

Entwicklung und Charakterisierung von Ruthenium-zentrierten Kuratowski-Komplexen

Wiebke Rehfuß

Angaben zur Veröffentlichung / Publication details:

Rehfuß, Wiebke. 2026. "Entwicklung und Charakterisierung von Ruthenium-zentrierten Kuratowski-Komplexen." Augsburg: Universität Augsburg.

Nutzungsbedingungen / Terms of use:

licgercopyright

Dieses Dokument wird unter folgenden Bedingungen zur Verfügung gestellt: / This document is made available under these conditions:

Deutsches Urheberrecht

Weitere Informationen finden Sie unter: / For more information see:

<https://www.uni-augsburg.de/de/organisation/bibliothek/publizieren-zitieren-archivieren/publiz/>



Entwicklung und Charakterisierung von Ruthenium- zentrierten Kuratowski-Komplexen

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades
Dr. rer. nat.

eingereicht an der Mathematisch-Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät
der Universität Augsburg

von

M. Sc. Wiebke Gisela Rehfuß

Augsburg, November 2025



Erstgutachter:

Prof. Dr. Dirk Volkmer

Zweitgutachter

Priv.-Doz. Dr. Hans-Albrecht Krug von Nidda

Tag der mündlichen Prüfung:

12.02.2026

Vorwort

Ich möchte mich bei allen bedanken, die auf ganz unterschiedliche Weise zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

An erster Stelle gilt mein Dank Dirk Volkmer für die Vergabe dieses spannenden Themas, seine fachliche Begleitung und die Durchführung der DFT-Rechnungen. Andreas Kalytta-Mewes danke ich für die Unterstützung bei den cyclovoltammetrischen Messungen sowie für die geduldigen Antworten auf meine Fragen. Ein herzliches Dankeschön geht an Maryana Kraft für die Messung der Einkristallstrukturdaten und an Björn Bredenkötter für die stets pragmatischen Lösungen bei allen unerwarteten Problemen. Mein Dank gilt außerdem Annegret Moser und Sabina Berg für die Übernahme zahlreicher bürokratischer Aufgaben.

Weiterhin danke ich Dana Vieweg für die Durchführung der SQUID-Messungen und Marcel Hirrle für deren Auswertung sowie für das Messen und Auswerten der ESR-Daten. Vielen Dank auch an Hans-Albrecht Krug von Nidda für die hilfreiche Unterstützung bei der Interpretation der magnetischen Messdaten. Außerdem danke ich Binh Minh Nguyen für die Messungen der Fluoreszenzlebensdauern.

Besonders schön war die Zeit mit meinen Doktorandenkolleginnen und -kollegen, Marcel Hirrle, Nikola Savic, Jennifer Schnabel, Michael Engelhardt, Ralph Freund, Richard Röß-Ohlenroth und Kathy Knippen, danke für die guten Gespräche, den fachlichen Austausch und dafür, dass die Arbeit im Labor immer Spaß gemacht hat. Ebenso danke ich meinen Master- und Bachelorstudierenden, Isha Deshpande und Bennett Eisfeld, die mich tatkräftig unterstützt und mir selbst noch vieles beigebracht haben.

Mein größter Dank gilt meinem Ehemann Ulrich Rehfuß für seine unerschütterliche Unterstützung und dafür, immer an meiner Seite zu stehen. Meinen Eltern, Geschwistern und Freunden danke ich von Herzen für ihre Ermutigung und dafür, dass ich mich stets auf sie verlassen kann.

Kurzzusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war die Entwicklung eines zweistufigen Syntheseverfahrens zur gezielten Darstellung heteronuklearer Kuratowski-Komplexe mit redoxaktiven 3d-Metallionen in den peripheren Koordinationsplätzen. Dieses Konzept überwindet die Einschränkungen klassischer Selbstorganisationsverfahren, die bevorzugt zu Komplexen mit redoxinaktiven Zn(II)-Zentren in den peripheren Koordinationsstellen führt. Durch den Einsatz eines strukturell stabilen Ru(II)-Vorläuferkomplexes gelang die selektive und reproduzierbare Synthese redoxaktiver $\{\text{RuM}_4\}$ -Komplexe ($\text{M} = \text{Co(II)}, \text{Ni(II)}, \text{Cu(II)}, \text{Zn(II)}\}$), die sich durch hohe Stabilität auszeichnen. Ergänzend wurde die Einführung des dreizähligen (Tp^*)-Liganden als Strategie zur definierten oktaedrischen Koordination der peripheren M(II)-Zentren genutzt. Dadurch konnten in Lösung stabile, strukturell homogene Spezies erhalten werden, deren definierte, oktaedrische Koordination auch in Lösung erhalten bleibt.

Photophysikalische Untersuchungen belegen die hohe Sensitivität des Triplett-MLCT-Zustands gegenüber strukturellen Verzerrungen und feinen Variationen im Ligandenfeld, die auf geringfügige Unterschiede in den Ru–N-Bindungslängen innerhalb der oktaedrischen Koordinationssphäre zurückzuführen sind. Besonders $[\text{RuZn}_4(\text{Me}_2\text{bta})_6(\text{Tp}^*)_4]$ zeigt eine außergewöhnlich stark bathochrom verschobene, breitbandige Phosphoreszenz mit großer Stokes-Verschiebung. Diese wird auf strukturelle Relaxationen im angeregten Zustand sowie auf Unterschiede in der π -Konjugation der axialen und äquatorialen Benzotriazol-Liganden zurückgeführt. Elektrochemische Analysen zeigen ein stabiles, reversibles Ru(II)/Ru(III)-Redoxpaar, während weitergehende Oxidationen der peripheren M(II)-Zentren irreversibel bleiben und damit die Zahl möglicher Elektronentransfers begrenzen.

Im zweiten Teil der Arbeit wurde ein neuartiger $\{\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cu}^{\text{I}}_4\}$ -Komplex mit triphenylphosphan-kordinierten Cu(I)-Zentren synthetisiert, um das Potenzial polynuklearer Systeme für sequenzielle Elektronentransferprozesse zu untersuchen. Die Kombination elektrochemischer, spektroskopischer und quantenchemischer Methoden offenbarte eine bathochrom verschobene MLCT-Bande mit dominanter Ru(II)→PPh₃-Ladungstransfer Komponente. Aufgrund der geringen elektronischen Kopplung zwischen Ru(II)- und Cu(I)-Zentren sowie effizienter nicht-strahlender Relaxationspfade weist das System jedoch keine Anzeichen für sequentielle Elektronentransfers auf.

Im dritten Teil wurden die kristallographischen und magnetischen Eigenschaften zweier $\{\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cu}^{\text{II}}_4\}$ -Komplexe untersucht, um den Einfluss geometrischer Parameter auf die magnetischen Austauschwechselwirkungen zu analysieren. SQUID- und ESR-Messungen zeigen, dass die Stärke und Art der Austauschkopplung maßgeblich von Jahn-Teller-Verzerrungen und Cu···Cu-Abständen abhängen. Im Vergleich zum homonuklearen Referenzsystem $[\text{Cu}_5(\text{acac})_4(\text{bta})_6]$ konnte gezeigt werden, dass das zentrale Ru(II)-Ion die

Kopplungsstärken nur geringfügig beeinflusst. Im $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cu}^{\text{II}}_4(\text{Tp}^*)_4(\text{Me}_2\text{bta})_6]$ -Komplex mit klar definierter Jahn-Teller-Achse gelang erstmals eine eindeutige Zuordnung stark und schwach gekoppelter Cu(II)-Paare. Erkenntnisse, die sich direkt auf das verwandte Netzwerk α - $[\text{Cu}(\text{ta})_2]$ übertragen lassen.

Insgesamt verdeutlicht die Arbeit die enge Verknüpfung zwischen Struktur, elektronischer Kopplung und Funktion in heteronuklearen Kuratowski-Komplexen. Bereits geringe strukturelle Modifikationen beeinflussen Photophysik, Redoxverhalten und magnetische Eigenschaften signifikant. Die gewonnenen Erkenntnisse liefern eine wichtige Grundlage für das gezielte molekulare Design redoxaktiver, photo- und magnetisch funktionaler polynuklearer Komplexe.

Abstract

The aim of this work was to develop a two-step synthetic strategy for the targeted preparation of heteronuclear Kuratowski complexes featuring redox-active 3d metal ions in the peripheral coordination sites. This concept overcomes the limitations of conventional self-assembly, which predominantly affords complexes with redox-inactive Zn(II) centers in the outer coordination positions. Using a structurally robust Ru(II) precursor complex enabled the selective and reproducible synthesis of redox-active $\{\text{RuM}_4\}$ complexes ($\text{M} = \text{Co(II)}, \text{Ni(II)}, \text{Cu(II)}, \text{Zn(II)}\}$) characterized by high stability. In addition, the introduction of the tridentate (Tp^*) ligand served as a strategy to enforce defined octahedral coordination of the peripheral M(II) centers. This approach afforded structurally homogeneous species whose well-defined octahedral coordination remains stable in solution.

Photophysical studies revealed the pronounced sensitivity of the triplet MLCT state to structural distortions and subtle variations in the ligand field arising from minor differences in Ru–N bond lengths within the octahedral coordination sphere. In particular, $[\text{RuZn}_4(\text{Me}_2\text{bta})_6(\text{Tp}^*)_4]$ shows an exceptionally strong bathochromic shift and broad phosphorescence with a large Stokes shift. This behavior is attributed to structural relaxation in the excited state and to differences in π -conjugation between axial and equatorial benzotriazolate ligands. Electrochemical measurements demonstrated a stable and reversible Ru(II)/Ru(III) redox couple, whereas oxidation of the peripheral M(II) ions remained irreversible, thereby limiting the number of accessible electron transfer events.

In the second part of this work, a novel $\{\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cu}^{\text{I}}_4\}$ complex featuring triphenylphosphane-coordinated Cu(I) centers was synthesized to explore the potential of polynuclear systems for sequential electron transfer processes. The combination of electrochemical, spectroscopic, and quantum-chemical methods revealed a bathochromically shifted MLCT absorption band with dominant Ru(II) $\rightarrow$ PPh_3 charge-transfer character. Due to weak electronic coupling between the Ru(II) and Cu(I) centers and efficient nonradiative relaxation pathways, no indications of sequential electron transfer were observed.

The third part focuses on the crystallographic and magnetic properties of two $\{\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cu}^{\text{II}}_4\}$ complexes to elucidate the influence of structural parameters on magnetic exchange interactions. SQUID and ESR measurements revealed that both the strength and nature of the exchange coupling are governed by Jahn–Teller distortions and Cu $\cdots$ Cu distances. Comparison with the homonuclear reference complex $[\text{Cu}_5(\text{acac})_4(\text{bta})_6]$ confirmed that the central Ru(II) ion exerts only a minor influence on the coupling strength. In the $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cu}^{\text{II}}_4(\text{Tp}^*)_4(\text{Me}_2\text{bta})_6]$ complex with a well-defined Jahn–Teller axes, the assignment of strongly and weakly coupled Cu(II) pairs was achieved for the first time, findings that can be directly correlated with the related network α -[Cu(ta) $_2$].

Overall, this work highlights the close interrelation between structure, electronic coupling, and function in heteronuclear Kuratowski complexes. Even slight structural modifications significantly affect photophysical, redox, and magnetic properties. The insights gained herein provide an important foundation for the rational molecular design of redox-active, photoactive, and magnetically functional heteronuclear complexes.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Motivation.....	1
1.2	Koordinationsverbindungen.....	2
1.3	1,2,3-Triazol Liganden.....	3
1.4	Kuratowski-Komplexe.....	7
1.5	Magnetische Eigenschaften von Kuratowski-Komplexen.....	14
1.6	Kuratowski-Sekundärbaueinheiten in Metall-Organischen Gerüstverbindungen.....	17
1.6.1	Kondensierte Kuratowski-Komplexe und $M(ta)_2$ Netzwerke.....	20
1.6.2	Metall-Organische Gerüstverbindungen vom MFU-4 Typ.....	23
1.7	Ruthenium-Komplexe.....	27
1.7.1	Photophysikalische Eigenschaften	27
1.7.2	Ruthenium-1,2,3-Triazol-Komplexe	30
2	Ziel der Arbeit.....	35
3	Analytische Methoden	37
3.1	Röntgendiffraktometrie (XRD)	37
3.1.1	Röntgen-Einkristalldiffraktometrie (SCXRD)	37
3.1.2	Röntgen-Pulverdiffraktometrie (PXRD).....	37
3.2	Schwingungsspektroskopie	38
3.2.1	Fourier-Transform Infrarotspektroskopie (FT-IR).....	38
3.2.2	Raman-Spektroskopie.....	38
3.3	CHNS-Elementaranalyse	38
3.4	Massenspektrometrie	38
3.5	UV-Vis-Spektroskopie	38
3.6	Photolumineszenzspektroskopie	39
3.7	Thermogravimetrische Analyse (TGA).....	39
3.8	Rasterelektronenmikroskopie (REM).....	40
3.9	Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES)	40
3.10	Protonen-Kernspinresonanz-Spektroskopie.....	40

3.11	Cyclovoltammetrie	40
3.12	Magnetische Suszeptibilitäts- und Magnetisierungsmessungen.....	41
3.13	Elektronenspinresonanz-Spektroskopie (ESR)	41
3.14	Dichtefunktionaltheorie (DFT) und zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie (TD-DFT) 41	
4	Experimentalteil.....	43
4.1	Verwendete Chemikalien.....	43
4.2	Synthesen	44
5	Synthese, elektronische und photophysikalische Untersuchungen von Ruthenium- zentrierten Kuratowski-Komplexen mit redox-aktiven Metallzentren	52
5.1	Einleitung	52
5.2	Ergebnisse und Diskussion	53
5.2.1	Synthese	53
5.2.2	Charakterisierung	58
5.2.3	Kristallographische Analyse	70
5.2.4	Cyclovoltammetrie.....	80
5.2.5	UV-vis- Spektroskopie.....	84
5.2.6	Photophysikalische Eigenschaften	87
5.3	Zusammenfassung.....	92
6	Elektronische und photophysikalische Eigenschaften eines heteronuklearen Ru(II)-Cu(I)- Kuratowski-Komplexes mit Erkenntnissen aus DFT-Berechnungen	94
6.1	Einleitung	94
6.2	Ergebnisse und Diskussion	95
6.2.1	Synthese	95
6.2.2	Kristallographische Untersuchung	99
6.2.3	Cyclovoltammetrie.....	104
6.2.4	Photophysikalische Untersuchungen und quantenmechanische Rechnungen 106	
6.3	Zusammenfassung.....	113
7	Magnetische Charakterisierung von {Ru ^{II} Cu ^{II} ₄ }-Kuratowski-Komplexen zur Einordnung der Cu(ta) ₂ -Austauschpfade	115

7.1	Einleitung	115
7.2	Ergebnisse und Diskussion	116
7.2.1	Kristallographische Untersuchung	116
7.2.2	Magnetische Untersuchungen	120
7.3	Zusammenfassung	135
8	Zusammenfassung und Ausblick	136
9	Conclusion and Outlook	141
10	Literaturverzeichnis	145
11	Anhang	155

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1. 1H-1,2,3-Triazol und 1H-1,2,4-Triazol.....	4
Abbildung 2. Bildung von 1,2,3-Triazolen durch Kupfer(I)-katalysierte Alkin/Azid-Cycloaddition (CuAAC) und verschiedene Koordinationsmodi von 1,2,3-Triazol-basierten Liganden an Metallzentren.....	4
Abbildung 3. Schematische Darstellung der Bildung von 1H-1,2,3-Benzotriazol durch Nitrosierung von o-Phenylen-diamin mit Natriumnitrit in Essigsäure und eine Übersicht der wichtigsten Koordinationsmodi von 1,2,3-Benzotriazol- bzw. 1,2,3-Benzotriazolat-Liganden.	5
Abbildung 4. Beispiele für μ_3 -koordinierte Strukturen: (a) $[(V^{IV}O)_8V^{III}_2(Me_2bta)_8(OH)_4(OMe)_{10}]$, (b) $[Ag_7(Hbta)_2(bta)_4]^{3+}$ als Kation in der Keggin-POM-Struktur mit $[PM_{12}O_{40}]^{3-}$ (M = W, Mo), (c) $[Pt_4(NH_3)_8Cl_2(ta)_2]^{4+}$; Gegenionen: 2 Cl^- und 2 NO_3^- , (d) heterobimetallische Aluminium- oder Gallium-basierte <i>meso</i> -Metallaporphyrin Verbindung.....	6
Abbildung 5. (a) Kugel-Stab-Darstellung einer $[M_5Cl_4(bta)_6]$ -Koordinationsseinheit vom Kuratowski-Typ. (b) Erste Reduktionsstufe des Bindungsgerüsts mit Hervorhebung der Metallzentren und koordinierenden Donoratome. (c) Weitere Abstraktion zu einem nichtplanaren $K_{3,3}$ -Bindungsgraphen, der die topologische Konnektivität der Koordinationsseinheit veranschaulicht.	8
Abbildung 6. Unterschiedliche 1,2,3-Triazole, die zur Synthese von Kuratowski-Komplexen verwendet wurden.	12
Abbildung 7. Geometrische Frustration aus halbzahligen Ising-Spins in einem dreieckigen und tetraedrischen Gitter mit Entartung des Grundzustands.	15
Abbildung 8. Kugel-Stab-Darstellung der SBUs und organischen Liganden verschiedener MOFs mit Kuratowski SBU: (a) $M(ta)_2$ mit dia-Topologie (b) MFU-4l mit <i>pcu-Topologie</i> (c) Carboxylat-basiertes MOF mit koordinativer Verknüpfung über bifunktionale Liganden. (C: grau, N: grün, O: rot, Zn(tetragonal): hellgrün; Zn(fünfach koordiniert): dunkelgrün, Zn(oktaedrisch): orange.	19
Abbildung 9. Kondensation von Kuratowski-SBUs, (a) schematischer neunkerniger Komplex, (b) schematisches $M(ta)_2$ Netzwerk (c) Kugel-Stab-Darstellung eines Ausschnitts von $M(ta)_2$	21
Abbildung 10. Kuratowski-SBU in MFU-4l. Lupe: Schematische Darstellung des Seitenliganden- und peripheren Metall-Austauschs.....	25
Abbildung 11. $[Ru^{II}(bipy)_3]^{2+}$: (a) Qualitatives Molekülorbitaldiagramm mit Ru-zentrierten t_{2g} - und ligandenzentrierten π^* -Zuständen, die an den MLCT-Übergängen beteiligt sind. Das dargestellte dz^2 -Orbital repräsentiert die antibindenden e_g^* -Zustände. (b) Jablonski Diagramm mit experimentell ermittelter Zeit des ISC (Intersystem-Crossing); grauer getrichelter Pfeil =	

Spin-erlaubte Absorption, schwarzer Pfeil = Phosphoreszenz, schwarzer gestrichelter Pfeil = strahlungsloser Prozess.	30
Abbildung 12. Strukturen von Ruthenium(II)-Komplexen mit neutralen N-Donor-Liganden auf Triazolbasis.	32
Abbildung 13. Kuratowski-Komplex $[\text{RuZn}_4\text{Cl}_4(\text{Me}_2\text{bta})_6]$ mit sechs einfach anionischen 1,2,3-Triazol-Liganden (Me_2bta^-) und schematische Darstellung des Metall-zu-Ligand-Ladungstransfers (MLCT) nach Photoanregung.	33
Abbildung 14. Verbindung (1) dargestellt mit (a) Lewis-Schreibweise und (b) Kugel-Stab-Darstellung.	54
Abbildung 15. Schematische Darstellung der Reaktionen von Verbindung (1) mit (a) MCl_2 ($\text{M} = \text{Zn}^{2+}, \text{Co}^{2+}$) und $\text{Cu}(\text{acac})_2$ zur Herstellung von Verbindungen (2), (4) und (5); (b) NiCl_2 zur Herstellung von Verbindung (3); (c) Anschließender Seitenligandenaustausch mit $[\text{NBu}_4][\text{Tp}^*]$ zur Herstellung von Verbindungen (6), (7), (8) und (9).	55
Abbildung 16. Optische Mikroskopbilder von Verbindung (2) (links) und Verbindung (6) (rechts).	56
Abbildung 17. Optische Mikroskopbilder von Verbindung (3) (links) und Verbindung (7) (rechts).	57
Abbildung 18. Optische Mikroskopbilder von Verbindung (4) (links) und Verbindung (8) (rechts).	57
Abbildung 19. Optische Mikroskopbilder von Verbindung (5) (links) und Verbindung (9) (rechts).	58
Abbildung 20. Vergleich der berechneten und gemessenen PXRD von Verbindung (3) (links) und Verbindung (4) (rechts).	59
Abbildung 21. Vergleich der berechneten und gemessenen PXRD von Verbindung (1) (links) und Verbindung (2) (rechts).	59
Abbildung 22. Vergleich der berechneten und gemessenen PXRD von Verbindungen (6), (7), (8) und (9).	60
Abbildung 23 Massenspektrum (ESI-MS) im negativen Modus von Verbindung (2) als $[\text{RuCo}_4\text{Cl}_4(\text{Me}_2\text{bta})_6(\text{OMe})_2]^{2-}$. Peak bei 1390 m/z entspricht $[\text{RuCo}_4\text{Cl}_4(\text{Me}_2\text{bta})_6\text{Cl}]^-$	61
Abbildung 24. Massenspektrum (ESI-MS) im positiven Modus von Verbindung (6) als $[\text{RuCo}_4(\text{Me}_2\text{bta})_6(\text{Tp}^*)_4]^+$	62
Abbildung 25. ^1H -NMR Spektrum von Verbindung (4). Aufgenommen in deuterierter Trichlormethan-Lösung und bei Raumtemperatur. Das mit einem Stern (*) gekennzeichnete Signal entspricht dem Lösungsmittelsignal von CDCl_3 (7,26 ppm).	63
Abbildung 26. ^1H -NMR Spektrum von Verbindung (8). Aufgenommen in deuterierter Trichlormethan-Lösung und bei Raumtemperatur. Das mit einem Stern (*) gekennzeichnete Signal entspricht dem Lösungsmittelsignal von CDCl_3 (7,26 ppm).	63

Abbildung 27. ^1H -NMR Spektrum von Verbindung (6). Aufgenommen in deuterierter Trichlormethan-Lösung und bei Raumtemperatur. Das mit einem Stern (*) gekennzeichnete Signal entspricht dem Lösungsmittelsignal von CDCl_3 (7,26 ppm), (**) entspricht Wasser. .64	
Abbildung 28. ^1H -NMR Spektrum von Verbindung (7). Aufgenommen in deuterierter Trichlormethan-Lösung und bei Raumtemperatur. Das mit einem Stern (*) gekennzeichnete Signal entspricht dem Lösungsmittelsignal von CDCl_3 (7,26 ppm), (**) entspricht Wasser. .65	
Abbildung 29. ^1H -NMR Spektrum von Verbindung (9). Aufgenommen in deuterierter Trichlormethan-Lösung und bei Raumtemperatur. Das mit einem Stern (*) gekennzeichnete Signal entspricht dem Lösungsmittelsignal von CDCl_3 (7,26 ppm).....66	
Abbildung 30. FT-IR und Raman Spektrum von Verbindung (2). 67	
Abbildung 31. FT-IR und Raman Spektrum von Verbindung (6). 67	
Abbildung 32. TGA Kurven von Verbindungen (1) und (4). 68	
Abbildung 33. TGA Kurven von Verbindungen (2) und (3). 69	
Abbildung 34. TGA Kurven von Verbindungen (6), (7), (8) und (9). 70	
Abbildung 35. (a) Kugel-und-Stab-Darstellung von Verbindung (1). (b) Oktaedrisch koordiniertes Ru(II) -Zentrum. (c) Asymmetrische Einheit von Verbindung (1). An Kohlenstoff gebundene Wasserstoffatome wurden zur Verdeutlichung weggelassen. 71	
Abbildung 36. (a) Kugel-und-Stab-Darstellung von Verbindung (2). (b) Tetraedrisch koordiniertes Co(II) -Zentrum. (c) Asymmetrische Einheit von Verbindung (2). Wasserstoffatome wurden zur Verdeutlichung weggelassen. 72	
Abbildung 37. (a) Kugel-und-Stab-Darstellung von Verbindung (3). (b) Quadratisch-pyramidal koordinierte Ni(II) -Zentren, die durch zwei Chloridliganden verbrückt sind. c) Asymmetrische Einheit von Verbindung (3). Die Wasserstoffatome wurden zur Verdeutlichung weggelassen. 73	
Abbildung 38. (a) Kugel-und-Stab-Darstellung von Verbindung (4). (b) Quadratisch-pyramidal koordiniertes Cu(II) -Zentrum. (c) Asymmetrische Einheit von Verbindung (4). Die Wasserstoffatome wurden zur Verdeutlichung weggelassen. 74	
Abbildung 39. (a) Kugel-und-Stab-Darstellung von Verbindung (8). (b) Oktaedrisch koordiniertes Cu(II) -Zentrum. (c) Asymmetrische Einheit von Verbindung (8). Die Wasserstoffatome wurden zur Verdeutlichung weggelassen. 76	
Abbildung 40. (a) Kugel-und-Stab-Darstellung von Verbindung (7). (b) Oktaedrisch koordiniertes Ni(II) -Zentrum. (c) Asymmetrische Einheit von Verbindung (7). Die Wasserstoffatome wurden zur Verdeutlichung weggelassen. 78	
Abbildung 41. Cyclovoltammetrie Messungen der Verbindungen (6), (7), (8) und (9) an einer Glaskohlenstoffelektrode in einer 0,10 M $[\text{NBu}_4][\text{PF}_6]/\text{CHCl}_3$ -Lösung. Scanrate: 100 mV s^{-1} , Komplexkonzentration: 0,5 mM. 82	
Abbildung 42. Ersten vier Scans von Verbindung (7) bei der Scanrate von 200 mV s^{-1} 83	

Abbildung 43. UV-vis-Absorptionsspektrum der Verbindung (1) als Festkörper, bei Raumtemperatur aufgenommen.....	84
Abbildung 44. UV-vis-Absorptionsspektren der Verbindungen (2), (3) und Me ₂ btaH in Ethanol-Lösung und Verbindung (4) in Trichlormethan-Lösung aufgenommen bei Raumtemperatur.....	85
Abbildung 45. UV-vis-Absorptionsspektren der Verbindungen (6), (7), (8) und (9) aufgenommen in Trichlormethan-Lösung bei Raumtemperatur.	86
Abbildung 46. Fluoreszenzanregungsspektren (in Darstellung gestrichelt) und Fluoreszenzemissionsspektren (in Darstellung durchgehend) der Verbindungen (6), (7), (8), (9) und Me ₂ btaH, aufgenommen in Trichlormethan-Lösung bei Raumtemperatur.....	88
Abbildung 47. Lebensdauermessungen der Verbindungen (6), (7), (8) und (9) in Trichlormethanolösung bei Raumtemperatur.....	89
Abbildung 48. Fluoreszenzanregungsspektrum (in Darstellung gestrichelte Linie) und Fluoreszenzemissionsspektrum (in Darstellung durchgehende Linie) von Verbindung (9) im festen Zustand bei Raumtemperatur.	91
Abbildung 49. Lebensdauermessungen von Verbindung (9), aufgenommen im festen Zustand bei Raumtemperatur.....	92
Abbildung 50. Synthese von Verbindung (10). Reaktion des Ruthenium-Vorläuferkomplexes [Ru ^{II} (Me ₂ bta) ₂ (Me ₂ btaH) ₄] mit vier Äquivalenten [Cu(MeCN) ₂ (PPh ₃) ₂][BF ₄] und 2,6-Lutidin in Trichlormethan für 3 Tage bei Raumtemperatur.	95
Abbildung 51. Optisches Mikroskopbild von Verbindung (10) (links) und Kugel- und Stab-Darstellung (rechts).	96
Abbildung 52. Vergleich der berechneten und gemessenen PXRD von Verbindung (10).	97
Abbildung 53. TGA Kurve von Verbindung (10). Heizrate 10 K min ⁻¹ , N ₂ -Atmosphäre.....	98
Abbildung 54. FT IR- und Raman-Spektren von Verbindung (10).....	99
Abbildung 55. (a) Molekülstruktur von Verbindung (10) mit Positionsunordnung in zwei Phenylringen der Triphenylphosphanliganden. (b) Lokale Koordinationsumgebung der Cu(I)-Zentren mit verzerrt tetraedrischer Geometrie, bestehend aus drei Triazol- und einem Triphenylphosphanliganden. (c) Projektion entlang einer der dreizähligen Achsen, die durch die Atome P···Cu···Ru verläuft.	100
Abbildung 56. Vergleich zwischen einer idealen tetraedrischen Cu(I) ₄ -Anordnung (links) und der verzerrten Geometrie in Verbindung 1 (rechts). Während die ideale T _d -Symmetrie durch sechs äquivalente Cu···Cu-Kanten gekennzeichnet ist, weist die experimentell bestimmte Struktur eine leichte Verlängerung entlang der Diagonalen Cu(1)···Cu(4) und Cu(2)···Cu(3) (jeweils ca. 5,98 Å) auf. Diese definieren eine Pseudo-S ₄ -Achse.....	103
Abbildung 57. Cyclovoltammetrie-Messungen der Verbindung (10) an einer Glaskohlenstoffelektrode in einer 0,10 M [NBu ₄][PF ₆]/CHCl ₃ -Lösung und mit Ag/Ag ⁺ als Referenzelektrode. Scanrate: 20 mV s ⁻¹ , Komplexkonzentration: 0,5 mM. (a) Potenzialfenster	

von -0,45 bis 1,65 V vs DmFc ⁺ /DmFc (b) Potenzialfenster von -0,45 bis 1,15 V vs DmFc ⁺ /DmFc.....	105
Abbildung 58. UV-vis-Absorptionsspektrum von Verbindung (10), aufgenommen in Trichlormethan-Lösung bei Raumtemperatur.	106
Abbildung 59. Mit DFT berechnete Grenzmolekülorbitale von Verbindung (10). (a) Isoflächen-Darstellung eines einzelnen HOMOs (von insgesamt drei nahezu entarteten HOMOs, die stark am Ru-Zentrum lokalisiert sind). (b) Isoflächen-Darstellung eines einzelnen LUMOs. (Die Orbitale von LUMO bis LUMO+7 sind stark über die Triphenylphosphan-Liganden delokalisiert.).....	108
Abbildung 60. Projektion der Zustandsdichte (Density of states, DOS), die die Beiträge verschiedener Atomzentren zu den Grenzorbitale veranschaulicht. Die Darstellung zeigt die Lokalisierung der besetzten Orbitale am Ru-Zentrum sowie den dominierenden Beitrag der Triphenylphosphan-Liganden zu den unbesetzten Zuständen.....	108
Abbildung 61. Simuliertes UV-Vis-Absorptionsspektrum aus TD-DFT-Berechnungen. Das Strichspektrum stellt die vertikalen Singulett-Anregungsenergien (25 Übergänge) dar, die im Rahmen der Zufallsphasen-Näherung unter S ₄ -Symmetriebeschränkungen berechnet wurden. Das verbreiterte Spektrum veranschaulicht das GesamtabSORPTIONSPROFIL.....	109
Abbildung 62. Fluoreszenzanregungsspektrum (in Darstellung gestrichelte Linie) und Fluoreszenzemissionsspektrum (in Darstellung durchgehende Linie) von Verbindung (10), aufgenommen in Trichlormethan-Lösung bei Raumtemperatur.	110
Abbildung 63. Fluoreszenz-Lebensdaueremessung von Verbindung (10), aufgenommen in Trichlormethan-Lösung bei Raumtemperatur.	111
Abbildung 64. (a) Stab-Darstellung von Verbindung (4), mit schwarzen Cu···Cu Nichtbindungsabständen. (b) Kugel-und-Stab-Darstellung von Verbindung (4). Lupe: Quadratisch-pyramidal koordiniertes Kupfer(II), gebunden an drei Triazolot-Stickstoffatome und zweizähniges [acac].	116
Abbildung 65. (a) Kugel-und-Stab-Darstellung von Verbindung (8). Lupe: Oktaedrisch koordiniertes Kupfer(II), dass an sechs Stickstoffatome, drei Triazolate und den dreizähnigen (Tp*) gebunden ist. (b) Kugel- und Stab-Darstellung eines Auszugs aus dem α-[Cu(ta) ₂]-Koordinationspolymer. Lupe: Oktaedrisch koordiniertes Kupfer(II), das an sechs Triazolot-Stickstoffe gebunden ist.	118
Abbildung 66. Temperaturabhängigkeit der molaren Suszeptibilität $\chi_m(T)$ und des Produkts $\chi_m T(T)$ in einem Magnetfeld H = 10000 Oe für (a) Verbindung (4) und (b) Verbindung (8). Die Kreissymbole zeigen die experimentellen Daten. Rote durchgezogene Linien repräsentieren Anpassungsfunktionen basierend auf den im Text angegebenen Hamiltonian dar. Einsatz: Inverse molare Suszeptibilitäten $1/\chi_m(T)$. Rote durchgezogene Linien stellen ein Curie-Weiss-Gesetz dar, rote gestrichelte Linien die Extrapolation der Anpassung.	121

Abbildung 67. Feldabhängige Magnetisierungskurven $M(H)$ bei 2, 5, 10, 20 und 100 K für (a) Verbindung (4) und (b) Verbindung (8). Offene Symbole zeigen die experimentellen Daten, rote durchgezogene Linien repräsentieren Anpassungsfunktionen basierend auf einem Hamiltonian.	123
Abbildung 68. (a) Austauschkopplungen in Verbindung (4) mit dem dominanten antiferromagnetischen Pfad J_1 (grau) zwischen den drei Cu(1)-Zentren und dem schwächeren Pfad J_2 (blau) zwischen Cu(1) und Cu(2). (b) Austauschpfade in Verbindung (8) mit dem antiferromagnetischen J_1 (orange) zwischen äquatorial verknüpften Cu(II)-Zentren und dem schwächeren ferromagnetischen J_2 (grün) entlang der äquatorial-axialen Brücken.	125
Abbildung 69. (a) Energieschema von einem oktaedrischen Komplex und Aufhebung der Entartung der e_g -Orbitale durch Jahn-Teller Streckung. (b) Cu(II)-Cu(II)-Austausch in Verbindung (8) wobei J_1 (orange) über äquatoriale Stickstoffe koppelt und J_2 (grün) über äquatoriale und axiale Stickstoffe koppelt.	128
Abbildung 70. ESR-Spektren (X-Band, 9,48 GHz) von Verbindung (4) (a) und Verbindung (8) (b), geschlossene Symbole zeigen die experimentellen Daten bei 5 K (blau) und 100 K (schwarz), rote durchgezogene Linien stellen die Lorentz-Anpassung dar. Die Abweichung von einer einzelnen Lorentz-Kurve beginnt bei 60 K (Verbindung (4)) bzw. 80 K (Verbindung (8)).	130
Abbildung 71. Die inversen molaren Suszeptibilitäten $1/\chi_m(T)$ der Verbindungen (4) und (8) wurden gegen die Temperatur aufgetragen und mit den inversen ESR-Intensitäten verglichen, was den überwiegend antiferromagnetischen Charakter der Austauschkopplungen belegt.	131
Abbildung 72. (a) Der g-Faktor aufgetragen gegen die ESR-Intensität von Verbindung (4) (violett) und Verbindung (8) (braun) zeigt den Einfluss der Suszeptibilität auf den g-Faktor. (b) Temperaturabhängigkeit des g-Faktors von Verbindung (4) (violett) und Verbindung (8) (braun).	132
Abbildung 73. a) Die Linienbreite ΔH und b) das Produkt $I_{\text{ESR}} \cdot T \cdot \Delta H$ sind gegen die Temperatur aufgetragen und zeigen für Verbindungen (4) und (8) den gleichen Trend zu höheren Temperaturen.	134

Abkürzungsverzeichnis

[NBu ₄][PF ₆]	Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat
°	Grad
°C	Grad Celsius
μB	Bohr'sches Magneton
³ MC	Metall-zentrierter Triplettzustand
³ MLCT	Metall-Ligand-Ladungstransfer aus einem Metallzentrierten Triplettzustand
Å	Ångström
acac	Acetylacetonat
B3LYP	Becke-3-parameter-Lee-Yang-Parr
BB	Bleaney-Bowers
BF ₄ ⁻	Tetrafluoroborat
bipy	2,2'-Bipyridin
4,4'-bipy	4,4'-Bipyridin
br	breit
btaH	1 <i>H</i> -1,2,3-Benzotriazol
btz	1,1'-dibenzyl-4,4'-bi-1,2,3-triazolyl
CCDC	Cambridge Crystallographic Data Centre
CF ₃ SO ₃ H	Trifluormethansulfonsäure
CHCl ₃	Trichlormethan
cm	Zentimeter
CO	Kohlenstoffmonoxid
CO ₂	Kohlenstoffdioxid
CT	Ladungstransfer
CuAAC	Kupfer(I)-katalysierte Azid-Alkin-Cycloaddition
CV	Cyclovoltammetrie
CW	Continuous wave
θ _{CW}	Curie-Weiss-Temperatur

def2-TZVP	Triple-Zeta-Valenz-Basisatz mit Polarisation (Basisatz der def2-Familie nach Weigend/Ahlrichs)
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DmFc	Decamethylferrocen
DMSO	Dimethylsulfoxid
DOS	Zustandsdichte
Em	Emission
emu	elektromagnetische Einheit
ESI-MS	Electrospray-Ionisations-Massenspektrometrie
ESR	Elektronenspinresonanz
Et ₂ O	Diethylether
Exc	Anregung
f.u.	Formel-Einheit
Fc	Ferrocen
g	Gramm
g-Faktor	Landé-Faktor
GS	Grundzustand
<i>H</i>	Magnetische Feldstärke
H ₂ -bbta	1 <i>H</i> ,5 <i>H</i> -Benzo(1,2- <i>d</i> :4,5- <i>d'</i>)bistriazol
H ₂ -btdd	Bis(1 <i>H</i> -1,2,3-Triazolo[4,5- <i>b</i>],[4',5'- <i>i</i>])dibenzo[1,4]dioxin)
H-btda	1 <i>H</i> -Benzotriazol-5,6-diamin
HCOO ⁻	Formiat
<i>H</i> -cybta	5,6,7,8-Tetrahydro-1 <i>H</i> -naphtho[2,3- <i>d</i>][1,2,3]triazol
<i>H</i> -dibanta	2,5-Di- <i>tert</i> -butylacenaphtho[1,2- <i>d</i>][1,2,3]triazol
HOMO	höchst besetzte Molekülorbitale
HS	High-Spin
HT	Hochtemperatur
<i>H</i> -TTFN ₃	6-(4,5-Bis(propylthio)-1,3-dithiol-2-yliden
HWHM	Halbwertsbreite bei halbem Maximum
Hz	Hertz

I	Strom
ICP-OES	Induktiv gekoppelte Plasma-optische Emissionsspektroskopie
I_{ESR}	doppelt integrierte Intensität des ESR-Signals (proportional zur Spin-Suszeptibilität)
IR	Infrarot
ISC	Intersystem Crossing
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
J	Joule
J	Austauschkopplungskonstante
K	Kelvin
k_{B}	Boltzmann-Konstante
LLCT	Ligand-zu-Ligand-Ladungstransfer
LS	Low-Spin
LUMO	Niedrigste unbesetzte Molekülorbitale
M	Magnetisierung
m/z	Masse-zu-Ladungsverhältnis
Max	Maximum
Me_2btaH	5,6-Dimethyl-1 <i>H</i> -benzotriazol
MeCN	Acetonitril
MF	Mean-Field
MFU-4	Metal-Organic Framework Ulm University-4
M-HOFs	Metallhaltige wasserstoffgebundene Gerüstverbindungen
MOF	Metall-Organische Gerüstverbindung
M_{s}	Sättigungsdaten
N_2O	Distickstoffmonoxid
NO	Stickstoffmonoxid
NO_3^-	Nitrat
Oe	Oersted
OH^-	Hydroxidion
OMe_2btaH	1 <i>H</i> -5,6-Dimethoxy-1,2,3-benzotriazol
OMS	open metal sites

PPh ₃	Triphenylphosphan
PXRD	Röntgenpulverdiffraktometrie
py	Pyridin
QY	Quantenausbeute
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RPA	Random-Phase-Approximation
RT	Raumtemperatur
S	Spin
SBU	Secondary Building Unit; Metall-Organische Struktureinheit, die als Knotenpunkt in Gerüstverbindungen dient.
SCF	Self-Consistent-Field-Methode
SCXRD	Einkristallröntgendiffraktometrie
SF ₆	Schwefel-Hexafluorid
SOC	Spin-Bahn-Kopplung
SQUID	Superconducting Quantum Interference Device
taH	1 <i>H</i> -1,2,3-Triazol
T _c	Curie-Temperatur
TCNQ	Tetracyanochinodimethan
TD-DFT	Zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie
terpy	Terpyridin
TGA	Thermogravimetrische Analyse
Tp ⁻	Tri(1-pyrazolyl)borhydrid (Trispyrazolylborat)
Tp ^{*-}	Tri(3,5-dimethyl-1-pyrazolyl)borhydrid
tta	4,4,4-Trifluor-1-(thiophen-2-yl)butan-1,3-dion
UV	Ultraviolett
V	Volt
Vis	sichtbar
z	Anzahl der benachbarten Spins
ε	Extinktionskoeffizient [L mol ⁻¹ cm ⁻¹]
χ _m	molare Suszeptibilität

1 Einleitung

1.1 Motivation

Koordinationsverbindungen, insbesondere Übergangsmetallkomplexe mit N-Donor-Liganden, spielen in vielen Bereichen der modernen Chemie eine zentrale Rolle. Sie zeichnen sich durch eine außergewöhnliche strukturelle Vielfalt, gezielte chemische Modifizierbarkeit und ein breites Spektrum elektronischer, magnetischer und photophysikalischer Eigenschaften aus. Ihre Anwendungen reichen von der homogenen Katalyse^[1] über die molekulare Elektronik^[2] bis hin zu lichtinduzierten Reaktionen.^[3]

Ein aktuelles Beispiel für die Bedeutung koordinativ aufgebauter Systeme ist die Verleihung des Nobelpreises für Chemie im Jahr 2025 an die Pioniere der Metall-Organischen Gerüstverbindungen (MOFs).^[4] Diese Materialien demonstrieren, wie sich durch die gezielte Kombination Metall-Organischer Bausteine hochgeordnete, funktionale Netzwerke erzeugen lassen. Während MOFs die Prinzipien der Koordinationschemie auf periodische Strukturen übertragen, ermöglichen molekulare Metall-Organische Komplexe die Untersuchung dieser Wechselwirkungen im Detail. Sie dienen als Modellsysteme, um fundamentale Struktur-Eigenschaftsbeziehungen zu verstehen, die auch in erweiterten Materialien relevant sind.

Ein tieferes Verständnis solcher Metall-Organisch aufgebauten Motive ist daher nicht nur für die Grundlagenforschung von Bedeutung, sondern liefert auch wertvolle Impulse für die Entwicklung funktionaler Materialien mit gezielt einstellbaren elektronischen, optischen oder magnetischen Eigenschaften.

Oktaedrisch koordinierte Ru(II)-Komplexe mit d^6 -Elektronenkonfiguration bilden in Kombination mit N-Donor-Liganden äußerst stabile Koordinationsverbindungen und sind bekannt für ihre langlebigen, meist MLCT-dominierten angeregten Zustände. Aufgrund dieser Eigenschaften zeigen sie in zahlreichen Systemen bemerkenswerte photokatalytische und elektrochemische Aktivitäten. In der Photokatalyse, etwa in Farbstoffsolarzellen oder bei der Wasserspaltung, wird diese Eigenschaft bereits gezielt genutzt.^[5] Dabei können angeregte MLCT-Zustände (Metal-to-Ligand Charge Transfer) zur effektiven Ladungstrennung führen.

Ein vielversprechender Ansatz besteht darin, die langlebige Ladungstrennung angeregter Ru(II)-Komplexe zu nutzen, um photoinduzierte Redoxreaktionen an elektronisch gekoppelten 3d-Metallzentren zu ermöglichen.^[6] Durch gezielte Lichtanregung könnten Elektronentransferprozesse auf benachbarte Metallzentren verlagert werden, mit potenzieller Relevanz für photogesteuerte Katalyse.

Gleichzeitig ermöglicht der Diamagnetismus von Ru(II), solche Komplexe auch für magnetische Untersuchungen zu nutzen. In hochsymmetrischen Koordinationsverbindungen kann das zentrale Ru(II)-Ion als strukturstabiler, diamagnetischer Kern fungieren, wodurch magnetische Kopplungen zwischen paramagnetischen Metallzentren in der benachbarten Koordinationsumgebung gezielt untersucht werden können. Insbesondere bei magnetochemisch frustrierten Komplexen – wie etwa metallzentrierten fünfkernigen MM_4 -Tetraedern – erlaubt der Austausch eines paramagnetischen Zentrums durch Ru(II) eine tiefere Einsicht in mögliche Spinfrustrationszustände und quantenmagnetische Phänomene. Die vorliegende Arbeit widmet sich daher der Entwicklung und Charakterisierung neuartiger, Ruthenium(II)-zentrierter Kuratowski-Komplexe mit redoxaktiven peripheren Metallionen. Im Fokus stehen ihre elektrochemischen und photophysikalischen Eigenschaften sowie das Potenzial zur gezielten Steuerung magnetischer Wechselwirkungen. Ziel ist es, neue Strategien zur Synthese funktionaler molekularer Komplexe zu entwickeln, die als Modelle für katalytisch, optisch oder magnetisch aktive Materialien dienen können.

1.2 Koordinationsverbindungen

Die Untersuchung von Metallkomplexen vereint die Bereiche der organischen und anorganischen Chemie. Koordinationsverbindungen bestehen aus zentralen Atomen oder Ionen, in der Regel Metallatomen, die von Liganden umgeben sind. Diese Liganden können geladene oder ungeladene- Atome und Moleküle sein, die über koordinative Bindungen an das Zentralatom gebunden sind. Diese Ligandenmoleküle können sowohl organischen als auch anorganischen Ursprungs sein. Im Gegensatz zur kovalenten Bindung trägt das Donoratom des Liganden in der Regel beide Elektronen zur Bindung bei und fungiert als Lewis-Base, während die Metallionen als Lewis-Säuren agieren.^[7]

Ein prominentes Beispiel ist die Olefinmetathese, für die 2005 der Nobelpreis verliehen wurde.^[8] Hierbei kommen Carbenkomplexe mit Ruthenium oder Molybdän zum Einsatz, wie der Grubbs-Katalysator.^[9] Ein weiteres bedeutendes Beispiel ist der Wilkinson-Katalysator, ein quadratisch-planarer Rhodium(I)-Komplex, der für diverse Anwendungen wie die Hydrierung von Olefinen geeignet ist.^[10] Die nahezu unbegrenzte Vielfalt an Kombinationen von Metallen und Liganden eröffnet ein breites Spektrum an strukturellen und funktionellen Eigenschaften – und damit auch an potenziellen Anwendungen.

Neben mononuklearen Komplexen gewinnen insbesondere polynukleare Koordinationsverbindungen zunehmend an Bedeutung. In solchen Systemen sind zwei oder mehr Metallzentren durch geeignete Liganden miteinander verbunden, was zur Ausbildung komplexer supramolekularer Architekturen führen kann. Die kontrollierte Anordnung mehrerer

Metallionen innerhalb eines Moleküls eröffnet Möglichkeiten für kooperative Effekte, wie etwa elektronische Kopplung,^[11] multizentrische Redoxprozesse oder magnetische Austauschwechselwirkungen.^[12] Darüber hinaus bieten mehrkernige Komplexe oft strukturchemische Besonderheiten, wie definierte Metall-Metall-Abstände, in hochsymmetrischen Anordnungen, die in mononuklearen Systemen naturgemäß nicht realisierbar sind. Diese Eigenschaften machen sie zu attraktiven Kandidaten für Anwendungen in der katalytischen Aktivierung kleiner Moleküle,^[13] zur reversiblen Speicherung von Gasen oder Energie,^[14] molekulare Magnete^[15] oder Lichtabsorber in photochemischen Prozessen.^[16] Insbesondere in der Grundlagenforschung dienen sie als Modellsysteme zur Untersuchung von Wechselwirkungen zwischen Metallzentren, was tiefere Einblicke in die Rolle von Struktur, Symmetrie und elektronischer Kopplung ermöglicht.

1.3 1,2,3-Triazol Liganden

1,2,3-Triazole sind aromatische Heterocyclen mit der Summenformel $C_2H_3N_3$ und bestehen aus einem fünfgliedrigen Ring mit zwei Kohlenstoff- und drei Stickstoffatomen. Sie sind strukturell isomer zu den 1,2,4-Triazolen, unterscheiden sich jedoch deutlich in ihren elektronischen Eigenschaften. Beide Verbindungen liegen in mehreren tautomeren Formen vor, wobei unter Standardbedingungen die 1H-1,2,3-Triazol- und 1H-1,2,4-Triazol-Tautomere energetisch bevorzugt sind.

Aufgrund des hohen Stickstoffanteils sind Triazole insgesamt elektronenarm und wirken primär als schwache σ -Donoren über die Stickstoffatome, zeigen jedoch zugleich einen π -akzeptorischen Einfluss auf benachbarte Systeme. Die unterschiedlichen Positionen der Stickstoffatome führen zu unterschiedlicher Delokalisierung der Elektronendichte im aromatischen System. Im 1,2,3-Triazol ist die Delokalisierung entlang der N_2-N_3 -Bindung stärker ausgeprägt, während im 1,2,4-Triazol vor allem die $N-C-N$ -Einheit zum π -System beiträgt. Diese strukturellen Unterschiede spiegeln sich auch in den physikalischen Eigenschaften wider. So unterscheiden sich 1H-1,2,3- und 1H-1,2,4-Triazol deutlich in Schmelzpunkt und Polarität, was auf ihre unterschiedliche Tautomerie und Bindungssituation zurückzuführen ist. Die entsprechenden Molekülstrukturen der 1H-Tautomere sind in Abbildung 1 dargestellt.^[17]

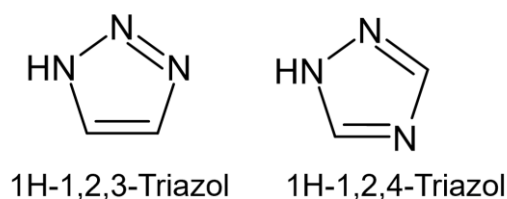


Abbildung 1. 1H-1,2,3-Triazol und 1H-1,2,4-Triazol.

Die Synthese von 1,2,3-Triazolen hat in jüngster Zeit viel Aufmerksamkeit durch die Entwicklung der sogenannten Click-Chemie erhalten, für die 2022 der Nobelpreis für Chemie verliehen wurde. Die klassische Click-Reaktion ist die kupferkatalysierte Reaktion eines Azids mit einem Alkin zur Bildung eines 5-gliedrigen Heteroatomrings: eine Cu(I)-katalysierte Azid-Alkin-Cycloaddition (CuAAC). Diese Variante der Huisgen'schen 1,3-dipolaren Cycloaddition wurde unabhängig voneinander von Valery V. Fokin und K. Barry Sharpless sowie von Morten Meldal entdeckt und ist in Abbildung 2 dargestellt.^[18] Die Click-Reaktion zeichnet sich durch ihre hohe Selektivität, Ausbeute und Geschwindigkeit aus, was sie zu einer äußerst nützlichen Methode für die Synthese von 1,4-substituierten Triazol-Verbindungen macht.

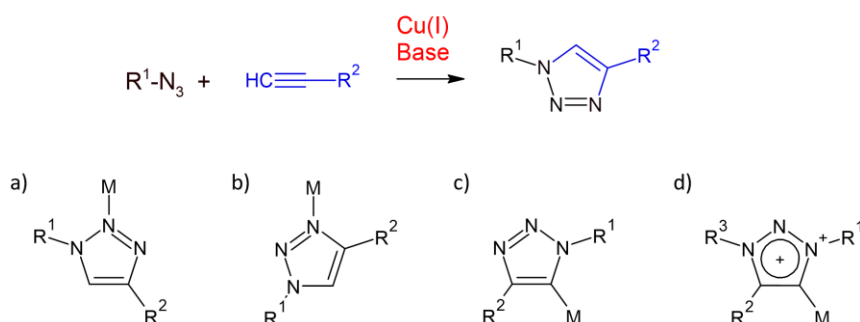


Abbildung 2. Bildung von 1,2,3-Triazolen durch Kupfer(I)-katalysierte Alkin/Azid-Cycloaddition (CuAAC) und verschiedene Koordinationsmodi von 1,2,3-Triazol-basierten Liganden an Metallzentren.

Davon zu unterscheiden ist die klassische Bildung von kondensierten Benzotriazolen, die nicht über eine Cycloaddition, sondern über eine Diazotierung von *o*-Phenylendiaminen erfolgt, siehe Abbildung 3. Dabei reagiert eine der Aminogruppen unter sauren Bedingungen mit Natriumnitrit zu einer N-Nitroso-Verbindung, die intramolekular unter Wasserabspaltung zum aromatischen 1H-1,2,3-Benzotriazol (btaH) cyclisiert.^[19]

Diese Reaktionsweise ist spezifisch für aromatische *o*-Diamine, da sie die Bildung eines kondensierten Ringsystems ermöglicht. Das entstehende Benzotriazol (btaH) ist ein aromatisches, bicyclisches Azol-System, dessen konjugierte Base, das 1,2,3-Benzotriazol-Anion (bta^-), als vielseitiger mehrzähniger Ligand auftreten kann. Dazu gehört: a) η^1 , (b) $\eta^1:\eta^1:\mu_2$ (über N^1 und N^2) und (c) $\eta^1:\eta^1:\eta^1:\mu_3$. Schematisch sind die Koordinationsmodi in Abbildung 3 zu sehen. Während es sehr viele Beispiele für η^1 - und μ_2 -koordinierte Koordinationseinheiten gibt, wird im Folgenden ausschließlich auf μ_3 -koordinierte Triazol-Komplexe eingegangen.

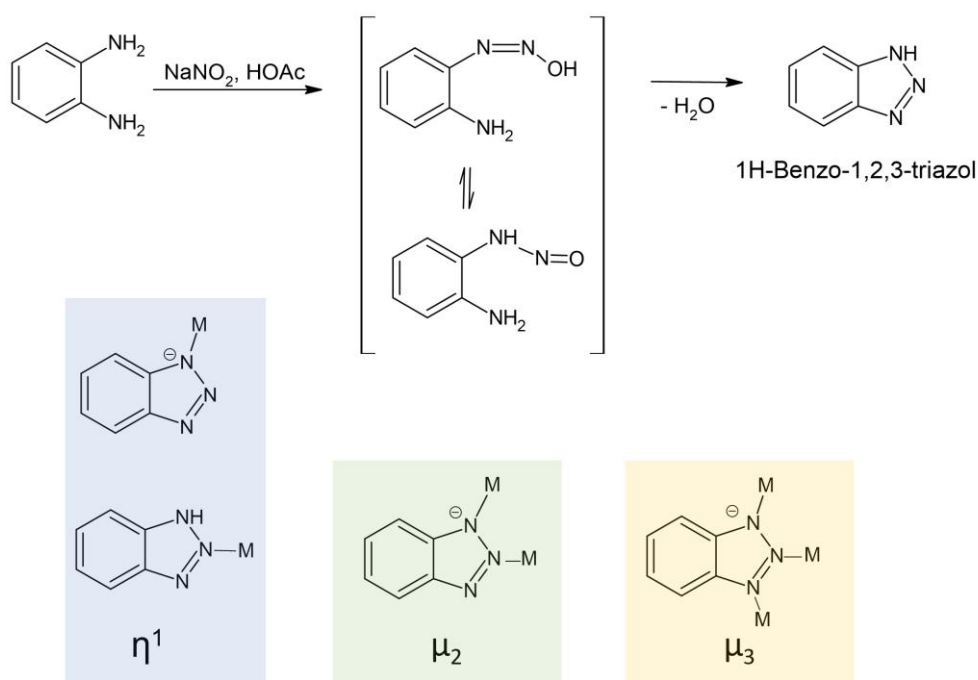


Abbildung 3. Schematische Darstellung der Bildung von 1H-1,2,3-Benzotriazol durch Nitrosierung von *o*-Phenylen-diamin mit Natriumnitrit in Essigsäure und eine Übersicht der wichtigsten Koordinationsmodi von 1,2,3-Benzotriazol- bzw. 1,2,3-Benzotriazol-Liganden.

Der μ_3 -Koordinationsmodus ist für die Koordinationschemie von großer Bedeutung, da sich durch die Koordination drei verschiedener Metallzentren eine Vielzahl an Strukturmöglichkeiten ergeben. Solche Strukturen sind insbesondere für supramolekulare Systeme oder funktionelle Materialien von großem Interesse. Beispiele hierfür sind zum einen Strukturen wie die stark reduzierte $\text{V}^{\text{IV}}_8\text{V}^{\text{III}}_2$ Struktur $[(\text{V}^{\text{IV}}\text{O})_8(\text{V}^{\text{III}})_2(\text{Me}_2\text{bta})_8(\text{OH})_4(\text{OMe})_{10}]$ (siehe Abbildung 4a), welche eine einzigartige quadratisch-prismatische Geometrie zeigt.^[20] Des Weiteren wurden Stuhl-ähnliche heptanukleare Silberverbindungen beschrieben der Form $[\text{Ag}_7(\text{Hbta})_2(\text{bta})_4]^{3+}$, welche mit Hilfe des Keggin-Polyoxometallat-Anions synthetisiert werden können, $[\text{PM}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ ($\text{M} = \text{W}, \text{Mo}$) (siehe Abbildung 4b).^[21] Es wurde ebenfalls von vierkernigen Platin(II)-Komplexen mit zwei μ_3 -verbrückenden 1,2,3-Triazolen berichtet (siehe Abbildung

4c).^[22] 2019 wurden 1,2,3-Triazole auch in Porphyrin-ähnliche Strukturen eingebaut. Hierbei koordiniert ein Lithiumatom im Zentrum des *meso*-Metallaporphyrin (siehe Abbildung 4d).^[23] Die strukturell am besten untersuchten μ^3 -Triazolatkomplexe sind jedoch die sogenannten Kuratowski-Komplexe, eine Klasse von pentanuklearen Komplexen, die im folgenden Kapitel im Detail behandelt werden.

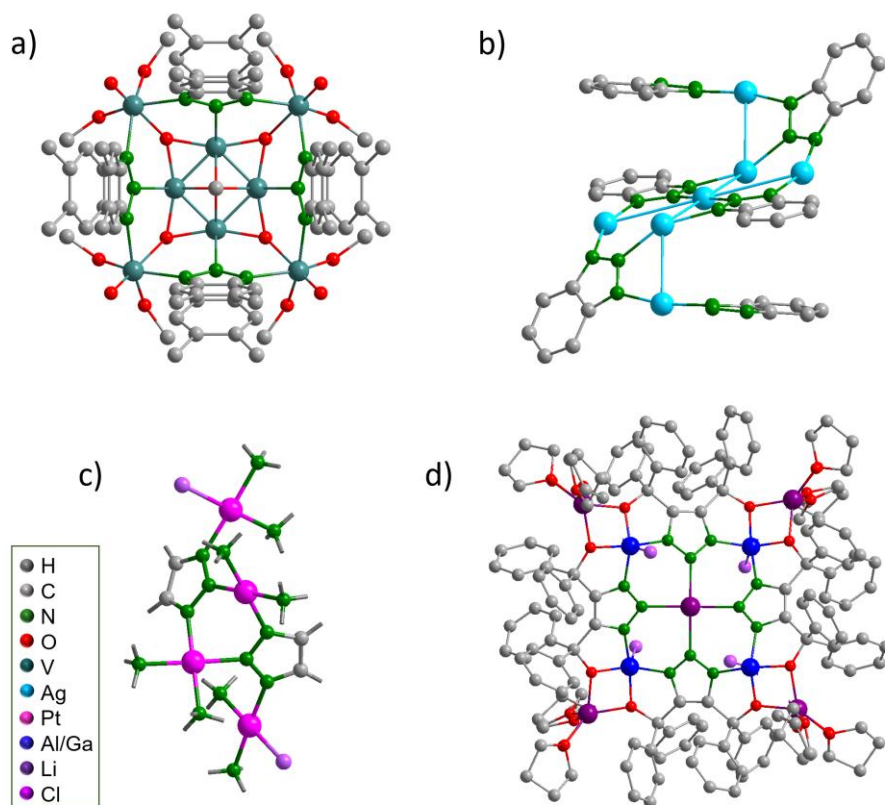


Abbildung 4. Beispiele für μ_3 -kordinierte Strukturen: (a) $[(V^{IV}O)_8V^{III}_2(Me_2bta)_8(OH)_4(OMe)_{10}]$, (b) $[Ag_7(Hbta)_2(bta)_4]^{3+}$ als Kation in der Keggin-POM-Struktur mit $[PM_{12}O_{40}]^{3-}$ (M = W, Mo), (c) $[Pt_4(NH_3)_8Cl_2(ta)_2]^{4+}$; Gegenionen: 2 Cl^- und 2 NO_3^- , (d) heterobimetallische Aluminium- oder Gallium-basierte *meso*-Metallaporphyrin Verbindung.

1.4 Kuratowski-Komplexe

Strukturtyp und Symmetrie

Die fünfkernigen Kuratowski-Komplexe sind Koordinationsstrukturen, die in den letzten 20 Jahren vorwiegend in der Arbeitsgruppe von Prof. Volkmer intensiv erforscht wurden.^{[24][25][26][27][28][29]}

Diese Komplexe bestehen aus einem zentralen Metallion, das von sechs 1,2,3-Triazolaten oktaedrisch koordiniert wird, sowie vier peripheren Metallionen, die ein Tetraeder um das Zentrum bilden.^[24] Innerhalb dieser Struktur ist das zentrale Metallion an das mittlere (N^2) der drei N-Donoratome des Triazolatringsystems gebunden. Die vier peripheren Metallionen hingegen werden jeweils von den äußeren (N^1 oder N^3) Stickstoffatomen der μ_3 -verbrückenden 1,2,3-Triazolate koordiniert. Die Koordinationsumgebung der peripheren Metallzentren wird durch einen anionischen Seitenliganden vervollständigt, wie in Abbildung 5 dargestellt ist. Die Topologie dieser hochsymmetrischen Komplexe entspricht dem nichtplanaren $K_{3,3}$ -Graphen, der 1930 von Kazimierz Kuratowski mathematisch beschrieben wurde.^{[24][30]} Die Bezeichnung „Kuratowski-Komplexe“ wurde von der Volkmer-Gruppe eingeführt, da die Molekülstruktur dieser Verbindungen die von Kuratowski beschriebene Topologie realisiert und damit eine selten realisierte Architektur in der Koordinationschemie darstellt. Diese Analyse schuf die Grundlage, zuvor unabhängig beschriebene pentanukleare Strukturen in einen gemeinsamen konzeptionellen Rahmen einzuordnen und ihre Bedeutung als strukturdefinierte Baueinheiten für erweiterte Koordinationsnetzwerke aufzuzeigen.

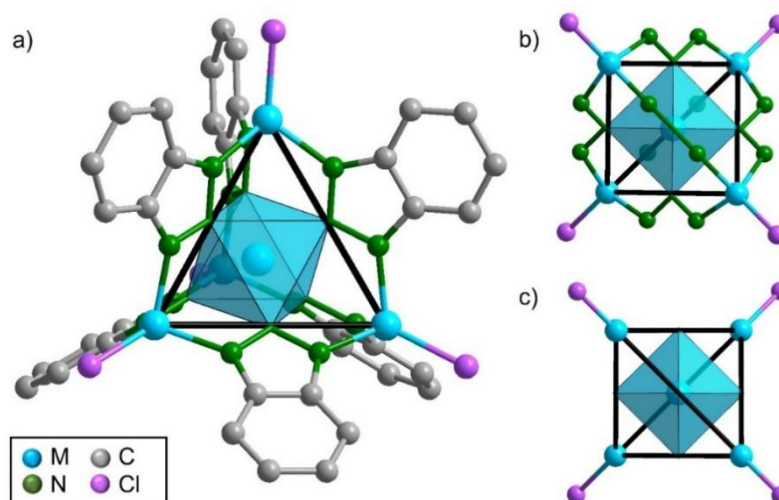


Abbildung 5. (a) Kugel-Stab-Darstellung einer $[M_5Cl_4(bta)_6]$ -Koordinationsseinheit vom Kuratowski-Typ. (b) Erste Reduktionsstufe des Bindungsgerüsts mit Hervorhebung der Metallzentren und koordinierenden Donoratome. (c) Weitere Abstraktion zu einem nichtplanaren $K_{3,3}$ -Bindungsgraphen, der die topologische Konnektivität der Koordinationsseinheit veranschaulicht.

Ligandenvielfalt und Metallzentren

Bereits vor der Einführung des Begriffs Kuratowski-Komplex wurden pentanukleare Kupferkomplexe synthetisiert, deren Struktur rückblickend der Kuratowski-Topologie zugeordnet werden kann.

Der erste solcher $\{Cu^{II}_5\}$ -Komplexe wurde 1978 von Marshall beschrieben, in dem sechs Benzotriazol-Liganden eine pentanukleare Anordnung stabilisieren.^[31] Ursprünglich wurden Benzotriazol-Liganden als Korrosionsinhibitoren untersucht, was zur Entdeckung weiterer Kuratowski-Komplexe mit unterschiedlichen Seitenliganden führte. Eine Reihe von $\{Cu^{II}_5\}$ Kuratowski-Komplexen mit verschiedenen β -Diketonderivat-Liganden wurden synthetisiert, deren magnetische Eigenschaften leichte antiferromagnetische Kopplungen zwischen den Kupferionen zeigten.^[32] Zusätzlich wurde 1981 der erste gemischt-valente Kupfer-Kuratowski-Komplex synthetisiert.^[33] Dabei bleibt das zentrale oktaedrisch koordinierte Kupferion zweiwertig, während die peripheren Kupferionen einwertig sind und mit dem neutralen Seitenliganden *tert*-Butylisocyanid koordiniert sind.

Weitere gemischt-valente Komplexe des Kuratowski-Typs wurden 2007 mit $[Cu^{II}Cu^I_4Cl(bta)_5(PPh_3)_4]$ (PPh_3 = Triphenylphosphan) publiziert,^[34] sowie 2022 eine weitere Reihe von $\{Cu^{II}Cu^I_4\}$ Kuratowski-Komplexen mit unterschiedlichen Phosphanliganden.^[35]

Diese Komplexe wurden hinsichtlich ihrer Absorptionseigenschaften und photothermischen Umwandlungsleistung untersucht. Dabei zeigte sich, dass ihre photothermische Umwandlungseffizienz besser ist als die von reinen Cu(II)-Komplexen.^[35] Darüber hinaus wurden pentanukleare Cobalt-, Nickel- und Zink-Kuratowski-Komplexe mit Nitrat-, Acetylacetonat- und Chlorid-Seitenliganden beschrieben.^[25,34,35,36]

2010 ermöglichte ein einstufiges Selbstorganisationsverfahren die gezielte Synthese heteronuklearer Kuratowski-Komplexe. Die Verteilung der Metallionen wird dabei maßgeblich durch die Ligandenfeldstabilisierungsenergie bestimmt. Offenschalige Ionen wie Fe(II), Co(II), Ni(II) und Cu(II) bevorzugen die zentrale, oktaedrische Koordinationsstelle, während Zn(II) als geschlossene d¹⁰-Spezies bevorzugt peripher eingebaut wird.^[24] Auf diese Weise konnte eine Reihe von heteronuklearen Kuratowski-Komplexen der allgemeinen Formel $[MZn_4Cl_4(Me_2bta)_6]$ (M= Fe^{II}, Co^{II}, Ni^{II}, Cu^{II}, Zn^{II}) hergestellt werden. Die Tatsache, dass die redox-aktiven Metallionen selektiv in die zentralen oktaedrischen Koordinationsstellen eingebracht werden, konnte durch eine Kombination aus magnetischen Messungen, UV-Vis-Spektroskopie sowie energiedispersiver Röntgen- und induktiv gekoppelter Plasma-Atomemissionsspektrometrie-Analyse eindeutig nachgewiesen werden.^[24]

Ein Jahr später gelang die zweistufige Synthese eines heteronuklearen {RuZn₄} Kuratowski-Komplexes. Versuche diesen Komplex über ein direktes Selbstorganisationsverfahren herzustellen blieben erfolglos, weshalb zunächst ein Ruthenium-Vorläuferkomplex synthetisiert werden musste. Dieser besteht entweder aus dem gut charakterisierten $[Ru(MeCN)_6][ZnCl_4]$ (MeCN = Acetonitril) Komplex oder aus einem undefinierten Vorläufer, der durch die Reaktion von $[RuCl_2(DMSO)_4]$ (Dichloridotetrakis-(dimethylsulfoxid)ruthenium(II)) mit einem Überschuss an Me₂btaH entsteht. Im ersten Beispiel wurde $[Ru(MeCN)_6][ZnCl_4]$ mit Me₂btaH und ZnCl₂ umgesetzt, wobei $[RuZn_4Cl_4(Me_2bta)_6]$ mit einer geringen Ausbeute von 16 % erhalten wird. In der alternativen Reaktion, wurde zunächst der undefinierte Vorläuferkomplex hergestellt, der die vorgeschlagene Struktur $[Ru(Me_2bta)_6]Cl_2$ besitzt. Daraufhin erfolgt die Umsetzung des Vorläuferkomplexes mit ZnCl₂ in DMF solvothermal und $[RuZn_4Cl_4(Me_2bta)_6]$ wird mit einer etwas höheren Ausbeute von 26 % erhalten. Die photophysikalischen Eigenschaften des Komplexes wurden sowohl in Lösung als auch im Festkörper untersucht. Dabei konnte eine Emission mit einer langen Lebensdauer von 17.4 µs des photonisch angeregten Zustands im Festkörper festgestellt werden, die auf eine Besetzung des angeregten Triplettzustands infolge einer effizienten Singulett-zu-Triplett-Intersystem-Crossing-Prozesses zurückzuführen ist.^[37] Die lange Lebensdauer resultiert aus der spin-verbotenen Relaxation dieses ³MLCT-Zustands in den elektronischen Grundzustand.

Durch Ligandenmodifikation wurden weitere Funktionalisierungen erzielt. Der Austausch der anionischen, einzähnigen Seitenliganden durch dreizähnige Tp*-Liganden (Tris(3,5-dimethyl-1-pyrazolyl)borat, ("Skorpionat")) wurde durchgeführt, um eine stabilere und wohldefinierte oktaedrische Koordinationsgeometrie an den peripheren Metallzentren zu gewährleisten. Neben diesem strukturellen Effekt führte die Einführung der Tp*-Liganden auch zu einer deutlich verbesserten Löslichkeit und damit zu einer erleichterten charakteristischen Untersuchung der Komplexe.^[26]

Des Weiteren konnten metallorganische $[Zn_5L_4(Me_2bta)_6]$ (L= Methanid, Ethanid) Kuratowski-Komplexe hergestellt werden. Hierfür wurde Diethylzink oder Dimethylzink als metallorganische Ausgangsverbindungen verwendet, die beim Mischen mit dem Liganden spontan die gewünschten Komplexe ergaben. Diese metallorganischen Zink-Komplexe weisen eine sehr hohe Stabilität und keinerlei Reaktivität mit elektrophilen Reaktanten wie Aldehyden auf, die üblicherweise leicht mit Organozinkverbindungen reagieren.^[27]

Eine weitere Möglichkeit neue Eigenschaften in Kuratowski-Komplexen zu erhalten, ist die Funktionalisierung der 1,2,3-Triazol Liganden. Vor kurzem wurde die Synthese von Kuratowski-Komplexen mit 1*H*-Benzotriazol-5,6-Diamin Liganden (*H*-bt_{da}) beschrieben. Die zusätzliche Diamin-Funktionalität dieser Liganden ermöglicht die Ausbildung von intramolekularen und intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen, wodurch sich leicht metallhaltige, wasserstoffgebundene Gerüststrukturen (M-HOFs) bilden können. Um zu verhindern, dass die freien Aminogruppen an die peripheren Zn–Cl-Koordinationsstellen binden, wurden die Chloridliganden postsynthetisch durch Trispyrazolylborat (Tp)- bzw. (Tp*)-Liganden ersetzt. Dieser Austausch sättigt die Koordinationssphäre der äußeren Zn-Zentren ab und stabilisiert dadurch die Ausbildung der wasserstoffgebundenen Gerüststruktur, welche eine permanente Porosität aufweist.^[29]

Darüber hinaus wurden 1,2,3-Triazol-Liganden mit einem verlängerten molekularen Rückgrat synthetisiert, darunter *H*-Cybta (5,6,7,8-Tetrahydro-1*H*-naphtho[2,3-*d*][1,2,3]triazol) und *H*-dibanta (2,5-Di-tert -butylacenaphtho[1,2-*d*][1,2,3]triazol). Die photophysikalischen Eigenschaften der entsprechenden Kuratowski-Komplexe wurden untersucht. Dabei zeigte sich, dass die π -System-Erweiterung des Dibanta-Liganden zu einer Rotverschiebung der Emission im Vergleich zum Cybta-Liganden führt (Dibanta $\lambda_{max}^{em} = 470$ nm (Komplex); Cybta $\lambda_{max}^{em} = 357$ nm (Komplex)). Die Kristallstruktur des Dibanta-Komplexes weist aufgrund des voluminösen, sterisch anspruchsvollen Liganden eine permanente Porosität mit einer BET-Oberfläche von $333\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ auf.^[28] Die raumfüllenden Substituenten verhindern eine dichte

Packung der Moleküle im Kristallgitter und erzeugen intermolekulare Hohlräume, die auch nach Entfernung von Lösungsmitteln erhalten bleiben.

Um die Koordinationsumgebung der peripheren Zn(II)-Zentren zu stabilisieren und eine unerwünschte Koordination der funktionalisierten Liganden oder von Lösungsmittelmolekülen an freie Zn–Cl-Stellen zu verhindern, wurden die Chlorid-Seitenliganden gezielt durch dreizählige monoanionische Liganden wie (Tp) oder (Tp*) ersetzt.

Dieser Ligandenaustausch führt zu einer stabileren, näherungsweise oktaedrischen Geometrie und fixiert die Struktur des Komplexes, wodurch die Ausbildung der beobachteten porösen Festkörperstruktur unterstützt wird.

Des Weiteren wurde 2016 ein redoxaktiver Triazol-Ligand *H*-TTFN₃ (6-(4,5-Bis(propylthio)-1,3-dithiol-2-yliden)-1*H*-[1,3]dithiolo[4',5':4,5]benzo[1,2-*d*][1-3]triazol) synthetisiert und mit Cu(tta)₂ umgesetzt ([tta] = 4,4,4-Trifluor-1-(thiophen-2-yl)butan-1,3-dion). Dabei entsteht der Kuratowski-Komplex [Cu₅(tta)₄(TTFN₃)₆] der im Hinblick auf seine Absorptionseigenschaften sowie sein elektrochemisches Verhalten untersucht wurde. Darüber hinaus wurde eine antiferromagnetische Kopplung zwischen den Kupferzentren nachgewiesen, wodurch die Multifunktionalität dieses Komplexes mit Beiträgen aus elektronischer, magnetischer und photophysikalischer Aktivität belegt werden konnte.^[38]

Ein strukturell pentanuklearer, jedoch topologisch abweichender Komplex ist der Th^{IV}-Komplex [Th₅(NO₃)₈{(py)₂C(O)₂}]₆, der aus einem Di(2-pyridyl)keton-Ligandenvorläufer synthetisiert wurde.^[39] Dieser weist Koordinationszahlen von über sechs auf, die für Th(IV)-Verbindungen typisch sind, bildet jedoch keine μ₃-verbrückende Ligandenarchitektur und erfüllt damit nicht die für Kuratowski-Komplexe charakteristische K_{3,3}-Topologie.

