

*Synthesestrategien und Struktur-Eigenschafts-Beziehungen  
anorganisch-organischer Hybridmaterialien  
basierend auf  
3d-Übergangsmetallchloriden und N-heterozyklischen Liganden*



Dissertation zur Erlangung des naturwissenschaftlichen Doktorgrades  
der Julius-Maximilians-Universität Würzburg

vorgelegt von

Dipl.-Chem. Franziska Andrea Brede

aus Kassel

Würzburg 2016



*Eingereicht bei der*

*Graduate School of Science and Technology am 11.04.2016*

***Mitglieder des Promotionskomitees***

*Vorsitzender: Prof. Dr. Tobias Brixner*

*Erster Supervisor: Prof. Dr. Klaus Müller-Buschbaum*

*Zweiter Supervisor: Prof. Dr. Holger Braunschweig*

*Dritter Supervisor: Prof. Dr. Ingo Fischer*

*Datum des öffentlichen Promotionskolloquiums*

*07.07.2016*

*Doktorurkunde ausgehändigt am*

---

## ***Eidesstattliche Erklärung***

Hiermit erkläre ich an Eides statt, die Dissertation „Synthesestrategien und Struktur-Eigenschafts-Beziehungen anorganisch-organischer Hybridmaterialien basierend auf 3d-Übergangsmetallchloriden und N-heterozyklischen Liganden“ eigenständig, d. h. insbesondere selbstständig und ohne Hilfe eines kommerziellen Promotionsberaters angefertigt und keine anderen als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet zu haben.

Ich erkläre außerdem, dass die Dissertation weder in gleicher noch in ähnlicher Form bereits in einem anderen Prüfungsverfahren vorgelegen hat.

Würzburg, den

---

Franziska Andrea Brede

## ***Danksagung***

Meinem Doktorvater Prof. Dr. Klaus Müller-Buschbaum danke ich dafür, dass ich diese Dissertation unter seiner Leitung anfertigen durfte. Ich möchte mich für die interessante Themenstellung und den mir bei der Bearbeitung gewährten Freiraum bedanken. Außerdem danke ich für die hilfreichen Denkanstöße und Diskussionen.

Dem Elitenetzwerk Bayern danke ich für mein Promotionsstipendium.

Bei der Graduate School of Science and Technology möchte ich mich für meine strukturierte Doktorandenausbildung mit interessanten und hilfreichen Seminaren und Workshops bedanken.

Meinem zweiten Supervisor Prof. Dr. Holger Braunschweig danke ich für die Betreuung meiner Promotion, die Anfertigung des Zweitgutachtens und die Bereitschaft, sich als zweiter Prüfer für mein Promotionskolloquium zur Verfügung zu stellen.

Prof. Dr. Claus Feldmann danke ich für die Betreuung meines Promotionsvorhabens als dritter Supervisor.

Bei Prof. Dr. Gerhard Sextl, Dr. Karl Mandel und Michael Schneider, Fraunhofer Institut für Silicatforschung Würzburg, möchte ich mich für die erfolgreiche Kooperation im Bereich der superparamagnetischen Kompositpartikel bedanken. Außerdem danke ich Herrn Peter Löschke, Fraunhofer Institut für Silicatforschung Würzburg, für die Durchführung der Permittivitätsuntersuchungen.

Dr. Johanna Heine, Universität Marburg, danke ich für die geduldige Hilfe bei unlösbar scheinenden Einkristallstrukturen.

Bei Michael Hailmann und Michael Drisch (AK Prof. Dr. Maik Finze, Universität Würzburg) bedanke ich mich für die Hilfe bei den Mikrowellenversuchen und die Schutzgas-IR-Messungen und Philipp Constantinidis (AK Prof. Dr. Ingo Fischer, Universität Würzburg) für die Gasphasen-IR-Messungen. Mein Dank gilt außerdem Dr. Vladimir Stepanko (AK Prof. Dr. Frank Würthner, Universität Würzburg) für die Hilfe bei REM und EDX.

Bei den Mitarbeitern des Instituts für Anorganische Chemie der Universität Würzburg möchte ich mich für diverse Hilfestellung bei technischen Problemen aller Art bedanken.

Am Erfolg dieser Arbeit waren auch meine F-Praktikanten sowie Bachelor-Studenten Eva Kirchner, Philipp Henning, Robert Ricker, Thomas Schäfer, Friedrich Mühlbach und Jochen Löblein beteiligt, denen ich herzlich für ihre engagierte Mitarbeit danke.

Außerdem möchte ich mich bei der ganzen Arbeitsgruppe Müller-Buschbaum für die gute und kollegiale Arbeitsatmosphäre und die schöne Zeit bedanken.

Mein besonderer Dank gilt Dr. Fabian Schönfeld, der mich als Praktikantin unter seine Fittiche genommen und mich in die Geheimnisse der Übergangsmetallchemie eingeweiht hat. Außerdem bedanke ich mich bei meinen ehemaligen Kolleginnen Dr. Larissa Meyer und Dr. Nicole Dannenbauer für die Unterstützung im Bereich der Pulver- und Einkristalldiffraktometrie, aber natürlich auch ganz besonders für die einmalig schöne Zeit, die wir AK-Mädels zusammen hatten.

Ich möchte mich bei meinen Kollegen Tobias Wehner, Sven Zotnick, Thomas Schäfer und Friedrich Mühlbach für die Hilfe bei der Einkristallstrukturanalyse und Pulverdiffraktometrie bedanken. Egal, wie dünn die Schicht und wie klein das Kriställchen, ihr habt immer euer Bestes gegeben, danke dafür! Aber natürlich geht mein Dank weit über die fachliche Unterstützung hinaus. Ich sage danke für eine unglaublich tolle Zeit, in der ihr mir als Frollegen wahnsinnig ans Herz gewachsen seid.

Mein Dank gilt außerdem meiner Familie und meinen Freunden, die mich mein ganzes Leben unterstützt haben. Danke, dass ich mich immer auf euch verlassen kann und dass ihr mich genau so nehmt, wie ich bin.

Abschließend möchte ich mich bei Johannes Berthel dafür bedanken, dass er mit stoischer Gelassenheit immer an meiner Seite ist und in jeder Lebenslage an mich glaubt.

*„Der Sinn des Lebens besteht nicht darin,  
ein erfolgreicher Mensch zu sein,  
sondern ein wertvoller.“*

Albert Einstein

## Kurzzusammenfassung

Die vorliegende Arbeit umfasst die Synthese, die Untersuchung von Struktur-Eigenschafts-Beziehungen und Eigenschaftsmodifikationen von Komplexen und Koordinationspolymeren basierend auf den 3d-Übergangsmetallchloriden von Mn, Fe, Co sowie Zn und N-heterozyklischen Liganden.

Durch die Kombination von mechanochemische Umsetzungen, mikrowellenassistenten Synthesen, solvensassistenten, solvothermalen und solvensfreien Reaktionen zu verschiedenen Synthesestrategien wurden 23 neue Koordinationsverbindungen synthetisiert und charakterisiert.

Ausgehend von den auf mechanochemischem Weg synthetisierten, monomeren Precursor-Komplexen  $[\text{MCl}_2(\text{TzH})_4]$  ( $\text{M} = \text{Mn}$  und  $\text{Fe}$ ) konnten die höhervernetzten Koordinationspolymere  $\infty[\text{FeCl}(\text{TzH})_2]\text{Cl}$  und  $\infty[\text{MCl}_2(\text{TzH})]$  ( $\text{M} = \text{Fe}$  und  $\text{Mn}$ ) durch thermische und mikrowelleninduzierte Konversionsreaktionen als phasenreine Bulkprodukte erhalten werden. Die sukzessive Abgabe organischer Liganden und die damit verbundene Umwandlung in die höhervernetzten Spezies wurden dabei mittels temperaturabhängiger Pulverdiffraktometrie und simultanem DTA/TG-Verfahren analysiert.

Durch gezielte Variation der Lösungsmittel beim *Liquid-assisted grinding*, der mechanochemischen Synthese unter Zugabe einer flüssigen Phase, konnten die beiden polymorphen Koordinationspolymere  $\alpha\text{-}\infty[\text{MnCl}_2(\text{BtzH})_2]$  und  $\beta\text{-}\infty[\text{MnCl}_2(\text{BtzH})_2]$  erhalten werden, die im monoklinen bzw. orthorhombischen Kristallsystem kristallisieren.

Solvensassistierte Umsetzungen von  $\text{MnCl}_2$  mit 1,2,4-1H-Triazol (TzH) unter Zugabe von Hilfsbasen resultierten unter anderem in der Bildung der dreidimensionalen Koordinationspolymere  $\infty[\text{MnCl}(\text{Tz})(\text{TzH})]$  und  $\infty\{[\text{Mn}_5\text{Cl}_3(\text{Tz})_7(\text{TzH})_2]\}_2 \cdot \text{NEt}_3\text{HCl}$ .

Die Untersuchung von Struktur-Eigenschafts-Korrelationen erfolgte systematisch an ausgewählten Verbindungen hinsichtlich ihrer dielektrischen Eigenschaften. Dabei wurden die Einflüsse intra- und intermolekularer Wechselwirkungen auf die strukturelle Rigidität und die daraus folgenden Polarisierbarkeitseigenschaften analysiert und miteinander verglichen. Die gemessenen dielektrischen Konstanten erstrecken sich von Werten im *high-k*-Bereich für monomere Komplexe bis hin zu den nahezu frequenzunabhängigen *low-k*-Werten der eindimensionalen Koordinationspolymere  $\infty[\text{MnCl}_2(\text{TzH})]$  und  $\infty[\text{MnCl}_2(\text{BtzH})_2]$  sowie der Komplexe  $[\text{ZnCl}_2(\text{TzH})_2]$  und  $[\text{ZnCl}_2(\text{BtzH})_2] \cdot \text{BtzH}$ .

Eigenschaftsmodifikationen und -optimierungen der synthetisierten Verbindungen erfolgten zum einen durch Erzeugung flexibler Kunststofffilme, in welche die eindimensionalen Koordinationspolymere  $\infty[\text{MCl}_2(\text{TzH})]$  ( $\text{M} = \text{Fe}$  und  $\text{Mn}$ ) eingebettet wurden. Zum anderen konnten in mechanochemischen Umsetzungen superparamagnetische Kompositpartikel bestehend aus einem  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ -Kern und einer kristallinen  $[\text{ZnCl}_2(\text{TzH})_2]$ -Hülle erhalten werden, die *in situ* aus den Edukten  $\text{ZnCl}_2$  und  $\text{TzH}$  synthetisiert wurde.

### *Abstract*

This thesis deals with the synthesis, the investigation of structure-property-relations and property modifications of complexes and coordination polymers based on 3d-transition metal chlorides of Mn, Fe, Co and Zn and N-heterocyclic ligands.

The combination of different synthesis strategies including mechanochemistry, microwave-assisted reactions, solvothermal, solvent-assisted and solvent-free approaches results in the formation and characterization of 23 new coordination compounds.

The utilization of the mechanochemically synthesized, monomeric complexes  $[\text{MCl}_2(\text{TzH})_4]$  ( $\text{M} = \text{Mn}$  and  $\text{Fe}$ ) as precursors yield the higher dimensional coordination polymers  $\infty[\text{FeCl}(\text{TzH})_2]\text{Cl}$  and  $\infty[\text{MCl}_2(\text{TzH})]$  ( $\text{M} = \text{Fe}$  and  $\text{Mn}$ ) as phase-pure bulk products by thermal or microwave-induced conversion reactions. The stepwise release of organic ligands and the formation of the high-temperature species was monitored and determined *via* temperature-dependent powder diffraction as well as simultaneous DTA/TG analysis.

Depending on the utilized solvent, liquid-assisted grinding of  $\text{MnCl}_2$  and  $\text{BtzH}$  leads to the formation of the two polymorphous coordination polymers  $\alpha\text{-}\infty[\text{MnCl}_2(\text{BtzH})_2]$  and  $\beta\text{-}\infty[\text{MnCl}_2(\text{BtzH})_2]$ , crystallizing either in the orthorhombic or in the monoclinic crystal system.

Solvothermal reactions of  $\text{MnCl}_2$  and 1,2,4-1H-triazole ( $\text{TzH}$ ) with additional amounts of assistant bases exhibit the two three-dimensional coordination polymers  $\infty[\text{MnCl}(\text{Tz})(\text{TzH})]$  and  $\infty\{[\text{Mn}_5\text{Cl}_3(\text{Tz})_7(\text{TzH})_2]\}_2 \cdot \text{NEt}_3\text{HCl}$ .

The investigation of structure-property-correlations was carried out systematically by determining the dielectric properties of selected compounds. The influences of intra- and intermolecular interactions on the structural rigidity and the resulting polarizability were

investigated. The dielectric constants range from *high-k* values for monomeric complexes to almost frequency-independent *low-k* values for the one-dimensional coordination polymers  $\infty[\text{MnCl}_2(\text{TzH})]$  and  $\infty[\text{MnCl}_2(\text{BtzH})_2]$  as well as the complexes  $[\text{ZnCl}_2(\text{TzH})_2]$  and  $[\text{ZnCl}_2(\text{BtzH})_2] \cdot \text{BtzH}$ .

On the one hand, modifications of the compounds' properties were achieved by embedding the coordination polymers  $\infty[\text{MCl}_2(\text{TzH})]$  (M = Fe and Mn) in flexible plastic films. On the other hand, *via* mechanochemical approaches, a superparamagnetic composite material was obtained by *in situ* formation of the crystalline complex  $[\text{ZnCl}_2(\text{TzH})_2]$  (**3**) on  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$  microparticle cores.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b> .....	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Allgemeiner Teil</b> .....	<b>6</b>
2.1	Auswahl der Edukte für die Synthese von Koordinationsverbindungen.....	6
2.2	Superparamagnetische Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /SiO <sub>2</sub> -Mikropartikel .....	7
2.3	Synthese- und Konversionsstrategien .....	9
2.3.1	Mechanochemische Synthese.....	9
2.3.2	Solvensfreie Schmelzsynthese und solvensassistierte Synthese .....	13
2.3.3	Mikrowellenassistierte Synthese.....	15
2.3.4	Konversionsreaktionen.....	16
<b>3</b>	<b>Darstellungsstrategien von 3d-Übergangsmetallchlorid-1,2,4-1H-Triazol- und 1H-Benzotriazol-Verbindungen</b> .....	<b>19</b>
3.1	Darstellungsstrategien von Übergangsmetallchlorid- 1,2,4-1H-Triazol-Verbindungen .....	19
3.1.1	Darstellungsmethoden von [MCl <sub>2</sub> (TzH) <sub>4</sub> ] (M = Mn ( <b>1</b> ) und Fe ( <b>2</b> )) .....	20
3.1.2	Konversionsreaktionen zur Darstellung von $\kappa$ [FeCl(TzH) <sub>2</sub> ]Cl ( <b>4</b> ) und $\kappa$ [MCl <sub>2</sub> (TzH)] (M = Fe ( <b>5</b> ) und Mn ( <b>6</b> )).....	26
3.1.3	Mikrowelleninduzierte Konversionsreaktionen .....	31
3.2	Darstellungsstrategien von 3d-Übergangsmetall-1H-Benzotriazol-Verbindungen .....	33
3.2.1	Mechanochemische Darstellung von [MCl <sub>2</sub> (BtzH) <sub>2</sub> ]·BtzH (M = Zn ( <b>14</b> ) und Co ( <b>15</b> )).....	34
3.2.2	Mechanochemische Darstellung der polymorphen Koordinationspolymere $\alpha$ - $\kappa$ [MnCl <sub>2</sub> (BtzH) <sub>2</sub> ] ( <b>17</b> ) und $\beta$ - $\kappa$ [MnCl <sub>2</sub> (BtzH) <sub>2</sub> ] ( <b>16</b> ).....	38
<b>4</b>	<b>Strukturelle Charakterisierung</b> .....	<b>45</b>
4.1	Strukturelle Charakterisierung von 3d-Übergangsmetallchlorid-1,2,4-1H-Triazol-Verbindungen .....	45
4.1.1	Strukturelle Charakterisierung von [MCl <sub>2</sub> (TzH) <sub>4</sub> ] (M = Mn ( <b>1</b> ) und Fe ( <b>2</b> )) .....	47
4.1.2	Strukturelle Charakterisierung von [ZnCl <sub>2</sub> (TzH) <sub>2</sub> ] ( <b>3</b> ) .....	50
4.1.3	Strukturelle Charakterisierung von $\kappa$ [MCl(TzH) <sub>2</sub> ]Cl (M = Fe ( <b>4</b> ) und Co ( <b>7</b> )) .....	52
4.1.4	Strukturelle Charakterisierung von $\kappa$ [MCl <sub>2</sub> (TzH)] (M = Fe ( <b>5</b> ) und Mn ( <b>6</b> )).....	56
4.1.5	Strukturelle Charakterisierung von $\kappa$ {[FeCl(TzH) <sub>2</sub> ]} <sub>2</sub> [FeCl <sub>4</sub> (Py) <sub>2</sub> ] ( <b>8</b> ).....	62
4.1.6	Strukturelle Charakterisierung von $\kappa$ [MnCl(Tz)(TzH)] ( <b>9</b> ).....	66
4.1.7	Strukturelle Charakterisierung von $\kappa$ {[Mn <sub>5</sub> Cl <sub>3</sub> (Tz) <sub>7</sub> (TzH) <sub>2</sub> ]} <sub>2</sub> ·NEt <sub>3</sub> HCl ( <b>10</b> ).....	69

4.2	Strukturelle Charakterisierung von 3d-Übergangsmetallchlorid-1H-Benzotriazol-Verbindungen .....	77
4.2.1	Strukturelle Charakterisierung von $[\text{CoCl}_2(\text{BtzH})_2]$ ( <b>11</b> ) .....	79
4.2.2	Strukturelle Charakterisierung von $[\text{CoCl}_2(\text{BtzH})_4] \cdot 4\text{BtzH}$ ( <b>12</b> ) .....	81
4.2.3	Strukturelle Charakterisierung von $\text{BtzH}_2[\text{CoCl}_3(\text{BtzH})]$ ( <b>13</b> ) .....	84
4.2.4	Strukturelle Charakterisierung von $[\text{MCl}_2(\text{BtzH})_2] \cdot \text{BtzH}$ (M = Zn ( <b>14</b> ) und Co ( <b>15</b> )) und $\{(\text{BtzH})_2\text{H}\}\text{Cl}$ ( <b>14b</b> ) .....	87
4.2.5	Strukturelle Charakterisierung von $\text{b}[\text{MnCl}_2(\text{BtzH})_2]$ ( <b>16</b> ) .....	94
4.3	Strukturelle Charakterisierung weiterer Verbindungen basierend auf 3d-Übergangsmetallchloriden und N-Heterozyklen .....	98
4.3.1	Strukturelle Charakterisierung von $[\text{MCl}_2(\text{TzH}^*)_4]$ (M = Mn ( <b>18</b> ), Fe ( <b>19</b> )) .....	99
4.3.2	Strukturelle Charakterisierung von $[\text{ZnCl}_2(\text{TzH}^*)_2]$ ( <b>20</b> ) .....	102
4.3.3	Strukturelle Charakterisierung von $[\text{M}(\text{ImH})_6]\text{Cl}_2$ (M = Fe ( <b>21</b> ) und Co ( <b>22</b> )) .....	104
4.3.4	Strukturelle Charakterisierung von $[\text{CoCl}_2(\text{DpaH})_2]$ ( <b>23</b> ) .....	106
<b>5</b>	<b>Thermische Eigenschaften</b> .....	<b>111</b>
5.1	Thermische Eigenschaften der Koordinationsverbindungen $[\text{ZnCl}_2(\text{TzH})_2]$ ( <b>3</b> ), $[\text{MCl}_2(\text{TzH}^*)_4]$ (M = Mn ( <b>18</b> ) und Fe ( <b>19</b> )), $[\text{ZnCl}_2(\text{TzH}^*)_2]$ ( <b>20</b> ) und $[\text{Co}(\text{ImH})_6]\text{Cl}_2$ ( <b>22</b> ) .....	112
5.2	Thermische Eigenschaften der Koordinationsverbindungen $[\text{CoCl}_2(\text{BtzH})_4] \cdot 4\text{BtzH}$ ( <b>12</b> ), $[\text{MCl}_2(\text{BtzH})_2] \cdot \text{BtzH}$ (M = Zn ( <b>14</b> ) und Co ( <b>15</b> )) und $\text{b}[\text{MnCl}_2(\text{BtzH})_2]$ ( <b>16</b> ) .....	118
<b>6</b>	<b>Permittivitätsuntersuchungen</b> .....	<b>122</b>
6.1	Permittivitätsuntersuchungen der eindimensionalen Koordinationspolymere $\text{b}[\text{FeCl}(\text{TzH})_2]\text{Cl}$ ( <b>4</b> ), $\text{b}[\text{MnCl}_2(\text{TzH})]$ ( <b>6</b> ) und $\text{b}[\text{MnCl}_2(\text{BtzH})_2]$ ( <b>16</b> ) .....	125
6.2	Permittivitätsuntersuchungen der Komplexe $[\text{ZnCl}_2(\text{TzH})_2]$ ( <b>3</b> ), $[\text{ZnCl}_2(\text{BtzH})_2] \cdot \text{BtzH}$ ( <b>14</b> ) und $[\text{CoCl}_2(\text{BtzH})_2] \cdot \text{BtzH}$ ( <b>15</b> ) .....	127
<b>7</b>	<b>Beschichtungen von planaren Oberflächen und sphärischen, superparamagnetischen Mikropartikeln mit <math>\text{MCl}_2</math>-TzH-Koordinationsverbindungen (M = Mn, Fe, Zn)</b> .....	<b>132</b>
7.1	Oberflächenbeschichtungen mit den Precursor-Komplexen $[\text{MCl}_2(\text{TzH})_4]$ (M = Mn ( <b>1</b> ) und Fe ( <b>2</b> )) und den Hochtemperaturphasen $\text{b}[\text{MCl}_2(\text{TzH})]$ (M = Fe ( <b>5</b> ) und Mn ( <b>6</b> )) .....	134
7.1.1	Untersuchungen bezüglich der Partikelgröße .....	135
7.1.2	Untersuchungen bezüglich Suspensierbarkeit in verschiedenen Lösungsmitteln .....	137
7.1.3	Filme und Schichten der Precursor-Komplexe $[\text{MCl}_2(\text{TzH})_4]$ (M = Mn ( <b>1</b> ) und Fe ( <b>2</b> )) .....	138
7.1.4	Filme und Schichten der Koordinationspolymere $\text{b}[\text{MCl}_2(\text{TzH})]$ (M = Fe ( <b>5</b> ) und Mn ( <b>6</b> )) .....	140
7.1.5	Eigenschaftsmodifikationen von Schichten und Filmen .....	142

7.2	Mechanochemische Synthese superparamagnetischer Kompositpartikel .....	145
7.2.1	Darstellung und Analytik superparamagnetischer $[\text{ZnCl}_2(\text{TzH})_2]@\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ - Kompositpartikel .....	147
<b>8</b>	<b>Zusammenfassung der Ergebnisse .....</b>	<b>156</b>
<b>9</b>	<b>Anhang.....</b>	<b>159</b>
9.1	Analytische Methoden .....	159
9.2	Allgemeine Arbeitsweise, verwendete Chemikalien und Geräte.....	166
9.3	Synthesvorschriften und Analysenergebnisse .....	169
9.4	Systematische Untersuchung von Kugelmühlenparametern anhand der Umsetzung von $\text{MnCl}_2$ bzw. $\text{FeCl}_2$ mit 1,2,4-1H-Triazol .....	187
9.5	Systematische Untersuchung von Kugelmühlenparametern anhand der Umsetzung von $\text{MCl}_2$ ( $\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$ und $\text{Zn}$ ) mit 1H-Benzotriazol .....	189
9.6	Untersuchungen zur Beschichtung von $\frac{1}{2}[\text{MCl}_2(\text{TzH})]$ ( $\text{M} = \text{Fe}$ (5) und $\text{Mn}$ (6)) <i>via Dip Coating</i> .....	194
9.7	$[\text{ZnCl}_2(\text{TzH})_2]@\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ -Kompositpartikel – Weitere Untersuchungen.....	196
9.8	Versuche zur Umsetzung von $\text{FeCl}_2$ und 1,2,4-1H-Triazol .....	197
9.9	CCDC-Nummern der Einkristallstrukturen .....	200
<b>10</b>	<b>Literaturverzeichnis .....</b>	<b>202</b>

# 1 Einleitung

Die Synthese neuer Verbindungen mit speziellen Eigenschaften gehört zu einer der Hauptaufgaben sowohl universitärer als auch industrieller chemischer Forschung, denn viele moderne Technologien sind in hohem Maß von der Entwicklung neuer Materialien abhängig. Im Fokus der Forschung liegt dabei der Weg zu einem rationalen Design neuer Verbindungen; gewünscht sind neue, gezielt durchstimmbare Materialien, deren Synthese verlustfrei durchzuführen ist. <sup>[1-12]</sup> Dafür ist das Verständnis zwischen der Struktur und den daraus resultierenden physikalischen und chemischen Eigenschaften einer Verbindung elementar. Denn neben der chemischen Zusammensetzung spielt auch die dreidimensionale Anordnung der Atome, also die Kristallstruktur, eine wichtige Rolle bezüglich resultierender Eigenschaften wie Leitfähigkeit, Polarisierbarkeit, Magnetismus oder auch der optischen Eigenschaften. <sup>[12-28]</sup> Die strukturelle Betrachtung umfasst die Einordnung verschiedener Wechselwirkungen, die sowohl intra- als auch intermolekularer Natur sein können: bindende und nicht-bindende, kovalente Wechselwirkungen oder Wasserstoffbrückenbindungen und deren Abstandsabhängigkeit. <sup>[16, 18, 21, 25-28]</sup>

Festkörperverbindungen spielen im Bereich gezielter Materialsynthese eine große Rolle: Zum einen ist ein fester Aggregatzustand des Materials häufig Voraussetzung für den Einsatz in technischen Anwendungen, zum anderen treten viele gewünschte Eigenschaften in anderen Aggregatzuständen gar nicht oder nur in abgeschwächter Form auf. <sup>[29-33]</sup> Ein seit Jahren stetig ansteigendes Interesse erfahren Koordinationspolymere und metallorganische Gerüstverbindungen (engl. *coordination polymers*, CPs und *metal-organic frameworks*, MOFs), die sich durch einen modularen Aufbau, bestehend aus anorganischen Einheiten, den sogenannten Konnektivitätszentren, und organischen Einheiten, den Linkern, auszeichnen. <sup>[4, 34-48]</sup> Als Konnektivitätszentren können isolierte Metallkationen oder beispielsweise auch Metall-Sauerstoff-Cluster fungieren. <sup>[37]</sup> Diese werden durch die Donorfunktionen der organischen Liganden (in den meisten Fällen Stickstoff- oder Sauerstofffunktionen) kovalent zu ein-, zwei- oder dreidimensionalen Koordinationsverbindungen verknüpft, die dann als anorganisch-organische Hybridmaterialien durch das Zusammenspiel der Baueinheiten und der kooperativen Wechselwirkungen im Festkörper über eine Reihe neuer, interessanter Eigenschaften verfügen können. <sup>[27, 39, 43-44, 49-61]</sup> Erste Arbeiten

in diesem Bereich wurden bereits in den 1960er Jahren von Tomic auf der Basis von Nebengruppenmetallen und di- und trivalenten Carboxyliganden beschrieben. [62]

Daran schlossen sich in der folgenden Dekade Arbeiten zu Koordinationspolymeren basierend auf Übergangsmetallen und Azolliganden an; es gelang die röntgenographische Strukturaufklärung des eindimensionalen Koordinationspolymers  $\infty$ [CuCl(TzH)<sub>2</sub>] (TzH = 1,2,4-1H-Triazol), in welchem benachbarte Metallzentren durch verbrückende Chlorid- und TzH-Liganden strangartig verknüpft werden. [63] Das Interesse Koordinationsverbindungen mit organischen Azol-Komponenten wie Imidazolen, Triazolen und Tetrazolen wächst besonders seit den 2000er Jahren stetig. [64-74] Ein Grund dafür sind die vielfältigen Koordinations- und Verbrückungsmodi der neutralen sowie der deprotonierten Spezies in Kombination mit einer hohen thermischen und chemischen Stabilität der resultierenden Verbindungen, die die Voraussetzung für praktische Anwendungen sind. [65]

In Abhängigkeit von der verwendeten anorganischen und organischen Einheit ergibt sich für Koordinationspolymere ein breites Feld potentieller Applikationsmöglichkeiten: Im Bereich der Festkörper-Katalyse [75-78], im Bereich der Sensorik [9-10, 38, 79-80], des chemischen Transports [81-85] oder aufgrund der magnetischen und elektronischen Eigenschaften vieler auf den Übergangsmetallen basierender Koordinationspolymere auch in der Halbleitertechnik oder als molekulare Einheiten in mikroelektronischen Bauteilen. [4, 48, 61, 86-91] Durch die fortschreitende Miniaturisierung im letztgenannten Gebiet ergeben sich ständig neue Anforderungen an die verwendeten Materialien.

Bislang wenig systematisch untersucht ist das dielektrische Verhalten von Koordinationsverbindungen, welches vom *low-k*- bis in den *high-k*-Bereich variieren kann. [5, 28, 44, 51, 74, 92-98] Aufgrund ihrer strukturellen Rigidität weisen einige Koordinationspolymere einerseits niedrige dielektrische Konstanten auf und könnten aufgrund dessen zukünftig als isolierende *low-k*-Materialien in mikro- oder nanoelektronischen Bauteilen Anwendung finden. Andererseits besitzen polare Koordinationspolymere mit permanentem Dipolmoment häufig hohe dielektrische Konstanten, was sie als potentielle *Gating*-Materialien in elektrotechnischen Zukunftsanwendungen interessant macht.

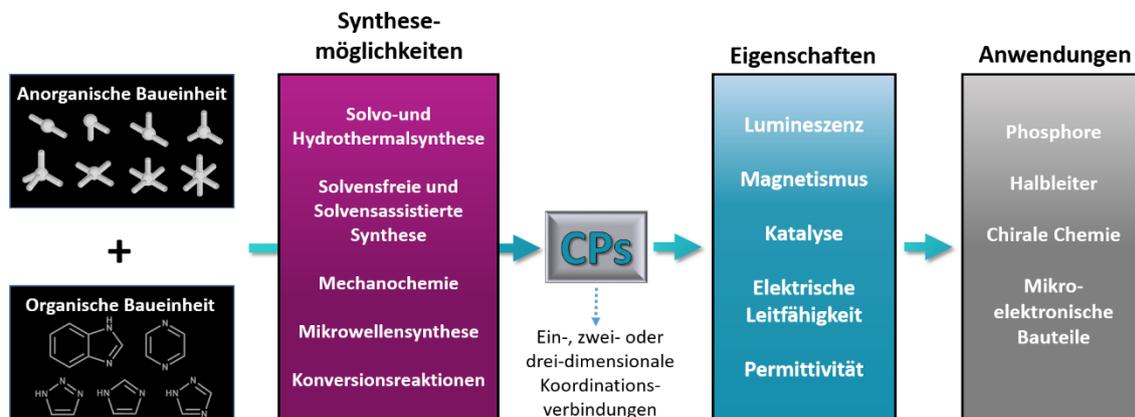
Auf diesem relativ jungen Forschungsgebiet gibt es kaum experimentelle Befunde über Struktur-Eigenschafts-Prinzipien hinsichtlich der Polarisierbarkeit von Koordinationsverbindungen in Abhängigkeit ihrer Dimensionalität und intra- bzw. intermolekularer Wechselwirkungen. [74]

Die Möglichkeiten zur Darstellung neuer Koordinationspolymere bzw. Koordinationsverbindungen im Allgemeinen sind vielfältig, neben solvo- und hydrothermalen Synthesen [99-103] etablieren sich zunehmend alternative Reaktionsstrategien, zum Beispiel die solvensfreien Schmelzsynthese. [15, 52, 104-116] Über diesen Reaktionspfad konnten sowohl höherdimensionale Koordinationsverbindungen basierend auf Seltenerd- als auch Hauptgruppen- und Übergangsmetallen und Azol- und Azolatliganden wie zum Beispiel die dreidimensionalen Koordinationspolymere  $[M_3(Im)_6(ImH)_2]$  ( $M = Mn, Fe, Co$ ;  $Im = Imidazol$ ;  $ImH = 1H-Imidazol$ ) erhalten werden. [117-118]

Auch mittels mikrowellenassistierter [26, 90, 119-124] und mechanochemischer Synthese wurden bereits erfolgreich Koordinationsverbindungen dargestellt. [74, 125-140] Je nach gewünschtem Ergebnis hat jeder Synthesepfad Vor- und Nachteile. Generell führen Reaktionen ohne Lösungsmittel sowie sehr schnelle Reaktionsraten zwar häufig zu Bulkprodukten in hohen Ausbeuten und ohne unerwünschte Nebenprodukte, allerdings ist die Kristallinität der erhaltenen Verbindungen gering und erschwert dementsprechend die Analytik hinsichtlich der Charakterisierung mittels Röntgenbeugungsmethoden. [126, 128-129] Umsetzungen in Lösungsmitteln liefern im Gegensatz dazu häufig wesentlich kristallinere Reaktionsprodukte, dauern aber in vielen Fällen wesentlich länger. Außerdem besteht durch den Einsatz von Lösungsmitteln, die ihrerseits ebenfalls Donorfunktionalitäten besitzen, die Gefahr der Bildung von Lösungsmitteladdukten oder generell Produktgemengen. [109]

Eine weitere Darstellungsmöglichkeit von Koordinationspolymeren sind sogenannte Konversionsreaktionen. [74, 141-147] Bei diesem Reaktionstyp werden nicht elementare Metalle oder Metallsalze und N-Heterozyklen als Edukte eingesetzt, sondern eine in einem vorangegangenen Schritt synthetisierte Vorläuferverbindung (Precursor), wobei es sich dabei zumeist um einen monomeren ligandenreichen Komplex handelt. Durch schrittweise Abgabe von meist organischen Liganden werden freie Koordinationsstellen am Zentralatom generiert. Die noch in der Koordinationssphäre des Metalls befindlichen Liganden haben die Möglichkeit, benachbarte Metallzentren miteinander zu verknüpfen, woraus im Vergleich zum Precursor eine Verbindung mit höherer Dimensionalität resultiert.

Vorteile dieses Reaktionspfades sind die häufig phasenreinen Bulkprodukte und ein annähernd vollständiger Reaktionsumsatz. Schema 1.1 zeigt die möglichen Syntheserouten von CPs sowie deren Eigenschaften und potentielle Anwendungsmöglichkeiten.



**Schema 1.1** Darstellungsmöglichkeiten von Koordinationspolymeren sowie ihre Eigenschaften und Anwendungsbereiche.

Neben der Synthese und Charakterisierung von Koordinationspolymeren als Bulkmaterialien spielt auch die Erzeugung von dünnen Schichten auf unterschiedlichen Trägermaterialien eine zunehmende Rolle. [148-149] Zum einen werden für einige Anwendungen, beispielsweise in den Bereichen Sensorik und Membrantechnologie, dünne Filme von CPs und MOFs benötigt, zum anderen können so die Materialeigenschaften der verwendeten Verbindungen um die Eigenschaften des Trägermaterials erweitert werden. [78, 150-154] Die als Substrate fungierenden Materialien sind vielfältig und hängen von der gewünschten Anwendung ab; neben durchsichtigen Glas, Saphir- oder halbleitenden ITO-Trägern, werden auch vorstrukturierte Träger und Metalloberflächen als Trägermaterialien verwendet. [153, 155-158]

Des Weiteren eignen sich auch Materialien im Mikro- oder Nanometermaßstab als Substrate; alternativ finden auch organische Polymere, in die das entsprechende Material eingebettet wird, Anwendung. [159] Bekannte Verfahren zur Erzeugung von Schichten sind z.B. die Tauchbeschichtung, Rotationsbeschichtung, Gießverfahren, Schicht-um-Schicht-Abscheidung und solvothermale Selbstorganisation, oder auch Gasphasenabscheidungsverfahren wie PVD oder CVD (engl. *physical* bzw. *chemical vapour deposition*). [107, 155, 160-164]

Neben den Eigenschaften spielen hinsichtlich potentieller Anwendungen auch wirtschaftliche Faktoren wie beispielsweise die Kosten der Edukte, deren Verfügbarkeit und/ oder leichte Herstellung eine nicht unerhebliche Rolle. Des Weiteren sollten Verbindungen beim Einsatz in technischen Bauteilen eine Stabilität gegenüber Luftsauerstoff und Feuchte aufweisen und innerhalb gewisser Grenzen mechanisch und thermisch stabil sein.

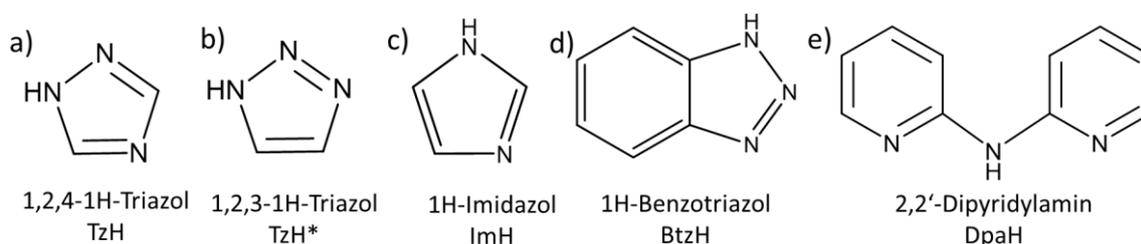
In dieser Arbeit wurden die zweiwertigen Chloride der 3d-Übergangsmetalle Mangan, Eisen, Cobalt und Zink verwendet und diese mit kommerziell erhältlichen N-heterozyklischen Liganden wie 1,2,4-1H-Triazol (TzH) und 1H-Benzotriazol (BtzH) umgesetzt. Ziele waren dabei die Synthese neuer Koordinationsverbindungen, deren Strukturaufklärung mittels röntgenographischer Methoden und die Charakterisierung ihrer Bulkigenschaften. Hierbei lag der Fokus auf der Analyse der frequenz- und temperaturabhängigen Permittivitätseigenschaften. Des Weiteren wurden verschiedene Synthesestrategien (solvensfreie und solvensassistierte Schmelzsynthese, Solvothermalsynthese, mikrowellenassistierte Synthese, mechanochemische Synthese und thermische sowie mikrowelleninduzierte Konversion von Precursoren) mit dem Ziel der Synthese- und Eigenschaftsoptimierung hinsichtlich der Reaktionszeit und des Stoffumsatzes sowie der Reinheit und Partikelgröße miteinander verglichen. Außerdem sollten in einem anschließenden Schritt die Eigenschaften der Verbindungen durch Beschichtung unterschiedlicher Trägermaterialien modifiziert und analysiert werden. Hierbei wurden neben Glassubstraten auch superparamagnetische  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ -Mikropartikel erfolgreich beschichtet und untersucht.

## 2 Allgemeiner Teil

### 2.1 Auswahl der Edukte für die Synthese von Koordinationsverbindungen

Ziel dieser Arbeit hinsichtlich des synthetischen Aspektes war es, die wasserfreien zweiwertigen Chloride der 3d-Übergangsmetalle Mn, Fe, Co und Zn mit N-heterozyklischen Liganden zu Koordinationsverbindungen umzusetzen. Aufbauend auf vorangegangenen Arbeiten der Arbeitsgruppe Müller-Buschbaum [118, 147, 165-166] erfolgten die Umsetzungen der Edukte zunächst mittels der in Kapitel 2.3.2 näher beschriebenen solvensfreien Schmelzsynthese, sodass für die Auswahl geeigneter Liganden ein definierter Schmelzpunkt in einem moderaten Temperaturbereich ein Hauptkriterium war. Des Weiteren sollten die ausgewählten Liganden einen definierten Siedepunkt oder einen Zersetzungspunkt bei hohen Temperaturen aufweisen, um eine Reaktion zu ermöglichen und die Liganden nicht bereits bei der Reaktionstemperatur zu zersetzen. Eine Übersicht über die in der vorliegenden Arbeit neben der solvensfreien Schmelzsynthese verwendeten Synthesemethoden findet sich in Kapitel 2.3.

Abb. 2.1 zeigt die in dieser Arbeit verwendeten Liganden.



**Abb. 2.1** Im Rahmen dieser Arbeit verwendete N-heterozyklische Liganden.

Neben den fünfgliedrigen Azolliganden 1,2,4-1H-Triazol, 1,2,3-1H-Triazol und 1H-Imidazol wurde auch der räumlich anspruchsvollere Heterozyklus 1H-Benzotriazol und der Azin-Ligand 2,2'-Dipyridylamin verwendet. Mit Ausnahme von TzH\* (Abb. 2.1b), das bei Raumtemperatur bereits in flüssiger Form vorliegt, besitzen alle in Abb. 2.1 gezeigten Liganden einen Schmelzpunkt im Bereich von etwa 90 bis 120°C, eine Umsetzung in der Schmelze mit dem entsprechenden Übergangsmetallchlorid konnte also problemlos durchgeführt werden. [167-170] Des Weiteren verfügen alle Liganden mit Ausnahme von

ImH (Abb. 2.1c) über mehr als zwei Stickstoffdonorfunktionen, die sie auch ohne vorangehende Deprotonierung potentiell dazu befähigen, über mehrere Atome an Metallzentren zu koordinieren, um höhervernetzte Koordinationsverbindungen zu bilden. Deprotonierung der N-H-Funktionalität eines Azols erhöht nicht nur die Chancen der Bildung vernetzter Spezies, da die Möglichkeit besteht, dass alle N-Atome des aromatischen Rings an Metallionen koordinieren, sondern erzeugt ein Azolat mit erhöhter Basizität der Donoratome im Vergleich zum neutralen Heterozyklus.

Da bei der solvensfreie Schmelzsynthese ausgehend von Metallchloriden, wie ausführlicher in Kapitel 2.3.2 beschrieben, keine Reduktion aminischer Protonen stattfindet, sondern reine Adduktbildung, wurden den Edukten Basen zugesetzt, um eine Deprotonierung von N-H-Funktionalitäten zu erreichen. Durch Zugabe von relativ basischen Lösungsmitteln wie Chinolin, das durch seine räumliche Ausdehnung nicht so einfach an die kleinen 3d-Metallkationen koordiniert, oder durch Zugabe der starken Base Triethylamin, konnten im Fall von TzH *in situ* Triazolatanionen (Tz<sup>-</sup>) generiert werden, welche dann als dreifach verbrückende Liganden fungierten (Kapitel 2.3.2, 4.1.6 und 4.1.7).

## 2.2 Superparamagnetische Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>-Mikropartikel

Das Phänomen Superparamagnetismus tritt bei ferro- und ferrimagnetischen Substanzen unterhalb einer stoffspezifischen kritischen Größe auf, ab der die Substanz ohne äußeres Magnetfeld keine Magnetisierung zeigt. Die kleinen Partikel bestehen aus einzelnen magnetischen Domänen (Weiss'sche Bezirke), die sich aufgrund der thermischen Molekularbewegung nicht einheitlich ausrichten können und deshalb nach außen hin wie eine paramagnetische Substanz erscheinen. Beim Anlegen eines Magnetfeldes ist die Sättigungsmagnetisierung allerdings um mehrere Größenordnungen höher als die eines Paramagneten, weswegen von einem Superparamagneten die Rede ist. [171]

Im Verlauf der letzten zehn Jahre hat das Interesse an superparamagnetischen Nanopartikeln aus Magnetit (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) sowohl von industrieller als auch universitärer Seite aufgrund der vielen potentiellen Anwendungsgebiete in Kombination mit der einfachen Synthese und Handhabung stetig zugenommen. [172]

Superparamagnetische  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Nano- und Mikropartikel finden heutzutage bereits Anwendung als Diagnostika und Therapeutika in der Medizin. Sie werden beispielsweise als Kontrastmittel für die Magnet-Resonanz-Tomographie eingesetzt. Allerdings besteht auch aus universitärer Sicht großes Interesse an superparamagnetischen Partikeln, da ihre Oberfläche funktionalisiert werden kann, was die Partikel zum einen stabilisiert, zum anderen aber je nach Funktionalisierung auch für weitere Anwendungen interessant macht. Denkbar sind dabei zum Beispiel der Einsatz auf technischem Gebiet, aber auch Umweltsanierung durch den Einsatz der Partikel als magnetisch abtrennbare Fängerkomponenten für Schwermetalle aus Industrieabwässern ist ein aktuelles Forschungsfeld. [81, 173-183]

Die Synthesemöglichkeiten der Magnetitpartikel sind vielfältig: Neben Hydrothermalsynthesen, Hydro- und Pyrolysen können sie auch mittels Sol-Gel-Methoden, Elektrospray-Synthesen oder sonochemischen Umsetzungen synthetisiert werden. [11, 172-173, 175, 184-186] Die einfachsten und zugleich effizientesten Wege, um  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ - Nanopartikel im größeren Maßstab darzustellen, sind Fällungsreaktionen, bei denen  $\text{FeCl}_2$  und  $\text{FeCl}_3$  im basischen Milieu gemeinsam als  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  gefällt werden. Die erste Reaktion dieser Art, der sogenannte Massart-Prozess, verzichtet dabei vollständig auf Stabilisatoren, sodass je nach Variante Partikel mit Durchmessern im Bereich von etwa 4 - 17 nm gebildet werden. Der Zusatz von Stabilisatoren, bei denen es sich zum Beispiel um Citrate oder Nitrate handeln kann, führt dazu, dass die Partikelgröße auf 3 – 8 nm sinkt. [172]

Die für diese Arbeit verwendeten Magnetitpartikel, welche im Rahmen einer Kooperation von Prof. Dr. Gerhard SEXTL und Dr. Karl Mandel durch Michael Schneider M. Sc (Fraunhofer Institut für Silicatforschung, Würzburg) synthetisiert und zur Verfügung gestellt wurden, weisen eine schützende Silicatmatrix auf. Diese verhindert die unter sauren Bedingungen an der Luft relativ leicht ablaufende Oxidation von Magnetit in Hämatit, welcher nur schwach ferromagnetisch ist. Die Einbettung der Partikel in die Silicatmatrix erfolgte durch Zugabe einer Silicatlösung zu den zuvor synthetisierten und in verdünnter Salpetersäure dispergierten Partikeln. Die so gebildeten  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ -Mikropartikel besitzen durchschnittliche Partikeldurchmesser von etwa 20  $\mu\text{m}$ . [182-183, 187-188]

## 2.3 Synthese-und Konversionsstrategien

Ziele dieser Arbeit waren zum einen die Darstellung und Charakterisierung neuer Komplexe und Koordinationspolymere basierend auf den zweiwertigen Übergangsmetallchloriden von Mn, Fe, Co und Zn mit N-heterozyklischen Liganden, aber auch der Vergleich und die Etablierung verschiedener Synthesestrategien. Das Ziel hierbei war zum einen, weitere Zugänge zu unbekanntem Verbindungen zu finden, zum anderen die Bestimmung und Optimierung von Syntheseparametern wie z. B. Reaktionsart, Reaktionsdauer, Phasenreinheit und Lösungsmittelverbrauch. In den folgenden Unterkapiteln werden die unterschiedlichen Synthesemethoden erläutert, aus denen sich die Synthesestrategie dieser Arbeit zusammensetzt.

### 2.3.1 Mechanochemische Synthese

Mechanochemische Reaktionen sind durch mechanische Energie induzierte Umsetzungen, welche prinzipiell kein Lösungsmittel benötigen oder mit sehr geringen Mengen an Lösungsmittel durchgeführt werden. Durch die Einwirkung mechanischer Kräfte auf das Reaktionssystem wird über Reibung der Partikel mechanische Energie übertragen, so dass daraufhin eine Reaktion erfolgt bzw. reaktive Zentren durch das Aufbrechen von Bindungen geschaffen werden, die dann eine (Weiter-)Reaktion zur Folge haben.

Der Eintrag der mechanischen Energie kann zum einen manuell durch gemeinsames Verreiben der Edukte mit Mörser und Pistill, zum anderen aber auch durch den Einsatz von sogenannten Kugelmøhlen parametrisiert erfolgen. <sup>[125-126, 128-131]</sup> Man unterscheidet dabei zwischen Planetenkugelmøhlen und Schüttelmøhlen. Bei Planetenkugelmøhlen wird ein rundes Reaktionsgefäß, in welchem sich die Edukte und Mahlkugeln befinden, um die eigene Achse rotiert. Dabei bewegen sich die Mahlkugeln, ähnlich der Bewegung der Planeten um die Sonne, umgekehrt zur Rotationsrichtung entlang des Mahlgefäßes. Je nach Rotationsgeschwindigkeit wird dabei zwischen Reibungsmodus und Schlagmodus unterschieden. Im Reibungsmodus laufen die Mahlkugeln entlang des Mahlgefäßes, wohingegen die Kugeln im Schlagmodus der äußeren Rotation nicht mehr folgen können. Die Kugeln kollidieren mit der Gefäßwand und üben mechanischen Druck auf das Reaktionsgemenge aus.

Schüttelmöhlen hingegen besitzen aufgrund ihrer Bauart nur einen Funktionsmodus. Im zylindrisch aufgebauten Reaktionsgefäß kollidieren die Mahlkugeln durch hochfrequentes Schütteln mit den beiden Enden des Gefäßes und übertragen so mechanische Energie auf das Reaktionsgemenge. Im Vergleich zu den Planetenkugelmöhlen wird in Schüttelmöhlen eine wesentlich höhere Stoßwirkung erzielt. [126]

Neben Thermo-, Elektro und Photochemie wurde die Mechanochemie bereits von Wilhelm Ostwald (1853-1932) als eine der vier Disziplinen chemischer Synthese klassifiziert. [189] Als Unterscheidungskriterium dieser Unterteilung wählte er dabei die Art des Energieeintrags. Zu diesem Zeitpunkt waren mechanochemische Umsetzungen allerdings lange bekannt, beispielsweise wurde von Faraday Anfang des 19. Jahrhunderts in elektrochemischen Experimenten AgCl mit unedleren Metallen wie Fe, Sn oder Zn zu elementarem Ag reduziert. [190] Des Weiteren wurden Ende des 19. Jahrhunderts bereits erste Beobachtungen darüber gemacht, dass der mechanochemische Reaktionspfad im Vergleich zum thermischen andere Produkte liefern kann. [191] Wichtig wurde die Mechanochemie dann im 20. Jahrhundert zunächst für die Synthese rein organischer Substanzen, im Besonderen für die Darstellung organischer Co-Kristallisate, und erst seit etwa 15 Jahren wird sie auch verstärkt zur Synthese anorganisch-organischer Koordinationsverbindungen genutzt. [125, 128-130, 133-134, 139, 192-197]

Ein Vorteil der mechanochemischen Synthese ist die Einsparung von Lösungsmitteln, deren Produktion, Reinigung und Aufbereitung energieintensiv sind und die selbst oft umweltgefährdend oder giftig sind. Daneben bietet die mechanochemische Synthese jedoch weitere Vorteile: durch den Wegfall von Lösungsmitteln wird analog zur solvensfreien Schmelzsynthese die Bildung von Lösungsmittel-Addukten vermieden und somit die Bildung von phasenreinen Bulksubstanzen bis hin zu homoleptischen Produkten forciert. [125, 128] Des Weiteren ist die mechanochemische Synthese in den meisten Fällen mit einer drastischen Verkürzung von Reaktionszeiten verbunden, da viele Reaktionen aufgrund des hohen Energieeintrags bereits nach wenigen Minuten komplett abgeschlossen sind. Außerdem kann der Energieeintrag bei der mechanochemischen Synthese, der sich von dem der thermischen Umsetzung unterscheidet, zu Produkten führen, die auf thermischem Weg gar nicht oder nicht in ausreichend sauberer Form dargestellt werden können.

Neben der komplett lösungsmittelfreien Variante, wird in vielen Fällen auch das sogenannte *Liquid-assisted grinding* (LAG) verwendet, bei dem eine sehr geringe Menge an Lösungsmittel zugesetzt wird, um die Mobilität der Edukte sowie die Kristallinität der gebildeten Produkte zu erhöhen. Allerdings werden auf diesem Weg in den seltensten Fällen Kristalle mit einer ausreichenden Qualität für Einkristall-Strukturanalyse erhalten, so dass entweder bereits bekannte Substanzen das Ziel einer mechanochemischen Umsetzung sind oder an die Synthese anschließend Temper- oder Umkristallisationsschritte angehängt werden (müssen), um die Kristallinität der Probe zu erhöhen. [128, 139]

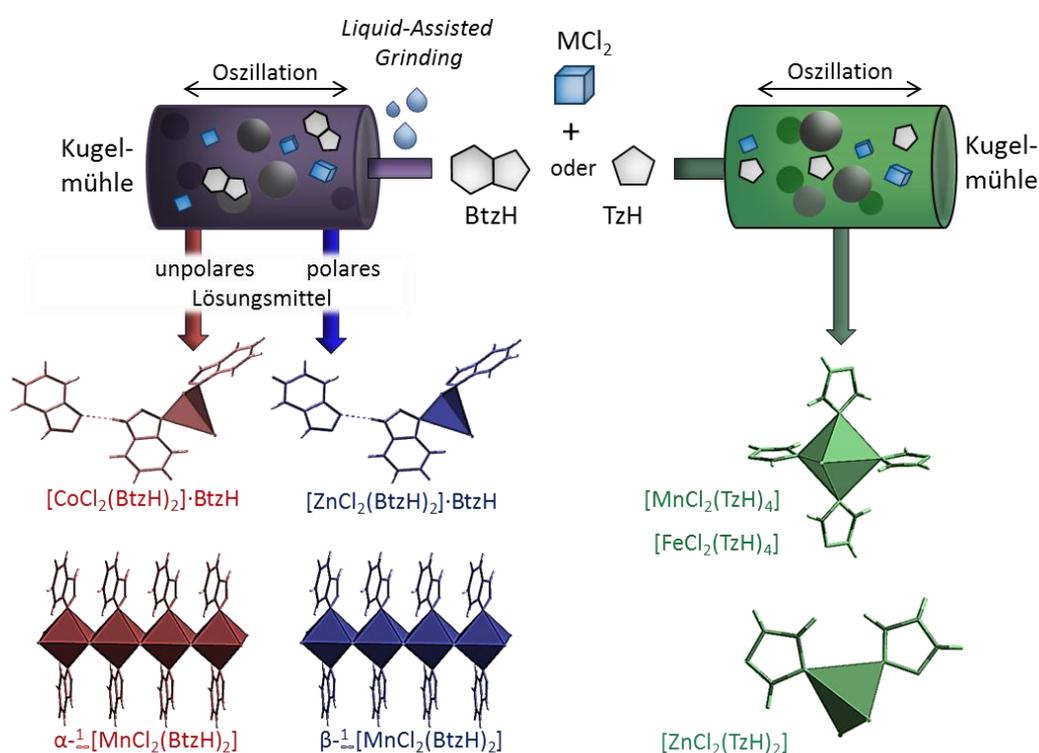
Erfolgreich auf dem mechanochemischen Weg synthetisierte Verbindungen sind z. B. das LED-Material  $\text{Alq}_3$  ( $q = 8$ -Hydroxychinolat) [136] sowie die Übergangsmetall-Komplexe *trans*- $[\text{M}(\text{INA})_2(\text{OH}_2)_4]$  ( $\text{M} = \text{Zn, Cd, Cu, Fe, Co, Ni, Mn}$ ; HINA = Isonicotinsäure (Pyridin-4-carbonsäure)). [198] Im Fall von Zn, Cd und Cu als Metallzentren, gehen die Komplexe bei weiterer mechanochemischer Behandlung mit wasserfreien Lösungsmitteln in die dreidimensionalen Koordinationspolymere  $[\text{M}(\text{INA})_2]$  ( $\text{M} = \text{Zn, Cu}$ ) und  $[\text{Cd}(\text{INA})_2(\text{OH}_2)]$  DMF über. [198] Ebenfalls konnten bereits Verbindungen mit porösen Netzwerkstrukturen erfolgreich mechanochemisch synthetisiert werden. [199]

Des Weiteren wurden im Hinblick auf potentiell unterschiedliche physikochemischen Eigenschaften polymorpher Verbindungen systematische Untersuchungen bezüglich der Rolle des Lösungsmittels beim LAG durchgeführt. So konnte der entscheidende Einfluss des verwendeten Lösungsmittels unter anderem dadurch gezeigt werden, dass die mechanische Behandlung einer äquimolaren Menge an Theophyllin und Benzamid in Abhängigkeit vom Dipolmoment des zugesetzten Lösungsmittels zu zwei polymorphen Co-Kristallisaten führt. [192]

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden mehrere Versuchsreihen durchgeführt, in denen der Einfluss verschiedener mechanochemischer Parameter anhand von Reaktionen in der Kugelmühle systematisch untersucht wurde.

