

Kurzzusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit werden 15 neue Koordinationspolymere und eine neue Komplexverbindung mit *para*-Aminobenzonitril (4ABN) vorgestellt. Diese wurden strukturell durch Einkristallstrukturanalyse aufgeklärt und mit verschiedenen schwingungsspektroskopischen Methoden untersucht. Die Untersuchung der Verbindungen im Hinblick auf den Einfluss des Anions bei der Strukturbildung sowie die Frage nach der dominierenden Resonanzstruktur des Linkers standen dabei im Fokus.

Es konnten grundsätzlich drei verschiedene Topologien der Koordinationspolymere beobachtet werden: $\infty\{[\text{Ag}(\text{4ABN})_{4/2}]^+\}$ mit $n=1$ und 2 ; $\frac{1}{\infty}\{[\text{M}(\text{4ABN})_{4/2}(\text{H}_2\text{O})_{2/1}]^{2+}\}$ mit $\text{M}=\text{Cu}^{2+}$, Zn^{2+} , Cd^{2+} und Co^{2+} sowie $\frac{2}{\infty}[\text{M}(\text{4ABN})_{4/2}\text{X}_{2/1}]$ mit $\text{X}=\text{NO}_3^-$ für $\text{M}=\text{Cd}^{2+}$ und $\text{X}=\text{Cl}^-$ für $\text{M}=\text{Ni}^{2+}$. Ein Vergleich der Kristallstrukturen zeigte einen erheblichen Einfluss des Anions auf den Selbstorganisationsprozess bei der Bildung des Festkörpers. Der vom Anion selbst benötigte freie Raum im Festkörper wird hierfür verantwortlich gemacht. Während Anionen mit großem Volumen in der Regel zur Bildung eindimensionaler Ketten führten, ließ die Gegenwart von kleineren Anionen den Aufbau zweidimensionaler Netze zu. Letzteres wird auch erreicht, wenn in der Struktur keine koordinierenden Wassermoleküle vorhanden sind, was eine Koordination des Anions an das Metall ermöglicht. Dadurch ist eine zweidimensionale Vernetzung möglich.

Die systematische Untersuchung der C-N_{Amin}- und C-N_{Nitril}-Bindungen zeigte, dass der Koordinationsmodus (terminal oder verbrückend) einen deutlichen Einfluss auf die Bindungslänge und die Lage des Gleichgewichts der beiden mesomeren Resonanzformen Cyanoanilin und Iminochinon hat. Die terminale Koordination verschiebt das Gleichgewicht deutlich: für die terminale Koordination über die NH₂-Gruppe auf die Seite der Cyanoanilin-Form, im Fall der terminalen Koordination über die C≡N-Gruppe in die gegensätzliche Richtung auf die Seite der Iminochinon-Form. Für verbrückend koordinierendes *para*-Aminobenzonitril ist die Gleichgewichtslage dazwischen anzuordnen, während für freies 4ABN klar die Iminochinon-Form dominiert. Die spektroskopischen Ergebnisse stehen hiermit im Einklang.

Die Koordinationspolymere $\frac{1}{\infty}[\text{M}^{\text{II}}(\text{4ABN})_{4/2}(\text{H}_2\text{O})_{2/1}](\text{BF}_4)_2$ mit $\text{M}=\text{Cu}(\text{II})$ und $\text{Co}(\text{II})$ wurden mittels UV-Vis-Spektroskopie untersucht. Sie zeigen eine große Oktaederaufspaltung Δ_{O} . *Para*-Aminobenzonitril wird daher als starker σ -Donor- wie auch starker π -Akzeptor-Ligand eingestuft. Letzteres wird ausschließlich über die Nitril-Funktion verwirklicht.