Das Beispiel verdeutlicht, dass nicht alle pentanuklearen Metallkomplexe automatisch der Kuratowski-Klasse zugeordnet werden können, auch wenn sie geometrisch eine ähnliche Kernanordnung besitzen.

Abbildung 6 zeigt alle 1,2,3-Triazol-Liganden die bisher für die Synthese von Kuratowski-Komplexen verwendet werden konnten. Tabelle 1 listet die bekannten fünfkernigen Komplexe von Kuratowski-Typ auf und beschreibt die Koordination der äußeren Metallzentren.

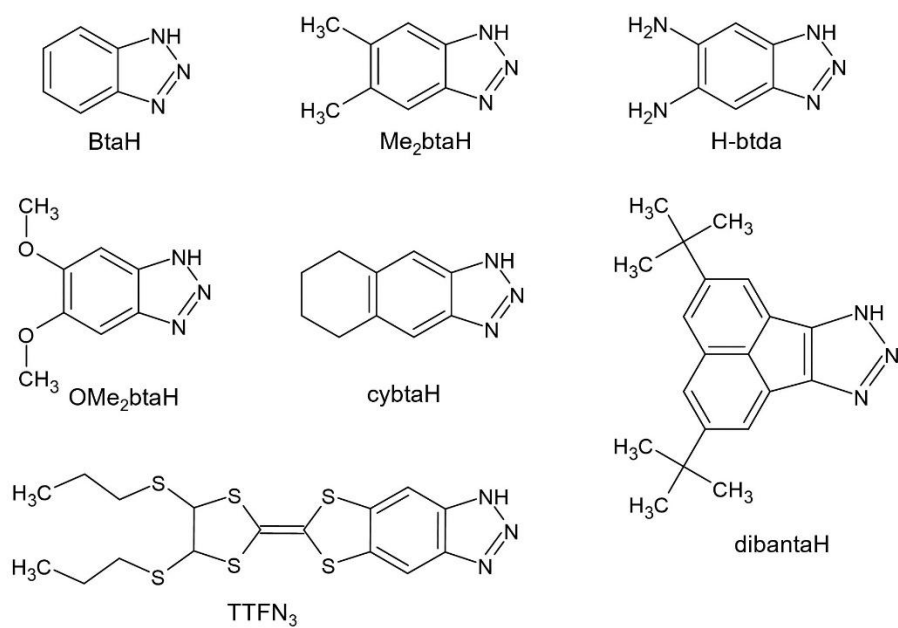


Abbildung 6. Unterschiedliche 1,2,3-Triazole, die zur Synthese von Kuratowski-Komplexen verwendet wurden.

Tabelle 1. Zusammenfassung der bekannten fünfkernigen Komplexe vom Kuratowski-Typ.

Nr.	Molekularformel	Koordination von äußeren Metallzentren	Ref
1	$[\text{Cu}_5(\text{bta})_6(\text{acac})_4]$	Quadratisch-pyramidale Koordination der peripheren Cu(II)-Ionen über acac-Chelatliganden (acac = Acetylacetonat)	[31]
2	$[\text{Cu}_5(\text{bta})_6(\text{R})_4]$ (R = tfpbd, trop, Phpd, Mepd, Ph-pd, $\text{C}_4\text{H}_3\text{S}/\text{CF}_3\text{-pd}$)	Quadratisch-pyramidale Koordination der peripheren Cu(II)-Ionen über β -Diketonat Chelatliganden	[32]
3	$[\text{Cu}_5(\text{bta})_6(t\text{-C}_4\text{H}_9\text{NC})_4]$	Periphere Cu(I)-Zentren tetraedrisch koordiniert	[33]
4	$[\text{Cu}_5\text{Cl}(\text{bta})_5(\text{PPh}_3)_4]$	Drei periphere Cu(I)-Zentren sind tetraedrisch und eines fünffach koordiniert (durch einen zusätzlichen Chloridliganden)	[34]
5	$[\text{Cu}_5(\text{bta})_6(\text{L})_4]$ (L = PPh_3 , Ph_2PPy , PCy_3 , $\text{P}(\text{MePh})_3$)	Periphere Cu(I)-Zentren tetraedrisch koordiniert	[35]
6	$[\text{Zn}_5(\text{acac})_4(\text{bta})_6]$	Periphere Zn(II) sind fünffach über acac-Chelatliganden koordiniert	[34,36a]
7	$[\text{Zn}_5(\text{bta})_6(\text{NO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})]$	Drei quadratisch-pyramidale Zn(II)-Zentren und ein oktaedrisches Zn(II)-Ion mit zusätzlicher Koordination an ein H_2O -Molekül	[36b] [36c]
8	$[\text{M}_5(\text{bta})_6(\text{NO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_4]$ (M = Ni, Co)	Periphere Metallzentren sind oktaedrisch über je ein $[\text{NO}_3]$ und ein H_2O koordiniert	[36d]
9	$[\text{Ni}_5(5\text{Mebta})_6(\text{dbm})_4(\text{Me}_2\text{CO})_4]$	Periphere Metallzentren sind oktaedrisch über dbm Seitenliganden und ein Me_2CO Molekül koordiniert	[36e]
10	$[\text{Zn}_5\text{Cl}_4(\text{Me}_2\text{bta})_6]$	Periphere Zn(II)-Zentren sind tetraedrisch koordiniert	[25]
11	$[\text{MZn}_4\text{Cl}_4(\text{Me}_2\text{bta})_6]$ (M = Zn, Fe, Co, Cu)	Periphere Zink-Zentren sind tetraedrisch koordiniert	[24]
12	$[\text{RuZn}_4\text{Cl}_4(\text{Me}_2\text{bta})_6]$	Periphere Zn(II)-Zentren sind tetraedrisch koordiniert	[37]
13	$[\text{Zn}_5\text{Cl}_4(\text{ta})_6]$	Periphere Zn(II)-Zentren sind tetraedrisch koordiniert	[37]
14	$[\text{Zn}_5(\text{Me}_2\text{bta})_6(\text{R})_4]$ R = Et ⁻ , Me ⁻	Periphere Zn(II)-Zentren sind tetraedrisch koordiniert	[27]

15	$[\text{Co}_5(\text{Me}_2\text{bta})(\text{Tp}^*)_4]$	Periphere Co(II)-Zentren sind oktaedrisch koordiniert	[26]
16	$[\text{Zn}_5\text{Cl}_4(\text{cybta})_6]$	Periphere Zn(II)-Zentren sind tetraedrisch koordiniert	[28]
17	$[\text{Zn}_5\text{Cl}_4(\text{Dibanta})_6]$	Periphere Zn(II)-Zentren sind tetraedrisch koordiniert	[28]
18	$[\text{Zn}_5\text{X}_4(\text{bt da})_6]$ X = Br, Cl, Tp, Tp*	Periphere Zn(II)-Zentren mit Bromid- und Chlorid-Seitenliganden sind tetraedrisch koordiniert. Periphere Zn(II)-Zentren mit (Tp) und (Tp*) Seitenliganden sind oktaedrisch koordiniert.	[29]
19	$[\text{Cu}_5(\text{tta})_4(\text{TTFN}_3)_6]$	Cu(II)-Zentren sind über [tta] Chelatliganden quadratisch-pyramidal koordiniert	[38]
20	$[\text{Th}_5(\text{NO}_3)_8\{(\text{py})_2\text{C}(\text{O})_2\}_6]$	Periphere Th(IV)-Zentren sind zehnfach koordiniert	[39]

bta = 1,2,3-Benzotriazol; ta = 1,2,3-Triazol; Me₂bta = 5,6-Dimethyl-1,2,3-Benzotriazol; 5Mebta = 5-Methyl-1,2,3-Benzotriazol; DMF = *N,N'*-Dimethylformamid; PPh₃ = Triphenylphosphin; Ph₂PPy = Diphenyl-2-pyridylphosphan; PCy₃ = Tricyclohexylphosphan; P(MePh)₃ = Tri(*p*-tolyl)phosphan; acac = Acetylaceton; dbm = Dibenzoylmethan; Me₂CO = Aceton;

1.5 Magnetische Eigenschaften von Kuratowski-Komplexen

Geometrisch frustrierte Systeme gehören zu den zentralen Forschungsfeldern der molekularen Magnetochemie. Besonders Strukturen, in denen mehrere magnetisch aktive Zentren auf einer Dreiecks- oder Tetraederanordnung angeordnet sind, erlauben die gezielte Untersuchung konkurrierender antiferromagnetischer Austauschwechselwirkungen.^[40] In solchen Geometrien können nicht alle Austauschpfade gleichzeitig energetisch günstig erfüllt werden, was zu einer Vielzahl entarteter oder nahezu entarteter Grundzustände führt (vgl. Abbildung 7). Diese Form der magnetischen Frustration ist in molekularen Clustern zwar nicht mit makroskopischen Spinflüssigkeiten vergleichbar, bietet aber wertvolle Einblicke in die lokalen Austauschmechanismen und Spinkorrelationen kleiner Spinnetze. Damit stellen molekulare Systeme wie Kuratowski-Komplexe Modellverbindungen für frustrierte Magnetismen im kleinsten Maßstab dar, bei denen strukturelle Symmetrie und Ligandenarchitektur gezielt variiert werden können.^{[41], [42]}

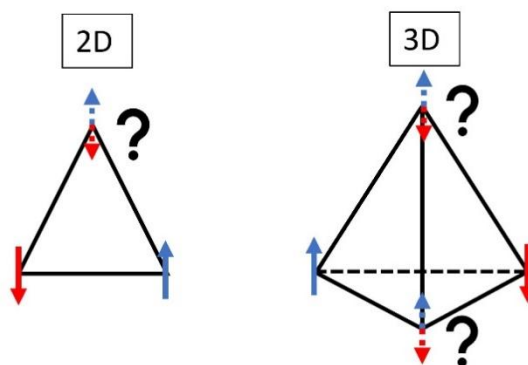


Abbildung 7. Geometrische Frustration aus halbzahligen Ising-Spins in einem dreieckigen und tetraedrischen Gitter mit Entartung des Grundzustands.

Im klassischen Ising-Modell entsteht Frustration durch unlösbare Anordnungen, bei denen nicht alle Spins antiparallel ausgerichtet sein können. In Systemen mit Heisenberg-Charakter führen die zusätzlichen kontinuierlichen Freiheitsgrade der Spins zu konkurrierenden Austauschwechselwirkungen, die energetisch günstige, jedoch vielfach entartete Zustände erzeugen. Bereits geringe Anisotropien oder Wechselwirkungen mit entfernten Nachbarzentren können solche Systeme zusätzlich destabilisieren und zu unkonventionellen magnetischen Grundzuständen führen.^[43]

Die hochsymmetrische Struktur der Kuratowski-Komplexe basiert auf einer metallzentrierten Tetraeder-Anordnung, bei der ein zentrales Metallion über sechs μ_3 -verbrückende 1,2,3-Triazolatliganden mit vier peripheren Metallionen verknüpft ist. Diese definierte Topologie erlaubt die gezielte Untersuchung intra- und intermolekularer Austauschpfade sowie der Einflüsse geometrischer Verzerrungen auf das magnetische Verhalten.

Unter den homonuklearen, fünfkernigen Cu(II)-Komplexen wurde $[\text{Cu}_5(\text{acac})_4(\text{bta})_6]$ mittels SQUID-Messungen auf seine magnetischen Eigenschaften hin untersucht, wobei eine schwache antiferromagnetische intramolekulare Kopplung zwischen den fünf Cu(II)-Zentren beobachtet wurde.^[32] Trotz der geringen Kopplungsstärke ist diese Beobachtung charakteristisch für Cluster mit konkurrierenden Austauschwegen, da bereits geringe Abweichungen von der idealen Tetraedersymmetrie zu einer Teilentartung der Spingrundzustände führen können.

Auch bei $\{Co_5\}$ -Kuratowski-Komplexen konnte gezeigt werden, dass sich durch Variation der Koordinationsumgebung der peripheren $Co(II)$ -Ionen die Austauschkonstanten gezielt beeinflussen lassen.^[26] Hierbei treten zwei Hauptkopplungen auf:

- (1) zwischen dem zentralen und den vier peripheren Metallionen, und
- (2) innerhalb des peripheren Tetraeders.

Das Zusammenspiel dieser Pfade führt zu konkurrierenden magnetischen Wechselwirkungen, die das magnetochemische Verhalten bestimmen und Kuratowski-Komplexe zu Modellsystemen für strukturell bedingte Frustration auf molekularer Ebene machen.

Trotz ihrer tetraedrischen Anordnung und klar definierten Austauschpfade zeigen homometallische $\{Cu_5\}$ - und $\{Co_5\}$ -Komplexe bislang nur schwache antiferromagnetische Kopplungen. Dies entspricht dem Erwartungsfall für Systeme mit wenigen, nur schwach wechselwirkenden Spins, in denen keine kollektiven Spinzustände entstehen.

Die magnetischen Eigenschaften dieser Cluster sind daher weniger durch ausgeprägte Frustrationseffekte, sondern vielmehr durch das Gleichgewicht konkurrierender Austauschwechselwirkungen bestimmt, deren relative Stärke empfindlich auf strukturelle Details wie Metall–Metall-Abstände und Ligandenverzerrungen reagiert.

Gerade diese Sensitivität macht Kuratowski-Komplexe zu wertvollen Modellsystemen, um den Übergang von lokalen, schwachen Austauschwechselwirkungen hin zu frustrierten, multizentrischen Kopplungssituationen gezielt zu untersuchen. Die charakteristische Symmetrie der fünfkernigen Koordinationseinheit bleibt auch in dreidimensionalen Koordinationsnetzwerken erhalten, sodass Metall-Organischen Gerüstverbindungen (MOFs) mit wiederholten Kuratowski-Sekundärbausteinen ebenfalls komplexe magnetische Kopplungsmuster zeigen können.^[44]

Aufgrund ihrer periodischen Anordnung und elektronischen Konnektivität können solche Systeme interessante Perspektiven eröffnen, sowohl für das Studium kollektiver Spinzustände in vernetzten Clustern, als auch für die Entwicklung funktionaler, strukturell definierter Quantenmaterialien.

Metall-Organischen Gerüstverbindungen mit Kuratowski-Sekundärbaueinheiten werden im folgenden Abschnitt näher diskutiert.

1.6 Kuratowski-Sekundärbaueinheiten in Metall-Organischen Gerüstverbindungen

Metall-Organische Gerüstverbindungen (MOFs) sind kristalline Koordinationsverbindungen, die aus Metallionen oder Metall-Clustern als Knotenpunkten und organischen Liganden als Brücken bestehen. Je nach Art der Verknüpfung können daraus diskrete (0D) molekulare Einheiten oder eindimensionale (1D) Kettenstrukturen hervorgehen; bei höherer Konnektivität entstehen zweidimensionale (2D) Schichten oder dreidimensionale (3D) Netzwerke.

Die organischen Linker besitzen häufig eine gewisse Konformationsflexibilität, was zu struktureller Vielfalt und teils dynamischem Verhalten führen kann.^[45]

In den hier behandelten Systemen werden dagegen bevorzugt starre, π -konjugierte Liganden eingesetzt, um wohldefinierte Koordinationsgeometrien und eine kontrollierte Netzwerktopologie zu erzielen.

Gemäß der Definition der International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) handelt es sich bei MOFs um Koordinationsnetzwerke mit organischen Liganden, die potenzielle Hohlräume enthalten.^[46]

Im Zuge der Entwicklung von MOFs wurden verschiedene Synthesestrategien etabliert. In den letzten Jahrzehnten hat sich insbesondere das Konzept der Secondary Building Units (SBUs) durchgesetzt, das maßgeblich von Yaghi und Eddaoudi geprägt wurde.^[47] Dabei werden SBUs als diskrete, niedermolekulare, Metall-Organische Koordinationseinheiten mit wohldefinierten, hochsymmetrischen Koordinationsgeometrien verstanden. Diese bilden die Grundlage für ein modulares Bauprinzip, das an ein Baukastensystem aus Steckbausteinen erinnert.

Die daraus entstehenden Netzwerke basieren häufig auf wiederkehrenden Sekundärbaueinheiten (SBUs) und zeigen dadurch eine hohe strukturelle Ähnlichkeit. Durch gezielte Variation der organischen Linker lassen sich auf dieser Grundlage isoretikuläre Gerüstsysteme erzeugen, die bei gleichbleibender Topologie unterschiedliche Porengrößen und physikalische Eigenschaften aufweisen können.^[48] Dabei fungiert der Ligand als strukturelles Rückgrat des Netzwerks, dessen Länge und Funktionalisierung die Geometrie der Poren und die Wechselwirkungen innerhalb des Gerüsts bestimmen.^[49]

Abbildung 8 zeigt exemplarisch verschiedene MOFs, die auf Kuratowski-SBUs basieren. Je nach verwendetem Liganden ergeben sich dabei unterschiedliche Netzwerktopologien. So weist das in Abbildung 8a dargestellte $M(\text{ta})_2$ -Netzwerk eine dia-Topologie auf, die durch tetraedrisch verknüpfte Kuratowski-SBUs charakterisiert ist. Diese Anordnung entspricht strukturell dem Diamant-Gitter, bei dem jedes Knotenmotiv über vier gleichwertige Verknüpfungspunkte mit Nachbareinheiten verbunden ist.^[50]

Das Zink-basierte MOF MFU-4 (Abbildung 8b) bildet eine pcu-Topologie, bei der die Kuratowski-SBUs als sechsfache Verbindungsknoten fungieren und über lineare Linker ein

primitives kubisches Netzwerk aufbauen.^[51] Die isoretikuläre Variante MFU-4l weist dieselbe Topologie auf, jedoch mit verlängerten organischen Linkern, was zu vergrößerten Poren und einer höheren spezifischen Oberfläche führt.^[52] Auf dieser Struktur basiert auch das funktionalisierte MOF CFA-19, das trotz gezielter chemischer Modifikationen die charakteristische pcu-Netzwerkarchitektur beibehält.^[53]

Eine weitere Möglichkeit zur Darstellung dieser MOFs ist die zweistufige Synthese, bei der zunächst ein Kuratowski-Komplex isoliert wird. Anschließend wird ein bifunktionaler Ligand hinzugegeben, der die Seitenliganden an den peripheren Metallionen austauscht und so die Ausbildung des dreidimensionalen Netzwerks ermöglicht. Dieses Verfahren wurde unter anderem für Zink-Kuratowski-Komplexe mit Nitrat-Seitenliganden beschrieben. Dabei kamen verschiedene Ligandentypen zum Einsatz, etwa Tetracyanoquinodimethan (TCNQ)^[36d] oder Dicarboxylaten^[36b,36c], die benachbarte Kuratowski-SBUs koordinativ verknüpfen, siehe Abbildung 8c.

Die in Abbildung 8a und b gezeigten MOF-Strukturen gehören zu den am besten untersuchten Vertretern auf Basis von Kuratowski-SBUs. Ihre strukturellen und funktionellen Eigenschaften werden in den folgenden beiden Kapiteln im Detail betrachtet.

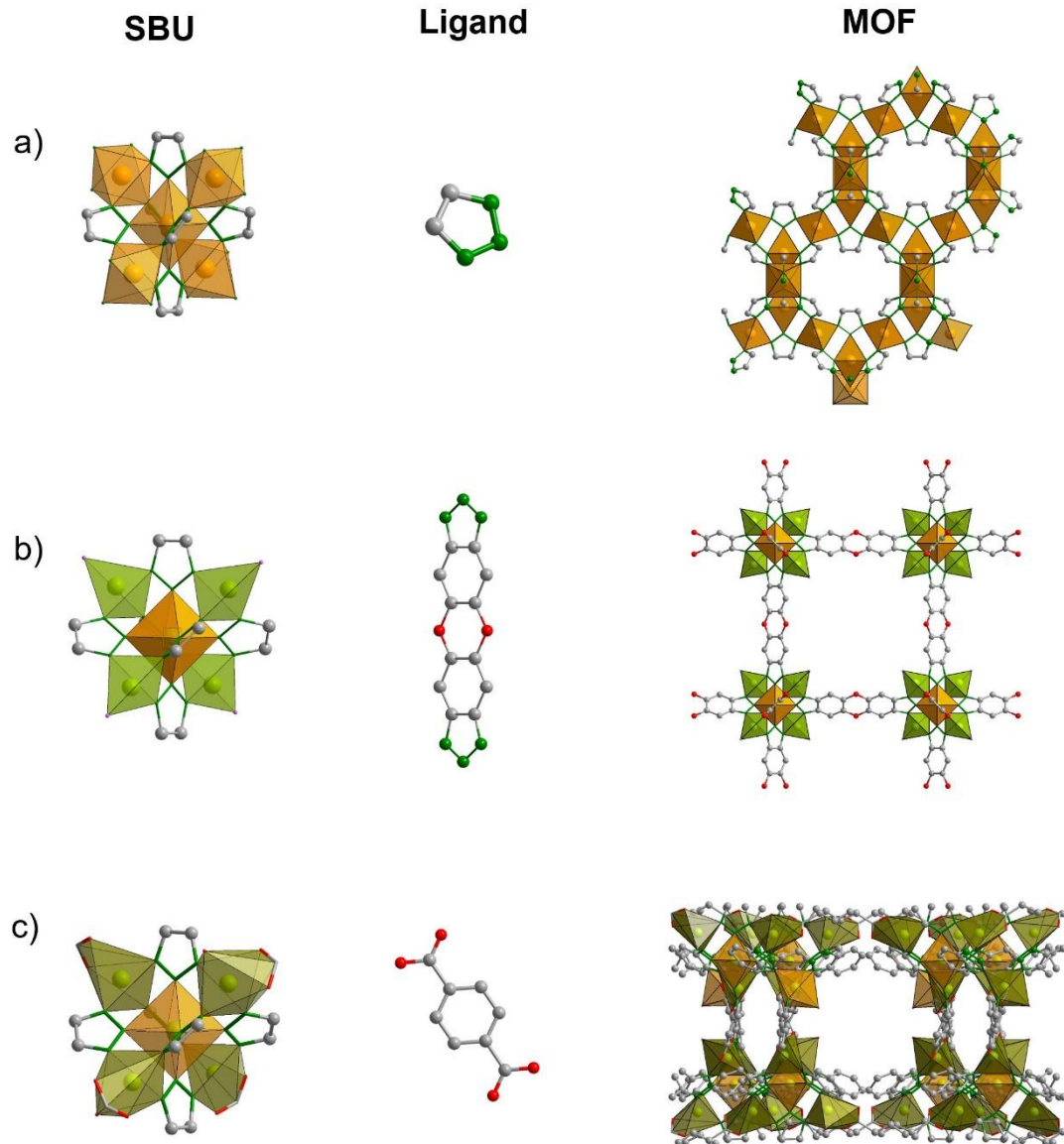


Abbildung 8. Kugel-Stab-Darstellung der SBUs und organischen Liganden verschiedener MOFs mit Kuratowski SBU: (a) $M(\text{ta})_2$ mit dia-Topologie (b) MFU-4l mit *pcu*-Topologie (c) Carboxylat-basiertes MOF mit koordinativer Verknüpfung über bifunktionale Liganden. (C: grau, N: grün, O: rot, Zn(tetragonal): hellgrün; Zn(fünfach koordiniert): dunkelgrün, Zn(oktaedrisch): orange.

1.6.1 Kondensierte Kuratowski-Komplexe und $M(\text{ta})_2$ Netzwerke

Neben der vollständigen Vernetzung zu $M(\text{ta})_2$ -Netzwerken existieren auch teilkondensierte Strukturen, in denen mehrere Kuratowski-Kerne über gemeinsame Metallionen verbunden sind. Diese bilden mehrkernige Koordinationseinheit mit mehr als 5 Metallzentren, mit erweiterten magnetischen und elektronischen Eigenschaften, ohne jedoch die Kriterien eines dreidimensionalen Netzwerks zu erfüllen.

Neunkernige Kuratowski-Komplexe

Abhängig von der Größe des 1,2,3-Triazol-Liganden kommt es in Komplexen zu sterisch bedingter Hinderung. Bei 1,2,3-Triazolen mit mittlerer sterischer Hinderung, wie zum Beispiel btaH, können Metallionen neunkernige Komplexe, statt der fünfkernigen Kuratowski-Komplexe bilden. Hierbei kommt es zu einer Kondensation von lakunären Kuratowski-Komplexen, bei der eines der peripheren Metallzentren von zwei lakunären Kuratowski-Komplexfragmenten geteilt wird, wie es schematisch in Abbildung 9 dargestellt ist.^[54]

Ein Beispiel hiervon ist der Komplex $[\text{Fe}^{\text{II}}_3\text{Zn}_6\text{Cl}_6(\text{OMe}_2\text{bta})_{12}]\text{-DMF}$ (OMe_2btaH = 5,6-Dimethoxy-1,2,3-benzotriazol; DMF = N,N'-Dimethylformamid) Komplex. In dieser Verbindung sind die sechs peripheren Zn-Ionen tetraedrisch koordiniert, während die übrigen drei Fe^{II} -Ionen sechsfach koordiniert sind. Die Elektronenstruktur von den Fe^{II} -Zentren zeigt dabei einen faszinierenden thermisch induzierten Spin-Crossover-Effekt. Bei Raumtemperatur befinden sich zwei von den drei hexakoordinierten Fe^{II} -Ionen im High-Spin-Zustand (HS), während ein Fe^{II} -Ion einen Low-Spin-Zustand (LS) aufweist, was durch Einkristall Röntgendiffraktometrie und UV-Vis-Messungen bestätigt wurde. Nach Entfernung der co-kristallisierten DMF-Moleküle konnte beim Abkühlen auf 160 K ein HS-Zustand für alle drei Fe^{II} -Ionen nachgewiesen werden. Beim weiteren Abkühlen auf 7 K durchläuft allerdings nur das zentrale Fe^{II} -Ion einen HS- zu LS-Spin Crossover.^[55]

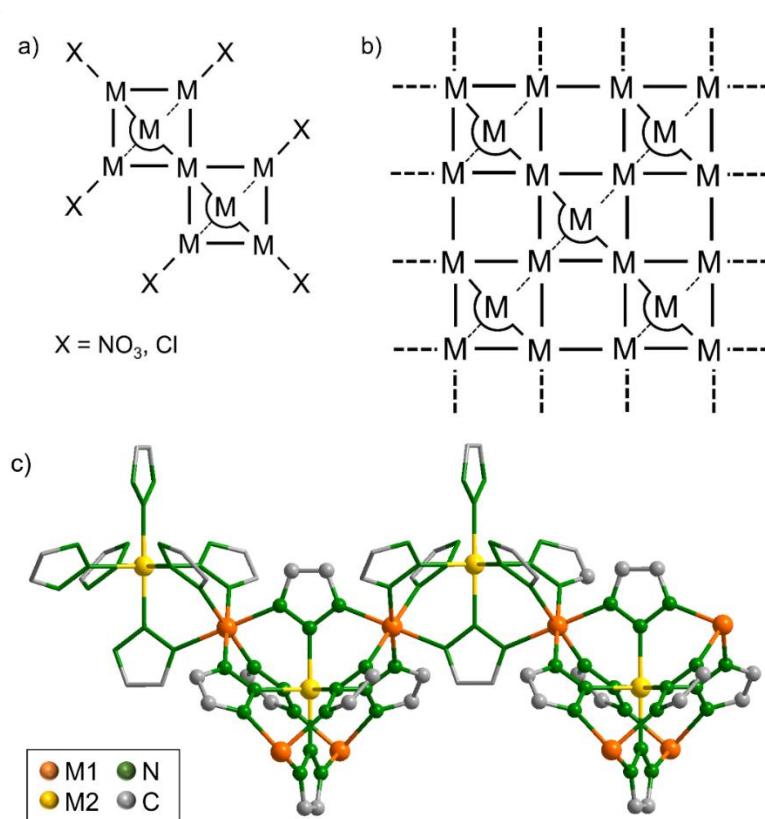


Abbildung 9. Kondensation von Kuratowski-SBUs, (a) schematischer neunkerniger Komplex, (b) schematisches $M(\text{ta})_2$ Netzwerk (c) Kugel-Stab-Darstellung eines Ausschnitts von $M(\text{ta})_2$.

Dreidimensionale $M(\text{ta})_2$ -Netzwerke

Bei einfachen 1,2,3-Triazolen kann es auch zu einer vollständigen Kondensation kommen, bei der alle vier peripheren Metallzentren des Kuratowski-Komplexes untereinander geteilt werden und so ein dreidimensionales Netzwerk entsteht. Diese Netzwerke konnten mit verschiedenen zweiwertigen Metallionen synthetisiert werden, darunter $[\text{Cd}(\text{ta})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Mn}(\text{ta})_2]$, $[\text{Co}(\text{ta})_2]$, $[\text{Zn}(\text{ta})_2]$, $[\text{Mg}(\text{ta})_2]$ und $[\text{Fe}(\text{ta})_2]$.^[50,56] Diese Verbindungen kristallisieren in einem kubischen Kristallsystem, in der Raumgruppe $Fd\bar{3}m$ (Nr. 227).

Hierbei konnte für das $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{ta})_2$ -Netzwerk ein thermisch induzierter $\text{LS} \rightarrow \text{HS}$ Spin-Crossover beobachtet werden, der mit einer starken Volumenzunahme von 22 % einhergeht, wobei die Bindungstopologie der Struktur identisch bleibt - ähnlich zu dem oben genannten neunkernigen Komplex. Der Übergang der LS-Raumtemperaturstruktur $\text{RT-Fe}(\text{ta})_2$ zu einer HS-Hochtemperaturstruktur $\text{HT-Fe}(\text{ta})_2$ erfolgt bei einer Temperatur von über 290 °C. Andersherum wird beim Abkühlen der $\text{HT-Fe}(\text{ta})_2$ Struktur erst ab 210 °C der Übergang zu $\text{RT-Fe}(\text{ta})_2$ beobachtet.^[56c]

Weitere Untersuchungen wurden an einem gemischt-valenten $\text{Fe}^{\text{II/III}}(\text{ta})_2$ -Netzwerk unternommen. Hierbei wurde mit $7,7 \times 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$ die höchste Leitfähigkeit gemessen, die je für ein MOF verzeichnet wurde.^[50b] Elektrische Leitfähigkeit ist keine Eigenschaft, die üblicherweise mit MOFs in Verbindung gebracht wird. Jedoch können gut definierte poröse Materialien, die ein gewisses Maß an Leitfähigkeit aufweisen, in einer Vielzahl von Bereichen eingesetzt werden - von der Elektrochemie über die Elektronik bis zur Sensorik.^[57]

Ein Beispiel ist die durch Zugabe von Thianthreniumtetrafluoroborat erzeugte Verbindung $[\text{Fe}_{0,66}^{\text{II}}\text{Fe}_{0,33}^{\text{III}}(\text{ta})_2(\text{BF}_4)_{0,33}]$, die mit $0,3 \text{ Scm}^{-1}$ eine Rekordleitfähigkeit von für ein 3D-Gerüst aufweist. Dies deutet darauf hin, dass die Leitfähigkeit durch ladungsübertragende Sprungprozesse zwischen unterschiedlich valenten Metallzentren vermittelt wird, wobei eine Erhöhung der Ladungsträgerdichte die Leitfähigkeit weiter steigert.^[58]

Die Eignung von MOFs als Halbleiter wurde ebenfalls theoretisch untersucht. In der Studie wurden verschiedene Eigenschaften - wie Bandlücke, effektive Ladungsträgermassen, Elastizität und Elektron-Phonon-Kopplung untersucht. Dabei wurde die Ladungsträgerbeweglichkeit als wichtigste Größe für eine gute Leitfähigkeit identifiziert. Diese liegt bei einer $\text{Ru}(\text{ta})_2$ Verbindung, die bisher noch nicht experimentell synthetisiert wurde, über des aktuell besten halbleitenden MOFs, $[\text{Fe}_{0,66}^{\text{II}}\text{Fe}_{0,33}^{\text{III}}(\text{ta})_2(\text{BF}_4)_{0,33}]$.^[59]

Das gemischt-valente Netzwerk $[\text{Cr}_{0,67}^{\text{II}}\text{Cr}_{0,33}^{\text{III}}(\text{ta})_2(\text{CF}_3\text{SO}_3)_{0,33}]$ ($\text{CF}_3\text{SO}_3 =$ Trifluormethansulfonsäure) weist ebenfalls eine hohe Leitfähigkeit von $1,4 \times 10^{-2} \text{ Scm}^{-1}$ auf. Zudem führen die starken Austauschwechselwirkungen, die sich aus den geringen Abständen zwischen den Metallionen ergeben, auch zu magnetischen Phänomenen. Mit einer Curie-Temperatur von $T_C = 225 \text{ K}$ zeigt $[\text{Cr}_{0,67}^{\text{II}}\text{Cr}_{0,33}^{\text{III}}(\text{ta})_2(\text{CF}_3\text{SO}_3)_{0,33}]$ die höchste ferromagnetische Ordnungstemperatur, die bisher für ein MOF berichtet wurde. Dieses Verhalten wird als itineranter Ferromagnetismus interpretiert, bei dem – im Gegensatz zum lokalen Ferromagnetismus – die magnetischen Momente über das gesamte Material delokalisiert sind und sich kohärent ausrichten.^[60]

Ein weiteres dieser Netzwerke, das intensiv auf magnetische Phänomene hin untersucht wurde ist das Jahn-Teller aktive $\text{Cu}(\text{ta})_2$ -Netzwerk. Im Gegensatz zu der oben genannten kubischen $\text{M}(\text{ta})_2$ -Strukturen kristallisiert dieses System – hergestellt aus $\text{Cu}(\text{OH})_2$ und Ethanol/Ammoniak-Lösung - bei Raumtemperatur in der tetragonalen Raumgruppe $I4_1/amd$ (Nr. 141). Diese Abweichung ist auf die ausgeprägte Jahn-Teller-Verzerrung der CuN_6 Koordinationsoktaeder zurückzuführen. Ein reversibler Phasenübergang zur kubischen Struktur konnte bei Temperaturen über 393 K beobachtet werden. Detaillierte magnetische Untersuchungen mittels SQUID zeigen, dass in der Struktur magnetisch austauschgekoppelte $\text{Cu}(\text{II})$ -Paare sowie frustrierte, isolierte $\text{Cu}(\text{II})$ -Ionen in einem Verhältnis von 2:1 vorliegen.^[56a]

Das kürzlich publizierte $\text{Mn}(\text{ta})_2$ Netzwerk wurde aufgrund des $\text{Mn}(\text{II})$ Spins von $S = 5/2$ ebenfalls magnetisch untersucht. Hierbei konnte festgestellt werden, dass die Spins sich erst bei 430 mK ordnen - damit gehört es eindeutig zur Kategorie der stark frustrierten Magnete. Ferner zeigen die Messdaten, dass das Netzwerk charakteristische Merkmale einer klassischen Spinflüssigkeit aufweist.^[44]

Neben der Vielfalt an $\text{M}(\text{ta})_2$ -Netzwerken wurde auch eine Klasse von Metall-Organischen Gerüstverbindungen entwickelt, die auf bifunktionellen 1,2,3-Triazol-Liganden basiert. Diese ermöglichen eine gezielte topologische Steuerung der Gerüstbildung und führen zur Entstehung hochsymmetrischer, dreidimensionaler Netzwerke vom MFU-4-Typ. Diese Strukturklasse wird im folgenden Kapitel näher beleuchtet.

1.6.2 Metall-Organische Gerüstverbindungen vom MFU-4 Typ

Die MOFs vom MFU-4-Typ basieren auf dem Kuratowski-Koordinationsmotiv, werden jedoch nicht durch Kondensation bestehender Komplexe aufgebaut, sondern durch gezielte Selbstorganisation mit bifunktionellen 1,2,3-Triazol-Liganden. Dabei sind die Größe der Hohlräume von der Länge des Rückgrats der 1,2,3-Triazol-Liganden abhängig.

Der erste Bistriazol-Ligand, der für den Aufbau einer Gerüststruktur benutzt wurde, ist das $\text{H}_2\text{-bbta}$ (1*H*,5*H*-Benzo(1,2-*d*:4,5-*d'*)bistriazol), siehe Abbildung 9b. Im Jahr 2009 wurde durch Reaktion von ZnCl_2 mit $\text{H}_2\text{-bbta}$ in DMF bei erhöhten Temperaturen das MOF MFU-4 (MFU-4= Metal-Organic Framework Ulm University-4) synthetisiert. MFU-4 kristallisiert in einer kubischen Struktur der Raumgruppe $Fm\bar{3}m$ und besitzt zwei unterschiedlich große Arten von Poren.^[51]

Da die engen Porenöffnungen von MFU-4 den Zugang zu offenen Metallzentren (OMS) limitieren, wurde an verlängerten Bistriazol-Liganden gearbeitet. Das daraus resultierende MFU-4l (l = large) entsteht aus der solvothermalen Umsetzung von ZnCl_2 mit $\text{H}_2\text{-btdd}$ (Bis(1*H*-1,2,3-Triazolo[4,5-*b*],[4',5'-*i*])dibenzo[1,4]dioxin)), siehe Abbildung 9. MFU-4l ist isoretikulär zu MFU-4 und weist dieselbe kubische Topologie (pcu) sowie Raumgruppe $Fm\bar{3}m$ auf, besitzt jedoch deutlich vergrößerte Poren und eine höhere spezifische Oberfläche.^[52]

Eine alternative ionothermale Synthese bei 225 °C unter Verzicht auf organische Lösungsmittel mit NaCl und KCl wurde ebenfalls entwickelt.^[61]

Die vergrößerten Poren von MFU-4l ermöglichen einen verbesserten Zugang zu den peripheren Koordinationsstellen der Kuratowski-SBUs. Dies erlaubt einen postsynthetischen Austausch der $\text{Zn}(\text{II})$ -Ionen durch redoxaktive Metallionen und eröffnet damit ein breites

Spektrum an katalytischen Anwendungen. Seit 2011 wurden zahlreiche MOFs untersucht, die strukturell an das MFU-4-Motiv angelehnt sind. Dabei kamen unter anderem verlängerte oder chirale Bistriazol-Liganden zum Einsatz, mit denen jedoch keine Netzwerke der MFU-4-Topologie erhalten werden konnten.^[62] Ein isoretikuläres Analogon bildet hingegen das Co(II)-haltige MOF, in dem die Kuratowski-SBUs durch Einbau von Cobalt(II)-Ionen strukturell dem MFU-4I-Typ entsprechen.^[53] Aufgrund der Vielseitigkeit und breiten Anwendbarkeit steht insbesondere MFU-4I im Fokus der folgenden Betrachtungen.

Der erste veröffentlichte postsynthetische Metallaustausch betraf die Einführung von Co(II) in MFU-4I (Co-MFU-4I). Dieses Material wurde erfolgreich für die reversible Gasphasenoxidation von CO eingesetzt – der erste experimentelle Nachweis einer katalytischen Anwendung von redoxaktiven OMS in MFU-4I, begleitet von theoretischen Studien.^{[63], [64]}

Für die Aktivierung kleiner Moleküle wurde außerdem Cu(I)-MFU-4I entwickelt. Da Cu(I) nicht direkt postsynthetisch eingebracht werden kann, erfolgt seine Einführung durch thermische Zersetzung eines Cu(II)-MFU-4I-HCOO-Vorläufers (HCOO = Formiat).^[65] Das resultierende Cu(I)-MOF zeigt starke Bindung zu Molekülen wie N₂, O₂, C₂H₄, CH₄ und H₂, und wurde zur selektiven Isotopentrennung und NO-Aktivierung eingesetzt.^{[66][67]} Zusätzlich wurde es als Katalysator für die CO₂-Umwandlung mit Propylenoxid zu Propylencarbonat vorgeschlagen.^[68]

Der gleiche thermische Ansatz kann auch zur Herstellung von Zn(II)-MFU-4I-H genutzt werden, das aufgrund ungesättigter Metallzentren (OMS) einen Hydridtransfer auf Elektrophile ermöglicht.^[65a] Li(I)-MFU-4I lässt sich hingegen über einen postsynthetischen Ionenaustausch aus MFU-4I in LiCl-Lösung darstellen. Der Einbau von Li(I) verändert die Wechselwirkungen mit kleinen Molekülen und zeigt eine starke Bindung zu N₂O und CO₂ im Vergleich zu Cu(I)-MFU-4I.^[69]

Ein bedeutender Anwendungsbereich von postsynthetisch modifiziertem MFU-4I ist die katalytische Dimerisierung und Polymerisation von Olefinen. Bereits mit Ni(II)-MFU-4I wurde eine selektive Dimerisierung von Ethylen zu 1-Buten mit bis zu 96,2 % Selektivität und hoher Umsatzrate gezeigt – ein Wert, der industrielle Prozesse übertrifft.^[70] Auch mit Cr(II), Cr(III), Ti(III) und Ti(IV) wurden aktive MFU-Katalysatoren zur Homo- und Copolymerisation von Olefinen hergestellt.^[71] Weiterhin wurde mit Ni(II)-MFU-4I die selektive Dimerisierung von Propylen zu verzweigten Hexenen^[72] und mit Co(II)-MFU-4I die stereoselektive Polymerisation von 1,3-Butadien zu 1,4-cis-Polybutadien (>99 %) gezeigt.^{[73], [74]} Vergleichbare Ergebnisse wurden auch für V(II)/V(IV)- und Cr(III)-MFU-4I erzielt.^{[75], [76]}

Neben dem Metallaustausch eröffnet auch der Austausch der anionischen Seitenliganden neue Funktionalitäten – ein Prinzip, das schematisch in Abbildung 10 zu sehen ist. Der Austausch von Chlorid durch Hydroxid in Zn(II)-, Co(II)- und Ni(II)-MFU-4l führt zu biomimetischen Eigenschaften. So wurde ein CO₂-Bindungsmechanismus mit CO₂-Sorptionseenthalpien zwischen -63 und -84 kJ/mol beschreiben - vergleichbar mit dem aktiven Zentrum des Enzyms Carboanhydrase.^[77] Darüber hinaus zeigt MFU-4l-(OH) eine bemerkenswerte Aktivität in der Hydrolyse von Organophosphorverbindungen. Für einige Nervenkampfstoffe wurden Halbwertszeiten von unter einer Minute gemessen, womit MFU-4l-(OH) zu den besten bekannten heterogenen Hydrolysekatalysatoren zählt.^[78]

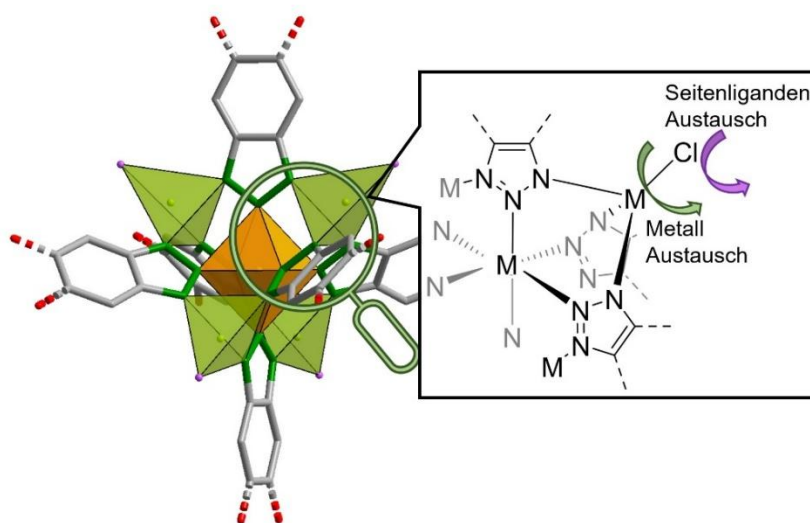


Abbildung 10. Kuratowski-SBU in MFU-4l. Lupe: Schematische Darstellung des Seitenliganden- und peripheren Metall-Austauschs.

Jüngere Studien berichten über neue Fe-haltige MFU-4l-Gerüste vom Typ Fe_xZn_{5-x}(prv)₄(btdd)₃ und FeZn₄(moba)₄(btdd)₃ (prv = Pyruvat; moba = 3,3-Dimethyl-2-oxobutyrat) vorgestellt. Diese Materialien enthalten Fe(II)-Zentren, die bei 100 K molekularen Sauerstoff aktivieren und hochvalente Fe(IV)=O-Spezies ausbilden können. Diese Sauerstoffspezies zeigen eine Reaktivität, die der O₂-Aktivierung in Metalloenzymen ähnelt – ein bemerkenswertes Beispiel für ein nicht-enzymatisches, poröses Material, das in der Lage ist, katalytische C–H-Oxygenierungen durchzuführen.^[79]

Außerdem wurde 2024 über die Synthese von ZnH-MFU-4l, das CO₂ reversibel bei Temperaturen zwischen 200 und 400 °C zu Zn-Formiat-Spezies umsetzt. Diese Reaktion verläuft über die Insertion von CO₂ in die Zn–H-Bindung der peripheren Kuratowski-Cluster und stellt den ersten Nachweis einer reversiblen CO₂-Bindung in einem intrinsisch porösen Material unter Hochtemperaturbedingungen dar.^[80]

Diese Beispiele unterstreichen das katalytische Potenzial offener Metallzentren (OMS) in Kuratowski-basierten MFU-4l-Strukturen. Die Einführung reaktiver Metallionen erfolgt dabei meist postsynthetisch durch partiellen Ionenaustausch an den peripheren Positionen der Kuratowski-SBUs. Der Austauschgrad variiert je nach eingesetztem Metall und Reaktionsbedingungen und beeinflusst sowohl die Stabilität des Gerüsts als auch die katalytische Aktivität. Ein vollständiger Austausch aller vier peripheren Zentren ist dabei nicht zwingend optimal, da teilweise substituierte Strukturen häufig eine höhere strukturelle Stabilität oder verbesserte Diffusionseigenschaften für Substrate aufweisen können. Dies entspricht auch Beobachtungen aus der Zeolith-Katalyse, wo gezielt unvollständiger Metallionenaustausch oft mit erhöhter katalytischer Effizienz einhergeht.^[81]

Vor diesem Hintergrund zielt die aktuelle Forschung zunehmend darauf ab, die Positionierung redoxaktiver Metallionen gezielt zu steuern. Eine direkte Synthese heteronuklearer MFU-4l-Strukturen mit kontrolliert platzierten Metallionen verspricht entscheidende Vorteile in Bezug auf Reaktivität, Selektivität und strukturelle Homogenität. Solche Strategien sind jedoch synthetisch anspruchsvoll. Reaktionen mit mehreren Metallsalzen sind schwer zu kontrollieren, und bei Mischungen aus Ionen mit offenen und geschlossenen Elektronenschalen (z. B. Fe^{2+} vs. Zn^{2+}) bevorzugt die Selbstassemblierung häufig die thermodynamisch stabileren, redoxinaktiven Ionen für die peripheren Tetraederplätze.

Ein vielversprechender Ansatz zur Überwindung dieser Limitierungen ist die gezielte Entwicklung neuer Syntheserouten, insbesondere mehrstufiger Verfahren, die eine selektive Platzierung redoxaktiver Ionen innerhalb der Clusterstruktur ermöglichen. Ein besonders geeigneter Kandidat hierfür ist Ruthenium(II): Es bildet äußerst stabile N-Koordination, zeigt einen langsamen Ligandenaustausch und lässt sich dadurch gezielt in den zentralen Kuratowski-Kern einbauen.^{[37], [82]} Gleichzeitig sind Ru(II)-Komplexe mit N-Donor-Liganden für ihre photokatalytischen Eigenschaften bekannt,^[83] die in funktionalisierten Kuratowski-Komplexen, und perspektivisch auch in MOF-Strukturen, neue funktionelle Eigenschaften ermöglichen können.

Die photophysikalischen Eigenschaften dieser Komplexe und ihre Bedeutung für zukünftige Anwendungen werden im folgenden Kapitel näher betrachtet.

1.7 Ruthenium-Komplexe

1.7.1 Photophysikalische Eigenschaften

Ruthenium(II)-Komplexe mit N-Donor-Liganden zählen zu den am besten untersuchten Systemen in der Photochemie von Übergangsmetallkomplexen. Sie vereinen strukturelle Stabilität mit außergewöhnlichen photophysikalischen Eigenschaften und sind daher vielversprechende Kandidaten für Anwendungen in Photokatalyse,^[83] chemischer Sensorik^[84] und der Umwandlung von Sonnenenergie.^[85] Im Mittelpunkt steht dabei die Nutzung angeregter Charge-Transfer-Zustände (CT), deren Energielage und Lebensdauer durch die Wahl geeigneter Liganden gezielt beeinflusst werden kann.^[86]

Die herausragenden photophysikalischen Eigenschaften von Ru(II)-Komplexen beruhen auf ihrer elektronischen Struktur. Ruthenium(II) liegt typischerweise in einer Low-Spin- d^6 -Konfiguration in oktaedrischer Geometrie vor, bei der die höchsten besetzten Molekülorbitale (HOMOs) überwiegend metallzentriert (Ru- t_{2g} -Charakter) und die niedrigsten unbesetzten Orbitale (LUMOs) überwiegend ligandzentriert sind. Diese energetische Trennung von Metall- und Ligand-Orbitalen begünstigt nach Photoanregung die Ausbildung stabiler MLCT-Zustände (Metal-to-Ligand Charge Transfer).

Solche Zustände zeichnen sich durch große Übergangsdipolmomente, hohe Oszillatorstärken und eine ausgeprägte Spin-Bahn-Kopplung aus, was zu intensiver Absorption im sichtbaren Bereich und langlebiger Phosphoreszenz führt.

Bei CT-Übergängen kommt es zu einer intramolekularen Ladungsverteilung, die im angeregten Zustand zu einer charakteristischen geometrischen Verzerrung führt. Diese ergibt sich aus der Coulomb-Anziehung zwischen den getrennten Ladungen, der Depopulation (schwach) bindender Orbitale sowie der Besetzung antibindender Orbitale. In vereinfachten Potentialdiagrammen manifestiert sich dies als horizontale Verschiebung der Potentialkurve. Daraus resultieren eine starke vibronische Kopplung zwischen Grundzustand (GS) und CT-Zustand sowie breite Absorptions- und Emissionsbanden.^[7]

CT-Übergänge unterliegen nicht den Paritätsregeln und weisen daher große Übergangsdipolmomente und hohe Oszillatorstärken auf. Dies führt zu außergewöhnlich hohen molaren Absorptionskoeffizienten im Bereich von 10^2 bis $10^6 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ und erhöhten Strahlungsraten (k_r).^[87] Nach Photoanregung erfolgt bei Ruthenium(II)-Komplexen der Übergang in langlebige Triplett-Zustände oftmals ultraschnell und hocheffizient. Der Übergang in den Triplett-Zustand erfolgt über Intersystem Crossing (ISC), das bei schweren Metallen wie Ruthenium durch starke Spin-Bahn-Kopplung (SOC) besonders effizient ist. Zusätzlich kann vibronische Kopplung diesen Prozess weiter begünstigen. Beide Effekte beeinflussen zugleich

die Strahlungsraten der Phosphoreszenz, die typischerweise im Bereich von 10^4 bis 10^6 s^{-1} liegen.^[88]

Das wohl prominenteste Beispiel unter den Ruthenium-Komplexen ist der $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bipy})_3]^{2+}$ (bipy = 2,2'-Bipyridin), der bereits 1936 erstmals beschrieben wurde. Dieser Komplex zeigt eine intensive, langlebige Phosphoreszenz aus einem Triplett-Metall-zu-Ligand-Ladungstransfer-Zustand ($^3\text{MLCT}$), der seitdem als Modell für die Untersuchung photophysikalischer Prozesse in d^6 -Komplexen dient.^[89]

Die in Abbildung 11a dargestellte elektronische Struktur von $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bipy})_3]^{2+}$ veranschaulicht die charakteristischen Merkmale oktaedrisch koordinierter, low-spin- d^6 -Komplexe. Ruthenium(II) besitzt in dieser Umgebung eine $(t_{2g})^6$ -Konfiguration mit einem Singulett-Grundzustand (^1GS). Die relevanten photophysikalischen Prozesse beruhen auf der Wechselwirkung der Molekülorbitale, die bei elektronischer Anregung besetzt werden. Das HOMO wird primär durch die Metall-d-Orbitale gebildet, während das LUMO überwiegend ligandenzentrierten π^* -Charakter aufweist. Die MLCT-Zustände lassen sich somit näherungsweise als ein oxidiertes Metallzentrum (Ru^{3+}) in Kombination mit einem ligandenzentrierten Radikalanion beschreiben.^[89b]

Das in Abbildung 11a gezeigte Molekülorbitaldiagramm ist qualitativ und berücksichtigt bereits den Mischcharakter der Orbitale, der aus der starken σ -Donor- und π -Akzeptor-Wechselwirkung der Bipyridinliganden resultiert. Das einzeln dargestellte d_{z^2} -Orbital steht dabei exemplarisch für die antibindenden e_g^* -Zustände, die durch σ -Wechselwirkungen mit den N-Donoren energetisch angehoben werden.

Damit weicht das Diagramm von der idealisierten Ligandenfeldaufspaltung (t_{2g}/e_g) ab und veranschaulicht die für $\text{Ru}(\text{II})$ -Polypyridin-Komplexe typischen Molekülorbitale, die an MLCT-Übergängen beteiligt sind.

Ein Überblick über die relevanten photophysikalischen Prozesse nach Lichtanregung ist im Jablonski-Diagramm (Abbildung 11b) dargestellt.^[90] Die niedrigsten angeregten Zustände, die im sichtbaren Bereich absorbieren, besitzen $^1\text{MLCT}$ -Charakter. Aufgrund der starken Spin-Bahn-Kopplung am Metallzentrum erfolgt ein ultraschnelles Intersystem Crossing (ISC) zum korrespondierenden Triplett-Zustand ($^3\text{MLCT}$). Im Fall von $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ geschieht dieser Übergang innerhalb weniger Femtosekunden und mit nahezu quantitativer Effizienz.^[91] Die anschließende strahlende Relaxation aus dem $^3\text{MLCT}$ -Zustand zurück in den Singulett-Grundzustand ist für die charakteristische Phosphoreszenz dieses Komplexes verantwortlich.

Neben der Emission kann der $^3\text{MLCT}$ -Zustand auch durch nicht-strahlende Prozesse deaktiviert werden – etwa durch interne Konversion oder intermolekularen Energie- bzw. Elektronentransfer. Darüber hinaus existieren bei höherer Energie sogenannte Triplett-Metall-zentrierte Zustände (^3MC), die durch Besetzung antibindender $\text{d}\sigma^*$ -Orbitale entstehen. Diese Zustände sind stark geometrisch verzerrt und führen typischerweise zu schneller, nicht-strahlender Deaktivierung.^[92] Die Energie dieser ^3MC -Zustände hängt wesentlich von der Ligandenfeldstärke und der Verzerrung des Koordinationspolygons ab. Im Fall von $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ liegen sie aufgrund des starken Ligandenfelds des Bipyridin-Liganden etwa 3600 cm^{-1} oberhalb des $^3\text{MLCT}$ -Zustands.^[93] Die thermisch aktivierte, strahlungslose Relaxation über diese Zustände stellt einen signifikanten Deaktivierungspfad bei Raumtemperatur dar.^[90,93]

Ob und wie effizient solche angeregten Zustände für photophysikalische Anwendungen genutzt werden können, hängt stark von der elektronischen Kopplung zwischen Metallzentrum und Liganden ab. 3d-Übergangsmetallionen besitzen im Vergleich zu Ru(II) eine deutlich geringere Ligandenfeldaufspaltung, wodurch die MC-Zustände energetisch tiefer liegen und den MLCT-Zustand rasch deaktivieren. So zeigt etwa der Komplex $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ keine Lumineszenz, da der $^3\text{MLCT}$ -Zustand innerhalb von nur ~ 50 Femtosekunden in ^3MC -Zustände übergeht, die anschließend nicht-strahlend zum Grundzustand relaxieren.^[92]

Ruthenium(II) vereint grundsätzlich zwei entscheidende photophysikalische Vorteile: eine starke Spin-Bahn-Kopplung zur effizienten Erzeugung langlebiger $^3\text{MLCT}$ -Zustände sowie ein stabiles Ligandenfeld, das nicht-emissive MC-Zustände energetisch anheben kann. Diese Eigenschaften machen Ru(II)-Komplexe prinzipiell zu attraktiven Kandidaten für photophysikalische und photokatalytische Anwendungen.

Allerdings hängt die tatsächliche Emissionseffizienz maßgeblich von der Natur der koordinierten Liganden ab. Inwieweit diese Vorteile auch bei Ru(II)-Komplexen mit 1,2,3-Triazol-Liganden erhalten bleiben, wird im folgenden Abschnitt näher untersucht.

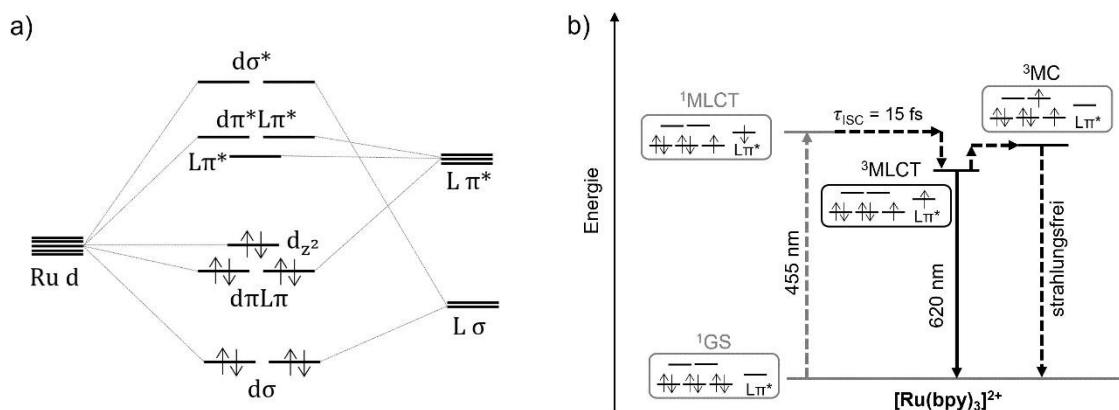


Abbildung 11. $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bipy})_3]^{2+}$: (a) Qualitatives Molekülorbitaldiagramm mit Ru-zentrierten t_{2g} - und ligandenzentrierten π^* -Zuständen, die an den MLCT-Übergängen beteiligt sind. Das dargestellte d_{z^2} -Orbital repräsentiert die antibindenden e_g^* -Zustände. (b) Jablonski Diagramm mit experimentell ermittelter Zeit des ISC (Intersystem-Crossing); grauer getrichelter Pfeil = Spin-erlaubte Absorption, schwarzer Pfeil = Phosphoreszenz, schwarzer gestrichelter Pfeil = strahlungsloser Prozess.

1.7.2 Ruthenium-1,2,3-Triazol-Komplexe

In den letzten Jahren wurden die photophysikalischen Eigenschaften verschiedener Ruthenium(II)-Komplexe mit 1,2,3-Triazol-basierten Liganden eingehend untersucht. Das wachsende Interesse an 1,2,3-Triazolen ist auf die breite Verfügbarkeit solcher Liganden zurückzuführen, die sich effizient über Kupfer(I)-katalysierte Azid-Alkin-Cycloaddition (CuAAC) im Sinne der „Click-Chemie“ herstellen lassen. Die dabei entstehenden 1,2,3-Triazole koordinieren in der Regel über das N^3 -Atom, da N^1 typischerweise durch Alkyl- oder Arylsubstituenten blockiert ist und das zentrale N^2 -Atom aufgrund seiner geringeren Elektronendichte und zentralen Lage sterisch benachteiligt ist (vgl. Kapitel 1.2).^[94] Diese Koordinationspräferenz lässt sich auch elektronisch begründen: Die Donorqualitäten der drei Stickstoffatome im 1,2,3-Triazolring sind nicht äquivalent: Während das terminale N^3 -Atom als der basischste Donor gilt, weist das zentrale N^2 -Atom eine geringere Elektronendichte auf und agiert in vielen Fällen als schwächerer Ligand.^[95]

Neuere DFT-Studien legen jedoch nahe, dass N^2 trotz seiner geringeren σ -Donorstärke in bestimmten Ligandensystemen bevorzugt koordinieren kann, wenn eine effektive π -Rückbindung zwischen dem Metallzentrum und dem π -System des Liganden möglich ist. Die zusätzliche Stabilisierung entsteht dabei durch Delokalisierung von Metall-d-Elektronen in das

aromatische π -System und erklärt, warum N^2 bei π -konjugierten Liganden wie Benzotriazolen eine relevante Koordinationsstelle darstellen kann.^[96]

Frühe Arbeiten zur Koordination von Benzotriazol-Derivaten an Ruthenium stammen von Rocha und Toma.^[97] Sie zeigten, dass bei Ru(III)-Komplexen eine bevorzugte Koordination über das N^3 -Atom erfolgt, während nach Reduktion zu Ru(II) das N^2 -Atom bevorzugt gebunden wird. Diese Koordinationspräferenz wurde mit den π -Akzeptoreigenschaften des N^2 -Atoms erklärt, die eine effizientere π -Rückbindung mit dem Ru(II)-Zentrum und somit eine Stabilisierung des Komplexes ermöglichen.

Anhand dieser Eigenschaften wurden die Donorqualität von Triazolliganden häufig mit klassischen N-Donor-Liganden für Ru(II)-Komplexe, insbesondere Bi- und Terpyridinen (bpy, terpy) verglichen.^[98] So ergaben IR-spektroskopische Untersuchungen an $[Re(bpy)(CO)_3(L)]$ -Komplexen ($L = 1,2,3$ -Triazol oder Pyridin), dass 1,2,3-Triazol sogar ein stärkeres σ -Donormolekül sein kann als Pyridin, wie anhand der Verschiebung der CO-Streckfrequenzen nachgewiesen wurde.^[99] Kristallographische Studien zeigen zudem, dass der Austausch einer Pyridylgruppe durch ein Triazolyl-System in der Koordinationssphäre von Ru(II) die Geometrie des Komplexes nur geringfügig beeinflusst.^[100]

Bezüglich der photophysikalischen Eigenschaften wurde in verschiedenen Studien festgestellt, dass Ru(II)-Komplexe mit 1,2,3-Triazol-Liganden im Vergleich zu ihren bi- und terpyridinischen Analoga eine größere HOMO–LUMO-Energielücke aufweisen.^[100a,101] Diese Vergrößerung resultiert aus den energetisch höherliegenden, weniger π -akzeptorischen π^* -Orbitalen der Triazol-Liganden. Infolge dieser elektronischen Veränderung kommt es zu einer Blauverschiebung der Absorptions- und Emissionsbanden, während die Intensität der MLCT-Emission in den meisten Fällen deutlich abnimmt.^[102] Die Destabilisierung der MLCT-Zustände bei gleichzeitig nahezu unveränderter Lage der metallzentrierten MC-Zustände begünstigt den thermisch aktivierten Übergang in ^3MC -Zustände und führt somit zu erhöhter strahlungsloser Deaktivierung.^[102a]

Eine detaillierte Studie zu zweizähligen (1H-1,2,3-triazol-4-yl)pyridin-Liganden zeigte, dass diese im Vergleich zu bipyridinischen Liganden zu einer deutlichen Stabilisierung der HOMO-Orbitale und damit zu einer vergrößerten HOMO–LUMO-Energielücke führen.^[101] Die entsprechenden Komplexe sind in Abbildung 12a dargestellt. Diese elektronische Veränderung bewirkt eine ausgeprägte Blauverschiebung der MLCT-Absorptionsbanden sowie eine starke Temperaturabhängigkeit der Emission. Während bei tiefen Temperaturen eine intensive, orangefarbene Phosphoreszenz beobachtet wird, ist die Emission bei

Raumtemperatur vollständig unterdrückt. Dieses Verhalten wurde auf eine energetische Annäherung der $^3\text{MLCT}$ - und ^3MC -Zustände zurückgeführt, die eine effiziente thermisch aktivierte, strahlungslose Deaktivierung des angeregten Zustands begünstigt.

Zusätzlich wurde in einer Studie zu zweizähligen 1,1'-disubstituierten 4,4'-Bis(triazol)-Liganden gezeigt, dass die HOMO-LUMO-Energielücke der resultierenden Ru(II)-Komplexe mit steigender Anzahl an Triazolringen deutlich zunimmt.^[103] Die Komplexe waren strukturell symmetrisch und oktaedrisch koordiniert, wie in Abbildung 12b zu sehen ist, zeigten jedoch weder nennenswerte Absorption im sichtbaren Bereich noch Emission. Dieses Verhalten wurde auf die energetisch angehobenen LUMOs und die daraus resultierende Destabilisierung der MLCT-Zustände zurückgeführt.

Eine detaillierte photophysikalische Untersuchung der in Abbildung 12c dargestellten Komplexreihe $[\text{Ru}(\text{bpy})_{3-n}(\text{btz})_n]^{2+}$ ($\text{btz} = 1,1'$ -dibenzyl-4,4'-bi-1,2,3-triazolyl) zeigt, dass der schrittweise Austausch von bipyridyl-Liganden durch btz-Einheiten zu einer sukzessiven Blauverschiebung der Absorptions- und Emissionsbanden führt.^[104] Diese Verschiebung wurde mit einer Destabilisierung der ligandenzentrierten LUMOs und einer Vergrößerung der HOMO-LUMO-Energielücke erklärt. Parallel dazu nahm die Emissionsintensität mit steigendem Triazolanteil deutlich ab.

Während die niedrigsten angeregten Zustände der heteroleptischen Komplexe $[\text{Ru}(\text{bpy})_{3-n}(\text{btz})_n]^{2+}$ ($n = 1, 2$) weiterhin MLCT-Charakter zeigten, konnten für den homoleptischen Komplex $[\text{Ru}(\text{btz})_3]^{2+}$ MC-Zustände als niedrigste angeregte Zustände identifiziert werden. TD-DFT-Berechnungen zeigten, dass diese Zustände mit einer partiellen Auflösung der Chelatbindung (Ru–N-Bindungsverlängerung) einhergehen, wodurch eine strukturelle Relaxation ermöglicht wird, die die Phosphoreszenz vollständig unterdrückt.

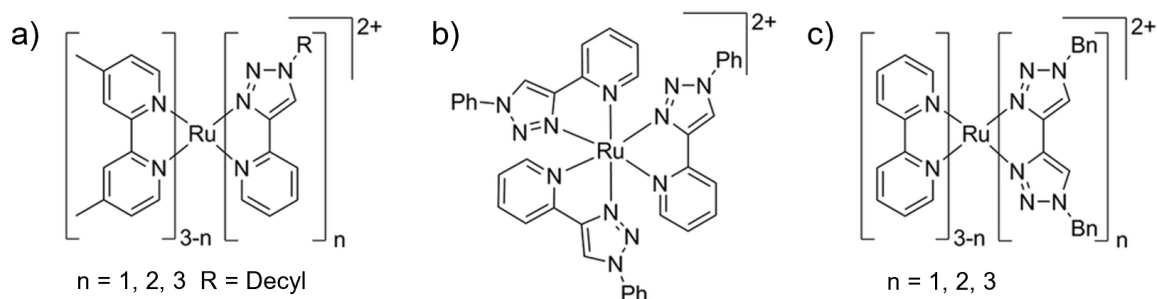


Abbildung 12. Strukturen von Ruthenium(II)-Komplexen mit neutralen N-Donor-Liganden auf Triazolbasis.

Benzotriazolate als Liganden stellen einen entscheidenden Unterschied zu den oben beschriebenen Liganden dar. Während die meisten bislang untersuchten Ru(II)-Triazolot-Komplexe keine ausgedehnten π -Systeme aufweisen, stellen π -konjugierte Benzotriazolot-Liganden eine bislang kaum erforschte Untergruppe dar.

Insbesondere N²-koordinierte Benzotriazol-Liganden in Ruthenium(II)-Komplexen sind in der Literatur nur in wenigen Beispielen beschrieben.^[96,97] Ein besonders relevantes Beispiel stellt der Kuratowski-Komplex [RuZn₄Cl₄(Me₂bta)₆] dar, der 2011 von der Arbeitsgruppe Volkmer vorgestellt wurde und in Abbildung 13 dargestellt ist.^[37] Dieser Komplex verwendet 5,6-Dimethylbenzotriazolot (Me₂bta) als Brückenliganden zwischen dem Ru(II)-Zentrum und vier Zn(II)-Ionen.

In Lösung konnte keine Emission aus einem MLCT-Zustand beobachtet werden, was mit den zuvor beschriebenen Deaktivierungsmechanismen in Triazolot-Komplexen konsistent ist. Da die Kuratowski-Einheit jedoch als SBU in verschiedenen MOFs fungiert, wurde auch die photophysikalische Eigenschaft dieses Komplexes im Festkörper untersucht. Dabei konnte eine MLCT-Emission beobachtet werden. Die Anregung der LLCT-Bande bei 275 nm führte zu Emissionen bei 317, 415 und 440 nm. Gleichzeitig konnte eine lange Lebensdauer von 17.3 μ s für die Emission aus dem angeregten ³MLCT Zustand gemessen werden. Diese Emissionsspektren deuten auf mehrere konkurrierende Prozesse hin, wobei insbesondere eine Umwandlung des angeregten LLCT-Zustands in einen Singulett-MLCT-Zustand mit anschließendem Intersystem Crossing (ISC) in den Triplett-MLCT-Zustand angenommen wird. Dieser sequentielle Mechanismus erklärt sowohl die niedrige Quantenausbeute als auch die verlängerte Lebensdauer des angeregten Zustands bei [RuZn₄Cl₄(Me₂bta)₆].

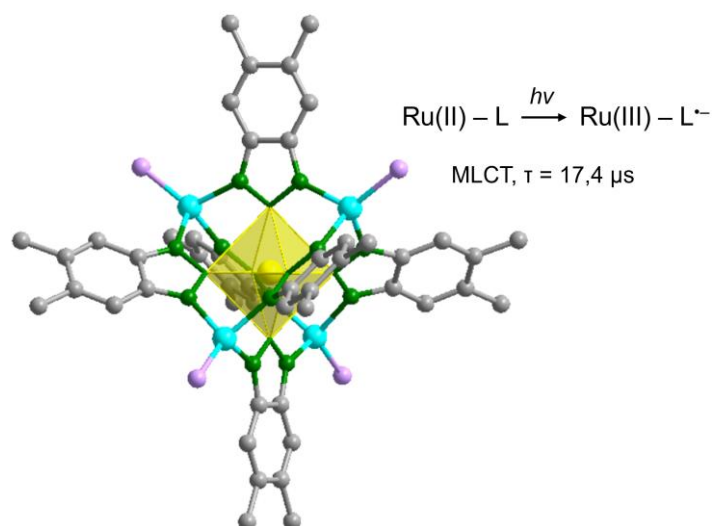


Abbildung 13. Kuratowski-Komplex [RuZn₄Cl₄(Me₂bta)₆] mit sechs einfach anionischen 1,2,3-Triazolot-Liganden (Me₂bta⁻) und schematische Darstellung des Metall-zu-Ligand-Ladungstransfers (MLCT) nach Photoanregung.

Diese Eigenschaft macht Ruthenium-zentrierte Kuratowski-Komplexe und MOFs mit Kuratowski-SBU für photophysikalische Anwendungen sehr interessant. Jedoch konnten seitdem keine neuen Ruthenium-zentrierten Kuratowski-Komplexe oder 1,2,3-Triazol-MOFs synthetisiert werden, die gezielt auf den Eigenschaften des $[\text{RuZn}_4\text{Cl}_4(\text{Me}_2\text{bta})_6]$ -Kuratowski-Komplexes aufbauen.

Obwohl diese Systeme ein vielversprechendes Potenzial zeigen, insbesondere im Hinblick auf photophysikalische und katalytische Anwendungen, ist die gezielte Synthese heteronuklearer Varianten bislang nicht gelungen. Insbesondere existiert kein systematischer Ansatz, der die selektive Positionierung redoxaktiver Metallzentren in den peripheren Koordinationsstellen erlaubt. Aufbauend auf den strukturellen und elektronischen Besonderheiten von Ru(II)-Triazolat-Systemen verfolgt die vorliegende Arbeit das Ziel, genau diese Lücke zu schließen.

2 Ziel der Arbeit

Das Ziel dieser Arbeit ist es, ein neues zweistufiges Verfahren für die Synthese heteronuklearer Kuratowski-Komplexe zu entwickeln. Im Fokus steht dabei die gezielte Einführung redoxaktiver Metallzentren in die peripheren Koordinationsstellen, was mit bisherigen Selbstorganisationsverfahren nicht möglich war. Da dieses Verfahren bevorzugt zur Einlagerung von Metallionen mit abgeschlossenen Elektronenschalen wie Zn(II) an den Tetraederpositionen führt, während redoxaktive 3d-Ionen wie Co(II) oder Ni(II) bevorzugt das zentrale, oktaedrisch koordinierte Metallzentrum besetzen.^[24]

Zur Umgehung dieses Problems soll ein zweistufiger Syntheseansatz etabliert werden, bei dem zunächst ein inerter Ruthenium(II)-Vorläuferkomplex hergestellt wird, bei dem die Ligandensubstitution kinetisch stark gehemmt ist, ein charakteristisches Merkmal vieler 4d und 5d-ÜM-Komplexe. Dieser ist über sechs Benzotriazol-Liganden am zentralen Ru(II)-Ion koordiniert, wobei die Koordination über das zentrale N²-Atom erfolgt. Ruthenium(II) eignet sich hierfür besonders gut, da es stabile Bindungen zu Stickstoffdonoren ausbildet und einen deutlich langsameren Ligandenaustausch aufweist als 3d-Metalle. Diese Eigenschaften ermöglichen es, die zentrale Koordinationsumgebung während der zweiten Synthesestufe stabil zu halten, sodass das hinzugegebene Heterometall gezielt nur die peripheren Positionen besetzt.

Die so erhaltenen Komplexe sollten eine hohe Stabilität besitzen, was einen postsynthetischen Austausch der Seitenliganden erlauben sollte. Solche Liganden dienen primär dazu, eine stabile oktaedrische Koordination der peripheren Metallionen zu erzwingen.^[26] Aus ligandfeldtheoretischer Sicht ist diese Geometrie von besonderer Bedeutung, da oktaedrisch koordinierte 3d-Metallionen eine größere Ligandenfeldaufspaltung aufweisen als tetraedrische Systeme. Dadurch werden die d-Orbitale energetisch stärker separiert, was die thermodynamische Stabilität bestimmter Oxidationsstufen erhöht und den Elektronentransfer zwischen den Zuständen M(II)/M(III) erleichtert.^[7] Darüber hinaus wird die Anzahl möglicher Stereoisomere, die sich bei der Koordination von einzähnigen Liganden (z. B. aus Lösungsmittelgemischen) bilden können, reduziert. Ziel ist es, klar definierte und interpretierbare Redox Eigenschaften der Komplexe zu ermöglichen.

Bisherige halogenid-terminierte Kuratowski-Komplexe zeigen eine sehr geringe Löslichkeit in herkömmlichen Lösungsmitteln. Eine verbesserte Löslichkeit dieser Komplexe durch einen Seitenligandenaustausch ist daher hilfreich, da sie den Zugang zu elektrochemischen Methoden wie der Cyclovoltammetrie erleichtert, welche für die Untersuchung katalytisch relevanter Eigenschaften essenziell ist. Dies ist insbesondere mit Blick auf mögliche

Anwendungen als MOF-SBU vom MFU-4l-Typ von Interesse, da solche Materialien bereits für verschiedene Polymerisationskatalysen untersucht wurden, siehe Kapitel 1.5.2.