Für die Reaktionssysteme  $\text{MCl}_2/1,2,4\text{-1H-Triazol}$  (TzH) und  $\text{MCl}_2/1\text{H-Benzotriazol}$  (BtzH) mit  $\text{M} = \text{Mn, Fe, Co}$  und Zn gehörten neben dem Einfluss des Mahlgefäßvolumens auch Anzahl und Durchmesser sowie Masse der Mahlkugeln, Stoffmenge der Edukte, Mahldauer und -frequenz sowie Zusatz eines Lösungsmittels und dessen Polarität zu den sukzessiv variierten Syntheseparametern.

So wurden die isostrukturellen monomeren Komplexe  $[MCl_2(TzH)_4]$  ( $M = Mn$  (**1**) und  $Fe$  (**2**)) sowie  $[ZnCl_2(TzH)_2]$  (**3**) durch Verreiben des entsprechenden zweiwertigen Chlors und TzH innerhalb weniger Minuten in der Kugelmühle synthetisiert, was durch pulverdiffraktometrische Messungen verifiziert wurde.<sup>[74]</sup> Außerdem konnten in einer smarten mechanochemischen Eintopfreaktion superparamagnetische  $Fe_3O_4/SiO_2$ -Partikel mit dem *in situ* synthetisierten Komplex  $[ZnCl_2(TzH)_2]$  (**3**) beschichtet werden.<sup>[138]</sup> Im Gegensatz dazu resultierte aus der mechanochemischen Behandlung von  $MCl_2$  ( $M = Mn, Fe, Co$  und  $Zn$ ) und BtzH ohne den Zusatz eines Lösungsmittels zunächst keine Produktbildung. Hier konnten durch den Einsatz von Toluol bzw. Acetonitril die eindimensionalen polymorphen Stränge  $\infty[MnCl_2(BtzH)_2]$  (**16** und **17**) sowie die isostrukturellen Komplexe  $[MCl_2(BtzH)_2] \cdot BtzH$  ( $M = Zn$  (**14**) und  $Co$  (**15**)) als phasenreine Bulkprodukte erhalten werden, was ebenfalls durch pulverdiffraktometrische Untersuchungen verifiziert wurde. In Abb. 2.2 sind die unterschiedlichen mechanochemischen Reaktionspfade, Verreiben der Edukte im Fall von TzH als Ligand und LAG bei der Verwendung von BtzH sowie die so synthetisierten Produkte, welche in Kapitel 3 im Detail diskutiert werden, schematisch dargestellt.



**Abb. 2.2** Übersicht der untersuchten mechanochemischen Reaktionsbedingungen und der resultierenden Produkte. Abbildung in Anlehnung an Ref. 74.

### 2.3.2 Solvensfreie Schmelzsynthese und solvensassistierte Synthese

Die solvensfreie Schmelzsynthese ist eine zunächst von Deacon *et al.* aus der Festkörperchemie adaptierte Methode der Darstellung von Koordinationsverbindungen basierend auf Seltenerdmetallen und aromatischen Aminen. <sup>[200]</sup> Die Umsetzung der Seltenerdmetalle mit stickstoffhaltigen Liganden ist aufgrund der hohen Affinität dieser Metalle zu Sauerstoff und der hohen Reaktionsbereitschaft gegenüber den Halogenen nicht trivial, so dass sich auf gängigen Syntheserouten der klassischen Koordinationschemie, die oftmals mit dem Einsatz von sauerstoff- oder halogenhaltigen Lösungsmitteln verbunden sind, nur in seltenen Fällen Verbindungen ohne eine Co-Koordination durch das Lösungsmittel synthetisieren lassen. In der Arbeitsgruppe um K. Müller-Buschbaum wurde die solvensfreie Schmelzsynthese als vollwertige Darstellungsmethode homoleptischer Seltenerd-Stickstoff-Koordinationspolymere etabliert und im nächsten Schritt auch auf Haupt- und Übergangsmetalle erweitert. <sup>[109, 114, 116, 118, 165, 201-206]</sup>

Bei der Reaktion elementarer Metalle mit redoxaktiven, N-heterozyklischen Liganden findet *in situ* die Oxidation des Metalls zum Kation sowie die Reduktion von durch den Liganden bereitgestellten Protonen zu H<sub>2</sub> und letztendlich die Bildung einer Koordinationsverbindung durch Koordination über ein oder mehrere Stickstoffatome des dann anionischen, organischen Linkers an das Metallzentrum statt.

Neben elementaren Metallen können auch Metallhalogenide zur Umsetzung mit redoxinaktiven organischen Liganden verwendet werden, wobei es anstelle der *in situ* stattfindenden Redoxreaktion in der sich selbst verbrauchenden Ligandenschmelze zu einer reinen Lewis-Säure-Base-Addukt-Bildung des Metallchlorids mit dem Linker in dessen Schmelze als Reaktionsmedium kommt. <sup>[74, 113, 138, 207-209]</sup> Diese erweiterte Auswahl an möglichen Reaktionspartnern erhöht dementsprechend auch die Anzahl der darstellbaren Koordinationsverbindungen deutlich. Auf die in der vorliegenden Arbeit erfolgreich eingesetzten N-heterozyklischen Liganden wird in Kapitel 2.1 noch einmal im Besonderen eingegangen.

Analog zu mechanochemischen Syntheseverfahren eignet sich auch die solvensfreie Schmelzsynthese sehr gut zur Darstellung von phasenreinen Bulkprodukten, da durch den Verzicht von Lösungsmitteln die Bildung von Lösungsmittel-Addukten vermieden wird. Eine Schwierigkeit bei der Verwendung dieser Methode besteht allerdings darin,

Kristalle mit ausreichender Größe und Qualität für die Strukturbestimmung mittels Einkristall-Strukturanalyse zu erhalten. Oft sind lange Temperzeiten bzw. sehr langsame Aufheiz- bzw. Abkühlraten (bis zu 0.1°C/ h) nötig, um eine ausreichende Kristallisation der entstehenden Verbindungen zu gewährleisten. Die Zugabe einer geringen Menge eines flüssigen Mediators kann hilfreich sein, um die Kristallinität der Produkte zu erhöhen und für die Strukturaufklärung mittels Einkristalldiffraktometrie geeignete Kristalle zu erhalten. Bei diesen sogenannten solvensassistierten Reaktionen wird durch die kleine Menge des zugegebenen Lösungsmittels kein vollständiges Lösen der Edukte erreicht, durch das Vorhandensein einer flüssigen Phase wird dennoch die Kristallisationsfähigkeit der Produkte erhöht. Des Weiteren kann es beim Einsatz von Metallhalogeniden und redoxinaktiven Liganden mit N-H-Funktionalitäten von Vorteil sein, diese durch Zugabe einer Base zu deprotonieren und so anionische Liganden mit stark erhöhter Nucleophilie zu generieren. Analog zu Reaktionen in der Ligandenschmelze bietet sich auch für solvensassistierte Reaktionen die Ampullentechnik an. Die Grenze zwischen solvensassistierten und solvothermalen Reaktionen ist fließend, durch Zugabe größerer Lösungsmittelmengen und Erhöhung der Temperatur über den Siedepunkt des Lösungsmittels werden solvothermale Reaktionsbedingungen erreicht.

In der vorliegenden Arbeit wurden die TzH-haltigen Komplexe  $[MCl_2(TzH)_4]$  ( $M = Mn$  (**1**) und  $Fe$  (**2**)),  $[ZnCl_2(TzH)_2]$  (**3**) und die TzH\*-haltigen Komplexe  $[MCl_2(TzH^*)_4]$  ( $M = Mn$  (**18**) und  $Fe$  (**19**)) und  $[ZnCl_2(TzH^*)_2]$  (**20**) ( $TzH^* = 1,2,3\text{-}1H\text{-Triazol}$ ) in einer solvensfreien Reaktion dargestellt.

Auch die komplexen Salze  $[M(ImH)_6]Cl_2$  ( $M = Fe$  (**21**) und  $Co$  (**22**)) ( $ImH = 1H\text{-Imidazol}$ ), der Komplex  $[CoCl_2(DpaH)_2]$  (**23**) ( $DpaH = 2,2'\text{-Dipyridylamin}$ ) und das eindimensionale Koordinationspolymer  $\infty[MnCl_2(BtzH)_2]$  (**16**) konnten auf diesem Weg synthetisiert werden.

Durch Zugabe von Acetonitril zu den Edukten  $CoCl_2$  und  $BtzH$  und niedrige Reaktionstemperaturen wurden die Komplexe  $[CoCl_2(BtzH)_2]$  (**11**),  $[CoCl_2(BtzH)_4] \cdot 4BtzH$  (**12**) und  $BtzH_2[CoCl_3(BtzH)]$  (**13**) synthetisiert.

Des Weiteren konnte durch Zugabe von Pyridin zum Reaktionssystem  $FeCl_2/TzH$  das eindimensionale Koordinationspolymer  $\infty\{[FeCl(TzH)_2]\}_2[FeCl_4(Py)_2]$  (**8**) erhalten werden. Die Mn-haltigen, dreidimensionalen Koordinationspolymere  $\infty[MnCl(Tz)(TzH)]$  (**9**) und  $\infty\{[Mn_5Cl_3(Tz)_7(TzH)_2]\}_2 \cdot NEt_3HCl$  (**10**) wurden durch Zugabe einer Base synthetisiert, da

*in situ* die N-H-Funktion des TzH-Rings deprotoniert und somit ein Tz<sup>-</sup>-Anion mit drei potentiellen Donorfunktionalitäten generiert wurde.

### 2.3.3 Mikrowellenassistierte Synthese

Die konventionelle Erwärmung von Substanzen unterscheidet sich fundamental von der Erwärmung durch Mikrowellenstrahlung. Mikrowellenstrahlung ist elektromagnetische Strahlung im Frequenzbereich zwischen 1 und 300 GHz, alle haushaltsüblichen und auch die für Synthesen im Labormaßstab verwendeten Mikrowellen-Öfen arbeiten mit einer Frequenz von 2.45 GHz. [120] Das Prinzip der dielektrischen Erwärmung von Substanzen mittels Mikrowellenstrahlung basiert auf der Wechselwirkung der elektrischen Feldkomponente der Strahlung mit dem Material, das durch das elektrische Feld polarisiert wird. Allerdings alterniert das Wechselfeld so schnell, dass es für die Moleküle nicht möglich ist, dem Feld zu folgen und ebenfalls die Polarisationsrichtung umzukehren, weswegen die vom Material aufgenommene elektrische Energie durch Reibung in Wärmeenergie umgewandelt wird. Die dielektrische Heizrate hängt von verschiedenen Faktoren wie dem Maßstab und der Zusammensetzung des Reaktionsansatzes und, genau wie beim konventionellen Erwärmen, von der Wärmekapazität des umgebenden Mediums ab. Grundlagen der Permittivität, auf denen auch das Prinzip der Erwärmung mittels Mikrowellenstrahlung basiert, werden in Anhang 9.1 erläutert.

Die erste chemische Mikrowellen-Synthese wurde in den 70er Jahren publiziert, allerdings wurden zunächst nur organische Verbindungen auf diesem Weg synthetisiert. [210] Das Interesse an mikrowellenassistierter Synthese nahm aber aufgrund der vielen Studien bezüglich hoher Ausbeuten der gewünschten Produkte ohne Nebenprodukte und drastischen Erhöhungen der Reaktionsraten stetig zu, sodass die mikrowellenassistierte Darstellung von Koordinationsverbindungen heute eine etablierte Alternative darstellt. [120, 122-124, 211-212] Des Weiteren ermöglicht die mikrowellenassistierte Synthese ebenfalls einen Zugang zu Produkten, die auf anderen Reaktionspfaden, beispielsweise durch konventionelles Erwärmen, nicht erhalten werden können.

So konnten zum Beispiel die Übergangsmetall-Koordinationsverbindungen  $[\text{Ni}_6(\text{OH})_2(o\text{-C}_8\text{H}_7\text{O}_2)_6(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NO})_4] \cdot 2\text{MeCN}$ ,  $(\text{C}_6\text{H}_{16}\text{N})_2[\text{Co}_3(o\text{-C}_8\text{H}_7\text{O}_2)_8]$  und  $\{[\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{N}_3]_2[\text{Mn}_4$

$(p\text{-C}_8\text{H}_7\text{O}_2)_{10}\}_n$  ausschließlich durch mikrowellenassistierte Synthese erhalten werden. [26] Der schnelle Reaktionsverlauf ermöglicht anders als das oft wesentlich längere konventionelle Erwärmen, bei dem sich ein thermodynamisches Gleichgewicht im Reaktionssystem einstellen kann, das Abfangen kinetischer Produkte. Allerdings hat die sehr kurze Reaktionsdauer auch hier den Nachteil, dass in vielen Fällen nur mikrokristalline Substanzen synthetisiert werden können. Das Wachsen von größeren Kristallen erfordert häufig eine längere Temperzeit, sodass zwar phasenreine Bulkprodukte problemlos synthetisiert, diese aber nur dann auch strukturell charakterisiert werden können, wenn nach der Mikrowellen-Synthese ein Temper- oder Kristallisationsschritt erfolgt.

In Rahmen der vorliegenden Arbeit ist es gelungen, die Precursor-Komplexe  $[\text{MCl}_2(\text{TzH})_4]$  ( $\text{M} = \text{Mn}$  (1) und  $\text{Fe}$  (2)) mikrowellenassistierte zu höher vernetzten Spezies, den eindimensionalen Koordinationspolymeren  $\infty[\text{MCl}_2(\text{TzH})]$  ( $\text{M} = \text{Fe}$  (5) und  $\text{Mn}$  (6)) und im Fall des Fe-Precursors auch noch zum intermediären Polymer  $\infty[\text{FeCl}(\text{TzH})_2]\text{Cl}$  (4) umzuwandeln (Abb. 2.4). Außerdem konnte das zu 4 isostrukturelle Koordinationspolymer  $\infty[\text{CoCl}(\text{TzH})_2]\text{Cl}$  (7) ausschließlich durch die mikrowellenassistierte Umsetzung von  $\text{CoCl}_2$  und TzH in Toluol erhalten werden. [74] In Kapitel 3.1 werden die entsprechenden Reaktionsbedingungen näher erläutert.

#### 2.3.4 Konversionsreaktionen

Verbindungen können in allen drei Aggregatzuständen verschiedenste chemische Reaktionen eingehen, allerdings unterscheidet sich die Reaktivität der funktionellen Gruppen im festen Zustand bezüglich der Anzahl der Freiheitsgrade und somit der Mobilität deutlich von den anderen beiden Aggregatzuständen. Durch die höhere Beweglichkeit der Atome in der Gasphase oder in Lösung, kommen sich die Reaktionspartner und ihre funktionellen Gruppen leicht nah genug, um homogene Reaktionen einzugehen.

Im Gegensatz dazu wird die Reaktivität im Festkörper durch die periodische Anordnung und geringe Beweglichkeit der Atome im Kristall bestimmt. Sowohl in der organischen als auch in der anorganischen Chemie ist eine Reihe von Festkörperreaktionen bekannt, allerdings sind die dabei ablaufenden Mechanismen komplex und oft nicht bis ins Detail verstanden. [135]

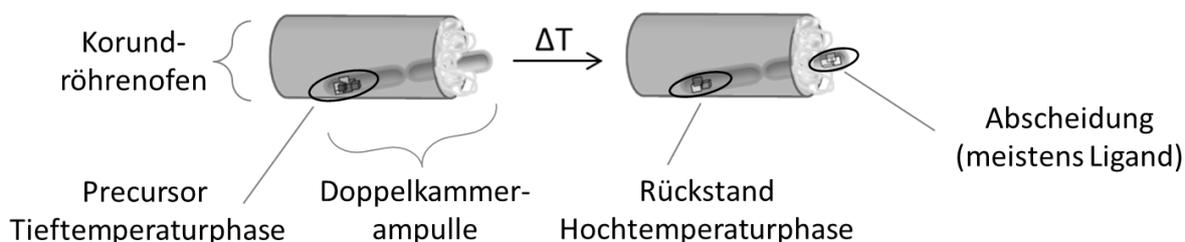
Ein wichtiger Typ von Festkörperreaktionen im Hinblick auf Koordinationsverbindungen sind sogenannte Konversionsreaktionen, hervorgerufen durch verschiedene externe Stimuli wie beispielsweise thermische oder mechanische Energie. Strukturelle Änderungen der betrachteten Koordinationsverbindung ergeben sich durch einen Austausch oder das Entfernen von flüchtigen Liganden-, Solvens-, oder Gastmolekülen aus der direkten Koordinationssphäre oder des Kristallgitters. Mit daraus resultierenden Änderungen bezüglich der Art und Anzahl der Koordinationspartner, Geometrie, Dimensionalität oder auch Chiralität sind Eigenschaftsänderungen, beispielsweise hinsichtlich thermischer Stabilität, Magnetismus, Lumineszenz und Permittivität, verbunden. [141-145, 213-216]

So konvertiert der diskrete Komplex  $[\text{Co}(\text{Bipy})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (\text{OTf})_2$  an feuchter Luft in das eindimensionale Koordinationspolymer  $\infty[\text{Co}(\text{Bipy})(\text{OTf})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{Bipy}$  (Bipy = 4,4'-Bipyridin, OTf = Trifluoromethansulfonat) durch die Abgabe der beiden Acetonitril-Lösungsmittelmoleküle und der daraus folgende Verbrückung benachbarter Metallzentren eines zunächst monodentaten Bipy-Liganden. [217]

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die isostrukturellen Komplexe  $[\text{MCl}_2(\text{TzH})_4]$  (M = Mn (**1**) und Fe (**2**)) als Precursoren für eindimensionale Koordinationspolymere verwendet. Die Verbindungen **1** und **2** konnten sowohl über die Syntheseroute der Schmelzsynthese als auch mechanochemisch dargestellt werden. Im nächsten Schritt wurden durch die thermisch induzierte Abgabe von drei TzH-Liganden pro Komplex-Einheit und erweiterte Verknüpfung der Metallzentren durch die verbleibenden Liganden die beiden isostrukturellen Koordinationspolymere  $\infty[\text{MCl}_2(\text{TzH})]$  (M = Fe (**5**) und Mn (**6**)) generiert. Eine phasenreine Darstellung dieser Koordinationspolymere, der sogenannten Hochtemperaturphasen, ist ausschließlich über die monomeren Tieftemperaturphasen, die Precursor-Komplexe  $[\text{MCl}_2(\text{TzH})_4]$  (M = Mn (**1**) und Fe (**2**)), möglich. Im Falle des Fe-haltigen Precursors konnte außerdem eine intermediäre Zwischenphase, das eindimensionale Koordinationspolymer  $\infty[\text{FeCl}(\text{TzH})_2]\text{Cl}$  (**4**) abgefangen und vollständig charakterisiert werden. [74]

Bei der thermischen Umwandlung der Precursoren mittels Ampullentechnik wurde die Doppelkammerampulle so in einem waagrecht gelagerten Korund-Röhrenofen platziert, dass sich die Ausgangsverbindungen am Ampullenboden im heißesten Bereich der Am-

pulle befanden und bis zum oberen Ende der Ampulle, das etwa 1 cm aus dem Ofen herausragte, ein Temperaturgradient (siehe Schema 2.1). Dieser Versuchsaufbau wurde gewählt, um dem im Laufe des Aufheizvorgangs abgespaltenen, gasförmigen Liganden die Möglichkeit der Abscheidung bzw. Rekristallisation im kältesten Ampullenbereich zu geben und zu vermeiden, dass diese sich zersetzen.



**Schema 2.1** Versuchsaufbau der thermischen Konversion in einer Doppelkammerampulle.

Durch einen abgewandelten Reaktionspfad, die mikrowelleninduzierte Konversion der Precursoren in Toluol, konnten zudem die Reaktionszeiten drastisch verkürzt und die Umwandlungstemperaturen stark erniedrigt werden.

In Kapitel 3.1 wird im Einzelnen auf die Synthesen und Konversionen, Beschichtungen sowie die weitere Charakterisierung der Precursor-Komplexe und Hochtemperaturphasen eingegangen. Die Struktur-Eigenschafts-Beziehungen, die sich aus dem höheren Vernetzungsgrad der eindimensionalen Hochtemperaturphasen ergeben, werden anhand der dielektrischen Eigenschaften in Kapitel 6 näher beleuchtet.

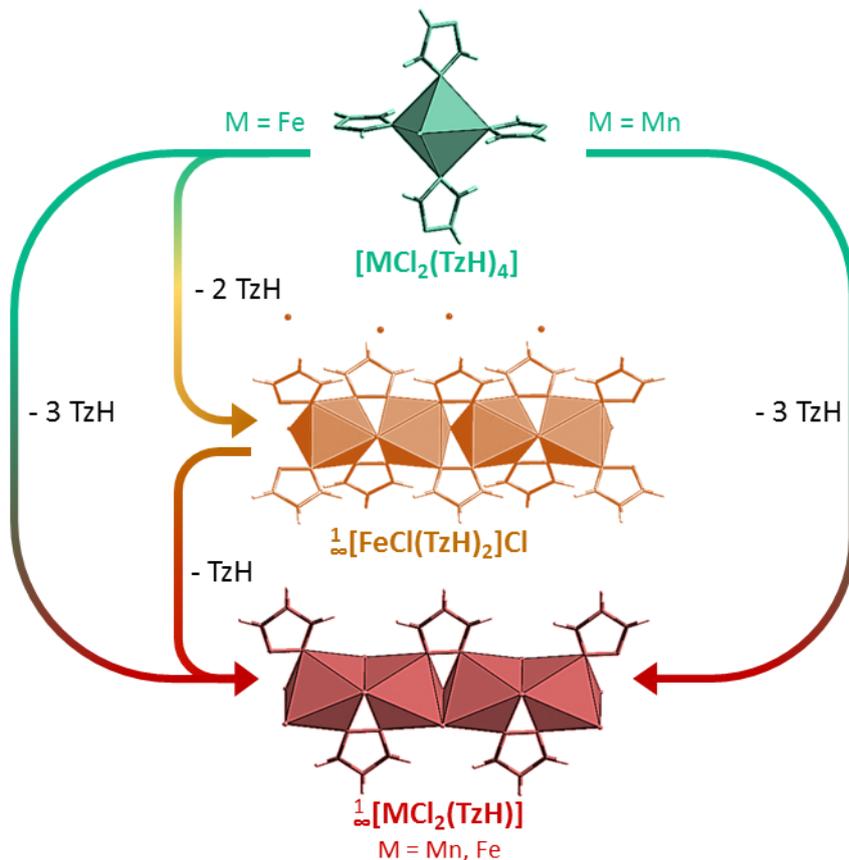
### 3 Darstellungsstrategien von 3d-Übergangsmetallchlorid-1,2,4-1H-Triazol- und 1H-Benzotriazol-Verbindungen

#### 3.1 Darstellungsstrategien von Übergangsmetallchlorid-1,2,4-1H-Triazol-Verbindungen

Zunächst werden in diesem Kapitel die verschiedenen Methoden zur Darstellung der monomeren Komplexe  $[MCl_2(TzH)_4]$  ( $M = Mn$  (**1**) und  $Fe$  (**2**)) erläutert und miteinander verglichen. Ausgehend von  $MCl_2$  und  $TzH$  konnten die Komplexe **1** und **2** mittels mechanochemischer Umsetzung und solvensfreie Schmelzsynthese dargestellt werden.<sup>[74]</sup> Die mechanochemische Synthese führte dabei im Vergleich zur der Schmelzsynthese zu einer erheblichen Verkürzung der Reaktionszeit. Um den mechanochemischen Reaktionspfad zu optimieren, wurden verschiedene Kugelmühlenparameter variiert.

Thermische und mikrowelleninduzierte Konversionsreaktionen der Komplexe lieferten die  $TzH$ -ärmeren, strangartigen Hochtemperaturphasen  $\infty[MCl_2(TzH)]$  ( $M = Fe$  (**5**) und  $Mn$  (**6**)), welche phasenrein ausschließlich ausgehend von den Precursor-Komplexen **1** und **2** erhalten werden können.<sup>[74]</sup> Außerdem konnte im Fall des  $Fe$ -Precursors die intermediäre, eindimensionale Phase  $\infty[FeCl(TzH)_2]Cl$  (**4**) als phasenreines Bulkmaterial isoliert und röntgenographisch charakterisiert werden.<sup>[74]</sup> Abb. 3.1 zeigt schematisch die Konversion der Precursor-Komplexe **1** und **2** in die eindimensionalen Koordinationspolymere  $\infty[FeCl(TzH)_2]Cl$  (**4**) und  $\infty[MCl_2(TzH)]$  ( $M = Fe$  (**5**) und  $Mn$  (**6**)). Die Diskussionen der Einkristallstrukturen befinden sich in den Kapiteln 4.1.1, 4.1.3 und 4.1.4, die genauen Synthesebedingungen mit IR-spektroskopischen Daten und Elementaranalysen befinden sich in Anhang 9.3. Die dielektrischen Eigenschaften von **1**, **4** und **6** werden in Kapitel 6 erläutert.

Die Precursor-Komplexe **1** und **2** wurden außerdem zum Aufbau polymerer Schichten verwendet, was in Kapitel 7.1 ausgeführt wird. Dort werden auch ergänzende Untersuchungen diskutiert, beispielsweise die Partikelgrößenverteilungen, die sich je nach Reaktionspfad und nachträglicher mechanochemischer Behandlung deutlich unterscheiden.



**Abb. 3.1** Ausgehend von den Precursor-Komplexen  $[MCl_2(TzH)_4]$  ( $M = Mn$  (1) und  $Fe$  (2)) können durch sukzessive Abgabe des Liganden TzH die Hochtemperaturphasen  $\frac{1}{2}[MCl_2(TzH)]$  ( $M = Fe$  (5) und  $Mn$  (6)) sowie ausgehend von 2 auch die intermediäre Phase  $\frac{1}{2}[FeCl(TzH)_2]Cl$  (4) generiert werden.

### 3.1.1 Darstellungsmethoden von $[MCl_2(TzH)_4]$ ( $M = Mn$ (1) und $Fe$ (2))

#### *Thermische Darstellung*

Thermische Umsetzungen von  $MCl_2$  ( $M = Mn, Fe$ ) und TzH erfolgten mittels Ampullentechnik ohne Zugabe eines Lösungsmittels. Dazu wurden das jeweilige Chlorid sowie TzH im Verhältnis  $MCl_2:TzH$  1:4.5 unter Schutzgasatmosphäre in Glasampullen gegeben, welche anschließend evakuiert und luftdicht verschlossen wurden. Die Eduktgemenge wurden dann für einen Zeitraum von 48 h in Korundröhrenöfen auf vier unterschiedliche Temperaturen erwärmt (70, 80, 90 und 100°C). Im Anschluss daran wurden die so behandelten Feststoffgemenge pulverdiffraktometrisch analysiert um Aussagen über mögliche Umsetzungen treffen zu können.

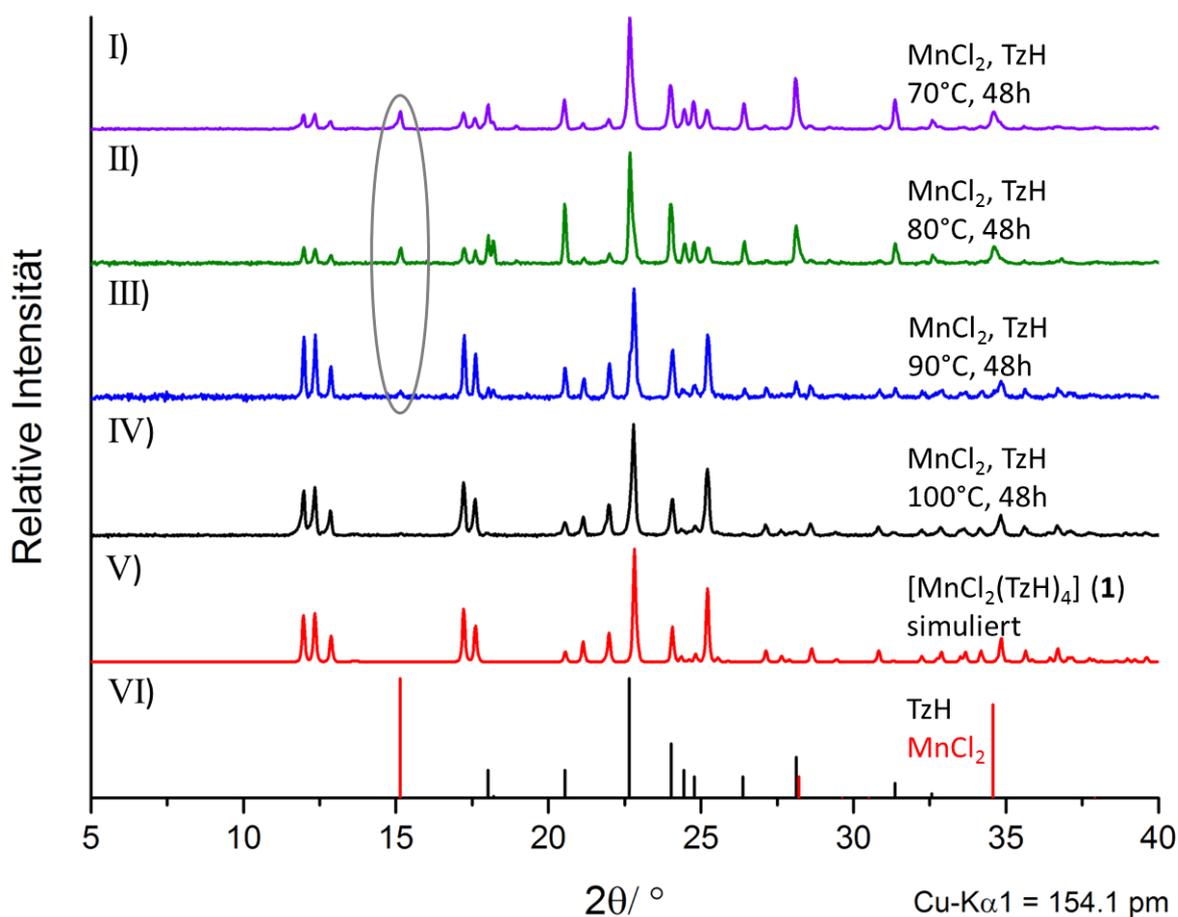
Abb. 3.2 zeigt exemplarisch die so erhaltenen Pulverdiffraktogramme für das Reaktionssystem  $\text{MnCl}_2/\text{TzH}$  im Vergleich mit den Liniendiffraktogrammen der Edukte und dem anhand von Einkristallstrukturdaten simulierten Diffraktogramm des Komplexes  $[\text{MnCl}_2(\text{TzH})_4]$  (**1**). Bereits bei einer Reaktionstemperatur von  $70^\circ\text{C}$ , etwa  $50^\circ\text{C}$  unterhalb des Schmelzpunktes von TzH (Literaturschmelzpunkt  $119 - 121^\circ\text{C}$ ) [169], setzt die Bildung des Komplexes  $[\text{MnCl}_2(\text{TzH})_4]$  (**1**) ein (Diffraktogramm I in Abb. 3.2), was durch die übereinstimmenden Reflexlagen und -intensitäten des gemessenen Diffraktogramms mit dem simulierten Diffraktogramm von Verbindung **1** deutlich wird. Der Vergleich mit den Liniendiffraktogrammen der Edukte zeigt jedoch, dass ebenfalls noch ein Teil nicht umgesetzter Edukte in dem analysierten Gemenge vorliegt.

Als Indikator für die schnellere Komplexbildung mit Erhöhung der Reaktionstemperatur eignet sich der Hauptreflex von  $\text{MnCl}_2$  bei etwa  $15.1^\circ$  in  $2\theta$ , der mit keiner Reflexlage des resultierenden Komplexes korreliert. Bei  $80$  bzw.  $90^\circ\text{C}$  (Diffraktogramme II und III in Abb. 3.2) liegt dieser nur noch mit sehr schwacher Intensität vor, was für eine sehr weit fortgeschrittene Umsetzung der Edukte zur Verbindung  $[\text{MnCl}_2(\text{TzH})_4]$  (**1**) spricht.

Bei einer Temperatur von  $100^\circ\text{C}$  sind nur noch Produktreflexe identifizierbar, was im Rahmen der Detektionsgrenze der Messmethode auf eine vollständige Umsetzung von  $\text{MnCl}_2$  und TzH zum Komplex  $[\text{MnCl}_2(\text{TzH})_4]$  (**1**) bei einer Temperatur weit unter dem Schmelzpunkt von TzH hindeutet.

Aufgrund des bereits vor Erreichen des Schmelzpunktes des organischen Liganden vorhandenen Dampfdruckes, kann es bereits bei Temperaturen unterhalb von dessen Schmelzpunkt zu einer Umsetzung kommen. Das gasförmige TzH wird durch die Koordination an das Metallzentrum sukzessive aus dem Gleichgewicht entfernt und so wird, in Übereinstimmung mit dem *Le Chatelier*-Prinzip, immer wieder gasförmiges TzH bis zum erneuten Erreichen des Gleichgewichts zwischen (noch) fester Phase und Gasphase nachgebildet, welches dann erneut durch die Metallkoordination aus dem Gleichgewicht entfernt wird. Dieser Prozess wiederholt sich solange, bis die Reaktion abgeschlossen ist. Allerdings kann in Anbetracht der Reaktionstemperaturen bis zu  $50^\circ\text{C}$  unterhalb des Schmelzpunktes des organischen Liganden TzH nicht von einer „Schmelzsynthese“ die Rede sein, sondern vielmehr von einer thermisch induzierten, solvensfreien Umsetzung der Edukte unter Beteiligung eines gasförmigen Reaktionspartners. Da die Reaktionen in-

nerhalb von 48 h und bei Temperaturen bis maximal 100°C stattfinden, kann es sich hierbei nicht um reine Festkörperreaktionen ohne Beteiligung einer gasförmigen Spezies handeln. Festkörperreaktionen laufen an der Grenzfläche der beteiligten Substanzen ab und benötigen aufgrund der fehlenden Mobilität der Atome im festen Zustand oft hohe Aktivierungsenergien. Außerdem verlaufen sie wesentlich langsamer als Reaktionen, in die flüssige oder gasförmige Spezies involviert sind.



**Abb. 3.2** Vergleich der gemessenen Diffraktogramme der Umsetzung von MnCl<sub>2</sub> und TzH bei vier unterschiedlichen Reaktionstemperaturen (Diffraktogramme I-IV) mit dem simulierten Diffraktogramm von **1** und den Edukt-Liniendiffraktogrammen (Diffraktogramme V und VI). Grau eingekreist: Hauptreflex von MnCl<sub>2</sub>.

### *Mechanochemische Darstellung*

Die isostrukturellen Komplexe [MCl<sub>2</sub>(TzH)<sub>4</sub>] (M = Mn (**1**) und Fe (**2**)) konnten durch mechanochemische Umsetzung der Edukte MnCl<sub>2</sub> bzw. FeCl<sub>2</sub> und TzH erfolgreich als phasenreine Bulkprodukte dargestellt werden. Durchaus überraschend ist dabei die Kristallinität der erhaltenen Substanzen, die eine Bulkanalytik mittels Pulverdiffraktometrie

möglich machte. Beim sogenannten *Neat grinding*, dem Verreiben der als Feststoffe vorliegenden Edukte ohne Zugabe einer flüssigen Phase, kommt es häufig zur Bildung amorpher Phasen, die dann lediglich einen amorphen Untergrund und keine identifizierbaren Reflexe bei der röntgenographischen Untersuchung ergeben. [128]

Die entsprechenden Edukte wurden im Verhältnis  $MCl_2:TzH$  1:5 in Edelmahlbecher mit einem Volumen von 25 ml gegeben und für eine, zwei, drei und fünf Minuten mit einer Frequenz von 25 Hz in der Kugelmühle behandelt.

In Tabelle 3.1 sind die unterschiedlichen Mahldauern sowie das Ergebnis der nachfolgenden pulverdiffraktometrischen Untersuchung der erhaltenen Gemenge zusammengefasst.

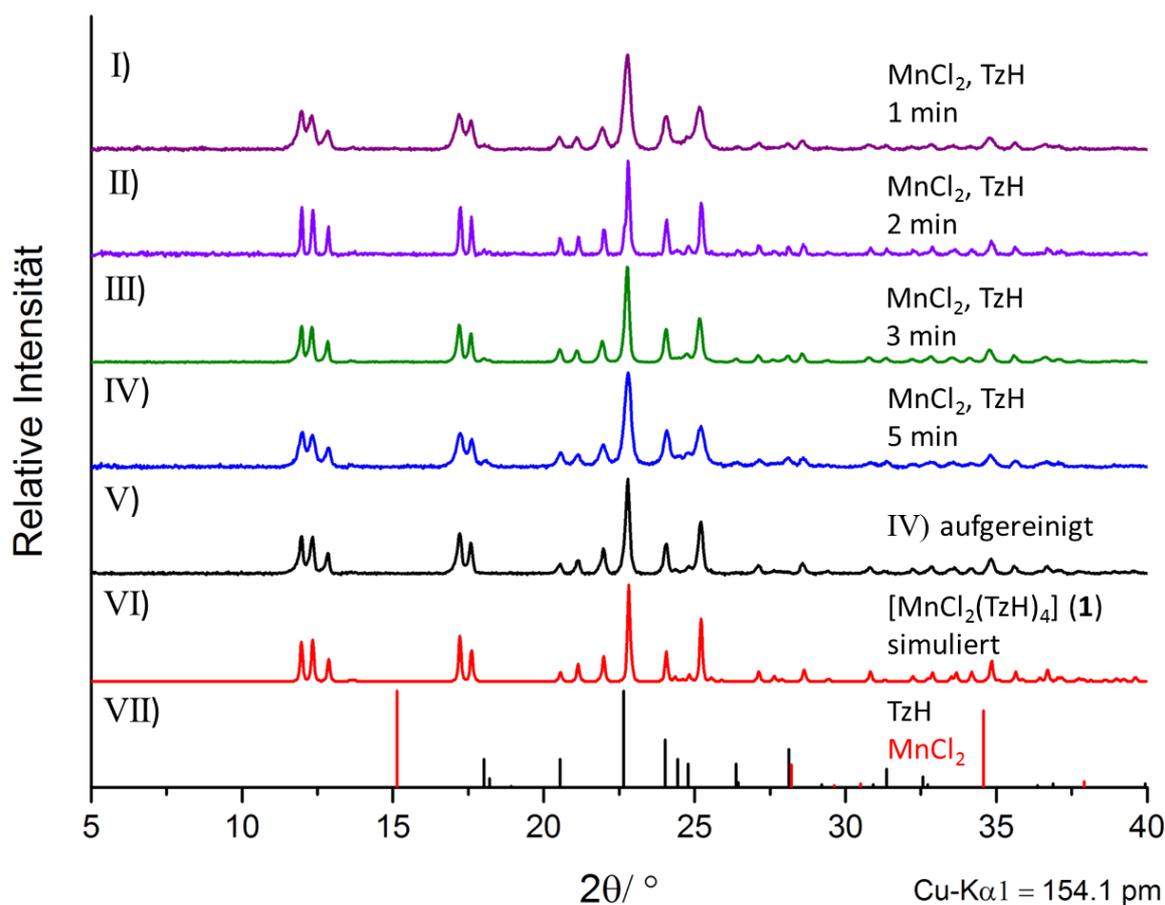
**Tabelle 3.1** Systematische Untersuchung der Kugelmühlenparameter anhand der Umsetzung von  $MnCl_2$  bzw.  $FeCl_2$  mit 1,2,4-1H-Triazol.

Verwendetes Chlorid	Mahldauer (min)	Ergebnis	Diffraktogramm-Nr. in Abb. 3.3 und 3.4
$MnCl_2$	1	$[MnCl_2(TzH)_4]$	I
	2	$[MnCl_2(TzH)_4]$	II
	3	$[MnCl_2(TzH)_4]$	III
	5	$[MnCl_2(TzH)_4]$	IV
$FeCl_2$	1	Keine Umsetzung	I
	2	Keine Umsetzung	II
	3	Keine Umsetzung	III
	5	$[FeCl_2(TzH)_4]$	IV

Anhand der Diffraktogramme in Abb. 3.3 wird ersichtlich, dass bei der Verwendung von  $MnCl_2$  und TzH bereits eine Minute Mahldauer ausreicht, um eine Umsetzung zum Komplex  $[MnCl_2(TzH)_4]$  (**1**) zu erreichen (Diffraktogramm I). Der Abgleich der Reflexlagen und -intensitäten des Pulverdiffraktogramms der mechanochemisch behandelten Edukte mit dem aus Einkristallstrukturdaten simulierten Diffraktogramm von **1** zeigt eine gute Übereinstimmung. Die Reflexe der Edukte sind im gemessenen Diffraktogramm nicht mehr (im Fall von  $MnCl_2$ ) bzw. nur noch sehr schwach (im Fall von TzH) detektierbar. Auch bei einer schrittweisen Erhöhung der Mahldauer bis zu fünf Minuten ändert sich das erhaltene Diffraktogramm des Gemenges nicht, es wurde ausschließlich Komplex **1** erhalten.

Bei der Versuchsreihe wurde der Ligand TzH als Überschusskomponente hinsichtlich der Zusammensetzung des Komplexes **1** eingesetzt, um eine möglichst vollständige Umsetzung der Edukte zu erreichen und zu vermeiden, dass nicht reagiertes Chlorid im Feststoffgemenge vorliegt, welches nur sehr schwer zu entfernen wäre.

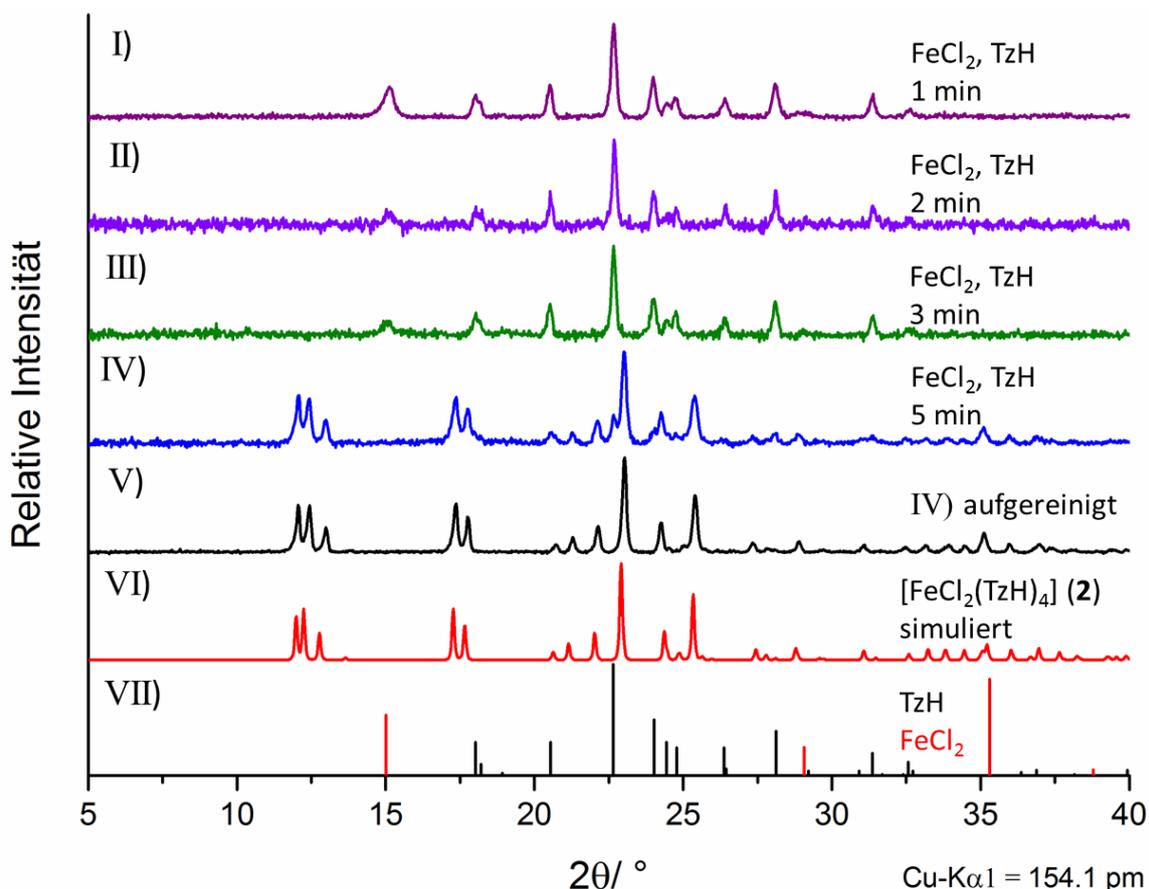
Im Anschluss an die mechanochemische Umsetzung wurde das fünfminütig behandelte Gemenge (Diffraktogramm IV) in eine Doppelkammerampulle überführt und der überschüssige Ligand im Temperaturgradient durch Sublimation entfernt (Diffraktogramm V), um ein phasenreine Bulksubstanz ohne (kristalline) Nebenprodukte zu erhalten.



**Abb. 3.3** Vergleich der gemessenen Diffraktogramme der mechanochemischen Umsetzung von MnCl<sub>2</sub> und TzH bei vier unterschiedlichen Mahldauern (Diffraktogramme I-IV) mit dem simulierten Diffraktogramm von **1** und den Edukt-Liniendiffraktogrammen (Diffraktogramme V und VI).

Beim Reaktionssystem FeCl<sub>2</sub> und TzH konnte im Gegensatz zu den mechanochemischen Umsetzungen von MnCl<sub>2</sub> und TzH bei kurzen Mahldauern bis zu drei Minuten keine Reaktion festgestellt werden. Die entsprechenden Diffraktogramme I, II und III in Abb. 3.4 zei-

gen ausschließlich die Eduktreflexe. Allerdings ist an den Verbreiterungen der Reflexe erkennbar, dass die Partikelgröße der zu Grunde liegenden Substanzen in den Diffraktogrammen II und III im Vergleich zu Diffraktogramm I abnimmt, sodass von einer zunehmenden Homogenisierung der Edukte auszugehen ist. Eine Mahldauer von fünf Minuten führte zur erfolgreichen Darstellung des Komplexes  $[\text{FeCl}_2(\text{TzH})_4]$  (**2**) (Diffraktogramm IV), der im Anschluss analog zum Mn-haltigen Komplex aufgereinigt wurde (Diffraktogramm V).



**Abb. 3.4:** Vergleich der gemessenen Diffraktogramme der mechanochemischen Umsetzung von  $\text{FeCl}_2$  und TzH bei vier unterschiedlichen Mahldauern (Diffraktogramme I-IV) mit dem simulierten Diffraktogramm von **2** und den Edukt-Liniendiffraktogrammen (Diffraktogramme V und VI).

Aufgrund des unterschiedlichen Energieeintrages bei der mechanochemischen Umsetzung im Vergleich zur rein thermischen Umsetzung der Edukte, wie sie im vorangegangenen Kapitel erläutert wurde, führen die beiden unterschiedlichen Reaktionspfade nicht generell zur Bildung der gleichen Produkte, wie es bei den Precursor-Komplexen **1** und **2** zu beobachten ist. <sup>[139, 218]</sup> Die mechanochemische Umsetzung konnte die Reaktionsrate

derart erhöhen, dass die Bildung der Komplexe bereits nach einer bzw. fünf Minuten abgeschlossen ist, was zu einer drastischen Verkürzung der Reaktionsdauer im Vergleich zur thermischen Umsetzung führte.

In Anhang 9.4 befinden sich weitere Untersuchungen zu mechanochemischen Umsetzungen der Reaktionssysteme  $\text{MnCl}_2/\text{TzH}$  und  $\text{FeCl}_2/\text{TzH}$ , welche in Mahlbechern mit einem Volumen von 2 ml und leichteren Mahlkugeln durchgeführt wurden. Allerdings konnte bei Verwendung der kleineren Mahlbecher keine Reaktionen beobachtet werden, da der Energieeintrag offensichtlich zu gering war, um eine Umsetzung des entsprechenden Metallchlorids mit TzH zu erreichen. Die Diffraktogramme der gemahlene Feststoffe wurden durch Abgleich der Reflexlagen und -intensitäten mit den Literaturdiffraktogrammen der Edukte als reine Eduktgemenge identifiziert.

### **3.1.2 Konversionsreaktionen zur Darstellung von $\text{[FeCl(TzH)}_2\text{]Cl}$ (4) und $\text{[MCl}_2\text{(TzH)]}$ (M = Fe (5) und Mn (6))**

Ausgehend von den beiden monomeren Komplexen  $[\text{MCl}_2(\text{TzH})_4]$  (M = Mn (1) und Fe (2)) als Precursoren lassen sich durch Konversionsreaktionen eindimensionale Hochtemperaturphasen generieren. Dabei kommt es durch die schrittweise Freisetzung des organischen Liganden TzH zur Entstehung von Vakanzen am Metallzentrum, welche durch eine Verbrückung benachbarter Metallzentren durch die in der direkten Koordinationssphäre verbleibenden Liganden geschlossen werden. Die sukzessive Abgabe von TzH und die daraus resultierende Bildung neuer polymerer Spezies, konnte durch mehrere, sich ergänzende Analysemethoden verifiziert werden. Zum einen konnten die strangartigen Koordinationspolymere  $\text{[FeCl(TzH)}_2\text{]Cl}$  (4) und  $\text{[MCl}_2\text{(TzH)]}$  (M = Fe (5) und Mn (6)) röntgenographisch charakterisiert werden (siehe Kapitel 4.1.3 und 4.1.4). Zum anderen konnte mittels temperaturlösender Pulverdiffraktometrie sowie thermischer Analyse der Umwandlungsprozess der Precursoren in die Hochtemperaturphasen  $\text{[MCl}_2\text{(TzH)]}$  (M = Fe (5) und Mn (6)) verfolgt werden. Abb. 3.5 zeigt dies beispielhaft für den Fe-haltigen Precursor anhand der pulverdiffraktometrischen Untersuchung und der simultanen DTA/TG-Analyse.

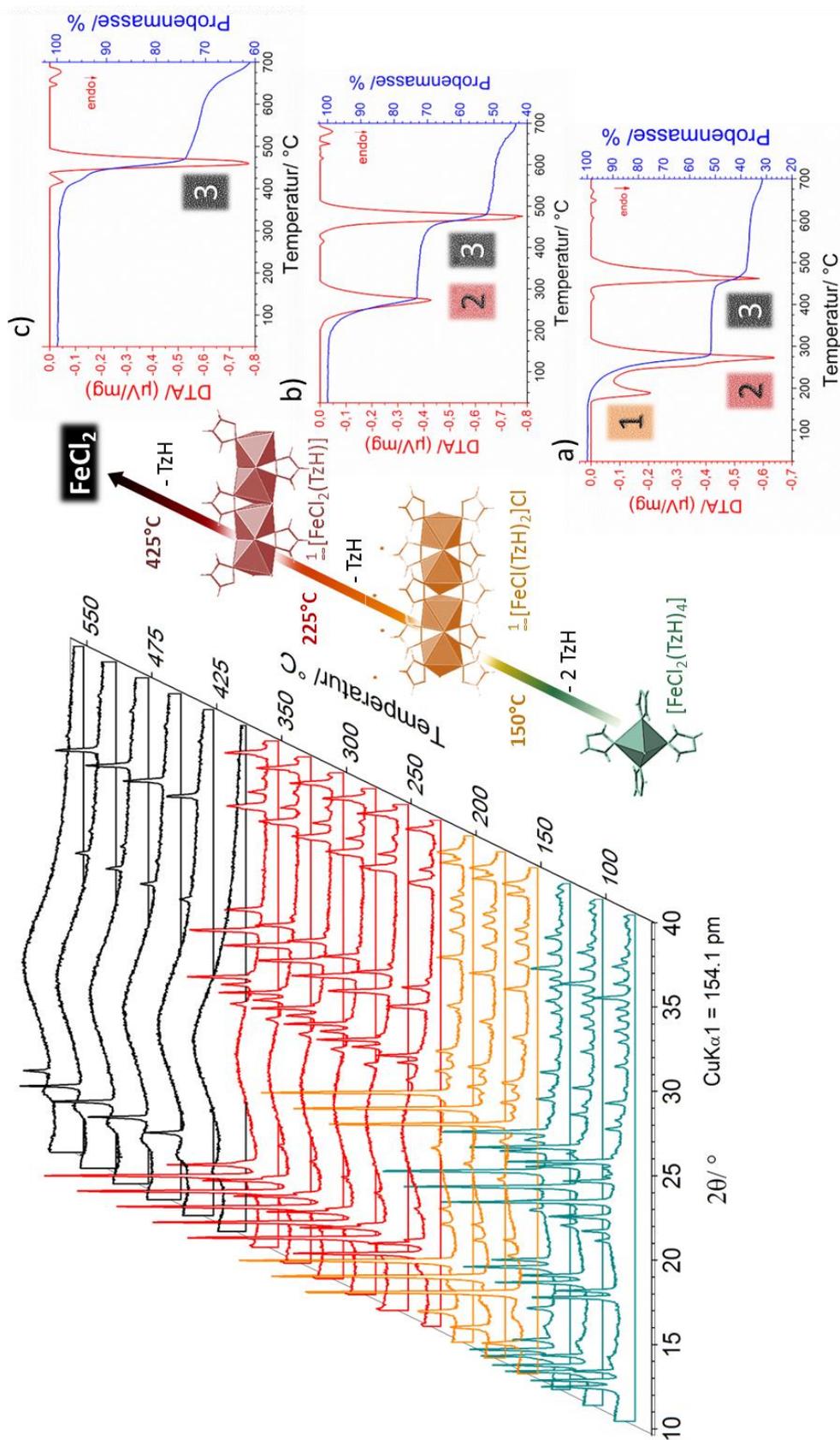
Die pulverdiffraktometrische Untersuchung ausgehend von  $[\text{FeCl}_2(\text{TzH})_4]$  (2) zeigt die thermische Stabilität des Komplexes bis zu einer Temperatur von 150°C.

