

Kupfer(II)-Koordinationspolymere mit Amiden

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität zu Köln

vorgelegt von

Ines Pinkert

aus Münster

Köln 2011

Berichtersteller: Prof. Dr. Gerd Meyer

Prof. Dr. Axel Klein

Tag der mündlichen Prüfung: 29 Januar 2011

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von Oktober 2008 bis November 2010 am Institut für Anorganische Chemie der Universität zu Köln unter der Anleitung von Prof. Dr. Gerd Meyer angefertigt.

Meinen Eltern

Kurzzusammenfassung

Das Ziel dieser Arbeit war es, neue Koordinationspolymere mit Kupfer(II) und biologisch relevanten Liganden herzustellen. Das Ligandenrepertoire bestand aus Isonicotinamid, Isonicotinsäure, Pyrazinamid, Pyrazinsäure, *p*-Aminobenzamid, 2,2'-Thiobisacetamid und dem offenkettigen Kryptanden Kryptofix 5. Es gelang im Rahmen der experimentellen Untersuchungen, 15 neue Kristallstrukturen, darunter 14 Koordinationspolymere, den Kupfer(II)-Komplexen hinzuzufügen. Die Charakterisierung erfolgte mittels Röntgenstrukturanalyse und IR-Spektroskopie. Zur weiteren Analyse wurde ESR-Spektroskopie, Absorptionsspektroskopie und magnetische Untersuchungen durchgeführt. Mit den Verbindungen ${}^2_{\infty}[\text{Cu}(\text{Aba})_2(\text{EtOH})_2](\text{ClO}_4)_2$ und ${}^2_{\infty}[\text{Cu}(\text{Aba})_2(\text{EtOH})_2](\text{BF}_4)_2$ konnten die ersten Aminobenzamidkupfer(II)-Komplexe kristallographisch untersucht werden. Neben der interessanten zweidimensionalen Schichtstruktur zeigen sie ungewöhnliche temperaturabhängige ESR-Signale. Die Umwandlung des axialen in ein rhombisches ESR-Signal findet ca. bei 210 K statt und ist reversibel. Die dritte neue Verbindung mit *p*-Aminobenzamid ${}^1_{\infty}[\text{Cu}_2(\text{Aba})_2(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NO}_3)_3](\text{NO}_3)$ ist kein zweikerniger Komplex, sondern es bildet unendliche Ketten mit zwei unterschiedlich koordinierten Kupferionen aus, welche verzerrt trigonal-bipyramidal koordiniert sind. Außergewöhnlich sind die Bindungslängen dieser trigonalen Bipyramide, die Bindungen der apikalen Liganden sind nicht elongiert. In allen anderen, mindestens fünffach koordinierten Komplexen dieser Arbeit, ist die typische Jahn-Teller-Verzerrung entlang der apikalen Bindungen zu beobachten. Obwohl Isonicotinamid ein häufig verwendeter Ligand ist, existiert bisher erst eine Verbindung, in der Isonicotinamid verbrückend zwischen zwei Metallionen fungiert. ${}^1_{\infty}[\text{Cu}(\text{Ina})_2(\text{NO}_3)_2]$ besteht aus eindimensionalen Ketten mit fünffach koordinierten Kupferionen. Die bevorzugt einfache Koordination über den Pyridinring spiegelt sich in der Reaktion mit KBr wider: Sobald ${}^1_{\infty}[\text{Cu}(\text{Ina})_2(\text{NO}_3)_2]$ mit KBr verrieben wird, entsteht ${}^1_{\infty}[\text{Cu}(\text{Ina})_2\text{Br}_2]$. In dieser Verbindung findet die Verbrückung zu Ketten über die Halogenliganden und nicht über Isonicotinamid statt. Pyrazinamid ist im Zusammenhang mit Kupfer(II) weitaus weniger untersucht worden als Isonicotinamid. Mit ${}^1_{\infty}[\text{Cu}(\text{Pya})(\text{NO}_3)_2]$ und ${}^2_{\infty}[\text{Cu}(\text{Pya})_2](\text{BF}_4)_2$ konnte gezeigt werden, dass sich der Chelatligand jedoch sehr gut für die Darstellung von Koordinationspolymeren eignet.

Abstract

The aim of this thesis was the preparation of new coordination polymers with copper(II) and biologically relevant ligands. The ligand repertoire includes isonicotinamide, isonicotinic acid, pyrazinamide, pyrazinic acid, *p*-aminobenzamide, 2,2'-thiobisacetamide and the cryptand "kryptofix 5". Fifteen new compounds were synthesized and their crystal structures determined. Fourteen of these are coordination polymers. X-ray diffraction and IR-spectroscopy were used for structural analysis. Further analyses were made by UV/Vis and EPR spectroscopy and by measuring the magnetic susceptibility. The compounds ${}^2_{\infty}[\text{Cu}(\text{Aba})_2(\text{EtOH})_2](\text{ClO}_4)_2$ and ${}^2_{\infty}[\text{Cu}(\text{Aba})_2(\text{EtOH})_2](\text{BF}_4)_2$ are the first copper(II) complexes with *p*-aminobenzamide. Besides the interesting two-dimensional layer structure, they also show unusual temperature dependent EPR signals. At room temperature they are axial but at lower temperatures they become rhombic. The transformations take place between 200 and 210 K, respectively, and are reversible. The third new *p*-aminobenzamide compound ${}^1_{\infty}[\text{Cu}_2(\text{Aba})_2(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NO}_3)_3](\text{NO}_3)$ is a complex with two differently coordinated copper(II) ions. Both coordination polyhedra are identical trigonal bipyramids, but one is coordinated by an aqua and one is coordinated by a nitrate ligand instead. They are bridged by the ligand to a one-dimensional chain. It is remarkable that the bond lengths of the apical ligands show no elongations. This is in contrast with the other copper(II) compounds prepared in this thesis, where the apical ligand bonding is elongated due to Jahn-Teller distortion. Though isonicotinamide is frequently used as a ligand, there is only one compound known to date, which exhibits a bridging coordination mode of this ligand. The new compound ${}^1_{\infty}[\text{Cu}(\text{Ina})_2(\text{NO}_3)_2]$ has a one dimensional chain structure with five-coordinate copper ions which are bridged by the ligand. The favorable coordination mode of isonicotinamide is reflected by the fact that ${}^1_{\infty}[\text{Cu}(\text{Ina})_2(\text{NO}_3)_2]$ rapidly reacts when ground with KBr to the six-coordinate copper complex ${}^1_{\infty}[\text{Cu}(\text{Ina})_2\text{Br}_2]$. In this complex, the ligand coordinates only through the pyridine ring while the bromide ions bridge the metal centers. Although pyrazinamide is less frequently used as a ligand for copper(II) complexes, the new ${}^1_{\infty}[\text{Cu}(\text{Pya})(\text{NO}_3)_2]$ and ${}^2_{\infty}[\text{Cu}(\text{Pya})_2](\text{BF}_4)_2$ complexes show that the chelating ligand is promising for the design of coordination polymers.

Inhaltsverzeichnis

Allgemeiner Teil

1. Einleitung.....	1
1.1 Die Münzmetalle.....	1
1.2 Das Element Kupfer	1
1.3 Oxidationsstufen und Koordinationschemie des Kupfers	2
1.4 Jahn-Teller-Verzerrung	3
1.5 Koordinationspolymere des Kupfers	5
1.6 Generelles zur Analyse von Koordinationspolymeren	6
2. Die Liganden	7
2.1 Isonicotinamid, Isonicotinsäure, Pyrazinamid und Pyrazinsäure	7
2.2 Aminobenzamide	8
2.3 2,2'-Thiobisacetamid	8
2.4 Tetraethylenglycol-bis-(8-quinolin)ether (Kryptofix 5)	9
3. Chemische Arbeitsmethoden	10
3.1 Isothermes Verdampfen im Becherglas	10
3.2 Solvothermalsynthese im Autoklaven	10
4. Analytische Methoden	11
4.1 Röntgenstrukturanalyse	11
4.2 Absorptionsspektroskopie	12
4.3 Schwingungsspektroskopie	13
4.4 ESR-Spektroskopie	13
4.5 Magnetische Messungen	14

Spezieller Teil

5. Diskussion der Ergebnisse.....	16
5.1 Zielsetzung und Einordnung der Ergebnisse	16
5.2 Anioneneinfluss und Ligandeneigenschaften für die Synthese von Koordinationspolymeren.....	17
5.3 Koordinationszahlen und Koordinationsgeometrie	18
5.3.1 Sechsfache Koordination	19
5.3.2 Fünffache Koordination	21
5.3.3 Vierfache Koordination	22
5.4 Analytische Ergebnisse	23

6. Strukturanalyse.....	25
6.1 Verbindungen mit Isonicotinamid (Ina).....	25
6.1.1 Diaqua-tetrakis(isonicotinamid)kupfer(II)-tetrafluoroborat (1).....	25
6.1.2 Bis(isonicotinamid)dinitratokupfer(II) (2).....	28
6.1.3 Dibromo(isonicotinamid)kupfer(II) (3).....	30
6.1.4 Triaqua-hexafluorosilicatobis(isonicotinamid)kupfer(II)hydrat (4).....	36
6.2 Verbindungen mit Pyrazinamid (Pya) und Pyrazincarboxylat (Pyc).....	41
6.2.1 Dinitrato(pyrazinamid)kupfer(II) (5).....	41
6.2.2 Aquanitratobis(pyrazinamid)kupfer(II)-nitrat (6).....	45
6.2.3 Bis(pyrazinamid)kupfer(II)-tetrafluoroborat (7).....	49
6.2.4 Pyrazincarboxylatotrifluoracetatokupfer(II) (8).....	53
6.3 Verbindungen mit <i>p</i> -Aminobenzamid (Aba).....	60
6.3.1 Bis(<i>p</i> -aminobenzamid)di(ethanol)kupfer(II)-perchlorat (9) und Bis(<i>p</i> -aminobenzamid)di(ethanol)kupfer(II)-tetrafluoroborat (10).....	60
6.3.2 Bis(<i>p</i> -aminobenzamid)triaquatrininitratobikupfer(II)-nitrat (11).....	65
6.3.3 Tetrachlorobis(<i>p</i> -Aminobenzamid)kupfer(II) (12).....	68
6.4 2,2'-Thiobisacetamid (Tba) und Kryptofix 5 (Kry5).....	73
6.4.1 Bis(thiobisacetamid)kupfer(II)-perchlorat (13).....	73
6.4.1 Diaqua(Kryptofix5)kupfer(II)-perchlorat (14).....	77
6.5 Protonierte Isonicotinsäure - (HIns)[Cu(H ₂ O)Cl ₃] (15).....	81
7. ESR-Spektroskopie.....	85
7.1 ESR-Messungen am Festkörper.....	86
7.1.1 Isotrope und axiale Spektren.....	86
7.1.2 Rhombische Spektren.....	89
7.1.3 Invers axiales Spektrum.....	90
7.2 Tieftemperatur-ESR-Spektroskopie am Festkörper.....	91
7.3 ESR-Spektroskopie in Lösung.....	93
8. Absorptionsspektroskopie.....	96
8.1 Absorptionsspektroskopie in Lösung.....	96
8.2 Absorptionsspektroskopie an Festkörper-Proben.....	99
9. Magnetische Messungen.....	103
10. Experimenteller Teil.....	105
10.1 Verwendete Chemikalien.....	105
10.2 Allgemeine Synthese.....	105
10.3 Darstellung von [Cu(Ina) ₂ Br ₂] (3).....	106
10.4 Darstellung von [Cu ₂ (Aba) ₂ (H ₂ O) ₃ (NO ₃) ₃]NO ₃ (11).....	107

10.5 Darstellung von $[\text{Cu}(\text{HAba})_2\text{Cl}_4]$ (12).....	107
10.6 Darstellung von $(\text{HIns})[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_3]$ (15).....	107
11. Zusammenfassung.....	108
12. Ausblick.....	115
Literaturverzeichnis	117
Anhang.....	121

1. Einleitung

1.1 Die Münzmetalle

Die Elektronenkonfiguration der äußeren Orbitale der Münzmetalle ist $(n-1)d^{10}ns^1$. Die erste Ionisierungsenergie ist aufgrund der durch die d^{10} -Konfiguration nicht so wirksam abgeschirmten Kernladung, viel höher, als beispielsweise bei den Alkalimetallen. Ebenso ist die Sublimationsenergie höher und begründet unter Anderem zusammen mit der hohen Ionisierungsenergie den edlen Charakter der Münzmetalle.^[1] Die Ähnlichkeit innerhalb der 11. Gruppe ist wesentlich geringer als bei drei aufeinander folgenden Elementen (insbesondere Kalium, Rubidium und Cäsium) der Alkalimetalle. Die stabilste Oxidationsstufe ist bei Silber +1, bei Kupfer +2 und bei Gold +3, bekannt sind jedoch Oxidationsstufen von -1 bis +5. Verbindungen mit der Oxidationsstufe +1 haben stärker kovalenten Charakter, weisen eine hohe Gitterenergie auf und sind daher häufig schwer löslich.

1.2 Das Element Kupfer

Das Elementsymbol des Kupfers (Cu) leitet sich von seinem lateinischen Namen *cuprum* ab, welcher auf die Herkunft der ersten Funde hindeutet: *aes cyprium* bedeutet „Erz aus Zypern“.^[2] Es gehört neben Silber und Gold zu den am längsten bekannten Metallen der Erdgeschichte, da es bereits vor 7.000 Jahren von der Menschheit verwendet wurde. Die Entdeckung des Kupfers veränderte die Lebensumstände der Steinzeitmenschen und leitete die Bronzezeit ein. Der Geschichtsabschnitt zwischen Jungsteinzeit und Bronzezeit zwischen dem 5. und 3. Jahrtausend v. Chr. wird daher manchmal auch Kupferzeit genannt. Später diente blankpoliertes Kupfer den Römern und Griechen unter Anderem zur Herstellung von Spiegeln, sowie als wichtiger Bestandteil der Legierungen Messing und Bronze für Schmuck- und Waffenherstellung.^[3]

Kupfer hat die Ordnungszahl 29 und gehört zu den Münzmetallen, ist aber das einzige der drei Münzmetalle, welches noch für neuzeitliche Geldherstellung verwendet wird, da es mit $68 \cdot 10^{-4}$ Massen-% häufiger in der Erdkruste vorkommt als Silber ($8 \cdot 10^{-6}$ Massen-%) und Gold ($4 \cdot 10^{-7}$ Massen-%) und somit günstiger ist als die übrigen Münzmetalle. Es ist unter

anderem noch immer zu 89% in der Rotmessing-Legierung *Nordisches Gold* der Euromünzen 50, 20 und 10 Cent enthalten. Die bekannte rote „Kupferfarbe“ stammt allerdings nicht von reinem Kupfer, denn an Luft wird es langsam oxidiert und mit einer dünnen roten Schicht von Cu_2O überzogen. Das elementare Metall hat eher eine gelbrote Farbe. Nach Silber zeigt Kupfer die beste elektrische Leitfähigkeit aller Metalle und wird daher z.B. für Stromkabel und Rohrleitungen eingesetzt. Es gehört aber im Gegensatz zu Silber eher zu den zähen Metallen und eignet sich daher besser für die industrielle Verarbeitung. Mit einem Standardpotential des Redoxpaares Cu/Cu^{2+} von +0,35 V ist Kupfer ein Edelmetall und kommt auch gediegen in der Natur vor. Weitaus häufiger jedoch sind Sulfide, Oxide oder Carbonate.^[4]

Stabile in der Natur vorkommende Isotope sind ^{63}Cu mit 69,17% und ^{65}Cu mit 30,83%; bekannt sind weitaus mehr, jedoch sind diese instabil.^[2] Kupfer kristallisiert in der *kubisch-dichtesten Packung*. Da es zu den ersten Metallen gehört für die diese Kristallstruktur bestimmt wurde, wird diese auch Kupferstruktur genannt.^[4]

1.3 Oxidationsstufen und Koordinationschemie des Kupfers^[2]

In Anbetracht zweier relativ stabiler (+1 und +2), sowie drei weniger stabilen (0, +3 und +4), aber hinlänglich bekannten Oxidationsstufen, ist die Koordinationschemie des Kupfers vielfältig. Verbindungen der Oxidationsstufe 0 (z.B. $\text{Cu}_2(\text{CO})_6$) sind selbst bei tiefen Temperaturen nur metastabil und daher selten. Ebenso selten sind Kupfer(IV)-Komplexe. Sie entstehen nur unter extremen Bedingungen. $\text{Cs}_2[\text{CuF}_6]$ erhält man beispielsweise durch Druckfluorierung eines Gemischs von CsCl und CsCuCl_3 bei 410°C. Auch dreiwertiges Kupfer lässt sich nur durch starke Oxidationsmittel realisieren. Blaues Cuprat(II) in Lösung kann beispielsweise mit Hypobromit zu Cuprat(III) oxidiert werden. Derartige Verbindungen besitzen eine hohe Oxidationskraft und sind daher in wässriger Lösung instabil. In Komplexverbindungen kommt Cu^{3+} jedoch sogar in biologischen Systemen vor, denn durch die Koordination an Peptide ändert sich die Oxidationskraft und das Redoxpotential steigt auf Werte bis +0,45 V an. Über die Koordinationspolyeder der vorherigen metastabilen Verbindungen gibt es nur wenig Aussagen, da Untersuchungsmethoden bzgl. der Strukturen unter extremen Bedingungen äußerst schwierig sind.

Kupfer(I) ist nicht die stabilste Oxidationsstufe, denn in wässriger Lösung disproportioniert es in vielen Fällen sofort zu Cu^0 und Cu^{2+} . CuCl , Cu_2O und Cu_2S sind Beispiele, in denen die Löslichkeit das Redoxpotential derartig beeinflusst, dass sehr schwerlösliche, disproportionationsstabile Kupferverbindungen entstehen. Im Ionenverband ist Cu^+ existenzfähig und besitzt in absteigender Häufigkeit die Koordinationszahl *vier* (meist tetraedrisch, z.B. $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$), *drei* (trigonal-planar, z.B. $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$) sowie die sonst eher ungewöhnliche Koordinationszahl *zwei* (z.B. Cu_2O) mit linearer Anordnung der Liganden.

Das kleinere Kupfer(II)-Ion tritt wegen der doppelt so hohen Ladung stärker in Wechselwirkung mit Wassermolekülen. Wegen der großen Hydratationsenergie, welche die zweite Ionisierungsenergie ausgleicht, ist es beständiger als Kupfer(I), obwohl letzteres die stabilere d^{10} - Elektronenkonfiguration innehat.^[5] Kupfer(II) bevorzugt nahezu gleichermaßen eine vierfache (quadratisch planar, z.B. in $(\text{NH}_4)_2\text{CuCl}_4$ bzw. tetraedrisch, z.B. in Cs_2CuCl_4) oder eine sechsfache Koordination (oktaedrisch, häufig Jahn-Teller-verzerrt). Die oktaedrische Koordination sowie die Jahn-Teller-Verzerrung werden im nachfolgenden Teil 1.4 genauer erläutert. Es gibt weiterhin eine Vielzahl von Beispielen (u.a. in dieser Arbeit in Kapitel 5), in der eine fünffache Koordination in Form einer tetragonalen Pyramide oder - jedoch seltener - einer trigonalen Bipyramide beobachtet werden. Ebenso existieren Verbindungen mit sieben und acht Donoratomen in der Koordinationssphäre (z.B. in Aquachloro(2,6-diacetylpyridindisemi-carbazon)kupfer(II) und Bis(4,7-diphenyl-1,10-phenanthrolin) dinitratokupfer(II)).^[6,7]

1.4 Jahn-Teller-Verzerrung^[4]

Koordinationspolyeder von Übergangsmetallkomplexen sind nur regelmäßig, wenn eine symmetrische Ladungsverteilung (kugelförmig) um das Zentralatom gegeben ist. Dies ist nur dann der Fall, wenn entweder alle d-Atomorbitale *leer*, *halb* oder *voll* besetzt sind. Bei allen anderen Elektronenkonfigurationen können zum Teil sehr starke Verzerrungen auftreten. Diese kommen durch die je nach Besetzung der d-Orbitale unterschiedlich starken, abstoßenden Wechselwirkungen der Liganden mit den Valenzelektronen des Metalls zustande. Bei einer sechsfachen oktaedrischen Koordination nähern sich die Liganden, wenn das Zentralatom im Ursprung eines Koordinatensystems läge, über die Achsen an das

Metallion an. Die Wechselwirkungen der Ligatortome mit dem d_z^2 - und dem $d_{x^2-y^2}$ -Orbital sind daher größer als mit den zwischen den Achsen liegenden d-Orbitalen (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}). Da dies einen Energiegewinn zur Folge hat (Ligandenfeldstabilisierungsenergie), wird die Entartung der d-Orbitale aufgehoben. Je nach Ligandenstärke und Elektronenkonfiguration des Metalls fällt der Energiegewinn unterschiedlich groß aus.

Bei Kupfer(II) tritt eine weitere Aufhebung der Entartung ein. Da sich in den auf den Achsen liegenden Orbitalen eine ungerade Anzahl von Elektronen befindet, ist es energetisch günstiger, das d_z^2 -Orbital zweifach und das $d_{x^2-y^2}$ -Orbital einfach zu besetzen. Dadurch wird die Abstoßung der auf der z-Achse liegenden Liganden vergrößert und sie entfernen sich weiter vom Zentrum, was eine energetische Absenkung des d_z^2 -Orbitals zur Folge hat. Die übrigen Liganden nähern sich dem $d_{x^2-y^2}$ -Orbital an, dadurch wird dies in gleichem Maße destabilisiert. Es tritt eine tetragonale Streckung des Oktaeders ein, die bis zu 60 pm betragen kann. In Abbildung 1^[8] sind dazu die schematischen Darstellungen zweier Oktaeder aus der Seitenansicht gezeigt, in der sich zwei Liganden der tetragonalen Grundfläche überdecken.

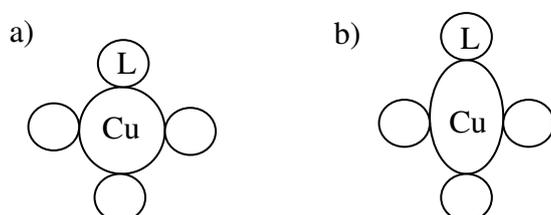


Abbildung 1: a) Reguläres Oktaeder b) Jahn-Teller-verzerrtes Oktaeder

Die unsymmetrische Besetzung der Orbitale hat einen Energiegewinn zur Folge. Dieser Effekt, der durch Wechselwirkungen der Liganden mit den d-Orbitalen eine Deformierung der Koordinationspolyeder hervorruft, wird *Jahn-Teller-Verzerrung* genannt. Wie Abbildung 1 ebenfalls verdeutlicht, ist in einem regulären Oktaeder der Winkel zwischen dem Metallion und den Liganden nicht so entscheidend für bindende Wechselwirkungen, falls der Abstand gleich bleibt. Bei einer Streckung des d_z^2 -Orbitals kann jedoch nur von bindenden Wechselwirkungen zwischen Metallion und den vertikalen Liganden gesprochen werden, wenn sich diese nah an der z-Achse befinden und nicht zu weit heraus gekippt oder entfernt sind.

Wenn das $d_{x^2-y^2}$ -Orbital voll und das d_z^2 -Orbital nur halb besetzt ist kann es aus den gleichen oben genannten Gründen auch zu einer (selteneren) tetragonalen Stauchung kommen. Ebenso ist der Jahn-Teller-Effekt die Begründung der Tatsache, warum tetraedrische Koordination bei Übergangsmetallen nur äußerst selten auftritt. Eine Annäherung zwischen den Achsen an die dort liegenden Orbitale liefert nicht den nötigen Energiegewinn. Günstiger ist bei vier Liganden eine quadratisch planare Koordination als Extremfall der tetragonalen Streckung des Oktaeders.

Per Konvention werden in dieser Arbeit Liganden, welche durch eine Jahn-Teller-Verzerrung weiter entfernt sind, als die übrigen Liganden, als apikale, auf der z-Achse liegenden Liganden betrachtet.

1.5 Koordinationspolymere des Kupfers

Im Englischen wird häufig anstatt von Koordinationspolymeren, also *coordination polymers*, von *metal organic framework* (MOF) oder auch von *crystal engineering* gesprochen. Ein Koordinationspolymer ist typischerweise aus diskreten Blöcken aufgebaut welche zu größeren Blöcken über koordinative (kovalente) Bindungen oder schwächere intermolekulare Kräfte verknüpft werden. Die diskreten Blöcke setzen sich aus organischen Liganden und Metallionen in Form von Komplexen und/oder Ionen zusammen. Einbauen von Metallatomen in organische Supramoleküle bringt viele Vorteile. Es entsteht ein Zugang zu physikalischen Eigenschaften, wie Leitfähigkeit, magnetische Suszeptibilität und katalytische Aktivität, die für ausschließlich organische Festkörper weniger üblich oder überhaupt nicht möglich sind.^[9] Eine große Herausforderung dabei ist unter Anderem, den Aufbau in drei Dimensionen zu kontrollieren. Koordinationspolymere mit koordinativen Bindungen sind mit Hilfe der Grundlagen der Koordinationschemie eher vorauszusagen und sind meist robuster als solche mit Sekundärwechselwirkungen.^[10] Ist der Zusammenhalt mittels Wasserstoffbrücken gegeben, sind die Verbindungen häufig wesentlich besser löslich, was die Analyse der Eigenschaften ungemein erleichtert; außerdem können Sekundärwechselwirkungen eher Veränderungen in der Struktur nachgeben, als starre kovalente Gerüste.

Es sind die Kristallstrukturen von über 600 Koordinationspolymeren des Cu^{2+} -Kations mit sehr unterschiedlichen Strukturen bekannt.^[11,12] Ein Vorteil und zugleich auch ein Nachteil des koordinativ flexiblen Kations ist die Vielfalt an Koordinationszahlen und Koordinationspolyedern, da es sich äußerst schwierig gestaltet, Vorhersagen bezüglich der genauen Anordnung einer neuen Verbindung zu treffen. Es gibt viele nicht untersuchte potentielle Liganden, die zum Teil auch biochemische Relevanz besitzen und daher gerade in Verbindung mit Kupfer, einem Metall was ebenfalls in Organismen vorkommt, interessant sind.

1.6 Generelles zur Analyse von Koordinationspolymeren

Analytische Untersuchungen in Lösung sind bei Koordinationspolymeren mit kovalenter Verknüpfung nur begrenzt möglich. Sind die einzelnen diskreten Baueinheiten über Wasserstoffbrücken verknüpft, kann die Koordinationssphäre des Kupfers erhalten bleiben, indem lediglich Lösemittelmoleküle zwischen die Wasserstoffbrücken eingebaut werden. Dennoch kann ein Ligandenaustausch stattfinden, da organische Lösemittel, wie z.B. Ethanol, Wasser, Tetrahydrofuran, Dichlormethan oder Acetonitril, gute Donoren sind und koordinative Bindungen eingehen können. Handelt es sich um koordinative Verbrückung zwischen den Kupferatomen müssen diese zum Teil gebrochen werden damit die Substanz überhaupt solvatisiert werden kann. Die freigewordenen Koordinationsstellen werden sofort von Lösemittelmolekülen besetzt und die Koordinationssphäre ändert sich. In den meisten Fällen wird eine ungespannte völlig quadratisch planare Koordination eingenommen. Absorptionsspektren, elektrochemische Untersuchungen und ESR in Lösung lassen daher nicht direkt Rückschlüsse auf die Eigenschaften der Festkörpersubstanzen zu. Diese Arbeit beschränkt sich demzufolge bis auf einige Ausnahmen auf Untersuchungen, die am Festkörper durchgeführt werden können.

2. Die Liganden

Für diese Arbeit wurden biologisch relevante Liganden verwendet, die mindestens zwei räumlich voneinander getrennte Koordinationsstellen aufweisen und sich damit als *Linker* (d.h. Verbrückung durch Koordination) für zwei Metallzentren eignen. Liganden mit biologischer Aktivität zeigen in einem Metallkomplex unter Umständen verbesserte Eigenschaften als der freie Ligand, daher sind sie verheißungsvolle Liganden. Kupfer(II) wird im Sinne des HSAB-Prinzips^[2] weder eindeutig zu den harten noch zu den weichen Säuren gezählt, daher können sowohl eher weiche Schwefel- und Stickstoff- als auch härtere Sauerstoffatome als Bindungsstellen dienen. In diesem Abschnitt werden die Liganden, die für diese Arbeit verwendet wurden, vorgestellt.

2.1 Isonicotinamid, Isonicotinsäure, Pyrazinamid und Pyrazinsäure

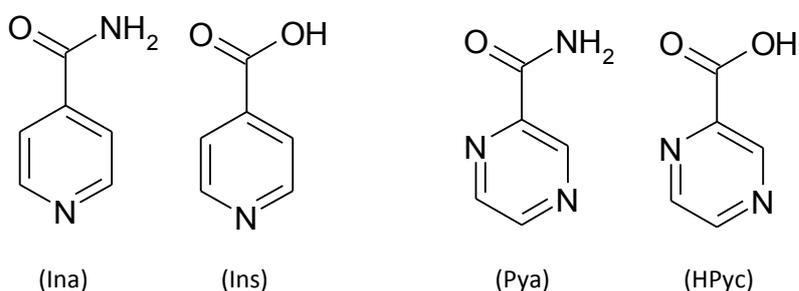


Abbildung 2: Strukturformeln von Isonicotinamid, Isonicotinsäure, Pyrazinamid und Pyrazinsäure (v.l.).

Pyridinderivate mit Carboxyl- oder Amidgruppen sind Bestandteile von Coenzymen, die an verschiedenen physiologisch wichtigen Oxidationen oder Reduktionen teilnehmen^[13], da sie die Möglichkeit haben, feste koordinative Bindungen zu verschiedenen Übergangsmetallionen einzugehen.^[14] Isonicotinamid und Pyrazinamid werden für die medikamentöse Behandlung von Tuberkulose eingesetzt. Außerdem sind sie fiebersenkend, antibakteriell und fibrinolytisch, d.h. sie können Blutgerinnsel auflösen.^[15,16]

Interessanterweise finden auch verschiedene Salze von Isonicotinamid Anwendung als Medikamente.^[17] Wegen der Wichtigkeit von Isonicotinamid für lebende Organismen, sind auch Derivate interessante Liganden, um bioanorganische supramolekulare Netzwerke mit kovalenten^[18,19,20,21] und schwächeren Sekundärwechselwirkungen aufzubauen.^[9, 20] Es gibt

bereits einige interessante Berichte über Koordinationsverbindungen mit Isonicotinamid.^[9,14,20,22]

2.2 Aminobenzamide

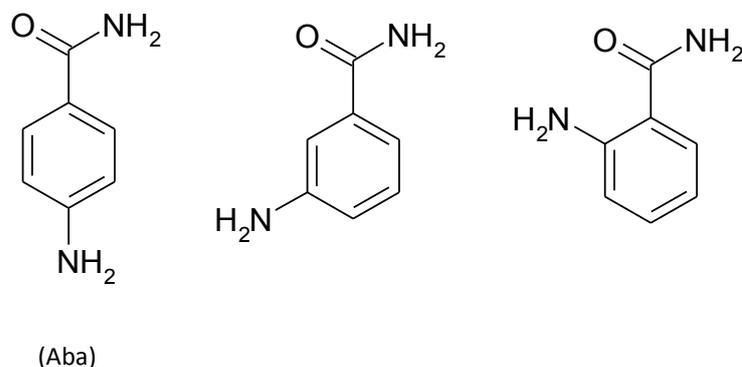


Abbildung 3: Strukturformeln von *p*-, *m*-, und *o*-Aminobenzamid (v.l.).

p- und *o*-Aminobenzamide werden für die Synthese von Makromolekülen verwendet. Regelmäßig verzweigte Makromoleküle, so genannte *Dendrone*, werden untersucht, um hydrophobe Verbindungen, z.B. Krebsmedikamente, einzukapseln und durch den Körper zu transportieren.^[23] Ebenso findet das Derivat *m*-Aminobenzamid als Inhibitor für das körpereigene Enzym Poly(AdPribose)polymerase (PAPRP-1), welches für die DNA-Reparatur zuständig ist, Anwendung. Eine derartige Hemmung könnte auch bei der Bekämpfung von Krebszellen helfen.^[24] In dieser Arbeit wird sich auf Ergebnisse mit *p*-Aminobenzamid beschränkt.

2.3 2,2'-Thiobisacetamid

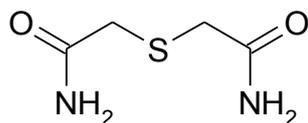


Abbildung 4: Strukturformel von 2,2'-Thiobisacetamid (Tba).

Thioacetamid ist karzinogen und spielt in der Erforschung der Fibrose der Organe, speziell der Leberfibrose und Zirrhose eine große Rolle, da es zur Induktion von Leberschäden in

Tierversuchen eingesetzt wird.^[25,26] 2,2'-Thiobisacetamid wird in der Kosmetikindustrie auch Thiodiglycolamid genannt und als Antioxidans verwendet.^[27]

2.4 Tetraethylenglycol-bis-(8-quinolin)ether (Kryptofix 5)

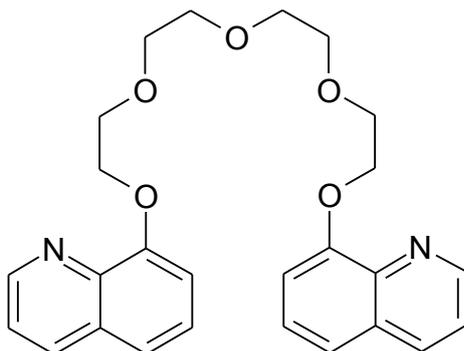


Abbildung 5: Strukturformel von Kryptofix 5 (Kry5).

Makrocyclische Polyether, auch Kronenether genannt, binden stärker als monofunktionale oder lineare polyfunktionale Ether gleicher Basizität.^[28] Seit dem ersten Bericht von einem Ionentransport eines Kaliumions durch die mitochondriale Membran mit Hilfe des zyklischen Makromoleküls Valinomycin,^[29] wurden viele natürlich vorkommende und auch synthetisch hergestellte Liganden auf ihre Funktion bzgl. Ionentransport untersucht. Darunter sind auch Kronenether und Kryptanden, da auch nichtzyklische offenkettige Polyether mit zusätzlichen Stickstoffdonoren ähnliche Eigenschaften zeigen. Bisher sind vor allem die Kryptanden noch relativ wenig untersucht.^[30] Bei diesem Liganden handelt es zwar sich um ein Amid, dennoch besitzt dieser Kryptand eine Kombination aus Stickstoff- und Sauerstoffdonoratomen und wurde daher ebenfalls untersucht.

3. Chemische Arbeitsmethoden

3.1 Isothermes Verdampfen im Becherglas

Perfekt geformte Einkristalle in messbarer Größe brauchen Zeit und Ruhe, denn das Kristallwachstum ist sehr empfindlich gerade bezüglich Erschütterungen. Da die Ausgangsstoffe (Kupfer(II)salze und organische Liganden) sowie die Produkte dieser Arbeit luftstabil sind, ist isothermes Verdampfen im Becherglas die Methode der Wahl. Dabei wurden die Edukte jeweils in dem entsprechenden Lösemittel gelöst und vereinigt. Bei einigen Reaktionen erfolgte der Lösevorgang unter Zufuhr von Hitze. Anschließend werden die auf Raumtemperatur abgekühlten Bechergläser mit PARAFILM[®] abgedeckt, der mit einigen Nadelstichen perforiert wurde. Durch das isotherme Verdampfen des Lösemittels erfolgt eine Übersättigung der Lösung. Im Falle der *homogenen Keimbildung* erfolgt spontane Kristallisation, um die Übersättigung zügig abzubauen. Ist die Keimbildung *heterogen*, erfolgt eine Kristallisation an Fremdstoffen z.B. Staub oder am Rand des Becherglases.

Neben der einfachen Handhabung ist ein wesentlicher Vorteil dieser Methode, dass die Überwachung des Kristallwachstums sehr einfach ist und jederzeit individuell entschieden werden kann, ob ein Kristall geeignet ist für eine Messung. Ein Nachteil dieser Methode ist, dass die Bedingungen schwer zu kontrollieren sind. Temperaturschwankungen, Luftfeuchtigkeit sowie die Geschwindigkeit des Verdampfens des Lösemittels sind meist unbekannte Faktoren.

3.2 Solvothermalsynthese im Autoklaven

Unter einem Autoklav (gr./lat. selbstverschließend) versteht man einen gasdichten Druckbehälter, in dem flüssige Gemische über ihren Siedepunkt hinaus erhitzt werden können, ohne dass sie verdampfen. Der Begriff *Hydrothermalsynthese* umfasst den gesamten Bereich oberhalb 100°C und 1 bar, da es sich speziell um das Lösungsmittel Wasser handelt. Der früher in den Geowissenschaften gemachte Unterschied zwischen dem *hydrothermalen* und *pneumatolytischen* Bereich (unter- bzw. oberhalb der kritischen

Temperatur) ist entfallen, da keinerlei Diskontinuitäten im Verhalten der Lösung beim Übergang beobachtet wurden. Außerdem ist eine Unterscheidung dieser beiden Bereiche schwierig, da die kritische Temperatur von z.B. wässrigen (komplexen) Lösungen bis zu 100°C über der von Wasser liegen kann und nur äußerst selten bekannt ist.^[31]

Mittels dieser Synthesemethode können unter Normalbedingungen unlösliche Stoffe in Lösung gebracht werden, oder es finden Reaktionen statt, die sonst thermodynamisch oder kinetisch gehemmt sind. Die Feststoffe werden mit wenigen Millilitern (max. 12 mL) des entsprechenden Lösungsmittels in einen Teflonbehälter mit Deckel gegeben und anschließend in druckfeste Metallbehälter gestellt, dessen Schraubverschluss mechanisch fest verschlossen wird. Der Reaktionscontainer wird dann im Ofen für mehrere Tage auf die entsprechende Reaktionstemperatur gebracht und kann nach langsamem Abkühlen geöffnet werden.

4. Analytische Methoden

4.1 Röntgenstrukturanalyse

Die Kenntnis des genauen atomaren Aufbaus einer chemischen Verbindung ist essentiell um daraus Bindungswinkel und Bindungslängen sowie die Zusammensetzung einer neuen Substanz zu erfahren. Lichtmikroskopisch lassen sich diese Informationen nicht erhalten, da interatomare Abstände in einem Bereich von 100-300 pm und damit weit unterhalb der Wellenlänge des sichtbaren Lichts (400-800 nm) liegen. Bereits 1912 erkannte Max von Laue, dass Röntgenstrahlen an der dreidimensionalen Gitterstruktur von Festkörpern ohne Änderung der Wellenlänge gebeugt werden und sich so durch Vermessen dieser Reflexe über ihre Geometrie und Intensität auf die Kristallstruktur schließen lässt.^[32]

Für diese Arbeit wurden optisch schön gewachsene Einkristalle in 0,1–0,6 mm großen Glaskapillaren eingeschmolzen und auf einen Goniometerkopf aufgesetzt. Die Beugungsexperimente wurden auf so genannten **Image Plate Diffraction Systemen (STOE-IPDS I und II)** mit durch Graphit monochromatisierter Mo-K_α-Strahlung durchgeführt. Die gebeugten Röntgenstrahlen werden dabei auf einer Image Plate registriert. Diese Bildplatte ist mit BaBrF beschichtet und dieses mit Eu²⁺ dotiert, welches durch die auftreffenden Röntgenstrahlen zu Eu³⁺ oxidiert wird. Die so entstehenden Farbzentren werden mittels

eines Neodym-YAG-Lasers ausgelesen und anschließend durch Bestrahlung mit weißem Licht wieder gelöscht. Um eine Struktur vollständig aufzuklären, werden ca. 100 Bilder benötigt, die durch eine Drehung des Kristalls um 1-2° entlang der Goniometerachse entstehen. Die Belichtungszeit der Bildplatten ist abhängig von der Kristallqualität und wird so gewählt, dass die maximale Pixelintensität der stärksten Reflexe an der oberen Grenze der Registrierbarkeit liegt.

Eine Reduktion der Daten aus den Beugungsexperimenten dieser Arbeit und eine numerische Absorptionskorrektur erfolgten mit dem *STOE*-Programmpaket.^[33] Die Integration und Zellbestimmungen wurden mit dem Programm *X-Area*^[34] durchgeführt. Mit Hilfe der Programme *SIR-92*^[35] und *WinGX* (Version 1.70.01)^[33] wurden die Strukturlösungen vorgenommen. Eine Verfeinerung des Strukturmodells erfolgte mit dem Programm *SHELXL-97*^[36] nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate über die Anpassung der berechneten Strukturfaktorquadrate $|F_c|^2$ des gefundenen Modells an die gemessenen Strukturfaktorquadrate $|F_0|^2$. Für die ersten Verfeinerungszyklen wurden isotrope Auslenkungsparameter verwendet, aber gegen Ende der Strukturlösung wurden alle Atomlagen und anisotrope Auslenkungsparameter zu Grunde gelegt. Außer in separat erwähnten Fällen wurden die Lagen der Wasserstoffatome über Standardbindungsängen und Standardbindungswinkel mit Hilfe des *Riding-Models*^[37] geometrisch berechnet. Die Überprüfung der Struktur erfolgte mit *PLATON*^[38] und die graphischen Darstellungen wurden mit *Diamond*^[39] erstellt.

4.2 Absorptionsspektroskopie^[40]

Bestrahlt man eine Substanz mit elektromagnetischen Wellen, treten Wechselwirkungen der Materie mit den Lichtquanten ein. Absorbiert eine chemische Verbindung im Bereich des ultravioletten und des sichtbaren Lichts, führt dies zur Anregung von Elektronen aus dem energetisch höchstbesetzten Orbital (HOMO) in ein höher liegendes, unbesetztes Orbital (LUMO). Findet dies in dem für den Menschen wahrnehmbaren Bereich statt, erscheint die Substanz in der Komplementärfarbe des absorbierten Lichts. Der Unterschied zwischen eingestrahlttem und ausgestrahlttem Licht lässt auf die Frequenz des absorbierten Lichts

schließen und somit auf die elektronische Struktur der Substanz. Meist werden die Spektren in Lösung aufgenommen, mit einer Konzentration von ca. 10^{-4} mol/L. Dazu werden optisch reine Lösungsmittel benötigt, die möglichst wenig Eigenabsorption zeigen. Festkörper können entweder als fein aufgetragenes Pulver, direkt als Kristall, wenn dieser Transmission zulässt, oder mit einem Fenstermaterial (z.B. KBr oder CdI_2) in einem Pressling gemessen werden.

Für die Messungen wurde ein Absorptionsspektrometer *U-2900* der Firma *Hitachi* verwendet, die graphische Darstellung erfolgte mit *ORIGIN*^[41].

4.3 Schwingungsspektroskopie^[40]

Der Bereich der längeren Wellenlängen anschließend an das sichtbare Licht regt Moleküle zu Schwingungen und Rotationen an. Je nach Bindungsart und chemischer Umgebung im Molekül sind die Schwingungen deutlich voneinander zu unterscheiden und lassen Rückschlüsse auf funktionelle Gruppen zu oder dienen der Identifizierung einer Substanz. Es kann auf zwei Arten gemessen werden. Zum einen die direkte Absorption (Infrarotspektren) oder die indirekte Streustrahlung (Ramanspektren). IR- und Ramanspektren sind inverse Methoden, da im Infrarotbereich nur polare Bindungen absorbieren, wohingegen die unpolaren Bindungen ramanaktiv sind.

Infrarotspektren werden meistens an dünnen Presslingen mit unter Druck flüssig werdendem Fenstermaterial, wie beispielsweise Kaliumbromid oder Cadmiumdiiodid, gemessen. Flüssige Substanzen können in einem Paraffinöl (Nujol) gemessen werden.

Aufgenommen wurden die Daten an KBr-Presslingen mit einem Spektrometer *IFS/66v/S* bzw. *Alpha-T* der Firma *Bruker*, die graphische Darstellung der Messungen erfolgte mit *ORIGIN*^[41].

4.4 ESR-Spektroskopie^[42,43]

Das erste ESR-Spektrum wurde von *E. K. Zavoisky* vor über 60 Jahren an $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ aufgenommen, mit einer Radiofrequenz bei 133 MHz und einem variablen magnetischen Feld von wenigen Millitesla. Mittlerweile ist die Methode sehr ausgereift und erlaubt sehr

genaue Messungen in weiten Bereichen der Physik, Chemie, Biologie, Geographie, Materialwissenschaften und anderen Zweigen der Naturwissenschaften.

Bei einigen Übergangsmetallionen wie Cu^{2+} , Mn^{2+} und V^{4+} ist es schon bei Raumtemperatur möglich, ein ESR-Spektrum zu erhalten, da die Relaxationsraten langsam genug sind, um beobachtet werden zu können. So wurden die ESR-Messungen dieser Arbeit sowohl bei Raumtemperatur und Tieftemperatur, als auch in Lösung durchgeführt.

Die Abkürzung ESR - im Englischen mit EPR abgekürzt - steht für Elektronenspinresonanz. Bei dieser Spektroskopiemethode werden die magnetischen Momente ungepaarter Elektronen detektiert. Grundlage dieser Spektroskopie ist, ebenso wie bei der NMR-Spektroskopie, das Phänomen der magnetischen Resonanz. Der Unterschied ist jedoch, dass bei der ESR-Spektroskopie nicht der Kernspin, sondern der Spin der Elektronen wechselwirkt. Bringt man paramagnetische Substanzen in ein Magnetfeld, so richten sich nicht nur die Spins der Kerne, sondern auch die Elektronen mit dem Feld aus. Dabei kommt es zu dem so genannten *Zeemann-Effekt*, d.h. zu einer Aufspaltung in zwei energetisch unterschiedliche Niveaus. Strahlt man nun ein elektromagnetisches Wechselfeld ein, kommt es im Resonanzfall, d.h. der Elektronenspin wechselt von der parallelen in die antiparallele Ausrichtung zum Magnetfeld, zur Absorption von Energie aus dem Feld und zur Besetzung des energiereicheren Niveaus. Dieses Signal der Elektronenspinresonanz kann Informationen über die elektronische und geometrische Struktur, Lebensdauer, Konzentration und Bindungsverhältnisse einer paramagnetischen Verbindung liefern. Die Signalform ist auch abhängig von der Probenpräparation. Es kann in Lösung, am Pulver oder auch am Kristall gemessen werden. Im letzten Fall spielt die Anisotropie des Kristalls eine erhebliche Rolle. Je nach Lage des Kristalls kann sich das Signal verändern.

Das verwendete Gerät für die ESR-Messungen war ein *Bruker ELEXSYS 500E (X-Band)* mit *Oxford Helium-Kryostat (4 K)*. Die graphische Darstellung der Messungen erfolgte mit ORIGIN^[41].

4.5 Magnetische Messungen^[44]

In Festkörpern aus Metallkomplexen, in denen die ungepaarten Elektronen der verschiedenen Metallatome effektiv isoliert sind, kann das magnetische Moments mittels

der magnetischen Suszeptibilität betrachtet werden. Die isolierten Metallkomplexe können als kleine Magnete verstanden werden, von denen jeder ein eigenes magnetisches Feld erzeugt. Besteht der Festkörper nur aus gleichen Metallkomplexen, erzeugen alle ein gleich starkes magnetisches Feld. Durch thermische Bewegungen ist die Orientierung dieser Felder willkürlich. Im *Curie-Gesetz*

$$\chi = C/T \quad (1.1)$$

wobei χ , die Suszeptibilität, C die stoffspezifische Curie-Konstante und T die Temperatur in Kelvin bedeutet, ist diese Abhängigkeit wegen der thermischen Bewegungen berücksichtigt. Aber die Konstante C lässt Rückschlüsse auf die Größe des magnetischen Spins, d.h. auf das magnetische Moment μ des Komplexes, zu. Das magnetische Moment ist unabhängig von der Temperatur. Die dimensionslose Größe χ ist die Suszeptibilität pro Volumeneinheit. Um die Größe des magnetischen Moments, bezogen auf einen bestimmten Komplex zu bestimmen, wird χ durch das spezifische Gewicht der Probe geteilt, so dass man die Suszeptibilität pro Masseneinheit erhält und dann mit der molaren Masse multipliziert. Dann erhält man die molare Suszeptibilität χ_m , welche folgender Gleichung für paramagnetische Substanzen mit Spin-Spin-Kopplung folgt:

$$\chi_m = C/(T-\theta) \quad (1.2)$$

wobei θ die systemspezifische Weiss-Konstante ist, die kooperative Wechselwirkungen berücksichtigt.

Die magnetischen Messungen wurden an gemörserten Proben mit einem *MPMS XL7 (Quantum Design)* zwischen 2 und 300 K bei einem Feld von 1 T durchgeführt, die graphische Darstellung der Messungen erfolgte mit *ORIGIN*^[41].

5. Diskussion der Ergebnisse

Im Rahmen dieser Arbeit konnten 15 neue Kupfer(II)-Verbindungen dargestellt und mittels Röntgenstrukturanalyse am Einkristall untersucht werden. Die weitere Analyse erfolgte mittels Schwingungs-, Absorptions- und ESR-Spektroskopie. Ferner wurden einige magnetische Messungen durchgeführt. In Tabelle 1 sind alle Verbindungen aufgelistet und nach dem jeweiligen organischen Liganden sortiert. Bei der systematischen Benennung der Komplexe wurde der organische Amid- (oder der entsprechende Ligand) vor den Aqualiganden gesetzt um zu verdeutlichen, dass dieser stärker an das Kupferion bindet.

Tabelle 1: Übersicht über die neu synthetisierten Verbindungen dieser Arbeit.

Verbindungen mit Isonicotinamid (Ina) / Isonicotinsäure (Ins)	Verbindungen mit Pyrazinamid (Pya) / Pyrazincarboxylat (Pyc)
$[\text{Cu}(\text{Ina})_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{BF}_4)_2$ (1)	${}^1_{\infty}[\text{Cu}(\text{Pya})(\text{NO}_3)_2]$ (5)
${}^1_{\infty}[\text{Cu}(\text{Ina})_2(\text{NO}_3)_2]$ (2)	$[\text{Cu}(\text{Pya})_2(\text{H}_2\text{O})\text{NO}_3]\text{NO}_3$ (6)
${}^1_{\infty}[\text{Cu}(\text{Ina})_2\text{Br}_2]$ (3)	${}^2_{\infty}[\text{Cu}(\text{Pya})_2](\text{BF}_4)_2$ (7)
$[\text{Cu}(\text{Ina})_2(\text{H}_2\text{O})_3(\text{SiF}_6)] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (4)	${}^2_{\infty}[\text{Cu}(\text{Pyc})(\text{Tfa})]$ (8)
$(\text{HIns})[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_3]$ (15)	Tfa = Trifluoracetat
Verbindungen mit <i>p</i> -Aminobenzamid (Aba)	Verbindungen mit 2,2'-Thiobisacetamid (Tba) und Kryptofix 5 (Kry5)
${}^2_{\infty}[\text{Cu}(\text{Aba})_2(\text{EtOH})_2](\text{ClO}_4)_2$ (9)	$[\text{Cu}(\text{Tba})_2](\text{ClO}_4)_2$ (13)
${}^2_{\infty}[\text{Cu}(\text{Aba})_2(\text{EtOH})_2](\text{BF}_4)_2$ (10)	$[\text{Cu}(\text{Kry5})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$ (14)
${}^1_{\infty}[\text{Cu}_2(\text{Aba})_2(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NO}_3)_3](\text{NO}_3)$ (11)	
$[\text{Cu}(\text{HAba})_2\text{Cl}_4]$ (12)	

5.1 Zielsetzung und Einordnung der Ergebnisse

Das Ziel dieser Arbeit war, neue Koordinationspolymere des Kupfers in der Oxidationsstufe +2 mit Amidien herzustellen und diese mit Hilfe spektroskopischer Methoden zu untersuchen. Bei vierzehn der aufgelisteten Verbindungen handelt es sich in der Tat um Koordinationspolymere. Wiederum acht dieser Verbindungen, namentlich **2**, **3**, **5**, **7**, **8**, **9**, **10** und **11**, zeigen eine kovalente Verbrückung der Kupferionen mittels der Liganden. Vier der acht Verbindungen (**2**, **3**, **5** und **11**) bilden eindimensionale Stränge aus, die im Falle von **11**

weiterhin über aromatische Wechselwirkungen zu Doppelsträngen verknüpft sind. Die Verbindungen **7**, **8**, **9** und **10** sind aus zweidimensionalen gewellten Schichten oder Faltblattstrukturen aufgebaut, zwischen denen über die Anionen Wasserstoffbrückenbindungen ausgebildet werden. Die Kristallstrukturen der übrigen sechs Verbindungen (**1**, **4**, **6**, **12**, **13** und **15**) werden durch wesentliche intermolekulare Wechselwirkungen zu Supramolekülen. Das bestimmende Strukturmotiv bei **6**, **12** und **15** sind beispielsweise parallele Schichtstrukturen der aromatischen Liganden. Lediglich die Kristallstruktur von **14** wird von Monomeren ohne nennenswerte sekundäre Wechselwirkungen bestimmt. Diese Verbindung fällt auch hinsichtlich ihres Liganden etwas aus dem Rahmen, da es sich um einen Polyether und nicht um ein Amid handelt. Da der Kry5-Ligand ebenso wie die anderen Liganden eine Stickstoff- und eine Sauerstoffkoordinationsstelle innehat und durch die offenkettige Form über zumindest potentielle verbrückende Eigenschaften verfügt, wurde er ebenfalls untersucht.

Bei den Liganden der Verbindung **15** handelt es sich um die entsprechende Carbonsäure des Amids und bei der Verbindung **8** ist das entsprechende Carboxylat des Amids entstanden. Als Edukt für die Synthesen dieser Verbindung wurden jedoch Amide verwendet.

5.2 Anioneneinfluss und Ligandeneigenschaften für die Synthese von Koordinationspolymeren

Der Einfluss der Anionen (als Co-Liganden) auf die Art eines Koordinationspolymers ist nicht zu vernachlässigen. Bei Isonicotinamid führen schwach koordinierende Anionen zu Supramolekülen mit Sekundärwechselwirkungen mittels der Amidfunktion. Nur stärker koordinierende Anionen scheinen unter bestimmten Bedingungen zu kovalenter Verbrückung zu führen. Das Verhältnis Ligand/Kupfersalz ist dafür entscheidend, ob zusätzlich eine kovalente Verknüpfung stattfindet oder nicht: bei einem Ligand/Kupfernitrat-Verhältnis von 2:1 entsteht $[\text{Cu}(\text{Ina})_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$.^[45] Diese Verbindung besteht aus Monomeren welche über Wasserstoffbrücken verknüpft sind. Bei einem inversen Verhältnis entsteht $\frac{1}{\infty}[\text{Cu}(\text{Ina})_2(\text{NO}_3)_2]$ (**2**) mit für Ina seltenen kovalenten Brücken mittels des Liganden zwischen den Kupferionen. In den meisten der in der Literatur beschriebenen Fälle fungieren die stark koordinierenden Anionen, beispielsweise Halogene, Thiocyanate und Carboxylate, als Linker zwischen den Metallatomen und nicht Isonicotinamid.^[9,20,46,47]

Bei Kupfertetrafluoroborat führte eine Inversion des Verhältnisses jedoch zu einer Reaktion mit der Becherglaswand und es entstand $[\text{Cu}(\text{Ina})_2(\text{H}_2\text{O})_3(\text{SiF}_6)] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**4**) mit starken Sekundärwechselwirkungen, jedoch ohne kovalente Verknüpfung. Das Perchloratanion ist dem Tetrafluoroborat in seiner Koordinationskraft sehr ähnlich. Bei einer Variation der Stöchiometrie entstand erneut die zu **1** analoge Verbindung $[\text{Cu}(\text{Ina})_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$ - die bereits 2009 von *M. Daković* und *Z. Popović*^[45] vorgestellt wurde - und es konnte keine kovalente Verknüpfung beobachtet werden.

Pyrazinamid und *p*-Aminobenzamid eignen sich sowohl mit schwachen, als auch starken Anionen für zweidimensional, kovalent verknüpfte Koordinationspolymere. Nur die Protonierung von *Aba* führte zu Monomeren mit starken intermolekularen Wechselwirkungen. Durch die Chelateigenschaft des *Pya*-Liganden entstehen bei schwachen Anionen wie Tetrafluoroborat oder Perchlorat sowohl bei Ligandüberschuss, als auch bei einem Überschuss des Kupfersalzes, kovalente Koordinationspolymere. Die Stöchiometrie spielt im Falle des Nitrations jedoch eine größere Rolle. Das kovalent verknüpfte Koordinationspolymer $\frac{1}{\infty}[\text{Cu}(\text{Pya})(\text{NO}_3)_2]$ (**5**) entsteht nur bei einem mindestens vierfachen Überschuss an Kupfernitrat, ansonsten entsteht die diskrete Verbindung $[\text{Cu}(\text{Pya})_2(\text{H}_2\text{O})\text{NO}_3]\text{NO}_3$ (**6**), welche dreidimensional über Sekundärwechselwirkungen verknüpft ist.