Neben den elektrochemischen Eigenschaften stehen auch die photophysikalischen Eigenschaften der neuartigen Komplexe im Fokus. Während Ru(II)-1,2,3-Triazolot-Komplexe in Lösung typischerweise keine nennenswerte Phosphoreszenz zeigen, wurden im Festkörper bereits Emissionen mit Mikrosekunden-Lebensdauer beobachtet – ein Hinweis auf mögliche Triplett-MLCT-Zustände.^[37,102a]

Ein weiterer wichtiger Aspekt dieser Arbeit betrifft die magnetischen Eigenschaften. Aufgrund der tetraedrischen Anordnung der peripheren Metallionen um das zentrale Metallion kann es sowohl zu frustrierten magnetischen Wechselwirkungen als auch zu starken Austauschinteraktionen kommen.^[26] Die Verwendung von diamagnetischem Ru(II) als „stiller“, zentraler Baustein erlaubt hierbei eine gezielte Untersuchung der Kopplung innerhalb des äußeren Tetraeders. Durch den Vergleich mit homometallischen Kuratowski-Komplexen kann dadurch einerseits der Einfluss des zentralen Metallions auf die Austauschwechselwirkungen analysiert werden.^[32] Andererseits lassen sich Rückschlüsse auf das Verhalten in $M(\text{ta})_2$ -Netzwerken ziehen, in denen sowohl frustrierte Spinsysteme als auch dimere Einheiten mit starker Kopplung beobachtet wurden.^[56a]

Die vorliegende Arbeit gliedert sich entsprechend in folgende Teilbereiche:

- Synthese eines stabilen Ruthenium-Vorläuferkomplexes zur gezielten Darstellung neuartiger heteronuklearer Kuratowski-Komplexe
- Untersuchung der elektronischen und photophysikalischen Eigenschaften der neuartigen Komplexe
- Synthese eines heteronuklearen Kuratowski-Komplexes mit Ru(II)- und Cu(I)-Zentren sowie Untersuchung der elektronischen Wechselwirkungen und photophysikalischen Eigenschaften.
- Magnetische Untersuchungen der neuen $\{\text{RuCu}^{\text{II}}_4\}$ -Kuratowski-Komplexe zur Analyse der Austauschwechselwirkungen im $\text{Cu}(\text{ta})_2$ -Netzwerk

3 Analytische Methoden

3.1 Röntgendiffraktometrie (XRD)

3.1.1 Röntgen-Einkristalldiffraktometrie (SCXRD)

Die Kristallstrukturen wurden mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse (SCXRD) bestimmt. Die Messungen wurden von Dr. Maryana Kraft durchgeführt. Geeignete Einkristalle wurden unter einem Polarisationsmikroskop ausgewählt und mit einem Tropfen perfluorierten Alkylethers auf einer aus Glas gezogenen Nadel befestigt, die am Goniometerkopf montiert war. Die Datensammlung erfolgte an einem Bruker D8 Venture Diffraktometer mit Mo-K α -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). Während der Messung wurde der Kristall in einem kalten Stickstoffgasstrom (150-200 K) gehalten, um thermische Schwingungen und Auslenkungsparameter zu minimieren. Die Rohdaten wurden mit Bruker SAINT (Bruker, 2019; APEX3 v2019.1-0, SAINT v8.40A, Bruker AXS Inc., Madison, WI, USA) integriert und mithilfe des SADABS-Softwarepakets hinsichtlich Absorptionseffekten korrigiert.^[105] Die Strukturauflösung und die Strukturverfeinerung wurden mit den Programmen SHELXT 2014/52^[106] und SHELXL 2018/3.3^[107] durchgeführt.

Die kristallographischen Daten der Verbindungen in dieser Arbeit wurden beim Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC) unter Angabe der jeweiligen CCDC-Nummer hinterlegt. Die CCDC Nr. der Verbindungen in dieser Arbeit lauten: CCDC 2253562, 2253563, 2253564, 2402422, 2402423, 2402424, 2402425, 2402426 (siehe Kapitel 5) und 2425207 (siehe Kapitel 6).

3.1.2 Röntgen-Pulverdiffraktometrie (PXRD)

Die Pulverdiffraktogramme wurden zur Überprüfung der Phasenreinheit und zum Vergleich mit den aus SCXRD-Daten berechneten Mustern aufgenommen. Röntgen-Pulverdiffraktometrie (PXRD) Messungen wurden mit einem Seifert 3003 TT Diffraktometer mit Meteor 1D Detektor im 2θ -Bereich von $4-55^\circ$ oder mit einem Empyrean (PANalytical) Diffraktometer mit Bragg-Brentano Spiegel und PIXcel3D 2 x 2 Detektor im Bereich $3^\circ-60^\circ$ durchgeführt. Eingestrahlt wurde jeweils Cu-K α -Strahlung ($\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$).

3.2 Schwingungsspektroskopie

3.2.1 Fourier-Transform Infrarotspektroskopie (FT-IR)

Die FT-IR-Spektroskopie wurde zur Identifizierung charakteristischer Schwingungsmoden und funktioneller Gruppen der Proben eingesetzt. Die in dieser Arbeit aufgenommenen FT-IR-Spektren wurden im ATR-Modus mit einem Bruker Equinox 55 FT-IR-Spektrometer ausgestattet mit einer Bruker Platinum ATR-Einheit gemessen.

3.2.2 Raman-Spektroskopie

Die Raman-Spektroskopie wurde zur Analyse charakteristischer Schwingungsmoden der Proben eingesetzt. Die in dieser Arbeit gemessenen Raman-Spektren wurden bei Raumtemperatur an einem Thermo Scientific DXR Raman-Mikroskop aufgenommen, das mit einem 532 nm Laser bei 10 mW Leistung betrieben wurde.

3.3 CHNS-Elementaranalyse

Die CHNS-Elementaranalysen wurden zur Bestimmung der elementaren Zusammensetzung der Proben eingesetzt. CHNS-Analysen in dieser Arbeit wurden mit einem Vario EL III (Elementar-Analysensysteme GmbH) in der Arbeitsgruppe von Prof. Scherer am Lehrstuhl für Chemische Physik und Materialwissenschaften der Universität Augsburg durchgeführt.

3.4 Massenspektrometrie

Die Massenspektrometrie wurde zur Bestimmung der molaren Massen und zur Identifizierung der geladenen Spezies in Lösung eingesetzt. Für die Messungen wurde ein Q-TOF Ultima Massenspektrometer (Micromass) mit einer Elektrospray-Ionisationsquelle verwendet. Zur Kalibrierung kam Phosphorsäure zum Einsatz.

3.5 UV-Vis-Spektroskopie

Die UV/Vis-Spektroskopie wurde zur Untersuchung der elektronischen Übergänge der Komplexe eingesetzt, insbesondere zur Identifizierung von Metall-zu-Ligand-Ladungstransfer-(MLCT)-Übergängen und intraligandischen π - π^* -Anregungen.

Die Spektren wurden im Bereich von 1600–250 nm mit einem PerkinElmer Lambda 750s Doppelstrahl-Spektrometer aufgenommen. Die Messungen erfolgten bei Raumtemperatur in 1 cm Quarzküvetten unter Verwendung des jeweiligen Lösungsmittels als Referenz.

3.6 Photolumineszenzspektroskopie

Die Photolumineszenzspektroskopie wurde zur Untersuchung der angeregten Zustände der Komplexe eingesetzt. Die Messungen wurden mit einem Fluoreszenzspektrometer FLS920 (Edinburgh Instruments) durchgeführt, ausgestattet mit einem thermoelementgekühlten R928P-Photomultiplier (PMT). Zur Aufnahme der Emissionsspektren und zur Bestimmung der Fluoreszenzquantenausbeuten diente eine Xenon-Hochdrucklampe als kontinuierliche Anregungsquelle. Die Fluoreszenzlebensdauern wurden dagegen mit gepulsten Leuchtdioden (Picosekunden-LEDs) als Anregungsquellen gemessen. Sämtliche Messungen erfolgten bei Raumtemperatur in 1 cm Quarzküvetten.

Die Fluoreszenzlebensdauer (τ) beschreibt die mittlere Verweildauer eines Moleküls im angeregten Zustand vor seiner Rückkehr in den Grundzustand unter Aussendung eines Photons. Sie liefert wertvolle Informationen über Strahlungs- und Nichtstrahlungsprozesse sowie Wechselwirkungen mit der Umgebung.

Die Fluoreszenzquantenausbeute wird als das Verhältnis von der Anzahl emittierter Photonen zur Anzahl der absorbierten Photonen definiert. Die Fluoreszenzquantenausbeute (Φ) wurde relativ zu einer Standardreferenz (Anthracen in Ethanol, $\Phi_r = 0.27$) nach folgender Gleichung bestimmt.^[108]

$$\Phi_x = \Phi_r \frac{\text{Grad}_x}{\text{Grad}_r} \cdot \left(\frac{\eta_x^2}{\eta_r^2} \right)$$

Hierbei bezeichnet Grad den Anstieg der linearen Regression der integrierten Emission gegen die Absorption für die Probe (x) bzw. die Referenz (r), und η den Brechungsindex des jeweiligen Lösungsmittels. Für die verwendeten Lösungsmittel Trichlormethan ($\eta_x = 1.445$) und Ethanol ($\eta_r = 1.361$) ergibt sich daraus der Korrekturfaktor 1.1226.

3.7 Thermogravimetrische Analyse (TGA)

Die thermogravimetrischen Analysen wurden zur Untersuchung der thermischen Stabilität und des Zersetzungsverhaltens der Proben eingesetzt. Die Messungen wurden mit einem TA Instruments Q500 unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Die Temperatur wurde von 25 °C bis 800 °C mit einer Heizrate von 10 °C/min erhöht.

3.8 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Die Rasterelektronenmikroskopie (REM) wurde zur Untersuchung der Oberflächenstruktur der Proben eingesetzt. REM Abbildungen in dieser Arbeit wurden von Marcel Hirle mit einem Philips XL 30 scanning electron microscope aufgenommen.

3.9 Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES)

Die ICP-OES wurde zur Bestimmung des Metallverhältnisses der heteronuklearen Komplexe eingesetzt. Die Proben wurden in konzentrierter Salpetersäure (HNO_3) gelöst und anschließend in einer Labor-Mikrowelle bei ca. 80 °C für etwa 1 h erhitzt, um eine vollständige Auflösung zu gewährleisten. Die Messungen wurden von Jennifer Schnabel an einem Vista MPX (Varian) durchgeführt.

3.10 Protonen-Kernspinresonanz-Spektroskopie

Die ^1H -NMR-Spektroskopie wurde zur Charakterisierung der protonenhaltigen Liganden und Komplexe eingesetzt. Die Spektren wurden mit einem Mercury plus 400 MHz high-resolution system der Firma Varian aufgenommen und die chemische Verschiebung in ppm relativ zu Tetramethylsilan (TMS) angegeben.

3.11 Cyclovoltammetrie

Die Cyclovoltammetrie wurde zur Untersuchung der elektrochemischen Redoxprozesse der Komplexe eingesetzt. Die Messungen wurden mit einem BioLogic SP-300 Potentiostaten unter wasserfreier Argonatmosphäre durchgeführt. Als Arbeitselektrode diente eine Glaskohlenstoffelektrode, als Gegenelektrode ein Platindraht. Die Referenzelektrode bestand aus einem Silberdraht, der über eine Vycor-Spitze von der Messlösung getrennt war. Die Redoxpotentiale wurden unter den jeweiligen experimentellen Bedingungen bestimmt und gegen das Ferrocen/Ferrocenium (Fc^+/Fc)- bzw. Decamethylferrocen/Decamethylferrocenium ($\text{DmFc}^+/\text{DmFc}$)-Paar als interne Standards referenziert. Als Leitsalz wurde Tetra-n-Butylammoniumhexafluorophosphat ($[\text{nBu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$) verwendet.

Zur Kompensation von Widerstandsverlusten (iR-drop) wurde in allen Messungen eine entsprechende Korrektur vorgenommen.

3.12 Magnetische Suszeptibilitäts- und Magnetisierungsmessungen

Die magnetischen Suszeptibilitäts- und Magnetisierungsmessungen wurden mit einem supraleitenden Quanteninterferenzgerät (SQUID-Magnetometer; Quantum Design, MPMS5) durchgeführt. Das Gerät arbeitet im Temperaturbereich von 1,8–400 K und in Magnetfeldern bis zu 5 T. Für die Messungen wurden die heteronuklearen Komplexe unter Verwendung hochreiner Cu(II)-Salze synthetisiert, um Verunreinigungen durch paramagnetische Nebenprodukte zu vermeiden. Die in dieser Arbeit gezeigten Messungen wurden in der Arbeitsgruppe von Prof. Kézsmárki am Lehrstuhl für Experimentalphysik V der Universität Augsburg von Dana Vieweg durchgeführt.

3.13 Elektronenspinresonanz-Spektroskopie (ESR)

Die ESR-Spektroskopie wurde zur Charakterisierung der paramagnetischen Zentren der untersuchten Komplexe eingesetzt. ESR-Spektren in dieser Arbeit wurden von Marcel Hirle an einem CW-Spektrometer (continuous-wave; Bruker ELEXSYS E500) bei $\nu = 9,35$ GHz im Temperaturbereich $4 \leq T \leq 300$ K unter Verwendung eines kontinuierlichen Helium-Gasfluss-Kryostaten (Oxford Instruments) durchgeführt.

3.14 Dichtefunktionaltheorie (DFT) und zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie (TD-DFT)

Die DFT- und TD-DFT-Rechnungen wurden von Prof. Dirk Volkmer mit dem Programmpaket TURBOMOLE (Version 7.8.1) durchgeführt.^[109] Die Geometrieoptimierungen erfolgten auf dem B3-LYP Hybrid-GGA/def2-TZVP-Niveau^[110] unter Verwendung der D4-Dispersionskorrektur nach Grimme.^[111] Während der Optimierungen wurden Symmetriestrektionen mit den Punktgruppen T , D_2 und S_4 angewendet, wobei die S_4 -Konfiguration die niedrigste Energie ergab. (Geometrieoptimierungen unter T_d -Symmetriestrektionen konvergierten nicht und erforderten daher eine Reduzierung der Symmetrie zur Punktgruppe D_2 .)

Als SCF-Konvergenzkriterium wurde ein Wert von 10^{-6} Hartree festgelegt. Zur Berechnung des Austausch-Korrelationspotentials wurde das „m5“ DFT-Integrationsgitter verwendet.

Die TD-DFT-Berechnungen wurden ebenfalls von Prof. Dirk Volkmer mit der RPA-Methode auf den im Grundzustand optimierten Geometrien durchgeführt, unter Verwendung desselben Funktionals, Basissatzes und derselben Dispersionskorrektur wie bei den DFT-Rechnungen. Das SCF-Konvergenzkriterium betrug ebenfalls 10^{-6} Hartree; für die Berechnung des

Austausch-Korrelationspotentials kam das „6“ DFT-Integrationsgitter zum Einsatz. Zur Simulation des UV/Vis-Absorptionsspektrums wurden 25 vertikale Singulettanregungen berechnet. Die resultierenden Übergänge wurden verbreitert und zum Vergleich mit den experimentellen Daten geplottet. Lösungsmittelleffekte wurden in den Berechnungen nicht berücksichtigt.

4 Experimentaltteil

4.1 Verwendete Chemikalien

Die verwendeten Chemikalien wurden, wenn nicht anders angegeben, ohne weitere Aufreinigung benutzt und sind in Tabelle 2 aufgelistet. Einige Synthesen benötigen inerte Bedingungen. Hierfür wurde unter Argon-Atmosphäre und Schlenk-Technik gearbeitet. Trockene Lösungsmittel wurden kommerziell erworben oder nach Literaturvorschriften getrocknet. Dies ist für die entsprechenden Verbindungen jeweils vermerkt.

Tabelle 2. Verwendete Chemikalien in dieser Arbeit.

Chemikalie	Anbieter	Reinheitsgrad
Aceton	Merck	98 %
Acetonitril	Alfa Aesar	HPLC grade
Brombenzol	Aldrich	99 %
Cobaltdichlorid hexahydrat ($\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$)	Thermo Scientific	98%
Decamethylferroncen	Aldrich	Für Elektrochemie
Deuteriertes Trichlormethan	Deuteo	99,8 %
Dichlormethan	Thermo Scientific	>99,5 %
Diethylether	Acros	99 %
5,6-Dimethyl-1 <i>H</i> -benzotriazol	Acros organics	99%
Dimethylformamid	TCI	99,8 %
Dimethylsulfoxid	Aldrich	99,5 %
Ethanol	VWR	96 %
Ferrocen	Fluka	Für Elektrochemie
Kaliumtri(3,5-dimethyl-1-pyrazolyl)borohydrid ($\text{K}[\text{Tp}^*]$)	TCI	>98 %
Kupfer(II)-acetylacetonat ($\text{Cu}(\text{acac})_2$)	Merck	>99 %
Kupfer(II)-nitrat-Trihydrat	acbr chemicals	99,999 %
Kupfer(I)-oxid (Cu_2O)	Aldrich	97 %
2,6-Lutidin	acbr chemicals	98 %
Methanol	Acros	trocken
Methanol	VWR	technisch

Nickeldichlorid hexahydrat ($\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$)	Fluka Chemika	>98%
Rutheniumtrichlorid ($\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$)	Chempur	99.9 %
Tetrabutylammoniumchlorid ($[\text{nBu}_4]\text{Cl}$)	Apollo Scientific	n.a.
Tetrabutylammonium-tetrafluoroborat ($[\text{nBu}_4][\text{BF}_4]$)	Thermo Scientific	Für Elektrochemie
Tetrafluoroborsäure	Alfa	
Trichlormethan	Alfa Aesar	99 %
Triphenylphosphan (PPh_3)	Fluka	97%
Zinkdichlorid (ZnCl_2)	Alfa Aesar	98%

4.2 Synthesen

[Ru(Me₂bta)₂(Me₂btaH)₄] Verbindung (1)

[RuCl₂(dmsO)₄] (1,5 g, 3,11 mmol) und 5,6-Dimethyl-1*H*-benzotriazol (Me₂btaH) (5,5 g, 37,23 mmol) (Schmelzpunkt: 153-156 °C) wurden unter Argon Atmosphäre auf 170 °C erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde 5 Stunden bei dieser Temperatur gerührt, dann auf Raumtemperatur abgekühlt und entgastes Aceton (80 mL) zugegeben. Der entstandene Feststoff wurde abfiltriert und anschließend bei 80 °C in DMF (110 mL) gelöst. 2,6-Lutidin (0,72 mL, 6,22 mmol) wurde der Lösung zugegeben und für 18 h bei 80 °C gehalten. Der resultierende Feststoff wurde abfiltriert, mit DMF und H₂O gewaschen und unter Vakuum getrocknet, um [Ru(Me₂bta)₂(Me₂btaH)₄] (Verbindung (1)) als gelbes mikrokristallines Produkt zu erhalten. Ausbeute: 1,30 g, 1,32 mmol, 43 %.

Für die Synthese von Einkristallen wurde eine Lösung des Rohprodukts in DMF in einen Diffusionsansatz mit einer 2,6-Lutidin-DMF-Mischung gegeben. Einkristalle bildeten sich nach ca. 20 Tagen.

FT-IR (ATR 4000–400 cm⁻¹): 3040 (w), 2904 (m), 2328 (w), 1808 (w), 1674 (m), 1581 (m), 1523 (m), 1461 (s), 1448 (s), 1383 (s), 1293 (s), 1196 (s), 1153 (s), 1107 (s), 1021 (s), 998 (m), 852 (s), 830 (s), 787 (m), 702 (s), 602(s), 518 (s), 482 (s), 446 (s), 376 (w), 345, (s), 266 (w), 237 (w), 204 (w).

Raman (cm⁻¹): 3042 (w), 2927 (w), 2907 (w), 1572 (w), 1458 (w), 1359 (s), 1310 (w), 1271 (w), 1207 (s), 1176 (m), 1153 (s), 1068 (w), 999 (w), 857 (w), 726 (w), 514 (w), 494 (m), 460 (w), 141 (m), 133 (m), 114 (w).

Elem. Anal. Berechnet (%) für C₄₈H₅₂N₁₈Ru: C 58,70, H 5,34, N 25,67; gemessen: C 58,29, H 5,44, N 25,50.

[RuCo₄Cl₄(Me₂bta)₆]*C₆H₅Br Verbindung (2)

Eine Lösung von CoCl₂*6 H₂O (95 mg, 0,40 mmol) in MeOH (1,6 mL) wurde langsam zu einer Suspension von Verbindung (1) (100 mg, 0,10 mmol) und 2,6-Lutidin (46 µL, 0,40 mmol) in MeOH (1,6 mL) gegeben und 2 Tage lang bei Raumtemperatur gerührt. Der resultierende gelbe Feststoff wurde filtriert und getrocknet, wobei sich die Farbe zu dunkelgrün veränderte. Das Rohprodukt wurde in Brombenzol (8,0 mL) umkristallisiert, um Verbindung (2) als grüne oktaedrische Kristalle zu erhalten. Ausbeute: 97 mg, 0,06 mmol, 68 %.

FT-IR (ATR 4000–400 cm⁻¹): 3050 (w), 2981 (m), 2946 (w), 2898 (w), 2861 (w), 1643 (w), 1577 (m), 1488 (m), 1473 (w), 1643 (w), 1577 (m), 1488 (m), 1473 (m), 1454 (s), 1388 (w), 1375 (m), 1309 (m), 1189 (s), 1164 (m), 1068 (m), 1027 (m), 1189 (s), 1164 (m), 1068 (m), 1027 (m), 1000 (s), 971 (w), 852 (s), 836 (m), 794 (w), 754 (s), 734 (m), 721 (w), 690 (m), 673 (m), 582 (w), 501 (w), 480 (s), 468 (m), 441 (w).

Raman (cm⁻¹): 3052 (w), 2948 (w), 2905 (w), 1574 (m), 1458 (m), 1377 (s), 1310 (w), 1193 (s), 1164 (s), 1067 (s), 998 (w), 849 (w), 721 (m), 582 (w), 507 (m), 480 (w), 404 (w), 373 (w), 260 (w), 193 (w), 168 (m), 143 (s), 113 (m).

ESI-MS (ESI⁺) *m/z*: [M-H] 1416,91; berechnet für [RuCo₄C₅₀N₁₈H₅₃Cl₄O₂] 1416,97 (|Δ| = 0,06 ppm).

ICP-OES: Ru/Co-Verhältnis erwartet 1:4; gemessen 1:4,08

[Ru₂Ni₈Cl₈(Me₂bta)₁₂]*2C₆H₅Br Verbindung (3)

Eine Lösung von NiCl₂*6 H₂O (95 mg, 0,40 mmol) in Aceton (15 mL) wurde langsam zu einer Suspension von Verbindung (1) (100 mg, 0,10 mmol) und 2,6-Lutidin (46 µL, 0,40 mmol) in EtOH (3,0 mL) gegeben und 2 Tage lang bei Raumtemperatur gerührt. Die orangefarbene Lösung wurde im Vakuum konzentriert. Der Rückstand wurde in Brombenzol (5 mL) umkristallisiert und mit Wasser gewaschen, um Verbindung (3) als orangefarbene prismatische Kristalle zu erhalten. Ausbeute: 115 mg, 0,04 mmol, 80 %.

FT-IR (ATR 4000–400 cm⁻¹): 3316 (w), 3056 (w), 2975 (w), 2900 (w), 2435 (s), 2051 (w), 1980 (w), 1722 (m), 1635 (s), 1575 (s), 1462 (s), 1442 (s), 1405 (s), 1384 (s), 1311 (s), 1295 (s), 1259 (w), 1201 (s), 1068 (s), 1020 (s), 998 (s), 916 (w), 852 (s), 831 (s), 802 (s), 736 (s), 715 ((m), 688 (m), 682 (s), 671 (s), 588 (w), 555 (s), 509 (w), 484 (s), 457 (m), 420 (s).

Raman (cm⁻¹): 3069 (w), 2926 (w), 1622 (w), 1570 (s), 1456 (s), 1372 (s), 1303 (m), 1261 (w), 1206 (s), 1173 (s), 1068 (s), 997 (w), 852 (w), 832 (w), 726 (m), 695 (w), 586, (w), 507 (s), 482 (w), 371 (w), 192 (w), 131 (w).

ESI-MS (ESI⁺) *m/z*: [M-H] 1414,96; berechnet für [RuNi₄C₅₀N₁₈H₅₃Cl₄O₂] 1414,98 (|Δ| = 0,02 ppm). **ICP-OES:** Ru/Ni-Verhältnis erwartet 1:4; gemessen 1:3,93

[RuCu₄(acac)₄(Me₂bta)₆]*CH₃COCH₃ Verbindung (4)

Eine Lösung von Kupfer(II)-Acetylacetonat (100 mg, 0,4 mmol) in Aceton (24,0 mL) und Wasser (1,4 mL) wurde unter Rühren tropfenweise zu einer Lösung von Verbindung (1) (75 mg, 0,08 mmol) in Aceton (11 mL) gegeben. Das Gemisch wurde 18 Stunden lang ohne Rühren auf 70 °C gehalten. Der entstandene Niederschlag wurde filtriert, mit Aceton gewaschen und danach getrocknet, um Verbindung (4) als dunkelgrüne oktaedrische Kristalle zu erhalten. Ausbeute 105 mg, 0,06 mmol, 78 %.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 20 °C): σ 22,81 (br. S, 12H), 3,21 (br. S, 24H), 1,78 (S, 36H), -15,55 (br. S, 4H).

FT-IR (ATR 4000–400 cm⁻¹): 2964 (w), 2919 (w), 1704 (m), 1590 (s), 1513 (s), 1432 (w), 1388 (s), 1309 (w), 1274 (w), 1251 (w), 1216 (w), 1186 (m), 1151 (w), 1018 (m), 997 (m), 925 (m), 850 (m), 788 (w), 755 (w), 703 (w), 655 (w), 578 (m), 476 (m), 437 (m).

Raman (cm⁻¹): 1573 (s), 1457 (s), 1372 (s), 1216 (s), 1164 (s), 1050 (s), 857 (w), 737 (m), 519 (m), 505 (s), 440 (w), 193 (w), 168 (w), 63 (s).

Elem. Anal. Berechnet (%) für C₇₁H₈₂Cu₄N₁₈O₉Ru: C 50,56, H 4,90, N 14,95; gemessen: C 49,73, H 4,67, N 15,17.

ESI-MS (ESI⁺) *m/z*: [M+H] 1629,23; berechnet für [C₆₈H₇₆Cu₄N₁₈O₈Ru] 1629,23

ICP-OES: Ru/Cu-Verhältnis erwartet 1:4; gemessen 1: 4,09.

[RuZn₄Cl₄(Me₂bta)₆] Verbindung (5)^[37]

Verbindung (1) (100 mg, 0,10 mmol) wurde bei 100 °C in 12 ml DMF gelöst, dann wurde ZnCl₂ (54 mg, 0,40 mmol) zugegeben und die Lösung verschlossen und auf 120 °C erhitzt. Nach 2-stündigem Halten dieser Temperatur veränderte sich die Lösung langsam von grün-gelb zu rot-orange. Die Mischung wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und ein gelber Niederschlag filtriert, mit DMF gewaschen und vakuumgetrocknet um Verbindung (5) als gelbe oktaedrische Kristalle zu erhalten. Ausbeute: 134 mg, 0,09 mmol, 87 %

FT-IR (ATR 4000–400 cm⁻¹): 3050 (w), 2979 (w), 2946 (w), 2898 (w), 2861 (w), 2782 (w), 21710 (w), 1644 (w), 1623 (w), 1577 (m), 1488 (w), 1452 (s), 1390 (w), 1375 (m), 1311 (m), 1255 (w), 1189 (vs), 1160 (m), 1070 (m), 1027 (m), 1000 (vs), 975 (w), 852 (vs), 842 (m), 796 (w), 754 (vs), 732 (w), 690 (m), 673 (m), 582 (m), 480 (m), 468 (m), 404 (s).

[RuCo₄(Me₂bta)₆(Tp*)₄] Verbindung (6)

Eine Lösung von [NBu₄][Tp*] (80 mg, 0,15 mmol) in entgastem DMF (1,5 mL) wurde tropfenweise zu einer Lösung von Verbindung (2) (50 mg, 0,03 mmol) in entgastem DMF (1,5 mL) unter Argon-Atmosphäre hinzugefügt. Die Lösung wurde 2 Stunden lang bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich die Farbe von dunkelgrün nach gelb veränderte. Das Gemisch wurde 5 Tage lang stehen gelassen, filtriert und mit Methanol gewaschen. Das Produkt wurde in Trichlormethan gelöst und über eine kurze Säule mit basischem Aluminiumoxid filtriert. Durch langsames Verdampfen des Lösungsmittels erhält man Verbindung (6) als gelbes kristallines Produkt. Ausbeute: 73 mg, 0,03 mmol, 93 %

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 20 °C): σ 44,86 (S, 12H), 43,78 (S, 36H), 42,08 (S, 12H), -13,73 (S, 36H), -71,91 (br S, 36H).

FT-IR (ATR 4000–400 cm⁻¹): 3307 (w), 3126 (w), 3087 (w), 2962 (m), 2923 (s), 2865 (m), 2726 (w), 2508 (m), 2445 (w), 2335 (w), 1724 (w), 1544 (s), 1481 (m), 1444 (s), 1415 (s), 1376 (s), 1355 (s), 1307 (w), 1292 (m), 1259 (m), 1205 (s), 1184 (s), 1101 (s), 1062 (s), 1043 (s), 998 (s), 858 (s), 809 (s), 775 (s), 723 (m), 694 (s), 653 (m), 646 (s), 592 (w), 553 (w), 503 (w), 482 (m), 464 (s), 410 (s).

Raman (cm⁻¹): 3125 (w), 2920 (w), 1572 (m), 1539 (w), 1455 (m), 1376 (s), 1301 (w), 1194 (s), 1174 (s), 1050 (s), 1003 (w), 851 (w), 818 (w), 780 (w), 757 (w), 729 (w), 596 (w), 513 (m), 500 (m), 374 (w), 221 (m), 170 (m).

Elem. Anal. Berechnet (%) für C₁₀₈H₁₃₆B₄Co₄N₄₂Ru: C 53,99, H 5,71, N 24,49; gemessen: C 53,70, H 5,79, N 24,15.

ESI-MS (ESI⁺) *m/z*: [M+H]⁺ 2403,74; berechnet für [C₁₀₈H₁₃₆B₄Co₄N₄₂Ru] 2403,88 (| Δ | = 0,16 ppm).

ICP-OES: Ru/Co-Verhältnis erwartet 1:4; gemessen 1: 3,99.

[RuNi₄(Tp*)₄(Me₂bta)₆] Verbindung (7)

Eine Lösung von [NBu₄][Tp*] (160 mg, 0,30 mmol) in entgastem DMF (1,5 mL) wurde tropfenweise zu einer Lösung von Verbindung (3) (100 mg, 0,03 mmol) in entgastem DMF (1,0 mL) unter Argon-Atmosphäre zugegeben. Die Lösung wurde 2 Stunden lang bei Raumtemperatur gerührt. Das Gemisch wurde 5 Tage lang stehen gelassen, filtriert und mit Methanol gewaschen. Das Produkt wurde in Trichlormethan gelöst und über eine kurze Säule mit basischem Aluminiumoxid filtriert. Durch langsames Verdampfen des Lösungsmittels erhält man Verbindung (7) als hellbraunes kristallines Produkt. Ausbeute: 145 mg, 0,06 mmol, 92 %.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 20 °C): σ 47,35-46,47 (br. m, 12H), -0,12 (S, 36H), -1,08 (br. S, 36H), -8,83 (br. S, 36H).

FT-IR (ATR 4000–400 cm⁻¹): 3347 (w), 3083 (w), 2965 (m), 2919 (s), 2857 (m), 2512 (m), 2335 (w), 1725 (w), 1544 (s), 1482 (m), 1444 (s), 1417, (s), 1375 (s), 1351 (s), 1305 (w), 1392 (m), 1259 (m), 1205 (s), 1184 (s), 1097 (m), 1060 (s), 1043 (s), 998 (s), 860 (s), 806 (s), 775 (s), 723 (m), 694 (s), 6656 (m), 644 (s), 588 (w), 551 (w), 503 (w), 460 (m), 464 (s), 408 (s).

Raman (cm⁻¹): 3124 (w), 3078 (w), 2928 (m), 2730 (w), 1572 (m), 1542 (w), 1459 (s), 1377 (s), 1310 (w), 1200 (s), 1173 (s), 1058 (s), 1002 (w), 855 (w), 728 (w), 594 (w), 516 (m), 503 (s), 480 (w), 389 (w), 331 (w), 213 (m), 172 (w).

Elem. Anal. Berechnet (%) für C₁₀₈H₁₃₆B₄Ni₄N₄₂Ru: C 53,99, H 5,71, N 24,49; gemessen: C 53,59, H 5,79, N 24,20.

ESI-MS (ESI⁺) *m/z*: [M+H] 2272,79; berechnet für [C₉₄H₁₁₈B₃Ni₄N₃₆Ru] 2272,79.

Die gasphasenstabile Spezies entspricht einem Fragment mit teilweise Ligandenverlust; die Summenformel unterscheidet sich daher von der Elementaranalyse der Festsubstanz.

ICP-OES: Ru/Ni-Verhältnis erwartet 1:4; gemessen 1: 3,94.

[RuCu₄(Me₂bta)₆(Tp^{*})₄] Verbindung (8)

Eine Lösung von [NBu₄][Tp^{*}] (240 mg, 0,44 mmol) in DMF (5 mL) wurde tropfenweise zu einer Lösung von Verbindung (4) (100 mg, 0,06 mmol) in DMF (5 mL) unter Argon Atmosphäre zugegeben. Die Lösung wurde 2 Stunden lang bei Raumtemperatur gerührt. Nach 5 Tagen kristallisierte der Niederschlag aus, wurde filtriert, mit Methanol gewaschen und danach getrocknet, um Verbindung (8) als hellbraunes kristallines Produkt zu erhalten. Ausbeute: 134 mg, 0,06 mmol, 93 %.

¹H NMR (400MHz, CDCl₃, 20 °C): σ 28.97 (br. S, 12H), 23.27 (br. S, 12H), 1.58 (S, 36H), 0.87 (S, 36H), -3.28 (br. S, 36H).

FT-IR (ATR 4000–400 cm⁻¹): 2921 (m), 2499 (m), 1674 (w), 1594 (w), 1542 (s), 1479 (w), 1444 (s), 1423 (s), 1371 (s), 1344 (s), 1292 (m), 1259 (w), 1203 (s), 1180 (s), 1157 (s), 1064 (s), 1031 (s), 995 (s), 979 (m), 860 (s), 808 (s), 767 (s), 694 (m), 642 (s), 462 (m). **Raman (cm⁻¹):** 1573 (s), 1457 (s), 1372 (s), 1216 (s), 1164 (s), 1050 (s), 857 (w), 737 (m), 519 (m), 505 (s), 440 (w), 193 (w), 168 (w), 63 (s).

Elem. Anal. Berechnet (%) für C₁₀₈H₁₃₆B₄Cu₄N₄₂Ru: C 53,58, H 5,66, N 24,30; gemessen: C 53,66, H 5,76, N 23,90.

ESI-MS (ESI⁺) *m/z*: [M+H] 2421.94; berechnet für [C₁₀₈H₁₃₆B₄Cu₄N₄₂Ru] 2421.87 (| Δ | = 0,07 ppm).

ICP-OES: Ru/Cu-Verhältnis erwartet 1:4; gemessen 1: 4,00.

[RuZn₄(Me₂bta)₆(Tp*)₄] Verbindung (9)

Eine Lösung von [NBu₄][Tp*] (80 mg, 0,15 mmol) in entgastem DMF (1,5 mL) wurde tropfenweise zu einer Lösung von Verbindung (5) (50 mg, 0,03 mmol) in entgastem DMF (1,5 mL) unter Argon Atmosphäre hinzugefügt. Die Lösung wurde 2 Stunden lang bei Raumtemperatur gerührt. Das Gemisch wurde 1 Tag lang stehen gelassen, filtriert und mit Methanol gewaschen. Das Produkt wurde in Trichlormethan gelöst und über eine kurze Säule aus basischem Aluminiumoxid filtriert. Durch langsames Verdampfen des Lösungsmittels erhält man Verbindung (9) als gelbes kristallines Produkt. Ausbeute: 69 mg, 0,03 mmol, 87 %. ¹H NMR (400MHz, CDCl₃, 20 °C): σ 5,76 (s, 12H), 5,30 (s, 12H), 2,57 (s, 36H), 1,65 (s, 36H), 0,13 (s, 36H).

FT-IR (ATR 4000–400 cm⁻¹): 3112 (w), 3075 (w), 2965 (m), 2925 (s), 2854 (m), 2730 (w), 2503 (m), 1733 (w), 1681 (m), 1571 (w), 1542 (s), 1486 (m), 1446 (s), 1413 (s), 1371 (s), 1348 (s), 1297 (m), 1292 (s), 1259 (m), 1203 (s), 1166 (s), 1064 (s), 1039 (s), 995 (s), 981 (s), 862 (s), 844 (s), 808 (s), 777 (s), 767 (s), 725 (w), 694 (s), 663 (s), 640 (s), 497 (w), 474 (s), 457 (s).

Raman (cm⁻¹): 3125 (w), 2925 (M), 2725 (w), 1572 (m), 1540 (w), 1457 (s), 1377 (s), 1307 (w), 1192 (s), 1168 (s), 1054 (s), 998 (w), 857 (w), 729 (m), 664 (w), 596 (m), 511 (m), 497 (s), 475 (w), 385 (w), 315 (w), 262 (w), 209 (w), 165 (m).

Elem. Anal. Berechnet (%) für C₁₀₈H₁₃₆B₄Zn₄N₄₂Ru: C 53,58, H 5,66, N 24,30; gemessen: C 52,94, H 5,70, N 23,93.

ESI-MS (ESI⁺) *m/z*: [M+H]⁺ 2429,15; berechnet für [C₁₀₈H₁₃₆B₄Zn₄N₄₂Ru] 2429,86 ($|\Delta|$ = 0,71 ppm).

ICP-OES: Ru/Zn-Verhältnis erwartet 1:4; gemessen 1: 4,00.

[RuCu₄(Me₂bta)₆(PPh₃)₄]*4C₄H₁₀O Verbindung (10)

Eine Lösung von [Cu(MeCN)₂(PPh₃)₂][BF₄] (303 mg, 0,4 mmol) in entgastem Trichlormethan (7,0 mL) wurde zu einer Suspension von Verbindung (1) (100 mg, 0,1 mmol) und 2,6-Lutidin (46 μ L, 0,40 mmol) in Trichlormethan (7,0 mL) gegeben. Die Mischung wurde 3 Tage lang bei Raumtemperatur gerührt. Diethylether (15 ml) wurde zugegeben und das Lösungsmittel langsam bei Raumtemperatur verdampft, was zu großen Einkristallen der Verbindung (10) führt. Für eine höhere Ausbeute wurde das Produkt nach vollständiger Verdampfung des Lösungsmittels mit EtOH gewaschen und mit einer kurzen basischen Aloxssäule in Trichlormethan gereinigt. Durch Verdampfen des Lösungsmittels erhält man Verbindung (10) als gelbes kristallines Produkt. Ausbeute: 164 mg, 0,072 mmol, 72 %.

FT-IR (ATR 4000–400 cm⁻¹): 3112 (w), 3075 (w), 2965 (m), 2925 (s), 2854 (m), 2730 (w), 2503 (m), 1733 (w), 1681 (m), 1571 (w), 1542 (s), 1486 (m), 1446 (s), 1413 (s), 1371 (s), 1348 (s),

1297 (m), 1292 (s), 1259 (m), 1203 (s), 1166 (s), 1064 (s), 1039 (s), 995 (s), 981 (s), 862 (s), 844 (s), 808 (s), 777 (s), 767 (s), 725 (w), 694 (s), 663 (s), 640 (s), 497 (w), 474 (s), 457 (s).

Raman (cm^{-1}): 3125 (w), 2925 (M), 2725 (w), 1572 (m), 1540 (w), 1457 (s), 1377 (s), 1307 (w), 1192 (s), 1168 (s), 1054 (s), 998 (w), 857 (w), 729 (m), 664 (w), 596 (m), 511 (m), 497 (s), 475 (w), 385 (w), 315 (w), 262 (w), 209 (w), 165 (m).

Elem. Anal. Berechnet (%) für $\text{RuCu}_4\text{P}_4\text{C}_{120}\text{H}_{108}\text{N}_{18}$: C 63,18, H 4,77, N 11,05; gemessen: C 62,69, H 4,72, N 11,31.

ICP-OES: Ru/Cu-Verhältnis erwartet 1:4; gemessen 1: 4,00.

Zur Erweiterung der $\{\text{RuM}_4\}$ -Kuratowski-Reihe wurden Versuche unternommen, auch Komplexe mit Mn(II)- und Fe(II)-Ionen in den peripheren Koordinationsstellen darzustellen.

$\{\text{RuMn}_4\}$ -Komplexe

Die Umsetzung des Ru(II)-Vorläuferkomplexes, Verbindung (1), mit Mn(II)-Chlorid wurde unter verschiedenen, für die Synthese von Kuratowski-Komplexen bewährten Bedingungen untersucht. Alle Reaktionen wurden unter Argonatmosphäre in trockenen Lösungsmitteln durchgeführt.

Zunächst wurde Verbindung (1) mit $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und LiCl in DMF bei 120 °C für 2 h umgesetzt. Dabei entstand ein hellbrauner, amorpher Feststoff. Analoge Versuche mit denselben Edukten in Methanol und unter Zusatz von 2,6-Lutidin bei Raumtemperatur führte zu einem dunkelgrünen, ebenfalls amorphen Produkt. Vergleichbare Ergebnisse wurden auch in Aceton und Acetonitril erhalten. Die erhaltenen Feststoffe waren in den gängigen Lösungsmitteln unlöslich. Kristallisationsversuche aus Brombenzol oder Chlorbenzol sowie langsame Diffusions- und Schichtverfahren blieben erfolglos. Eine Bildung der pentanuklearen Kuratowski-Struktur konnte daher nicht bestätigt werden.

$\{\text{RuFe}_4\}$ -Komplexe

Zur Darstellung eines $\{\text{RuFe}_4\}$ -Kuratowski-Komplexes wurde der Ru(II)-Vorläuferkomplex (1) mit FeCl_2 umgesetzt, ähnlich zu den zuvor beschriebenen Synthesen der entsprechenden Co(II)- und Ni(II)-Verbindungen. Die Reaktionen erfolgten in trockenen Lösungsmitteln unter Argonatmosphäre.

Als repräsentativer Versuch wurde eine Lösung von FeCl_2 (18 mg, 0,14 mmol) in Aceton (3 mL) langsam zu einer Suspension von Verbindung (1) (30 mg, 0,03 mmol) und 2,6-Lutidin (15 μL , 0,14 mmol) in Aceton (2,0 mL) gegeben und 2 h lang bei Raumtemperatur gerührt. Die orangefarbene Lösung wurde im Vakuum konzentriert. Der Rückstand wurde in Brombenzol

(20 mL) umkristallisiert und amorphes oranges Material, sowie einzelne gelbe Kristalle wurden erhalten.

Bei Umsetzungen in Methanol, Aceton und Acetonitril unter Verwendung von 2,6-Lutidin als Base bildete sich in allen Fällen zunächst ein gelber oder oranger amorpher Feststoff, der rasch eine Farbänderung von gelb zu dunkelbraun bis schwarz zeigte. Nach dem erfolgten Farbumschlag wurde keine Rückbildung der gelben Phase beobachtet. Umkristallisationsversuche aus Brombenzol bzw. Chlorbenzol führten, ausgehend vom gelben Ausgangsmaterial, zur Bildung weniger gelber, oktaedrischer Kristalle. In allen Fällen entstand jedoch gleichzeitig eine große Menge amorphes, oranges oder dunkelbraunes Material. Einkristallstrukturanalysen der gelben Kristalle bestätigten die Bildung eines pentanuklearen $[\text{RuFe}_4\text{Cl}_4(\text{Me}_2\text{bta})_6]$ Kuratowski-Komplexes, dessen Struktur analog zu $[\text{RuCo}_4\text{Cl}_4(\text{Me}_2\text{bta})_6]$ ist. Die Gesamtmenge an kristallinem Material war jedoch sehr gering, und der Hauptanteil des Produkts lag als amorpher Feststoff vor. Aufgrund der geringen Ausbeute und der Koexistenz mehrerer amorpher Nebenphasen war keine Isolierung analytisch reiner Proben möglich, sodass eine weiterführende Charakterisierung nicht durchgeführt werden konnte.

Obwohl Einkristalle des pentanuklearen $[\text{RuFe}_4\text{Cl}_4(\text{Me}_2\text{bta})_6]$ Kuratowski-Komplexes erhalten werden konnten, zeigte sich eine deutlich geringere Kristallisationsneigung im Vergleich zu den entsprechenden Co(II)- und Ni(II)-Systemen. Dies ist vor allem auf die intrinsische Labilität tetraedrisch koordinierter Fe(II)-Zentren zurückzuführen. Fe(II) besitzt in dieser Koordinationsumgebung eine hohe Ligandendynamik und bildet leicht eine Vielzahl konkurrierender, wenig geordneter Spezies, was die Ausbildung definierter Komplexe erschwert. Zusätzlich ist Fe(II) besonders empfindlich gegenüber Änderungen der Ligandenfeldstärke und zeigt eine ausgeprägte Neigung zu High-Spin/Low-Spin-Umschaltungen. Bereits geringe Variationen in der lokalen Umgebung können solche Spin-State-Änderungen auslösen. Diese elektronischen Umschaltungen destabilisieren die tetraedrische Fe(II)-Koordination weiter und fördern die Bildung amorpher oder schnell umlagernder Phasen. Insgesamt ist die Kuratowski-Struktur zwar prinzipiell zugänglich, jedoch verhindert die geringe elektronische und strukturelle Robustheit der Fe(II)-Zentren die zuverlässige Ausbildung einer einheitlichen kristallinen Phase.

Reaktionen in einem Ansatz, bei denen der dreizählige Ligand (Tp^*) ohne vorherige Isolierung zur Reaktionsmischung gegeben wurde, führten zu keiner Verbesserung der Kristallinität.

5 Synthese, elektronische und photophysikalische Untersuchungen von Ruthenium-zentrierten Kuratowski-Komplexen mit redox-aktiven Metallzentren

5.1 Einleitung

Die Synthese und gezielte funktionelle Modifikation von Ruthenium(II)-zentrierten Kuratowski-Komplexen stellt einen zentralen Aspekt dieser Arbeit dar. Kuratowski-Komplexe zeichnen sich durch eine hochsymmetrische, pentanukleare Struktur aus, bei der ein zentrales Metallion oktaedrisch von sechs 1,2,3-Triazolatligen koordiniert wird, während vier periphere Metallionen ein Tetraeder um das Zentrum bilden. Die ausgedehnte N-Donor-Koordinationsumgebung der Triazolatligen ermöglicht die Bildung stabiler, multimetallischer Einheiten, deren Topologie dem nicht-planaren $K_{3,3}$ -Graphen nach Kuratowski entspricht.^[24]

Frühere Arbeiten der Arbeitsgruppe von Prof. Volkmer haben gezeigt, dass diese Strukturklasse über interessante, photophysikalische Eigenschaften verfügt – insbesondere, wenn Ruthenium(II) als zentrales Metallion eingebaut ist. Aufbauend auf diesen Erkenntnissen liegt der Fokus des vorliegenden Kapitels auf der Erweiterung des bekannten $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Zn}_4\text{Cl}_4(\text{Me}_2\text{bta})_6]$ -Komplexes durch gezielte Integration redox-aktiver 3d-Übergangsmetallionen in die peripheren Koordinationsstellen.^[37] Dies erlaubt nicht nur eine präzise Steuerung der elektronischen Eigenschaften der resultierenden Komplexe, sondern eröffnet zugleich neue Perspektiven für katalytisch relevante Anwendungen. Voraussetzung hierfür ist die Verfügbarkeit eines geeigneten Ruthenium(II)-Vorläuferkomplexes mit definierter Struktur, der als Template für die Anlagerung peripherer Metallionen dient. Mit $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{Me}_2\text{bta})_2(\text{Me}_2\text{btaH})_4]$ steht ein solcher Precursor zur Verfügung, dessen Synthese und Charakterisierung ebenfalls Teil dieses Kapitels ist.

Im zweiten Schritt erfolgt die Bildung der pentanuklearen Kuratowski-Komplexe durch Umsetzung des Vorläuferkomplexes mit vier Äquivalenten eines zweiwertigen Metallchlorids (MCl_2 ; $\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$) bzw. Kupferacetylacetonats. Die sechs deprotonierten Triazolatligen (Me_2bta^-) des Precursor-Komplexes fungieren dabei als μ_3 -Brücken zwischen dem zentralen Rutheniumion und den vier entstehenden peripheren Koordinationsstellen, wodurch sich die charakteristische Kuratowski-Architektur ausbildet.

Zur Stabilisierung der Koordinationsumgebung der peripheren Metallzentren und zur Verbesserung der strukturellen Homogenität erfolgt anschließend ein gezielter post-synthetischer Ligandenaustausch: Die ursprünglich an die peripheren Metallionen

koordinierten Liganden werden durch die dreizähligen Tris(3,5-dimethyl-1-pyrazolyl)borat ($[\text{Tp}^*]$, „Scorpionat“) Liganden ersetzt. Die halogenidterminierten Komplexe neigen in Lösung zu Ligandenaustauschprozessen mit Lösungsmittelmolekülen, was zur Ausbildung mehrerer, strukturell nicht eindeutig definierter Spezies führt. Dies erschwert insbesondere die Interpretation elektrochemischer Daten. Durch den Austausch gegen (Tp^*) wird eine klar definierte, oktaedrische Koordinationssphäre an den peripheren Positionen etabliert, wodurch reproduzierbare und eindeutig interpretierbare elektrochemische Signale erzielt werden können.

Neben der Darstellung des neuen Synthesewegs werden in diesem Kapitel insbesondere die strukturellen, elektrochemischen und photophysikalischen Eigenschaften der neuartigen Komplexe untersucht. Ziel ist es, die Wechselwirkungen zwischen dem zentralen Ru(II) -Ion und den redox-aktiven 3d-Metallen in der Peripherie zu erfassen und deren Einfluss auf MLCT-Übergänge, Emissionseigenschaften und mögliche Ladungstransferprozesse zu analysieren. Dabei liegt ein besonderer Fokus auf Struktur-Eigenschafts-Beziehungen, die mithilfe von Einkristallstrukturanalyse, Cyclovoltammetrie, UV/Vis- und Fluoreszenzspektroskopie untersucht werden.

Die in diesem Kapitel beschriebenen Ergebnisse bilden die Grundlage für ein tieferes Verständnis der elektronischen Kopplung in heteronuklearen Kuratowski-Komplexen und leisten einen Beitrag zur Entwicklung funktionaler molekularer Bausteine für Anwendungen in der Photokatalyse und molekularen Elektronik.

Die Ergebnisse dieses Kapitels wurden in den Fachzeitschriften *Inorganic Chemistry*^[112] und *Dalton Transaction*^[113] veröffentlicht.

5.2 Ergebnisse und Diskussion

5.2.1 Synthese

In dieser Arbeit wird die erfolgreiche Entwicklung einer mehrstufigen Synthese für Kuratowski-Verbindungen mit einem zentralen Ru(II) -Metallion beschrieben. Zunächst wurde der kristalline Vorläufer-Komplex $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{Me}_2\text{bta})_2(\text{Me}_2\text{btaH})_4]$ Verbindung (1) (Me_2btaH : 5,6-Dimethyl-1H-benzotriazol) synthetisiert und vollständig charakterisiert. Hierfür wurde $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_4]$ in einer Schmelze von Me_2btaH bei 170 °C unter Argon-Atmosphäre umgesetzt. Systematische Untersuchungen ergaben, dass für einen vollständigen Ersatz der Liganden von $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_4]$ durch Me_2btaH ein etwa dreifacher Überschuss an Me_2btaH erforderlich ist. Verbindung (1) wird durch Waschen der abgekühlten Schmelze mit Aceton isoliert. Das Rohprodukt kann durch Lösen in DMF bei 100 °C und Zugabe der schwach

koordinierenden Base 2,6-Lutidin kristallisiert werden. Dies führt zur Deprotonierung von zwei der Me_2btaH -Liganden und zu einem neutralen Komplex der Formel $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{Me}_2\text{bta})_2(\text{Me}_2\text{btaH})_4]$, der in Abbildung 14 a und b dargestellt ist. Das erhaltene Produkt kristallisiert als gelbe oktaedrische Kristalle (siehe Abbildung A1). Überschüssiges Me_2btaH , das in der Reaktion verwendet wurde, kann durch Verdampfung des Filtrats und Sublimation des trockenen Rückstandes wieder isoliert werden. Verbindung (1) kann nur im festen Zustand charakterisiert werden, da der Komplex in herkömmlichen Lösungsmitteln unlöslich ist.

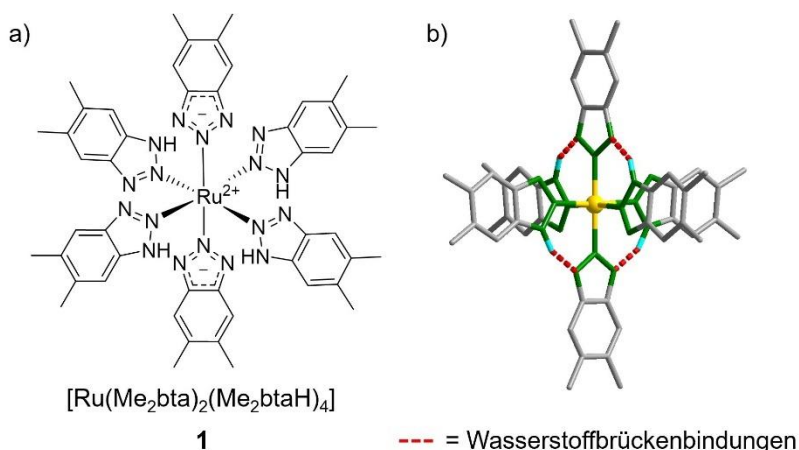


Abbildung 14. Verbindung (1) dargestellt mit (a) Lewis-Schreibweise und (b) Kugel-Stab-Darstellung.

Zur Synthese heteronuklearer Komplexe wurden die bekannten Synthese-Methoden für Kuratowski-Komplexe weiterentwickelt und verschiedene heteronukleare Kuratowski-Komplexe erhalten wie in Abbildung 15 schematisch zusammengefasst. Die Herleitung der schematischen Darstellung der Kuratowski Komplexe wurde in Kapitel 1.4 beschrieben.

Um einen heteronuklearen $\{\text{RuCo}_4\}$ -Kuratowski-Komplex zu synthetisieren, wurde Verbindung (1) mit vier Äquivalenten 2,6-Lutidin in Methanol bei Raumtemperatur deprotoniert. Die anschließende Zugabe von vier Äquivalenten $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ führt zu einem gelben Niederschlag, der filtriert, mit Wasser gewaschen und danach getrocknet wurde. Das dunkelgrüne Rohprodukt wurde in Brombenzol umkristallisiert und ergibt den fünfkernigen Kuratowski-Komplex $[\text{RuCo}_4\text{Cl}_4(\text{Me}_2\text{bta})_6]$ Verbindung (2) als dunkelgrüne oktaedrische Kristalle mit einer Ausbeute von 68 % (siehe Abbildung 16 und Abbildung A2). Ähnliche Reaktionsbedingungen wurden für die Synthese eines heteronuklearen $\{\text{RuNi}_4\}$ -Kuratowski-Komplexes verwendet, lediglich das Lösungsmittel wurde von Methanol auf ein Ethanol/Aceton-Gemisch im Verhältnis 1:5 umgestellt. Die Umkristallisation in Brombenzol ergibt dabei nicht die erwarteten oktaedrischen Kristalle des fünfkernigen Kuratowski-

Komplexes. Stattdessen entstehen prismatische orangefarbene Kristalle, die dem zehnkernigen Komplex $[\text{Ru}_2\text{Ni}_8\text{Cl}_8(\text{Me}_2\text{bta})_{12}]$ Verbindung (3) entsprechen und die mit einer Ausbeute von 80 % synthetisiert werden können (siehe Abbildung 17 und Abbildung A3). Diese Verbindung besteht formal aus zwei Kuratowski-Komplexen, die über Ausbildung einer symmetrischen $\text{Ni}-(\mu_2\text{-Cl})_2\text{-Ni}$ -Brücke dimerisieren, wie in Abbildung 15 schematisch dargestellt. Sie stellt damit eine molekulare Erweiterung des Kuratowski-Motivs dar.

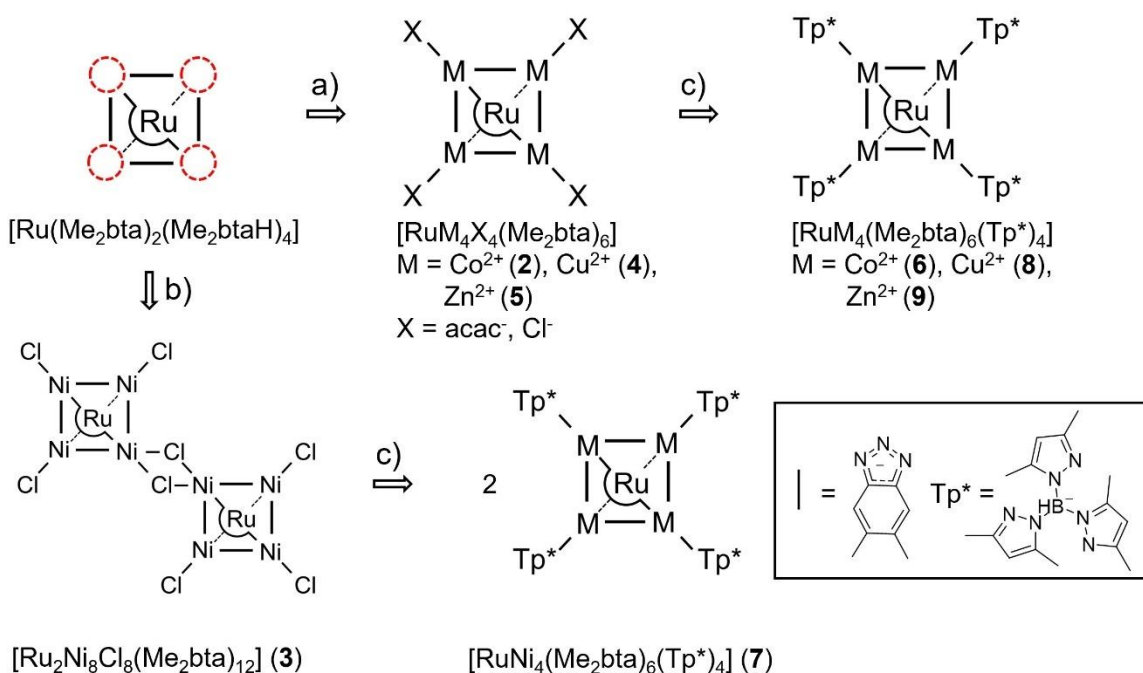


Abbildung 15. Schematische Darstellung der Reaktionen von Verbindung (1) mit (a) MCl_2 ($\text{M} = \text{Zn}^{2+}$, Co^{2+}) und $\text{Cu}(\text{acac})_2$ zur Herstellung von Verbindungen (2), (4) und (5); (b) NiCl_2 zur Herstellung von Verbindung (3); (c) Anschließender Seitenligandenaustausch mit $[\text{NBu}_4][\text{Tp}^*]$ zur Herstellung von Verbindungen (6), (7), (8) und (9).

Für die Synthese von Kuratowski-Komplexen vom $\{\text{RuCu}_4\}$ -Typ wurde Verbindung (1) mit Kupfer(II)-Acetylacetonat ($\text{Cu}(\text{acac})_2$) in einer 23:1-Aceton/Wasser-Mischung bei 70 °C umgesetzt. Die Bildung von $[\text{RuCu}_4(\text{acac})_4(\text{Me}_2\text{bta})_6]$ Verbindung (4) erfolgt in hohen Ausbeuten von mehr als 85 %, wobei Verbindung (4) als große dunkelgrüne oktaedrische Kristalle auskristallisiert (siehe Abbildung 18 und Abbildung A4).

Die Synthese der schon veröffentlichten $[\text{RuZn}_4\text{Cl}_4(\text{Me}_2\text{bta})_6]$ Verbindung (5) wurde durch den neuen $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{Me}_2\text{bta})_2(\text{Me}_2\text{btaH})_4]$ Vorläufer-Komplex erheblich verbessert. Hierfür wurde Verbindung (1) mit vier Äquivalenten ZnCl_2 in Dimethylformamid (DMF) bei 120 °C umgesetzt. Dabei kommt es zur thermischen Zersetzung von DMF wodurch Dimethylamin freigesetzt wird. Diese Base deprotoniert Verbindung (1) und führt zur Bildung von oktaedrischen Kristallen

von Verbindung (5) mit einer Ausbeute von 87 % (siehe Abbildung 19). Dies ist eine erhebliche Verbesserung gegenüber der vorherigen Synthese, bei der nur eine Ausbeute von 26 % erzielt werden konnte.^[37]

Die Kuratowski-Komplexe mit Halogenid-Seitenliganden zeigen eine sehr geringe Löslichkeit. Zudem führt die tetraedrische Koordination der peripheren Metallzentren häufig zur Bildung undefinierter Spezies durch Koordination von Lösungsmittelmolekülen. Für elektrochemische Untersuchungen ist daher eine stabile, oktaedrische Koordination vorzuziehen. Zu diesem Zweck wurde eine Seitenliganden-Austauschreaktion entwickelt, bei der die Seitenliganden nahezu quantitativ durch den dreizähligen Skorpionatliganden (3,5-dimethyl-1-pyrazolyl)borohydrid (Tp^*) ausgetauscht werden.^[26] Die resultierenden Komplexe weisen eine oktaedrische Koordination an allen fünf Metallzentren auf. Diese Geometrie fördert reversible Redoxprozesse zwischen den Oxidationsstufen +II und +III, da sie die Energieunterschiede zwischen den d-Orbitalniveaus verringern. Alle hier beschriebenen Verbindungen sind gegenüber Luft und Feuchtigkeit stabil und zeigen auch nach mehreren Monaten keine Zersetzungserscheinungen.

Die Seitenliganden-Austauschreaktion wurde für alle vier Verbindungen in sehr ähnlicher Weise durchgeführt. Im Allgemeinen wurde eine DMF-Lösung des Tetrabutylammoniumsalzes $[\text{NBu}_4][\text{Tp}^*]$ zu einer DMF-Suspension des entsprechenden Kuratowski-Komplexes bei Raumtemperatur unter Argon-Atmosphäre gegeben. Das Produkt entsteht nach mehrtägigem Ruhen der Reaktionsmischung. Im Fall von Verbindung (2) führt die Zugabe von $[\text{NBu}_4][\text{Tp}^*]$ zu einem Farbwechsel von dunkelgrün zu gelb und zur Bildung von linsenförmigen Kristallen von $[\text{RuCo}_4(\text{Me}_2\text{bta})_6(\text{Tp}^*)_4]$ Verbindung (6), wie in Abbildung 16 und Abbildung A5 zu sehen ist.



Abbildung 16. Optische Mikroskopbilder von Verbindung (2) (links) und Verbindung (6) (rechts).

Bei der Verbindung (3) bricht der Austausch der Seitenliganden die Dimerisierung auf und führt zu hellbraunen linsenförmigen Kristallen von $[\text{RuNi}_4(\text{Me}_2\text{bta})_6(\text{Tp}^*)_4]$ Verbindung (7) (siehe Abbildung 17 und Abbildung A6).

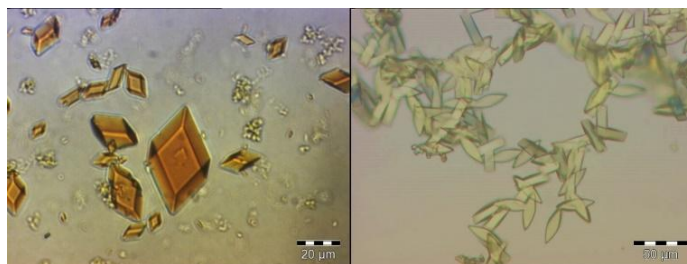


Abbildung 17. Optische Mikroskopbilder von Verbindung (3) (links) und Verbindung (7) (rechts).

In Fall von Verbindung (4) wurden die zweizähligen acac-Liganden unter den gleichen Bedingungen wie die Chlorid-Liganden ausgetauscht. Der resultierende Koordinationswechsel der Kupferionen von quadratisch-pyramidal zu oktaedrisch führt zu einem Farbwechsel von grün zu braun. Prismatische Einkristalle von $[\text{RuCu}_4(\text{Me}_2\text{bta})_6(\text{Tp}^*)_4]$ Verbindung (8) wurden durch langsames Verdampfen einer Trichlormethan-Lösung erhalten (siehe Abbildung 18 und Abbildung A7).

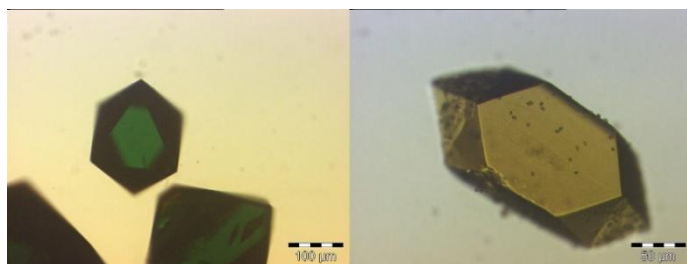


Abbildung 18. Optische Mikroskopbilder von Verbindung (4) (links) und Verbindung (8) (rechts).

Die Seitenliganden von Verbindung (5) werden unter den gleichen Bedingungen ausgetauscht, jedoch bildet sich $[\text{RuZn}_4(\text{Me}_2\text{bta})_6(\text{Tp}^*)_4]$ Verbindung (9) zunächst als feines, gelbes kristallines Pulver. Prismatische Einkristalle können, wie im Fall von Verbindung (8), nach langsamer Verdampfung einer Trichlormethan-Lösung von Verbindung (9) erhalten werden (siehe Abbildung 19 und Abbildung A8).

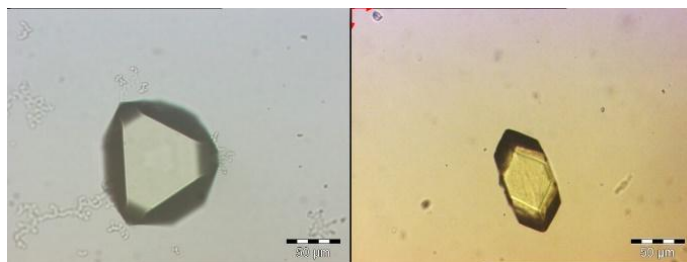


Abbildung 19. Optische Mikroskopbilder von Verbindung (5) (links) und Verbindung (9) (rechts).

Diese Austauschreaktionen verlaufen äußerst erfolgreich, da die robuste Bindung der Stickstoffatome an das Rutheniumzentrum die Integrität des Kuratowski-Komplexes bewahrt und Nebenreaktionen, wie die Extraktion des Heterometalls, verhindert. Letztere wurde hingegen bei der Ligandenaustauschreaktion von $[\text{Cu}_5(\text{acac})_4(\text{Me}_2\text{bta})_6]$ mit dem Tetrabutylammonium- bzw. Alkalisalz $[\text{NBu}_4][\text{Tp}^*]$ bzw. $\text{M}[\text{Tp}^*]$ beobachtet. In dieser Reaktion wurde der Austausch der Seitenliganden am homonuklearen $[\text{Cu}_5(\text{acac})_4(\text{Me}_2\text{bta})_6]$ -Komplex untersucht, was zur teilweisen Zerstörung des Kuratowski-Komplexes führte. Dabei entstanden unerwünschte Nebenprodukte wie $[\text{Cu}(\text{Tp}^*)_2]$ und $[\text{Cu}(\text{acac})(\text{Tp}^*)]$. Dies unterstreicht die Notwendigkeit eines robusten $[\text{M}^{\text{II}}(\text{Triazol/Triazol})_6]$ Vorläufers für die Entwicklung einer systematischen Komplexchemie vom Kuratowski-Typ.

5.2.2 Charakterisierung

Die Verbindungen wurden durch Röntgen-Pulverdiffraktometrie (PXRD), Massenspektrometrie, Fourier-Transformations-Infrarot- (FT-IR) und Raman-Spektroskopie, thermogravimetrische Analyse (TGA) und optische Emissionsspektroskopie mittels induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) charakterisiert; Verbindungen ohne Halogenide wurden zusätzlich durch ^1H -NMR und Elementaranalyse charakterisiert.

Zunächst wurde die Phasenreinheit aller Verbindungen durch Röntgen-Pulverdiffraktometrie bestätigt, wobei die experimentellen Beugungsmuster mit den aus den Einkristalldaten generierten Simulationen übereinstimmen, siehe Abbildung 20 und Abbildung 21. Die Verbindungen (6), (7), (8) und (9) besitzen isotype Kristallstrukturen, was zu nahezu identischen Pulverdiffraktogrammen führt, die sich nur durch geringfügige Intensitätsänderungen unterscheiden, wie in Abbildung 22 dargestellt.

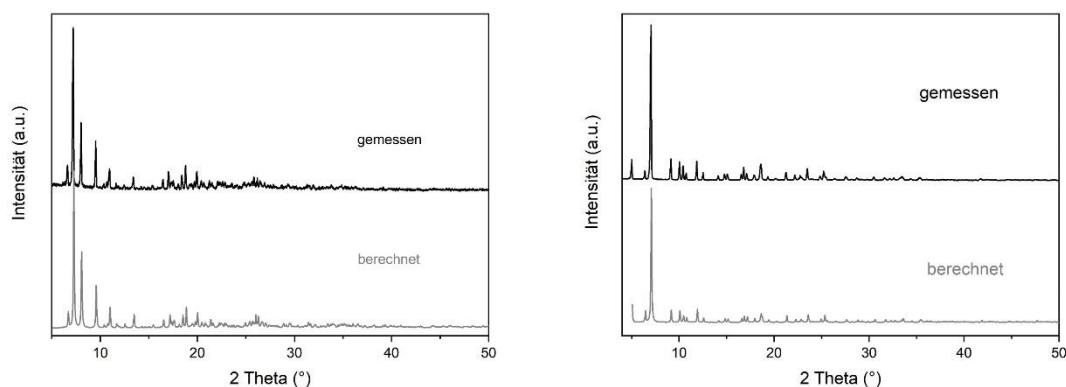


Abbildung 20. Vergleich der berechneten und gemessenen PXRD von Verbindung (3) (links) und Verbindung (4) (rechts).

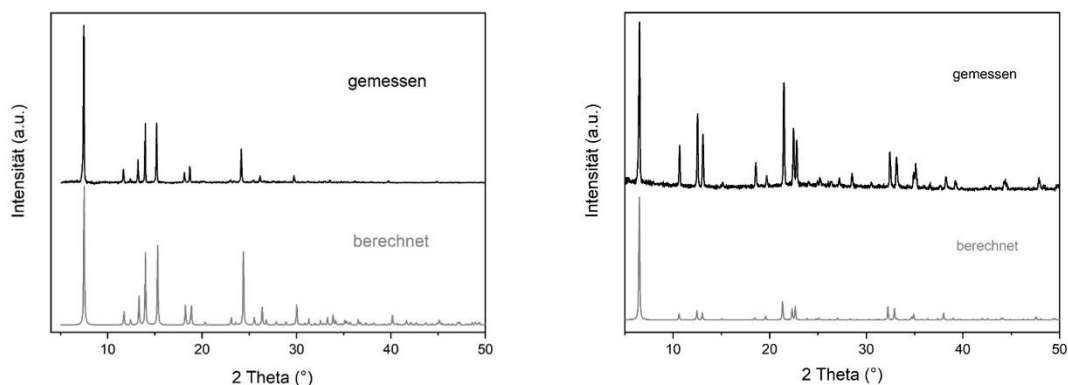


Abbildung 21. Vergleich der berechneten und gemessenen PXRD von Verbindung (1) (links) und Verbindung (2) (rechts).

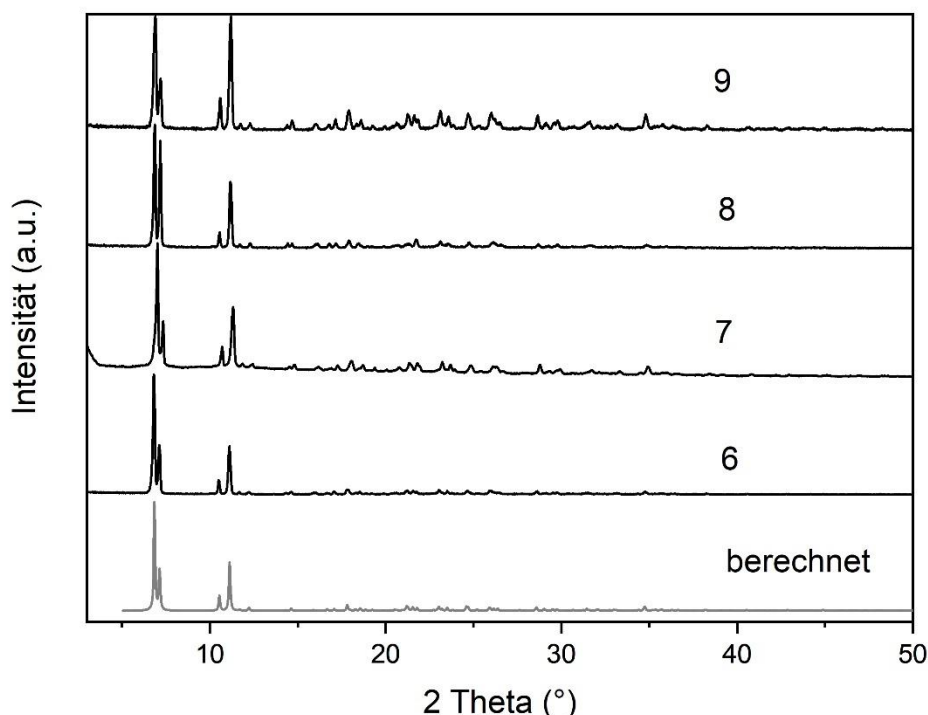


Abbildung 22. Vergleich der berechneten und gemessenen PXRD von Verbindungen (6), (7), (8) und (9).

Die ESI-MS-Messungen der Verbindungen (2) und (3) wurden im negativen Modus durchgeführt. Für Verbindung (2) wurde das monomere Dianion $[\text{RuCo}_4\text{Cl}_4(\text{Me}_2\text{bta})_6(\text{OMe})_2]^{2-}$ als Hauptspezies detektiert. Zusätzlich wurde ein schwächerer Signalpeak beobachtet, der einem Fragment mit zusätzlichem Chloridion $[\text{RuCo}_4\text{Cl}_4(\text{Me}_2\text{bta})_6\text{Cl}]^-$ zugeordnet werden kann (siehe Abbildung 23). Die Bildung der Methoxid-Spezies ist auf Deprotonierung von Methanol während des Ionisationsprozesses zurückzuführen, wobei die Methoxidligenanden an offene Koordinationsstellen der peripheren Co(II)-Zentren koordinieren.