Bei dieser Temperatur kommt es zu einer kompletten Änderung des aufgenommenen Pulverdiffraktogramms, dessen Reflexlagen und -intensitäten nun der intermediären Phase  $\text{[FeCl(TzH)}_2\text{]Cl}$  (**4**) zugeordnet werden können (der Vergleich von gemessenem und aus Einkristallstrukturdaten simuliertem Pulverdiffraktogramm befindet sich in Kapitel 4.1.3).

In Abb. 3.5 sind die temperaturabhängige Pulverdiffraktometrie-Untersuchung und die thermischen Analysen des Precursors  $\text{[FeCl}_2\text{(TzH)}_4\text{]}$  (**2**) und der daraus resultierenden eindimensionalen Koordinationspolymere  $\text{[FeCl(TzH)}_2\text{]Cl}$  (**4**) und  $\text{[FeCl}_2\text{(TzH)]}$  (**5**) gezeigt. Durch die Freisetzung zweier TzH- und eines Chloridliganden pro Metallzentrum kommt es zur Ausbildung eines kationischen Stranges, in welchem benachbarte Metallzentren durch zwei Chloridionen sowie über die Stickstoffatome N1 und N2 eines verbückenden TzH-Rings miteinander verknüpft werden. Die Ladungsneutralität ergibt sich durch die nun in der zweiten Koordinationssphäre der Metallzentren befindlichen Chlorid-Gegenionen. Bei weiterer Erwärmung kommt es bei einer Temperatur von 225°C erneut zur Änderung der aufgenommenen Pulverdiffraktogramme, die Hochtemperaturphase  $\text{[FeCl}_2\text{(TzH)]}$  (**5**) entsteht durch weitere Abgabe eines TzH-Liganden und die Rückkehr der vormals als Gegenionen vorliegenden Chloridionen in die direkte Koordinationssphäre der Metallzentren.

Diese Ergebnisse können sehr gut mit den simultanen DTA/TG-Messungen in Einklang gebracht werden. Die simultane DTA/TG-Analyse des Precursor-Komplexes **2** (Abb. 3.5a) zeigt zwei ineinander übergehende, endotherme Wärmefluss signale (**1** und **2**), welche mit einem Massenverlust von 48 % korrelieren, was etwa drei TzH-Molekülen pro Formeleinheit entspricht (berechnete Massenänderung für drei TzH-Äquivalente in Verbindung **2**: 52.3 %).

Die thermische Analyse des intermediären Koordinationspolymers  $\text{[FeCl(TzH)}_2\text{]Cl}$  (**4**) (Abb. 3.5b) weist Signal **1** nicht auf, der weitere Wärmeflussverlauf entspricht aber der Analyse von Verbindung **2**. Dieser Befund weist darauf hin, dass Signal **1** der DTA-Analyse des Precursors  $\text{[FeCl}_2\text{(TzH)}_4\text{]}$  (**2**) die Bildung der intermediären Phase **4** anzeigt, was durch die temperaturabhängige Pulverdiffraktometrie-Untersuchung bestätigt wird.

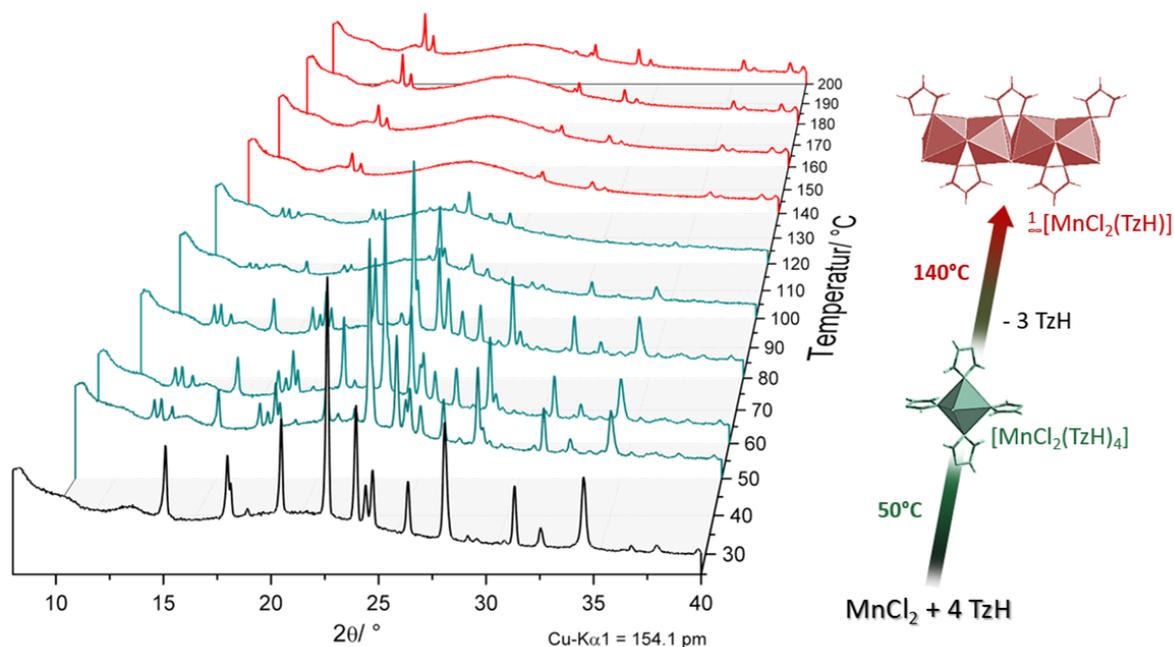


**Abb. 3.5** Temperaturabhängige Pulverdiffraktometrie-Untersuchung (links) des Precursors  $[\text{FeCl}_2(\text{TzH})_4]$  (2), der bei einer Temperatur von 150°C in  $[\text{FeCl}(\text{TzH})_2]\text{Cl}$  (4) übergeht. 4 wandelt sich bei einer Temperatur von 225°C in die Hochtemperaturphase  $[\text{FeCl}_2(\text{TzH})]$  (5) um, die sich bei einer Temperatur von 425°C unter Rückbildung von  $\text{FeCl}_2$  zersetzt. Die simultanen DTA/TG-Untersuchungen der Verbindungen 2, 4 und 5 bestätigen diese Umwandlungstemperaturen (rechts). Wärmefluss-signal 1 in DTA/TG-Analyse a des Precursor-Komplexes  $[\text{FeCl}_2(\text{TzH})_4]$  (2) zeigt die Bildung des intermediären Koordinationspolymers 4 an; Wärmefluss-signal 2 in den DTA/TG-Analysen a und b zeigt die Bildung der Hochtemperaturphase 5 an. Bei Signal 3 handelt es sich um das Zersetzungssignal der Hochtemperaturphase 5.

Der in der DTA/TG-Analyse von Verbindung **4** mit Signal 2 einhergehende Massenverlust beträgt 27 %, was einem TzH-Liganden des kationischen Stranges entspricht (berechnete Massenänderung pro TzH-Äquivalent in Verbindung **4**: 26.1 %), sodass in Übereinstimmung mit dem Ergebnis der pulverdiffraktometrischen Untersuchung davon auszugehen ist, dass Signal 2 das Bildungssignal der Hochtemperaturphase **5** ist. Bei weiterer Erwärmung kommt es bei 425°C zu einer weiteren Änderung der Diffraktogramme und einem Wärmeflussignal, welches sich auch in der DTA-Kurve der Hochtemperaturphase **5** zeigt (Abb. 3.5c).

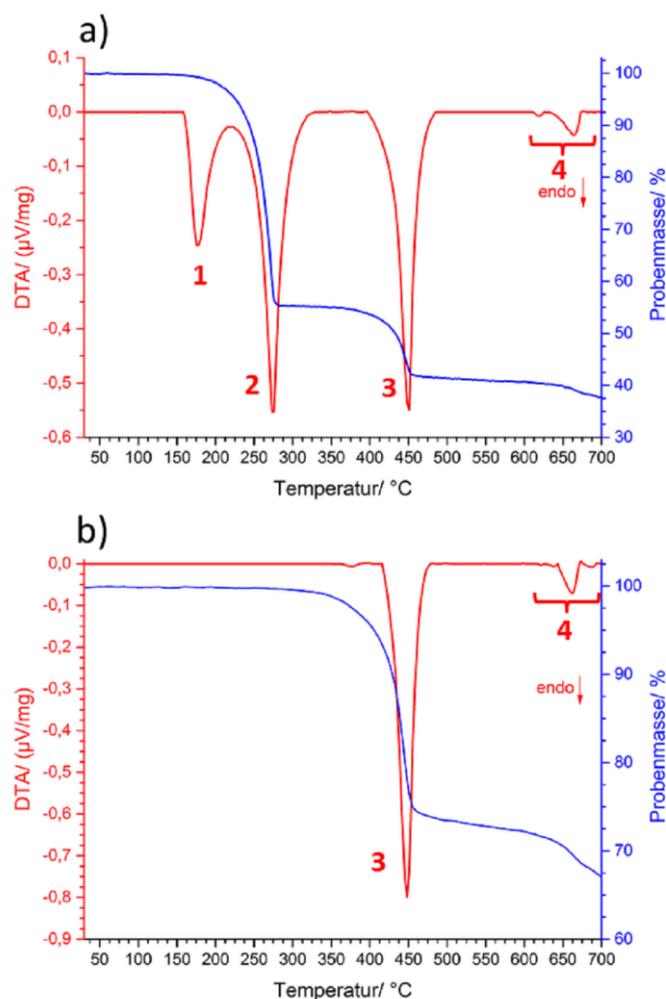
Signal 3 zeigt die Rückbildung von **5** zu FeCl<sub>2</sub> an, allerdings entspricht der korrespondierende Massenverlust von 30% keinem vollständigen TzH-Ring, was auf eine partielle Zersetzung der Organik zurückzuführen ist, die teilweise im Tiegel verbleibt (berechnete Massenänderung pro TzH-Äquivalent in Verbindung **5**: 35.3%). Der zu beobachtende schwarze Rückstand im Tiegel deutet stark auf eine Zersetzung der Organik hin, allerdings ist der Rückstand röntgenamorph, sodass keine röntgenographische Analyse erfolgen konnte. Ergänzend dazu konnten die in der pulverdiffraktometrischen Untersuchung ab einer Temperatur von 425°C auftretenden Reflexe durch Abgleich der Reflexlagen und -intensitäten eindeutig FeCl<sub>2</sub> zugeordnet werden.

Im Gegensatz zum Fe-haltigen Precursor **2**, konnte im Fall des isostrukturellen Komplexes [MnCl<sub>2</sub>(TzH)<sub>4</sub>] (**1**) mittels temperaturabhängiger Pulverdiffraktometrie keine kristalline, intermediäre Spezies detektiert werden. Abb. 3.6 zeigt die temperaturabhängige Pulverdiffraktometrie-Untersuchung des Reaktionssystems MnCl<sub>2</sub>/TzH. Bei einer Temperatur von 50°C ändert sich das aufgenommene Diffraktogramm, die neu auftretenden Reflexe konnten durch Abgleich mit dem aus Einkristallstrukturdaten simulierten Diffraktogramm der Verbindung [MnCl<sub>2</sub>(TzH)<sub>4</sub>] (**1**) zugeordnet werden. Dieses Ergebnis bestätigt die bereits in Kapitel 3.1.1 diskutierten Reaktionstemperaturen, die zur Synthese von **1** benötigt werden und deutlich unter dem Schmelzpunkt des Liganden TzH liegen. Bei weiterer Erwärmung kommt es bei einer Temperatur von 140°C erneut zu einer Änderung der detektierten Reflexe, da es durch thermische Konversion zur Bildung der eindimensionalen Hochtemperaturphase  $\infty$ [MnCl<sub>2</sub>(TzH)] (**6**) kommt.



**Abb. 3.6** Temperatur aufgelöste Pulverdiffraktometrie-Untersuchung des Reaktionssystems  $\text{MnCl}_2/\text{TzH}$ . Bei einer Temperatur von 50 °C bildet sich der Komplex  $[\text{MnCl}_2(\text{TzH})_4]$  (**1**), der bei einer Temperatur von 140 °C in die Hochtemperaturphase  $\frac{1}{2}[\text{MnCl}_2(\text{TzH})]$  (**6**) übergeht.

Allerdings ist es dennoch denkbar, dass der Mechanismus, der zur Bildung der Hochtemperaturphase  $\frac{1}{2}[\text{MnCl}_2(\text{TzH})]$  (**6**) führt, welche isostrukturell zur entsprechenden Fe-haltigen Hochtemperaturphase ist, auch über ein analoges, aber röntgenamorphes Intermediat verläuft. Abb. 3.7 zeigt die thermischen Analysen von Verbindung **1** und der entsprechenden Hochtemperaturphase **6**. Die simultane DTA/TG-Analyse von **1** zeigt zunächst einen zweistufigen Konversionsprozess mit den Wärmeflussignalen 1 und 2, der analog dem der isostrukturellen Spezies **2** ist. Bei einer Temperatur von 425 °C tritt sowohl in der DTA/TG-Analyse von **1** als auch von **6** das endotherme Wärmeflussignal 3 auf, welches ebenfalls in den Messungen der Fe-haltigen Verbindungen **1**, **4** und **5** auftritt und die Zersetzung der Hochtemperaturphase unter Rückbildung des jeweiligen Chlorids anzeigt.



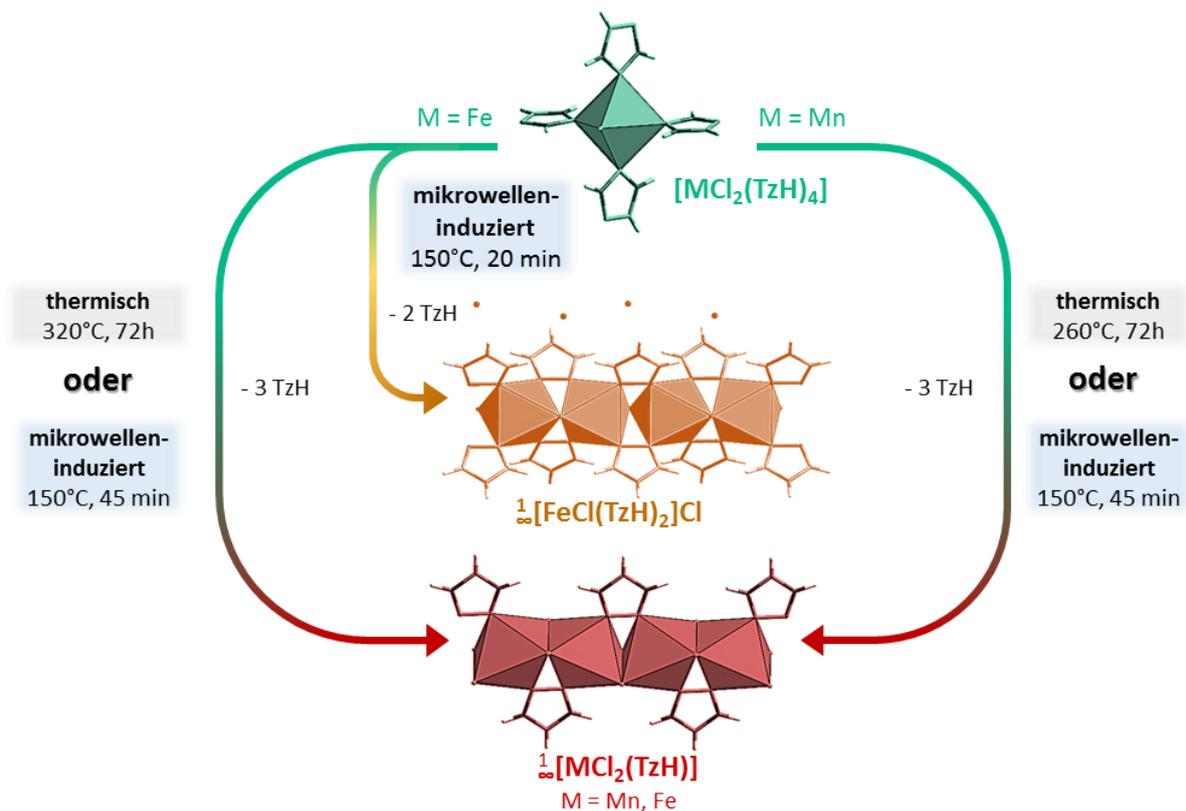
**Abb. 3.7** Simultane DTA/TG-Untersuchungen von a)  $[\text{MnCl}_2(\text{TzH})_4]$  (**1**) und b)  $\frac{1}{2}[\text{MnCl}_2(\text{TzH})]$  (**6**).

### 3.1.3 Mikrowelleninduzierte Konversionsreaktionen

Durch eine mikrowelleninduzierte Konversion in Toluol als Lösungsmittel gelang es, auch die intermediäre Phase  $\frac{1}{2}[\text{FeCl}(\text{TzH})_2]\text{Cl}$  (**4**) ausgehend von Precursor-Komplex **2** zugänglich zu machen. Des Weiteren konnten die Umwandlungstemperaturen in die isostrukturellen Hochtemperaturphasen  $\frac{1}{2}[\text{MCl}_2(\text{TzH})]$  ( $\text{M} = \text{Fe}$  (**5**) und  $\text{Mn}$  (**6**)) durch die Konversion in der Mikrowelle stark gesenkt und die Konversionsraten deutlich gesteigert werden, sodass die vollständige Konversion in beiden Fällen innerhalb von 45 Minuten abgeschlossen war. Wie bereits in Kapitel 2.3.4 beschrieben, wurden die Precursor-Komplexe für thermische Konversionsreaktionen in Glasampullen gegeben und in einem horizontal gelagerten Ofen einem Temperaturgradienten unterworfen. An den kältesten Stellen der Ampullen schied sich nach und nach das abgegebene TzH ab, allerdings dauerte die vollständige Konversion in die phasenreinen Hochtemperaturphasen  $\frac{1}{2}[\text{MCl}_2(\text{TzH})]$  ( $\text{M} = \text{Fe}$

(5) und Mn (6)) bei einer Ofentemperatur von 280°C bzw. 320°C etwa drei Tage. Außerdem konnte die intermediäre Phase  $\infty[\text{FeCl}(\text{TzH})_2]\text{Cl}$  (4) mittels einer thermischen Konversionsreaktion nie phasenrein abgefangen werden, die untersuchten Feststoffe enthielten nach dem Erwärmen immer noch Reste des Precursors  $[\text{FeCl}_2(\text{TzH})_2]$  (2) und bereits Anteile der Hochtemperaturphase  $\infty[\text{FeCl}_2(\text{TzH})]$  (5). Die im vorangegangenen Abschnitt diskutierten Resultate von temperaturaufgelöster Pulverdiffraktometrie und DTA/TG-Analysen suggerieren, dass die Konversionsreaktionen der Precursoren in die Hochtemperaturphasen innerhalb weniger Minuten vollständig ablaufen. Allerdings bestätigte sich diese Annahme weder für die Precursor-Komplexe  $[\text{MCl}_2(\text{TzH})_4]$  (M = Mn (1) und Fe (2)) noch für die intermediäre Phase  $\infty[\text{FeCl}(\text{TzH})_2]\text{Cl}$  (4).

Abb. 3.8 zeigt schematisch die realen Umwandlungstemperaturen und Reaktionszeiten der Precursoren 1 und 2 in die entsprechenden eindimensionalen Hochtemperaturphasen.



**Abb. 3.8** Reale Konversionsbedingungen der Precursor-Komplexe  $[\text{MCl}_2(\text{TzH})_4]$  (M = Mn (1) und Fe (2)).

## 3.2 Darstellungsstrategien von 3d-Übergangsmetall-1H-Benzotriazol-Verbindungen

Im Rahmen der vorliegenden Dissertation wurde eine Vielzahl von mechanochemischen Experimenten mit dem Reaktionssystem Übergangsmetallchlorid/BtzH durchgeführt. Dabei wurden die Mahldauer und Frequenz sowie Anzahl und Größe der Mahlkugeln variiert. Außerdem wurden Versuche mit und ohne Lösungsmittelzugabe durchgeführt.

Durch sogenanntes *Liquid-assisted grinding* (LAG), der Zugabe eines flüssigen Mediators zu den Edukten, konnten auf mechanochemischen Weg kristalline Bulkprodukte erhalten werden. Die mechanochemische Umsetzung von ZnCl<sub>2</sub> und BtzH sowie CoCl<sub>2</sub> und BtzH ergab die isotypen Komplexe [MCl<sub>2</sub>(BtzH)<sub>2</sub>]·BtzH (M = Zn (**14**) und Co (**15**)) als phasenreine Bulkprodukte. Dies gelang beim Reaktionssystem ZnCl<sub>2</sub>/BtzH nur durch Zugabe von Acetonitril als flüssiger Phase, im Fall von CoCl<sub>2</sub> und BtzH nur durch Zugabe von Toluol zu den Edukten. Eine Diskussion der Kristallstrukturen findet sich hierzu in Kapitel 4.2.4.

Durch Variation der Lösungsmittel bei der mechanochemischen Umsetzung von MnCl<sub>2</sub> und BtzH konnten die beiden polymorphen Koordinationspolymere α-[MnCl<sub>2</sub>(BtzH)<sub>2</sub>] (**17**) und β-[MnCl<sub>2</sub>(BtzH)<sub>2</sub>] (**16**) erhalten werden. Das Zerreiben der Edukte mit Acetonitril lieferte nach anschließendem Tempern das orthorhombische eindimensionale Polymer **16**, durch Zugabe von Toluol zu den Edukten konnte das monoklin kristallisierende Polymorph **17** erhalten werden, welches bereits im Jahr 1984 von *Søtofte et al.* röntgenographisch aufgeklärt wurde. <sup>[219]</sup> Unterschiede und Gemeinsamkeiten der Kristallstrukturen der polymorphen Koordinationspolymere α-[MnCl<sub>2</sub>(BtzH)<sub>2</sub>] (**17**) und β-[MnCl<sub>2</sub>(BtzH)<sub>2</sub>] (**16**) sowie deren thermische Umwandlungsbedingungen ineinander werden in diesem Kapitel erläutert.

Die kristallographischen Daten von **16** sind in Kapitel 4.2.5 aufgeführt, die genauen Synthesebedingungen mit IR-Spektren und Elementaranalysen der Verbindungen **14** - **17** finden sich in Anhang 9.3.

Anhand der mechanochemischen LAG-Synthesen von [MCl<sub>2</sub>(BtzH)<sub>2</sub>]·BtzH (M = Zn (**14**) und Co (**15**)) und der beiden polymorphen Koordinationspolymere α-[MnCl<sub>2</sub>(BtzH)<sub>2</sub>] (**17**) und β-[MnCl<sub>2</sub>(BtzH)<sub>2</sub>] (**16**) zeigt sich die Abhängigkeit der gebildeten Produkte

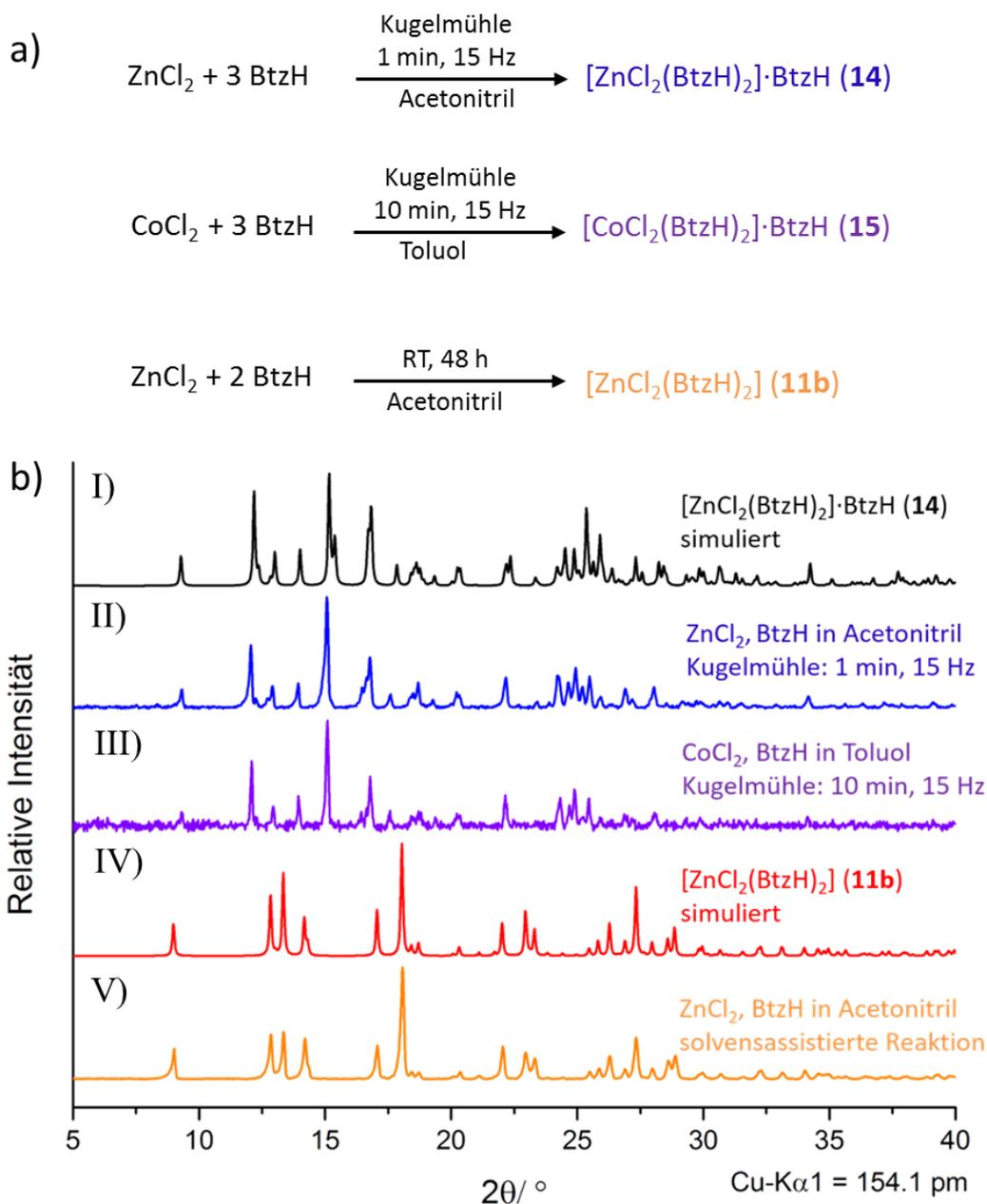
nicht nur von Mahldauer und -frequenz, sondern auch vom eingesetzten Lösungsmittel. Welche Eigenschaften der eingesetzten Lösungsmittel für die Bildung des einen oder des anderen Produktes verantwortlich sind, ist allerdings anhand der beobachteten Beispiele und schwer zu interpretieren. Neben der Polarität der Lösungsmittel, können auch Faktoren wie deren Siedepunkte und Viskositäten eine entscheidende Rolle für die Bildung der Produkte spielen.

### 3.2.1 Mechanochemische Darstellung von $[\text{MCl}_2(\text{BtzH})_2]\cdot\text{BtzH}$ (M = Zn (**14**) und Co (**15**))

Die mechanochemische Darstellung von  $[\text{MCl}_2(\text{BtzH})_2]\cdot\text{BtzH}$  (M = Zn (**14**) und Co (**15**)) erfolgte in Edelmahlbechern mit einem Volumen von 25 ml und einer Mahlfrequenz von 15 Hz. Bereits nach einer Minute Mahldauer konnte das Co-Kristallinat  $[\text{ZnCl}_2(\text{BtzH})_2]\cdot\text{BtzH}$  (**14**) als kristalliner, phasenreiner Feststoff erhalten werden, allerdings nur bei Zugabe von etwa 0.1 ml Acetonitril zu den Edukten  $\text{ZnCl}_2$  und BtzH (Abb. 3.9a oben, 3.9b Diffraktogramm II).

Die Darstellung der isotypen Verbindung  $[\text{CoCl}_2(\text{BtzH})_2]\cdot\text{BtzH}$  (**15**) erfolgte ebenfalls auf mechanochemischem Weg, in diesem Fall durch Zugabe von Toluol zu den Edukten und einer Mahldauer von zehn Minuten (Abb. 3.9a Mitte, 3.9b Diffraktogramm III).

Wie entscheidend neben dem verwendeten Lösungsmittel auch die mechanochemische Krafteinwirkung für die gezielte Produktbildung ist, zeigt sich durch die solvensassisierte Umsetzung von  $\text{ZnCl}_2$  und BtzH in Acetonitril bei Raumtemperatur (Abb. 3.9a unten, 3.9b Diffraktogramm V). Es bildet sich ohne mechanochemischen Energieeintrag nicht das die Verbindung  $[\text{ZnCl}_2(\text{BtzH})_2]\cdot\text{BtzH}$  (**14**), sondern ein monomeres Komplex ohne im Kristallgitter eingelagertes BtzH,  $[\text{ZnCl}_2(\text{BtzH})_2]$  (**11b**), der bereits im Jahr 1981 von *Søtofte et al.* röntgenographisch aufgeklärt wurde. <sup>[220]</sup>



**Abb. 3.9** Reaktionen (a) und pulverdiffraktometrische Untersuchungen der *via Liquid-assisted grinding* dargestellten isotypen Komplexe  $[\text{MCl}_2(\text{BtzH})_2] \cdot \text{BtzH}$  ( $\text{M} = \text{Zn}$  (14) und  $\text{Co}$  (15) sowie des Komplexes  $[\text{ZnCl}_2(\text{BtzH})_2]$  (11b), der solvensassistent synthetisiert wurde (b).

In Tabelle 3.2 sind die untersuchten Reaktionsbedingungen für das *Liquid-assisted grinding* von  $\text{CoCl}_2$  bzw.  $\text{ZnCl}_2$  mit den flüssigen Mediatoren Toluol und Acetonitril zusammengefasst.

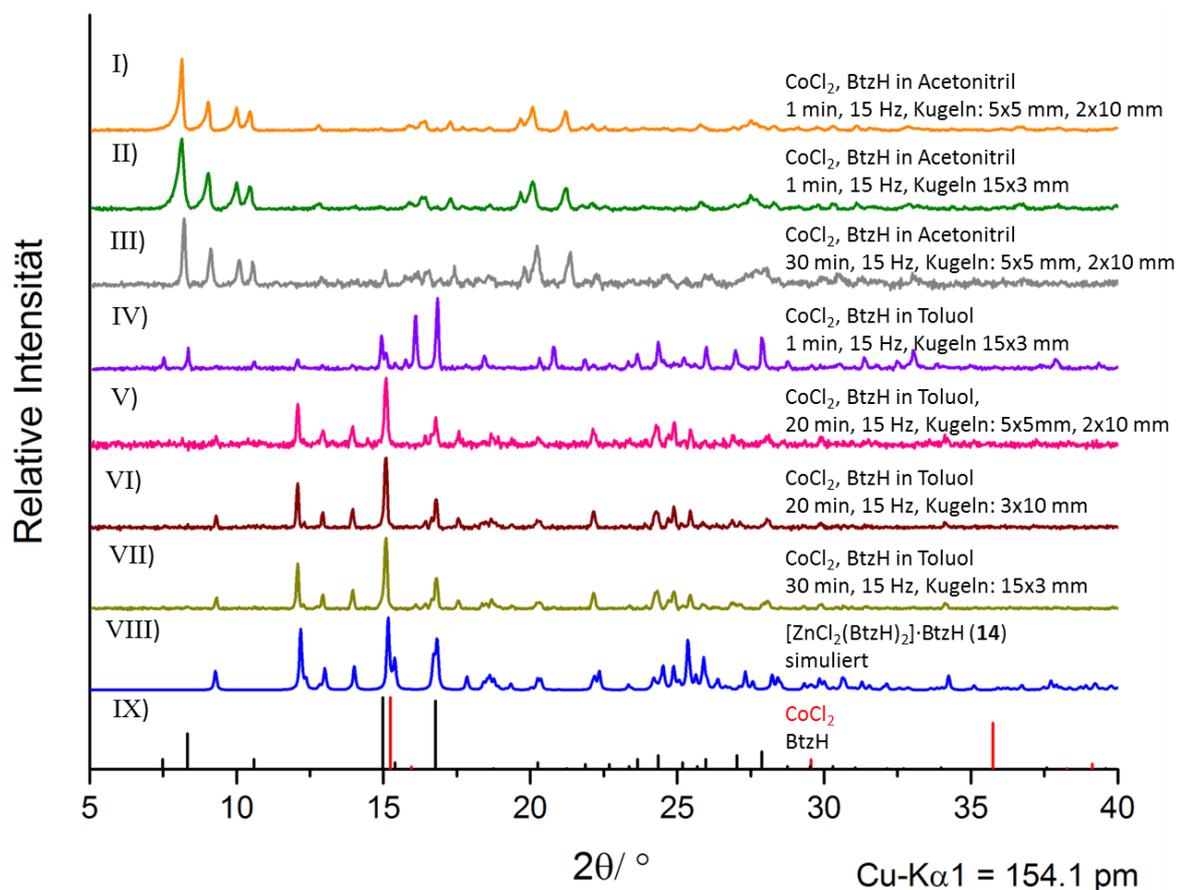
**Tabelle 3.2** LAG-Mahlbedingungen für die Umsetzungen von  $\text{CoCl}_2$  und  $\text{ZnCl}_2$  mit BtzH unter Zugabe der Mediatoren Acetonitril und Toluol.

Verwendetes Übergangsmetallchlorid	Lösungsmittel	Mahldauer (min)	Mahlkugeln ( $\emptyset$ )	Pulverdiffraktogramm Nr.
$\text{CoCl}_2$	Acetonitril	1	5x5 mm, 2x10 mm	3.10-I
		1	15 x 3 mm	3.10-II
		30	5x5 mm, 2x10 mm	3.10-III
	Toluol	1	15 x 3 mm	3.10-IV
		10	5x5 mm, 2x10 mm	3.9-III
		20	5x5 mm, 2x10 mm	3.10-V
		20	3x10 mm	3.10-VI
30	15 x 3 mm	3.10-VII		
$\text{ZnCl}_2$	Acetonitril	1	5x5 mm, 2x10 mm	3.9-II
		1	15 x 3 mm	3.11-I
		30	5x5 mm, 2x10 mm	3.11-II
	Toluol	1	15 x 3 mm	3.11-III
		30	5x5 mm, 2x10 mm	3.11-IV

Die Pulverdiffraktogramme, die von den Feststoffgemengen der mechanochemischen Behandlung von  $\text{CoCl}_2$  und BtzH mit einem Tropfen Acetonitril als flüssiger Phase erhalten wurden, weisen untereinander gut übereinstimmende Reflexlagen und-intensitäten auf, die nicht den Reflexen der eingesetzten Edukte entsprechen (Diffraktogramme I, II und III in Abb. 3.10). Dies lässt auf eine Umsetzung zu einem oder mehreren identischen Produkten schließen, die sich unabhängig von der Mahldauer und den verwendeten Kugeln bei den untersuchten LAG-Bedingungen bildeten. Allerdings konnten die Reflexe auch anhand der PDF2-Datenbank nicht zugeordnet werden. Die Kristallinität der liegenden Feststoffe war aufgrund der mechanochemischen Synthese nicht hoch genug für eine röntgenographische Strukturaufklärung.

*Liquid-assisted grinding* von  $\text{CoCl}_2$  und BtzH mit Toluol als flüssiger Phase ergab für Mahldauern von 10, 20 und 30 Minuten unabhängig von der Kugelanzahl und -masse stets den Komplex  $[\text{CoCl}_2(\text{BtzH})_2] \cdot \text{BtzH}$  (**15**) als Bulkprodukt (Diffraktogramm III in Abb. 3.9, Diffraktogramme V, VI und VII in Abb. 3.10). Eine einminütige Mahldauer führte zu einem

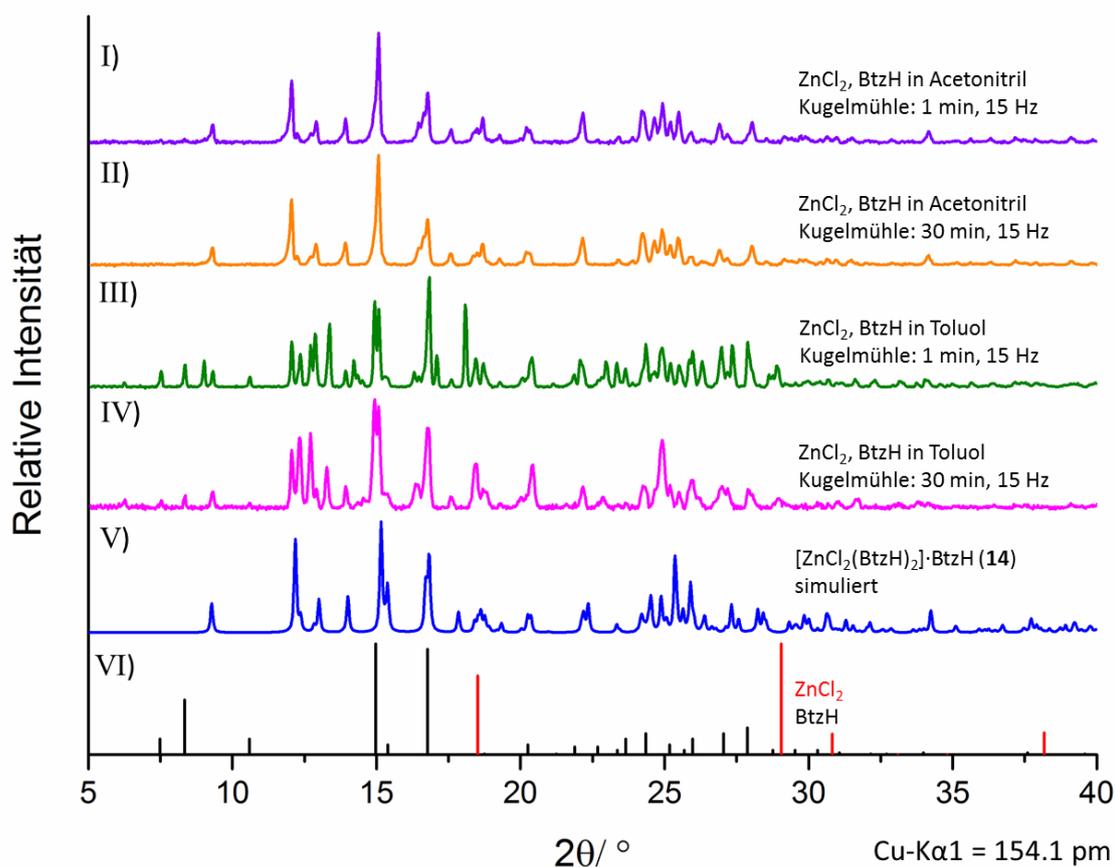
Feststoffgemenge aus Edukten, dem Komplex  $[\text{CoCl}_2(\text{BtzH})_2]\cdot\text{BtzH}$  (**15**) und mindestens einer weiteren unbekanntnen Phase mit einem Hauptreflex von  $16.3^\circ$  in  $2\theta$  (Diffraktogramm I in Abb. 3.10)



**Abb. 3.10** Pulverdiffraktometrische Analytik der mechanochemischen Umsetzung von  $\text{CoCl}_2$  und BtzH unter Zugabe der flüssigen Mediatoren Acetonitril und Toluol. Zum Vergleich sind das aus Einkristalldaten simulierte Diffraktogramm von  $[\text{ZnCl}_2(\text{BtzH})_2]\cdot\text{BtzH}$  (**14**) sowie die Liniendiffraktogramme der Edukte abgebildet.

Die Zugabe von Acetonitril zum Reaktionssystem  $\text{ZnCl}_2/\text{BtzH}$  führte für die untersuchten mechanochemischen Reaktionsbedingungen zur Bildung des Komplexes  $[\text{ZnCl}_2(\text{BtzH})_2]\cdot\text{BtzH}$  (**14**) als phasenreinem Bulkprodukt (Diffraktogramm II in Abb. 3.9, Diffraktogramme I und II in Abb. 3.11).

*Liquid-assisted grinding* von  $\text{ZnCl}_2$  und BtzH mit Toluol als flüssiger Phase ergab auch bei einer Mahldauer von 30 Minuten ein Gemenge mehrerer Phasen, bei dem es sich unter anderem um die Edukte, den Komplex  $[\text{ZnCl}_2(\text{BtzH})_2]\cdot\text{BtzH}$  (**14**), aber auch um weitere, nicht identifizierbare Phasen handelte (Diffraktogramme III und IV in Abb. 3.11).



**Abb. 3.11** Pulverdiffraktometrische Analytik der mechanochemischen Umsetzung von  $\text{ZnCl}_2$  und BtzH unter Zugabe der flüssigen Mediatoren Acetonitril und Toluol. Zum Vergleich sind das aus Einkristalldaten simulierte Diffraktogramm von  $[\text{ZnCl}_2(\text{BtzH})_2] \cdot \text{BtzH}$  (**14**) sowie die Liniendiffraktogramme der Edukte abgebildet.

### 3.2.2 Mechanochemische Darstellung der polymorphen Koordinationspolymere $\alpha$ - $\infty$ $[\text{MnCl}_2(\text{BtzH})_2]$ (**17**) und $\beta$ - $\infty$ $[\text{MnCl}_2(\text{BtzH})_2]$ (**16**)

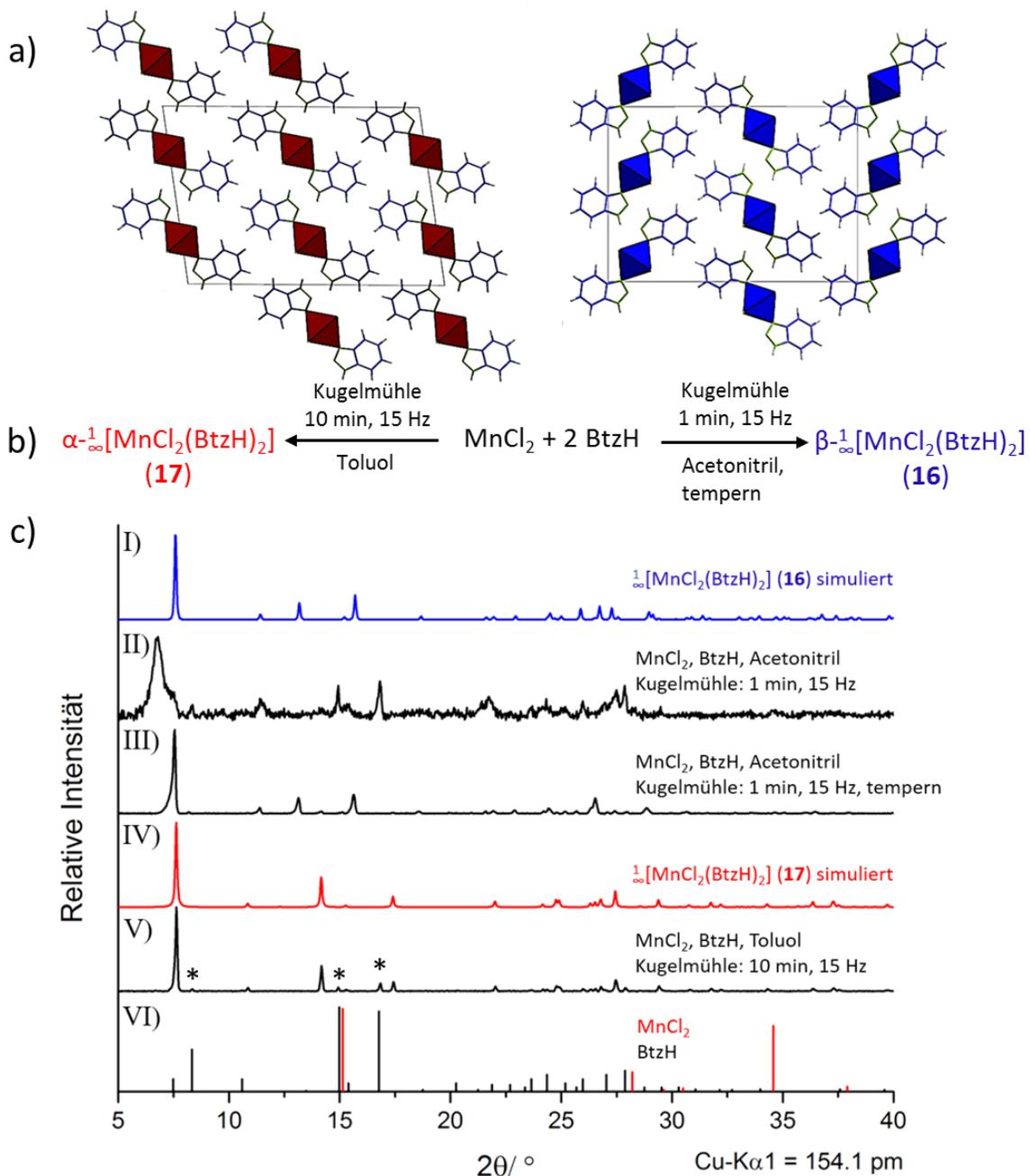
Durch *Liquid-assisted grinding* von  $\text{MnCl}_2$  und BtzH mit Toluol und Acetonitril als flüssigen Phasen konnten die polymorphen, eindimensionalen Koordinationspolymere  $\alpha$ - $\infty$  $[\text{MnCl}_2(\text{BtzH})_2]$  (**17**) und  $\beta$ - $\infty$  $[\text{MnCl}_2(\text{BtzH})_2]$  (**16**) erhalten werden (Abb. 3.12). Beim Erwärmen auf Temperaturen über  $80^\circ\text{C}$  geht das monoklin kristallisierende Polymorph  $\alpha$ - $\infty$  $[\text{MnCl}_2(\text{BtzH})_2]$  (**17**) in die höhersymmetrische, orthorhombische Form  $\beta$ - $\infty$  $[\text{MnCl}_2(\text{BtzH})_2]$  (**16**) über.

Die Zugabe von Acetonitril zu den Edukten und eine Mahldauer von einer Minute mit einer Frequenz von 15 Hz führte zur Bildung eines heterogenen Feststoffes (Diffraktogramm II in Abb. 3.12c). Durch Tempern des intermediär auftretenden Feststoffgemenges

bei einer Temperatur von 80°C konnte dieses innerhalb von 48 h Stunden in das orthorhombisch kristallisierende Koordinationspolymer  $\beta$ - $\text{[MnCl}_2(\text{BtzH})_2]$  (**16**) überführt werden (Diffraktogramm III in Abb. 3.12c). Auch weitere untersuchte Mahlbedingungen ergaben bei Zugabe von Acetonitril zu den Edukten stets zunächst das intermediär auftretende Gemenge. Die entsprechenden pulverdiffraktometrischen Untersuchungen befinden sich in Tabelle 3.3 und Abb. 3.15.

Durch zehnmütige mechanochemische Behandlung von  $\text{MnCl}_2$  und  $\text{BtzH}$  mit Toluol als Solvens konnte das eindimensionale Koordinationspolymer  $\alpha$ - $\text{[MnCl}_2(\text{BtzH})_2]$  (**17**) synthetisiert werden, welches im monoklinen Kristallsystem kristallisiert (Diffraktogramm V in Abb. 3.12c) und bereits im Jahr 1984 von *Søtøfte et al.* durch Umsetzung von  $\text{MnCl}_2$  und  $\text{BtzH}$  in salzsaurer Ethanollösung erhalten und strukturell charakterisiert werden konnte. <sup>[219]</sup> Diffraktogramm V weist einen geringen Anteil an Fremdreﬂexen auf, welche als Reflexe des in leichtem Überschuss eingesetzten  $\text{BtzH}$  identifiziert und in Abb. 3.12c mit Sternchen markiert wurden.  $\text{BtzH}$  wurde hinsichtlich der Zusammensetzung der Koordinationspolymere **16** und **17** als Überschusskomponente eingesetzt, um eine möglichst vollständige Umsetzung der Edukte zu erreichen und zu vermeiden, dass nicht reagiertes Chlorid im Feststoffgemenge vorliegt, welches nur sehr schwer zu entfernen wäre.

Die beiden polymorphen Formen des Koordinationspolymers  $\text{[MnCl}_2(\text{BtzH})_2]$  besitzen das gleiche Strukturmotiv, einen kettenartigen Strang, dessen oktaedrisch koordinierte Metallzentren durch äquatoriale Chloridionen verbrückt sind. Die axial angeordneten  $\text{BtzH}$ -Liganden fungieren als *end-on*-Liganden. Die Achsen der Elementarzellen entsprechen sich, allerdings weist die monokline Zelle des Polymorphs  $\alpha$ - $\text{[MnCl}_2(\text{BtzH})_2]$  (**17**) einen Winkel  $\beta = 98.50^\circ$  auf, sodass sich leicht unterschiedliche Zellvolumina von  $1411.82(14) \text{ \AA}^3$  für  $\beta$ - $\text{[MnCl}_2(\text{BtzH})_2]$  (**16**) und  $1424.3 \text{ \AA}^3$  für  $\alpha$ - $\text{[MnCl}_2(\text{BtzH})_2]$  (**17**) ergeben. Die unterschiedlichen Packungen der eindimensionalen Polymerstränge sind in Abb. 3.12a entlang der b-Achse gezeigt. Während die Stränge des Polymorphs **16** entlang der a-Achse in parallelen Reihen angeordnet sind, weisen die Reihen entlang der c-Achse alternierend eine  $90^\circ$ -Verkipfung auf, sodass übernächste Reihen jeweils parallel angeordnet sind. Im Vergleich dazu weisen die Stränge von Verbindung **17** alle die gleiche parallele Ausrichtung entlang jeder Zellachse auf.

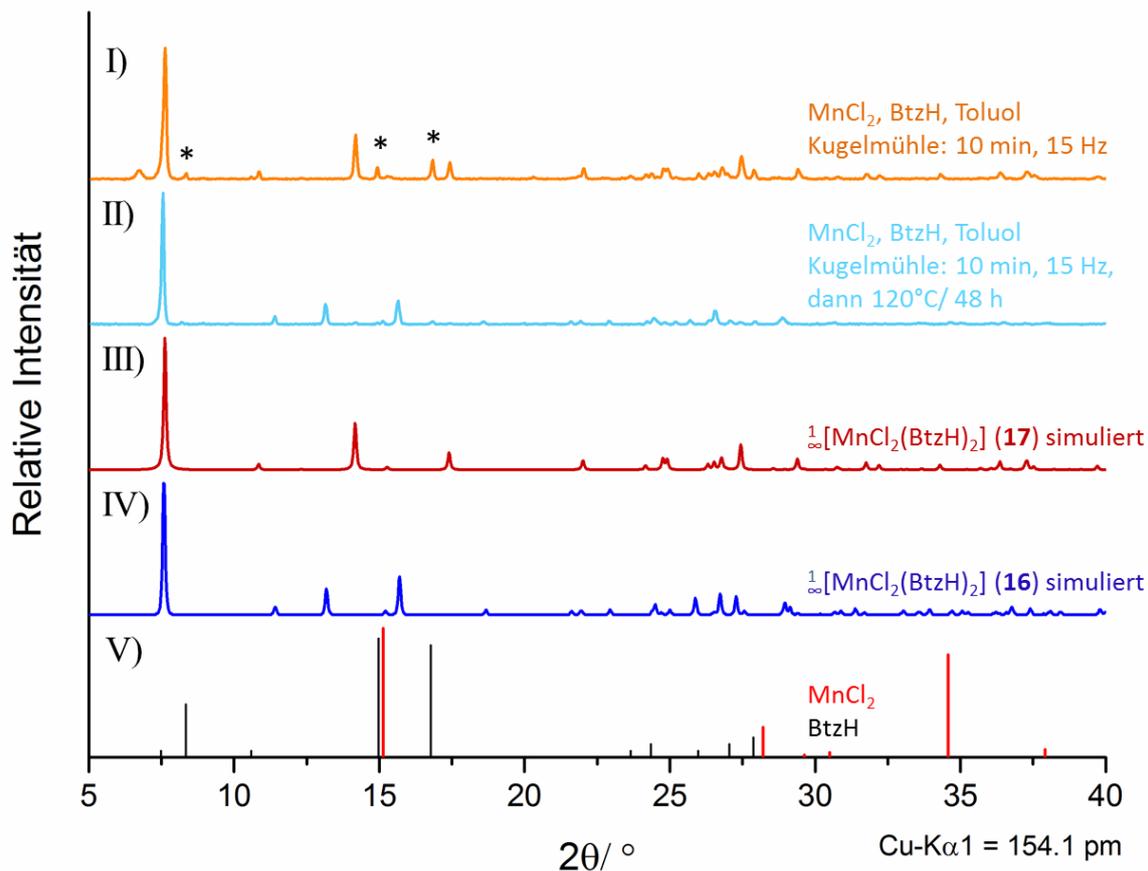


**Abb. 3.12** Ausschnitte aus den Kristallstrukturen der beiden polymorphen Koordinationspolymere  $\alpha\text{-}^1\text{[MnCl}_2\text{(BtzH)}_2\text{]}$  (**17**) und  $\beta\text{-}^1\text{[MnCl}_2\text{(BtzH)}_2\text{]}$  (**16**) (a), Reaktionsbedingungen (b) und pulverdiffraktometrische Untersuchungen (c).

Die Phasenumwandlung des monoklin kristallisierende  $\alpha\text{-}^1\text{[MnCl}_2\text{(BtzH)}_2\text{]}$  (**17**) in die höhersymmetrische, orthorhombische Form  $\beta\text{-}^1\text{[MnCl}_2\text{(BtzH)}_2\text{]}$  (**16**) bei einer Temperatur von 80°C wurde mittels pulverdiffraktometrischer Untersuchungen und DSC-Analyse belegt (Abb. 3.13 und 3.14). Dazu wurde das Koordinationspolymer  $\alpha\text{-}^1\text{[MnCl}_2\text{(BtzH)}_2\text{]}$  (**17**) (Diffraktogramm I in Abb. 3.13) über einen Zeitraum von 48 h unter Schutzgasbedingun-

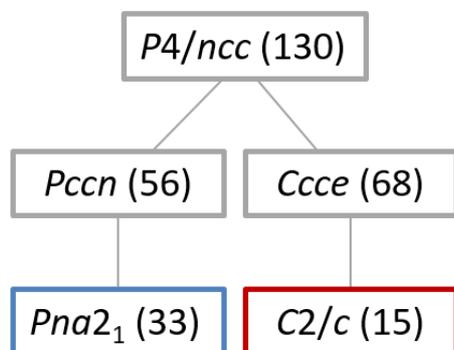
gen auf eine Temperatur von 120°C erwärmt, um eine vollständige Umwandlung zu gewährleisten und danach erneut pulverdiffraktometrisch untersucht (Diffraktogramm II in Abb. 3.13).