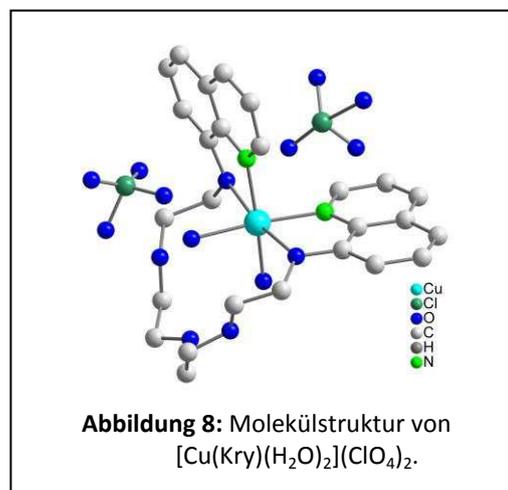
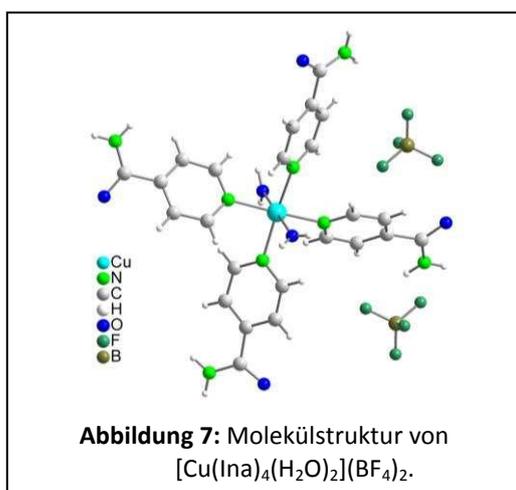
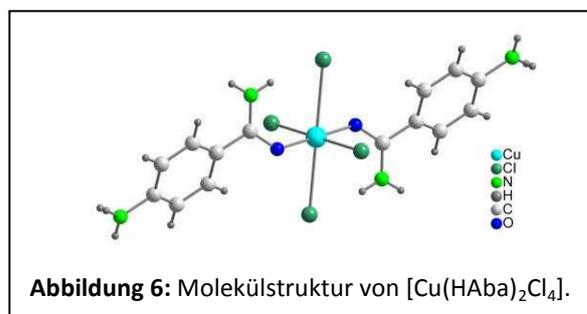
Tba und *Kry5* sind bisher für Kupfer wenig untersuchte Liganden. Als Linker für eine kovalente Verbrückung eignet sich der Pincer-Ligand *Tba* ebenso wenig wie der Kryptand *Krytofix 5*. Durch die Amidfunktion ist *Tba* im Gegensatz zu *Kry5* in der Lage, kurze Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Anionen und den Kationen auszubilden und ist daher als Ligand für Koordinationspolymere „2. Art“ interessant.

5.3 Koordinationszahlen und Koordinationsgeometrie

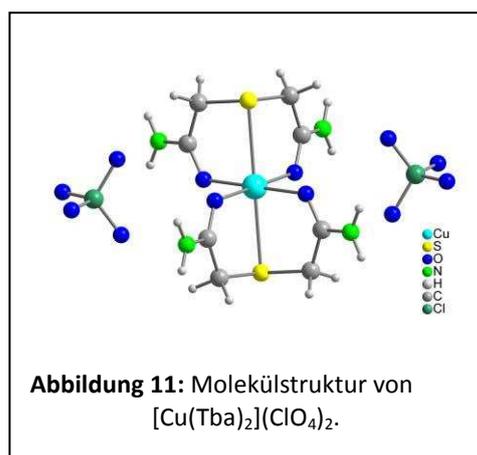
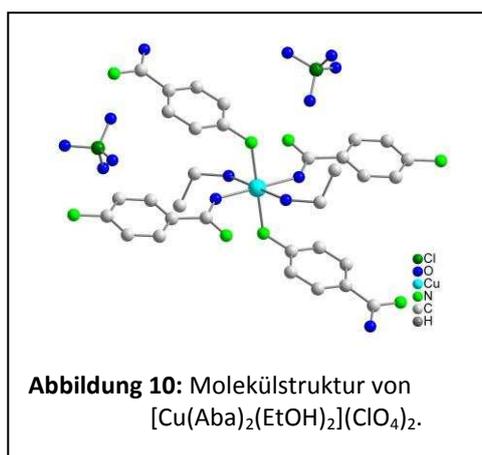
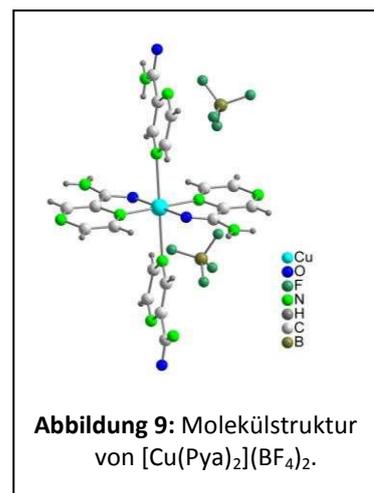
Wie bereits in der Einleitung erwähnt ist die Koordinationschemie des Kupfer(II)-Ions sehr vielfältig. Auch im Rahmen dieser Arbeit trat diese Tatsache zu Tage. Trotz ähnlicher Liganden sind drei unterschiedliche Koordinationszahlen und vier verschiedene Koordinationspolyeder beobachtet worden. Im nächsten Abschnitt werden die Verbindungen hinsichtlich ihrer Koordinationszahl, des Koordinationsmusters und der internuklearen Abstände näher betrachtet. In absteigender Häufigkeit treten die Koordinationszahlen *sechs*, *fünf* und *vier* auf.

5.3.1 Sechsfache Koordination

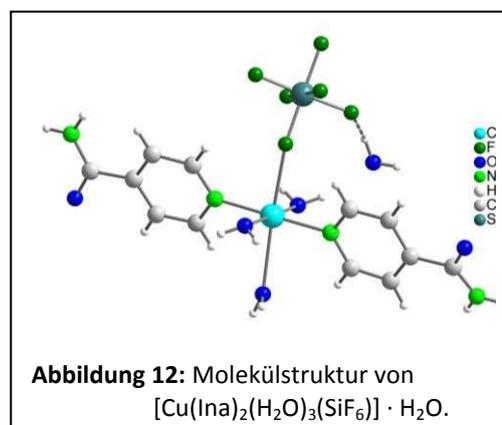
Bei zwei Drittel der hier vorgestellten Verbindungen ist das Kupferatom von sechs Liganden elongiert *oktaedrisch* koordiniert, und diese Polyeder unterliegen der Jahn-Teller-Verzerrung. Es handelt sich dabei um die Verbindungen **1**, **3**, **4**, **6**, **7**, **9**, **10**, **12**, **13** und **14**. Prinzipiell kann bei dieser Art der Verzerrung von einer 4+2-Koordination gesprochen werden. Die vier Liganden in der x-y-Ebene sind, sofern es sich um Sauerstoff oder Stickstoffdonoratome handelt, 194-208 pm vom Cu^{2+} -Ion entfernt. Die basalen Sauerstoffatome zeigen dabei eher kürzere Bindungsabstände von 194-202 pm, wohingegen die Cu-N-Bindungen mit 197-208 pm etwas länger sind. Befinden sich sowohl Halogenliganden als auch Sauerstoff- oder Stickstoffdonoren in der Grundfläche des verzerrten Oktaeders, handelt es sich um eine 2+2+2-Koordination, da die internuklearen Abstände zwischen dem Kupfer(II)-Ion und horizontal gebundenen Halogenliganden wegen des ansteigenden Kovalenzradius länger werden. Bei $[\text{Cu}(\text{HAbA})_2\text{Cl}_4]$ (**12**) (Abbildung 6), der einzigen Verbindung solcher Art in dieser Arbeit, betragen sie 231 pm und sind 35 pm länger als die Cu-O-Bindungen der daher rautenförmigen, aber planaren Grundfläche. Der Torsionswinkel der Grundfläche ist bei fast allen Verbindungen null, lediglich bei $[\text{Cu}(\text{Ina})_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{BF}_4)_2$ (**1**) (Abbildung 7) und $[\text{Cu}(\text{Kry5})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$ (**14**) (Abbildung 8) weicht er mit 11° deutlich von einer Ebene ab. Dies ist vermutlich auf den erhöhten Platzbedarf mehrerer koordinierender Aromaten (Pyridin- bzw. Chinolinderivate) zurückzuführen.



Eine symmetrische Elongierung des Oktaeders, d.h. beide axialen Liganden besitzen den gleichen Abstand zum Kupferion, ist bei etwas über der Hälfte der sechsfach koordinierten Verbindungen (**3**, **7**, **9**, **10**, **12** und **13**) zu beobachten. Der kürzeste Bindungsabstand beträgt im Falle von apikalen O- oder N-Donoren $d(\text{Cu-N}) = 245 \text{ pm}$ bei ${}^2_{\infty}[\text{Cu}(\text{Pya})_2](\text{BF}_4)_2$ (**7**) (Abbildung 9) und der längste wird bei den beiden isotypen Verbindungen ${}^2_{\infty}[\text{Cu}(\text{Aba})_2(\text{EtOH})_2](\text{ClO}_4)_2$ (**9**) (Abbildung 10) und ${}^2_{\infty}[\text{Cu}(\text{Aba})_2(\text{EtOH})_2](\text{BF}_4)_2$ (**10**) mit $d(\text{Cu-O}) = 254 \text{ pm}$ beobachtet. Handelt es sich um Schwefel- oder Halogenliganden, weiten sich die Bindungen auf $262 \text{ pm} = d(\text{Cu-S})$ bei $[\text{Cu}(\text{Tba})_2](\text{ClO}_4)_2$ (**13**) (Abbildung 11) und bei $[\text{Cu}(\text{HAb})_2\text{Cl}_4]$ (**12**) (Abbildung 6) auf bis zu $287 \text{ pm} = d(\text{Cu-Cl})$.



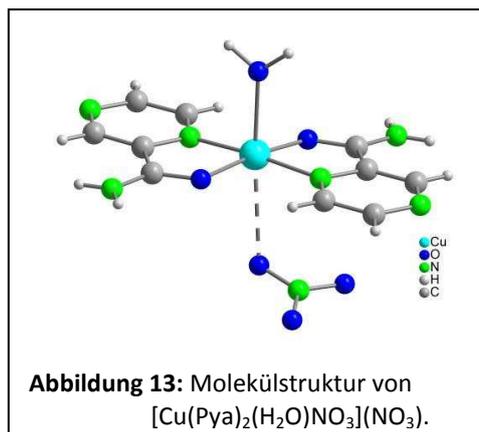
Das Kupferion der übrigen vier Verbindungen **1**, **4**, **6** und **14** hat eher eine 4+1+1 Koordination, da die beiden apikalen Bindungslängen voneinander abweichen. Der Unterschied beträgt z.B. bei $[\text{Cu}(\text{Ina})_2(\text{H}_2\text{O})_3(\text{SiF}_6)] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**4**) (Abbildung 12) nur 9 pm , wobei es sich um eine $\text{Cu-O}_{\text{Wasser}}$ und eine Cu-F -Bindung handelt. Bei $[\text{Cu}(\text{Pya})_2(\text{H}_2\text{O})\text{NO}_3]\text{NO}_3$ (**6**) (Abbildung 13) ist die Abweichung mit 60 pm wesentlich größer. In diesem Fall handelt es sich um zwei Cu-O -Bindungen. Bemerkenswert ist, dass die längere und damit schwächere Bindung zu einem Nitration mit vermeintlich stark koordinierenden Eigenschaften gehört und die stärkere Bindung zu einem eigentlich



schwächeren Wasserliganden ausgebildet wird. Außerdem liegt das Kupferatom 11 pm über der Ebene der Grundfläche und ist in Richtung des Wasserliganden verschoben.

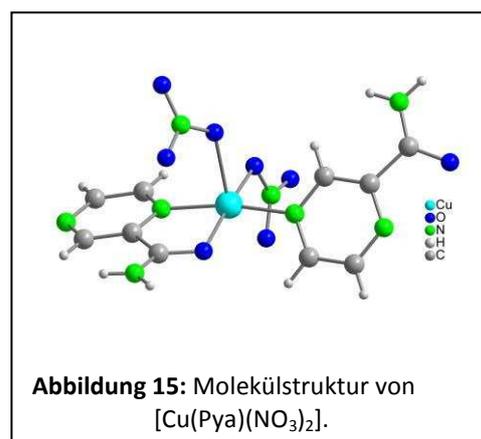
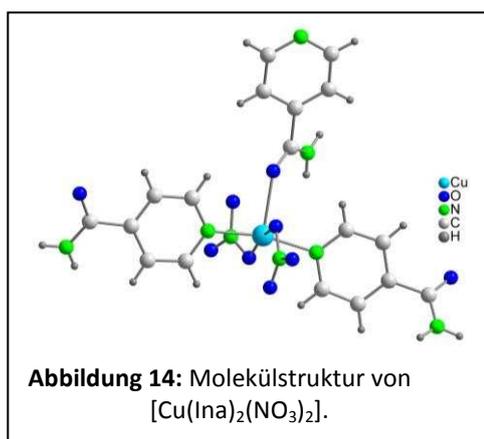
Die ungleichmäßige Verzerrung spiegelt sich auch in den Winkeln wider. Während bei den symmetrisch verzerrten Verbindungen die Liganden der z-Achse auf einer Geraden mit dem Kupferion liegen, trifft

dies hier nur im Falle von $[\text{Cu}(\text{Ina})_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{BF}_4)_2$ (**1**) (Abbildung 7) zu. Bei $[\text{Cu}(\text{Ina})_2(\text{H}_2\text{O})_3(\text{SiF}_6)] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**4**) (Abbildung 12), $[\text{Cu}(\text{Pya})_2(\text{H}_2\text{O})\text{NO}_3]\text{NO}_3$ (**6**) (Abbildung 13) und $[\text{Cu}(\text{Kry5})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$ (**14**) (Abbildung 8) beträgt der Winkel zwischen den apikalen Donoratomen und dem Kupferatom 170° . Dies ist vermutlich auf die Andersartigkeit der Liganden zurückzuführen, da bei diesen Verbindungen zwei unterschiedlich starke Liganden um das d_z^2 -Orbital des Kupfers „konkurrieren“.



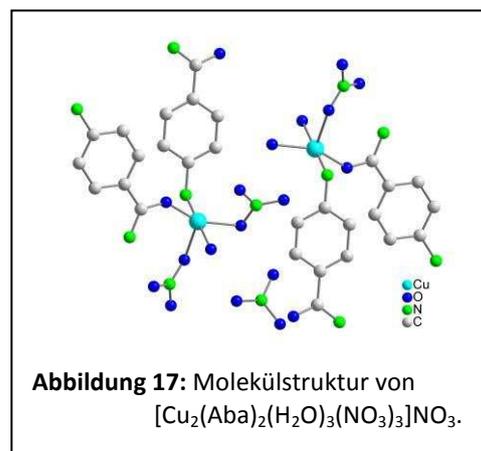
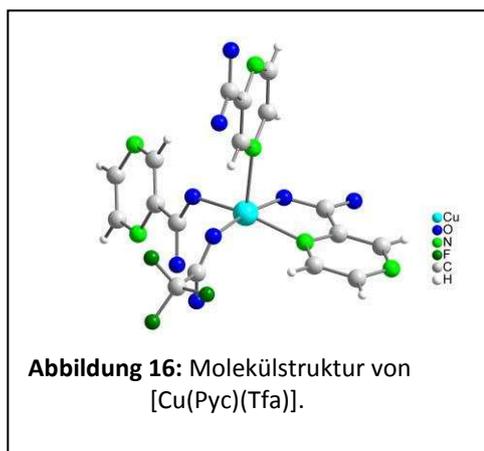
5.3.2 Fünffache Koordination

Die Koordinationszahl fünf tritt bei vier Verbindungen auf und zeigt in drei Fällen *quadratisch-pyramidale* Koordinationspolyeder. Es handelt sich dabei um die Verbindungen ${}^1_{\infty}[\text{Cu}(\text{Ina})_2(\text{NO}_3)_2]$ (**2**) (Abbildung 14), ${}^1_{\infty}[\text{Cu}(\text{Pya})(\text{NO}_3)_2]$ (**5**) (Abbildung 15) und ${}^2_{\infty}[\text{Cu}(\text{Pyc})(\text{Tfa})]$ (**8**) (Abbildung 16).

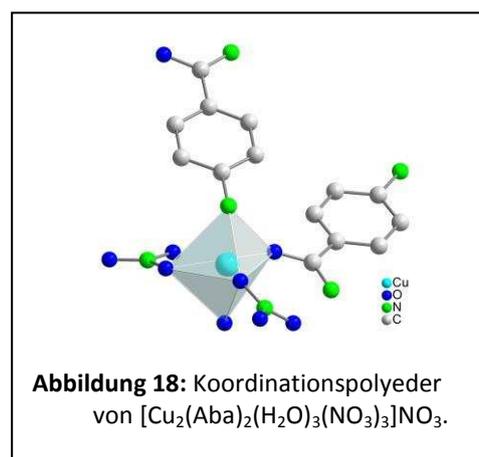


Die quadratische Grundfläche der Pyramide unterscheidet sich bezüglich der Bindungslängen nicht von denen eines Oktaeders. Die Bindungslängen der apikalen Liganden sind mit 224-231 pm jedoch 14-30 pm kürzer als in den oktaedrischen Komplexen. Durch die fehlenden Wechselwirkungen zu einem sechsten Liganden liegt das Kupferion fast genau um

diesen Betrag (14-24 pm) über der quadratischen Ebene und stärkt auf diese Weise die apikale Bindung.

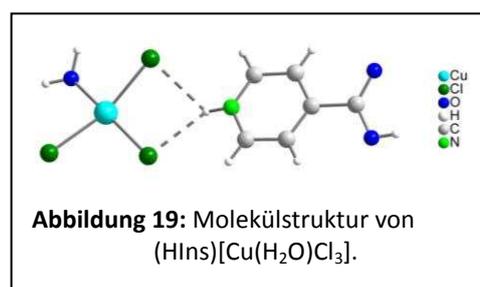


Das Koordinationspolyeder in $[\text{Cu}_2(\text{Aba})_2(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NO}_3)_3]\text{NO}_3$ (**11**) mit ebenfalls fünffach koordiniertem Cu^{2+} -Ion (Abbildung 17) ist insgesamt stark verzerrt. Die Bindungswinkel und Bindungslängen sprechen nicht eindeutig für ein bestimmtes Koordinationspolyeder. Der Übergang einer verzerrten tetragonalen Pyramide zu einer trigonalen Bipyramide ist fließend, zumindest in Bezug auf die kristallographischen Daten. Die Form des ESR-Signals kann in diesem Fall helfen zu entscheiden, ob es sich noch um eine quadratisch-pyramidale oder bereits trigonal-planare bipyramidale Koordination handelt. Im Fall von **11** konnte eine eindeutige Entscheidung für die seltener auftretende *trigonale Bipyramide* getroffen werden (Abbildung 18), da das ESR-Signal eine für diese Koordination typische Form zeigte. Ungewöhnlich an dieser Verbindung ist weiterhin, dass die apikalen Atome nicht der Jahn-Teller-Verzerrung unterliegen, sondern ebenfalls kurze Bindungsabstände um 200 pm ausbilden.



5.3.3 Vierfache Koordination

Die Koordinationszahl *vier* tritt bei $(\text{HIns})[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_3]$ (**15**) (Abbildung 19) als verzerrt *quadratisch-planar* auf. In dieser Verbindung ist die Isonicotinsäure am Pyridinstickstoffatom protoniert, daher wird der



Ligand als H₂O bezeichnet. Die Verzerrung ist auf den Wasserliganden zurückzuführen, da dieser kürzer gebunden ist, als die übrigen Chloroliganden.

Die niederen Koordinationszahlen fünf und vier treten nur bei stärker koordinierenden Anionen, wie Nitrat, Trifluoracetat und Chlorid auf. Die Koordinationszahl sechs tritt hingegen sowohl bei schwachen, als auch bei starken Anionen auf.

5.4 Analytische Ergebnisse

Die Verknüpfung von kristallographischen Informationen mit den ESR-spektroskopischen Daten liefert genauere Kenntnis über die Koordinationssphäre einer paramagnetischen Substanz, als eine der beiden Methoden für sich. Im Rahmen dieser Arbeit stellte sich heraus, dass der Ligandeneinfluss auf den Spin des Elektrons ebenso wesentlich ist wie die Geometrie des Koordinationspolyeders. Ein Koordinationspolymer in Form eines elongierten Oktaeders kann ein axiales Spektrum liefern, wie im Fall von **1**, **4** und **6**, da es sich um diskrete Moleküle mit schwachen axialen Liganden (z.B. Wasser) handelt. Ebenso kann ein vergleichbares Oktaeder wie bei den Verbindungen **7**, **9**, **10** und **13** trotz quadratischer Grundfläche ein rhombisches Spektrum wie im Falle von **7** zeigen. Oder der Ligandeneinfluss schlägt sich, wie bei den Verbindungen **9**, **10** und **13** in einem zweiten kleineren, vom Hauptsignal überlagerten, Signal nieder. Wie bereits erwähnt, halfen die ESR-spektroskopischen Untersuchungen ebenfalls bei der Frage nach dem Koordinationspolyeder von **11**. Die Lösungsspektren lieferten in den Fällen der Koordinationspolymere „1. Art“, wie bereits in Kapitel 1.6 vermutet, zum Teil schwer zu interpretierende Spektren, da durch die Solvataion die Festkörperstruktur zerstört wird, indem Liganden ausgetauscht werden.

Mittels Absorptionsspektroskopie kann der Einfluss der Liganden auf die Größe der Ligandenfeldaufspaltung quantifiziert bzw. miteinander in Relation gesetzt werden. Die Lage der Bande des d-d-Übergangs ist ein direkter Hinweis auf die Größe der Aufspaltung. Pyrazinamid bzw. Pyrazincarboxylat scheinen durch den Chelateffekt die stärkeren Liganden zu sein. $[\text{Cu}(\text{Pya})_2(\text{H}_2\text{O})\text{NO}_3]\text{NO}_3$ (**6**), $[\text{Cu}(\text{Pya})_2](\text{BF}_4)_2$ (**7**) und $[\text{Cu}(\text{Pyc})(\text{Tfa})]$ (**8**) zeigen die maximale Absorption des d-d-Übergangs bei kurzer Wellenlänge (635-684 nm). Die Bindungslängen der quadratischen Grundfläche untermauern diese Vermutung, da sie kürzer

sind als bei den übrigen Verbindungen. Einzig ${}^1_{\infty}[\text{Cu}(\text{Pya})(\text{NO}_3)_2]$ (**5**) fällt mit einem Absorptionsmaximum bei 780 nm wegen geringerer Koordinationszahl und lediglich einem chelatisierenden Liganden aus diesem Bereich heraus und nähert sich der Absorption des Edukts Kupfernitrat an (788 nm). Die Isonicotinamidverbindungen absorbieren zwischen 691-787 nm. Ina ist demzufolge ein schwächerer Ligand als Pyrazinamid, aber stärker als Tba und *p*-Aba, da die Verbindungen mit letzteren Liganden Absorptionsmaxima bei 795 nm bzw. 1067 nm im Falle von $[\text{Cu}(\text{HAba})_2\text{Cl}_4]$ (**12**) zeigten. Das Absorptionsmaximum des d-d-Übergangs von $[\text{Cu}(\text{Kry5})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$ (**14**) bei 764 nm deutet darauf hin, dass Kry5 als Pyridinderivat im Bezug auf die Ligandenstärke vergleichbar mit Ina zu sein scheint. Charge-Transfer-Effekte zwischen Liganden und Metallion waren nur bei den Verbindungen mit Halogenliganden zu beobachten.

Die magnetischen Messungen an den Verbindungen ${}^1_{\infty}[\text{Cu}(\text{Ina})(\text{NO}_3)_2]$ (**2**), ${}^1_{\infty}[\text{Cu}(\text{Pya})(\text{NO}_3)_2]$ (**5**), ${}^2_{\infty}[\text{Cu}(\text{Pyc})(\text{Tfa})]$ (**8**) und ${}^2_{\infty}[\text{Cu}(\text{Aba})_2(\text{EtOH})_2](\text{ClO}_4)_2$ (**9**) ergaben ähnliche magnetische Momente im Bereich von 1,5-1,65 μ_{B} . Dieser Bereich liegt unter dem erwarteten magnetischen Moment von 1,73 μ_{B} und könnte für Wechselwirkungen zwischen den Spins der Kupferatome über die kovalente Verbrückung durch die Liganden sprechen.

6. Strukturanalyse

Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden im folgenden Teil dieser Arbeit die Kristallstrukturen zum größten Teil ohne Wasserstoffatome dargestellt, mit Ausnahme der Molekülstrukturen und von einigen Fällen in denen sie von Relevanz sind. Weiterhin sind alle IR-Spektren zur besseren Übersichtlichkeit basislinienkorrigiert.

6.1 Verbindungen mit Isonicotinamid (Ina)

Laut CCDC (November 2009) gibt es 88 metallorganische Verbindungen mit Isonicotinamid, davon sind 27 Kupferverbindungen und nur eine^[20] hiervon ist ein Koordinationspolymer mit einem verbrückenden Ina-Liganden. Im folgenden Abschnitt werden vier neue Komplexe mit Isonicotinamid vorgestellt.

6.1.1 Diaqua-tetrakis(isonicotinamid)kupfer(II)-tetrafluoroborat (1)

$[\text{Cu}(\text{Ina})_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{BF}_4)_2$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe C2/c (Nr. 15) mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Diese Verbindung ist isotyp zu einer im Jahr 2009 publizierten Verbindung, in der statt Tetrafluoroborat Perchlorat als Anion eingesetzt wurde.^[45]

6.1.1.1 Beschreibung der Kristallstruktur von $[\text{Cu}(\text{Ina})_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{BF}_4)_2$ (1)

Die Koordinationssphäre des Kupfers besteht aus vier Ina-Liganden, die monodentat über den Pyridinring koordinieren, und zwei apikalen Wasserliganden. Die internuklearen Cu-N-Abstände in der quadratischen Koordinationsfläche der Ina-Liganden betragen rund 200 pm, die der Wasserliganden 243 pm und 263 pm, so dass sich ein verzerrtes, unsymmetrisch gestrecktes Oktaeder ergibt (Abbildung 20). Da intermolekulare Wasserstoffbrücken zwischen den Liganden ausgebildet werden, handelt es sich bei dieser grundsätzlich monomeren Verbindung um ein dreidimensionales Koordinationspolymer (Abbildung 21). Zwei Fluoratome der Anionen sind fehlgeordnet und mussten auf zwei Atomlagen aufgeteilt werden.

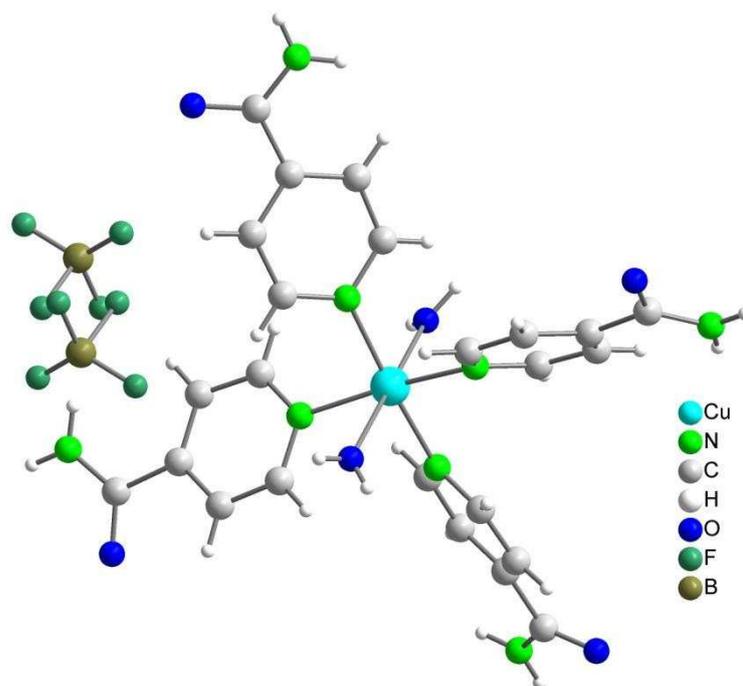


Abbildung 20: Molekülstruktur von $[\text{Cu}(\text{Ina})_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{BF}_4)_2$ (**1**).

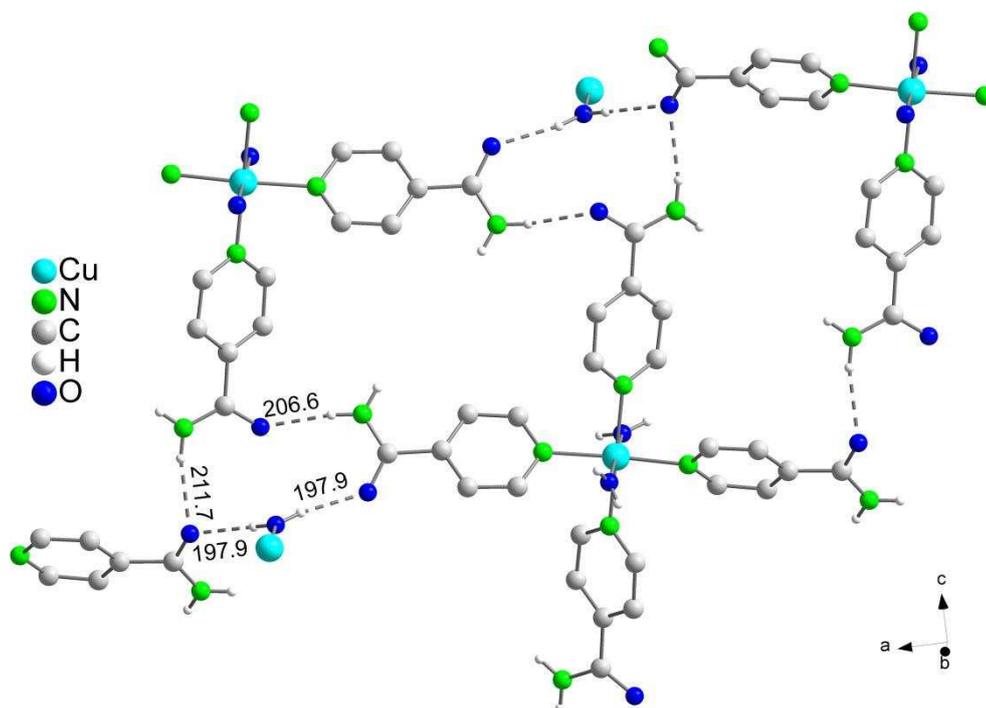


Abbildung 21: Verknüpfung der Monomere über kurze Wasserstoffbrückenbindungen innerhalb **1**.

Da die Kristallstruktur bereits ausführlich in [45] diskutiert wurde, soll an dieser Stelle keine erneute Beschreibung erfolgen. Ausführliche Werte zur Strukturlösung befinden sich in Tabelle 10 am Ende des Abschnitts der Verbindungen mit Isonicotinamid.

6.1.1.2 Schwingungsspektroskopie an $[\text{Cu}(\text{Ina})_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{BF}_4)_2$

Mittels Schwingungsspektroskopie wurde das Strukturmotiv aus der Röntgenstrukturanalyse untermauert. In Abbildung 22 ist das MIR-Spektrum des Liganden dem von **1** gegenübergestellt. Deutlich zu erkennen sind die intensiven Banden der N-H-Valenzschwingungen bei 3421 cm^{-1} und 3196 cm^{-1} , welche durch die Bande der O-H-Schwingungen der koordinierenden Wassermoleküle überlagert werden und zusätzlich durch die starken Sekundärwechselwirkungen verbreitert wird. Außerdem ist eine breite Bande der Anionenschwingung des BF_4^- bei ca. 1080 cm^{-1} zu sehen. Die Aufweitung des Signals lässt auch in diesem Fall auf starke Wechselwirkungen der Fluoratome mit den Wasserstoffatomen der Liganden schließen. Weitere charakteristische Schwingungen, welche zur Identifizierung dienen, sind in Tabelle 2 aufgelistet. Insgesamt ist eine leichte Verschiebung der Komplexsignale zu größeren Wellenzahlen zu beobachten, welche auf die Koordination zurückzuführen sind. Da die Komplexbildung ausschließlich über den Pyridinstickstoff erfolgt, sind die Einflüsse auf das Schwingungsspektrum jedoch eher gering.

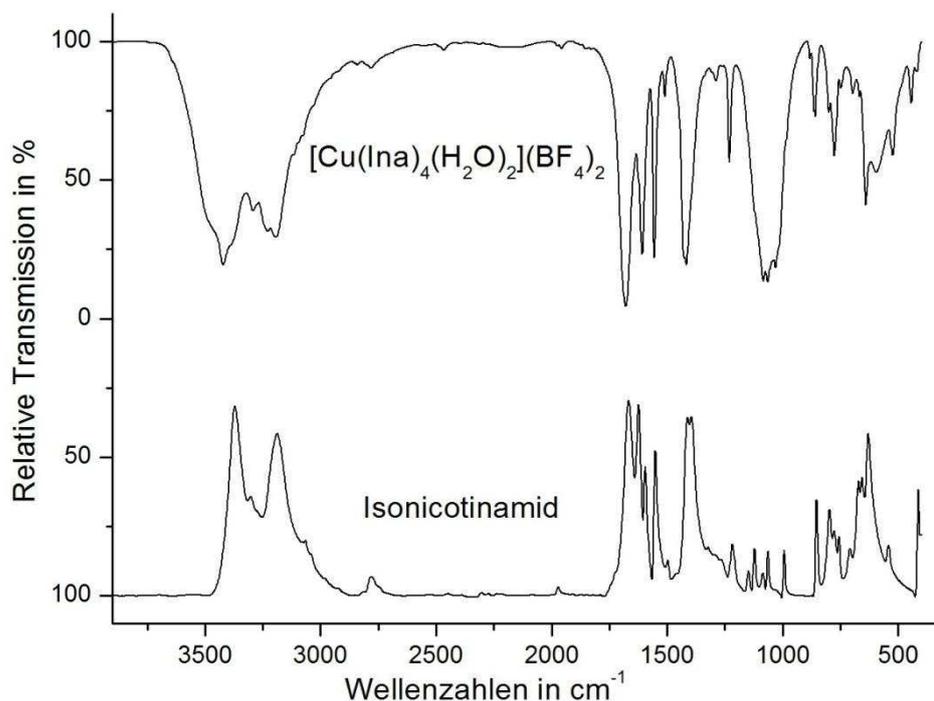


Abbildung 22: MIR-Spektren von $[\text{Cu}(\text{Ina})_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{BF}_4)_2$ (**1**) und unkoordiniertem Isonicotinamid.

Tabelle 2: Charakteristische Banden der MIR-Spektren von **1** und Isonicotinamid.

Isonicotinamid [cm ⁻¹]	[Cu(Ina) ₄ (H ₂ O) ₂](BF ₄) ₂ [cm ⁻¹]	Zuordnung ^[13,48]
3374s; 3307m	3421s; 3292m	v _{as} (NH ₂)
3187s	3196s	v _s (NH ₂)
3067m	3072sh	v(Pyr-H)
1668s	1678s	v(C=O)
1626s	1606s	δ(NH ₂)
1597s; 1554s	1554s; 1549s	v(C=C); v(C=N)
1410s	1425sh	v(C-C)
1396s	1415ms	v(C-N)
-	1080s	v(B-F)
624ms	639ms	δ(N-C=O)

s intensiv, m mittel, w schwach, sh schulter, ms mittel intensiv

6.1.2 Bis(isonicotinamid)dinitratokupfer(II) (2)

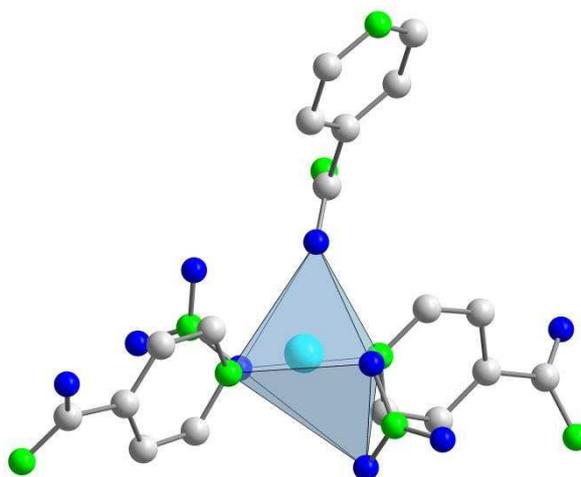
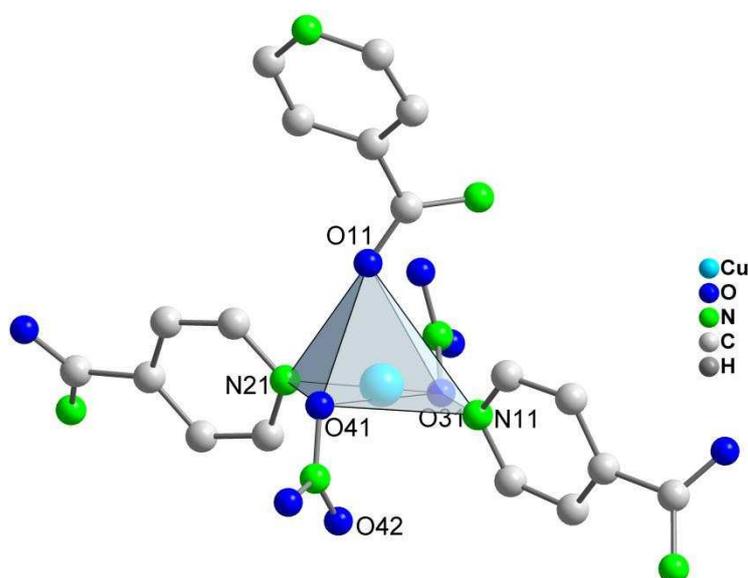
${}^1_{\infty}[\text{Cu}(\text{Ina})_2(\text{NO}_3)_2]$ kristallisiert in der azentrischen orthorhombischen Raumgruppe P2₁2₁2₁ (Nr. 19) mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Weitere Verfeinerungsdaten und Gütefaktoren sind in Tabelle 10 aufgelistet.

6.1.2.1 Beschreibung der Kristallstruktur von ${}^1_{\infty}[\text{Cu}(\text{Ina})_2(\text{NO}_3)_2]$

Das Cu²⁺-Kation ist in **2** von drei Ina-Liganden und zwei Nitrationen umgeben. Auf den ersten Blick erscheint das Koordinationspolyeder ein verzerrtes Oktaeder zu sein, welches der für d⁹-Übergangsmetallkationen üblichen Jahn-Teller-Verzerrung unterliegt (Abbildung 23). Allerdings deuten Abstände und Geometrie des Polyeders eher auf eine elongierte tetragonal-pyramidale Koordinationssphäre hin (Abbildung 24). O42 befindet sich nicht auf der gedachten z-Achse des Kupferatoms – der Winkel O11-Cu01-O42 beträgt 132°- daher kann trotz der nicht allzu großen Distanz keine Überlappung der Orbitale stattfinden (Kapitel 1.4). Die basalen Abstände der tetragonalen Pyramide betragen rund 200 pm. In der apikalen Position ist die Pyramide gestreckt mit einem Cu—N Abstand von 232 pm (siehe Abstände in Tabelle 3). Außerdem befindet sich das Kupferatom 24 pm über der Ebene der basalen Donoratome.

Tabelle 3: Ausgewählte interatomare Abstände von **2**.

Atom1–Atom2	Abstand in pm
Cu(01)–O(31)	198,8(4)
Cu(01)–N(21)	199,9(4)
Cu(01)–O(41)	200,2(3)
Cu(01)–N(11)	200,4(4)
Cu(01)–O(11)	231,5(3)
Cu(01)–O(42)	267,4(3)

**Abbildung 23:** Stark verzerrtes Oktaeder innerhalb **2**.**Abbildung 24:** Molekülstruktur mit Koordinationspolyeder von $\frac{1}{\infty}[\text{Cu}(\text{Ina})_2(\text{NO}_3)_2]$ (**2**).

Alle fünf Liganden des Cu^{2+} -Kations sind monodentate Liganden, wobei die Nitrationen und ein Ina-Ligand terminal sind. Zwei Ina-Liganden binden sowohl über den Stickstoff des Pyridinrings als auch über den Sauerstoff der Amidfunktion und fungieren somit verbrückend zwischen zwei Kupferionen. Daher ist **2** ein Koordinationspolymer nach folgendem Muster $\frac{1}{\infty}[\text{Cu}(\text{Ina})_{1/1}(\text{NO}_3)_{2/1}(\text{Ina})_{2/2}]$ und damit eine polymere Verbindung in dem die Zick-zack-Ketten nicht über Wasserstoffbrückenbindungen gebildet werden, sondern über „echte“ koordinative Bindungen (Abbildung 25). Zwischen den Ketten herrschen neben van-der-Waals-Wechselwirkungen und schwachen Wasserstoffbrückenbindungen keine weiteren sekundären Wechselwirkungen. Der kürzeste Cu-Cu-Abstand innerhalb einer Kette ist 922 pm und zwischen zwei Ketten 708 pm.

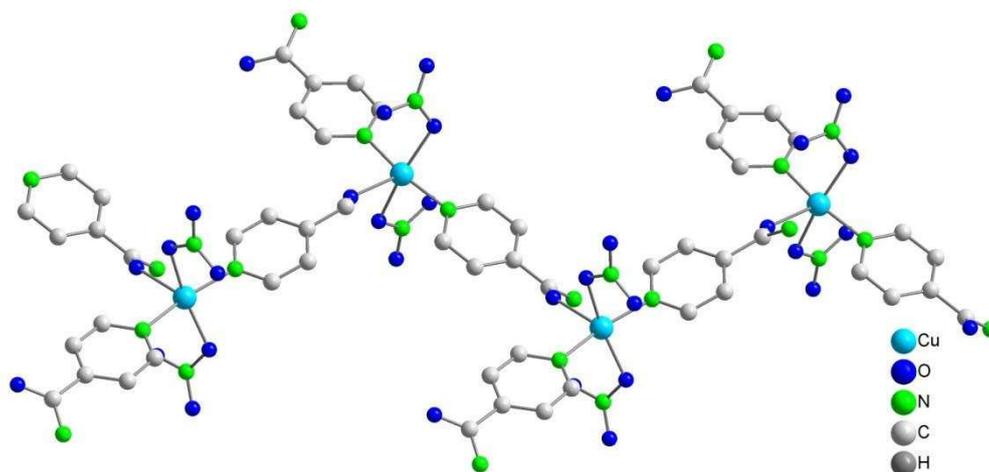


Abbildung 25: Zick-zack Ketten in ${}^1_{\infty}[\text{Cu}(\text{Ina})_2(\text{NO}_3)_2]$.

6.1.2.2 Schwingungsspektroskopie an ${}^1_{\infty}[\text{Cu}(\text{Ina})_2(\text{NO}_3)_2]$

Zur weiteren Analyse sollte von **2** ein IR-Spektrum aufgenommen werden. Bei der Präparation fiel auf, dass die Substanz durch das Verreiben mit KBr einen Farbwechsel von blau nach grün vollzog. Der Pressling wurde weiterhin nach einigen Minuten trüb und zeigte eine hohe Absorption. Augenscheinlich genügt die Energie des Verreibens für einen Reaktion mit dem Fenstermaterial Kaliumbromid. Um diese Reaktion nachzuvollziehen wurde das Produkt von **2** mit KBr verrieben und das grüne Produkt in Wasser umkristallisiert. Es konnten grüne nadelförmige Kristalle erhalten werden, deren Struktur durch Röntgenstrukturanalyse bestimmt wurde. Zunächst erfolgt ein Beschreibung der Röntgenstrukturanalyse und anschließend wird das IR-Spektrum auch im Vergleich zu dem oben erwähnten besprochen.

6.1.3 Dibromo(isonicotinamid)kupfer(II) (**3**)

$[\text{Cu}(\text{Ina})_2\text{Br}_2]$ wurde bereits 1977 von *I.S. Ahuja et al.*^[13] hergestellt, jedoch erfolgte die Identifizierung lediglich über spektroskopische Daten und Elementaranalyse. *Ş. Yurdaku*^[49] veröffentlichte 2006 kristallographische Daten, welche durch eine Pulverindizierung gewonnen wurden. Im Rahmen dieser Arbeit gelang es, Kristalle dieser Verbindung zu erhalten, die jedoch von schlechter Qualität waren.

6.1.3.1 Beschreibung der Kristallstruktur von ${}^1_{\infty}[\text{Cu}(\text{Ina})_2\text{Br}_2]$

${}^1_{\infty}[\text{Cu}(\text{Ina})_2\text{Br}_2]$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1$ (Nr. 4) mit 4 Formeleinheiten pro Elementarzelle. Das Cu^{2+} -Kation ist von zwei Ina-Liganden und vier Bromatomen umgeben. Das Koordinationspolyeder ist ein verzerrtes Oktaeder. Jeweils zwei Bromatome sind gleich weit entfernt (ca. 230 pm und 270 pm), wohingegen die interatomaren Abstände zwischen den Ina-Liganden und dem Kupferion mit ca. 200 pm kürzer sind.

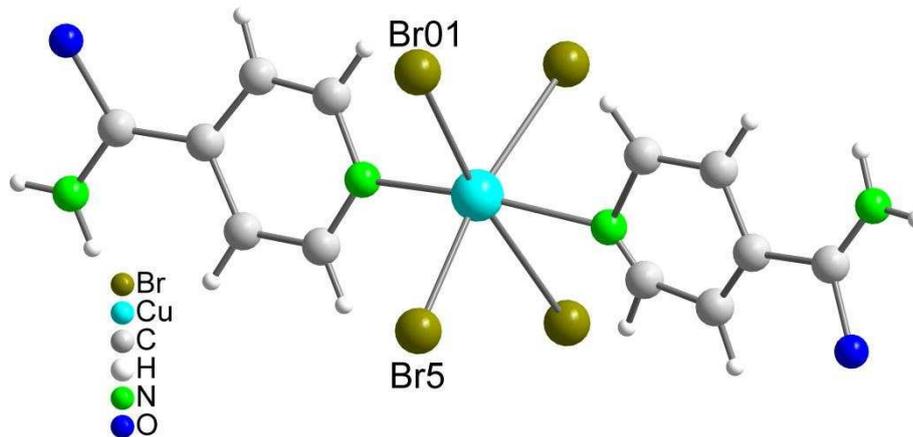


Abbildung 26: Molekülstruktur von ${}^1_{\infty}[\text{Cu}(\text{Ina})_2\text{Br}_2]$ (3).

Die planar koordinierenden Bromatome verbrücken jeweils zwei Kupferzentren, sodass sich entlang c laufende Stränge ergeben, wohingegen die Ina-Liganden terminal sind. Daher ist **3** ein Koordinationspolymer nach folgendem Muster ${}^1_{\infty}[\text{Cu}(\text{Ina})_{2/2}\text{Br}_{4/2}]$. Die Atomlage von Br5 ist fehlgeordnet.

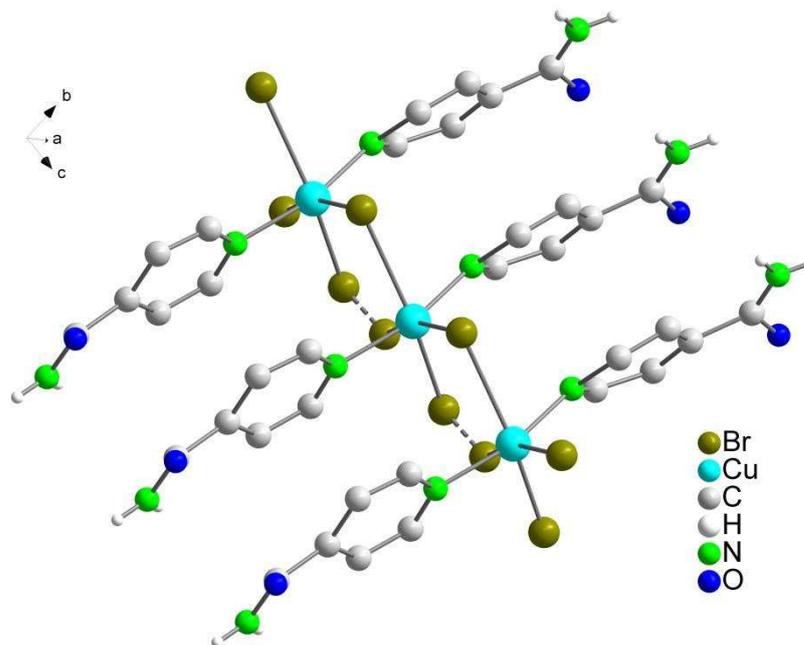


Abbildung 27: Verknüpfung entlang $[001]$ über Bromoliganden innerhalb **3**.

Die schlechte Qualität der kristallographischen Daten lässt keine sinnvolle, fundierte Diskussion der Winkel und Abstände der Koordinationspolyeders und weiterer sekundärer Wechselwirkungen zu. In Tabelle 5 sind die Güteparameter der Kristallstrukturlösung angegeben. Wie bereits erwähnt, liegen die Werte außerhalb eines tolerablen Fehlerbereichs. Weiterhin ist der Strukturparameter $\text{Flackx} = 0,45$. Daher liegt die Vermutung nahe, dass ein Symmetriezentrum übersehen wurde, oder es sich um einen verzwillingten Kristall handelt. Bei einem Versuch der Verfeinerung in der Raumgruppe $P2_1/c$ konnte kein Strukturmotiv gefunden werden. Die erhaltene Zelle stimmte nicht mit der Pulverindizierung überein. *Ş. Yurdakul et al*^[49] postulierten mit einem $R_1 = 0,012$ die Raumgruppe $P2_1/c$ mit folgenden Gitterparametern: $a = 12,002(2)$; $b = 9,703(2)$; $c = 9,155(2)$; $\beta = 100,92(3)^\circ$. Diese Metrik passte jedoch nicht zu den erhaltenen Reflexen. In Tabelle 4 sind die Winkel und Intensitäten der Reflexe des Pulverdiffraktogramms von **3** den Literaturwerten gegenübergestellt.

Tabelle 4: Reflexlagen der Pulverdiffraktogramme von **3** und [49].

$^1_\infty[\text{Cu}(\text{Ina})_2\text{Br}_2]$		Literaturwerte		$^1_\infty[\text{Cu}(\text{Ina})_2\text{Br}_2]$		Literaturwerte	
2θ	I/I_0	2θ	I/I_0	2θ	I/I_0	2θ	I/I_0
7,62	98,01	7,5	50,6	29,21	14,72	29,0	19,8
11,59	49,81	11,8	100	30,31	18,74	29,4	32,7
11,82	38,86	13,4	31,5	30,61	18,16	30,4	24,7
15,54	12,00	15,0	29,6	32,08	6,54	34,2	27,8
15,83	43,80	15,8	90,1	34,93	8,61	34,8	25,3
16,29	100	18,7	30,9	35,83	8,21	37,3	21,6
18,65	15,33	22,5	19,1	37,22	8,24	37,9	30,9
24,42	25,59	22,8	18,5	37,66	16,19	39,0	21,0
25,05	31,35	23,7	34,0	38,71	15,28	43,4	24,7
26,51	12,36	24,5	18,5	41,03	8,74	44,4	21,6
26,67	16,47	25,2	48,8	43,21	6,13	47,2	23,5
27,28	16,80	26,6	18,5	47,01	6,21	48,4	19,1
28,83	13,67	27,2	21,0	47,86	4,28	48,8	19,8

Tabelle 5: Zusammenfassung der Kristallstruktur- und Verfeinerungsdaten von **3**.

	${}^1_{\infty}[\text{Cu}(\text{Ina})_2\text{Br}_2]$
Summenformel	$\text{C}_{12} \text{H}_{12} \text{Br}_2 \text{Cu} \text{N}_4 \text{O}_2$
Molmasse [g/mol]	467,62
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1$ (Nr. 4)
Gitterkonstanten [pm; °]	a = 1600,8(4) b = 2378,0(10) β = 97,00(3)° c = 392,93(10)
Volumen[nm ³]	1,4847(8) nm ³
Z	4
$d_{\text{berechnet}}$ [Mg/m ³]	2,092 Mg/m ³
Absorp. koeff. [mm ⁻¹]	6,862 mm ⁻¹
F(000)	908
Kristallgröße [mm ³]	0,1 x 0,1 x 0,4 mm ³
Kristallfarbe, -form	grüne Nadeln
Messbereich	2,56 to 28,11°.
Indexbereich	-21 ≤ h ≤ 21, -31 ≤ k ≤ 31, -4 ≤ l ≤ 4
gemessene Reflexe	15424
davon symmetrieunabhängig	6516
R_{int}	0,1492
Vollst. bis θ_{max}	90,7 %
Daten / Restraints / Parameter	6516 / 7 / 296
Goodness-of-fit on F^2	1,856
R_1 [$I_0 > 2 \sigma(I)$; alle Daten]	0,1584; 0,3552
wR_2 [$I_0 > 2 \sigma(I)$; alle Daten]	0,4240; 0,5598
Absoluter Strukturparameter, Flack x	0,44(9)
Extinktionskoeffizient	0,004(2)
Restelektronendichte [$e^- / \text{Å}^3$]	7,954; -6,627

6.1.3.2 Schwingungsspektroskopie an ${}^1_{\infty}[\text{CuBr}_2(\text{Ina})_2]$

In der Gegenüberstellung der beiden Spektren in Abbildung 28 ist deutlich zu erkennen, dass ein Ligandenaustausch abgelaufen ist. Die intensive Bande der NO_3^- -Schwingung ist bei dem oberen Spektrum nicht mehr vorhanden, wohingegen die übrigen Banden von der Lage weitestgehend ähnlich sind. Diese unterscheiden sich jedoch in ihrer Intensität, da bei dem unteren Spektrum durch die Reaktion mit KBr die Absorption stark zugenommen hat und dadurch der Untergrund sehr hoch wird. Die Bande bei 2346 cm^{-1} kommt dadurch zustande, dass CO_2 in den Pressling eingeschlossen wurde.

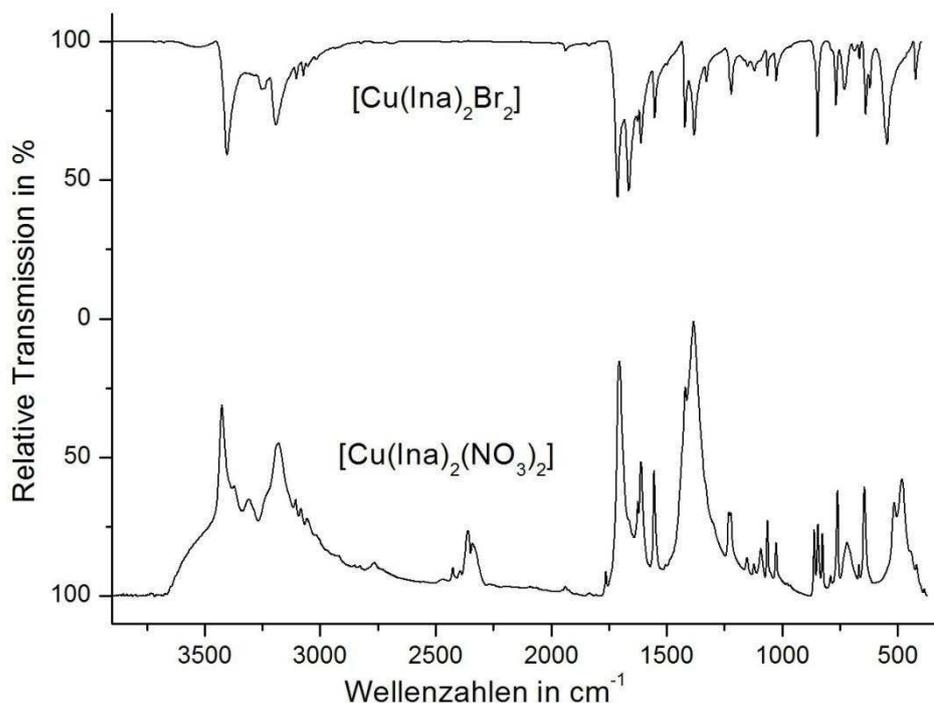


Abbildung 28: MIR-Spektren von ${}^1_{\infty}[\text{Cu}(\text{Ina})_2(\text{NO}_3)_2]$ (**2**) mit KBr und von ${}^1_{\infty}[\text{CuBr}_2(\text{Ina})_2]$ (**3**).

In Tabelle 6 sind alle charakteristischen Banden, die zur Identifizierung dienen, aufgelistet. Insgesamt ist eine Verschiebung der Banden der Produkte zu größeren Wellenzahlen im Vergleich zum unkoordinierten Liganden festzustellen. Dies ist auf die Komplexbildung zurückzuführen. Zur besseren Übersicht sind dort auch die Lagen der Banden des unkoordinierten Liganden aufgeführt. Sie stimmen mit den Literaturangaben überein.^[13]

Im FIR-Spektrum (Abbildung 29) ist bei 421 cm^{-1} die Bande der Schwingung des Pyridinrings deutlich zu sehen. Durch die Koordination ist sie erwartungsgemäß zu höheren Wellenzahlen im Vergleich zu unkoordiniertem Pyridin (405 cm^{-1}) verschoben.^[50] Die übrigen Signale im Bereich zwischen 177 cm^{-1} und 275 cm^{-1} sind auf die Koordination des Kupferions zurückzuführen. Erwartungsgemäß sind zwei Banden der M-X-Schwingung und zwei der M-N-Schwingung zu sehen (Tabelle 7).

Tabelle 6: Charakteristische Banden der MIR-Spektren von Isonicotinamid, **2** und **3**.