Verbindung (3) liegt im Festkörper als dimerisierte Spezies mit einer symmetrischen $\text{Ni}-(\mu_2\text{-Cl})_2\text{-Ni}$ -Brücke vor. In der ESI(-)-Messung wird diese Dimerisierung aufgehoben, sodass ausschließlich das monomere Dianion $[\text{RuNi}_4\text{Cl}_4(\text{Me}_2\text{bta})_6(\text{OMe})_2]^{2-}$ detektiert wird. Diese Spezies entspricht strukturell dem monomeren Teilfragment des Festkörperkomplexes und bestätigt, dass die Dimerisierung in Lösung nicht stabil ist. Ein Signal niedrigerer Intensität lässt sich wiederum einem Fragment mit zusätzlichem Chloridion $[\text{RuNi}_4\text{Cl}_4(\text{Me}_2\text{bta})_6\text{Cl}]^-$ zuordnen.

Die Messungen der Verbindungen (4), (6), (7), (8) und (9) wurden im positiven Modus durchgeführt. Dabei konnten Verbindungen (4), (6), (8) und (9) jeweils als monokationische Spezies $[\text{Verbindung (n)}]^+$ detektiert werden. Für Verbindung (7) wurde hingegen ein Fragment

mit zwei fehlenden Pyrazolatringen des (Tp*)-Liganden beobachtet, was auf eine partielle Ligandenabspaltung während des Ionisationsprozesses hinweist (siehe Abbildung A 9 bis Abbildung A13 im Anhang).

Abbildung 23 und Abbildung 24 zeigen exemplarisch die Massenspektren der Verbindungen (2) und (6).

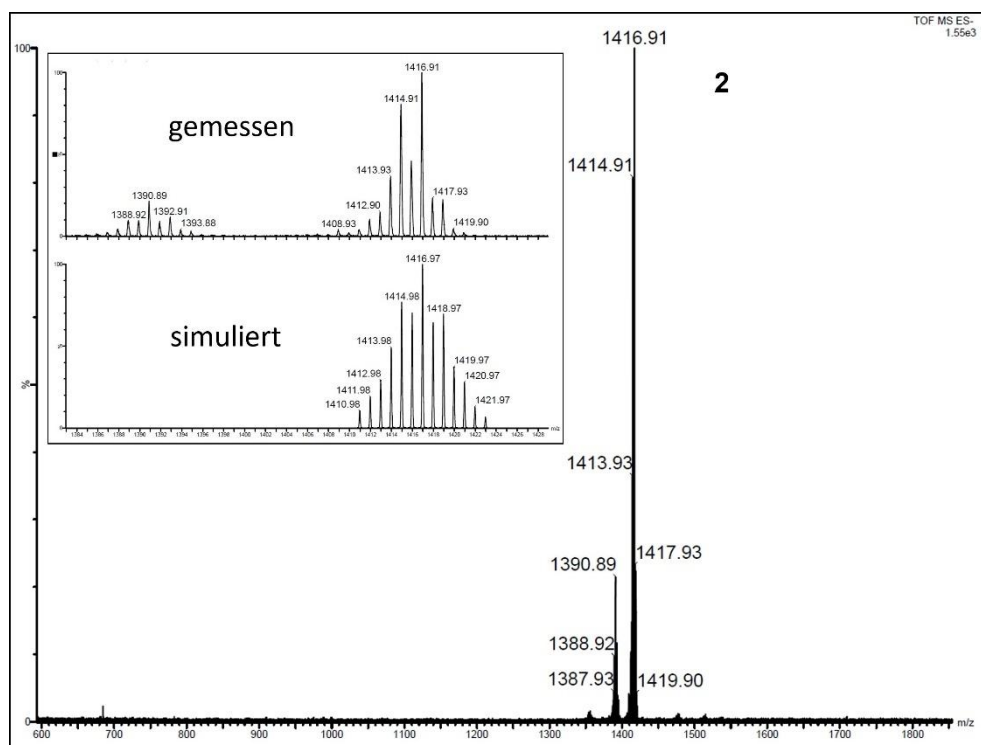


Abbildung 23 Massenspektrum (ESI-MS) im negativen Modus von Verbindung (2) als $[\text{RuCo}_4\text{Cl}_4(\text{Me}_2\text{bta})_6(\text{OMe})_2]^{2-}$. Peak bei 1390 m/z entspricht $[\text{RuCo}_4\text{Cl}_4(\text{Me}_2\text{bta})_6\text{Cl}]^-$.

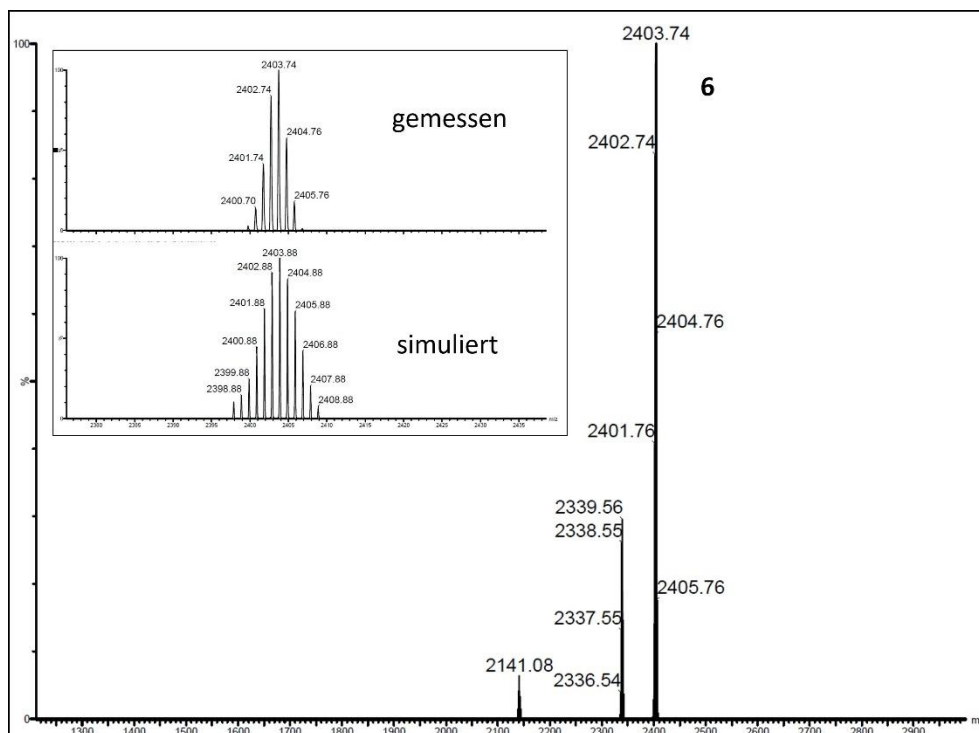


Abbildung 24. Massenspektrum (ESI-MS) im positiven Modus von Verbindung (6) als $[\text{RuCo}_4(\text{Me}_2\text{bta})_6(\text{Tp}^*)_4]^+$.

Darüber hinaus wurden Verbindungen (4), (6), (7), (8) und (9) mittels ^1H -NMR charakterisiert, wobei alle Spektren in deuterierter Trichlormethan-Lösung aufgenommen wurden. Aufgrund ihrer schlechten Löslichkeit konnten die Verbindungen (1), (2), (3) und (5) nicht mittels ^1H -NMR untersucht werden. Dementsprechend konnte der Vergleich vor und nach dem Seitenligandenaustausch nur für die Verbindungen (4) und (8) beobachtet werden. Hierbei führen die paramagnetischen $\text{Cu}(\text{II})$ -Ionen zu Protonenpeaks im Bereich von 30 bis -16 ppm und zusätzlich zu einer starken Verbreiterung der Signale der ^1H -Kerne, die sich in der Nähe von $\text{Cu}(\text{II})$ -Ionen befinden, wie in Abbildung 25 und Abbildung 26 zu sehen ist. Verbindung (4) zeigt einen Peak bei 3,21 ppm, der den beiden Methylgruppen von acac entspricht, und einen Peak bei 1,78 ppm, der den beiden Methylgruppen der sechs $[\text{Me}_2\text{bta}]$ -Liganden zuzuordnen ist. Im Gegensatz dazu zeigt Verbindung (8) kein Signal bei 3,21 ppm, sondern weist stattdessen zwei neue Peaks bei 0,87 und -3,28 ppm auf, die den beiden Methylgruppen von (Tp^*) entsprechen. Gleichzeitig bleibt der Peak der Methylgruppen von $[\text{Me}_2\text{bta}]$ bei 1,58 ppm weitgehend unverändert.

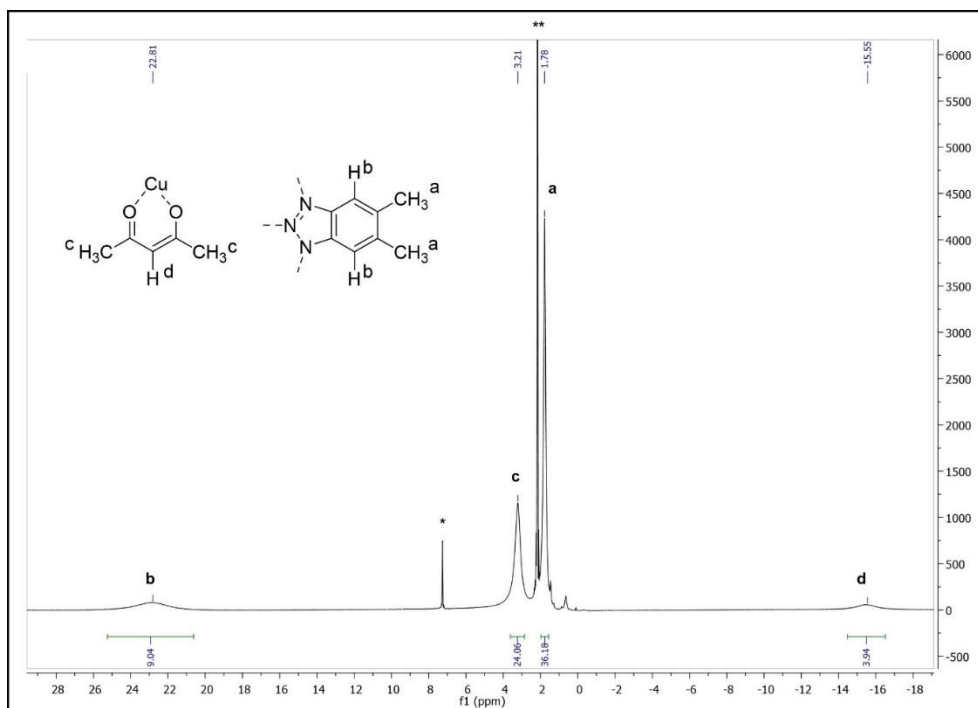


Abbildung 25. ¹H-NMR Spektrum von Verbindung (4). Aufgenommen in deuterierter Trichlormethan-Lösung und bei Raumtemperatur. Das mit einem Stern (*) gekennzeichnete Signal entspricht dem Lösungsmittelsignal von CDCl₃ (7,26 ppm).

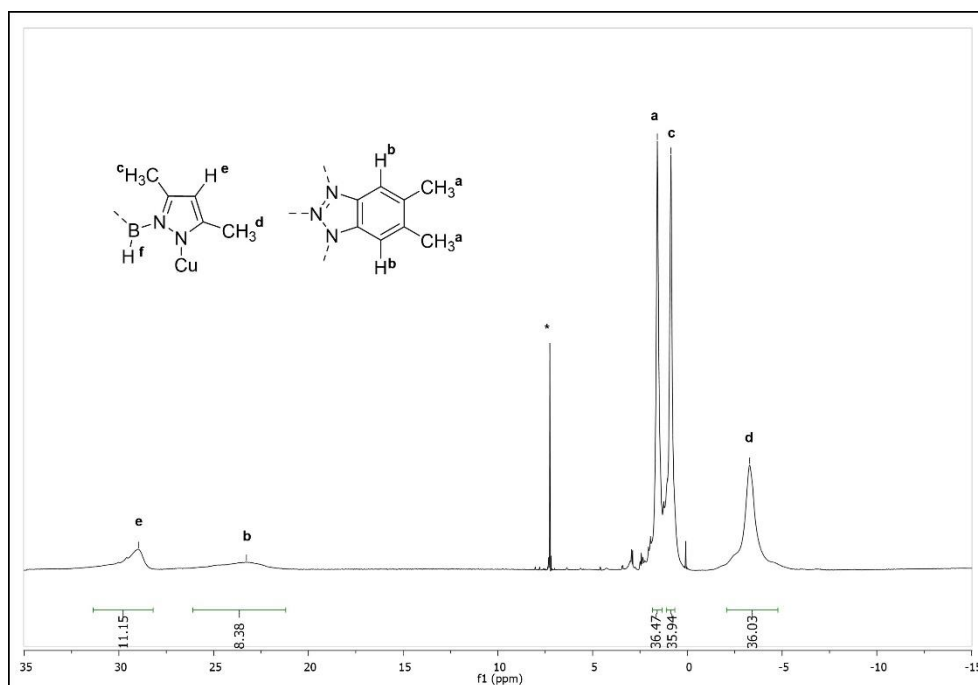


Abbildung 26. ¹H-NMR Spektrum von Verbindung (8). Aufgenommen in deuterierter Trichlormethan-Lösung und bei Raumtemperatur. Das mit einem Stern (*) gekennzeichnete Signal entspricht dem Lösungsmittelsignal von CDCl₃ (7,26 ppm).

Der Effekt der paramagnetischen Relaxationsverstärkung ist ebenso bei den Verbindungen (6) und (7) offensichtlich. Im Fall von Verbindung (6) werden NMR-Signale, die den Methylgruppen des Tp*-Liganden entsprechen, im Bereich von -71,9 bis 43,8 ppm beobachtet, wie in Abbildung 27 dargestellt. Die Identifizierung dieser Signale erfolgte durch eine vergleichende Analyse mit der homometallischen Verbindung $[\text{Co}_5(\text{Me}_2\text{bta})_6(\text{Tp}^*)_4]$.^[26] Auch für Verbindung (7) konnten die Peaks im Bereich von -12 bis 55 ppm identifiziert werden, wie in der Abbildung 28 dargestellt.

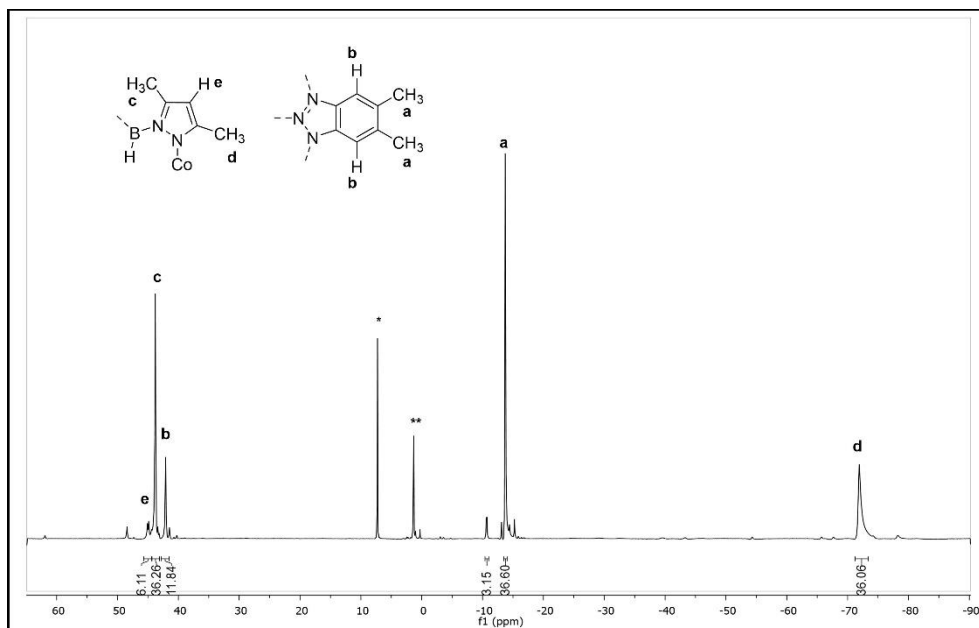


Abbildung 27. ^1H -NMR Spektrum von Verbindung (6). Aufgenommen in deuterierter Trichlormethan-Lösung und bei Raumtemperatur. Das mit einem Stern (*) gekennzeichnete Signal entspricht dem Lösungsmittelsignal von CDCl_3 (7,26 ppm), (**) entspricht Wasser.

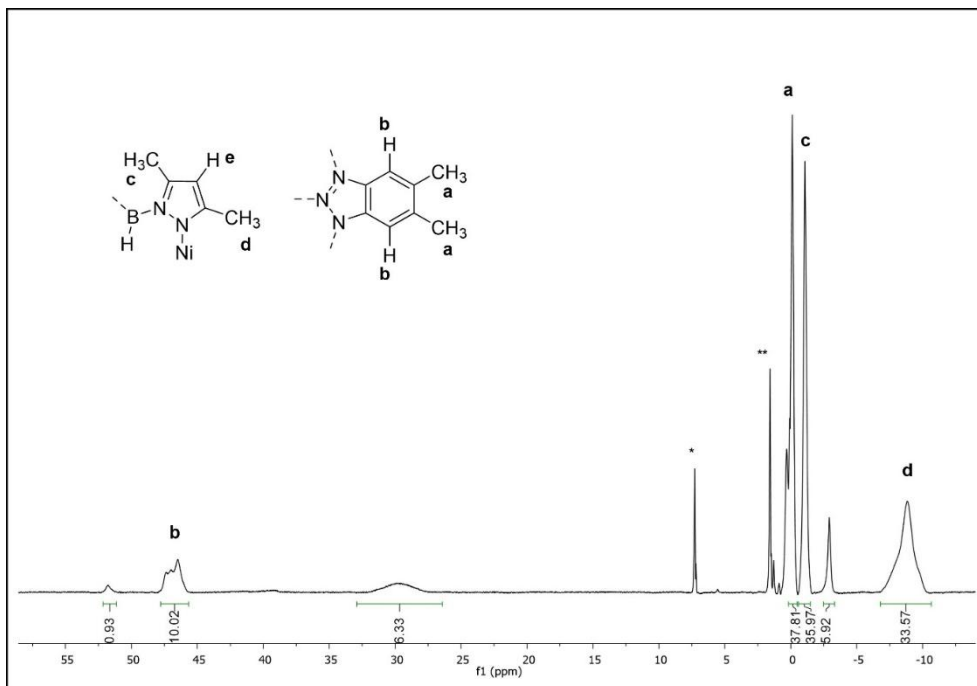


Abbildung 28. ¹H-NMR Spektrum von Verbindung (7). Aufgenommen in deuterierter Trichlormethan-Lösung und bei Raumtemperatur. Das mit einem Stern (*) gekennzeichnete Signal entspricht dem Lösungsmittelsignal von CDCl₃ (7,26 ppm), (**) entspricht Wasser.

Für Verbindung (9) konnten alle erwarteten Protonenpeaks im richtigen Verhältnis identifiziert werden, siehe Abbildung 29. Obwohl keine paramagnetischen Metallionen vorhanden sind, wurde dennoch eine signifikante Verschiebung der aromatischen sowie der Methyl-Peaks beobachtet. Diese Beobachtung stimmt jedoch mit früheren Berichten über {Zn₅(Tp*)₄L₆} Kuratowski-Verbindungen überein.^[29]

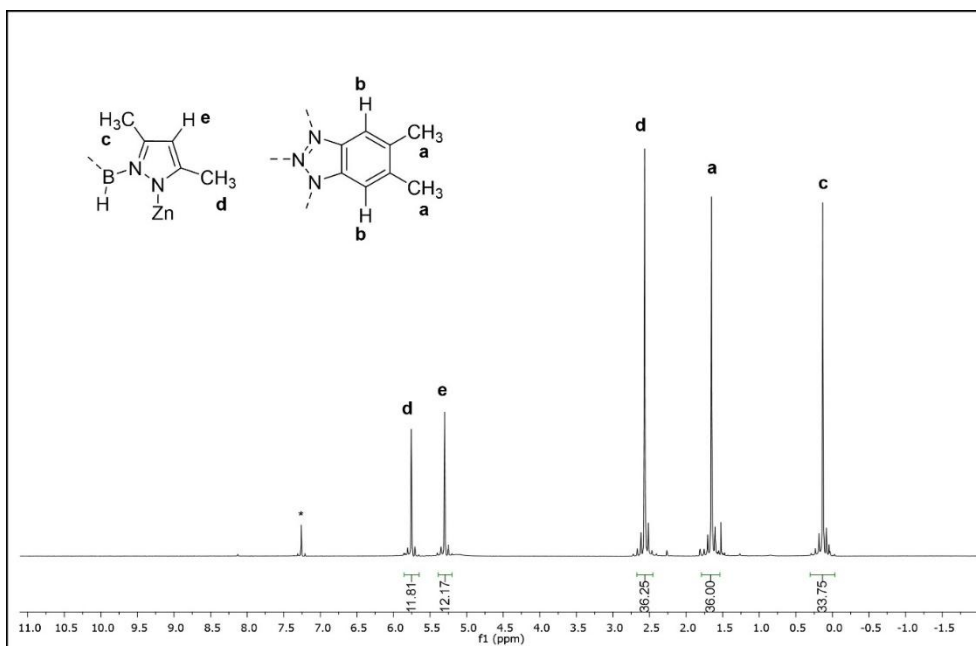


Abbildung 29. ^1H -NMR Spektrum von Verbindung (9). Aufgenommen in deuterierter Trichlormethan-Lösung und bei Raumtemperatur. Das mit einem Stern (*) gekennzeichnete Signal entspricht dem Lösungsmittelsignal von CDCl_3 (7,26 ppm).

Für jede Verbindung wurden IR- und Raman-Spektren aufgezeichnet. Aufgrund der strukturellen Komplexität des Kuratowski-Komplexes ergibt sich eine Vielzahl von Schwingungsbanden. Das Vorhandensein aromatischer Ringe (Phenyl, Benzotriazolot), aliphatischer CH_3 -Gruppen sowie Metall-Liganden-Bindungen führt zu zahlreichen charakteristischen Valenz- und Deformationsschwingungen.

Im IR-Spektrum erscheinen die typischen C–H-Valenzschwingungen der aromatischen und aliphatischen Gruppen im Bereich von $3100\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$. Die intensiven Absorptionsbanden im Fingerprint-Bereich ($1600\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$) lassen sich den Valenzschwingungen der C–C-, C=C-, C=N- und C–N-Bindungen innerhalb der aromatischen Liganden zuordnen. Die Ru–N-Valenzschwingungen werden im Bereich von $400\text{--}600\text{ cm}^{-1}$ erwartet, in dem sie sich mit anderen Metall-Liganden-Schwingungen überlagern können.^[114] Darüber hinaus lässt sich bei den Verbindungen (6), (7), (8) und (9) eine Absorptionsbande bei 2503 cm^{-1} beobachten, die der B–H-Valenzschwingung innerhalb des (Tp^*)-Liganden zugeordnet werden kann.

Das Raman-Spektrum ergänzt die IR-Daten durch intensive Signale der symmetrischen Valenzschwingungen der C–C-, C=C-, C=N- und C–N-Bindungen innerhalb der aromatischen Liganden. In Abbildung 30 und Abbildung 31 werden die FT-IR und Raman Spektren von Verbindung (2) und Verbindung (6) gezeigt, während die der restlichen Verbindungen im Anhang gezeigt werden, siehe Abbildung A14 bis Abbildung A19.

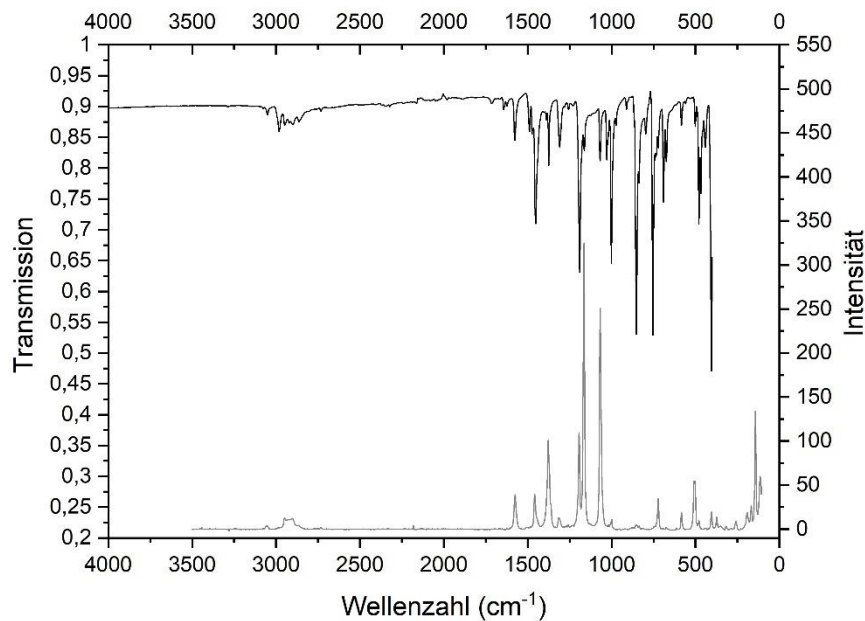


Abbildung 30. FT-IR und Raman Spektrum von Verbindung (2).

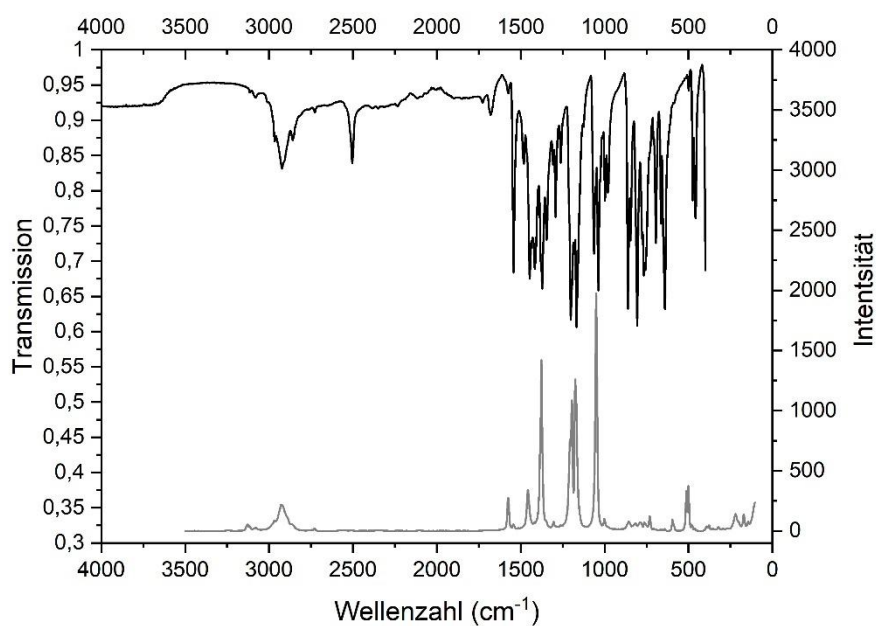


Abbildung 31. FT-IR und Raman Spektrum von Verbindung (6).

Die thermische Stabilität wurde für alle Verbindungen gemessen. Hierbei zeigt Verbindung (1) keinen Masseverlust vor der Zersetzung, was mit dem Fehlen von co-kristallisierten Lösungsmittel übereinstimmt. Die Zersetzung beginnt bei circa 300 °C und wird höchstwahrscheinlich durch den Austritt von zwei neutralen Me₂btaH-Liganden ausgelöst

(exp. 28,6 Gew.-%, calc. 29,9 Gew.-%). Ein definierter zweiter Masseverlust tritt bei etwa 400 °C auf, siehe Abbildung 32. Verbindung (4) zeigt einen frühen Masseverlust zwischen 95 °C und 150 °C von 3,4 Gew.-%, der auf den Verlust eines nicht koordinierten Aceton-Moleküls pro Formeleinheit zurückgeführt werden kann (berechnet 3,5 Gew.-%, Abbildung 32). Die thermische Zersetzung von Verbindung (4) beginnt bei 290 °C und kann den vier acac Liganden zugeordnet werden.

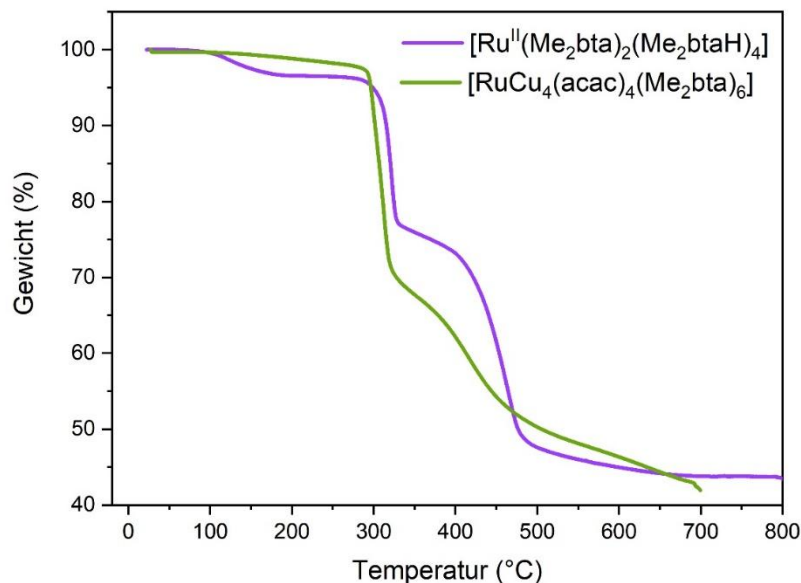


Abbildung 32. TGA Kurven von Verbindungen (1) und (4).

Verbindungen (2) und (3) zeigen einen Verlust von co-kristallisiertem Brombenzol von 14 bzw. 11 Gew.-% bei etwa 150 °C. Der berechnete Masseverlust für die Brombenzolkomplexe pro Formeleinheit beträgt 10 Gew.-%. Die thermische Zersetzung der Komplexe beginnt bei beiden bei etwa 480 °C, siehe Abbildung 33.

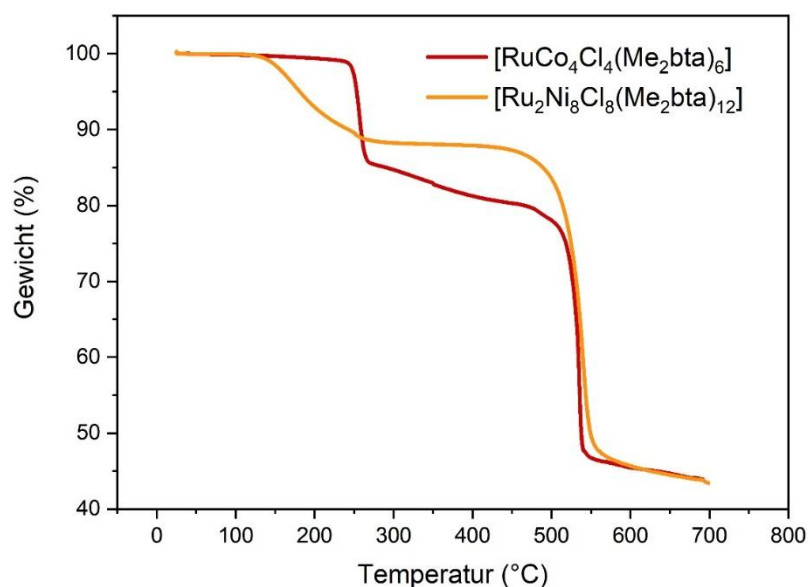


Abbildung 33. TGA Kurven von Verbindungen (2) und (3).

Bei den Verbindungen (6), (7), (8) und (9) ist kein Masseverlust vor der Zersetzung der Komplexe zu erkennen. Hierbei zeigt nur (8) einen zweistufigen Masseverlust. Der erste Masseverlust in Verbindung (8) entspricht vier Bis(3,5-dimethyl-1-pyrazolyl)hydroborat $[\text{HB}(\text{Me}_2\text{pz})_2]$ Liganden (exp. 35,3 Gew.-%, calc. 33,4 Gew.-%). Daraufhin zeigt sich ein zweiter Zersetzungsschritt bei circa 440 °C, siehe Abbildung 34. Die Verbindungen (6), (7) und (9) zeigen keinen zweistufigen Masseverlust, wobei Verbindungen (7) und (8) bis etwa 490 °C stabil sind und Verbindung (9) bis etwa 400 °C, siehe Abbildung 34.

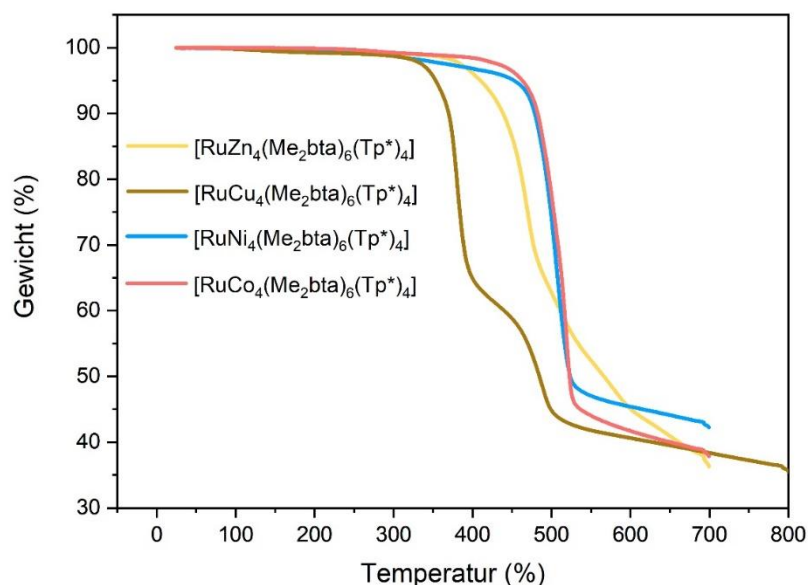


Abbildung 34. TGA Kurven von Verbindungen (6), (7), (8) und (9).

5.2.3 Kristallographische Analyse

Die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse zeigt, dass $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{Me}_2\text{bta})_2(\text{Me}_2\text{btaH})_4]$ ein einzelnes Ru(II)-Ion enthält, das von zwei deprotonierten und vier neutralen Me₂btaH-Liganden oktaedrisch koordiniert wird, ausschließlich über deren zentrale N²-Stickstoffatome. Verbindung (1) kristallisiert im tetragonalen Kristallsystem in der Raumgruppe *I*₄/a (Nr. 88) (Tabelle S1, SI). Die Struktur zeigt eine leichte Streckung des Oktaeders, bei der die Ru(1)–N(4)-Bindungen der deprotonierten Triazolate etwas länger sind (2,116 Å) als die Ru(1)–N(2)-Bindungslängen der neutralen Triazol-Liganden (2,082 Å). Diese Streckung könnte das Ergebnis der internen Wasserstoffbrückenbindungen sein, die zwischen den neutralen und den deprotonierten Liganden auftreten, wie in Abbildung 35a dargestellt. Die Wasserstoffbrückenbindungen verursachen auch eine unterschiedliche Drehung der Liganden im Vergleich zu Kuratowski-Komplexen. Daher weist der Komplex keine T_d-Symmetrie wie viele Kuratowski-Komplexe auf, sondern eine C_{4h}-Punktgruppe, die wahrscheinlich eine kristallgitterverzerrte Variante der höher symmetrischen Punktgruppe D_{4d} darstellt. Die Valenzwinkel unterstützen diese Annahme, da die N(2)–Ru(1)–N(2)-Bindungen eine Abweichung von 4,8° vom idealen gestreckten Winkel (180°) zeigen. Beim Vergleich von Verbindung (1) mit dem aus der Literatur bekannten [Ru(pz)₂(pzH)₄]-Komplex (pzH = 1H-Pyrazol),^[115] stimmen die Bindungslängen gut überein, da eine ähnliche Verlängerung der Ru–

N-Bindungen der deprotonierten Pyrozolat-Liganden (2,116 Å) im Vergleich zu den Ru–N-Bindungen der neutralen Pyrazol-Liganden (2,086 Å) beobachtet werden kann.

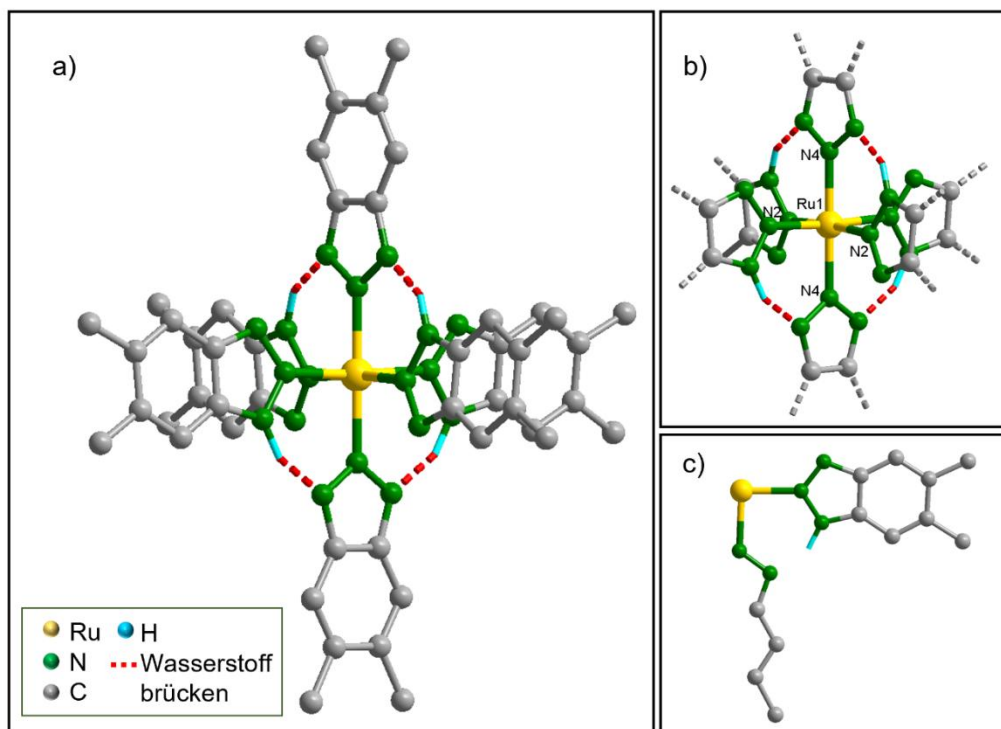


Abbildung 35. (a) Kugel-und-Stab-Darstellung von Verbindung (1). (b) Oktaedrisch koordiniertes Ru(II)-Zentrum. (c) Asymmetrische Einheit von Verbindung (1). An Kohlenstoff gebundene Wasserstoffatome wurden zur Verdeutlichung weggelassen.

Verbindung (2) kristallisiert in einem kubischen Kristallsystem innerhalb der hochsymmetrischen Raumgruppe $Fd\bar{3}m$ (Nr. 227). Damit weist sie eine T_d -symmetrische Koordinationseinheit vom Kuratowski-Typ auf, wobei ein Brombenzol-Molekül pro Formeleinheit co-kristallisiert. Diese Koordination wurde bereits für $[M_5Cl_4(Me_2bta)_6]$ -Verbindungen berichtet,^[24] und ist in Abbildung 36 dargestellt. Hierbei wird die Verzerrung der Ruthenium-Umgebung aufgehoben und alle sechs Ru–N Bindungen sind äquivalent und formen ein perfektes N₆-Koordinationsoktaeder. Die (Me_2bta) -Liganden sind so verdreht, dass jedes der vier Co(II)-Ionen durch drei N¹- und N³-Donoratome koordiniert wird. Die Co(II)-Ionen werden zusätzlich von einem Chlorid-Liganden koordiniert und weisen eine tetraedrische Koordination auf. Dabei sind die drei Co–N Bindungen mit 1,984 Å gleich lang, während die Co–Cl Bindung mit 2,2092 Å deutlich länger ist. Durch die ungleichen Liganden weichen die Valenzwinkel, mit 119,05 und 98,48 °, leicht vom Tetraederwinkel ab. Die Bindungslängen und Valenzwinkel sind in der gleichen Größenordnung wie die des homometallischen Komplexes $[Co_5Cl_4(Me_2bta)_6]$.^[26]

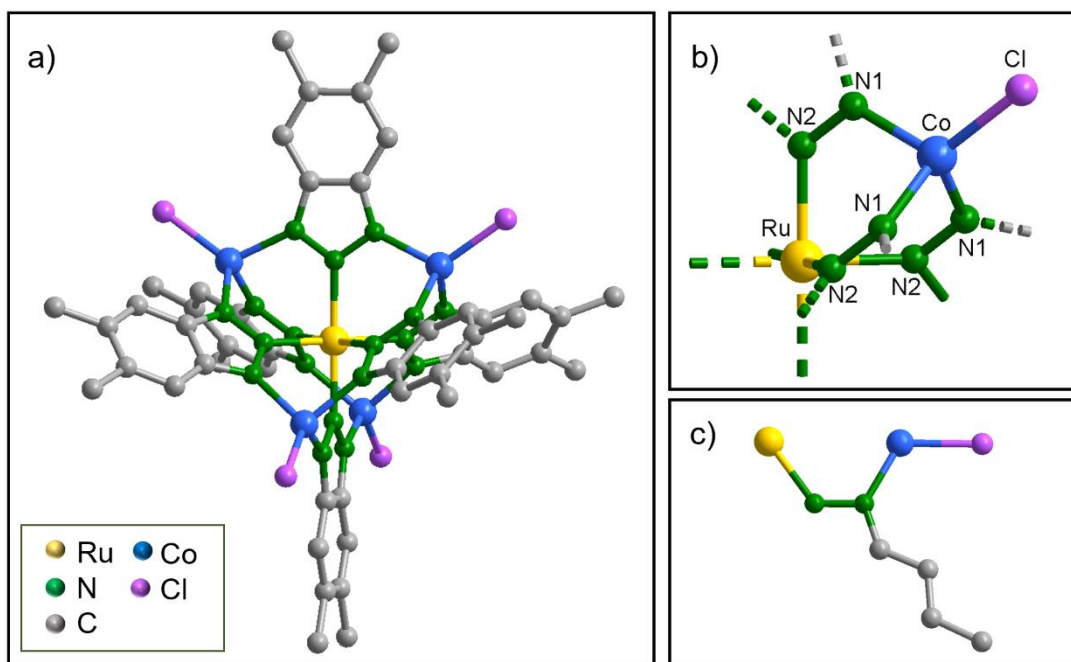


Abbildung 36. (a) Kugel-und-Stab-Darstellung von Verbindung (2). (b) Tetraedrisch koordiniertes Co(II)-Zentrum. (c) Asymmetrische Einheit von Verbindung (2). Wasserstoffatome wurden zur Verdeutlichung weggelassen.

Die Verbindung (3) kristallisiert in einem monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/n$ (Nr. 14). Die Verbindung zeigt formal zwei Kuratowski-Komplexe, die durch zwei Chloridbrücken zwischen zwei Ni(II)-Zentren verbunden sind, wie in Abbildung 37 dargestellt. Außerdem co-kristallisieren zwei Brombenzolmoleküle pro Formeleinheit. Die beiden Ru(1)-Zentren weisen eine oktaedrische Koordination auf, wobei die Bindungslängen (2,073 und 2,087 Å) und Valenzwinkel (88,37 °-92,45 °; 177,59 °-177,89 °) nicht einheitlich sind und eine leichte Verzerrung aufweisen. In der Verbindung (3) gibt es acht periphere Ni(II)-Zentren, von denen vier kristallographisch unterschiedlich sind. Jedes dieser Zentren wird von drei N¹- und N³-Donoratomen koordiniert. Ni(2), Ni(3) und Ni(4) zeigen eine verzerrte tetraedrische Koordination, wobei die Ni-N-Bindungslängen zwischen 1,956 und 1,977 Å variieren. Die tetraedrische Koordination wird durch einen Chlorid-Seitenliganden vervollständigt, der Bindungslängen zwischen 2,152 und 2,165 Å aufweist. Die Valenzwinkel der tetraedrisch koordinierten Ni(II)-Zentren weichen deutlich von den üblichen Tetraederwinkeln von 109,5 ° ab. Bei der Untersuchung des Strukturparameters (τ_4) liegen die Werte bei etwa 0,8, was beweist, dass seine Geometrie ähnlich der eines Tetraeders ist.^[116] Im Gegensatz dazu zeigen die Ni(1)-Zentren eine verzerrte quadratisch-pyramidale Koordination $[\text{Ni}(\text{N}_2\text{Cl}_2)_{\text{eq}}(\text{N})_{\text{ax}}]$, wie in Abbildung 37 zu sehen ist. Die Ni(1)–N(1;9;15) Bindungslängen variieren zwischen 1,994 und 2,050 Å, während die Ni(1)–Cl(1)-Bindungen deutlich länger sind (2,358 und 2,410 Å). Die Valenzwinkel weichen alle um bis zu 8,49° vom rechten (90°) Winkel ab. Diese quadratisch-

pyramidale Umgebung lässt sich mit der literaturbekannten Verbindungen $\{[Tp^{Ms^{**}}]NiCl\}_2$ ($Tp^{Ms^{**}} = HB(5\text{-mesitylpyrazolyl})_2(3\text{-mesitylpyrazolyl})^-$) vergleichen, wobei die Bindungslängen und Valenzwinkel in einem sehr ähnlichen Bereich liegen.^[117]

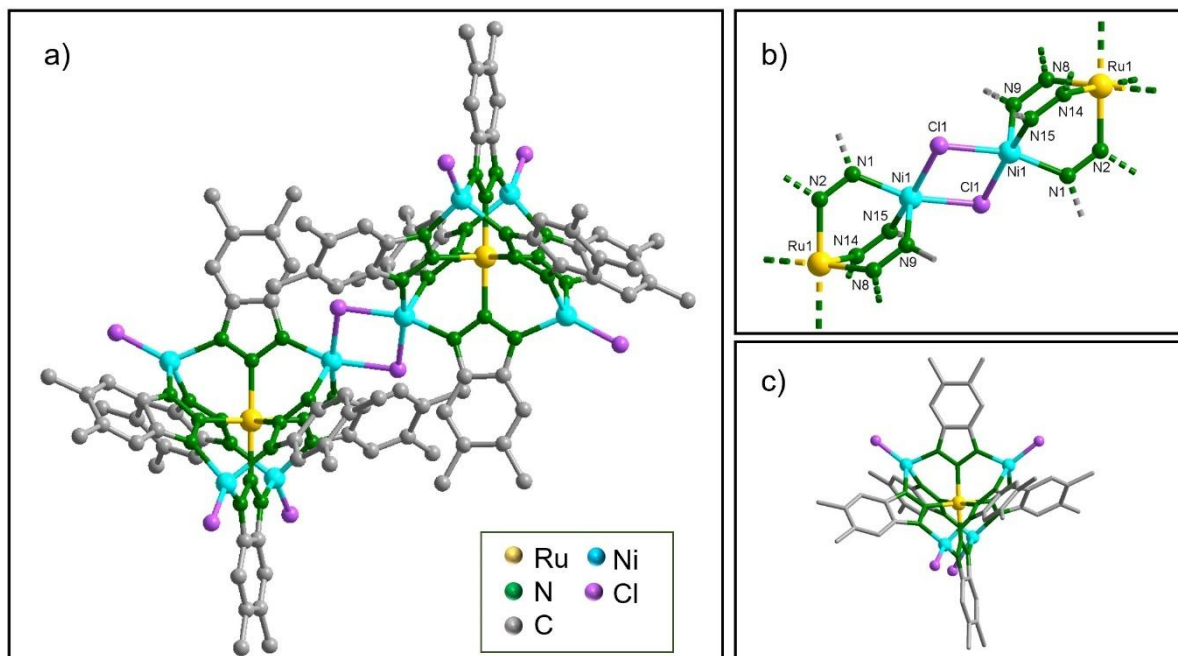


Abbildung 37. (a) Kugel-und-Stab-Darstellung von Verbindung (3). (b) Quadratisch-pyramidal koordinierte Ni(II)-Zentren, die durch zwei Chloridliganden verbrückt sind. c) Asymmetrische Einheit von Verbindung (3). Die Wasserstoffatome wurden zur Verdeutlichung weggelassen.

Verbindung (4) kristallisiert in einem trigonalen Kristallsystem mit der Raumgruppe $R\bar{3}$ (Nr. 148) (siehe Tabelle 3). In Verbindung (4) weisen die sechs Triazol-Liganden nahezu die gleichen Ru–N(1;2) Bindungslängen auf (2,093 und 2,094 Å). Jedoch weichen alle N–Ru–N-Valenzwinkel von rechten (90°) und geraden (180,0°) Winkeln um bis zu 7,0 ° ab, was zu einer starken Verzerrung des zentralen N6-Koordinationsoktaeders führt. Die vier Cu(II)-Ionen werden durch drei N¹- und N³-Donoratome und von einem zweizähligen acac-Liganden koordiniert und weisen dadurch eine verzerrte quadratisch-pyramidale Koordination $[Cu(N_2O_2)_{eq}(N)_{ax}]$ auf, wie in Abbildung 38 dargestellt. Die äquatorialen Bindungslängen betragen 1,977 und 1,998 Å für Cu(1)–N(3;4), sowie 1,940 und 1,939 Å für Cu(1)–O(1;2), während die axiale Cu(1)–N(1)-Bindung mit 2,138 Å deutlich länger ist. Außerdem weist eines der vier Kupferzentren eine Fehlordnung des acac-Liganden auf, die dazu führt, dass alle drei Cu–N Bindungen gleich lang sind (2,047 Å) und daher keine axialen oder äquatorialen

Liganden zugeordnet werden können. Einzelheiten zur Erfassung der Einkristalldaten und zur Verfeinerung der Verbindungen (1), (2), (3) und (4) sind in Tabelle 3 aufgeführt.

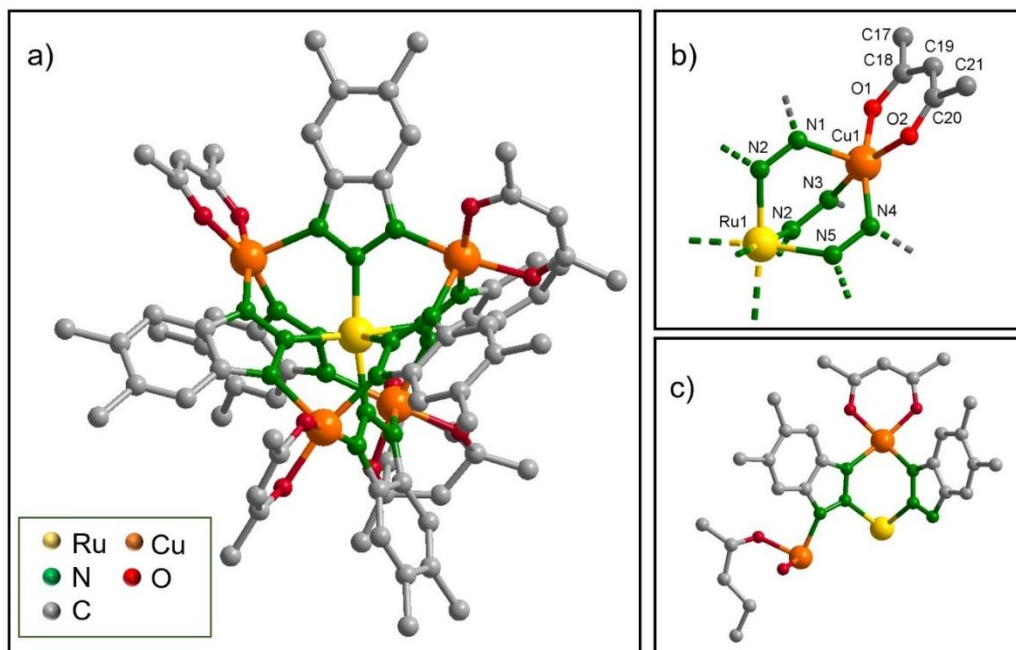


Abbildung 38. (a) Kugel-und-Stab-Darstellung von Verbindung (4). (b) Quadratisch-pyramidal koordiniertes Cu(II)-Zentrum. (c) Asymmetrische Einheit von Verbindung (4). Die Wasserstoffatome wurden zur Verdeutlichung weggelassen.

Tabelle 3. Kristalldaten und Zusammenfassung der Strukturverfeinerung von Verbindungen (1), (2), (3) und (4). Die Daten wurden mit Mo-K α -Strahlung ($\lambda=0,71703$ Å) aufgenommen.

Identifikation	Verbindung (1)	Verbindung (2)	Verbindung (3)	Verbindung (4)
Empirische Formel	C ₄₈ H ₅₂ N ₁₈ Ru	C ₆₀ H ₅₈ Br ₂ Cl ₄ Co ₄ N ₁₈ Ru	C ₁₂₀ H ₁₁₆ Br ₄ Cl ₈ N ₃₆ Ni ₈ Ru ₂	C ₇₁ H ₈₂ Cu ₄ N ₁₈ O ₉ Ru
M (g mol ⁻¹)	982.14	1669.65	3337.54	1686.77
Temperatur (K)	150(2)	200(2)	200(2)	300(2)
Kristallsystem	Tetragonal	Kubisch	Monoklin	Trigonal
Raumgruppe	<i>I</i> ₄ /a (Nr. 88)	<i>Fd</i> $\bar{3}$ <i>m</i> (Nr. 227)	<i>P</i> ₂ <i>1</i> / <i>n</i> (Nr. 14)	<i>R</i> $\bar{3}$ (Nr. 148)
a (Å)	a = 13.2964(7)	a = 23.5457(4)	a = 16.1222(5)	a = 16.4083(2)
b (Å)	b = 13.2964(7)	b = 23.5457(4)	b = 18.4352(5)	b = 16.4083(2)
c (Å)	c = 25.2903(16)	c = 23.5457(4)	c = 21.8748(7)	c = 52.4683(12)
α (°)	90	90	90	90
β (°)	90	90	91.7470(10)	90
γ (°)	90	90	90	120

Volumen (Å ³)	4471.2(5)	13053.7(7)	6498.5(3)	12233.6(4)
Z	4	8	2	6
Dichte (g cm ³)	1.459	1.699	1.706	1.374
Absorptionskoeffizient (mm ⁻¹)	0.409	2.664	2.814	1.269
F(000)	2040	6672	3352	5196
Kristalldimensionen (mm)	0.03 x 0.02 x 0.02	0.07 x 0.06 x 0.06	0.1 x 0.04 x 0.03	0.08 x 0.08 x 0.06
Theta Bereich (°)	2.700 to 25.697	2.447 to 29.977	2.166 to 27.500	2.329 to 29.997
Index Bereiche	-16<=h<=16,	-33<=h<=33,	-20<=h<=20,	-23<=h<=23,
	-16<=k<=15,	-32<=k<=33,	-23<=k<=23,	-23<=k<=23,
	-30<=l<=30	-33<=l<=33	-28<=l<=28	-73<=l<=73
Gesammelte Reflexe	19791	86481	190278	120707
Individuelle Reflexe	2125	958	14914	7913
	[R(int) = 0.1405]	[R(int) = 0.0378]	[R(int) = 0.0630]	[R(int) = 0.0361]
Vollständigkeit bis Theta = 25.242°	100.0 %	99.8 %	99.9 %	99.9 %
Max. and min. Transmission	0.7262 and 0.6448	0.7437 and 0.6880	0.7273 and 0.6774	0.7425 and 0.7039
Daten/Einschränkungen/ Parameter	2125 / 13 / 204	958 / 1 / 67	14914 / 0 / 814	7913 / 128 / 386
Goodness-of-fit für F ²	1.062	1.099	1.062	1.096
Finale R Indizes [I>2σ(I)] ^a	R ₁ = 0.0470, wR ₂ = 0.0926	R ₁ = 0.0231, wR ₂ = 0.0567	R ₁ = 0.0326, wR ₂ = 0.0705	R ₁ = 0.0350, wR ₂ = 0.0932
R Indizes ^a (alle Daten)	R ₁ = 0.0791, wR ₂ = 0.1044	R ₁ = 0.0258, wR ₂ = 0.0591	R ₁ = 0.0454, wR ₂ = 0.0760	R ₁ = 0.0423, wR ₂ = 0.0973
Größte Diff, Peak; Loch (e Å ⁻³)	0.290 und -0.313	0.383 und -0.393	0.993 und -1.255	0.751 und -0.912

$$^a R_1 = \sum ||F_0| - |F_c|| / \sum |F_0|; wR_2 = \sum [w(F_0^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_0^2)^2]^{1/2}.$$

Anschließend wurden die acac- und Chlorid-Seitenliganden durch dreizählige (Tp*)-Liganden ausgetauscht, was zu einer oktaedrischen Koordination aller peripheren Metallzentren führt. Hierbei zeigt Verbindung (8) einen starken Jahn-Teller-Effekt, der für oktaedrisch koordinierte d⁹-Übergangsmetalle charakteristisch ist. Verbindung (8) kristallisiert in einem tetragonalen Kristallsystem in der Raumgruppe $P\bar{4}_2c$ (Nr. 114) und weist damit eine D_{2d}-Punktgruppensymmetrie auf (siehe Tabelle 5). Das zentrale Oktaeder zeigt eine leichte Kompression der Ru(1)–N(4)-Bindungslänge (2,110 Å) im Vergleich zur Ru(1)–N(2)-Bindungslänge (2,117 Å). Die N–Ru–N-Valenzwinkel liegen bei 177,9 und 180,0 ° und zwischen 89,0 und 91,0 °, so dass eine leichte Verzerrung um das Ruthenium auftritt. Die zweizähligen Seitenliganden von Verbindung (4) werden durch die dreizähligen (Tp*)-Liganden ersetzt, was zu einer oktaedrischen Koordination der peripheren Cu(II)-Ionen führt, wie in Abbildung 39 dargestellt. Hier liegen die Cu-N-Bindungslängen bei 2,031 Å N(3), 2,068 Å N(10), 2,076 Å N(5), 2,129 Å N(6), 2,176 Å N(1) und 2,370 Å N(8). Ein Jahn-Teller-Effekt ist offensichtlich, da die Länge der gegenüberliegenden Cu(1)–N(1)- und Cu(1)–N(8)-Bindungen deutlich größer ist, was zu einer asymmetrischen Streckung des Oktaeders entlang dieser Achse führt. Die N–Cu–N-Bindungswinkel liegen zwischen 83,9 und 96,3 ° sowie 172,9 und 177,3 ° und weichen damit stark vom orthogonalen Oktaeder ab.

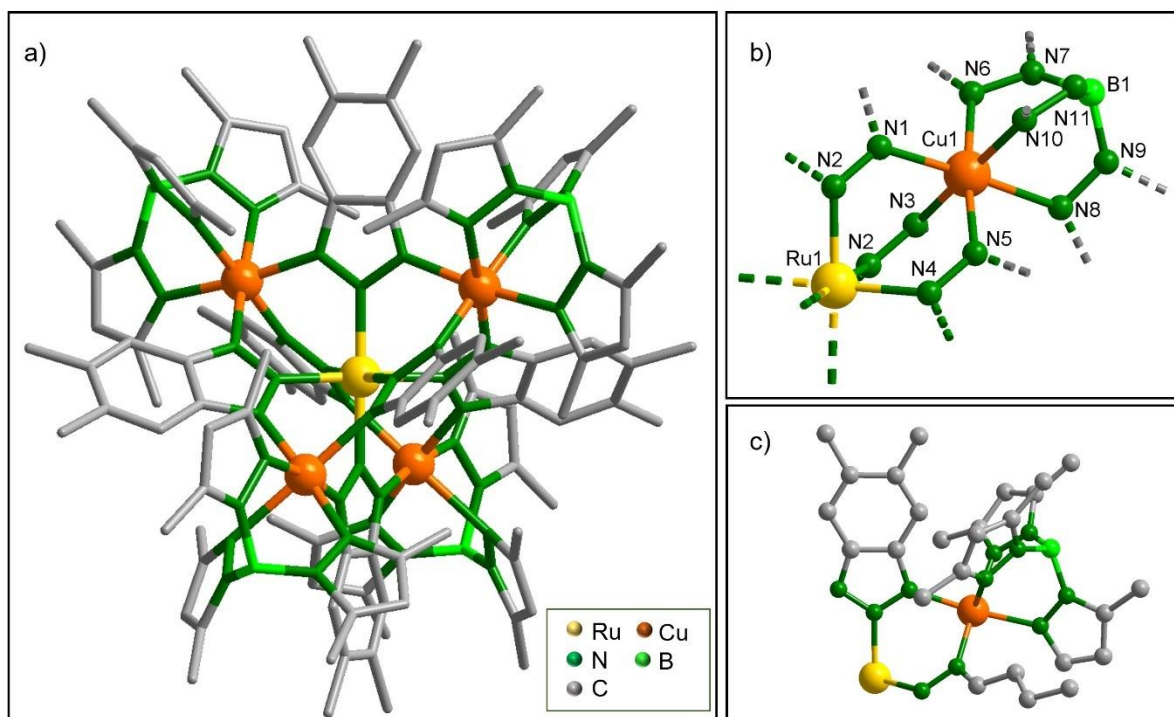


Abbildung 39. (a) Kugel-und-Stab-Darstellung von Verbindung (8). (b) Oktaedrisch koordiniertes Cu(II)-Zentrum. (c) Asymmetrische Einheit von Verbindung (8). Die Wasserstoffatome wurden zur Verdeutlichung weggelassen.

Im Fall von Verbindung (3) führt der Seitenligandenaustausch zur Aufhebung der Dimerisierung und zur Bildung des fünfkernigen Komplexes Verbindung (7). Verbindungen (6), (7) und (9) sind Jahn-Teller inaktiv, wodurch die Strukturen sehr ähnliche Parameter aufweisen. Die Kristallstruktur von Verbindung (7) ist repräsentativ in Abbildung 40 dargestellt. Die Verbindungen kristallisieren genauso wie Verbindung (8) in einem tetragonalen Kristallsystem in der Raumgruppe $P\bar{4}2_1c$ (Nr. 114).

Der Austausch der Seitenliganden führt zu geringen Unterschieden in den Ru–N-Bindungslängen der zentralen RuN_6 -Oktaeder (vgl. Tabelle 4). In allen Fällen ist die Bindung Ru(1)–N(4) leicht kürzer als Ru(1)–N(2), wobei die stärkste Kompression in Verbindung (9) beobachtet wird. Diese geringen Abweichungen sind auf übliche Kristallpackungseffekte zurückzuführen. Ein Bezug zu den photophysikalischen Eigenschaften wird in Kapitel 5.2.6 hergestellt.

Tabelle 4. Ausgewählte Bindungslängen der Verbindungen (6), (7), (8) und (9).

	6	7	8	9
Ru(1)–N(2) (Å)	2,122	2,088	2,117	2,134
Ru(1)–N(4) (Å)	2,093	2,070	2,110	2,101
N(1)–N(2) (Å)	1,339	1,35(1)	1,32(1)	1,345
N(2)–N(3) (Å)	1,323	1,34(1)	1,34(1)	1,319
N(4)–N(5) (Å)	1,335	1,348	1,324	1,330

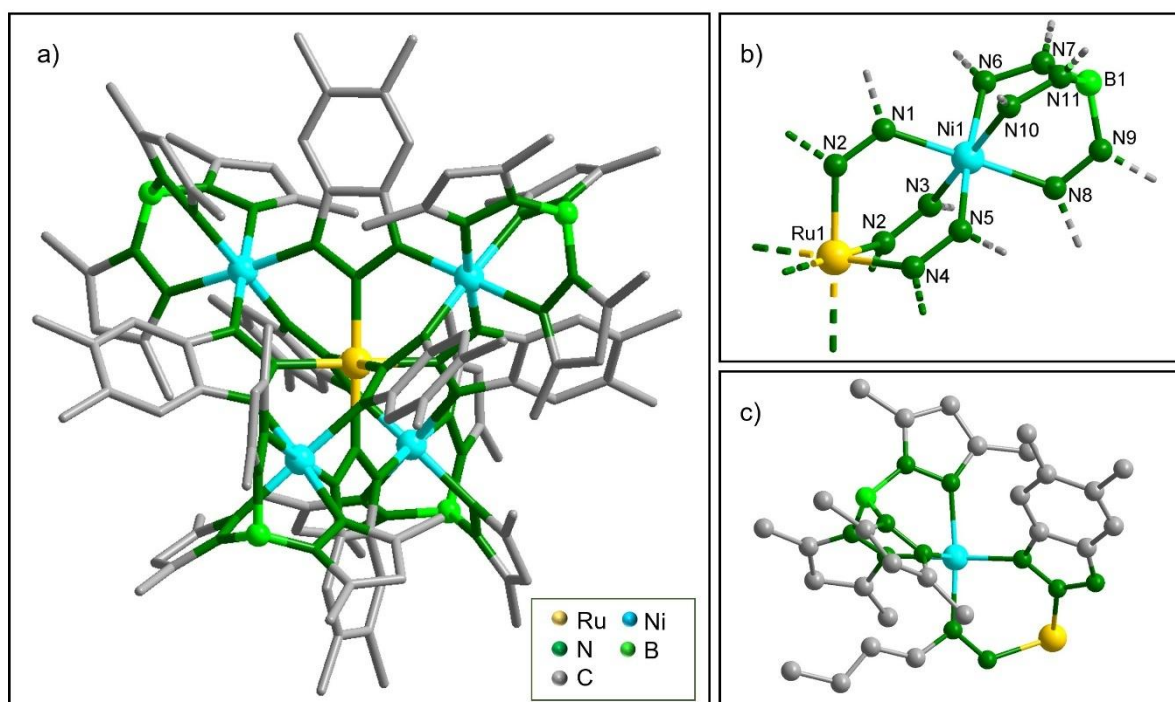


Abbildung 40. (a) Kugel-und-Stab-Darstellung von Verbindung (7). (b) Oktaedrisch koordiniertes Ni(II)-Zentrum. (c) Asymmetrische Einheit von Verbindung (7). Die Wasserstoffatome wurden zur Verdeutlichung weggelassen.

Darüber hinaus liegen die N–Ru–N-Valenzwinkel in allen Verbindungen nahe bei 90° bzw. 180°, was eine weitgehend ideale Oktaedergeometrie nahelegt.

Die peripheren Metallzentren zeigen unterschiedliche M–N-Bindungslängen: In Verbindung (6) liegen sie zwischen 2,090 und 2,179 Å, in Verbindung (7) zwischen 2,053 und 2,14(1) Å und in Verbindung (9) zwischen 2,114 und 2,246 Å.

Auffällig ist, dass Verbindung (9) im Vergleich zu Verbindung (6) und Verbindung (7) insgesamt längere M–N-Bindungen aufweist, analog zu den verlängerten Ru–N-Bindungslängen. Dieser Unterschied lässt sich durch die vollständig gefüllte d^{10} -Elektronenkonfiguration von Zn(II) erklären, die keine π -Wechselwirkungen mit den Liganden zulässt. Im Gegensatz dazu können Co(II) und Ni(II) π -Bindungen ausbilden, was zu einer stärkeren Metall-Ligand-Überlappung und entsprechend kürzeren M–N-Bindungslängen führt. Einzelheiten zur Erfassung der Einkristalldaten und zur Verfeinerung Verbindungen (6), (7), (8) und (9) sind in Tabelle 5 aufgeführt.

Tabelle 5. Kristalldaten und Zusammenfassung der Strukturverfeinerung von Verbindungen (6), (7), (8) und (9). Die Daten wurden mit Mo-K α -Strahlung ($\lambda=0,71703$ Å) aufgenommen.

Identifikation	Verbindung (6)	Verbindung (7)	Verbindung (8)	Verbindung (9)
Empirische Formel	C ₁₀₈ H ₁₃₆ B ₄ Co ₄ N ₄₂	C ₁₀₈ H ₁₃₆ B ₄ N ₄₂ Ni ₄	C ₁₀₈ H ₁₃₆ B ₄ Cu ₄ N ₄₂	C ₁₀₈ H ₁₃₆ B ₄ N ₄₂ Ru
	Ru	Ru	Ru	Zn ₄
M (g mol ⁻¹)	2402.61	2401.73	2421.05	2428.37
Temperatur (K)	150(2)	150(2)	200(2)	150(2)
Kristallsystem	Tetragonal	Tetragonal	Tetragonal	Tetragonal
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{4}$ 2 ₁ c	<i>P</i> $\bar{4}$ 2 ₁ c	<i>P</i> $\bar{4}$ 2 ₁ c	<i>P</i> $\bar{4}$ 2 ₁ c
a (Å)	17.2138(4)	17.2569(9)	17.1982(6)	17.1921(4)
b (Å)	17.2138(4)	17.2569(9)	17.1982(6)	17.1921(4)
c (Å)	19.0412(6)	18.9953(1)	19.1163(9)	19.0664(6)
Volumen (Å ³)	5642.2(3)	5656.8(7)	5654.2(5)	5635.4(3)
Z	2	2	2	2
Dichte (g cm ³)	1.414	1.410	1.422	1.431
Absorptionskoeffizient (mm ⁻¹)	0.775	0.852	0.939	1.038
F(000)	2500	2508	2516	2524
Kristalldimensionen (mm)	0.11 x 0.03 x 0.02	0.12 x 0.04 x 0.01	0.32 x 0.06 x 0.06	0.16 x 0.12 x 0.12
Theta Bereich (°)	2.445 bis 26.379.	2.360 bis 23.249.	2.438 bis 25.70°.	2.369 bis 27.495.
Index Bereiche	-21<=h<=21,	-19<=h<=19,	-20<=h<=20,	-22<=h<=22,
	-21<=k<=21,	-19<=k<=19,	-20<=k<=20,	-22<=k<=22,
	-23<=l<=23	-21<=l<=21	-21<=l<=23	-23<=l<=24
Gesammelte Reflexe	37142	48826	82160	52829
Individuelle Reflexe	5773	4062	5369	6438
	[R(int) = 0.0856]	[R(int) = 0.2322]	[R(int) = 0.0639]	[R(int) = 0.0448]
Vollständigkeit bis Theta = 25.242°	99.8 %	99.9 %	99.8 %	99.8 %
Max. and min. Transmission	0.7454 und 0.6235	0.6984 und 0.5247	0.7453 und 0.6676	0.7463 und 0.6570
Daten/Einschränkungen/Parameter	5773 / 0 / 368	4062 / 0 / 368	5369 / 0 / 368	6438 / 0 / 368

Goodness-of-fit für F^2	1.056	1.017	1.122	1.120
Finale R Indizes	$R_1 = 0.0472$,	$R_1 = 0.0569$,	$R_1 = 0.0536$,	$R_1 = 0.0425$,
$[I > 2\sigma(I)]^a$	$wR_2 = 0.1055$	$wR_2 = 0.1078$	$wR_2 = 0.1436$	$wR_2 = 0.1136$
R Indizes ^a (alle Daten)	$R_1 = 0.0695$,	$R_1 = 0.0954$,	$R_1 = 0.0756$,	$R_1 = 0.0577$,
	$wR_2 = 0.1152$	$wR_2 = 0.1240$	$wR_2 = 0.1666$	$wR_2 = 0.1272$
Absoluter Strukturparameter	0.009(12)	0.02(2)	0.002(6)	-0.034(5)
Größte Diff. Peak; Loch ($e \text{ \AA}^{-3}$)	0.406 und -0.320	0.339 und -0.258	n/a	0.926 und -0.358

$$^a R_1 = \sum ||F_0| - |F_c|| / \sum |F_0|; wR_2 = \sum [w(F_0^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_0^2)^2]^{1/2}.$$

5.2.4 Cyclovoltammetrie

Die Redoxeigenschaften der Verbindungen (6), (7), (8) und (9) wurden mittels Cyclovoltammetrie (CV) analysiert. Die Voltammogramme wurden in einer 0,1 M $[\text{NBu}_4][\text{PF}_6]$ -Trichlormethanolösung mit einer Konzentration von 0,5 mM aufgenommen und die Ergebnisse sind in Tabelle 6 zusammengefasst. Alle Lösungen wurden vor der Messung mit Argon entgast. Die bei unterschiedlichen Scanraten erhaltenen CV-Daten sind in Abbildung A20 bis Abbildung A23 dargestellt. Für die Verbindungen (1), (2) und (3) konnten aufgrund ihrer geringen Löslichkeit keine CV-Messungen durchgeführt werden. Trotz umfangreicher Löslichkeitsstudien in verschiedenen Lösungsmitteln – darunter Trichlormethan, Acetonitril, Tetrahydrofuran und Dimethylformamid – konnten keine ausreichend hohen Konzentrationen erzielt werden, um eine zuverlässige elektrochemische Analyse zu ermöglichen. Darüber hinaus führt die tetragonale Koordination dieser Verbindungen in Lösung zu Ligandenaustauschreaktionen und zur Koordination von Lösungsmittelmolekülen, was die Bildung mehrerer Spezies begünstigt und somit die Analyse eines wohldefinierten Komplexes erschwert.

Verbindung (9) zeigt eine reversible Oxidationswelle, die einem Ein-Elektronenübertragungsprozess (Ru(II/III)) entspricht, bei einem Halbwertspotenzial von $^1E_{1/2}^{\text{ox}} = 0,18 \text{ V vs Fc}^+/\text{Fc}$ (siehe Abbildung 41, gelbe Kurve). Weitere Redoxwellen wurden nicht beobachtet, was mit der redoxinaktiven Natur von Zn(II) übereinstimmt.

Im Vergleich zur einkernigen Ru(II) -Referenzverbindung $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ ($^1E_{1/2}^{\text{ox}} = 1,00 \text{ V vs Fc}^+/\text{Fc}$)^[83b] weist das deutlich niedrigere Oxidationspotenzial von Verbindung

(9) darauf hin, dass die Triazolatliganden den Ru(II)-Oxidationszustand im Vergleich zu Bipyridin weniger stabilisieren. Dies ist vermutlich auf eine geringere π -Donor-Wechselwirkung zwischen dem Ru-Zentrum und den Triazolatliganden zurückzuführen. Diese Annahme wird durch die in der Röntgenkristallstruktur beobachteten längeren Ru–N-Bindungslängen gestützt ($[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$: 2,052 Å und 2,053 Å).

Verbindung (8) zeigt mit $E_{1/2}^{\text{ox}} = 0,15 \text{ V vs Fc}^+/\text{Fc}$ (siehe Abbildung 41, braune Kurve) ein ähnliches, jedoch leicht erniedrigtes Redoxpotenzial im Vergleich zu Verbindung (9). Dies erscheint auf den ersten Blick überraschend, da Cu(II)-Ionen im Vergleich zu Zn(II) eine höhere Elektronenaffinität besitzen und somit eine Verschiebung des Ru(II/III)-Redoxpotenzials zu höheren Werten erwarten ließen. Die Absenkung des Potenzials könnte daher auf subtile Änderungen der elektronischen Kopplung über die Triazolatbrücken, auf solvationsbedingte Effekte oder auf leichte Unterschiede in der Geometrie der Koordinationsumgebung zurückzuführen sein. Da die beobachtete Potenzialdifferenz gering ist, lässt sich eine eindeutige elektronische Interpretation nicht ableiten. Innerhalb des zugänglichen Potenzialfensters wurden keine Cu(II)-bezogenen Redoxwellen beobachtet.

