3.3; N, 10.4%;

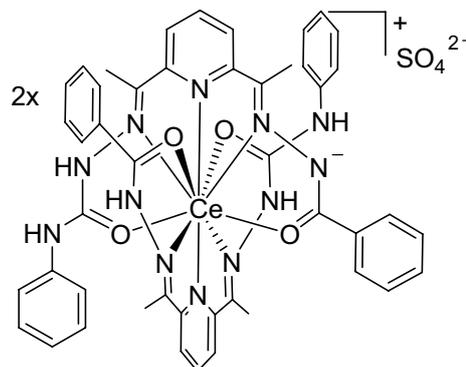
IR (KBr) (ν_{max}/cm⁻¹): 1612 (s, C=O), 1550 (s, C=N);

FAB⁺-MS: m/z = 579 ([YbCl(H₂L^{1b})]⁺, <1%); 559 ([Yb(H₂O)(L^{1b})-2H]⁺, <1%), 543 ([Yb(HL^{1b})]⁺, <1%);

C₂₃H₂₂Cl₂N₅O₄Yb (676.04)

4.5.1.15 Bis(bis(2,6-diacetylpyridin-benzoylhydrazonato-4-phenylsemicarbazon)-cer(III)-sulfat Ethanol-Solvat [Ce(HL^{3a})₂]₂SO₄·7EtOH

In einem 100 ml Kolben wurden 49 mg (0.12 mmol) Ce(SO₄)₂·4 H₂O und 100 mg (0.24 mmol) H₂L^{3a} in 20 ml Ethanol suspendiert. Nach Zugabe von 5 Tropfen Et₃N wurde für 8 h unter Rückfluss erhitzt. Der farblose Niederschlag wurde abfiltriert und die Mutterlösung langsam auf ca. 5 ml eingeeengt. Das Produkt fiel in Form von orangeroten Kristallen aus, welche für eine Kristallstrukturanalyse geeignet waren.



Ausbeute: 25 mg (21%) Ber. für $[\text{Ce}(\text{H}_2\text{L}3^{\text{a}})_2](\text{SO}_4)$

Elementaranalyse

Gef.: C, 53.9; H, 3.9.; N, 16.4%;

Ber. für $\text{C}_{92}\text{H}_{84}\text{Ce}_2\text{N}_{24}\text{O}_{12}\text{S}_1$: C, 54.4 H, 4.2; N, 16.7%;

IR (KBr) ($\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$): 1666 (s, Semicarbazon-C=O); 1604 (s, Benzoylhydrazon-C=O), 1555 (s, C=N);

FAB⁺-MS: $m/z = 1064$ ($[\text{Ce}(\text{HL}3^{\text{a}})_2](\text{SO}_4)^+ - \text{H}$); 966 ($[\text{Ce}(\text{HL}3^{\text{a}})_2]^+ - \text{H}$); 552 ($[\text{Ce}(\text{HL}3^{\text{a}})]^+ - 2\text{H}$);

$\text{C}_{92}\text{H}_{84}\text{Ce}_2\text{N}_{24}\text{O}_{12}\text{S}_1$ (2030.1)

4.5.1.16 Bis(2,6-diacetylpyridin-benzoylhydrazonato-4-phenylsemicarbazon)europium(III)-chlorid Aceton/iso-Propanol/Wasser-Solvat $[\text{Eu}(\text{HL}3^{\text{a}})_2]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot\frac{1}{2}\text{Acetn}\cdot 2^i\text{PrOH}$

Synthese: siehe Standardvorschrift unter 4.5

Zusatz: Kristalle, die für eine Kristallstrukturanalyse geeignet waren, konnten aus einem Aceton/iso-Propanol-Gemisch erhalten werden.

Ligand: $\text{H}_2\text{L}3^{\text{a}}$ (100 mg, 0.24 mmol)

Metallsalz: $\text{EuCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (44 mg, 0.12 mmol)

Farbe des Produkts: gelb

Ausbeute: 84 mg, 68%.