Isonicotinamid [cm ⁻¹]	$\frac{1}{\infty}$ [CuBr ₂ (Ina) ₂] [cm ⁻¹]	$\frac{1}{\infty}$ [Cu(Ina) ₂ (NO ₃) ₂] [cm ⁻¹]	Zuordnung ^[13,48]
3374s; 3307m	3402s; 3248m	3426s; 3311m	$\nu_{as}(\text{NH}_2)$;
3187s	3186s	3181s	$\nu_s(\text{NH}_2)$
3067m	3067wm	3082m	$\nu(\text{Pyr-H})$
1668s	1714s	1705s	$\nu(\text{C=O})$
1626s	1661s	1623s	$\delta(\text{NH}_2)$
1597s; 1554s	1614s; 1546s	1609s; 1556m	$\nu(\text{C=C}), \nu(\text{C=N})$
1410s	1424ms	1416s	$\nu(\text{C-C})$
1396s	1381ms	verdeckt	$\nu(\text{C-N})$
-	-	1383s	$\nu(\text{NO}_3^-)$
1117m	1118w	1118m	$\nu(\text{CN})$
624ms	546ms	484ms	$\delta(\text{N-C=O})$

s intensiv, m mittel, w schwach, sh schulter, ms mittel intensiv, wm mittel schwach

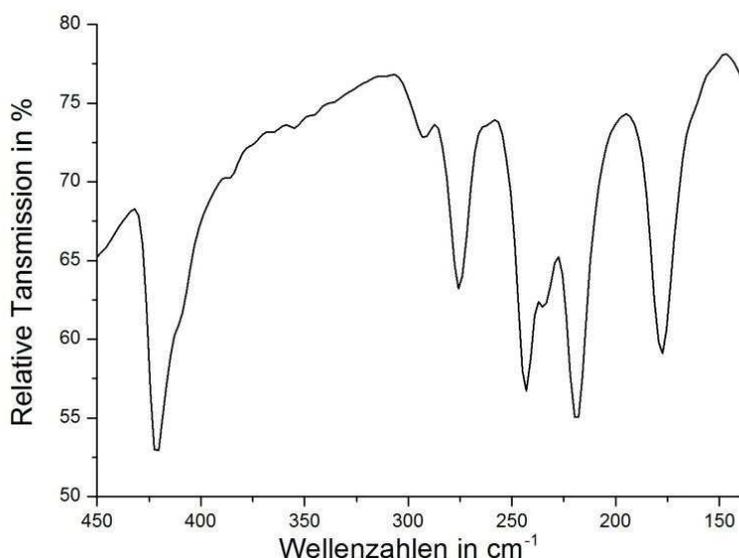

Abbildung 29: FIR-Spektrum von **3**.

Tabelle 7: Charakteristische Banden des FIR-Spektrums von **3**.

Isonicotinamid [cm ⁻¹]	$\frac{1}{\infty}$ [CuBr ₂ (Ina) ₂] [cm ⁻¹]	Zuordnung ^[50,51,52]
405	421s	Ring
-	275m	$\nu_1(\text{Cu-N})$
-	243s	$\nu_2(\text{Cu-Br})$
-	219s	$\nu_2(\text{Cu-N})$
-	177s	$\nu_1(\text{Cu-Br})$

s intensiv, m mittel

6.1.4 Triaquahexafluorosilicatobis(isonicotinamid)kupfer(II)hydrat (4)

Die Klärung der Zusammensetzung dieser Verbindung benötigte neben der Kristallstrukturbestimmung weitere Untersuchungen, da es zunächst Unstimmigkeiten im Bezug auf das Anion gab. Daher wird ausnahmsweise zur Verdeutlichung der Edukte zunächst auf die Synthese eingegangen, bevor eine genaue Beschreibung der Struktur erfolgt.

6.1.4.1 Darstellung von $[\text{Cu}(\text{Ina})_2(\text{H}_2\text{O})_3(\text{SiF}_6)] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (4)

Die Synthese von **4** erfolgte ähnlich zu den übrigen Verbindungen mit Isonicotinamid (siehe Kapitel 10). Es wurden 0,5 mmol Kupfertetrafluoroborat und 0,25 mmol Isonicotinamid jeweils in 15 mL Ethanol vorgelegt, unter Erwärmen bei ca. 70°C gelöst und anschließend vereinigt. Nach weiteren 5 min Rühren wurde der Ansatz nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur zur isothermen Verdampfung des Lösemittels stehen gelassen. Nach zwei Wochen waren blaue nadelförmige Kristalle entstanden. Ziel war eine vernetzte Struktur, ähnlich wie bei **2**, zu erhalten. Daher wurde im Vergleich zu **1** nur die Stöchiometrie geändert.

6.1.4.2 Kristallstrukturlösung

Der anfängliche Versuch, die Kristallstruktur unter der Annahme zu lösen, das Anion sei Tetrafluoroborat führte zu einem Ladungskonflikt und zu einem geometrischen Problem. Es war nur ein anstatt zwei Anionen vorhanden, welches die Form eines Oktaeders und nicht eines Tetraeders hatte. Die vorhandene Restelextronendichte war weiterhin viel zu hoch für ein BF_4^- Anion. Letzteres ist jedoch ein guter Fluoridlieferant. Die Vermutung war also, dass durch Reaktion mit der Becherglaswand SiF_6^{2-} -Ionen entstanden sind, wie es bereits in [53] beschrieben wurde.

6.1.4.3 Schwingungsspektroskopie an $[\text{Cu}(\text{Ina})_2(\text{H}_2\text{O})_3(\text{SiF}_6)] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (4)

Die Aufnahme eines Schwingungsspektrums bestätigte, dass es sich bei dem Anion nicht um ein Tetrafluoroboration handelte, da die entsprechende Bande bei $\approx 1000 \text{ cm}^{-1}$ fehlt. Stattdessen war bei $\approx 740 \text{ cm}^{-1}$ eine zusätzliche Bande zu sehen, welche einem Hexafluorosilication zugeordnet werden konnte (Abbildung 30). Das Signal ist durch die Koordination eines Fluoratoms in zwei eng beieinander liegende Signale aufgespalten.

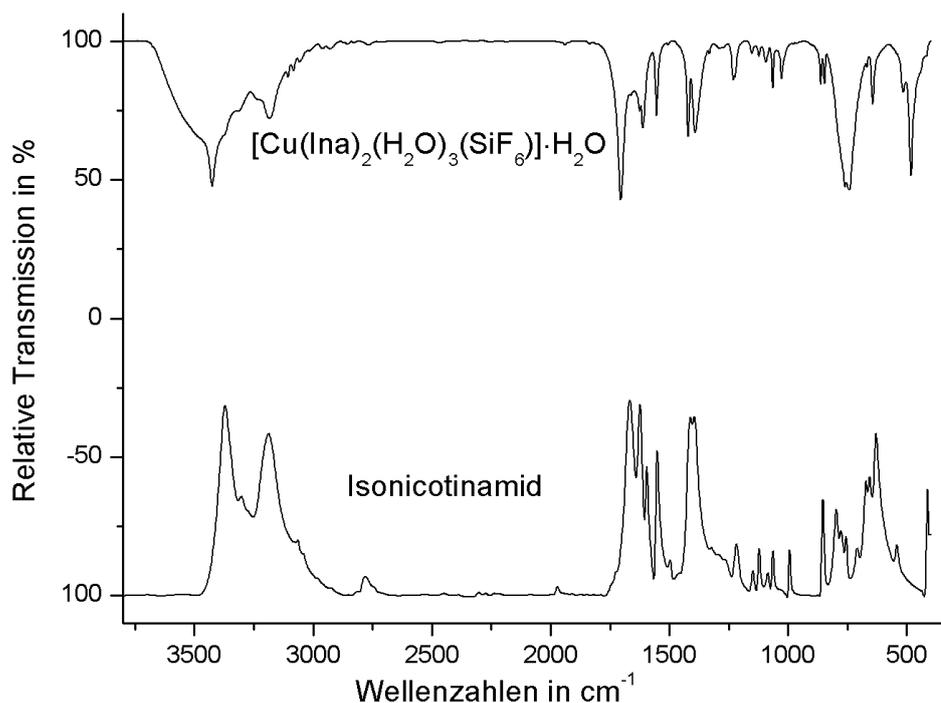


Abbildung 30: MIR-Spektren von $[\text{Cu}(\text{Ina})_2(\text{H}_2\text{O})_3(\text{SiF}_6)] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**4**) und dem unkoordinierten Isonicotinamid.

In Tabelle 8 sind alle charakteristischen Banden, welche zur Identifizierung dienen, im Vergleich zum Liganden dargestellt. Durch die drei in der Kristallstruktur enthaltenen Wassermoleküle werden die N-H-Schwingungen überlagert und verbreitert. Weiterhin fällt auf, dass die $\delta(\text{NH}_2)$ -Schwingung bei 1626 cm^{-1} wesentlich schwächer geworden ist.

Tabelle 8: Charakteristische Banden der IR-Spektren von **4** und Isonicotinamid.

Isonicotinamid [cm ⁻¹]	$[\text{Cu}(\text{Ina})_2(\text{H}_2\text{O})_3(\text{SiF}_6)] \cdot \text{H}_2\text{O}$ [cm ⁻¹]	Zuordnung ^[48,51]
-	≈ 3695-3270ms	ν (O-H) des Wassers
3374s; 3307m	3423s; 3316m	$\nu_{\text{as}}(\text{N-H})$
3192s	3181ms	$\nu_{\text{s}}(\text{N-H})$
3067m	3079m	$\nu(\text{Pyr-H})$
1668s	1705s	$\nu(\text{C=O})$
1626s	1626ms	$\delta(\text{NH}_2)$
1597s; 1554s	1612s; 1552s	$\nu(\text{C=C}), \nu(\text{C=N})$
1410ms	1421ms	$\nu(\text{C-C})$
1396s	1388s	$\nu(\text{C-N})$
-	740s	SiF_6^{2-}
624ms	490ms	$\delta(\text{N-C=O})$
	286*	$\nu(\text{Cu-N})$
	255*	$\nu(\text{Cu-N})$
	186*	$\nu(\text{Cu-F})$

*aus FIR-Spektrum bestimmt; s intensiv, m mittel, w schwach, ms mittel intensiv

Im FIR-Spektrum ist die Cu-F-Schwingung zu sehen, was ein weiterer Hinweis auf SiF_6^{2-} ist, da dies ein etwas stärker koordinierendes Anion ist als Tetrafluorborat.

6.1.4.4 Beschreibung der Kristallstruktur von $[\text{Cu}(\text{Ina})_2(\text{H}_2\text{O})_3(\text{SiF}_6)] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (4)

$[\text{Cu}(\text{Ina})_2(\text{H}_2\text{O})_3(\text{SiF}_6)] \cdot \text{H}_2\text{O}$ kristallisiert triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2) mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Weitere Daten zur Strukturanalyse sowie Güteparameter sind in Tabelle 10 aufgeführt. Die in z-Richtung elongierte oktaedrische Koordinationseinheit besteht aus zwei Ina-Liganden und zwei Wassermolekülen in der Grundfläche (Abbildung 31). Die apikalen Positionen sind durch ein Wassermolekül und ein Hexafluorosilication besetzt. Die basalen Abstände sind 197-202 pm und der apikale Cu01—F1 Abstand beträgt 240 pm. Der Abstand zwischen O4 und Cu01 beträgt 251 pm, sodass man hier von schwach bindenden Wechselwirkungen sprechen kann, da der Winkel zwischen den vertikalen Liganden (O4-Cu01-F1) mit 171° bindende Wechselwirkungen zulässt. Es ergibt sich also eine 4+2-Koordination. Die Andersartigkeit der Liganden verhindert eine symmetrische Jahn-Teller Verzerrung.

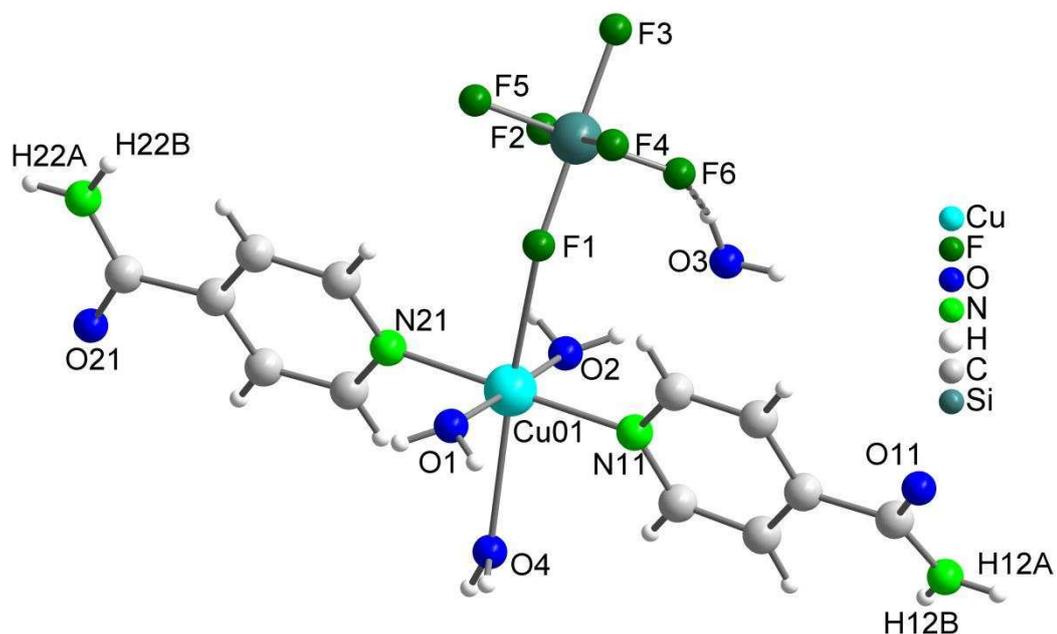


Abbildung 31: Molekülstruktur von $[\text{Cu}(\text{Ina})_2(\text{H}_2\text{O})_3(\text{SiF}_6)] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (4).

Die Ina-Liganden sind in diesem Fall nicht verbrückend. Dennoch lässt sich **4** als Polymer verstehen, da es sich über ein kompliziertes Netzwerk aus Wasserstoffbrückenbindungen zu einer dreidimensionalen Struktur zusammensetzt. Diese kompakte Verknüpfung führt dazu, dass die Protonen von den Wassermolekülen O1 (d.h. H01, H02), O2 (d.h. H2A, H2B), O3 (d.h. H31, H32) und O4 (d.h. H41, H42) frei verfeinert werden konnten. Zwischen den

Hexafluorosilicationen und Ina- sowie Wasserliganden führen kurze Wasserstoffbrückenbindungen zwischen 184 pm ($d(\text{H02-F3})$; $d(\text{H2B-F4})$) und 199 pm ($= d(\text{H12A-F6})$) zu Doppelsträngen entlang b (Abbildung 32). Diese werden über weitere Wasserstoffbrückenbindungen mit einer Bindungslänge von 216 pm zwischen der Amidfunktion (H22B) und dem Hexafluorosilication (F5) zu Schichten in der b-c-Ebene verknüpft. Dieselbe Amidfunktion verknüpft über das zweite Proton (H22A) zu einem weiteren Hexafluorosilication ($d(\text{H22A-F2}) = 223$ pm), sodass die einzelnen Schichten auch entlang a eng verknüpft sind. Die Wasserstoffbrückenbindung der Protonen der Amidfunktion ist ebenfalls im MIR-Spektrum durch die wesentlich weniger intensive Schwingung zu erkennen.

In Tabelle 9 sind die einzelnen Wasserstoffbrücken aufgeführt, wobei nicht strukturbildende, längere Wasserstoffbrücken nicht berücksichtigt wurden.

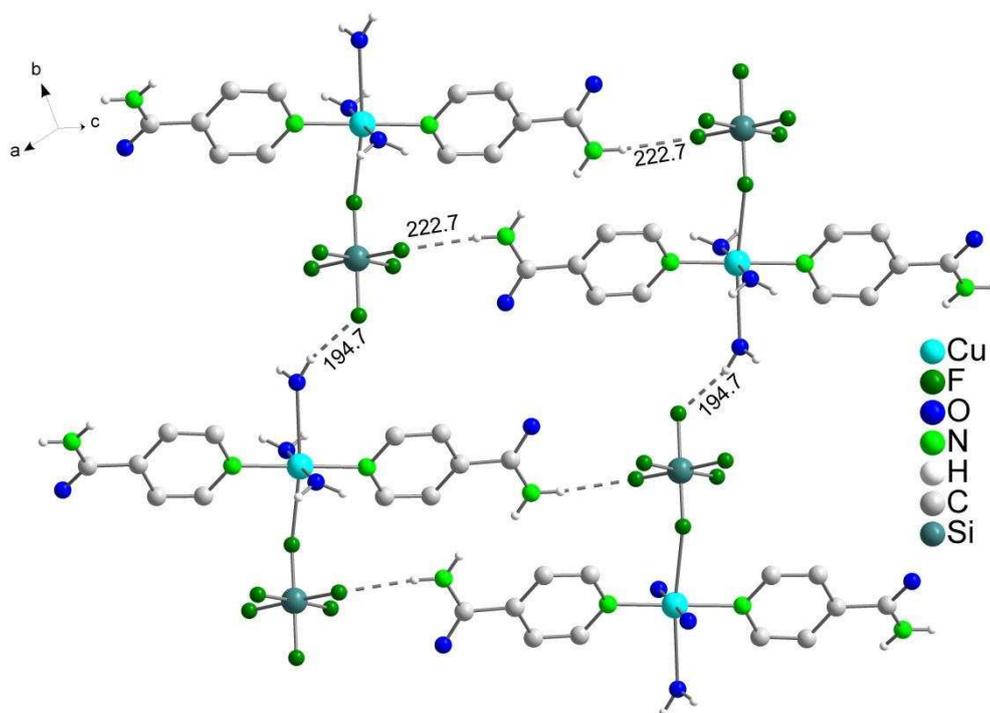


Abbildung 32: Schichten in (011) in $[\text{Cu}(\text{Ina})_2(\text{H}_2\text{O})_3(\text{SiF}_6)] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (4).

Der kürzeste interatomare Cu-Cu-Abstand liegt entlang der in Abbildung 32 gezeigten Stränge und beträgt 657 pm.

Tabelle 9: Ausgewählte Wasserstoffbrückenbindung in $[\text{Cu}(\text{Ina})_2(\text{H}_2\text{O})_3(\text{SiF}_6)] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**4**).

Atom1–Atom2	Abstand in pm	Atom1–Atom2	Abstand in pm
F(2)-H(22A)	222,7	F(6)-H(12A)	198,5
F(2)-H(41)	200,4	F(6)-H(32)	196,5
F(3)-H(02)	183,7	O(11)-H(31)	193,0
F(3)-H(42)	194,7	O(21)-H(01)	188,7
F(4)-H(2B)	183,8	O(3)-H(2A)	194,0
F(5)-H(22B)	216,5		

Tabelle 10: Zusammenfassung der Kristallstruktur- und Verfeinerungsdaten von **1**, **2** und **4**.

	$[\text{Cu}(\text{Ina})_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{BF}_4)_2$	$[\text{Cu}(\text{Ina})_2(\text{NO}_3)_2]$	$[\text{Cu}(\text{Ina})_2(\text{H}_2\text{O})_3(\text{SiF}_6)] \cdot \text{H}_2\text{O}$
Summenformel	$\text{C}_{24} \text{H}_{28} \text{B}_2 \text{Cu} \text{F}_8 \text{N}_8 \text{O}_6$	$\text{C}_{12} \text{H}_{12} \text{Cu} \text{N}_6 \text{O}_8$	$\text{C}_{12} \text{H}_{20} \text{Cu} \text{F}_6 \text{N}_4 \text{O}_6 \text{Si}$
Molmasse [g/mol]	761,70	431,82	519,93
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch	triklin
Raumgruppe	C 2/c (Nr. 15)	P 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ (Nr. 19)	P $\bar{1}$ (Nr. 2)
Gitterkonstanten [pm; °]	a = 1870,7(4) b = 946,34(19) β = 92,27(3)° c = 1826,2(4)	a = 1489,42(15) b = 1353,99(19) c = 787,43(7)	a = 657,49(12) α = 83,46(2)° b = 792,24(12) β = 82,99(2)° c = 1869,1(3) γ = 89,82(2)°
Volumen[nm ³]	3,2303(11)	1,5880(3)	0,9600(2)
Z	4	4	2
d _{berechnet} [Mg/m ³]	1,566	1,806	1,806
Absorp. koeff. [mm ⁻¹]	0,774	1,437	1,296
F(000)	1548	876	530
Kristallgröße [mm ³]	0,6 x 0,6 x 0,6	0,2 x 0,2 x 0,2	0,2 x 0,2 x 0,4
Kristallfarbe, -form	blaue Rhomboeder	blaue Rhomboeder	hellblaue Nadeln
Messbereich	2,64° < 2 θ < 27,50°	2,74° < 2 θ < 28,19°	2,93° < 2 θ < 28,14°
Indexbereich	-23 ≤ h ≤ 23 -12 ≤ k ≤ 12 -23 ≤ l ≤ 23	-19 ≤ h ≤ 19 -17 ≤ k ≤ 17 -9 ≤ l ≤ 9	-8 ≤ h ≤ 8 -9 ≤ k ≤ 9 -24 ≤ l ≤ 24
gemessene Reflexe	16775	12664	11597
davon symmetrieunabhängig; R _{int}	3636 [R(int) = 0,0486]	3681 [R(int) = 0,0882]	4297 [R(int) = 0,064]
Vollst. bis θ_{max}	97,9 %	94,4 %	91,1 %
Daten/ Parameter	3636 / 252	3681 / 247	4297 / 306
Goodness-of-fit on F ²	1,041	0,737	1,059
R ₁ [$I_0 > 2 \sigma(I)$; alle Daten]	0,053; 0,0634	0,0364; 0,0949	0,0353; 0,0447
wR ₂ [$I_0 > 2 \sigma(I)$; alle Daten]	0,1577; 0,1717	0,0541; 0,0641	0,0981; 0,1027
Extinktionskoeffizient	0,0000(9)	0,0000(3)	0,000(2)
Restelektronen dichte [e ⁻ / Å ³]	1,081; -0,694	0,388; -0,685	0,067; -0,508
Flack x-parameter	-	0	-

6.2 Verbindungen mit Pyrazinamid (Pya) und Pyrazincarboxylat (Pyc)

Laut CCDC (November 2009) gibt es 10 metallorganische Verbindungen mit Pyrazinamid, davon sind 6 Kupferverbindungen und vier hiervon sind wiederum Koordinationspolymere „1. Art“. Im folgenden Abschnitt werden drei neue Komplexe, darunter zwei Koordinationspolymere „1. Art“, mit Pyrazinamid vorgestellt. Pyrazincarboxylat hingegen ist ein sehr häufig verwendeter Ligand. Es existieren laut CCDC (November 2009) 186 metallorganische Strukturen, von denen die meisten mehrdimensionale Netzwerke bilden. Den 61 verschiedenen Pyrazincarboxylaten des Kupfers wird in diesem Kapitel eine neue Struktur hinzugefügt.

6.2.1 Dinitrato(pyrazinamid)kupfer(II) (5)

${}^1_{\infty}[\text{Cu}(\text{Pya})(\text{NO}_3)_2]$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe C2/c (Nr. 15) mit acht Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die vollständigen Daten und die entsprechenden Güteparameter sind in Tabelle 15 aufgeführt.

6.2.1.1 Beschreibung der Kristallstruktur von ${}^1_{\infty}[\text{Cu}(\text{Pya})(\text{NO}_3)_2]$ (5)

Die Koordinationssphäre des Cu(II)-Kations in **5** besteht aus zwei Pya-Liganden und zwei Nitratoliganden (Abbildung 33), wobei die Nitrationen monodentat koordinieren. Ein Pya-Ligand chelatisiert über den Sauerstoff der Amidfunktion und den näher stehenden Stickstoff des Rings, wohingegen der zweite Pya-Ligand nur über ein Stickstoffatom des Rings koordiniert, sodass sich eine fünffache Koordination des Kupfers ergibt.

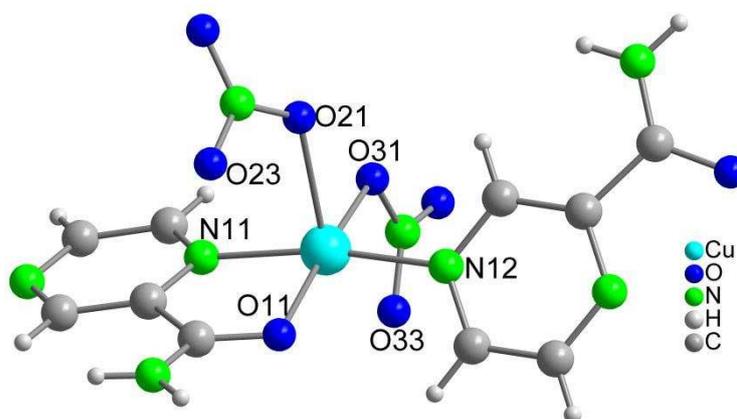


Abbildung 33: Molekülstruktur von ${}^1_{\infty}[\text{Cu}(\text{Pya})(\text{NO}_3)_2]$ (5).

Das Koordinationspolyeder ist eine verzerrte quadratische Pyramide, in der das Kupferion 14 pm über der quadratischen Koordinationsebene liegt. Die Grundfläche setzt sich aus den Donoratomen der Pya-Liganden und O31 eines Nitratanions zusammen, mit interatomaren Abständen von rund 200 pm. Die genauen Bindungslängen sind in Tabelle 11 zusammengefasst. O21 bildet die Spitze der Pyramide mit einer Bindungslänge von 224 pm. O23 und O33 gehen wegen ungünstiger Winkel, wie bereits bei **2** beschreiben, keine bindenden Wechselwirkungen mit dem Kupferzentrum ein. Beide Pya-Liganden verbrücken jeweils zwei Kupferatome über die trans-ständigen Stickstoffatome des Rings, so dass parallele Stränge entlang c entstehen (Abbildung 34), die wiederum untereinander über Wasserstoffbrücken (ca. 208 pm) der Amidfunktion mit den Sauerstoffatomen der Nitrationen zu Doppelschichten in der b-c-Ebene verknüpft sind. Zwischen den aromatischen Ringen einer Doppelschicht und den Nitrationen einer darüber liegenden, sorgen Anionen- π -Wechselwirkungen in einem Abstand von 300 pm für eine lückenlose Stapelung der Schichten.

Tabelle 11: Ausgewählte interatomare Abstände in **5**.

Atom1–Atom2	Abstand in pm
Cu(1)-O(11)	195,3(2)
Cu(1)-O(31)	198,0(2)
Cu(1)-N(12)	199,8(2)
Cu(1)-N(11)	200,4(2)
Cu(1)-O(21)	223,8(2)

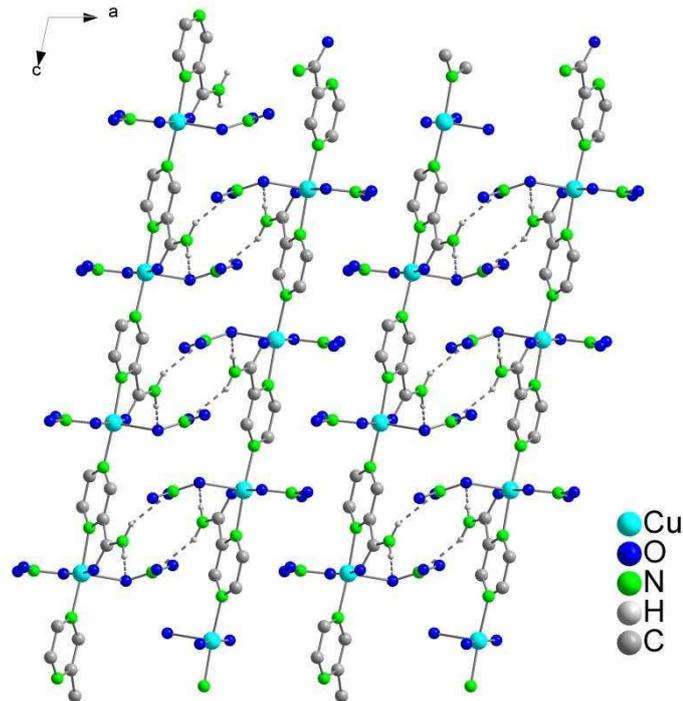


Abbildung 34: Stränge entlang [001] innerhalb ${}^1_{\infty}[\text{Cu}(\text{Pyra})(\text{NO}_3)_2]$ (5).

Es handelt sich auch in diesem Fall um ein Koordinationspolymer ${}^1_{\infty}[\text{Cu}(\text{NO}_3)_{2/1}(\text{Pyra})_{2/2}]$ mit kovalenten Bindungen. Der Abstand zweier Kupferatome innerhalb einer Kette beträgt 672 pm, wohingegen der kürzeste Abstand zwischen zwei Kupferatomen innerhalb der Stränge 582 pm beträgt.

6.2.1.2 Schwingungsspektroskopie von ${}^1_{\infty}[\text{Cu}(\text{Pyra})(\text{NO}_3)_2]$ (5)

Das oben beschriebene Strukturmodell wird auch durch das Schwingungsspektrum unterstützt. In Abbildung 35 ist das MIR-Spektrum dem des freien Liganden gegenübergestellt. Auffallend ist der Bereich der N-H-Valenzschwingungen. Die Banden sind stark verbreitert und in ihrer Intensität durch die Wasserstoffbrücken zu den Nitrationen geschwächt. Weiterhin sind deutlich die Schwingungen der Nitratoliganden im Bereich von $1488\text{--}1282\text{ cm}^{-1}$ zu sehen. Es sind mehrere Schwingungen in diesem Bereich erkennbar, da die N-O-Valenzschwingungen einerseits durch die Koordination und andererseits durch die Sekundärwechselwirkungen zu den Amidgruppen nicht mehr äquivalent sind und sich so in verschiedene Banden aufspalten. In Tabelle 12 sind die zur Identifizierung dienenden charakteristischen Schwingungen des Komplexes denen des Liganden gegenübergestellt und zugeordnet. Die Zuordnung erfolgte in Übereinstimmung mit Literaturangaben.^[54]

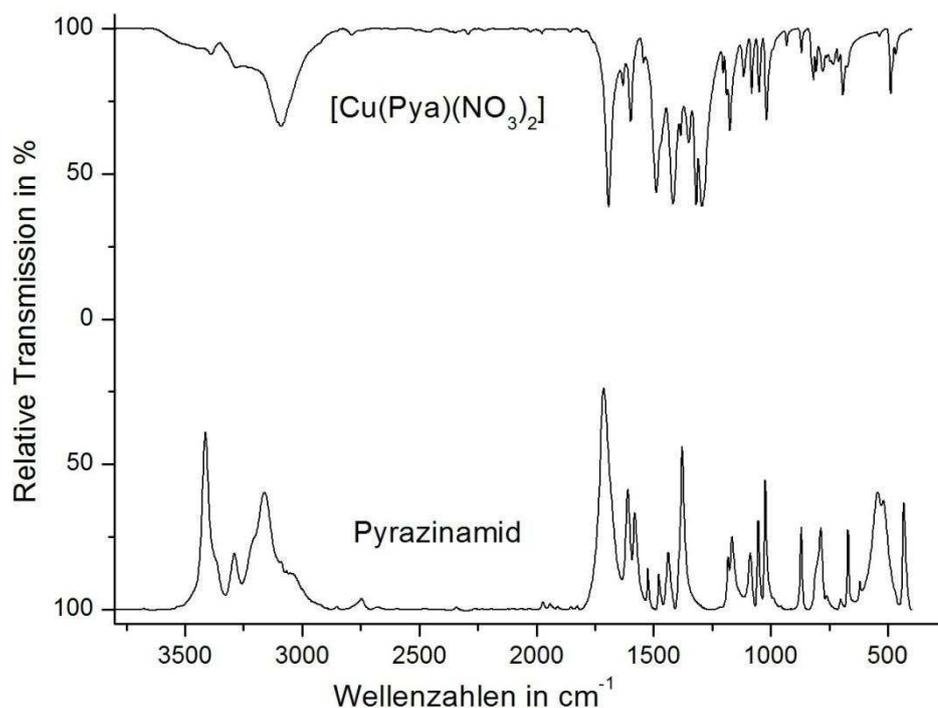

 Abbildung 35: MIR-Spektren von ${}^1_{\infty}[\text{Cu}(\text{Pya})(\text{NO}_3)_2]$ (5) und Pyrazinamid.

Tabelle 12: Charakteristische Banden der MIR-Spektren von Pyrazinamid und 5.

Pyrazinamid [cm ⁻¹]	${}^1_{\infty}[\text{Cu}(\text{Pya})(\text{NO}_3)_2]$ [cm ⁻¹]	Zuordnung ^[54,55]
3414vs; 3291m	3386m; 3287s	$\nu_{\text{as}}(\text{N-H})$
3160s	3090ms	$\nu_{\text{s}}(\text{N-H})$
1714s	1693s	$\nu(\text{C=O})$
1610s	1630ms	$\nu(\text{NH}_2)$
1587ms; 1520m; 1476wm	1599ms; 1543w; -	$\nu(\text{C=C}), \nu(\text{N=C})$
1438m; 1376vs	1310ms; -	Amid
1184m	1212w	$\delta(\text{CH})$
-	1488s; 1421s; 1282s	NO_3^-
1179wm	1116m	ν_{14}, ring
1085m	1077m	$\delta(\text{NH}_2)$
1055ms	1058s	$\delta(\text{CH})$
1022s	1021s	ν_{12}, ring
872ms	871m	$\gamma(\text{CH})$
783m	803m	$\delta(\text{OH}) + \nu_1, \text{ring}$
667ms	689m	$\omega(\text{NH}_2)$
545s	483wm	$\delta(\text{N-C=O})$

s intensiv, m mittel, w schwach, ms mittel intensiv, wm mittel schwach

6.2.2 Aquanitratobis(pyrazinamid)kupfer(II)-nitrat (6)

$[\text{Cu}(\text{Pya})_2(\text{H}_2\text{O})\text{NO}_3]\text{NO}_3$ kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2) mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die vollständigen Daten und Güteparameter sind in Tabelle 15 aufgeführt.

6.2.2.1 Beschreibung der Kristallstruktur von $[\text{Cu}(\text{Pya})_2(\text{H}_2\text{O})\text{NO}_3]\text{NO}_3$ (6)

Das Zentralatom wird in diesem Fall von zwei Pya-Liganden, und nicht wie in Abschnitt 6.2.1 von einem, chelatisierend planar koordiniert mit Bindungslängen zwischen 193-199 pm (Tabelle 13). Diese Ebene bildet die Grundfläche eines elongierten Oktaeders (Abbildung 36). In der axialen Position koordiniert ein Wassermolekül mit einem interatomaren Abstand von 223 pm. Ebenfalls in z-Richtung im Abstand von 282 pm befindet sich ein Nitration. Da der Winkel zwischen O05, Cu01 und O43 mit 170° im Bereich einer bindenden Wechselwirkung liegt aber der Abstand wesentlich weiter ist als bei den übrigen Donoratomen, handelt es sich tendenziell um eine 5+1-(bzw. 4+1+1)-Koordinationsart.

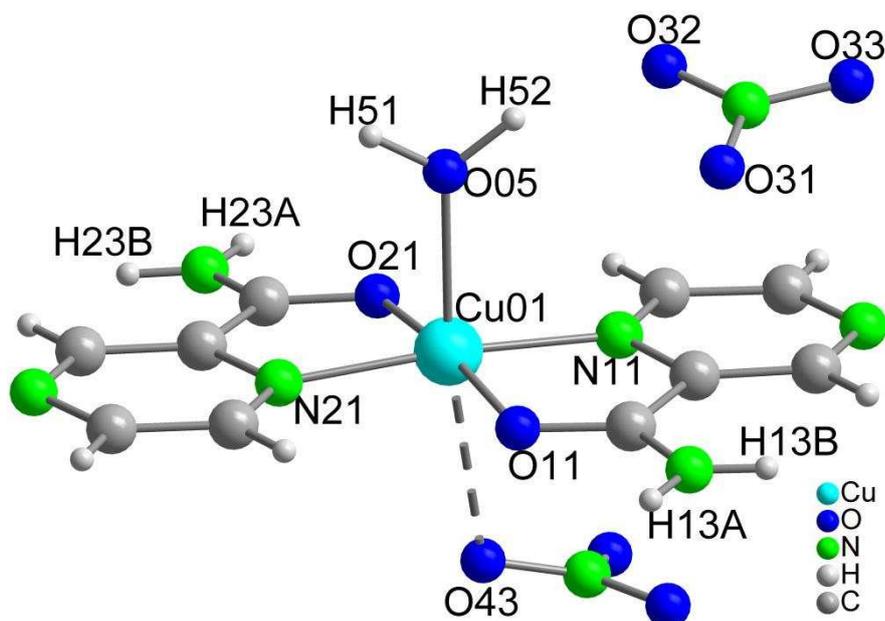


Abbildung 36: Molekülstruktur von $[\text{Cu}(\text{Pya})_2(\text{H}_2\text{O})\text{NO}_3]\text{NO}_3$ (6).

Durch die starre zweizählige Koordinationsseinheit sind die Winkel der Grundfläche vorgegeben und weichen von 90° ab (Tabelle 13). Das nichtkoordinierende Nitration bildet über O33 und O32 kurze Wasserstoffbrückenbindungen zu H23A (203 pm) der Amidfunktion bzw. zu H52 (182 pm) des Wassermoleküls aus. So entsteht zusammen mit weiteren Wasserstoffbrückenbindungen eine schichtartige Struktur (Abbildung 37). Auch in diesem

Fall ließen sich die Protonen von O05 aufgrund der starken Sekundärwechselwirkungen lokalisieren und stabil verfeinern.

Tabelle 13: Ausgewählte interatomare Abstände und Winkel in **6**.

Atom1–Atom2	Abstand in pm	Atom1–Atom2–Atom3	Winkel in °
Cu(01)–O(11)	193.6(3)	O(11)–Cu(01)–O(21)	172.13(17)
Cu(01)–O(21)	193.9(3)	O(11)–Cu(01)–N(21)	96.08(14)
Cu(01)–N(21)	198.4(3)	O(21)–Cu(01)–N(21)	82.79(13)
Cu(01)–N(11)	198.9(3)	O(11)–Cu(01)–N(11)	82.78(13)
Cu(01)–O(05)	223.3(4)	O(21)–Cu(01)–N(11)	97.64(14)
Cu(01)–O(43)	281.7(3)	O(43)–Cu(01)–O(05)	169.79(11)

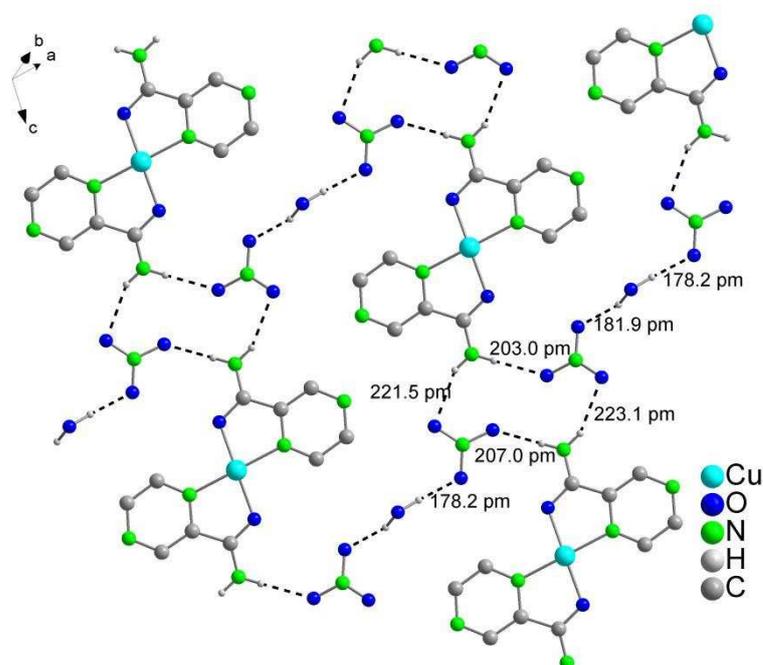


Abbildung 37: Schichtartige Verknüpfung innerhalb **6** über Wasserstoffbrückenbindungen.

Durch das koordinierte Wassermolekül entstehen Doppelschichten, die untereinander über das schwach bindende Nitration verknüpft sind. Einen weiteren Hinweis für zumindest schwache Wechselwirkungen zwischen O12 und Cu01 liefert das zum Kupfer geneigte Nitration. Es liegt nicht parallel zur Grundfläche des Oktaeders, sondern ist ca. 10° aus der Ebene herausgekippt (Abbildung 38). Obwohl die Zusammensetzung der Ebenen identisch ist, sind sie nicht deckungsgleich gestapelt, sondern mit jeder Ebene leicht gegeneinander

verschoben. Zwischen den aromatischen Ringen und den nicht koordinierten Nitrationen sorgen Anionen- π -Wechselwirkung für eine lückenlose Stapelung der Schichten in einem Abstand von 301 pm.

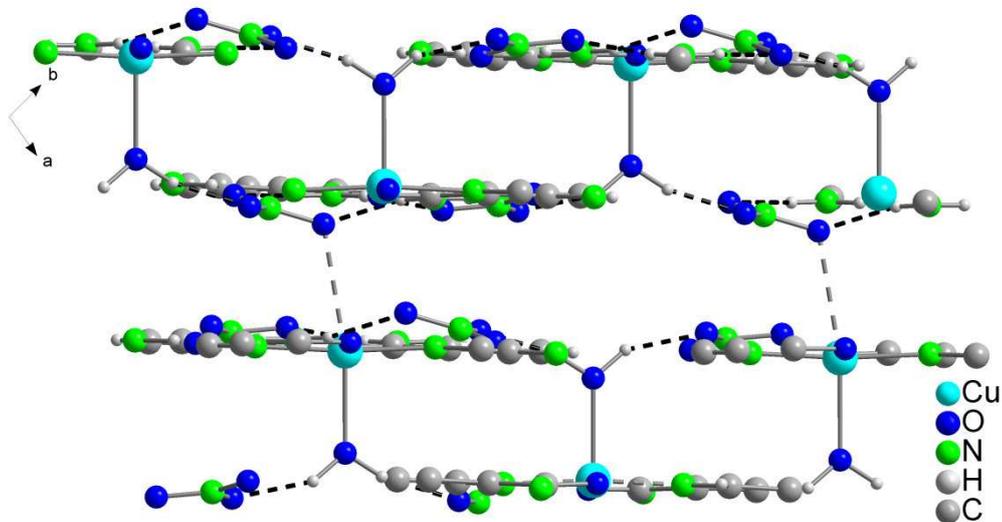


Abbildung 38: Doppelschichten innerhalb **6**, die über das schwach koordinierende Nitration verknüpft sind.

Die versetzte Struktur der Schichten führt zu sehr langen Cu-Cu-Abständen von über 600 pm zwischen den Schichten. Da keine Verbrückung über einen gemeinsamen Liganden innerhalb einer Schicht erfolgt, ist innerhalb einer Schicht der Cu-Cu-Abstand mit über 950 pm sehr groß.

6.2.2.2 Schwingungsspektroskopie von $[\text{Cu}(\text{Pya})_2(\text{H}_2\text{O})\text{NO}_3]\text{NO}_3$ (**6**)

Zur Unterstützung der Röntgenstrukturlösung wurde von **6** ein MIR-Spektrum aufgenommen, welches in Abbildung 39 dem MIR-Spektrum des Liganden gegenübergestellt ist. Die Banden der N-H-Schwingungen bei $\approx 3339 \text{ cm}^{-1}$ und $\approx 3150 \text{ cm}^{-1}$ sind wegen des in **6** enthaltenen Wassers im Bereich von $3600 - 2975 \text{ cm}^{-1}$ durch die Banden der O-H-Schwingungen überlagert und werden zusätzlich durch die starken sekundären Wechselwirkungen mittels Wasserstoffbrücken verbreitert. Ebenso ist die Deformationsschwingung der Amidgruppe im Bereich von $641 - 561 \text{ cm}^{-1}$ durch erhebliche Sekundärwechselwirkungen stark aufgeweitet. Deutlich zu erkennen sind außerdem die Nitratschwingungen bei 1350 cm^{-1} mit stark verbreiterten Banden, da zwei unterschiedliche Nitrationen, nämlich ein koordinierendes und ein freies, in **6** enthalten sind. In Tabelle 14 sind die zur Identifizierung dienenden charakteristischen Schwingungen des Komplexes denen des Liganden gegenübergestellt. Die Verschiebungen zu größeren Wellenzahlen ist auf die Koordination des Liganden zurückzuführen.

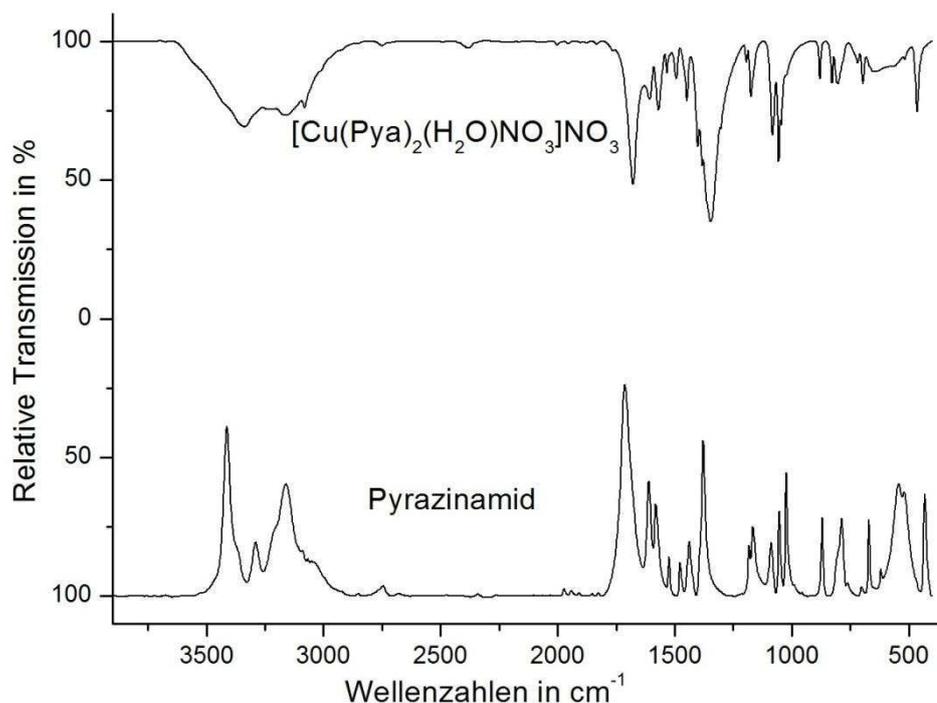


Abbildung 39: MIR-Spektren von $[\text{Cu}(\text{Pyra})_2(\text{H}_2\text{O})\text{NO}_3]\text{NO}_3$ (**6**) und unkoordiniertem Pyrazinamid.

Tabelle 14: Charakteristische Banden der MIR-Spektren von Pyrazinamid und **6**.

Pyrazinamid [cm ⁻¹]	$[\text{Cu}(\text{Pyra})_2(\text{H}_2\text{O})\text{NO}_3]\text{NO}_3$ [cm ⁻¹]	Zuordnung ^[55,54]
	≈ 3600-2975m	v(O-H) des Wassers
3414vs; 3291m	3339m; -	v _{as} (N-H)
3160s	3150ms	v _s (N-H)
1714s	1681s	v(C=O)
1610s	1605ms	v(NH ₂)
1587ms; 1520m; 1476wm	1567ms; 1530w; 1492ms	v(C=C), v(N=C)
1438m; 1376vs	1449ms; 1397mw	Amid
-	≈ 1350	NO ₃ ⁻
1184m	1199w	δ(CH)
1179wm	1175m	v ₁₄ , ring
1085m	1081m	δ(NH ₂)
1055ms	1058s	δ(CH)
1022s	1022sh	v ₁₂ , ring
872ms	882m	γ(CH)
783m	803m	δ(OH) + v ₁ , ring
667ms	690wm	ω(NH ₂)
545s	≈ 641-561wm	δ(N-C=O)
429m	467	v _{16b} , ring

s intensiv, m mittel, w schwach, sh schulter, ms mittel intensiv, wm mittel schwach

Tabelle 15: Zusammenfassung der Kristallstruktur- und Verfeinerungsdaten von **5** und **6**.

	${}^1_{\infty}[\text{Cu}(\text{Pya})(\text{NO}_3)_2]$	$[\text{Cu}(\text{Pya})_2(\text{H}_2\text{O})\text{NO}_3]\text{NO}_3$
Summenformel	$\text{C}_5\text{H}_5\text{CuN}_5\text{O}_7$	$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{CuN}_8\text{O}_9$
Molmasse [g/mol]	310,68	451,82
Kristallsystem	monoklin	triklin
Raumgruppe	C 2/c (Nr. 15)	$P\bar{1}$
Gitterkonstanten [pm; °]	a = 2293,8(3)	a = 803,41(17) $\alpha = 112,17(2)$
	b = 677,04(6)	b = 951,8(2)
	$\beta = 101,901(16)$	$\beta = 102,03(2)$
	c = 1335,14(18)	c = 1202,9(2) $\gamma = 94,54(3)$
Volumen[nm ³]	2,0289(4)	0,8204(3)
Z	8	2
$d_{\text{berechnet}}$ [Mg/m ³]	2,034	1,829
Absorp. koeff. [mm ⁻¹]	2,195	1,402
F(000)	1240	458
Kristallgröße [mm ³]	0,2 x 0,2 x 0,2	0,2 x 0,2 x 0,1
Kristallfarbe, -form	blaue Rhomboeder	blaue Plättchen
Messbereich	$3,12^\circ < 2\theta < 28,16^\circ$	$2,35^\circ < 2\theta < 24,99^\circ$
Indexbereich	$-28 \leq h \leq 30$ $-8 \leq k \leq 8$ $-17 \leq l \leq 17$	$-9 \leq h \leq 9$ $-11 \leq k \leq 11$ $-14 \leq l \leq 14$
gemessene Reflexe	9362	7421
davon symmetrieunabhängig	2321	2728
R_{int}	0,0551	0,0727
Vollst. bis θ_{max}	93,6 %	94,1 %
Daten / Restraints / Parameter	2321 / 0 / 170	2728 / 2 / 264
Goodness-of-fit on F^2	1,016	0,763
R_1 [$I_0 > 2 \sigma(I)$; alle Daten]	0,0336; 0,0513	0,0382; 0,0870
wR_2 [$I_0 > 2 \sigma(I)$; alle Daten]	0,0749; 0,0799	0,0610; 0,0680
Extinktionskoeffizient		0,0000(2)
Restelektronendichte [$e^- / \text{Å}^3$]	0,584; -0,403	0,344; -0,263

6.2.3 Bis(pyrazinamid)kupfer(II)-tetrafluoroborat (7)

${}^2_{\infty}[\text{Cu}(\text{Pya})_2](\text{BF}_4)_2$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14) mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Verbindung ist isotyp zu ${}^2_{\infty}[\text{Cu}(\text{Pya})_2](\text{ClO}_4)_2$, die bereits 1972 von *Sekizaki*^[56] hergestellt wurde. Ausführliche Werte zur Strukturlösung befinden sich in Tabelle 21 am Ende des Abschnitts der Verbindungen mit Pyrazinamid.

6.2.3.1 Beschreibung der Kristallstruktur von ${}^2_{\infty}[\text{Cu}(\text{Pya})_2](\text{BF}_4)_2$ (7)

Zwei Pya-Liganden umgeben das Kupferkation in **7** chelatisierend und zwei weitere koordinieren monodentat (Abbildung 40). Durch die starre zweizählige Koordinationseinheit sind die Winkel vorgegeben. Das Koordinationspolyeder kann als Jahn-Teller-verzerrter Oktaeder aufgefasst werden, dessen basale Winkel stark von 90° abweichen. Die interatomaren Abstände der Basisflächen betragen 195 bzw. 198 pm und die apikalen Abstände 245 pm (Tabelle 16).

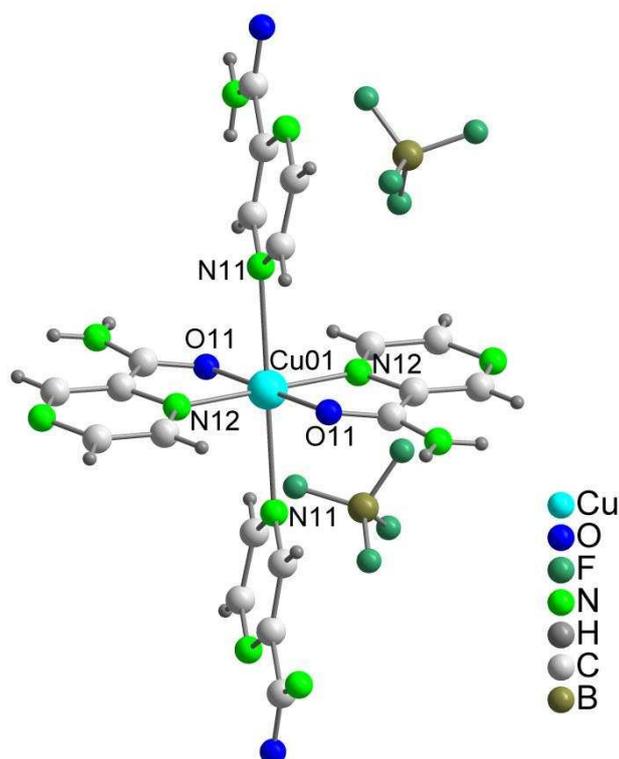


Abbildung 40: Molekülstruktur von ${}^2_{\infty}[\text{Cu}(\text{Pya})_2](\text{BF}_4)_2$ (7).

Jeder Pya-Ligand verbrückt zwei Kupferatome, so dass ein schichtartiges Koordinationspolymer mit nahezu quadratischen Lücken entsteht. Diese Lücken werden durch jeweils zwei Anionen des Tetrafluoroborats ausgefüllt (Abbildung 41).

Tabelle 16: Ausgewählte interatomare Abstände und Bindungswinkel von **7**.

Atom1–Atom2(–Atom3)	Abstand in pm / Winkel in $^\circ$
Cu(01)–O(11)	195,8(2)
Cu(01)–N(12)	198,4(3)
Cu(01)–N(11)	244,9(3)
O(11)–Cu(01)–N(12)- außen	97,74(11)
O(11)–Cu(01)–N(12)- innen	82,26(11)

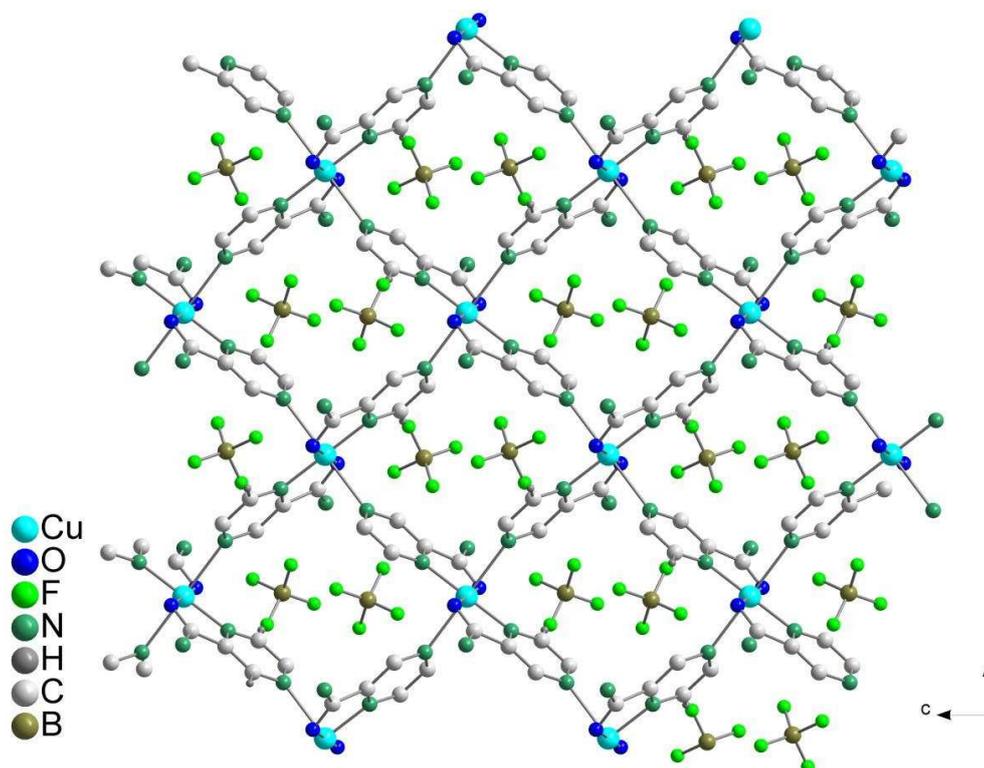


Abbildung 41: Schichtstruktur in der b-c Ebene von ${}^2_{\infty}[\text{Cu}(\text{Pya})_2](\text{BF}_4)_2$ (7).

Trotz der gleichen Verbrückung der trans-ständigen Ring-Stickstoff Atome wie in in Abschnitt 6.2.1.1 beschrieben, ergibt sich in diesem Fall ein längerer Cu-Cu-Abstand von 714 pm innerhalb einer Schicht, da der Pya-Ligand sowohl Teil der basalen Koordination ist, als auch in der apikalen Position bindet. Zwischen zwei Schichten ist der Abstand mit 867 pm etwas größer. Für den Zusammenhalt der Schichten sind im wesentlichen Wechselwirkungen der Fluoratome mit den Wasserstoffatomen der Pya-Liganden verantwortlich. Die kürzesten Wasserstoffbrückenbindungen sind 205 pm. Da die Struktur bereits ausführlich in [56] diskutiert wurde, soll an dieser Stelle keine weitere Beschreibung erfolgen. Ausführliche Werte zur Strukturlösung befinden sich in Tabelle 21 am Ende des Abschnitts der Verbindungen mit Pyrazinamid.

6.2.3.2 Schwingungsspektroskopie von ${}^2_{\infty}[\text{Cu}(\text{Pya})_2](\text{BF}_4)_2$ (7)

Zur Untermauerung der Röntgenstrukturlösung wurde ein Schwingungsspektrum vom 7 aufgenommen. In Abbildung 42 ist das MIR-Spektrum von ${}^2_{\infty}[\text{Cu}(\text{Pya})_2](\text{BF}_4)_2$ im Vergleich zu Pyrazinamid dargestellt. Die Schwingungen des Anions BF_4^- sind deutlich bei ca. 1000 cm^{-1} zu erkennen. Die starke Aufweitung des Signals lässt auf starke Wechselwirkungen der Fluoratome mit den Wasserstoffatomen der Liganden schließen.