Umgekehrt verschiebt sich das Ru(II/III)-Redoxpotenzial in Verbindung (7) zu einem etwas höheren Wert von $E_{1/2}^{\text{ox}} = 0,23 \text{ V vs Fc}^+/\text{Fc}$ (siehe Abbildung 41, blaue Kurve). Zusätzlich wird eine irreversible Ein-Elektronen-Oxidation bei $E_{p/2}^{\text{ox}} = 0,71 \text{ V vs Fc}^+/\text{Fc}$ beobachtet, die dem Ni(II/III)-Redoxprozess zugeordnet wird. Interessanterweise ist diese irreversible Oxidation nur in den ersten Messzyklen nachweisbar. Ein vergleichbares Oxidationspotenzial (0,59 V vs. Fc^+/Fc) wurde zuvor für $[\text{Ni}(\text{Tp}^*)_2]$ berichtet.^[118] Die Irreversibilität der Oxidation in Verbindung (7) deutet auf einen elektrochemisch induzierten Zersetzungsprozess hin. Dieses Verhalten ist ungewöhnlich, da oktaedrisch koordinierte Ni(III)-Komplexe aufgrund ihrer Ligandenfeld-Stabilisierungsenergie üblicherweise eine hohe strukturelle Stabilität aufweisen. Eine analoge irreversible Oxidation wurde für einen quadratisch-planaren Bis(pyrazolyl)borat-Ni(II)-Komplex berichtet, bei dem quantenchemische Berechnungen die Irreversibilität auf einen elektronischen Ladungsabbau an den B–H-Bindungen zurückführen. Diese führt infolge von Protonenabgabe zur Zersetzung des Komplexes und damit zu einem irreversiblen elektrochemischen Signal.^[118] Abbildung 42 zeigt der ersten Scans von Verbindung (7).

Verbindung (6) zeigt eine signifikante Verschiebung des Ru(II/III)-Oxidationspotenzials, welches sich als irreversible Ein-Elektronen-Oxidation bei $E_{p/2}^{\text{ox}} = 0,34 \text{ V vs Fc}^+/\text{Fc}$ (Abbildung 41, rote Kurve) manifestiert. Dies entspricht einer Verschiebung um +0,13 V im Vergleich zu Verbindung (9). Darüber hinaus weist Verbindung (6) eine irreversible Ein-Elektronen-Oxidationswelle bei $E_{p/2}^{\text{ox}} = 0,83 \text{ V vs Fc}^+/\text{Fc}$ auf, die der Co(II/III)-Oxidation zugeordnet wird. Zusätzlich wird eine schwache, irreversible Ein-Elektronen-Reduktionswelle ($E_{p/2}^{\text{red}} = -0,62 \text{ V vs Fc}^+/\text{Fc}$) beobachtet, die dem Co(II/I)-Redoxpaar entspricht. Die Irreversibilität dieser

Redoxvorgänge ist bemerkenswert, da Co(III)-Ionen in einer oktaedrischen N6-Koordinationsumgebung üblicherweise hohe Stabilität aufweisen.^[119]

Eine mögliche Erklärung für das Fehlen einer stabilen $[\text{Ru}^{\text{III}}\text{Co}^{\text{III}}]$ -Spezies könnte in der hohen Gesamtladung des fünfkernigen Komplexes liegen, die zu einem Zerfall der oxidierten Form führen kann.

Das beobachtete Co(II/III)-Oxidationspotenzial liegt zudem höher als bei einkernigen Bis(tris(pyrazolyl)borat)-Co(II)-Komplexen (0,50 und 0,58 V vs. Fc^+/Fc),^[119a] ist jedoch vergleichbar mit C-funktionalisierten dreizähligen Kobaltkomplexen wie $[\text{Co}\{\text{HOCH}_2\text{C}(\text{pz})_3\}_2]$, die eine reversible Co(II/III)-Oxidation bei 0,58 V vs. Fc^+/Fc und eine irreversible Co(II/I)-Reduktion bei -0,68 V vs. Fc^+/Fc zeigen.^[119b]

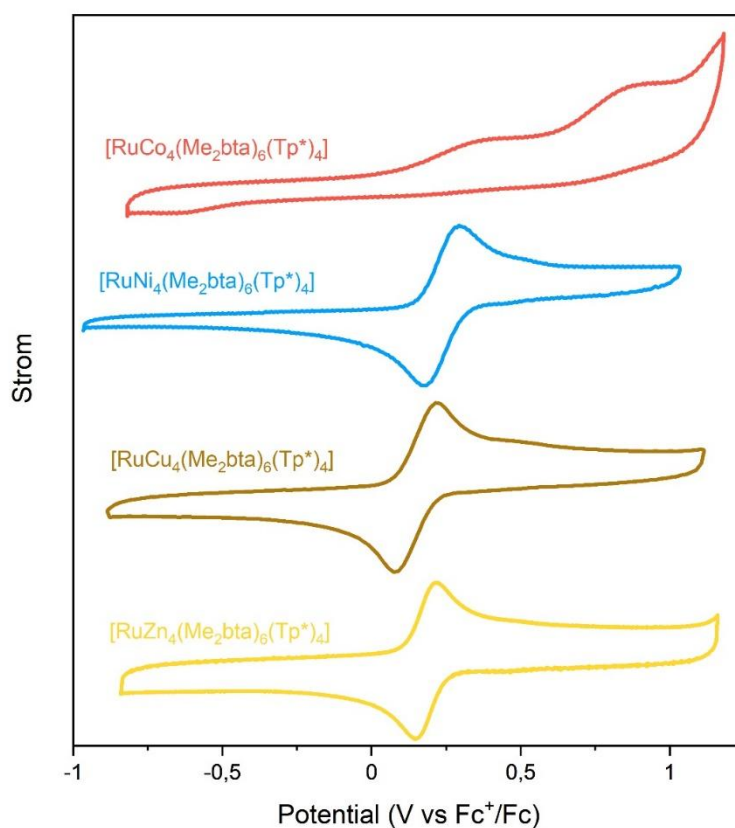


Abbildung 41. Cyclovoltammetrie Messungen der Verbindungen (6), (7), (8) und (9) an einer Glaskohlenstoffelektrode in einer 0,10 M $[\text{NBu}_4][\text{PF}_6]/\text{CHCl}_3$ -Lösung. Scanrate: 100 mV s^{-1} , Komplexkonzentration: 0,5 mM.

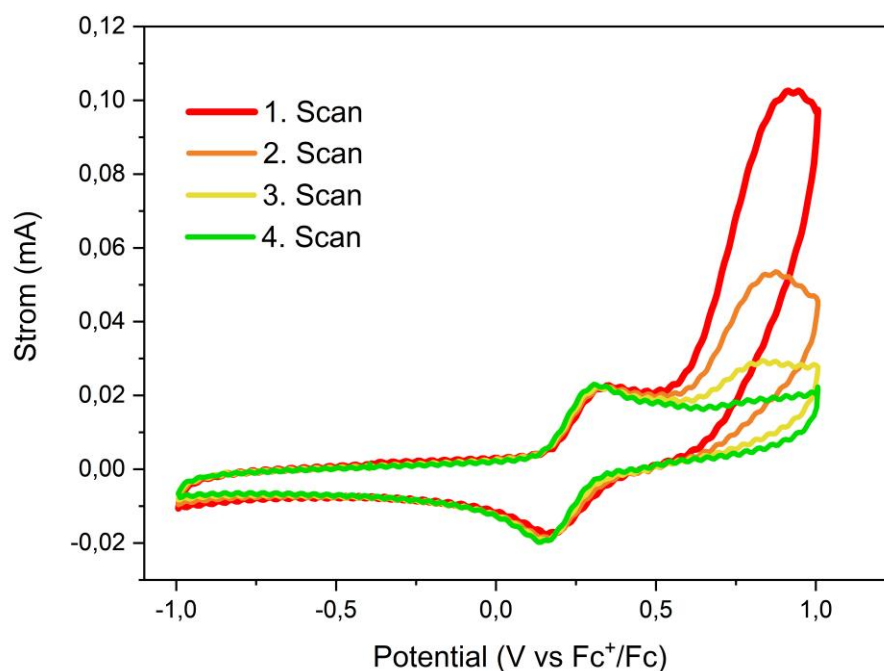


Abbildung 42. Ersten vier Scans von Verbindung (7) bei der Scanrate von 200 mV s⁻¹.

Zusammenfassend zeigt das Redoxverhalten dieser ersten [Ru^{II}M₄^{II}]-Kuratowski-Komplexe unerwartete Merkmale. Die oktaedrische Koordination der peripheren 3d-M(II)-Ionen reicht offenbar nicht aus, um die entsprechenden M(III)-Oxidationsstufen elektrochemisch zu stabilisieren, was zu irreversiblen Redoxprozessen führt.

Zur Verbesserung der Redoxstabilität sollten sich zukünftige synthetische Strategien darauf konzentrieren, die fragilen Borhydrid-Bindungen durch stabilere Boralkyl- oder Boraryl-Gruppen zu ersetzen. Dies könnte die strukturelle Robustheit und elektrochemische Reversibilität dieser heteronuklearen Kuratowski-Komplexe signifikant erhöhen.

Tabelle 6. CV Daten der Verbindungen (6), (7), (8) und (9) .

Verbindung	^I $E_{1/2}^{ox}$ (^I $E_{p/2}^{ox}$) (V vs Fc ⁺ /Fc)	^{II} $E_{p/2}^{ox}$ (V vs Fc ⁺ /Fc)	^I $E_{p/2}^{red}$ (V vs Fc ⁺ /Fc)
Verbindung (6)	0.34	0.84	-0.62
Verbindung (7)	0.23	0,71	
Verbindung (8)	0.15		
Verbindung (9)	0.18		

5.2.5 UV-vis- Spektroskopie

Das UV-Vis Spektrum von Verbindung (1) konnte lediglich als Festkörper aufgenommen werden und ist in Abbildung 43 dargestellt. Es zeigt eine intensive Absorption ab etwa 400 nm, die höchstwahrscheinlich auf MLCT- (Metal-to-Ligand Charge Transfer) sowie LLCT- Übergänge (Ligand-to-Ligand Charge Transfer) zurückzuführen ist. Zusätzlich ist eine deutlich schwächere, sehr breite Bande bei ca. 550 nm zu erkennen, die vermutlich einem d–d-Übergang des Ru(II)-Zentrums entspricht. Dieser Bereich ist charakteristisch für Ru(II)-Komplexe und entspricht einem $10 D_q$ Wert von etwa 3600 cm^{-1} .

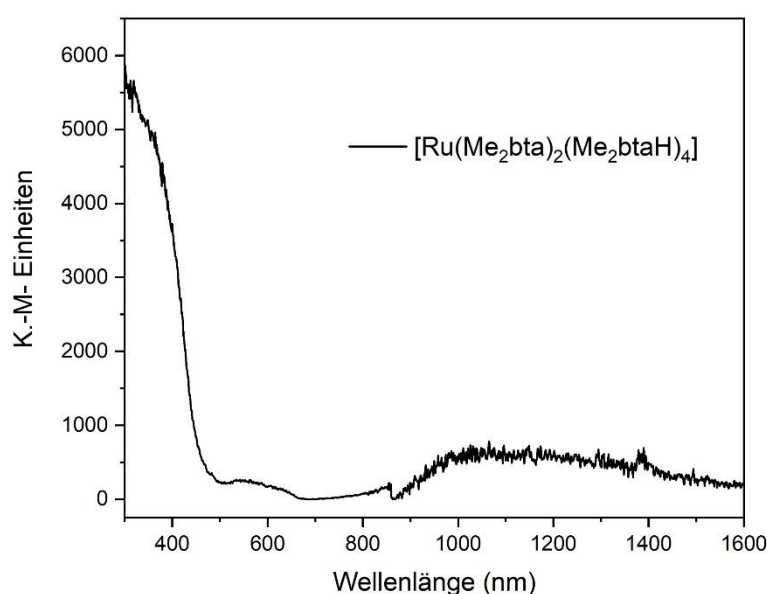


Abbildung 43. UV-vis-Absorptionsspektrum der Verbindung (1) als Festkörper, bei Raumtemperatur aufgenommen.

Die UV-Vis-Spektren der Verbindungen (2), (3) und Me_2btaH wurden in Ethanol-Lösung gemessen, während Verbindung (4) in Trichlormethan-Lösung aufgenommen wurde. Alle Spektren sind in Abbildung 44 dargestellt. Verbindung (3) zeigt zwei Absorptionsbanden bei 345 nm und 275 nm. Die Bande bei 275 nm wird dem $\pi \rightarrow \pi^*$ LLCT innerhalb der (Me_2bta) -Liganden zugeordnet, da sie sich nur geringfügig gegenüber dem freien Me_2btaH -Liganden verschiebt. Die Bande bei 345 nm ist einem Metall-Ligand-Charge-Transfer (MLCT) zuzuordnen, da vergleichbare Übergänge bei ähnlichen Energien für Ru(II)-Benzotriazolot-Komplexe beobachtet wurden.^[37,97,120] Diese Bande erscheint bei deutlich höheren Energien als beispielsweise bei $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ -Komplexen, was auf ein deutlich höheres LUMO der Triazolot-Liganden zurückzuführen ist. Bemerkenswert ist, dass der Extinktionskoeffizient der

MLCT-Bande deutlich höher ist als der der LLCT-Bande. Dies ist zwar ungewöhnlich, wurde jedoch in allen Messreihen reproduzierbar beobachtet.

Für Verbindung (2) wurde eine Absorptionsbande bei 320 nm mit einer Schulter bei 282 nm aufgenommen. Das Vorhandensein von Co(II)-Ionen beeinflusst die Position der MLCT-Absorptionsbande und bewirkt eine deutliche Blauverschiebung von 25 nm. Diese Verschiebung weist darauf hin, dass der Einbau von Co(II) die energetische HOMO-LUMO-Lücke im Ru(II)-Benzotriazolot-System im Vergleich zu den analogen $\{\text{Ru}^{\text{II}}\text{Zn}_4\}$ -, $\{\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cu}_4\}$ -, und $\{\text{Ru}^{\text{II}}\text{Ni}_4\}$ -Komplexen deutlich vergrößert.

Verbindung (4) zeigt ein ausgeprägtes Absorptionsmaximum bei 305 nm, das auf Grundlage eines Vergleichs mit homometallischen Kuratowski-Komplexen dem $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang mit LLCT innerhalb der acac-Liganden zugeordnet werden kann.^[32] Zusätzlich weist Verbindung (4) eine Schulter bei 280 nm und eine Bande bei 340 nm auf, die den Absorptionsbanden in Verbindung (2) und (3) entsprechen.

Darüber hinaus weist Verbindung (4) eine Schulter bei etwa 280 nm sowie eine zusätzliche Bande bei 340 nm auf. Diese beiden Absorptionsmerkmale korrespondieren mit denen, die bereits in den Spektrum Verbindung (3) beobachtet wurden. Die Bande bei 340 nm lässt sich analog als MLCT vom Ru(II)-Zentrum auf die π^* -Orbitale der Benzotriazolot-Liganden interpretieren, während die Schulter bei 280 nm wahrscheinlich auf einen weiteren Liganden-internen Übergang zurückzuführen ist.

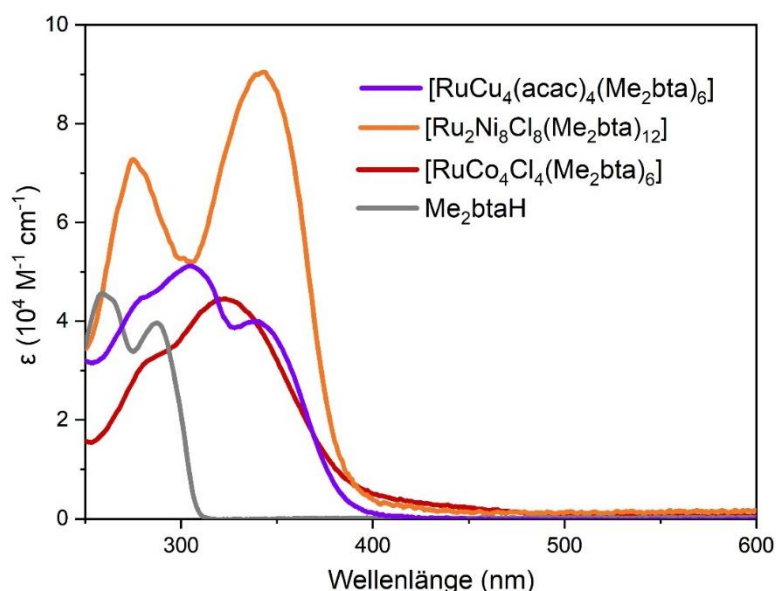


Abbildung 44. UV-vis-Absorptionsspektren der Verbindungen (2), (3) und Me_2btaH in Ethanol-Lösung und Verbindung (4) in Trichlormethan-Lösung aufgenommen bei Raumtemperatur.

Die vollständig oktaedrisch koordinierten Verbindungen (6), (7), (8) und (9) wurden in Trichlormethan gemessen und sind in Abbildung 45 dargestellt. Im Allgemeinen unterscheiden sich die Absorptionsbanden nur geringfügig von denen mit Chlorid-Seitenliganden, was darauf zurückzuführen ist, dass die intensitätsschwachen d-d-Übergänge in solch stark verdünnten Lösungen nicht beobachtet werden können. Verbindungen (7), (8) und (9) zeigen zwei deutliche Absorptionsbanden bei 283 nm und 347 nm, die der LLCT von (Me₂bta) bzw. dem MLCT zugeordnet werden können. Verbindung (6) zeigt eine breite MLCT-Bande bei 312 nm mit einer Schulter bei 283 nm. Auch hier ist die MLCT-Bande im Vergleich zu Verbindung (9) um etwa 35 nm blau verschoben. Der molare Absorptionskoeffizient ist bei Verbindung (7) mit 70780 L M⁻¹ cm⁻¹ am größten, während die Verbindungen (6) und (9) sehr ähnliche Werte von 54900 L M⁻¹ cm⁻¹ bzw. 55800 L M⁻¹ cm⁻¹ aufweisen. Verbindung (8) weist einen etwas niedrigeren Wert von 48700 L M⁻¹ cm⁻¹ auf. Die konzentrationsabhängigen UV-Vis-Spektren sind in Abbildung A24 bis Abbildung A30 dargestellt.

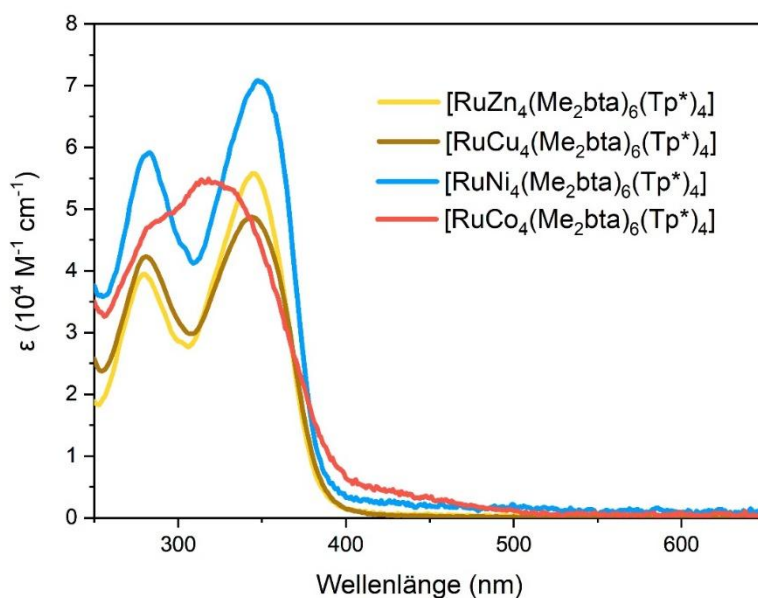


Abbildung 45. UV-vis-Absorptionsspektren der Verbindungen (6), (7), (8) und (9) aufgenommen in Trichlormethan-Lösung bei Raumtemperatur.

Zur Untersuchung der Positionen der d-d-Übergänge wurden UV-Vis-Pulvermessungen der Verbindungen (6) und (7) durchgeführt. Die Spektren wurden in Kubelka-Munk-Einheiten ausgewertet und sind in Abbildung A31 und Abbildung A32 dargestellt.

Verbindung (6) zeigt drei spin-erlaubte Absorptionsbanden bei 930 nm, 570 nm und 460 nm, die den Übergängen $^4T_{1g} \rightarrow ^4T_{2g}(F)$, $^4T_{1g} \rightarrow ^4T_{1g}(P)$ und $^4T_{1g} \rightarrow ^4A_{2g}$ zugeordnet werden. Der daraus abgeleitete Kristallfeldaufspaltungsparameter Dq beträgt 11 550 cm⁻¹, der Racah-

Parameter B liegt bei 543 cm^{-1} . Diese Werte liegen im typischen Bereich für oktaedrisch koordinierte Co(II)-Komplexe.^[121]

Für Verbindung (7) werden zusätzliche Absorptionsbanden bei 1360 nm, 820 nm und 550 nm beobachtet. Diese lassen sich den spin-erlaubten d-d-Übergängen $^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{2g}(F)$, $^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{1g}(F)$ und $^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{1g}(P)$ zuordnen. Die berechneten Ligandenfeldparameter betragen $Dq = 7260 \text{ cm}^{-1}$ und $B = 968 \text{ cm}^{-1}$, was für Ni(II) in einer oktaedrischen Umgebung charakteristisch ist.^[121]

5.2.6 Photophysikalische Eigenschaften

Anregungs- und Emissionsmessungen wurden in sauerstofffreier Trichlormethan-Lösung bei Raumtemperatur durchgeführt. Die Emissionseigenschaften der Verbindungen wurden mit denen des Me₂btaH-Liganden verglichen, da der Skorpionatligand (Tp*) keine Emission zeigt. Alle vier Verbindungen zeigen ähnliche Anregungs- und Emissionsspektren. Sowohl die Anregungs- als auch die Emissionsbanden sind im Vergleich zum freien Me₂btaH-Liganden blau verschoben, wie in Abbildung 46 zu sehen ist. Bei Anregung mit einer Wellenlänge von 263 nm wird die Emission der LLCT-Bande für die Verbindungen (6), (7), (8) und (9) bei etwa 315 nm nachgewiesen. Die Anregung der MLCT-Bande führt bei Raumtemperatur nicht zu messbaren Fluoreszenzsignalen. Dieses Phänomen wurde bei verschiedenen Ruthenium-Triazolat-Komplexen dokumentiert und ist auf das energetisch hochliegende LUMO der Triazolat-Liganden zurückzuführen. Dies führt dazu, dass der ³MLCT-Zustand destabilisiert wird, während gleichzeitig ³MC-Zustände mit niedrigerer Energie zugänglich sind. Diese Zustände können durch thermische Prozesse leicht aus ³MLCT-Zuständen erreicht werden und deaktivieren nicht-stahlend.^[102a] Die Peakpositionen sind in Tabelle 7 zusammengefasst.

Tabelle 7. Anregungs- und Emissionsbanden der Verbindungen (6), (7), (8), (9) und Me₂btaH in Trichlormethan.

Verbindung	$\lambda_{\text{max,Exc.}}$ (nm)	$\lambda_{\text{wing,Exc.}}$ (nm)	$\lambda_{\text{max,Em.}}$ (nm)	QY/%
Verbindung (6)	263	287	316	0.1
Verbindung (7)	264		317	0.1
Verbindung (8)	264	285	316	0.1
Verbindung (9)	263		316	1.3
Me ₂ btaH	279		343	1.9 ^[37]

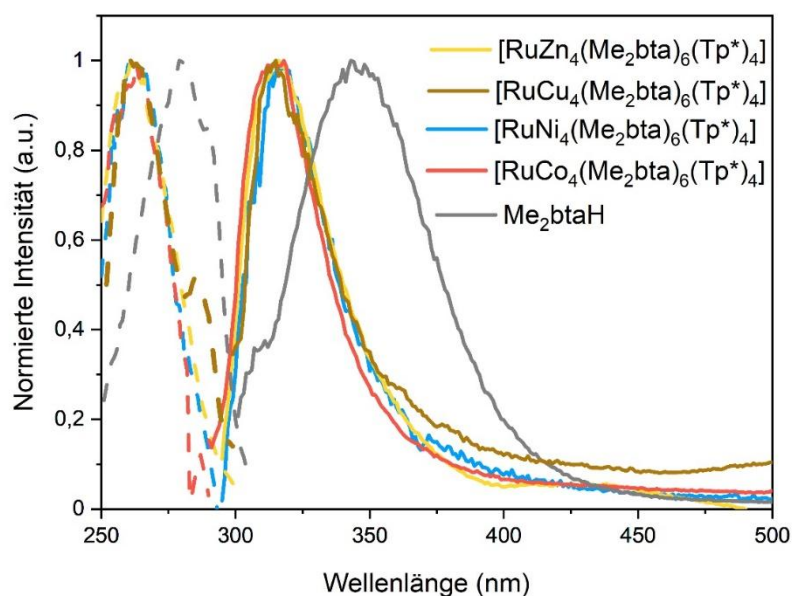


Abbildung 46. Fluoreszenzanregungsspektren (in Darstellung gestrichelt) und Fluoreszenzemissionsspektren (in Darstellung durchgehend) der Verbindungen (6), (7), (8), (9) und Me_2btaH , aufgenommen in Trichlormethan-Lösung bei Raumtemperatur.

Alle Proben weisen nur eine schwache Fluoreszenz auf. Zur Quantifizierung wurde ihre Quantenausbeute gemessen und mit der von Standard-Anthracen verglichen, welches eine Quantenausbeute von 33 % aufweist. Die Ergebnisse der Messungen zur Quantenausbeute sind in Abbildung A33 und Abbildung A34 dargestellt. Verbindung (9) hat eine Quantenausbeute von 1,3 %, die durch die Zugabe der fluoreszenzlöschenden Co(II) -, Ni(II) - und Cu(II) -Ionen noch weiter verringert wird, wobei die Verbindungen (6), (7) und (8) Quantenausbeuten von nur ca. 0,1 % aufweisen.

Die Lebensdauern wurden mit einem gepulsten LASER bei 272 nm als Anregungslichtquelle gemessen. Dabei zeigt Verbindung (9) mit ca. 10 ns die längste Lebensdauer, während die Verbindungen (6), (7) und (8) Lebensdauern von 1,3 bis 2,4 ns aufweisen, wie in Abbildung 47 zu sehen ist. Die Ergebnisse der Lebensdauern sind in Tabelle 8 aufgeführt.

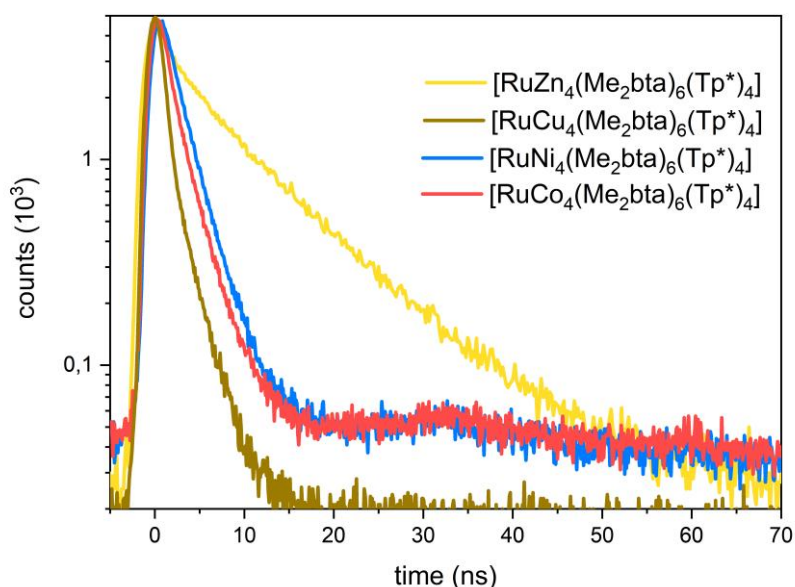


Abbildung 47. Lebensdaueremessungen der Verbindungen (6), (7), (8) und (9) in Trichlormethanlösung bei Raumtemperatur.

Tabelle 8. Lebensdauern der Verbindungen (6), (7), (8) und (9).

Verbindung	τ_1/ns	$a_1/\%$	τ_2/ns	$a_2/\%$	χ^2
Verbindung (6)	2.07	100			0.997
Verbindung (7)	2.43	100			0.999
Verbindung (8)	1.37	100			0.999
Verbindung (9)	3.16	18	10.52	82	0.999
Verbindung (9) (Festkörper)	3300	100			0.999

Darüber hinaus wurden die Emissionseigenschaften der Verbindungen (6), (7), (8) und (9) im Festkörper untersucht. Anlass für diese Studie waren frühere Beobachtungen an Verbindung (5), die in pulverförmiger Form einen angeregten Zustand mit einer Lebensdauer im Mikrosekundenbereich zeigt.^[37] Bei dieser Verbindung führt die Anregung der LLCT-Bande bei 275 nm zu mehreren Emissionsbanden bei 317 nm, 415 nm und 440 nm. Diese Beobachtungen deuten darauf hin, dass durch Anregung des LLCT-Zustands verschiedene photophysikalische Prozesse ausgelöst werden.

Es wird angenommen, dass der angeregte LLCT-Zustand zunächst in einen Singulett-MLCT-Zustand überführt wird, welcher anschließend über Intersystem-Crossing (ISC) in den Triplett-MLCT-Zustand übergeht. Dieser sequentielle Mechanismus liefert eine plausible Erklärung für die geringe Quantenausbeute und die verlängerte Lebensdauer des angeregten Zustands in Verbindung (5).^[37]

Bei den Verbindungen (6), (7) und (8) konnte hingegen keine messbare Emission im Festkörper nachgewiesen werden. Dies lässt sich durch die Anwesenheit offenschaliger 3d-Metallionen erklären, die effiziente nicht-radiative Relaxationspfade ermöglichen und so zu einer starken Quenching-Wirkung führen.

Im Gegensatz dazu zeigte Verbindung (9) ein deutlich abweichendes Verhalten sowohl im Vergleich zur Lösungsemission als auch zu Verbindung (5), wie in Abbildung 48 dargestellt. Bei Anregung der pulverförmigen Probe von Verbindung (9) bei 280 nm konnte keine signifikante Emission beobachtet werden, die einem typischen MLCT-Übergang entspricht. Eine direkte Anregung im MLCT-Bereich führte jedoch zu einer breitbandigen roten Emission mit einem Maximum im nahen Infrarot (NIR) Bereich bei etwa 810 nm. Das bei 810 nm gemessene Anregungsspektrum zeigt eine ausgeprägte Bande bei 380 nm sowie ein breites Profil im UV-Bereich, was darauf hinweist, dass die Emission aus der Besetzung des Singulett-MLCT-Zustands hervorgeht.

Die beobachtete Stokes-Verschiebung beträgt dabei etwa 430 nm und ist damit außergewöhnlich groß. Die Emissionslebensdauer der Festkörperprobe wurde mit 3,3 μ s bestimmt (siehe Abbildung 49), was die Zuweisung der Emission zum Triplett-MLCT-Zustand stützt. Die Beobachtung einer Phosphoreszenz im tiefroten Bereich ist für Ru(II)-Komplexe mit Benzotriazol-Liganden ungewöhnlich, da diese Liganden typischerweise hochliegende angeregte Zustände begünstigen, wie durch die UV-Vis-Spektren nahegelegt wurde.^[97]

Die ungewöhnlich niedrige Energie des emittierenden Triplett-Zustands lässt sich in diesem Fall wahrscheinlich auf eine erhebliche geometrische Verzerrung im angeregten Zustand zurückführen. Wie bereits diskutiert, zeigt die Kristallstrukturanalyse eine markante Kompression der axialen Benzotriazol-Liganden. Unterschiede in der Konjugation zwischen axialen und äquatorialen Liganden spiegeln sich zudem in variierenden N–N-Bindungslängen wider. Diese strukturellen Merkmale führen zu einer elektronischen Asymmetrie innerhalb des Komplexes, die eine Stabilisierung der angeregten Orbitale zur Folge hat.^[122]

Im MLCT-angeregten Zustand erfolgt die Delokalisierung der Elektronendichte vermutlich bevorzugt über die stärker konjugierten axialen Liganden, die eine effizientere Ladungsverteilung ermöglichen. Diese Umverteilung kann mit signifikanten Geometrieänderungen einhergehen, wodurch der Triplett-MLCT-Zustand im Vergleich zum Singulettzustand zusätzlich stabilisiert und die Energiedifferenz zum Grundzustand vergrößert wird.^[123]

Darüber hinaus könnte die begrenzte strukturelle Flexibilität des Kuratowski-Komplexes eine wichtige Rolle spielen. Sie ergibt sich aus der gekrümmten μ_3 -Verbrückung der Benzotriazol-Liganden und schränkt nicht-radiative Relaxationsprozesse ein, wodurch die Phosphoreszenz aus dem Triplettzustand begünstigt wird. Diese Kombination aus struktureller Starrheit, verzerrter Geometrie und unterschiedlicher Ligandenkonjugation liefert eine plausible Erklärung für die ungewöhnlich niedrige Energie des emittierenden Zustands in Verbindung (9).

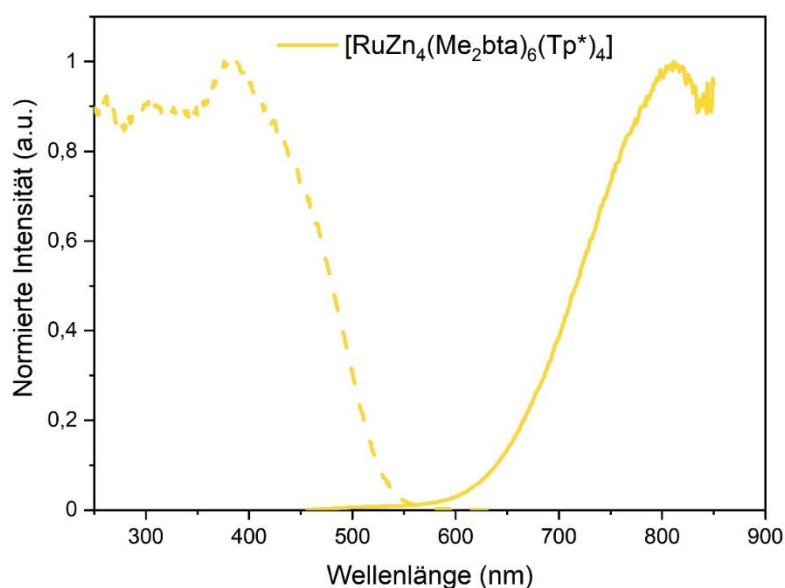


Abbildung 48. Fluoreszenzanregungsspektrum (in Darstellung gestrichelte Linie) und Fluoreszenzemissionsspektrum (in Darstellung durchgehende Linie) von Verbindung (9) im festen Zustand bei Raumtemperatur.

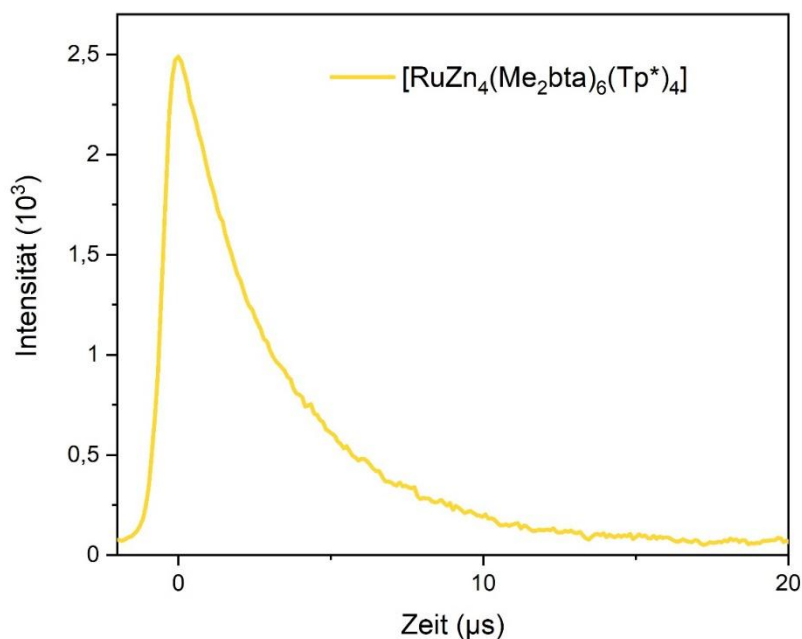


Abbildung 49. Lebensdauermessungen von Verbindung (9), aufgenommen im festen Zustand bei Raumtemperatur.

5.3 Zusammenfassung

Der in dieser Arbeit vorgestellte Ruthenium-Vorläuferkomplex $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{Me}_2\text{bta})_2(\text{Me}_2\text{btaH})_4]$ ermöglichte die gezielte Synthese und umfassende Charakterisierung von sieben neuen Kuratowski-Komplexen mit Co(II)-, Ni(II)-, Cu(II)- und Zn(II)-Ionen an den peripheren Koordinationsstellen. Kombinierte photophysikalische und elektrochemische Untersuchungen der Komplexe $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{M}^{\text{II}}_4(\text{Me}_2\text{bta})_6(\text{Tp}^*)_4]$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$) lieferten dabei wertvolle Einblicke in ihre strukturellen und funktionellen Eigenschaften.

Während die meisten der neu synthetisierten heteronuklearen Komplexe in der erwarteten, fünfkernigen Kuratowski-Struktur kristallisieren, zeigt die Reaktion mit Nickel(II)-chlorid einen abweichenden Strukturtyp. Die Umsetzung von $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{Me}_2\text{bta})_2(\text{Me}_2\text{btaH})_4]$ mit NiCl_2 führt nicht zur angestrebten, hochsymmetrischen Kuratowski-Architektur, sondern zur Bildung eines zehnkernigen Komplexes infolge der Dimerisierung zweier Ru–Ni-Einheiten über zwei Nickel–Chlorid–Nickel–Brücken. Durch den Ligandenaustausch der terminalen Chloridionen gegen den dreizählige Skorpionatliganden (Tp^*) wird die Dimerisierung gezielt aufgehoben und die Bildung der monomeren Kuratowski-Struktur ermöglicht. Die strukturellen Unterschiede zwischen den halogenidterminierten und den (Tp^*)-substituierten Komplexen zeigen deutlich,

dass Chloridionen an den terminalen Koordinationsstellen eine erhöhte strukturelle Variabilität begünstigen, was zur Ausbildung unterschiedlicher, teilweise lösungsmittelabhängiger Koordinationsmotive führen kann. Im Gegensatz dazu stabilisieren dreizählige Liganden wie (Tp*) eine klar definierte, oktaedrische Koordination an den peripheren Metallzentren und führen zu vier symmetrisch äquivalenten Koordinationsumgebungen innerhalb des Kuratowski-Bausteins.

Die Fluoreszenz- und Phosphoreszenzanalysen – insbesondere im Festkörper – verdeutlichen die hohe Sensitivität des Triplett-MLCT-Zustands gegenüber strukturellen und elektronischen Einflüssen. Ein besonders anschauliches Beispiel ist Verbindung (9), die ein ungewöhnliches Emissionsverhalten mit breitbandiger, stark bathochrom verschobener Phosphoreszenz und ausgeprägter Stokes-Verschiebung aufweist. Dieses Verhalten lässt sich auf eine axiale Ligandenkompression sowie auf Unterschiede in der π -Konjugation zwischen axialen und äquatorialen Benzotriazol-Liganden zurückführen – strukturelle Merkmale, die im halogenid-terminierten Kuratowski-Komplex Verbindung (5) nicht vorliegen. Dort zeigen alle Benzotriazol-Liganden vergleichbare Bindungslängen und eine weitgehend einheitliche Konjugation. Die Ergebnisse unterstreichen den Einfluss der Koordinationsgeometrie auf die photophysikalischen Eigenschaften, da in diesem Fall eine besonders große Stokes-Verschiebung beobachtet wird. Zudem trägt das Fehlen offenschaliger 3d-Metallionen wesentlich zur Vermeidung von Quenching-Effekten bei und ermöglicht dadurch langlebige Triplett-Zustände – eine wichtige Voraussetzung für potenzielle Anwendungen im Bereich von lichtinduzierten Prozessen.

Die elektrochemischen Untersuchungen belegen die Stabilität und Reversibilität des Ru(II)/Ru(III)-Redoxpaares selbst in Anwesenheit potenziell quenchernder 3d-Metallionen wie Ni(II) und Cu(II). Eine Ausnahme ist Co(II), das sowohl das Redoxpotential als auch die Reversibilität der Oxidation am Rutheniumzentrum deutlich beeinflusst, was auf eine stärkere elektronische Kopplung hindeutet.

Nach Oxidation des zentralen Ru(II)-Ions zu Ru(III) bleiben die $\{\text{Ru}^{\text{III}}\text{M}^{\text{II}}_4\}$ -Kuratowski-Komplexe strukturell stabil. Eine weitergehende Oxidation der peripheren M(II)-Zentren ist jedoch entweder elektrochemisch nicht zugänglich oder verläuft irreversibel, sodass keine stabilen höheroxidierten Spezies erzeugt werden können. Dies begrenzt das Potenzial dieser Komplexe für Anwendungen, die mehrfache Elektronentransfers erfordern.

Um das Anwendungsspektrum – etwa im Bereich der Katalyse kleiner Moleküle – zu erweitern, ist die Entwicklung neuer Kuratowski-Komplexe mit erhöhter metallzentrierter Redoxaktivität vielversprechend. Eine Möglichkeit dafür ist der Einsatz von elektronenreichen Cu(I) und ein entsprechender $\{\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cu}^{\text{I}}_4\}$ Komplex wird im folgenden Kapitel näher untersucht.

6 Elektronische und photophysikalische Eigenschaften eines heteronuklearen Ru(II)-Cu(I)-Kuratowski-Komplexes mit Erkenntnissen aus DFT-Berechnungen

6.1 Einleitung

Im vorherigen Kapitel wurde gezeigt, dass $\{\text{Ru}^{\text{II}}\text{M}^{\text{II}}_4\}$ -Kuratowski-Komplexe mit unterschiedlichen 3d-Metallionen photophysikalisch und elektrochemisch stabil sind, jedoch keine stabilen höheroxidierten Spezies der peripheren Metallzentren gebildet werden können. Diese Einschränkung begrenzt das Potenzial für mehrstufige Elektronentransfers. Aufbauend auf diesen Erkenntnissen wird in diesem Kapitel untersucht, ob über die π -konjugierten Benzotriazol-Liganden ein intramolekularer Elektronentransfer vom reduzierten Cu(I)-Zentrum zum photoangeregten Ru(III)-Zentrum vermittelt werden kann. Ein solcher Prozess würde einer kaskadierenden Ladungstrennung in Gegenrichtung zum ursprünglichen MLCT-Übergang entsprechen.

Solche mehrstufigen Elektronentransfers gelten als Schlüsselschritt für effiziente molekulare Photokatalyse, da sie eine verlängerte Ladungstrennung ermöglichen und damit die katalytische Leistungsfähigkeit steigern können.^{[124], [125]}

Um ein geeignetes Modellsystem zu schaffen, wurde die Kuratowski-Architektur gezielt um Cu(I)-Zentren erweitert. Hierfür wurde $[\text{Cu}(\text{MeCN})_2(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$ als Cu(I)-Vorstufe eingesetzt.^[126] Die Koordination des weichen Triphenylphosphan-Liganden stabilisiert Cu(I) gegenüber Disproportionierung und erhöht gleichzeitig die Löslichkeit des Komplexes in organischen Lösungsmitteln. Beides sind wichtige Voraussetzungen für spektroskopische und elektrochemische Untersuchungen des neuen $\{\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cu}^{\text{I}}_4\}$ -Systems.

Die Ergebnisse dieses Kapitel wurden in der Fachzeitschrift European Journal of Inorganic Chemistry publiziert.^[127]

6.2 Ergebnisse und Diskussion

6.2.1 Synthese

Die Synthese des heteronuklearen Kuratowski-Komplex mit gemischter Valenz $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cu}^{\text{I}}_4(\text{Me}_2\text{bta})_6(\text{PPh}_3)_4]$ Verbindung (10) war erfolgreich. Die Synthese beginnt mit der Herstellung des Cu(I)-Vorläuferkomplexes $[\text{Cu}(\text{MeCN})_2(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$ nach etablierter Literatursynthese.^[128] In einem zweiten Schritt wurde diese Vorstufe mit dem im vorherigen Kapitel beschriebenen Ruthenium-Komplex $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{Me}_2\text{bta})_2(\text{Me}_2\text{btaH})_4]$ (Verbindung (1)) in Gegenwart von 2,6-Lutidin in Trichlormethan umgesetzt. Die Zugabe einer Base gewährleistet dabei die vollständige Deprotonierung der Triazol-Liganden und fördert die Ausbildung des Kuratowski-Strukturmotivs, wie in Abbildung 50 zu sehen ist.

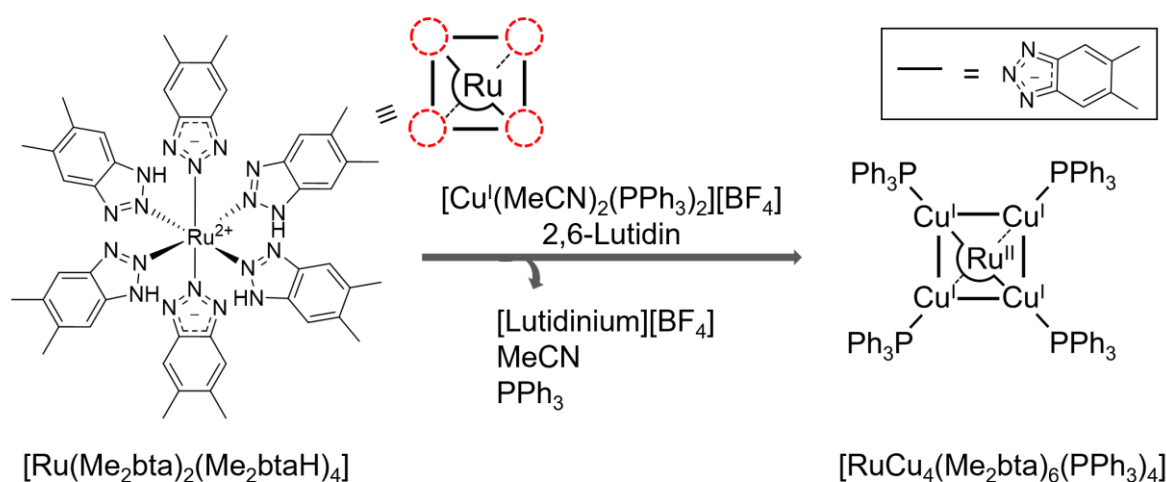


Abbildung 50. Synthese von Verbindung (10). Reaktion des Ruthenium-Vorläuferkomplexes $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{Me}_2\text{bta})_2(\text{Me}_2\text{btaH})_4]$ mit vier Äquivalenten $[\text{Cu}(\text{MeCN})_2(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$ und 2,6-Lutidin in Trichlormethan für 3 Tage bei Raumtemperatur.

Nach mehreren Stunden Reaktionszeit geht die Lösung in eine klare, intensiv gelbe Farbe über und wurde für drei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde durch die vorsichtige Zugabe von Diethylether und langsames Verdampfen des Lösungsmittels bei Raumtemperatur die Kristallisation eingeleitet. Nach einem Tag konnten gut definierte, gelbe, prismatische Kristalle von Verbindung (10) isoliert werden, wie in Abbildung 51 dargestellt. Die Synthese weist eine gute Ausbeute von 72 % auf.

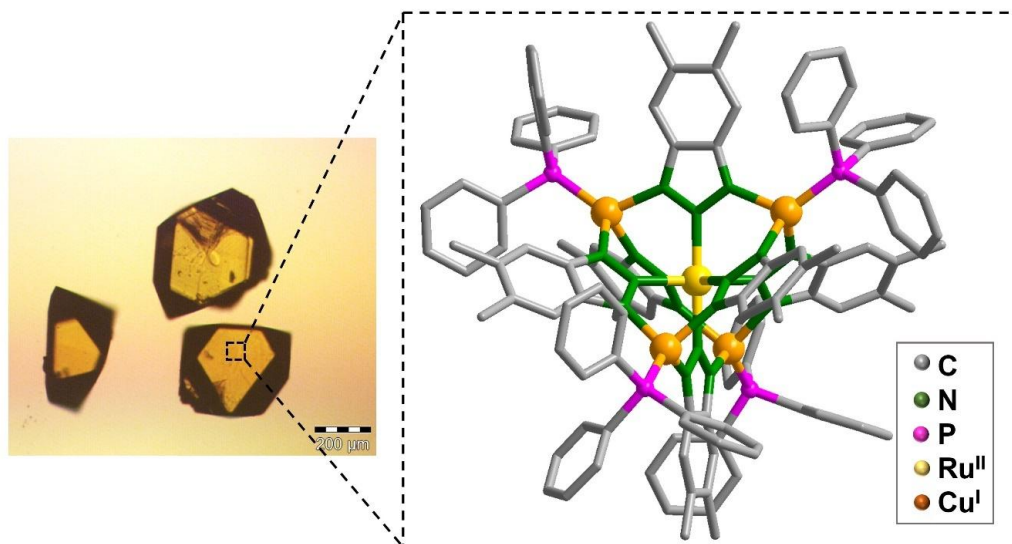


Abbildung 51. Optisches Mikroskopbild von Verbindung (10) (links) und Kugel- und Stab-Darstellung (rechts).

Verbindung (10) wurde mit Hilfe mehrerer Analysetechniken eingehend charakterisiert, darunter PXRD, TGA, FT-IR- und Raman-Spektroskopie, ICP-OES und Elementaranalyse. Um die Stabilität und Phasenreinheit von Verbindung (10) zu untersuchen, wurden PXRD-Messungen an Luft bei Raumtemperatur durchgeführt. Die experimentellen Beugungsreflexe wurden mit Simulationen verglichen, die aus den Einkristalldaten berechnet wurden, was zur Bestätigung der Strukturinformationen der Verbindung führte, wie in Abbildung 52 zu sehen ist. Details der Einkristallstrukturanalyse werden im Kapitel 6.2.2 genauer beschrieben.

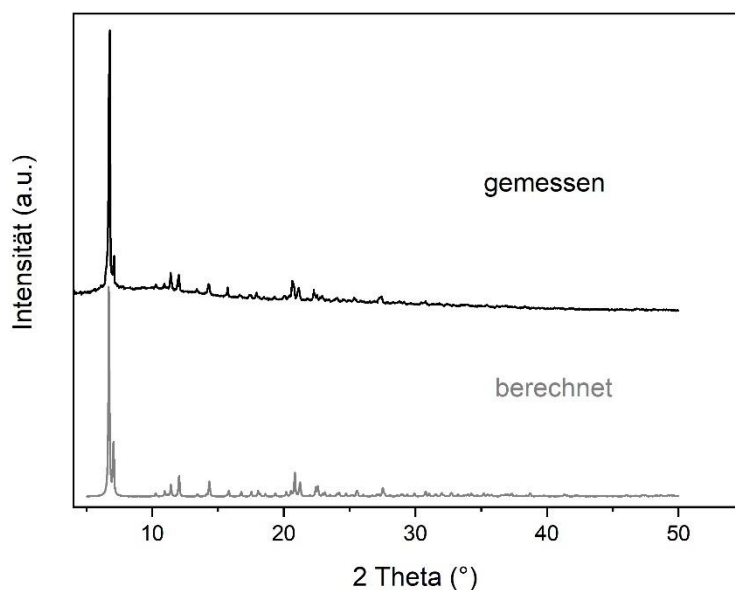


Abbildung 52. Vergleich der berechneten und gemessenen PXRD von Verbindung (10).

Insbesondere zeigen die Einkristallstrukturdaten das Vorhandensein einer beträchtlichen Menge an co-kristallisierten Diethylethermolekülen. Mit der Übereinstimmung der experimentellen Beugungsreflexe und den simulierten Reflexen wurde die Beständigkeit der Verbindung gegen schnelles Verdampfen bei Raumtemperatur belegt. Tatsächlich bleiben die Diethylethermoleküle auch dann in der Struktur, wenn sie mehrere Tage lang der Luft ausgesetzt sind. Diese Eigenschaft veranlasste die Untersuchungen zur thermischen Stabilität der Verbindung. Die TGA wurde unter Stickstoffatmosphäre und mit einer Heizrate von 10 K/min durchgeführt und ist in Abbildung 53 dargestellt. Ab etwa 100 °C setzt ein deutlicher Massenverlust ein, der mit der Abgabe der eingeschlossenen Lösungsmittelmoleküle korrespondiert und rund 14,5 % beträgt. Interessanterweise liegt der theoretisch berechnete Massenverlust für Diethylether allein bei nur 6,1 %. Dies deutet darauf hin, dass zusätzlich weitere Lösungsmittel – vermutlich Trichlormethan oder zusätzliche Diethylethermoleküle – in der Struktur eingelagert sind, die in der Einkristallanalyse nicht eindeutig identifiziert werden konnten. Diese Annahme wird durch eine Porenanalyse in Mercury gestützt, die zeigt, dass die zugänglichen Porenräume im Kristallgitter theoretisch Platz für bis zu 14 Diethylethermoleküle pro Komplexeinheit bieten.^[129]

Auffällig ist, dass die Temperatur, bei der der erste Massenverlust einsetzt, den Siedepunkt von flüssigem Diethylether um etwa 65 °C übersteigt. Dies weist auf eine starke Einlagerung der Ethermoleküle in die Kristallpackung des Komplexes hin. Oberhalb von 300 °C wird ein zweiter, definierter Massenverlust von 39,5 % beobachtet, der dem Verlust der neutralen PPh₃-Liganden zugeordnet werden kann (berechnet: 43,2 %). Interessanterweise beginnt dieser

Abbau bereits bei Temperaturen unterhalb des Siedepunkts von PPh_3 ($377\text{ }^\circ\text{C}$), was auf eine vergleichsweise schwache Koordination der Liganden an die Cu(I) -Zentren schließen lässt. Dies legt nahe, dass in Lösung ein Ligandenaustausch gegen weniger sperrige Substituenten möglich wäre – ein Aspekt, der die funktionale Vielfalt und potenzielle Anwendbarkeit des Komplexes erheblich erweitern könnte. Weitere Untersuchungen in diese Richtung erscheinen vielversprechend, insbesondere da die Anwesenheit trigonal-pyramidal koordinierter Cu(I) -Zentren von besonderem Interesse für die Aktivierung kleiner Moleküle ist.^[65a] Der letzte Massenverlustschritt setzt bei Temperaturen über $400\text{ }^\circ\text{C}$ ein und markiert die fortschreitende Zersetzung des Komplexes.

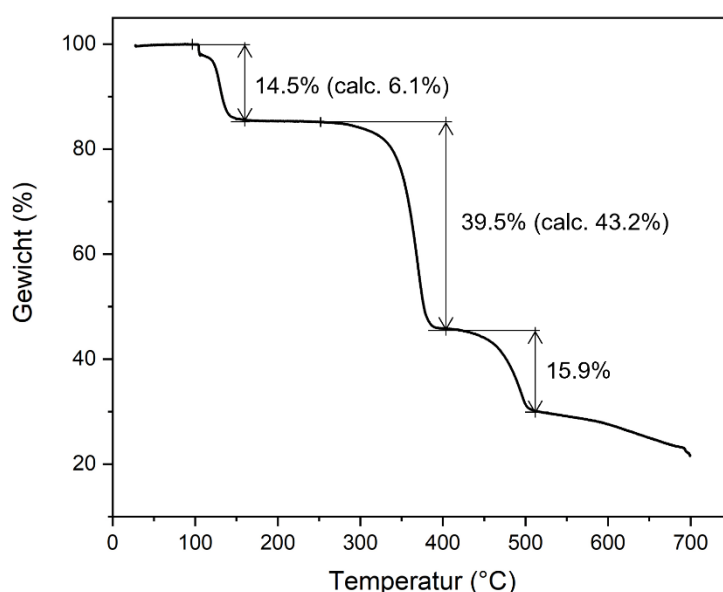


Abbildung 53. TGA Kurve von Verbindung (10). Heizrate 10 K min^{-1} , N_2 -Atmosphäre.

Die IR- und Raman-Spektren des heteronuklearen Ru(II)-Cu(I) -Komplexes zeigen aufgrund der strukturellen Komplexität des Systems eine Vielzahl an Schwingungsbanden, wie in Abbildung 54 dargestellt. Das vollständige FT-IR-Spektrum ist in Abbildung A35 zu finden. Die Kombination aus aromatischen Ringen (Phenyl, Benzotriazol), aliphatischen CH_3 -Gruppen und Metall-Liganden-Bindungen führt zu einer großen Bandbreite charakteristischer Streck- und Biegemoden. Im IR-Spektrum treten die C–H-Streckschwingungen aromatischer und aliphatischer Gruppen im Bereich von $3100\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$ auf, während die intensiven Absorptionsbanden im Fingerprint-Bereich ($1600\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$) voraussichtlich den C=C- und C–N-Streckschwingungen der aromatischen Liganden zuzuordnen sind. Die im niedrigen Frequenzbereich $400\text{--}600\text{ cm}^{-1}$ beobachteten Banden werden den M–N- und M–P-

Streckungsschwingungen (Ru–N, Cu–N, Cu–P) zugeordnet, mit markanten Peaks bei 522, 505 und 474 cm^{-1} .

Das Raman-Spektrum ergänzt die IR-Daten und wird von einer starken Bande bei 1374 cm^{-1} dominiert, die auf C–N- und C–C-Streckungs- und Ringverformungsmoden der Benzotriazol-Liganden zurückzuführen ist. Weitere starke Banden werden bei 1191, 1158 und 1039 cm^{-1} beobachtet. Sie lassen sich vermutlich auf gekoppelte C–N-Streckungen und Ringverformungen sowohl der Benzotriazol- als auch der Phenylringe zurückführen. Schwächere Banden im Bereich von 1000–850 cm^{-1} können von Ringatmungsmoden stammen; geringfügige P–C-Streckbeiträge von den Triphenylphosphinliganden sind in diesem Bereich ebenfalls möglich, wenn auch nicht dominant. Schwache Signale unterhalb von 600 cm^{-1} werden Metall-Ligand-Schwingungen zugeordnet, die Ru–N-, Cu–N- und Cu–P-Streckungen beinhalten.^[114]

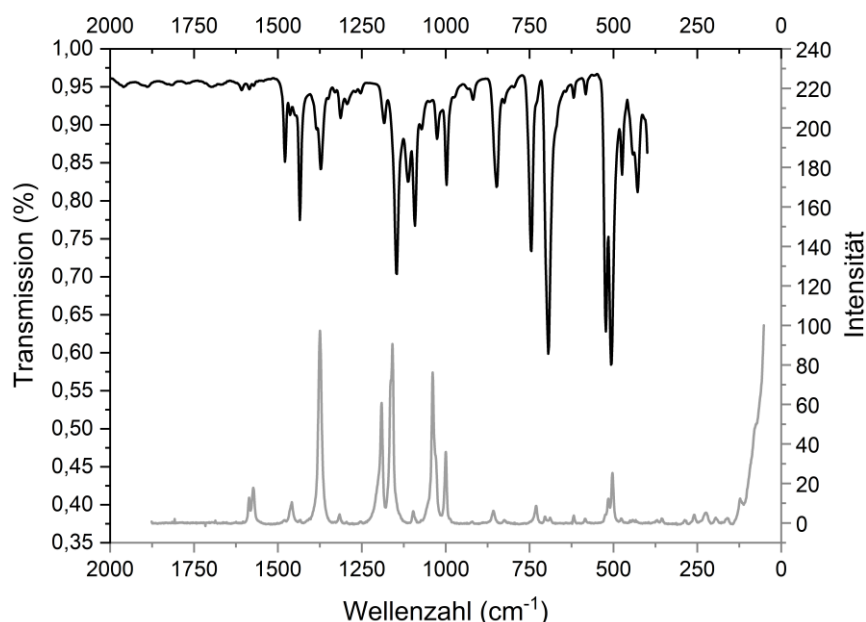


Abbildung 54. FT IR- und Raman-Spektren von Verbindung (10).

6.2.2 Kristallographische Untersuchung

Die Einkristallstrukturanalyse zeigt, dass Verbindung (10) im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1$ (Nr. 4) kristallisiert, was der C_2 -Punktgruppe entspricht. Damit weicht die Verbindung von der bei verwandten Kuratowski-Komplexen häufiger beobachteten tetragonalen Kristallstruktur ab.^[24,26,28,37] Diese Abweichung lässt sich auf eine strukturelle Unordnung in zwei der insgesamt zwölf Phenylgruppen der koordinierten Triphenylphosphan-Liganden zurückführen, welche die gesamte Kristallpackung beeinflusst.

Abbildung 55a zeigt eine Kugel-und-Stab-Darstellung von Verbindung (10), in der die Unordnung innerhalb zweier PPh_3 -Phenylgruppen dargestellt ist. Die tetraedrische Koordinationsumgebung des Cu(I) -Zentrums – bestehend aus drei Triazolatliganden und einem PPh_3 -Liganden – ist in Abbildung 55b dargestellt. Abbildung 55c zeigt zudem eine Projektion entlang einer dreifachen Symmetrieachse, die durch die $\text{P}\cdots\text{Cu}\cdots\text{Ru}$ -Atome verläuft; Cu und P sind dabei hinter dem Ru-Zentrum verborgen, sichtbar bleiben lediglich die koordinierenden Liganden.

Ausführliche kristallographische Parameter sind in Tabelle 9 zusammengefasst. Alle identifizierbaren Lösungsmittelmoleküle wurden auf Grundlage eindeutiger Restelektronendichtepeaks in das kristallographische Modell aufgenommen und, sofern möglich, mit anisotropen Verschiebungsparametern verfeinert.

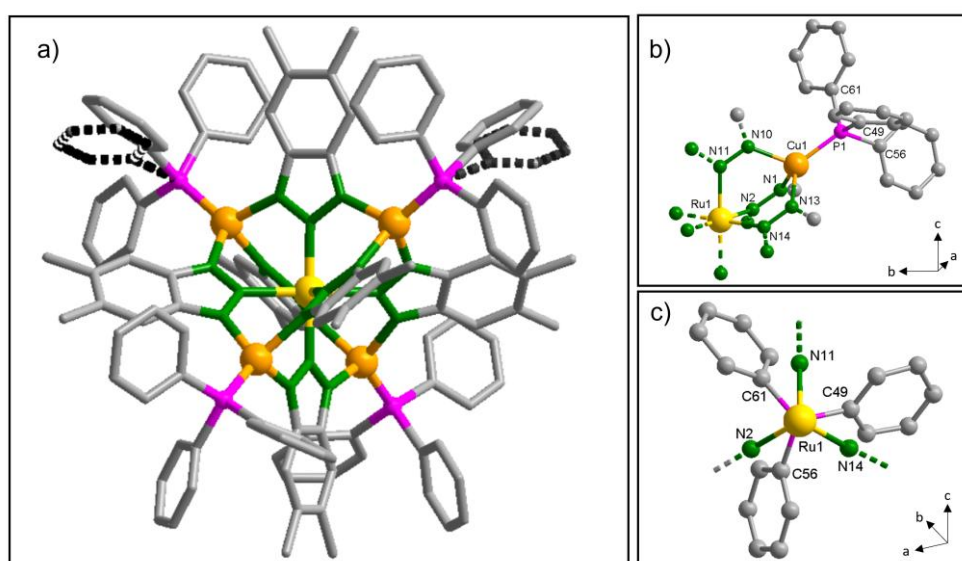


Abbildung 55. (a) Molekülstruktur von Verbindung (10) mit Positionsunordnung in zwei Phenylringen der Triphenylphosphanliganden. (b) Lokale Koordinationsumgebung der Cu(I) -Zentren mit verzerrt tetraedrischer Geometrie, bestehend aus drei Triazolat- und einem Triphenylphosphanliganden. (c) Projektion entlang einer der dreizähligen Achsen, die durch die Atome $\text{P}\cdots\text{Cu}\cdots\text{Ru}$ verläuft.

Tabelle 9. Kristalldaten und Zusammenfassung der Strukturverfeinerung von Verbindung (10).
Die Daten wurden mit Mo-K α -Strahlung ($\lambda=0,71703$ Å) aufgenommen.

Identifikation	Verbindung (10)
Empirische Formel	C ₁₃₆ H ₁₄₈ Cu ₄ N ₁₈ O ₄ P ₄ Ru
M (g mol ⁻¹)	2577.83
Temperatur (K)	150(2)
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁
a (Å)	17.7120(10)
b (Å)	17.7030(10)
c (Å)	19.6947(9)
Volumen (Å ³)	6174.9(6)
Z	2
Dichte (g cm ³)	1.386
Absorptionskoeffizient (mm ⁻¹)	0.911
F(000)	2684
Kristalldimensionen (mm)	0.2 x 0.12 x 0.04
Theta Bereich (°)	2.300 bis 27.395.
Index Bereiche	-22<= <i>h</i> <=22, -22<= <i>k</i> <=22, -25<= <i>l</i> <=25
Gesammelte Reflexe	307617
Individuelle Reflexe	28021 [R(int) = 0.0936]
Vollständigkeit bis Theta = 25.242°	99.9 %
Max. and min. Transmission	0.6726 und 0.6257
Daten/Einschränkungen/Parameter	28021 / 113 / 1584
Goodness-of-fit für F ²	1.035
Finale R Indizes [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)] ^a	R ₁ = 0.0472, wR ₂ = 0.1172
R Indizes ^a (alle Daten)	R ₁ = 0.0532,

	$wR_2 = 0.1230$
Absoluter Strukturparameter	0.011(4)
Größte Diff, Peak; Loch ($e \text{ \AA}^{-3}$)	1.478 und -0.477

Das zentrale Ruthenium-Ion in Verbindung (10) ist oktaedrisch von sechs Stickstoffatomen (N^2) der 1,2,3-Triazol-Liganden koordiniert. Die Ru–N-Bindungslängen liegen dabei zwischen 2,125 und 2,135 Å. Im Vergleich zur Struktur von $[\text{RuZn}_4\text{Cl}_4(\text{Me}_2\text{bta})_6]$, in der eine einzelne Ru–N-Bindungslänge von 2,116 Å beobachtet wurde,^[37] zeigt Verbindung (10) nur eine geringe Verzerrung der oktaedrischen Koordinationsumgebung. Auch im Vergleich zum Komplex $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$ mit einer durchschnittlichen Ru–N-Bindungslänge von 2,053 Å^[130] sind die Bindungen in Verbindung (10) etwas länger, was auf eine schwächere π -Wechselwirkung zwischen Ruthenium und den Benzotriazol-Liganden hindeutet. Die N–Ru–N-Valenzwinkel weichen nur geringfügig von den idealen 90° bzw. 180° ab – mit maximalen Abweichungen von etwa 0,6° und entsprechen damit nahezu idealen oktaedrischen Geometrien, wie sie auch in anderen Kuratowski-Komplexen beobachtet wurden.^[24,37]

Die externen Stickstoffatome (N^1 und N^3) der Benzotriazol-Liganden koordinieren jeweils vier Cu(I)-Zentren, die zusätzlich durch einen Triphenylphosphan-Liganden (PPh_3) vervollständigt werden. Die Cu–N-Bindungslängen betragen 2,007–2,055 Å, die Cu–P-Abstände liegen zwischen 2,166 und 2,170 Å. Diese Werte stimmen sehr gut mit denen der homonuklearen Referenzverbindung $[\text{Cu}_5(\text{bta})_6(\text{PPh}_3)_4]$ überein.^[35]

DFT-Berechnungen zeigen, dass die energetisch günstigste Gasphasenstruktur von Verbindung (10) eine symmetrische S_4 -Geometrie einnimmt. Die höchstmögliche Symmetrie für diesen Komplex wäre idealerweise T_d , wie sie bei anderen $[\text{M}_5(\text{bta})_6\text{X}_4]$ -Komplexen beobachtet wurde. Eine solche Symmetrie würde jedoch eine exakte Ausrichtung der PPh_3 -Phenylgruppen entlang lokaler C_3 -Achsen erfordern – eine Anordnung, die durch sterische Wechselwirkungen der Wasserstoffatome an den Phenylringen verhindert wird. Stattdessen relaxiert die Struktur in eine S_4 -symmetrische Geometrie, in der die Phenylgruppen nicht mehr symmetrisch äquivalent sind.

Diese Symmetrierniedrigung zeigt sich auch in der Molekülgeometrie, die aus der Kristallstruktur abgeleitet wurde. So weichen die Cu⋯Cu-Nichtbindungsabstände leicht von der idealen tetraedrischen Symmetrie ab. Besonders auffällig ist, dass die gegenüberliegenden Kanten Cu(2)⋯Cu(3) und Cu(1)⋯Cu(4) leicht verlängert sind (5,979 Å bzw. 5,982 Å) und dabei eine Pseudo- S_4 -Achse definieren, die mit der Gasphasenstruktur

übereinstimmt. Die übrigen Cu···Cu-Abstände (5,924–5,936 Å) sprechen für eine nahezu symmetrische, jedoch leicht verzerrte Konfiguration. Diese geometrischen Merkmale sind in Abbildung 56 veranschaulicht. Insgesamt legen die Daten nahe, dass die Kristallpackung im Festkörper zu einer Symmetrierniedrigung führt, während die intrinsische Molekülgeometrie in der Gasphase weitgehend der S_4 -Symmetrie entspricht. Diese Diskrepanz ist vor allem auf sterische Hinderung durch die Triphenylphosphanliganden zurückzuführen.

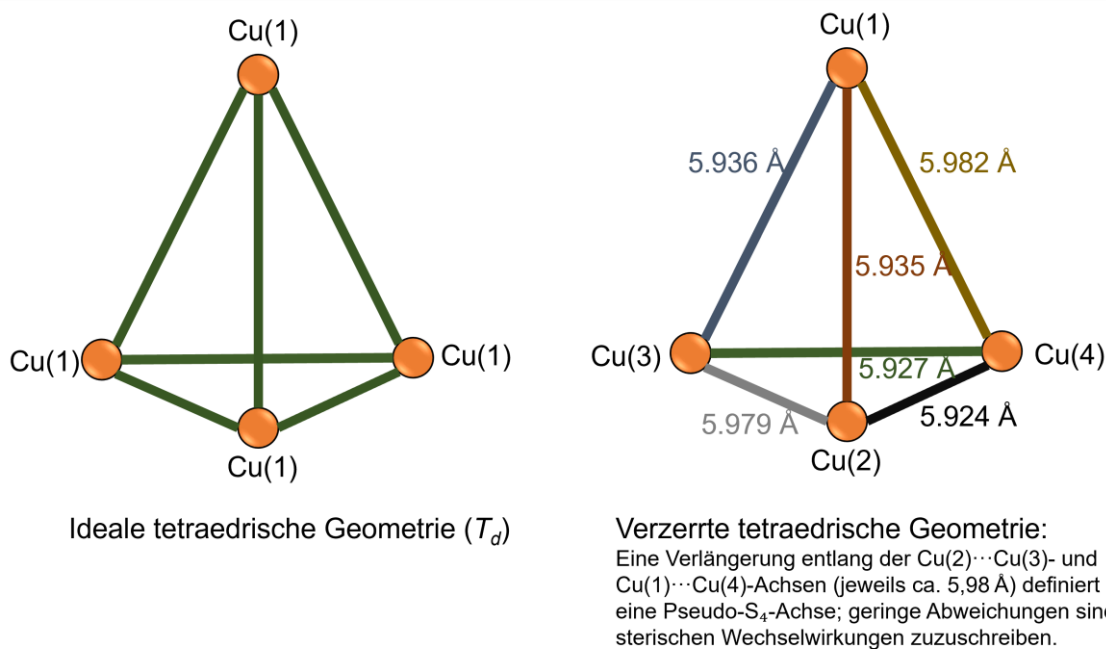


Abbildung 56. Vergleich zwischen einer idealen tetraedrischen Cu(I)₄-Anordnung (links) und der verzerrten Geometrie in Verbindung 1 (rechts). Während die ideale T_d -Symmetrie durch sechs äquivalente Cu···Cu-Kanten gekennzeichnet ist, weist die experimentell bestimmte Struktur eine leichte Verlängerung entlang der Diagonalen Cu(1)···Cu(4) und Cu(2)···Cu(3) (jeweils ca. 5,98 Å) auf. Diese definieren eine Pseudo- S_4 -Achse.

6.2.3 Cyclovoltammetrie

Die elektrochemischen Eigenschaften von Verbindung (10) wurden mittels Cyclovoltammetrie untersucht. Die entsprechenden Voltammogramme, aufgenommen bei einer Scanrate von 20 mV s^{-1} , sind in Abbildung 57 dargestellt. Weitere Messungen bei unterschiedlichen Scanraten finden sich in Abbildung A36 und Abbildung A37. Die Spektren wurden in einer Trichlormethan-Lösung mit $0,1 \text{ M [NBu}_4\text{][PF}_6\text{]}$ und einer Komplex-Konzentration von $0,5 \text{ mM}$ aufgenommen.

Die Untersuchung offenbarte ein unerwartetes Redoxverhalten des Ru(II/III)-Paares. Bei einem Scan bis $1,15 \text{ V}$ vs. $\text{DmFc}^+/\text{DmFc}$ wurde eine ausgeprägte reversible Elektronen-Oxidationswelle (I^{ox}) bei $E_{1/2}^{\text{ox}} = 0,42 \text{ V}$ vs $\text{DmFc}^+/\text{DmFc}$ beobachtet, was der Oxidation von Ru(II) zu Ru(III) entspricht (Abbildung 57b). Wird der Scanbereich jedoch auf $1,65 \text{ V}$ ausgeweitet, zeigt sich eine markante Veränderung: Wie in Abbildung 57a zu sehen ist, wird die ursprünglich reversible Oxidationswelle von Ru(II/III) irreversibel. Zudem tritt eine zusätzliche irreversible Oxidationswelle bei $E_{p/2}^{\text{ox}} = 1,53 \text{ V}$ vs $\text{DmFc}^+/\text{DmFc}$ auf, die der Oxidation von Cu(I) zu Cu(II) zugeordnet wird.

Vergleicht man die Ru(II/III)-Oxidation mit den im vorherigen Kapitel untersuchten Kuratowski-Komplexen, so zeigen die Varianten mit Zn(II)- bzw. Cu(II)-Ionen in den peripheren Koordinationsstellen deutlich niedrigere Oxidationspotenziale von $0,18$ bzw. $0,15 \text{ V}$ vs. Fc^+/Fc . Im Gegensatz dazu führt die Einbindung von Cu(I) zu einem deutlich höheren Oxidationspotenzial des zentralen Ru(II)-Ions. Da Cu(I) mit seiner abgeschlossenen d^{10} -Konfiguration kein Elektronenakzeptor ist, kann dieser Effekt nicht auf einen elektronenziehenden Einfluss zurückgeführt werden. Stattdessen deutet das erhöhte Oxidationspotenzial darauf hin, dass die elektronische Kopplung zwischen dem Ru(II)-Zentrum und den peripheren Cu(I)-Ionen über die π -konjugierten Benzotriazol-Brücken zu einer Delokalisierung der Elektronendichte führt. Diese Delokalisierung senkt die effektive Elektronendichte am Ru-Zentrum und stabilisiert den Ru(II)-Grundzustand, wodurch die Oxidation zu Ru(III) energetisch anspruchsvoller wird.

Für Kupfer(I)-Derivate mit ähnlicher Koordinationsumgebung, wie $[\text{HB}(3,5\text{-(CH}_3)_2\text{Pz})_3]\text{CuPPh}_3$ und $[\text{HB}(3,5\text{-(CF}_3)_2\text{Pz})_3]\text{CuPPh}_3$, wurden vergleichbar hohe Cu(I/II)-Oxidationspotenziale im Bereich von $1,0\text{--}1,5 \text{ V}$ beobachtet.^[131] Das Fehlen einer sichtbaren Reduktionswelle weist zudem darauf hin, dass die nach der Oxidation entstehende Cu(II)-Spezies einer strukturellen Umordnung oder Ligandenreorganisation unterliegt, wodurch in CHCl_3 eine instabile Cu(II)-Koordinationsumgebung entsteht. In der Folge könnten neue Spezies gebildet werden, die innerhalb des zugänglichen Potenzialfensters elektrochemisch nicht mehr reduziert werden können. Ein solches Verhalten deckt sich mit den Beobachtungen an $\{\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cu}^{\text{II}}_4\}$ -Kuratowski-

Komplexen im vorherigen Kapitel, bei denen unter vergleichbaren Bedingungen ebenfalls keine Reduktionswellen detektiert wurden.

