

**Synthese und Charakterisierung  
von Übergangsmetallkomplexen mit  
heteroaromatisch- und acetamido-funktionalisierten  
1,4,7-Triazacyclononanen**

Dissertation  
zur Erlangung des Grades  
eines Doktors der Naturwissenschaften  
der Fakultät der Chemie  
an der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von  
**Daniela Nühlen**

Bochum 1997

## Inhaltsverzeichnis

|          |  |           |
|----------|--|-----------|
| <b>1</b> | <b>Einleitung</b>  | <b>1</b>  |
| <b>2</b> | <b>Synthese und Charakterisierung der Liganden</b>   | <b>4</b>  |
| <b>3</b> | <b>Kupferkomplexe</b>  | <b>10</b> |
| <b>4</b> | <b>Komplexe mit dem Liganden L<sup>6</sup></b>   | <b>23</b> |
| 4.1      | Der Komplex [L <sup>6</sup> Mn](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>  | 23        |
| 4.2      | Der Komplex [L <sup>6</sup> Fe](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>  | 25        |
| 4.3      | Der Komplex [L <sup>6</sup> Co](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>  | 31        |
| 4.4      | Der Komplex [L <sup>6</sup> Ni](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>  | 35        |
| 4.5      | Der Komplex [L <sup>6</sup> Cu](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>  | 37        |
| 4.6      | Der Komplex [L <sup>6</sup> Zn](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>  | 42        |
| <b>5</b> | <b>Komplexe mit dem Liganden L<sup>2</sup></b>   | <b>52</b> |
| 5.1      | Die Komplexe [L <sup>2</sup> MnBr](ClO <sub>4</sub> ) und [L <sup>2</sup> Mn(N <sub>3</sub> )](ClO <sub>4</sub> )  | 52        |
| 5.2      | Die Komplexe [L <sup>2</sup> FeX](ClO <sub>4</sub> ), X = Cl <sup>-</sup> , Br <sup>-</sup> und I <sup>-</sup> und [L <sup>2</sup> FeCl](BPh <sub>4</sub> )  | 56        |
| 5.3      | Die Komplexe [L <sup>2</sup> FeX](ClO <sub>4</sub> ), X = OCN <sup>-</sup> , SCN <sup>-</sup> und NI <sup>-</sup>  | 61        |
| 5.4      | Die Komplexe [L <sup>2</sup> CoX](ClO <sub>4</sub> ), X = Cl <sup>-</sup> und Br <sup>-</sup>  | 64        |
| 5.5      | Der Komplex [L <sup>2</sup> NiBr]Br  | 67        |
| 5.6      | Der Komplex [L <sup>2</sup> ZnBr](ClO <sub>4</sub> ) · CH <sub>3</sub> CN  | 69        |
| <b>6</b> | <b>Komplexe mit den Liganden L<sup>3</sup> und L<sup>4</sup></b>   | <b>74</b> |
| 6.1      | Die Komplexe [L <sup>3</sup> MnBr](BPh <sub>4</sub> ) und [L <sup>4</sup> MnCl](BPh <sub>4</sub> )   | 74        |
| 6.2      | Die Komplexe [L <sup>3</sup> Fe(NCCH <sub>3</sub> )](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , [L <sup>3</sup> FeBr](BPh <sub>4</sub> ) und [L <sup>3</sup> FeBr]Br  | 76        |
| 6.3      | Der Komplex [L <sup>3</sup> CoBr](BPh <sub>4</sub> )   | 86        |
| 6.4      | Die Komplexe [L <sup>3</sup> Ni(H <sub>2</sub> O)](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O und [L <sup>4</sup> Ni(H <sub>2</sub> O)](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O | 88        |
| 6.5      | Die Komplexe [L <sup>3</sup> Zn(NCCH <sub>3</sub> )](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> und [L <sup>4</sup> Zn(H <sub>2</sub> O)](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O                   | 92        |

|           |   |            |
|-----------|---|------------|
| <b>7</b>  | <b>Komplexe mit dem Liganden <math>L^{Me}</math></b>                                | <b>96</b>  |
| 7.1       | Die Komplexe $[L^{Me}CrCl](ClO_4)_2 \cdot H_2O$ und $[(L^{Me}-H)Cr(H_2O)](ClO_4)_2$ | 96         |
| 7.2       | Die Komplexe $[L^{Me}MnCl](BPh_4)$ und $[L^{Me}Mn(N_3)](BPh_4)$                     | 100        |
| 7.3       | Der Komplex $[L^{Me}_2Fe_2(\mu-O)](ClO_4)_4 \cdot 2CH_3OH$                          | 102        |
| 7.4       | Der Komplex $[L^{Me}CoCl](BPh_4)$   | 112        |
| 7.5       | Die Komplexe $[L^{Me}NiCl](BPh_4)$ und $[L^{Me}Ni(N_3)](BPh_4)$                     | 115        |
| 7.6       | Der Komplex $[L^{Me}CdCl](BPh_4)$   | 118        |
| <b>8</b>  | <b>Zusammenfassung</b>  | <b>121</b> |
| <b>9</b>  | <b>Experimenteller Teil</b>   | <b>125</b> |
| 9.1       | Methoden und Gerätebeschreibungen   | 125        |
| 9.2       | Synthese der Liganden   | 128        |
| 9.3       | Synthese der Komplexe   | 152        |
| <b>10</b> | <b>Anhang</b>   | <b>195</b> |
| 10.1      | Suszeptibilitätsmessungen   | 195        |
| 10.2      | Kristallographische Daten   | 215        |
| <b>11</b> | <b>Literaturverzeichnis</b>   | <b>222</b> |