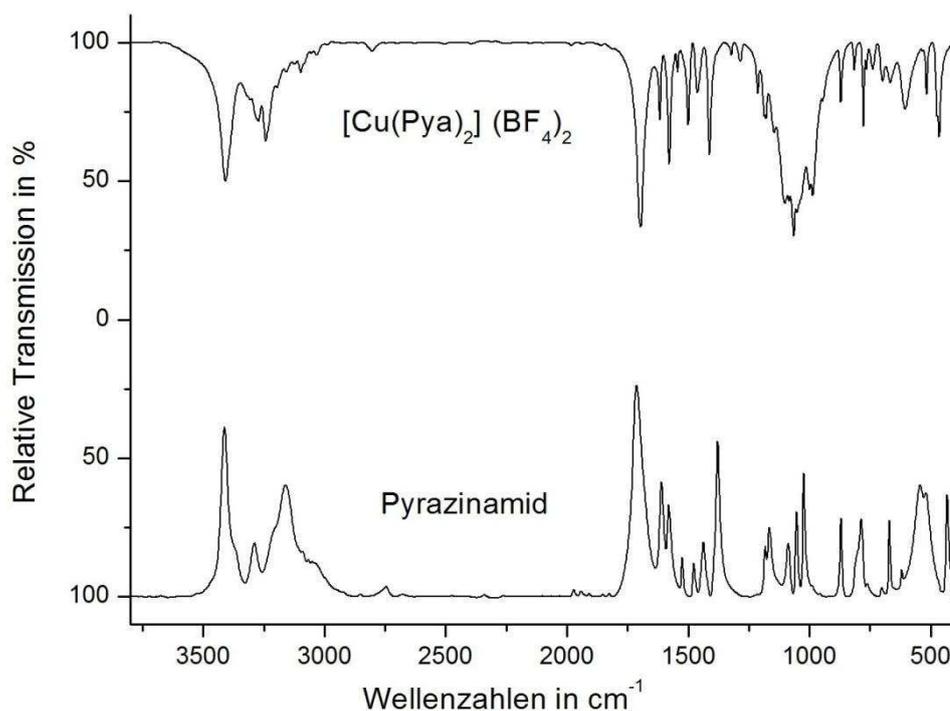


Abbildung 42: MIR-Spektren von $[\text{Cu}(\text{Pyrazinamid})_2](\text{BF}_4)_2$ (**7**) und dem unkoordinierten Pyrazinamid.

Weitere charakteristischen Schwingungen zur Identifizierung sind in Tabelle 17 denen des Liganden gegenübergestellt.

Tabelle 17: Charakteristische Banden der MIR-Spektren von Pyrazinamid und **7**.

Pyrazinamid [cm ⁻¹]	$[\text{Cu}(\text{Pyrazinamid})_2](\text{BF}_4)_2$ [cm ⁻¹]	Zuordnung ^[54,55]
3414vs; 3291m	3400m; 3276s	$\nu_{\text{as}}(\text{N-H})$
3160s	3239ms	$\nu_{\text{s}}(\text{N-H})$
1714s	1697s	$\nu(\text{C=O})$
1610s	1619ms	$\nu(\text{NH}_2)$
1587ms; 1520m; 1476wm	1578ms; 1542w; 1496ms	$\nu(\text{C=C}), \nu(\text{N=C})$
1438m; 1376vs	1414ms; 1459mw	Amid
1184m	1212w	$\delta(\text{CH})$
1179wm	1182m	ν_{14}, ring
1085m	verdeckt	$\delta(\text{NH}_2)$
1055ms	verdeckt	$\delta(\text{CH})$
-	$\approx 1108\text{-}985\text{vs};$	$\nu(\text{B-F})$
872ms	871m	$\gamma(\text{CH})$
783m	780m	$\delta(\text{OH}) + \nu_1, \text{ring}$
667ms	666w	$\omega(\text{NH}_2)$
545s	602	$\delta(\text{N-C=O})$
429m	456m	Ring

s intensiv, m mittel, w schwach, sh schulter, ms mittel intensiv, wm mittel schwach

6.2.4 Pyrazincarboxylatotrifluoracetatokupfer(II) (8)

Die Klärung der Zusammensetzung dieser Verbindung benötigte neben der Kristallstrukturbestimmung weitere Untersuchung, da es zunächst Unstimmigkeiten bezüglich der Ladung der Liganden im Zusammenhang mit der Oxidationszahl des Kupfers gab. Daher wird zunächst auf die Synthese eingegangen, bevor eine Beschreibung der Struktur erfolgt.

6.2.4.1 Darstellung von $2_{\infty}[\text{Cu}(\text{Pyc})(\text{Tfa})]$ (8)

Die Synthese von **8** erfolgte ähnlich zu den übrigen Verbindungen mit Pyrazinamid. Es wurde Kupfertrifluoracetat und Pyrazinamid jeweils in 15 mL Ethanol vorgelegt, unter Erwärmen gelöst und anschließend vereinigt. Nach 15 min Rühren bei ca. 70°C wurde der Ansatz nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur zur isothermen Verdampfung des Lösemittels stehen gelassen. Nach drei Wochen waren zwei unterschiedlich farbige Kristallarten entstanden. Zum Einen blaue Kristalle, die sich als das Edukt des Kupfersalzes herausstellten und die türkisfarbenen Rechtecke des Produkts. Außerdem war ein farbloser klebriger Rückstand im Becherglas entstanden.

6.2.4.2 Kristallstrukturlösung

Der anfängliche Versuch, die Kristallstruktur unter der Annahme zu lösen, dass Pyrazinamid enthalten sei, führten zu einem Ladungskonflikt, der entweder bedeutete, dass Kupfer(I) entstanden wäre oder das Pyrazinamid deprotoniert wurde. Da Kupfer(I) in wässriger Lösung an Luft äußerst instabil ist (abgesehen von bereits in Kapitel 1.3 erwähnte Ausnahmen) und deprotonierte Amide unter diesen Bedingungen sehr unwahrscheinlich sind, deuteten ebenfalls die gleichen und kürzeren C-N- bzw. C-O-Bindungsabstände (125 pm anstatt 135 pm) im vermeintlichen Amid auf ein Carboxylat hin. Außerdem ist eine zweifache Koordination eines Amids, über Stickstoff sowie über Sauerstoff äußerst selten, da durch den elektronegativeren Sauerstoff Elektronendichte vom Stickstoff abgezogen wird und dieser somit ein schlechterer σ -Donor ist. Weiterhin ließen sich beide Atome der entsprechenden Gruppe nicht stabil anisotrop als Stickstoff verfeinern, und es ergaben sich eindeutig schlechtere Güteparameter als bei der Annahme eines Carboxylats ($R_{1\text{Amid}} = 0.0505$ im Vergleich zu 0.0399 und $wR_{2\text{Amid}} = 0.1152$ im Vergleich zu 0.0645). Die genauen Daten dazu

befinden sich im Anhang. Weiterhin konnte kein Proton in der Ebene der planaren Amidfunktion hinzugefügt werden, da diese der Atomlage des Kupfers unmöglich nah gekommen wären. Die Strukturlösung als Carboxylat ist somit kristallographisch sinnvoll und chemisch verständlich, da diese Reaktion bereits in früheren Fällen beobachtet wurde.^[53]

6.2.4.3 Schwingungsspektrum von $[\text{Cu}(\text{Pyc})(\text{Tfa})]_{\infty}^2$ (8)

Weiterhin unterstützt das Schwingungsspektrum in Abbildung 43 die oben genannte These. Es ist deutlich zu sehen, dass beide Banden der intensiven (N-H)-Valenzschwingungen des Amids, ob nun deprotoniert oder nicht, bei ca. 3400 cm^{-1} und 3150 cm^{-1} fehlen. Da ebenso zwischen 2000 und 3000 cm^{-1} die O-H-Schwingungen fehlen, handelt es sich eindeutig um ein Carboxylat. Es ist lediglich eine breite, nicht sehr intensive Bande in diesem Bereich zu sehen, die O-H-Schwingungen zugeordnet werden können, welche von im KBr-Pressling eingeschlossenem Wasser stammen. Außerdem ist bei 3236 cm^{-1} die C-H-Valenzschwingung des Aromaten, welche im Vergleich zum Pyrazinamid (3206 cm^{-1}) leicht verschoben ist, da eine Carboxylgruppe stärkeren Einfluss auf die Schwingungen eines aromatischen Rings hat, als ein Amid. Das Fehlen der intensiven Deformationsschwingung der Amidgruppe bei 545 cm^{-1} ist ein weiterer Hinweis, dass es sich um ein Carboxylat handelt. In Tabelle 18 sind die charakteristischen Banden des eingesetzten Liganden denen des Produkts gegenüber gestellt. Aufgrund der zusätzlichen Schwingungen des Tfa-Anions überlagern sich einige Banden.

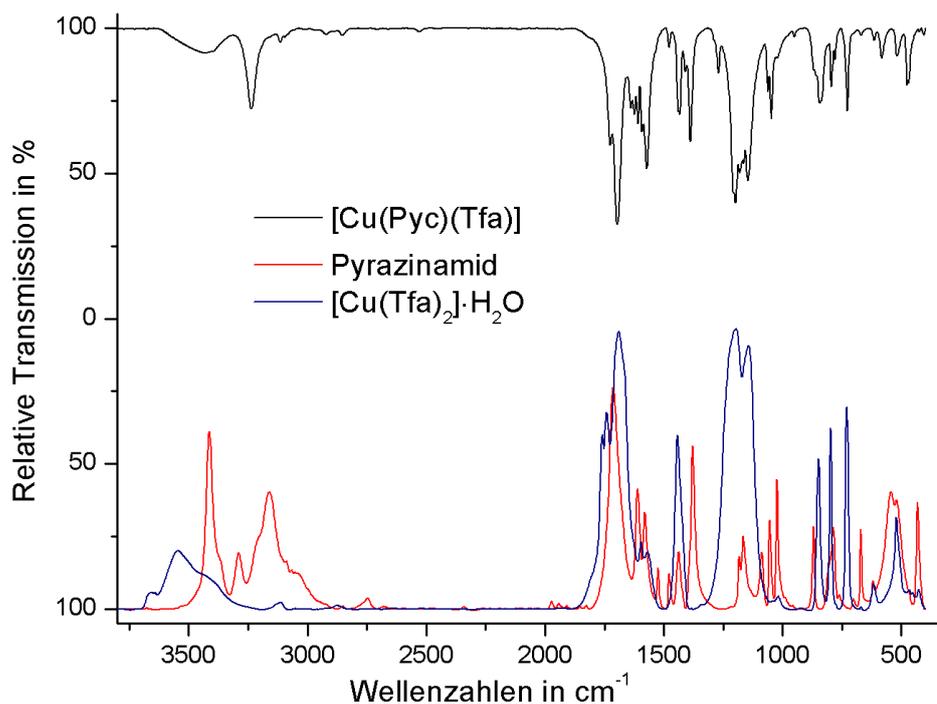


Abbildung 43: MIR-Spektren von ${}_{\infty}^2[\text{Cu}(\text{Pyc})(\text{Tfa})]$ (**8**), unkoordiniertem Pyrazinamid und Kupfertrifluoracetat.

Tabelle 18: Charakteristische Banden der MIR-Spektren von Pyrazinamid und **8**.

Pyrazinamid [cm ⁻¹]	${}_{\infty}^2[\text{Cu}(\text{Pyc})(\text{Tfa})]$ [cm ⁻¹]	Zuordnung ^[54,55]
3414vs; 3291m	-	$\nu_{\text{as}}(\text{N-H})$
3160s	-	$\nu_{\text{s}}(\text{N-H})$
3206sh	3236ms	$\nu(\text{Ring-H})$
1714s	1696vs C=O des Tfa, 1728s C=O des Pyc	$\nu(\text{C=O})$
1610s	-	$\nu(\text{NH}_2)$
1587ms; 1520m; 1476wm	1587; 1520; 1440	$\nu(\text{C=C}), \nu(\text{N=C})$
1438m; 1376vs	-	Amid
-	≈ 1207-1138	$\nu(\text{C-F})$
1184m	-	$\delta(\text{CH})$
1085m	-	$\delta(\text{NH}_2)$
1055ms	1065wm	$\delta(\text{CH})$
1022s	1047m	ν_{12}, ring
872ms	867sh	$\gamma(\text{CH})$
783m	779sh	$\delta(\text{OH}) + \nu_1, \text{ring}$
667ms	-	$\omega(\text{NH}_2)$
545s	-	$\delta(\text{N-C=O})$
427ms	468m	ν_{16b}, ring

s intensiv, m mittel, w schwach, sh schulter, ms mittel intensiv, wm mittel schwach

6.2.4.4 Beschreibung der Kristallstruktur von ${}^2_{\infty}[\text{Cu}(\text{Pyc})(\text{Tfa})]$ (8)

${}^2_{\infty}[\text{Cu}(\text{Pyc})(\text{Tfa})]$ kristallisiert in der azentrischen orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$ (Nr. 19) mit 4 Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Verfeinerungsdaten und Gütefaktoren sind in Tabelle 21 aufgelistet.

Das Molekül besteht aus drei Pyrazincarboxylat- und einem Trifluoracetat-Liganden. Zwei der drei Pyc-Liganden koordinieren monodentat und der dritte fungiert als Chelatligand (Abbildung 44). Tfa ist nur einfach gebunden. Somit ergibt sich eine tetragonal elongierte Pyramide, da N12 mit 227 pm weiter entfernt ist als die basalen Liganden O1, O11, O12 und N11 mit 194-206 pm. Ausgewählte interatomare Abstände sind in Tabelle 19 zusammengefasst. Die Grundfläche der Pyramide ist ebenfalls leicht verzerrt, das Kupferatom befindet sich etwa 20 pm über der Ebene und ist etwas aus der Mitte in Richtung des Tfa-Liganden verschoben.

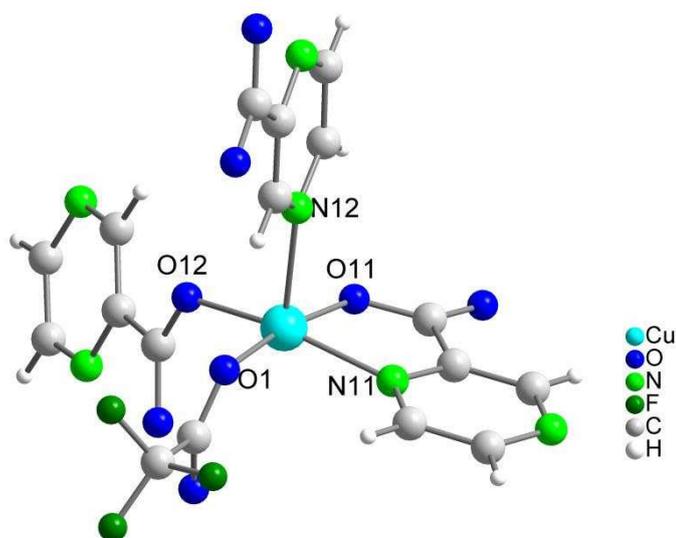


Abbildung 44: Molekülstruktur von ${}^2_{\infty}[\text{Cu}(\text{Pyc})(\text{Tfa})]$ (8).

Tabelle 19: Ausgewählte interatomare Abstände in 8.

Atom1–Atom2	Abstand in pm
Cu(01)–O(1)	194,3(4)
Cu(01)–O(11)	194,4(5)
Cu(01)–O(12)	199,7(4)
Cu(01)–N(11)	206,5(6)
Cu(01)–N(12)	227,4(5)

Die drei Pyc-Liganden sind kristallographisch nicht unterscheidbar und fungieren alle drei verbrückend, so dass alle vier möglichen Koordinationsstellen an ein Kupfer-Ion gebunden sind. Durch die Verknüpfung der Kupferzentren entstehen Schichten in der (011)-Ebene, die nahezu quadratische Lücken aufweisen, die von Trifluoracetatgruppen aufgefüllt werden (Abbildung 45).

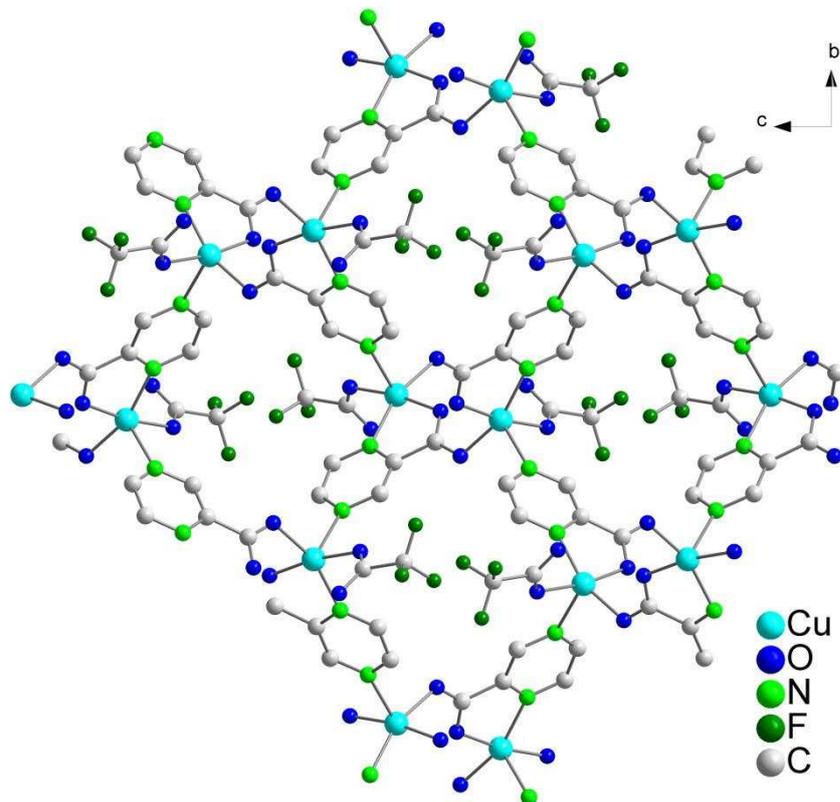


Abbildung 45: Aufsicht auf die Schicht entlang (011) in **8**.

Die rechtwinklige Stellung der Carboxylatliganden, die sowohl basal als auch apikal koordiniert sind, ergibt eine Faltblattstruktur der Schicht (Abbildung 46).

Die Verknüpfung durch das Carboxylat über beide Sauerstoffatome führt zu einem, im Vergleich zu den übrigen Verbindungen dieser Arbeit, kurzen Cu-Cu-Abstand von 512 pm innerhalb einer Schicht des Koordinationspolymers $\frac{2}{\infty}[\text{Cu}(\text{Pyc})_{3/3}(\text{Tfa})_{1/1}]$.

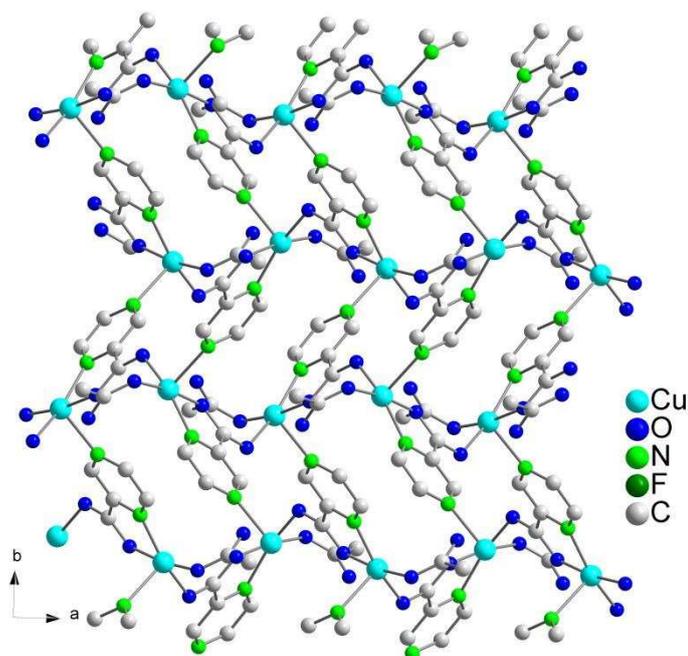


Abbildung 46: Faltblattstruktur entlang (110) in **8**.

6.2.4.5 FIR-Spektrum von $2_{\infty}[\text{Cu}(\text{Pyc})(\text{Tfa})]$ (**8**)

Im FIR-Spektrum von **8** sind die Banden der Deformationsschwingungen des Aromaten sowie die von drei unterschiedlichen M-O-Schwingungen und zwei in ihrer Intensität sehr unterschiedliche Banden der M-N-Schwingungen zu sehen (Abbildung 47). Die Zuordnung ist in Tabelle 20 gegeben.

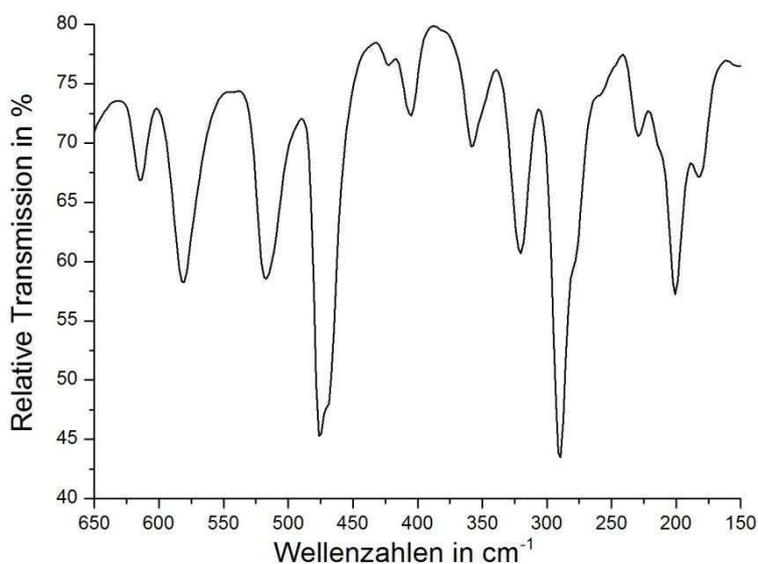


Abbildung 47: FIR-Spektrum von $2_{\infty}[\text{Cu}(\text{Pyc})(\text{Tfa})]$ (**8**).

Tabelle 20: Zuordnung der Banden des FIR-Spektrums von **8**.

${}^2_{\infty}[\text{Cu}(\text{Pyc})(\text{Tfa})]$ [cm ⁻¹]	Zuordnung ^[50,51]
614mw	Ring
580m	$\nu_1(\text{Cu-O})$
516m	$\nu_2(\text{Cu-O})$
475	Ring
420	$\nu_3(\text{Cu-O})$
317m	$\nu_1(\text{Cu-N11})$
291s	$\nu_2(\text{Cu-N12})$
199m	-

s intensiv, m mittel, w schwach, wm mittel schwach

Tabelle 21: Zusammenfassung der Kristallstruktur- und Verfeinerungsdaten von **7** und **8**.

	${}^2_{\infty}[\text{Cu}(\text{Pya})_2](\text{BF}_4)_2$	${}^2_{\infty}[\text{Cu}(\text{Pyc})(\text{Tfa})]$
Summenformel	C ₁₀ H ₁₀ B ₂ Cu F ₈ N ₆ O ₂	C ₇ H ₃ Cu F ₃ N ₂ O ₄
Molmasse [g/mol]	483,40	299,65
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch
Raumgruppe	P2 ₁ /c (Nr. 14)	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ (Nr. 19)
Gitterkonstanten [pm; °]	a = 867,67(16) b = 984,23(11) β = 109,972(19) c = 1035,90(17)	a = 754,49(10) b = 1069,25(13) c = 1207,2(2)
Volumen[nm ³]	0,8314(2)	0,9739(2)
Z	2	4
d _{berechnet} [Mg/m ³]	1,931	2,044
Absorp. koeff. [mm ⁻¹]	1,421	2,294
F(000)	478	588
Kristallgröße [mm ³]	0,2 x 0,2 x 0,2	0,2 x 0,2 x 0,2
Kristallfarbe, -form	blaue Rhomboeder	türkise Rechtecke
Messbereich	2,50 < 2θ < 27,00°	2,54 < 2θ < 24,98°
Indexbereich	-11 ≤ h ≤ 11 -12 ≤ k ≤ 12 -13 ≤ l ≤ 13	-8 ≤ h ≤ 8 -12 ≤ k ≤ 11 -14 ≤ l ≤ 14
gemessene Reflexe	6430	6889
davon symmetrieunabhängig	1811	1674
R _{int}	0,0902	0,0996
Vollst. bis θ _{max}	100,0 %	97,8 %
Daten/ Parameter	1811 / 136	1674 / 156
Goodness-of-fit on F ²	0,763	0,832
R ₁ [I ₀ > 2 σ(I); alle Daten]	0,0435; 0,0914	0,0399; 0,0645
wR ₂ [I ₀ > 2 σ(I); alle Daten]	0,0913; 0,1026	0,0792; 0,0849
Extinktionskoeffizient	0,0000(19)	0,0000(13)
Restelektronendichte [e ⁻ / Å ³]	0,420; -0,351	0,465; -0,327
Flack x Parameter	-	0

6.3 Verbindungen mit *p*-Aminobenzamid (Aba)

In diesem Abschnitt werden neue Koordinationsverbindungen des Kupfers mit *p*-Aminobenzamid beschrieben. Es konnten vier neue Verbindungen hergestellt werden, wovon zwei isotyp zueinander sind. Lediglich Koordinationsverbindungen des Silbers mit *p*-Aminobenzamid sind bisher bekannt.^[53]

6.3.1 Bis(*p*-aminobenzamid)di(ethanol)kupfer(II)-perchlorat (9) und Bis(*p*-aminobenzamid)di(ethanol)kupfer(II)-tetrafluoroborat (10)

$\frac{2}{\infty}[\text{Cu}(\text{Aba})_2(\text{EtOH})_2](\text{ClO}_4)_2$ und $\frac{2}{\infty}[\text{Cu}(\text{Aba})_2(\text{EtOH})_2](\text{BF}_4)_2$ kristallisieren isotyp in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14) mit 2 Formeleinheiten pro Elementarzelle. Daher wird hier exemplarisch $\frac{2}{\infty}[\text{Cu}(\text{Aba})_2(\text{EtOH})_2](\text{ClO}_4)_2$ besprochen. Die vollständigen Daten zur Strukturlösung und Verfeinerung befinden sich in Tabelle 24.

6.3.1.1 Beschreibung der Kristallstrukturen von $\frac{2}{\infty}[\text{Cu}(\text{Aba})_2(\text{EtOH})_2](\text{ClO}_4)_2$

In diesem Fall bilden die das Cu^{2+} -Kation umgebenden vier Aba-Liganden und zwei koordinierende Lösemittelmoleküle ein symmetrisch Jahn-Teller-verzerrtes Oktaeder. Die interatomaren Abstände der Grundfläche, d.h. zwischen Kupfer und den Ligatortomen der Aba-Liganden, sind zwischen 195 pm und 207 pm, die apikalen Sauerstoffatome der Solvensmoleküle sind mit ca. 253 pm deutlich weiter entfernt (Abbildung 48).

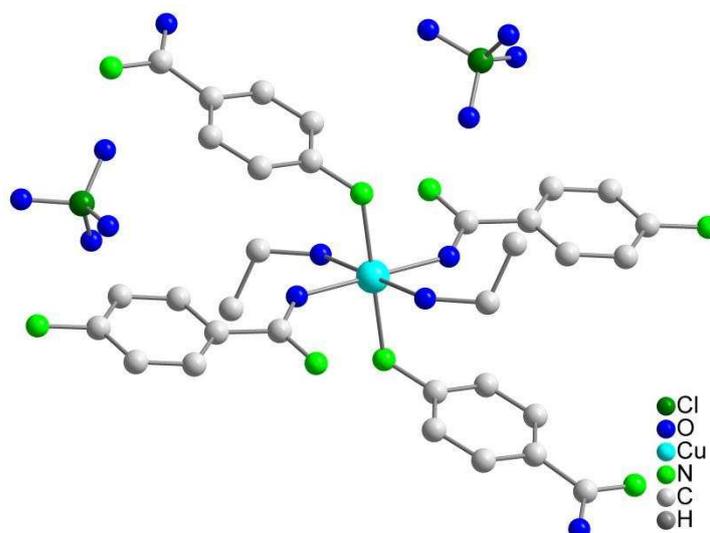


Abbildung 48: Molekülstruktur von $\frac{2}{\infty}[\text{Cu}(\text{Aba})_2(\text{EtOH})_2](\text{ClO}_4)_2$ (9).

Alle sechs Liganden sind monodentate Liganden, allerdings sind nur die Ethanol-Liganden terminal wohingegen die Aba-Moleküle jeweils zwei Kupferionen verbrücken und so ein schichtartiges Koordinationspolymer ${}^2_{\infty}[\text{Cu}(\text{EtOH})_2(\text{Aba})_4]^{2+}$ bilden (Abbildung 49).

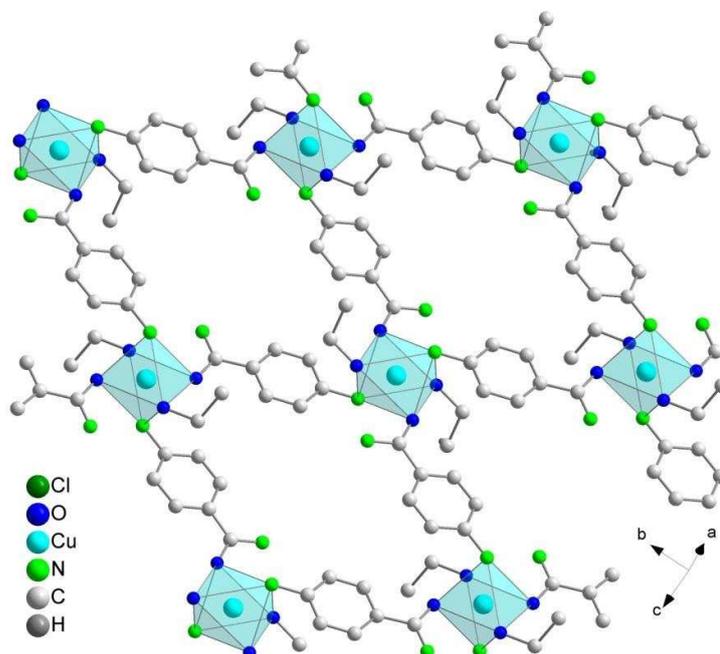


Abbildung 49: Schichtstruktur von ${}^2_{\infty}[\text{Cu}(\text{Aba})_2(\text{EtOH})_2](\text{ClO}_4)_2$ (**9**) mit Koordinationspolyedern.

Da die Oktaeder nicht die gleiche Ausrichtung haben, sondern immer abwechselnd um ca. 80° verkippt sind, entstehen wellenförmige Schichten. Die Anionen füllen die Lücken zwischen den Schichten und wechselwirken mit den Amidfunktionen und Ethanolmolekülen über Wasserstoffbrückenbindungen.

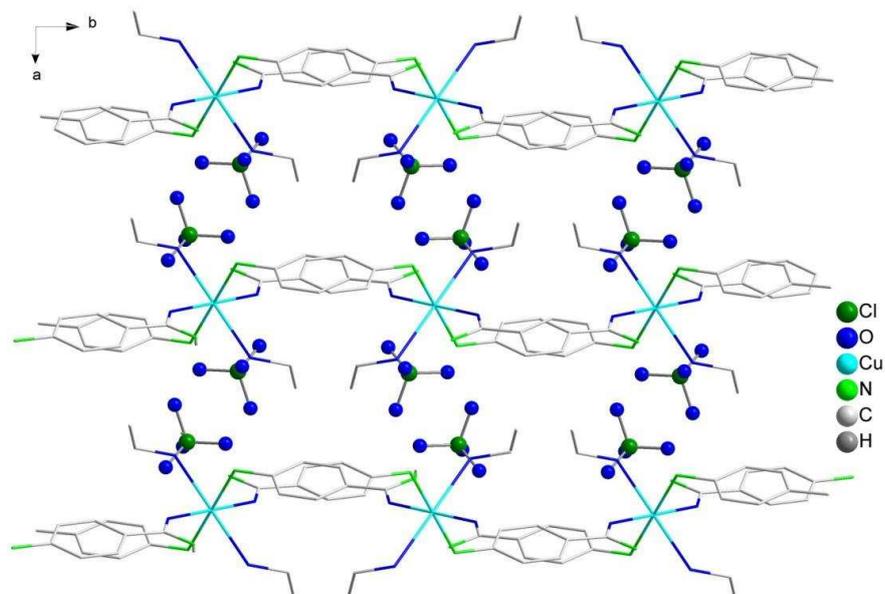


Abbildung 50: Wellenartige Schichten (*wire-Darstellung*) entlang (011) von **9** mit dazwischen liegenden Perchloratanionen (*ball and stick-Darstellung*).

Durch die Ligandenmorphologie und die Wellenform ist der Abstand der Kupferatome innerhalb einer Schicht mit 957 pm relativ groß, zwischen zwei Schichten nähern sich zwei Kupferatome auf 846 pm an.

6.3.1.2 Schwingungsspektren von ${}^2_{\infty}[\text{Cu}(\text{Aba})_2(\text{EtOH})_2](\text{ClO}_4)_2$ und ${}^2_{\infty}[\text{Cu}(\text{Aba})_2(\text{EtOH})_2](\text{BF}_4)_2$

Das oben beschriebene Strukturmodell wird auch durch das Schwingungsspektrum unterstützt. In Abbildung 51 ist das MIR-Spektrum des Liganden dem des Produkts gegenübergestellt. Im Bereich der N-H-Schwingungen des Amids sind bei **9** zusätzlich die O-H-Schwingungen des Ethanols zu sehen. Die übrigen Banden sind durch die Koordination zu kleineren Wellenzahlen verschoben. Weiterhin ist die Carbonylschwingung durch die Komplexierung deutlich von der Deformationsschwingung der N-H-Gruppe getrennt. Die intensive Schwingung des Anions überlagert im Fingerprintbereich 1197 - 992 cm^{-1} die C-O-Schwingung des Ethanols.

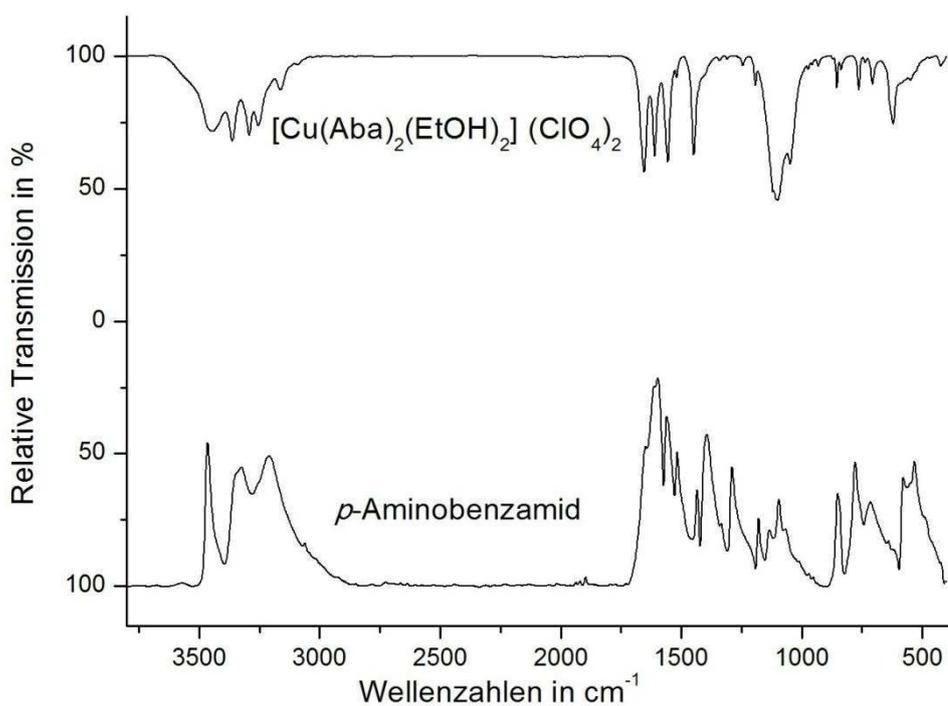


Abbildung 51: MIR-Spektren von ${}^2_{\infty}[\text{Cu}(\text{Aba})_2(\text{EtOH})_2](\text{ClO}_4)_2$ (**9**) und unkoordiniertem *p*-Aminobenzamid.

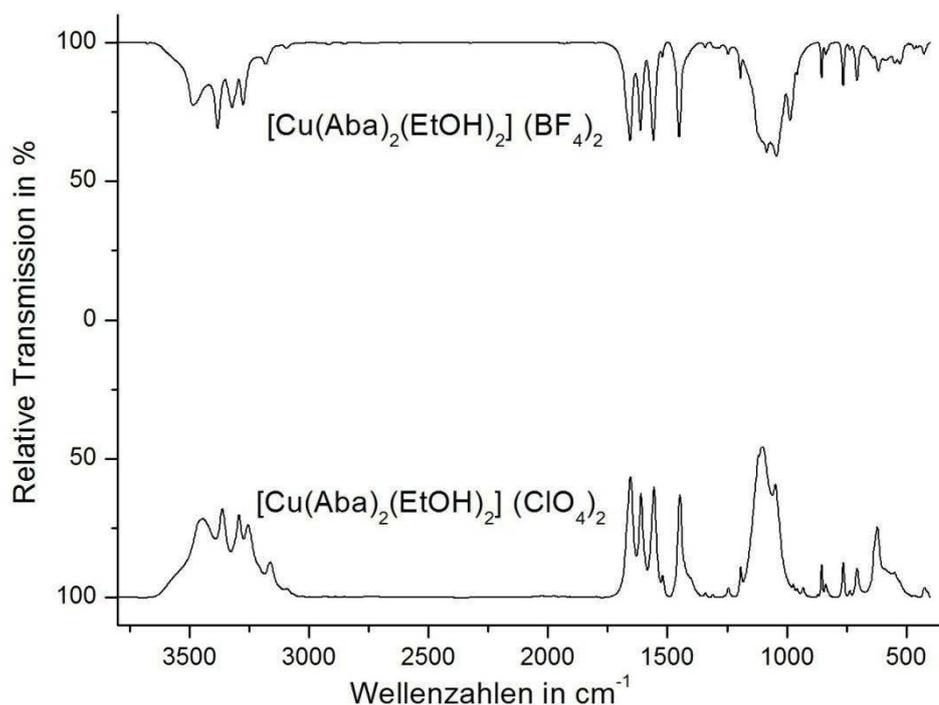
In Tabelle 22 sind die charakteristischen Banden zur Identifizierung zugeordnet und dem Liganden gegenübergestellt.

Tabelle 22: Charakteristische Banden der MIR-Spektren von *p*-Aminobenzamid und **9**.

<i>p</i> -Aminobenzamid [cm ⁻¹]	${}^2_{\infty}[\text{Cu}(\text{Aba})_2(\text{EtOH})_2](\text{ClO}_4)_2$ [cm ⁻¹]	Zuordnung ^[57]
-	3441ms	v (O-H) des EtOH
3462s; 3327s	3362ms; 3292	v _{as} (N-H)
3207s	3252ms	v _s (N-H)
3063wm	30158wm	v (Aryl-H)
≈ 1601-1640s	1650s; 1611s	v (C=O); δ(NH ₂)
≈ 1560-1430s	1550s	v (C=C) des Rings
-	1450s	δ _{s,as} (CH ₂ ,CH ₃) des Ethanols
-	≈ 1197-992vs	v (C-O) des Ethanols
	1046s; 620m	ClO ₄ ⁻
≈ 538s	-	δ (N-C=O)

s intensiv, m mittel, w schwach, sh schulter, ms mittel intensiv, wm mittel schwach

Dass die Verbindungen **9** und **10** isotyp sind zeigt auch die Gegenüberstellung der beiden MIR-Spektren in Abbildung 52 deutlich. Alle Banden sind identisch, nur die Banden der Anionen unterscheiden sich in ihrer Lage, Intensität und Aufspaltung leicht.


Abbildung 52: MIR-Spektren von ${}^2_{\infty}[\text{Cu}(\text{Aba})_2(\text{EtOH})_2](\text{ClO}_4)_2$ (**9**) und ${}^2_{\infty}[\text{Cu}(\text{Aba})_2(\text{EtOH})_2](\text{BF}_4)_2$ (**10**).

In Tabelle 23 sind die Lagen der Banden der beiden Verbindungen **9** und **10** gegenübergestellt und den jeweiligen Schwingungen zugeordnet.

Tabelle 23: Charakteristische Banden der MIR-Spektren von **9** und **10**.

$\frac{2}{\infty}[\text{Cu}(\text{Aba})_2(\text{EtOH})_2](\text{BF}_4)_2$ [cm ⁻¹]	$\frac{2}{\infty}[\text{Cu}(\text{Aba})_2(\text{EtOH})_2](\text{ClO}_4)_2$ [cm ⁻¹]	Zuordnung ^[57]
≈ 3450s	3441s	v (O-H) des EtOH
3379m; 3319s	3362m; 3292s	v _{as} (N-H);
3277s	3252s	v _s (N-H)
3175wm	30158wm	v (Aryl-H)
1652s; 1610s	1650s; 1611s	v (C=O); δ(NH ₂)
1555	1550	v (C=C) des Rings
1453	1450	δ _{s,as} (CH ₂ ,CH ₃) des Ethanols
≈ 1199-911	≈ 1197-992	v (C-O) des EtOH; v (B-F)
	1046s; 620m	ClO ₄ ⁻

s intensiv, m mittel, w schwach, sh schulter, ms mittel intensiv, wm mittel schwach

Tabelle 24: Zusammenfassung der Kristallstruktur- und Verfeinerungsdaten von **9** und **10**.

	$\frac{2}{\infty}[\text{Cu}(\text{Aba})_2(\text{EtOH})_2](\text{ClO}_4)_2$	$\frac{2}{\infty}[\text{Cu}(\text{Aba})_2(\text{EtOH})_2](\text{BF}_4)_2$
Summenformel	C ₃₆ H ₅₆ Cl ₄ Cu ₂ N ₈ O ₂₄	C ₁₈ H ₂₈ B ₂ Cu F ₈ N ₄ O ₄
Molmasse [g/mol]	1253,34	601,61
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /c (Nr. 14)	P2 ₁ /c (Nr. 14)
Gitterkonstanten [pm; °]	a = 846,3(3) b = 1555,7(4) β = 119,93(2)° c = 1114,9(4)	a = 842,37(13) b = 1559,3(14) β = 119,863(13)° c = 1105,5(2)
Volumen[nm ³]	1,2721(7)	1,2593(12)
Z	2	2
d _{berechnet} [Mg/m ³]	1,636	1,587
Absorp. koeff. [mm ⁻¹]	1,137	0,959
F(000)	646	614
Kristallgröße [mm ³]	0,2 x 0,2 x 0,2	0,2 x 0,2 x 0,2
Kristallfarbe, -form	grüne Rhomboeder	grüne Rhomboeder
Messbereich	2,48° < 2θ < 27,29°	2,49° < 2θ < 28,12°
Indexbereich	-10 ≤ h ≤ 10 -19 ≤ k ≤ 19 -14 ≤ l ≤ 14	-11 ≤ h ≤ 11 -18 ≤ k ≤ 20 -14 ≤ l ≤ 13
gemessene Reflexe	9319	9627
davon symmetrieunabhängig	2823	2995
R _{int}	0,0447	0,0375
Vollst. bis θ _{max}	98,8 %	96,9 %
Daten/ Parameter	2823 / 226	2995 / 174
Goodness-of-fit on F ²	1,061	0,926
R ₁ [I ₀ > 2 σ(I); alle Daten]	0,0493; 0,0612	0,0433; 0,0736
wR ₂ [I ₀ > 2 σ(I); alle Daten]	0,1342; 0,1471	0,1084; 0,1178
Extinktionskoeffizient	0,031(4)	0,000(2)
Restelektronendichte [e ⁻ / Å ³]	0,738; -0,461	0,556; -0,425

6.3.2 Bis(*p*-aminobenzamid)triaquatriniratobikupfer(II)-nitrat (11)

$^1_\infty[\text{Cu}_2(\text{Aba})_2(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3]\text{NO}_3$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe C2/c (Nr. 15) mit 4 Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die vollständigen Daten der Kristallstrukturanalyse und Gütefaktoren sind in Tabelle 28 aufgelistet. Es handelt sich nicht, wie die Summenformel vermuten lassen könnte, um einen zweikernigen Komplex, und auch nicht um kristallographisch unterscheidbare Kupferatome, dennoch existieren zwei unterschiedliche Koordinationssphären (Abbildung 53). Die Atomlagen von O23, N02 und O22 sind nur halb besetzt, wohingegen die Atomlage von O21 voll besetzt ist. Die in Abbildung 53 gezeigte Darstellung könnte daher auch genau umgekehrt sein, so dass das zu N02 gehörige Nitration am anderen benachbarten Kupferatom koordiniert und am im Abbildung 53 linken Cu01 ein Wassermolekül gebunden ist. Die Atomlage des nicht koordinierenden Nitrations N03 ist ebenfalls fehlgeordnet, d.h. die in Abbildung 53 gezeigte Atomlage ist nur halbbesetzt, die zweite ebenfalls halb besetzte Lage von N03 wird zu Gunsten der Übersichtlichkeit nicht gezeigt.

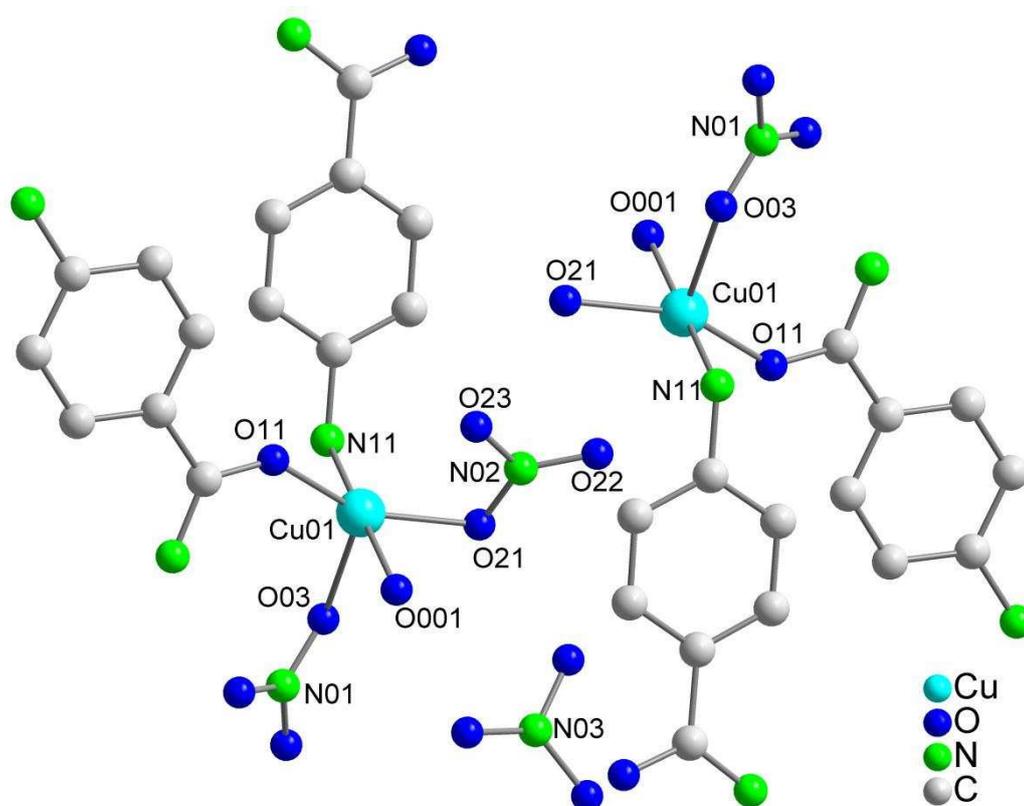


Abbildung 53: Molekülstruktur von $^1_\infty[\text{Cu}_2(\text{Aba})_2(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3]\text{NO}_3$ (11).

Insgesamt ist das Koordinationspolyeder in **11** stark verzerrt. Anhand der Kristallstruktur ist es nur bedingt möglich zu entscheiden, wie das Koordinationspolyeder aufgebaut ist und welche Ligatortome bindende Wechselwirkungen mit dem Kupferatom eingehen. In Tabelle 25 sind die interatomaren Abstände, sowie einige ausgewählte Winkel der sich in der Koordinationssphäre befindlichen Atome aufgelistet.

Tabelle 25: Ausgewählte internukleare Abstände in **11**.

Atom1–Atom2	Abstand in pm	Atom1–Atom2–Atom3	Winkel in °
Cu(01)–O(11)	193,9(4)	O(11)–Cu(01)–O(001)	93,4(2)
Cu(01)–O(001)	196,7(5)	N(11)–Cu(01)–O(03)	82,87(18)
Cu(01)–N(11)	201,2(5)	O(001)–Cu(01)–N(11)	176,0(2)
Cu(01)–O(21)	203,1(5)	O(11)–Cu(01)–O(21)	155,2(2)
Cu(01)–O(03)	226,3(4)	O(001)–Cu(01)–O(21)	88,3(2)
Cu(01)–O(23)	236,2(9)	O(11)–Cu(01)–O(03)	118,85(19)

Beide Kupferatome sind entweder verzerrt tetragonal-pyramidal koordiniert oder, falls zwischen Cu01 und O23 bindende Wechselwirkungen vorhanden sind, stark verzerrt oktaedrisch. Insgesamt müsste so von zwei unterschiedlichen Koordinationspolyedern ausgegangen werden. Die Winkel lassen aber ebenso die Möglichkeit einer trigonalen Bipyramide zu. Der O03-Cu01-O11 Winkel weicht mit 118° deutlich von 90° ab und würde zu einer dreieckigen Grundfläche passen. Der Winkel zwischen O11-Cu01-O21 spricht weder für eine quadratische, noch eine trigonale Grundfläche, sondern ist mit 155° genau zwischen beiden Extremen. Weiterhin ist der Winkel von O23 zur gedachten z-Achse durch das Kupferatom zu ungünstig um von bindenden Wechselwirkungen zu sprechen ($\angle(O03-Cu01-O23) = 143^\circ$), obwohl der Abstand der Atome dafür sprechen würde. Ein Oktaeder scheint daher als Möglichkeit auszuschneiden.

Das Koordinationspolyeder ähnelt am ehesten einer trigonalen Bipyramide (Abbildung 54). Diese Vermutung wird später in Kapitel 6.1.3 noch einmal aufgegriffen.

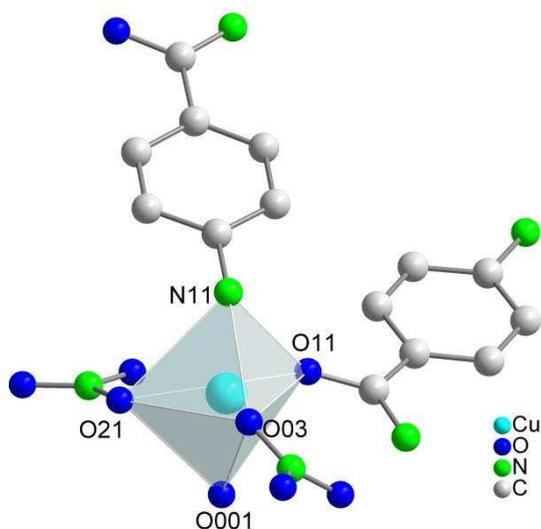


Abbildung 54: Trigonal-bipyramidale Koordinationssphäre in **11**.

Durch *p*-Aminobenzamid werden jeweils zwei Kupferatome einerseits durch die Aminfunktion und andererseits durch das Sauerstoffatom des Amids verbrückt, so dass parallel verlaufende Stränge entlang [001] entstehen und somit das Koordinationspolymer $\frac{1}{\infty}[\text{Cu}_2(\text{Aba})_{4/2}(\text{NO}_3)_{3/1}(\text{H}_2\text{O})_{3/1}]^+$. Zwischen jeweils zwei Strängen auf der Seite des einfach koordinierenden Nitrations, wechselwirken die aromatischen Benzolringe in einer offset-Position mit einem Abstand von 384 pm (zwischen Mittelpunkten der Benzolringe gemessen) bzw. 340 pm (kürzester Abstand) und sorgen so für eine raumerfüllende Struktur durch schwache π -Wechselwirkungen zwischen den Doppelsträngen (siehe Abbildung 55).

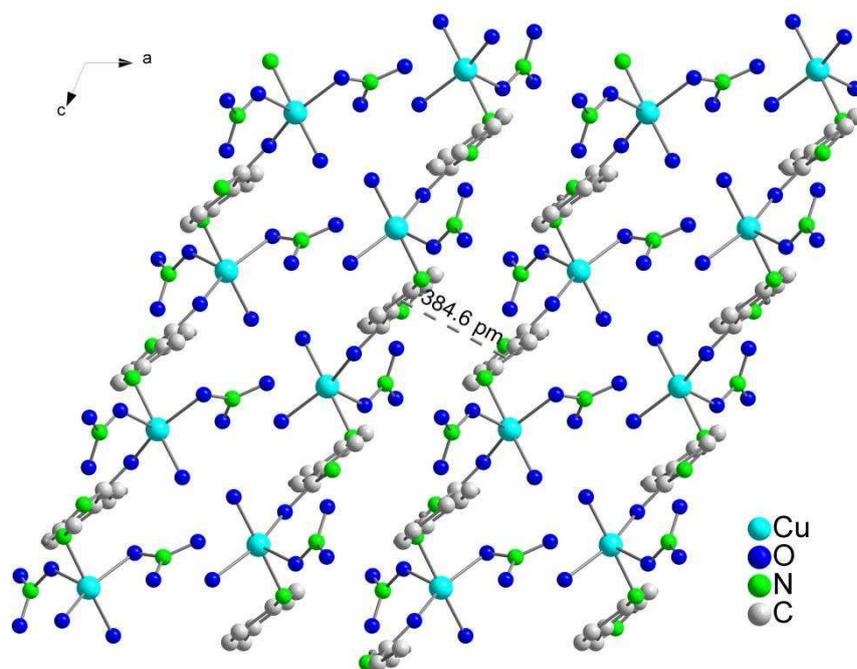


Abbildung 55: Stränge entlang [001] in **11**.

Damit die Aromaten- π -Wechselwirkungen eingehen können, wird das Kupferatom innerhalb der Basisfläche der trigonalen Bipyramide verschoben, so dass diese an der Seite von O11 und O21 etwas abflacht. Außerdem vergrößert sich dadurch der Bindungsabstand zu O03 im Vergleich zu den übrigen Donoratomen.

Durch die treppenartige Verbrückung nähern sich zwei Kupferatome innerhalb einer Schicht auf 654 pm an. Auch der Abstand zweier Kupferatome aus verschiedenen Schichten ist mit 604 pm etwas kürzer als in ${}^2_{\infty}[\text{Cu}(\text{Aba})_2(\text{EtOH})_2](\text{ClO}_4)_2$ und ${}^2_{\infty}[\text{Cu}(\text{Aba})_2(\text{EtOH})_2](\text{BF}_4)_2$.

6.3.3 Tetrachlorobis(*p*-Aminobenzamid)kupfer(II) (12)

$[\text{Cu}(\text{H-Aba})_2\text{Cl}_4]$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14) mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die vollständigen Daten zur Strukturlösung und Verfeinerung befinden sich in Tabelle 28.

6.3.3.1 Beschreibung der Kristallstruktur von $[\text{Cu}(\text{H-Aba})_2\text{Cl}_4]$ (12)

Durch die Zugabe von HCl wurde der Aba-Ligand protoniert, und es entstand ein Tetrachlorocuprat(II)-derivat, an welches der Ligand über den Sauerstoff der Amidfunktion koordiniert (Abbildung 56). Das Koordinationspolyeder ist ein verzerrtes Oktaeder, welches zum einem entlang der z-Achse elongiert ist und zum anderen eine rautenförmige Grundfläche aufweist. Die relevanten Abstände und Winkel sind in Tabelle 26 zusammengefasst. Die vertikalen Chloroliganden (Cl2) sind mit 287 pm weiter entfernt als die basalen (Cl02) mit 231 pm, welche wiederum weiter entfernt sind als die Sauerstoffatome O1 mit 196 pm. Daher kann in diesem Fall auch von einer rhombischen Biyramide gesprochen werden.

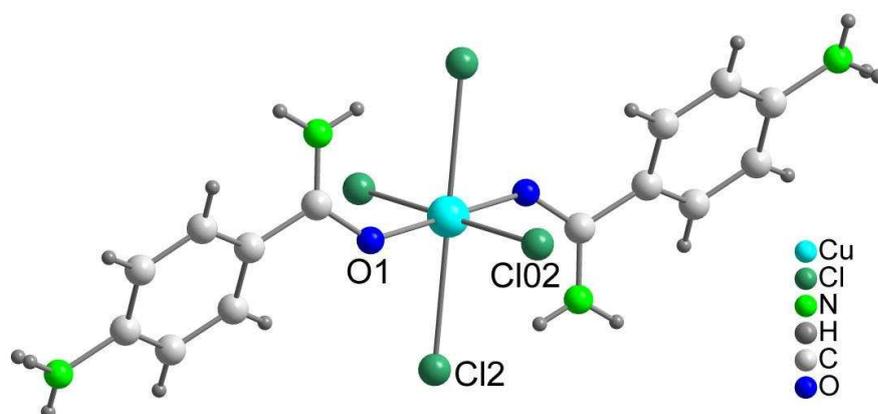
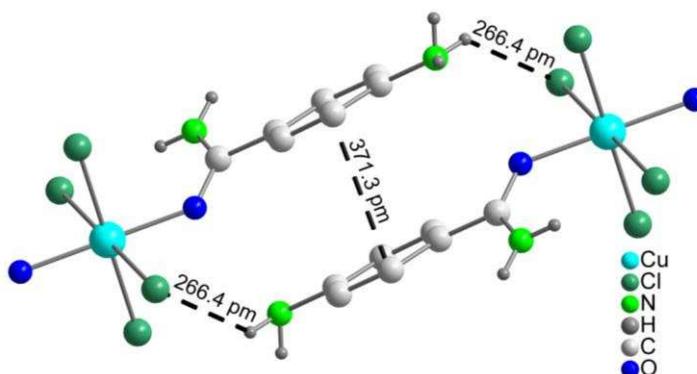


Abbildung 56: Molekülstruktur von $[\text{Cu}(\text{H-Aba})_2\text{Cl}_4]$ (12).