Der Abgleich der Reflexlagen und -intensitäten von Diffraktogramm II mit dem aus Einkristallstrukturdaten simulierten Diffraktogramm des Koordinationspolymers  $\beta$ - $\infty$ [MnCl<sub>2</sub>(BtzH)<sub>2</sub>] (**16**) (Diffraktogramm IV in Abb. 3.13) zeigt eindeutig, dass eine vollständige Phasenumwandlung stattgefunden hat.



**Abb. 3.13** Pulverdiffraktometrische Untersuchung des mechanochemisch dargestellten Koordinationspolymers  $\alpha$ - $\infty$ [MnCl<sub>2</sub>(BtzH)<sub>2</sub>] (**17**) (Diffraktogramm I), welches durch Zufuhr thermischer Energie in die monokline Phase  $\beta$ - $\infty$ [MnCl<sub>2</sub>(BtzH)<sub>2</sub>] (**16**) überführt werden kann (Diffraktogramm II). Mit Sternchen markiert: Reflexe des im Überschuss eingesetzten BtzH.

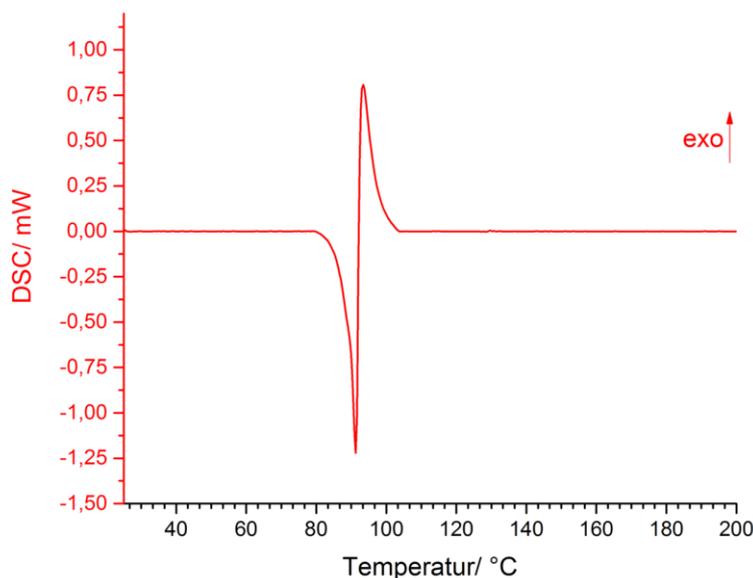
Bei der Phasenumwandlung des monoklin kristallisierenden Koordinationspolymers  $\alpha$ - $\text{[MnCl}_2(\text{BtzH})_2]$  (**17**) in das orthorhombische Polymorph  $\beta$ - $\text{[MnCl}_2(\text{BtzH})_2]$  (**16**) handelt es sich um eine displazive Phasenumwandlung bei der es nicht zu Bindungsbrüchen und -knüpfungen, sondern ausschließlich zur räumlichen Umorientierung der Baugruppen kommt. Dabei besteht immer eine Symmetriezusammenhang zwischen den Raumgruppen vor und nach der Umwandlung. [221] Schema 3.1 zeigt einen Ausschnitt des Stammbaums der translationsgleichen Untergruppen der Raumgruppe  $P4/ncc$  mit der Symmetriebeziehung zwischen der orthorhombischen Raumgruppe  $Pna2_1$ , in der  $\beta$ - $\text{[MnCl}_2(\text{BtzH})_2]$  (**16**) kristallisiert und der monoklinen Raumgruppe  $C2/c$  von  $\alpha$ - $\text{[MnCl}_2(\text{BtzH})_2]$  (**17**).  $Pna2_1$  und  $C2/c$  besitzen keine direkte Obergruppe-Untergruppe-Beziehung, weswegen eine direkte Umwandlung des Polymorphs  $\alpha$ - $\text{[MnCl}_2(\text{BtzH})_2]$  (**17**) in das höhersymmetrische Polymorph  $\beta$ - $\text{[MnCl}_2(\text{BtzH})_2]$  (**16**) nicht möglich ist. Allerdings weisen sie über jeweils eine weitere höhersymmetrische Raumgruppe den gleichen Aristotyp  $P4/ncc$  auf. [222] Diese gemeinsame Obergruppe muss bei einer Phasenumwandlung durchlaufen werden.



**Schema 3.1** Ausschnitt des Stammbaums der translationsgleichen Untergruppen der Raumgruppe  $P4/ncc$  zur Verdeutlichung der Symmetriebeziehung zwischen den Raumgruppen  $Pna2_1$  und  $C2/c$ .

Der Umwandlungsprozess des monoklin kristallisierenden Polymorphs  $\alpha$ - $\text{[MnCl}_2(\text{BtzH})_2]$  (**17**) wurde anhand einer DSC-Messung ermittelt (Abb. 3.14). Bei einer Anfangstemperatur von  $80^\circ\text{C}$  ist eine zunächst endotherme Wärmeflussänderung zu beobachten (Signal 1), die als Aktivierungsenergie für die strukturelle Umwandlung interpretiert werden kann. Signal 1 geht direkt in das exotherme Wärmeflussignal 2 über, das die Umwandlung in eine weitere, im Vergleich zu  $\alpha$  und  $\beta$  höhersymmetrische, polymorphe Phase darstellt, die beim Übergang von  $\alpha$ - $\text{[MnCl}_2(\text{BtzH})_2]$  (**17**) nach  $\beta$ - $\text{[MnCl}_2(\text{BtzH})_2]$  (**16**) durchlaufen werden muss. Beim Abkühlen geht diese Phase dann in das Polymorph  $\beta$ - $\text{[MnCl}_2(\text{BtzH})_2]$  (**16**) über.

Diese Annahmen werden durch die DTA/TG-Analyse von  $\beta$ - $\text{[MnCl}_2(\text{BtzH})_2]$  (**16**) untermauert (Kapitel 5.2, Abb. 5.8). Auch hier tritt bei einer vergleichbaren Temperatur ein exothermes Wärmeflussignal auf, welches die Umwandlung in die gemeinsame Hochtemperaturphase von  $\alpha$ - $\text{[MnCl}_2(\text{BtzH})_2]$  (**17**) und  $\beta$ - $\text{[MnCl}_2(\text{BtzH})_2]$  (**16**) belegt.



**Abb. 3.14** DSC-Analyse des eindimensionalen Koordinationspolymers  $\alpha$ - $[\text{MnCl}_2(\text{BtzH})_2]$  (**17**) mit einer Heizrate von  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ .

In Tabelle 3.3 sind weitere untersuchte Reaktionsbedingungen für die mechanochemische Umsetzung des Reaktionssystems  $\text{MnCl}_2$  und  $\text{BtzH}$  mit Acetonitril bzw. Toluol als flüssigen Phasen zusammengefasst. Die pulverdiffraktometrischen Untersuchungen der mechanochemisch behandelten Reaktionsgemenge befinden sich in Abb. 3.15.

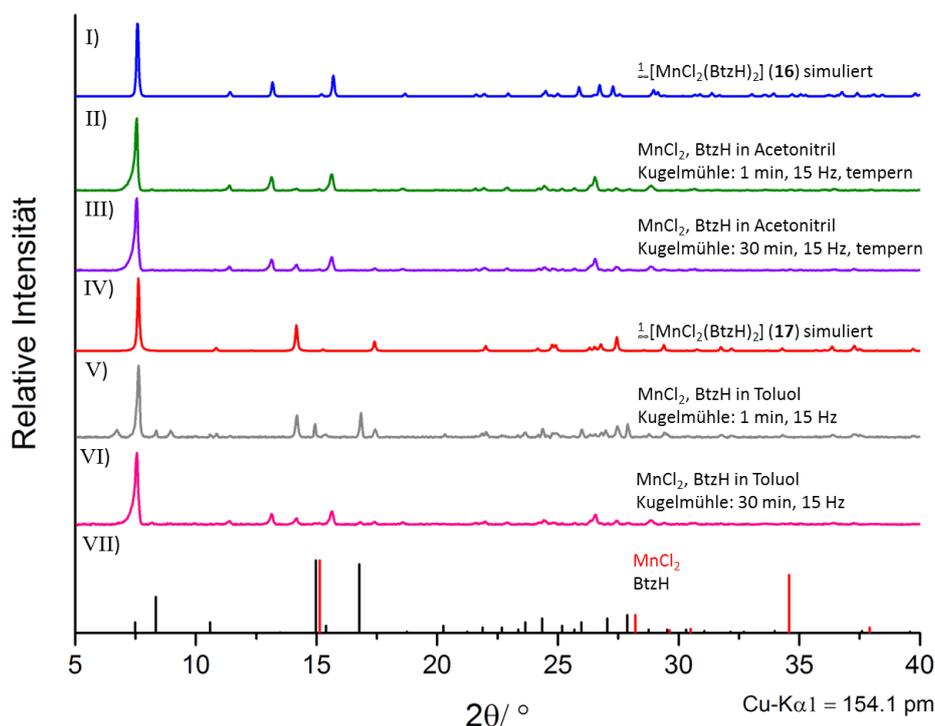
**Tabelle 3.3** LAG-Mahlbedingungen für das Reaktionssystem  $\text{MnCl}_2$  und  $\text{BtzH}$  mit den Mediatoren Acetonitril und Toluol.

Lösungsmittel	Mahldauer (min)	Mahlkugeln ( $\varnothing$ )	Pulverdiffraktogramm Nr
Acetonitril	1	5x5 mm, 2x10 mm	3.15-II
	30	5x5 mm, 2x10 mm	3.15-III
Toluol	1	15 x 3mm	3.15-V
	30	5x5 mm, 2x10 mm	3.15-VI

Die mechanochemische Umsetzung von  $\text{MnCl}_2$  und  $\text{BtzH}$  mit Acetonitril als flüssiger Phase ergibt sowohl für eine Mahldauer von einer als auch 30 Minuten nach anschließendem Tempern das Koordinationspolymer  $\beta$ - $[\text{MnCl}_2(\text{BtzH})_2]$  (**16**) als Hauptphase (Diffraktogramme II und III in Abb. 3.15). Daneben liegt unter diesen Mahlbedingungen  $\alpha$ - $[\text{MnCl}_2(\text{BtzH})_2]$  (**17**) in geringem Anteil ebenfalls im untersuchten Feststoff vor, denn

der zweite Hauptreflex von Verbindung **17** bei  $12.7^\circ$  in  $2\theta$  ist in den Diffraktogrammen II und III in Abb. 3.15 schwach vorhanden. Dies wird aufgrund der sehr reflexarmen Diffraktogramme der polymorphen Koordinationspolymere  $\beta$ - $[\text{MnCl}_2(\text{BtzH})_2]$  (**16**) und  $\alpha$ - $[\text{MnCl}_2(\text{BtzH})_2]$  (**17**) besonders deutlich hervorgehoben.

Die Verwendung von Toluol als flüssiger Komponente ergibt für das Reaktionssystem  $\text{MnCl}_2$  und  $\text{BtzH}$  nach einer einminütigen Mahldauer ein Feststoffgemenge bestehend aus der polymorphen Phase  $\alpha$ - $[\text{MnCl}_2(\text{BtzH})_2]$  (**17**) als Majoritätskomponente sowie  $\text{BtzH}$ , das in geringem Überschuss bezogen auf die Zusammensetzung von **17** eingesetzt wurde (Diffraktogramm V in Abb. 3.15). Bei einer Mahldauer von 30 Minuten unter Verwendung von Toluol als Mediator sind die beiden polymorphen Formen  $\beta$ - $[\text{MnCl}_2(\text{BtzH})_2]$  (**16**) und  $\alpha$ - $[\text{MnCl}_2(\text{BtzH})_2]$  (**17**) im Diffraktogramm detektierbar (Diffraktogramm VI in Abb. 3.15). Lange Mahldauern gehen aufgrund der Reibungsprozesse während des Mahlens mit einer Erwärmung des Mahlbechers einher, sodass davon auszugehen ist, dass während des Mahlvorgangs eine thermische Umwandlung von  $\alpha$ - $[\text{MnCl}_2(\text{BtzH})_2]$  (**17**) in die polymorphe Form  $\beta$ - $[\text{MnCl}_2(\text{BtzH})_2]$  (**16**) stattgefunden hat.



**Abb. 3.15** Pulverdiffraktometrische Analytik der mechanochemischen Umsetzung von  $\text{MnCl}_2$  und  $\text{BtzH}$  unter Zugabe der flüssigen Mediatoren Acetonitril und Toluol. Zum Vergleich sind die aus Einkristalldaten simulierten Diffraktogramme von  $\beta$ - $[\text{MnCl}_2(\text{BtzH})_2]$  (**16**) und  $\alpha$ - $[\text{MnCl}_2(\text{BtzH})_2]$  (**17**) sowie die Liniendiffraktogramme der Edukte abgebildet.

## 4 Strukturelle Charakterisierung

### 4.1 Strukturelle Charakterisierung von 3d-Übergangsmetallchlorid-1,2,4-1H-Triazol-Verbindungen

In den nachfolgenden Unterkapiteln werden die im Rahmen dieser Arbeit erhaltenen Komplexe und Koordinationspolymere basierend auf den zweiwertigen, wasserfreien Übergangsmetallchloriden von Mn, Fe, Co und Zn und dem aromatischen Heterozyklus 1,2,4-1H-Triazol anhand der erhaltenen Einkristallstrukturen diskutiert. Des Weiteren werden die pulverdiffraktometrischen Untersuchungen der Bulksubstanzen mit den aus Einkristallstrukturen simulierten Pulverdiffraktogrammen verglichen, um Übereinstimmungen zwischen den Strukturen der vermessenen Kristallindividuen und den Bulksubstanzen aufzuzeigen.

Schmelzsynthetische sowie mechanochemische Umsetzungen von  $\text{MnCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_2$  bzw.  $\text{ZnCl}_2$  und TzH lieferten die isostrukturellen Komplexe  $[\text{MCl}_2(\text{TzH})_4]$  ( $\text{M} = \text{Mn}$  (**1**) und  $\text{Fe}$  (**2**)) sowie den tetraedrischen Komplex  $[\text{ZnCl}_2(\text{TzH})_2]$  (**3**).

**1** und **2** konnten mittels thermischer bzw. mikrowelleninduzierter Konversion erfolgreich als Precursoren für die eindimensionalen Koordinationspolymere  $\infty[\text{FeCl}(\text{TzH})_2]\text{Cl}$  (**4**), im Fall der Fe-haltigen Vorstufe, und  $\infty[\text{MCl}_2(\text{TzH})]$  ( $\text{M} = \text{Fe}$  (**5**) und  $\text{Mn}$  (**6**)) verwendet werden.

Die Metallzentren der Precursor-Komplexe und der aus ihnen resultierenden Hochtemperaturphasen sind leicht verzerrt oktaedrisch koordiniert. Für **1** und **2** besteht die Koordinationssphäre aus endständigen Liganden, wobei die Chloridliganden *trans*-ständig zueinander angeordnet sind und vier TzH-Liganden das Strukturmotiv komplettieren.

Dieses Motiv findet sich auch im eindimensionalen Koordinationspolymer  $\infty[\text{FeCl}(\text{TzH})_2]\text{Cl}$  (**4**) wieder, welches aus kationischen Strängen aufgebaut ist, deren Metallzentren durch zwei Chloridionen und vier TzH-Einheiten miteinander verknüpft werden. Um Ladungsneutralität zu erreichen, liegen *via* N-H $\cdots$ Cl-Brücken mit den TzH-Ringen verbundene Chloridionen in der zweiten Koordinationssphäre der Metalle vor.

Im Gegensatz dazu sind die beiden Hochtemperaturphasen  $\infty[\text{MCl}_2(\text{TzH})]$  ( $\text{M} = \text{Fe}$  (**5**) und  $\text{Mn}$  (**6**)) aus ungeladenen Strängen aufgebaut. Hier fungieren erneut alle Liganden als

verbrückende Liganden, welche benachbarte Metallzentren verbinden, wobei die oktaedrischen Koordinationssphären der Metallkationen durch vier Chloridionen und zwei TzH-Linker verbrückt werden.

Durch eine mikrowellenassistierte Umsetzung von  $\text{CoCl}_2$  und TzH in Toluol konnte das eindimensionale Koordinationspolymer  $\infty[\text{CoCl}(\text{TzH})_2]\text{Cl}$  (**7**) erhalten werden, welches isostrukturell zu **4** ist. Da in diesem Fall keine genügend großen Einkristalle vorlagen, um eine Strukturlösung mittels Einkristallstrukturanalyse durchzuführen, wurde die Struktur mittels Rietveldmethode anhand der kristallographischen Daten von **4** verfeinert.

Die Umsetzung von  $\text{FeCl}_2$  und TzH in einer solvensassistierten Umsetzung in Pyridin ergab das eindimensionale Koordinationspolymer  $\infty\{[\text{FeCl}(\text{TzH})_2]\}_2[\text{FeCl}_4(\text{Py})_2]$  (**8**). Alle Fe-Zentren dieser Verbindung sind oktaedrisch koordiniert, die Metallzentren in den kationischen Strängen weisen ein zu **4** und **7** analoges Strukturmotiv auf, allerdings führen hier keine Chloridanionen sondern die komplexen, zweifach negativ geladenen  $[\text{FeCl}_4(\text{Py})_2]^{2-}$ -Anionen zum Ladungsausgleich.

Durch die Zugabe von Basen zu den Edukten  $\text{MnCl}_2$  und TzH konnte eine partielle Deprotonierung der Amin-Funktion am Heterozyklus erreicht und so die dreidimensionalen Koordinationspolymere  $\infty[\text{MnCl}(\text{Tz})(\text{TzH})]$  (**9**) und  $\infty\{[\text{Mn}_5\text{Cl}_3(\text{Tz})_7(\text{TzH})_2]\}_2 \cdot \text{NEt}_3\text{HCl}$  (**10**) mit dreifach verbrückenden Triazolatligen generiert werden. Auch hier liegen die Metallkationen ausschließlich oktaedrisch koordiniert vor.

Der Vergleich unterschiedlicher Synthesestrategien und die thermische und mikrowelleninduzierte Konversion der Precursor-Komplexe **1** und **2** in die entsprechenden Hochtemperaturphasen **4**, **5** und **6** werden Kapitel 3.1 detailliert diskutiert. Beschichtungsergebnisse von **3** auf superparamagnetischen  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Mikropartikeln sowie von **1**, **2**, **5** und **6** auf Glassubstraten befinden sich außerdem in Kapitel 7.

An ausgesuchten Verbindungen unterschiedlicher Dimensionalität wurden Permittivitätsuntersuchungen durchgeführt. Die Diskussion dieser Struktur-Eigenschafts-Beziehungen auch im Vergleich zu BtzH-haltigen Verbindungen befindet sich in Kapitel 6.

Die ausführlichen Synthesevorschriften sowie Elementaranalysen und IR-Spektren der Verbindungen **1** - **10** finden sich in Anhang 9.3.

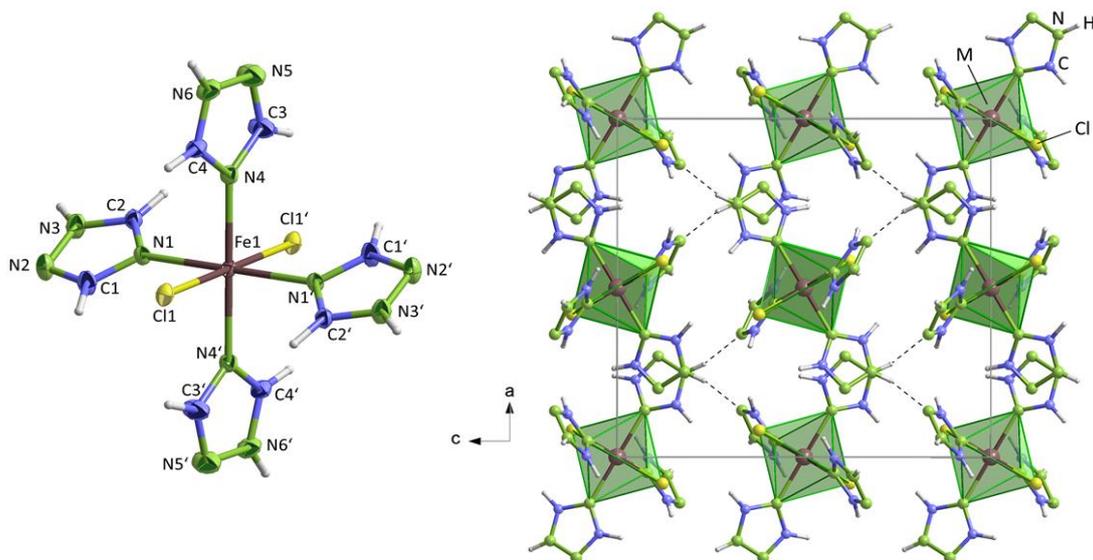
#### 4.1.1 Strukturelle Charakterisierung von $[MCl_2(TzH)_4]$ (M = Mn (1) und Fe (2))

Mittels Einkristallstrukturanalyse konnten die Strukturen der isotypen, monomeren Komplexe  $[MCl_2(TzH)_4]$  (M = Mn (1) und Fe (2)) bestimmt werden. Die so erhaltenen kristallographischen Daten und die daraus resultierenden interatomaren Abstände und Winkel sind in den Tabelle 4.1 und Tabelle 4.8 zusammengefasst.

**Tabelle 4.1** Kristallographische Daten von  $[MCl_2(TzH)_4]$  (M = Mn (1) und Fe (2)).

	Mn (1)	Fe (2)
Summenformel	MnCl <sub>2</sub> N <sub>12</sub> C <sub>8</sub> H <sub>12</sub>	FeCl <sub>2</sub> N <sub>12</sub> C <sub>8</sub> H <sub>12</sub>
Molare Masse/ g·mol <sup>-1</sup>	402.14	403.05
Kristallsystem	orthorhombisch	
Raumgruppe	<i>Pbcn</i>	
Gitterparameter/ pm	a = 1373.9(3) b = 839.5(2) c = 1477.3(3)	a = 1352.3(3) b = 828.5(2) c = 1456.9(3)
Zellvolumen/ 10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup>	1703.8(6)	1632.3(6)
Z	4	
$\rho_{calc}$ / g·cm <sup>-3</sup>	1.568	1.640
$\mu$ / cm <sup>-1</sup>	11.06	12.70
F(000)	812	816
Messtemperatur/ K	173(2)	100(2)
Messbereich/ °	5.51 < 2 $\theta$ < 54.32	5.59 < 2 $\theta$ < 56.76
Zahl der gemessenen Reflexe	11599	23465
Zahl der unabhängigen Reflexe	1775	2050
Zahl der verfeinerten Parameter	106	106
R <sub>1</sub> für Reflexe mit F <sub>0</sub> > 2 $\sigma$ (F <sub>0</sub> ) <sup>a</sup>	0.0878	0.0305
R <sub>1</sub> (alle) <sup>a</sup>	0.1227	0.0475
wR <sub>2</sub> (alle) <sup>b</sup>	0.3150	0.0666
S	1.190	1.018
max./ min. Restelektronendichte (e <sup>-</sup> /10 <sup>6</sup> pm)	1.686/-1.574	0.360/-0.306

<sup>a</sup>R<sub>1</sub> =  $\Sigma[|F_o| - |F_c|] / \Sigma[|F_o|]$  <sup>b</sup>wR<sub>2</sub> =  $[\Sigma w F_o^2 - F_c^2]^2 / \Sigma w [F_o^4]^{1/2}$  mit F<sub>0</sub> = beobachteter Strukturfaktor, F<sub>c</sub> = berechneter Strukturfaktor.



**Abb. 4.1** Links: Darstellung der Koordinationssphäre der isotypen Komplexe  $MCl_2(TzH)_4$  ( $M = Mn$  (**1**) und  $Fe$  (**2**)), gezeigt für den  $Fe$ -haltigen Komplex. Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome mit Ausnahme der  $H$ -Atome. Symmetrie-Operation: '  $1-x, -y, 1-z$ . Rechts: Elementarzelle von **1** und **2** entlang der  $b$ -Achse (rechts).

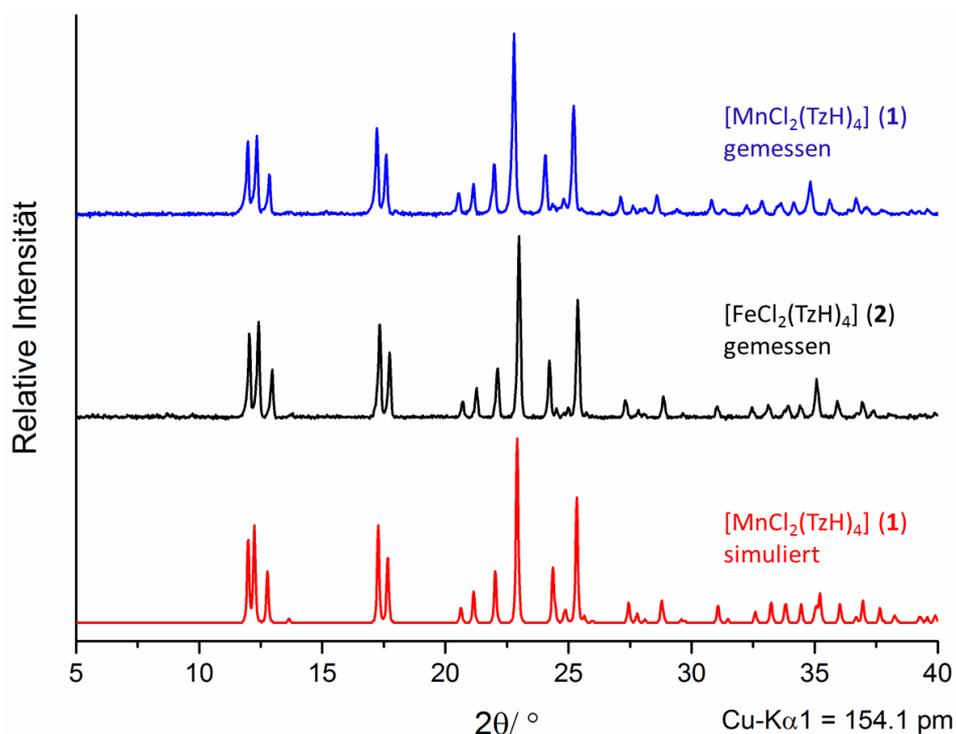
Die monomeren Komplexe  $MCl_2(TzH)_4$  ( $M = Mn$  (**1**) und  $Fe$  (**2**)) kristallisieren im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe  $Pbcn$ . Das jeweilige Metallzentrum wird leicht verzerrt oktaedrisch durch zwei Chloridliganden in *trans*-Position zueinander sowie durch vier neutrale TzH-Liganden koordiniert. Die monomeren Einheiten werden durch interatomare  $N-H \cdots N$ -Wasserstoffbrücken miteinander verknüpft (vgl. Abb. 4.1). Der interatomare Abstand zwischen dem jeweiligen zentralen Metallkation und Cl1 beträgt im Fall des  $Mn$ -Komplexes **1** 257.3(2) pm, für die  $Fe$ -haltige Spezies **2** liegt der Wert bei 252.7(2) pm. Mit Werten zwischen 215.2(4) und 216.1(4) pm fallen auch die  $M-N$ -Abstände in **2** im Vergleich zu **1** (224.4(5) und 224.8(6) pm) etwas kürzer aus.

Die Ligand-Metall-Ligand-Winkel zwischen den axialen und äquatorialen Liganden liegen bei beiden betrachteten Komplexen nahe dem Idealwinkel von  $90^\circ$ . Für **1** befinden sie sich in einem Bereich von  $87.6(2)$  bis  $91.1(2)^\circ$ , für Verbindung **2** betragen sie  $88.37(13)$  und  $91.28(11)^\circ$ . Diese Befunde sind in guter Übereinstimmung mit ähnlichen, literaturbekannten Verbindungen, beispielsweise dem monomeren Komplex  $[Fe(NCS)_2(MeTzH)_4]$  ( $MeTzH = 1\text{-Methy-1,2,4-1H-triazol}$ ), bei welchem interatomaren  $Fe-N$ -Abstände im Bereich von 214.1 bis 219.7 pm gefunden wurden.<sup>[223]</sup> Der literaturbekannte Komplex  $[CuCl_2(TzH)_4]$ , der eine zu den hier diskutierten Komplexen analoge Ligandensphäre besitzt, zeigt einen im Vergleich längeren und einen kürzeren  $Cu-N$ -Abstand (200.5 und

283.0 pm) aufgrund der für das  $\text{Cu}^{2+}$ -Kation typischen Jahn-Teller-Verzerrung, die im Fall von **1** und **2** nicht auftritt. [224]

Auch die M-Cl-Abstände sind mit denen bereits publizierter Verbindungen vergleichbar: etwa in  $[\text{FeCl}_2(\text{diglyme})]$  und  $[\text{FeCl}(\text{dyglyme})(\text{THF})]_2 \cdot [\text{FeCl}_4]_2$  (diglyme = Di(2-methoxyethyl)ether) liegen die Fe-Cl-Abstände in einem Bereich von 235.1 bis 251.5 pm. [225]

Abb. 4.2 zeigt den Vergleich der gemessenen Pulverdiffraktogramme der Bulksubstanzen von **1** und **2** mit dem anhand der Einkristallstrukturdaten simulierten Diffraktogramm von Verbindung **1**. Reflexlagen und -intensitäten stimmen sehr gut überein und es treten außerdem keine zusätzlichen Reflexe in den gemessenen Pulverdiffraktogrammen auf, sodass von phasenreinen Verbindungen ausgegangen werden kann. Weitere, diesen Befund untermauernde Bulk-Analytik (Elementaranalyse und IR-Spektroskopie) befindet sich in Anhang 9.3.



**Abb. 4.2** Vergleich der gemessenen Diffraktogramme der Bulksubstanzen von  $[\text{MCl}_2(\text{TzH})_4]$  (M = Mn (**1**) und Fe (**2**)) mit dem aus Einkristalldaten simulierten Diffraktogramm von **1**.

#### 4.1.2 Strukturelle Charakterisierung von [ZnCl<sub>2</sub>(TzH)<sub>2</sub>] (3)

Die Struktur des monomeren Komplexes [ZnCl<sub>2</sub>(TzH)<sub>2</sub>] (3) konnte mittels Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt werden. Die so erhaltenen kristallographischen Daten sind in Tabelle 4.2 zusammengefasst, die interatomaren Abstände und Winkel befinden sich in Tabelle 4.8.

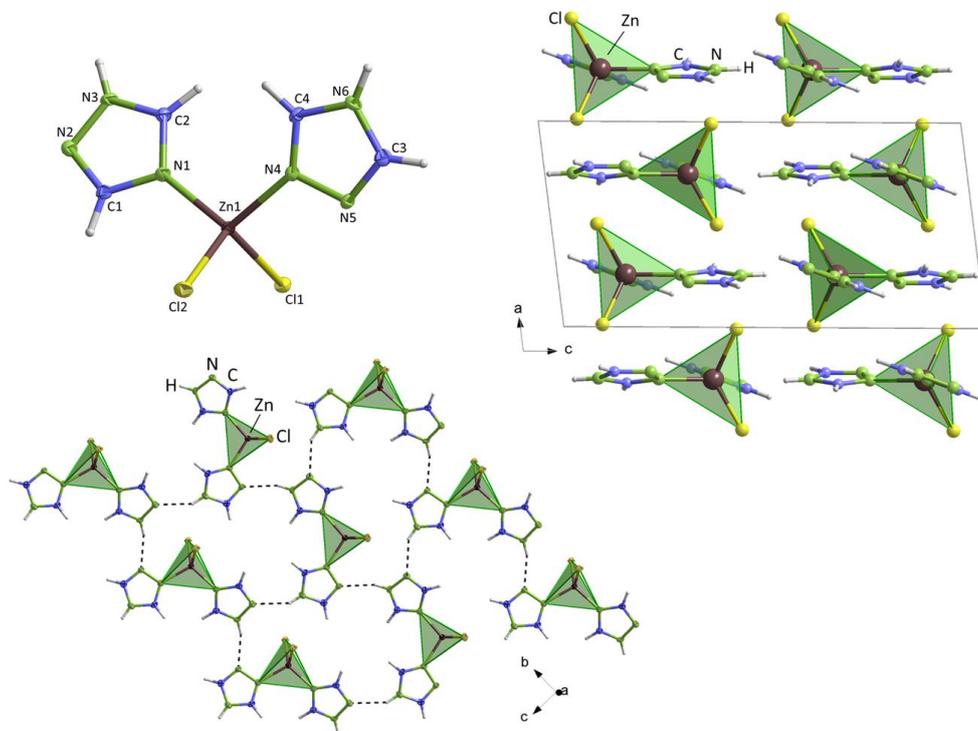
**Tabelle 4.2** Kristallographische Daten der Verbindung [ZnCl<sub>2</sub>(TzH)<sub>2</sub>] (3).

<b>Zn (3)</b>	
Summenformel	ZnCl <sub>2</sub> N <sub>6</sub> C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>
Molare Masse/ g·mol <sup>-1</sup>	274.42
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>
Gitterparameter/ pm	a = 751.0(2) b = 811.4(2) c = 1511.2(3)
Winkel/ °	β = 97.35(3)
Zellvolumen/ 10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup>	913.3(3)
Z	4
ρ <sub>calc</sub> / g·cm <sup>-3</sup>	1.996
μ/ cm <sup>-1</sup>	32.34
F(000)	544
Messtemperatur/ K	100(2)
Messbereich/ °	5.44 < 2θ < 56.70
Zahl der gemessenen Reflexe	13257
Zahl der unabhängigen Reflexe	2262
Zahl der verfeinerten Parameter	142
R <sub>1</sub> für Reflexe mit F <sub>0</sub> > 2σ(F <sub>0</sub> ) <sup>a</sup>	0.0338
R <sub>1</sub> (alle) <sup>a</sup>	0.0368
wR <sub>2</sub> (alle) <sup>b</sup>	0.0952
S	1.402
max./ min. Restelektronendichte (e <sup>-</sup> /10 <sup>6</sup> pm)	0.650/-0.506

<sup>a</sup> R<sub>1</sub> = Σ[|F<sub>o</sub>| - |F<sub>c</sub>|] / Σ[|F<sub>o</sub>|] <sup>b</sup> wR<sub>2</sub> = [Σ w F<sub>o</sub><sup>2</sup> - F<sub>c</sub><sup>2</sup>]<sup>2</sup> / Σ w [F<sub>o</sub><sup>4</sup>]<sup>1/2</sup> mit F<sub>o</sub> = beobachteter Strukturfaktor, F<sub>c</sub> = berechneter Strukturfaktor.

[ZnCl<sub>2</sub>(TzH)<sub>2</sub>] (3) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *P*2<sub>1</sub>/*c* mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Zn(II)-Zentren werden leicht verzerrt tetraedrisch durch

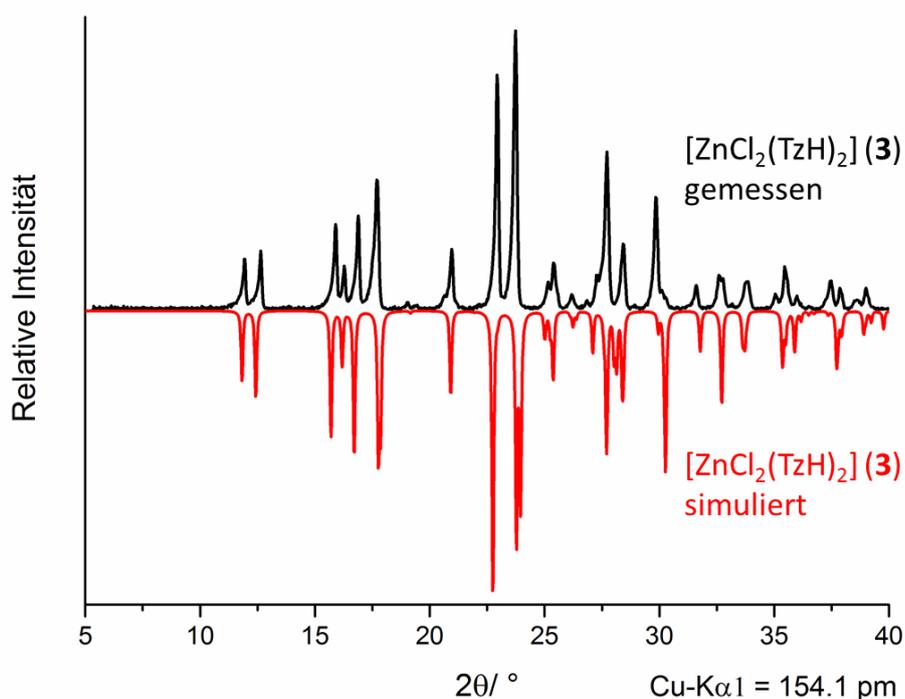
zwei neutrale TzH-Liganden und zwei Chloridliganden koordiniert. In Abb. 4.3 sind die Koordinationssphäre des Komplexes, eine vollständig gefüllte Elementarzelle entlang der b-Achse sowie die intermolekulare Verknüpfung der Komplexe mittels N-H··N-Brücken gezeigt.



**Abb. 4.3** Links oben: Darstellung der Koordinationssphäre des monomeren Komplexes  $[\text{ZnCl}_2(\text{TzH})_2]$  (**3**). Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome mit Ausnahme der H-Atome. Rechts oben: Elementarzelle entlang der b-Achse. Unten: Intermolekulare Verknüpfung der monomeren Einheiten über Wasserstoffbrücken.

Die interatomaren Abstände zwischen Zn1 und den Chloridliganden liegen zwischen 224.3(10) und 225.8(10) pm, die Zn-N-Abstände sind nahezu gleich, sie betragen 200.2(3) und 201.4(3) pm. Diese Werte sind im erwarteten Bereich, sie lassen sich zum Beispiel auch im monomeren Komplex  $[\text{ZnL}_2\text{Cl}_2]\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{L} = 3,4\text{-Diamino-1,2,4-1H-triazolhydrochlorid}$ ) beobachten (Zn-Cl-Abstand: 227.3 pm, Zn-N-Abstand: 201.6 pm).<sup>[226]</sup> In Verbindung **3** weichen die Winkel um das Metallzentrum etwas vom idealen Tetraeder mit einem Winkel von  $109.5^\circ$  ab, sie liegen zwischen  $104.02(10)$  und  $115.12(10)^\circ$ . Die thermisch induzierte 1,3-Protonenmigration von Ringposition N4 nach N6 im zweiten koordinierenden TzH-Ring resultiert im Aufbau von Wasserstoffbrücken, die eine Komplex-Einheit mit jeweils vier umgebenden Komplexen *via* N-H··N-Brücken verknüpft, die eine Länge von 211.7(3) und 217.0(3) pm aufweisen.

Die Bulksubstanz von **3** wurde pulverdiffraktometrisch analysiert, um sie auf eine strukturelle Übereinstimmung mit der erhaltenen Einkristallstruktur von  $[\text{ZnCl}_2(\text{TzH})_2]$  (**3**) zu überprüfen. Das anhand der kristallographischen Daten simulierte Pulverdiffraktogramm stimmt bezüglich der Reflexlagen und -intensitäten mit dem gemessenen Diffraktogramm der Bulksubstanz überein, sodass unter Einbeziehung der weiteren Analytik erneut von einer phasenreinen Verbindung auszugehen ist (Abb. 4.4).



**Abb. 4.4** Vergleich zwischen gemessenem und simuliertem Pulverdiffraktogramm der Verbindung  $[\text{ZnCl}_2(\text{TzH})_2]$  (**3**).

#### 4.1.3 Strukturelle Charakterisierung von $\infty[\text{MCl}(\text{TzH})_2]\text{Cl}$ ( $\text{M} = \text{Fe}$ (**4**) und $\text{Co}$ (**7**))

Die Einkristallstruktur des Koordinationspolymers  $\infty[\text{FeCl}(\text{TzH})_2]\text{Cl}$  (**4**) konnte im Rahmen der vorliegenden Promotion röntgenographisch aufgeklärt werden. Die aus dieser Analyse resultierenden kristallographischen Daten mit Atomabständen und Winkeln sind in Tabelle 4.3 und Tabelle 4.8 zusammengefasst. Die Struktur des isotypen Koordinationspolymers  $\infty[\text{CoCl}(\text{TzH})_2]\text{Cl}$  (**7**) konnte aufgrund der nicht genügend großen Einkristalle nicht mittels Einkristallstrukturanalyse aufgeklärt werden, weswegen die Struktur ausgehend vom Strukturmodell von **4** mittels Rietveldmethode verfeinert wurde (Abb. 4.7 und Tabelle 4.3).

**Tabelle 4.3** Kristallographische Daten von  $\text{[FeCl(TzH)}_2\text{]Cl}$  (**4**) und  $\text{[CoCl(TzH)}_2\text{]Cl}$  (**7**) sowie Angaben zur Verfeinerung der Struktur von  $\text{[CoCl(TzH)}_2\text{]Cl}$  (**7**) mittels Rietveldmethode (Standardabweichungen in Klammern).

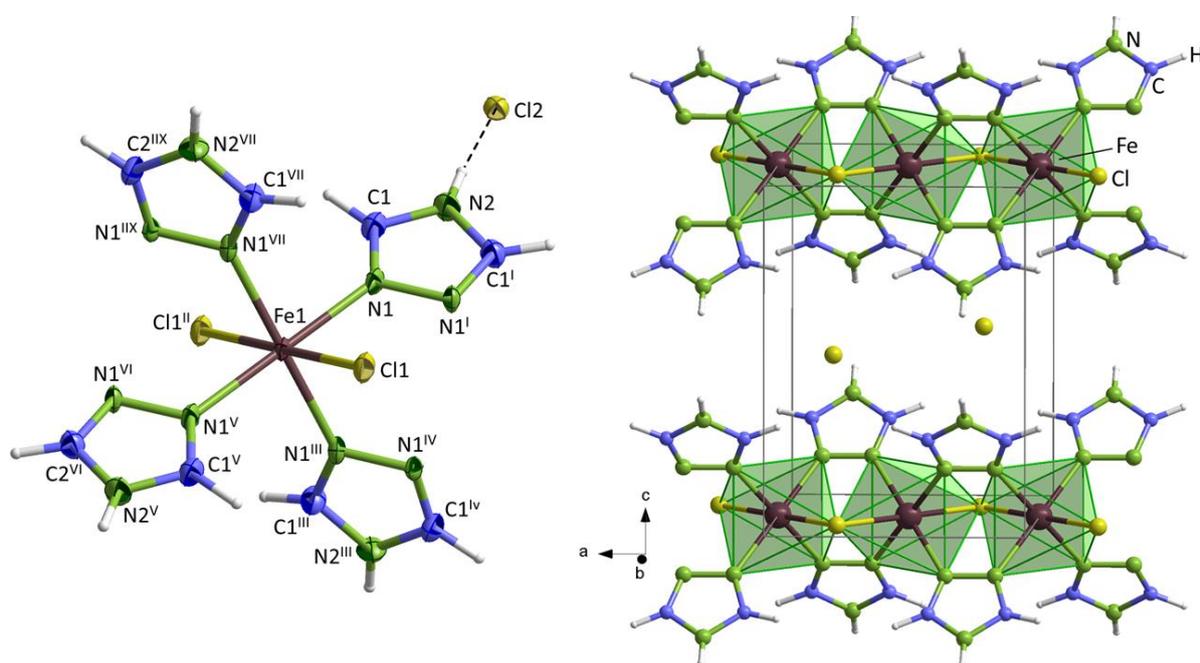
	<b>Fe (4)</b>	<b>Co (7)</b>
Summenformel	$\text{FeCl}_2\text{N}_6\text{C}_4\text{H}_6$	$\text{CoCl}_2\text{N}_6\text{C}_4\text{H}_6$
Molare Masse/ $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	264.90	263.98
Kristallsystem	orthorhombisch	
Raumgruppe	<i>Pmma</i>	
Gitterparameter/ pm	a = 720.3(10) b = 983.8(14) c = 750.7(9)	a = 722.67(2) b = 992.81(3) c = 730.90(1)
Zellvolumen/ $10^6\text{pm}^3$	532.0(12)	535.94
Z	2	
$\rho_{\text{calc}}/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.65	1.70(1)
$\mu/\text{cm}^{-1}$	18.85	17.4(1)
F(000)	264	
Messtemperatur/ K	100(2)	298
Messbereich/ °	$4.14 < 2\theta < 60.18$	$5 \leq 2\theta \leq 40$
Zahl der gemessenen Datenpunkte		3461
Zahl der gemessenen Reflexe	2483	38
Zahl der unabhängigen Reflexe	729	
Zahl der verfeinerten Parameter	37	86
(Untergrund)		(26)
$R_1$ für Reflexe mit $F_0 > 2\sigma(F_0)^a$	0.0554	
$R_1$ (alle) <sup>a</sup>	0.0850	
$wR_2$ (alle) <sup>b</sup>	0.1727	
S	1.092	
$R_p$		0.005
$wR_p$		0.092
$R_{\text{Bragg}}$		0.054
$\chi^2$		4.705
<i>Wght. Durbin Watson</i>		0.130
max./ min. Restelektronendichte ( $\text{e}^-/10^6\text{ pm}$ )	1.186/-1.129	

<sup>a</sup> $R_1 = \Sigma[|F_o| - |F_c|] / \Sigma[|F_o|]$  <sup>b</sup> $wR_2 = [\Sigma w F_o^2 - F_c^2]^2 / \Sigma w [F_o^4]^{1/2}$  mit  $F_o$  = beobachteter Strukturfaktor,  $F_c$  = berechneter Strukturfaktor.

Die Verbindungen **4** und **7** kristallisieren im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe *Pmma* als eindimensionale kationische Koordinationspolymere mit Chlorid-Gegenionen zum Ladungsausgleich.

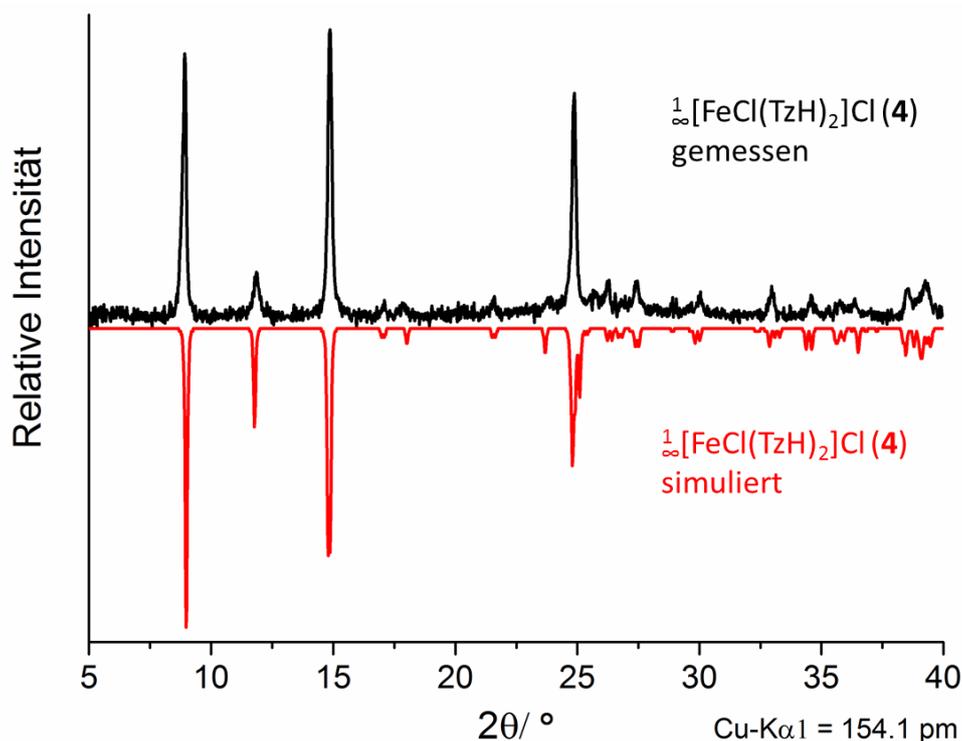
Die Metallzentren besetzen eine kristallographisch unabhängige Lage und werden leicht verzerrt oktaedrisch von zwei Chloridliganden und vier TzH-Liganden koordiniert. Benachbarte Metallzentren werden jeweils über ein gemeinsames Chloridion und zwei TzH-Ringe verbrückt, wodurch eindimensionale Stränge aufgebaut werden. Der Verbrückungsmodus über benachbarte N-Donoratome im Heterozyklus setzt eine thermisch induzierte 1,3-Protonenmigration voraus (Abb. 4.5).

Die interatomaren Fe1-N1- bzw. Fe1-Cl1-Abstände sind annähernd gleich, sie betragen 215.3(4) und 249.9(3) pm. Vergleiche mit den Werten ähnlicher Verbindungen wie etwa dem im Rahmen dieser Arbeit charakterisierten Koordinationspolymer  $\infty\{[\text{FeCl}(\text{TzH})_2]\}_2 \cdot [\text{FeCl}_4(\text{Py})_2]$  (**8**) und auch literaturbekannten Verbindungen wie  $[\text{Fe}(\text{tzpy})_2(\text{NCS})_2] \cdot 2\text{CHCl}_3$  (tzpy = 2-Pyridyl[1,2,3]triazolo[1,5-a]pyridin) zeigen gute Übereinstimmungen. [227]



**Abb. 4.5** Links: Darstellung der Koordinationssphäre der eindimensionalen Koordinationspolymere  $\infty[\text{MCl}(\text{TzH})_2]\text{Cl}$  ( $\text{M} = \text{Fe}$  (**4**) und  $\text{Co}$  (**7**)), gezeigt für **4**. Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome mit Ausnahme der H-Atome. Symmetrieoperationen: I  $3/2-x, y, z$ ; II  $1/2-x, -y-1, 1-z$ ; III  $x, -y-1, z$ ; IV  $3/2-x, -y-1, z$ ; V  $1-x, -y-1, 1-z$ ; VI  $x-1/2, -y-1, 1-z$ ; VII  $1-x, y, 1-z$ ; VIII  $x-1/2, y, 1-z$ . Rechts: Elementarzelle entlang der b-Achse.

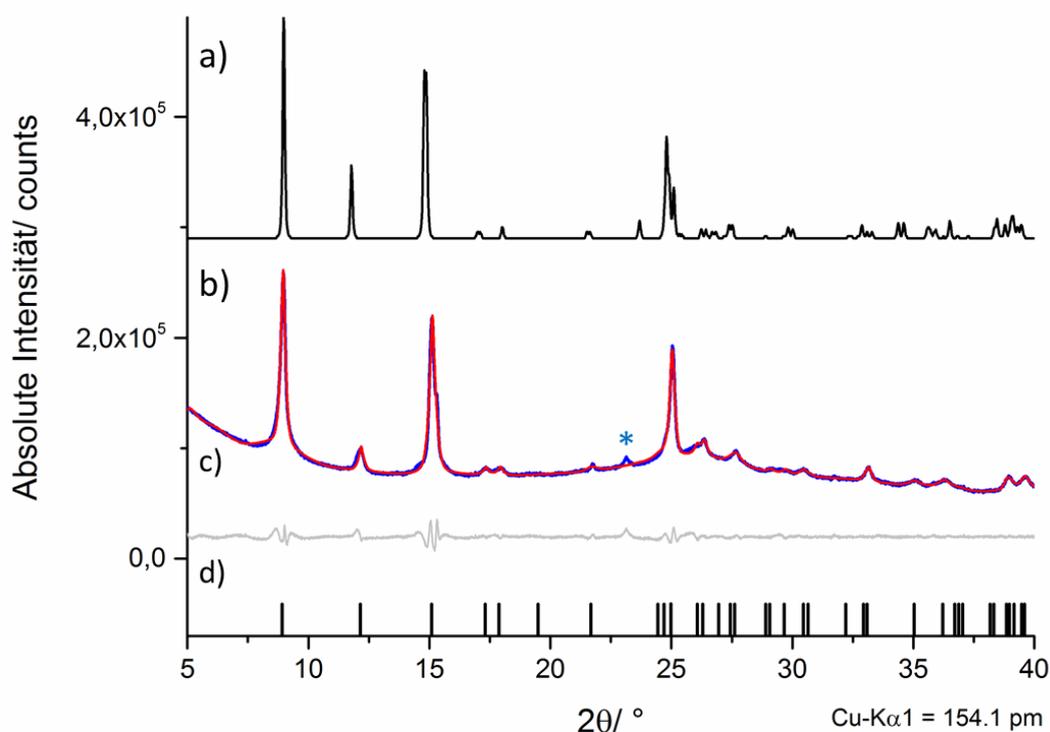
Um eine Übereinstimmung der erhaltenen Einkristallstruktur mit der Bulksubstanz zu überprüfen, wurden pulverdiffraktometrische Untersuchungen durchgeführt. Das Pulverdiffraktogramm des Bulkprodukts und das auf Basis der Einkristallstrukturdaten von **4** simulierte Diffraktogramm sind in Abb. 4.6 gezeigt und stimmen bezüglich ihrer Reflexlagen und -intensitäten sehr gut überein. Erneut kann von einem phasenreinen Produkt ausgegangen werden.



**Abb. 4.6** Vergleich zwischen gemessenem und simuliertem Pulverdiffraktogramm von  $\frac{1}{\infty}[\text{FeCl}(\text{TzH})_2]\text{Cl}$  (**4**).

Die mikrowellenassistierte Synthese von **7** führte zur Bildung eines lediglich mikrokristallinen Pulvers, das keine geeigneten Einkristalle für eine Strukturanalyse enthielt, weswegen die Struktur von **7** mittels Rietveldmethode auf Basis der Einkristallstrukturdaten der isotypen Verbindung **4** bestimmt wurde. Abb. 4.7 zeigt das gemessene im Vergleich zum berechneten Diffraktogramm inklusive Differenzkurve. Die kristallographischen Daten der Verfeinerung sind in Tabelle 4.3 aufgeführt. Der in Abb. 4.7 mit einem blauen Sternchen markierte Fremdreflex konnte weder den Edukten zugeordnet werden, noch durch Datenabgleich mit der PDF2-Datenbank zugeordnet werden, sodass hier vom Vorliegen einer Fremdphase auszugehen ist, deren Anteil allerdings aufgrund der geringen Intensität des Hauptreflexes sehr klein ist.

Das allgemeine Vorgehen bei der Strukturverfeinerung mittels Rietveldmethode wird in Anhang 9.1 beschrieben und mit dem Programm Topas, Version 5 durchgeführt. Da die Schweratome Co und Cl spezielle Lagen besetzen, wurden sie nicht frei verfeinert. Die Abstände und Winkel des TzH-Rings wurden mittels eines sogenannten *rigid body constraints* fixiert, der Ring konnte auch als Ganzes nicht in seiner Rotations- und Translationsfreiheit freigegeben werden. Auch die Leichtatom-Positionen und Temperaturfaktoren konnten aufgrund der geringen Qualität des Pulverdiffraktogramms, welche auf der ebenfalls geringen Kristallinität der Probe beruht, nicht frei verfeinert werden. Dennoch kann aufgrund der Kenntnis der Einkristallstruktur von Verbindung **4** von einem eindeutigen und sinnvollen Ergebnis der Rietveldverfeinerung von Verbindung **7** ausgegangen werden.