Elementaranalyse

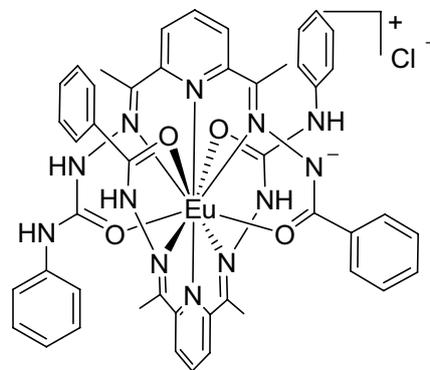
Gef.: C, 53.9; H, 4.4.; N, 16.1%;

Ber. für $\text{C}_{46}\text{H}_{42}\text{EuClN}_{12}\text{O}_4$: C, 54.5 H, 4.1; N, 16.6%;

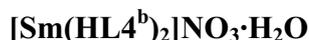
IR (KBr) ($\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$): 1658 (s, semicarbazone-C=O), 1600 (s, benzoyl-hydrazone-C=O);

FAB⁺-MS: $m/z = 979$ ($[\text{Eu}(\text{HL}3^{\text{a}})_2]^+ - \text{H}$); 566 ($[\text{Eu}(\text{HL}3^{\text{a}})]^+ - 2\text{H}$).

$\text{C}_{46}\text{H}_{42}\text{EuClN}_{12}\text{O}_4$ (1014.29)



4.5.1.17 Bis(2,6-diacetylpyridin-4-phenylsemicarbazon-4-phenylthiosemicarbazonato)samarium(III)-nitrat Wasser-Solvat



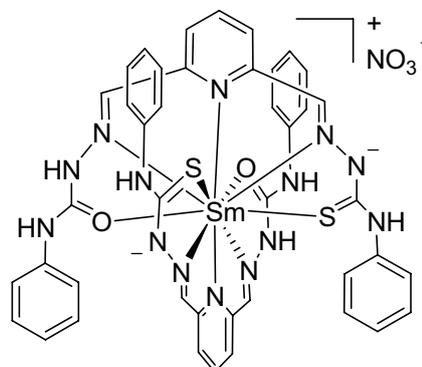
Synthese: siehe Standardvorschrift unter 4.5

Zusatz: Kristalle, die für eine Kristallstrukturanalyse geeignet waren, konnten aus einer mit n-Hexan überschichteten Mutterlösung erhalten werden.

Ligand: H₂L4^b (80 mg, 0.19 mmol)

Metallsalz: Sm(NO₃)₃·5 H₂O (35 mg, 0.095 mmol)

Farbe des Produkts: orangerot



Ausbeute: 54 mg (53%) Ber. für [Sm(HL4^b)₂](NO₃)

Elementaranalyse

Gef.: C, 47.8; H, 3.2.; N, 19.9%;

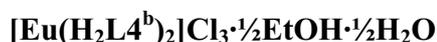
Ber. für C₄₂H₃₆N₁₅O₅S₂Sm: C, 48.3, H, 3.4; N, 20.1%;

IR (KBr) (ν_{max}/cm⁻¹): 3282, 3047 (s, N-H); 1658 (s, C=O); 1600, 1554 (s, C=N);

FAB⁺-MS: FAB⁺-MS: m/z = 986 ([Sm(H₂L4^b)₂]⁺);

C₄₂H₃₆N₁₅O₅S₂Sm (1044.32)

4.5.1.18 Bis(2,6-diacetylpyridin-4-phenylsemicarbazon-4-phenylthiosemicarbazonato)europium(III)-chlorid Ethanol/Wasser-Solvat



Synthese: siehe Standardvorschrift unter 4.5

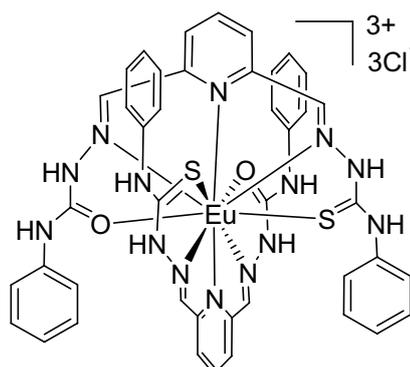
Zusatz: Keine Zugabe von Base während der Reaktion

Ligand: H₂L4^b (80 mg, 0.19 mmol)

Metallsalz: EuCl₃·6 H₂O (35 mg, 0.095 mmol)

Produkt: orangerot

Ausbeute: 55 mg (52%) Ber. für [Eu(H₂L4^b)₂](Cl₃)



Elementaranalyse

Gef.: C, 47.8; H, 3.2.; N, 18.9%;

Ber. für $C_{42}H_{38}Cl_3EuN_{14}O_2S_2$: C, 46.1, H, 3.5; N, 17.9%;

IR (KBr) ($\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$): 3200, 3147 (m, N-H); 1666 (s, C=O); 1604, 1566 (s, C=N);