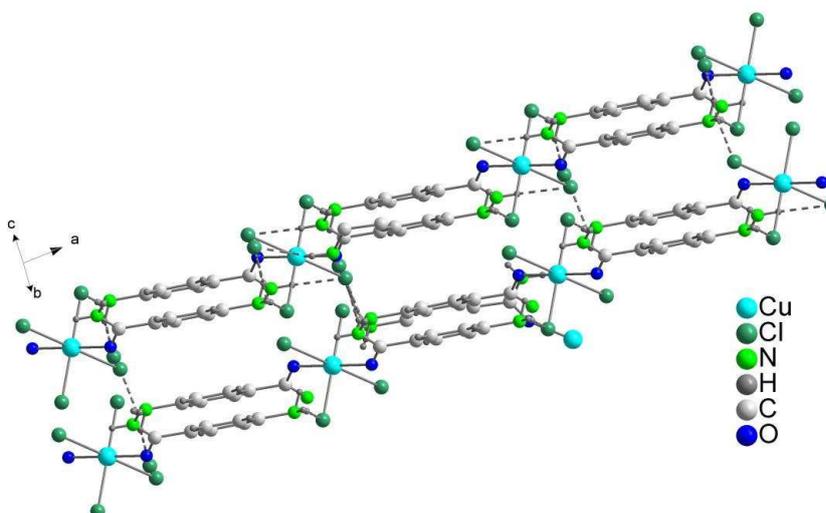
Tabelle 26: Ausgewählte Abstände und Winkel in **12**.

Atom1–Atom2-Atom3	Abstand in pm / Winkel in °
Cu(01)-O(1)	195,8(6)
Cu(01)-Cl(02)	231,3(2)
Cu(01)-Cl(2)	286,7(2)
O(1)-Cl(02)-O(1)#	80,55(17)
Cl(01)-O(1)-Cl(01)#	99,45(19)

Zwischen jeweils zwei Molekülen wechselwirken die aromatischen Benzolringe in einer offset-Position mit einem Abstand von 371 pm (zwischen Mittelpunkten der Benzolringe gemessen) bzw. 335 pm (kürzester Abstand) und sorgen so für eine raumerfüllende Struktur durch schwache π -Wechselwirkungen (Abbildung 57 und Abbildung 59).


Abbildung 57: π -Wechselwirkungen zwischen zwei Liganden in **12**.

Die in Abbildung 57 gezeigten Untereinheiten sind zu treppenartigen Strängen verknüpft, die wiederum untereinander Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden, wie in Abbildung 58 gezeigt.


Abbildung 58: Doppelstränge in **12** entlang [100] verknüpft durch π -Wechselwirkungen und Wasserstoffbrückenbindungen.

Im 90° Winkel zu den parallel verlaufenden Doppelsträngen befinden sich die gleichen Einheiten noch einmal, so dass die Stränge wellenartig zu einer dreidimensionalen Struktur verknüpft sind (Abbildung 59). Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind in Abbildung 59 nicht alle Wasserstoffbrücken eingezeichnet.

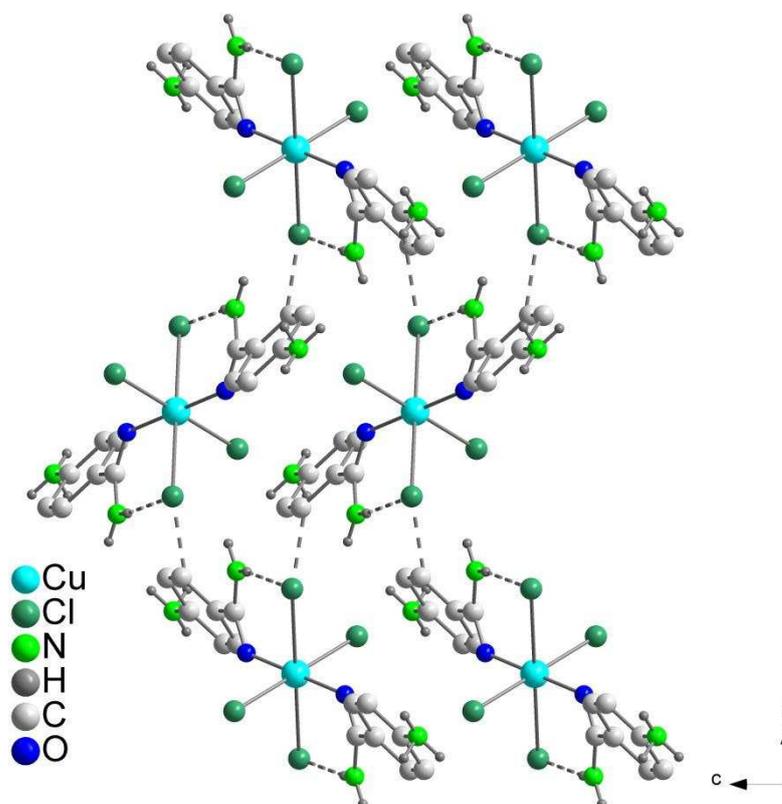


Abbildung 59: Wellenartige 3-dimensionale Verknüpfung entlang (011) in **12** aus [100]-Sicht.

6.3.3.2 Schwingungsspektroskopie an [Cu(H-Aba)₂Cl₄] (**12**)

Mittels Schwingungsspektroskopie wurde das Strukturmotiv aus der Röntgenstrukturanalyse untermauert. In Abbildung 60 sind die MIR-Spektren des Liganden und **12** gegenübergestellt. Da das obere Spektrum insgesamt nicht so intensiv ist, sind die N-H-Valenzschwingungen des Amids durch die weniger intensiven N-H-Schwingungen der protonierten Amingruppe überlagert und werden etwas verbreitert durch die Wasserstoffbrücken zu den benachbarten Chloratomen. Weiterhin ist die Carbonylschwingung durch die Komplexbildung deutlicher von der Deformationsschwingung der N-H-Gruppe getrennt.

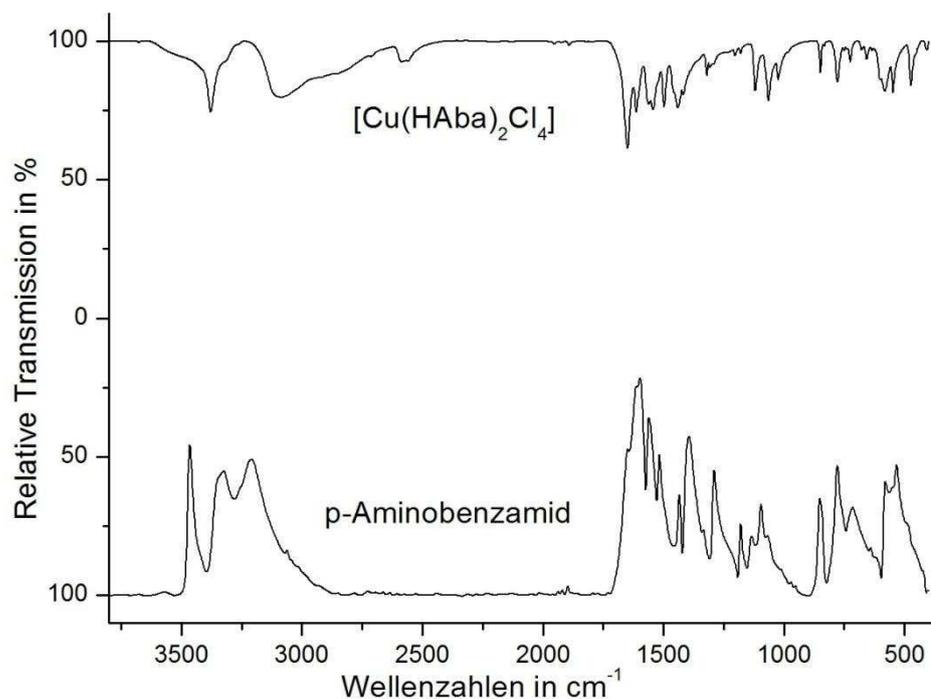


Abbildung 60: MIR-Spektren von $[\text{Cu}(\text{HAba})_2\text{Cl}_4]$ (**12**) und unkoordiniertem *p*-Aminobenzamid.

Die charakteristischen Schwingungen, welche zur Identifizierung dienen, sind in Tabelle 27 aufgelistet. Insgesamt ist eine leichte Verschiebung der Komplexsignale zu beobachten, welche auf die Koordination zurückzuführen ist.

Tabelle 27: Charakteristische Banden der IR-Spektren von *p*-Aminobenzamid und **12**.

<i>p</i> -Aminobenzamid [cm ⁻¹]	$[\text{Cu}(\text{H-Aba})_2\text{Cl}_4]$ [cm ⁻¹]	Zuordnung ^[50,51,57]
3462s; 3327s	3378	$\nu_{\text{as}}(\text{N-H})$
3207s	≈ 3001-2650	$\nu_{\text{s}}(\text{N-H})$
3063wm	verdeckt	$\nu(\text{Aryl-H})$
-	≈ 2580-2560m	$\nu(\text{N-H})$ des protonierten Amins
≈ 1601-1640s	1650s; 1611m	$\nu(\text{C=O}); \delta(\text{NH}_2)$
≈ 1560-1430s	1550m	$\nu(\text{C=C})$ des Rings
583s	579m	$\delta(\text{N-C=O})$
	547*	$\nu_1(\text{Cu-O})$
	473*	Ring
	380*	$\nu_2(\text{Cu-O})$
	318*	$\nu_1(\text{Cu-Cl})$
	278*	$\nu_2(\text{Cu-Cl})$

*aus FIR-Spektrum bestimmt; s intensiv, m mittel, w schwach, wm mittel schwach

Tabelle 28: Zusammenfassung der Kristallstruktur- und Verfeinerungsdaten von **11** und **12**.

	$\frac{1}{\infty}[\text{Cu}_2(\text{Aba})_2(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3]\text{NO}_3$	$[\text{Cu}(\text{H-Aba})_2\text{Cl}_4]$
Summenformel	$\text{C}_{14} \text{H}_{24} \text{Cu}_2 \text{N}_8 \text{O}_{17}$	$\text{C}_{14} \text{H}_{18} \text{Cl}_4 \text{Cu} \text{N}_4 \text{O}_2$
Molmasse [g/mol]	703,49	479,66
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	C 2/c (Nr. 15)	P2 ₁ /c (Nr. 14)
Gitterkonstanten [pm; °]	a = 2275,5(3) b = 1096,08(18) β = 113,368(9) c = 1122,99(14)	a = 983,64(12) b = 1427,8(2) β = 82,571(14) c = 650,68(8)
Volumen[nm ³]	2,5712(6)	0,9062(2)
Z	4	2
d _{berechnet} [Mg/m ³]	1,817	1,758
Absorp. koeff. [mm ⁻¹]	1,749	1,811
F(000)	1432	486
Kristallgröße [mm ³]	0,2 x 0,1 x 0,1	0,2 x 0,2 x 0,1
Kristallfarbe, -form	grüne Nadeln	braune Plättchen
Messbereich	1,95° < 2 θ < 24,99°	2,53° < 2 θ < 24,98°
Indexbereich	-26 ≤ h ≤ 26 -13 ≤ k ≤ 13 -11 ≤ l ≤ 13	-11 ≤ h ≤ 11 -16 ≤ k ≤ 16 -7 ≤ l ≤ 7
gemessene Reflexe	7382	5313
davon symmetrieunabhängig	2262	1576
R _{int}	0,0362	0,0755
Vollst. bis θ_{max}	100,0 %	98,9 %
Daten/ Restraints / Parameter	2262 / 0 / 221	1576 / 4 / 128
Goodness-of-fit on F ²	1,099	1,181
R ₁ [I ₀ > 2 σ (I); alle Daten]	0,0530; 0,0688	0,070; 0,0928
wR ₂ [I ₀ > 2 σ (I); alle Daten]	0,1625; 0,1694	0,1975; 0,2035
Extinktionskoeffizient	0,0034(7)	0,006(4)
Restelektronendichte [e ⁻ / Å ³]	1,046; -0,500	1,980; -0,627

6.4 2,2'-Thiobisacetamid (Tba) und Kryptofix 5 (Kry5)

Bis zum jetzigen Zeitpunkt sind noch keine Kristallstrukturen mit 2,2'-Thiobisacetamid in der Kristallstrukturdatenbank hinterlegt. Mit Kryptofix 5 gibt es hingegen schon zwei Silber-, vier Cadmium- und drei Quecksilberkomplexe, jedoch sind bisher keine kristallographischen Daten einer Kupferverbindung bekannt. In diesem Abschnitt wird jeweils eine neue Struktur mit den oben genannten Liganden vorgestellt.

6.4.1 Bis(thiobisacetamid)kupfer(II)-perchlorat (13)

$[\text{Cu}(\text{Tba})_2](\text{ClO}_4)_2$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C2/m$ (Nr. 12) mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die vollständigen Daten der Kristallstrukturanalyse und Gütefaktoren sind in Tabelle 32 aufgelistet.

6.4.1.1 Beschreibung der Kristallstruktur von $[\text{Cu}(\text{Tba})_2](\text{ClO}_4)_2$ (13)

In **13** umgeben zwei Tba-Liganden das zentrale Kupferatom und sind jeweils dreifach gebunden. In der Grundfläche des gestreckten Oktaeders befinden sich die Sauerstoffatome der Amidfunktionen mit einem interatomaren Abstand von 197 pm, und an den apikalen Positionen koordinieren jeweils die Schwefelatome des Liganden (Abbildung 61). Dort sind die Bindungslängen auf 262 pm aufgeweitet. Das Kupferatom liegt genau in der Ebene der vier planaren Sauerstoffatome.

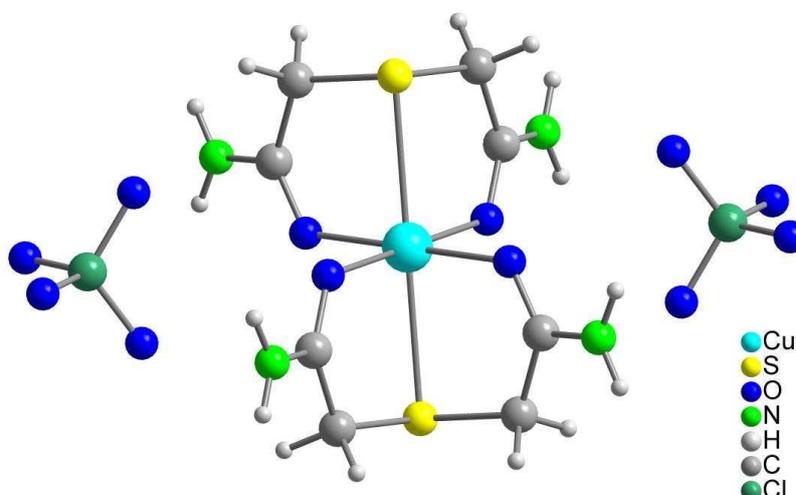


Abbildung 61: Molekülstruktur von $[\text{Cu}(\text{Tba})_2](\text{ClO}_4)_2$ (13).

Die Winkel innerhalb der Basis weichen weniger als 1° von 90° ab. Insgesamt ist das vermeintlich nur elongierte Oktaeder aber zusätzlich entlang z rhombisch verzerrt, da die apikalen Schwefelatome nicht auf einer zur Grundfläche senkrecht verlaufenden Geraden liegen (Abbildung 62).

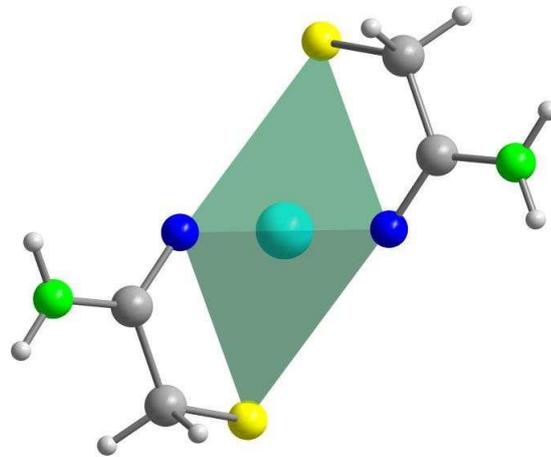


Abbildung 62: Rautenförmiges Koordinationspolyeder in **13**.

Die Anordnung der Moleküle in der (110)-Ebene gleicht der einer dichten Kugelpackung mit AB-Stapelfolge, in dessen Lücken sich die Perchloratanionen befinden (Abbildung 63).

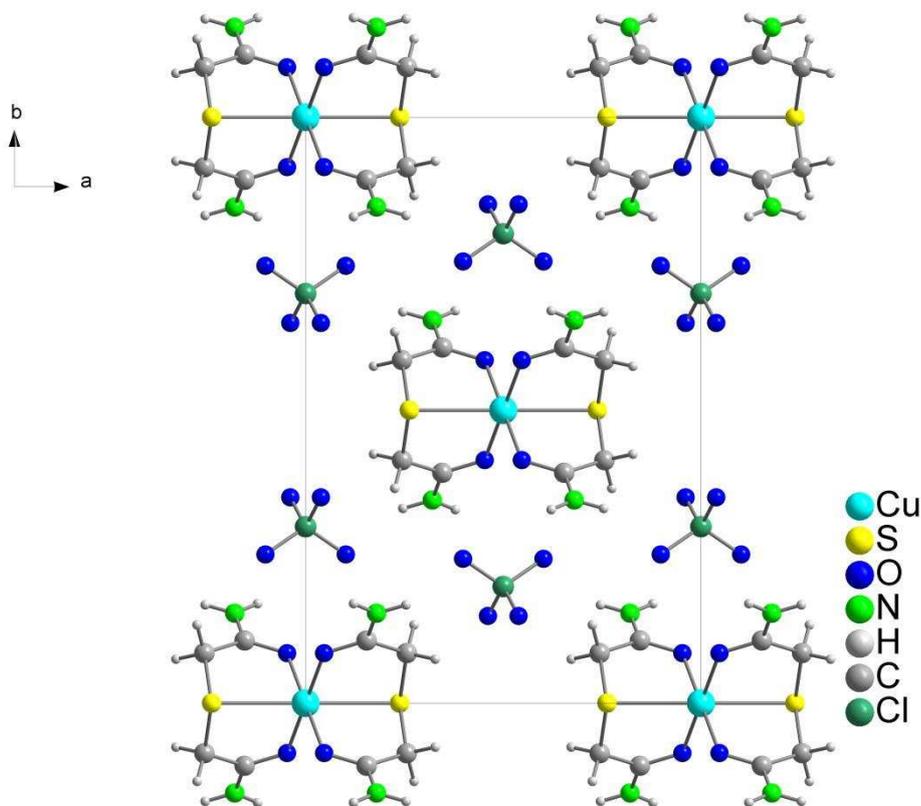


Abbildung 63: Darstellung der Elementarzelle aus Sicht [001] in **13**.

Es kann jedoch nicht von einer dichtesten Kugelpackung gesprochen werden, da die Anionen nicht in den Oktaeder- oder Tetraederlücken liegen und entlang [001] sich die Schichten

ohne Verschiebung wiederholen (Abbildung 64). Zur Verdeutlichung wurden die Chloratome raumfüllend dargestellt. Die Anionen schließen die Lücken, die durch die gleichförmige Anordnung innerhalb einer Schicht entstehen und verbinden sie über Wasserstoffbrückenbindungen zu den Amidfunktionen.

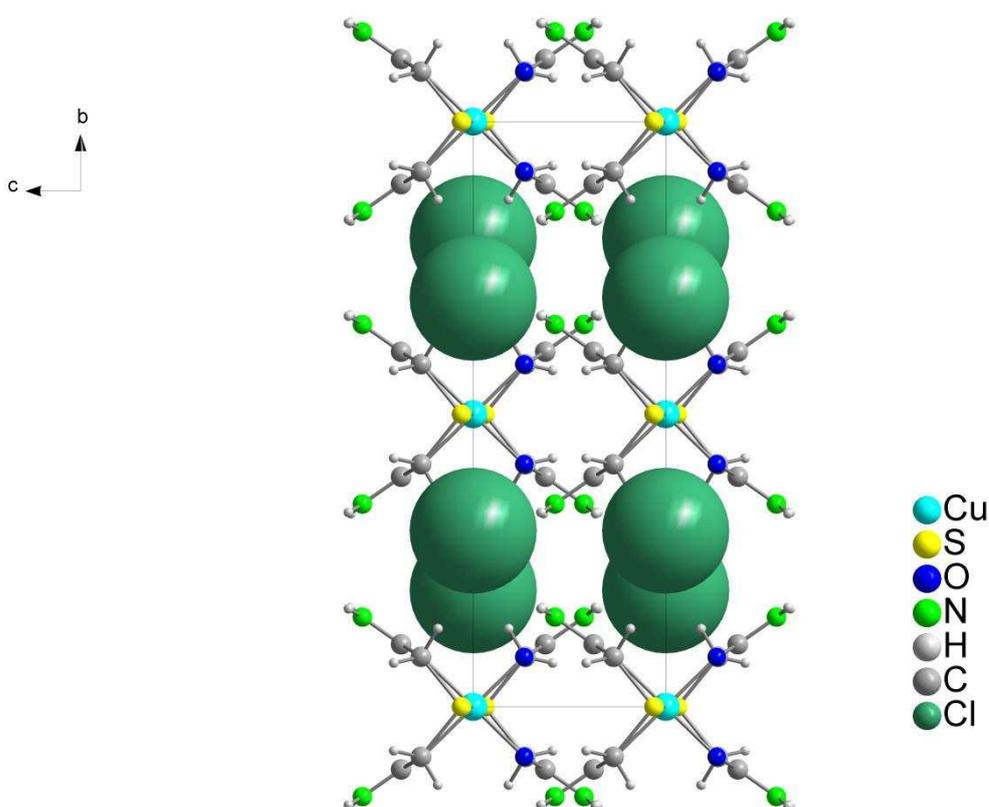


Abbildung 64: Elementarzelle aus Sicht [001] mit raumfüllender Darstellung der Chloratome in **13**.

6.4.1.2 Schwingungsspektroskopie an $[\text{Cu}(\text{Tba})_2](\text{ClO}_4)_2$ (**13**)

Die Lösung der Röntgenstrukturanalyse wird durch das MIR-Spektrum unterstützt. Die Banden der $\nu(\text{C}=\text{O})$ - bei 1653 cm^{-1} und der $\nu(\text{NH}_2)$ -Schwingung bei 1600 cm^{-1} wurden durch die Koordination der Carbonylfunktion des Amids deutlicher voneinander getrennt, als im freien Liganden. Die intensive Anionenbande bei 1086 cm^{-1} ist etwas aufgeweitet (Abbildung 65). Die Sekundärwechselwirkungen der Sauerstoffatome sind jedoch nicht so ausgeprägt wie bei **9**.

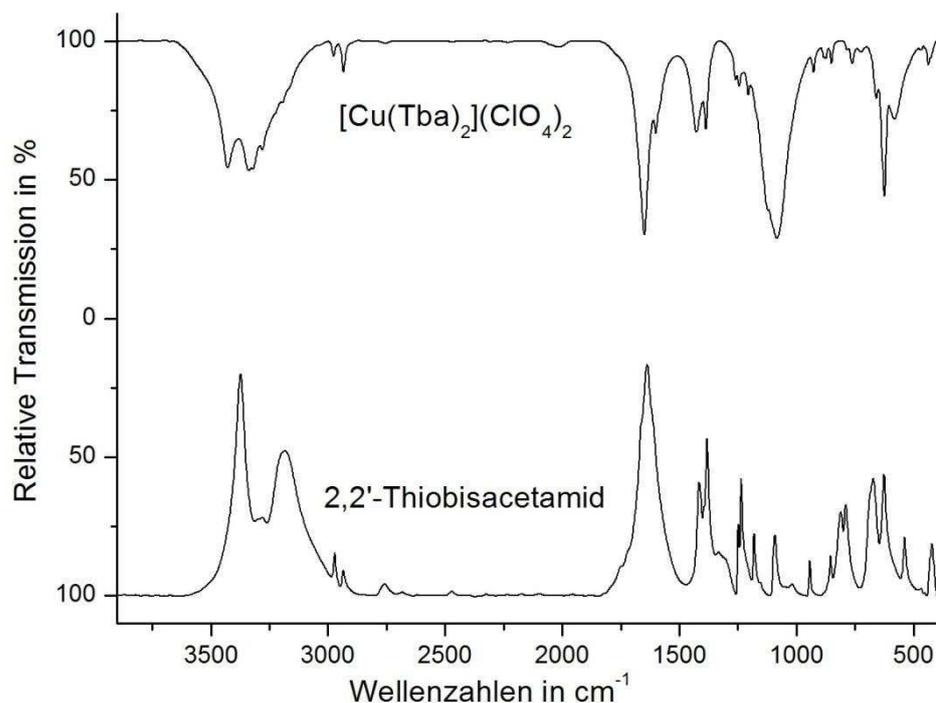


Abbildung 65: MIR-Spektren von unkoordiniertem 2,2'-Thiobisacetamid und $[\text{Cu}(\text{Tba})_2](\text{ClO}_4)_2$ (**13**).

Eine Zuordnung der charakteristischen Banden zu den jeweiligen Banden ist in Tabelle 29 aufgeführt und den Wellenzahlen der entsprechenden Ligandenschwingungen gegenübergestellt.

Tabelle 29: Charakteristische Banden der MIR-Spektren von 2,2'-Thiobisacetamid und **13**.

2,2'-Thiobisacetamid [cm^{-1}]	$[\text{Cu}(\text{Tba})_2](\text{ClO}_4)_2$ [cm^{-1}]	Zuordnung ^[57,58]
3377s; 3282m	3428s	$\nu_{\text{as}}(\text{N-H})$
3188s	3329s	$\nu_{\text{s}}(\text{N-H})$
2970w; 2932w	2975s, 2927w	$\nu(\text{C-H})$
$\approx 1666\text{-}1530\text{vs}$	1653s; 1600m	$\nu(\text{C=O}); \nu(\text{NH}_2)$
1416s	1388m	$\nu(\text{C-N})$
-	1086vs; 580s	ClO_4^-
670m	575m	$\delta(\text{N-C=O})$
627m	623m	$\nu(\text{S-C})$

s intensiv, m mittel, w schwach, vs sehr intensiv, ms mittel intensiv, wm mittel schwach

6.4.1 Diaqua(Kryptofix5)kupfer(II)-perchlorat (14)

$[\text{Cu}(\text{Kry5})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$ kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $Pbca$ (Nr. 61) mit acht Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Güte- sowie die Zellparameter der Röntgenstrukturanalyse befinden sich in Tabelle 32.

6.4.2.1 Beschreibung der Kristallstruktur von $[\text{Cu}(\text{Kry5})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$ (14)

Das Strukturmotiv wird im Gegensatz zu allen vorherigen Verbindungen von Monomeren bestimmt, welche lediglich durch Packungseffekte und schwache Sekundärwechselwirkungen zusammengehalten werden. Das Kupferatom liegt im Hohlraum des Kryptofix 5, der so aufgeweitet ist, dass zwei Wassermoleküle zusätzlich am Kupfer koordinieren. Die übrigen vier Koordinationsstellen des Jahn-Teller-verzerrten Oktaeders sind durch die im 90° -Winkel zueinander stehenden Chinolin-Stickstoffatome und die weiter entfernten äußersten Sauerstoffatome des Ethers besetzt (Abbildung 66). In Tabelle 30 sind die Bindungslängen im Koordinationspolyeder aufgeführt.

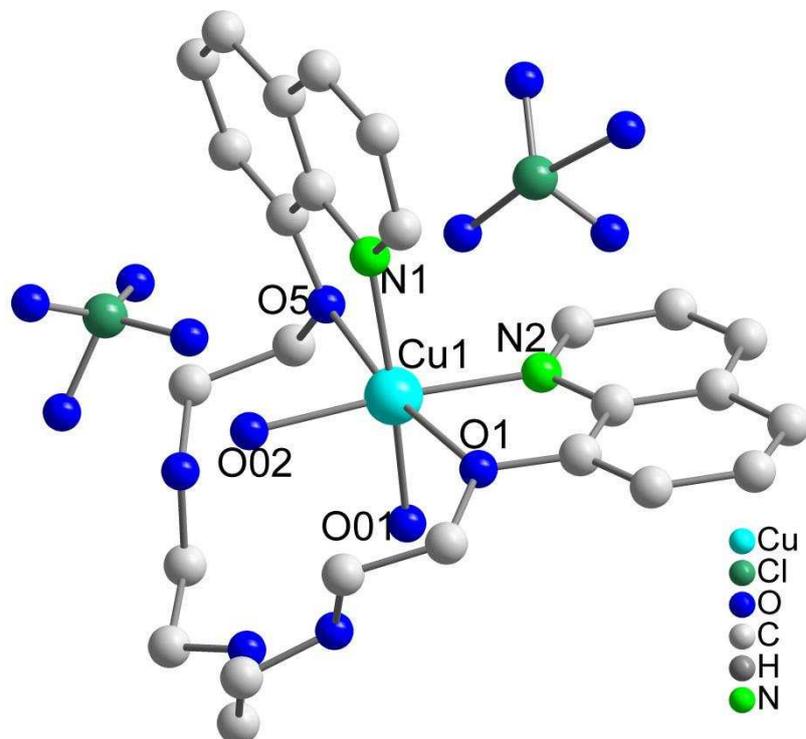


Abbildung 66: Molekülstruktur von $[\text{Cu}(\text{Kry5})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$ (14).

Die Bindungslängen zu den Ethersauerstoffatomen des Kryptofix-Liganden sind im Gegensatz zu den Stickstoffatomen und den Wassermolekülen etwas aufgeweitet. Weiterhin ist das Oktaeder unsymmetrisch verzerrt, da O1 weiter entfernt ist als O5. Die einzelnen Monomere sind für eine raumfüllende Packung entlang $[010]$ in entgegengesetzter Orientierung

zueinander angeordnet (Abbildung 67). Die Anionen liegen in den entstehenden Lücken. Die intermolekularen Wechselwirkungen beschränken sich auf schwache Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Perchloratanionen und den Protonen des Liganden mit einem interatomaren Abstand ab 250 pm. Die Sauerstoffatome der Anionen sind fehlgeordnet und wurden auf zwei Splitlagen verteilt.

Tabelle 30: Ausgewählte interatomare Abstände in **14**.

Atom1–Atom2	Abstand in pm
Cu(1)–O(01)	197,3(4)
Cu(1)–O(02)	198,8(4)
Cu(1)–N(2)	199,0(4)
Cu(1)–N(1)	200,4(4)
Cu(1)–O(5)	237,7(3)
Cu(1)–O(1)	244,5(4)

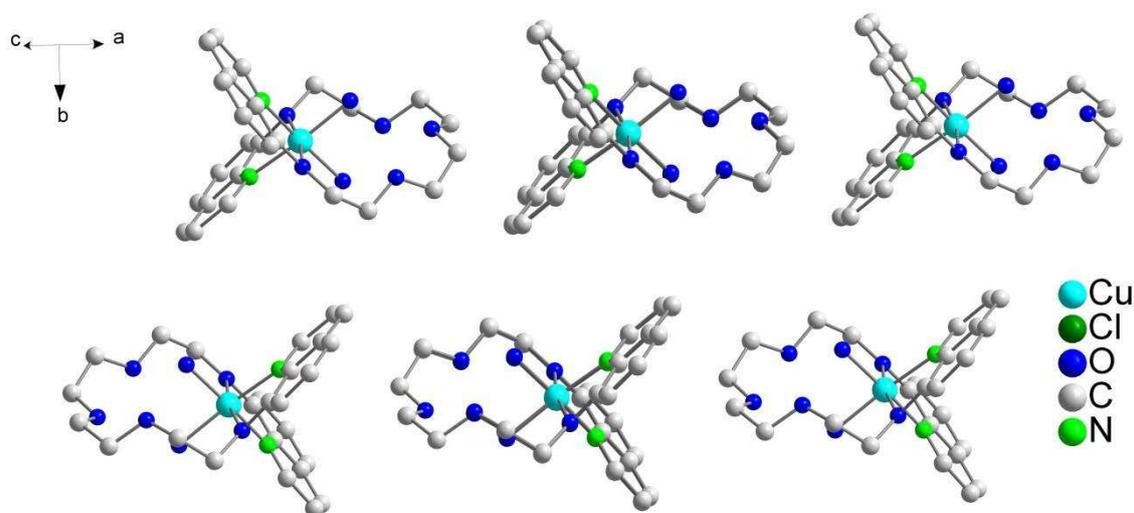


Abbildung 67: Zur Kristallstruktur von $[\text{Cu}(\text{Kry5})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$ (**14**).

6.4.2.2 Schwingungsspektroskopie an $[\text{Cu}(\text{Kry5})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$ (**14**)

Zur Vollständigkeit der Strukturanalyse wurde **14** schwingungsspektroskopisch untersucht. Dass die Sekundärwechselwirkungen des Anions in dieser Struktur schwächer sind als in den vorherigen Kupferperchloratkomplexen, ist trotz der Überlagerung durch die sehr intensive O-C-O-Valenzschwingung deutlich als Schulter bei kleineren Wellenzahlen im MIR-Spektrum zu erkennen (Abbildung 68). Die intensiven und zugleich scharfen Banden bei 619 cm^{-1} und

1045 cm^{-1} lassen darauf schließen, dass kein Sauerstoffatom des Anions an ausgeprägten Wasserstoffbrücken beteiligt ist, da dies zu Verbreiterung des Signals führen würde.

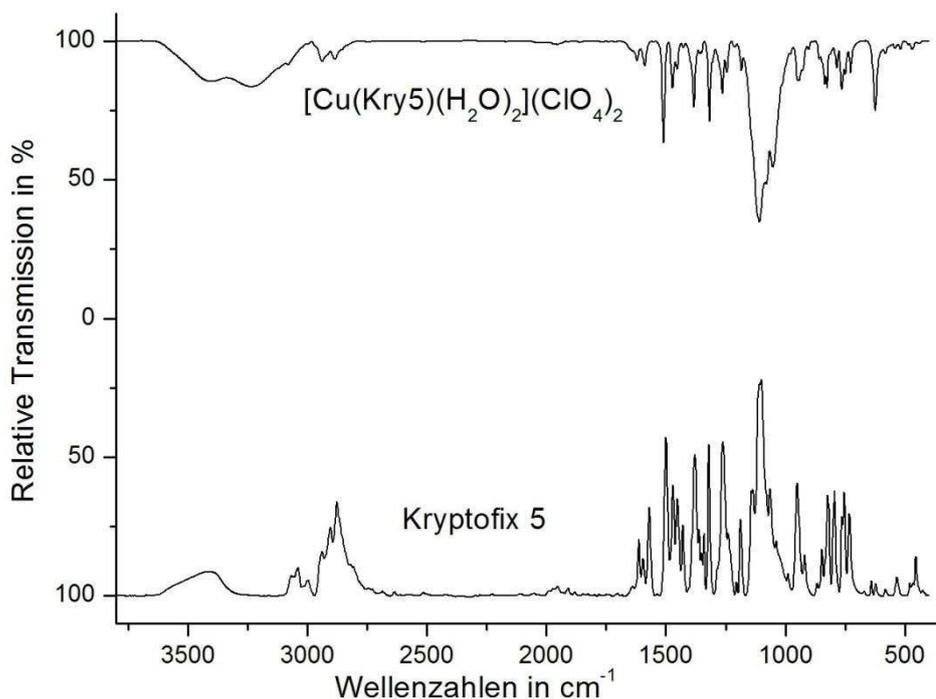


Abbildung 68: MIR-Spektren von $[\text{Cu}(\text{Kry})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$ (**14**) und Kryptofix 5.

Eine Zuordnung der charakteristischen Banden von **14** ist in Tabelle 31 aufgeführt und den Banden des Liganden gegenübergestellt.

Tabelle 31: Charakteristische Banden der MIR-Spektren von Kryptofix 5 und $[\text{Cu}(\text{Kry})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$ (**14**).

Kryptofix 5 [cm^{-1}]	$[\text{Cu}(\text{Kry})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$ [cm^{-1}]	Zuordnung ^[57,59]
$\approx 3495\text{w}$	$\approx 3583\text{-}3041\text{wm}$	$\nu(\text{O-H})$ des Wassers
$\approx 3092\text{-}2754\text{m}$	$\approx 2939\text{-}2874\text{w}$	$\nu_s(\text{CH}_2)$, $\nu(\text{C-H})$
1102vs	1106vs	$\nu(\text{C-O-C})$
1615s; 1504s; 1450s	1587s; 1509s; 1453s	$\nu(\text{C=C})$, $\nu(\text{C=N})$
	619m; 1045s	ClO_4^-

s intensiv, m mittel, w schwach, vs sehr intensiv, ms mittel intensiv, wm mittel schwach

Tabelle 32: Zusammenfassung der Kristallstruktur- und Verfeinerungsdaten von **13** und **14**.

	[Cu(Tba) ₂](ClO ₄) ₂	[Cu(Kry5)(H ₂ O) ₂](ClO ₄) ₂
Summenformel	C ₁₆ H ₃₂ Cl ₄ Cu ₂ N ₈ O ₂₄ S ₄	C ₂₆ H ₂₈ Cl ₂ CuN ₂ O ₁₅
Molmasse [g/mol]	1117.62	742.94
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch
Raumgruppe	C2/m (Nr. 12)	Pbca (Nr. 61)
Gitterkonstanten [pm; °]	a = 1135,4(2) b = 1626,5(3) β = 106,402(16) c = 552,18(8)	a = 1264,43(19) b = 3078,2(5) c = 1605,9(4)
Volumen[nm ³]	0,9782(3)	6,2504(19)
Z	2	8
d _{berechnet} [Mg/m ³]	1,897	1,579
Absorp. koeff. [mm ⁻¹]	1,670	0,944
F(000)	566	3048
Kristallgröße [mm ³]	0,1 x 0,1 x 0,2	0,1 x 0,1 x 0,2
Kristallfarbe, -form	türkise Rechtecke	grüne Nadeln
Messbereich	250° < 2θ < 28,11°	1,32° < 2θ < 24,99°.
Indexbereich	-14 ≤ h ≤ 14 -21 ≤ k ≤ 21 -6 ≤ l ≤ 6	-13 ≤ h ≤ 15 -36 ≤ k ≤ 36 -19 ≤ l ≤ 19
gemessene Reflexe	1916	36337
davon symmetrieunabhängig	569	5492
R _{int}	0,0286	0,0711
Vollst. bis θ _{max}	46,0 %	100,0 %
Daten / Parameter	569 / 73	5492 / 436
Goodness-of-fit on F ²	1,005	0,824
R ₁ [I ₀ > 2 σ(I); alle Daten]	0,0375; 0,0522	0,0618; 0,1025
wR ₂ [I ₀ > 2 σ(I); alle Daten]	0,0963; 0,1035	0,1613; 0,1819
Extinktionskoeffizient	0,000(3)	0,0008(3)
Restelektronendichte [e ⁻ / Å ³]	0,443; -0,214	0,796; -0,605

6.5 Protonierte Isonicotinsäure - (HIns)[Cu(H₂O)Cl₃] (15)

15 wurden im Autoklaven hergestellt. Es wurde Isonicotinamid und nicht Isonicotinsäure eingesetzt, doch wie bereits bei Pyrazinamid in Kapitel 6.2.4 beobachtet, ist ebenfalls die entsprechende Säure entstanden.

(HIns)[Cu(H₂O)Cl₃] kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2) mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Vollständige Angaben der Zellparameter sowie Gütefaktoren und Messparameter befinden sich in Tabelle 34.

Bei **15** handelt es sich um eine salzartige Verbindung aus dem am Pyridinstickstoff protonierten Ins-Liganden und einem von drei Chloridionen und einem Wassermolekül leicht verzerrt quadratisch-planar koordinierten Kupferatom (Abbildung 69). In Tabelle 33 sind die Bindungslängen zwischen Cu01 und den Donoratomen aufgeführt. Von der Ebene durch die Chloroliganden ausgehend, liegen das Kupferion und das koordinierende Wassermolekül um 13.8° bzw. 18.9° über der Ebene. Dass es sich bei dem Liganden um Isonicotinsäure und nicht um das Edukt Isonicotinamid handelt, ist zum einen an den Bindungslängen der entsprechenden Säurefunktion ersichtlich. Die Bindung zwischen O005 und C16 ist mit 124 pm rund 10 pm kürzer als eine C-N-Bindung eines Säureamids im Durchschnitt ist. Zum Anderen sind die Güteparameter der Kristallstrukturlösung mit Isonicotinsäure besser als mit Isonicotinamid: $R_{1\text{-säure}} = 0.0549$ im Vergleich $R_{1\text{-amid}} = 0.0625$ und $wR_{2\text{-säure}} = 0.1206$ bzw. $wR_{2\text{-amid}} = 0.1426$, jeweils für alle Daten.

H1, H2 und H3 ließen sich über noch vorhandene Restelextronendichte in dieser Kristallstruktur bestimmen und wurden nicht über einen Befehl fixiert.

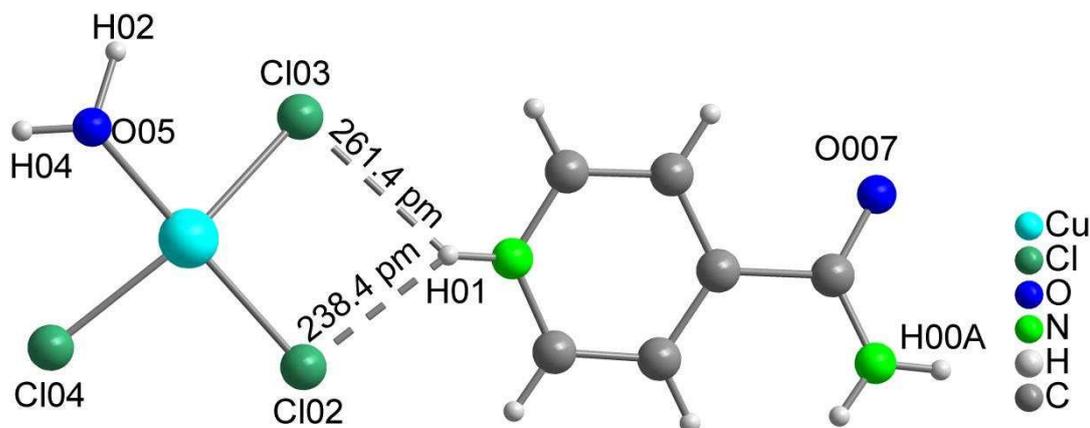


Abbildung 69: Molekülstruktur von (HIns)[Cu(H₂O)Cl₃] (**15**).

Die einzelnen verzerrt quadratisch-planar koordinierten Kupferionen sind durch relativ kurze H \cdots Cl-Wasserstoffbrücken des koordinierenden Wassermoleküls zu Zick-zack-Ketten

verknüpft, die wiederum über die oben bereits genannten Wasserstoffbrücken mit den protonierten Ins-Liganden verknüpft sind (Abbildung 70). Durch die starken sekundären Wechselwirkungen (siehe Tabelle 33) ist das koordinierende Wassermolekül in einer Konformation festgelegt, daher ließen sich die Wasserstoffatome problemlos kristallographisch bestimmen und frei verfeinern.

Tabelle 33: Ausgewählte interatomare Abstände in (HIns)[Cu(H₂O)Cl₃] (15).

Atom1–Atom2	Abstand in pm	Atom1–Atom2	Abstand in pm
Cu(01)–O(01)	197,8(3)	Cl(01)–H(1)	235,1
Cu(01)–Cl(01)	225,05(9)	Cl(02)–H(1)	264,5
Cu(01)–Cl(03)	226,76(10)	Cl(02)–H(3)	226,2
Cu(01)–Cl(02)	227,98(10)	Cl(03)–H(2)	238,8
O(007)–C(16)	124,1(5)	O(007)–H(005)	182,2

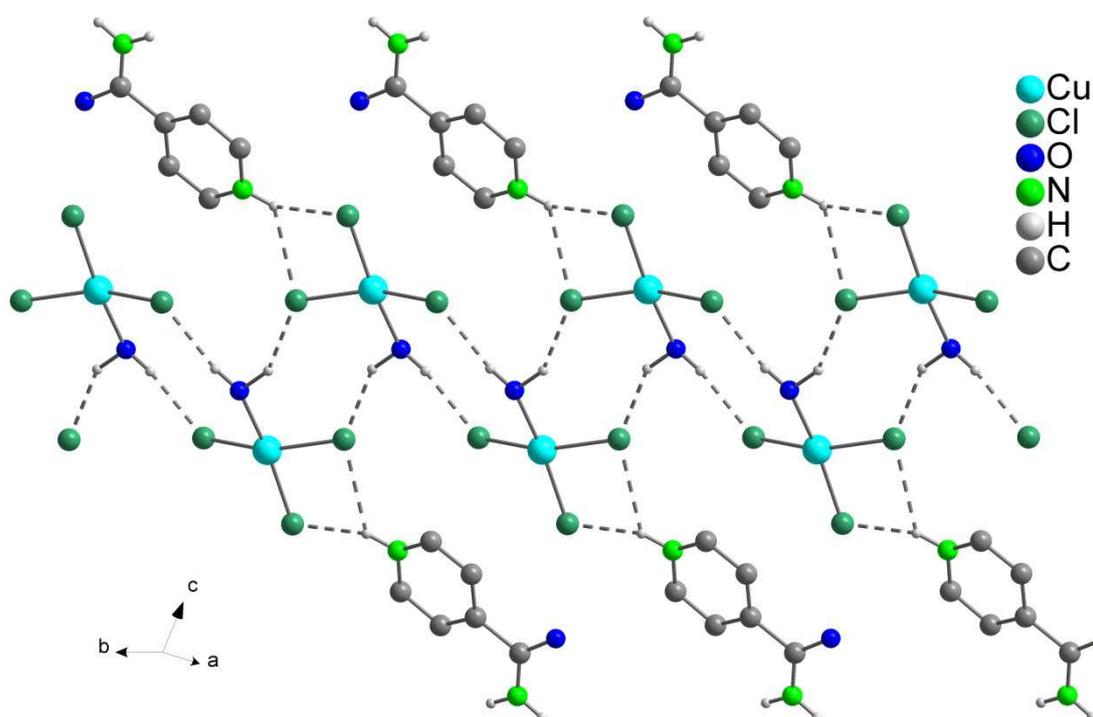


Abbildung 70: Zick-zack Ketten in (HIns)[Cu(H₂O)Cl₃] (15).

Die wie vorher genannt aufgebauten Stränge werden durch sogenannte *head-to-head* Wasserstoffbrücken (182 pm) der Säurefunktionen, d.h. sie liegen in einer Ebene mit den Säurefunktionen zueinander gerichtet gegenüber, zweier Ins-Liganden zu Schichten verknüpft (Abbildung 71).

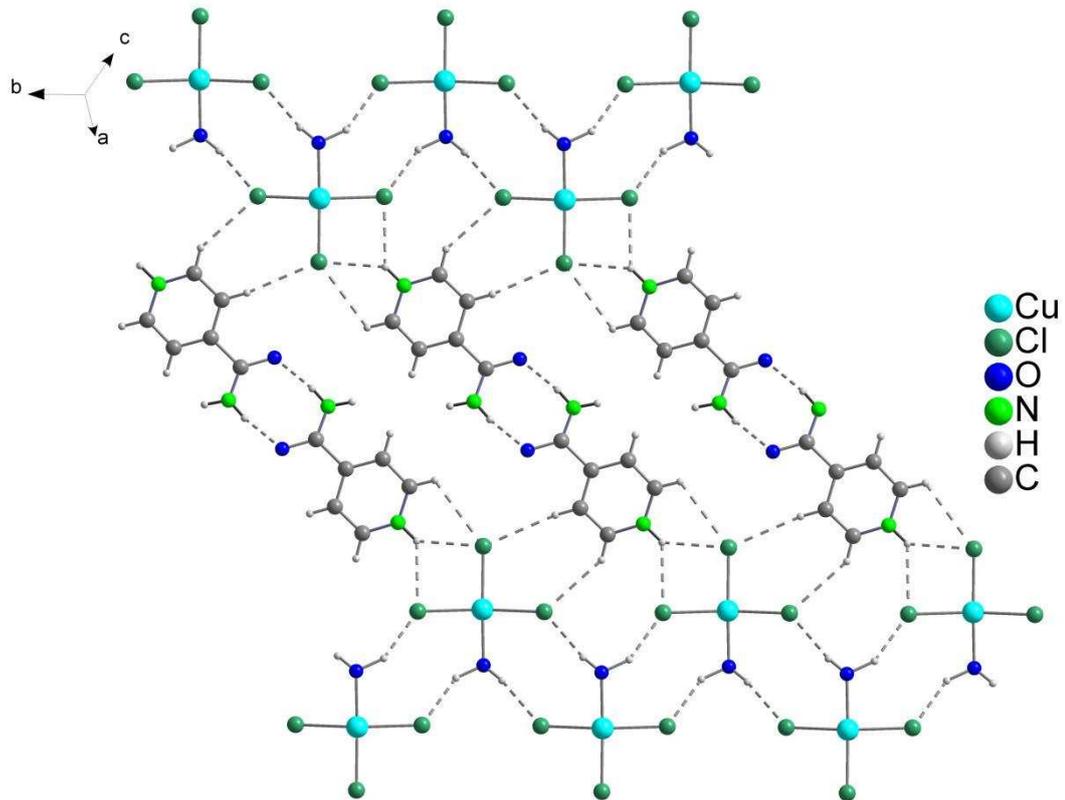


Abbildung 71: Über Wasserstoffbrücken verknüpfte Schichten in $(\text{HIns})[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_3]$ (**15**).

Zwischen jeweils zwei Schichten wechselwirken die aromatischen Pyridinringe in einer offset-Position mit einem Abstand von 389 pm (zwischen Mittelpunkten der Pyridinringe gemessen) bzw. 355 pm (kürzester Abstand) und verknüpfen so die Schichten miteinander durch π -Wechselwirkungen. Der kürzeste Cu-Cu-Abstand innerhalb einer Schicht beträgt 613 pm, wohingegen der Abstand zweier Cu-Atome zwischen den Schichten bei nur 381 pm liegt, damit jedoch noch außerhalb des Bereichs intermetallischer Wechselwirkungen.

Tabelle 34: Kristallstruktur- und Verfeinerungsdaten von **15**.

	(HIns)[Cu(H ₂ O)Cl ₃]
Summenformel	C ₆ H ₈ Cl ₃ Cu N O ₃
Molmasse [g/mol]	312,02
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$
Gitterkonstanten [pm; °]	a = 812,50(13) α = 116,698(15)° b = 866,01(12) β = 97,964(18)° c = 872,65(12) γ = 96,994(18)°
Volumen[nm ³]	0,53139(13)
Z	2
d _{berechnet} [Mg/m ³]	1,950
Absorp. koeff. [mm ⁻¹]	2,787
F(000)	310
Kristallgröße [mm ³]	0,1 x 0,3 x 0,3
Kristallfarbe, -form	hellblaue Plättchen
Messbereich	2,59° < 2 θ < 28,12°
Indexbereich	-10 ≤ h ≤ 10 -11 ≤ k ≤ 11 -11 ≤ l ≤ 11
gemessene Reflexe	6395
davon symmetrieunabhängig	2363
R _{int}	0,0735
Vollst. bis θ_{\max}	91,3 %
Daten/ Parameter	2363 / 142
Goodness-of-fit on F ²	1,042
R ₁ [I ₀ > 2 σ (I); alle Daten]	0,0464; 0,0549
wR ₂ [I ₀ > 2 σ (I); alle Daten]	0,1156; 0,1206
Extinktionskoeffizient	0,000(6)
Restelektronendichte [e ⁻ / Å ³]	0,691; -0,757

7. ESR-Spektroskopie

Kupfer(II) eignet sich aufgrund seiner Elektronenkonfiguration (d^9) und des daraus resultierenden Paramagnetismus von Cu(II)-Verbindungen sehr gut für eine Charakterisierung mittels ESR-Spektroskopie. Außerdem besitzen die Kupfer-Isotope ^{63}Cu (69,17%) und ^{65}Cu (30,83%) einen Kernspin von $3/2$, so dass die ESR-Signale von Cu(II)-Verbindungen oft eine charakteristische Hyperfeinaufspaltung (mit vier Linien) zeigen.

Die Form der ESR-Signale metallorganischer Koordinationsverbindungen ist sehr unterschiedlich. Im Allgemeinen unterscheidet man zwischen drei Grundformen. Ein Signal wird als *isotrop* bezeichnet, wenn es völlig symmetrisch ist und keine Hyperfeinaufspaltung zeigt. Der zugehörige g-Faktor heißt g_{iso} . *Axiale* Spektren sind nicht mehr völlig symmetrisch. Sie zeigen ein ausgeprägtes, möglicherweise unsymmetrisches Hauptsignal und eine mehr oder weniger gut aufgelöste Hyperfeinaufspaltung. In diesem Fall werden g_{\parallel} und g_{\perp} als g-Faktoren angegeben. Weiterer Symmetrieverlust führt zu *rhombischen* Spektren, dort werden drei g-Faktoren abgelesen. Am ersten Maximum g_1 , in der Mitte des im Idealfall punktsymmetrischen Signals g_2 und am Minimum g_3 .

Die Signalformen hängen von mehreren Faktoren ab. Unter Anderem spielt die Koordinationsgeometrie eine Rolle. Ein axiales Spektrum deutet auf eine quadratisch-planare Koordinationssphäre hin, wobei auch gemäß der Jahn-Teller-Verzerrung elongierte Oktaeder oder tetragonale Pyramiden in diese Kategorie fallen.^[60] Ist das ESR-Spektrum einer Verbindung rhombisch, kann das auf Verzerrungen innerhalb der Koordinationsachsen hindeuten. Ein isotropes Signal deutet auf sehr regelmäßige Koordinationspolyeder hin, kann aber auch Resultat von hochgeordnetem, kristallinem Probenmaterial sein.^[8]

Die typische *Hyperfeinaufspaltung* von Kupferverbindungen resultiert, wie bereits erwähnt, aus der Kopplung des Elektronenspins mit den Kernspins der beiden Kupfer-Isotope. Ihre Größe wird durch A_{\parallel} in Gauß (G) angegeben, was dem Abstand zweier benachbarter Maxima im Bereich von g_{\parallel} entspricht. Die entsprechende Hyperfeinaufspaltung im Bereich von g_{\perp} , d.h. A_{\perp} , ist sehr klein (1-2 G) und kann daher meistens nicht aufgelöst werden. A_{\parallel} und g_{\parallel} können direkt aus dem Spektrum abgelesen werden und können zur Identifizierung einer Substanz genutzt werden.^[61] Weiterhin kann der Einfluss eines Stickstoffdonors im Signal beobachtet werden. Meistens sind sie jedoch zumindest bei Festkörpermessungen zu

schwach und können in Continuous-Wave-(CW)-ESR-Spektren nicht gesehen werden, wohingegen sie in glasartig erstarrten Lösungsspektren beobachtet werden können.

Zur weiteren Analyse der elektronischen Struktur wurden von den Produkten, welche phasenrein dargestellt werden konnten, CW-ESR-Spektren am Festkörper aufgenommen. Exemplarisch wurden ergänzend einige Lösungsspektren aufgenommen (Kapitel 7.3).

7.1 ESR-Messungen am Festkörper

Dieser Abschnitt ist für eine bessere Übersichtlichkeit in Kapitel aufgeteilt, in denen die unterschiedlichen Signalformen separat besprochen werden.

7.1.1 Isotrope und axiale Spektren

Entsprechend der Koordinationspolyeder zeigen die ESR-Spektren der Festkörperverbindungen $[\text{Cu}(\text{Ina})_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{BF}_4)_2$ (**1**), ${}^1_{\infty}[\text{Cu}(\text{Ina})_2(\text{NO}_3)_2]$ (**2**), $[\text{Cu}(\text{Ina})_2(\text{H}_2\text{O})_3(\text{SiF}_6)] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**4**), $[\text{Cu}(\text{Pya})_2(\text{H}_2\text{O})\text{NO}_3]\text{NO}_3$ (**6**) und $[\text{Cu}(\text{Kry5})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$ (**13**) ein axiales Spektrum mit $g_{\parallel} > g_{\perp}$, welches auf die quadratisch-planare Umgebung des Kupferatoms zurückzuführen ist, da die fünften (quadratisch-pyramidal) und ggf. sechsten (oktaedrisch elongiert) Liganden in diesem Fall nur geringen Einfluss auf die Geometrie des Spektrums haben. Abbildung 72 zeigt das ESR-Spektrum von **1**, welches exemplarisch für axiale Kupferspektren ist. Die Verbindungen ${}^1_{\infty}[\text{Cu}(\text{Ina})_2\text{Br}_2]$ (**3**), ${}^1_{\infty}[\text{Cu}(\text{Pya})(\text{NO}_3)_2]$ (**5**) und ${}^2_{\infty}[\text{Cu}(\text{Pyc})(\text{Tfa})]$ (**8**) liefern isotrope Signale (Abbildung 2), wobei **5** ein Halbfeldsignal bei 1584 G zeigt. Der g_{av} variiert für die Pyridinderivatkomplexe **1**, **2**, **3**, **4**, **5**, **6**, **8** und **13** nur marginal mit Werten zwischen 2,11 und 2,17 (Tabelle 35).