**Abb. 4.7** Graph der Rietveldverfeinerung von  $\infty[\text{CoCl}(\text{TzH})_2]\text{Cl}$  (**7**); a) simuliertes Diffraktogramm von **4** basierend auf Einkristalldaten; b) gemessenes (blau) und simuliertes (rot) Diffraktogramm von **7**, blaues Sternchen: Fremdreﬂex; c) Differenzplot; d) mögliche Reflexpositionen von **7**.

#### 4.1.4 Strukturelle Charakterisierung von $\infty[\text{MCl}_2(\text{TzH})]$ (M = Fe (**5**) und Mn (**6**))

Mittels Einkristallstrukturanalyse konnte das eindimensionale Koordinationspolymer  $\infty[\text{FeCl}_2(\text{TzH})]$  (**5**) strukturell charakterisiert werden. Die aus dieser Messung resultierenden röntgenographischen Daten sind in Tabelle 4.4 aufgeführt.

Die entsprechenden interatomaren Abstände und Winkel befinden sich in Tabelle 4.8.

**Tabelle 4.4** Kristallographische Daten der isotypen Koordinationspolymere  $\text{[FeCl}_2(\text{TzH})]$  (**5**) und  $\text{[MnCl}_2(\text{TzH})]$  (**6**) sowie Angaben zur Verfeinerung der Struktur von **6** mittels Rietveldmethode (Standardabweichungen in Klammern).

	<b>Fe (5)</b>	<b>Mn (6)</b>
Summenformel	$\text{FeCl}_2\text{N}_3\text{C}_2\text{H}_3$	$\text{MnCl}_2\text{N}_3\text{C}_2\text{H}_3$
Molare Masse/ $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	195.82	194.91
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	$I2/a$	
Gitterparameter/ pm	a = 671.19(7) b = 1183.52(11) c = 707.02(11)	a = 658.15(1) b = 1181.72(2) c = 678.97(1)
Winkel/ °	$\beta = 95.41(2)$	$\beta = 94.55(3)$
Zellvolumen/ $10^6\text{pm}^3$	559.14(12)	526.41
Z	4	
$\rho_{\text{calc}}/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	2.33	2.46(1)
$\mu/\text{cm}^{-1}$	35.27	28.8(1)
F(000)	384	
Messtemperatur/ K	100(2)	298
Messbereich/ °	$6.74 < 2\theta < 60.16$	$5 \leq 2\theta \leq 40$
Zahl der gemessenen Datenpunkte		2175
Zahl der gemessenen Reflexe	777	77
Zahl der unabhängigen Reflexe	777	
Zahl der verfeinerten Parameter	39	46
(Untergrund)		(13)
$R_1$ für Reflexe mit $F_0 > 2\sigma(F_0)^a$	0.0161	
$R_1$ (alle) <sup>a</sup>	0.0191	
$wR_2$ (alle) <sup>b</sup>	0.0354	
S	1.066	
$R_p$		0.050
$wR_p$		0.078
$R_{\text{Bragg}}$		4.902
$\chi^2$		3.293
Wght. Durbin Watson		0.243
max./ min. Restelektronendichte ( $\text{e}^-/10^6\text{pm}$ )	0.338/-0.317	

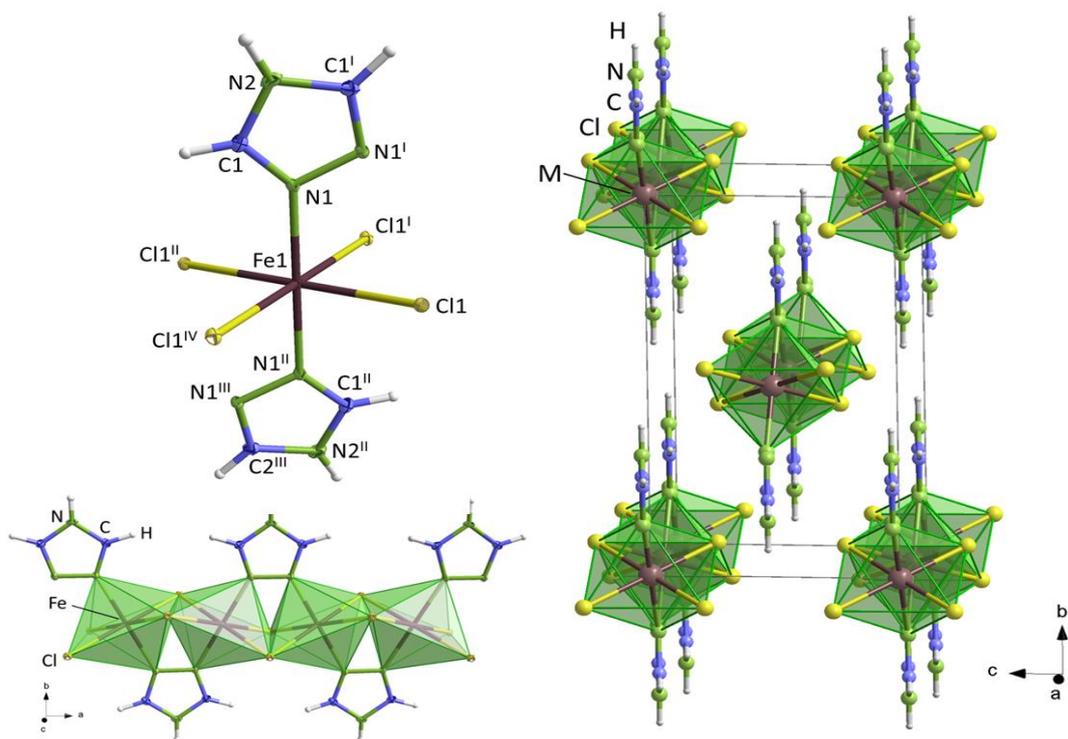
<sup>a</sup>  $R_1 = \sum[|F_o| - |F_c|] / \sum[|F_o|]$  <sup>b</sup>  $wR_2 = [\sum w F_o^2 - F_c^2]^2 / \sum w [F_o^4]^{1/2}$  mit  $F_o$  = beobachteter Strukturfaktor,  $F_c$  = berechneter Strukturfaktor.

Das isotype Mn-haltige Koordinationspolymer **6** konnte ausschließlich als mikrokristallines Pulver erhalten werden, weswegen die Struktur ausgehend von den röntgenographischen Daten von **5** mittels Rietveldmethode verfeinert wurde (Tabelle 4.4).

Die eindimensionalen Koordinationspolymere  $\infty[\text{FeCl}_2(\text{TzH})]$  (**5**) und  $\infty[\text{MnCl}_2(\text{TzH})]$  (**6**) kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe  $I2/a$  mit  $Z = 4$ . Da der monokline Winkel  $\beta$  in der Standardaufstellung  $C2/c$  dieser Raumgruppe einen Wert  $> 120^\circ$  annimmt, wurde die innenzentrierte Aufstellung  $I2/a$  zur Beschreibung der Raumgruppe gewählt.

Die Metallzentren werden leicht verzerrt oktaedrisch von vier äquatorialen Chloridliganden und zwei axialen Stickstoff-Atomen, die je einem TzH-Ring zugeordnet werden können, koordiniert. Alle Liganden fungieren als verbrückende Liganden, die benachbarte Metallzentren miteinander zu eindimensionalen Strängen verknüpfen. Abb. 4.8 zeigt die Koordinationssphäre um das Metallkation sowie eine vollständig gefüllte Elementarzelle entlang der a-Achse und einen Ausschnitt aus dem Strukturmotiv des strangartigen Polymers. Benachbarte Oktaeder innerhalb einer Kette sind in der äquatorialen Ebene über Kanten verknüpft, die sich aus den Chloridliganden ergeben, welche benachbarte Metalle miteinander verbrücken. Unter Einbeziehung der TzH-Centroide als Oktaederecken, ergeben sich letztendlich Ketten flächenverknüpfter Oktaeder, die als verzerrte Variante des  $\text{ZrI}_3$ -Strukturmotivs beschrieben werden können.

Der interatomare Abstand zwischen Fe1 und Cl1 beträgt  $249.32(4)$  pm, der Abstand zwischen Fe1 und N1 liegt bei einem Wert von  $213.74(11)$  pm. Der Vergleich mit literaturbekannten Verbindungen, beispielsweise mit dem von *Jarvis* publizierten isotypen Koordinationspolymer  $\infty[\text{CuCl}_2(\text{TzH})]$  ergibt unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Kovalenzradien von  $\text{Fe}^{2+}$  und  $\text{Cu}^{2+}$  eine gute Übereinstimmung hinsichtlich der Atomabstände und Winkel (Cu-Cl-Abstand:  $233.7$  pm, Cu-N-Abstand:  $198.1$  pm). <sup>[228]</sup>



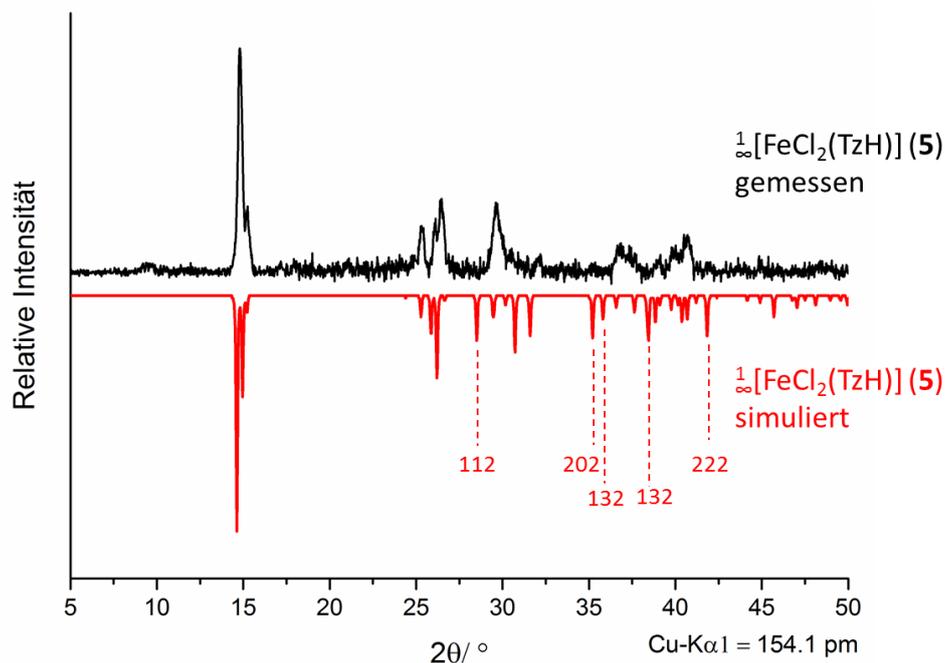
**Abb. 4.8** Links oben: Darstellung der Koordinationssphäre der eindimensionalen Koordinationspolymere  $\infty[\text{MCl}_2(\text{TzH})]$  ( $\text{M} = \text{Fe}$  (**5**) und  $\text{Mn}$  (**6**)), beispielhaft gezeigt für **5**. Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome mit Ausnahme der H-Atome. Symmetrieeoperationen: <sup>I</sup>-  $1/2-x, y, -1-z$ ; <sup>II</sup>  $-x, 1-y, -1-z$ ; <sup>III</sup>  $1/2+x, 1-y, z$ ; <sup>IV</sup>  $1/2+x, 1-y, z$ . Rechts: Elementarzelle von  $\infty[\text{MCl}_2(\text{TzH})]$  ( $\text{M} = \text{Fe}$  (**5**) und  $\text{Mn}$  (**6**)) entlang der a-Achse. Links unten: Kettenmotiv von **5** und **6**.

Der stark anisotrope Habitus der whiskerförmigen Kristalle von  $\infty[\text{MnCl}_2(\text{TzH})]$  (**6**) machte es unmöglich, geeignet große Kristalle für eine Einkristallstrukturanalyse zu erhalten. Basierend auf den Einkristalldaten von **5** wurde die Struktur von **6** mittels Rietveldmethode verfeinert. Das allgemeine Vorgehen bei dieser Methode wird in Anhang 9.1 erläutert.

Allerdings traten bei der Rietveldverfeinerung und der Bulk-Analytik von **5** mittels Pulverdiffraktometrie Probleme auf, die sich durch die nadelförmige Gestalt der Kristalle ergeben. Abb. 4.9 zeigt das gemessene und anhand der Einkristalldaten simulierte Diffraktogramm von **5**. Die beiden Diffraktogramme entsprechen sich bis zu einem Winkelbereich von etwa  $27^\circ$  in  $2\theta$  hinsichtlich ihrer Reflexlagen und -intensitäten, allerdings fallen bei höheren Winkeln Diskrepanzen bezüglich der beiden Beugungsbilder auf. Einige Reflexe sind im gemessenen Diffraktogramm stärker ausgeprägt als es laut der Simulation bei der berechneten Struktur sein sollte, darüber hinaus fehlen einige Reflexe, die im si-

mulierten Diffraktogramm vorhanden sind, im gemessenen Diffraktogramm. Im Gegensatz zur Einkristalldiffraktometrie wird bei der Pulverdiffraktometrie kein einzelner Kristall, sondern ein mikrokristallines Pulver analysiert, in welchem die Kristallite zufällig orientiert und für jede Netzebenschar  $hkl$  eine signifikante Anzahl Kristallite vorliegen sollte, die ein zugehöriges Maximum im Beugungsbild erzeugen. Die Rotation der Probe während der Messung soll zusätzlich den Grad der statistischen Orientierung der Kristallite erhöhen.

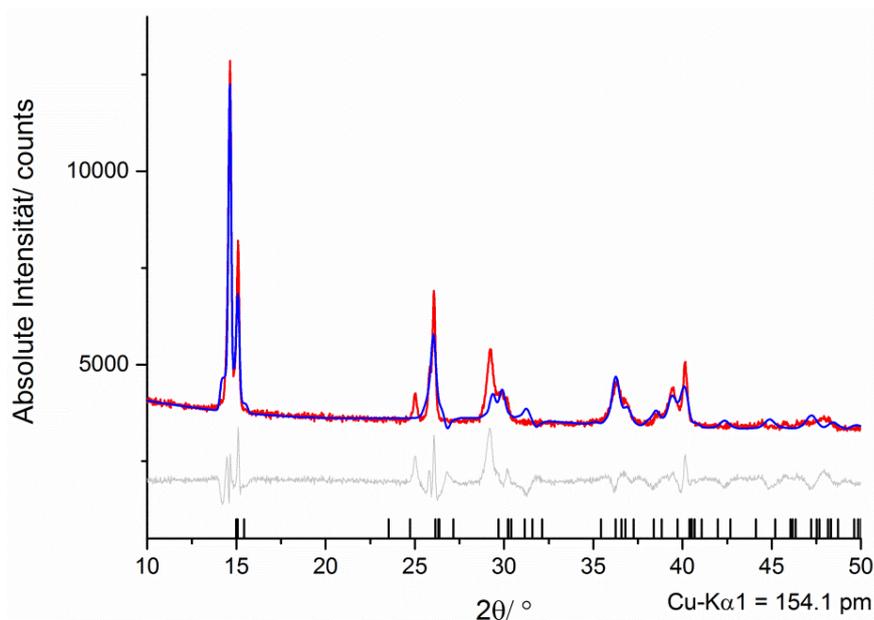
Allerdings kann es aufgrund der ausgeprägten Kristallgestalt zu Vorzugsorientierungen kommen, wodurch sich z.B. Nadeln bereits beim Einfüllen in die Pulverkapselle mit der längsten Seite parallel zur Kapillare ausrichten und sich so zu größeren Domänen anordnen, in denen alle Kristalle eine ähnliche bis gleiche Orientierung aufweisen. Die Konsequenz dieser Anordnung ist eine Über- bzw. Unterrepräsentation bestimmter Netzebenen, die dann als Folge zu stark oder gar nicht im Beugungsbild auftreten. Hierzu passend wird durch die Zuordnung der im gemessenen Pulver fehlenden Reflexe zu  $hkl$ -Indizes deutlich, dass die fehlenden Reflexe systematisch Indizes mit  $l = 2$  entsprechen (Abb. 4.9, rote Zahlen).



**Abb. 4.9** Vergleich zwischen gemessenem und anhand von Einkristallstrukturdaten von  $\frac{1}{\infty}[\text{FeCl}_2(\text{TzH})] (5)$  simuliertem Diffraktogramm. Die  $hkl$ -Indizes der im gemessenen Diffraktogramm fehlenden Reflexe sind mit gestrichelten Linien gekennzeichnet.

Es kann also trotz der Unterschiede von gemessenem und simuliertem Diffraktogramm davon ausgegangen werden, dass es sich hier nicht um eine falsche Berechnung der Kristallstruktur handelt und die Bulksubstanz strukturell dem vermessenen Einkristall entspricht.

Abb. 4.10 zeigt die Rietveldverfeinerung von  $\infty$ [MnCl<sub>2</sub>(TzH)] (**6**) basierend auf den Einkristallstrukturdaten von **5**. Die auf der extrem ausgeprägten Nadelform der Kristalle beruhenden Abweichungen hinsichtlich der Reflexintensitäten treten auch hier auf. Die aus der Rietveldverfeinerung erhaltenen Daten sind in Tabelle 4.4 aufgeführt. Da die Schweratome Mn und Cl spezielle Lagen besetzen, wurden sie nicht frei verfeinert. Die Abstände und Winkel des TzH-Rings wurden mittels eines sogenannten *rigid body constraints* fixiert, allerdings konnten aus den oben genannten Gründen weder die Ringe als Ganzes, noch die Leichtatom-Positionen und Temperaturfaktoren frei verfeinert werden. Trotz der geringen Qualität des Pulverdiffraktogramms von Verbindung **6** und der zusätzlichen, bereits erläuterten Schwierigkeiten aufgrund des extremen Kristallhabitus von **6**, kann von einem sinnvollen und richtigen Ergebnis der Rietveldverfeinerung ausgegangen werden, da die Verfeinerung auf den Daten der Einkristallstrukturanalyse des isotypen Koordinationspolymers **5** basiert.



**Abb. 4.10** Graph der Rietveldverfeinerung von  $\infty$ [MnCl<sub>2</sub>(TzH)] (**6**); gemessenes (rot) und simuliertes (blau) Diffraktogramm von **6**, hellgraue Linie: Differenzplot; schwarze Striche: mögliche Reflexpositionen von **6**.

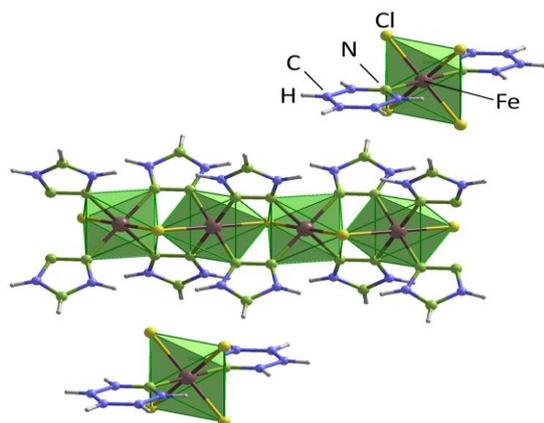
#### 4.1.5 Strukturelle Charakterisierung von $\text{[FeCl(TzH)}_2\text{]}_2\text{[FeCl}_4\text{(Py)}_2\text{]}$ (**8**)

Im Rahmen dieser Arbeit konnte die Struktur von  $\text{[FeCl(TzH)}_2\text{]}_2\text{[FeCl}_4\text{(Py)}_2\text{]}$  (**8**) mittels Einkristallstrukturanalyse erfolgreich aufgeklärt werden. Die erhaltenen kristallographischen Daten und interatomaren Winkel sowie Atomabstände sind in den Tabelle 4.5 Tabelle 4.8 zusammengefasst.

**Tabelle 4.5** Kristallographische Daten der Verbindung  $\text{[FeCl(TzH)}_2\text{]}_2\text{[FeCl}_4\text{(Py)}_2\text{]}$  (**8**).

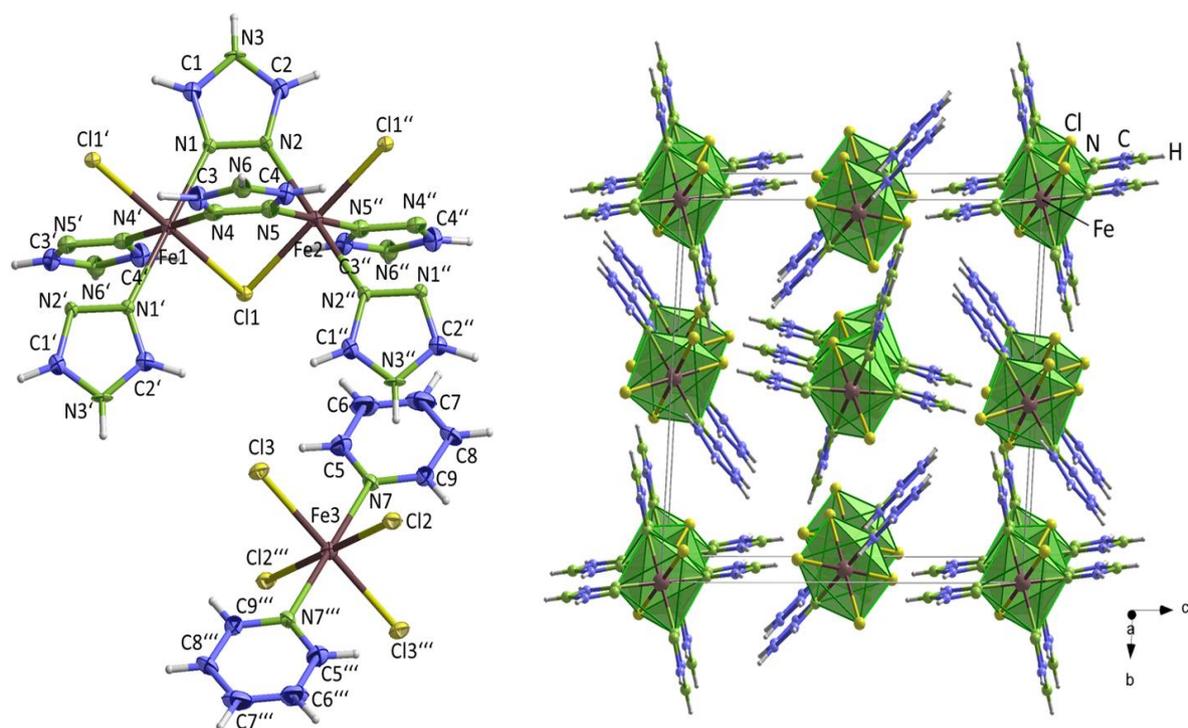
<b>Fe (8)</b>	
Summenformel	$\text{Fe}_3\text{Cl}_6\text{N}_{14}\text{C}_{18}\text{H}_{22}$
Molare Masse/ $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	814.74
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
Gitterparameter/ pm	$a = 7145.2(2)$
	$b = 1435.3(4)$
	$c = 1496.9(5)$
Winkel/ $^\circ$	$\beta = 91.52(3)$
Zellvolumen/ $10^6\text{pm}^3$	1536.1(8)
Z	2
$\rho_{\text{calc}}/ \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.762
$\mu/ \text{cm}^{-1}$	19.57
F(000)	816
Messtemperatur/ K	100(2)
Messbereich/ $^\circ$	$3.93 < 2\theta < 53.48$
Zahl der gemessenen Reflexe	11981
Zahl der unabhängigen Reflexe	3207
Zahl der verfeinerten Parameter	190
$R_1$ für Reflexe mit $F_0 > 2\sigma(F_0)^a$	0.0898
$R_1$ (alle) <sup>a</sup>	0.1178
$wR_2$ (alle) <sup>b</sup>	0.2295
S	1.201
max./ min. Restelektronendichte ( $e^-/10^6 \text{ pm}$ )	3.449/-1.320

<sup>a</sup>  $R_1 = \sum[|F_o| - |F_c|] / \sum[|F_o|]$  <sup>b</sup>  $wR_2 = [\sum w F_o^2 - F_c^2]^2 / \sum w [F_o^4]^{1/2}$  mit  $F_o =$  beobachteter Strukturfaktor,  $F_c =$  berechneter Strukturfaktor.



**Abb. 4.11** Strukturmotiv der Verbindung  $\infty\{[\text{FeCl}(\text{TzH})_2]\}_2[\text{FeCl}_4(\text{Py})_2]$  (**8**) bestehend aus einem kationischen Strang sowie komplexen Gegenionen.

(M = Fe (**4**) und Co (**7**)), allerdings liegen in diesen Polymeren Chloridionen als Gegenionen vor. Abb. 4.12 sind die Koordinationssphären der Metallzentren und eine vollständige Elementarzelle entlang der a-Achse gezeigt.



**Abb. 4.12** Links: Koordinationssphären der drei kristallographisch unabhängigen Metallzentren in der Verbindung  $\infty\{[\text{FeCl}(\text{TzH})_2]\}_2[\text{FeCl}_4(\text{Py})_2]$  (**8**). Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome mit Ausnahme der H-Atome. Symmetrieeoperationen: ' -x, 1-y, -z; '' 1-x, 1-y, 1-z. Rechts: Vollständige Elementarzelle mit Blickrichtung entlang der a-Achse.

Die Verbindung  $\infty\{[\text{FeCl}(\text{TzH})_2]\}_2[\text{FeCl}_4(\text{Py})_2]$  (**8**) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  und besteht aus eindimensionalen, kationischen Strängen mit oktaedrisch koordinierten  $\text{Fe}^{2+}$ -Zentren sowie monomeren, zweifach negativ geladenen Komplexen, in denen das  $\text{Fe}^{2+}$ -Metallzentrum ebenfalls eine oktaedrische Koordinationssphäre aufweist (Abb. 4.11).

Das Strukturmotiv der Stränge entspricht dem der Koordinationspolymere  $\infty[\text{MCl}(\text{TzH})_2]\text{Cl}$

Benachbarte Metallzentren werden jeweils über ein gemeinsames Chloridion und zwei  $\mu$ -verbrückende TzH-Ringe zu eindimensionalen Strängen verknüpft. Dem Verbrückungsmodus über benachbarte N-Donoratome im Heterozyklus geht eine thermisch induzierte 1,3-Protonenmigration voraus. In den monomeren Komplexen wird die oktaedrische Koordinationssphäre durch vier äquatoriale Chloridanionen und zwei Stickstoff-Atome aufgespannt, die jeweils einem Pyridin-Molekül zugeordnet werden können. Pyridin, welches den Edukten als Lösungsmittel zugesetzt wurde, geht in dieser Verbindung eine Koordination mit dem Metallzentrum ein.

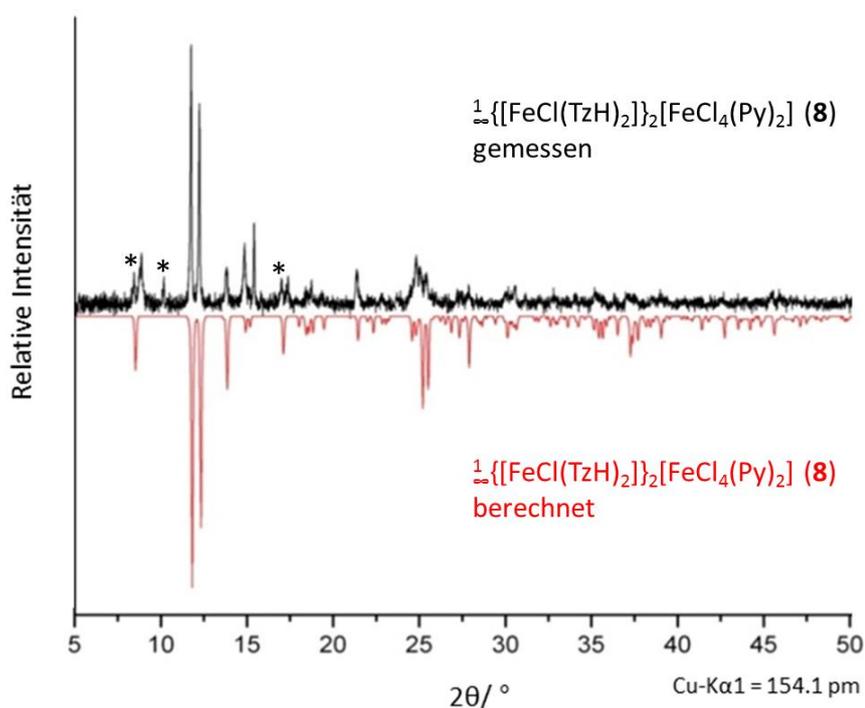
Die interatomaren Abstände in den eindimensionalen Strängen betragen zwischen Fe und N 217.5(7) pm (Fe1-N1), 216.0(8) pm (Fe1-N4), 217.7(7) pm (Fe2-N2) und 216.7(8) pm (Fe2-N5) sowie 249.3(2) pm (Fe1-Cl1) und 249.1(2) pm (Fe2-Cl1) zwischen Fe und den verbrückenden Chloridliganden. Diese Werte entsprechen ähnlichen literaturbekannten Verbindungen wie etwa dem Mn-haltigen Koordinationspolymer  $[\text{MnCl}_2(4,4'\text{-Bipy})]_n$  (4,4'-Bipy = 4,4'-Bipyridin), in welchem der Abstand zwischen dem zentralen Mn-Atom und den verbrückend vorliegenden Chloridliganden 255.2 pm beträgt. <sup>[229]</sup> Ähnliche Fe-N-Abstände finden sich beispielsweise in den Koordinationspolymeren  $[\text{Fe}_5(\text{TzH})_2(\text{SO}_4)_4 \cdot (\text{OH})_2]$  und  $[\text{Fe}_3(\text{TzH})_3(\text{HSO}_4)(\text{SO}_4)_2(\text{OH})] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Fe-N-Abstände: 216.4 und 217.7 pm). <sup>[103]</sup>

Auch die Fe-N- und Fe-Cl-Atomabstände der komplexen Gegenionen liegen im erwarteten Bereich, sie betragen 219.4(7) pm (Fe3-N7) sowie 255.0(2) pm (Fe3-Cl2) und 251.9(2) pm (Fe3-Cl3) und stimmen gut mit den Werten vergleichbarer Verbindungen wie dem monomeren Komplex  $[\text{FeCl}_2(\text{Py})_4]$  überein (Fe-N-Abstand: 222.9 pm, Fe-Cl-Abstand: 243.0 pm). <sup>[230]</sup>

Aufgrund der hohen Restelektronendichte sowie den nicht zufriedenstellenden Gütefaktoren, die entweder auf eine fehlerhafte Rechnung oder eine geringe Kristallqualität hindeuten können, wurde zunächst ein besser geeignetes Kristallindividuum gesucht, um die Einkristallstrukturanalyse zu wiederholen. Da ein geeigneter Kristall nicht gefunden werden konnte, wurde der Datensatz auf ein eventuelles Zwillingsproblem untersucht. Dazu wurde das Programm Cell\_now Version 2008/4 verwendet. Des Weiteren wurde mit Hilfe des Programms PLATON Version 1.17 die Symmetrie des berechneten Kristallsystems bzw. der Raumgruppe überprüft. Allerdings konnte keine Zwillingsdomäne und auch keine höhere Symmetrie ermittelt werden, sodass davon ausgegangen wird, dass die hohe

Restelektronendichte auf die geringe Qualität des röntgenographisch analysierten Einkristalls zurückzuführen ist und nicht auf eine fehlerhafte Rechnung. Der Vergleich der pulverdiffraktometrisch untersuchten Bulksubstanz mit dem anhand der Einkristalldaten von  $\frac{1}{2}\{[\text{FeCl}(\text{TzH})_2]\}_2[\text{FeCl}_4(\text{Py})_2]$  (**8**) zeigt, dass alle Reflexe des simulierten Diffraktogramms auch im Beugungsbild des gemessenen Diffraktogramms zu finden sind, allerdings treten im Diffraktogramm des untersuchten Feststoffgemenges zusätzliche Reflexe auf (Abb. 4.13). Die mit Sternchen (\*) markierten Reflexe im gemessenen Diffraktogramm deuten auf eine Nebenphase hin, die weder den eingesetzten Edukten, noch anderen, im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Verbindungen entspricht. Auch der Abgleich mit den Daten der PDF2-Datenbank ergab keine Übereinstimmung.

Es kann im Rahmen dieser Arbeit nicht gänzlich ausgeschlossen werden, dass eine fehlerhafte Bestimmung der Einkristallstruktur die Abweichungen von simuliertem und gemessenem Diffraktogramm bedingt. Allerdings wird aufgrund der Plausibilität des anhand der röntgenographischen Daten ermittelten Strukturmotivs und der Untersuchung des Datensatzes mittels Cell\_now und PLATON davon ausgegangen, dass die aus der Analyse des Einkristalls berechnete Struktur korrekt beschrieben wurde.



**Abb. 4.13** Vergleich zwischen gemessenem Pulverdiffraktogramm der Bulksubstanz von  $\frac{1}{2}\{[\text{FeCl}(\text{TzH})_2]\}_2[\text{FeCl}_4(\text{Py})_2]$  (**8**) und dem aus Einkristallstrukturdaten simulierten Diffraktogramm von **8**.

#### 4.1.6 Strukturelle Charakterisierung von $\text{[MnCl(Tz)(TzH)]}$ (9)

Die Struktur des dreidimensionalen Koordinationspolymers  $\text{[MnCl(Tz)(TzH)]}$  (9) konnte im Rahmen dieser Promotion röntgenographisch aufgeklärt werden. Die entsprechenden kristallographischen Daten sind in Tabelle 4.6 zusammengefasst, die resultierenden interatomaren Abstände und Winkel befinden sich in Tabelle 4.8.

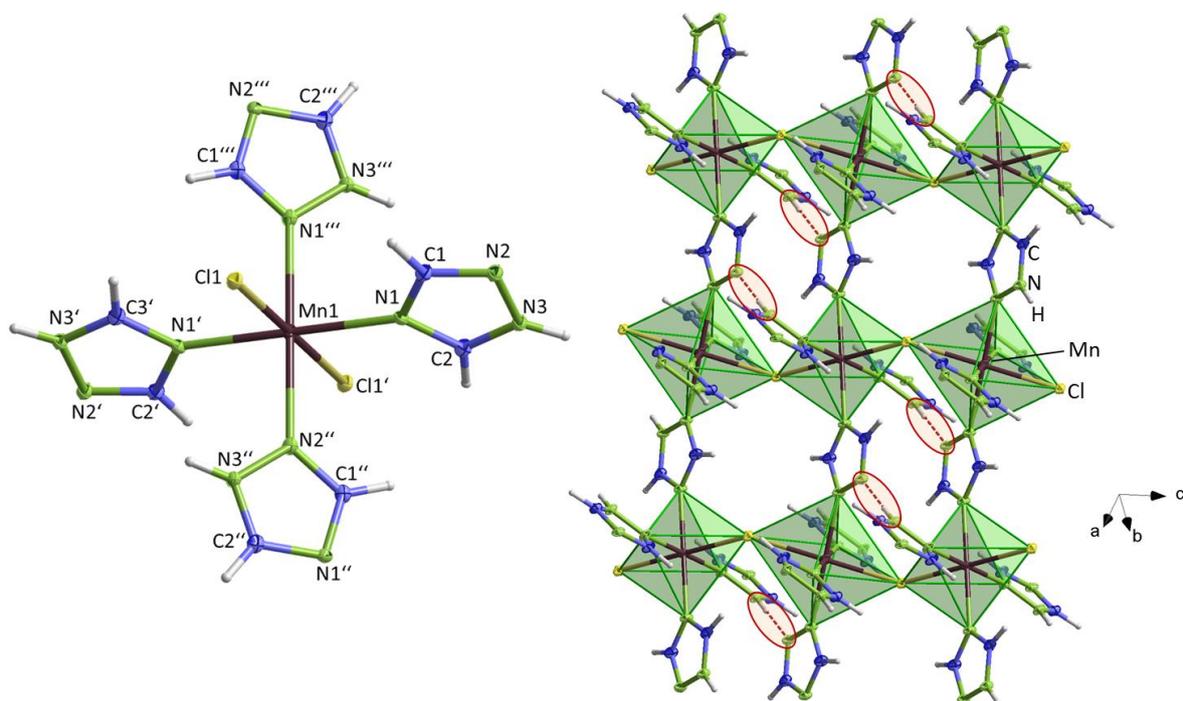
**Tabelle 4.6** Kristallographische Daten der Verbindung  $\text{[MnCl(Tz)(TzH)]}$  (9).

<b>Mn (9)</b>	
Summenformel	MnClN <sub>6</sub> C <sub>4</sub> H <sub>5</sub>
Molare Masse/ g·mol <sup>-1</sup>	227.53
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>I2/a</i>
Gitterparameter/ pm	a = 939.16(14)
	b = 900.91(8)
	c = 971.8(2)
Winkel/ °	β = 91.23(2)
Zellvolumen/ 10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup>	822.0(2)
Z	4
ρ <sub>calc</sub> / g·cm <sup>-3</sup>	1.838
μ/ cm <sup>-1</sup>	18.8
F(000)	452
Messtemperatur/ K	100(2)
Messbereich/ °	6.17 < 2θ < 56.59
Zahl der gemessenen Reflexe	5902
Zahl der unabhängigen Reflexe	1024
Zahl der verfeinerten Parameter	57
R <sub>1</sub> für Reflexe mit F <sub>0</sub> > 2σ(F <sub>0</sub> ) <sup>a</sup>	0.0331
R <sub>1</sub> (alle) <sup>a</sup>	0.0355
wR <sub>2</sub> (alle) <sup>b</sup>	0.0725
S	1.386
max./ min. Restelektronendichte (e <sup>-</sup> /10 <sup>6</sup> pm)	0.426/-0.649

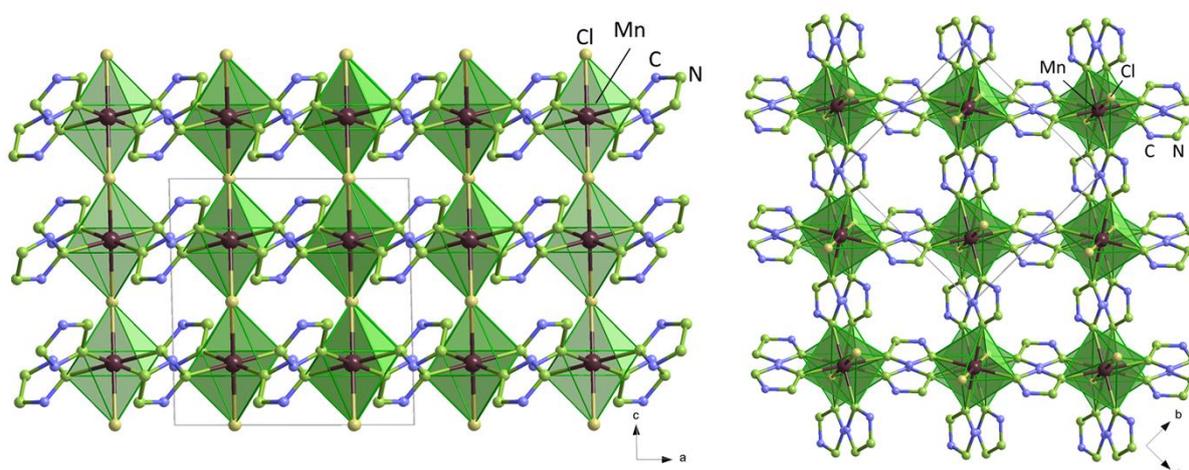
<sup>a</sup> R<sub>1</sub> = Σ[|F<sub>o</sub>| - |F<sub>c</sub>|] / Σ[|F<sub>o</sub>|] <sup>b</sup> wR<sub>2</sub> = [Σ w F<sub>o</sub><sup>2</sup> - F<sub>c</sub><sup>2</sup>]<sup>2</sup> / Σ w [F<sub>o</sub><sup>4</sup>]<sup>1/2</sup>  
mit F<sub>o</sub> = beobachteter Strukturfaktor, F<sub>c</sub> = berechneter Strukturfaktor.

Das dreidimensionale Koordinationspolymer  $\text{[MnCl(Tz)(TzH)]}$  (9) kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe *I2/a* mit Z = 4. Da der monokline Winkel β in

der Standardaufstellung der Raumgruppe einen Wert  $> 120^\circ$  annimmt, wurde die innen-zentrierte Aufstellung mit  $\beta = 91.23(2)^\circ$  gewählt.



**Abb. 4.14** Links: Koordinationssphäre der Verbindung  $\text{[MnCl(Tz)(TzH)]}$  (**9**). Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome mit Ausnahme der H-Atome. Die H-Atome an Ringposition 3 weisen einen Besetzungsfaktor von 0.5 auf. Symmetrieeoperationen:  $' 1/2-x, 3/2-y, -3/2-z$ ;  $'' -x, 1/2+y, -3/2-z$ ;  $''' 1/2+x, 1-y, z$ . Rechts: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von **9** mit eingezeichneten N-H $\cdots$ N-Wasserstoffbrückenbindungen an Ringposition 3.



**Abb. 4.15** Elementarzelle des dreidimensionalen Koordinationspolymers  $\text{[MnCl(Tz)(TzH)]}$  (**9**) entlang der b- sowie der c-Achse. H-Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

Das zentrale  $\text{Mn}^{2+}$ -Kation besetzt eine unabhängige kristallographische Lage und wird leicht verzerrt oktaedrisch durch zwei *trans*-ständige Chloridliganden sowie vier Stickstoffatome koordiniert. Abb. 4.14 links zeigt die oktaedrische Koordinationssphäre von Verbindung **9**. Das an Ringposition 3 befindliche H-Atom weist einen Besetzungsfaktor von 0.5 auf, sodass letztendlich eine Koordinationssphäre bestehend aus zwei Chloridionen, zwei neutralen TzH-Liganden und zwei Triazol-Ionen ( $\text{Tz}^-$ ) resultiert. Dieses auch chemisch sinnvolle Strukturmotiv ist in Abb. 4.14 rechts in einem etwas größeren Ausschnitt der Kristallstruktur gezeigt. Die Ringposition 3 ist alternierend mit und ohne Proton dargestellt, ein TzH-Ligand ist jeweils mit einem Triazol-Ring über eine intramolekulare N-H...N-Wasserstoffbrücke mit einer Länge von 175.1(3) pm verbunden (rot eingekreist).

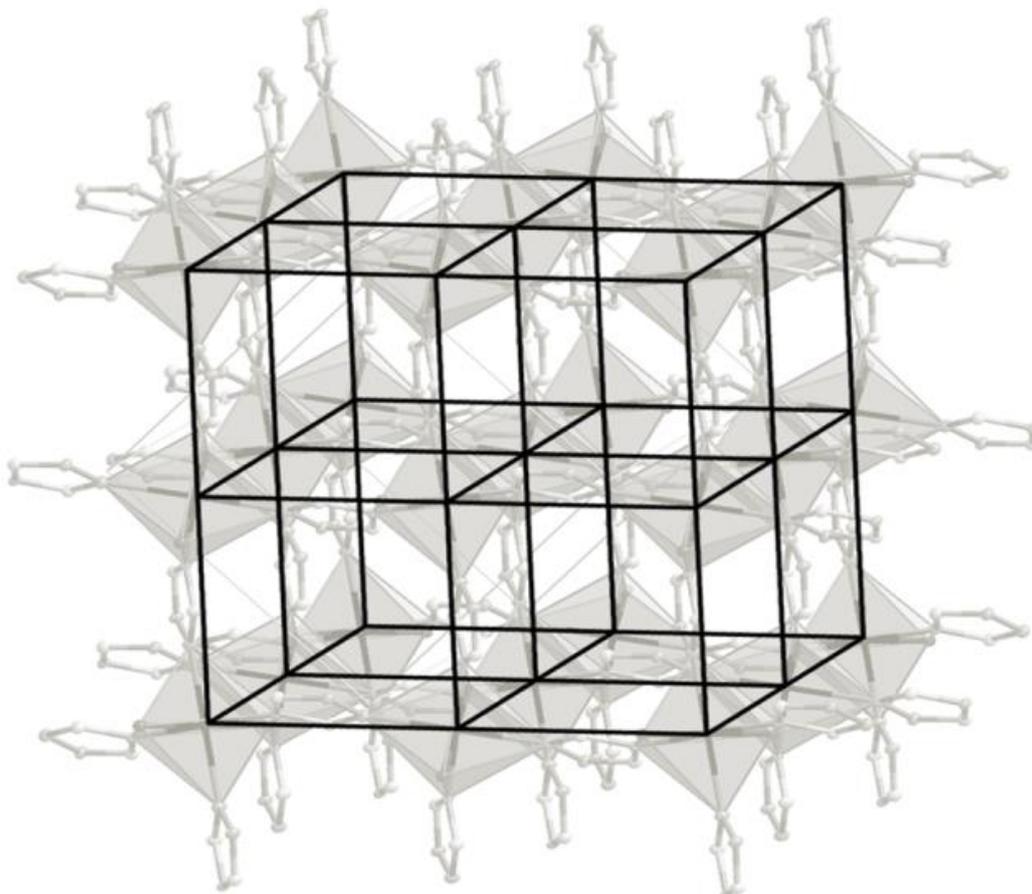
Benachbarte Metallzentren werden entlang der *c*-Achse über Chloridbrücken mit einem interatomaren Mn1-Cl1-Abstand von 258.52(5) pm zu eindimensionalen Strängen mit Zickzack-Anordnung verknüpft. Die Vernetzung der einzelnen Stränge erfolgt durch Verknüpfung der Metallzentren über die  $\mu$ -N1-N2-koordinierenden aromatischen TzH- und Tz-Liganden, sodass ein dreidimensionales Netzwerk resultiert ( Abb. 4.15).

Der Mn1-N1-Abstand beträgt in dieser Struktur 222.3(2) pm, der interatomare Abstand zwischen Mn1 und N2'' beträgt 226.5(2) pm. Die Winkel um das Metallzentrum weichen mit  $86.03(5)^\circ$  (Cl1-Mn1-N2''),  $90.47(7)^\circ$  (N1-Mn1-N2'') und  $91.30(5)^\circ$  (Cl1-Mn1-N1) nur leicht von den  $90^\circ$  des idealen Oktaederwinkels ab. Diese Werte sind in guter Übereinstimmung mit vergleichbaren Verbindungen mit ähnlicher Koordinationssphäre, wie beispielsweise dem Mn-haltigen Koordinationspolymer  $[\text{MnCl}_2(4,4'\text{-Bipy})]_n$  (4,4'-Bipy = 4,4'-Bipyridin), in welchem der Abstand zwischen dem zentralen Mn-Atom und den verbrückend vorliegenden Chloridliganden 255.2 pm beträgt. [229] Vergleichbare Mn-N-Abstände finden sich im Koordinationspolymer  $[\text{Mn}_5(\text{Htrz})_2(\text{SO}_4)_4(\text{OH})_2]$  (Mn-N-Abstand: 224.8 pm). [103]

Der Strukturtyp von Verbindung **9** entspricht einer verzerrten Variante der  $\text{ReO}_3$ -Struktur, die sich durch Eckenverknüpfung aller Oktaeder mit den nächsten Nachbarn kennzeichnet. Die topologische Untersuchung des Koordinationspolymers  $\mathfrak{z}_6[\text{MnCl}(\text{Tz})(\text{TzH})]$  (**9**) erfolgte unter Zuhilfenahme des Programms ToposPro Version 5.0.2.1.

Jedes Konnektivitätszentrum in Verbindung **9** ist mit sechs nächsten Zentren verbunden und bei allen Umläufen handelt es sich um Viererumläufe, sodass ein uninodales 4c-Netz

mit dem Punktsymbol ( $6^4$ ) resultiert. Das zugrundeliegende Vertex-Symbol ist demnach [4.4.4.4.4.4.4.4.4.4.4.4.4.4.4.4] (Abb. 4.16).



**Abb. 4.16** Netzwerktopologie der Verbindung  $\mathfrak{z}[\text{MnCl}(\text{Tz})(\text{TzH})]$  (**9**).

#### **4.1.7 Strukturelle Charakterisierung von $\mathfrak{z}\{[\text{Mn}_5\text{Cl}_3(\text{Tz})_7(\text{TzH})_2]\}_2 \cdot \text{NET}_3\text{HCl}$ (**10**)**

Das dreidimensionale Koordinationspolymer  $\mathfrak{z}\{[\text{Mn}_5\text{Cl}_3(\text{Tz})_7(\text{TzH})_2]\}_2 \cdot \text{NET}_3\text{HCl}$  (**10**) konnte durch Einkristallstrukturanalyse strukturell charakterisiert werden. In Tabelle 4.7 sind die so erhaltenen röntgenographischen Daten zusammengefasst, die resultierenden interatomaren Abstände und Winkel sind in Tabelle 4.8 aufgeführt.

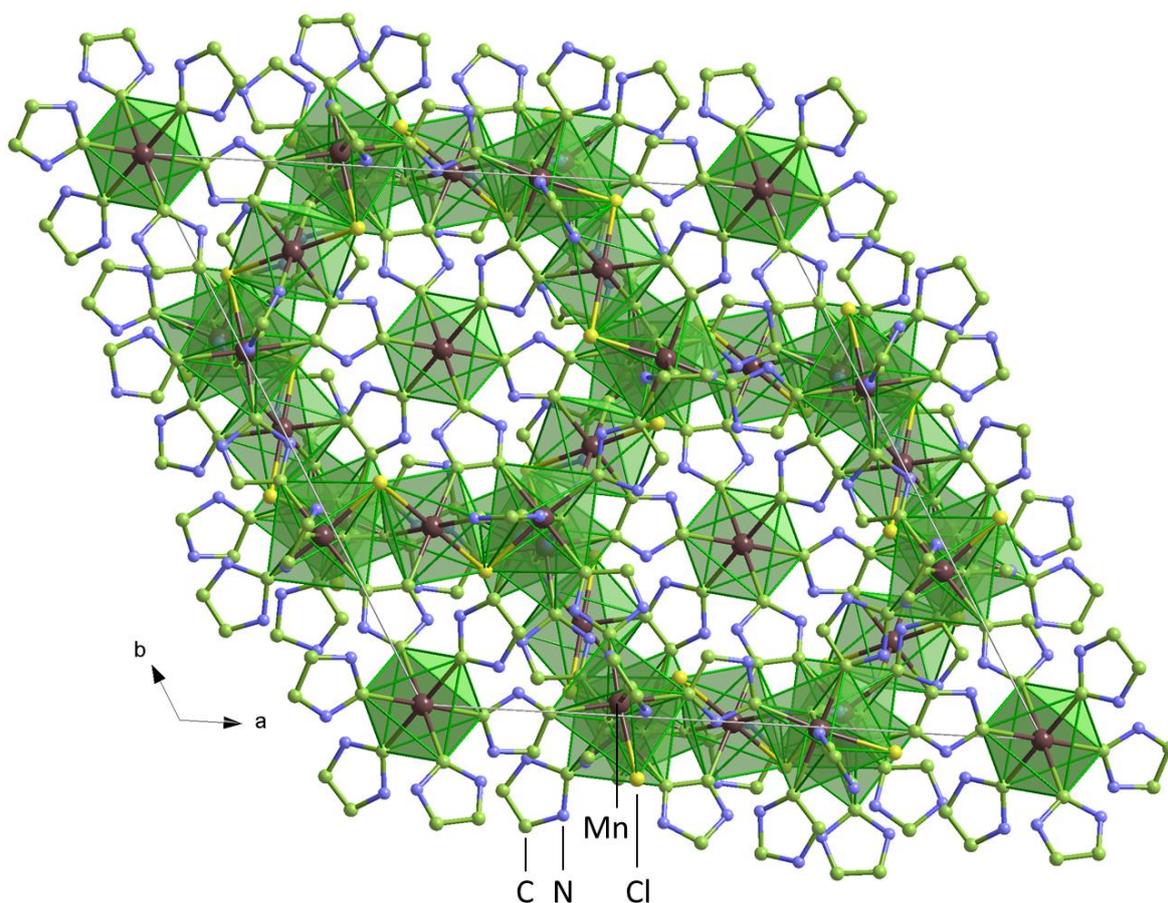
**Tabelle 4.7** Kristallographische Daten der Verbindung  $\mathfrak{z}\{[\text{Mn}_5\text{Cl}_3(\text{Tz})_7(\text{TzH})_2]\}_2 \cdot \text{NEt}_3\text{HCl}$  (**10**).

<b>Mn (10)</b>	
Summenformel	$\text{Mn}_{10}\text{Cl}_7\text{N}_{55}\text{C}_{41}\text{H}_{61}$
Molare Masse/ $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	2130.15
Kristallsystem	trigonal
Raumgruppe	$R\bar{3}$
Gitterparameter/ pm	$a = 1975.06(7)$ $c = 1950.27(8)$
Zellvolumen/ $10^6\text{pm}^3$	6588.5(4)
Z	3
$\rho_{\text{calc}}/ \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.611
$\mu/ \text{cm}^{-1}$	16.64
F(000)	3190
Messtemperatur/ K	100(2)
Messbereich/ °	$3.16 < 2\theta < 60.18$
Zahl der gemessenen Reflexe	35371
Zahl der unabhängigen Reflexe	4007
Zahl der verfeinerten Parameter	203
$R_1$ für Reflexe mit $F_0 > 2\sigma(F_0)^a$	0.0449
$R_1$ (alle) <sup>a</sup>	0.0594
$wR_2$ (alle) <sup>b</sup>	0.13.75
S	1.079
max./ min. Restelektronendichte ( $e^-/10^6 \text{ pm}$ )	1.696/-0.771

<sup>a</sup>  $R_1 = \sum [ |F_o| - |F_c| ] / \sum [ |F_o| ]$  <sup>b</sup>  $wR_2 = [ \sum w F_o^2 - F_c^2 ]^2 / \sum w [ F_o^4 ]^{1/2}$   
mit  $F_o$  = beobachteter Strukturfaktor,  $F_c$  = berechneter Strukturfaktor.

Die Verbindung  $\mathfrak{z}\{[\text{Mn}_5\text{Cl}_3(\text{Tz})_7(\text{TzH})_2]\}_2 \cdot \text{NEt}_3\text{HCl}$  (**10**) kristallisiert in der trigonalen Raumgruppe  $R\bar{3}$  mit drei unabhängigen kristallographischen  $\text{Mn}^{2+}$ -Zentren, die alle eine oktaedrische Koordinationssphäre aufweisen. Zusätzlich in den Kavitäten vorliegendes  $\text{NEt}_3\text{HCl}$  ist stark fehlgeordnet und wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit in den folgenden Abbildungen nicht dargestellt. Abb. 4.17 zeigt die Elementarzelle von **10** mit Blickrichtung entlang der c-Achse.

Die drei unabhängigen kristallographischen Metallzentren und ihre erweiterten Koordinationssphären sind in Abb. 4.18 einzeln dargestellt, Abb. 4.19 zeigt die Koordinationssphären inklusive der zugehörigen Symmetrioperationen.



**Abb. 4.17** Elementarzelle des Koordinationspolymers  $\mathbb{3}\{[\text{Mn}_5\text{Cl}_3(\text{Tz})_7(\text{TzH})_2]\}_2 \cdot \text{NEt}_3\text{HCl}$  (**10**). H-Atome und eingelagertes  $\text{NEt}_3\text{HCl}$  wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

Mn1, in Abb. 4.18 mit rotem Koordinationspolyeder dargestellt, wird homoleptisch durch sechs N-Donoratome von Triazol-Ationen koordiniert, die als  $\mu^3$ -verbrückende Liganden jeweils ein Mn1-, ein Mn2- und ein Mn3-Zentrum miteinander verknüpfen (Abb. 4.18a). Mn1 kommt insgesamt drei Mal pro Elementarzelle vor. Der Mn1-N1-Abstand beträgt 231.0(3) pm, alle weiteren N-Donoratome sind symmetrieäquivalent zu N1.