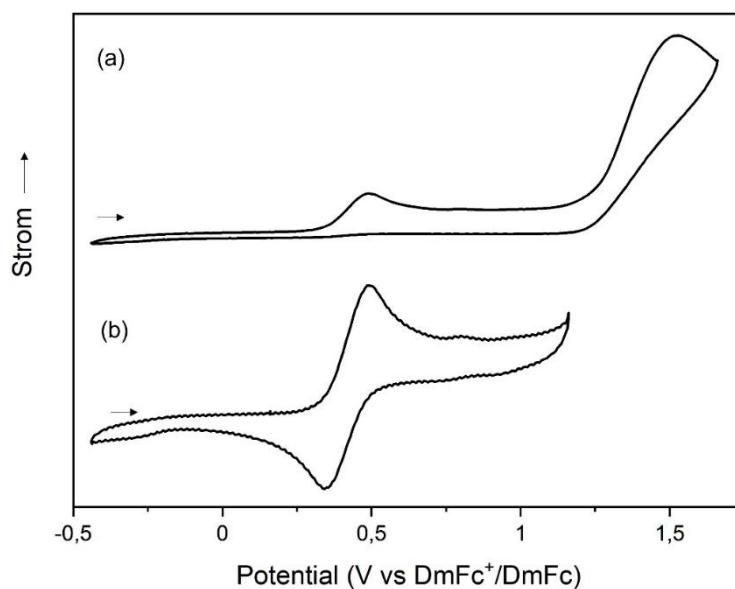


Abbildung 57. Cyclovoltammetrie-Messungen der Verbindung (10) an einer Glaskohlenstoffelektrode in einer 0,10 M $[\text{NBu}_4][\text{PF}_6]/\text{CHCl}_3$ -Lösung und mit Ag/Ag^+ als Referenzelektrode. Scanrate: 20 mV s^{-1} , Komplexkonzentration: 0,5 mM. (a) Potenzialfenster von -0,45 bis 1,65 V vs $\text{DmFc}^+/\text{DmFc}$ (b) Potenzialfenster von -0,45 bis 1,15 V vs $\text{DmFc}^+/\text{DmFc}$.

6.2.4 Photophysikalische Untersuchungen und quantenmechanische Rechnungen

Die optischen Absorptionseigenschaften von Verbindung (10) wurden experimentell in Trichlormethan bei Raumtemperatur untersucht und durch quantenmechanische Berechnungen ergänzt. Im UV/Vis-Absorptionsspektrum zeigen sich zwei markante Banden bei 300 nm und 360 nm, siehe Abbildung 58.

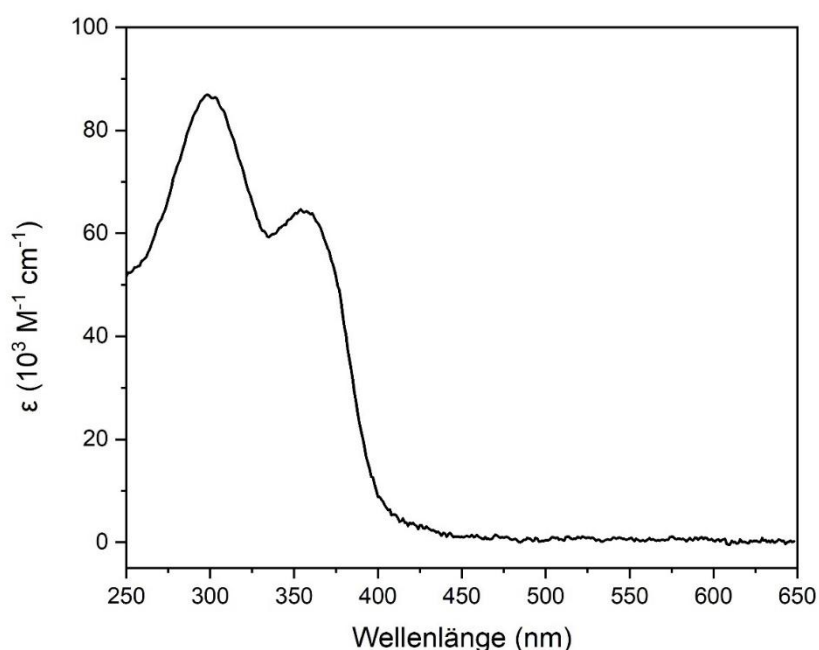


Abbildung 58. UV-vis-Absorptionsspektrum von Verbindung (10), aufgenommen in Trichlormethan-Lösung bei Raumtemperatur.

Die Absorptionsbande bei 300 nm wird $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergängen innerhalb der Liganden zugeschrieben, die sowohl auf dem (Me₂bta) als auch auf dem PPh₃-Liganden lokalisiert sind. Die Bande bei 360 nm lässt sich einem Metall-Ligand-Ladungstransfer (MLCT) zuordnen und ist vermutlich auf überlagerte Beiträge sowohl des Ru(II)- als auch des Cu(I)-Zentrums zurückzuführen. Diese Interpretation wird durch den Vergleich mit verwandten Kuratowski-Komplexen gestützt: Der {Ru^{II}Zn^{II}₄}-Komplex [Ru^{II}Zn^{II}₄Me₂bta)₆(Tp*)₄] zeigt eine MLCT-Bande bei 345 nm, während der homometallische {Cu^{II}Cu^I₄}-Komplex [Cu^{II}Cu^I₄(bta)₆(PPh₃)₄] eine MLCT-Absorption bei 366 nm aufweist, die zuvor Cu(I)→Benzotriazolat-Übergängen zugeordnet wurde.^[126]

Die um 15 nm bathochrom verschobene MLCT-Bande von Verbindung (10) im Vergleich zum {Ru^{II}Zn^{II}₄}-Komplex lässt sich auf das Vorhandensein von PPh₃-Liganden zurückführen, die als

energetisch tiefliegende ladungsaufnehmende Orbitale fungieren. Im Gegensatz zum $\{\text{Ru}^{\text{II}}\text{Zn}^{\text{II}}_4\}$ -Komplex, der keine PPh_3 -Liganden enthält, ermöglicht Verbindung (10) einen $\text{Ru}(\text{II}) \rightarrow \text{PPh}_3\text{-MLCT}$ -Übergang, wie durch TD-DFT-Rechnungen bestätigt werden konnte (siehe unten). Da die PPh_3 -basierten Orbitale energetisch unterhalb des π -Systems der Benzotriazolatligen liegen, führt ihre Beteiligung zu einer Rotverschiebung der MLCT-Absorptionsbande.

Zur Analyse der elektronischen Eigenschaften wurden Dichtefunktionaltheorie (DFT)-Rechnungen mit dem Programmpaket TURBOMOLE (Rev. V7-8-1) durchgeführt. Zum Einsatz kamen das B3-LYP-Funktional,^[110] der Karlsruhe def2-TZVP-Basissatz sowie die D4-Dispersionskorrektur nach Grimme.^[111] Geometrieoptimierungen unter verschiedenen Symmetrieeinschränkungen (T-, D₂- und S₄-Punktgruppen) ergaben die S₄-Symmetrie als energetisch bevorzugte Konfiguration.

Die berechnete HOMO-LUMO-Lücke beträgt 3,703 eV und stimmt gut mit dem experimentellen UV/Vis-Absorptionsspektrum überein, das den Absorptionsbeginn bei etwa 400 nm zeigt (entsprechend ca. 3,1 eV). Eine leichte Überschätzung der Energielücke ist bei B3-LYP-basierten Rechnungen häufig zu beobachten. Die Grenzorbitalanalyse zeigt drei nahezu entartete, doppelt besetzte Orbitale (HOMO, HOMO–1 und HOMO–2) mit Energien von jeweils -4,5698 eV bis -4,5784 eV, die stark am Ru-Zentrum lokalisiert sind, siehe Abbildung 59a. Die unbesetzten Orbitale (LUMO bis LUMO+7) liegen im Energiebereich von -0,8668 eV bis -0,8487 eV und sind überwiegend über die Triphenylphosphan-Liganden delokalisiert (siehe Abbildung 59b).

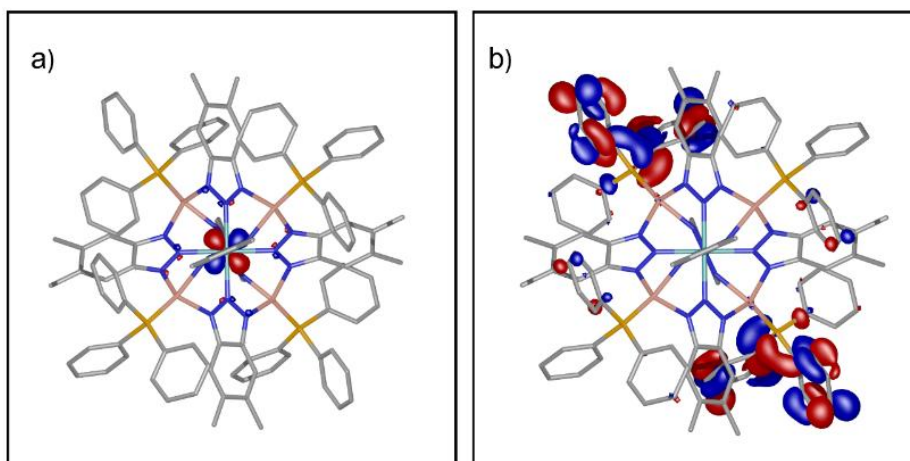


Abbildung 59. Mit DFT berechnete Grenzorbitale von Verbindung (10). (a) Isoflächen-Darstellung eines einzelnen HOMO (von insgesamt drei nahezu entarteten HOMOs, die stark am Ru-Zentrum lokalisiert sind). (b) Isoflächen-Darstellung eines einzelnen LUMO. (Die Orbitale von LUMO bis LUMO+7 sind stark über die Triphenylphosphan-Liganden delokalisiert.)

Die Zustandsdichtefunktion (DOS), dargestellt in Abbildung 60, veranschaulicht die elementspezifischen Beiträge zu den jeweiligen Orbitalen.

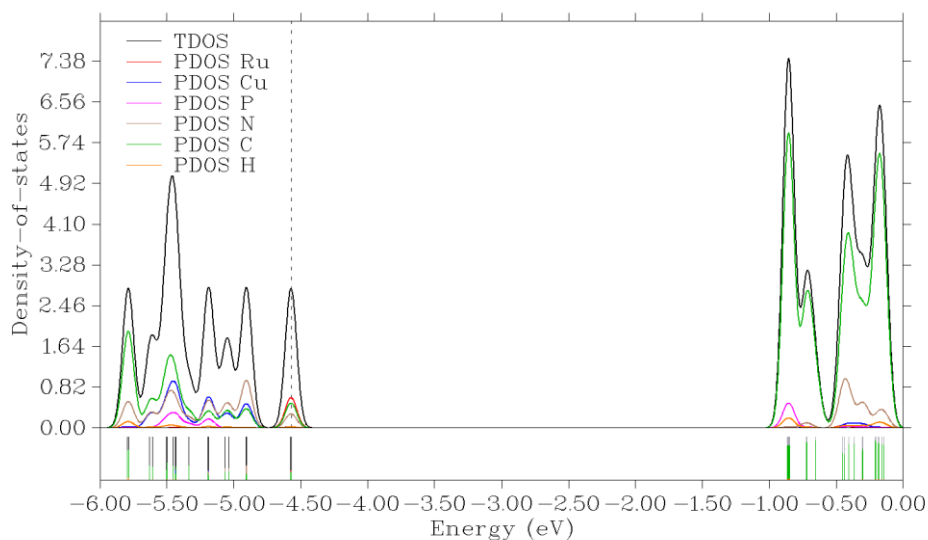


Abbildung 60. Projektion der Zustandsdichte (Density of states, DOS), die die Beiträge verschiedener Atomzentren zu den Grenzorbitalen veranschaulicht. Die Darstellung zeigt die Lokalisierung der besetzten Orbitale am Ru-Zentrum sowie den dominierenden Beitrag der Triphenylphosphan-Liganden zu den unbesetzten Zuständen.

Zeitabhängige DFT-Berechnungen (TD-DFT) wurden zur Simulation des UV/Vis-Spektrums durchgeführt, wobei dieselben Parameter wie in den Grundzustandsrechnungen verwendet wurden. Die Übergangsenergien für 25 vertikale Singulett-Anregungen wurden im Rahmen der Zufallsphasen-Näherung unter Berücksichtigung der S_4 -Symmetrie berechnet. Das resultierende, breitenkorrigierte Linienspektrum zeigt, hauptsächlich auf elektronischen Anregungen innerhalb der Liganden beruhen, da $d \rightarrow d$ -Übergänge formal verboten sind (vgl. Abbildung 61).

Die Ergebnisse weisen darauf hin, dass eine UV-Anregung einen MLCT-Übergang vom t_{2g} -artigen 4d-Orbital des Ru-Zentrums in ein unbesetztes, energiearmes Orbital des Triphenylphosphan-Liganden auslöst. Angesichts der begrenzten Genauigkeit von DFT-Berechnungen bei der Vorhersage relativer Orbitalenergien sollte die Zuordnung des Elektronentransfers jedoch mit Vorsicht interpretiert werden.

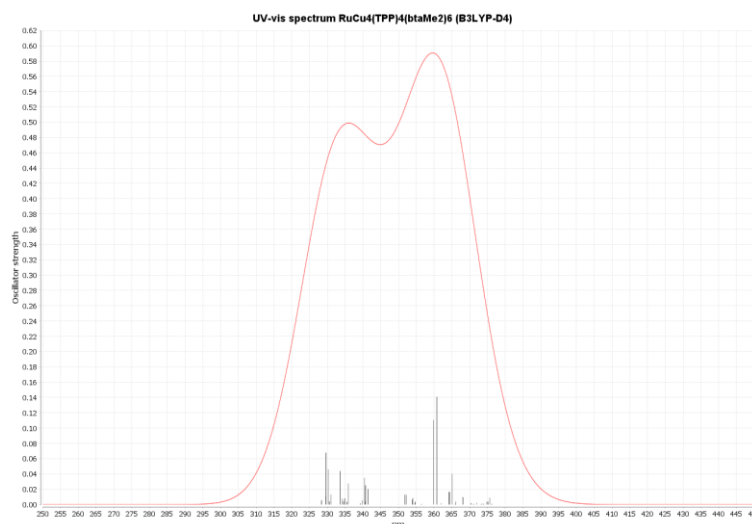


Abbildung 61. Simuliertes UV-Vis-Absorptionsspektrum aus TD-DFT-Berechnungen. Das Strichspektrum stellt die vertikalen Singulett-Anregungsenergien (25 Übergänge) dar, die im Rahmen der Zufallsphasen-Näherung unter S_4 -Symmetriebeschränkungen berechnet wurden. Das verbreiterte Spektrum veranschaulicht das Gesamtabsorptionsprofil.

Die berechneten Singulett–Singulett-Übergänge geben die ligandenzentrierten Merkmale der experimentellen Spektren gut wieder. Die Zuordnung von Übergängen mit MLCT-Charakter ist jedoch mit Unsicherheiten verbunden, da TD-DFT mit globalen Hybridfunktionalen wie B3LYP bekannte methodische Einschränkungen bei der Beschreibung von Ladungstransferzuständen aufweist.^[132] Bereichsgetrennte Hybridfunktionale können diese Schwächen teilweise adressieren, ihre Anwendung auf große, heteroatomreiche Übergangsmetallkomplexe ist jedoch rechenintensiv und bislang nur begrenzt untersucht.^[133]

Steady-State-Fluoreszenzmessungen wurden in sauerstofffreier Trichlormethanolösung durchgeführt. Während die Anregung ligandenzentrierter Absorptionsbanden keine messbare Emission ergibt, führt die Anregung im Bereich der MLCT-Bande zu einem schwachen Emissionssignal, das durch ein Maximum bei 420 nm sowie eine Schulter bei etwa 490 nm gekennzeichnet ist. Wie in Abbildung 62 dargestellt, weist das Emissionsspektrum ein deutliches Rauschen auf, was auf die sehr geringe Intensität der emittierten Strahlung zurückzuführen ist. Infolgedessen erwies sich die Bestimmung der Quantenausbeute als schwierig. Die Quantenausbeute wurde relativ zu Anthracen ($\Phi = 0,33$) gemessen, aber die Emission von Verbindung (10) lag unterhalb der Nachweisgrenze für eine genaue Quantifizierung, was einer Quantenausbeute von $<0,1\%$ entspricht.

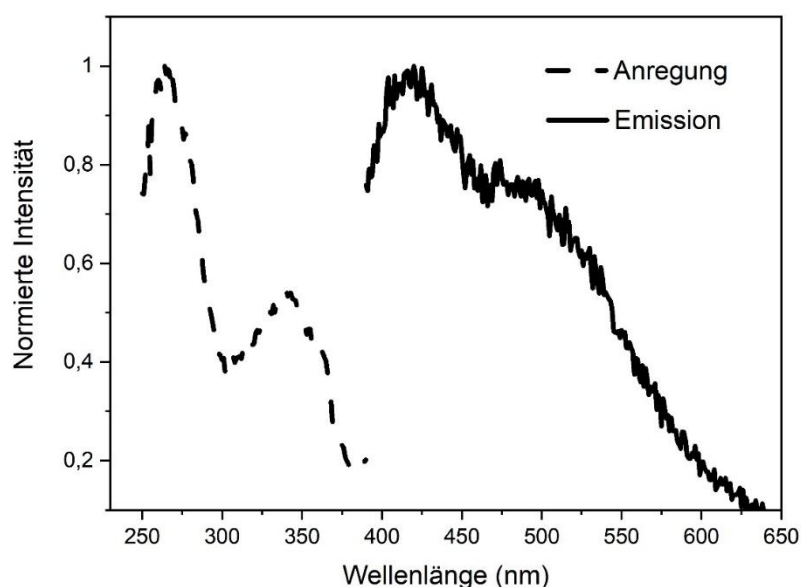


Abbildung 62. Fluoreszenzanregungsspektrum (in Darstellung gestrichelte Linie) und Fluoreszenzemissionsspektrum (in Darstellung durchgehende Linie) von Verbindung (10), aufgenommen in Trichlormethan-Lösung bei Raumtemperatur.

Zur weiteren Charakterisierung wurden Lebensdauermessungen mit einem gepulsten Laser bei 350 nm durchgeführt. Verbindung (10) zeigt dabei eine kurze Emissionslebensdauer von 2,76 ns – eine Dauer, die zu kurz ist, um Elektronentransferprozesse in Lösung bei Raumtemperatur zu erwarten, siehe Abbildung 63.

Die schwache Fluoreszenz in Lösung lässt sich vermutlich auf eine Umlagerung der Ladungsverteilung im angeregten Zustand zurückführen, wobei bei Anregung ein Elektron vom Ru(II)-Zentrum auf die Triphenylphosphan-Liganden übertragen wird. TD-DFT-Rechnungen legen nahe, dass der energetisch niedrigste MLCT-Übergang mit einem Elektronentransfer

vom Ru(II)-Zentrum auf ein LUMO verbunden ist, das überwiegend auf PPh₃ lokalisiert ist. Dieser Übergang führt zur Bildung eines transienten Ru(III)/PPh₃(^{•-})-Ladungstrennungszustands. Diese Interpretation wird durch die elektrochemischen Messungen gestützt, da die erste Oxidation dem Ru(II)-Zentrum zugeordnet werden kann, und nicht den Cu(I)-Zentren.

Ein möglicher Mechanismus zur Erklärung der Fluoreszenzlöschung ist ein sequentieller Elektronentransfer, bei dem Cu(I) ein Elektron an das oxidierte Ru(III)-Zentrum überträgt. Dadurch entsteht ein Cu(II)/PPh₃(^{•-})-Zustand, der einem schnellen internen Elektronenaustausch unterliegt und dadurch effizient nicht-strahlend relaxiert. Das Fehlen einer nachweisbaren Emission aus diesem Zustand deutet darauf hin, dass der Zerfall über ultraschnelle nicht-strahlende Prozesse erfolgt, was die sehr geringe Fluoreszenzquantenausbeute des Komplexes erklärt.

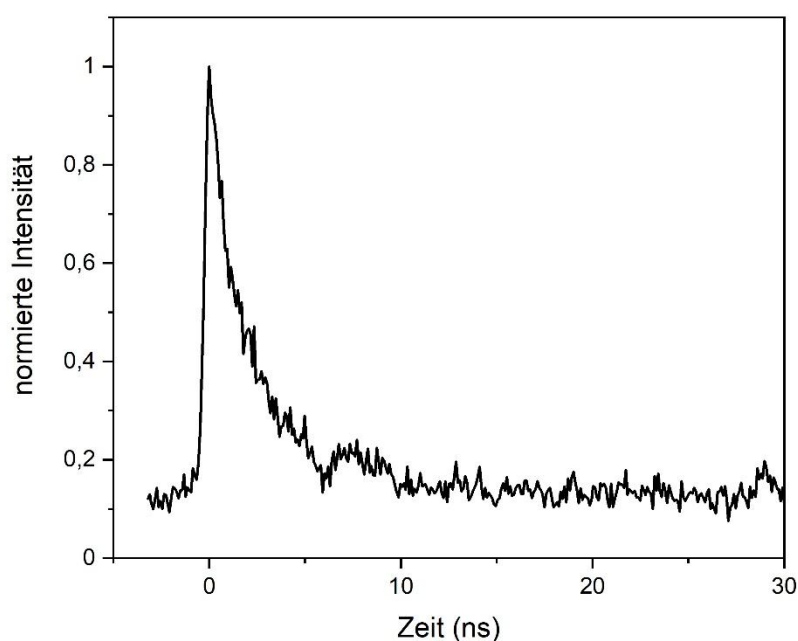


Abbildung 63. Fluoreszenz-Lebensdauermessung von Verbindung (10), aufgenommen in Trichlormethan-Lösung bei Raumtemperatur.

Um das photophysikalische Verhalten von Verbindung (10) besser einordnen zu können, ist ein Vergleich mit gut untersuchten Ru(II)-Komplexen aufschlussreich, die langlebige MLCT-Zustände ausbilden. Ein klassisches Beispiel ist [Ru(bpy)₃]²⁺, das aus einem ³MLCT Zustand eine Phosphoreszenz im Mikrosekundenbereich zeigt. In solchen Systemen erfolgt das Intersystem Crossing in den ³MLCT-Zustand innerhalb weniger Femtosekunden, wobei die Deaktivierung anschließend hauptsächlich über strahlende Prozesse abläuft.^[91] Wie in Kapitel

1.6.1 beschrieben, resultiert die lange Lebensdauer aus der starken π -Akzeptor Wirkung des bipyridinischen Ligandenfelds, einer hohen Ligandenfeldstabilisierung sowie der effizienten Spin-Bahn-Kopplung am Ru(II)-Zentrum, die den nichtstrahlenden Zerfall über thermisch zugängliche metallzentrierte Zustände wirksam unterdrückt.^[89b]

Wie bereits in Kapitel 1.6.2 diskutiert, kann die elektronische Natur der Liganden den MLCT-Zustand jedoch maßgeblich beeinflussen. Insbesondere 1,2,3-Triazolatligenanden mit energetisch hoch liegenden π^* -Orbitalen führen zu einer Destabilisierung der MLCT-Zustände und begünstigen deren strahlungslose Deaktivierung über MC-Zustände. Während π -konjugierte Benzotriazolate in Einzelfällen eine Emission im Festkörper zeigen können, bleibt die Quantenausbeute selbst in diesen Systemen gering – ein Verhalten, das auch auf eine ineffiziente Delokalisierung und Rückbindung im angeregten Zustand zurückgeführt wird.

Verbindung (10) weist nun einen grundlegend anderen MLCT-Charakter auf, bei dem der Elektronentransfer vom Ru(II)-Zentrum auf einen Triphenylphosphanliganden erfolgt. Anders als ausgedehnt π -konjugierte Akzeptorliganden wie bpy oder btz bietet PPh_3 nur eine begrenzte π -Konjugation und keine effektive Stabilisierung des angeregten Zustands. Infolgedessen ist der MLCT-Zustand in Verbindung (10) besonders anfällig für nichtstrahlende Relaxationspfade, etwa durch interne Ladungstrennung und Elektronentransferprozesse. Zusätzlich tragen die peripheren Cu(I)-Zentren – in Analogie zu den in Kapitel 1.6.2 beschriebenen quenchenden Effekten in triazolatbasierten Komplexen – zur Löschung des angeregten Zustands bei. Dies kann beispielsweise über einen redoxgetriebenen Relaxationsmechanismus erfolgen, der einen sequentiellen Elektronentransfer vom transienten Ru(III)/ $\text{PPh}_3^{\cdot-}$ -Zustand zu Cu(II)/ $\text{PPh}_3^{\cdot-}$ umfasst.

Während $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ ein typisches Beispiel für langlebige, phosphoreszierende $^3\text{MLCT}$ -Zustände darstellt, zeigt Verbindung (10) eindrücklich, wie strukturelle und elektronische Veränderungen im Ligandenfeld – insbesondere der Verzicht auf π -konjugierte Akzeptoren sowie das Vorhandensein redoxaktiver peripherer Zentren – die Lebensdauer angeregter Zustände drastisch verkürzen können.

6.3 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde ein neuer heteronuklearer Kuratowski-Komplex, $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cu}^{\text{I}}_4(\text{Me}_2\text{bta})_6(\text{PPh}_3)_4]$, synthetisiert, um zu untersuchen, wie die elektronenreichen Cu(I)-Zentren die elektronischen und photophysikalischen Eigenschaften des Systems beeinflussen. Cyclovoltammetrische Untersuchungen zeigen, dass die Oxidation von Cu(I) bei deutlich höheren Potenzialen erfolgt als die von Ru(II), was auf eine energetisch ungünstigere Oxidation der Cu-Zentren hindeutet. Darüber hinaus wurde beobachtet, dass die Cu(I)-Oxidation eine irreversible Oxidation des Ru(II)-Zentrums auslöst, während bei niedrigeren Potenzialen eine reversible Ru(II/III)-Redoxreaktion stattfindet. Dieses Verhalten weist auf gekoppelte chemische Prozesse während der Cu(II)-Bildung hin, die vermutlich mit Ligandenumstrukturierungen oder strukturellen Änderungen einhergehen.

Das UV/Vis-Absorptionsspektrum zeigt eine Ru(II)-basierte MLCT-Bande, die gegenüber verwandten Kuratowski-Komplexen bathochrom verschoben ist. In diesem System erfolgt der MLCT-Übergang nicht über den üblichen Pfad $\text{Ru(II)} \rightarrow \text{Benzotriazol}$, sondern über $\text{Ru(II)} \rightarrow \text{PPh}_3$. Die Beteiligung der PPh_3 -Liganden als Akzeptororbitale – möglicherweise überlagert von $\text{Cu(I)} \rightarrow \text{Benzotriazol}$ -Übergängen – deutet auf eine elektronische Kommunikation zwischen den Metallzentren hin. Die bei Raumtemperatur beobachtete sehr kurze Fluoreszenzlebensdauer weist auf eine schnelle Deaktivierung des angeregten Zustands hin. Gleichzeitig ist die Quantenausbeute so gering, dass sie instrumentell nicht mehr messbar ist. Beides spricht für dominante nicht-strahlende Relaxationsprozesse und eine ineffiziente Ladungstrennung.

DFT- und TD-DFT-Rechnungen stützen die experimentellen Ergebnisse und zeigen, dass die HOMOs überwiegend am Ru(II)-Zentrum lokalisiert sind, während die LUMOs hauptsächlich den PPh_3 -Liganden zugeordnet werden können. Die berechnete HOMO-LUMO-Lücke von 3,703 eV korreliert gut mit dem experimentell beobachteten Absorptionsbeginn und bestätigt die MLCT-Zuordnung. Die TD-DFT-Daten deuten darauf hin, dass die Rotverschiebung der MLCT-Bande durch die tiefer liegenden Akzeptororbitale der PPh_3 -Liganden verursacht wird und nicht auf direkte elektronische Wechselwirkungen zwischen den Ru- und Cu-Zentren zurückzuführen ist. Dies stimmt mit den elektrochemischen Ergebnissen überein, die klar voneinander getrennte Redoxprozesse zeigen und damit keine elektronische Kopplung der Metallzentren im Grundzustand. Die Ergebnisse zeigen deutlich, wie die Wechselwirkungen zwischen Metallzentren und Ligandenumfeld die Redox Eigenschaften, Ladungstransferprozesse und die Dynamik angeregter Zustände in polynuklearen Systemen bestimmen.

Nach der detaillierten Analyse der elektrochemischen und photophysikalischen Eigenschaften richtet sich der Fokus des folgenden Kapitels auf die magnetischen Charakteristika von Kuratowski-Komplexen. Im Mittelpunkt steht der Einfluss unterschiedlich großer, nichtbindender Metall···Metall-Abstände auf die magnetischen Wechselwirkungen zwischen den Metallzentren.

7 Magnetische Charakterisierung von $\{\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cu}^{\text{II}}_4\}$ -Kuratowski-Komplexen zur Einordnung der $\text{Cu}(\text{ta})_2$ -Austauschpfade

7.1 Einleitung

Wie in Kapitel 1.5 beschrieben, bietet die metallzentrierte Tetraeder-Topologie der Kuratowski-Komplexe ein ideales Modellsystem zur Untersuchung von Austauschwechselwirkungen in geometrisch frustrierten Spin-Anordnungen. Kupferbasierte Systeme sind in diesem Zusammenhang besonders interessant, da sie in molekularer wie auch in erweiterter Netzwerkform sowohl stark gekoppelte Spinpaare als auch nur schwach eingebundene Spins vereinen können. Zahlreiche kupferbasierte magnetische Strukturen mit konkurrierenden Austauschwechselwirkungen gelten als vielversprechende Kandidaten für stabile topologische Qubits. Die gezielte Synthese und Charakterisierung molekularer Kupferkomplexe ist daher sowohl aus grundlagenwissenschaftlicher als auch aus anwendungsorientierter Sicht von großem Interesse.^[134]

In diesem Kapitel werden die in Kapitel 5 charakterisierten $\{\text{RuCu}_4\}$ -Kuratowski-Komplexe gezielt zu ihren magnetischen Eigenschaften untersucht, und als Referenzsysteme für unterschiedliche homometallische Kupferstrukturen herangezogen. Verbindung (4) erlaubt den direkten Vergleich mit dem homometallischen $[\text{Cu}_5(\text{acac})_4(\text{bta})_6]$ -Komplex, um den Einfluss des Zentralatoms auf die magnetischen Wechselwirkungen im Tetraeder zu beleuchten.^[32] Verbindung (8) besitzt vollständig oktaedrisch koordinierte $\text{Cu}(\text{II})$ -Ionen und dient damit als molekulares Strukturmodell für die Sekundärbausteine im dreidimensionalen $\text{Cu}(\text{ta})_2$ -Netzwerk.^[56a]

Die magnetischen Eigenschaften dieser Komplexe wurden mittels temperaturabhängiger SQUID-Messungen und ergänzender spektroskopischer Methoden analysiert, um die beteiligten Kopplungspfade innerhalb der Kuratowski-Architektur zu identifizieren und Hinweise auf konkurrierende Wechselwirkungen und Frustrationseffekte zu gewinnen.

Die Ergebnisse dieses Kapitels wurden in der Fachzeitschrift *Inorganic Chemistry* publiziert.^[112]

7.2 Ergebnisse und Diskussion

7.2.1 Kristallographische Untersuchung

Die Kristallstrukturen von Verbindungen (4) und (8) wurden bereits in Kapitel 5.2.3 beschrieben. Um einen präzisen Vergleich mit den Referenzstrukturen $[\text{Cu}_5(\text{acac})_4(\text{bta})_6]$ und $\alpha\text{-Cu}(\text{ta})_2$ zu ermöglichen, werden die wesentliche Strukturparameter erneut aufgeführt und weitere für den Magnetismus relevante Details erläutert.

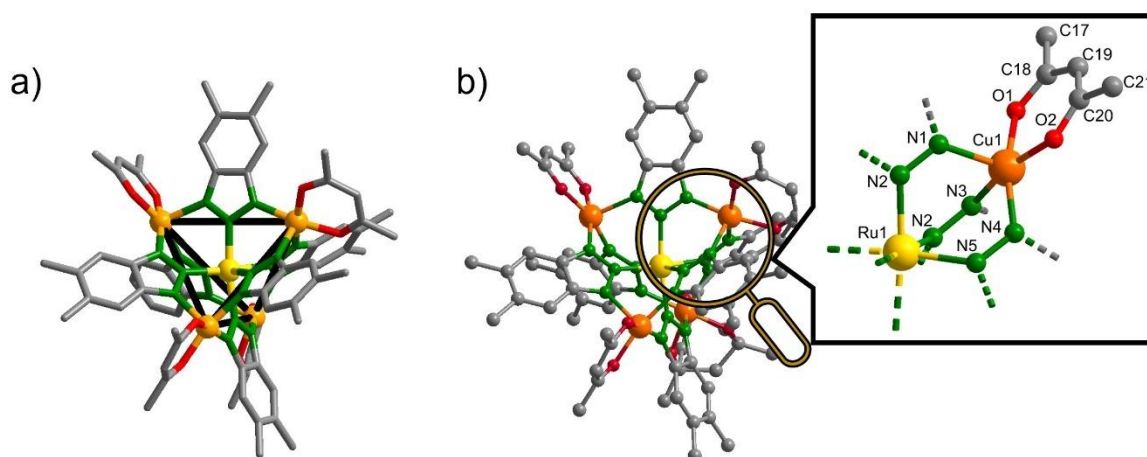


Abbildung 64. (a) Stab-Darstellung von Verbindung (4), mit schwarzen Cu...Cu Nichtbindungsabständen. (b) Kugel- und Stab-Darstellung von Verbindung (4). Lupe: Quadratisch-pyramidal koordiniertes Kupfer(II), gebunden an drei Triazolat-Stickstoffatome und zweizähniges [acac].

In Verbindung (4) zeigt das zentrale Ru(1)-Zentrum eine leichte Verzerrung des N6-Koordinationsoktaeders, die insbesondere auf Abweichungen der N–Ru–N-Valenzwinkel von idealen 90°- und 180°-Winkeln um bis zu 7,0° zurückzuführen ist. Zusätzlich zum zentralen Ion sind vier Cu(II)-Zentren vorhanden, von denen drei (Cu(1)) kristallographisch identisch sind, während das vierte Zentrum (Cu(2)) eine Fehlordnung des acac-Liganden aufweist.

Die Cu(1)-Zentren weisen eine verzerrt quadratisch-pyramidale Koordination vom Typ $[\text{Cu}(\text{N}_2\text{O}_2)_{\text{eq}}(\text{N})_{\text{ax}}]$ auf, wie in Abbildung 64 dargestellt. Die äquatorialen Bindungslängen betragen 1,977 Å und 1,998 Å für Cu(1)–N(3;4) sowie 1,940 Å und 1,939 Å für Cu(1)–O(1;2), während die axiale Cu(1)–N(1)-Bindung mit 2,138 Å deutlich länger ausfällt. Daraus ergeben sich Cu(1)···Cu(1)-Nichtbindungsabstände von 6,016 Å, die stets durch Typ *äquatorial-axial* definiert sind. Im Fall des Cu(2)-Zentrums, bei dem alle drei Cu–N-Bindungen aufgrund der Ligandenfehlordnung gleich lang sind (2,047 Å), ist keine eindeutige Zuordnung zu axialen oder äquatorialen Positionen möglich. Der Cu(1)···Cu(2)-Nichtbindungsabstand beträgt in

diesem Fall 5.890 Å. Der kürzeste intermolekulare Cu···Cu Abstand in Verbindung (4) beträgt 8,327 Å.

Vergleicht man Verbindung (4) mit dem isostrukturellen homometallischen $[\text{Cu}_5(\text{acac})_4(\text{bta})_6]$ -Komplex (bta = 1,2,3-Benzotriazol),^[32] zeigt sich, dass das zentrale Cu(1)-Ion eine deutlich stärkere Verzerrung aufweist als Ru(1) in Verbindung (4). Diese ist auf einen ausgeprägten Jahn-Teller-Effekt zurückzuführen, der zu zwei stark gestreckten Cu–N-Bindungen führt (2,030 Å bzw. 2,472 Å). Auch die N–Cu(1)–N-Valenzwinkel weichen in $[\text{Cu}_5(\text{acac})_4(\text{bta})_6]$ wesentlich stärker von den idealen Winkeln ab als in Verbindung (4). Die Koordinationsumgebung der peripheren Kupferzentren ist hingegen vergleichbar, mit Bindungslängen und -winkeln, die gut mit denen in Verbindung (4) übereinstimmen. Aufgrund der stärkeren Verzerrung im zentralen Bereich weist der homometallische Komplex insgesamt fünf verschiedene Cu(II)-Zentren auf, mit sechs unterschiedlichen Cu···Cu-Abständen im äußeren Tetraeder (5,740 Å bis 6,126 Å).

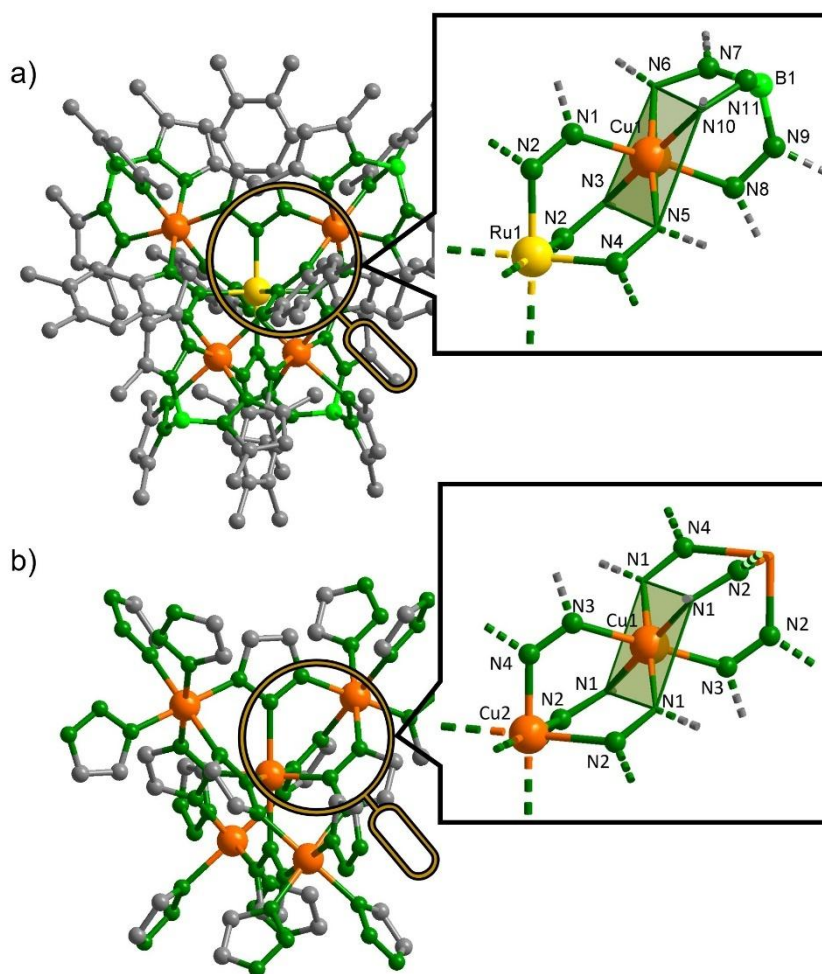


Abbildung 65. (a) Kugel-und-Stab-Darstellung von Verbindung (8). Lupe: Oktaedrisch koordiniertes Kupfer(II), dass an sechs Stickstoffatome, drei Triazolate und den dreizähnigen (Tp*) gebunden ist. (b) Kugel- und Stab-Darstellung eines Auszugs aus dem α -[Cu(ta)₂]-Koordinationspolymer. Lupe: Oktaedrisch koordiniertes Kupfer(II), das an sechs Triazolat-Stickstoffe gebunden ist.

In Verbindung (8) zeigt das zentrale Ru(1)-Zentrum eine leichte Kompression der Ru–N Bindungen sowie eine geringe Verzerrung Valenzwinkel, analog zu Verbindung (4). Durch den Austausch der zweizähnigen acac-Liganden gegen dreizählige (Tp*)-Liganden wird eine oktaedrische Koordination der peripheren Cu(II)-Ionen erreicht, wobei ein ausgeprägter Jahn-Teller-Effekt beobachtet wird. Dieser äußert sich in der deutlichen Verlängerung der gegenüberliegenden Cu(1)–N(1) (2,176 Å) und Cu(1)–N(8) Bindungen (2,370 Å), was zu einer asymmetrischen Streckung entlang dieser Achse führt, wie in Abbildung 65 zu sehen ist. Die N–Cu–N-Valenzwinkel liegen zwischen 83,9° und 96,3° sowie 172,9° und 177,3° und weichen somit deutlich von idealen oktaedrischen Winkeln ab.

Da in Verbindung (8) vier kristallographisch identische Cu(1) Zentren vorliegen, sind die Cu···Cu-Nichtbindungsabstände des äußeren Tetraeders einander ähnlich, zeigen aber dennoch zwei unterschiedliche Werte von 6,149 Å und 6,131 Å. Diese Unterscheidung ergibt sich aus der Koordinationsgeometrie der Metallzentren, insbesondere aus der relativen Orientierung der Bindungsachsen, über die die Triazolat-Liganden die Cu-Zentren verknüpfen: Die kürzeren Abstände entstehen über Triazolat-Brücken vom Typ *äquatorial-äquatorial*, während die etwas längeren vom Typ *äquatorial-axial* sind. Die kürzesten intermolekularen Cu···Cu-Abstände in Verbindung (8) betragen 10,350 Å, und sind damit aufgrund der voluminöseren (Tp*)-Liganden deutlich länger als in Verbindung (4).

Die vollständig oktaedrische Koordination der Cu(II)-Ionen in Verbindung (8) imitiert die Koordinationsumgebung der Cu-Zentren im 3D-Netzwerk α -[Cu(ta)₂].^[56a] In diesem Netzwerk sind die Cu(2)-Zentren an das zentrale N² jedes Triazolats koordiniert und zeigen eine Verlängerung von zwei apikalen Cu(2)–N(4)-Bindungen (2,348 Å) im Vergleich zu den vier äquatorialen Bindungen (Cu(2)–N(2), 2,040 Å). Diese Streckung steht im Gegensatz zu der leichten Kompression um Ru(1) in Verbindung (8). Die Cu(1)-Zentren in α -[Cu(ta)₂] hingegen zeigen eine gleichmäßige Kompression zweier Cu(1)–N(3)-Bindungen (2,021 Å) gegenüber vier Cu(1)–N(1)-Bindungen (2,186 Å), siehe Abbildung 65. Die N–Cu–N-Valenzwinkel um Cu(1) weichen lediglich um 1,4 bis 1,8 ° von idealen rechten Winkeln ab. Die Cu(1)···Cu(1) Nichtbindungsabstände liegen bei 5,922 und 6,328 Å, wobei die kürzeren Distanzen durch *axial-axiale*, die längeren durch *äquatorial-äquatoriale* Verknüpfung über Triazolatliganden definiert sind.

Der Einfluss dieser Konnektivität auf die magnetischen Austauschparameter wird im folgenden Kapitel detailliert behandelt. Die kristallographischen Ergebnisse bilden dabei eine zentrale Grundlage für das Verständnis des magnetischen Verhaltens dieser Systeme.

7.2.2 Magnetische Untersuchungen

Die magnetische Suszeptibilität der polykristallinen Verbindungen (4) und (8) wurde im Temperaturbereich von 1,8 bis 300 K in einem Magnetfeld von 10 000 Oe gemessen. Abbildung 66 zeigt die Temperaturabhängigkeit der molaren Suszeptibilität $\chi_m(T)$, des Produkts $\chi_m T(T)$ und der inversen molaren Suszeptibilität $\chi_m^{-1}(T)$ beider Proben. Zur Korrektur der Messdaten wurde ein diamagnetischer Beitrag berücksichtigt. Literaturwerte erwiesen sich dabei als unzureichend, da die vorliegenden Komplexe überwiegend kovalente Bindungsanteile aufweisen. Aus diesem Grund wurde die diamagnetische Referenzverbindung $[\text{Zn}_5(\text{Me}_2\text{bta})_6(\text{Tp}^*)_4]$ synthetisiert. Der diamagnetische Beitrag wurde durch Subtraktion der Daten dieser Referenzprobe sowie des Probenträgers bestimmt. Für Verbindung (4) konnte keine geeignete diamagnetische Referenz hergestellt werden. In der Literatur werden diamagnetische Beiträge von $0.795 \text{ memu mol}^{-1}$ für Verbindung (4) bzw. $1.287 \text{ memu mol}^{-1}$ für Verbindung (8) angegeben.^[135] Zur Korrektur der Daten von Verbindung (4) wurde daher ein Skalierungsfaktor von 0,6 auf den Referenzwert angewendet.

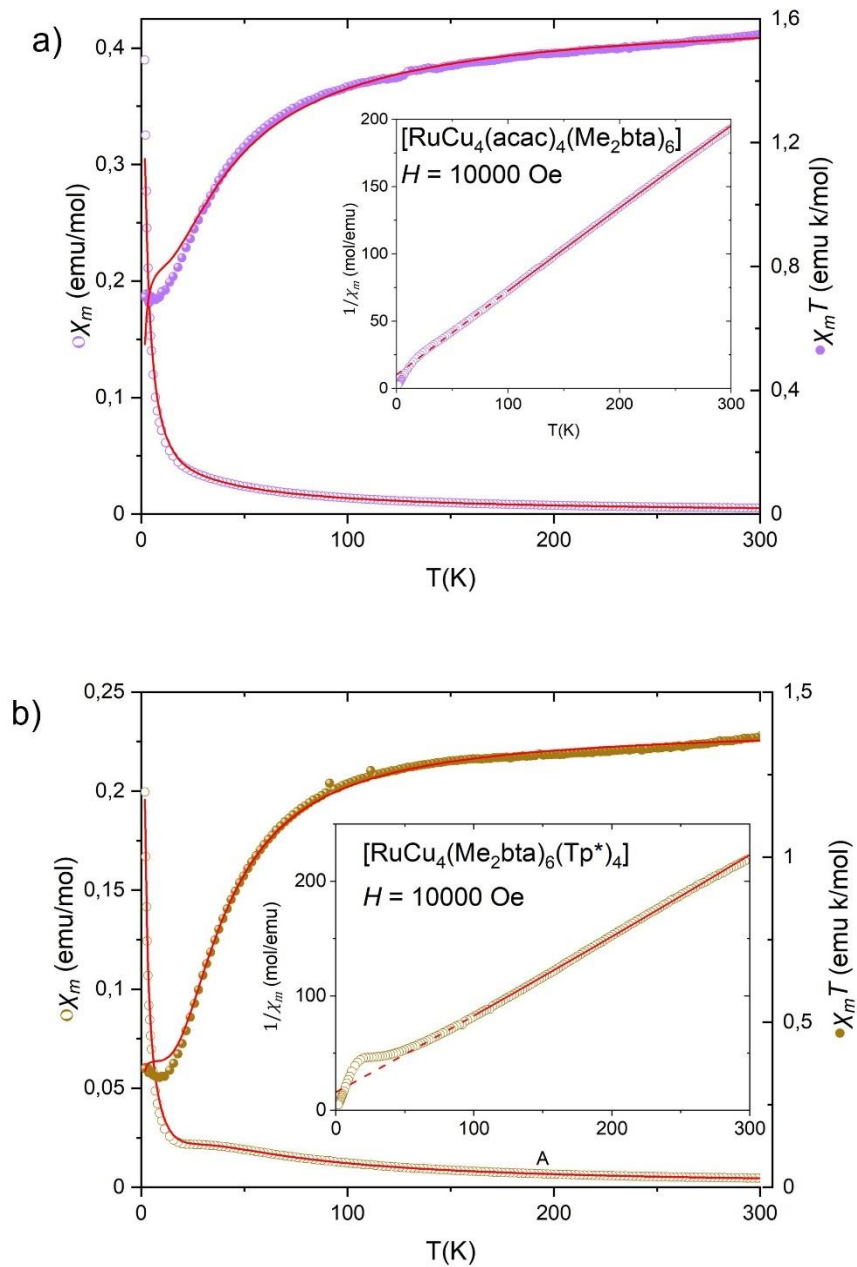


Abbildung 66. Temperaturabhängigkeit der molaren Suszeptibilität $\chi_m(T)$ und des Produkts $\chi_m T(T)$ in einem Magnetfeld $H = 10000$ Oe für (a) Verbindung (4) und (b) Verbindung (8). Die Kreissymbole zeigen die experimentellen Daten. Rote durchgezogene Linien repräsentieren Anpassungsfunktionen basierend auf den im Text angegebenen Hamiltonian dar. Einsetz: Inverse molare Suszeptibilitäten $1/\chi_m(T)$. Rote durchgezogene Linien stellen ein Curie-Weiss-Gesetz dar, rote gestrichelte Linien die Extrapolation der Anpassung.

Die Suszeptibilitäten $\chi_m(T)$ von Verbindungen (4) und (8) steigen mit abnehmender Temperatur an und zeigen unterhalb von 10 K eine deutlich ausgeprägtere Zunahme. Für Verbindung (8) ist zudem eine geringe Schulter bei etwa 25 K erkennbar, die auf eine lokale

antiferromagnetische Spin-Ausrichtung hinweist, wie sie bei thermischen Energien unterhalb der Austauschkopplung auftritt. Das Produkt $\chi_m T(T)$ nimmt mit fallender Temperatur kontinuierlich ab, zeigt jedoch einen leichten Anstieg unterhalb von 10 K für Verbindung (4) bzw. unterhalb von 20 K für Verbindung (8), was auf einen endlichen Wert bei 0 K hindeutet. Die inversen molaren Suszeptibilitäten $\chi_m^{-1}(T)$ für beide Verbindungen zeigen oberhalb von 150 K ein quasi-lineares Verhalten. Bei tieferen Temperaturen zeigen sich Abweichungen, wobei eine Schulter bei etwa 10 K für Verbindung (4) und 20 K für Verbindung (8) sichtbar wird.

Der Hochtemperaturbereich (>150 K) von $\chi_m^{-1}(T)$ wurde mittels Curie-Weiss-Gesetz $\chi_m(T) = C/(T - \theta_{CW})$ ausgewertet. Für Verbindung (4) ergeben sich eine Curie-Weiss-Temperatur von $\theta_{CW} = -17.4$ K und eine Curie-Konstante von $C = 1.6$ emu mol⁻¹ K, was einem g-Faktor von $g = 2.06$ entspricht. Ein leicht erhöhter g-Faktor, gegenüber dem reinen Spin-Wert von $g = 2$, ist typisch für Cu²⁺ (Elektronenkonfiguration 3d⁹, Spin $S=1/2$) in Festkörpern.^[136] Für Verbindung (8) wurden $\theta_{CW} = -21.15$ K und $C = 1.46$ emu mol⁻¹ K und ein g-Faktor von $g = 1.98$ ermittelt, was geringfügig unter dem erwarteten Wert liegt. Zu beachten ist hierbei, dass g-Faktoren aus Suszeptibilitätsdaten tendenziell kleiner ausfallen als jene aus ESR-Daten. Ursache hierfür kann eine ungenaue Bestimmung der tatsächlich magnetisch aktiven Ionenkonzentration sein, bedingt durch geringe Mengen an Fremdmaterial. Aus ESR-Spektren gewonnene g-Faktoren gelten daher als zuverlässiger.

Die Magnetisierungskurven $M(H)$ der beiden Proben wurden bei Temperaturen von 2, 5, 10, 20 und 100 K und in Magnetfeldern H von 0 bis 50 kOe aufgenommen und auf die Formel-Einheit (f.u.) normiert, wie in Abbildung 67 dargestellt. Auch hier erfolgte eine diamagnetische Korrektur analog zur Suszeptibilitätsmessung.

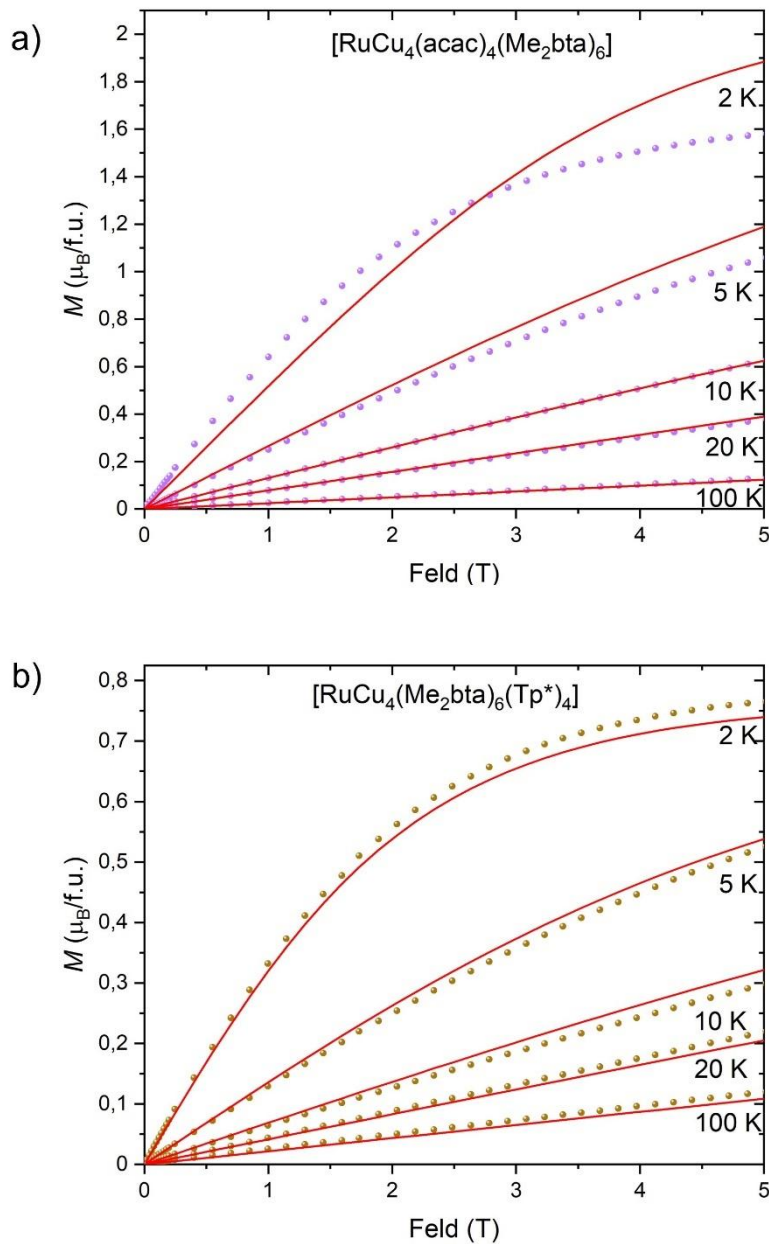


Abbildung 67. Feldabhängige Magnetisierungskurven $M(H)$ bei 2, 5, 10, 20 und 100 K für (a) Verbindung (4) und (b) Verbindung (8). Offene Symbole zeigen die experimentellen Daten, rote durchgezogene Linien repräsentieren Anpassungsfunktionen basierend auf einem Hamiltonian.

Die Magnetisierungskurven von Verbindung (4) zeigen oberhalb von 2 K ein linearer Anstieg der Magnetisierung, während bei 2 K ein Sättigungsverhalten für hohe Felder zu beobachten ist. Für Verbindung (8) tritt das Sättigungsverhalten ab 5 K auf und ist bei 2 K stärker ausgeprägt. Bei Verbindung (4) ist die Abweichung von der Modellanpassung im Hochfeldbereich deutlich ausgeprägter als bei Verbindung (8), was vermutlich auf stärkere

intermolekulare Wechselwirkungen zurückzuführen ist. Wie im kristallographischen Abschnitt dargestellt, sind die kürzesten intermolekularen Cu(II)-Abstände in Verbindung (4) (8,327 Å) deutlich kürzer als in Verbindung (8) (10,350 Å), was zu einem nahezu doppelt so großen magnetischen Dipolfeld führt. Zudem ist die intramolekulare Austauschkopplung in Verbindung (4) deutlich schwächer ausgeprägt. Beide Faktoren begünstigen Abweichungen von der Modellanpassung. Weitere, wenn auch geringere Abweichungen könnten auf anisotrope Austauschkomponenten zurückzuführen sein, die im verwendeten Modell nicht berücksichtigt wurden.

Die bei 2 K ermittelten Sättigungsdaten (M_s) pro Formeleinheit (f.u.) betragen für Verbindung (4) etwa 1,6 $\mu\text{B/f.u.}$ und für Verbindung (8) etwa 0,8 $\mu\text{B/f.u.}$. Diese Werte liegen deutlich unter dem theoretischen Spin-only-Wert von 4 $\mu\text{B/f.u.}$ für vier ungepaarte Elektronen mit $g = 2$. Unter Berücksichtigung der erhöhten g -Faktoren wäre sogar ein höherer Sättigungswert zu erwarten. Die deutlich reduzierte Magnetisierung ist daher ein Hinweis auf starke antiferromagnetische Austauschkopplung zwischen den Cu(II)-Spins, wie auch aus den negativen Curie-Weiss-Temperaturen hervorgeht.

Zur quantitativen Beschreibung des magnetischen Verhaltens wurde das Programm PHI verwendet,^[135a] um die Daten der molaren Suszeptibilität und Magnetisierung unter Anwendung eines molekularen Modells für austauschgekoppelte Cu(II)-Ionen simultan anzupassen. Während Austauschparameter und g -Faktoren grundsätzlich als Tensoren behandelt werden müssten, erlaubt das polykristalline Probenmaterial eine Mittelung über alle Orientierungen. Somit reduziert sich das Modell auf eine isotrope Variante des Heisenberg-Dirac-van Vleck-Spin-Hamiltonians, welche Austauschkopplungen J_{ij} und Zeeman-Terme im äußeren Magnetfeld berücksichtigt.

$$\hat{H} = -2 \sum_{i=1, j>i}^4 J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j + g\mu_B \sum_{i=1}^4 \vec{S}_i \cdot \vec{H}$$

Das vereinfachte Modell erlaubt eine simultane Beschreibung der temperaturabhängigen Suszeptibilität und der feldabhängigen Magnetisierung und liefert konsistente Austauschkonstanten im Einklang mit den experimentellen Beobachtungen.

Für die Bestimmung der Austauschwechselwirkungen wurden zwei Austauschkonstanten J_1 und J_2 berücksichtigt, siehe Abbildung 68. Dieses Modell ergibt sich aus der spezifischen Struktur beider Komplexe: In Verbindung (4) liegt eine Fehlordnung eines acac-Liganden vor, wodurch zwei unterschiedliche Cu(II)-Zentren entstehen, was sich auch in leicht variierenden Cu–N-Bindungslängen äußert. In Verbindung (8) hingegen ermöglicht die ausgeprägte Jahn-

Teller-Achse eine gezielte Differenzierung zwischen äquatorial-äquatorialen (J_1) und äquatorial-axialen (J_2) Austauschwegen.

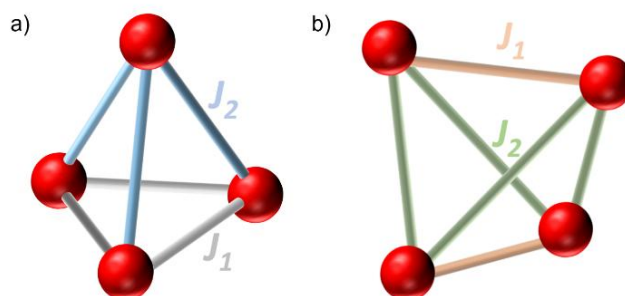


Abbildung 68. (a) Austauschkopplungen in Verbindung (4) mit dem dominanten antiferromagnetischen Pfad J_1 (grau) zwischen den drei Cu(1)-Zentren und dem schwächeren Pfad J_2 (blau) zwischen Cu(1) und Cu(2). (b) Austauschpfade in Verbindung (8) mit dem antiferromagnetischen J_1 (orange) zwischen äquatorial verknüpften Cu(II)-Zentren und dem schwächeren ferromagnetischen J_2 (grün) entlang der äquatorial-axialen Brücken.

Die zugehörigen Energieniveauschemata als Funktion des Verhältnisses J_2/J_1 , berechnet unter Annahme eines dominanten antiferromagnetischen J_1 , sind ergänzend in Abbildung A38 und Abbildung A39 im Anhang dargestellt.

In Verbindung (4) bezeichnet J_1 die Austauschwechselwirkung zwischen jeweils zwei der drei Cu(1)-Zentren im Komplex. J_2 hingegen steht für die Austauschkopplung zwischen jedem der drei Cu(1)-Zentren mit dem Cu(2)-Zentrum. Für alle vier Cu(II)-Ionen wurde der gleiche g-Faktor verwendet, da die Einführung unterschiedlicher g-Werte zu keiner signifikanten Verbesserung der Anpassung führte. Die simultane Anpassung der Suszeptibilitäts- und Magnetisierungsdaten ergab antiferromagnetische Austauschkonstanten von $J_1 = -14.5 \pm 0.1 \text{ cm}^{-1}$, $J_2 = -0.74 \pm 0.1 \text{ cm}^{-1}$ und ein g-Faktor von 2.1. Die beiden Austauschparameter zeigen nur eine geringe Korrelation (Korrelationskoeffizient: -0,3). Der ermittelte g-Faktor stimmt gut mit dem Wert aus der Hochtemperaturanalyse und den ESR-Daten überein.

Die Untersuchung der möglichen Austauschpfade zeigt, dass die drei Cu(1)-Zentren über J_1 antiferromagnetisch miteinander gekoppelt sind und ein frustriertes, austauschgekoppeltes Dreieck bilden. Das Cu(2)-Zentrum ist hingegen nur schwach über J_2 mit den Cu(1)-Zentren verbunden. Aus den experimentellen Magnetisierungsdaten bei 2 K ergibt sich eine Sättigung von $1,6 \mu\text{B/f.u.}$, was sich gut durch ein frustriertes Cu(1)-Dreieck mit einem effektiven Restspin von $\frac{1}{2}$ sowie einem nahezu ungekoppelten weiteren Spin von $\frac{1}{2}$ am Cu(2)-Zentrum erklären lässt.

Zur Einordnung dieser Ergebnisse erfolgte ein Vergleich mit dem isostrukturellen homometallischen Komplex $[\text{Cu}_5(\text{acac})_4(\text{bta})_6]$ -Komplex.^[32] Trotz der strukturellen Unterschiede, insbesondere der fünf kristallographisch verschiedenen Cu(II)-Zentren im Literaturkomplex, zeigen beide Systeme ähnliche Austauschstärken (siehe Tabelle 10).

Angesichts des verwendeten polykristallinen Materials erscheint eine detailliertere Modellierung mit mehr Parametern nicht zielführend, zumal bereits das einfache Zweikonstantenmodell die experimentellen Daten gut beschreibt. Die vergleichbare Austauschcharakteristik legt nahe, dass das zentrale Metallion nur geringen Einfluss auf die Wechselwirkungen innerhalb des äußeren Kupfertetraeders ausübt. Dennoch könnten signifikante Variationen der Austauschparameter sowohl innerhalb des Tetraeders als auch zwischen zentralem und peripheren Kupferzentrum auftreten. Eine eindeutige Klärung erfordert weiterführende Untersuchungen an vollständig symmetrischen $\{\text{RuM}_4\}$ -Komplexen.

Tabelle 10. Vergleich der Austauschparameter J_1 und J_2 der Verbindungen (4) und (8) mit $[\text{Cu}_5(\text{acac})_4(\text{bta})_6]$ und $\alpha\text{-}[\text{Cu}(\text{ta})_2]$. BB: Bleaney-Bowers-Ansatz; MF: Mean-Field-Ansatz.

Verbindung	$J_1 [\text{cm}^{-1}]$	$J_2 [\text{cm}^{-1}]$
$\text{RuCu}(\text{acac})_4(\text{Me}_2\text{bta})_6$ (Verbindung (4))	-14.5 ± 0.1	-0.74 ± 0.1
$\text{RuCu}_4(\text{Tp}^*)_4(\text{Me}_2\text{bta})_6$ (Verbindung (8))	-27.22 ± 0.1	4.48 ± 0.17
$\text{Cu}_5(\text{acac})_4(\text{bta})_6$ ^[32]	-9.5	--
$\alpha\text{-}[\text{Cu}(\text{ta})_2]$ ^[56a]	BB: -61.2	--
	MF: -15.3	

Für Verbindung (8) wurde ein antiferromagnetische Austauschparameter $J_1 = -27,22 \pm 0,1 \text{ cm}^{-1}$ und ein ferromagnetische Austauschparameter $J_2 = 4,48 \pm 0,17 \text{ cm}^{-1}$ bestimmt, wiederum mit einem g-Faktor von 2,1, siehe Tabelle 10. Diese Werte stimmen mit den Ergebnissen aus den Suszeptibilitätsmessungen und ESR-Daten überein. Verbindung (8) verfügt über vier kristallographisch identische Cu(II)-Zentren mit klar ausgeprägter Jahn-Teller-Achse, was eine präzise Zuordnung der Austauschpfade erlaubt. Eine detaillierte Darstellung des energetischen Modells ist in Abbildung 69 zu finden.^[137]

Zwei Triazolat-Brücken verbinden jeweils zwei Cu(II)-Zentren ausschließlich über äquatoriale Stickstoffatome, was einen effizienten antiferromagnetischen Superaustausch zwischen halbgefüllten $d_{x^2-y^2}$ -Orbitalen ermöglicht (J_1). Die übrigen Triazolat-Brücken koppeln über ein äquatoriales und ein axiales Stickstoffatom, was zu einem ferromagnetischen Superaustausch zwischen einem halbgefüllten $d_{x^2-y^2}$ -Orbital und einem gefüllten d_{z^2} -Orbital führt (J_2). Die daraus resultierende magnetische Topologie entspricht zwei magnetisch stark gekoppelten Spin-Singlet-Paaren (J_1) und einer deutlich schwächeren ferromagnetischen Koppelung (J_2), die die Singlet-Zustände nicht signifikant beeinflusst.

Die aus den magnetischen Messungen abgeleiteten Austauschparameter deuten auf eine spezifische magnetische Topologie hin, in der zwei stark antiferromagnetisch gekoppelte Cu(II)-Paare über den Austauschparameter J_1 verbunden sind. Diese stark gekoppelten Paare bilden jeweils einen Singulett-Zustand ($S = 0$), in dem die Spins der beteiligten Kupferionen antiparallel ausgerichtet sind. Aufgrund der strukturellen Symmetrie des Komplexes sind diese beiden Paare äquivalent, sodass der magnetische Grundzustand von Verbindung (8) effektiv durch zwei nicht miteinander gekoppelte Spin-Singlets beschrieben werden kann. Eine magnetische Frustration liegt in diesem Zustand nicht vor, da alle dominanten Austauschwechselwirkungen innerhalb der Paare energetisch günstig erfüllt werden können. Die übrigen Austauschpfade zwischen den Cu(II)-Zentren verlaufen über den Austauschparameter J_2 , der einen deutlich schwächeren ferromagnetischen Charakter aufweist. Diese Kopplung verbindet die beiden Spin-Singlets untereinander, hat jedoch aufgrund ihrer geringen Stärke keinen wesentlichen Einfluss auf die Singulett-Konfiguration des Grundzustands. Eine signifikante Störung der Singulett-Zustände durch J_2 ist daher nicht zu erwarten.

Erst bei einem Austauschverhältnis $J_2 \approx J_1$ würde eine Konkurrenz der Wechselwirkungen auftreten, die zu einer frustrierten magnetischen Anordnung führen könnte. In einem solchen Fall könnte keine eindeutige Spinordnung mehr energetisch bevorzugt werden. Die aus der simultanen Anpassung von Suszeptibilität und Magnetisierung abgeleiteten Fit-Parameter zeigen jedoch eine starke negative Korrelation ($r = -0,9$) zwischen J_1 und J_2 , was darauf hinweist, dass die Stärke des ferromagnetischen Pfades J_2 im Rahmen der gewählten Modellierung nur eingeschränkt bestimmt werden kann. Dennoch lässt sich aus dem Fit ableiten, dass J_2 mindestens eine Größenordnung kleiner ist als J_1 und somit als deutlich schwächer einzustufen ist.

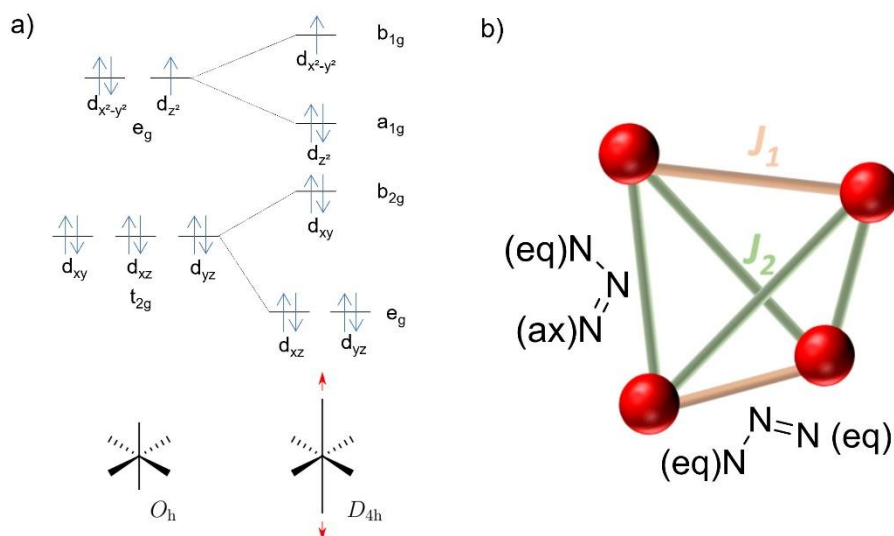


Abbildung 69. (a) Energieschema von einem oktaedrischen Komplex und Aufhebung der Entartung der e_g -Orbitale durch Jahn-Teller Streckung. (b) Cu(II)-Cu(II)-Austausch in Verbindung (8) wobei J_1 (orange) über äquatoriale Stickstoffe koppelt und J_2 (grün) über äquatoriale und axiale Stickstoffe koppelt.

Ein Vergleich mit der Literaturverbindung $[Cu(ta)_2]$ zeigt, dass in der α -Phase dieser Verbindung ein deutlich höherer Austauschparameter beschrieben wird, welcher ursprünglich mit dem Bleaney-Bowers-Modell ermittelt wurde, siehe Tabelle 10.^[56a] Der Ansatz ist mit dem hier verwendeten Modell nicht direkt vergleichbar, da er eine stark vereinfachte Beschreibung der Austauschkopplungen verwendet: Es wird lediglich ein magnetisch gekoppeltes Cu(II)-Paar berücksichtigt, während ein drittes Cu(II)-Ion als ungekoppelt behandelt und alle weiteren Spins vollständig vernachlässigt werden. In neueren Arbeiten wird daher bevorzugt ein Mean-Field-Ansatz verwendet, basierend auf $3k_B\theta_{CW} = 2JZS(S+1)$ (k_B : Boltzmann-Konstante und Z die Anzahl der benachbarten Spins).^[138] Wendet man diesen Ansatz auf die experimentellen Daten von α - $[Cu(ta)_2]$ an, ergibt sich ein effektiver Austauschparameter von $-15,3 \text{ cm}^{-1}$, was gut mit dem Mittelwert der in Verbindung (8) beobachteten Austauschparameter übereinstimmt.

Frühere Studien beschrieben ein 2:1-Verhältnis magnetisch gekoppelter zu ungepaarten Cu(II)-Ionen und führten dieses auf die Existenz von zwei unterschiedlichen Cu(II)-Zentren zurück, wobei eine eindeutige Zuordnung der jeweiligen Zentren bislang nicht möglich war.^[56a] Mit den Erkenntnissen, die sich aus der Untersuchung von Verbindung (8) ergeben haben, lässt sich diese Frage erneut betrachten. Die Jahn-Teller-Achse in α - $[Cu(ta)_2]$ wurde im vorangegangenen kristallographischen Abschnitt beschrieben. Bei Cu(1)-Zentren, die über

axiale Stickstoffatome miteinander verbunden sind, ermöglicht die Überlappung der halbgefüllten $d_{x^2-y^2}$ -Orbitale einen starken antiferromagnetischen Superaustausch. Die übrigen vier potenziellen Austauschpfade innerhalb des Tetraeders verlaufen hingegen ausschließlich über äquatoriale Stickstoffatome und koppeln an vollständig besetzte d_{z^2} -Orbitale. Aufgrund fehlender magnetisch aktiver Zustände bleibt der Superaustausch entlang dieser Pfade unterdrückt. Dies erklärt die experimentell beobachtete Ausbildung antiferromagnetisch gekoppelter Cu(II)-Paare.

Die Austauschpfade zwischen dem zentralen Cu(2)-Zentrum und den vier peripheren Cu(1)-Zentren sind hingegen äquivalent und verbinden halbgefüllte mit gefüllten Orbitalen, was auf einen schwachen ferromagnetischen Austausch und ein magnetisch frustriertes Cu(2)-Zentrum hindeutet.

Somit ermöglicht die Analyse von Verbindung (8) erstmals eine schlüssige Zuordnung der magnetisch gepaarten und ungepaarten Zentren in α -[Cu(ta)₂]. Dies unterstreicht die Relevanz heteronuklearer Kuratowski-Komplexe als Modellsysteme für {MM₄}-Netzwerke und ihren Wert für ein vertieftes Verständnis frustrierter magnetischer Systeme.

Um die magnetischen Eigenschaften genauer zu untersuchen, wurden mit einem Bruker Elexsys II CW-Spektrometer Pulver-ESR-Messungen bei X-Band-Frequenz (9,48 GHz) bei Temperaturen von 5 bis 300 K durchgeführt. Für beide Komplexe sind die ESR-Spektren bei 5 und 100 K in Abbildung 70 dargestellt. Die Anpassung erfolgte durch Fitten der ersten Ableitung einer Lorentz-Kurve. Bei tiefen Temperaturen weicht die Linienform jedoch von einer Lorentz-Kurve ab, was auf eine Verteilung der g-Faktoren infolge der Anisotropie des g-Tensors hindeutet. Daher musste die Intensität durch zweifache numerische Integration der Spektren berechnet werden. Diese "doppelt-integrierte Intensität" I_{ESR} entspricht der reinen Spin-Suszeptibilität ohne diamagnetische und van-Vleck-Beiträge.