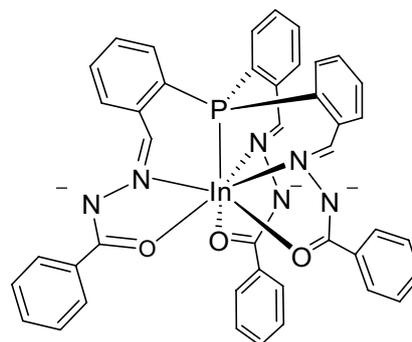
FAB⁺-MS: FAB⁺-MS: $m/z = 985$ ($[\text{Eu}(\text{HL}4^b)_2]^+$, 2%), 567 ($[\text{Eu}(\text{L}4^b)\text{-H}]^+$, 1%);

$C_{42}H_{38}Cl_3EuN_{14}O_2S_2$ (1092.1)

4.5.2 Metallkomplexe tripodaler Phosphan-Liganden**4.5.2.1 Tris-[2-formyl-benzoylhydrazonato)phenyl]phosphan-indium(III)****Methanol-Solvat $[\text{In}(\text{L1P})]\cdot\text{MeOH}$**

70 mg (0.1 mmol) Tris-[2-(formyl-benzoylhydrazon)-phenyl]phosphan und 22 mg (0.1 mmol) InCl_3 wurden in 20 ml Methanol suspendiert, mit einem Tropfen Et_3N versetzt und für 3 h unter Rückfluss erhitzt. Die intensiv gelb gefärbte trübe Lösung wurde auf ca. 5 ml eingengt und nach Abkühlen filtriert. Der Niederschlag wurde mit Wasser gewaschen und der Niederschlag im Vakuum getrocknet. Kristalle, die für eine Kristallstrukturanalyse geeignet sind wurden nach einem Tag aus der Mutterlösung erhalten.

Ausbeute: 39 mg (48%)

**Elementaranalyse**

Gef.: C, 61.52; H, 3.8; N, 10.2;

Ber. für $C_{42}H_{30}InN_6O_3P$: C, 62.1; H, 3.7; N, 10.3;

IR (KBr) ($\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$): 1597 (s, C=O); 1558 (s, C=N);

¹H-NMR (400 MHz, DMSO): δ [ppm] = 6.33 (t, 3H, H_{arom}), 7.34-8.10 (m, 24H, H_{arom}), 8.84 (s, 3H, H-C=N);

³¹P-NMR (400 MHz, DMSO): δ [ppm] = -22.63;

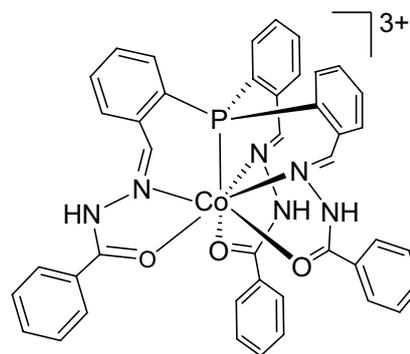
FAB⁺-MS: $m/z = 813$ ($[M-H]^+$, 10%), 735 ($[M-C_6H_5]^+$, <1%), 679 ($[M-C_7H_5N_2O]^+$, <1%), 136 ($[C_7H_6N_2O-H]^+$);

C₄₂H₃₀InN₆O₃P (812.52)

4.5.2.2 Tris-[2-(formyl-benzoylhydrazon)phenyl]phosphan-cobalt(III)-chlorid Ethanol-Solvat [Co(H₃L1P)]Cl₃·EtOH

140 mg (0.2 mmol) Tris-[2-(formyl-benzoylhydrazon)-phenyl]phosphan und 48 mg (0.2 mmol) CoCl₂·6H₂O wurden in 20 ml Ethanol gelöst und für 3 h unter Rückfluss erhitzt. Die leicht trübe, rotbraune Lösung wurde filtriert und die klare Mutterlösung über mehrere Tage langsam bei Raumtemperatur auf ca. 3 ml eingedampft, wobei das Produkt in Form von roten Kristallen ausfiel.