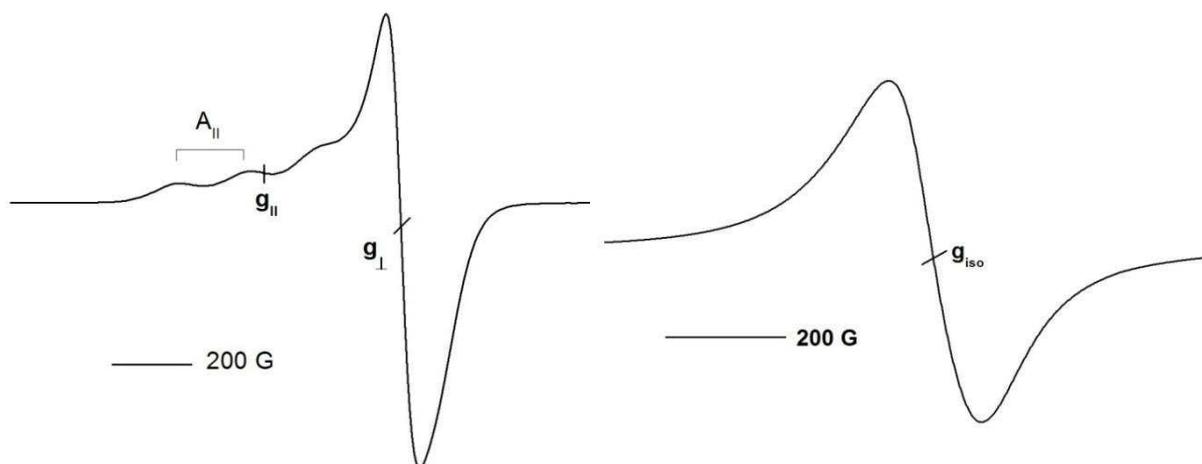

 Abbildung 72: X-Band-ESR-Spektrum von **1** bei RT.

 Abbildung 73: X-Band-ESR-Spektrum von **8** bei RT.

Die axialen Spektren von **2**, **4** und **6** zeigen keine Hyperfeinaufspaltung von $g_{||}$, was bei fünffach koordinierten Kupferverbindungen nicht ungewöhnlich ist. Hat ein axialer Ligand Einfluss auf das Kupferion, aber schwächt die äquatorialen Bindungen (Grundfläche der quadratischen Pyramide) nicht, dann führt das zu einer Reduktion von $A_{||}$.^[62]

Von den oktaedrischen Verbindungen **1** und **13** konnte $A_{||}$ hingegen bestimmt werden, da die axialen Liganden in diesem Fall wesentlich schwächer gebunden sind als bei den pyramidal koordinierten Verbindungen.

 Tabelle 35: ESR-spektroskopische Daten von **1-6**, **8** und **13** am Festkörper gemessen bei RT.

Nr.	Verbindung	g_{av}	$g_{ }$	g_{\perp}	$A_{ }$	Δg
1	$[\text{Cu}(\text{Ina})_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{BF}_4)_2$	2,118	2,260	2,048	180	0,212
2	${}^1_{\infty}[\text{Cu}(\text{Ina})_2(\text{NO}_3)_2]$	2,143	2,280	2,074	-	0,206
3	${}^1_{\infty}[\text{Cu}(\text{Ina})_2\text{Br}_2]$	2,111		2,111*	-	0
4	$[\text{Cu}(\text{Ina})_2(\text{H}_2\text{O})_3(\text{SiF}_6)] \cdot \text{H}_2\text{O}$	2,154	2,326	2,068	-	0,258
5	${}^1_{\infty}[\text{Cu}(\text{Pya})(\text{NO}_3)_2]$	2,157		2,157*	0	
6	$[\text{Cu}(\text{Pya})_2(\text{H}_2\text{O})\text{NO}_3]\text{NO}_3$	2,194	2,432	2,075	-	0,357
8	${}^2_{\infty}[\text{Cu}(\text{Pyc})(\text{Tfa})]$	2,138		2,138*	-	0
13	$[\text{Cu}(\text{Kry5})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$	2,147	2,297	2,072	166	0,225

* g_{iso} ; $\Delta g = |g_{||} - g_{\perp}|$; $g_{av} = (g_{||} + 2g_{\perp})/3$

Die Spektren von ${}^2_{\infty}[\text{Cu}(\text{Aba})_2(\text{EtOH})_2](\text{ClO}_4)_2$ (**9**), ${}^2_{\infty}[\text{Cu}(\text{Aba})_2(\text{EtOH})_2](\text{BF}_4)_2$ (**10**) und $[\text{Cu}(\text{Tba})_2](\text{ClO}_4)_2$ (**14**) zeigen jeweils zwei ESR-aktive Spezies, die sich überlagern. Die Hyperfeinaufspaltung ist demzufolge nicht sinnvoll zu interpretieren (Abbildung 74 und Abbildung 75). *Daković* et al. berichten von, bezüglich der Koordinationssphäre, analogen Verbindungen, die ebenfalls zwei überlagernde Signale mit einem Spin von $S = 1/2$ zeigen, und führen dies auf die elongierten Oktaeder zurück.^[47] Die g-Faktoren der Verbindungen **9**, **10** und **14** sind in Tabelle 36 zusammengefasst, sie liegen in einem typischen Bereich für axiale Kupferspektren.^[8]

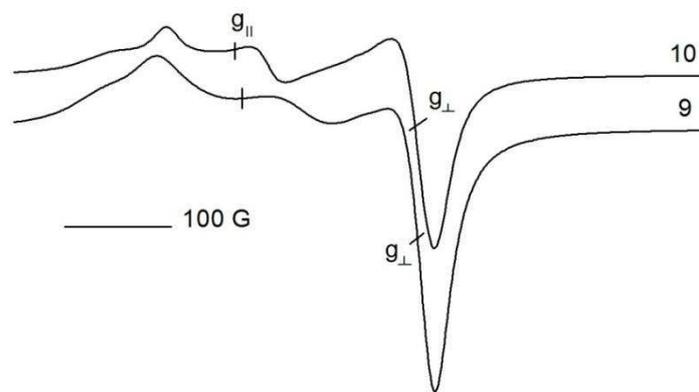


Abbildung 74: X-Band-ESR-Spektren von **9** und **10** gemessen bei RT am Festkörper.

Die Signalform von **14** ist ebenfalls analog zu dem eines in [47] berichteten ESR-Spektrums von einem CuN_4S_2 -Chromophor. $[\text{Cu}(\text{Tba})_2](\text{ClO}_4)_2$ (**14**) weist gleiche Bindungsabstände in der quadratischen Koordinationsfläche auf, wie die bereits bekannte Verbindung $[\text{Cu}(\text{Ina})_2(\text{NCS})_2]_n$.^[47] Die Cu-S-Bindungsabstände sind bei **14** hingegen, bedingt durch den Chelatliganden 30 pm kürzer. Die g-Faktoren der beiden Spektren unterscheiden sich nur bei g_{\parallel} geringfügig voneinander ($g_{\parallel} = 2,27$ ^[47] im Vergleich zu 2,23), wohingegen g_{\perp} identisch ist.

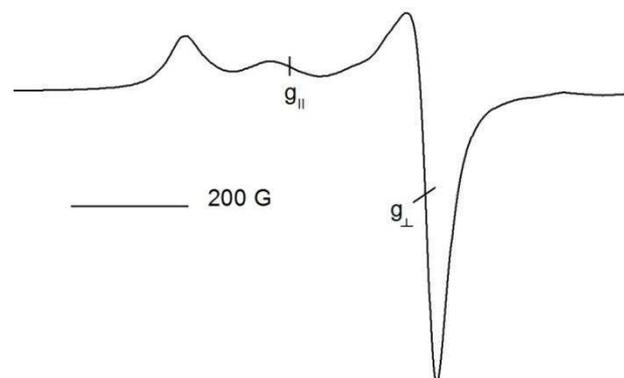


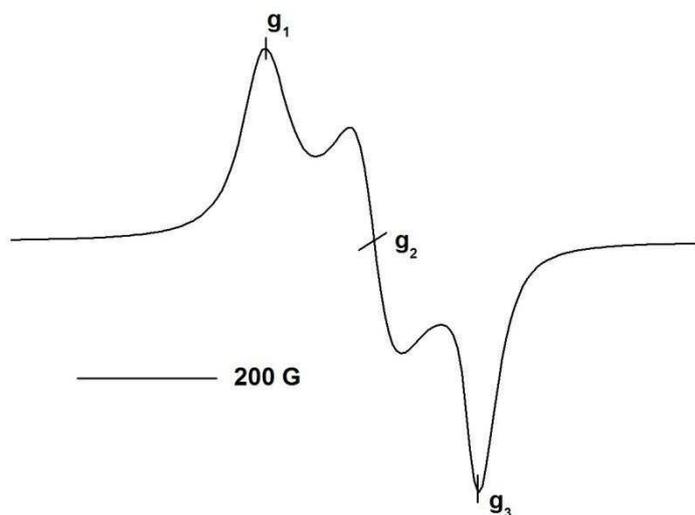
Abbildung 75: X-Band ESR-Spektrum von **14** gemessen bei RT am Festkörper.

Tabelle 36: ESR-spektroskopische Daten von **9**, **10** und **14**, am Festkörper gemessen bei RT.

Nr.	Verbindung	g_{av}	$g_{ }$	g_{\perp}	Δg
9	${}^2_{\infty}[\text{Cu}(\text{Aba})_2(\text{EtOH})_2](\text{ClO}_4)_2$	2,111	2,199	2,067	0,133
10	${}^2_{\infty}[\text{Cu}(\text{Aba})_2(\text{EtOH})_2](\text{BF}_4)_2$	2,110	2,196	2,068	0,131
14	$[\text{Cu}(\text{Tba})_2](\text{ClO}_4)_2$	2,130	2,228	2,080	0,147

7.1.2 Rhombische Spektren

Weicht die Geometrie eines Oktaeders stark von einer quadratischen Grundfläche ab, hat dies erheblichen Einfluss auf die Form des ESR-Signals. Im Wesentlichen ist $[\text{Cu}(\text{H-Aba})_2\text{Cl}_4]$ (**12**) ein Tetrachlorocuprat mit einer $\text{CuO}_2\text{Cl}_2\text{Cl}_2$ Koordinationssphäre. Zwei der Chloroliganden befinden sich in der axialen Position, während die Grundfläche aus den protonierten HAba-Liganden und den beiden anderen Chloratomen besteht. Die Bindungsabstände der Grundfläche des Oktaeders unterscheiden sich aufgrund der verschiedenen Liganden um 30 pm voneinander, was zu einer rautenförmigen Verzerrung führt. Wie zu erwarten ist daher das ESR-Signal des Festkörpers von **12** somit rhombisch und nicht axial oder isotrop (Abbildung 76).^[60]

**Abbildung 76:** X-Band-ESR-Spektrum von $[\text{CuCl}_4(\text{HAba})_2]$, gemessen bei RT am Festkörper.

Der g_{av} liegt im Bereich der übrigen Verbindungen dieser Arbeit (Tabelle 37). Von ${}^2_{\infty}[\text{Cu}(\text{Pya})_2](\text{BF}_4)_2$ (**7**) wurde ebenfalls ein Festkörper-ESR-Spektrum aufgenommen, welches dem von **12** sehr ähnlich ist. Die g -Faktoren sind in Tabelle 37 aufgeführt.

Tabelle 37: ESR-spektroskopische Daten von **7**, **11** und **12** am Festkörper gemessen bei RT am FK.

Nr.	Verbindung	g_{av}	$g_1/g_{ }$	g_2/g_{\perp}	g_3	Δg
7	${}^2_{\infty}[\text{Cu}(\text{Pya})_2](\text{BF}_4)_2$	2,140	2,204	2,139	2,078	0,126
11	${}^1_{\infty}[\text{Cu}_2(\text{Aba})_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_3]\text{NO}_3$	2,141	2,190	2,050	-	0,112
12	$[\text{Cu}(\text{H-Aba})_2\text{Cl}_4]$	2,174	2,286	2,169	2,066	0,219

$$\Delta g = |g_{||} - g_{\perp}| \text{ bzw. } \Delta g = |g_1 - g_3|; g_{av} = (g_{||} + 2 \cdot g_{\perp})/3 \text{ bzw. } g_{av} = (g_1 + g_2 + g_3)/3$$

Die Basisfläche des Oktaeders von **7** ist identisch zu der von **6**. Würde man die Kristallstruktur dieser Verbindung nicht kennen, müsste man auf Grund des ESR-Spektrums davon ausgehen, dass die Basisfläche dieser Verbindung stark verzerrt ist. Der Grund für die Rhombizität des ESR-Signals ist in diesem Fall nicht ausschließlich auf die Geometrie der Basisfläche zurückzuführen. Die enge Verknüpfung innerhalb des Polymers, und daher ein nicht unerheblicher Einfluss der axialen aromatischen Stickstoffatome, scheint den Spin des Elektrons stärker zu beeinflussen als bei **9**, **10** und **14**, da die kovalente Bindung durch die festgelegte Konformation des Aromaten gerichtet ist als dies bei einem frei beweglichen axialen Schwefel- oder Sauerstoffatom der Fall ist.

7.1.3 Invers axiales Spektrum

Das ESR-Spektrum von ${}^1_{\infty}[\text{Cu}_2(\text{Aba})_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_3]\text{NO}_3$ (**11**) liefert mit einem *invers-axialen* Signal einen Hinweis auf die Frage nach der Form der Koordinationssphäre aus Kapitel 6.3.2 und unterstützt die dortige Vermutung, dass es sich um eine trigonale Bipyramide handelt. Es kann weder von einer tetragonalen Pyramide, noch von einem Oktaeder gesprochen werden. Trigonale Bipyramiden (TBP) von Kupfer(II)-Verbindungen haben einen $g_{||}$ von ungefähr 2,0 und einen g_{\perp} von ca. 2,2^[8]. Das ESR-Spektrum von **11** (Abbildung 77) hat die typische invers-axiale Form. Ebenfalls stimmen die g -Faktoren mit $g_{\perp} = 2,219$ und $g_{||}$ von mit

2,066 den oben genannten Richtwerten sehr gut überein (Tabelle 37). Auch bei 110 K ist die Übereinstimmung noch vorhanden mit $g_{\perp} = 2,201$ und $g_{\parallel} = 2,050$.

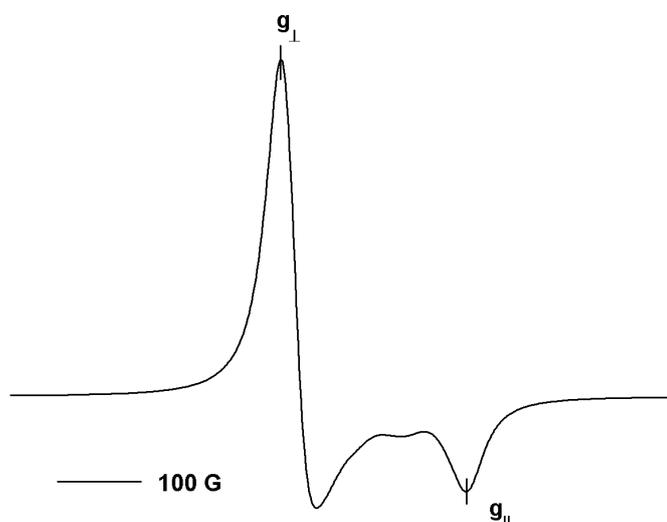


Abbildung 77: X-Band-ESR-Spektrum von **11** bei RT gemessen.

7.2 Tieftemperatur-ESR-Spektroskopie am Festkörper

Von allen Verbindungen wurden ebenfalls Tieftemperatur-ESR-Messungen bei 110 K durchgeführt. Bei **8** und **14** sind bei halbem Feld, d.h. bei 1582 G und 1560 G, die verbotenen Übergänge $\Delta M_s = \pm 2$ zu sehen, die bei den Raumtemperatur-Messungen nicht zu sehen waren. Halbfeldsignale können in polynuklearen Komplexen für eine schwache Wechselwirkung zwischen den Cu(II)-Ionen mittels der Ligandbrücken sprechen.^[63]

Die Signale der übrigen Messungen bei 110 K zeigten zum größten Teil keine Änderung in ihrer Symmetrie oder Aufspaltung im Vergleich zu den Messungen bei Raumtemperatur. Die Verbindungen ${}^2_{\infty}[\text{Cu}(\text{Aba})_2(\text{EtOH})_2](\text{ClO}_4)_2$ (**9**) und ${}^2_{\infty}[\text{Cu}(\text{Aba})_2(\text{EtOH})_2](\text{BF}_4)_2$ (**10**) hingegen zeigen eine eher ungewöhnliche temperaturbedingte Änderung der Signalform. Das Signal bei 110 K ist nicht mehr axial, sondern rhombisch (Abbildung 78).

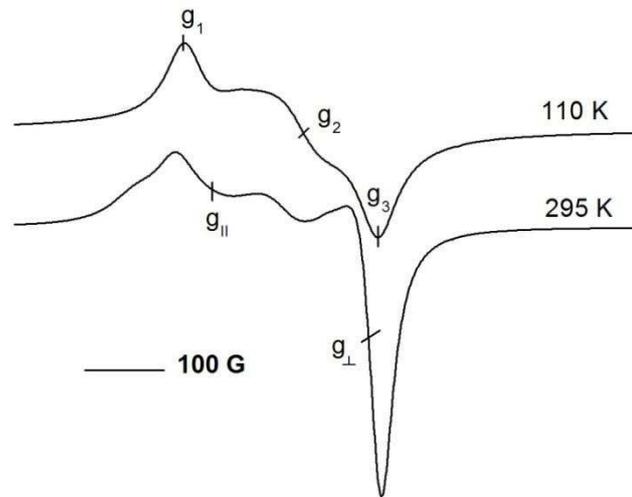


Abbildung 78: X-Band-ESR-Spektren von **9** bei RT und 110 K am Festkörper.

Für eine temperaturbedingte Änderung der Signalform eines ESR-Spektrums gibt es laut Fachliteratur zwei Möglichkeiten. Die erste wäre ein temperaturabhängiger Phasenübergang und bezieht sich damit auf Änderung von Bindungslängen oder Winkel des Koordinationspolyeders.^[8] Die zweite Möglichkeit wäre eine Umverteilung der Spindichte innerhalb der Verbindung in Abhängigkeit von der Temperatur.^[64] ESR-Messungen in 35 K-Schritten zwischen 110 K und 295 K zeigen, dass der Übergang vom axialen zum rhombischen Spektrum fließend und reversibel ist. Die größte Änderung findet zwischen 200 K und 235 K statt (Abbildung 79). Bei dieser Temperatur vervielfacht sich ebenfalls die Intensität des ESR-Signals. Zur Übersichtlichkeit wurden die Spektren in ihrer Intensität angepasst.

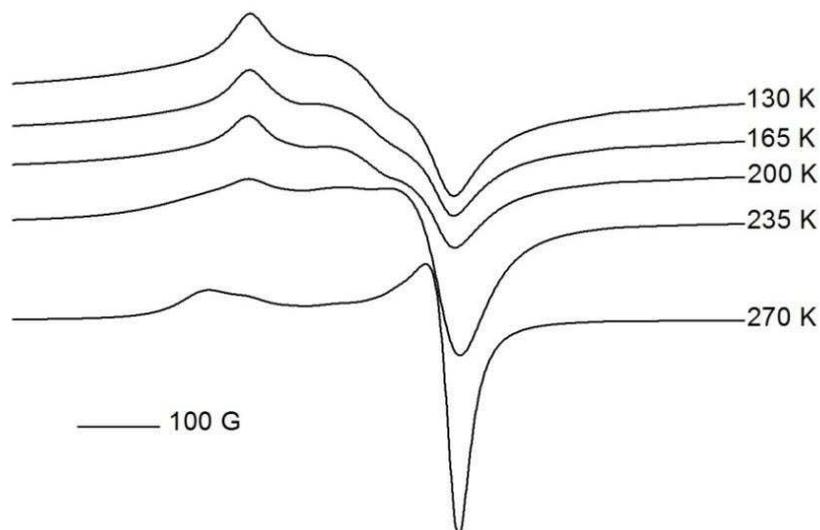


Abbildung 79: Temperaturabhängige X-Band-ESR-Spektren von **9**, in 35 K-Schritten gemessen.

Bis auf das Anion sind **9** und **10** isotyp und daher in der Umgebung des Kupferzentrums völlig identisch. Die g-Faktoren der beiden Verbindungen bei Raumtemperatur und bei Tieftemperatur stimmen daher sehr gut überein (Tabelle 38).

Tabelle 38: ESR-spektroskopische Daten von **9** und **10**, am Festkörper gemessen.

Nr.	Verbindung	g_{av}	g_1 oder $g_{ }$	g_2 oder g_{\perp}	g_3	Δg	T in K
9	${}^2_{\infty}[\text{Cu}(\text{Aba})_2(\text{EtOH})_2](\text{ClO}_4)_2$	2,111	2,199	2,067	-	0,133	295
9	${}^2_{\infty}[\text{Cu}(\text{Aba})_2(\text{EtOH})_2](\text{ClO}_4)_2$	2,137	2,231	2,122	2,059	0,172	110
10	${}^2_{\infty}[\text{Cu}(\text{Aba})_2(\text{EtOH})_2](\text{BF}_4)_2$	2,110	2,196	2,068	-	0,131	295
10	${}^2_{\infty}[\text{Cu}(\text{Aba})_2(\text{EtOH})_2](\text{BF}_4)_2$	2,139	2,220	2,140	2,058	0,162	110

$$\Delta g = |g_{||} - g_{\perp}| \text{ bzw. } \Delta g = |g_1 - g_3|; g_{av} = (g_{||} + 2 \cdot g_{\perp})/3 \text{ bzw. } g_{av} = (g_1 + g_2 + g_3)/3$$

Die Röntgenstrukturanalyse eines Einkristalls von **10** bei 150 K ergab keine Änderung in der Koordinationssphäre des Kupferions. Die Winkel und Bindungsabstände stimmen mit den bei RT gemessenen überein, sodass eine Phasenumwandlung mit Änderung der Koordinationsgeometrie ausgeschlossen werden konnte. Der schichtartige Aufbau von **9** und **10** ist dem von ${}^2_{\infty}[\text{Cu}(\text{Pya})_2](\text{BF}_4)_2$ (**7**) ähnlich. Die Basisfläche ist nicht stärker verzerrt, und es handelt sich um die gleichen Ligatortome, die allerdings anders angeordnet sind. Bei **7** ist es ein $\text{CuO}_2\text{N}_2\text{N}_2$ und bei **9** und **10** ein $\text{CuO}_2\text{N}_2\text{O}_2$ -Chromophor. Auch in diesem Fall scheint die enge Verknüpfung und somit der Ligandeneinfluss der Grund für die Rhombizität des ESR-Signals bei 110 K zu sein. Die Änderung der Signalform scheint daher eher auf einer Umverteilung der Spindichte zu beruhen. Diese These konnte jedoch bisher nicht experimentell gestützt werden.

7.3 ESR-Spektroskopie in Lösung

Die ESR-Spektren einiger gelöster Verbindungen bei tiefen Temperaturen zeigen die gleiche axiale Geometrie wie die Festkörpermessungen, allerdings mit einer besser aufgelösten Hyperfeinaufspaltung. Die Verbindungen liegen in gelöster Form alle als Monomere vor. Bei den monomeren Verbindungen $[\text{Cu}(\text{Ina})_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{BF}_4)_2$ (**1**), $[\text{Cu}(\text{Ina})_2(\text{H}_2\text{O})_3(\text{SiF}_6)] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**4**), $[\text{Cu}(\text{Pya})_2(\text{H}_2\text{O})\text{NO}_3]\text{NO}_3$ (**6**), $[\text{Cu}(\text{Tba})_2](\text{ClO}_4)_2$ (**13**) und $[\text{Cu}(\text{Kry5})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$ (**14**) müssen dazu Wasserstoffbrückenbindungen gebrochen werden, und zudem können koordinierende

Wassermoleküle oder schwach bindende Liganden durch Lösemittelmoleküle ersetzt werden.

Das Spektrum von **14** in Ethanol zeigt eine Wechselwirkung des ungepaarten Elektrons mit dem direkt gebundenen Stickstoff Kern ($I^N = 1$) (Abbildung 80). Die Aufspaltung von 15 G liegt im typischen Bereich für an Kupfer gebundene Pyridinderivate.^[20,63]

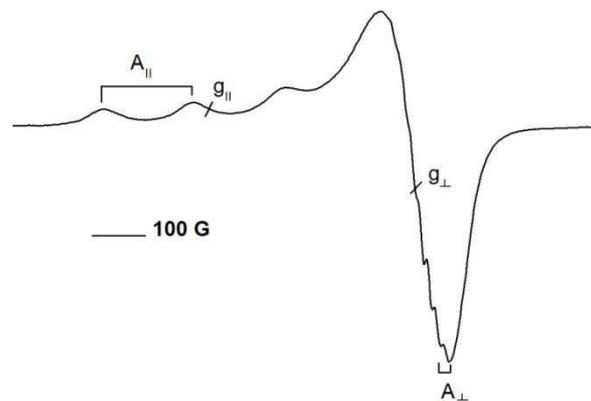


Abbildung 80: X-Band-ESR-Spektrum von **14**, gemessen in Ethanol bei 110 K.

Das Spektrum von **9** in Ethanol zeigt hingegen mindestens zwei Spezies, was dadurch zu verstehen ist, dass mehrere Koordinationsstellen der quadratischen Basisfläche neu besetzt werden können (Abbildung 81). Die Wechselwirkungen des ungepaarten Elektrons mit dem direkt gebundenen Stickstoff-Kern ($I^N = 1$) ist jedoch deutlich zu erkennen. In THF löst sich **9** weitaus besser, und es sind keine Überlagerungen von Signalen zu beobachten, jedoch ändert sich die Farbe der vormals grünen Verbindung nach rot, was auf einen Ligandenaustausch schließen lässt. Ähnlich verhält es sich bei **3a**^[62]. Das im Festkörper isotrope Spektrum ist in DMF axial und zeigt ebenfalls keine Ligand-Kupfer-Wechselwirkungen.

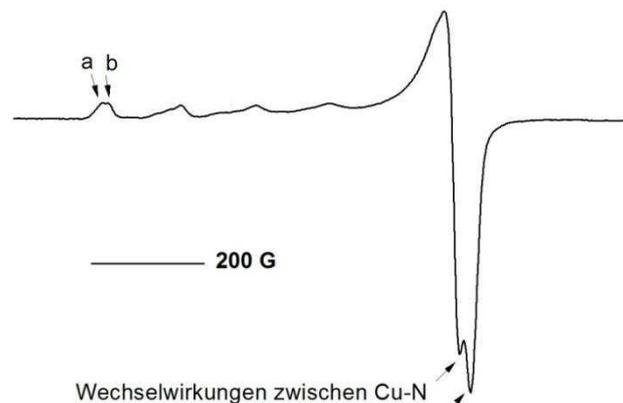


Abbildung 81: X-Band-ESR-Spektrum von **9**, gemessen in Ethanol bei 110 K.

Das Lösungsspektrum von **2** in Wasser zeigt nur eine Spezies (Abbildung 82). Da es sich hierbei um ein Koordinationspolymer handelt, müssen in diesem Fall kovalente Bindungen gebrochen werden. Das Molekül liegt vermutlich in Lösung als Monomer vor. Bei **9** und **3** werden vermutlich auch stärker gebundene Liganden ausgetauscht, was einen Einfluss auf A_{II} und g_{II} hat, da diese beiden Werte empfindlich auf die direkte Umgebung des Kupfers reagieren und somit mehrere Spezies in den Spektren zu sehen sind.

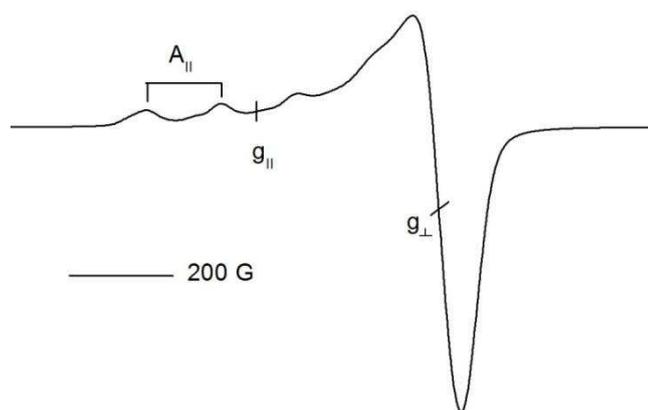


Abbildung 82: X-Band-ESR-Spektrum von **2**, gemessen in Wasser bei 110K.

Die g -Faktoren der Lösungsspektren sind in Tabelle 39 zusammengefasst. Der g_{av} und der g_{II} sind insgesamt etwas höher als bei den Festkörpermessungen, zeigen aber typische g -Faktoren für Messungen in Lösung derartiger Kupferverbindungen.^[8,20] Es wurden weitere ESR-Spektren in Lösung aufgenommen, sie zeigten aber Überlagerungen von verschiedenen Signalen und waren daher nicht interpretierbar.

Tabelle 39: ESR-spektroskopische Daten von **2**, **3**, **9** und **13** in verschiedenen Lösungsmitteln bei 110 K.

Nr.	Verbindung	g_{av}	g_{II}	g_{\perp}	A_{14N} / G	Δg	$A_{II Cu} / G$	
2a	“ $[Cu(Ina)_2(NO_3)_2]$ ”	2,154	2,318	2,072	150	0,246	-	Wasser
3a ^[62]	“ $[Cu(Ina)_2 Br_2]$ ”	2,142	2,328	2,049	146	0,279	-	DMF*
9a	„ $[Cu(Aba)_2(EtOH)_2](ClO_4)_2$ “	2,184	2,401	2,087	126	0,326	18	Ethanol
9b		2,174	2,373	2,075	135	0,298		
9c	„ $[Cu(Aba)_2(EtOH)_2](ClO_4)_2$ “	2,162	2,366	2,059	135	0,306	-	THF
13a	$[Cu((Kry5)(H_2O)_2)(ClO_4)_2]$	2,136	2,284	2,063	166	0,221	15G	Ethanol

*bei 77 K gemessen, $\Delta g = |g_{II} - g_{\perp}|$; $g_{av} = (g_{II} + 2g_{\perp})/3$

8. Absorptionsspektroskopie

Es wurden sowohl Absorptionsspektren in Lösung als auch Festkörpermessungen durchgeführt. Die Koordinationspolymere mit sekundären Wechselwirkungen sind hauptsächlich in Lösung untersucht worden, wohingegen die Absorption der kovalent verbrückten Verbindungen mittels des Fenstermaterials Kaliumbromid in Form eines Presslings bestimmt wurde. Es werden keine Extinktionskoeffizienten bestimmt, da bei Festkörpermessungen die Schichtdicke schwer konstant zu halten ist und keine Konzentrationen bestimmt werden können.

Wegen Ligandenaustauschreaktionen mit dem Fenstermaterial KBr, welche nach einiger Zeit zu Farbveränderungen des Presslings führten, konnten von den Verbindungen **2**, **9**, **10** und **11** keine Absorptionsspektren am Festkörper aufgenommen werden. Die Messversuche mit PE-Presslingen scheiterten an zu starker Reflexion der mit PE schlecht zu homogenisierenden Proben. Eine Nujolsuspension wird üblicherweise mittels zweier KBr-Fenster durchgeführt, zwischen denen die Suspension aufgetragen wird. Auch in diesem Fall waren deutliche Verfärbungen der KBr-Fenster zu beobachten. Andere Fenstermaterialien standen nicht zur Verfügung.

8.1 Absorptionsspektroskopie in Lösung

Die Größe der relativen Absorption – bei nahezu konstanter Konzentration und Schichtdicke – sowie die Form der Bande kann bei der Entscheidung helfen, um was für eine Absorption es sich handelt. Ligandzentrierte $\pi \rightarrow \pi^*$ Übergänge zeigen scharfe, intensive Absorption, meist im UV-Bereich. Intermolekulare Charge-Transfer-(CT)-Banden oder CT zwischen Ligand und Metallatomen sind weniger intensiv und breiter. Die maximale Absorption durch LMCT's oder MLCT's liegen zudem meist im sichtbaren Bereich des Lichts. Der verbotene $d \rightarrow d$ -Übergang des Kupfer(II)-Ions ist schwach und die zugehörige Absorptionsbande ist stark verbreitert. Die maximale Absorption ist ein Maß für die Ligandenfeldaufspaltung der d-Orbitale. Diese ist wiederum abhängig von der Koordinationskraft des Liganden (hypsochromer Effekt starker Liganden und bathochromer Effekt schwacher Liganden), sowie von der Anzahl und Anordnung der Liganden. Die Lösungsspektren wurden

hauptsächlich in DMF, aber auch in Acetonitril und Ethanol im Bereich von 200 - 1200 nm durchgeführt.

Die Absorptionsspektren von $[\text{Cu}(\text{Ina})_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{BF}_4)_2$ (**1**) und $[\text{Cu}(\text{Ina})_2(\text{H}_2\text{O})_3(\text{SiF}_6)] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**4**) wurden in DMF aufgenommen. Die $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge des Liganden liegen bei ca. 280 nm und sind nur leicht verschoben. Die maximale Absorption des verbotenen Übergangs von **1** ist bei 787 nm zu beobachten. Bei **4** liegt das Absorptionsmaximum des d-Übergangs bei 713 nm und ist im Vergleich zu **1** blauverschoben. Dies könnte auf die Koordination von SiF_6^{2-} zurückzuführen sein, da Hexafluorosilicat ein stärkerer Ligand als Wasser ist. Die hohe Reaktivität von $[\text{Cu}(\text{Ina})_2(\text{NO}_3)_2]$ (**2**) mit Kaliumbromid ließ eine derartige Messung als Pressling der polymeren Verbindung als wenig sinnvoll erscheinen. Das daher in Ethanol aufgenommene Spektrum zeigt die maximale Absorption des d-d-Übergangs bei 766 nm. Dabei ist jedoch im Hinterkopf zu behalten, dass Ligandenaustauschreaktionen durch das Lösemittel stattgefunden haben könnten. Der Bereich der Absorption erscheint jedoch im Vergleich zu den übrigen Ina-Verbindungen sinnvoll, unter der weiteren Berücksichtigung, dass unterschiedliche Lösungsmittel verwendet wurden.

Die Absorptionsspektren von $[\text{Cu}(\text{Kry5})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$ (**14**) und Kryptofix 5 wurden in Acetonitril aufgenommen. Der Ligand Kryptofix 5 zeigt einen $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang bei 238 nm und eine wesentlich breitere und weniger intensive intermolekulare CT-Bande bei 305 nm. Das Absorptionsmaximum des d \rightarrow d-Übergangs von **14** liegt bei 764 nm. Das Maximum des $\pi \rightarrow \pi^*$ Übergangs des Liganden ist bei **14** kaum verschoben. Die intermolekulare CT-Bande von Kry5 erfährt durch die Koordination eine leichte Blauverschiebung zu 313 nm. Das in DMF beobachtete Absorptionsmaximum von $[\text{Cu}(\text{Tba})_2](\text{ClO}_4)_2$ (**13**) des verbotenen Übergangs liegt bei 795 nm. Dieses Spektrum wird als Beispiel in Abbildung 83 gezeigt. Das Absorptionsspektrum von $[\text{Cu}(\text{Pya})_2(\text{H}_2\text{O})\text{NO}_3]\text{NO}_3$ (**6**) in DMF zeigt eine breite Bande des d \rightarrow d-Übergangs bei einer maximalen Absorption von 635 nm und ist somit deutlich gegenüber **4**, **13** und **14** zu kleineren Wellenlängen verschoben. Dies ist auf die stärkere Koordination durch den Chelateffekt des Pya-Liganden zurückzuführen. Diese Art der Spektren ist typisch für eine tetragonale Anordnung der Liganden und zeigt die Anregung eines d-Elektrons in das halbbesetzte $d_{x^2-y^2}$ -Orbital.^[8,20,65] Alle Komplexe zeigen im UV-Bereich Absorptionen der $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge des Liganden (Tabelle 40).

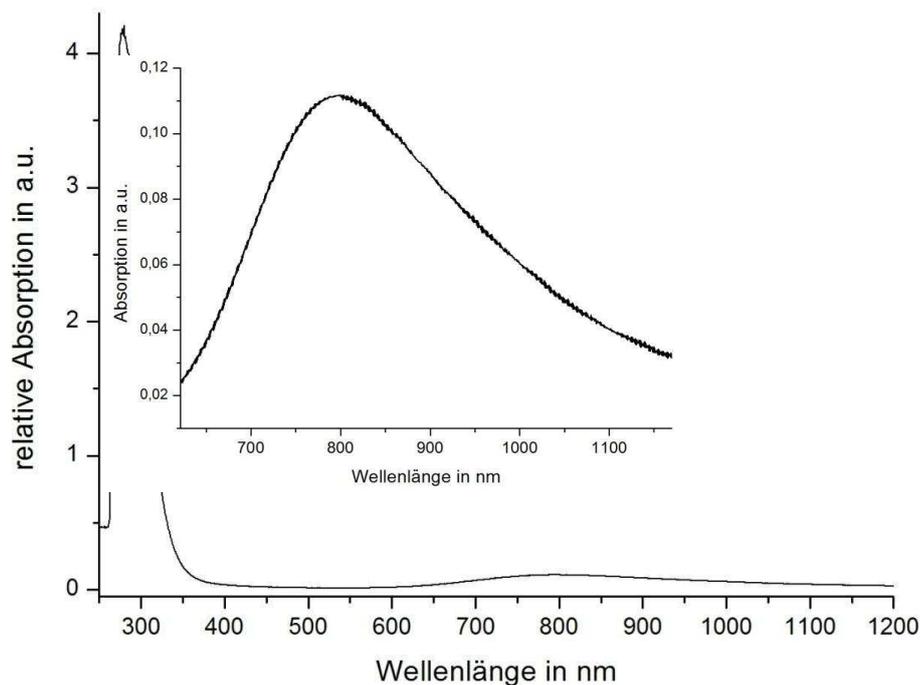


Abbildung 83: Absorptionsspektrum von $[\text{Cu}(\text{Tba})_2](\text{ClO}_4)_2$ in DMF und Vergrößerung des Bereichs zwischen 600 und 1200 nm.

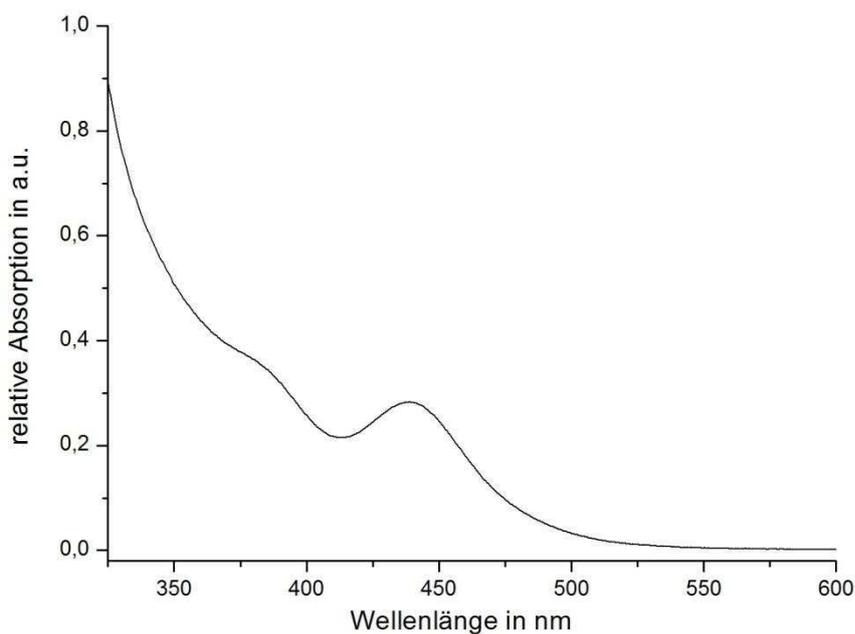


Abbildung 84: LMCT-Banden von $[\text{Cu}(\text{HAba})_2\text{Cl}_4]$ (**12**) in DMF.

$[\text{Cu}(\text{HAba})_2\text{Cl}_4]$ (**12**) in DMF wurde im Bereich zwischen 300 und 1200 nm gemessen (Abbildung 84). Das Absorptionsspektrum zeigt eine im Vergleich deutlich rotverschobene maximale Absorption des Ligandenfeldübergangs bei 1067 nm, da die übrigen Verbindungen Absorptionen im Bereich von 600-800 nm zeigen. Dies verdeutlicht den Unterschied in der Ligandenfeldstärke, denn Chloro- und Aminliganden sind deutlich schwächere Liganden als

die Amidliganden und der Kryptand in den Verbindungen **1**, **2**, **4**, **6**, **13** und **14**. Außerdem sind zwei Ligand-Metall-Charge-Transfer-Banden der Chloroliganden bei 385 nm und 441 nm im Spektrum zu sehen, welche typisch für LMCT-Übergänge von Halogen-Kupfer-Komplexen sind.^[66]

Tabelle 40: Absorptionsmaxima von **1**, **2**, **4**, **6**, **12**, **13** und **14**, sowie von Kry5 und *p*-Aba in Lösung.

Verbindung	λ /nm	Lösungsmittel
[Cu(Ina) ₄ (H ₂ O) ₂](BF ₄) ₂ (1)	286, 787	DMF
„[Cu(Ina) ₂ (NO ₃) ₂]“ (2)	268, 766	Ethanol
[Cu(Ina) ₂ (H ₂ O) ₃ (SiF ₆)] · H ₂ O (4)	274, 713	DMF
[Cu(Pyra) ₂ (H ₂ O)NO ₃]NO ₃ (6)	295, 635	DMF
<i>p</i> -Aminobenzamid	302	
[Cu(HAba) ₂ Cl ₄] (12)	306, 385sh, 441, 1067	DMF
[Cu(Tba) ₂](ClO ₄) ₂ (13)	280, 795	DMF
Kryptofix 5	238, 305	MeCN
[Cu(Kry5)(H ₂ O) ₂](ClO ₄) ₂ (14)	239, 313, 764	MeCN

8.2 Absorptionsspektroskopie an Festkörper-Proben

Die Absorptionsspektren wurden im KBr-Pressling im Bereich von 200-2000 nm aufgenommen, die Detektorwechsel erfolgten bei 350 nm und 800 nm und sind in den Spektren als Unebenheiten zu sehen.

Das Absorptionsspektrum von $^1_{\infty}$ [Cu(Ina)₂Br₂] (**3**) zeigt eine breite Bande des d-d-Übergangs im Bereich von 691 nm. Der freie Ina-Ligand zeigt zwei $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge bei 208 und 275 nm, welche auch mit marginaler Verschiebung in dem Spektrum von **3** zu sehen ist (Tabelle 42). Das Spektrum von **3**, in Abbildung 85 dargestellt, zeigt zusätzlich zwei intensive LMCT-Banden bei 347 nm und als Schulter bei 415 nm, die in ähnlicher Form auch schon bei **12** beobachtet wurden. In diesem Fall stammen sie ebenfalls von den Halogenidoliganden.

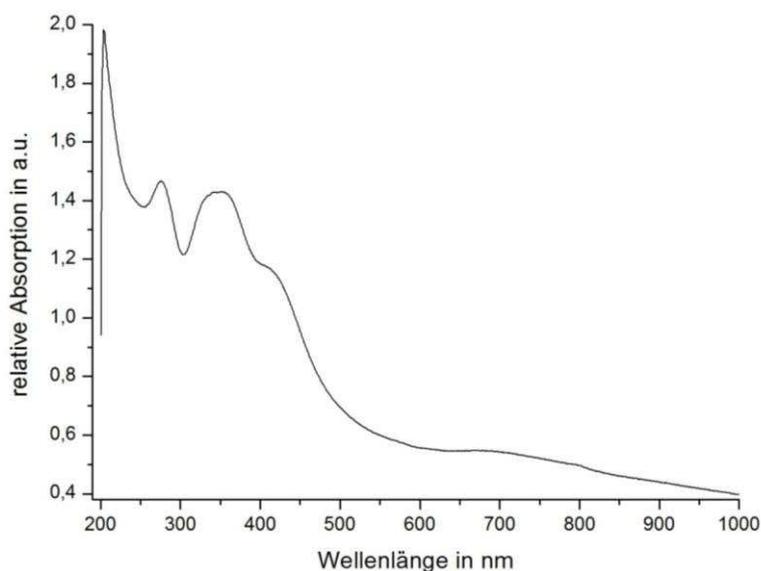


Abbildung 85: Absorptionsspektrum von $^1[\text{Cu}(\text{Ina})_2\text{Br}_2]$, am KBr-Pressling gemessen.

Zur Gegenüberstellung der Pyrazinamidkomplexe wurde ebenfalls das Monomer $[\text{Cu}(\text{Pya})_2(\text{H}_2\text{O})\text{NO}_3]\text{NO}_3$ (**6**) am Festkörper im KBr-Pressling gemessen. Die Pyrazinamidkomplexe $^1[\text{Cu}(\text{Pya})(\text{NO}_3)_2]$ (**5**), $[\text{Cu}(\text{Pya})_2(\text{H}_2\text{O})\text{NO}_3]\text{NO}_3$ (**6**) und $^2[\text{Cu}(\text{Pya})_2](\text{BF}_4)_2$ (**7**) zeigen ähnliche Absorptionen des Liganden im UV-Bereich um 300 nm (Tabelle 42). Die Absorption des freien Liganden liegt bei 315 nm. Die Verschiebung der maximalen Absorption von **5** und **7** im Vergleich zu **6** ist durch den unterschiedlichen Koordinationsmodus zu erklären. Die dritte Koordinationsstelle des Pyrazinamids bleibt bei **6** frei, wohingegen bei **5** und **7** darüber die Verbrückung zu einem weiteren Kupferatom stattfindet. Generell sollte die Tatsache im Hinterkopf behalten werden, dass durch die nicht absolut konstante Schichtdicke ebenfalls marginale Verschiebungen auftreten können.

Da es sich bei $^2[\text{Cu}(\text{Pyc})(\text{Tfa})]$ (**8**) um ein Pyrazincarboxylat und nicht um Pyrazinamid handelt, sind $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge offenbar deutlicher verschoben. Die d-d-Übergänge von **6**, **7** und **8** liegen zwischen 640-684 nm, bei **5** ist der Ligandenfeldübergang hingegen deutlich in den Bereich größerer Wellenlängen verschoben (780 nm). Dies ist konsistent mit den Koordinationspolyedern und den Bindungslängen. In der Umgebung des Kupferions bei **5** befinden sich quadratisch-pyramidal fünf Liganden, wohingegen **6** und **7** eine elongierte oktaedrische Koordination mit zwei Chelatliganden mit kurzen Bindungsabständen aufweisen, und daher ist eine Verschiebung der Absorption zu energiereicheren Wellenlängen zu beobachten. Die Bindungslängen der Chromophore sind in Tabelle 41 aufgelistet.

Im Vergleich zu einem neutralen Amid ist das Carboxylat ein stärkerer Ligand und daher liegt das Absorptionsmaximum des d-d-Übergangs von **8**, trotz des gleichen Koordinationspolyeders wie bei **5**, im Bereich kürzerer Wellenlängen. Weiterhin sind die Bindungslängen in der Koordinationssphäre bei **8** ebenso kurz wie bei **6**. Auch dies belegt eine stärkere Koordination.

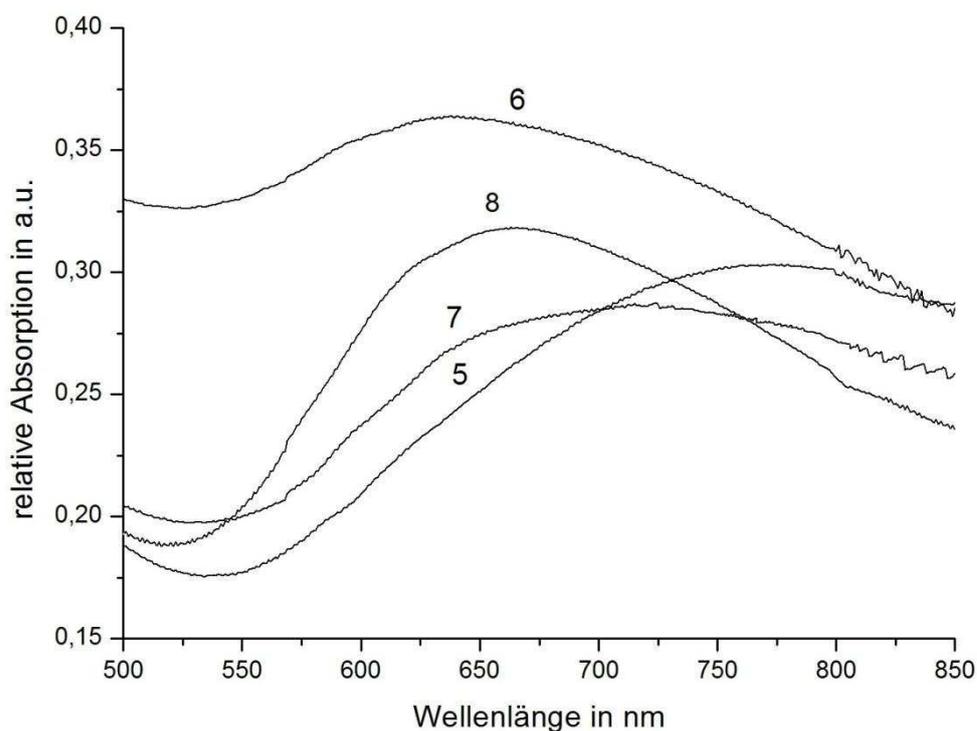


Abbildung 86: Absorptionsspektren von 5-7 am Festkörper gemessen (Detektorwechsel bei 800 nm).

Tabelle 41: Bindungsabstände der koordinierenden Atome zum Metallatom in den Verbindungen 5-8.

	Chromophor	Cu-N [pm]	Cu-O [pm]	Koordinationspolyeder
5 ${}^1_{\infty}[\text{Cu}(\text{Pya})(\text{NO}_3)_2]$	$\text{CuO}_2\text{N}_2\text{O}$	200	195, 198, 224	quadratische Pyramide
6 $[\text{Cu}(\text{Pya})_2(\text{H}_2\text{O})\text{NO}_3]\text{NO}_3$	$\text{CuO}_2\text{N}_2\text{O}_2$	199	194, 223, 282	elongiertes Oktaeder
7 ${}^2_{\infty}[\text{Cu}(\text{Pya})_2](\text{BF}_4)_2$	$\text{CuO}_2\text{N}_2\text{N}_2$	198, 245	196	elongiertes Oktaeder
8 ${}^2_{\infty}[\text{Cu}(\text{Pyc})(\text{Tfa})]$	CuO_3NN	206, 227	194, 199	quadratische Pyramide

Tabelle 42: Lage der Absorptionsmaxima der Liganden und der Verbindungen **1, 2, 5, 6, 7, 8**.

Verbindung	λ [nm]	Farbe der Kristalle
Isonicotinamid	208, 275	farblos
${}^1_{\infty}[\text{Cu}(\text{Ina})_2\text{Br}_2]$ (3)	203, 276, 347, 415sh, 691	dunkel grün
Pyrazinamid	315	farblos
${}^1_{\infty}[\text{Cu}(\text{Pya})(\text{NO}_3)_2]$ (5)	305, 780	blau
$[\text{Cu}(\text{Pya})_2(\text{H}_2\text{O})\text{NO}_3]\text{NO}_3$ (6)	295, 640	blau
${}^2_{\infty}[\text{Cu}(\text{Pya})_2](\text{BF}_4)_2$ (7)	300, 684	blau
${}^2_{\infty}[\text{Cu}(\text{Pyc})(\text{Tfa})]$ (8)	207, 267, 664	türkis

9. Magnetische Messungen

Das magnetische Moment μ ist eine Folge des Drehimpulses der ungepaarten Elektronen. Die Elektronen besitzen sowohl Spin- als auch Bahndrehimpuls. Bei den Übergangsmetallen der ersten Reihe ist der Beitrag des Bahndrehimpulses stark reduziert, da die fünffache Entartung der 3d-Orbitale aufgehoben ist. Daher ist das magnetische Moment häufig nah an dem reinen Spindrehimpuls (Spin-only-Wert) $\mu_s = g(S(S+1))^{1/2}$, wobei g eine Konstante ist.^[44] Der Wert von S hängt von der Zahl der ungepaarten Elektronen ab. Kupfer(II) hat ein ungepaartes 3d-Elektron, daher beträgt $\mu_s = 1,73$ BM.^[44] Experimentell werden Werte zwischen 1,9 und 2,1 für oktaedrische Komplexe gemessen.^[67]

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die vernetzten Strukturen ${}^1_{\infty}[\text{Cu}(\text{Ina})(\text{NO}_3)_2]$ (**2**), ${}^1_{\infty}[\text{Cu}(\text{Pya})(\text{NO}_3)_2]$ (**5**), ${}^2_{\infty}[\text{Cu}(\text{Pyc})(\text{Tfa})]$ (**8**) und ${}^2_{\infty}[\text{Cu}(\text{Aba})_2(\text{EtOH})_2](\text{ClO}_4)_2$ (**9**), bei denen eine Kommunikation der Spins über die Liganden möglich wäre, hinsichtlich ihrer magnetischen Wechselwirkungen untersucht. In Abbildung 87 sind die Suszeptibilitäten χ und die Inverse χ^{-1} gegen die Temperatur aufgetragen. Oberhalb 200 K verhalten sich die Spins wie isolierte Zentren mit annähernd Curie-Weiss-Verhalten. Die Kurven weichen darunter von einer Geraden ab und gehen gegen Null. Zwischen den Spins der Kupferionen herrschen daher vermutlich überwiegend ferromagnetische Kopplungen, eine weitreichende Ordnung wird jedoch verhindert. Eine Neigung zu Ferromagnetismus scheint erkennbar zu sein. Positive Curie-Weiss-Konstanten können für ferromagnetische Kopplungen sprechen und die magnetischen Momente, welche niedriger sind als der Spin-only-Wert, könnten ebenfalls darauf hindeuten.^[68] Die magnetischen Momente und die Curie-Weiss-Konstanten sind in Tabelle 43 zusammengefasst.

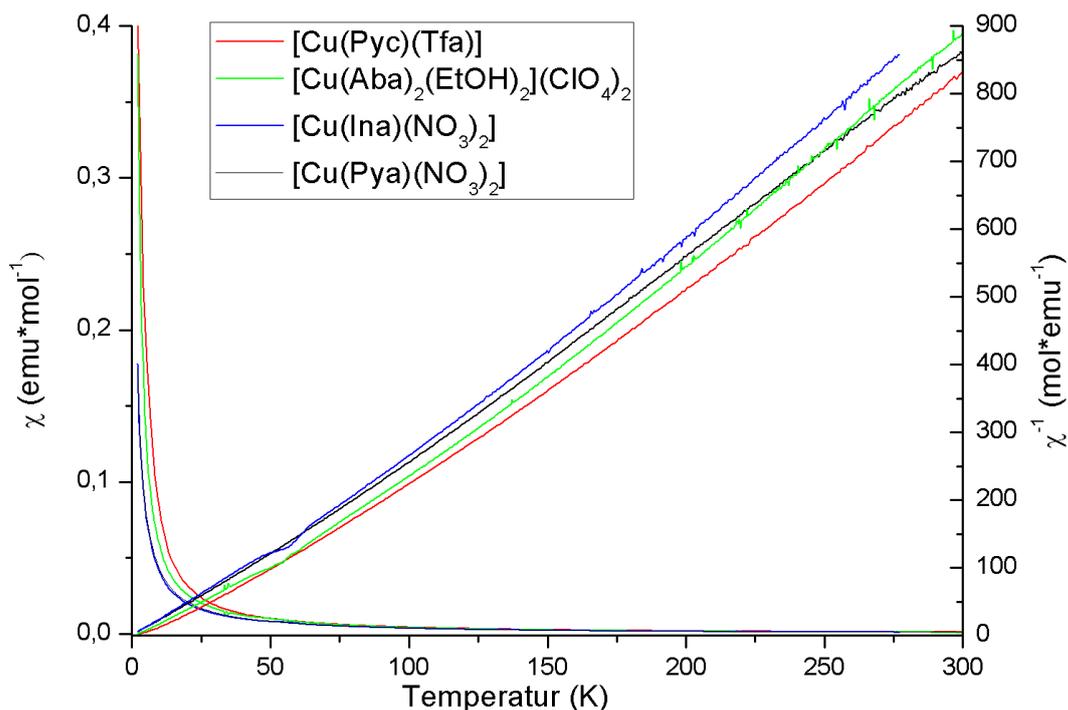


Abbildung 87: Thermische Abhängigkeit von χ und χ^{-1} der Verbindungen **2**, **5**, **8** und **9**.

Aus der Literatur wurde ebenfalls das magnetische Moment von **3** in die Tabelle mit aufgenommen.^[13] Das höhere magnetische Moment könnte für Anitferromagnetismus sprechen oder für einen Einfluss des Bahnmoments.

Tabelle 43: Magnetische Moment und Curie-Weiss-Konstanten von **2**, **3**, **5**, **8** und **9**.

Nr.	Verbindung	μ_B	θ_{CW} (K)
2	${}^1_{\infty}[\text{Cu}(\text{Ina})(\text{NO}_3)_2]$	1,50	36,9
3	${}^1_{\infty}[\text{Cu}(\text{Ina})_2\text{Br}_2]$	1,90 ^[13]	-
5	${}^1_{\infty}[\text{Cu}(\text{Pyra})(\text{NO}_3)_2]$	1,65	6,55
8	${}^2_{\infty}[\text{Cu}(\text{Pyc})(\text{Tfa})]$	1,56	48,3
9	${}^2_{\infty}[\text{Cu}(\text{Aba})_2(\text{EtOH})_2](\text{ClO}_4)_2$	1,52	42,8

10. Experimenteller Teil

10.1 Verwendete Chemikalien

Alle Chemikalien sind ohne vorherige Aufreinigung eingesetzt worden.