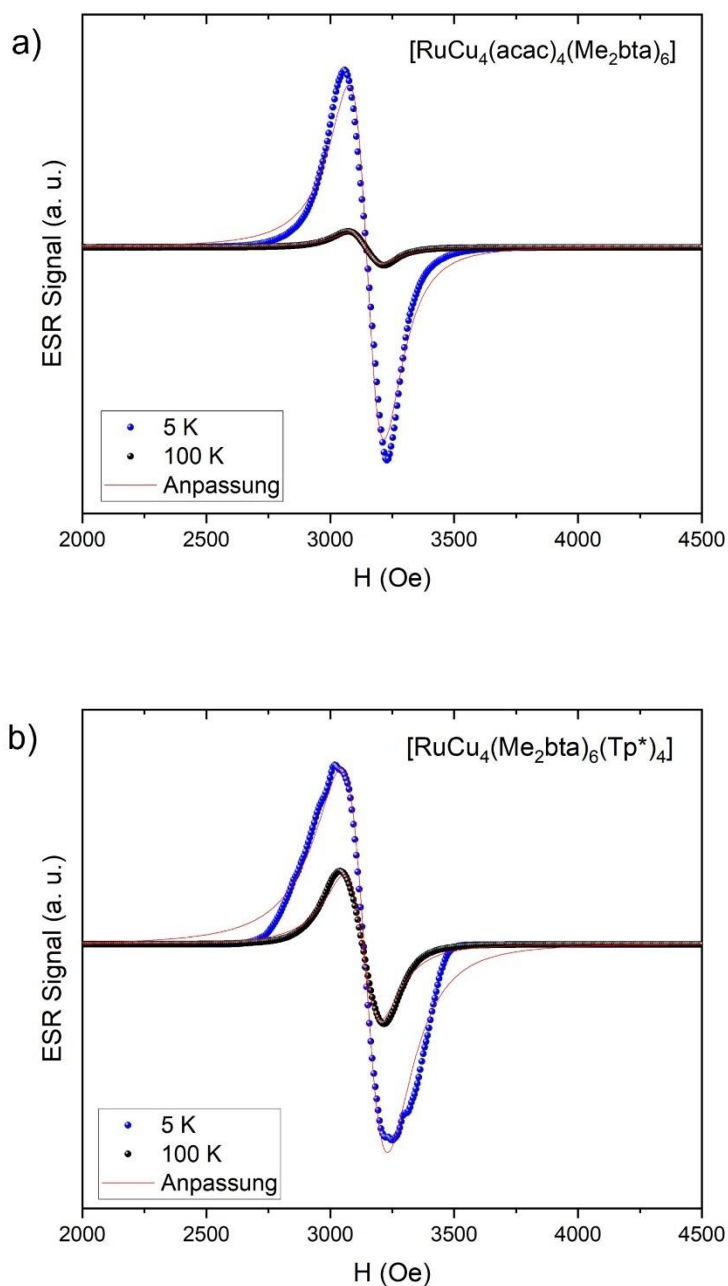


Abbildung 70. ESR-Spektren (X-Band, 9,48 GHz) von Verbindung (4) (a) und Verbindung (8) (b), geschlossene Symbole zeigen die experimentellen Daten bei 5 K (blau) und 100 K (schwarz), rote durchgezogene Linien stellen die Lorentz-Anpassung dar. Die Abweichung von einer einzelnen Lorentz-Kurve beginnt bei 60 K (Verbindung (4)) bzw. 80 K (Verbindung (8)).

Wie Abbildung 71 zeigt, verläuft die inverse Intensität $1/I_{\text{ESR}}(T)$ proportional zur inversen SQUID-Suszeptibilität, wobei der absolute Wert aufgrund der Messeinstellungen nicht direkt vergleichbar ist. Die Fit-Anpassung der ESR-Daten erfolgte mit dem hausintern entwickelten

Programm „Spectrolyst“ unter Anwendung des Curie-Weiss-Gesetzes. Daraus ergeben sich Curie-Weiss-Temperaturen von $\theta_{\text{CW}} = -12$ K für Verbindung (4) und $\theta_{\text{CW}} = -20$ K für Verbindung (8). Die Abweichungen zu den SQUID-Daten sind gering und im Rahmen der experimentellen Genauigkeit.

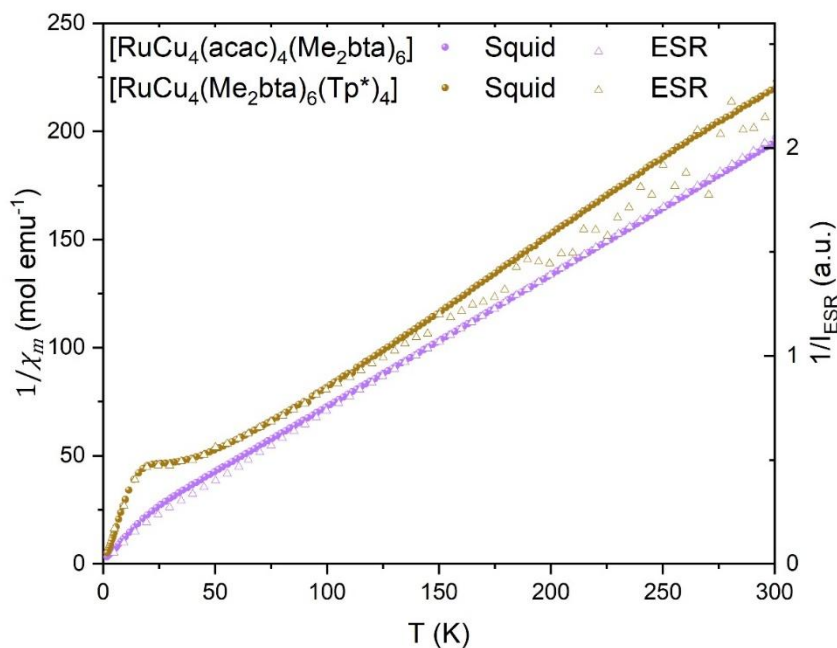


Abbildung 71. Die inversen molaren Suszeptibilitäten $1/\chi_m(T)$ der Verbindungen (4) und (8) wurden gegen die Temperatur aufgetragen und mit den inversen ESR-Intensitäten verglichen, was den überwiegend antiferromagnetischen Charakter der Austauschkopplungen belegt.

Bei Raumtemperatur wurden für Verbindungen (4) und (8) g-Faktoren von 2,13 bzw. 2,14 beobachtet. Hierbei zeigt sich ein minimaler Einfluss der Suszeptibilität auf den g-Faktor, wie in Abbildung 72a dargestellt. Mit sinkender Temperatur verschieben sich die g-Faktoren bis etwa 20 K gleichmäßig um ca. $-0,01$, was auf Beiträge der lokalen magnetischen Suszeptibilität der Kupferionen zurückgeführt werden kann. Unterhalb von 20 K ist hingegen ein erneuter Anstieg der g-Faktoren zu beobachten, der auf eine zunehmende lokale antiferromagnetische Ausrichtung der Cu(II)-Spins hinweist und in Abbildung 72b gezeigt wird.

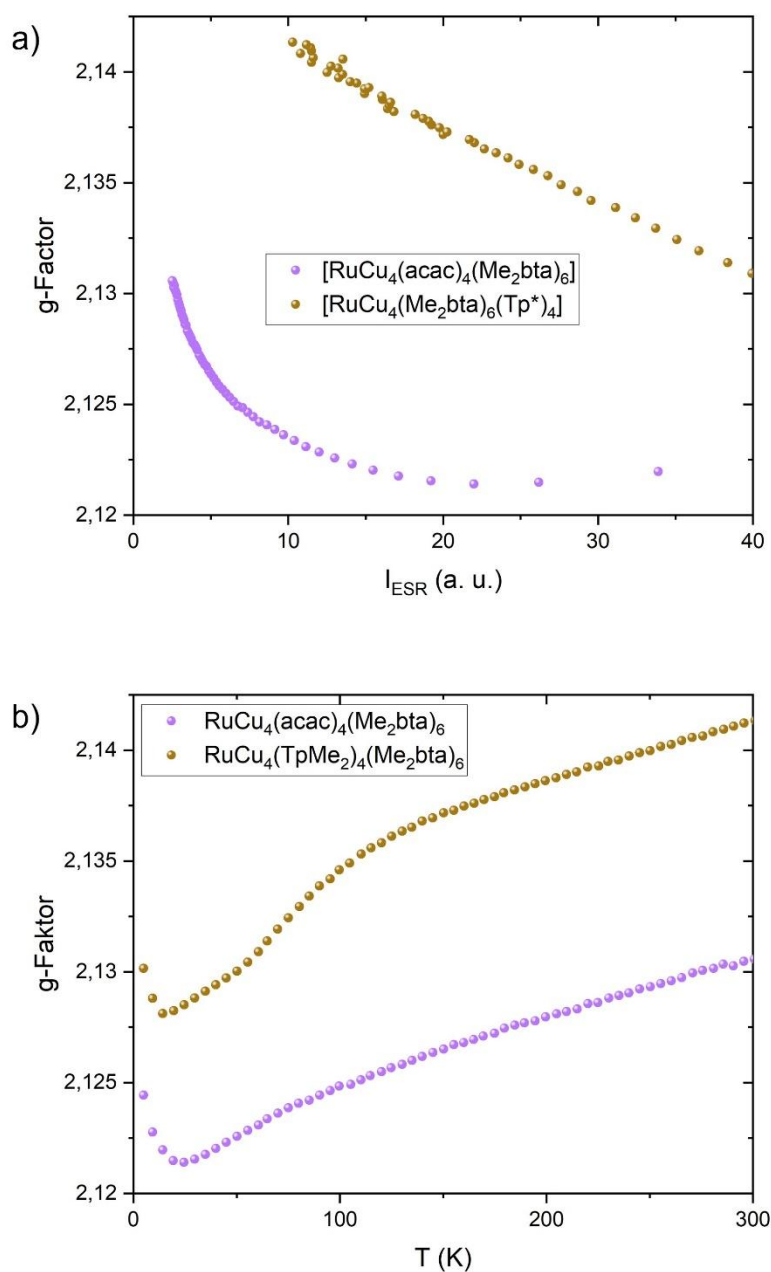


Abbildung 72. (a) Der g-Faktor aufgetragen gegen die ESR-Intensität von Verbindung (4) (violett) und Verbindung (8) (braun) zeigt den Einfluss der Suszeptibilität auf den g-Faktor. (b) Temperaturabhängigkeit des g-Faktors von Verbindung (4) (violett) und Verbindung (8) (braun).

Die Linienbreite wurde über die Halbwertsbreite bei halbem Maximum (HWHM) der Lorentz-Anpassung bestimmt. Beide Komplexe zeigen einen ähnlichen Temperaturverlauf der Linienbreite: eine Abnahme bei tiefen Temperaturen, ein Minimum im mittleren Temperaturbereich und eine anschließende Zunahme bei höheren Temperaturen (siehe

Abbildung 73a). Der Anstieg bei hohen Temperaturen lässt sich durch Elektron-Phonon-Wechselwirkungen erklären.^[139]

Wenn der dominierende Beitrag zur Linienbreite auf Spin-Spin-Wechselwirkungen in einem Isolator zurückzuführen ist, sollte das Produkt $\Delta H * T * \chi_a(0)$ bei hohen Temperaturen gegen einen konstanten Wert konvergieren. Ein weiterer Anstieg dieses Produkts mit zunehmender Temperatur deutet dagegen auf nicht vernachlässigbare Beiträge der Spin-Phonon-Relaxation hin.^[139] Für Verbindungen (4) und (8) ist dieses Verhalten in Abbildung 73b dargestellt. Die Substitution von $\chi_a(0)$ durch I_{ESR} ist hierbei zulässig, da sich magnetische Suszeptibilität und ESR-Intensität proportional zueinander verhalten.

Die inhomogene Linienverbreiterung bei niedrigen Temperaturen steht im Zusammenhang mit der Abweichung von der idealisierten Lorentz-Form und kann durch eine Verteilung der g-Faktoren erklärt werden, die sich aus der unterschiedlichen Orientierung der Kristallite in den Pulverproben ergibt. Intermolekulare Wechselwirkungen könnten ebenfalls zu diesem Effekt beitragen. Allerdings ist der Anstieg der Linienbreite bei Verbindung (8) deutlich ausgeprägter, obwohl hier die intermolekularen Wechselwirkungen schwächer sind als in Verbindung (4). Dies weist darauf hin, dass intermolekulare Kopplungen in diesem Fall vernachlässigbar sind.

Eine genauere Analyse des niederfrequenten Verhaltens würde ESR-Messungen an Einkristallen erfordern, jedoch konnten ausreichend große Kristalle nicht synthetisiert werden.

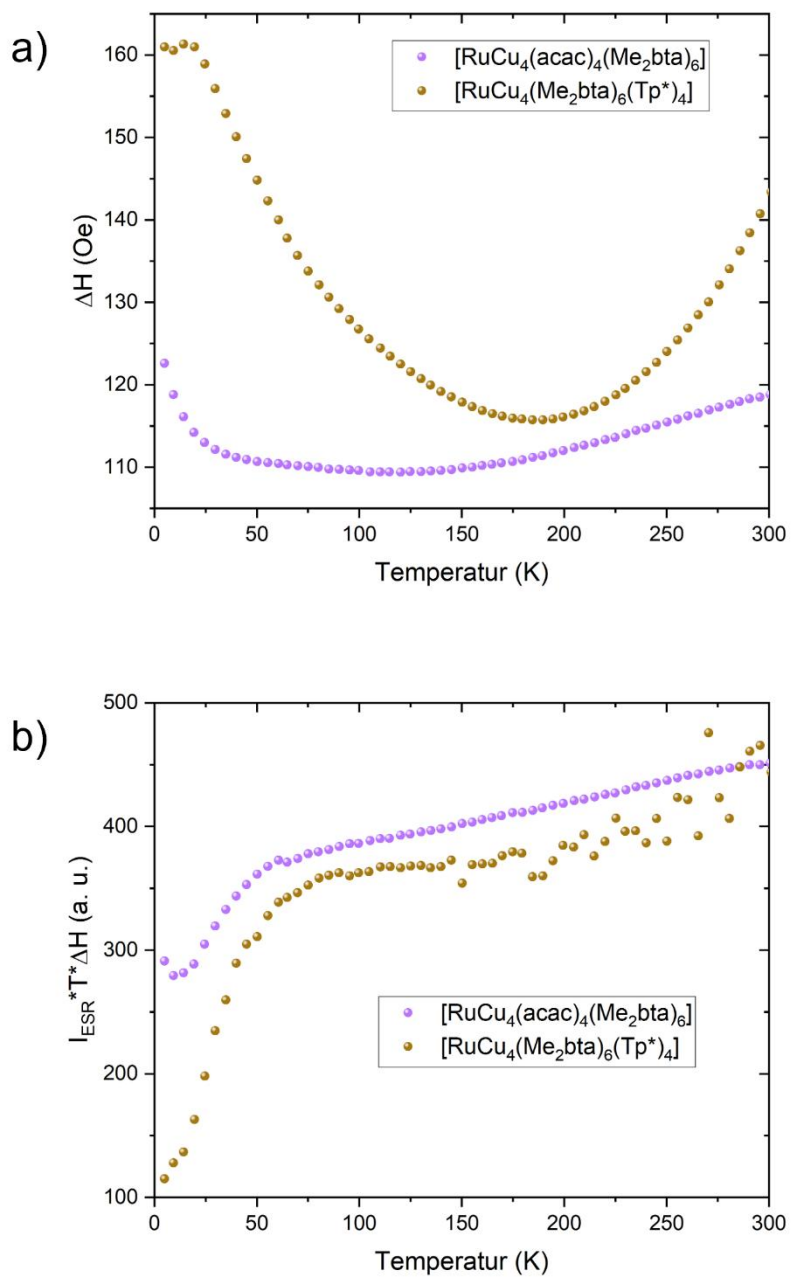


Abbildung 73. a) Die Linienbreite ΔH und b) das Produkt $I_{\text{ESR}} \cdot T \cdot \Delta H$ sind gegen die Temperatur aufgetragen und zeigen für Verbindungen (4) und (8) den gleichen Trend zu höheren Temperaturen.

7.3 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden die kristallographischen und magnetischen Eigenschaften der Verbindungen (4) ($[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cu}^{\text{II}}_4(\text{acac})_4(\text{Me}_2\text{bta})_6]$) und Verbindung (8) ($[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cu}^{\text{II}}_4(\text{Me}_2\text{bta})_6(\text{Tp}^*)_4]$) umfassend untersucht. Die strukturelle Analyse zeigt Verzerrungen der Valenzwinkel, zwei unterschiedliche Cu...Cu-Nichtbindungsabstände sowie einen ausgeprägten Jahn-Teller-Effekt an den oktaedrisch koordinierten Cu(II)-Zentren. Bereits geringe Abweichungen von einem idealen Tetraeder führen zur Ausbildung unterschiedlich starker magnetischer Austauschwechselwirkungen und damit zur Bildung magnetisch gepaarter Cu(II)-Zentren.

Die magnetischen Messungen zeigen, dass diese strukturellen Besonderheiten die Kopplungsstärke der Cu(II)-Ionen maßgeblich beeinflussen. Besonders im Vergleich von Verbindung (4) mit dem homometallischen $\{\text{Cu}_5\}$ -Komplex erschwert die strukturelle Inhomogenität die eindeutige Bestimmung des Einflusses des zentralen Metallions auf die Austauschwechselwirkungen innerhalb des äußeren Tetraeders. Dagegen erlauben die klar definierten Jahn-Teller-Achsen in Verbindung (8) eine gezielte Vorhersage orbitaler Überlappungen und damit der Art und Stärke des Superaustauschs, was durch die experimentellen Daten bestätigt wird. Die Erkenntnisse lassen sich direkt auf das kristallographisch ähnliche Netzwerk $\alpha\text{-}[\text{Cu}(\text{ta})_2]$ übertragen. Die Analyse von Verbindung (8) erlaubt erstmals eine eindeutige Zuordnung der gepaarten und frustrierten Cu(II)-Zentren in diesem System. Damit wird eine differenziertere Interpretation der magnetischen Eigenschaften von $\alpha\text{-}[\text{Cu}(\text{ta})_2]$ möglich. Die vorgestellten heteronuklearen Kuratowski-Komplexe erweisen sich somit als wertvolle Modellsysteme für $\{\text{MM}_4\}$ -Einheiten mit frustrierten magnetischen Wechselwirkungen.

8 Zusammenfassung und Ausblick

Ziel dieser Arbeit war die Entwicklung eines zweistufigen Syntheseverfahrens zur gezielten Darstellung heteronuklearer Kuratowski-Komplexe mit redoxaktiven 3d-Metallionen in den peripheren Koordinationsplätzen. Dieses Vorgehen überwindet die Limitierungen klassischer Selbstorganisationsprozesse, die bevorzugt zu Komplexen mit redoxinaktiven Metallionen wie Zn(II) in den peripheren Koordinationsplätzen führen. Durch den Einsatz eines strukturell stabilen Ru(II)-Vorläuferkomplexes gelang eine selektive Platzierung redoxaktiver Metallzentren sowie ein kontrollierter Ligandenaustausch.

Die resultierenden Komplexe zeichnen sich durch eine definierte oktaedrische Koordination der peripheren Metallionen, verbesserte Löslichkeit und reproduzierbare Redox Eigenschaften aus – zentrale Voraussetzungen für elektrochemische Untersuchungen. Neben der elektrochemischen Charakterisierung lag der Fokus auf der Analyse photophysikalischer Eigenschaften in Lösung und im Festkörper sowie auf der Untersuchung magnetischer Wechselwirkungen in $\{\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cu}^{\text{II}}_4\}$ -Komplexen. Die Kombination struktureller, elektronischer und magnetischer Studien ermöglicht einen umfassenden Einblick in die Funktionalität dieser neuartigen, heteronuklearen Koordinationsverbindungen.

Im ersten Teil der Arbeit wurde das zweistufige Synthesekonzept erfolgreich etabliert. Ausgehend von einem strukturell stabilen Ru(II)-Vorläuferkomplex konnten durch gezielte Metallionen-Integration in den peripheren Positionen sieben neue Komplexe mit Co(II), Ni(II), Cu(II) und Zn(II) dargestellt und umfassend charakterisiert werden. Der Einbau von Mn(II)- und Fe(II)-Ionen wurde ebenfalls versucht, scheiterte jedoch weitgehend an der geringen Kristallisationsneigung und der labilen Koordination dieser redoxaktiven M(II)-Zentren. Nur für Fe(II) konnte in Spuren ein pentanuklearer $[\text{RuFe}_4]$ -Komplex nachgewiesen werden (vgl. Kapitel 4.2 Synthesen).

Die Einführung des dreizähligen (Tp^*)-Liganden diente der gezielten Modifikation der Koordinationsumgebung der äußeren Metallzentren. Während die halogenidterminierten $\{\text{RuM}_4\}$ -Komplexe in Lösung zu Ligandenaustauschreaktionen und zur Bildung mehrerer Spezies neigen, ermöglicht die (Tp^*)-Koordination eine definierte, oktaedrische Einbindung der M(II)-Zentren. Dadurch wird eine höhere Stabilität der Komplexe in Lösung erzielt, was reproduzierbare und teilweise reversible Redoxprozesse erlaubt.

Photophysikalische Untersuchungen im Festkörper verdeutlichten die hohe Sensitivität des Triplett-MLCT-Zustands gegenüber strukturellen Einflüssen. Besonders $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Zn}^{\text{II}}_4(\text{Me}_2\text{bta})_2\text{Tp}^*_4]$, Verbindung (9), zeigte eine außergewöhnlich stark bathochrom verschobene, breitbandige Phosphoreszenz mit ausgeprägter Stokes-Verschiebung. Diese wird auf strukturelle Verzerrungen im angeregten Zustand, insbesondere eine Kompression

der axialen Benzotriazol-Liganden und Unterschiede in deren π -Konjugation, zurückgeführt. Die daraus resultierende elektronische Asymmetrie innerhalb des Komplexes führt zu einer Stabilisierung des Triplett-MLCT-Zustands und erklärt die ungewöhnlich niedrige Energie der beobachteten Emission.

Elektrochemische Messungen belegten die hohe Stabilität des Ru(II)/Ru(III)-Redoxpaares. Während die Oxidation des zentralen Ru(II)-Ions zu Ru(III) reversibel verläuft, erwies sich eine weitergehende Oxidation der peripheren M(II)-Zentren als nicht zugänglich oder irreversibel, was das Potenzial für mehrfache Elektronentransfers begrenzt. Diese Ergebnisse zeigen, dass die oktaedrische Koordination der 3d-Metallionen allein nicht ausreicht, um die entsprechenden M(III)-Oxidationsstufen elektrochemisch zu stabilisieren. Dennoch verdeutlichen sie, wie stark Redox- und Emissionseigenschaften von der jeweiligen Koordinationsumgebung abhängen und liefern wertvolle Hinweise für die gezielte Weiterentwicklung stabilerer, mehrfach redoxaktiver Systeme.

Im zweiten Teil der Arbeit wurde ein heteronuklearer Kuratowski-Komplex des Typs $\{\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cu}^{\text{I}}_4\}$ entwickelt, um das Potenzial polynuklearer Systeme für sequenzielle Elektronentransferprozesse zu untersuchen. Die Integration elektronenreicher Cu(I)-Zentren in die peripheren Koordinationsplätze der Kuratowski-Koordinationseinheit sollte dabei als Elektronendonator für ein photooxidiertes Ru(III)* dienen.

Die elektrochemischen Untersuchungen zeigten, dass die Oxidation der Cu(I)-Zentren bei deutlich höheren Potenzialen erfolgt als die des zentralen Ru(II)-Ions. Während die Ru(II)-Oxidation isoliert reversibel verläuft, wird sie im Zusammenhang mit der Cu(II)-Bildung irreversibel, was auf einen strukturell instabilen Zustand bei mehrfacher Oxidation hinweist – ähnlich zu den Beobachtungen im vorherigen Kapitel.

Photophysikalisch zeigt der Komplex eine bathochrom verschobene MLCT-Absorptionsbande, die auf einen unerwarteten indirekten Ru(II) $\rightarrow$ PPh₃-Ladungstransfer zurückzuführen ist. TD-DFT-Rechnungen bestätigen, dass die relevanten LUMO-Orbitale überwiegend über die Triphenylphosphan-Liganden delokalisiert sind und keine signifikante elektronische Kopplung zwischen dem Ru(II)- und den Cu(I)-Zentren im Grundzustand besteht. Die experimentell beobachtete kurze Emissionslebensdauer und die extrem niedrige Quantenausbeute (<0,1 %) weisen auf ultraschnelle, nicht-strahlende Relaxationsprozesse hin. Diese lassen sich durch die begrenzte π -Akzeptor- und Delokalisierungsfähigkeit der PPh₃-Liganden sowie durch eine zusätzliche Deaktivierung des angeregten Zustands über Elektronentransfer zu den peripheren Cu(I)-Zentren erklären.

Die Ergebnisse zeigen, dass die untersuchte $\{\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cu}^{\text{I}}_4\}$ -Struktur unter den gewählten experimentellen Bedingungen keine Anzeichen für sequentielle Elektronentransferprozesse aufweist. Die ausgeprägte energetische Entkopplung zwischen den Metallzentren sowie die

ungünstige Dynamik angeregter Zustände begrenzen die Eignung dieses Systems für photoinduzierte Elektronentransferreaktionen.

Im dritten Teil der Arbeit wurden die kristallographischen und magnetischen Eigenschaften zweier $\{\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cu}^{\text{II}}_4\}$ -Kuratowski-Komplexe untersucht, um den Einfluss struktureller Faktoren auf die magnetischen Austauschwechselwirkungen der tetraedrisch angeordneten $\text{Cu}(\text{II})$ -Ionen zu analysieren. Verbindung (4) ($[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cu}^{\text{II}}_4(\text{acac})_4(\text{Me}_2\text{bta})_6]$) wurde dabei mit dem homonuklearen Referenzkomplex $[\text{Cu}^{\text{II}}_5(\text{acac})_4(\text{bta})_6]$ verglichen, um zu klären, inwiefern das Zentralion die Kopplungen im äußeren $\text{Cu}(\text{II})$ -Tetraeder beeinflusst.

Die magnetischen Messungen von Verbindung (4) ergaben zwei Austauschparameter, die ein frustriertes $\text{Cu}(\text{II})$ -Dreieck und ein nur schwach gekoppeltes viertes Kupferzentrum beschreiben. Die Austauschstärken liegen im gleichen Bereich wie im homonuklearen Referenzkomplex, sodass ein dominanter Einfluss des zentralen $\text{Ru}(\text{II})$ -Ions ausgeschlossen werden kann. Aufgrund der partiellen Fehlordnung eines acac -Liganden und der daraus resultierenden Variation lokaler Koordinationsumgebungen war jedoch nur eine vereinfachte, isotrope Modellierung der magnetischen Kopplungen möglich. Daher lässt sich der Beitrag des Zentralions zu den intramolekularen Austauschwechselwirkungen nicht abschließend quantifizieren.

Verbindung (8) ($[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cu}^{\text{II}}_4(\text{Me}_2\text{bta})_6(\text{Tp}^*)_4]$) mit vier oktaedrisch koordinierten $\text{Cu}(\text{II})$ -Zentren zeigte dagegen klar definierte Jahn-Teller-Achsen, die eine gezielte Vorhersage orbitaler Überlappungen und damit der Art und Stärke der Superaustauschpfade ermöglichten. Die gewonnenen Erkenntnisse lassen sich direkt auf das verwandte Netzwerk α - $[\text{Cu}(\text{ta})_2]$ übertragen. Hier konnte erstmals eine eindeutige Zuordnung der stark gekoppelten $\text{Cu}(\text{II})$ -Paare sowie der frustrierten, nur schwach eingebundenen Spins vorgenommen werden – eine Differenzierung, die zuvor nicht möglich war. Die untersuchten Kuratowski-Komplexe bestätigen somit ihre Eignung als molekulare Modellsysteme zur gezielten Untersuchung geometrisch frustrierter magnetischer Wechselwirkungen.

Trotz eines formal identischen Grundaufbaus, pentanukleare Komplexe mit einem zentralen $\text{Ru}(\text{II})$ -Ion, sechs (Me_2bta) -Liganden und vier peripheren 3d-Metallionen, zeigen die untersuchten Kuratowski-Systeme ausgeprägte Struktur-Eigenschafts-Beziehungen. Bereits kleine strukturelle Unterschiede, etwa in Bindungslängen oder in der Unterscheidung axialer und äquatorialer Liganden, können photophysikalische, elektrochemische oder magnetische Eigenschaften entscheidend beeinflussen. Kapitelübergreifend zeigte sich zudem, dass offenschalige 3d-Metallionen wie $\text{Co}(\text{II})$, $\text{Ni}(\text{II})$, $\text{Cu}(\text{II})$ oder $\text{Cu}(\text{I})$ die Emission effizient unterdrücken. Dies unterstreicht die hohe Sensitivität des Triplett-MLCT-Zustands gegenüber

nicht-strahlenden Relaxationspfaden und muss bei der Entwicklung lumineszierender Komplexe berücksichtigt werden.

Ein zentrales unerwartetes Ergebnis war, dass eine zweite Oxidation über das Ru(II)/Ru(III)-Redoxpaar hinaus in der Regel zu struktureller Instabilität führt – vermutlich infolge der erhöhten Gesamtladung. Dies ist bemerkenswert, da stabile Oxidationsstufen wie Co(III) oder Ni(III) in der Literatur zahlreich beschrieben sind, in diesen Systemen jedoch nicht reversibel zugänglich waren. Dies zeigt, dass die elektrochemische Stabilität höherer Oxidationsstufen nicht allein vom Metallzentrum abhängt, sondern maßgeblich durch die Koordinationsumgebung und die Gesamtladung des molekularen Gerüsts bestimmt wird.

Die experimentelle Erschließung großer, polynuklearer Komplexe mit hoher struktureller Komplexität erwies sich als langwierig und synthetisch anspruchsvoll. Zahlreiche Misserfolge, geringe Ausbeuten und empfindliche Reaktionsbedingungen stellten erhebliche Herausforderungen dar, waren jedoch notwendig, da die tatsächlichen elektronischen, photophysikalischen und magnetischen Eigenschaften solcher Systeme nur durch gezielte Synthese und umfassende experimentelle Charakterisierung zuverlässig erfasst werden können. Diese Beispiele verdeutlichen die derzeitigen Grenzen etablierter Synthesemethoden und die Notwendigkeit neuer Strategien zur Stabilisierung komplexer, redoxaktiver Kuratowski-Komplexe.

Zukünftige Arbeiten sollten sich auf die Weiterentwicklung des Vorläuferkonzepts konzentrieren, insbesondere durch den Austausch des zentralen Ru(II)-Ions gegen das schwerere 5d-Analogon Os(II). Aufgrund der stärkeren Ligandenfeldaufspaltung von Os(II) ist mit einer erhöhten Quantenausbeute der MLCT-Emission zu rechnen, was die Effizienz photoinduzierter Elektronentransferprozesse deutlich verbessern könnte. Alternativ bietet sich eine gezielte Modifikation der 1,2,3-Triazol-Liganden an. In der vorliegenden Arbeit kamen ausschließlich elektronreiche (Me₂bta)-Liganden zum Einsatz. Für eine effektivere Elektronenübertragung wären jedoch elektronenärmere Liganden besser geeignet. Ein vielversprechender Ansatz besteht in der strukturellen Erweiterung des 1,2,3-Triazolrings durch kondensierte Heteroaromaten wie Triazolo-phenazin-Systeme. Ziel solcher Modifikationen ist die Stabilisierung ladungstrennender Zustände und die Verlängerung der Lebensdauer angeregter Zustände – zentrale Voraussetzungen für zukünftige photochemische Anwendungen.

Hinsichtlich der magnetischen Eigenschaften sollten künftige Studien die Maximierung der magnetischen Frustration innerhalb des {M₄}-Tetraeders in den Blick nehmen. Entscheidend

ist hierbei eine vollständig symmetrische Tetraederanordnung um das zentrale Metallion. Mn(II) erscheint hierfür besonders geeignet, da es starke Austauschkopplungen ermöglicht und keine Jahn-Teller-Verzerrung aufweist. Darüber ließe sich der Einfluss des Zentralions gezielt untersuchen. Ein vertieftes Verständnis geometrisch frustrierter Magnetismen ist nicht nur von grundlagenwissenschaftlichem Interesse, sondern auch im Hinblick auf potenzielle Anwendungen in Datenspeicherung und Quanteninformationsverarbeitung bedeutsam.

Diese Arbeit zeigt, dass eine kontrollierte Gestaltung von Struktur und Koordination entscheidend für die Entwicklung funktionaler, polynuklearer Systeme ist – sei es im Hinblick auf Redoxverhalten, Photophysik oder magnetische Kopplung. Die hier gewonnenen Erkenntnisse bilden eine solide Grundlage für das gezielte Design zukünftiger Materialien mit maßgeschneiderten Eigenschaften.

9 Conclusion and Outlook

The aim of this work was to develop a two-step synthetic methodology for the targeted preparation of heteronuclear Kuratowski complexes with redox-active 3d metal ions in the peripheral coordination sites. This approach overcomes the limitations of classical self-assembly processes, which yield complexes containing redox-inactive metal ions such as Zn(II) in the outer coordination positions. By using a structurally robust Ru(II) precursor complex, the selective placement of redox-active metal centers and a controlled ligand exchange were achieved.

The resulting complexes feature a well-defined octahedral coordination of the peripheral metal ions, improved solubility, and reproducible redox properties – key prerequisites for electrochemical studies. In addition to electrochemical characterization, the investigation focused on the photophysical properties in solution and in the solid state, as well as on magnetic exchange interactions in $\{\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cu}^{\text{II}}_4\}$ complexes. The combination of structural, electronic, and magnetic analyses provides a comprehensive understanding of the functionality of these novel heteronuclear coordination compounds.

In the first part of this work, the two-step synthetic concept was successfully established. Starting from a structurally stable Ru(II) precursor complex, seven new complexes containing Co(II), Ni(II), Cu(II), and Zn(II) ions in the peripheral positions were synthesized and thoroughly characterized. Attempts to incorporate Mn(II) and Fe(II) ions were also made but were largely unsuccessful due to poor crystallization behavior and the lability of these redox-active M(II) centers. Only for Fe(II) could traces of a pentanuclear $[\text{RuFe}_4]$ complex be detected (see Chapter 4.2, Syntheses).

The introduction of the tridentate (Tp^*) ligand served to specifically modify the coordination environment of the outer metal centers. Whereas halide-terminated $\{\text{RuM}_4\}$ complexes tend to undergo ligand-exchange reactions in solution and form multiple species, coordination with (Tp^*) ensures a well-defined, octahedral coordination of the M(II) ions. This results in increased solution stability and enables reproducible and partially reversible redox processes.

Photophysical studies in the solid state highlighted the pronounced sensitivity of the triplet MLCT state toward structural influences. In particular, $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Zn}^{\text{II}}_4(\text{Me}_2\text{bta})_6(\text{Tp}^*)_6]$, compound (9), exhibited an exceptionally red-shifted, broad-band phosphorescence with a large Stokes shift. This behavior is attributed to structural distortions in the excited state, especially compression of the axial benzotriazolate ligands and differences in their π -conjugation. The resulting electronic asymmetry stabilizes the triplet MLCT state and explains the remarkably low energy of the observed emission.

Electrochemical measurements confirmed the high stability of the Ru(II)/Ru(III) redox couple. While oxidation of the central Ru(II) ion to Ru(III) proceeds reversibly, further oxidation of the peripheral M(II) centers is inaccessible or irreversible, limiting the potential for multi-electron transfer. These findings demonstrate that octahedral coordination alone does not suffice to electrochemically stabilize the corresponding M(III) oxidation states. Nonetheless, they highlight the strong dependence of redox and emission properties on the coordination environment and provide valuable insights for the development of more stable, multi-redox-active systems.

In the second part of the work, a heteronuclear Kuratowski complex of the type $\{\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cu}^{\text{I}}_4\}$ was developed to evaluate the potential of polynuclear systems for sequential electron-transfer processes. Integration of electron-rich Cu(I) centers into the peripheral coordination sites was intended to serve as an electron donor for a photooxidized Ru(III)* species.

Electrochemical studies showed, however, that oxidation of the Cu(I) centers occurs at significantly higher potentials than oxidation of the central Ru(II). While the Ru(II) oxidation is reversible when considered in isolation, it becomes irreversible in connection with Cu(II) formation, indicating structural instability under multiple oxidation, consistent with observations from the previous chapter.

Photophysically, the complex exhibits a bathochromically shifted MLCT absorption band, arising from an unexpected indirect Ru(II) $\rightarrow$ PPh₃ charge-transfer transition. TD-DFT calculations confirm that the relevant LUMO orbitals are largely delocalized over the triphenylphosphine ligands and that no significant electronic coupling between the Ru(II) center and the Cu(I) ions exists in the ground state. The experimentally observed short emission lifetime and extremely low quantum yield (<0.1%) point to ultrafast nonradiative relaxation processes, attributable to the limited π -acceptor and delocalization capability of the PPh₃ ligands, as well as additional deactivation of the excited state via electron transfer to the peripheral Cu(I) centers.

These findings show that the $\{\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cu}^{\text{I}}_4\}$ structure does not exhibit sequential electron-transfer processes under the applied experimental conditions. The pronounced energetic decoupling between the metal centers and the unfavorable excited-state dynamics limit the suitability of this system for photoinduced electron-transfer reactions.

In the third part of this work, the crystallographic and magnetic properties of two $\{\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cu}^{\text{II}}_4\}$ Kuratowski complexes were investigated in order to analyze how structural factors influence the magnetic exchange interactions between the tetrahedrally arranged Cu(II) ions. Compound (4) ($[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cu}^{\text{II}}_4(\text{acac})_4(\text{Me}_2\text{bta})_6]$) was compared with the homonuclear reference complex

[Cu^{II}₅(acac)₄(bta)₆] to determine whether the central Ru(II) ion affects the couplings within the outer Cu(II) tetrahedron.

Magnetic measurements of compound (4) revealed two exchange parameters that describe a frustrated Cu(II) triangle and a weakly coupled fourth Cu(II) center. The exchange strengths are similar to those in the homonuclear reference complex, indicating that the central Ru(II) ion does not exert a dominant influence. Due to partial disorder of an acac ligand and the resulting variation in local coordination environments, only a simplified isotropic modeling was possible, preventing a definitive quantification of the central metal's contribution to intramolecular exchange interactions.

In contrast, compound (8), containing four octahedrally coordinated Cu(II) ions, exhibited well-defined Jahn–Teller axes, allowing clear prediction of orbital overlaps and thus of the nature and strength of superexchange pathways. The resulting insights directly translate to the related network α -[Cu(ta)₂], allowing, for the first time, an unambiguous assignment of the strongly coupled Cu(II) pairs and the frustrated, weakly interacting spins, an analysis that was previously not feasible. The investigated Kuratowski complexes thereby confirm their suitability as molecular model systems for probing geometrically frustrated magnetic interactions.

Despite their formally identical basic architecture – pentanuclear complexes with a central Ru(II) ion, six (Me₂bta) ligands, and four peripheral 3d metal ions – the studied Kuratowski systems exhibit pronounced structure–property relationships. Even small structural differences, such as variations in bond lengths or axial versus equatorial ligation, can substantially affect photophysical, electrochemical, or magnetic properties. Across all chapters, it became evident that open-shell 3d metal ions such as Co(II), Ni(II), Cu(II), or Cu(I) efficiently quench emission. This highlights the strong sensitivity of the triplet MLCT state toward nonradiative deactivation pathways and must be considered in the development of luminescent complexes.

A central, unexpected result was that a second oxidation beyond the Ru(II)/Ru(III) couple generally leads to structural instability, likely due to the increased overall charge. This is remarkable given the abundance of stable Co(III) and Ni(III) complexes reported in the literature, yet such oxidation states were not reversibly accessible in these systems. This emphasizes that the electrochemical stability of higher oxidation states depends not only on the metal ion itself but critically on the coordination environment and the overall charge of the molecular framework.

The experimental exploration of large, polynuclear complexes with high structural complexity proved to be laborious and synthetically demanding. Numerous failed attempts, low yields, and

sensitive reaction conditions presented substantial challenges, yet were essential, as the true electronic, photophysical, and magnetic properties of such systems can only be uncovered through targeted synthesis and comprehensive experimental characterization. Alternative synthetic approaches. These examples underscore the current limitations of established synthetic strategies and highlight the need for new methods to stabilize complex, redox-active Kuratowski structures.

Future work should focus on further developing the precursor strategy, particularly by replacing the central Ru(II) ion with its heavier 5d analogue Os(II). Due to the stronger ligand-field splitting of Os(II), an increased quantum yield of the MLCT emission may be expected, potentially improving the efficiency of photoinduced electron-transfer processes. Alternatively, targeted modification of the 1,2,3-triazolate ligands represents a promising direction. In the present work, only electron-rich (Me₂bta) ligands were employed. For more effective electron transfer, less electron-rich ligands would be advantageous. One promising approach involves extending the 1,2,3-triazolate system with condensed heteroaromatic frameworks such as triazolo-phenazine units. The overarching goal is the stabilization of charge-separated states and the prolongation of excited-state lifetimes, key requirements for future photochemical applications.

With regard to the magnetic properties, future studies should aim to maximize magnetic frustration within the {M₄} tetrahedron. A fully symmetrical tetrahedral arrangement around the central metal ion would be highly desirable. Mn(II) appears particularly suitable, as it provides strong exchange interactions while avoiding Jahn–Teller distortion. This would also allow a targeted investigation of the central ion's structural influence. A deeper understanding of geometrically frustrated magnetism is not only of fundamental scientific interest but also relevant for potential applications in data storage and quantum information processing.

Overall, this work demonstrates that precise control over structure and coordination is essential for developing functional polynuclear systems, whether with respect to redox behavior, photophysics, or magnetic coupling. The insights gained here offer a solid foundation for the rational design of future materials with tailored properties.

10 Literaturverzeichnis

- [1] A. Kumar, P. Daw, D. Milstein, *Chem. Rev.* **2022**, 122, 385–441. doi: 10.1021/acs.chemrev.1c00412.
- [2] D. Xiang, X. Wang, C. Jia, T. Lee, X. Guo, *Chem. Rev.* **2016**, 116, 4318–4440. doi: 10.1021/acs.chemrev.5b00680.
- [3] Q. Liu, L.-Z. Wu, *Natl. Sci. Rev.* **2017**, 4, 359–380. doi: 10.1093/nsr/nwx039.
- [4] The Royal Swedish Academy of Sciences, "The Nobel Prize in Chemistry 2025", to be found under <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/2025/press-release/>, **2025**, accessed Nov 12, 2025.
- [5] K. Maeda, K. Domen, *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, 1, 2655–2661. doi: 10.1021/jz1007966.
- [6] H. Hofmeier, U. S. Schubert, *Chem. Soc. Rev.* **2004**, 33, 373–399. doi: 10.1039/B400653B.
- [7] N. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, de Gruyter, Berlin, **2007**.
- [8] a) R. R. Schrock, *Acc. Chem. Res.* **1990**, 23, 158–165. doi: 10.1021/ar00173a007.; b) R. Schrock, J. S. Murdzek, G. C. Bazan, J. Robbins, M. DiMare, M. O'Regan, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 3875–3886. doi: 10.1021/ja00166a023.; c) G. C. Bazan, E. Khosravi, R. R. Schrock, W. J. Feast, V. C. Gibson, M. B. O'Regan, J. K. Thomas, W. M. Davis, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 8378–8387. doi: 10.1021/ja00179a023.; d) C. W. Bielawski, R. H. Grubbs, *Prog. Polym. Sci.* **2007**, 32, 1–29. doi: 10.1016/j.progpolymsci.2006.08.006.;
- [9] R. H. Grubbs, D. J. O'Leary, *Handbook of Metathesis: Applications in Organic Synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim, **2015**.
- [10] J. A. Osborn, F. H. Jardine, J. F. Young, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. A* **1966**, 1711–1732. doi: 10.1039/J19660001711.
- [11] L. Thompson, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, 233–234, 193–206. doi: 10.1016/S0010-8545(02)00101-7.
- [12] N. M. Bonanno, A. J. Lough, M. T. Lemaire, *Inorg. Chem.* **2018**, 57, 4837–4840. doi: 10.1021/acs.inorgchem.8b00785.
- [13] D. Singh, W. R. Buratto, J. F. Torres, L. J. Murray, *Chem. Rev.* **2020**, 120, 5517–5581. doi: 10.1021/acs.chemrev.0c00042.
- [14] H. B. Gray, A. W. Maverick, *Science* **1981**, 214, 1201–1205. doi: 10.1126/science.214.4526.1201.
- [15] A. Caneschi, D. Gatteschi, R. Sessoli, A. L. Barra, L. C. Brunel, M. Guillot, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 5873–5874. doi: 10.1021/ja00015a057.
- [16] N. M. Motimani, S. Ngubane, G. S. Smith, *Polyhedron* **2022**, 212, 115616. doi: 10.1016/j.poly.2021.115616.

- [17] K. T. Potts, *Chem. Rev.* **1961**, *61*, 87–127. doi: 10.1021/cr60210a001.
- [18] a) V. V. Rostovtsev, L. G. Green, V. V. Fokin, K. B. Sharpless, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2596–2599. doi: 10.1002/1521-3773(20020715)41:14%3C2596:AID-ANIE2596%3E3.0.CO;2-4.; b) C. W. Tornøe, C. Christensen, M. Meldal, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 3057–3064. doi: 10.1021/jo011148j.;
- [19] L. F. Fieser, E. L. Martin, *J. Am. Chem. Soc.* **1935**, *57*, 1835–1839. doi: 10.1021/ja01313a025.
- [20] R. H. Laye, Q. Wei, P. V. Mason, M. Shanmugam, S. J. Teat, E. K. Brechin, D. Collison, E. J. L. McInnes, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9020–9021. doi: 10.1021/ja062723.
- [21] D. Wang, J. Peng, H. Pang, P. Zhang, X. Wang, M. Zhu, Y. Chen, M. Liu, C. Meng, *Inorg. Chim. Acta* **2011**, *379*, 90–94. doi: 10.1016/j.ica.2011.09.032.
- [22] S. Komeda, Y. In, K. Tomoo, K. Minoura, T. Sato, J. Reedijk, T. Ishida, M. Chikuma, *Inorg. Chim. Acta* **2019**, *495*, 118999. doi: 10.1016/j.ica.2019.118999.
- [23] M. Del Carmen Mancilla-González, U. Hernández-Balderas, M. M. Moya-Cabrera, L. G. Ramírez-Palma, D. Martínez-Otero, F. Cortés-Guzmán, V. Jancik, *Inorg. Chem.* **2019**, *58*, 265–278. doi: 10.1021/acs.inorgchem.8b02347.
- [24] S. Biswas, M. Tonigold, M. Speldrich, P. Kögerler, M. Weil, D. Volkmer, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 7424–7434. doi: 10.1021/ic100749k.
- [25] S. Biswas, M. Tonigold, D. Volkmer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, *634*, 2532–2538. doi: 10.1002/zaac.200800296.
- [26] T. W. Werner, S. Reschke, H. Bunzen, H.-A. K. von Nidda, J. Deisenhofer, A. Loidl, D. Volkmer, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 1053–1060. doi: 10.1021/acs.inorgchem.5b01982.
- [27] H. Bunzen, M. Grzywa, A. Kalytta-Mewes, D. Volkmer, *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 2618–2625. doi: 10.1039/C6DT04778E.
- [28] K. Knippen, D. Matuszczyk, M. Kraft, B. Bredenkötter, G. Eickerling, T. Lis, D. Volkmer, M. Stępień, *Chem. Eur. J.* **2022**, *28*, e202103480. doi: 10.1002/chem.202103480.
- [29] R. Röß-Ohlenroth, C. Freudig, M. Kraft, H. Bunzen, D. Volkmer, *Cryst. Growth Des.* **2022**, *22*, 379–391. doi: 10.1021/acs.cgd.1c01008.
- [30] K. Kuratowski, *Fundam. Math.* **1930**, *15*, 271–283.
- [31] J. H. Marshall, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 3711–3713. doi: 10.1021/ic50190a081.
- [32] M. Murrie, D. Collison, C. Garner, M. Helliwell, P. A. Tasker, S. S. Turner, *Polyhedron* **1998**, *17*, 3031–3043. doi: 10.1016/S0277-5387(98)00161-2.
- [33] V. L. Himes, A. D. Mighell, A. R. Siedle, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 211–212. doi: 10.1021/ja00391a049.
- [34] Y.-X. Yuan, P.-J. Wei, W. Qin, Y. Zhang, J.-L. Yao, R.-A. Gu, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, *2007*, 4980–4987. doi: 10.1002/ejic.200700436.

- [35] Z.-X. Yao, J.-Z. Li, H.-H. Wang, X. Cheng, L.-L. Hou, D.-N. Yu, D. Chen, W.-Y. Dan, K.-G. Liu, *Dalton Trans.* **2022**, 51, 6053–6060. doi: 10.1039/D2DT00658H.
- [36] a) C. Gkioni, V. Psycharis, C. P. Raptopoulou, *Polyhedron* **2009**, 28, 3425–3430. doi: 10.1016/j.poly.2009.07.020.; b) Y.-Q. Lan, S.-L. Li, H.-L. Jiang, Q. Xu, *Chem. Eur. J.* **2012**, 18, 8076–8083. doi: 10.1002/chem.201200696.; c) X.-L. Wang, C. Qin, S.-X. Wu, K.-Z. Shao, Y.-Q. Lan, S. Wang, D.-X. Zhu, Z.-M. Su, E.-B. Wang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 5291–5295. doi: 10.1002/anie.200902274.; d) Y.-L. Bai, J. Tao, R.-B. Huang, L.-S. Zheng, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 5344–5347. doi: 10.1002/anie.200800403.; e) V. Tangoulis, E. Diamantopoulou, E. G. Bakalbassisc, C. P. Raptopouloua, A. Terzisa, S. P. Perlepes, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1999**, 335, 463–472. doi: 10.1080/10587259908028888.;
- [37] Y.-Y. Liu, M. Grzywa, M. Tonigold, G. Sastre, T. Schüttrigkeit, N. S. Leeson, D. Volkmer, *Dalton Trans.* **2011**, 40, 5926–5938. doi: 10.1039/C0DT01750G.
- [38] L. Cui, Y.-F. Geng, C. F. Leong, Q. Ma, D. M. D'Alessandro, K. Deng, Q.-D. Zeng, J.-L. Zuo, *Sci. Rep.* **2016**, 6, 25544. doi: 10.1038/srep25544.
- [39] S. T. Tsantis, P. Danelli, D. I. Tzimopoulos, C. P. Raptopoulou, V. Psycharis, S. P. Perlepes, *Inorg. Chem.* **2021**, 60, 11888–11892. doi: 10.1021/acs.inorgchem.1c01800.
- [40] a) O. Kahn, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, 265, 109–114. doi: 10.1016/S0009-2614(96)01424-8.; b) J. Schnack, *Dalton Trans.* **2010**, 39, 4677–4686. doi: 10.1039/B925358K.; c) D. I. Khomskii, *J. Phys.: Condens. Matter* **2010**, 22, 164209. doi: 10.1088/0953-8984/22/16/164209.;
- [41] D. Sherrington, S. Kirkpatrick, *Phys. Rev. Lett.* **1975**, 35, 1792–1796. doi: 10.1103/PhysRevLett.35.1792.
- [42] C. Broholm, R. J. Cava, S. A. Kivelson, D. G. Nocera, M. R. Norman, T. Senthil, *Science* **2020**, 367, eaay0668. doi: 10.1126/science.aay0668.
- [43] M. Gonzalez, B. Bernu, L. Pierre, L. Messio, *SciPost Phys.* **2022**, 12, 112. doi: 10.21468/SciPostPhys.12.3.112.
- [44] R. P. Nutakki, R. Röß-Ohlenroth, D. Volkmer, A. Jesche, H.-A. Krug von Nidda, A. A. Tsirlin, P. Gegenwart, L. Pollet, L. D. C. Jaubert, *Phys. Rev. Res.* **2023**, 5, L022018. doi: 10.1103/PhysRevResearch.5.L022018.
- [45] a) A. Schneemann, V. Bon, I. Schwedler, I. Senkovska, S. Kaskel, R. A. Fischer, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, 43, 6062–6096. doi: 10.1039/C4CS00101J.; b) S. Horike, S. Shimomura, S. Kitagawa, *Nat. Chem.* **2009**, 1, 695–704. doi: 10.1038/nchem.444.;
- [46] a) S. R. Batten, N. R. Champness, X.-M. Chen, J. García-Martínez, S. Kitagawa, L. Öhrström, M. O'Keeffe, M. P. Suh, J. Reedijk, *CrystEngComm* **2012**, 14, 3001. doi: 10.1039/C2CE06488J.; b) R. A. Fischer, I. Schwedler, *Angew. Chem.* **2014**, 126, 7209–7214. doi: 10.1002/ange.201400619.; c) S. R. Batten, N. R. Champness, X.-M. Chen, J.

- García-Martínez, S. Kitagawa, L. Öhrström, M. O'Keeffe, M. Paik Suh, J. Reedijk, *Pure Appl. Chem.* **2013**, *85*, 1715–1724. doi: 10.1351/PAC-REC-12-11-20.;
- [47] a) M. Eddaoudi, D. B. Moler, H. Li, B. Chen, T. M. Reineke, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 319–330. doi: 10.1021/ar000034b.; b) D. J. Tranchemontagne, J. L. Mendoza-Cortés, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1257–1283. doi: 10.1039/B817735J.; c) J. Kim, B. Chen, T. M. Reineke, H. Li, M. Eddaoudi, D. B. Moler, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 8239–8247. doi: 10.1021/ja010825o.;
- [48] O. M. Yaghi, M. O'Keeffe, N. W. Ockwig, H. K. Chae, M. Eddaoudi, J. Kim, *Nature* **2003**, *423*, 705–714. doi: 10.1038/nature01650.
- [49] a) M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rosi, D. Vodak, J. Wachter, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Science* **2002**, *295*, 469–472. doi: 10.1126/science.1067208.; b) M. O'Keeffe, M. A. Peskov, S. J. Ramsden, O. M. Yaghi, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1782–1789. doi: 10.1021/ar800124u.; c) M. Li, D. Li, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 1343–1370. doi: 10.1021/cr400392k.;
- [50] a) X.-H. Zhou, Y.-H. Peng, X.-D. Du, J.-L. Zuo, X.-Z. You, *CrystEngComm* **2009**, *11*, 1964–1970. doi: 10.1039/B819302A.; b) F. Gándara, F. J. Uribe-Romo, D. K. Britt, H. Furukawa, L. Lei, R. Cheng, X. Duan, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 10595–10601. doi: 10.1002/chem.201103433.;
- [51] S. Biswas, M. Grzywa, H. P. Nayek, S. Dehnen, I. Senkovska, S. Kaskel, D. Volkmer, *Dalton Trans.* **2009**, 6487–6495. doi: 10.1039/B904280F.
- [52] D. Denysenko, M. Grzywa, M. Tonigold, B. Streppel, I. Krkljus, M. Hirscher, E. Mugnaioli, U. Kolb, J. Hanss, D. Volkmer, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 1837–1848. doi: 10.1002/chem.201001872.
- [53] R. Röß-Ohlenroth, M. Kraft, H. Bunzen, D. Volkmer, *Inorg. Chem.* **2022**, *61*, 16380–16389. doi: 10.1021/acs.inorgchem.2c02394.
- [54] S. Biswas, M. Tonigold, M. Speldrich, P. Kögerler, D. Volkmer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 2009, 3094–3101. doi: 10.1002/ejic.200900156.
- [55] S. Biswas, M. Tonigold, H. Kelm, H.-J. Krüger, D. Volkmer, *Dalton Trans.* **2010**, 39, 9851–9859. doi: 10.1039/C0DT00556H.
- [56] a) M. Grzywa, D. Denysenko, J. Hanss, E.-W. Scheidt, W. Scherer, M. Weil, D. Volkmer, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 4239–4248. doi: 10.1039/C2DT12311H.; b) L. Sun, M. G. Campbell, M. Dincă, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 3566–3579. doi: 10.1002/anie.201506219.; c) M. Grzywa, R. Röß-Ohlenroth, C. Muschielok, H. Oberhofer, A. Błachowski, J. Żukrowski, D. Vieweg, H.-A. Krug von Nidda, D. Volkmer, *Inorg. Chem.* **2020**, *59*, 10501–10511. doi: 10.1021/acs.inorgchem.0c00814.;

- [57] a) A. Morozan, F. Jaouen, *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 9269–9290. doi: 10.1039/c2ee22989g.; b) Z. Zhang, K. Awaga, *MRS Bull.* **2016**, *41*, 883–889. doi: 10.1557/mrs.2016.245.; c) P.-Q. Liao, J.-Q. Shen, J.-P. Zhang, *Coord. Chem. Rev.* **2018**, *373*, 22–48. doi: 10.1016/j.ccr.2017.09.001.;
- [58] J. G. Park, M. L. Aubrey, J. Oktawiec, K. Chakarawet, L. E. Darago, F. Grandjean, G. J. Long, J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 8526–8534. doi: 10.1021/jacs.8b03696.
- [59] C. Muschielok, H. Oberhofer, *J. Chem. Phys.* **2019**, *151*, 015102. doi: 10.1063/1.5108995.
- [60] J. G. Park, B. A. Collins, L. E. Darago, T. Runčevski, M. E. Ziebel, M. L. Aubrey, H. Z. H. Jiang, E. Velasquez, M. A. Green, J. D. Goodpaster, J. R. Long, *Nat. Chem.* **2021**, *13*, 594–598. doi: 10.1038/s41557-021-00666-6.
- [61] T. J. Azbell, T. A. Pitt, M. M. Bollmeyer, C. Cong, K. M. Lancaster, P. J. Milner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, *62*, e202218252. doi: 10.1002/anie.202218252.
- [62] a) P. Schmieder, D. Denysenko, M. Grzywa, B. Baumgärtner, I. Senkovska, S. Kaskel, G. Sastre, L. van Wüllen, D. Volkmer, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 10786–10797. doi: 10.1039/C3DT50787D.; b) K. Knippen, B. Bredenkötter, L. Kanschä, M. Kraft, T. Vermeyen, W. Herrebout, K. Sugimoto, P. Bultinck, D. Volkmer, *Dalton Trans.* **2020**, *49*, 15758–15768. doi: 10.1039/d0dt02847a.; c) P. Schmieder, M. Grzywa, D. Denysenko, M. Hambach, D. Volkmer, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 13060–13070. doi: 10.1039/C5DT01673H.;
- [63] D. Denysenko, T. Werner, M. Grzywa, A. Puls, V. Hagen, G. Eickerling, J. Jelic, K. Reuter, D. Volkmer, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 1236–1238. doi: 10.1039/C2CC16235K.
- [64] J. Jelic, D. Denysenko, D. Volkmer, K. Reuter, *New J. Phys.* **2013**, *15*, 115004. doi: 10.1088/1367-2630/15/11/115004.
- [65] a) D. Denysenko, M. Grzywa, J. Jelic, K. Reuter, D. Volkmer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 5832–5836. doi: 10.1002/anie.201310004.; b) L. Li, Y. Yang, M. H. Mohamed, S. Zhang, G. Vesper, N. L. Rosi, J. K. Johnson, *Organometallics* **2019**, *38*, 3453–3459. doi: 10.1021/acs.organomet.9b00351.;
- [66] I. Weinrauch, I. Savchenko, D. Denysenko, S. M. Souliou, H.-H. Kim, M. Le Tacon, L. L. Daemen, Y. Cheng, A. Mavrandonakis, A. J. Ramírez-Cuesta, D. Volkmer, G. Schütz, M. Hirscher, T. Heine, *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 14496. doi: 10.1038/ncomms14496.
- [67] A. M. Wright, C. Sun, M. Dincă, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 681–686. doi: 10.1021/jacs.0c12134.
- [68] K. Yang, J. Jiang, *J. CO₂ Util.* **2022**, *63*, 102148. doi: 10.1016/j.jcou.2022.102148.
- [69] D. Denysenko, J. Jelic, O. V. Magdysyuk, K. Reuter, D. Volkmer, *Microporous Mesoporous Mater.* **2015**, *216*, 146–150. doi: 10.1016/j.micromeso.2015.03.014.

- [70] a) E. D. Metzger, C. K. Brozek, R. J. Comito, M. Dincă, *ACS Cent. Sci.* **2016**, *2*, 148–153. doi: 10.1021/acscentsci.6b00012.; b) E. D. Metzger, R. J. Comito, C. H. Hendon, M. Dincă, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 757–762. doi: 10.1021/jacs.6b10300.;
- [71] R. J. Comito, K. J. Fritzsche, B. J. Sundell, K. Schmidt-Rohr, M. Dincă, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 10232–10237. doi: 10.1021/jacs.6b05200.
- [72] R. J. Comito, E. D. Metzger, Z. Wu, G. Zhang, C. H. Hendon, J. T. Miller, M. Dincă, *Organometallics* **2017**, *36*, 1681–1683. doi: 10.1021/acs.organomet.7b00178.
- [73] R. J.-C. Dubey, R. J. Comito, Z. Wu, G. Zhang, A. J. Rieth, C. H. Hendon, J. T. Miller, M. Dincă, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 12664–12669. doi: 10.1021/jacs.7b06841.
- [74] H. Shao, R. Pandharkar, C. J. Cramer, *Organometallics* **2022**, *41*, 169–177. doi: 10.1021/acs.organomet.1c00645.
- [75] R. J. Comito, Z. Wu, G. Zhang, J. A. Lawrence, M. D. Korzyński, J. A. Kehl, J. T. Miller, M. Dincă, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 8135–8139. doi: 10.1002/anie.201803642.
- [76] H. D. Park, R. J. Comito, Z. Wu, G. Zhang, N. Ricke, C. Sun, T. van Voorhis, J. T. Miller, Y. Román-Leshkov, M. Dincă, *ACS Catal.* **2020**, *10*, 3864–3870. doi: 10.1021/Acscatal.9B03282.
- [77] a) C. E. Bien, Q. Liu, C. R. Wade, *Chem. Mater.* **2020**, *32*, 489–497. doi: 10.1021/acs.chemmater.9b04228.; b) A. M. Wright, Z. Wu, G. Zhang, J. L. Mancuso, R. J. Comito, R. W. Day, C. H. Hendon, J. T. Miller, M. Dincă, *Chem* **2018**, *4*, 2894–2901. doi: 10.1016/j.chempr.2018.09.011.; c) Z. Cai, C. E. Bien, Q. Liu, C. R. Wade, *Chem. Mater.* **2020**, *32*, 4257–4264. doi: 10.1021/acs.chemmater.0c00746.; d) Q. Liu, N. Hoefler, G. Berkgigler, Z. Cui, T. Liu, A. C. Co, D. W. McComb, C. R. Wade, *Inorg. Chem.* **2022**, *61*, 18710–18718. doi: 10.1021/acs.inorgchem.2c03212.; e) M. E. Zick, D. Cho, J. Ling, P. J. Milner, *ChemNanoMat* **2023**, *9*, e202200436. doi: 10.1002/cnma.202200436.;
- [78] a) M. R. Mian, T. Islamoglu, U. Afrin, S. Goswami, R. Cao, K. O. Kirlikovali, M. G. Hall, G. W. Peterson, O. K. Farha, *Chem. Mater.* **2020**, *32*, 6998–7004. doi: 10.1021/acs.chemmater.0c02373.; b) M. R. Mian, H. Chen, R. Cao, K. O. Kirlikovali, R. Q. Snurr, T. Islamoglu, O. K. Farha, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 9893–9900. doi: 10.1021/jacs.1c03901.; c) R. Cao, M. R. Mian, X. Liu, Z. Chen, M. C. Wasson, X. Wang, K. B. Idrees, K. Ma, Q. Sun, J.-R. Li, T. Islamoglu, O. K. Farha, *ACS Mater. Lett.* **2021**, *3*, 1363–1368. doi: 10.1021/acsmaterialslett.1c00420.; d) D. Ma, Z. Cao, *J. Phys. Chem. C* **2022**, *126*, 19159–19168. doi: 10.1021/acs.jpcc.2c05943.;
- [79] K. Hou, J. Börgel, H. Z. H. Jiang, D. J. SantaLucia, H. Kwon, H. Zhuang, K. Chakarawet, R. C. Rohde, J. W. Taylor, C. Dun, M. V. Paley, A. B. Turkiewicz, J. G. Park, H. Mao, Z. Zhu, E. E. Alp, J. Zhao, M. Y. Hu, B. Lavina, S. Peredkov, X. Lv, J. Oktawiec, K. R. Meihaus, D. A. Pantazis, M. Vandone, V. Colombo, E. Bill, J. J. Urban, R. D. Britt,

- F. Grandjean, G. J. Long, S. DeBeer, F. Neese, J. A. Reimer, J. R. Long, *Science* **2023**, *382*, 547–553. doi: 10.1126/science.add7417.
- [80] R. C. Rohde, K. M. Carsch, M. N. Dods, H. Z. H. Jiang, A. R. McIsaac, R. A. Klein, H. Kwon, S. L. Karstens, Y. Wang, A. J. Huang, J. W. Taylor, Y. Yabuuchi, N. V. Tkachenko, K. R. Meihaus, H. Furukawa, D. R. Yahne, K. E. Engler, K. C. Bustillo, A. M. Minor, J. A. Reimer, M. Head-Gordon, C. M. Brown, J. R. Long, *Science* **2024**, *386*, 814–819. doi: 10.1126/science.adk5697.
- [81] Q. Zhang, S. Gao, J. Yu, *Chem. Rev.* **2023**, *123*, 6039–6106. doi: 10.1021/acs.chemrev.2c00315.
- [82] E. Alessio, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 4203–4242. doi: 10.1021/cr0307291.
- [83] a) C. K. Prier, D. A. Rankic, D. W. C. MacMillan, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 5322–5363. doi: 10.1021/cr300503r.; b) C. Stephenson, T. Yoon, D. W. C. MacMillan, Eds, *Visible Light Photocatalysis in Organic Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **2018**;
- [84] a) V. Sathish, A. Ramdass, M. Velayudham, K.-L. Lu, P. Thanasekaran, S. Rajagopal, *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 16738–16769. doi: 10.1039/C7DT02790G.; b) C. Rogers, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *233-234*, 341–350. doi: 10.1016/S0010-8545(02)00023-1.; c) D.-L. Ma, H.-Z. He, K.-H. Leung, D. S.-H. Chan, C.-H. Leung, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 7666–7682. doi: 10.1002/anie.201208414.;
- [85] C. E. Housecroft, E. C. Constable, *Chem. Sci.* **2022**, *13*, 1225–1262. doi: 10.1039/D1SC06828H.
- [86] V. W.-W. Yam, K. M.-C. Wong, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 11579–11592. doi: 10.1039/c1cc13767k.
- [87] D. M. Roundhill, *Photochemistry and Photophysics of Metal Complexes*, Springer, New York, NY, **1994**.
- [88] T. J. Penfold, E. Gindensperger, C. Daniel, C. M. Marian, *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 6975–7025. doi: 10.1021/acs.chemrev.7b00617.
- [89] a) F. H. Burstall, *J. Chem. Soc.* **1936**, 173–175. doi: 10.1039/jr9360000173.; b) K. Kalyanasundaram, *Coord. Chem. Rev.* **1982**, *46*, 159–244. doi: 10.1016/0010-8545(82)85003-0.; c) A. Juris, V. Balzani, F. Barigelletti, S. Campagna, P. Belser, A. von Zelewsky, *Coord. Chem. Rev.* **1988**, *84*, 85–277. doi: 10.1016/0010-8545(88)80032-8.;
- [90] W. R. Kitzmann, K. Heinze, *Angew. Chem.* **2023**, *135*, e202213207. doi: 10.1002/ange.202213207.
- [91] M. Chergui, *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 801–808. doi: 10.1021/ar500358q.
- [92] O. S. Wenger, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 6043–6052. doi: 10.1002/chem.201806148.
- [93] J. van Houten, R. J. Watts, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 4853–4858. doi: 10.1021/ja00432a028.
- [94] M. Meldal, C. W. Tornøe, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 2952–3015. doi: 10.1021/cr0783479.

- [95] T. L. Mindt, H. Struthers, L. Brans, T. Anguelov, C. Schweinsberg, V. Maes, D. Tourwé, R. Schibli, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 15096–15097. doi: 10.1021/ja066779f.
- [96] D. Urankar, B. Pinter, A. Pevec, F. de Proft, I. Turel, J. Košmrlj, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 4820–4829. doi: 10.1021/ic902354e.
- [97] R. C. Rocha, H. E. Toma, *Transit. Met. Chem.* **2003**, *28*, 43–50. doi: 10.1023/A:1022510505110.
- [98] B. M. J. M. Suijkerbuijk, B. N. H. Aerts, H. P. Dijkstra, M. Lutz, A. L. Spek, G. van Koten, R. J. M. Klein Gebbink, *Dalton Trans.* **2007**, 1273–1276. doi: 10.1039/B701978P.
- [99] a) B. S. Uppal, R. K. Booth, N. Ali, C. Lockwood, C. R. Rice, P. I. P. Elliott, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 7610–7616. doi: 10.1039/C1DT10634A.; b) M. Obata, A. Kitamura, A. Mori, C. Kameyama, J. A. Czaplewski, R. Tanaka, I. Kinoshita, T. Kusumoto, H. Hashimoto, M. Harada, Y. Mikata, T. Funabiki, S. Yano, *Dalton Trans.* **2008**, 3292–3300. doi: 10.1039/B718538C.;
- [100] a) B. Schulze, C. Friebe, M. D. Hager, A. Winter, R. Hoogenboom, H. Görls, U. S. Schubert, *Dalton Trans.* **2009**, 787–794. doi: 10.1039/B813925C.; b) B. Happ, D. Escudero, M. D. Hager, C. Friebe, A. Winter, H. Görls, E. Altuntaş, L. González, U. S. Schubert, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 4025–4038. doi: 10.1021/jo100286r.;
- [101] B. Happ, C. Friebe, A. Winter, M. D. Hager, R. Hoogenboom, U. S. Schubert, *Chem. Asian J.* **2009**, *4*, 154–163. doi: 10.1002/asia.200800297.
- [102] a) P. A. Scattergood, P. I. P. Elliott, *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 16343–16356. doi: 10.1039/C7DT03836D.; b) P. I. P. Elliott, I. J. S. Fairlamb, J. M. Lynam, Eds, *Organometallic complexes with 1,2,3-triazole-derived ligands*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, **2014**;
- [103] J. T. Fletcher, B. J. Bumgarner, N. D. Engels, D. A. Skoglund, *Organometallics* **2008**, *27*, 5430–5433. doi: 10.1021/om800768k.
- [104] C. E. Welby, S. Grkinic, A. Zahid, B. S. Uppal, E. A. Gibson, C. R. Rice, P. I. P. Elliott, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 7637–7646. doi: 10.1039/C2DT30510K.
- [105] L. Krause, R. Herbst-Irmer, G. M. Sheldrick, D. Stalke, *J. Appl. Crystallogr.* **2015**, *48*, 3–10. doi: 10.1107/S1600576714022985.
- [106] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. A: Found. Adv.* **2015**, *71*, 3–8. doi: 10.1107/S2053273314026370.
- [107] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. C* **2015**, *71*, 3–8. doi: 10.1107/S2053229614024218.
- [108] A. T. R. Williams, S. A. Winfield, J. N. Miller, *Analyst* **1983**, *108*, 1067–1071. doi: 10.1039/AN9830801067.
- [109] Y. J. Franzke, C. Holzer, J. H. Andersen, T. Begušić, F. Bruder, S. Coriani, F. Della Sala, E. Fabiano, D. A. Fedotov, S. Fürst, S. Gillhuber, R. Grotjahn, M. Kaupp, M. Kehry,

- M. Krstić, F. Mack, S. Majumdar, B. D. Nguyen, S. M. Parker, F. Pauly, A. Pausch, E. Perlt, G. S. Phun, A. Rajabi, D. Rappoport, B. Samal, T. Schrader, M. Sharma, E. Tapavicza, R. S. Treß, V. Voora, A. Wodyński, J. M. Yu, B. Zerulla, F. Furche, C. Hättig, M. Sierka, D. P. Tew, F. Weigend, *J. Chem. Theory Comput.* **2023**, *19*, 6859–6890. doi: 10.1021/acs.jctc.3c00347.
- [110] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648–5652. doi: 10.1063/1.464913.
- [111] E. Caldeweyher, C. Bannwarth, S. Grimme, *J. Chem. Phys.* **2017**, *147*, 034112. doi: 10.1063/1.4993215.
- [112] W. G. Daul, M. Hirrlinger, B. Eissfeldt, M. Kraft, H.-A. Krug von Nidda, D. Volkmer, *Inorg. Chem.* **2024**, *63*, 5027–5039. doi: 10.1021/acs.inorgchem.3c04478.
- [113] W. G. Rehfuß, A. Kalytta-Mewes, M. Kraft, B. M. Nguyen, W. Brütting, D. Volkmer, *Dalton Trans.* **2025**, *54*, 6910–6921. doi: 10.1039/D5DT00088B.
- [114] G. Socrates, *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts*, John Wiley & Sons, **2004**.
- [115] Y. Shi, A. M. Arif, R. D. Ernst, *Polyhedron* **2011**, *30*, 1899–1905. doi: 10.1016/j.poly.2011.04.023.
- [116] L. Yang, D. R. Powell, R. P. Houser, *Dalton Trans.* **2007**, 955–964. doi: 10.1039/B617136B.
- [117] F. A. Kunrath, R. F. de Souza, O. L. Casagrande, N. R. Brooks, V. G. Young, *Organometallics* **2003**, *22*, 4739–4743. doi: 10.1021/om034035u.
- [118] J. Vachon, M. Mayoral, D. Ayme-Perrot, S. B. Schougaard, *ECS Trans.* **2009**, *19*, 113–119. doi: 10.1149/1.3268167.
- [119] a) D. C. L. de Alwis, F. A. Schultz, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 3616–3622. doi: 10.1021/ic034077a.; b) T. F. S. Silva, L. M. D. R. S. Martins, M. F. C. Da Guedes Silva, A. R. Fernandes, A. Silva, P. M. Borralho, S. Santos, C. M. P. Rodrigues, A. J. L. Pombeiro, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 12888–12897. doi: 10.1039/C2DT11577H.;
- [120] M. Felici, P. Contreras-Carballada, Y. Vida, J. M. M. Smits, R. J. M. Nolte, L. de Cola, R. M. Williams, M. C. Feiters, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 13124–13134. doi: 10.1002/chem.200901582.
- [121] A. B. P. Lever, *Inorganic Electronic Spectroscopy*, Elsevier Publishing Company, Amsterdam, **1968**.
- [122] A. C. G. Hotze, J. A. Faiz, N. Mourtzis, G. I. Pascu, P. R. A. Webber, G. J. Clarkson, K. Yannakopoulou, Z. Pikramenou, M. J. Hannon, *Dalton Trans.* **2006**, 3025–3034. doi: 10.1039/B518027A.
- [123] R. L. Lord, M. M. Allard, R. A. Thomas, O. S. Odongo, H. B. Schlegel, Y.-J. Chen, J. F. Endicott, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 1185–1198. doi: 10.1021/ic300935k.