Ausbeute: 29 mg (16%)



Elementaranalyse

Gef.: C, 59.7; H, 3.8; N, 10.2;

Ber. für C₄₂H₃₁Cl₃N₆NiO₃P: C, 58.3; H, 3.9; N, 9.7;

IR (KBr) ($\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$): 3417, 3139 (s,m N-H), 1612 (s, C=O); 1566 (s, C=N);

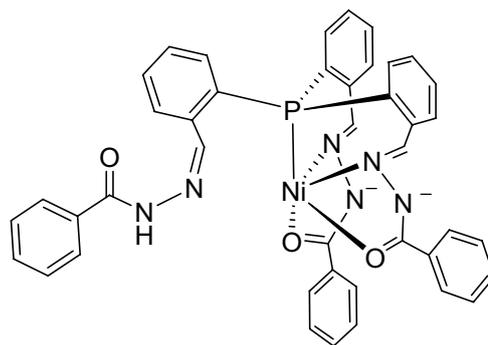
FAB⁺-MS: $m/z = 759$ ($[M]^+$, 5%), 639 ($[M-C_7H_6NO]^+$, <1%), 136 ($[C_7H_8N_2O]^+$, 84%);

CV (2 ml CH₃CN, 2.6 mg Komplex, 86 mg N(Bu^t)₄Cl, Scanrate 200 mVs⁻¹) : $E_{1/2} = 148$ mV
 $\Delta E_p = 120$ mV, quasireversibel;

C₄₂H₃₃Cl₃CoN₆O₃P (864,07)

4.5.2.3 Bis-[2-(formyl-benzoylhydrazonato)phenyl]-[2-(formylbenzoylhydrazon)-phenyl]phosphan-nickel(II) Chloroform-Solvat [Ni(HL1P)]·2CHCl₃

140 mg (0.2 mmol) Tris-[2-(formyl-benzoylhydrazon)phenyl]phosphan und 47 mg (0.2 mmol) $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ wurden in einer Mischung aus 20 ml THF und 3 ml Ethanol gelöst, mit 2 Tropfen Et_3N versetzt und für 3 h unter Rückfluss erhitzt. Die rotbraun gefärbte Lösung wurde auf ca. 3 ml eingengt, nach Abkühlen filtriert und der dunkelrote Niederschlag im Vakuum getrocknet. Kristalle, die für eine Kristallstrukturanalyse geeignet sind, wurden nach einem Tag aus einer Chloroformlösung erhalten.



Ausbeute: 59 mg (39%)

Elementaranalyse

Gef.: C, 66.3; H, 3.8; N, 11.5;

Ber. für $\text{C}_{42}\text{H}_{31}\text{N}_6\text{NiO}_3\text{P}$: C, 66.6; H, 4.1; N, 11.1;

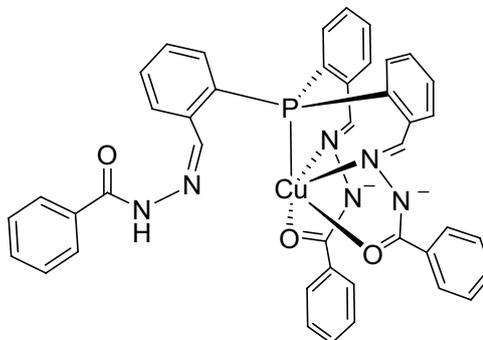
IR (KBr) ($\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$): 1685 (s, C=O), 1585 (s, C=O); 1550 (s, C=N);

FAB⁺-MS: $m/z = 756$ ($[\text{M}]^+$, 1%), 136 ($[\text{C}_7\text{H}_8\text{N}_2\text{O}]^+$, 84%);

$\text{C}_{42}\text{H}_{31}\text{N}_6\text{NiO}_3\text{P}$ (756.15)

4.5.2.4 Bis-[2-(formyl-benzoylhydrazonato)phenyl]-[2-(formyl-benzoylhydrazon)-phenyl]phosphan-kupfer(II) Chloroform-Solvat $[\text{Cu}(\text{HL1P})] \cdot 2\text{CHCl}_3$

140 mg (0.2 mmol) Tris-[2-(formyl-benzoylhydrazon)phenyl]phosphan und 48 mg (0.2 mmol) $\text{CuCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ wurden in 20 ml Ethanol gelöst, mit 2 Tropfen Et_3N versetzt und für 3 h unter Rückfluss erhitzt. Die dunkelbraun gefärbte, trübe Lösung wurde auf ca. 5 ml eingengt, nach Abkühlen filtriert und der dunkelrote Niederschlag im Vakuum getrocknet. Kristalle, die für eine Kristallstruktur-analyse geeignet sind, wurden nach einem Tag aus einer Chloroformlösung erhalten.