Tabelle 44: Übersicht über die verwendeten Chemikalien.

Substanz	Hersteller
Pyrazinamid	TCI-Europe
<i>p</i> -Aminobenzamid	Merck
Isonicotinamid	TCI-Europe
Kryptofix 5	Merck
2,2'-Thiobisacetamid	Abcr
$\text{Cu}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Alfa Aesar
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$	Merck
$\text{Cu}(\text{Tfa})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	Alfa Aesar
$\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Alfa Aesar
$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Alfa Aesar
AgNO_3	Alfa Aesar
$\text{Pr}(\text{CO}_3)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	Alfa Aesar
KBr	Alfa Aesar
Gd_2O_3	Alfa Aesar

10.2 Allgemeine Synthese

Die Darstellung der Verbindungen **1**, **2**, **4-10**, **13** und **14** erfolgten alle auf vergleichbare Weise, daher wird hier der generelle Vorgang beschrieben und anschließend in Tabelle 45 die genauen Einwaagen angegeben.

Es wurde das entsprechende Kupfersalz und der zugehörige Ligand jeweils in 15 mL Ethanol vorgelegt, unter Erwärmen bei ca. 70°C gelöst, und anschließend wurde der gelöste Ligand zu dem gelösten Kupfersalz hinzugegeben. Nach weiteren 5 min Rühren wurde der Ansatz

nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur mit *PARAFILM*[®] abgedeckt, dieser perforiert und zur isothermen Verdampfung des Lösemittels stehen gelassen.

Tabelle 45: Stoffmengen der Edukte von den Verbindungen **1, 2, 4-10, 13** und **14**.

Nr.	Verbindung	Kupfersalz	Einwaage	Ligand	Einwaage
1	$[\text{Cu}(\text{Ina})_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{BF}_4)_2$	$\text{Cu}(\text{BF}_4)_2$	0,25 mmol	Isonicotinamid	1 mmol
2	$\frac{1}{\infty}[\text{Cu}(\text{Ina})_2(\text{NO}_3)_2]$	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	0,5 mmol	Isonicotinamid	0,25 mmol
4	$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3\text{SiF}_6(\text{Ina})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{Cu}(\text{BF}_4)_2$	0,5 mmol	Isonicotinamid	0,25 mmol
5	$\frac{1}{\infty}[\text{Cu}(\text{Pya})(\text{NO}_3)_2]$	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	1 mmol	Pyrazinamid	0,25 mmol
6	$[\text{Cu}(\text{Pya})_2(\text{H}_2\text{O})\text{NO}_3]\text{NO}_3$	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	0,5 mmol	Pyrazinamid	0,25 mmol
7	$\frac{2}{\infty}[\text{Cu}(\text{Pya})_2](\text{BF}_4)_2$	$\text{Cu}(\text{BF}_4)_2$	0,25 mmol	Pyrazinamid	0,25 mmol
8	$\frac{2}{\infty}[\text{Cu}(\text{Pyc})(\text{Tfa})]$	$\text{Cu}(\text{Tfa})_2$	0,5 mmol	Pyrazinamid	0,5 mmol
9	$\frac{2}{\infty}[\text{Cu}(\text{Aba})_2(\text{EtOH})_2](\text{ClO}_4)_2$	$\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$	0,5 mmol	<i>p</i> -Aminobenzamid	0,25 mmol
10	$\frac{2}{\infty}[\text{Cu}(\text{Aba})_2(\text{EtOH})_2](\text{BF}_4)_2$	$\text{Cu}(\text{BF}_4)_2$	0,5 mmol	<i>p</i> -Aminobenzamid	0,25 mmol
13	$[\text{Cu}(\text{Tba})_2](\text{ClO}_4)_2$	$\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$	0,5 mmol	2,2'-Thiobisacetamid	0,25 mmol
14	$[\text{Cu}(\text{Kry5})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$	$\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$	0,5 mmol	Kryptofix 5	0,25 mmol

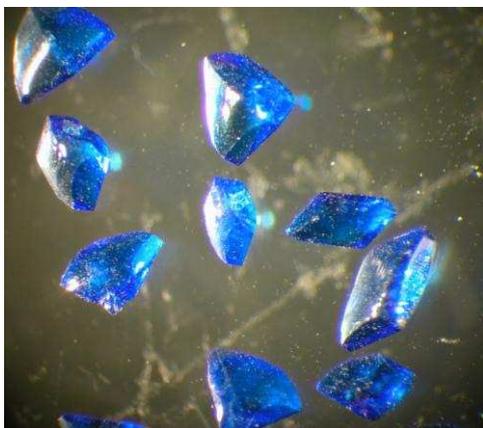


Abbildung 88: Fotografie von Kristallen von $\frac{1}{\infty}[\text{Cu}(\text{Ina})_2(\text{NO}_3)_2]$ (**2**).

10.3 Darstellung von $\frac{1}{\infty}[\text{Cu}(\text{Ina})_2\text{Br}_2]$ (**3**)

Es wurden 0,25 mmol $[\text{Cu}(\text{Ina})_2(\text{NO}_3)_2]$ und 0,25 mmol KBr jeweils in 15 mL Ethanol vorgelegt, unter Erwärmen bei ca. 70°C gelöst und anschließend vereinigt. Die Lösung färbte sich grün, und es fiel sofort ein grüner Feststoff aus. Dieser wurde abfiltriert und in 20 mL destilliertem Wasser gelöst. Der Ansatz wurde mit *PARAFILM*[®] abgedeckt, dieser perforiert und zur

isothermen Verdampfung des Lösemittels stehen gelassen. Nach ca. drei Wochen waren grüne nadelförmige Kristalle gewachsen.

10.4 Darstellung von $\frac{1}{\infty}[\text{Cu}_2(\text{Aba})_2(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NO}_3)_3]\text{NO}_3$ (11)

Es wurden 0,5 mmol Kupfernitrat, 0,25 mmol Silbernitrat und 0,25 mmol *p*-Aminobenzamid jeweils in 15 mL Ethanol vorgelegt, unter Erwärmen bei ca. 70°C gelöst, und anschließend wurden die Lösungen vereinigt. Nach weiteren 5 min Rühren wurde der Ansatz nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur mit *PARAFILM*[®] abgedeckt, dieser perforiert und zur isothermen Verdampfung des Lösemittels stehen gelassen. Nach einer Woche waren farblose Kristalle entstanden, die sich als $[\text{Ag}(\text{Aba})\text{NO}_3]$, eine bekannte Silberverbindung mit *p*-Aminobenzamid, herausstellten.^[53] Diese wurden abfiltriert und die übrige grüne Lösung erneut stehen gelassen. Nach einer weiteren Woche entstanden grüne Nadelkristalle.

10.5 Darstellung von $[\text{Cu}(\text{HAba})_2\text{Cl}_4]$ (12)

Es wurden 0,5 mmol $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ und 0,3 mmol *p*-Aminobenzamid jeweils in 15 mL Ethanol vorgelegt, unter Erwärmen bei ca. 70°C gelöst. Außerdem wurde $\text{Pr}(\text{CO}_3)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ in THF und 2 mL HCl gelöst und anschließend wurden die Lösungen vereinigt. Es fiel sofort ein brauner Feststoff aus, der abfiltriert wurde. Die filtrierte Lösung wurde mit *PARAFILM*[®] abgedeckt, dieser perforiert und zur isothermen Verdampfung des Lösemittels stehen gelassen. Nach ca. zwei Wochen waren braune plättchenartige Kristalle gewachsen

10.6 Darstellung von $(\text{HIns})[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_3]$ (15)

Es wurden in einem Teflonbehälter 0,5 mmol $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 0,5 mmol Gd_2O_3 und 0,5 mmol Isonicotinamid in 12 mL Wasser suspendiert und 1,5 mL konz. HCl hinzugegeben. Dieser Teflonbehälter wurde in einem Autoklaven fest verschlossen und für 2 Tage bei 140°C in einen Ofen gestellt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die entstandene Lösung in ein Becherglas umgefüllt und danach mit *PARAFILM*[®] abgedeckt, dieser perforiert und zur isothermen Verdampfung des Lösemittels stehen gelassen. Nach 4 Wochen waren hellblaue plättchenförmige Kristalle entstanden.

11. Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit konnten fünf neue Verbindungen mit Isonicotinamid, drei Pyrazinamidkomplexe, ein Pyrazincarboxylatkomplex, vier *p*-Aminobenzamidverbindungen und sowohl ein Thiobisacetamid- als auch ein Kryptofix5-Komplex synthetisiert werden. Im Folgenden wird ein Überblick über kristallographische Daten aller Verbindungen gegeben und die Ergebnisse zusammengefasst.

[Cu(Ina)₄(H₂O)₂](BF₄)₂ (1)

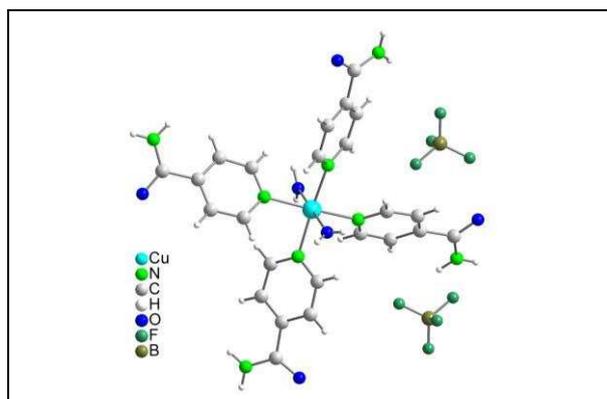
$$a = 1870,7(4) \text{ pm}$$

$$b = 946,3(2) \text{ pm}, \quad \beta = 92,27(3)^\circ$$

$$c = 1826,2(4) \text{ pm}$$

$$V = 3230,3(11) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$$

Monoklin C2/c (Nr. 15); Z = 4



Die Amidfunktionen verknüpfen die eigentlich monomere Verbindung über Wasserstoffbrückenbindungen mit den Wasserliganden zu einem dreidimensionalen Koordinationspolymer. Die ESR-spektroskopischen Untersuchungen in Lösung zeigen Wechselwirkungen des ungepaarten Elektrons des Kupfers mit dem Stickstoff Kern, sowie die typische Hyperfeinaufspaltung der Kupferisotope.

¹_∞[Cu(Ina)₂(NO₃)₂] (2)

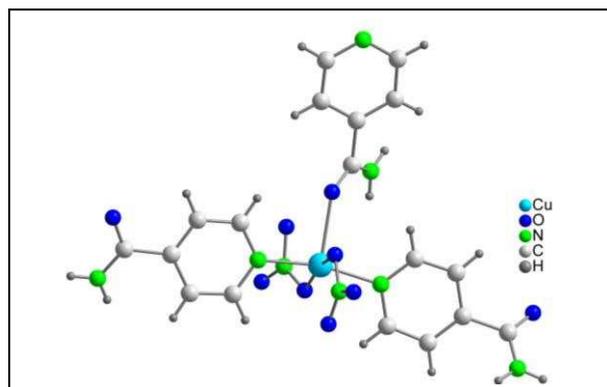
$$a = 1489,42(15) \text{ pm}$$

$$b = 1353,99(19) \text{ pm}$$

$$c = 787,43(7) \text{ pm}$$

$$V = 1588,0(3) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$$

Orthorhombisch P2₁2₁2₁ (Nr. 19); Z = 4



2 ist ein Koordinationspolymer mit kovalenter Verknüpfung der Cu²⁺-Ionen über zwei Ina-Liganden; die Koordinationssphäre ist mit fünf Liganden unterbesetzt. Der bevorzugte Koordinationsmodus von Ina ist lediglich eine einfache Koordination. Dies spiegelt sich unter anderem in der Reaktion von **2** mit KBr wider. Das Verreiben mit KBr führt zu **3**, dort koordiniert nur der Pyridinring an Kupfer. Die Magnetismus-Untersuchungen von **2** zeigen

ein kleineres magnetisches Moment als den Spin-only-Wert. Dies könnte auf Wechselwirkungen der Spins der Kupferatome über den verbrückenden Liganden hindeuten.

${}^1_{\infty}[\text{CuBr}_2(\text{Ina})_2]$ (**3**)

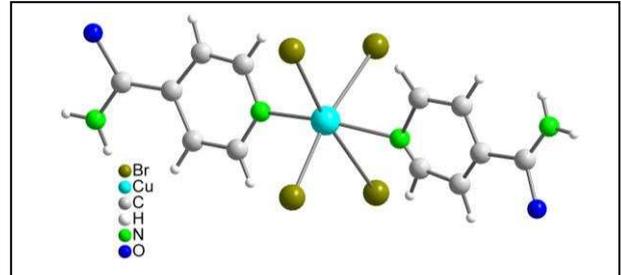
$$a = 1600,8(4) \text{ pm}$$

$$b = 2378,0(10) \text{ pm}, \quad \beta = 97,00(3)^\circ$$

$$c = 392,93(10) \text{ pm}$$

$$V = 148,47(8) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$$

Monoklin $P2_1$ (Nr.4); $Z = 4$



Das Koordinationspolymer **3** bildet eindimensionale Stränge über Bromidligand-Brücken aus und enthält zwei stark gebundene, aber terminale Ina-Liganden. Die schlechte Kristallqualität ließ keine weiteren Aussagen über sekundäre Wechselwirkungen zwischen den Strängen zu. Von der Anordnung der Liganden zueinander wäre eine *head-to-head*-Verknüpfung über Wasserstoffbrücken denkbar.

$[\text{Cu}(\text{Ina})_2(\text{H}_2\text{O})_3(\text{SiF}_6)] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**4**)

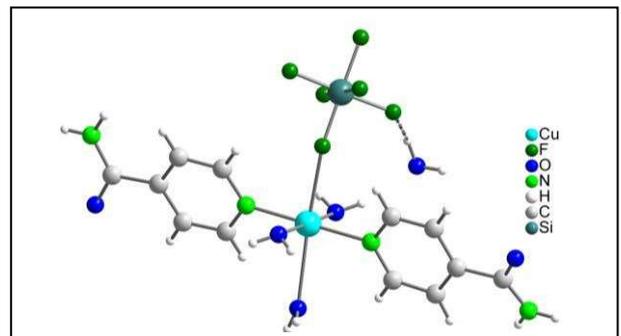
$$a = 657,39(12) \text{ pm}, \quad \alpha = 83,46(2)^\circ$$

$$b = 792,17(12) \text{ pm}, \quad \beta = 83,00(2)^\circ$$

$$c = 1869,7(3) \text{ pm}, \quad \gamma = 89,82(2)^\circ$$

$$V = 960,1(3) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$$

Triklin $P\bar{1}$ (Nr. 2); $Z = 2$



Diese auf ungewöhnliche Weise entstandene Verbindung spiegelt sowohl die Reaktivität des Tetrafluorboratanions mit der Becherglaswand wider als auch die schlechtere Eigenschaft zu kovalenten Koordinationspolymeren des Ina-Liganden. **4** ist lediglich über die Wasserliganden und die Fluoratome von SiF_6^{2-} dreidimensional zu einem Koordinationspolymer 2. Art verknüpft. Die Absorptionsspektroskopie zeigt, dass der Ina-Ligand insgesamt ein schwächerer Ligand als Pyrazinamid ist, aber stärker koordiniert als Tba und Kryptofix5.

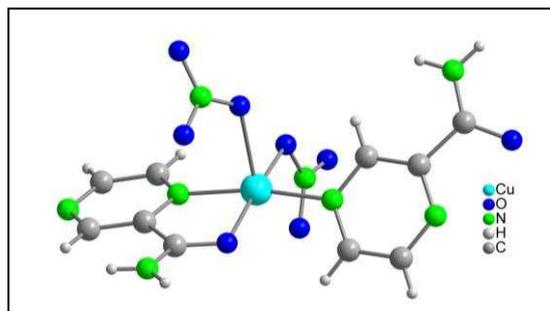
$\infty^1[\text{Cu}(\text{Pya})(\text{NO}_3)_2]$ (5)

$a = 2293,8(3) \text{ pm}$

$b = 677,04(6) \text{ pm}, \quad \beta = 101,90(2)^\circ$

$c = 1335,14(18) \text{ pm}$

$V = 2028,9(4) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$

Monoklin $C2/c$ (Nr. 15); $Z = 8$ 

Das kettenförmige Koordinationspolymer enthält nur einen chelatisierenden Pya-Ligand in der Koordinationssphäre. Die fünffache Koordination spiegelt sich im Absorptionsspektrum wider. Das Absorptionsmaximum des d-d-Übergangs ist, im Vergleich zu den folgenden sechsfach koordinierten Pya-Komplexen, zu größeren Wellenlängen verschoben. Das niedrige magnetische Moment und das im ESR-Spektrum beobachtete Halbfeldsignal können für Spin-Wechselwirkungen zwischen den durch Pya-Liganden verbrückten Kupferatomen sprechen.

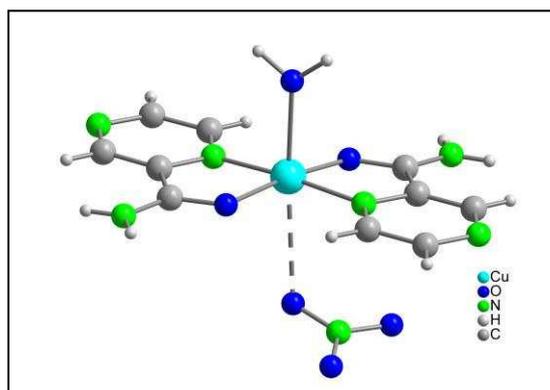
 $[\text{Cu}(\text{Pya})_2(\text{H}_2\text{O})\text{NO}_3]\text{NO}_3$ (6)

$a = 803,41(17) \text{ pm}, \quad \alpha = 112,17(2)^\circ$

$b = 951,8(2) \text{ pm}, \quad \beta = 102,03(2)^\circ$

$c = 1202,9(2) \text{ pm}, \quad \gamma = 94,54(3)^\circ$

$V = 820,4(3) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$

Triklin $P\bar{1}$ (Nr. 2); $Z = 2$ 

Der monomere Komplex **6** besteht ebenfalls, wie der vorherige **(5)** aus Kupfernitrat und Pyrazinamid und bildet sich stöchiometrisch bedingt nur, wenn der Anteil des Kupfernitrats nicht das Vierfache des Liganden erreicht. Ansonsten bildet sich das Koordinationspolymer **5**. Die durch die Chelatliganden gegebene Planarität, spiegelt sich in einem axialen ESR-Signal wider.

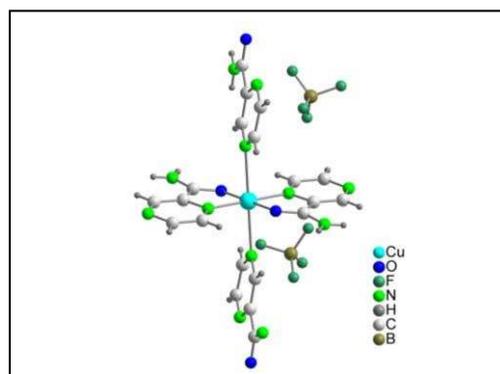
 $\infty^2[\text{Cu}(\text{Pya})_2](\text{BF}_4)_2$ (7)

$a = 867,67(16) \text{ pm}$

$b = 984,23(11) \text{ pm}, \quad \beta = 109,97(2)^\circ$

$c = 1035,90(17) \text{ pm}$

$V = 831,4(2) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$

Monoklin $P2_1/c$ (Nr. 14); $Z = 2$ 

In **7** ist das Kupfer(II)-Ion von vier Pya-Liganden umgeben, welche jeweils an weitere Kupferatome koordinieren, so dass ein zweidimensionales, schichtartiges Koordinationspolymer entsteht. Jeweils zwei Anionen befinden sich in den nahezu quadratischen Lücken der Schichten. Trotz ähnlicher Bindungslängen in der quadratischen Fläche wie in **6** wurde ein rhombisches ESR-Signal beobachtet. In diesem Fall scheinen die Liganden wesentlich größeren Einfluss auf den Spin des Elektrons zu haben als in **6**.

$\infty[\text{Cu}(\text{Pyc})(\text{Tfa})]$ (**8**)

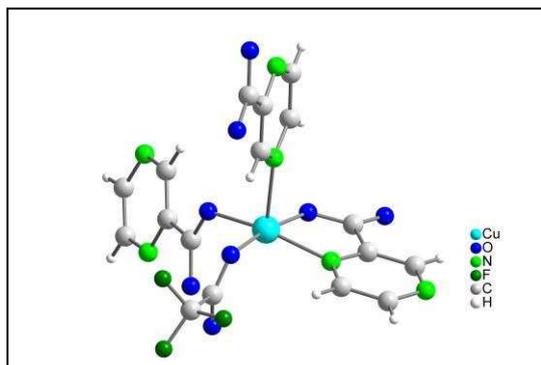
$$a = 754,49(10)$$

$$b = 1069,25(13)$$

$$c = 1207,2(2)$$

$$V = 0,9739(2)$$

Orthorhombisch $P2_12_12_1$ (Nr. 19); $Z = 4$



Durch eine Reaktion des Trifluoracetat-Anions mit Pyrazinamid entstand der Pyrazincarboxylat-Ligand. Dies konnte schwingungsspektroskopisch nachgewiesen werden. Die Carboxylgruppe verbrückt in **8** über jede der vier möglichen Koordinationsstellen, sodass eine zweidimensionale Faltblattstruktur entsteht, in deren Lücken die Trifluoroacetatgruppen über schwache Wasserstoffbrücken mit den Pyc-Liganden wechselwirken. Die ESR-spektroskopische Untersuchung zeigt ein Halbfeldsignal, was in polynuklearen Verbindungen für Spin-Wechselwirkungen der Kupferatome sprechen kann. Auch das magnetische Moment ist niedriger als das Spin-only-Moment für Kupfer(II)-Ionen und unterstützt somit diese These.

$\infty[\text{Cu}(\text{Aba})_2(\text{EtOH})_2](\text{ClO}_4)_2$ (**9**) und $\infty[\text{Cu}(\text{Aba})_2(\text{EtOH})_2](\text{BF}_4)_2$ (**10**)

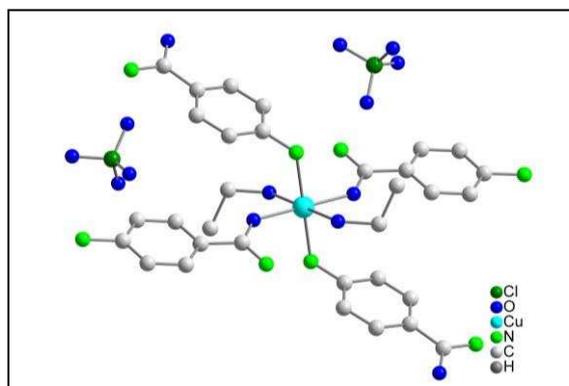
$$a = 846,3(3) \text{ pm}$$

$$b = 1555,7(4) \text{ pm}, \quad \beta = 119,93(2)^\circ$$

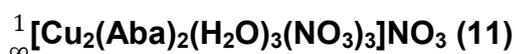
$$c = 1114,9(4) \text{ pm}$$

$$V = 1272,1(7) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$$

Monoklin $P2_1/c$ (Nr. 14); $Z = 2$



Die isotypen Verbindungen **9** und **10** stellen die ersten bisher kristallographisch untersuchten *p*-Aminobenzamid-Kupfer(II)-Komplexe dar. Die zweidimensionalen Koordinationspolymere sind wellenartig aufgebaut, die Schichten sind über Sekundärwechselwirkungen zwischen den Ethanolliganden und den Perchloratanionen verknüpft. Die ESR-spektroskopischen Untersuchungen bei Raumtemperatur ergaben sowohl bei **9** als auch bei **10** zwei sich überlagernde axiale Signale. Bei 200 K veränderte sich die Form des Signals jedoch merklich und zeigte schlussendlich ein rhombisches Signal. Dieser Übergang ist reversibel und vermutlich auf eine temperaturbedingte Umverteilung der Spindichte zurückzuführen.



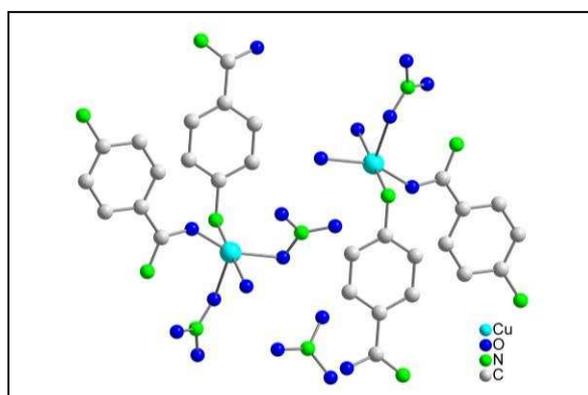
$$a = 2275,5(3) \text{ pm}$$

$$b = 1096,08(18) \text{ pm}, \quad \beta = 113,37(1)^\circ$$

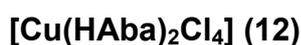
$$c = 1122,99(14) \text{ pm}$$

$$V = 2571,2(6) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$$

$$\text{Monoklin } C2/c \text{ (Nr. 15); } Z = 4$$



11 ist aus trigonal-bipyramidal koordinierten Kupfer(II)-Ionen aufgebaut, welche über jeweils zwei Aba-Liganden zu Strängen verknüpft werden. Durch offset- π - π -Wechselwirkungen der Aromaten bilden sich Doppelstränge. Die ESR-spektroskopische Untersuchung zeigt ein invers axiales Spektrum, welches typisch für trigonal-bipyramidale Koordinationspolyeder ist. Die apikalen Liganden sind für Kupfer(II) ungewöhnlicherweise nicht schwächer gebunden als die basalen Liganden. Jedoch unterliegt die trigonale Bipyramide durch die π - π -Wechselwirkungen der Liganden einer starken Verzerrung bezüglich der Winkel.



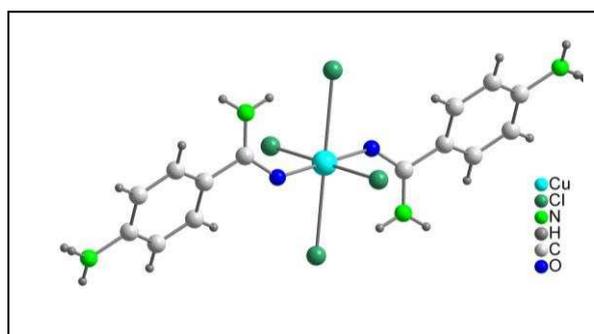
$$a = 983,64(12) \text{ pm}$$

$$b = 1427,8(2) \text{ pm}, \quad \beta = 82,571(14)^\circ$$

$$c = 650,68(8) \text{ pm}$$

$$V = 906,2(2) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$$

$$\text{Monoklin } P2_1/c \text{ (Nr. 14); } Z = 2$$



Das Jahn-Teller-verzerrte Oktaeder in **12** erfährt eine weitere Verzerrung der quadratischen Grundfläche, da die Chloridliganden einen größeren Kovalenzradius haben als das Sauerstoffatom des protonierten Aba-Liganden. Das rhombische ESR-Signal ist auf diese rautenförmige Verzerrung zurückzuführen. Das Absorptionsspektrum lässt auf eine geringe Ligandenfeldaufspaltung der d-Orbitale schließen, da das Absorptionsmaximum im Gegensatz zu den übrigen Verbindungen deutlich rotverschoben ist.

[Cu(Tba)](ClO₄)₂ (**13**)

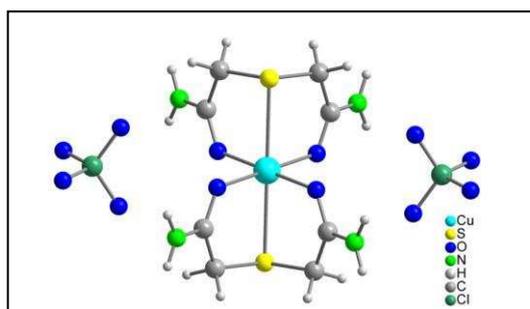
$$a = 1135,4(2)$$

$$b = 1626,5(3), \quad \beta = 106,402(16)$$

$$c = 552,18(8)$$

$$V = 0,9782(3) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$$

Monoklin C2/m (Nr. 12); Z = 2



13 stellt den ersten kristallographisch untersuchten Tba-Kupferkomplex dar. Zwei Pincer-Liganden koordinieren am Kupferatom und bilden ein Jahn-Teller-verzerrtes Oktaeder, das wie bereits in **9** und **10** beobachtet, zu zwei sich überlagernden ESR-Signalen führt. Die Monomere sind durch schwache Wasserstoffbrücken zwischen den Perchloratanionen und den Amidgruppen verknüpft.

[Cu(Kry)(H₂O)₂](ClO₄)₂ (**14**)

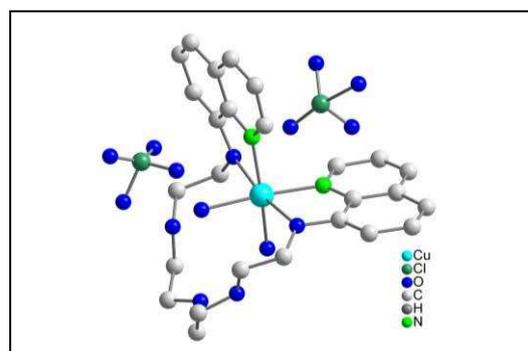
$$a = 1264,4(2) \text{ pm}$$

$$b = 3078,2(5) \text{ pm}$$

$$c = 1605,9(2) \text{ pm}$$

$$V = 6250,4(19) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$$

Orthorhombisch Pbca (Nr. 61); Z = 8



Der Hohlraum des Kryptanden Kry5 ist zu groß, um ein Kupfer(II)-Ion sechsfach zu koordinieren. Daher werden zwei der sechs Koordinationsstellen durch Wassermoleküle aufgefüllt. Zwischen den diskreten Molekülen sind kristallographisch keine nennenswerten Sekundärwechselwirkungen zu erkennen. Das Oktaeder ist durch die Chinolinliganden und den vorgegeben Winkel der zweizähligen Koordination stark verzerrt.

(HIns)[Cu(H₂O)Cl₃] (15)

$a = 812,50(13) \text{ pm}, \quad \alpha = 116,70(2)^\circ.$

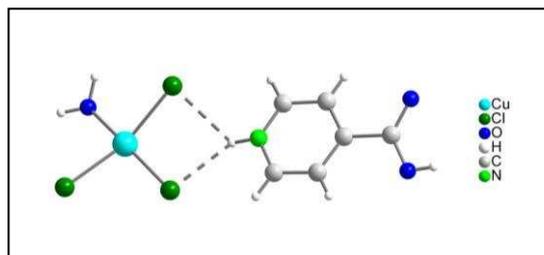
$b = 866,01(12) \text{ pm}, \quad \beta = 97,96(2)^\circ.$

$c = 872,65(12) \text{ pm}, \quad \gamma = 96,99(2)^\circ.$

$V = 531,39(13) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$

Triklin $P\bar{1}$ (Nr. 2); $Z = 2$

Durch Zugabe von HCl und Synthese im Autoklaven reagierte das Amid zu einer Carbonsäure und wurde zusätzlich an dem Pyridinstickstoff protoniert. Es entstand ein durch drei Chloro- und einen Wasserliganden quadratisch-planar koordinierter negativ geladener Kupferkomplex, welcher mit dem Ins-Kation über Wasserstoffbrücken zu Schichten verknüpft ist. Weitere analytische Untersuchungen waren an dieser Verbindung nicht möglich, da sie nicht phasenrein dargestellt werden konnte.



12. Ausblick

Diese Arbeit hat gezeigt, dass auf dem bereits ausgiebig untersuchten Gebiet der Kupferkomplexe noch viele neue interessante Strukturen erforscht werden können. Besonders im Hinblick auf die Eigenschaften der Festkörper besteht ein Defizit, da meist das Augenmerk auf die Eigenschaften der gelösten Substanzen gelegt worden ist. Nichts desto trotz wären elektrochemische Untersuchung der monomeren Strukturen, wie beispielsweise in **1**, **4**, **6**, **13** und **14**, falls sie in Lösung stabil sind, ebenfalls äußerst interessant, um die Veränderung der Redoxeigenschaften durch den jeweiligen Liganden zu klären.

Die Möglichkeit, mit Pyrazinamid und *p*-Aminobenzamid sowohl eindimensionale Ketten- aber auch zweidimensionale Schichtstrukturen zu erhalten, lässt die Frage aufkommen, welche Voraussetzungen für Isonicotinamid geschaffen werden müssten, um auch dort zweidimensional kovalent verknüpfte Strukturen zu erhalten. Die Ergebnisse dieser Arbeit deuten darauf hin, dass sich für weitere Untersuchungen in diesem Zusammenhang stärker koordinierende Anionen, wie Acetat oder Triflat, eher für derartige Strukturen eignen als schwach koordinierende Anionen.

Aminobenzamide sind in der Komplexchemie wenig erforscht; sie zeigen ESR-spektroskopisch interessante temperaturabhängige Eigenschaften. Die experimentellen Untersuchungen zeigten weiterhin, dass *o*- und *m*-Aminobenzamid ebenso reaktiv sind wie *p*-Aminobenzamid. Es gelang bisher allerdings nicht, messbare Kristalle oder phasenreine Produkte für weitere Analytik zu erhalten. Im Rahmen der experimentellen Untersuchungen fiel ebenfalls auf, dass *p*-, *o*- und *m*-Aminobenzamid sehr leicht mit vielen Kupfersalzen reagieren. Bereits das Vermengen der Feststoffe führt zu einer Reaktion, die durch eine deutliche Farbveränderung (Grünfärbung) zu beobachten ist. In diesem Zusammenhang wäre eine lösemittelfreie Synthesemethode denkbar, in der beispielsweise der Ligand mit verschiedenen Kupfersalzen in eine Ampulle eingeschmolzen wird und diese auf die Schmelztemperatur des Liganden erwärmt wird. Diese vielversprechende Synthesemethode zeigte ebenfalls durch Farbveränderungen, dass eine Reaktion stattfindet, jedoch konnten auch in diesem Fall bisher keine brauchbaren Kristalle oder phasenreine Produkte erhalten werden. Denkbar wären beispielsweise zu **9** und **10** ähnliche Koordinationspolymere, die über das Ersetzen der apikalen Ethanolmoleküle die Möglichkeit einer dreidimensionalen

Verknüpfung hätten. Der Forschungsbereich der Aminobenzamidkomplexe ist daher sehr vielversprechend und noch lange nicht erschöpft.

Die Eigenschaft des Kupfer(II)-Ions, ebenso mit harten als auch weichen Liganden koordinative Bindungen einzugehen, zeigen nahezu alle Verbindungen dieser Arbeit, vor allem aber der Thiobisacetamidkomplex (**13**). Es läge also nahe, das Ligandenrepertoire auf Thioamide zu erweitern, da bisher keine kristallographischen Daten der entsprechenden Thioamide zu Ina, Aba und Pya bekannt sind. Auch im Bezug auf Tba könnten durch den Einsatz von stark koordinierenden Anionen und einem Überschuss des Kupfersalzes interessante Koordinationspolymere 1. Art entstehen.

Literaturverzeichnis

- [1] E. Riedel, Anorganische Chemie, 5. Auflage, **2002**, W. de Gruyter, Berlin, New York.
- [2] A.F. Hollemann, N. Wiberg, Lehrbuch der Anorganischen Chemie, **1995**, 101. Auflage, W. de Gruyter, Berlin.
- [3] S. Hong, J.-P. Candelone, C.C. Patterson, C.F. Boutron, *Science*, **272**, **1996**, 246.
- [4] H.-R. Christen, G. Meyer, Grundlagen der Allgemeinen und Anorganischen Chemie, **1997**, Salle + Sauerländer, Aarau, Frankfurt am Main, Salzburg.
- [5] <http://www.chem.uni-potsdam.de/anorganik/Kapitel29.pdf>.
- [6] K.A. Abboud, R.C. Palenik, G.J. Palenik, *Inorg. Chim. Acta*, **357**, **2004**, 321.
- [7] Y. Moreno, *et al.*, *Acta Cryst.*, **2006**, C62, 404.
- [8] B.J. Hathaway, D.E. Billing, *Coord. Chem. Rev.*, **5**, **1970**, 143.
- [9] C.B. Aakeröy, A.M. Beatty, J. Desper, M. O'Shea, J. Valdés-Martínez, *Dalton Trans.*, **2003**, 3956.
- [10] C.B. Aakeröy, A.M. Beatty, D.S. Leinen, K.R. Lorimer, *Chem. Comm.*, **2000**, 935.
- [11] M. Melínk, *et al.*, *J. Coord. Chem.*, **2000**, 50, 177.
- [12] J.Y. Lu, *Coord. Chem. Rev.*, **2003**, 246, 327.
- [13] I.S. Ahuja, R. Singh, C.P. Rai, *Trans. Met. Chem.*, **1977**, 2, 257.
- [14] I. Uçar, B. Karabulut, H. Pasaoglu, O. Buyükgüngör, A. Bulut, *J. Mol. Struct.*, **2006**, 787, 38.
- [15] I.S. Ahuja, I. Prasad, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, **1976**, 12, 777.
- [16] S. Yurdakul, A. Ataç, E. Sahin, S. İde, *Vib. Spectrosc.*, **2003**, 31, 41.
- [17] R.K. Murray, D.K. Granner, P.A. Mayes, V. W. Rodwell, *Harper's Biochemistry*, 22nd ed., **1990**, Prentice Hall International Inc., London.
- [18] B.R. Bhogala, P.K. Thallapally, A. Naugia, *Cryst. Growth Des.*, **2004**, 4, 215.
- [19] Z.-X. Lian, J. Cai, C.-H. Chen, *Cryst. Eng. Comm.* **2007**, 9, 319.
- [20] J. Moncol, *et al.*, *Inorg. Chim. Acta.*, **2007**, 360, 3213.
- [21] X.-L. Zhao, T. C. W. Mak, *Dalton Trans.*, **2004**, 3212.
- [22] a) J.-P. Zhang, Y.-Y. Lin, X.-C. Huang, X.-M. Chen, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 5495
b) X.-G. Zhou, *Acta Cryst.*, **2007**, E63, 3166. c) C.-B. Li, B. Liu, G.-G. Gao, G.-B. Che, *Acta Cryst.*, **2005**, E61, 1705.

- [23] B. Huang, M.A. Prantil, T.L. Gustafson, J.R. Parquette *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 14518.
- [24] L. Palomba, P. Sestili, M. Columbaro, E. Falcieri, O. Cantoni, *Biochem. Pharm.*, **1999**, 58, 1743.
- [25] N. Seiler, S. Sarhan, B. Kniidgen, *Pharmacology & Toxicology*, **1992**, 70, 373.
- [26] P. Bannasch, J. Hesse, H. Angerer, *Virchows Arch. B Cell Path.*, **1974**, 17, 29.
- [27] <http://www.makingcosmetics.com/inci-list/inci-antioxidants.htm>; 28.10.2010.
- [28] a) E. Shchori, J. Jagur-Grodzinski, Z. Luz, M. Shporer, *J. Am. Chem. Soc.*, **1971**, 93, 7133.
b) M. Izatt, J.J. Bradshaw, K. Pawalk, R.L. Bruning, *Chem. Rev.*, **1991**, 91, 1721.
c) M.R. Gangali, H. Eshghi, H. Sharghi, M. Shamsipur, *J. Electroanal. Chem.*, **1996**, 405, 177.
d) H. Sharghi, H. Eshghi, *Tetrahedron* 51, **1995**, 913.
- [29] C. Moore, B.C. Pressman, *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, **1964**, 15, 562.
- [30] M. Payehghadr, A. Zamani, A. R. S. Sadaghiani, M. Taghdiri, *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* **2008**, 62, 255.
- [31] A. Rabenau, *Angew. Chem.* 97, **1985**, 1017.
- [32] W. Massa, *Kristallstrukturbestimmung*, **2005**, 4. Aufl., Teubner Verlag, Stuttgart.
- [33] L.J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, 32, 837.
- [34] X-Area Vers. 1.16, **2002**, STOE & CIE, Darmstadt.
- [35] A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guialardi, *J. Appl. Cryst.*, **1993**, 26, 343.
- [36] G.M. Sheldrick, *Programme für die Einkristallstrukturanalyse*, Universität Göttingen, **1997**.
- [37] P. Müller, R. Herbst-Irmer, A.L. Spek, T.R. Schneider, M.R. Sawaya, *Crystal Structure Refinement*, **2006**, Oxford University Press.
- [38] A.L. Spek, *J. Appl. Crystallogr.* **2003**, 36, 7.
- [39] K. Brandenburg, in *Diamond Crystal and Molecular Structure Visualization 3.0a*, Crystal Impact BgR, Bonn, **1997 - 2004**.
- [40] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, **2005**, 7. Aufl. Thieme, Stuttgart, New York.
- [41] Origin 8, OriginLab Corporation, Northhampton.
- [42] C.P. Poole Jr., *Electron Spin Resonance*, **1983**, 2nd Ed., Dover Publications, Inc., Mineola, New York.

- [43] Brustolon, Giamello, Electron Paramagnetic Resonance, A practitioner's toolkit, **2009**, Wiley.
- [44] L. E. Smart, E. A. Moore, Solid State Chemistry, An Introduction, **2005**, 3ed., Taylor & Francis, London, New York, Singapore.
- [45] M. Daković, Z. Popović, *Acta Cryst.*, **2009**, C 65, 361.
- [46] C.-B Li, B. Liu, G.-G. Gao, G.-B. Che, , *Acta Cryst.*, **2005**, E61, 1705.
- [47] M. Đaković, Z. Jagličić, B. Kozlevčar, Z. Popović, *Polyhedron*, **2010**, 29, 1910.
- [48] Ş. Yurdakul et al., *Vib. Spec.*, **2003**, 31, 41.
- [49] A. Ataç, Ş. Yurdakul, S. İde, *J. of Molec. Struc.*, **2006**, 79.
- [50] K. Nakamoto, Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, **1997**, 5th ed., Wiley, New York.
- [51] J. Weidlein, U. Müller, K. Dehnicke, *Schwingungsfrequenzen II*, **1986**, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York.
- [52] E. Manoj, M.R. P. Kurup, A Punnoose, *Spectrochim. Acta*, **2010**, A 72, 474.
- [53] C. Link, Koordinativ flexibles Silber(I) in N-Donor- und Kronenether-Komplexen, **2010** Dissertation, Köln.
- [54] M.A.S. Goher, T.C.W. Mak, *Polyhedron*, **1998**, 17, 3485.
- [55] M.A.S. Goher, F.A. Mautner, *Polyhedron*, **2000**, 19, 601.
- [56] M. Sekizaki, *Acta Cryst.*, **1973**, B29, 327.
- [57] H. Günzler, H-U. Gremlich, *IR-Spektroskopie*, **2003**, Wiley-VCH, Weinheim.
- [58] L. Ackermann, J.G.H. du Preez, M.L. Gibson, *Inorg. Chim. Acta*, **1971**, 5, 539.
- [59] T. Madrakian, M. Torabbeigi, M.A. Zolfigol, *J. of Incl. Phen. Macrocycl. Chem*, **2005**, 53, 177.
- [60] D. Reinen, C. Friebel, *Am. Chem. Soc.* **1984**, 23, 7, 791.
- [61] M. Brustolon, E. Giamello, Electron Paramagnetic Resonance, **2009**, Wiley, New Jersey.
- [62] I.S. Ahuja, S. Tripathi, *Spec. Chim. Acta*, **1991**, 5, 637.
- [63] N.A. Mangalam et al., *Spec. Chim. Acta*, **2010**, A 75, 686.
- [64] K.T McGregor, Z.G. Soos, *Inorg. Chem.*, **1976**, 15, 2159.
- [65] S. Gurrieri, A. Seminara, G. Siracusa, V. Cucinotta, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1976**, 38, 239.
- [66] K. Butsch, Copper Phenoxyl Complexes, **2010**, Dissertation, Köln.

[67] H.J. Holdt, <http://www.chem.uni-potsdam.de/anorganik/ac-skript.html>, Kapitel 28, 23.10.2010.

[68] F-P. Liang, M-L Huang, C-F Jiang, Y. Li, R-X. Hu, *J. of Coord. Chem.*, **2007**, 60, 2343.

Anhang

1. $[\text{Cu}(\text{Ina})_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{BF}_4)_2$ **Tabelle 1.1:** Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren $U(\text{eq})$ ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für $[\text{Cu}(\text{Ina})_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{BF}_4)_2$.

	x	y	z	U(eq)
Cu(1)	0	2771(1)	7500	29(1)
N(21)	1058(1)	2955(3)	7752(1)	29(1)
C(22)	2129(2)	2220(3)	8402(2)	28(1)
N(11)	-230(1)	2643(3)	8584(1)	29(1)
C(21)	1401(2)	2122(3)	8243(2)	28(1)
C(13)	-516(2)	2248(3)	10056(2)	28(1)
C(11)	-720(2)	1707(4)	8790(2)	36(1)
C(15)	120(2)	3389(3)	9111(2)	29(1)
C(23)	2528(1)	3200(3)	8027(1)	28(1)
C(14)	-3(2)	3203(3)	9847(2)	30(1)
C(24)	2173(2)	4059(4)	7518(2)	40(1)
C(12)	-884(2)	1483(3)	9511(2)	37(1)
C(25)	1444(2)	3921(4)	7399(2)	41(1)
O(1)	0	242(4)	7500	41(1)
C(16)	-652(2)	2082(3)	10858(2)	32(1)
C(26)	3326(2)	3352(3)	8117(2)	31(1)
O(11)	-187(1)	2463(3)	11315(1)	48(1)
O(21)	3654(1)	3965(3)	7635(1)	44(1)
N(12)	-1269(2)	1524(3)	11038(1)	43(1)
N(22)	3647(2)	2818(4)	8708(2)	55(1)
O(2)	0	5556(4)	7500	50(1)
F(3)	3227(3)	1525(6)	10015(3)	61(1)
F(1)	3407(3)	-396(5)	10599(2)	120(2)
B(1)	2994(4)	24(7)	10037(3)	73(2)
F(2)	2325(4)	160(12)	10063(9)	138(5)
F(4)	3260(5)	-243(8)	9373(3)	210(4)
F(2A)	2699(5)	-1418(13)	9876(7)	143(4)
F(3A)	2489(14)	890(20)	10062(8)	260(13)

Tabelle 1.2: Koeffizienten der anisotropen Auslenkungsfaktoren ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für $[\text{Cu}(\text{Ina})_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{BF}_4)_2$.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Cu(1)	17(1)	51(1)	18(1)	0	1(1)	0
N(21)	20(1)	40(1)	26(1)	6(1)	1(1)	-3(1)
C(22)	25(1)	36(1)	24(1)	3(1)	0(1)	1(1)
N(11)	24(1)	42(1)	22(1)	-4(1)	3(1)	-6(1)
C(21)	24(1)	34(1)	26(1)	5(1)	2(1)	-4(1)
C(13)	26(1)	37(1)	21(1)	-1(1)	2(1)	-2(1)
C(11)	29(2)	53(2)	25(1)	-9(1)	2(1)	-16(1)
C(15)	26(1)	36(1)	26(1)	-3(1)	2(1)	-7(1)
C(23)	21(1)	38(1)	25(1)	-1(1)	0(1)	-4(1)
C(14)	29(2)	37(1)	23(1)	-5(1)	-1(1)	-5(1)
C(24)	25(2)	52(2)	45(2)	20(1)	1(1)	-8(1)
C(12)	32(2)	51(2)	28(1)	-6(1)	5(1)	-18(1)
C(25)	25(2)	53(2)	43(2)	24(1)	-2(1)	-3(1)
O(1)	29(2)	37(2)	58(2)	0	11(1)	0
C(16)	31(2)	43(2)	22(1)	0(1)	2(1)	2(1)
C(26)	19(1)	45(2)	30(1)	-3(1)	-1(1)	-5(1)
O(11)	35(1)	85(2)	24(1)	-3(1)	-2(1)	-7(1)
O(21)	26(1)	73(2)	34(1)	6(1)	3(1)	-14(1)
N(12)	40(2)	64(2)	24(1)	5(1)	4(1)	-11(1)
N(22)	24(2)	93(3)	47(2)	24(2)	-8(1)	-10(1)
O(2)	64(3)	41(2)	44(2)	0	-8(2)	0
F(3)	64(3)	62(3)	56(3)	16(2)	2(2)	-17(2)
F(1)	146(4)	103(3)	108(3)	19(2)	-55(3)	19(3)
B(1)	88(4)	74(3)	56(3)	-5(2)	-21(3)	26(3)
F(2)	20(3)	149(9)	245(14)	66(9)	0(5)	-33(5)
F(4)	342(11)	189(6)	100(4)	5(4)	32(5)	95(7)
F(2A)	95(6)	163(9)	168(10)	-53(8)	-24(6)	-34(6)
F(3A)	400(30)	260(20)	119(10)	-25(12)	-38(15)	250(20)

2. ${}^1_{\infty}[\text{Cu}(\text{Ina})_2(\text{NO}_3)_2]$

Tabelle 2.1: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren $U(\text{eq})$ ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für $[\text{Cu}(\text{Ina})_2(\text{NO}_3)_2]$.

	x	y	z	U(eq)
Cu(01)	9162(1)	6177(1)	8850(1)	29(1)
O(21)	7873(2)	10038(2)	3579(5)	38(1)
O(11)	10149(2)	2370(2)	14495(4)	38(1)
O(42)	7492(2)	5452(2)	8853(6)	50(1)
O(41)	8130(2)	6637(2)	10274(4)	36(1)
N(41)	7444(3)	6062(3)	10027(6)	36(1)
O(31)	9955(3)	5496(2)	7189(5)	54(1)
O(33)	10895(3)	6719(3)	7414(5)	73(1)
C(13)	9420(3)	3367(3)	12448(6)	25(1)
N(022)	7936(2)	8864(3)	1590(5)	37(1)
O(32)	10942(3)	5783(2)	5241(5)	62(1)
N(11)	9335(3)	5015(2)	10393(5)	28(1)
C(23)	8260(3)	8431(3)	4498(6)	24(1)
N(31)	10604(3)	5997(3)	6602(6)	36(1)
C(26)	8004(3)	9173(3)	3154(6)	24(1)
C(14)	9134(4)	3295(3)	10808(6)	33(1)
N(012)	8800(2)	1860(2)	13548(6)	45(1)
N(21)	8804(3)	7128(2)	7031(5)	29(1)
C(16)	9490(3)	2480(3)	13602(6)	25(1)
O(43)	6788(2)	6141(3)	10938(6)	66(1)
C(24)	8173(3)	7416(3)	4298(6)	34(1)
C(22)	8598(3)	8758(3)	5997(7)	31(1)
C(12)	9680(3)	4286(3)	13063(7)	32(1)
C(15)	9111(4)	4124(3)	9787(6)	37(1)
C(11)	9600(3)	5086(3)	11997(7)	31(1)
C(25)	8450(3)	6802(3)	5596(7)	34(1)
C(21)	8874(3)	8110(3)	7233(6)	34(1)

Tabelle 2.2: Koeffizienten der anisotropen Auslenkungsfaktoren ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für $[\text{Cu}(\text{Ina})_2(\text{NO}_3)_2]$.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Cu(01)	37(1)	25(1)	25(1)	5(1)	-3(1)	4(1)
O(21)	56(2)	23(2)	35(3)	3(2)	-1(2)	3(2)
O(11)	41(2)	32(2)	40(3)	12(1)	-16(2)	2(2)
O(42)	45(2)	51(2)	53(3)	-15(2)	-7(2)	-4(2)
O(41)	37(2)	34(2)	37(3)	0(1)	-3(2)	-5(2)
N(41)	36(3)	42(3)	31(3)	8(2)	3(2)	10(2)
O(31)	53(3)	32(2)	75(3)	18(2)	23(2)	2(2)
O(33)	75(3)	92(3)	53(3)	-28(2)	-12(3)	-18(3)
C(13)	27(3)	24(2)	24(3)	6(2)	-2(2)	3(2)
N(022)	64(3)	30(2)	17(3)	1(2)	-3(2)	8(2)
O(32)	73(3)	68(2)	45(3)	-16(2)	25(3)	-6(2)
N(11)	36(3)	30(2)	18(3)	-2(2)	-3(2)	-2(2)
C(23)	30(3)	21(2)	20(4)	3(2)	0(2)	-1(2)
N(31)	34(3)	41(3)	34(4)	1(2)	-3(2)	12(2)
C(26)	29(3)	20(2)	23(3)	3(2)	6(2)	0(2)
C(14)	42(3)	25(2)	30(4)	-6(2)	-6(3)	1(2)
N(012)	45(3)	32(2)	59(4)	17(2)	-2(2)	-14(2)
N(21)	43(3)	21(2)	23(3)	-4(2)	-2(2)	-1(2)
C(16)	34(3)	17(2)	24(3)	1(2)	3(2)	1(2)
O(43)	44(2)	103(3)	52(3)	13(3)	14(2)	0(2)
C(24)	50(3)	23(2)	28(4)	1(2)	-16(2)	-7(2)
C(22)	51(3)	17(2)	25(3)	-2(2)	-11(3)	4(2)
C(12)	45(3)	27(2)	25(4)	6(2)	-11(2)	-12(2)
C(15)	63(3)	28(2)	22(3)	-2(2)	-19(3)	4(3)
C(11)	41(3)	16(2)	37(4)	-3(2)	-8(3)	-2(2)
C(25)	56(4)	19(2)	29(4)	1(2)	-11(2)	-8(2)
C(21)	49(3)	27(2)	26(3)	-9(2)	-13(2)	4(2)

3. $^1[\text{Cu}(\text{Ina})_2\text{Br}_2]$ **Tabelle 3.1:** Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren $U(\text{eq})$ ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für $[\text{Cu}(\text{Ina})_2\text{Br}_2]$.

	x	y	z	U(eq)
Br(01)	4687(3)	2640(2)	2369(13)	40(1)
Br(02)	7797(3)	1610(2)	3903(14)	42(1)
Cu(1)	3768(3)	2140(2)	-3139(18)	40(2)
Br(04)	9684(5)	2631(4)	1890(20)	40(2)
Br(4)	2802(5)	1619(4)	-540(18)	27(2)
Br(2)	9692(5)	2653(4)	-2081(17)	25(2)
Cu(22)	8761(7)	2143(5)	1270(30)	35(2)
C(22)	5947(13)	1114(9)	-2020(60)	0(4)
N(22)	6130(14)	-366(9)	-2050(70)	15(6)
C(16)	1230(20)	4143(14)	-4320(90)	20(7)
O(31)	12047(17)	233(9)	1140(90)	44(9)
C(14)	2587(19)	3734(13)	-3600(80)	15(6)
O(11)	450(20)	4067(19)	-4840(190)	160(30)
N(21)	4570(13)	1469(9)	-2780(70)	21(7)
C(13)	1840(20)	3654(13)	-3920(90)	20(7)
N(11)	2920(30)	2784(15)	-3470(90)	44(10)
C(21)	5348(16)	1536(11)	-2330(70)	16(7)
C(15)	3165(19)	3299(13)	-3390(80)	18(7)
C(35)	9300(20)	955(16)	-220(120)	40(10)
N(12)	1480(20)	4661(13)	-4490(140)	69(17)
C(34)	9880(20)	516(13)	60(140)	50(15)
C(23)	5750(20)	575(13)	-2170(130)	55(16)
C(36)	11330(30)	100(20)	700(400)	200(70)
O(21)	6880(20)	19(12)	2600(200)	800(40)
C(11)	2130(40)	2690(50)	-3690(130)	200(60)
C(24)	4830(40)	510(20)	-2800(300)	310(100)
C(26)	6410(40)	150(20)	-2100(300)	140(50)
C(25)	4270(40)	1000(30)	-2900(200)	420(150)
Br(5)	2806(5)	1603(4)	-6590(20)	38(2)
N(32)	11136(19)	-332(12)	-100(300)	680(100)
N(31)	9560(30)	1479(18)	1620(120)	57(10)
C(31)	10370(30)	1580(20)	3460(150)	62(13)
C(32)	10930(40)	1140(20)	3950(160)	70(15)
C(33)	10730(30)	560(20)	1730(150)	61(14)
C(12)	1640(40)	3100(30)	-3850(140)	85(19)
Cu(2)	8755(7)	2124(5)	7400(30)	35(2)

Tabelle 3.2: Koeffizienten der anisotropen Auslenkungsfaktoren ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für $[\text{Cu}(\text{Ina})_2\text{Br}_2]$.