Das mit blauem Koordinationspolyeder gekennzeichnete Mn2-Zentrum kommt innerhalb der Verbindung  $\mathbb{3}\{[\text{Mn}_5\text{Cl}_3(\text{Tz})_7(\text{TzH})_2]\}_2 \cdot \text{NEt}_3\text{HCl}$  (**10**) am häufigsten vor, insgesamt 18 Mal pro Elementarzelle (Abb. 4.18b). Die oktaedrische Koordinationssphäre wird durch einen  $\mu$ -verbrückenden Chloridliganden, zwei  $\mu$ -verbrückende Triazol- sowie drei  $\mu^3$ -verbrückende Triazol-Ationen aufgespannt. Mn2 ist über die Chloridbrücke sowie zwei der Triazol-Ationen dreifach mit dem nächsten Mn3-Zentrum verknüpft. Die einfach verbrückenden TzH-Liganden verknüpfen jeweils zwei Mn2-Zentren miteinander.

Der interatomare Mn2-Cl1<sup>1</sup>-Abstand beträgt 255.64(9) pm, die Mn2-N-Abstände betragen 222.3(3) pm (Mn2-N6<sup>VIII</sup>), 225.2(3) pm (Mn2-N4), 225.9(3) pm (Mn2-N7), 227.2 pm (Mn2-N8<sup>VII</sup>) und 228.9(3) pm (Mn2-N2). Die Winkel um Mn2 weichen nur wenig von den perfekten Oktaederwinkeln 90 bzw. 180° ab.

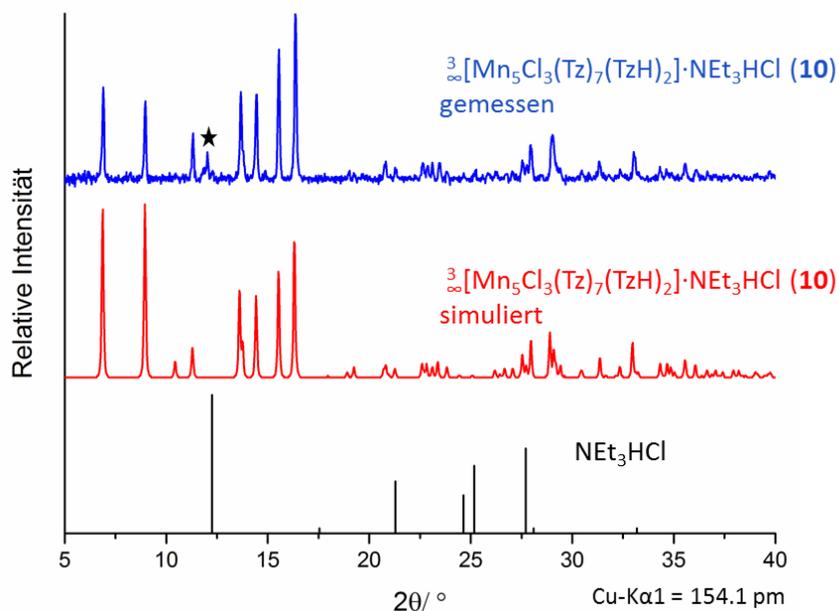
Das mit grauen Koordinationspolyedern gekennzeichnete Mn3-Metallzentrum, kommt in einer Elementarzelle neun Mal vor. Die oktaedrische Koordinationssphäre wird durch zwei  $\mu$ -verbrückende Chloridliganden in *trans*-Position zueinander und vier  $\mu^3$ -verbrückende Triazol-Liganden aufgespannt (Abb. 4.18c). Jeweils ein Chloridligand sowie zwei der Triazol-Ringe verknüpfen Mn3 dreifach mit den beiden benachbarten Mn2-Metallzentren. Durch den  $\mu^3$ -Verbrückungsmodus der Triazol-Anionen, kommt es außerdem noch zur Verknüpfung jedes Mn3-Zentrums mit zwei weiteren Mn2-Zentren und zwei Mn1-Zentren. Der interatomare Abstand zwischen Mn3 und Cl1 beträgt 256.06(8) pm, die Mn3-N-Abstände betragen 217.5(3) pm (Mn3-N5) und 225.8(3) pm (Mn3-N3).

Die Mn-Cl-Atomabstände in Koordinationspolymer **10** sind in guter Übereinstimmung mit vergleichbaren Verbindungen mit ähnlicher Koordinationssphäre, wie beispielsweise dem Mn-haltigen Koordinationspolymer [MnCl<sub>2</sub>(4,4'-Bipy)]<sub>n</sub> (4,4'-Bipy = 4,4'-Bipyridin), in welchem der Abstand zwischen dem zentralen Mn-Atom und den verbrückend vorliegenden Chloridliganden 255.2 pm beträgt. [229] Die Mn-N-Abstände weisen mit Werten von 217.6(3) - 230.9(3) pm allerdings eine starke Streuung auf, die darauf schließen könnte, dass es sich bei den Metallzentren nicht ausschließlich um Mn(II), sondern anteilig auch um Mn in der Oxidationsstufe +3 handeln könnte.

Der Vergleich mit literaturbekannten, gemischtvalenten Mn(II)/Mn(III)-Koordinationsverbindungen zeigt jedoch, dass Mn(III)-N<sub>TzH</sub>-Abstände etwa 206 pm [231] betragen und somit deutlich kürzer sind als die ermittelten Mn-N-Abstände in Verbindung **10**. Des Weiteren weisen auch vergleichbare Mn(II)-haltige Verbindungen mit zu Verbindung **10** ähnlicher Koordinationssphäre Mn-N-Abstände auf, die einen weiten Bereich umfassen: In der clusterartigen Verbindung [Mn<sub>7</sub>(Tz)<sub>8</sub>(CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>] $\cdot$ 2.5H<sub>2</sub>O betragen die Mn-N-Abstände 217 - 225 pm. [103] In [{Mn( $\mu$ -L)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>{Mn<sub>3</sub>( $\mu^3$ -Cl)}<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> $\cdot$ 2MeOH $\cdot$ 6H<sub>2</sub>O (H<sub>2</sub>L = 2,6-Bis[5-(2-pyridinyl)-1H-triazol-3-yl]pyridin liegen die Mn-N-Abstände zwischen 218 und 250 pm. [232] Um Mn(II)- und Mn(III)-Zentren voneinander zu unterscheiden, wäre eine



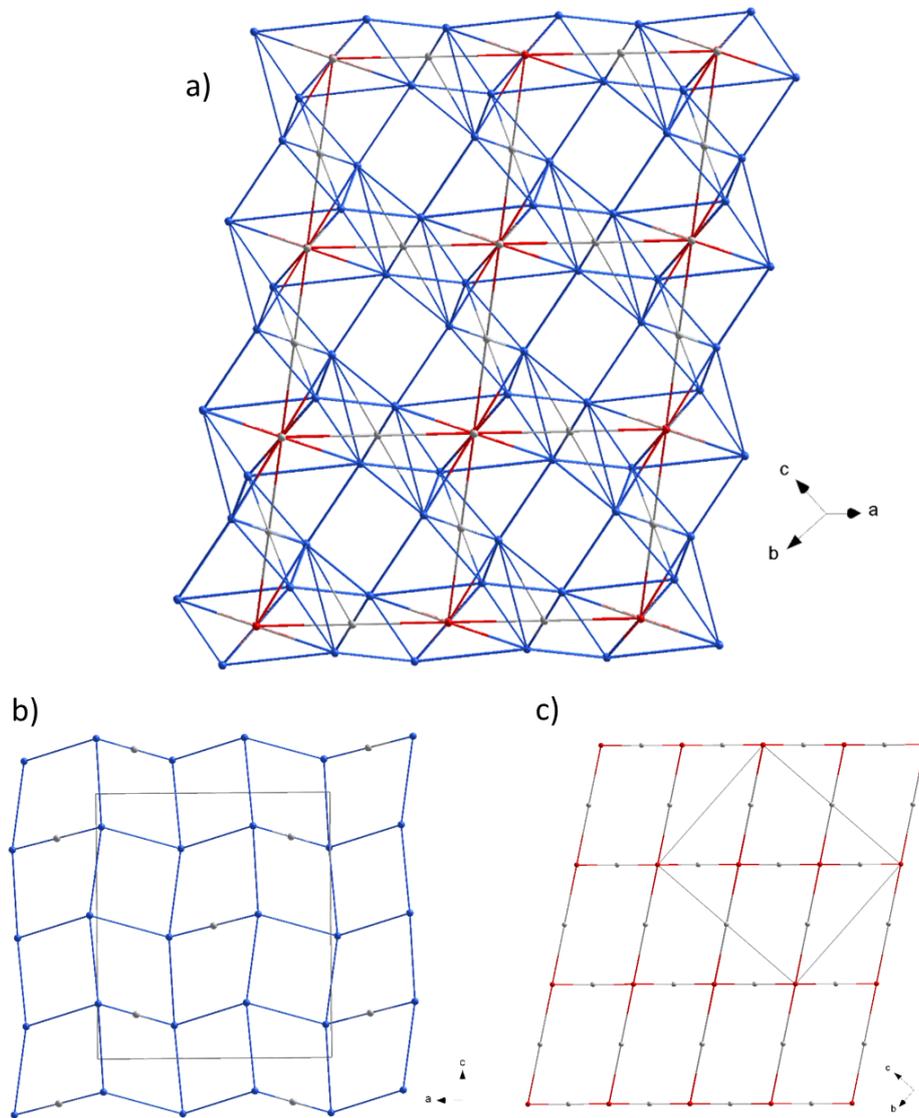
Zusätzlich zur Einkristallstrukturanalyse wurde auch eine röntgenographische Untersuchung der Bulksubstanz von Verbindung **10** durchgeführt. Der Vergleich von gemessenem und anhand der erhaltenen Einkristallstrukturdaten simuliertem Diffraktogramm zeigt eine gute Übereinstimmung der Reflexe hinsichtlich ihrer Intensitäten und Lagen. Ein im gemessenen Diffraktogramm zusätzlich auftretender Reflex bei  $12.3^\circ$  in  $2\theta$  (in Abb. 4.20 mit Sternchen markiert), ist auf Triethylammoniumchlorid zurückzuführen, welches bei der Synthese als Nebenprodukt auftritt.



**Abb. 4.20** Vergleich zwischen gemessenem und simuliertem Diffraktogramm des Koordinationspolymers  $\infty[\text{Mn}_5\text{Cl}_3(\text{Tz})_7(\text{TzH})_2] \cdot \text{NEt}_3\text{HCl}$  (**10**). Der mit Sternchen markierte Reflex kann Triethylammoniumchlorid zugeordnet werden, welches bei der Synthese als Nebenprodukt entsteht.

Die komplizierte Topologie des dreidimensionalen Netzwerks ist in Abb. 4. 21 dargestellt. Dabei entspricht der Farbcode dem der drei kristallographisch unabhängigen Mn-Zentren in Abb. 4. 18: Mn1 ist rot dargestellt, Mn2 blau und Mn3 grau. Die in Abb. 4.21 eingezeichneten Linien sind keine realen Bindungen, sondern die Verknüpfungen der Konnektivitätszentren unter der Annahme, dass alle Linker topologisch gleichgestellt sind. Die Betrachtung der vollständigen Konnektivitäten der drei Metallzentren ergibt eine (6,7,12)-Verknüpfung. Die Betrachtung eines zweidimensionalen Schichtausschnittes in der ac-sowie in der bc-Ebene zeigt, dass es sich innerhalb einer Schicht jeweils um Konnektivitätszentren mit einer Konnektivität von vier und Viererumläufen als kleinste Umläufe handelt. Die Verknüpfung der Schichten zum vollständigen Netz ergibt dann ein uninodales

6c-Netz mit dem Punktsymbol  $(3^{12}.4^{18}.5^{18}.6^{12}.7^6)(3^4.4^{10}.5^6.6)_6(3^6.4^6.5^3)_3$ , was mit Hilfe des Programms ToposPro Version 5.0.2.1 ermittelt wurde.



**Abb. 4.21** a) Darstellung der vollständigen Netzwerktopologie von  $3\{[Mn_5Cl_3(Tz)_7(TzH)_2]\}_2 \cdot NEt_3HCl$  (**10**), b) zweidimensionaler Ausschnitt des Netzes in der ac-Ebene, c) zweidimensionaler Ausschnitt des Netzes entlang der bc-Ebene. Die Linien stellen keine Bindungen, sondern topologische Verknüpfungen der Konnektivitätszentren unter der Annahme, dass alle Linker topologisch identisch sind, dar. Der Farbcode der Knotenpunkte entspricht dabei dem der drei kristallographisch unabhängigen Mn-Zentren in Abb. 4.18: Mn1: rot, Mn2: blau, Mn3: grau.

**Tabelle 4.8** Ausgewählte interatomare Abstände von  $[\text{MCl}_2(\text{TzH})_4]$  ( $\text{M} = \text{Mn}$  (1) und  $\text{Fe}$  (2)),  $[\text{ZnCl}_2(\text{TzH})_2]$  (3),  $\text{[FeCl(TzH)}_2\text{]Cl}$  (4),  $\text{[FeCl}_2(\text{TzH})]$  (5),  $\text{[FeCl(TzH)}_2\text{]}_2\text{[FeCl}_4(\text{Py})_2]$  (8),  $\text{[MnCl(Tz)(TzH)]}$  (9) und  $\text{[Mn}_5\text{Cl}_3(\text{Tz})_7(\text{TzH})_2\text{]}_2 \cdot \text{NEt}_3\text{HCl}$  (10).

Atome	Atomabstände/ pm		Atome	Winkel	
	Mn (1)	Fe (2)		Mn (1)	Fe (2)
M1-Cl1	257.3(2)	252.7(2)	Cl1-M1-N1	87.6(2)	88.37(13)
M1-N1	224.8(6)	216.1(4)	Cl1-M1-N4	91.0(2)	91.28(11)
M1-N4	224.4(5)	215.2(4)	N1-M1-N4	88.9(2)	89.59(13)
<b>Zn (3)</b>					
Zn1-Cl1	225.8(10)		Cl1-Zn1-N1	108.74(10)	
Zn1-Cl2	224.4(10)		Cl1-Zn1-Cl2	109.65(4)	
Zn1-N1	200.2(3)		Cl1-Zn1-N4	111.71(10)	
Zn1-N2	201.4(3)		N1-Zn1-N4	107.57(13)	
			N1-Zn1-Cl2	115.12(10)	
			N4-Zn1-Cl2	104.02(10)	
<b>Fe (4)</b>					
Fe1-Cl1	249.9(3)		Cl1-Fe1-N1	91.45(13)	
Fe1-N1	215.3(4)				
<b>Fe (5)</b>					
Fe1-Cl1	249.32(4)		Cl1-Fe1-N1	86.78(13)	
Fe1-N1	213.74(11)				
<b>Fe (8)</b>					
Fe1-Cl1	249.3(2)		Cl1-Fe1-N1	90.5(2)	
Fe1-N1	217.5(7)		Cl1-Fe1-N4	90.7(2)	
Fe1-N4	216.1(8)		Cl1-Fe2-N2	91.3(2)	
Fe2-Cl1	249.1(2)		Cl1-Fe1-N5	90.1(2)	
Fe2-N2	217.7(7)		Cl2-Fe3-Cl3	91.72(8)	
Fe2-N5	216.7(8)		Cl2-Fe3-N7	89.7(2)	
Fe3-Cl2	255.0(2)		Cl3-Fe3-N7	90.7(2)	
Fe3-Cl3	251.9(2)				
Fe3-N7	219.4(7)				
<b>Mn (9)</b>					
Mn1-Cl1	258.52(5)		Cl1-Mn1-N1	91.30(5)	
Mn1-N1	222.3(2)		Cl1-Mn1-N2''	86.03(5)	
Mn1-N2''	226.5(2)		N1-Mn1-N2''	90.47(7)	

Atome	Atomabstände/ pm	Atome	Winkel
<b>Mn (10)</b>			
Mn1-N1	231.0(3)	N1-Mn1-N1 <sup>ii</sup>	93.61(9)
Mn2-N2	228.9(3)	Cl1 <sup>I</sup> -Mn2-N2	91.80(7)
Mn2-Cl1 <sup>I</sup>	255.64(9)	Cl1 <sup>I</sup> -Mn2-N4	89.54(7)
Mn2-N4	225.2(3)	Cl1 <sup>I</sup> -Mn2-N7	175.03(8)
Mn2-N6 <sup>viii</sup>	222.3(3)	N2-Mn2-N4	90.29(10)
Mn2-N7	225.9(3)	N2-Mn2-N7	93.17(11)
Mn2-N8 <sup>vii</sup>	227.2(3)	N4-Mn2-N7	90.66(11)
Mn3-Cl1	256.06(8)	Cl1-Mn3-N3	89.51(7)
Mn3-N3	225.8(3)	Cl1-Mn3-N5	90.13(8)
Mn3-N5	217.5(3)	N3-Mn3-N5	88.06(10)

## 4.2 Strukturelle Charakterisierung von 3d-Übergangsmetallchlorid-1H-Benzotriazol-Verbindungen

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden Umsetzungen mit den zweiwertigen 3d-Übergangsmetallchloriden von Mn, Fe, Co und Zn und dem Heterozyklus 1H-Benzotriazol durchgeführt. Die so erhaltenen Reaktionsprodukte wurden mittels Einkristallstrukturanalyse charakterisiert, sofern die Kristallinität der Probe dies zuließ. In diesem Kapitel werden die Ergebnisse dieser röntgenographischen Untersuchungen diskutiert. Des Weiteren werden die pulverdiffraktometrischen Messungen der erhaltenen Bulksubstanzen mit den anhand der Einkristallstrukturen simulierten Pulverdiffraktogramme verglichen, um Übereinstimmungen zwischen den Strukturen der vermessenen Kristallindividuen und den Bulksubstanzen aufzuzeigen. Obwohl der Heterozyklus BtzH drei potentielle Stickstoff-Donorfunktionalitäten aufweist, und die Synthesebedingungen von reiner Schmelzsynthese über solvensassistierter Synthese mit und ohne Zugabe einer Hilfsbase bis hin zu mechanochemischen Umsetzungen variiert wurden, konnte im Gegensatz zu den im vorangegangenen Kapitel diskutierten TzH-Verbindungen keine Koordination des Liganden über mehr als ein Stickstoffatom beobachtet werden.

Dennoch zeigen die nachfolgend diskutierten Einkristallstrukturen die Vielfalt des Reaktionssystems Übergangsmetallchlorid/BtzH, die bislang nur vereinzelt in der Literatur beschrieben wurde. [64, 112, 233-239]

Durch eine solvensassistierte Umsetzung von  $\text{CoCl}_2$  und BtzH konnten bei einer Reaktionstemperatur von  $7^\circ\text{C}$  zwei unterschiedliche Reaktionsprodukte erhalten werden, die mittels Einkristallstrukturanalyse charakterisiert wurden. Dabei handelt es sich um  $[\text{CoCl}_2(\text{BtzH})_2]$  (**11**), einen tetraedrischen Komplex, und die Verbindung  $[\text{CoCl}_2(\text{BtzH})_4] \cdot 4\text{BtzH}$  (**12**), welche ein oktaedrisch koordiniertes Metallzentrum aufweist. Durch Erhöhung der Reaktionstemperatur auf  $70^\circ\text{C}$  konnten Einkristalle der Verbindung  $\text{BtzH}_2[\text{CoCl}_3(\text{BtzH})]$  (**13**) erhalten werden.

Mittels *Liquid-assisted grinding* der Edukte mit zwei unterschiedlich polaren Lösungsmitteln wurden die isotypen Koordinationsverbindungen  $[\text{MCl}_2(\text{BtzH})_2] \cdot \text{BtzH}$  ( $\text{M} = \text{Zn}$  (**14**) und  $\text{Co}$  (**15**)) erhalten, allerdings nur als mikrokristalline Pulver. Da Verbindung **14** auch durch Schmelzsynthese ausgehend von  $\text{ZnCl}_2$  und BtzH synthetisiert und in ausreichender Kristallinität isoliert werden konnte, wurde von dieser Verbindung ein Einkristall röntgenographisch analysiert, und die Struktur der isotypen Verbindung **15** anhand der so erhaltenen Daten mittels Rietveldmethode verfeinert.

Sowohl die schmelzsynthetische und als auch die mechanochemische Umsetzung von  $\text{MnCl}_2$  und BtzH ergab das eindimensionale Koordinationspolymer  $\beta$ - $[\text{MnCl}_2(\text{BtzH})_2]$  (**16**), bei welchem benachbarte Metallzentren in der äquatorialen Ebene durch Chloridionen miteinander verbrückt werden. Verbindung **16** kristallisiert im orthorhombischen Kristallsystem und ist ein Polymorph des monoklin kristallisierenden Polymers  $\alpha$ - $[\text{MnCl}_2(\text{BtzH})_2]$  (**17**), publiziert von *Søtofte et al.* im Jahr 1984. [219]

Der Vergleich unterschiedlicher Synthesestrategien und die Resultate der mechanochemischen Umsetzungen unter Verwendung verschieden polarer Lösungsmittel zur Darstellung von **14** und **15** sowie **16** und **17** werden in Kapitel 3.2 ausführlich erläutert. An ausgesuchten Verbindungen unterschiedlicher Dimensionalität wurden Permittivitätsuntersuchungen durchgeführt. Die Diskussion dieser Struktur-Eigenschafts-Beziehungen und der Vergleich zu den TzH-haltigen Verbindungen befinden sich in Kapitel 6.

Die ausführlichen Synthesevorschriften sowie Elementaranalysen und IR-Spektren der Verbindungen **11** - **17** finden sich in Anhang 9.3.

#### 4.2.1 Strukturelle Charakterisierung von [CoCl<sub>2</sub>(BtzH)<sub>2</sub>] (11)

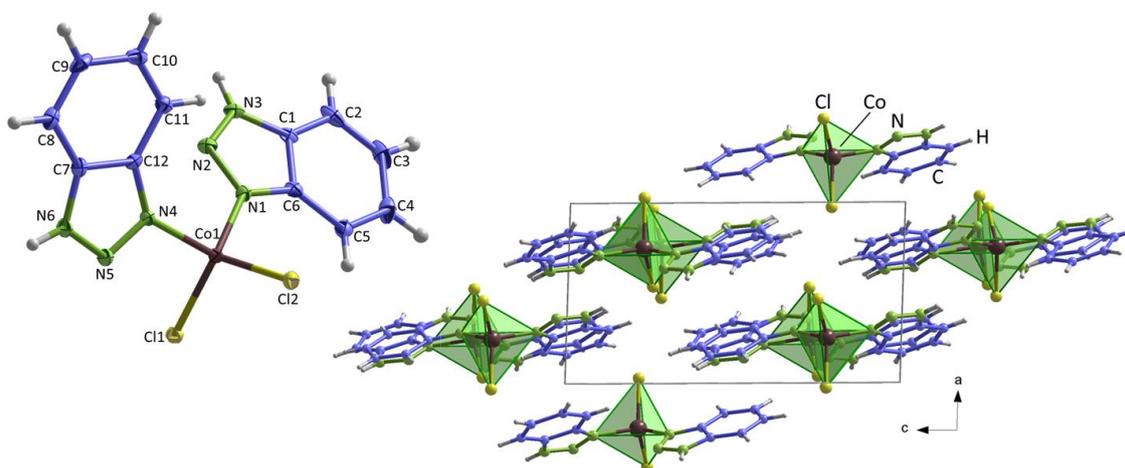
Die strukturelle Charakterisierung der Verbindung [CoCl<sub>2</sub>(BtzH)<sub>2</sub>] (11) erfolgte mittels Röntgenstrukturanalyse eines geeigneten Einkristalls. Die aus dieser Messung erhaltenen kristallographischen Daten sind in Tabelle 4.9 aufgeführt, die interatomaren Abstände und Winkel sind in Tabelle 4.15 zusammengefasst.

**Tabelle 4.9** Kristallographische Daten der Verbindung [CoCl<sub>2</sub>(BtzH)<sub>2</sub>] (11).

<b>Co (11)</b>	
Summenformel	CoCl <sub>2</sub> N <sub>6</sub> C <sub>12</sub> H <sub>10</sub>
Molare Masse/ g·mol <sup>-1</sup>	368.09
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P2<sub>1</sub>/n</i>
Gitterparameter/ pm	a = 756.0(4) b = 1392.32(9) c = 1384.9(3)
Winkel/ °	β = 92.069(2)
Zellvolumen/ 10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup>	1456.8(8)
Z	4
ρ <sub>calc</sub> / g·cm <sup>-3</sup>	1.678
μ/ cm <sup>-1</sup>	15.45
F(000)	740
Messtemperatur/ K	100(2)
Messbereich/ °	4.15 < 2θ < 56.612
Zahl der gemessenen Reflexe	21969
Zahl der unabhängigen Reflexe	3621
Zahl der verfeinerten Parameter	190
R <sub>1</sub> für Reflexe mit F <sub>0</sub> > 2σ(F <sub>0</sub> ) <sup>a</sup>	0.0319
R <sub>1</sub> (alle) <sup>a</sup>	0.0458
wR <sub>2</sub> (alle) <sup>b</sup>	0.0736
S	1.037
max./ min. Restelektronendichte (e <sup>-</sup> /10 <sup>6</sup> pm)	0.08/-0.343

<sup>a</sup> R<sub>1</sub> = Σ[|F<sub>o</sub>| - |F<sub>c</sub>|] / Σ[|F<sub>o</sub>|] <sup>b</sup> wR<sub>2</sub> = [Σ w F<sub>o</sub><sup>2</sup> - F<sub>c</sub><sup>2</sup>]<sup>2</sup> / Σ w [F<sub>o</sub><sup>4</sup>]<sup>1/2</sup> mit F<sub>o</sub> = beobachteter Strukturfaktor, F<sub>c</sub> = berechneter Strukturfaktor.

Der monomere Komplex  $[\text{CoCl}_2(\text{BtzH})_2]$  (**11**) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Abb. 4.22 zeigt die tetraedrische Koordinationssphäre um das Metallzentrum sowie die Elementarzelle entlang der b-Achse. Die Verbindung ist isotyp zu dem bereits im Jahr 1981 von *Søtofte et al.* publizierten Komplex  $[\text{ZnCl}_2(\text{BtzH})_2]$  (**11b**). [220]

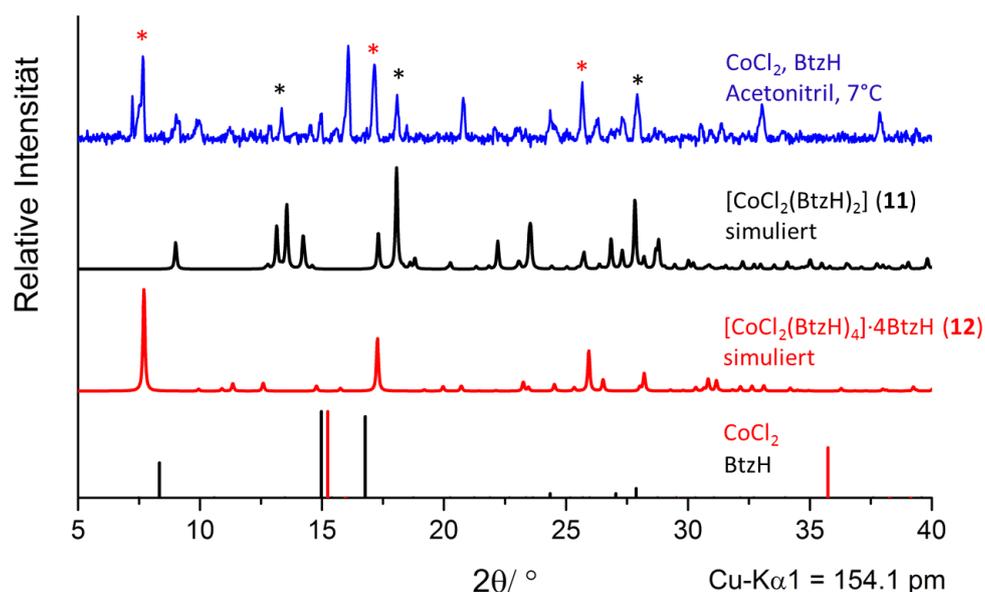


**Abb. 4.22** Links: Darstellung der Koordinationssphäre des monomeren Komplexes  $[\text{CoCl}_2(\text{BtzH})_2]$  (**11**). Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome mit Ausnahme der H-Atome. Rechts: Elementarzelle entlang der b-Achse.

Die interatomaren Abstände zwischen dem Metallzentrum und den Chloridliganden betragen 224.64(8) und 224.95(12) pm. Die Abstände zwischen Co1 und den Stickstoffatomen der beiden Benzotriazol-Liganden sind mit 200.0(2) und 202.4(2) pm etwas kürzer. Der Vergleich mit der literaturbekannten isotypen Spezies  $[\text{ZnCl}_2(\text{BtzH})_2]$  zeigt eine gute Übereinstimmung bezüglich der Atomabstände. Hier betragen die Zn-Cl-Abstände 223.55 und 224.11 pm, die Zn-N-Abstände haben Werte von 201.38 sowie 203.41 pm. [220] Auch die Winkel um das Metallzentrum weichen in beiden Komplexen etwas vom idealen Tetraederwinkel ab, der  $109.5^\circ$  beträgt.

Der Vergleich des aufgenommenen Pulverdiffraktogramms des Reaktionsgemenges, aus dem auch der Einkristall für die röntgenographische Untersuchung gewonnen wurde, mit den simulierten Diffraktogrammen von  $[\text{CoCl}_2(\text{BtzH})_2]$  (**11**) und  $[\text{CoCl}_2(\text{BtzH})_4] \cdot 4\text{BtzH}$  (**12**) zeigt, dass es sich bei dem Reaktionsansatz um ein Gemenge aus mehreren Phasen handelt (Abb. 4.23), wobei  $[\text{CoCl}_2(\text{BtzH})_2]$  (**11**) die Minoritätsphase darstellt. Die zugehörigen Reflexe sind im gemessenen Diffraktogramm (blau) mit roten Sternchen markiert.

Neben der Hauptphase  $[\text{CoCl}_2(\text{BtzH})_4] \cdot 4\text{BtzH}$  (**12**) (schwarze Sternchen), sind im Diffraktogramm weitere Reflexe zu erkennen, die auf das Vorhandensein von mindestens einer weiteren unbekannten Phase im untersuchten Feststoffgemenge hindeuten. Der entsprechende Hauptreflex bei  $15.9^\circ$  in  $2\theta$  konnte weder den Edukten zugeordnet noch konnten die Phase bzw. das Phasengemenge mit Hilfe der PDF2-Datenbank identifiziert werden. Auch durch Variation des Temperaturprogrammes konnte Verbindung **11** nicht phasenrein erhalten werden, wohingegen Verbindung **12** durch Temperaturerniedrigung als Reinsubstanz aus der Reaktion hervorging (Abb. 4.25).



**Abb. 4.23** Diffraktogramm des Gemenges, aus welchem der Kristall für die Strukturbestimmung von  $[\text{CoCl}_2(\text{BtzH})_2]$  (**11**) gewonnen wurde (blaues Diffraktogramm). Der Vergleich mit den anhand von Einkristalldaten simulierten Diffraktogrammen von  $[\text{CoCl}_2(\text{BtzH})_2]$  (**11**) und  $[\text{CoCl}_2(\text{BtzH})_4] \cdot 4\text{BtzH}$  (**12**) zeigt, dass beide Phasen im Gemenge vorliegen (die entsprechenden Reflexe sind mit roten und schwarzen Sternchen markiert). Des Weiteren liegt noch mindestens eine unbekannte Nebenphase vor, die weder den Edukten, noch einer Substanz aus der PDF2-Datenbank zugeordnet werden konnte.

#### 4.2.2 Strukturelle Charakterisierung von $[\text{CoCl}_2(\text{BtzH})_4] \cdot 4\text{BtzH}$ (**12**)

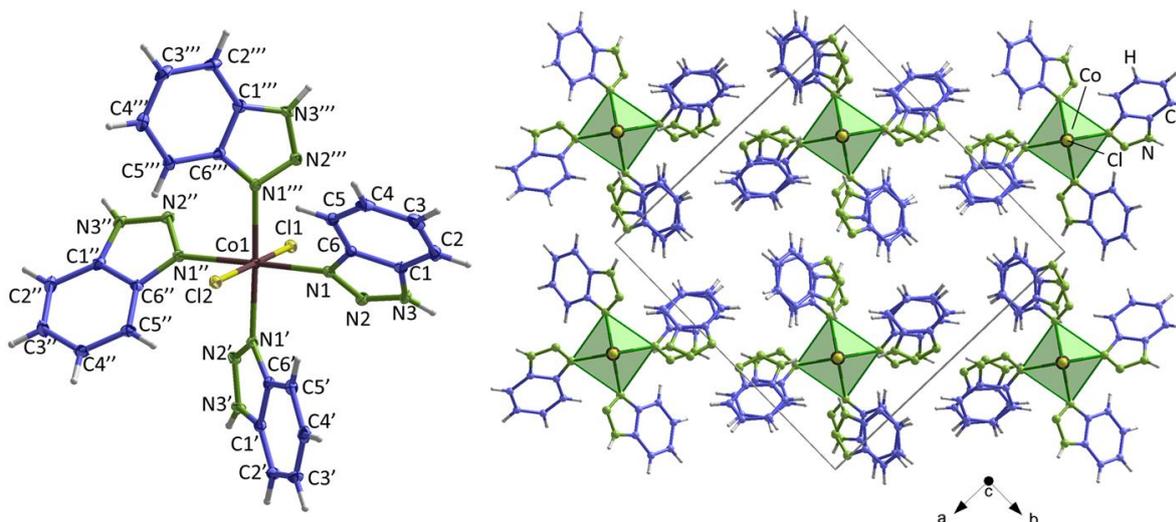
Die Struktur von  $[\text{CoCl}_2(\text{BtzH})_4] \cdot 4\text{BtzH}$  (**12**) konnte durch Einkristallstrukturanalyse aufgeklärt werden. Die daraus resultierenden röntgenographischen Daten sowie die interatomaren Abstände und Winkel befinden sich in Tabelle 4.10 und Tabelle 4.15.

**Tabelle 4.10** Kristallographische Daten der Verbindung  $[\text{CoCl}_2(\text{BtzH})_4] \cdot 4\text{BtzH}$  (**12**).

<b>Co (12)</b>	
Summenformel	$\text{CoCl}_2\text{N}_{24}\text{C}_{48}\text{H}_{40}$
Molare Masse/ $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	1082.87
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppe	$P4/n$
Gitterparameter/ pm	$a = b = 1621.9(2)$ $c = 888.65(9)$
Zellvolumen/ $10^6\text{pm}^3$	2337.7(5)
Z	2
$\rho_{\text{calc}}/ \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	1.538
$\mu/ \text{cm}^{-1}$	5.49
F(000)	1114
Messtemperatur/ K	100(2)
Messbereich/ °	$3.552 < 2\theta < 54.256$
Zahl der gemessenen Reflexe	31501
Zahl der unabhängigen Reflexe	2594
Zahl der verfeinerten Parameter	172
$R_1$ für Reflexe mit $F_0 > 2\sigma(F_0)^a$	0.0294
$R_1$ (alle) <sup>a</sup>	0.0366
$wR_2$ (alle) <sup>b</sup>	0.0790
S	1.065
max./ min. Restelektronendichte ( $e^-/10^6 \text{ pm}$ )	0.619/-0.398

<sup>a</sup>  $R_1 = \Sigma[|F_o| - |F_c|] / \Sigma|F_o|$  <sup>b</sup>  $wR_2 = [\Sigma w F_o^2 - F_c^2]^2 / \Sigma w [F_o^4]^{1/2}$  mit  $F_o$  = beobachteter Strukturfaktor,  $F_c$  = berechneter Strukturfaktor.

Die Verbindung  $[\text{CoCl}_2(\text{BtzH})_4] \cdot 4\text{BtzH}$  (**12**) kristallisiert im tetragonalen Kristallsystem in der Raumgruppe  $P4/n$  mit  $Z = 2$ . Das Metallzentrum wird in dieser Verbindung leicht verzerrt oktaedrisch durch zwei *trans*-ständige Chloridionen sowie vier Stickstoffatome von vier BtzH-Molekülen koordiniert. Durch die vier weiteren, nicht-koordinierenden BtzH-Moleküle, die pro Metallzentrum coplanar zu jedem koordinierenden BtzH-Liganden kristallisieren, ergibt sich das vollständige Strukturmotiv (Abb. 4.24).

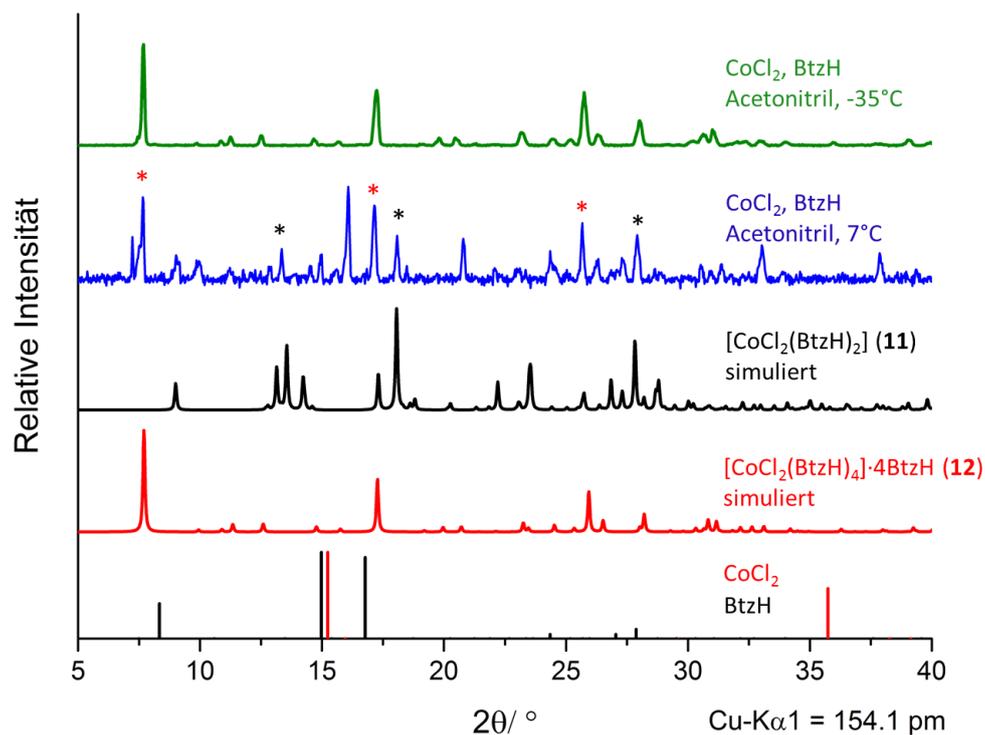


**Abb. 4.24** Links: Darstellung der Koordinationssphäre von  $[\text{CoCl}_2(\text{BtzH})_4] \cdot 4\text{BtzH}$  (**12**). Die Schwingungselipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome mit Ausnahme der H-Atome. Symmetrieeoperationen: '  $1/2-x, y, z$ ; "  $1/2-x, -1/2-y, z$ ; ""  $x, 1/2-y, z$ ; Rechts: Elementarzelle entlang der c-Achse.

Der Co1-N1-Abstand beträgt 216.53(12) pm und stimmt sehr gut mit den interatomaren Abständen vergleichbarer Verbindungen überein.

In den Co(II)-Komplexen  $[\text{Co}_{0.5}(\text{btrb})_{1.5}]\text{ClO}_4$  und  $[\text{Co}_{0.5}(\text{btrb})\text{Cl}]$  (btrb = 1,4-Bis(1,2,4-triazol-1-yl)butane) in einem Bereich von 212.5 bis 217.0 pm. <sup>[240]</sup> Die interatomaren Co-Cl-Abstände weichen mit 243.80(9) sowie 270.52(9) pm deutlich voneinander ab. Während der Co-Cl1-Abstand im erwarteten Bereich liegt, ist der Abstand zwischen Co1 und Cl2 ungewöhnlich groß. Literaturbekannte Verbindungen mit vergleichbarem Aufbau und oktaedrischer Koordinationssphäre um das zentrale Co-Atom weisen Co-Cl-Atomabstände in einem Bereich von 250 bis 261. pm auf. <sup>[240-241]</sup>

Der Vergleich des gemessenen mit dem anhand der Einkristallstrukturdaten simulierten Diffraktogramm zeigt jedoch deutlich die Richtigkeit des Strukturmotivs. Die Beugungsbilder stimmen bezüglich der Reflexlagen und -intensitäten sehr gut überein (Diffraktogramme I und IV in Abb. 4.25). Durch Erniedrigung der Reaktionstemperatur von 7°C auf -35°C konnte **12** als phasenreine Bulksubstanz erhalten werden. Die weitere Bulkanalytik befindet sich in Anhang 9.3.



**Abb. 4.25** Vergleich pulverdiffraktometrischer Untersuchungen der Umsetzung von  $\text{CoCl}_2$  und Benzotriazol in Acetonitril bei verschiedenen Reaktionstemperaturen (Diffraktogramme I und II) mit aus Einkristallstrukturdaten simulierten Diffraktogrammen von  $[\text{CoCl}_2(\text{BtzH})_2]$  (**11**) und  $[\text{CoCl}_2(\text{BtzH})_4] \cdot 4\text{BtzH}$  (**12**) sowie den Edukten (Diffraktogramme III, IV und V). Schwarze Sternchen: Reflexe, die der Verbindung  $[\text{CoCl}_2(\text{BtzH})_2]$  (**11**) zugeordnet werden können; rote Sternchen: Reflexe, die den Hauptreflexen von  $[\text{CoCl}_2(\text{BtzH})_4] \cdot 4\text{BtzH}$  (**12**) entsprechen.

### 4.2.3 Strukturelle Charakterisierung von $\text{BtzH}_2[\text{CoCl}_3(\text{BtzH})]$ (**13**)

Die salzartige Verbindung  $\text{BtzH}_2[\text{CoCl}_3(\text{BtzH})]$  (**13**) wurde mittels Einkristallstrukturanalyse röntgenographisch charakterisiert. Die entsprechenden kristallographischen Daten dieser Messung sowie interatomare Abstände und Winkel finden sich in Tabelle 4.11 und Tabelle 4.15.

$\text{BtzH}_2[\text{CoCl}_3(\text{BtzH})]$  (**13**) kristallisiert im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Das  $\text{Co(II)}$ -Metallzentrum wird leicht verzerrt tetraedrisch durch drei Chloridliganden und einen Benzotriazol-Liganden koordiniert, sodass sich für dieses Fragment eine einfach negative Ladung ergibt. Diese wird durch ein Benzotriazolium-Kation pro Metallzentrum kompensiert, welches über eine  $\text{N-H} \cdots \text{Cl}$ -Wasserstoffbrücke an das negativ geladene Komplexfragment bindet, sodass die salzartig aufgebaute Verbindung nach außen hin keine Ladung aufweist (Abb. 4.26).

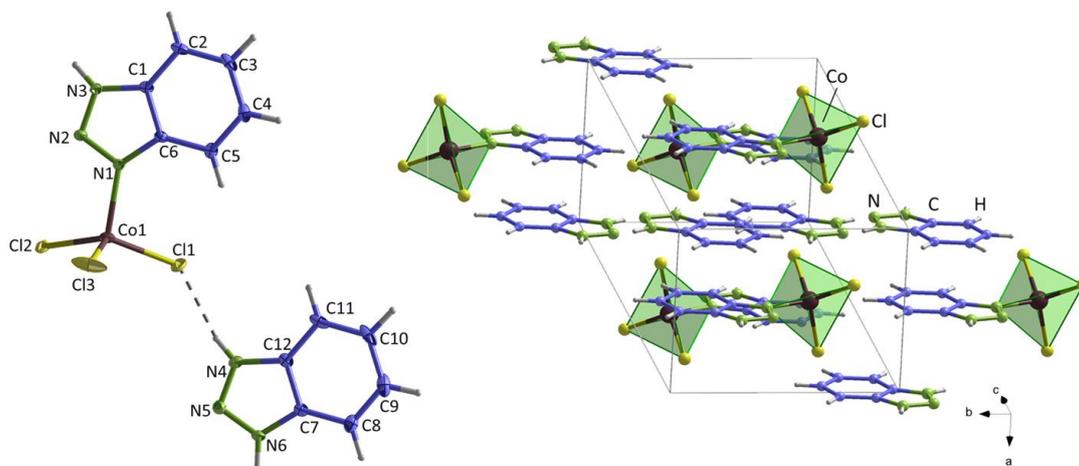
**Tabelle 4.11** Kristallographische Daten der Verbindung  $\text{BtzH}_2[\text{CoCl}_3(\text{BtzH})]$  (**13**).

<b>Co (13)</b>	
Summenformel	$\text{CoCl}_3\text{N}_6\text{C}_{12}\text{H}_{11}$
Molare Masse/ $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	404.90
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Gitterparameter/ pm	a = 671.69(13) b = 967.4(2) c = 1251.3(3)
Winkel/ °	$\alpha = 94.91(3)$ $\beta = 103.38(3)$ $\gamma = 94.97(3)$
Zellvolumen/ $10^6\text{pm}^3$	783.4(3)
Z	2
$\rho_{\text{calc}}/ \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.717
$\mu/ \text{cm}^{-1}$	16.12
F(000)	406
Messtemperatur/ K	100(2)
Messbereich/ °	$3.366 < 2\theta < 56.582$
Zahl der gemessenen Reflexe	10117
Zahl der unabhängigen Reflexe	3868
Zahl der verfeinerten Parameter	207
$R_1$ für Reflexe mit $F_0 > 2\sigma(F_0)^a$	0.0366
$R_1$ (alle) <sup>a</sup>	0.0429
$wR_2$ (alle) <sup>b</sup>	0.0888
S	1.070
max./ min. Restelektronendichte ( $e/10^6 \text{ pm}$ )	1.765/-0.555

<sup>a</sup>  $R_1 = \Sigma[|F_o| - |F_c|] / \Sigma[|F_o|]$  <sup>b</sup>  $wR_2 = [\Sigma w F_o^2 - F_c^2]^2 / \Sigma w [F_o^4]^{1/2}$  mit  $F_o$  = beobachteter Strukturfaktor,  $F_c$  = berechneter Strukturfaktor.

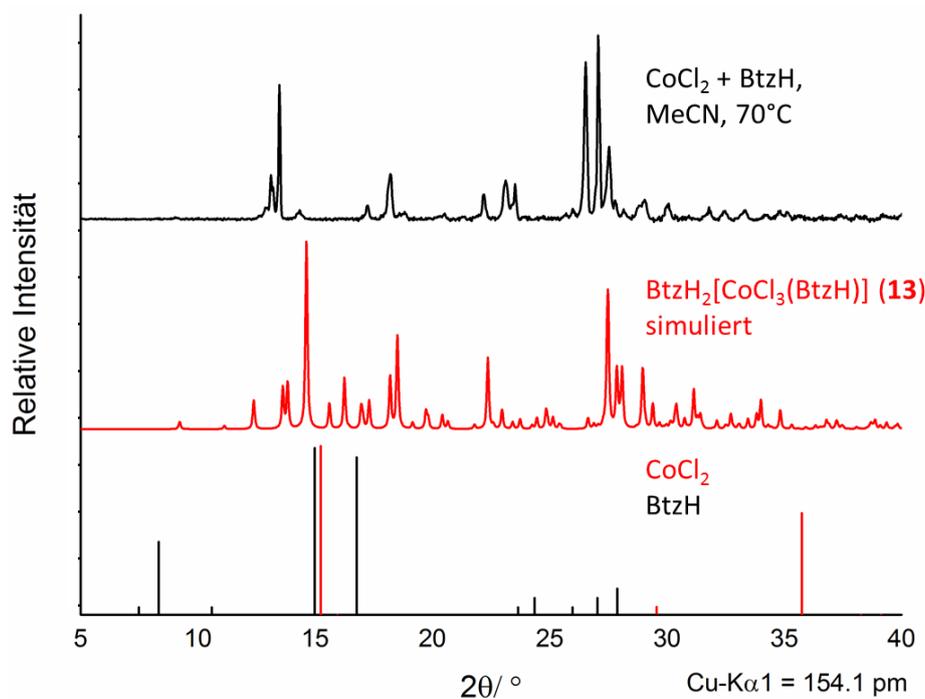
Die Co-Cl-Abstände liegen alle in einem ähnlichen Bereich: Sie betragen 226.14(8) pm für Co1-Cl1, 226.93(12) pm für Co1-Cl2 und 222.18(9) pm für Co-Cl3. Der Co1-N1-Abstand ist mit 201.67(19) pm etwas kürzer. Die Winkel um das Metallzentrum weichen etwas vom idealen Tetraederwinkel mit  $109.5^\circ$  ab, sie liegen im Bereich zwischen  $103.50(3)$  und  $117.73(4)^\circ$ . Der Vergleich der Atomabstände und Winkel in Komplex **13** mit denen vergleichbarer, literaturbekannter Verbindungen zeigt gute Übereinstimmungen. Für den Komplex  $[\text{CoCl}_2(\text{Metba})_2]$  (Metba = Methylbenzotriazol) werden in der Literatur Co-Cl-

Atomabstände in einem Bereich von 221.9 bis 222.7 pm, und Co-N-Abstände von 202.8 und 203.8 pm angegeben. <sup>[238]</sup> In  $[\text{CoCl}_3(\text{BtzH})]\cdot\text{BtzH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  betragen die Co-Cl-Abstände 221.6 bis 226.2 pm, der Co-N-Abstand beträgt 202.8 pm. <sup>[239]</sup>



**Abb. 4.26** Links: Darstellung der Koordinationssphäre von  $\text{BtzH}_2[\text{CoCl}_3(\text{BtzH})]$  (**13**). Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome mit Ausnahme der H-Atome. Rechts: Vollständig gefüllte Elementarzelle von **13**.

Der Vergleich des aus Einkristallstrukturdaten simulierten Diffraktogramms mit dem gemessenen Diffraktogramm des getrockneten Feststoffgemenges, dem der Einkristall entnommen wurde, zeigt keine Übereinstimmung hinsichtlich der Reflexlagen und -intensitäten. Deshalb kann davon ausgegangen werden, dass es sich bei dem gemessenen Einkristall um eine in sehr geringem Anteil im Feststoffgemenge vorliegende Nebenphase handelt (Abb. 4.27). Auch im Abgleich mit den Liniendiffraktogrammen der eingesetzten Edukte kann keine Übereinstimmung im Beugungsmuster gefunden werden, sodass von einer vollständigen Umsetzung der Edukte ausgegangen werden kann. Allerdings verlief auch der Abgleich des erhaltenen Diffraktogramms mit denen anderer, im Rahmen dieser Dissertation erhaltenen Verbindungen und den Daten der PDF2-Datenbank ergebnislos, sodass das Hauptprodukt dieser Reaktion noch nicht bekannt ist.



**Abb. 4.27** Vergleich des Pulverdiffraktogramms des Feststoffgemenges, aus welchem der Kristall zur Strukturbestimmung von **13** entnommen wurde, mit dem simulierten Diffraktogramm von **13** sowie den Edukten.

#### 4.2.4 Strukturelle Charakterisierung von $[\text{MCl}_2(\text{BtzH})_2]\cdot\text{BtzH}$

( $\text{M} = \text{Zn}$  (**14**) und  $\text{Co}$  (**15**) und  $\{(\text{BtzH})_2\text{H}\}\text{Cl}$  (**14b**))

Im Rahmen dieser Arbeit konnte die Kristallstruktur der Verbindung  $[\text{ZnCl}_2(\text{BtzH})_2]\cdot\text{BtzH}$  (**14**) mittels Röntgeneinkristallstrukturanalyse aufgeklärt werden. Die entsprechenden kristallographischen Daten befinden sich in Tabelle 4.12. Eine Auflistung der Atomabstände und Winkel von  $[\text{ZnCl}_2(\text{BtzH})_2]\cdot\text{BtzH}$  (**14**) ist in Tabelle 4.15 zu finden.

Die Struktur der zu **14** isotypen  $\text{Co}$ -haltigen Verbindung  $[\text{CoCl}_2(\text{BtzH})_2]\cdot\text{BtzH}$  (**15**) wurde ausgehend vom Strukturmodell von **14** unter Verwendung der Rietveldmethode verfeinert. Die Ergebnisse der Strukturverfeinerung von **15** sind in Abb. 4.30 graphisch dargestellt. Tabelle 4.12 enthält die aus der Verfeinerung resultierenden röntgenographischen Daten und Gütefaktoren.

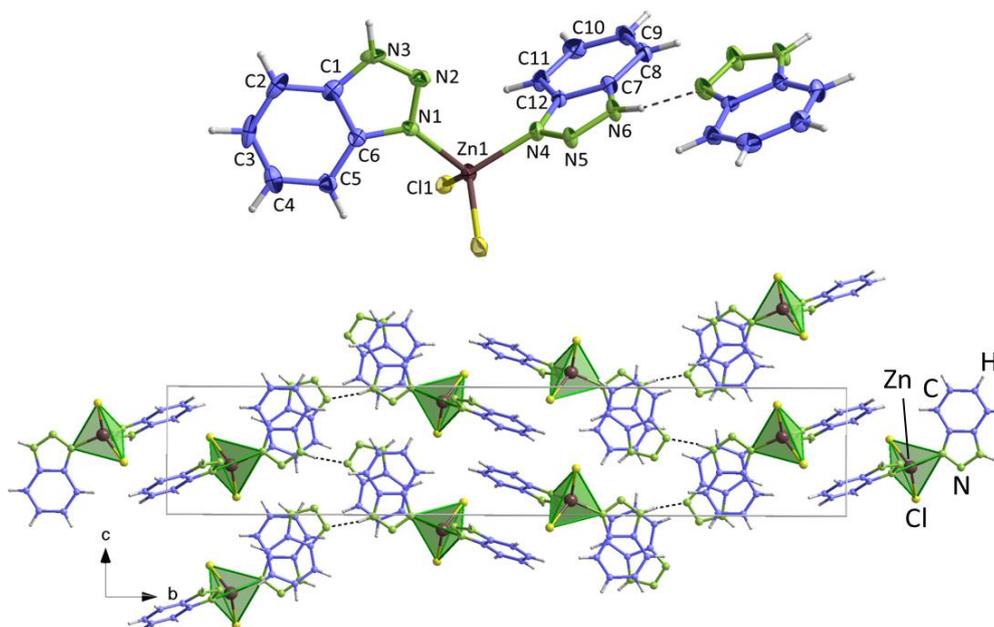
Durch thermische Behandlung von **14** konnte die salzartige Verbindung  $\{(\text{BtzH})_2\text{H}\}\text{Cl}$  (**14b**) als kristalline Abscheidung erhalten und strukturell charakterisiert werden. Die entsprechenden kristallographischen Daten befinden sich in Tabelle 4.13.