Ausbeute: 71 mg (47%)

Elementaranalyse

Gef.: C, 66.7; H, 4.3; N, 10.7;

Ber. für C₄₂H₃₁CuN₆O₃P: C, 66.2; H, 4.1; N, 11.0;

IR (KBr) ($\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$): 1678 (s, C=O), 1589 (s, C=O); 1550 (s, C=N);

FAB⁺-MS: $m/z = 762$ ([M-H]⁺, <1%), 136 ([C₇H₈N₂O]⁺, 79%);

EPR (CHCl₃, 330 K, $\nu_o = 9.434501$ GHz): $g_0 = 2.080$, $a_0^{\text{Cu}} = 70.7 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$,
 $a_0^{\text{P}} = 206.1 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, $a_0^{\text{N}} = 14.1 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$;

CV (2 ml CH₃CN, 2.6 mg Komplex, 86 mg NBu₄Cl, Scanrate 200 mVs⁻¹) : $E_{1/2} = -842 \text{ mV}$

$\Delta E_p = 126 \text{ mV}$, quasireversibel;

C₄₂H₃₁CuN₆O₃P (761.15)

4.5.2.5 2-Formylphenyl(benzoylhydrazonato)- $\kappa^3\text{C,N,O}$ -2,3 Dihydro-3-ethoxy-1-(2-formylphenylbenzoylhydrazonato)-benzazaphosphol- $\kappa^3\text{P,N,O}$ -2-benzamid-cobalt(III) [Co(L1P*OET)]

140 mg (0.2 mmol) Tris-[2-(formyl-benzoylhydrazon)phenyl]-phosphan und 48 mg (0.2 mmol) CoCl₂·6H₂O wurden in 20 ml Ethanol gelöst, mit 2 Tropfen Et₃N versetzt und für 3 h unter Rückfluss erhitzt. Die orange-braune, trübe Lösung wird filtriert und die Mutterlösung langsam auf ca. 5 ml abgedampft, wobei das Produkt in Form orange farbener Kristalle ausfällt.

Ausbeute: 85 mg (55%)

Elementaranalyse

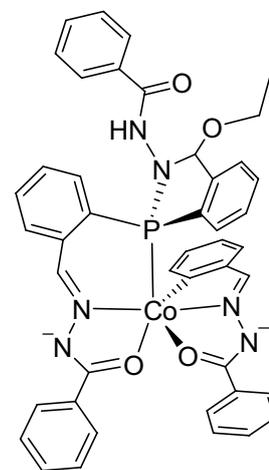
Gef.: C, 66.5; H, 4.3; N, 10.2;

Ber. für C₄₄H₃₆CoN₆O₄P: C, 65.8; H, 4.5; N, 10.5;

IR (KBr) ($\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$): 3440, 3248 (m, N-H) 1690, 1612 (s, C=O); 1566, 1504 (s, C=N);

FAB⁺-MS: $m/z = 803$ ([M-H]⁺, 4%), 758 ([M-C₂H₅O]⁺, 4%), 669 ([M-C₇H₅N₂O]⁺, 2%),
 136 ([C₇H₈N₂O]⁺, 78%), 77 ([C₆H₅]⁺, 42%);

C₄₄H₃₆CoN₆O₄P (802.18)



4.5.2.6 2-Formylphenyl(benzoylhydrazonato)- κ^3 C,N,O-2,3 Dihydro-3-methoxy-1-(2-formylphenylbenzoylhydrazonato)-benzazaphosphol- κ^3 P,N,O-2-benzamid-cobalt(III) [Co(L1P*OMe)]

Die Synthese erfolgte analog 4.5.4.5 mit dem Unterschied, dass Methanol als Lösungsmittel verwendet wurde.

Ausbeute: 47 mg (40%)

Elementaranalyse

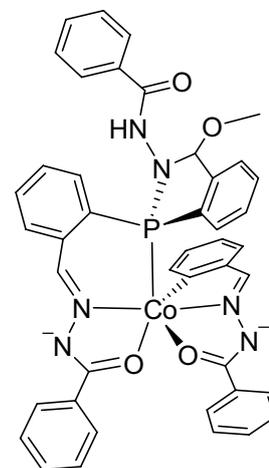
Gef.: C, 65.5; H, 4.5; N, 10.6;

Ber. für $C_{43}H_{34}CoN_6O_4P$: C, 65.5; H, 4.4; N, 10.7;

IR (KBr) ($\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$): 3433, 3248 (m, N-H) 1674, 1612 (s, w C=O), 1550, 1504 (w, s, C=N);