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
Br(01)	27(2)	22(2)	71(3)	5(2)	3(2)	-3(2)
Br(02)	26(2)	24(2)	75(4)	4(2)	5(2)	-4(2)
Cu(1)	21(2)	18(2)	81(5)	-3(2)	3(2)	6(1)
Br(04)	39(5)	36(4)	41(6)	-7(4)	-7(4)	-6(4)
Br(4)	45(4)	39(4)	0(4)	-1(3)	15(3)	-7(3)
Br(2)	40(4)	39(4)	0(4)	-1(3)	15(3)	-1(3)
Cu(22)	33(4)	28(4)	48(7)	15(4)	26(4)	8(3)
C(22)	0(9)	0(10)	0(14)	0(8)	-3(8)	-6(7)
N(22)	0(10)	0(10)	47(18)	6(10)	12(10)	-1(7)
C(16)	30(20)	12(16)	20(20)	-1(12)	1(14)	0(13)
O(31)	29(17)	0(11)	100(30)	-9(13)	-6(16)	4(10)
C(14)	19(16)	20(16)	8(17)	2(11)	13(12)	2(11)
O(11)	30(20)	110(30)	340(90)	100(40)	110(40)	50(20)
N(21)	1(10)	0(10)	60(20)	1(10)	2(10)	18(8)
C(13)	18(16)	10(14)	30(20)	0(12)	0(13)	14(11)
N(11)	70(30)	40(20)	30(20)	7(14)	-14(17)	6(16)
C(21)	3(13)	0(12)	50(20)	-1(12)	5(13)	-2(9)
C(15)	14(15)	19(16)	20(20)	-3(12)	2(12)	0(11)
C(35)	18(17)	20(20)	80(30)	-10(18)	1(16)	13(14)
N(12)	10(15)	10(15)	180(50)	20(20)	-10(20)	-5(11)
C(34)	9(16)	0(14)	130(50)	-5(18)	-29(19)	5(11)
C(23)	17(18)	4(16)	140(50)	20(20)	0(20)	-23(13)
C(36)	0(20)	20(30)	600(200)	50(60)	-50(50)	-3(19)
O(21)	400(20)	230(20)	2000(110)	140(60)	1020(50)	0(20)
C(11)	10(30)	170(110)	430(190)	-30(110)	10(50)	20(40)
C(24)	30(30)	0(20)	900(300)	-70(70)	50(80)	10(20)
C(26)	60(40)	20(30)	350(160)	-10(50)	-10(60)	30(30)
C(25)	30(40)	20(30)	1100(400)	90(90)	-150(100)	-10(30)
Br(5)	37(4)	35(4)	38(6)	-5(4)	-7(3)	-1(3)
N(32)	48(17)	50(17)	2000(300)	380(60)	330(60)	-57(10)

4. [Cu(Ina)₂(H₂O)₃(SiF₆)] · H₂O

Tabelle 4.1: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren $U(\text{eq})$ ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für [Cu(Ina)₂(H₂O)₃(SiF₆)] · H₂O.

	x	y	z	U(eq)
Cu(01)	745(1)	144(1)	2300(1)	21(1)
O(31)	2353(5)	1430(4)	2891(2)	26(1)
N(11)	-1141(5)	-744(5)	3203(2)	23(1)
N(21)	2609(5)	1029(5)	1409(2)	20(1)
N(22)	6383(5)	3871(5)	-960(2)	33(1)
O(41)	-764(5)	-1103(4)	1674(2)	23(1)
C(15)	-497(6)	-1797(6)	3732(2)	29(1)
C(14)	-1769(6)	-2455(7)	4346(2)	33(1)
N(12)	-4611(5)	-3394(5)	5644(2)	38(1)
C(12)	-4484(6)	-920(6)	3875(2)	28(1)
C(13)	-3816(6)	-2008(6)	4420(2)	23(1)
C(11)	-3112(6)	-322(6)	3274(2)	27(1)
C(21)	4578(6)	597(6)	1348(2)	23(1)
C(22)	5953(6)	1107(6)	748(2)	21(1)
C(25)	1962(6)	2000(6)	857(2)	24(1)
C(24)	3241(6)	2601(6)	225(2)	24(1)
C(23)	5295(6)	2132(6)	178(2)	17(1)
O(21)	8572(4)	2003(4)	-484(2)	34(1)
O(11)	-7182(4)	-2414(5)	5025(2)	56(1)
C(26)	6866(6)	2679(6)	-454(2)	23(1)
C(16)	-5346(6)	-2638(7)	5068(2)	28(1)
Si(1)	-2423(2)	4406(2)	2172(1)	16(1)
F(4)	-3263(3)	6420(3)	2270(2)	40(1)
F(1)	18(3)	5094(3)	2142(1)	39(1)
F(2)	-2579(4)	4028(4)	3080(1)	48(1)
F(6)	-1608(3)	2426(3)	2090(1)	34(1)
F(5)	-2315(3)	4831(4)	1282(1)	40(1)
F(3)	-4890(3)	3773(3)	2225(1)	37(1)
O(51)	2721(4)	-2549(4)	2553(2)	34(1)
O(61)	9596(5)	6787(6)	6065(2)	46(1)

Tabelle 4.2: Koeffizienten der anisotropen Auslenkungsfaktoren ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für $[\text{Cu}(\text{Ina})_2(\text{H}_2\text{O})_3(\text{SiF}_6)] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Cu(01)	17(1)	27(1)	18(1)	1(1)	2(1)	-7(1)
O(31)	23(2)	31(2)	22(2)	-1(2)	2(1)	-10(2)
N(11)	20(2)	29(3)	20(2)	-1(2)	0(2)	-8(2)
N(21)	14(2)	26(3)	20(2)	-3(2)	1(2)	-6(2)
N(22)	35(2)	31(3)	27(2)	6(2)	8(2)	4(2)
O(41)	17(2)	22(2)	26(2)	1(2)	3(1)	-4(2)
C(15)	14(2)	45(4)	23(2)	6(2)	3(2)	4(2)
C(14)	25(2)	53(4)	19(2)	9(2)	0(2)	4(2)
N(12)	21(2)	62(4)	23(2)	14(2)	6(2)	-6(2)
C(12)	13(2)	34(4)	33(3)	2(2)	2(2)	-1(2)
C(13)	12(2)	33(3)	23(2)	0(2)	2(2)	-4(2)
C(11)	16(2)	29(3)	35(3)	5(2)	-7(2)	2(2)
C(21)	20(2)	29(3)	19(2)	2(2)	-5(2)	-2(2)
C(22)	20(2)	23(3)	20(2)	0(2)	-2(2)	-1(2)
C(25)	17(2)	30(3)	24(2)	4(2)	-3(2)	-2(2)
C(24)	23(2)	27(3)	21(2)	6(2)	-3(2)	4(2)
C(23)	19(2)	18(3)	15(2)	-4(2)	-1(2)	-3(2)
O(21)	26(2)	44(3)	28(2)	0(2)	7(1)	7(2)
O(11)	14(2)	110(4)	35(2)	19(2)	5(1)	1(2)
C(26)	26(2)	20(3)	22(2)	-1(2)	-1(2)	-2(2)
C(16)	24(2)	40(4)	18(2)	5(2)	-1(2)	-2(2)
Si(1)	12(1)	15(1)	20(1)	3(1)	3(1)	-2(1)
F(4)	18(1)	22(2)	78(2)	-11(2)	10(1)	-2(1)
F(1)	14(1)	45(2)	58(2)	-10(1)	0(1)	-6(1)
F(2)	42(2)	80(3)	20(1)	3(1)	2(1)	7(2)
F(6)	33(1)	18(2)	47(2)	5(1)	1(1)	4(1)
F(5)	37(1)	52(2)	25(1)	9(1)	0(1)	9(1)
F(3)	16(1)	32(2)	62(2)	-3(1)	1(1)	-8(1)
O(51)	25(2)	36(2)	42(2)	-10(2)	2(1)	2(1)
O(61)	24(2)	80(3)	31(2)	1(2)	-1(2)	7(2)

5. ${}^1_{\infty}[\text{Cu}(\text{Pya})(\text{NO}_3)_2]$ **Tabelle 5.1:** Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren $U(\text{eq})$ ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für $[\text{Cu}(\text{Pya})(\text{NO}_3)_2]$.

	x	y	z	U(eq)
Cu(1)	1146(1)	-5602(1)	1382(1)	19(1)
O(11)	1356(1)	-2826(3)	1272(1)	30(1)
O(21)	2006(1)	-7268(4)	1632(2)	31(1)
O(22)	2821(1)	-7811(5)	1115(2)	56(1)
O(23)	2538(1)	-4818(4)	1258(2)	53(1)
O(31)	809(1)	-8291(3)	1394(2)	31(1)
O(32)	-58(2)	-9592(6)	1318(3)	97(1)
O(33)	33(1)	-6438(6)	1174(3)	69(1)
N(11)	1109(1)	-5508(4)	-130(2)	19(1)
N(12)	1131(1)	-4830(4)	-2143(2)	19(1)
N(13)	1787(1)	-776(4)	320(2)	33(1)
N(21)	2468(1)	-6617(4)	1346(2)	29(1)
N(31)	238(1)	-8133(5)	1288(2)	42(1)
C(11)	901(1)	-6850(5)	-829(2)	23(1)
C(12)	907(1)	-6502(5)	-1856(2)	24(1)
C(13)	1348(1)	-3482(4)	-1435(2)	22(1)
C(14)	1334(1)	-3818(4)	-417(2)	19(1)
C(15)	1508(1)	-2383(4)	449(2)	22(1)

Tabelle 5.2: Koeffizienten der anisotropen Auslenkungsfaktoren ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für $[\text{Cu}(\text{Pya})(\text{NO}_3)_2]$.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Cu(1)	25(1)	22(1)	13(1)	-1(1)	8(1)	-4(1)
O(11)	48(1)	26(1)	18(1)	-3(1)	14(1)	-7(1)
O(21)	24(1)	37(1)	36(1)	2(1)	12(1)	-1(1)
O(22)	33(1)	58(2)	83(2)	0(2)	26(1)	15(1)
O(23)	61(2)	35(2)	71(2)	-9(1)	36(2)	-16(1)
O(31)	33(1)	26(1)	35(1)	-3(1)	11(1)	-6(1)
O(32)	92(2)	111(3)	93(3)	-20(2)	30(2)	-85(2)
O(33)	34(1)	92(3)	81(2)	10(2)	7(1)	14(2)
N(11)	21(1)	22(1)	15(1)	0(1)	6(1)	-2(1)
N(12)	21(1)	24(1)	14(1)	1(1)	7(1)	2(1)
N(13)	48(2)	26(2)	27(1)	-6(1)	15(1)	-13(1)
N(21)	22(1)	40(2)	25(1)	-2(1)	5(1)	-2(1)
N(31)	38(2)	57(2)	34(2)	-9(1)	12(1)	-25(2)
C(11)	27(1)	22(2)	19(1)	-1(1)	6(1)	-6(1)
C(12)	24(1)	27(2)	21(1)	-4(1)	7(1)	-5(1)
C(13)	25(1)	24(2)	18(1)	1(1)	8(1)	-1(1)
C(14)	21(1)	20(2)	18(1)	3(1)	6(1)	-1(1)
C(15)	31(1)	19(2)	18(1)	0(1)	8(1)	-2(1)

6. [Cu(Pyra)₂(H₂O)NO₃]NO₃

Tabelle 6.1: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren $U(\text{eq})$ ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für [Cu(Pyra)₂(H₂O)NO₃]NO₃.

	x	y	z	U(eq)
Cu(01)	1243(1)	3408(1)	2567(1)	32(1)
O(11)	1166(4)	3641(4)	4224(3)	37(1)
O(43)	-1704(4)	4807(4)	2371(3)	47(1)
O(21)	1104(4)	3376(3)	928(3)	37(1)
O(05)	3273(4)	1924(4)	2456(4)	57(1)
N(21)	2968(4)	5299(4)	3097(3)	26(1)
O(42)	-4051(4)	3405(4)	1020(3)	51(1)
O(31)	1891(5)	-465(4)	3814(3)	54(1)
O(41)	-3525(4)	3554(4)	2896(3)	52(1)
O(33)	379(4)	-2565(4)	2379(3)	51(1)
N(23)	2118(5)	4593(4)	-111(3)	40(1)
N(22)	5499(5)	7676(5)	3432(4)	44(1)
O(32)	1908(5)	-1039(4)	1904(3)	60(1)
N(41)	-3108(5)	3927(4)	2090(4)	34(1)
N(11)	-646(4)	1637(4)	2069(3)	25(1)
N(12)	-3153(5)	-722(5)	1757(4)	46(1)
N(31)	1398(5)	-1348(5)	2712(4)	38(1)
N(13)	15(5)	2562(4)	5310(3)	41(1)
C(14)	-951(5)	1420(5)	3059(4)	24(1)
C(25)	2104(5)	4454(5)	913(4)	29(1)
C(22)	3262(5)	5563(5)	2118(4)	24(1)
C(12)	-2852(6)	-459(6)	802(5)	41(1)
C(24)	3922(6)	6221(5)	4219(4)	34(1)
C(11)	-2200(6)	221(5)	2872(5)	37(1)
C(15)	133(5)	2591(5)	4252(4)	29(1)
C(13)	-1582(6)	715(5)	955(4)	31(1)
C(23)	5169(6)	7398(6)	4372(5)	41(1)
C(21)	4528(6)	6749(5)	2313(5)	34(1)

Tabelle 6.2: Koeffizienten der anisotropen Auslenkungsfaktoren ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für $[\text{Cu}(\text{Pya})_2(\text{H}_2\text{O})\text{NO}_3]\text{NO}_3$.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Cu(01)	36(1)	34(1)	22(1)	13(1)	5(1)	-15(1)
O(11)	42(2)	41(2)	25(2)	15(2)	7(2)	-14(2)
O(43)	50(2)	45(2)	38(2)	17(2)	9(2)	-21(2)
O(21)	44(2)	41(2)	22(2)	15(2)	5(1)	-15(2)
O(05)	39(2)	47(2)	93(3)	37(2)	20(2)	-2(2)
N(21)	26(2)	31(2)	23(2)	13(2)	6(2)	-3(2)
O(42)	50(2)	58(2)	31(2)	17(2)	-6(2)	-16(2)
O(31)	67(2)	43(2)	28(2)	-1(2)	3(2)	-14(2)
O(41)	52(2)	70(2)	46(3)	35(2)	18(2)	-7(2)
O(33)	62(2)	45(2)	33(2)	15(2)	1(2)	-26(2)
N(23)	50(2)	46(3)	21(2)	17(2)	3(2)	-11(2)
N(22)	48(3)	43(3)	37(3)	17(2)	8(2)	-11(2)
O(32)	85(3)	60(2)	45(2)	32(2)	24(2)	-7(2)
N(41)	37(2)	34(2)	31(3)	15(2)	9(2)	-4(2)
N(11)	27(2)	27(2)	19(2)	9(2)	6(2)	-6(2)
N(12)	49(3)	42(3)	35(3)	12(2)	5(2)	-20(2)
N(31)	40(2)	40(3)	37(3)	21(2)	10(2)	-1(2)
N(13)	47(2)	47(2)	22(2)	13(2)	10(2)	-14(2)
C(14)	26(3)	28(3)	20(3)	12(2)	6(2)	2(2)
C(25)	32(3)	29(3)	32(3)	17(3)	13(2)	3(2)
C(22)	26(3)	29(3)	25(3)	17(3)	8(2)	6(2)
C(12)	43(3)	38(3)	27(3)	6(3)	1(2)	-14(2)
C(24)	36(3)	37(3)	23(3)	12(3)	3(2)	-4(2)
C(11)	41(3)	38(3)	29(3)	15(3)	5(2)	-10(2)
C(15)	31(3)	30(3)	28(3)	14(3)	9(2)	0(2)
C(13)	39(3)	31(3)	16(3)	7(2)	4(2)	-5(2)
C(23)	41(3)	43(3)	31(3)	17(3)	-2(2)	-13(2)
C(21)	37(3)	37(3)	27(3)	18(3)	4(2)	-9(2)

7. ${}^2_{\infty}[\text{Cu}(\text{Pya})_2](\text{BF}_4)_2$ **Tabelle 7.1:** Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren $U(\text{eq})$ ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für $[\text{Cu}(\text{Pya})_2](\text{BF}_4)_2$.

	x	y	z	U(eq)
Cu(01)	5000	0	5000	28(1)
O(11)	7353(3)	-310(3)	5435(2)	29(1)
F(4)	8192(4)	609(3)	2556(3)	75(1)
F(2)	9652(4)	-991(3)	2047(3)	81(1)
F(3)	7431(4)	-258(4)	391(3)	93(1)
N(12)	4852(3)	-1208(3)	3429(3)	24(1)
N(11)	5097(4)	-3033(3)	1473(3)	32(1)
N(13)	9156(4)	-1703(4)	5023(4)	41(1)
C(15)	7689(5)	-1219(4)	4738(4)	28(1)
C(14)	6315(4)	-1759(4)	3517(4)	24(1)
C(13)	6416(5)	-2672(4)	2559(4)	31(1)
F(1)	9608(5)	1114(4)	1207(4)	107(1)
C(11)	3699(5)	-2440(4)	1390(4)	34(1)
C(12)	3530(5)	-1549(4)	2349(4)	31(1)
B(11)	8681(6)	123(6)	1510(5)	43(1)

Tabelle 7.2: Koeffizienten der anisotropen Auslenkungsfaktoren ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für $[\text{Cu}(\text{Pya})_2](\text{BF}_4)_2$.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Cu(01)	28(1)	33(1)	24(1)	-9(1)	11(1)	1(1)
O(11)	26(1)	36(2)	27(1)	-7(1)	9(1)	3(1)
F(4)	83(2)	81(2)	75(2)	-16(2)	44(2)	-1(2)
F(2)	84(2)	71(2)	79(2)	-2(2)	16(2)	19(2)
F(3)	85(2)	108(3)	59(2)	-13(2)	-11(2)	-17(2)
N(12)	24(2)	24(2)	25(2)	0(1)	10(1)	3(1)
N(11)	32(2)	34(2)	30(2)	-8(2)	9(2)	-1(2)
N(13)	29(2)	50(2)	37(2)	-14(2)	5(2)	10(2)
C(15)	32(2)	28(2)	24(2)	3(2)	11(2)	-1(2)
C(14)	29(2)	25(2)	22(2)	3(2)	11(2)	0(2)
C(13)	34(2)	31(2)	32(2)	-7(2)	15(2)	1(2)
F(1)	128(3)	101(3)	104(3)	15(2)	56(3)	-59(2)
C(11)	32(2)	33(2)	35(2)	-2(2)	9(2)	-4(2)
C(12)	29(2)	33(2)	30(2)	-6(2)	8(2)	3(2)
B(11)	45(3)	48(3)	35(2)	0(3)	12(2)	-9(3)

8. $^2_{\infty}[\text{Cu}(\text{Pyc})(\text{Tfa})]$ **Tabelle 8.1:** Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren $U(\text{eq})$ ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für $[\text{Cu}(\text{Pyc})(\text{Tfa})]$.

	x	y	z	U(eq)
Cu(01)	2486(1)	2124(1)	8607(1)	25(1)
O(12)	6235(6)	3982(4)	10314(3)	30(1)
N(12)	5724(7)	5640(5)	7150(4)	30(1)
O(1)	884(6)	1889(5)	7364(3)	35(1)
O(11)	4096(7)	2620(6)	9785(4)	54(2)
N(11)	3646(6)	3680(6)	7899(4)	28(1)
F(2)	-1623(10)	1078(8)	5884(5)	125(3)
C(13)	5966(8)	5130(6)	8163(5)	26(2)
F(1)	-759(9)	2774(8)	5392(4)	115(3)
C(14)	4920(7)	4166(6)	8534(5)	21(1)
C(15)	5125(8)	3552(7)	9643(5)	25(2)
C(11)	3361(8)	4202(7)	6893(5)	35(2)
C(12)	4389(9)	5174(7)	6556(6)	41(2)
O(2)	-1205(10)	3162(8)	7922(4)	109(4)
C(1)	-526(11)	2418(9)	7279(6)	50(3)
F(3)	-3136(7)	2605(11)	6247(7)	167(4)
C(2)	-1503(9)	2216(12)	6189(6)	51(2)

Tabelle 8.2: Koeffizienten der anisotropen Auslenkungsfaktoren ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für $[\text{Cu}(\text{Pyc})(\text{Tfa})]$.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Cu(01)	27(1)	32(1)	17(1)	2(1)	1(1)	-2(1)
O(12)	37(3)	29(3)	22(2)	4(2)	-15(2)	-4(2)
N(12)	41(3)	27(4)	23(3)	12(2)	3(3)	-11(3)
O(1)	24(2)	51(4)	30(2)	-7(2)	-4(2)	6(2)
O(11)	67(3)	62(5)	34(3)	4(3)	-10(3)	-16(3)
N(11)	29(3)	35(4)	21(3)	-3(2)	5(2)	-8(3)
F(2)	206(8)	89(6)	82(4)	-11(4)	-58(4)	-40(5)
C(13)	24(3)	34(5)	21(3)	-1(3)	-5(3)	-4(3)
F(1)	142(6)	172(7)	31(3)	29(4)	-21(3)	-60(6)
C(14)	22(3)	21(4)	20(3)	4(3)	6(3)	1(2)
C(15)	26(3)	23(4)	25(3)	-3(3)	5(3)	-3(3)
C(11)	36(3)	42(5)	27(3)	10(3)	-9(3)	-23(3)
C(12)	44(4)	58(6)	20(3)	18(3)	-12(3)	-12(4)
O(2)	130(6)	163(9)	33(3)	3(4)	2(4)	104(7)
C(1)	43(4)	77(8)	30(4)	7(4)	12(3)	3(4)
F(3)	50(3)	295(13)	155(7)	-53(9)	-49(4)	50(5)
C(2)	28(4)	93(8)	31(4)	1(5)	-12(3)	12(5)

8.1 [Cu(Pyc)(Tfa)] als [Cu(Pyra)(Tfa)]

Tabelle 8.3: Kristalldaten und Strukturverfeinerung von [Cu(Pyra)(Tfa)].

Empirical formula	C ₇ H ₅ Cu F ₃ N ₃ O ₃
Formula weight	299.68
Temperature	293(2) K
Wavelength	71.073 pm
Crystal system	orthorhombisch
Space group	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ (Nr. 19)
Unit cell dimensions	a = 754.49(10) pm b = 1069.25(13) pm c = 1207.2(2) pm
Volume	0.9739(2) nm ³
Z	4
Density (calculated)	2.044 Mg/m ³
Absorption coefficient	2.290 mm ⁻¹
F(000)	592
Crystal size	0.2 x 0.2 x 0.2 mm ³
Theta range for data collection	2.54 to 24.98°.
Index ranges	-8 ≤ h ≤ 8 -12 ≤ k ≤ 11 -14 ≤ l ≤ 14
Reflections collected	5771
Independent reflections	1674 [R(int) = 0.0906]
Completeness to theta = 24.98°	97.8 %
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	1674 / 0 / 157
Goodness-of-fit on F ²	0.870
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0505, wR2 = 0.1152
R indices (all data)	R1 = 0.0765, wR2 = 0.1226
Absolute structure parameter	0.98(4)
Extinction coefficient	0.0000(18)
Largest diff. peak and hole	0.514 and -0.381 e.Å ⁻³

Tabelle 8.4: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren $U(\text{eq})$ ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für [Cu(Pyra)(Tfa)].

	x	y	z	U(eq)
Cu(01)	2513(2)	2124(1)	8607(1)	26(1)
N(13)	-1225(8)	3977(6)	10308(4)	14(1)
N(12)	-728(9)	5633(7)	7149(5)	31(2)
O(1)	4119(7)	1890(6)	7366(4)	36(2)
N(11)	1357(9)	3674(8)	7902(5)	30(2)
O(006)	890(10)	2620(7)	9785(5)	56(2)
F(2)	6617(14)	1076(10)	5883(7)	127(4)
C(2)	6508(12)	2210(16)	6188(8)	55(3)
C(13)	-974(11)	5128(9)	8161(6)	27(2)
F(1)	5768(12)	2781(10)	5394(5)	115(4)
C(14)	78(10)	4174(8)	8539(7)	22(2)
C(15)	-138(11)	3550(9)	9655(7)	28(2)
C(11)	1645(11)	4208(10)	6893(7)	35(2)
C(12)	606(12)	5170(10)	6560(7)	41(3)
C(1)	5527(14)	2404(13)	7283(7)	52(3)
O(2)	6189(14)	3181(11)	7925(6)	109(5)
F(3)	8135(11)	2596(15)	6248(10)	174(6)

Tabelle 8.5: Koeffizienten der anisotropen Auslenkungsfaktoren ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für [Cu(Pyra)(Tfa)].

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Cu(01)	29(1)	32(1)	15(1)	2(1)	-1(1)	3(1)
N(13)	22(3)	13(4)	6(3)	4(2)	14(2)	5(3)
N(12)	39(4)	31(5)	21(3)	11(3)	-3(3)	13(4)
O(1)	26(3)	52(6)	29(3)	-10(3)	5(2)	-4(3)
N(11)	32(4)	37(5)	19(4)	-2(3)	-3(3)	10(4)
O(006)	71(5)	65(7)	31(4)	7(3)	11(3)	16(5)
F(2)	214(12)	81(8)	85(5)	-15(5)	63(6)	39(7)
C(2)	28(6)	103(11)	32(5)	2(7)	13(4)	-11(6)
C(13)	23(4)	36(7)	22(4)	-2(4)	4(3)	4(4)
F(1)	146(8)	170(10)	29(3)	29(5)	22(4)	55(8)
C(14)	25(4)	22(5)	19(4)	4(4)	-5(4)	-3(3)
C(15)	29(5)	25(6)	28(4)	0(4)	-10(4)	1(4)
C(11)	37(5)	41(7)	26(4)	12(4)	13(4)	20(4)
C(12)	48(6)	56(8)	18(4)	17(4)	10(4)	8(5)
C(1)	43(6)	82(11)	30(5)	5(5)	-11(4)	-6(6)
O(2)	134(8)	163(12)	31(4)	1(5)	-4(5)	-106(9)
F(3)	56(5)	311(18)	153(9)	-43(12)	50(5)	-55(7)

9. ${}^2_{\infty}[\text{Cu}(\text{Aba})_2(\text{EtOH})_2](\text{ClO}_4)_2$

Tabelle 9.1: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren $U(\text{eq})$ ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$)
 $[\text{Cu}(\text{Aba})_2(\text{EtOH})_2](\text{ClO}_4)_2$.

	x	y	z	U(eq)
Cl(1)	-3277(1)	-568(1)	-6816(1)	49(1)
O(1)	-3050(10)	-657(3)	-7969(6)	149(2)
O(2)	-2042(6)	-1044(3)	-5684(4)	124(2)
O(3)	-5064(6)	-857(3)	-7267(6)	124(2)
O(4)	-3215(7)	303(2)	-6461(4)	107(2)
Cu(1)	0	-5000	-5000	35(1)
O(11)	438(3)	-4023(1)	-3776(2)	41(1)
O(21)	2626(4)	-5846(2)	-3129(3)	51(1)
N(11)	1929(4)	-516(2)	-429(3)	37(1)
N(12)	1657(4)	-4599(2)	-1652(3)	48(1)
C(11)	1694(4)	-1380(2)	-946(3)	34(1)
C(12)	2363(4)	-2062(2)	-15(3)	40(1)
C(13)	2133(4)	-2894(2)	-505(3)	40(1)
C(14)	1242(4)	-3058(2)	-1932(3)	35(1)
C(15)	578(4)	-2370(2)	-2842(3)	39(1)
C(16)	815(4)	-1539(2)	-2354(3)	38(1)
C(17)	1087(4)	-3936(2)	-2489(3)	35(1)
C(21)	4031(8)	-6869(3)	-3961(7)	72(1)
C(22)	2958(5)	-6743(2)	-3235(4)	51(1)

Tabelle 9.2: Koeffizienten der anisotropen Auslenkungsfaktoren ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für $[\text{Cu}(\text{Aba})_2(\text{EtOH})_2](\text{ClO}_4)_2$.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Cl(1)	52(1)	43(1)	44(1)	-1(1)	20(1)	-1(1)
O(1)	268(7)	120(4)	134(4)	-33(3)	156(5)	-55(4)
O(2)	109(3)	91(3)	92(3)	17(2)	-10(2)	24(2)
O(3)	65(2)	141(4)	147(4)	-14(3)	40(2)	-22(2)
O(4)	172(4)	49(2)	67(2)	-12(2)	35(2)	-2(2)
Cu(1)	52(1)	23(1)	33(1)	-4(1)	24(1)	-6(1)
O(11)	60(1)	28(1)	38(1)	-5(1)	26(1)	-3(1)
O(21)	54(2)	37(1)	58(1)	-3(1)	26(1)	0(1)
N(11)	47(1)	26(1)	39(1)	-5(1)	23(1)	-2(1)
N(12)	72(2)	29(1)	40(2)	-2(1)	26(1)	1(1)
C(11)	40(1)	27(1)	39(1)	-4(1)	22(1)	0(1)
C(12)	51(2)	32(1)	32(1)	-3(1)	18(1)	4(1)
C(13)	56(2)	30(1)	34(1)	0(1)	22(1)	2(1)
C(14)	41(1)	28(1)	36(1)	-4(1)	20(1)	-2(1)
C(15)	49(2)	33(1)	33(1)	-3(1)	21(1)	2(1)
C(16)	48(2)	30(1)	35(1)	0(1)	21(1)	5(1)
C(17)	46(2)	29(1)	35(1)	-5(1)	23(1)	-3(1)
C(21)	67(3)	59(3)	101(4)	-8(2)	51(3)	2(2)
C(22)	55(2)	36(2)	63(2)	3(1)	30(2)	3(1)

10. ${}^2_{\infty}[\text{Cu}(\text{Aba})_2(\text{EtOH})_2](\text{BF}_4)_2$

Tabelle 10.1: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren $U(\text{eq})$ ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für $[\text{Cu}(\text{Aba})_2(\text{EtOH})_2](\text{BF}_4)_2$.

	x	y	z	U(eq)
F(1)	-5047(4)	-810(2)	-7375(4)	97(1)
F(2)	-2861(7)	-591(2)	-7847(5)	130(2)
F(3)	-2178(5)	-984(2)	-5707(3)	110(1)
F(4)	-3299(4)	320(2)	-6463(3)	88(1)
B(1)	-3302(5)	-523(2)	-6834(4)	35(1)
Cu(1)	0	0	0	23(1)
O(1)	-2653(3)	-851(1)	-1893(2)	39(1)
O(11)	-448(3)	976(1)	-1234(2)	29(1)
N(11)	1930(3)	-505(1)	-429(2)	26(1)
N(12)	-1701(4)	404(2)	-3385(3)	37(1)
C(1)	-4005(5)	-1907(3)	-1045(5)	59(1)
C(2)	-2951(4)	-1756(2)	-1781(4)	40(1)
C(11)	1719(3)	-1372(2)	-933(3)	22(1)
C(12)	816(4)	-1533(2)	-2366(3)	26(1)
C(13)	591(4)	-2371(2)	-2841(3)	26(1)
C(14)	1271(4)	-3055(2)	-1912(3)	23(1)
C(15)	2172(4)	-2884(2)	-482(3)	29(1)
C(16)	2390(4)	-2051(2)	0(3)	28(1)
C(17)	-1111(4)	1061(2)	-2529(3)	24(1)

Tabelle 10.2: Koeffizienten der anisotropen Auslenkungsfaktoren ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für $[\text{Cu}(\text{Aba})_2(\text{EtOH})_2](\text{BF}_4)_2$.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
F(1)	52(2)	108(2)	111(3)	-21(2)	26(2)	-20(1)
F(2)	224(5)	100(3)	153(4)	-18(2)	161(4)	-30(3)
F(3)	111(3)	77(2)	75(2)	21(2)	-5(2)	19(2)
F(4)	136(3)	42(1)	59(2)	-13(1)	29(2)	-3(2)
B(1)	38(2)	31(2)	31(2)	-1(1)	13(2)	-2(1)
Cu(1)	39(1)	13(1)	22(1)	4(1)	19(1)	5(1)
O(1)	45(1)	27(1)	43(1)	2(1)	20(1)	-2(1)
O(11)	49(1)	17(1)	25(1)	6(1)	20(1)	4(1)
N(11)	36(1)	16(1)	29(1)	-5(1)	19(1)	-2(1)
N(12)	63(2)	16(1)	28(1)	2(1)	20(1)	-1(1)
C(1)	51(2)	52(2)	86(3)	14(2)	43(2)	1(2)
C(2)	41(2)	26(2)	50(2)	-5(1)	20(2)	-5(1)
C(11)	28(1)	15(1)	27(1)	-5(1)	16(1)	0(1)
C(12)	38(2)	19(1)	24(1)	0(1)	17(1)	4(1)
C(13)	36(2)	22(1)	21(1)	-3(1)	14(1)	1(1)
C(14)	30(1)	17(1)	23(1)	-4(1)	15(1)	-1(1)
C(15)	42(2)	18(1)	22(1)	1(1)	13(1)	6(1)
C(16)	40(2)	22(1)	20(1)	-3(1)	13(1)	4(1)
C(17)	33(1)	18(1)	26(1)	5(1)	19(1)	3(1)

11. ${}^1_{\infty}[\text{Cu}_2(\text{Aba})_2(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NO}_3)_3]\text{NO}_3$ **Tabelle 11.1:** Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren $U(\text{eq})$ ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für $[\text{Cu}_2(\text{Aba})_2(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NO}_3)_3]\text{NO}_3$.

	x	y	z	U(eq)
Cu(01)	8574(1)	6536(1)	9324(1)	37(1)
O(02)	9615(2)	3143(4)	9702(5)	48(1)
O(001)	7926(2)	5726(4)	7807(4)	54(1)
O(01)	9316(3)	4448(4)	8122(5)	55(1)
O(11)	8746(2)	7786(4)	8284(4)	48(1)
O(21)	8134(2)	5814(4)	10422(5)	49(1)
N(11)	9245(2)	7253(4)	10940(5)	35(1)
O(03)	9218(2)	4878(4)	9918(4)	46(1)
N(21)	9156(3)	6926(5)	6950(6)	51(2)
N(02)	7702(5)	6595(10)	10290(9)	40(2)
C(15)	8768(3)	10096(5)	7398(6)	36(1)
N(01)	9378(2)	4157(4)	9231(5)	35(1)
C(12)	9400(3)	9440(5)	10797(6)	36(1)
C(14)	9007(3)	9128(5)	6931(5)	32(1)
O(31)	7895(5)	3274(8)	8477(10)	51(2)
C(16)	8840(3)	8716(5)	12074(6)	37(1)
C(11)	9167(3)	8484(5)	11285(5)	31(1)
C(17)	8962(3)	7885(5)	7403(5)	34(1)
C(13)	9319(3)	10637(5)	11117(6)	35(1)
N(03)	7729(6)	2914(11)	9404(15)	73(5)
O(32)	7654(8)	3676(13)	10200(16)	77(4)
O(22)	7307(5)	6519(10)	10779(10)	58(3)
O(23)	7702(5)	7503(10)	9576(9)	52(2)
O(33)	7544(9)	1773(12)	9609(13)	73(4)

Tabelle 11.2: Koeffizienten der anisotropen Auslenkungsfaktoren ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für $[\text{Cu}_2(\text{Aba})_2(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NO}_3)_3]\text{NO}_3$.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Cu(01)	52(1)	28(1)	36(1)	-1(1)	23(1)	-4(1)
O(02)	61(3)	29(2)	64(3)	7(2)	35(2)	9(2)
O(001)	69(3)	47(3)	42(3)	-1(2)	17(2)	-7(2)
O(01)	87(4)	40(2)	45(3)	2(2)	33(3)	7(2)
O(11)	77(3)	33(2)	48(3)	3(2)	40(2)	-2(2)
O(21)	49(3)	50(3)	50(3)	5(2)	23(2)	3(2)
N(11)	43(3)	27(2)	40(3)	0(2)	22(2)	2(2)
O(03)	59(3)	36(2)	43(2)	-3(2)	19(2)	12(2)
N(21)	86(4)	27(3)	61(4)	7(2)	50(4)	7(3)
N(02)	40(6)	53(6)	32(5)	5(5)	20(4)	-4(5)
C(15)	42(3)	33(3)	37(3)	3(2)	22(3)	0(2)
N(01)	40(3)	24(2)	40(3)	-1(2)	14(2)	-1(2)
C(12)	44(3)	32(3)	42(3)	-3(2)	27(3)	0(3)
C(14)	35(3)	27(3)	33(3)	2(2)	15(2)	0(2)
O(31)	60(6)	43(5)	65(6)	-36(4)	41(5)	-36(4)
C(16)	44(3)	30(3)	42(3)	-1(2)	23(3)	-3(2)
C(11)	36(3)	26(3)	31(3)	-4(2)	13(2)	-1(2)
C(17)	46(3)	25(3)	32(3)	0(2)	17(3)	-2(2)
C(13)	46(3)	26(3)	37(3)	-2(2)	21(3)	-3(2)
N(03)	50(7)	41(7)	82(11)	-29(7)	-21(7)	1(6)
O(32)	107(12)	47(8)	82(10)	7(7)	45(8)	-13(7)
O(22)	62(6)	65(7)	60(6)	9(5)	38(5)	2(5)
O(23)	59(6)	58(6)	50(5)	-3(5)	34(5)	2(5)
O(33)	120(13)	44(8)	51(7)	0(6)	30(7)	-18(7)

12. [Cu (HAba)₂Cl₄]

Tabelle 12.1: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren $U(\text{eq})$ ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für [Cu(HAba)₂Cl₄].

	x	y	z	U(eq)
Cu(01)	-5000	0	5000	20(1)
Cl(02)	-3945(2)	-714(2)	7566(4)	26(1)
Cl(2)	-13293(2)	1620(2)	15147(4)	28(1)
N(004)	-12834(7)	1192(5)	10114(13)	24(2)
C(15)	-9140(9)	1834(6)	9782(16)	26(2)
C(13)	-9368(9)	570(6)	7439(14)	22(2)
O(1)	-6518(6)	397(4)	7061(10)	22(1)
C(12)	-10773(9)	570(6)	7992(13)	21(2)
C(11)	-11333(8)	1192(5)	9460(14)	19(2)
C(14)	-8536(8)	1204(6)	8302(15)	19(2)
C(16)	-10537(10)	1827(6)	10372(16)	26(2)
C(17)	-7040(9)	1182(5)	7565(13)	17(2)
N(2)	-6315(7)	1958(5)	7459(13)	25(2)

Tabelle 12.2: Koeffizienten der anisotropen Auslenkungsfaktoren ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für [Cu(HAba)₂Cl₄].

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Cu(01)	16(1)	25(1)	17(1)	2(1)	2(1)	8(1)
Cl(02)	26(1)	24(1)	29(1)	3(1)	-9(1)	0(1)
Cl(2)	25(1)	23(1)	34(2)	-2(1)	-1(1)	-5(1)
N(004)	13(4)	24(4)	33(5)	-2(3)	0(3)	2(3)
C(15)	15(5)	25(5)	37(6)	-15(4)	-4(4)	1(3)
C(13)	25(5)	23(4)	20(5)	-6(4)	0(4)	1(4)
O(1)	22(3)	22(3)	21(4)	-3(3)	4(3)	7(2)
C(12)	21(5)	22(4)	20(5)	-2(4)	-7(4)	-2(3)
C(11)	11(4)	18(4)	27(6)	6(3)	3(4)	2(3)
C(14)	14(4)	21(4)	22(5)	5(3)	-3(4)	3(3)
C(16)	24(5)	23(5)	27(6)	-7(4)	4(4)	4(4)
C(17)	24(5)	15(4)	10(5)	5(3)	1(3)	3(3)
N(2)	17(4)	19(4)	39(5)	-2(3)	-2(3)	-1(3)

13. [Cu(Tba)₂](ClO₄)₂

Tabelle 13.1: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren $U(\text{eq})$ ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für [Cu(Tba)₂](ClO₄)₂.

	x	y	z	U(eq)
Cu(1)	0	0	0	26(1)
S(11)	2378(1)	0	605(3)	37(1)
O(11)	469(2)	852(2)	2651(6)	34(1)
N(11)	1794(4)	1534(2)	5755(8)	44(1)
C(11)	1542(4)	1069(3)	3743(9)	32(1)
C(12)	2560(30)	855(3)	2710(60)	48(4)
Cl(1)	0	3010(1)	0	36(1)
O(1)	1017(4)	2537(3)	-154(11)	77(2)
O(3)	387(6)	3512(5)	2080(16)	151(4)

Tabelle 13.2: Koeffizienten der anisotropen Auslenkungsfaktoren ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für [Cu(Tba)₂](ClO₄)₂.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Cu(1)	20(1)	33(1)	24(1)	0	3(1)	0
S(11)	30(1)	45(1)	38(1)	0	15(1)	0
O(11)	21(1)	47(2)	33(2)	-9(1)	5(1)	0(1)
N(11)	33(2)	57(2)	37(3)	-15(2)	3(2)	-5(2)
C(11)	28(2)	31(2)	34(3)	2(2)	6(2)	1(2)
C(12)	39(6)	51(2)	59(10)	-20(8)	22(6)	-13(8)
Cl(1)	22(1)	42(1)	42(1)	0	6(1)	0
O(1)	47(2)	59(2)	139(5)	2(3)	50(3)	8(2)
O(3)	62(4)	229(8)	156(7)	-141(6)	22(4)	-27(4)

14. [Cu(Kry5)(H₂O)₂](ClO₄)₂

Tabelle 14.1: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren $U(\text{eq})$ ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für [Cu(Kry5)(H₂O)₂](ClO₄)₂.

	x	y	z	U(eq)
Cu(1)	8169(1)	-1300(1)	4352(1)	50(1)
Cl(1)	7181(2)	-9781(1)	3818(1)	85(1)
Cl(2)	8480(2)	-2772(1)	1926(1)	105(1)
O(5)	7328(3)	-1559(1)	3124(2)	58(1)
C(20)	11810(5)	-1899(3)	5673(4)	81(2)
N(2)	9394(3)	-1704(1)	4418(2)	52(1)
N(1)	8809(3)	-959(1)	3418(3)	54(1)
O(02)	6947(3)	-895(1)	4394(2)	63(1)
O(1)	9270(3)	-1041(1)	5500(2)	68(1)

C(6)	8692(5)	-697(2)	1996(3)	64(1)
O(3)	5540(4)	-1391(2)	5730(3)	106(2)
C(012)	9442(5)	-2039(2)	3898(3)	61(1)
C(2)	7546(4)	-1285(2)	2476(3)	57(1)
O(01)	7382(3)	-1688(1)	5107(2)	61(1)
C(016)	10268(5)	-2343(2)	3913(4)	69(2)
C(9)	9611(5)	-693(2)	3542(4)	64(1)
C(1)	8354(4)	-977(2)	2639(3)	52(1)
C(3)	7078(5)	-1295(2)	1708(3)	69(2)
C(8)	10019(5)	-427(2)	2911(5)	78(2)
C(5)	8173(6)	-713(2)	1216(4)	78(2)
C(7)	9553(6)	-425(2)	2161(4)	80(2)
C(4)	7392(6)	-1007(2)	1092(4)	81(2)
C(12)	10175(4)	-1657(2)	5010(3)	52(1)
C(14)	10908(5)	-1257(2)	6161(4)	72(2)
C(11)	11041(5)	-2299(2)	4477(4)	73(2)
C(10)	11031(4)	-1953(2)	5057(3)	61(1)
C(13)	11738(5)	-1556(3)	6201(4)	85(2)
C(19)	10130(4)	-1305(2)	5575(3)	57(1)
C(15)	6422(5)	-1854(2)	3079(4)	72(2)
C(17)	4692(6)	-1688(2)	4552(4)	81(2)
C(18)	4584(5)	-1443(3)	5351(4)	84(2)
C(16)	5411(6)	-1622(2)	3174(4)	85(2)
O(4)	5282(4)	-1435(2)	3988(3)	78(1)
O(11)	7106(6)	-10165(2)	3355(4)	132(2)
O(14)	6299(9)	-9838(4)	4377(5)	212(5)
O(12)	8080(7)	-9778(3)	4333(6)	181(4)
C(21)	5538(7)	-1147(3)	6492(5)	113(3)
O(13)	7163(15)	-9420(4)	3272(8)	132(6)
O(2)	7259(4)	-918(2)	6329(3)	85(1)
C(24)	7984(7)	-592(2)	6183(5)	97(2)
C(23)	9060(6)	-753(2)	6213(5)	95(2)
O(23)	8635(6)	-2796(3)	1081(5)	196(4)
O(21)	8278(6)	-2360(2)	2142(5)	156(3)
C(25)	6221(8)	-787(3)	6442(5)	104(2)
O(22)	7256(8)	-2925(4)	1956(6)	100(3)
O(24)	8751(11)	-3065(4)	2421(11)	326(9)
O(25)	9760(11)	-2710(5)	1971(10)	188(6)
O(15)	6860(20)	-9416(6)	3730(20)	260(20)

Tabelle 14.2: Koeffizienten der anisotropen Auslenkungsfaktoren ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für $[\text{Cu}(\text{Kry5})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Cu(1)	51(1)	49(1)	49(1)	1(1)	-3(1)	2(1)
Cl(1)	117(2)	58(1)	79(1)	-1(1)	6(1)	-2(1)
Cl(2)	152(2)	80(1)	82(1)	-25(1)	-20(1)	10(1)
O(5)	64(2)	61(2)	49(2)	-2(2)	-6(2)	-9(2)
C(20)	47(3)	103(5)	92(5)	28(4)	-9(3)	4(3)
N(2)	55(3)	52(2)	49(2)	-1(2)	-1(2)	-2(2)

N(1)	50(3)	51(2)	60(2)	-3(2)	2(2)	-2(2)
O(02)	70(3)	57(2)	63(2)	1(2)	3(2)	13(2)
O(1)	67(3)	74(2)	63(2)	-23(2)	-13(2)	4(2)
C(6)	66(4)	59(3)	65(3)	11(3)	15(3)	10(3)
O(3)	61(3)	182(5)	74(3)	-39(3)	4(2)	19(3)
C(012)	63(4)	57(3)	63(3)	-3(3)	-3(3)	-1(3)
C(2)	56(3)	62(3)	52(3)	-4(2)	-2(2)	8(3)
O(01)	59(2)	60(2)	62(2)	3(2)	0(2)	1(2)
C(016)	76(4)	56(3)	77(4)	-4(3)	11(3)	10(3)
C(9)	61(4)	63(3)	69(3)	-2(3)	2(3)	-4(3)
C(1)	52(3)	56(3)	50(3)	0(2)	4(2)	9(2)
C(3)	72(4)	82(4)	53(3)	-4(3)	-4(3)	4(3)
C(8)	74(5)	59(3)	101(5)	1(3)	9(4)	-14(3)
C(5)	83(5)	96(5)	55(3)	18(3)	13(3)	19(4)
C(7)	91(5)	69(4)	80(4)	18(3)	24(4)	11(4)
C(4)	83(5)	102(5)	58(4)	7(3)	3(3)	13(4)
C(12)	47(3)	58(3)	50(3)	6(2)	-1(2)	-4(2)
C(14)	63(4)	94(4)	59(3)	1(3)	-3(3)	-14(3)
C(11)	61(4)	68(4)	91(4)	13(3)	9(3)	15(3)
C(10)	51(3)	69(3)	62(3)	19(3)	-2(3)	0(3)
C(13)	58(4)	118(6)	78(4)	17(4)	-18(3)	-15(4)
C(19)	47(3)	69(3)	53(3)	-1(3)	-3(2)	-7(3)
C(15)	67(4)	68(3)	81(4)	-11(3)	-8(3)	-8(3)
C(17)	69(4)	97(5)	77(4)	10(3)	0(3)	-16(4)
C(18)	56(4)	123(6)	75(4)	1(4)	5(3)	7(4)
C(16)	72(5)	108(5)	76(4)	-10(4)	-4(3)	-10(4)
O(4)	68(3)	97(3)	68(2)	-5(2)	3(2)	-11(2)
O(11)	167(6)	99(4)	131(5)	-36(3)	-26(4)	30(4)
O(14)	223(10)	285(12)	130(6)	-37(7)	63(7)	-70(9)
O(12)	174(8)	191(8)	180(8)	-9(6)	-54(6)	-38(6)
C(21)	80(6)	181(9)	78(5)	-43(5)	15(4)	9(6)
O(13)	224(18)	83(8)	90(7)	45(6)	-19(9)	-52(10)
O(2)	77(3)	93(3)	85(3)	-30(2)	2(2)	5(3)
C(24)	121(7)	80(5)	89(5)	-24(4)	13(5)	5(5)
C(23)	89(5)	88(5)	108(5)	-56(4)	-13(4)	-2(4)
O(23)	130(6)	293(11)	163(7)	-128(7)	43(5)	-41(7)
O(21)	157(7)	134(5)	177(7)	-78(5)	15(5)	18(4)
C(25)	112(7)	117(6)	83(5)	-24(4)	17(5)	22(6)
O(22)	80(6)	135(8)	86(6)	37(6)	-20(5)	-53(6)
O(24)	194(12)	291(14)	490(20)	245(16)	86(13)	37(10)
O(25)	114(10)	243(15)	208(14)	-86(12)	-57(10)	44(10)
O(15)	230(20)	97(12)	450(50)	150(20)	210(30)	123(15)

15. (HIns)[Cu(H₂O)Cl₃]

Tabelle 15.1: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren $U(\text{eq})$ ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) (HIns)[Cu(H₂O)Cl₃].

	x	y	z	U(eq)
Cu(01)	4181(1)	3590(1)	2522(1)	30(1)
Cl(02)	3861(1)	5955(1)	2093(1)	37(1)
Cl(03)	3773(1)	751(1)	2023(1)	41(1)
Cl(01)	2759(1)	4428(1)	4705(1)	36(1)
O(005)	91(4)	12941(4)	9930(4)	52(1)
O(01)	5699(4)	2960(4)	843(4)	51(1)
O(007)	717(4)	14019(4)	8134(4)	48(1)
C(14)	823(5)	9714(5)	7714(5)	39(1)
N(11)	2220(4)	8214(4)	5495(4)	35(1)
C(11)	2624(4)	9617(5)	5270(5)	39(1)
C(12)	2127(4)	11157(4)	6267(4)	34(1)
C(15)	1354(5)	8205(5)	6681(5)	39(1)
C(16)	636(4)	12860(4)	8604(4)	34(1)
C(13)	1219(4)	11198(4)	7516(4)	32(1)

Tabelle 15.2: Koeffizienten der anisotropen Auslenkungsfaktoren ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für (HIns)[Cu(H₂O)Cl₃].

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Cu(01)	42(1)	24(1)	28(1)	12(1)	15(1)	10(1)
Cl(02)	50(1)	35(1)	37(1)	22(1)	18(1)	16(1)
Cl(03)	57(1)	25(1)	44(1)	15(1)	24(1)	11(1)
Cl(01)	49(1)	30(1)	38(1)	17(1)	24(1)	14(1)
O(005)	76(2)	30(1)	45(2)	10(1)	30(1)	12(1)
O(01)	86(2)	33(1)	47(2)	20(1)	43(2)	25(1)
O(007)	70(2)	32(1)	40(1)	14(1)	18(1)	17(1)
C(14)	47(2)	34(2)	35(2)	14(2)	17(2)	7(1)
N(11)	36(1)	30(1)	37(1)	11(1)	11(1)	11(1)
C(11)	37(2)	40(2)	43(2)	20(2)	15(1)	11(1)
C(12)	35(2)	29(2)	36(2)	14(1)	8(1)	6(1)
C(15)	46(2)	30(2)	44(2)	17(2)	15(2)	11(1)
C(16)	37(2)	26(2)	29(2)	5(1)	7(1)	4(1)
C(13)	29(1)	26(1)	30(2)	7(1)	2(1)	3(1)

15.1 (HIns)[Cu(H₂O)Cl₃] als (HIna)[Cu(H₂O)Cl₃]

Tabelle 15.3: Kristalldaten und Strukturverfeinerung von (HIna)[Cu(H₂O)Cl₃].

Empirical formula	C ₆ H ₉ Cl ₃ CuN ₂ O ₂	
Formula weight	311.04	
Temperature	293(2) K	
Wavelength	71.073 pm	
Crystal system	triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 812.50(13) pm	α = 116.698(15)°.
	b = 866.01(12) pm	β = 97.964(18)°.
	c = 872.65(12) pm	γ = 96.994(18)°.
Volume	0.53139(13) nm ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.944 Mg/m ³	
Absorption coefficient	2.782 mm ⁻¹	
F(000)	310	
Crystal size	0.1 x 0.3 x 0.3 mm ³	
Theta range for data collection	2.59 to 28.12°.	
Index ranges	-10 ≤ h ≤ 10, -11 ≤ k ≤ 11, -11 ≤ l ≤ 11	
Reflections collected	6395	
Independent reflections	2363 [R(int) = 0.0741]	
Completeness to theta = 28.12°	91.3 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	2363 / 0 / 142	
Goodness-of-fit on F ²	1.043	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0542, wR2 = 0.1371	
R indices (all data)	R1 = 0.0625, wR2 = 0.1426	
Extinction coefficient	0.005(7)	
Largest diff. peak and hole	0.817 and -1.118 e.Å ⁻³	

Tabelle 15.4: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren $U(\text{eq})$ ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für $(\text{HIna})[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_3]$.

	x	y	z	U(eq)
Cu(01)	-819(1)	8590(1)	2522(1)	32(1)
Cl(02)	-2242(1)	9429(1)	4706(1)	38(1)
Cl(03)	-1139(1)	10956(1)	2094(1)	39(1)
Cl(04)	-1227(1)	5751(1)	2024(1)	42(1)
O(05)	706(5)	7960(4)	846(4)	52(1)
N(006)	4912(5)	2049(4)	74(4)	40(1)
O(007)	4286(5)	986(4)	1867(4)	50(1)
C(008)	3780(4)	3804(5)	2480(5)	34(1)
C(009)	4180(5)	5288(6)	2292(5)	40(1)
C(010)	3645(5)	6800(5)	3318(6)	41(1)
C(011)	2876(5)	3843(5)	3737(5)	36(1)
N(012)	2777(4)	6790(4)	4509(4)	37(1)
C(013)	2369(5)	5381(6)	4730(6)	41(1)
C(014)	4363(5)	2139(5)	1397(5)	35(1)

Tabelle 15.5: Koeffizienten der anisotropen Auslenkungsfaktoren ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für $(\text{HIna})[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_3]$.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Cu(01)	44(1)	26(1)	28(1)	11(1)	15(1)	10(1)
Cl(02)	51(1)	31(1)	39(1)	16(1)	23(1)	14(1)
Cl(03)	52(1)	36(1)	37(1)	21(1)	18(1)	16(1)
Cl(04)	59(1)	26(1)	44(1)	14(1)	24(1)	11(1)
O(05)	85(2)	34(2)	47(2)	18(1)	41(2)	24(2)
N(006)	63(2)	22(1)	35(2)	7(1)	26(2)	11(1)
O(007)	73(2)	35(2)	40(2)	13(1)	18(2)	18(1)
C(008)	30(2)	28(2)	31(2)	7(1)	2(1)	2(1)
C(009)	49(2)	35(2)	35(2)	14(2)	16(2)	7(2)
C(010)	47(2)	32(2)	46(2)	17(2)	15(2)	10(2)
C(011)	36(2)	30(2)	36(2)	12(2)	8(1)	5(1)
N(012)	38(2)	32(2)	37(2)	10(1)	10(1)	11(1)
C(013)	37(2)	43(2)	44(2)	20(2)	14(2)	11(2)
C(014)	39(2)	26(2)	30(2)	6(2)	7(1)	4(1)

Danksagung

Als erstes danke ich meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. Gerd Meyer für die Möglichkeit in seinem Arbeitskreis eine Doktorarbeit zu schreiben sowie für die interessante und spannende Themenstellung. Seine Tür stand stets offen und er war jederzeit ansprechbar, diskussionsbereit und stand mir mit Rat und Tat zur Seite.

Ebenso möchte ich Herrn Prof. Dr. Axel Klein für die Übernahme des Zweitgutachtens, sowie für die Hilfestellung bei einigen Fragen und Problemen danken.

Ingrid Müller und Ingo Pantenburg danke ich für die zahlreichen Einkristallmessungen. Horst Schumacher für die Aufnahme der Röntgenpulverdiffraktogramme. Peter Kliesen für unzählige DTA/TG-, IR- und UV/Vis-Messungen. Danke für die Kreativität und den Ehrgeiz auch die schwierigsten Proben zu messen! Für die magnetischen Messungen möchte ich mich bei Martin Valldor sehr herzlich bedanken.

André Uthe und Katharina Butsch danke ich für die ESR-Messungen, sowie letztere für das Korrekturlesen einiger Teile meiner Arbeit. Außerdem danke ich Katharina für die anregenden fachlichen Diskussionen und die viele Zeit, die sie mir geopfert hat.

Besonderer Dank gilt meinen Laborkollegen Christan Rustige und Matthias Brühmann für das Korrekturlesen meiner Arbeit und, dass sie mich so herzlich in ihr Reich aufgenommen haben. Mit euch hat es immer viel Spaß gemacht!

Der Mensacrew bestehend aus Bert, Oli, Nina, Christoph, Svenja, Katrin, Eva M., Eva R., Benjamin, Matthias und Christian danke ich für die erholsame Mittagspause mit anregenden Gesprächsthemen, die auch fachlich hilfreich waren.

Dem gesamten Arbeitskreis danke ich für die schöne Zeit, das tolle Arbeitsklima und jedwede Hilfe die mir zu Teil wurde.

Furthermore, I thank Samar Beaini for her patience with my English, for reading my abstracts and for her friendship.

Andreas Wackerbarth danke ich für die liebevolle Unterstützung und aufbauenden Worte, wenn mir mal der Mut oder die Motivation fehlte.

Meinen Eltern danke ich für die Unterstützung, die Möglichkeit zu studieren und mich frei zu entscheiden wo und was ich studieren möchte. Außerdem danke ich meiner Schwester dafür, dass es sie gibt!

Erklärung

Ich versichere, dass ich die von mir vorgelegte Dissertation selbständig angefertigt, die benutzten Quellen und Hilfsmittel vollständig angegeben und die Stellen der Arbeit – einschließlich Tabellen und Abbildungen – die anderen Werken im Wortlaut oder dem Sinn nach entnommen sind, in jedem Einzelfall als Entlehnung kenntlich gemacht habe; dass diese Dissertation noch keiner anderen Fakultät oder Universität zur Prüfung vorgelegen hat; dass sie – abgesehen von unten angegebenen Teilpublikationen - noch nicht veröffentlicht worden ist sowie, dass ich eine solche Veröffentlichung vor Abschluss des Promotionsverfahrens nicht vornehmen werde.

Die Bestimmungen dieser Promotionsordnung sind mir bekannt. Die von mir vorgelegte Dissertation ist von Herrn Prof. Dr. Meyer betreut worden.

Teilpublikationen liegen nicht vor.

Ich versichere, dass ich alle Angaben wahrheitsgemäß nach bestem Wissen und Gewissen gemacht habe und verpflichte mich, jedmögliche, die obigen Angaben betreffenden Veränderungen, dem Dekanat unverzüglich mitzuteilen.

Datum

Unterschrift