**Tabelle 4.12** Kristallographische Daten der isotypen Koordinationsverbindungen  $[\text{ZnCl}_2(\text{BtzH})_2] \cdot \text{BtzH}$  (**14**) und  $[\text{CoCl}_2(\text{BtzH})_2] \cdot \text{BtzH}$  (**15**) sowie ausgewählte kristallographische Daten und Angaben zur Rietveld-verfeinerung der Struktur von  $[\text{CoCl}_2(\text{BtzH})_2] \cdot \text{BtzH}$  (**15**) (Standardabweichungen in Klammern).

	Zn ( <b>14</b> )	Co ( <b>15</b> )
Summenformel	$\text{ZnCl}_2\text{N}_9\text{C}_{18}\text{H}_{15}$	$\text{CoCl}_2\text{N}_9\text{C}_{18}\text{H}_{15}$
Molare Masse/ $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	493.66	487.22
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	$P2_1/n$	
Gitterparameter/ pm	a = 744.12(10) b = 3808.1(5) c = 755.50(9)	a = 713.58(2) b = 3593.72(13) c = 725.95(3)
Winkel/ °	$\beta = 101.859(5)$	$\beta = 102.825(3)$
Zellvolumen/ $10^6 \text{pm}^3$	2095.2(5)	1815.19(11)
Z	4	
$\rho_{\text{calc}} / \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	1.57	1.78(1)
$\mu / \text{cm}^{-1}$	14.53	90.29(1)
F(000)	1000	
Messtemperatur/ K	100(2)	298
Messbereich/ °	$2.138 < 2\theta < 60.38$	$5 \leq 2\theta \leq 60$
Zahl der gemessenen Datenpunkte		5435
Zahl der gemessenen Reflexe	33720	612
Zahl der unabhängigen Reflexe	5755	
Zahl der verfeinerten Parameter	271	616
(Untergrund)		(11)
$R_1$ für Reflexe mit $F_0 > 2\sigma(F_0)^a$	0.0484	
$R_1$ (alle) <sup>a</sup>	0.1008	
$wR_2$ (alle) <sup>b</sup>	0.1171	
S	1.014	
$R_p$		0.018
$wR_p$		0.079
$R_{\text{Bragg}}$		0.954
$\chi^2$		2.66
<i>Wght. Durbin Watson</i>		0.532
max./ min. Restelektronendichte ( $e^-/10^6 \text{pm}$ )	0.507/-0.846	

<sup>a</sup>  $R_1 = \Sigma[|F_o| - |F_c|] / \Sigma[|F_o|]$  <sup>b</sup>  $wR_2 = [\Sigma w F_o^2 - F_c^2]^2 / \Sigma w [F_o^4]^{1/2}$  mit  $F_o$  = beobachteter Strukturfaktor,  $F_c$  = berechneter Strukturfaktor.

[ZnCl<sub>2</sub>(BtzH)<sub>2</sub>]·BtzH (**14**) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *P*2<sub>1</sub>/*n* mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Koordinationssphäre um das Metallzentrum ist leicht verzerrt tetraedrisch und wird von zwei Chloridliganden und zwei Stickstoffatomen aufgespannt, die zwei unterschiedlichen BtzH-Liganden zugeordnet werden können. Zudem kristallisiert ein weiteres, nicht direkt an das Metallzentrum koordinierendes BtzH-Molekül pro Komplexeinheit aus, welches über eine N-H··N-Wasserstoffbindung mit einem koordinierenden BtzH-Liganden verknüpft ist (Abb. 4.28).

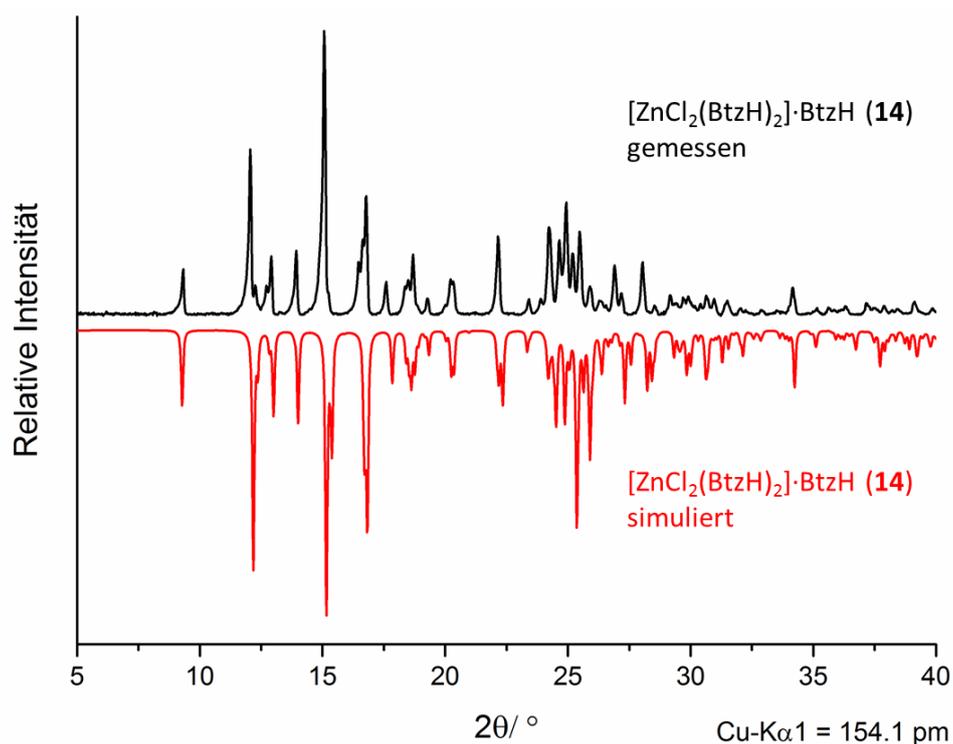


**Abb. 4.28** Oben: Darstellung der Koordinationssphäre von [MCl<sub>2</sub>(BtzH)<sub>2</sub>]·BtzH (M = Zn (**14**) und Co (**15**)), beispielhaft gezeigt für **14**. Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome mit Ausnahme der H-Atome für den Zn-haltigen Komplex **14**. Unten: Vollständig gefüllte Elementarzelle entlang der a-Achse, gezeigt für **14**.

Die interatomaren Abstände zwischen dem Metallzentrum Zn1 und den Chloridliganden sind mit 224.64(8) und 224.95(12) pm annähernd gleich. Auch die Zn-N-Atomabstände sind mit 202.0(3) pm für Zn1-N1 und 201.9(3) pm für Zn1-N4 sehr ähnlich. Die Winkel um das Metallzentrum weichen nur leicht von den 109.5° eines idealen Tetraeders ab: Sie betragen 112.83(4)° (Cl1-Zn1-Cl2), 104.53(8)° (Cl1-Zn1-N1), 108.17(8)° (Cl1-Zn1-N4), 112.94(8)° (N1-Zn1-Cl2) und 110.51(8)° (N4-Zn1-Cl2). Der Vergleich mit ähnlichen Verbindungen wie etwa [CoCl<sub>2</sub>(Metba)<sub>2</sub>](Metba = Methylbenzotriazol) zeigt, dass die Atomabstände und Winkel im erwarteten Bereich liegen. In [CoCl<sub>2</sub>(Metba)<sub>2</sub>] liegen die Co-Cl-Atomabstände in einem Bereich von 221.9 bis 222.7 pm, die Co-N-Abstände betragen 202.8 und 203.8 pm. <sup>[238]</sup> Der Komplex [ZnCl<sub>2</sub>(BtzH)<sub>2</sub>] weist Zn-Cl-Atomabstände von

223.6 und 224.1 pm sowie Zn-N-Abstände von 201.4 und 203.4 pm auf und bestätigt damit die für **14** erhaltenen Werte. [220]

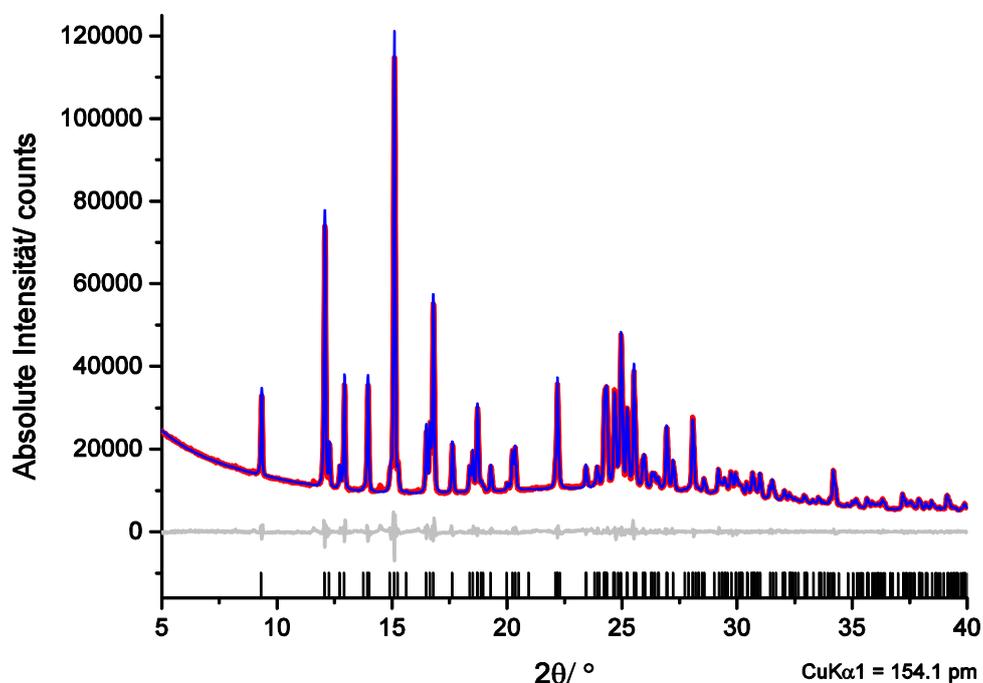
Der Vergleich von gemessenem und aus Einkristallstrukturdaten simuliertem Pulverdiffraktogramm zeigt übereinstimmende Reflexlagen und -intensitäten (Abb. 4.29), sodass in Kombination mit der weiteren Analytik der Bulksubstanz, bestehend aus Elementaranalyse und IR-Spektroskopie von einem phasenreinen Produkt ausgegangen werden kann.



**Abb. 4.29** Vergleich zwischen gemessenem und aus Einkristallstrukturdaten simuliertem Pulverdiffraktogramm von  $[\text{ZnCl}_2(\text{BtzH})_2] \cdot \text{BtzH}$  (**14**).

$[\text{CoCl}_2(\text{BtzH})_2] \cdot \text{BtzH}$  (**15**) hingegen ist ausschließlich auf mechanochemischem Reaktionsweg zugänglich. Allerdings war es unter diesen Synthesebedingungen nicht möglich, Einkristalle mit einer ausreichenden Qualität für die Einkristallstrukturanalyse zu generieren. Es wurden stets mikrokristalline Pulver erhalten. Aus diesem Grund wurde die Struktur von Verbindung **15**, welche ebenso wie die isotype Verbindung **14** in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  kristallisiert, mittels Rietveldmethode verfeinert. Das allgemeine Vorgehen bei der Strukturverfeinerung mittels Rietveldmethode wird in Anhang 9.1 beschrieben. Die Durchführung erfolgte mit dem Programm TOPAS Academics Version 5.

Abb. 4.30 zeigt den Vergleich zwischen dem gemessenen und berechneten Diffraktogramm und die resultierende Differenzkurve. Aufgrund der hohen Übereinstimmung zwischen den Diffraktogrammen kann von einem vollständigen und chemisch sinnvollen Strukturmodell ausgegangen werden.



**Abb. 4.30** Graph der Rietveldverfeinerung von  $[\text{CoCl}_2(\text{BtzH})_2] \cdot \text{BtzH}$  (**15**); gemessenes (rot) und simuliertes (blau) Diffraktogramm von **15**, hellgraue Linie: Differenzplot; schwarze Striche: mögliche Reflexpositionen von **15**.

#### *Strukturelle Charakterisierung von $\{(\text{BtzH})_2\text{H}\}\text{Cl}$ (**14b**)*

Durch thermische Behandlung von **14** in einer Doppelkammerampulle, welche in einem horizontal gelagerten Ofen erhitzt wurde, konnte als kristalline Abscheidung die Verbindung  $\{(\text{BtzH})_2\text{H}\}\text{Cl}$  (**14b**) erhalten und röntgenographisch charakterisiert werden. Die erhaltenen kristallographischen Daten können Tabelle 4.13 entnommen werden.

$\{(\text{BtzH})_2\text{H}\}\text{Cl}$  (**14b**) kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe  $C2/c$  mit  $Z = 4$ . Über eine N-H $\cdots$ N-Wasserstoffbrücke wird ein neutrales BtzH-Molekül mit einem Benzotriazolium-Kation ( $\text{BtzH}_2$ ) verknüpft.

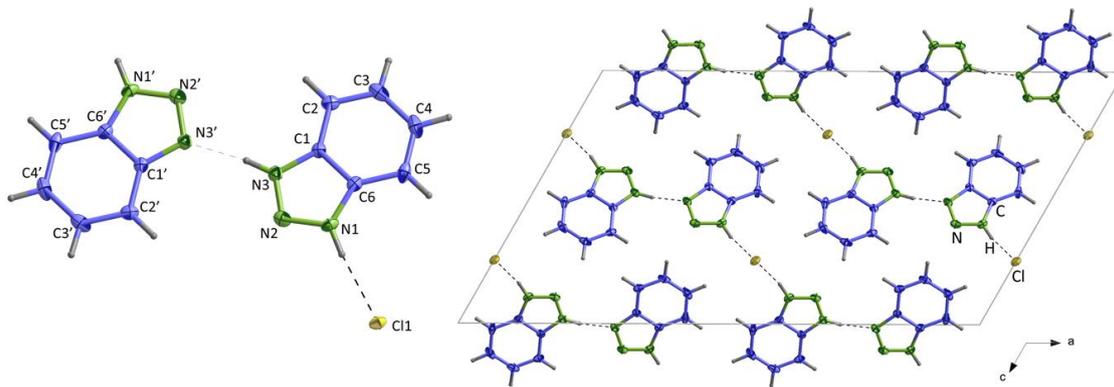
**Tabelle 4.13** Kristallographische Daten der Verbindung  $\{(\text{BtzH})_2\text{H}\}\text{Cl}$  (**14b**).

<b>14b</b>	
Summenformel	$\text{ClN}_6\text{C}_{12}\text{H}_{11}$
Molare Masse/ $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	274.72
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$C2/c$
Gitterparameter/ pm	$a = 2598.4(5)$ $b = 385.67(8)$ $c = 1458.7(3)$
Winkel/ $^\circ$	$\beta = 119.39(3)$
Zellvolumen/ $10^6\text{pm}^3$	1273.6(6)
Z	4
$\rho_{\text{calc}}/ \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.433
$\mu/ \text{cm}^{-1}$	2.95
F(000)	568
Messtemperatur/ K	100(2)
Messbereich/ $^\circ$	$3.598 < 2\theta < 55.92$
Zahl der gemessenen Reflexe	7849
Zahl der unabhängigen Reflexe	1403
Zahl der verfeinerten Parameter	91
$R_1$ für Reflexe mit $F_0 > 2\sigma(F_0)^a$	0.0330
$R_1$ (alle) <sup>a</sup>	0.0407
$wR_2$ (alle) <sup>b</sup>	0.0823
S	1.084
max./ min. Restelektronendichte ( $e^-/10^6 \text{pm}$ )	0.341/-0.200

<sup>a</sup>  $R_1 = \Sigma[|F_o| - |F_c|] / \Sigma[|F_o|]$  <sup>b</sup>  $wR_2 = [\Sigma w F_o^2 - F_c^2]^2 / \Sigma w [F_o^4]^{1/2}$  mit  $F_o$  = beobachteter Strukturfaktor,  $F_c$  = berechneter Strukturfaktor.

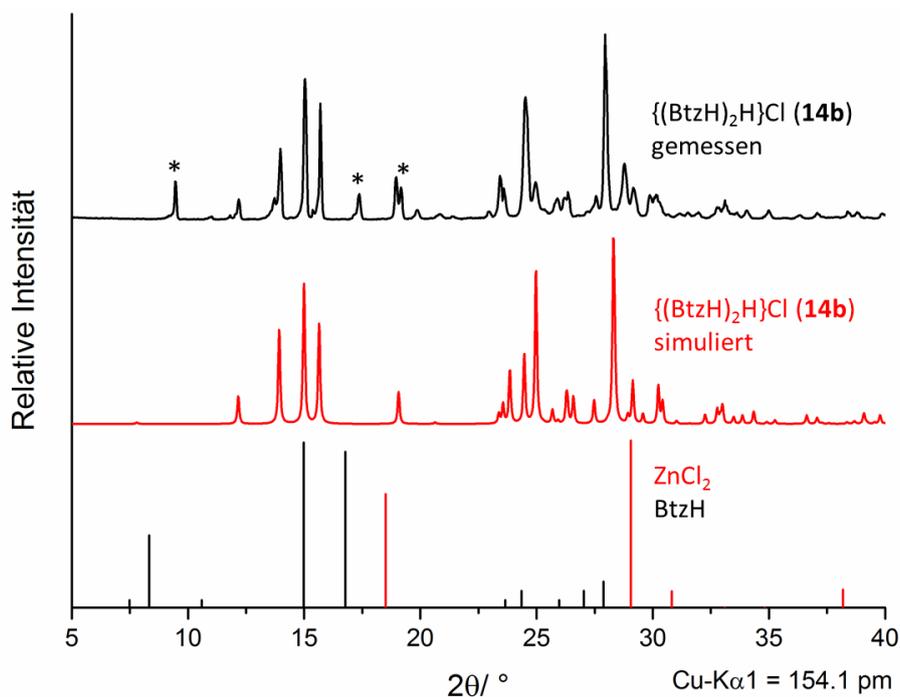
Die beiden aromatischen Heterozyklen liegen in einer Ebene und sind vollständig planar zueinander angeordnet. Über eine N-H $\cdots$ Cl-Wasserstoffbrücke wird das BtzH<sub>2</sub>-Kation mit einem Chloridanion verbunden und so eine Formeleinheit der salzartigen Verbindung vervollständigt (Abb. 4.31).

Der Vergleich des von der Bulksubstanz gemessenen Pulverdiffraktogramms mit dem aus Einkristalldaten simulierten Diffraktogramm zeigt, dass die Reflexlagen und-intensitäten gut übereinstimmen (Abb. 4.32). Allerdings treten im gemessenen Diffraktogramm zusätzliche Reflexe auf, die in Abb. 4.33 mit Sternchen markiert sind.



**Abb. 4.31** Abbildung einer Formeleinheit von  $\{(BtzH)_2H\}Cl$  (**14b**). Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome mit Ausnahme der H-Atome. Symmetrieoperation:  $3/2-x; 3/2-y; 1-z$ . Rechts: Vollständig gefüllte Elementarzelle von **14b** mit Blickrichtung entlang der b-Achse.

Der Vergleich mit den Edukten von **14** zeigt keine Übereinstimmung und auch der Abgleich mit Diffraktogrammen literaturbekannter Verbindungen mit Hilfe der PDF2-Datenbank konnten die zusätzlichen Reflexe nicht zugeordnet werden, sodass von mindestens einer unbekannten Fremdphase ausgegangen wird, die in geringem Anteil im Bulk des absublimierten Produktes vorliegt. Als Hauptphase bildete sich jedoch Verbindung **14b**.



**Abb. 4.32** Vergleich des gemessenen Diffraktogramms von **14b** mit dem anhand der Einkristallstrukturdaten simulierten Diffraktogramm und den Edukten von Verbindung **14**, die durch Erwärmung zu **14b** umgesetzt werden konnte. Schwarze Sternchen: unbekannte Fremdreflexe.

#### 4.2.5 Strukturelle Charakterisierung von $\text{[MnCl}_2(\text{BtzH})_2]$ (**16**)

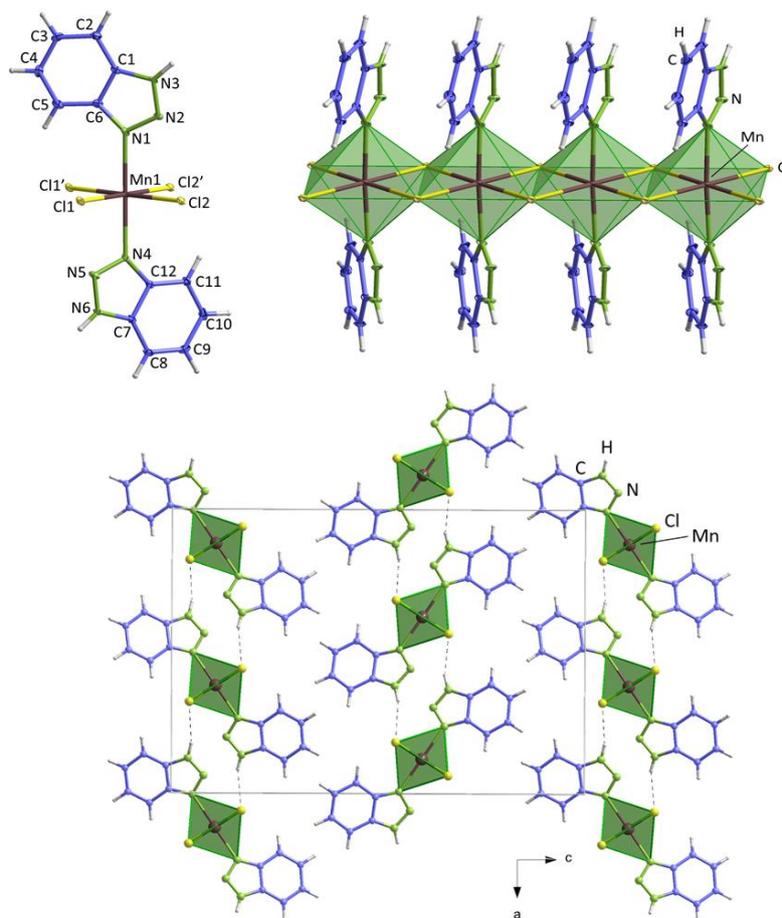
Im Rahmen dieser Arbeit konnte die Struktur des eindimensionalen Koordinationspolymers  $\text{[MnCl}_2(\text{BtzH})_2]$  (**16**) mittels Einkristallstrukturanalyse aufgeklärt werden. Die aus dieser Messung resultierenden röntgenographischen Daten sind in Tabelle 4.14 aufgeführt. Die entsprechenden interatomaren Abstände und Winkel befinden sich in Tabelle 4.15.

**Tabelle 4.14** Kristallographische Daten der Verbindung  $\text{[MnCl}_2(\text{BtzH})_2]$  (**16**).

<b>Mn (16)</b>	
Summenformel	$\text{MnCl}_2\text{N}_6\text{C}_{12}\text{H}_{10}$
Molare Masse/ $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	364.10
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	$Pna2_1$
Gitterparameter/ pm	a = 1642.85(10) b = 369.06(2) c = 2328.54(14)
Winkel/ °	$\alpha = \beta = \gamma = 90$
Zellvolumen/ $10^6\text{pm}^3$	1411.82(14)
Z	4
$\rho_{\text{calc}}/ \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.713
$\mu/ \text{cm}^{-1}$	13.14
F(000)	732
Messtemperatur/ K	100(2)
Messbereich/ °	$3.498 < 2\theta < 60.134$
Zahl der gemessenen Reflexe	19984
Zahl der unabhängigen Reflexe	3918
Zahl der verfeinerten Parameter	191
$R_1$ für Reflexe mit $F_0 > 2\sigma(F_0)^a$	0.0345
$R_1$ (alle) <sup>a</sup>	0.0452
$wR_2$ (alle) <sup>b</sup>	0.0789
S	1.069
max./ min. Restelektronendichte ( $e^-/10^6 \text{ pm}$ )	0.601/-0.583
$\chi$ (Flack)	0.06(3)

<sup>a</sup>  $R_1 = \sum [ |F_o| - |F_c| ] / \sum [ |F_o| ]$  <sup>b</sup>  $wR_2 = [ \sum w [ F_o^2 - F_c^2 ]^2 / \sum w [ F_o^4 ]^{1/2}$  mit  $F_o =$  beobachteter Strukturfaktor,  $F_c =$  berechneter Strukturfaktor.

Die Verbindung  $\infty[\text{MnCl}_2(\text{BtzH})_2]$  (**16**) kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe  $Pna2_1$  mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Das Mn(II)-Metallzentrum wird leicht verzerrt oktaedrisch durch vier äquatoriale Chloridionen und zwei axiale, endständige BtzH-Liganden koordiniert. Jeweils zwei Chloridliganden verbrücken zwei benachbarte Metallzentren, sodass polymere Stränge resultieren. Abb. 4.33 zeigt die Koordinationssphäre um das Metallmetall sowie das 1D-Kettenmotiv und die Elementarzelle entlang der b-Achse.

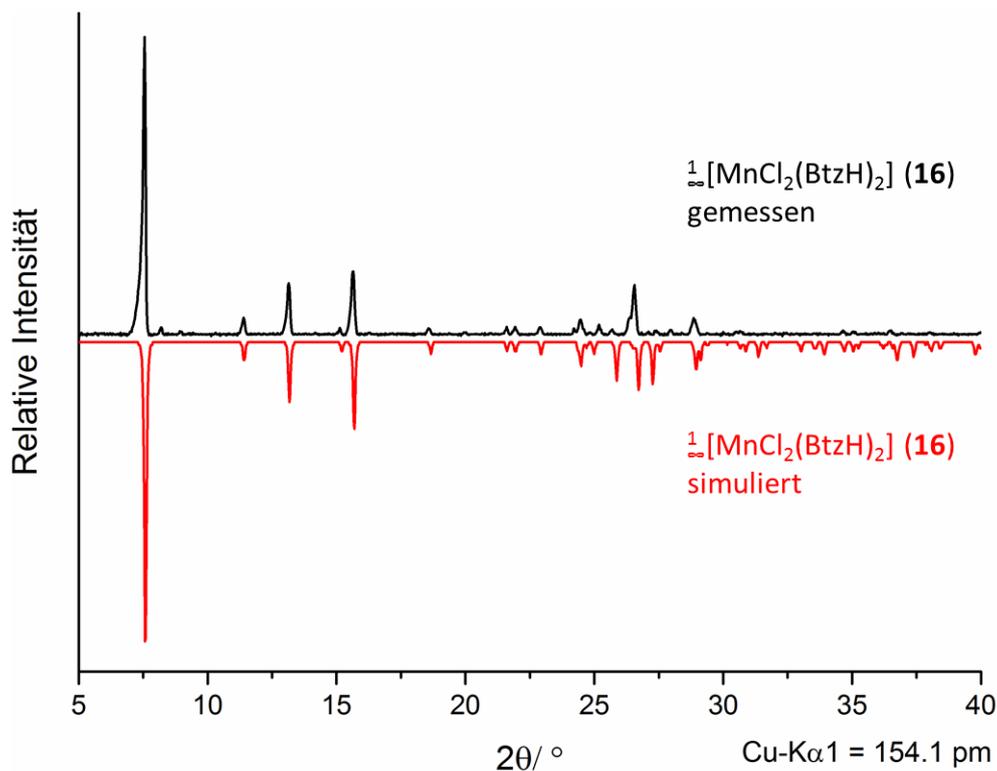


**Abb. 4.33** Oben: Darstellung der Koordinationssphäre von  $\infty[\text{MnCl}_2(\text{BtzH})_2]$  (**16**) (links) und des Kettenmotivs des eindimensionalen Polymers (rechts). Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome mit Ausnahme der H-Atome. Symmetrieoperation:  $'x; 1+y; z$ . Unten: Vollständig gefüllte Elementarzelle entlang der b-Achse.

Die beiden Mn-Cl-Atomabstände sind mit 259.91(11) pm für Mn1-Cl1 und 255.22(11) pm für Mn1-Cl2 sehr ähnlich. Auch die Mn-N-Abstände sind mit 228.2(3) pm für Mn1-N1 und 228.0(3) pm für Mn1-N4 annähernd gleich. Diese Abstände erscheinen zunächst ungewöhnlich groß, ein Vergleich mit der polymorphen, literaturbekannten Verbindung  $\infty[\text{MnCl}_2(\text{BtzH})_2]$  (**17**) zeigt aber, dass die Werte sehr gut übereinstimmen und in einem

zu erwartenden Bereich für Verbindungen dieser Art liegen. Die Mn-Cl-Atomabstände von **17** betragen 255.9 sowie 256.0 pm, der Mn-N-Abstand besitzt einen Wert von 230.5 pm. <sup>[219]</sup> Auch die Winkel um das zentrale Metallzentrum weichen in beiden Verbindungen nur leicht von den 90°- und 180°-Winkeln eines idealen Oktaeders ab. Die Winkel von **16** betragen 92.26(9)° (Cl1-Mn1-N1), 87.48(3)° (Cl1-Mn1-Cl2), 90.45(9)° (Cl1-Mn1-N4), 90.92(9)° (N1-Mn1-Cl2), 91.49(9)° (N4-Mn1-Cl2) und 176.45(10)° (N1-Mn1-N4).  $\alpha$ - $\text{[MnCl}_2(\text{BtzH})_2]$  (**17**) weist eine analoge Koordinationssphäre um die Metallzentren und das gleiche eindimensionale Kettenmotiv auf, allerdings kristallisiert die Verbindung in der monoklinen Raumgruppe  $C2/c$ . <sup>[219]</sup> Eine genaue Diskussion der beiden polymorphen Phasen mit Synthese- und Umwandlungsbedingungen sowie Obergruppe-Untergruppe-Beziehung befindet sich in Kapitel 3.2.

Der Vergleich des gemessenen Pulverdiffraktogramms der Bulksubstanz mit dem aus Einkristalldaten simulierten Diffraktogramm zeigt gute Übereinstimmungen bezüglich Reflexlagen und -intensitäten (Abb. 4.34), sodass in Anbetracht der weiteren Bulkanalytik bestehend aus Elementaranalyse und IR-Spektroskopie von einer phasenreinen Bulkverbindung ausgegangen werden kann (Anhang 9.3).



**Abb. 4.34** Vergleich von gemessenem Pulverdiffraktogramm der Bulksubstanz der Verbindung  $\text{[MnCl}_2(\text{BtzH})_2]$  (**16**) mit dem anhand von Einkristalldaten simulierten Diffraktogramm von **16**.

**Tabelle 4.15** Interatomare Abstände und Winkel von [CoCl<sub>2</sub>(BtzH)<sub>2</sub>] (**11**), [CoCl<sub>2</sub>(BtzH)<sub>4</sub>]·4BtzH (**12**), BtzH<sub>2</sub>[CoCl<sub>3</sub>(BtzH)] (**13**), [ZnCl<sub>2</sub>(BtzH)<sub>2</sub>]·BtzH (**14**) und  $\frac{1}{2}$ [MnCl<sub>2</sub>(BtzH)<sub>2</sub>] (**16**).

Atome	Atomabstände/ pm	Atome	Winkel/ °
<b>Co (11)</b>			
Co1-Cl1	224.64(8)	Cl1-Co1-N1	108.64(6)
Co1-Cl2	224.95(12)	Cl1-Co1-Cl2	114.67(3)
Co1-N1	200.0(2)	Cl1-Co1-N4	107.06(6)
Co1-N2	202.4(2)	N1-Co1-N4	107.74(7)
		N1-Co1-Cl2	112.10(6)
		N4-Co1-Cl2	106.28(6)
<b>Co (12)</b>			
Co1-Cl1	270.52(9)	Cl1-Co1-N1	87.71(3)
Co1-Cl2	243.80(9)	Cl1-Co1-Cl2	180.0
Co1-N1	216.53(12)	N1-Co1-Cl2	92.29(3)
<b>Co (13)</b>			
Co1-Cl1	226.14(8)	Cl1-Co1-Cl2	109.28(3)
Co1-Cl2	226.93(12)	Cl1-Co1-Cl3	117.73(4)
Co1-Cl3	222.18(9)	Cl2-Co1-Cl3	112.92(4)
Co1-N1	201.7(2)	Cl1-Co1-N1	103.50(6)
		N1-Co1-Cl2	107.05(6)
		N1-Co1-Cl3	105.32(6)
<b>Zn (14)</b>			
Zn1-Cl1	224.64(8)	Cl1-Zn1-Cl2	112.83(4)
Zn1-Cl2	224.95(12)	Cl1-Zn1-N1	104.53(8)
Zn1-N1	202.0(3)	Cl1-Zn1-N4	108.17(8)
Zn1-N4	201.9(3)	N1-Zn1-Cl2	112.94(9)
		N4-Zn1-Cl2	110.51(8)
<b>Mn (16)</b>			
Mn1-Cl1	259.91(11)	Cl1-Mn1-N1	92.26(9)
Mn1-Cl2	255.22(11)	Cl1-Mn1-Cl2	87.48(3)
Mn1-N1	228.2(3)	Cl1-Mn1-N4	90.45(9)
Mn1-N4	228.0(3)	N1-Mn1-N4	176.45(10)
		N4-Mn1-Cl2	91.49(9)

### 4.3 Strukturelle Charakterisierung weiterer Verbindungen basierend auf 3d-Übergangsmetallchloriden und N-Heterozyklen

In den folgenden Unterkapiteln wird die röntgenographische Strukturaufklärung von Verbindungen, die auf den 3d-Übergangsmetallchloriden von Mn, Fe, Co und Zn sowie den N-Heterozyklen 1H-Imidazol (ImH), 1,2,3-1H-Triazol (TzH\*) und 2,2'-Dipyridylamin (DpaH) basieren, diskutiert. Neben den Einkristallstrukturen der entsprechenden Verbindungen werden auch pulverdiffraktometrische Untersuchungen der Bulksubstanzen gezeigt und mit den anhand der Einkristallstrukturdaten simulierten Diffraktogrammen verglichen, um direkt Aussagen über die Richtigkeit der berechneten Einkristallstrukturen sowie über die Phasenreinheit der gezeigten Verbindungen zu treffen.

Die ausführlichen Synthesevorschriften sowie Elementaranalysen und IR-Spektren befinden sich in Anhang 9.3. Thermische Untersuchungen der im Folgenden diskutierten Verbindungen befinden sich in Kapitel 5.

Die nachfolgend diskutierten Verbindungen wurden innerhalb dieses Kapitels zusammengefasst, da sie trotz unterschiedlicher Liganden viele Gemeinsamkeiten aufweisen. Bei allen im Rahmen dieses Kapitels diskutierten Verbindungen handelt es sich um monomere Komplexe, die auf thermischem Reaktionsweg ohne Zugabe eines Lösungsmittels dargestellt werden konnten. Dabei verläuft die Darstellung der Verbindungen  $[MCl_2(TzH^*)_4]$  ( $M = Mn$  (**18**) und  $Fe$  (**19**)) und  $[ZnCl_2(TzH^*)_2]$  (**20**) nicht im engeren Sinn schmelzsynthetisch, da 1,2,3-1H-Triazol bereits bei Raumtemperatur in flüssigem Aggregatzustand vorliegt. Die Komplexe  $[M(ImH)_6]Cl_2$  (mit  $M = Fe$  (**21**) und  $Co$  (**22**)) und  $[CoCl_2(DpaH)_2]$  (**23**) können im Gegensatz dazu durch Adduktbildung in der Schmelze des verwendeten Liganden erhalten werden. Die Komplexe, die auf Mn, Fe und Co als Metallzentren basieren, weisen alle eine leicht verzerrte, oktaedrische Koordinationssphäre auf, wohingegen Zn in der Verbindung  $[ZnCl_2(TzH^*)_2]$  (**20**) eine tetraedrische Ligandenumgebung bevorzugt.

Im Gegensatz zu den anderen im Folgenden diskutierten Kristallstrukturen, weisen die isotypen Komplexe  $[M(ImH)_6]Cl_2$  (mit  $M = Fe$  (**21**) und  $Co$  (**22**)) homoleptische Koordi-

nationssphären auf, wobei eine direkte Koordination der Chloridionen entfällt. Die Einkristallstruktur des zu **21** und **22** isotypen Komplexes  $[\text{Mn}(\text{ImH})_6]\text{Cl}_2$  wurde im Rahmen der dieser Dissertation vorangegangenen Diplomarbeit bereits aufgeklärt. [242]

#### 4.3.1 Strukturelle Charakterisierung von $[\text{MCl}_2(\text{TzH}^*)_4]$ (M = Mn (**18**), Fe (**19**))

Im Rahmen dieser Arbeit konnte die Kristallstruktur der isotypen Komplexe  $[\text{MCl}_2(\text{TzH}^*)_4]$  (M = Mn (**18**) und Fe (**19**)) röntgenographisch aufgeklärt werden. Die resultierenden Daten sind in Tabelle 4.16 und Tabelle 4.20 zusammengefasst.

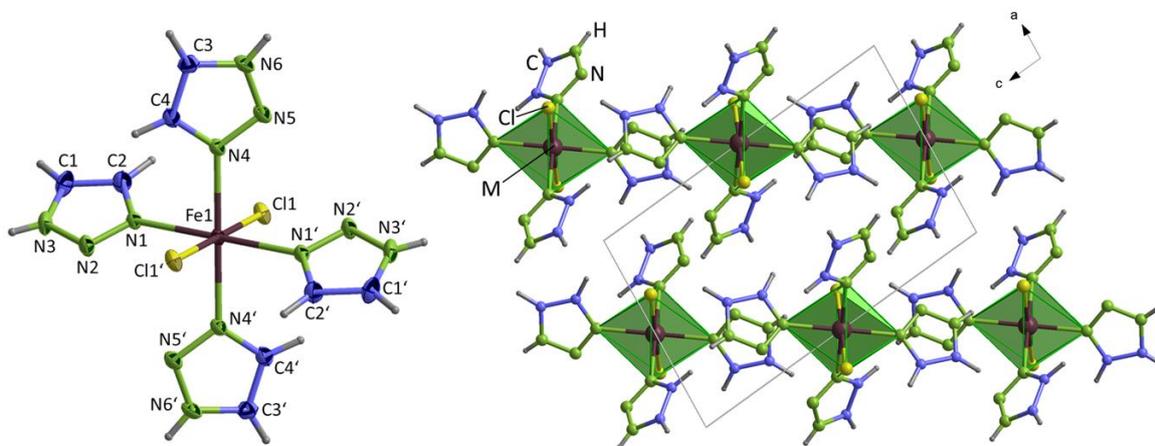
**Tabelle 4.16** Kristallographische Daten der Verbindungen  $[\text{MCl}_2(\text{TzH}^*)_4]$  (M = Mn (**18**) und Fe (**19**)).

	Mn ( <b>18</b> )	Fe ( <b>19</b> )
Summenformel	$\text{MnCl}_2\text{N}_{12}\text{C}_8\text{H}_{12}$	$\text{FeCl}_2\text{N}_{12}\text{C}_8\text{H}_{12}$
Molare Masse/ $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	402.14	403.05
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	$P2_1/n$	
Gitterparameter/ pm	a = 792.26(3) b = 826.34(4) c = 1242.71(5)	a = 790.9(2) b = 821.4(2) c = 1234.9(9)
Winkel/ °	$\beta = 97.639(2)$	$\beta = 97.44(3)$
Zellvolumen/ $10^6\text{pm}^3$	806.35(6)	795.4(3)
Z	2	
$\rho_{\text{calc}}/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.656	1.683
$\mu/\text{cm}^{-1}$	11.68	13.03
F(000)	406	408
Messtemperatur/ K	100(2)	
Messbereich/ °	$5.77 < 2\theta < 56.62$	$5.80 < 2\theta < 54.14$
Zahl der gemessenen Reflexe	14288	14196
Zahl der unabhängigen Reflexe	2010	1751
Zahl der verfeinerten Parameter	106	130
$R_1$ für Reflexe mit $F_0 > 2\sigma(F_0)^a$	0.0239	0.0191
$R_1$ (alle) <sup>a</sup>	0.0280	0.0217
$wR_2$ (alle) <sup>b</sup>	0.0650	0.0513
S	1.061	1.074
max./ min. Restelektronendichte ( $e^-/10^6\text{pm}$ )	0.446/-0.297	0.212/-0.218

<sup>a</sup>  $R_1 = \sum[|F_o| - |F_c|] / \sum[|F_o|]$  <sup>b</sup>  $wR_2 = [\sum w F_o^2 - F_c^2]^2 / \sum w [F_o^4]^{1/2}$  mit  $F_o$  = beobachteter Strukturfaktor,  $F_c$  = berechneter Strukturfaktor.

Die isotypen Verbindungen  $[\text{MCl}_2(\text{TzH}^*)_4]$  ( $\text{M} = \text{Mn}$  (**18**) und  $\text{Fe}$  (**19**)) kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Da die Datensätze der isotypen Verbindungen **18** und **19** geringfügig unterschiedlich verfeinert wurden, ergeben sich voneinander abweichende Anzahlen verfeinerter Parameter in Tabelle 4.16. Die zentralen Metallatome besetzen spezielle Lagen und werden leicht verzerrt oktaedrisch durch zwei *trans*-ständige Chloridanionen und vier TzH\*-Liganden koordiniert.

In Abb. 4.35 ist exemplarisch die Koordinationssphäre des Fe-haltigen Komplexes und eine vollständige Elementarzelle entlang der b-Achse gezeigt.

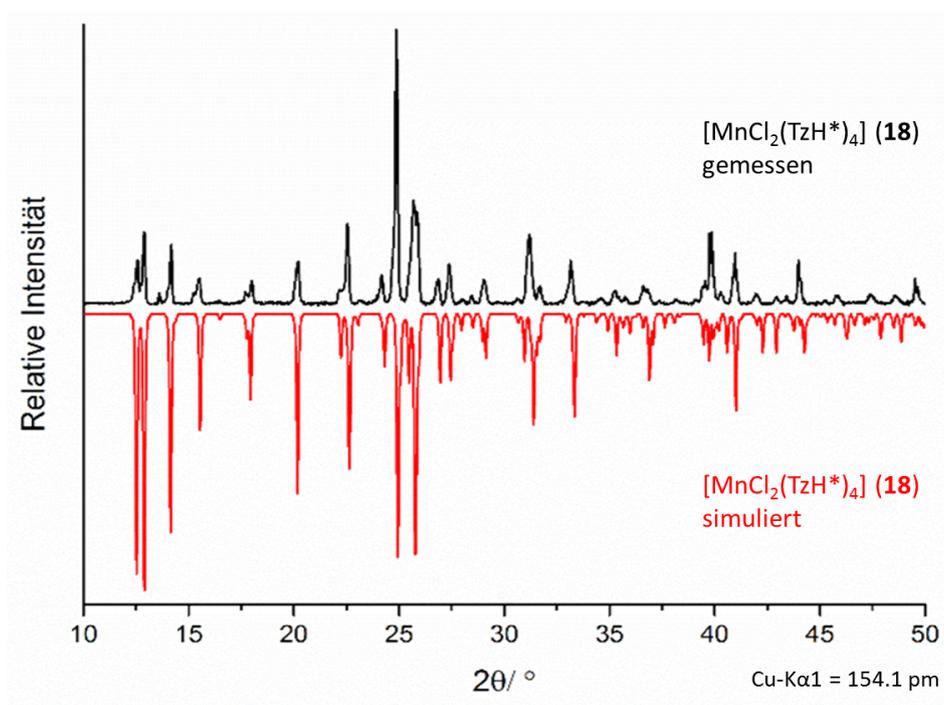


**Abb. 4.35** Links: Koordinationssphäre der isotypen Verbindungen  $[\text{MCl}_2(\text{TzH}^*)_4]$  ( $\text{M} = \text{Mn}$  (**18**) und  $\text{Fe}$  (**19**)), gezeigt für die Fe-haltige Spezies. Schwingungsellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome mit Ausnahme der H-Atome. Symmetrieoperation: ' -x; -y; 1-z. Rechts: Struktur anhand der Elementarzelle der Verbindungen **18** und **19** in der ac-Ebene.

Der interatomare M-Cl1-Abstand beträgt für die Mn-haltige Spezies **18** 254.65(3) pm. Dieser Abstand fällt für den Fe-haltigen Komplex **19** mit 249.06(5) pm etwas geringer aus, was mit dem kleineren Kovalenzradius des  $\text{Fe}^{2+}$ - im Vergleich zum  $\text{Mn}^{2+}$ -Kation erklärt werden kann und sich auch in den M-N-Abständen der beiden Verbindungen zeigt. Diese betragen für **18** 225.57(12) pm (Fe1-N1) und 226.52(11) pm, (Fe1-N4) und für **19** 220.00(12) pm (Mn1-N1) sowie 220.68 pm (Mn1-N4). Der Vergleich mit ähnlichen Verbindungen aus dieser Arbeit wie etwa den Komplexen  $[\text{MCl}_2(\text{TzH})_4]$  ( $\text{M} = \text{Mn}$  (**1**) und  $\text{Fe}$  (**2**)) zeigt gute Übereinstimmungen hinsichtlich der Atomabstände. Auch die Verkürzung der Abstände zwischen Metallzentrum und den Liganden für die Fe-haltige Spezies ist bei diesen Verbindungen analog bzw. noch stärker ausgeprägt.

Während die Mn1-N-Atomabstände in Verbindung **1** in etwa bei 224.5 pm liegen, sind die Abstände zwischen Fe1 und den N-Atomen in Verbindung **2** mit etwa 215.1 pm deutlich verkürzt. Auch der Vergleich mit ähnlichen, literaturbekannten Verbindungen wie  $[\text{Zn}(\text{ptmp})_2\text{N}_3]\text{ClO}_4$  (ptmp = 2-((4-Phenyl-1H-1,2,3-triazol-1-yl)methyl)pyridin) zeigt eine gute Übereinstimmung hinsichtlich der Atomabstände und Winkel. [243]

Der Vergleich des gemessenen Pulverdiffraktogramms von **18** mit dem aus Einkristallstrukturdaten simulierten Diffraktogramm zeigt gute Übereinstimmungen zwischen den Reflexlagen, allerdings weichen die Intensitäten im gemessenen und simulierten Diffraktogramm teilweise voneinander ab (Abb. 4.36). Eine mögliche Ursache kann die Ausrichtung der Kristallite entlang einer Vorzugsachse sein, ein Phänomen, welches bei anisotropem Kristallhabitus auftreten kann. Trotz der Abweichungen der Intensitäten wird unter Berücksichtigung der weiteren Bulkanalytik von einem richtigen Strukturmodell ausgegangen (Anhang 9.3).



**Abb. 4.36** Vergleich von gemessenem und anhand der Einkristallstrukturdaten simuliertem Diffraktogramm von  $[\text{MnCl}_2(\text{TzH}^*)_4]$  (**18**).

### 4.3.2 Strukturelle Charakterisierung von $[\text{ZnCl}_2(\text{TzH}^*)_2]$ (**20**)

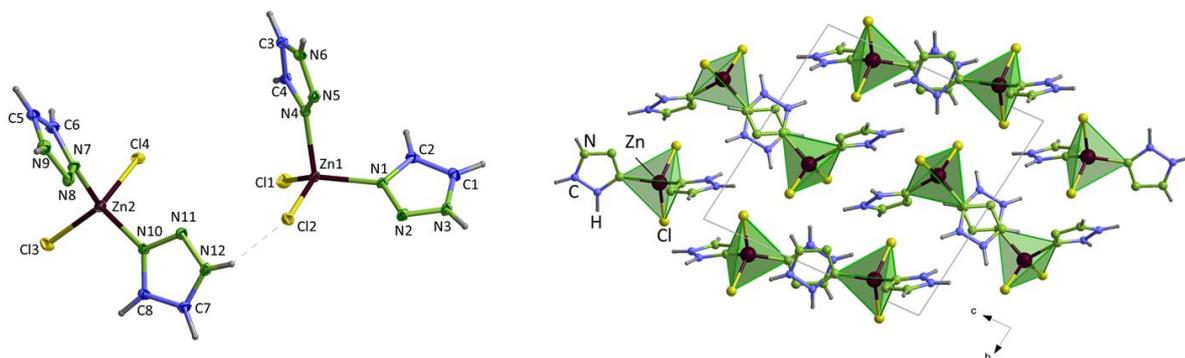
Im Rahmen dieser Dissertation konnte die Verbindung  $[\text{ZnCl}_2(\text{TzH}^*)_2]$  (**20**) mittels Einkristallstrukturanalyse strukturell aufgeklärt werden. In Tabelle 4.17 sind die kristallographischen Daten von Verbindung **20** zusammengefasst, die resultierenden interatomaren Abstände und Winkel sind in Tabelle 4.20 aufgeführt.

**Tabelle 4.17** Kristallographische Daten der Verbindung  $[\text{ZnCl}_2(\text{TzH}^*)_2]$  (**20**).

<b>Zn (20)</b>	
Summenformel	$\text{ZnCl}_2\text{N}_6\text{C}_4\text{H}_6$
Molare Masse/ $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	274.42
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Gitterparameter/ pm	a = 734.5(2) b = 1136.9(2) c = 1153.7(2)
Winkel/ °	$\alpha = 82.01(3)$ $\beta = 88.78(3)$ $\gamma = 88.44(3)$
Zellvolumen/ $10^6\text{pm}^3$	953.5(3)
Z	2
$\rho_{\text{calc}}/ \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.912
$\mu/ \text{cm}^{-1}$	30.97
F(000)	544
Messtemperatur/ K	100(2)
Messbereich/ °	$3.566 < 2\theta < 57.66$
Zahl der gemessenen Reflexe	14781
Zahl der unabhängigen Reflexe	4745
Zahl der verfeinerten Parameter	251
$R_1$ für Reflexe mit $F_0 > 2\sigma(F_0)^a$	0.0216
$R_1$ (alle) <sup>a</sup>	0.0266
$wR_2$ (alle) <sup>b</sup>	0.0498
S	1.042
max./ min. Restelektronendichte ( $e^-/10^6 \text{pm}$ )	0.394/-0.281

<sup>a</sup>  $R_1 = \sum[|F_o| - |F_c|] / \sum[|F_o|]$  <sup>b</sup>  $wR_2 = [\sum w F_o^2 - F_c^2]^2 / \sum w [F_o^4]^{1/2}$  mit  $F_o =$  beobachteter Strukturfaktor,  $F_c =$  berechneter Strukturfaktor.

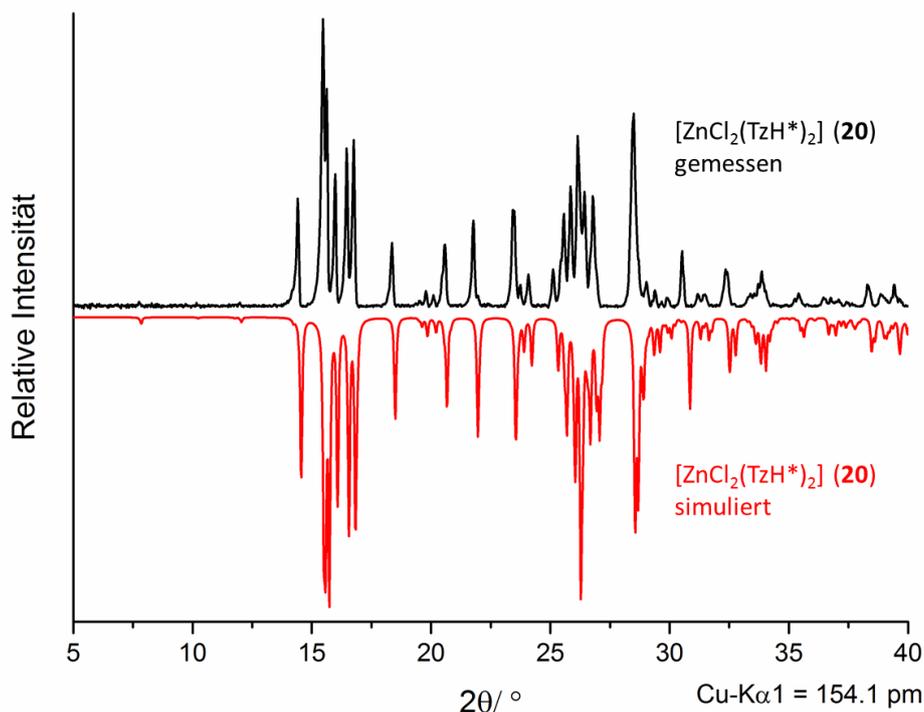
Der monomere Komplex  $[\text{ZnCl}_2(\text{TzH}^*)_2]$  (**20**) kristallisiert im triklinen Kristallsystem mit der Raumgruppe  $P\bar{1}$ . In Abb. 4.37 sind die beiden kristallographisch unabhängigen Metallzentren mit vollständiger Koordinationssphäre sowie die Elementarzelle entlang der a-Achse gezeigt. Die beiden monomeren Einheiten, die zusammen die ASU (Asymmetrische Einheit) bilden, sind über eine N-H $\cdots$ Cl-Wasserstoffbrücke miteinander verknüpft. Die Metallzentren weisen eine leicht verzerrte tetraedrische Koordinationsumgebung auf, die durch zwei Chloridliganden und zwei TzH\*-Liganden aufgespannt wird.



**Abb. 4.37** Links: Koordinationssphären der Verbindung  $[\text{ZnCl}_2(\text{TzH}^*)_2]$  (**20**). Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome mit Ausnahme der H-Atome. Rechts: Elementarzelle von **20** entlang der a-Achse.

Die interatomaren Abstände und Winkel um die beiden kristallographisch unabhängigen Metallzentren sind sehr ähnlich. Die Atomabstände zwischen Zn1 und den Chloridliganden betragen 222.48(8) pm für Zn1-Cl1 und 224.10(8) pm für Zn1-Cl2. Die Werte der Zn2-Cl-Abstände sind mit 223.94(9) pm für Zn2-Cl3 und 225.59(8) pm für Zn2-Cl4 nur unwesentlich größer. Dies gilt ebenfalls für die Abstände zwischen den Metallzentren und den koordinierenden Stickstoffatomen: Die Zn1-N-Abstände betragen 206.04(15) pm (Zn1-N1) und 202.15(15) pm (Zn1-N4). Die Abstände zwischen Zn2 und N7 sowie Zn2 und N10 sind mit 200.10(15) sowie 201.00(10) pm im gleichen Bereich. Die Winkel um die Metallzentren weichen in beiden Fällen vom idealen Tetraederwinkel ab. Sie liegen für Zn1 zwischen  $103.25(5)^\circ$  und  $119.49(3)^\circ$  und für Zn2 zwischen  $102.78(5)^\circ$  und  $111.80(5)^\circ$ . Sowohl der Vergleich mit ähnlichen Verbindungen aus dieser Arbeit wie etwa  $[\text{ZnCl}_2(\text{TzH})_2]$  (**3**) als auch mit ähnlichen literaturbekannten Verbindungen zeigt, dass die gefundenen Atomabstände und Winkel im erwarteten Bereich liegen und sehr gut mit den Werten vergleichbarer Verbindungen übereinstimmen. <sup>[243]</sup>

Das von der Bulksubstanz von **20** gemessene Pulverdiffraktogramm ist in Abb. 4.38 im Vergleich zum aus Einkristallstrukturdaten simulierten Diffraktogramm gezeigt. Die Reflexlagen und -intensitäten stimmen sehr gut überein, sodass von einem richtigen Strukturmodell für **20** ausgegangen werden kann, und die Struktur des gemessenen Einkristalls auch der Bulkverbindung entspricht. Unter Einbeziehung der weiteren Bulkanalytik (Elementaranalyse und IR-Spektroskopie, Anhang 9.3) kann von einer phasenreinen Bulksubstanz ausgegangen werden.



