

Abstract

The synthesis, UV-Vis-absorption spectroscopy and electrochemical investigations of seven new tetrazolate complexes with Co^{II} , Ni^{II} , Cu^{II} and Zn^{II} is reported. Single-crystal XRD data reveal the formation of octahedral configured complexes. With the tridentate ligand PydtzH₂ {2,6-di(1*H*-tetrazol-5-yl)pyridine} the complexes [Co(Pydtz)(H₂O)Py₂], [Co(Pydtz)(H₂O)₂Py]·2H₂O, [Ni(Pydtz)Py₃]·2Py, [Cu(Pydtz)(H₂O)₂Py] and [Zn(Pydtz)(H₂O)Py₂]·Py were obtained. From the ligand (BTFT)H {5-[3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl]-1*H*-tetrazole}, the first complex with a polymeric structure [Cu(BTFT)₂Py₂]_n could be synthesized and fully characterised, including XRD, EPR spectroscopy and magnetic measurements. All these new complexes were crystallised from pyridine solutions and contain pyridine and water as coligands and sometimes as cocrystallisates.

Na₃(PPh₄)(Pydtz)₂·12H₂O and (Ph₄As)₂Pydtz·5H₂O were synthesized in order to have well soluble salts of the Pydtz²⁻-dianion for complex synthesis and large cations for possible anionic tetrazolate complexes. They were characterised using ¹H-, ¹³C-NMR and single-crystal XRD. The crystal-structures contain several middle to strong hydrogen bonds.

A further goal was the synthesis of new *N*-alkylated tetrazoles. Ten new *N*-alkylated tetrazoles were synthesized: (1-*N*,1-*N'*)-Me₂(Pydtz), (1-*N*,2-*N'*)-Me₂(Pydtz), (1-*N*,2-*N'*)-(n-Pent)₂Pydtz, (2-*N*,2-*N'*)-(n-Pent)₂Pydtz, (2-*N*,2-*N'*)-(2-But)₂(Pydtz), (2-*N*,2-*N'*)-(n-Pent)₂(1,3-BTB), (1-*N*,2-*N'*)-(n-Pent)₂(1,3-BTB), (2-*N*,2-*N'*)-(2-But)₂(1,4-BTB), (2-*N*)-Me(BTFT) and (2-*N*)-(2-But)(BTFT) with 1,*x*-BTBH₂ = 1,*x*-di(1*H*-tetrazol-5-yl)benzole, *x* = 3 or 4. All tetrazole derivatives were characterised by ¹H-, ¹³C-NMR and some additionally by single-crystal XRD or ¹⁵N-NMR. Unfortunately those ligands have very weak ligand strength and could not successfully be coordinated with M^{II}-transition metal cations, in contrast to 2*N*-MePytz = 2-(2*N*-1*H*-tetrazol-5-yl)pyridine, from which one complex, [Cu(2*N*-MePytz)₂Cl₂]·H₂O, was synthesized. [Cu(2*N*-MePytz)₂Cl₂]·H₂O had to be recrystallized from DMF and not from pyridine, because this delivered the tetrazole-free complex [CuCl₂Py₂]. Due to the weak binding of the *N*-alkylated tetrazole.

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

Kurzzusammenfassung

Hiermit wird über die Synthese, UV-Vis-absorptions-spektroskopische und elektrochemische Untersuchungen von sieben neuen Tetrazolat-Komplexen mit Co^{II} , Ni^{II} , Cu^{II} und Zn^{II} berichtet. Einkristall-XRD zeigt die Entstehung von oktaedrisch konfigurierten Komplexen. Mit dem dreizähligen Ligand PydtzH₂ {2,6-Di(1*H*-tetrazol-5-yl)pyridin} wurden die Komplexe [Co(Pydtz)(H₂O)Py₂], [Co(Pydtz)(H₂O)₂Py]·2H₂O, [Ni(Pydtz)Py₃]·2Py, [Cu(Pydtz)(H₂O)₂Py] und [Zn(Pydtz)(H₂O)Py₂]·Py erhalten. Von dem Ligand (BTFT)H {5-[3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl]-1*H*-tetrazole} konnte ein erster Komplex mit einer polymeren Struktur [Cu(BTFT)₂Py₂]_n synthetisiert und vollständig charakterisiert werden, inklusive XRD, ESR-Spektroskopie und magnetischen Messungen. Alle Komplexe wurden aus Pyridin umkristallisiert und enthalten Pyridin und Wasser als Coliganden und z.T. als Cokristallisate.

Na₃(PPh₄)(Pydtz)₂·12H₂O und (Ph₄As)₂Pydtz·5H₂O wurden in der Absicht synthetisiert, gut lösliche Salze mit dem Pydtz²⁻-Dianion zur Komplex-Synthese und große Kationen für mögliche anionische Komplexe zu haben. Sie wurden durch ¹H-, ¹³C-NMR und Einkristall-XRD charakterisiert. Die Kristallstrukturen enthalten zahlreiche mäßig bis starke Wasserstoffbrückenbindungen.

Ein weiteres Ziel war die Synthese neuer *N*-alkylierter Tetrazole. Zehn neue *N*-alkylierte Tetrazole wurden synthetisiert: (1-*N*,1-*N'*)-Me₂(Pydtz), (1-*N*,2-*N'*)-Me₂(Pydtz), (1-*N*,2-*N'*)-(n-Pent)₂Pydtz, (2-*N*,2-*N'*)-(n-Pent)₂Pydtz, (2-*N*,2-*N'*)-(2-But)₂(Pydtz), (2-*N*,2-*N'*)-(n-Pent)₂(1,3-BTB), (1-*N*,2-*N'*)-(n-Pent)₂(1,3-BTB), (2-*N*,2-*N'*)-(2-But)₂(1,4-BTB), (2-*N*)-Me(BTFT) und (2-*N*)-(2-But)(BTFT) mit 1,*x*-BTBH₂ = 1,*x*-Di(1*H*-tetrazol-5-yl)benzol, *x* = 3 oder 4. Alle Tetrazol-Derivate wurden durch ¹H-, ¹³C-NMR und manche zusätzlich durch Einkristall-XRD oder ¹⁵N-NMR charakterisiert. Leider haben diese Verbindungen eine schwache Ligandenstärke und konnten nicht erfolgreich mit M^{II}-Übergangsmetall-Kationen koordiniert werden, im Gegensatz zu 2*N*-MePytz = 2-(2*N*-1*H*-Tetrazol-5-yl)pyridin, von dem ein Komplex, [Cu(2*N*-MePytz)₂Cl₂]·H₂O, synthetisiert wurde. [Cu(2*N*-MePytz)₂Cl₂]·H₂O musste aus DMF kristallisiert werden und nicht aus Pyridin, weil dies den tetrazol-freien Komplex [CuCl₂Py₂] liefert, was an der schwachen Bindungsfähigkeit *N*-alkylierter Tetrazole liegt.

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