- [124] J. Lian, D. Li, R. Jiang, J. Yan, S. F. Liu, F. Zhang, *Adv. Funct. Mater.* **2025**, e12007. doi: 10.1002/adfm.202512007.
- [125] S. Chen, K. Li, F. Zhao, L. Zhang, M. Pan, Y.-Z. Fan, J. Guo, J. Shi, C.-Y. Su, *Nat. Commun.* **2016**, 7, 13169. doi: 10.1038/ncomms13169.
- [126] D. Li, R. Li, Z. Qi, X. Feng, J. Cai, X. Shi, *Inorg. Chem. Commun.* **2001**, 4, 483–485. doi: 10.1016/S1387-7003(01)00252-0.
- [127] W. G. Rehfuß, A. Kalytta-Mewes, M. Kraft, D. Volkmer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2025**, 28, e202500190. doi: 10.1002/ejic.202500190.
- [128] J. Díez, S. Falagán, P. Gamasa, J. Gimeno, *Polyhedron* **1988**, 7, 37–42. doi: 10.1016/S0277-5387(00)81179-1.
- [129] C. F. Macrae, I. Sovago, S. J. Cottrell, P. T. A. Galek, P. McCabe, E. Pidcock, M. Platings, G. P. Shields, J. S. Stevens, M. Towler, P. A. Wood, *J. Appl. Crystallogr.* **2020**, 53, 226–235. doi: 10.1107/S1600576719014092.
- [130] M. Biner, H. B. Büergi, A. Ludi, C. Röhr, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 5197–5203. doi: 10.1021/ja00039a034.
- [131] H. V. R. Dias, H.-J. Kim, *Organometallics* **1996**, 15, 5374–5379. doi: 10.1021/om960727p.
- [132] S. Kümmel, *Adv. Energy Mater.* **2017**, 7, 1700440. doi: 10.1002/aenm.201700440.
- [133] A. Mandal, J. M. Herbert, *J. Phys. Chem. Lett.* **2025**, 16, 2672–2680. doi: 10.1021/acs.jpclett.5c00086.
- [134] a) M. Trif, F. Troiani, D. Stepanenko, D. Loss, *Phys. Rev. Lett.* **2008**, 101, 217201. doi: 10.1103/PhysRevLett.101.217201.; b) J. F. Nossa, M. F. Islam, C. M. Canali, M. R. Pederson, *Phys. Rev. B* **2012**, 85. doi: 10.1103/PhysRevB.85.085427.; c) B. Kintzel, M. Böhme, J. Liu, A. Burkhardt, J. Mrozek, A. Buchholz, A. Ardavan, W. Plass, *Chem. Commun.* **2018**, 54, 12934–12937. doi: 10.1039/C8CC06741D.;
- [135] a) N. F. Chilton, R. P. Anderson, L. D. Turner, A. Soncini, K. S. Murray, *J. Comput. Chem.* **2013**, 34, 1164–1175. doi: 10.1002/jcc.23234.; b) E. König, G. König, *Selected diamagnetic ionic susceptibilities, Pascal constants, and one-electron spin-orbit coupling constants*, Springer, Berlin, **1984**;
- [136] A. Abragam, B. Bleaney, *Electron paramagnetic resonance of transition ions*, Clarendon Press, Oxford, **1970**.
- [137] J. B. Goodenough, *Magnetism and the chemical bond*, Krieger, Huntington, NY, **1976**.
- [138] J. Fritzsche, M. Grzywa, D. Denysenko, S. Reschke, K. Sugimoto, H.-A. Krug von Nidda, D. Schmidtner, D. Volkmer, *Dalton Trans.* **2018**, 47, 12750–12758. doi: 10.1039/C8DT02841A.
- [139] D. L. Huber, M. S. Seehra, *J. Phys. Chem. Solids* **1975**, 36, 723–725. doi: 10.1016/0022-3697(75)90094-3.

11 Anhang

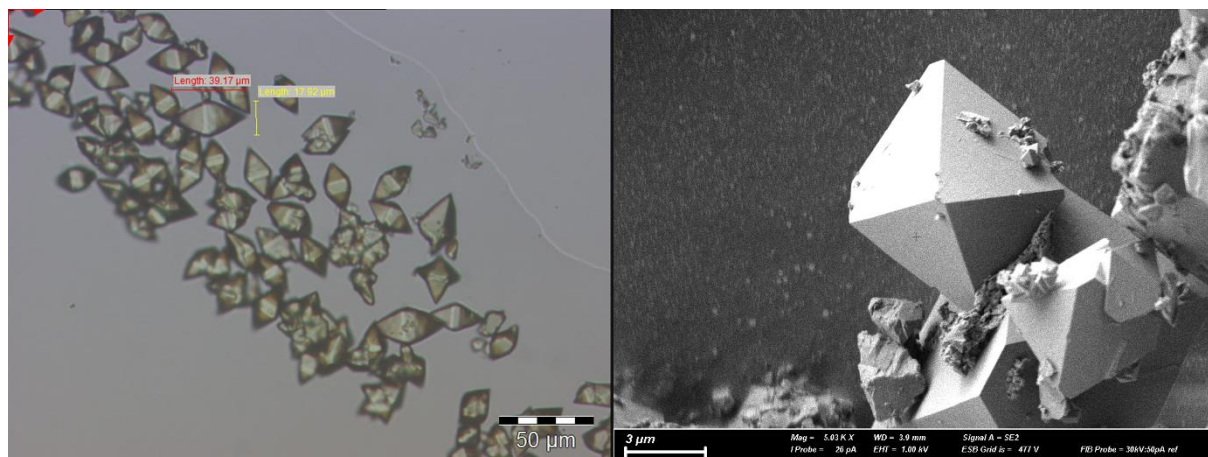


Abbildung A1. Optische (links) und Rasterelektronenmikroskop (rechts) Bilder von Verbindung (1).

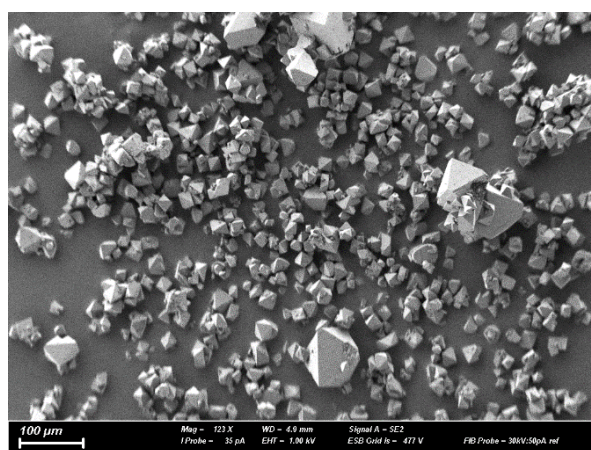


Abbildung A2. Rasterelektronenmikroskopbild von Verbindung (2).

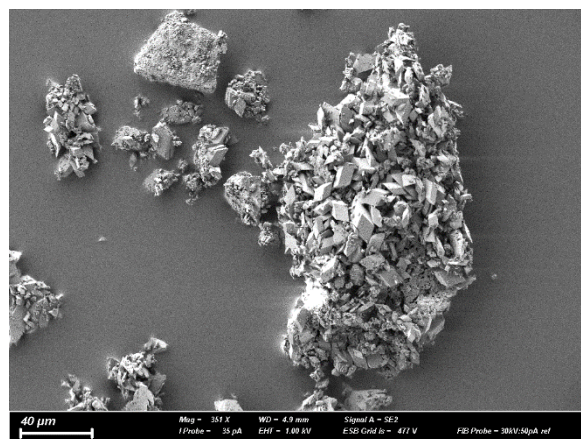


Abbildung A3. Rasterelektronenmikroskopbild von Verbindung (3).

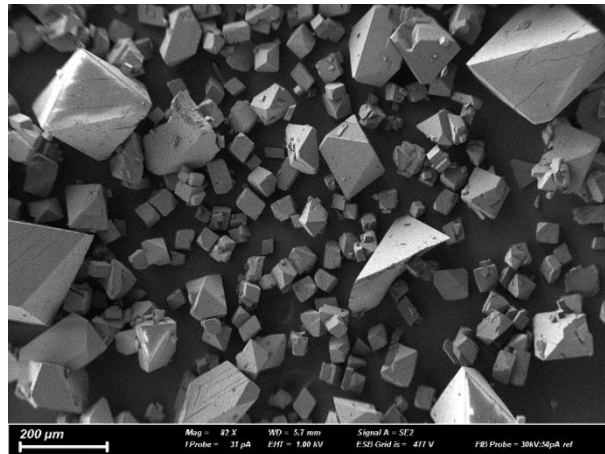


Abbildung A4. Rasterelektronenmikroskopbild von Verbindung (4).

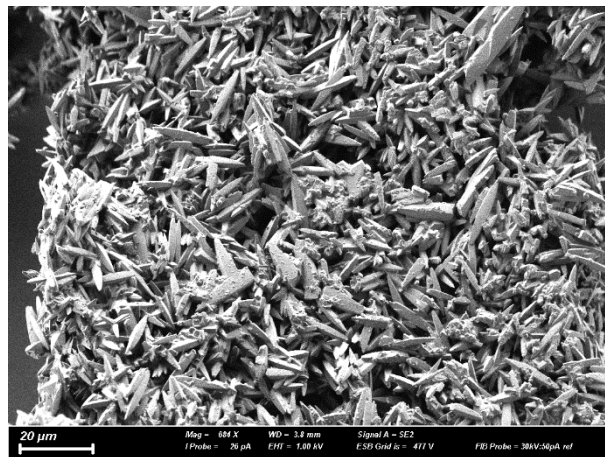


Abbildung A5. Rasterelektronenmikroskopbild von Verbindung (6).

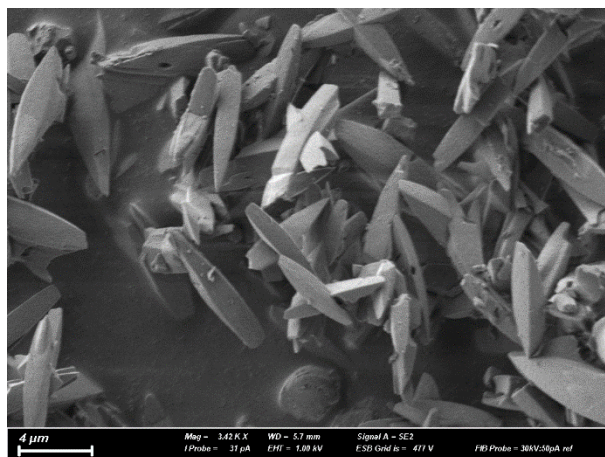


Abbildung A6. Rasterelektronenmikroskopbild von Verbindung (7).

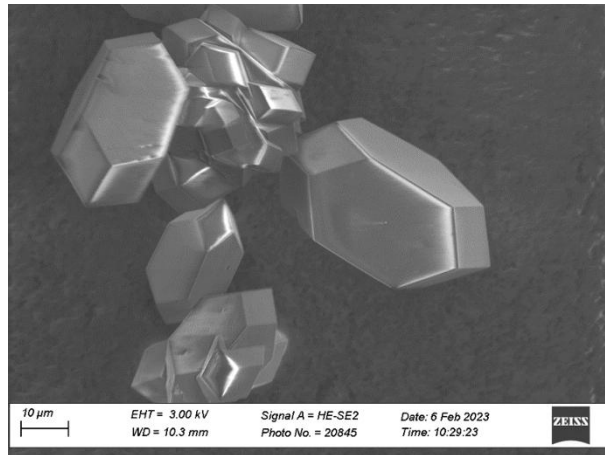


Abbildung A7. Rasterelektronenmikroskopbild von Verbindung (8).

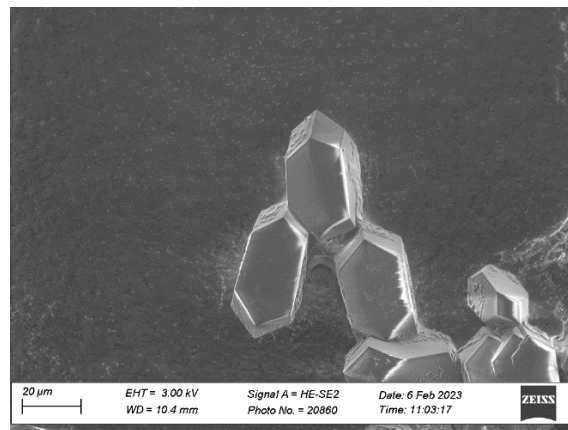


Abbildung A8. Rasterelektronenmikroskopbild von Verbindung (9).

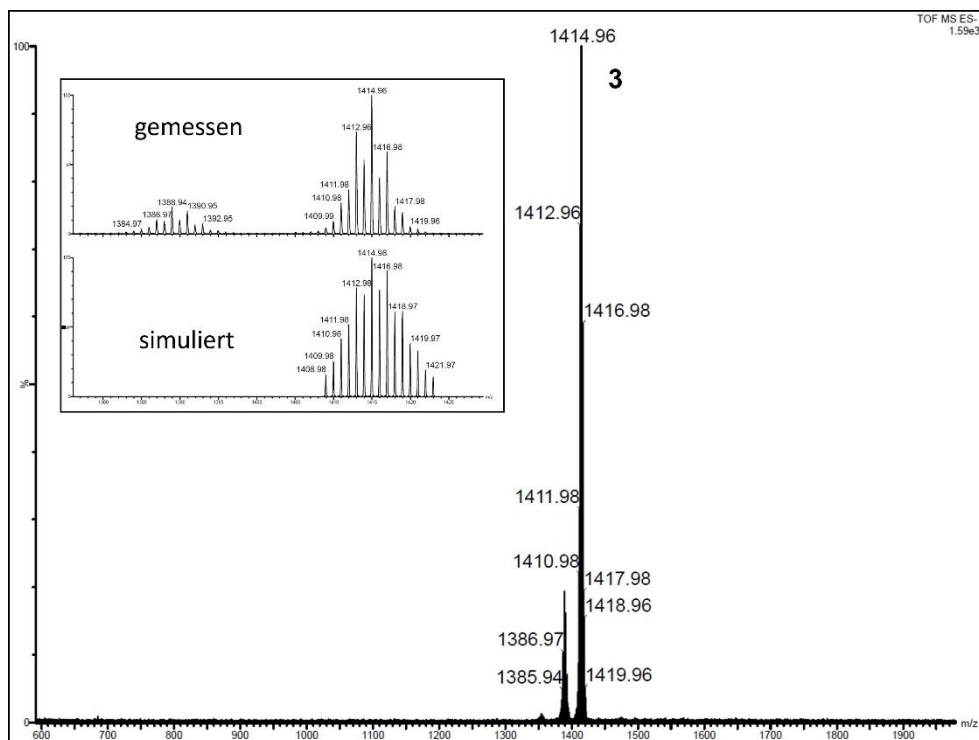


Abbildung A 10. Massenspektrum (ESI-MS) im negativen Modus von Verbindung (3) als $[\text{RuNi}_4\text{Cl}_4(\text{Me}_2\text{bta})_6(\text{OMe})_2]^{2-}$. Peak bei 1388 m/z entspricht $[\text{RuNi}_4\text{Cl}_4(\text{Me}_2\text{bta})_6\text{Cl}]^-$.

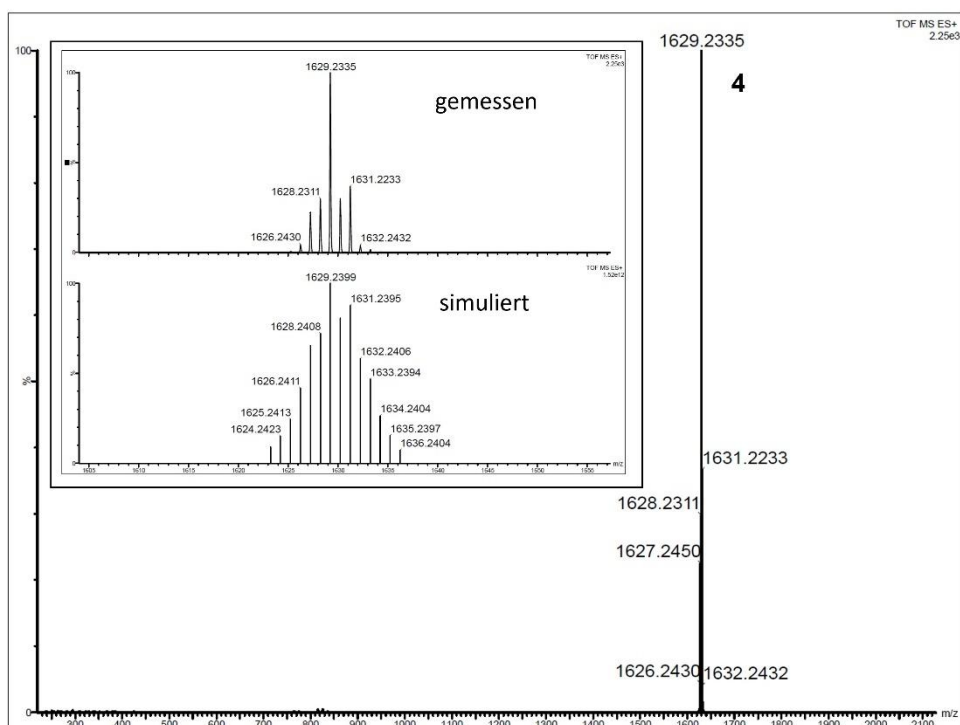


Abbildung A 9. Massenspektrum (ESI-MS) im positiven Modus von Verbindung (4) als $[\text{RuCu}_4(\text{acac})_4(\text{Me}_2\text{bta})_6]^+$.

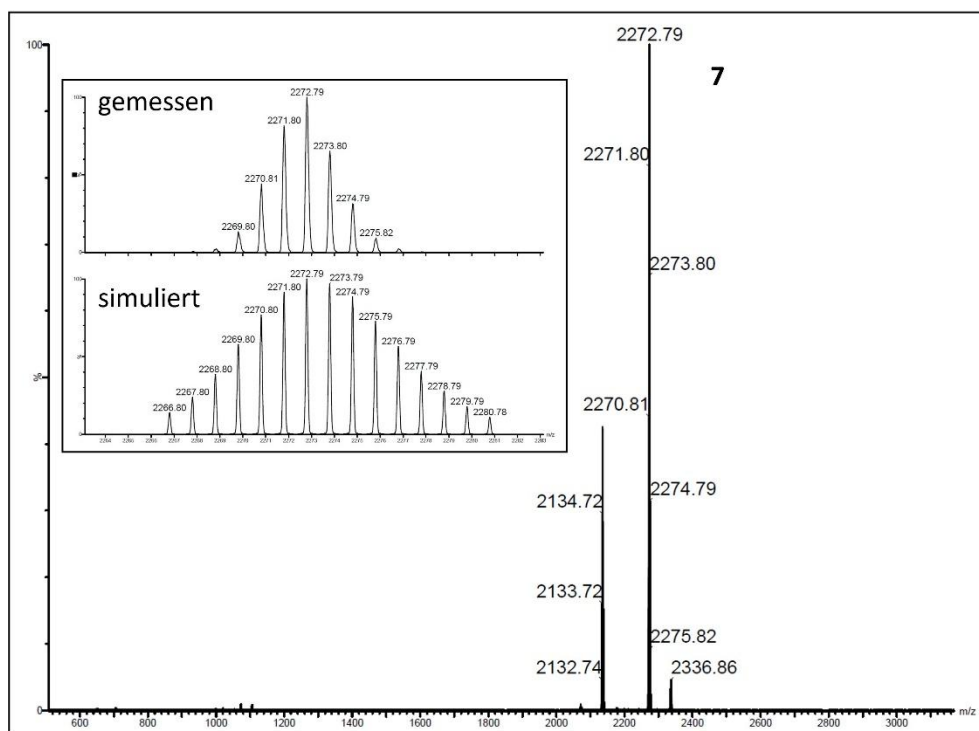


Abbildung A 11. Massenspektrum (ESI-MS) im positiven Modus von Verbindung (7) als $[\text{RuNi}_4(\text{Me}_2\text{bta})_6(\text{Tp}^*)_4-2 \text{ pyrazolat} + 2 \text{ MeOH}]$.

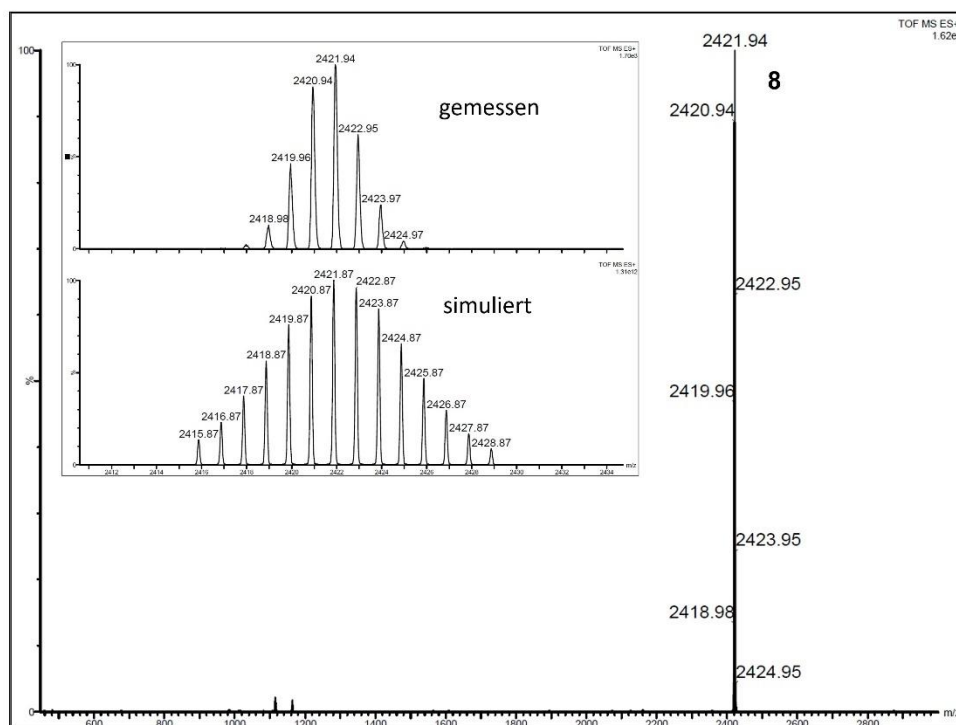


Abbildung A 12. Massenspektrum (ESI-MS) im positiven Modus von Verbindung (8) als $[\text{RuCu}_4(\text{Me}_2\text{bta})_6(\text{Tp}^*)_4]^+$.

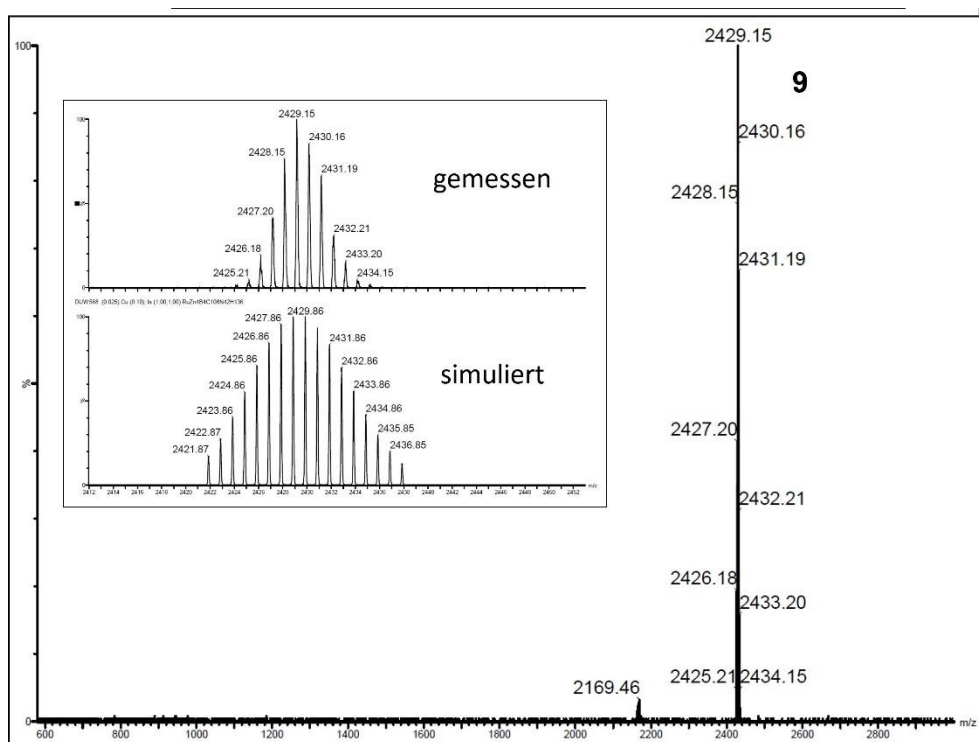


Abbildung A13. Massenspektrum (ESI-MS) im positiven Modus von Verbindung (9) als $[\text{RuZn}_4(\text{Me}_2\text{bta})_6(\text{Tp}^*)_4]^+$.

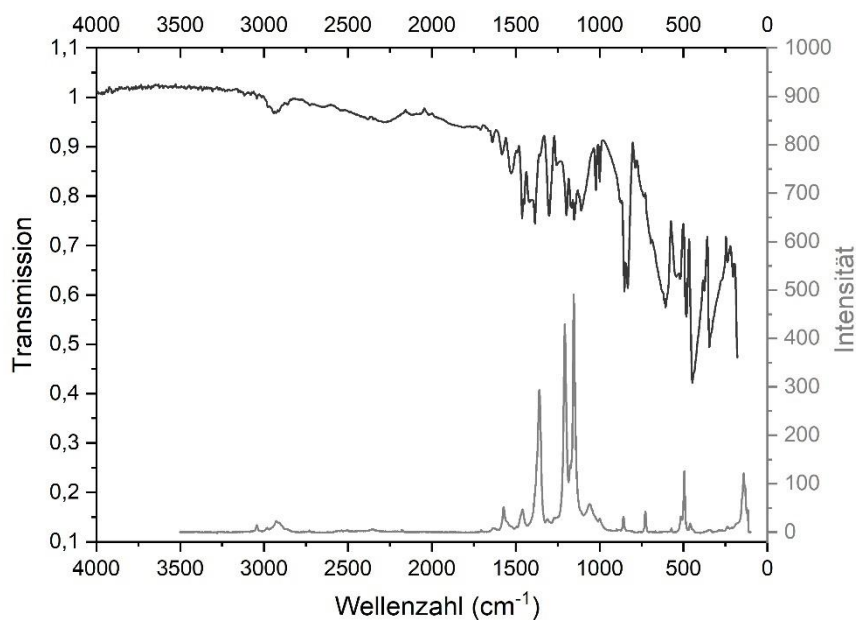


Abbildung A14. FT-IR und Raman-Spektrum von Verbindung (1).

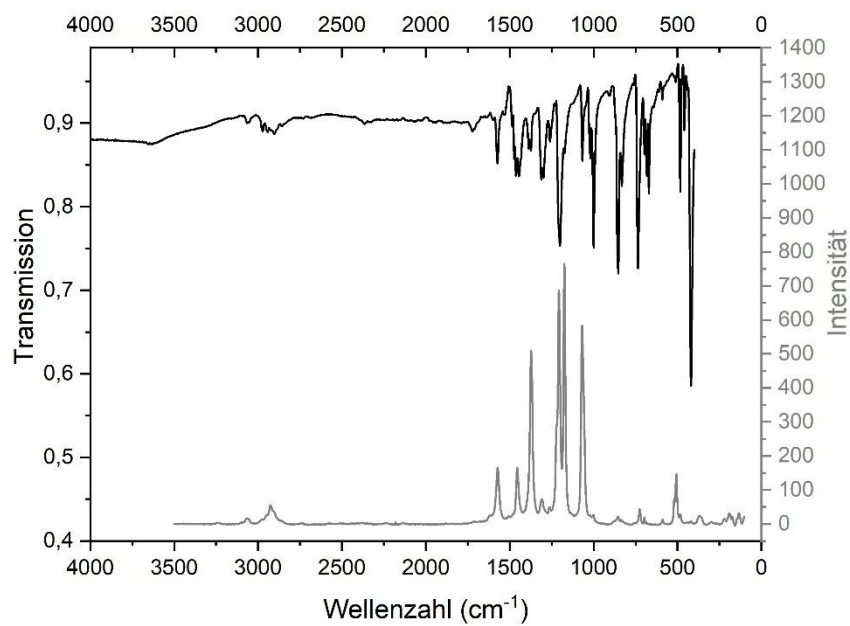


Abbildung A15. FT-IR und Raman-Spektrum von Verbindung (3).

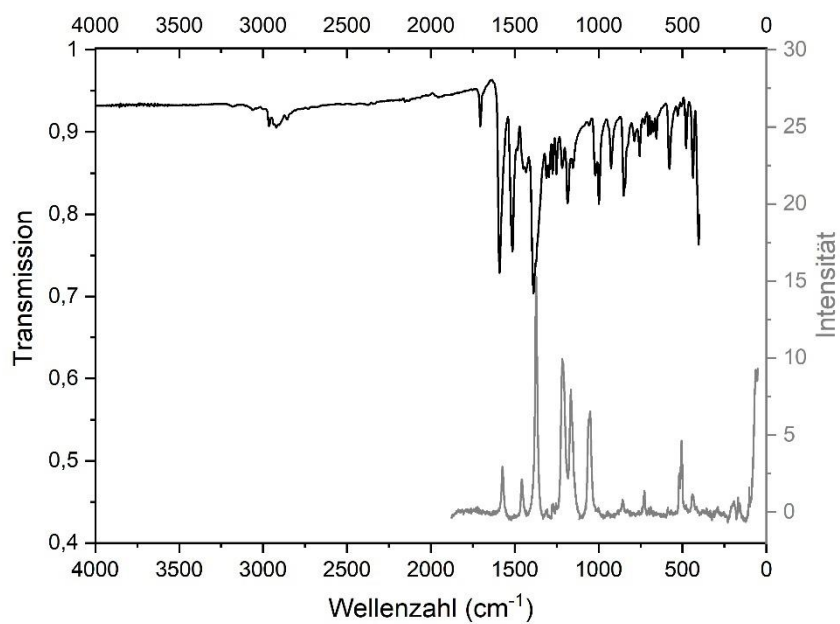


Abbildung A16. FT-IR und Raman-Spektrum von Verbindung (4).

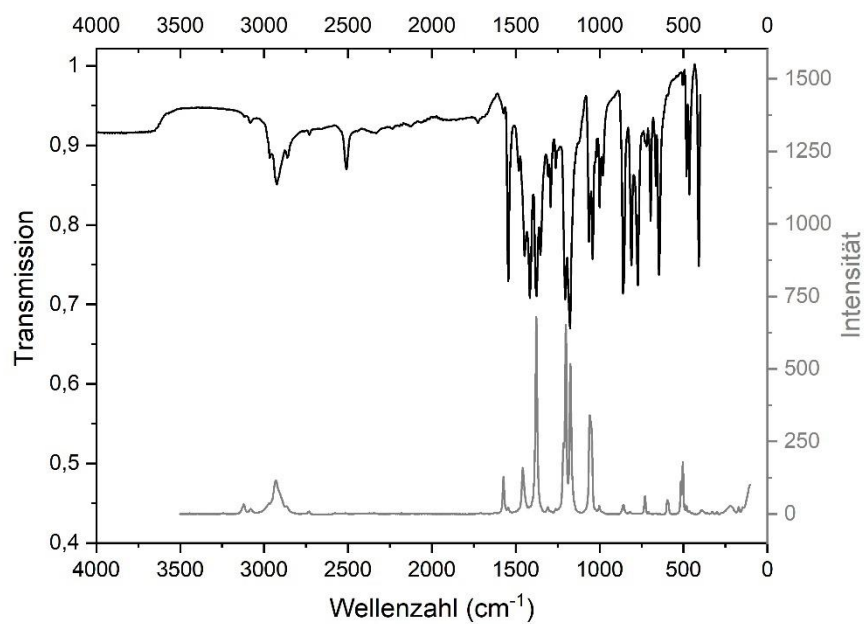


Abbildung A17. FT-IR und Raman-Spektrum von Verbindung (7).

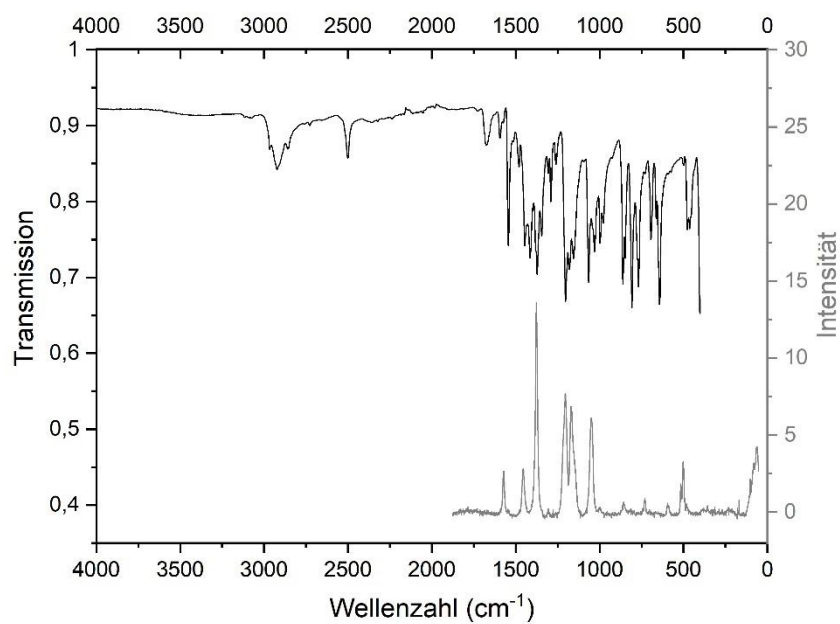


Abbildung A18. FT-IR und Raman-Spektrum von Verbindung (8).

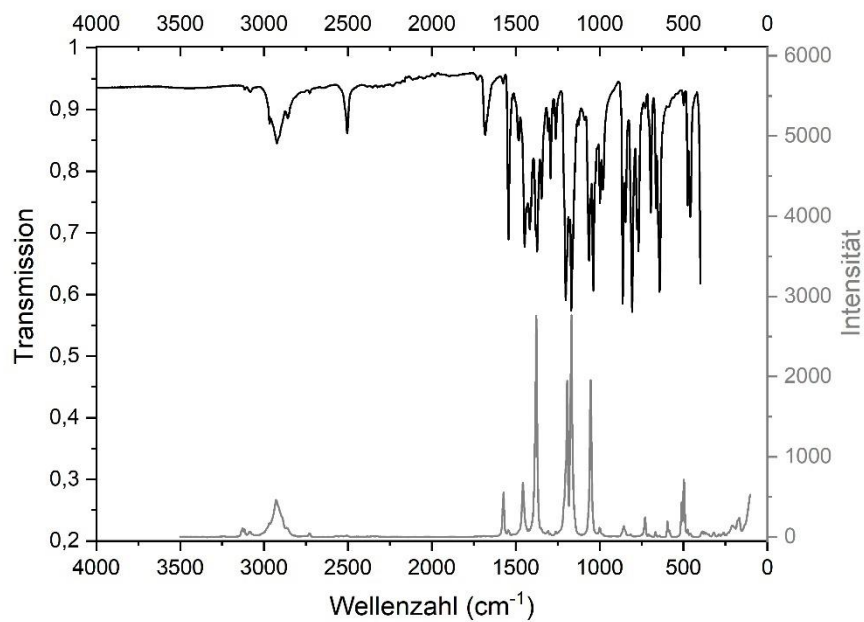


Abbildung A19. FT-IR und Raman-Spektrum von Verbindung (9).

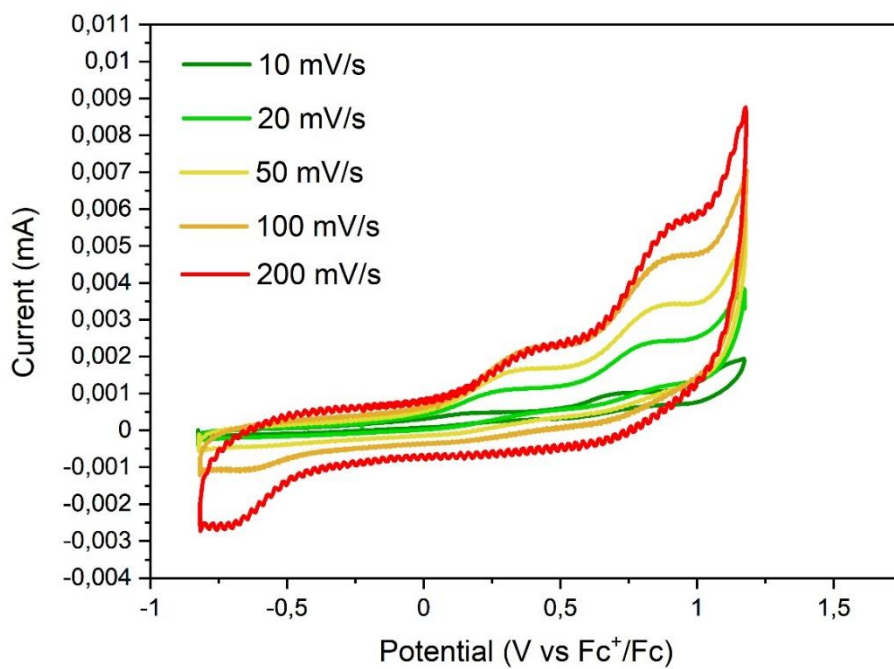


Abbildung A20. CV-Messungen von Verbindung (6) bei den Scanraten von 10, 20, 50, 100 und 200 mV s⁻¹.

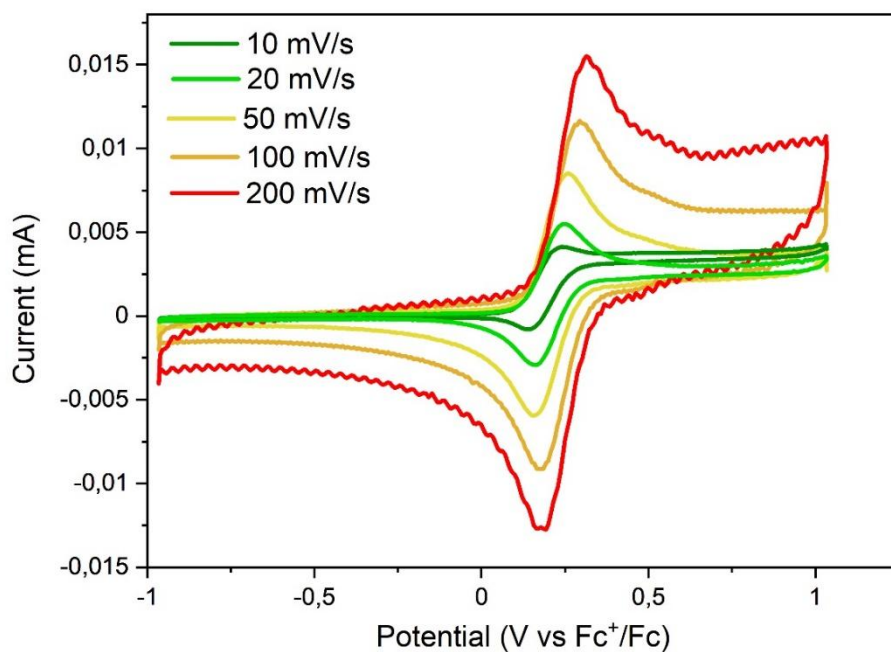


Abbildung A21. CV-Messungen von Verbindung (7) bei den Scanraten von 10, 20, 50, 100 und 200 mV s⁻¹.

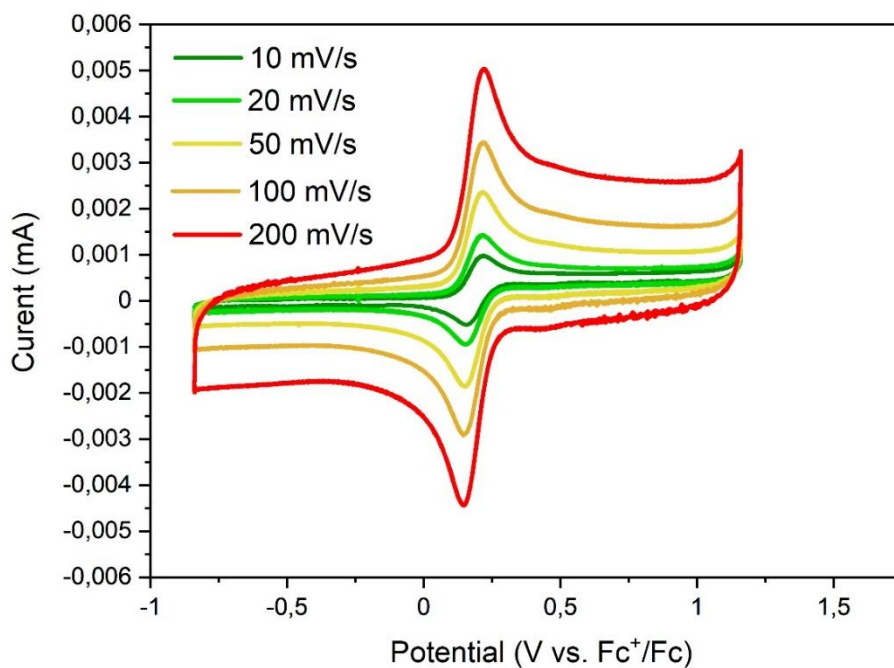


Abbildung A22. CV-Messungen von Verbindung (9) bei den Scanraten von 10, 20, 50, 100 und 200 mV s⁻¹.

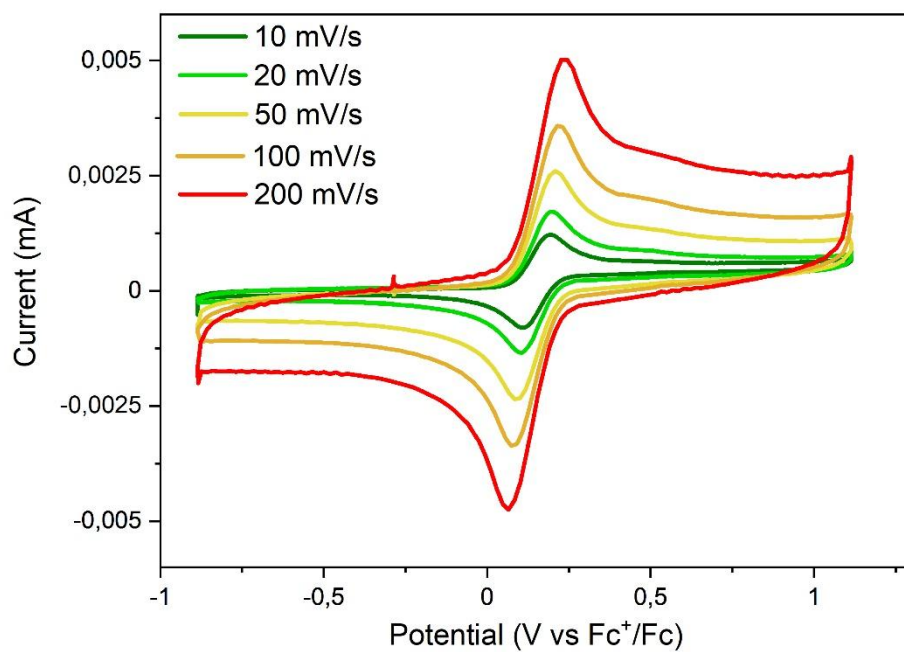


Abbildung A23. CV-Messungen von Verbindung (9) bei den Scanraten von 10, 20, 50, 100 und 200 mV s^{-1} .

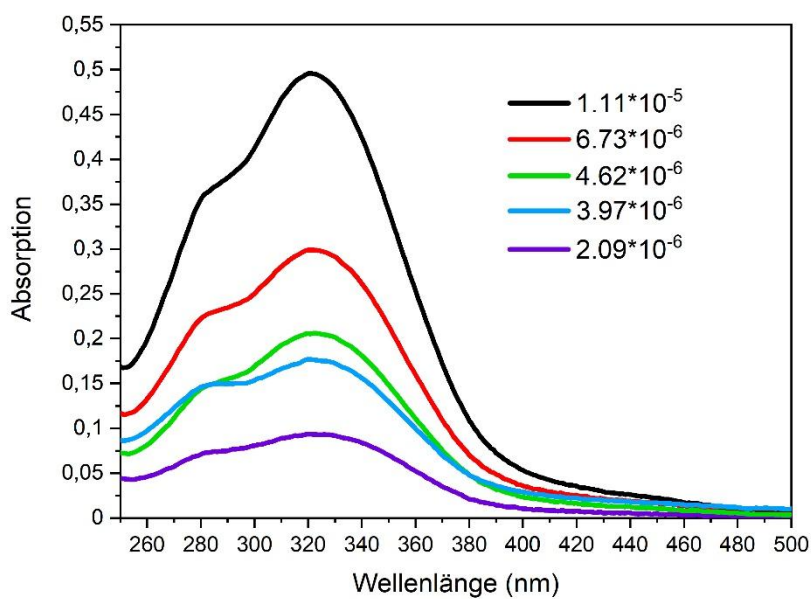


Abbildung A24. Konzentrationsabhängigkeit der UV-vis-Absorption für Verbindung (2) in Ethanol.

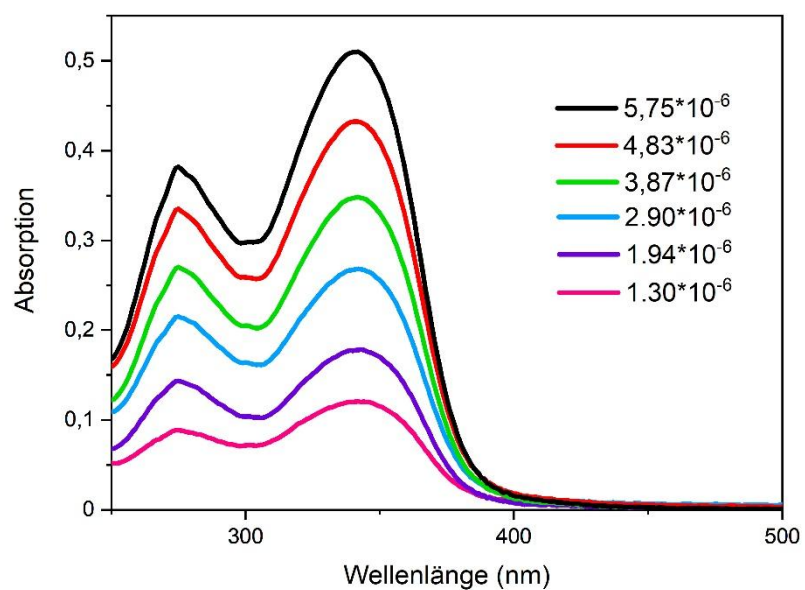


Abbildung A25. Konzentrationsabhängigkeit der UV-vis-Absorption für Verbindung (3) in Ethanol.

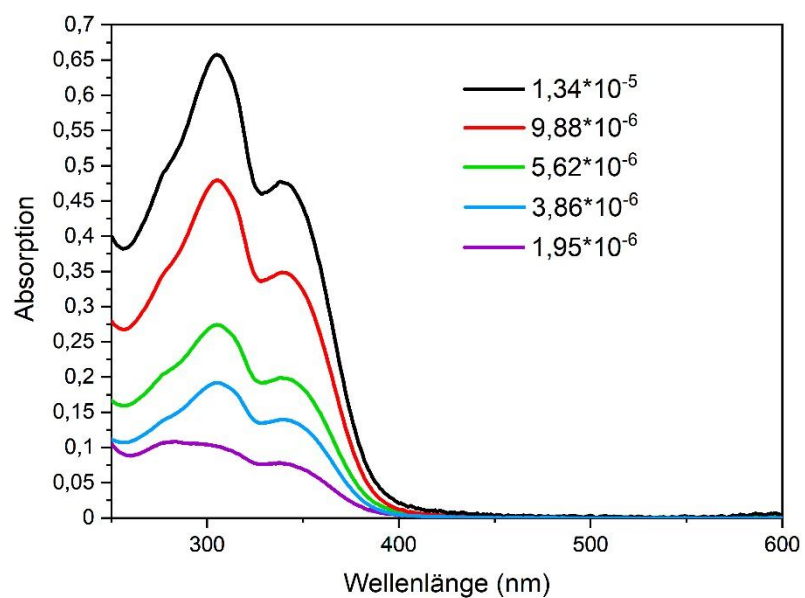


Abbildung A26. Konzentrationsabhängigkeit der UV-vis-Absorption für Verbindung (4) in Trichlormethan.

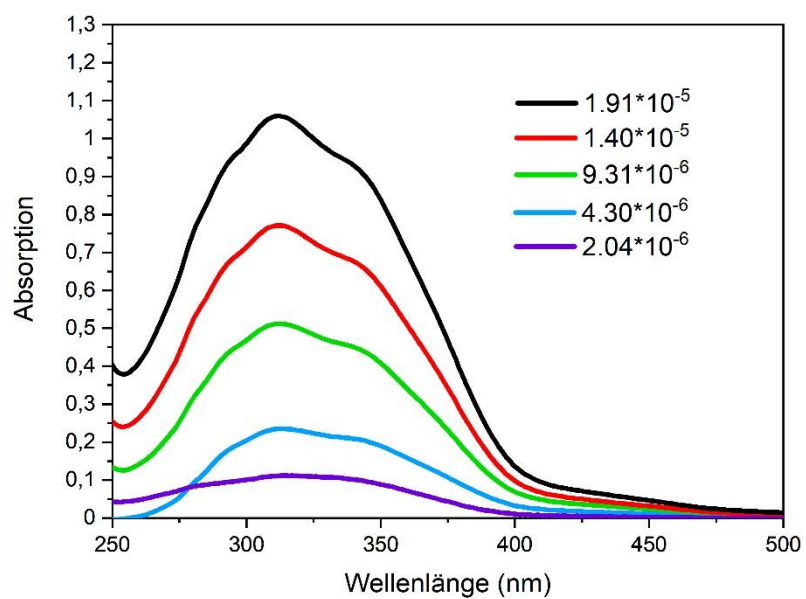


Abbildung A27. Konzentrationsabhängigkeit der UV-vis-Absorption für Verbindung (6) in Trichlormethan.

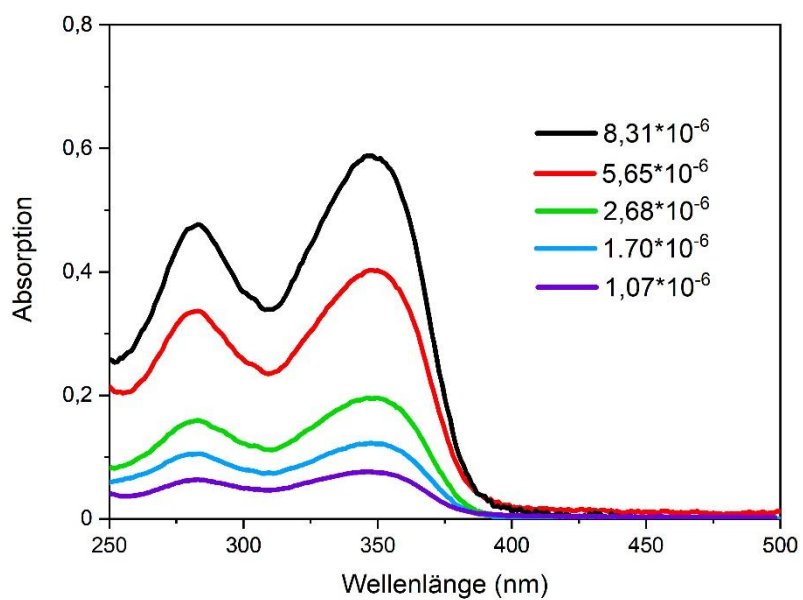


Abbildung A 28. Konzentrationsabhängigkeit der UV-vis-Absorption für Verbindung (7) in Trichlormethan.

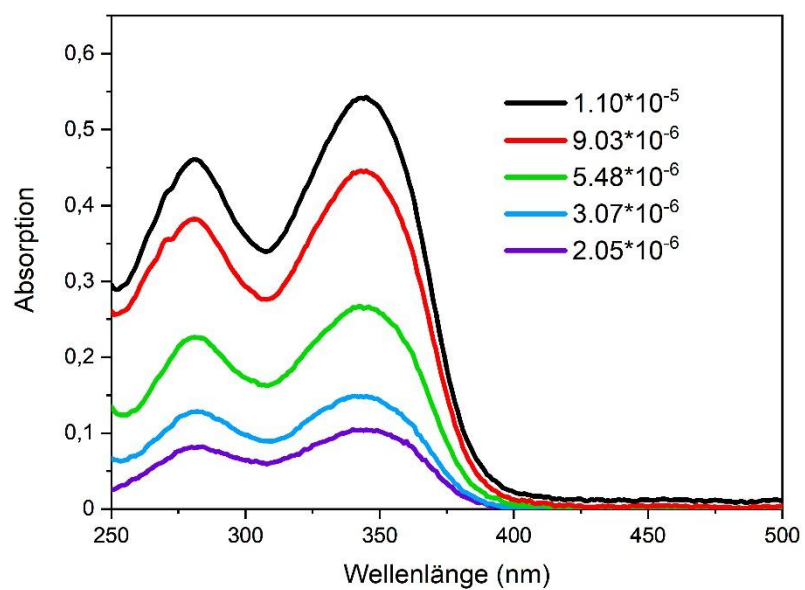


Abbildung A29. Konzentrationsabhängigkeit der UV-vis-Absorption für Verbindung (8) in Trichlormethan.

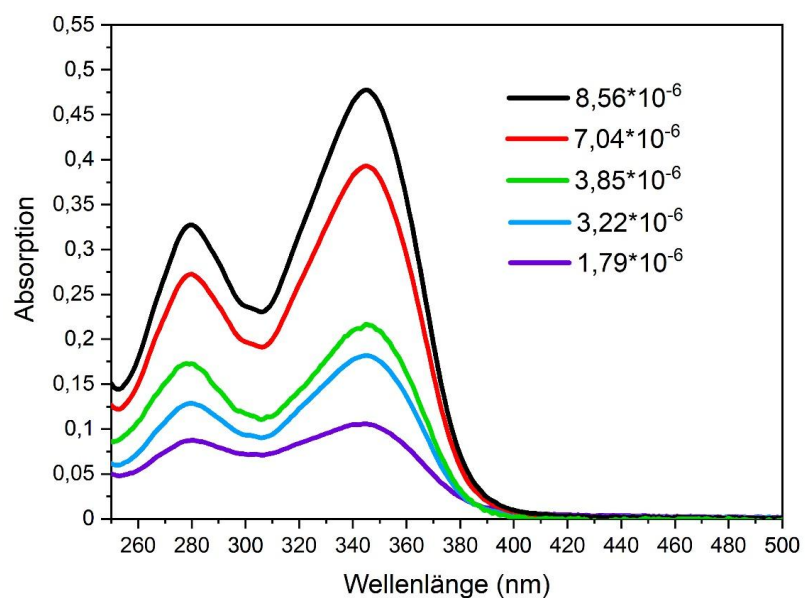


Abbildung A30. Konzentrationsabhängigkeit der UV-vis-Absorption für Verbindung (9) in Trichlormethan.

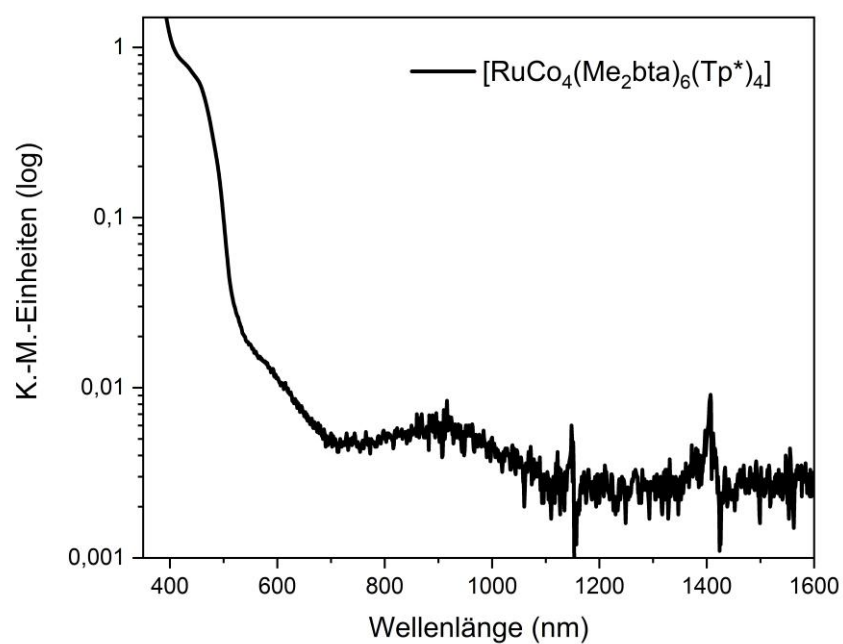


Abbildung A31. Pulver UV-vis Spektrum von Verbindung (6).

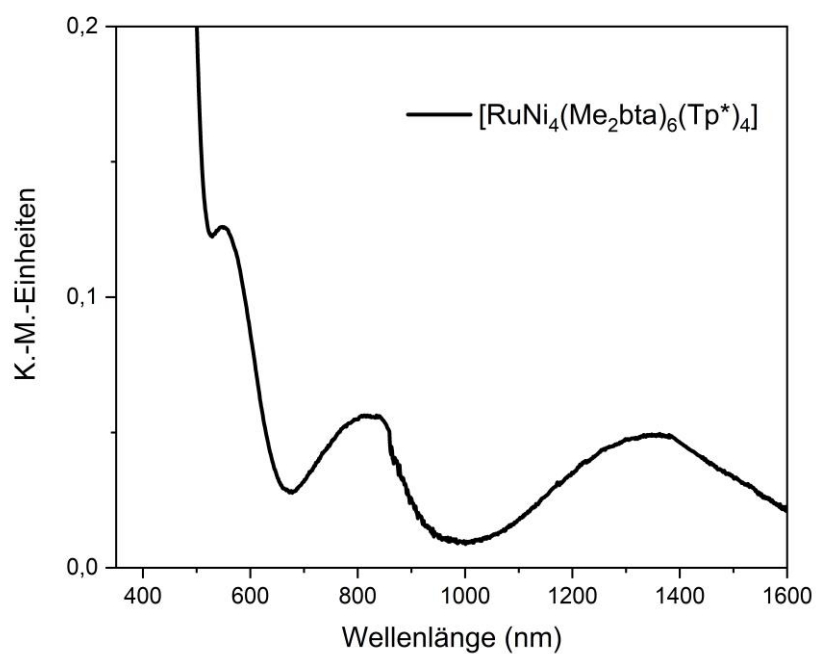


Abbildung A32. Pulver UV-vis Spektrum von Verbindung (7).

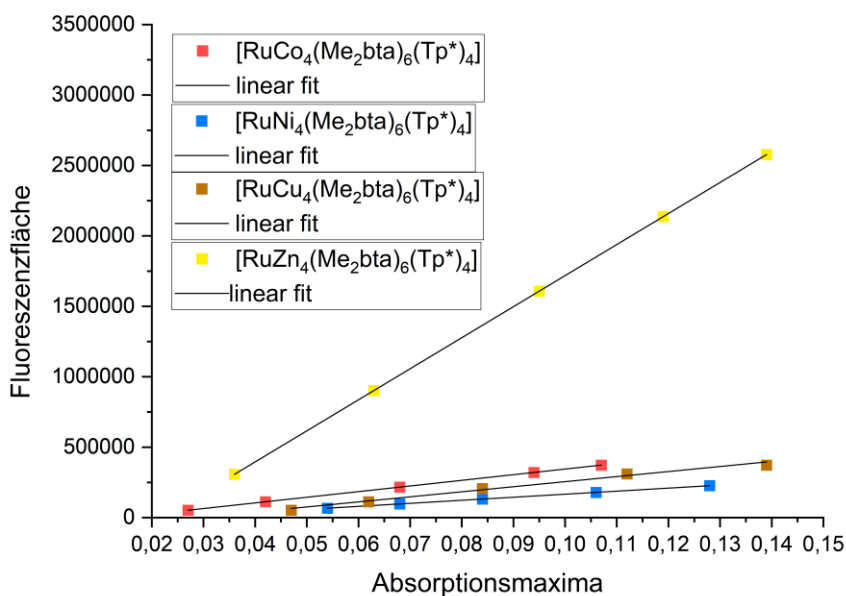


Abbildung A33. Bestimmung der Fluoreszenzquantenausbeuten über die Steigung der linearen Regression von Fläche unter dem Emissionsspektrum (integrierte Fluoreszenzintensität) gegenüber der maximalen Absorption für die Verbindungen (6), (7), (8) und (9).

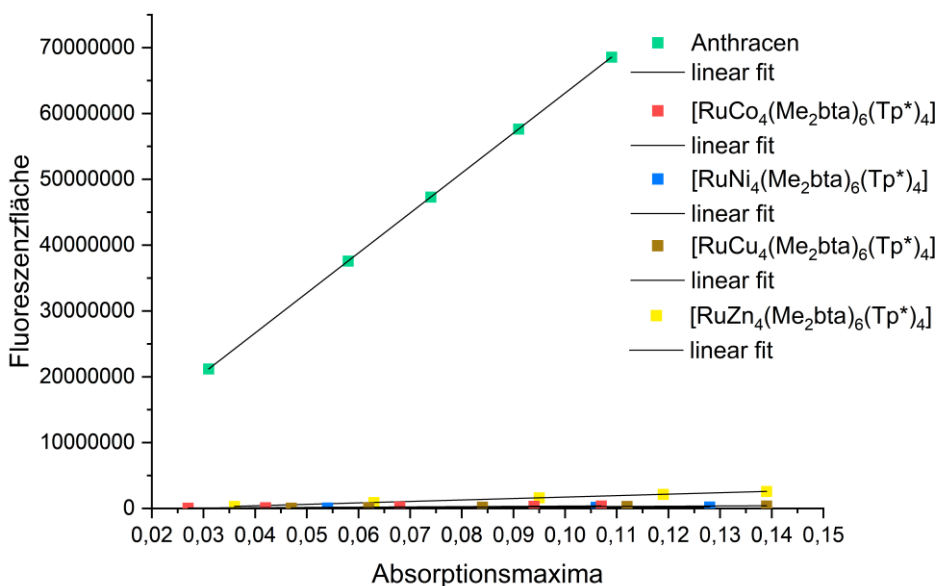


Abbildung A34. Quantenausbeute bestimmt durch die Steigung der linearen Regression von der Fläche unter dem Emissionsspektrum (integrierte Fluoreszenzintensität) gegenüber der maximalen Absorption für die Verbindungen (6), (7), (8), (9) und Anthracen.

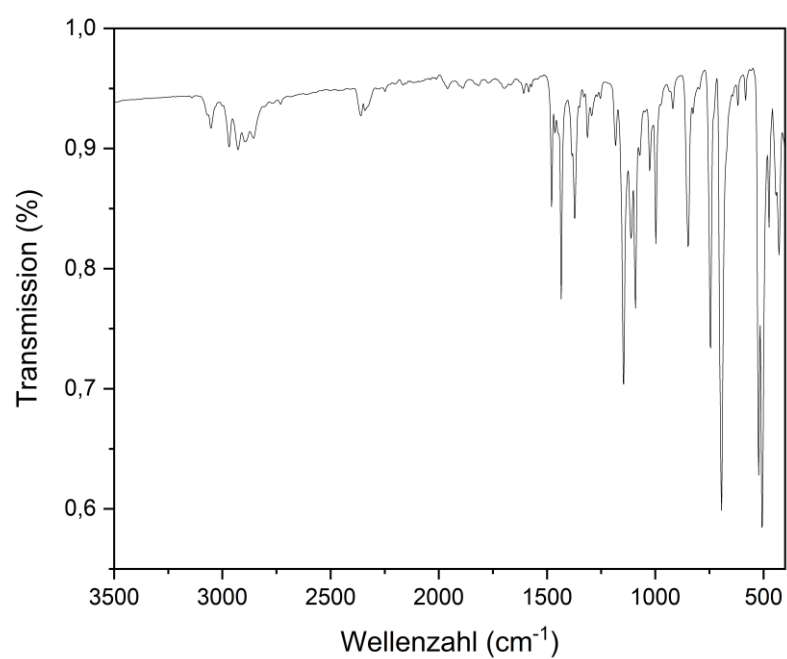


Abbildung A35. Vollständiges IR Spektrum von Verbindung (10).

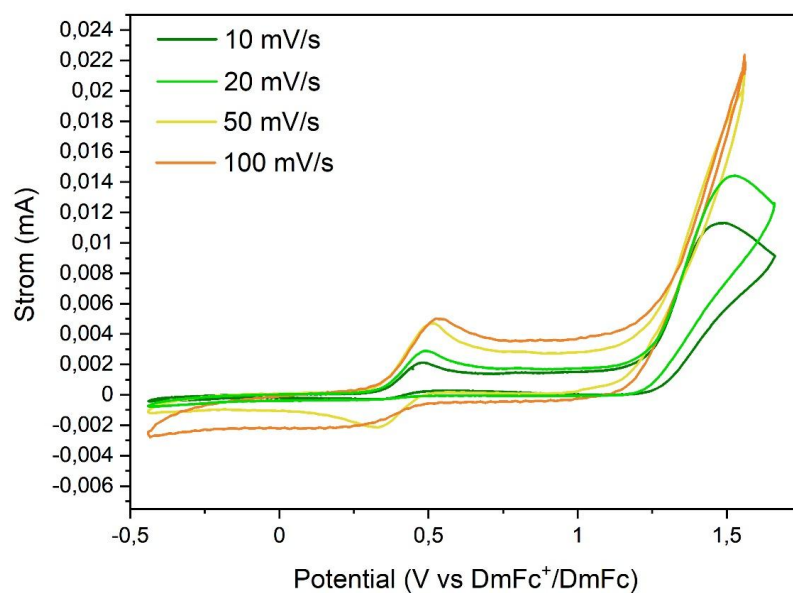


Abbildung A36. CV-Messungen der Verbindung (10) bis 1,65 V gegen DmFc⁺/DmFc bei Scanraten von 10, 20, 50 und 100 mV s⁻¹

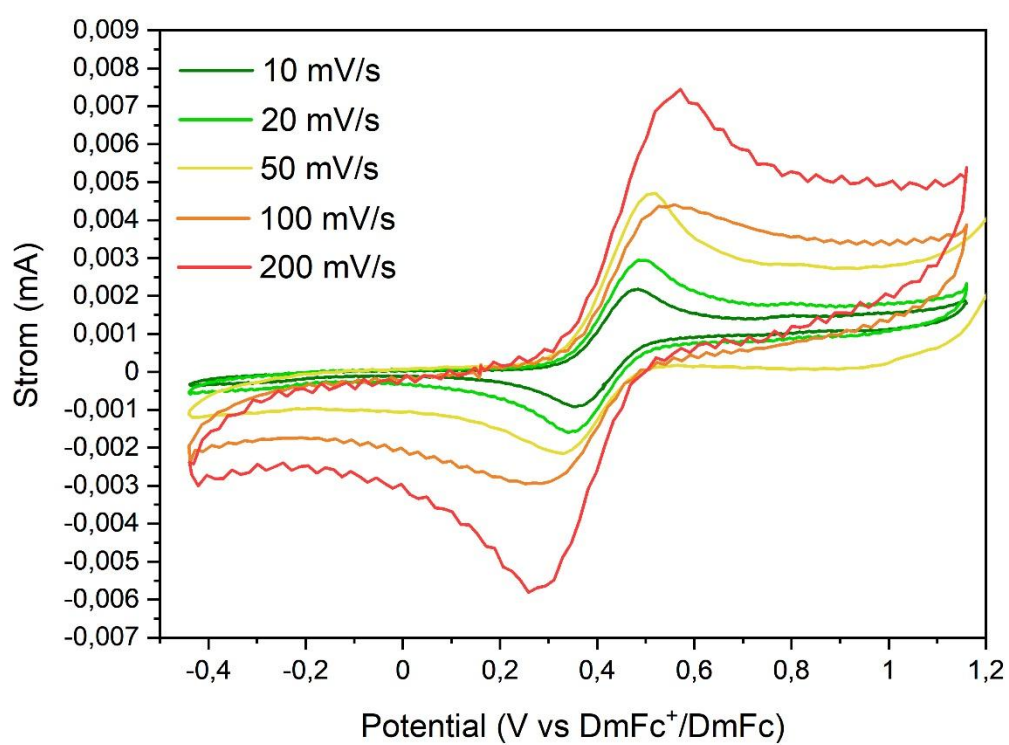


Abbildung A37. CV-Messungen der Verbindung (10) bis 1,15 V gegen DmFc⁺/DmFc bei Scanraten von 10, 20, 50, 100 und 200 mV s⁻¹

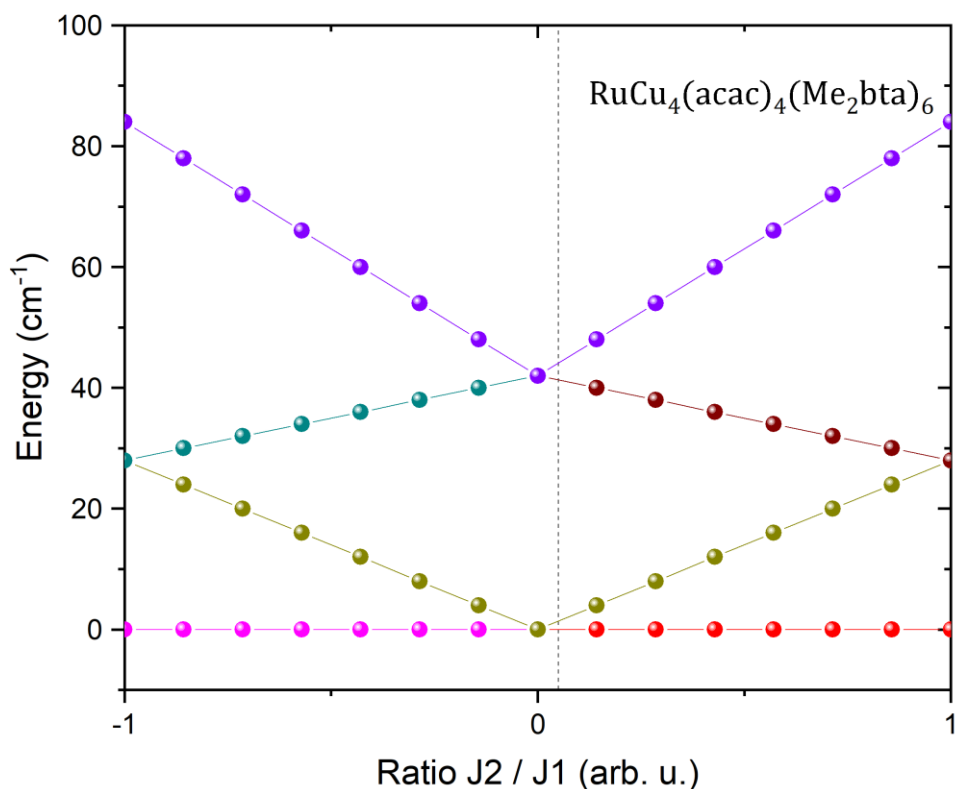


Abbildung A38. Energieniveaus der möglichen Gesamtspinzustände (16 Konfigurationen) von Verbindung (4) als Funktion des Verhältnisses J_2/J_1 . Das Modell basiert auf einem Heisenberg-Hamiltonian für vier $S = 1/2$ -Zentren mit einem dominanten antiferromagnetischen Austauschparameter J_1 zwischen den drei Cu(1)-Zentren und einem schwächeren Austauschparameter J_2 zwischen Cu(1) und Cu(2). Die gestrichelte Linie markiert das aus der simultanen Anpassung von Suszeptibilitäts- und Magnetisierungsdaten abgeleitete Verhältnis J_2/J_1 . Für $J_2 = 0$ bilden die drei Cu(1)-Zentren ein antiferromagnetisch frustriertes Dreieck mit einem effektiven Gesamtspin $S_{\text{eff}} = 1/2$, während das Cu(2)-Zentrum als nahezu entkoppelter $S = 1/2$ -Spin verbleibt. Daraus resultieren ein zwölfmal entarteter Grundzustand (Kombinationen von $S_{\text{eff}} = 1/2$ und dem freien $S = 1/2$) sowie ein vierfach entarteter angeregter Zustand ($S_{\text{eff}} = 3/2$ gekoppelt mit $S = 1/2$). Für $J_2 \neq 0$ spalten die Energieniveaus entsprechend der relativen Ausrichtung des effektiven Dreieckspins und des Cu(2)-Spins auf. Im Grenzfall $J_2 = J_1$ entstehen drei Energieniveaus, die den drei Gesamtspin-Zuständen des Vier-Spin-Systems entsprechen ($S = 0, 1$ und 2).

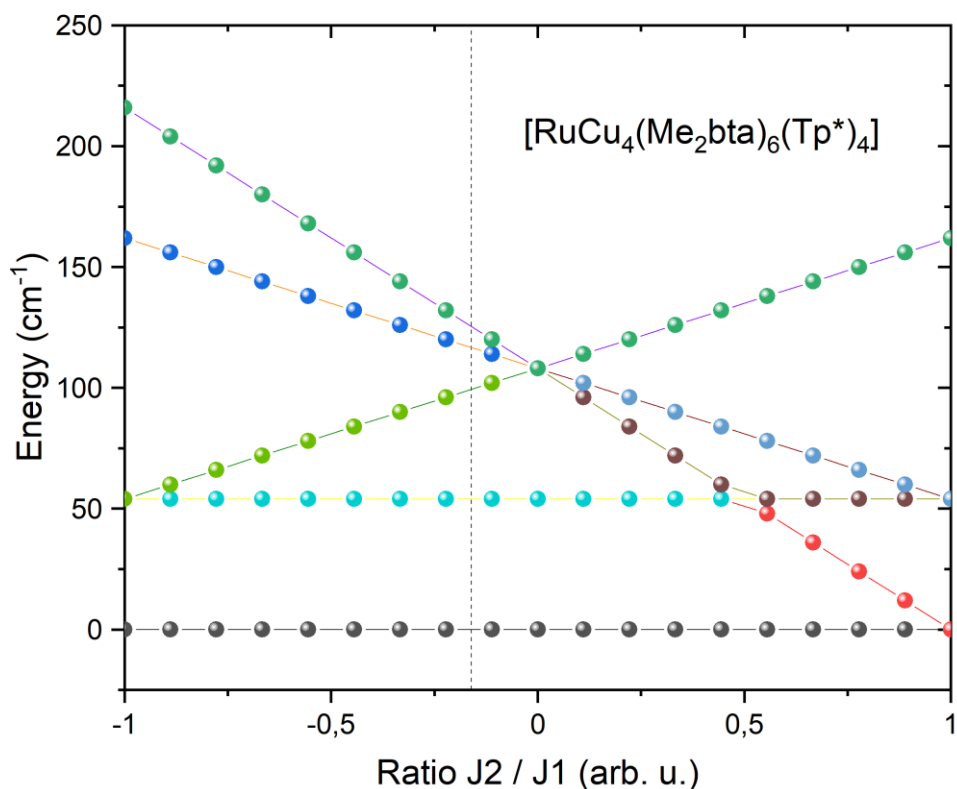


Abbildung A39. Energieniveaus der möglichen Gesamtspinzustände (16 Konfigurationen) von Verbindung (8) als Funktion des Verhältnisses J_2/J_1 . Das Modell basiert auf einem Heisenberg-Hamiltonian für vier $S=1/2$ -Zentren mit einem dominanten antiferromagnetischen Austauschparameter J_1 , der zwei stark gekoppelte Singulett-Dimere bildet, sowie einem schwächeren Austauschparameter J_2 , der die beiden Dimere miteinander verbindet. Die gestrichelte Linie markiert das aus der simultanen Anpassung der Suszeptibilitäts- und Magnetisierungsdaten bestimmte Verhältnis J_2/J_1 . Im Grenzfalle $J_2 = 0$ besteht der Grundzustand aus zwei Singulett-Dimeren (vierfach entartet). Der erste angeregte Zustand entspricht einer gebrochenen Dimerbindung (achtfach entartet), während der zweite angeregte Zustand zwei gebrochenen Dimeren entspricht (vierfach entartet). Für $J_2 \neq 0$ spalten die Energieniveaus aufgrund der relativen Ausrichtung der beiden Dimer-Spins auf. Im symmetrischen Grenzfalle $J_2 = J_1$ entstehen drei Energieniveaus, die den Gesamtspinzuständen des Vier-Spin-Systems entsprechen ($S = 0, 1$ und 2).