FAB⁺-MS: $m/z = 789$ ($[\text{M}-\text{H}]^+$, 2%), 758 ($[\text{MH}-\text{CH}_3\text{O}]^+$, 1%), 136 ($[\text{C}_7\text{H}_8\text{N}_2\text{O}]^+$, 83%), 77 ($[\text{C}_6\text{H}_5]^+$, 45%);

$C_{43}H_{34}CoN_6O_4P$ (788.17)

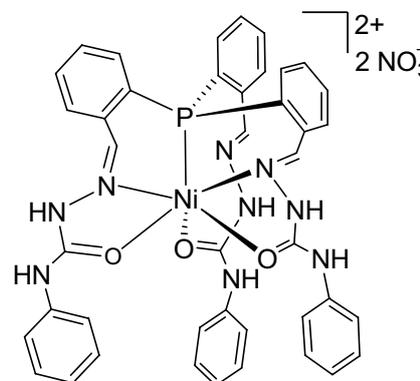


4.5.2.7 Tris-[2-(formyl-benzoylhydrazon)phenyl]phosphan-nickel(II)-nitrat Ethanol/Wasser-Solvat [Ni(H₃L2P)](NO₃)₂·1½EtOH·H₂O

In einem Kolben wurden 75 mg (0.1mmol) Tris-[2-(formyl-4-phenylsemicarbazon)phenyl]phosphan und 29 mg (0.1 mmol) $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in 15 ml Methanol gelöst. Nach Zugabe von 2 Tropfen Et_3N zu der klaren roten Lösung wurde für 2 h unter Rückfluss erhitzt, wobei ein hellroter Niederschlag ausfiel. Nach Abdampfen der Hälfte des Lösungsmittels wurde filtriert, einmal mit Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Kristalle, die für eine Kristallstrukturanalyse geeignet waren, konnten nach 3 Tagen aus der Mutterlösung erhalten werden.

Ausbeute: 78 mg (83%)



Elementaranalyse

Gef.: C, 53.7; H, 4.0; N, 17.0;

Ber. für $C_{42}H_{36}N_{11}NiO_9P$: C, 54.3; H, 3.9; N, 16.6;

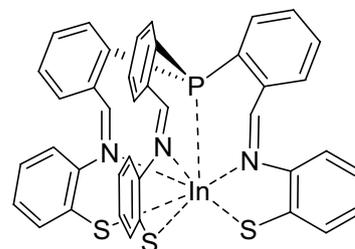
IR (KBr) ($\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$): 3395, 3264 (s, N-H), 1681, 1604 (s, C=O); 1558, 1520 (w, s, C=N);

FAB⁺-MS: $m/z = 803$ ($[M]^{2+}$, 1%), 710 ($[M-C_6H_6N]^+$, <1%), 136 ($[C_7H_8N_2O]^+$, 72%);

$C_{42}H_{36}N_{11}NiO_9P$ (928.47)

4.5.2.8 Tris-[2-(formyl-aminothiophenol)phenyl]phosphan-indium(III) [In(L3P)]

In einem Kolben wurden 67 g (0.1 mol) Tris-[2-(formyl-aminothiophenol)phenyl]phosphan und 22 mg (0.1 mmol) $InCl_3$ in 20 ml Ethanol gelöst und 3 h unter Rückfluss erhitzt. Der intensiv orange gefärbte, voluminöse Niederschlag wurde nach dem Abkühlen der Lösung abfiltriert, mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet. Kristalle, die für eine Kristallstrukturanalyse geeignet sind, wurden nach einem Tag aus einer Acetonitrillösung erhalten.



Ausbeute: 56mg (72%)

Elementaranalyse

Gef.: C, 59.2; H, 3.7; N, 5.2;

Ber. für $C_{39}H_{27}InN_3PS_3$: C, 60.1; H, 3.5; N, 5.4 ;

IR (KBr) ($\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$): 1577 (s, C=N);

¹H-NMR (400 MHz, DMSO): δ [ppm] = 6.56-7.90 (m, 24H, H_{arom}), 8.82 (s, 3H, H-C=N);

³¹P-NMR (400 MHz, DMSO): δ [ppm] = -33.53;

FAB⁺-MS: $m/z = 780$ ($[M+H]^+$, 1%), 657 ($[M-C_6H_4NS]^+$, <1%);

$C_{39}H_{27}InN_3PS_3$ (779.01)