**Abb. 4.38** Gemessenes und aus Einkristallstrukturdaten simuliertes Pulverdiffraktogramm der Verbindung  $[\text{ZnCl}_2(\text{TzH}^*)_2]$  (**20**).

#### 4.3.3 Strukturelle Charakterisierung von $[\text{M}(\text{ImH})_6]\text{Cl}_2$ (M = Fe (**21**) und Co (**22**))

Die Struktur der isotypen Verbindungen  $[\text{M}(\text{ImH})_6]\text{Cl}_2$  (M = Fe (**21**) und Co (**22**)) konnte durch Röntgeneinkristallstrukturanalyse aufgeklärt werden. Die daraus resultierenden röntgenographischen Daten sowie die interatomaren Abstände und Winkel befinden sich in Tabelle 4.18 und Tabelle 4.20

**Tabelle 4.18** Kristallographische Daten der Verbindungen  $[M(\text{ImH})_6]\text{Cl}_2$  ( $M = \text{Fe}$  (**21**) und  $\text{Co}$  (**22**)).

	<b>Fe (21)</b>	<b>Co (22)</b>
Summenformel	$\text{FeCl}_2\text{N}_{12}\text{C}_{18}\text{H}_{24}$	$\text{CoCl}_2\text{N}_{12}\text{C}_{18}\text{H}_{24}$
Molare Masse/ $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	535.24	538.32
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	$C2/c$	
Gitterparameter/ pm	$a = 1885.4(4)$ $b = 1629.8(3)$ $c = 846.4(2)$	$a = 1875.5(3)$ $b = 1621.0(3)$ $c = 835.6(2)$
Winkel/ $^\circ$	$\beta = 114.10(3)$	$\beta = 114.10(1)$
Zellvolumen/ $10^6\text{pm}^3$	2374(1)	2319.0(8)
Z	4	
$\rho_{\text{calc}}/ \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.497	1.542
$\mu/ \text{cm}^{-1}$	8.94	10.04
F(000)	1104	1108
Messtemperatur/ K	100(2)	100(2)
Messbereich/ $^\circ$	$3.44 < 2\theta < 54.12$	$3.46 < 2\theta < 53.55$
Zahl der gemessenen Reflexe	21587	15805
Zahl der unabhängigen Reflexe	2608	2472
Zahl der verfeinerten Parameter	152	152
$R_1$ für Reflexe mit $F_0 > 2\sigma(F_0)^a$	0.0225	0.0272
$R_1$ (alle) <sup>a</sup>	0.0237	0.0358
$wR_2$ (alle) <sup>b</sup>	0.0593	0.0618
S	1.082	1.020
max./ min. Restelektronendichte ( $e^-/10^6 \text{pm}$ )	0.231/-0.231	0.334/-0.318

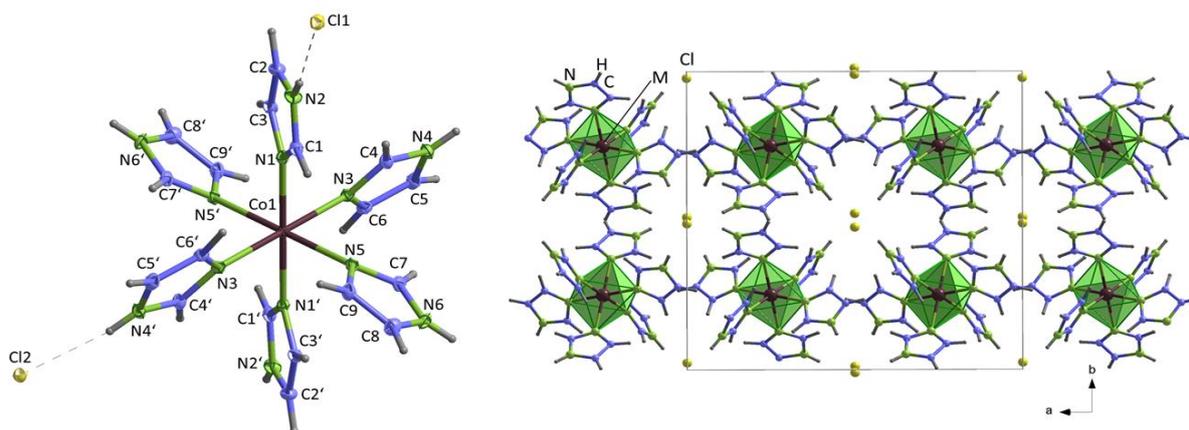
<sup>a</sup> $R_1 = \Sigma[|F_o| - |F_c|] / \Sigma[|F_o|]$  <sup>b</sup> $wR_2 = [\Sigma w F_o^2 - F_c^2]^2 / \Sigma w [F_o^4]^{1/2}$  mit  $F_o$  = beobachteter Strukturfaktor,  $F_c$  = berechneter Strukturfaktor.

Die monomeren Komplexe  $[M(\text{ImH})_6]\text{Cl}_2$  ( $M = \text{Fe}$  (**21**) und  $\text{Co}$  (**22**)) kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe  $C2/c$  mit  $Z = 4$ . Die Metallzentre werden leicht verzerrt oktaedrisch durch sechs neutrale ImH-Liganden koordiniert, sodass zweifach positiv geladene Komplexeinheiten resultieren, deren Ladung durch zwei Chloridionen pro Metallzentrum ausgeglichen wird. Die Chloridionen sind über N-H $\cdots$ Cl-Brücken mit den Komplexeinheiten verbunden (Abb. 4.39).

Sowohl die Metallatome als auch die Chloridionen besetzen spezielle Lagen. Die  $AB_2$ -Struktur von **21** und **22** entspricht dem Fluorit-Typ. Anstelle einfacher Kationen, wie es

im zugrundeliegenden Strukturtyp der Fall ist, liegen bei den hier betrachteten Verbindungen allerdings komplexe Kationen der Formel  $[M(\text{ImH})_6]^{2+}$  vor.

Die M-N-Atomabstände sind in den zu erwartenden Bereichen, sie liegen für den Fe-haltigen Komplex **21** bei 224.11(11) pm (Fe1-N1), 222.58(14) pm (Fe1-N3) und 218.48(11) pm (Fe1-N5). Wie zu erwarten, sind die interatomaren Abstände von **22** etwas kürzer, was auf den kleineren Kovalenzradius des  $\text{Co}^{2+}$ -im Vergleich zum  $\text{Fe}^{2+}$ -Kation zurückzuführen ist. Die Abstände betragen 219.6 (2) pm (Co1-N1), 213.4 (2) pm (Co1-N3) und 218.1(2) pm (Co1-N5). Die Winkel um die Metallzentren weichen nur leicht von den Winkeln eines idealen Oktaeders ab und entsprechen wie die Atomabstände den Werten vergleichbarer literaturbekannter Verbindungen wie etwa dem eindimensionalen Koordinationspolymer  $[\text{MnCl}_2(\text{ImH})_2]$  [244] oder dem dreidimensionalen Koordinationspolymer  $\mathfrak{z}[\text{Co}_3(\text{Im})_6(\text{ImH})_2]$ . [165]



**Abb. 4.39** Links: Koordinationssphäre der Verbindungen  $[\text{M}(\text{ImH})_6]\text{Cl}_2$  ( $\text{M} = \text{Fe}$  (**21**) und  $\text{Co}$  (**22**)), beispielhaft abgebildet ist die Co-haltige Spezies **22**. Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome mit Ausnahme der H-Atome. Symmetrieoperation:  $' 1/2-x; 1/2-y; -z$ . Rechts: Elementarzelle der isotypen Verbindungen **21** und **22** entlang der c-Achse.

#### 4.3.4 Strukturelle Charakterisierung von $[\text{CoCl}_2(\text{DpaH})_2]$ (**23**)

Die Einkristallstruktur der Verbindung  $[\text{CoCl}_2(\text{DpaH})_2]$  (**23**) konnte im Rahmen dieser Arbeit aufgeklärt werden. Die resultierenden kristallographischen Daten befinden sich in Tabelle 4.19, die interatomaren Abstände und Winkel sind in Tabelle 4.20 zusammengefasst.

**Tabelle 4.19** Kristallographische Daten der Verbindung [CoCl<sub>2</sub>(DpaH)<sub>2</sub>] (**23**).

<b>Co (23)</b>	
Summenformel	CoCl <sub>2</sub> N <sub>6</sub> C <sub>20</sub> H <sub>18</sub>
Molare Masse/ g·mol <sup>-1</sup>	472.23
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P2<sub>1</sub>/n</i>
Gitterparameter/ pm	a = 1066.56(11) b = 1582.1(2) c = 1233.79(13)
Winkel/ °	β = 100.955(2)
Zellvolumen/ 10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup>	2043.7(4)
Z	4
ρ <sub>calc</sub> / g·cm <sup>-3</sup>	1.535
μ/ cm <sup>-1</sup>	11.20
F(000)	964
Messtemperatur/ K	100(2)
Messbereich/ °	4.236 < 2θ < 60.122
Zahl der gemessenen Reflexe	23714
Zahl der unabhängigen Reflexe	5624
Zahl der verfeinerten Parameter	334
R <sub>1</sub> für Reflexe mit F <sub>0</sub> >2σ(F <sub>0</sub> )	0.0504
R <sub>1</sub> (alle)	0.1167
wR <sub>2</sub> (alle)	0.1456
S	0.989
max./ min. Restelektronendichte (e <sup>-</sup> /10 <sup>6</sup> pm)	0.123/-1.136

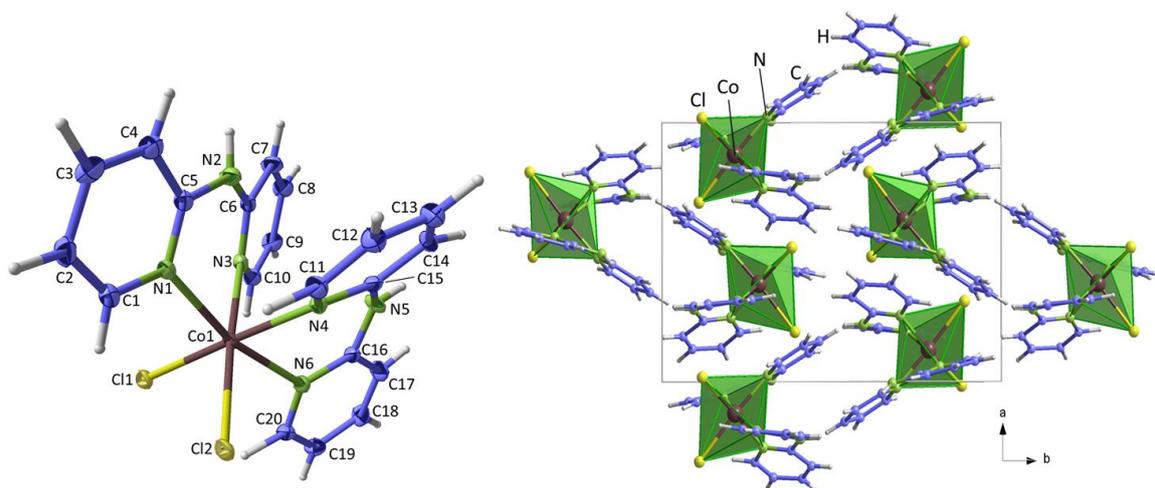
<sup>a</sup> R<sub>1</sub> = Σ[|F<sub>0</sub>| - |F<sub>c</sub>|] / Σ[|F<sub>0</sub>|] <sup>b</sup> wR<sub>2</sub> = [Σ w F<sub>0</sub><sup>2</sup> - F<sub>c</sub><sup>2</sup>]<sup>2</sup> / Σ w [F<sub>0</sub><sup>4</sup>]<sup>1/2</sup> mit F<sub>0</sub> = beobachteter Strukturfaktor, F<sub>c</sub> = berechneter Strukturfaktor.

Die Verbindung [CoCl<sub>2</sub>(DpaH)<sub>2</sub>] (**23**) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *P2<sub>1</sub>/n* mit Z = 4. Die verzerrt oktaedrische Koordinationssphäre wird durch zwei Chloridionen und zwei chelatisierende DpaH-Moleküle aufgespannt, die jeweils mit den beiden in den aromatischen Ringen befindlichen N-Donoratomen an das Metallzentrum koordinieren (Abb. 4.40).

Die Co-Cl-Atomabstände sind im Gegensatz zu den Co-N-Abständen stark unterschiedlich: Der interatomare Abstand zwischen Co1 und Cl1 beträgt 256.42(10) pm, der Abstand zwischen Co1 und Cl2 ist mit 237.78(10) pm deutlich kürzer. Die Co-N-Abstände betragen

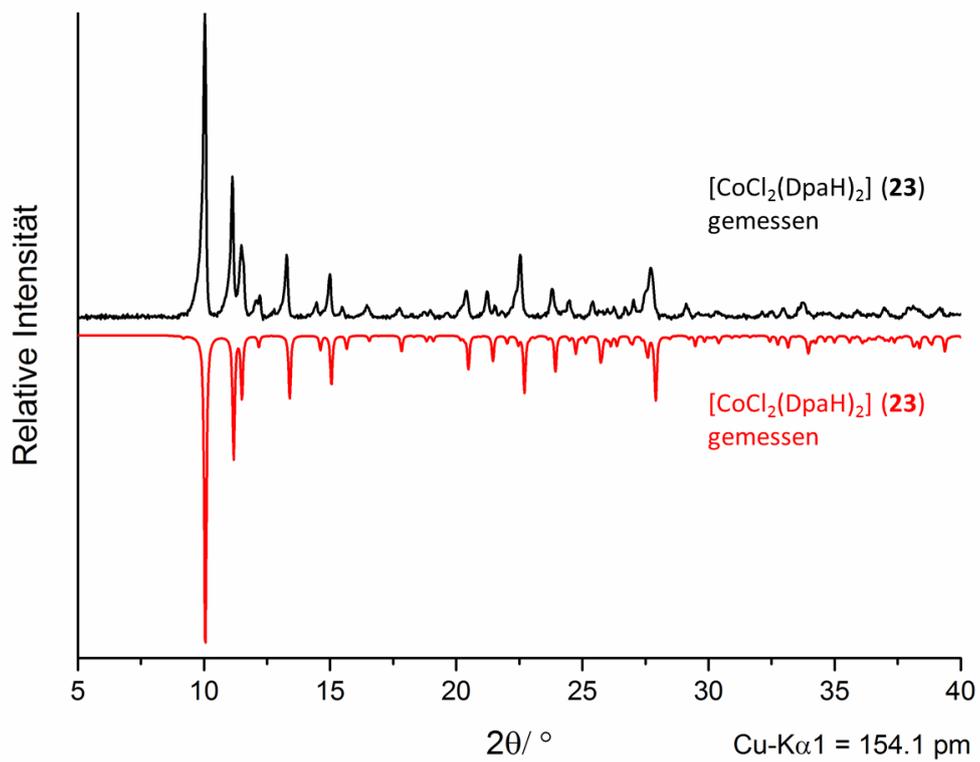
212.9(3) pm (Co1-N1), 216.4(3) pm (Co1-N3), 213.4(3) pm (Co1-N4) und 213.6(3) pm (Co1-N6). Die Winkel um das Metallzentrum weichen von den 90 bzw 180° eines idealen Oktaeders ab, was auf die Rigidität der chelatisierenden DpaH-Liganden zurückzuführen ist. So weichen die Winkel der N-Donoratome, die zu einem gemeinsamen DpaH-Liganden gehören, am stärksten von den 90° eines idealen Oktaeders ab und sind annähernd gleich, der N1-Co1-N3-Winkel beträgt 82.68(11)°, der N4-Co1-N6-Winkel hat einen Wert von 82.64(11)°. Auch der Winkel der *trans*-ständigen N-Atome N1 und N6 weicht mit 166.11(11)° deutlich von den idealen 180° ab.

Bereits literaturbekannt ist der Mn-haltige Komplex [MnCl<sub>2</sub>(DpaH)<sub>2</sub>], der eine analoge Koordinationssphäre um das Metallzentrum aufweist, durch eine andere Anordnung der komplexen Einheiten kristallisiert die Verbindung allerdings in der orthorhombischen Raumgruppe *Pna*2<sub>1</sub>.<sup>[245]</sup> Die interatomaren Abstände und Winkel stimmen unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Kovalenzradien der Metallzentren gut überein.



**Abb. 4.40** Links: Koordinationssphäre der Verbindung [CoCl<sub>2</sub>(DpaH)<sub>2</sub>] (**23**). Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome mit Ausnahme der H-Atome. Rechts: Elementarzelle von **23** entlang der *c*-Achse.

In Abb. 4.41 ist das von der Bulksubstanz von **23** gemessene Pulverdiffraktogramm im Vergleich zum aus Einkristallstrukturdaten simulierten Diffraktogramm gezeigt. Die Reflexlagen und-intensitäten stimmen sehr gut überein, sodass unter Einbeziehung der weiteren Bulkanalytik (Elementaranalyse und IR-Spektroskopie, Anhang 9.3) von einer phasenreinen Bulksubstanz ausgegangen werden kann.



**Abb. 4.41** Vergleich zwischen gemessenem und aus Einkristallstrukturdaten simuliertem Pulverdiffraktogramm von  $[\text{CoCl}_2(\text{DpaH})_2]$  (23).

**Tabelle 4.20** Ausgewählte interatomare Abstände und Winkel der Verbindungen [MCl<sub>2</sub>(TzH\*)<sub>4</sub>] (M = Mn (**18**), Fe(**19**)), [ZnCl<sub>2</sub>(TzH\*)<sub>2</sub>] (**20**), [M(ImH)<sub>6</sub>]Cl<sub>2</sub> (M = Fe(**21**), Co (**22**)) und [CoCl<sub>2</sub>(DpaH)<sub>2</sub>] (**23**).

Atome	Atomabstände/ pm		Atome	Winkel/ °	
	Mn ( <b>18</b> )	Fe ( <b>19</b> )		Mn ( <b>18</b> )	Fe ( <b>19</b> )
M1-Cl1	254.65(3)	249.06(5)	Cl1-M1-N1	88.09(3)	88.24(3)
M1-N1	225.57(12)	220.00(12)	Cl1-M1-N4	90.96(3)	91.35(3)
M1-N4	226.52(11)	220.68(11)	N1-M1-N4	85.92(4)	86.07(4)
<b>Zn (20)</b>					
Zn1-Cl1	222.48(8)		Cl1-Zn1-N1	103.25(5)	
Zn1-Cl2	224.10(8)		Cl1-Zn1-N4	113.03(5)	
Zn1-N1	206.0(2)		Cl1-Zn1-Cl2	119.49(3)	
Zn1-N4	202.2(2)		N1-Zn1-N4	103.25(6)	
Zn2-Cl3	223.94(9)		N1-Zn1-Cl2	108.19(5)	
Zn2-Cl4	225.59(8)		N4-Zn1-Cl2	113.95(3)	
Zn2-N7	200.1(2)		Cl3-Zn2-N7	108.48(5)	
Zn2-N10	201.00(10)		Cl3-Zn2-N10	111.80(5)	
			Cl3-Zn2-Cl4	102.78(5)	
			N7-Zn2-N10	111.16(6)	
			N7-Zn2-Cl4	108.58(5)	
			N10-Zn2-Cl4	102.78(5)	
	<b>Fe (21)</b>	<b>Co (22)</b>	<b>Fe (21)</b>	<b>Co (22)</b>	
M1-N1	224.11(11)	219.6(2)	N1-M1-N3	88.35(4)	87.08(6)
M1-N3	222.58(14)	213.4(2)	N1-M1-N5	93.18(4)	90.99(5)
M1-N5	218.48(11)	218.1(2)	N3-M1-N5	86.39(4)	87.23(5)
<b>Co (23)</b>					
Co1-Cl1	256.42(10)		Cl1-Co1-Cl2	91.79(3)	
Co1-Cl2	237.78(10)		Cl1-Co1-N1	93.37(8)	
Co1-N1	212.9(3)		Cl1-Co1-N3	92.85(8)	
Co1-N3	216.4(3)		Cl1-Zn1-N4	177.76(8)	
Co1-N4	213.4(3)		Cl1-Co1-N6	97.45(8)	
Co1-N6	213.6(3)		N1-Co1-Cl2	96.88(8)	
			N1-Co1-N3	82.68(11)	
			N1-Co1-N4	86.88(11)	
			N1-Co1-N6	166.11(11)	
			N3-Co1-Cl2	175.36(8)	
			N3-Co1-N4	89.39(11)	
			N3-Co1-N6	88.09(11)	
			N4-Co1-Cl2	85.97(8)	
			N4-Co1-N6	82.64(11)	

## 5 Thermische Eigenschaften

Die thermischen Eigenschaften der im Rahmen der vorliegenden Dissertation synthetisierten Verbindungen wurden anhand simultaner Differenz-Thermoanalyse und Thermogravimetrie (DTA/TG) untersucht, sofern diese als phasenreine Bulkverbindungen erhalten werden konnten. Die Messungen fanden mit einer kontinuierlichen Heizrate von 10°C/min in einem Temperaturbereich von 20°C bis 600 bzw. 800°C statt. Als Atmosphäre wurde kontinuierlicher Gasstrom aus einem Stickstoff-Argon-Gemisch mit einer Durchflussrate von 40 ml/min gewählt.

Ein Teil der thermischen Untersuchungen findet sich in Kapitel 3.1, da im Fall der Precursor-Komplexe  $[\text{MCl}_2(\text{TzH})_4]$  ( $\text{M} = \text{Mn}$  (**1**) und  $\text{Fe}$  (**2**)) auch diese Analysen zur Charakterisierung der Konversionsprodukte und Untersuchung der einzelnen Konversionsschritte herangezogen wurden. Die Ergebnisse wurden im entsprechenden Kapitel direkt mit denen anderer Analysen, wie etwa temperaturlösender Pulverdiffraktometrie, verglichen.

Auch die thermischen Analysen des Kompositmaterials  $[\text{ZnCl}_2(\text{TzH})_2]@\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$  werden in Anhang 9.7 diskutiert.

Die thermischen Analysen der Verbindungen  $[\text{ZnCl}_2(\text{TzH})_2]$  (**3**),  $[\text{MCl}_2(\text{TzH}^*)_4]$  ( $\text{M} = \text{Mn}$  (**18**) und  $\text{Fe}$  (**19**)),  $[\text{ZnCl}_2(\text{TzH}^*)_2]$  (**20**) und  $[\text{Co}(\text{ImH})_6]\text{Cl}_2$  (**22**) sowie der BtzH-haltigen Spezies  $[\text{CoCl}_2(\text{BtzH})_4] \cdot 4\text{BtzH}$  (**12**),  $[\text{MCl}_2(\text{BtzH})_2] \cdot \text{BtzH}$  ( $\text{M} = \text{Zn}$  (**14**) und  $\text{Co}$  (**15**)),  $[\text{MnCl}_2(\text{BtzH})_2]$  (**16**) werden in den nachfolgenden Unterkapiteln diskutiert.

Anhand simultaner DTA/TG-Messungen lassen sich Aussagen über die thermische Stabilität der untersuchten Verbindungen treffen. Des Weiteren werden thermische Konversionsreaktionen, die zur Bildung höher vernetzter Spezies führen können, durch Plateaus in der TG-Kurve angezeigt, die über einen gewissen Temperaturbereich stabil bleiben. Beispielsweise zeigt die DTA/TG-Untersuchung des monomeren Komplexes  $[\text{ZnCl}_2(\text{TzH})_2]$  (**3**) mehrstufige, thermische Abbauprozesse mit stabilen Plateaus innerhalb weiter Temperaturbereiche (vgl. Abb. 5.1), was auf mögliche Hochtemperaturphasen schließen lässt. Der erhaltene, sehr kristalline Rückstand der DTA/TG-Untersuchung konnte pulverdiffraktometrisch analysiert werden, wobei überraschenderweise keine chloridhaltigen Spezies, sondern  $\text{Zn}(\text{CN})_2$  und  $\text{Zn}(\text{CN})_2$  als thermische Abbauprodukte

nachgewiesen wurden. Im Gegensatz dazu konnte im Zuge der thermischen Untersuchungen bei den Verbindungen  $[\text{MCl}_2(\text{TzH}^*)_4]$  ( $\text{M} = \text{Mn}$  (**18**) und  $\text{Fe}$  (**19**)) eine Rückbildung der entsprechenden zweiwertigen Chloride beobachtet werden. Dies kann aus den endothermen Wärmeflussignalen geschlossen werden, die mit den Schmelzpunkten der Chloride übereinstimmen.

Typischerweise zeigen die 1H-Benzotriazol- und 1,2,3-1H-Triazol-haltigen Koordinationsverbindungen  $[\text{CoCl}_2(\text{BtzH})_4] \cdot 4\text{BtzH}$  (**12**),  $[\text{MCl}_2(\text{BtzH})_2] \cdot \text{BtzH}$  ( $\text{M} = \text{Zn}$  (**14**) und  $\text{Co}$  (**15**)),  $\infty[\text{MnCl}_2(\text{BtzH})_2]$  (**16**),  $[\text{MCl}_2(\text{TzH}^*)_4]$  ( $\text{M} = \text{Mn}$  (**18**) und  $\text{Fe}$  (**19**)) und  $[\text{ZnCl}_2(\text{TzH}^*)_2]$  (**20**) im Verlauf der Untersuchung mindestens ein exothermes DTA-Signal. Dieses deutet auf die Freisetzung von molekularem Stickstoff und somit auf die thermische Zersetzung der aromatischen Systeme hin. <sup>[112, 246-248]</sup> Ein derartiges thermisches Verhalten ist auch von den freien, nicht an ein Metallzentrum koordinierenden Heteroaromaten bekannt. <sup>[249-250]</sup>

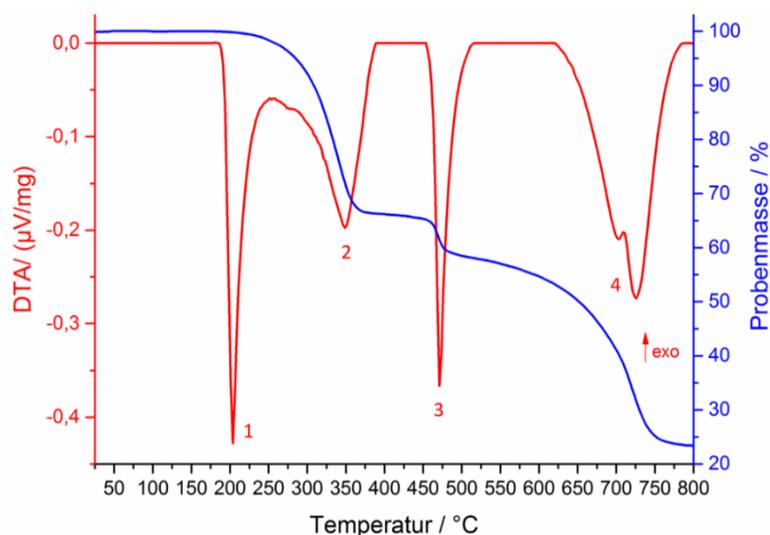
## 5.1 Thermische Eigenschaften der Koordinationsverbindungen

### **$[\text{ZnCl}_2(\text{TzH})_2]$ (**3**), $[\text{MCl}_2(\text{TzH}^*)_4]$ ( $\text{M} = \text{Mn}$ (**18**) und $\text{Fe}$ (**19**)), $[\text{ZnCl}_2(\text{TzH}^*)_2]$ (**20**) und $[\text{Co}(\text{ImH})_6]\text{Cl}_2$ (**22**)**

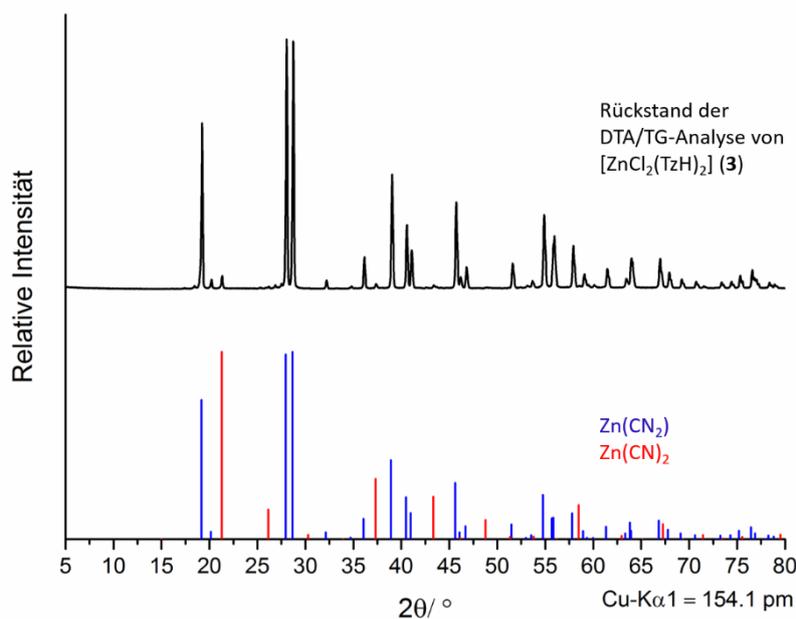
Die thermische Untersuchung von  $[\text{ZnCl}_2(\text{TzH})_2]$  (**3**) zeigt, dass der monomere Komplex bis zu einer Temperatur von 200°C unter den gewählten Inertgasbedingungen thermisch stabil ist (Abb. 5.1). Ab einer Temperatur von 200°C tritt zunächst das scharfe endotherme Signal 1 in der Wärmeflusskurve auf, welches ohne Rückkehr zur Basislinie in das wesentlich breitere endotherme Signal 2 übergeht. Bei Signal 1 handelt es sich nicht um den Schmelzpunkt von Verbindung 3, was mit Hilfe einer Schmelzpunktbestimmungsapparatur bestätigt wurde. Signale 1 und 2 gehen mit einem gemeinsamen Massenverlust von 34 % einher. Die berechnete Massenänderung für die Abgabe eines TzH-Liganden beträgt 25.2 %, sodass bereits an dieser Stelle von einer zumindest partiellen Fragmentierung der aromatischen Ringe ausgegangen werden kann.

Das sich an den Massenverlust anschließende Plateau ist über einen Temperaturbereich von etwa 100°C stabil. Daran schließt sich ein Massenverlust von 8 % an, der mit dem schmalen endothermen Signal 3 beginnend bei 450°C korreliert. Bei einer Temperatur von 620°C treten zwei weitere, ineinander übergehende endotherme Signale mit einem Massenverlust von 33 % auf, wobei die Restmasse 24 % beträgt.

Da sich keine der auftretenden Massenstufen der Abgabe ganzer Liganden-Äquivalente zuordnen lässt, wurde von dem verbleibenden, sehr kristallinen Rückstand der thermischen Analyse ein Pulverdiffraktogramm aufgenommen (Abb. 5.2).



**Abb. 5.1** Simultane DTA/TG-Untersuchung von  $[\text{ZnCl}_2(\text{TzH})_2]$  (**3**).



**Abb. 5.2** Pulverdiffraktometrische Analyse des DTA/TG-Rückstandes von  $[\text{ZnCl}_2(\text{TzH})_2]$  (**3**). Ein Abgleich mit der PDF2-Datenbank zeigt, dass es sich dabei um  $\text{Zn}(\text{CN})_2$  und  $\text{Zn}(\text{CN})$  handelt (blaues und rotes Diffraktogramm).

Ein Abgleich mit der PDF2-Datenbank ergibt, dass es sich bei den thermischen Abbauprodukten von **3** fast ausschließlich um Zinkcyanamid  $\text{Zn}(\text{CN})_2$  und zu einem geringen Anteil

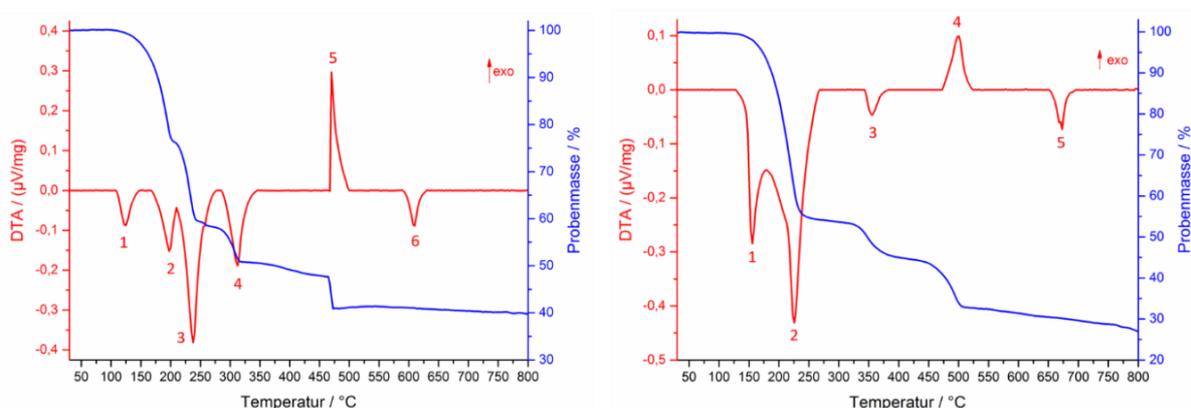
um Zinkcyanid  $\text{Zn}(\text{CN})_2$  handelt, was die Fragmentierung des aromatischen Ligandensystems und die Abgabe von chloridhaltigen Spezies bestätigt. Dabei wird anteilig auch  $\text{ZnCl}_2$  abgespalten, welches einen Siedepunkt von  $732^\circ\text{C}$  <sup>[251]</sup> besitzt.

Obwohl die Komplexe  $[\text{MnCl}_2(\text{TzH}^*)_4]$  (**18**) und  $[\text{FeCl}_2(\text{TzH}^*)_4]$  (**19**) isotype Kristallstrukturen besitzen, zeigen die simultanen DTA/TG-Untersuchungen an den Bulkmaterialien, dass die beiden Verbindungen sich in ihrem thermischen Verhalten deutlich voneinander unterscheiden (Abb. 5.3). Auch die DTA-TG-Analysen von **18** und **19** weisen in Analogie zur Untersuchung von **3** zunächst ein endothermes Wärmeflussignal auf. Im Fall von  $[\text{MnCl}_2(\text{TzH}^*)_4]$  (**18**) tritt Signal 1 bei einer Anfangstemperatur von  $105^\circ\text{C}$  auf und korreliert mit einem Massenverlust von 24 % (Abb. 5.3 links). Die berechnete Massenänderung für die Abgabe eines 1,2,3-1H-Triazol-Äquivalents beträgt 17 %, sodass die beobachtete Massenänderung, analog zur ersten TG-Stufe der thermischen Analyse des TzH-haltigen Komplexes **3**, nicht mit der Freisetzung ganzer Äquivalente des Liganden übereinstimmt. An die erste Massenänderung schließt sich nur eine sehr kurze horizontale Massenstufe in der TG-Kurve von **18** an. Bei einer Temperatur von  $170^\circ\text{C}$  treten die endothermen DTA-Signale 2 und 3 auf, die ohne Rückkehr zur Basislinie ineinander übergehen und mit einem Massenverlust von 18 % einhergehen (Abb. 5.3 links). Dieser Massenverlust wiederum kann der Abgabe eines TzH\*-Äquivalents zugeordnet werden (berechneter Massenverlust pro TzH\*-Äquivalent: 17 %).

Im Vergleich zu  $[\text{MnCl}_2(\text{TzH}^*)_4]$  (**18**) ist der Komplex  $[\text{FeCl}_2(\text{TzH}^*)_4]$  (**19**) unter den gewählten Inertgasbedingungen länger thermisch stabil (Abb. 5.3 rechts). Bei einer Temperatur von  $130^\circ\text{C}$  kommt es zu einer endothermen Änderung im Wärmefluss, die Signale 1 und 2 gehen ähnlich den Signalen 2 und 3 der Mn-haltigen Spezies **18** ohne Rückkehr zur Basislinie ineinander über (Abb. 5.3 rechts). Allerdings beträgt der damit verbundene Massenverlust 36 % und stimmt sehr gut mit der Abgabe von zwei TzH\*-Äquivalenten überein (berechneter Massenverlust pro TzH\*-Äquivalent: 17 %).

In beiden thermischen Analysen tritt bei fortschreitender Temperaturerhöhung ein weiteres endothermes Signal auf (Signal 4), im Fall von **18** hat dieses eine Anfangstemperatur von  $285^\circ\text{C}$  und korreliert mit einem Massenverlust von 8 %. Die thermische Analyse der Fe-haltigen Spezies **19** weist bei einer Anfangstemperatur von  $345^\circ\text{C}$  das endotherme Wärmeflussignal 3 auf, welches mit einem Massenverlust von 9 % verbunden ist. An den

sehr niedrigen Massenstufen in beiden TG-Kurven zeigt sich, dass bei diesen Temperaturen eine Zersetzung der Liganden unter Freisetzung von Fragmenten des aromatischen Systems stattfindet. Bei einer Temperatur von 468°C tritt in der DTA/TG-Messung von **18** ein sehr schmales exothermes Signal auf (Signal 5), welches mit einer Massenänderung von 7 % korreliert. Ein vergleichbares Wärmeflussignal ist in der DTA/TG-Analyse von **19** zu beobachten (Signal 4: Anfangstemperatur 470°C, Massenänderung 12 %). Der exotherme Charakter der Signale lässt dabei auf eine Zersetzungsreaktion der organischen Komponente unter Freisetzung von N<sub>2</sub> schließen. Das letzte Wärmeflussignal (Verbindung **18**: Signal 6, Verbindung **19**: Signal 5) der simultanen DTA/TG-Analysen korreliert in beiden Fällen mit dem Schmelzpunkt des eingesetzten wasserfreien Chlorids (Schmelzpunkt MnCl<sub>2</sub>: 654°C, FeCl<sub>2</sub>: 674°C).<sup>[252]</sup> Im Fall der Fe-haltigen Spezies **19** kann davon ausgegangen werden, dass sich FeCl<sub>2</sub> zurückgebildet hat, die beobachtete Restmasse von 28 % stimmt gut mit der berechneten Restmasse von 32 % überein. Im Fall der Mn-haltigen Spezies **18** ist die Restmasse mit einem Wert von 40 % deutlich erhöht (berechnete Restmasse MnCl<sub>2</sub>: 31 %). Hier wird davon ausgegangen, dass Teile der carbonisierten Organik im Tiegel verblieben sind, was sich durch die schwarze Färbung des Tiegelrückstandes bestätigte. Allerdings konnte diese Annahme nicht durch eine pulverdiffraktometrische Untersuchung belegt werden, da der Rückstand sich als röntgenamorph erwies.



**Abb. 5.3** Simultane DTA/TG-Untersuchungen von [MnCl<sub>2</sub>(TzH\*)<sub>4</sub>] (**18**) (links) und [FeCl<sub>2</sub>(TzH\*)<sub>4</sub>] (**19**) (rechts).

In Analogie zu den bereits diskutierten thermischen Analysen von [ZnCl<sub>2</sub>(TzH)<sub>2</sub>] (**3**) und [MCl<sub>2</sub>(TzH\*)<sub>4</sub>] (M = Mn (**18**) und Fe (**19**)), gestaltet es sich auch für den Komplex

[ZnCl<sub>2</sub>(TzH\*)<sub>2</sub>] (**20**) schwierig, eine Zuordnung von auftretenden Massenänderungen und berechneten Liganden-Äquivalenten zu treffen (Abb. 5.4).

Verbindung **20** ist unter den gewählten Inertgasbedingungen bis zu einer Temperatur von 170°C thermisch stabil. Bei weiterer Temperaturerhöhung kommt es zum Auftreten von Wärmeflussignal 1, einem endothermen Signal, welches direkt in das exotherme Signal 2 übergeht. Die beiden Signale korrelieren mit einem Massenverlust von 39 %, der zunächst mit einer niedrigen Änderungsrate beginnt und in dessen Verlauf mehrere Steigungsänderungen zu beobachten sind. Die berechnete Massenänderung für ein TzH\*-Äquivalent pro Formeleinheit beträgt 25 %, sodass hier von einer zumindest teilweise auftretenden thermisch induzierten Zersetzung der aromatischen Ringe unter exothermer Freisetzung von N<sub>2</sub> ausgegangen werden kann. Bei einer Anfangstemperatur von 385°C ist das relativ schwach ausgeprägte Wärmeflussignal 3 zu beobachten, welches mit einer Massenänderung von 9 % korreliert. Das folgende, sehr breite Signal 4 tritt bei einer Temperatur von 595°C auf, verbunden mit einem Massenverlust von 38 %. Diese beiden Massenänderungen können nicht der Abgabe von TzH\*-Einheiten (25 %) zugeordnet werden. Die im Tiegel verbleibende Restmasse beträgt 12 %, sodass davon ausgegangen wird, dass auch ZnCl<sub>2</sub>, welches einen Siedepunkt von 732°C besitzt, in die Gasphase übergegangen ist und sich im Tiegel carbonisierte Rückstände organischer Natur befinden. Aufgrund des breiten Verlaufs von Signal 4 kann davon ausgegangen werden, dass neben dem Verdampfen von ZnCl<sub>2</sub> weitere, nicht aufklärbare Prozesse stattfinden.

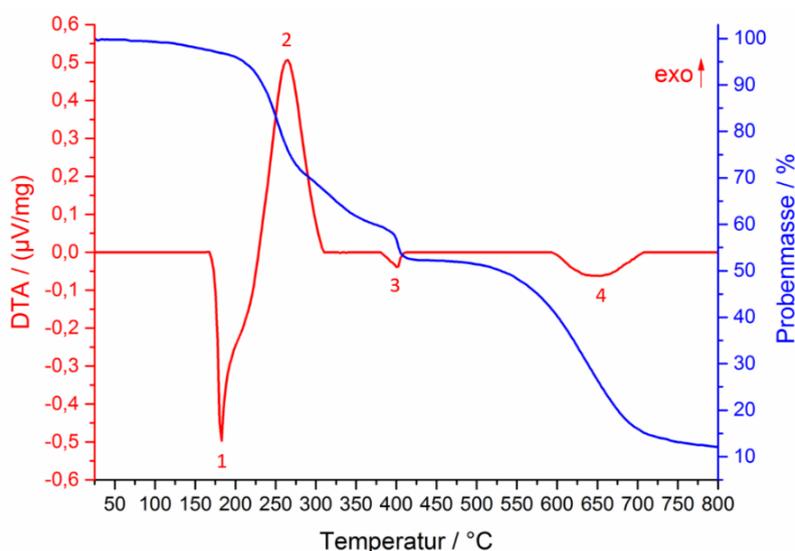
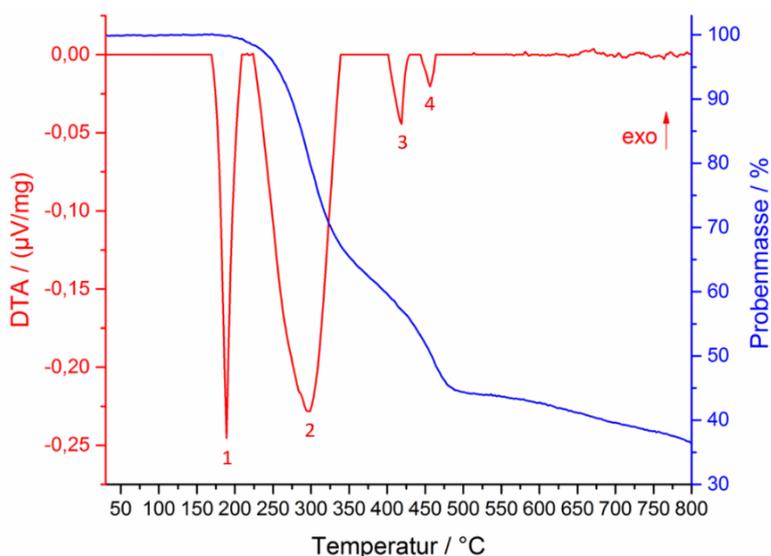


Abb. 5.4 Simultane DTA/TG-Untersuchung von [ZnCl<sub>2</sub>(TzH\*)<sub>2</sub>] (**20**).

Die thermische Analyse der salzartigen Verbindung  $[\text{Co}(\text{ImH})_6]\text{Cl}_2$  (**22**) weist analog zum TzH-haltigen Komplex  $[\text{ZnCl}_2(\text{TzH})_2]$  (**3**) ausschließlich endotherme Wärmeflussignale auf (Abb. 5.5). Bei einer Temperatur von  $170^\circ\text{C}$  tritt das sehr scharfe, stark ausgeprägte Signal 1 auf, das den Schmelzpunkt von Verbindung **22** anzeigt, was mit Hilfe eines Schmelzpunktbestimmungsgerätes verifiziert wurde. Das ebenfalls stark ausgeprägte, aber wesentlich breitere Signal 2 wird bei einer Temperatur von  $225^\circ\text{C}$  beobachtet und ist mit einer Massenänderung von 38 % verbunden, was für die Freisetzung von drei ImH-Liganden pro Formeleinheit spricht (berechnete Massenabnahme für drei ImH-Äquivalente: 38 %). Im Verlauf der thermischen Untersuchung treten die beiden schwach ausgeprägten Signale 3 und 4 bei Temperaturen von  $400^\circ\text{C}$  sowie  $445^\circ\text{C}$  im Wärmefluss auf, die mit einer gemeinsamen Massenabnahme von etwa 18 % korrelieren und möglicherweise Zersetzungsreaktionen des organischen Systems anzeigen, da die Massenänderung rechnerisch keinen vollständigen ImH-Äquivalenten zugeordnet werden kann. Somit ist davon auszugehen, dass nach Beendigung der Analyse neben der anorganischen Komponente  $\text{CoCl}_2$  auch fragmentierte, carbonisierte Organik im Tiegel verbleibt. Bestätigt wird dies durch die erhöhte Restmasse von 38 % (berechnete Restmasse  $\text{CoCl}_2$ : 24 %) und das Ausbleiben des Schmelzpunktes von  $\text{CoCl}_2$  bei  $735^\circ\text{C}$ .<sup>[252]</sup> Da sich der Rückstand als röntgenamorph erwies, konnten diese Befunde nicht mit Hilfe eines Pulverdiffraktogramms untermauert werden.



**Abb. 5.5** Simultane DTA/TG-Untersuchung von  $[\text{Co}(\text{ImH})_6]\text{Cl}_2$  (**22**).

## 5.2 Thermische Eigenschaften der Koordinationsverbindungen

### [CoCl<sub>2</sub>(BtzH)<sub>4</sub>]<sub>4</sub>·4BtzH (12), [MCl<sub>2</sub>(BtzH)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>·BtzH (M = Zn (14) und Co (15)) und $\infty$ [MnCl<sub>2</sub>(BtzH)<sub>2</sub>] (16)

Die Untersuchung der thermischen Eigenschaften von [CoCl<sub>2</sub>(BtzH)<sub>4</sub>]<sub>4</sub>·4BtzH (12) zeigt, dass in einem Temperaturbereich von 20 bis 775°C ausschließlich exotherme Wärmeflussignale auftreten (Abb. 5.6). Die mit den Signalen verbundenen Massenänderungen weisen keine ausgeprägt horizontalen Plateaus auf. Signal 1 beginnt bei einer Temperatur von 250°C und korreliert mit einem Massenverlust von 64 %, was rechnerisch mit der Abgabe der vier nicht-koordinierenden BtzH-Äquivalente pro Formeleinheit sowie zwei der koordinierenden Äquivalente übereinstimmt (berechneter Massenverlust für 6 BtzH-Äquivalente: 66 %). Das zweite auftretende Wärmeflussignal beginnt bei einer Temperatur von 395°C und ist mit einer Massenänderung von 11 % verbunden, was rechnerisch der Abgabe eines weiteren BtzH-Äquivalents entspricht (berechneter Massenverlust pro BtzH-Äquivalent: 11 %). Bis zum Erreichen der Endtemperatur kommt es zu einer weiteren gleichmäßigen Massenabnahme von etwa 5 %, die Restmasse beträgt 20 %. Dieser Wert entspricht nicht der theoretischen Zusammensetzung „CoCl<sub>2</sub>BtzH“ (berechneter Wert „CoCl<sub>2</sub>BtzH“: 23 %). Allerdings deutet bereits der exotherme Charakter der Wärmeflussignale darauf hin, dass es nicht zu einer Abgabe vollständig erhaltener BtzH-Äquivalente, sondern zu einer Zersetzung der aromatischen Ringe unter Abgabe von N<sub>2</sub> gekommen ist, sodass letztendlich kein komplettes BtzH-Molekül im Rückstand verbleiben kann.

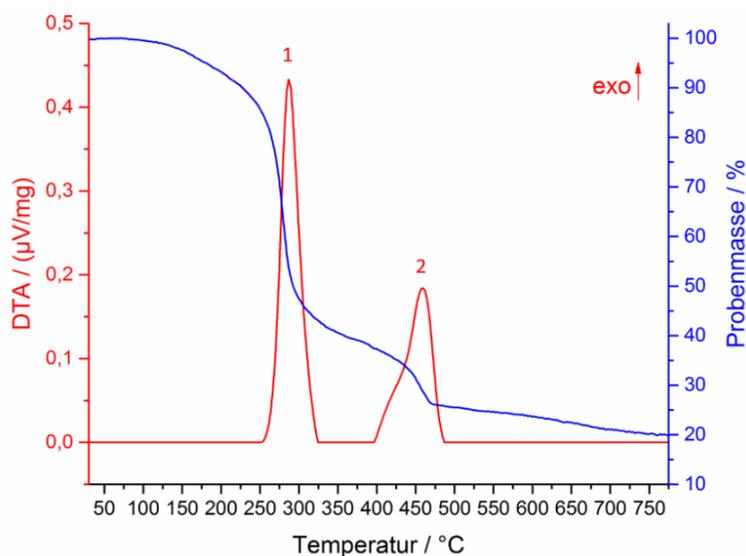


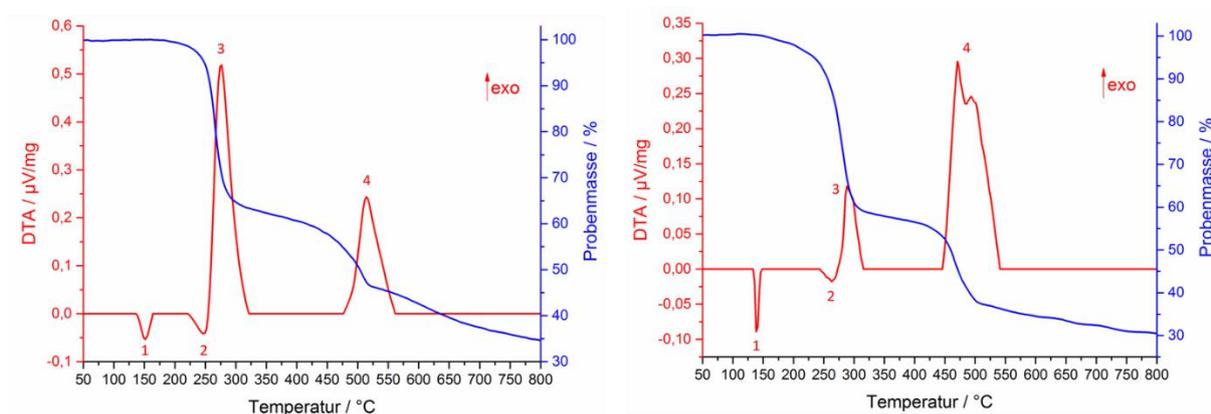
Abb. 5.6 Simultane DTA/TG-Untersuchung von [CoCl<sub>2</sub>(BtzH)<sub>4</sub>]<sub>4</sub>·4BtzH (12).

Die exotherme Zersetzung unter Freisetzung von N<sub>2</sub> findet sich ebenfalls in den thermischen Analysen der BtzH-haltigen Spezies [MCl<sub>2</sub>(BtzH)<sub>2</sub>]·BtzH (M = Zn (**14**) und Co (**15**)) und  $\infty$ [MnCl<sub>2</sub>(BtzH)<sub>2</sub>] (**16**) sowie in den 1,2,3-TzH-haltigen Komplexen [MCl<sub>2</sub>(TzH\*)<sub>4</sub>] (M = Mn (**18**) und Fe (**19**)) und [ZnCl<sub>2</sub>(TzH\*)<sub>2</sub>] (**20**).

Im Gegensatz zur DTA/TG-Analyse von Verbindung **12**, welche ausschließlich exotherme Wärmeflussignale aufweist, zeigen die thermischen Untersuchungen der isotypen Komplexe [MCl<sub>2</sub>(BtzH)<sub>2</sub>]·BtzH (M = Zn (**14**) und Co (**15**)) und des eindimensionalen Koordinationspolymers  $\infty$ [MnCl<sub>2</sub>(BtzH)<sub>2</sub>] (**16**) zunächst das endotherme Signal 1 in den Wärmeflusskurven (Abb. 5.7 und Abb. 5.8). Bei einer Temperatur von 135°C für **14** bzw. 140°C für **15** schmelzen die Komplexe, was durch die Bestimmung der Schmelzpunkte mit Hilfe eines Schmelzpunktbestimmungsgerätes verifiziert wurde.

Bei weiterer Temperaturerhöhung erfolgt in beiden Wärmeflusskurven der isotypen Komplexe ein *endo-exo*-Übergang mit einer Anfangstemperatur von 220°C (**14**) und 245°C (**15**), wobei das exotherme Signal in beiden Fällen wesentlich stärker ausgeprägt ist als das endotherme (Signale 2 und 3 in Abb. 5.7). Die Wärmeflussignale 2 und 3 sind mit Massenänderungen von 39 % im Fall der Zn-haltigen Spezies **14** und 43 % im Fall des Co-haltigen Komplexes **15** verbunden. Diese Massenabnahmen korrelieren nicht mit der Abgabe vollständiger Äquivalente des Liganden BtzH (siehe Tabelle 5.1). Die Massenabnahmen, die mit der Freisetzung von Spezies wie (BtzH<sub>2</sub>)Cl und {(BtzH)<sub>2</sub>H}Cl korrelieren, sind in Tabelle 5.1 aufgeführt, allerdings passen auch diese berechneten Werte nicht zu den tatsächlich auftretenden Massenänderungen. {(BtzH)<sub>2</sub>H}Cl (**14b**) konnte jedoch bei der Erwärmung von **14** in einer Doppelkammerampulle als kristalline Abscheidung abgefangen und charakterisiert werden, allerdings sind die Bedingungen in einem geschlossenen System völlig andere, sodass dieses Resultat nicht zwingend auf die Ergebnisse der DTA/TG-Analyse übertragen werden kann. Die Diskussion der kristallographischen Daten von **14b** findet sich in Kapitel 4.2.4, die Synthesevorschrift in Anhang 9.3.

Die exotherme Natur von Signal 3 in Abb. 5.7 lässt auf eine partielle Zersetzung der aromatischen Ringe unter Freisetzung von N<sub>2</sub> schließen. Ein weiteres endothermes Signal tritt im Fall von **14** bei einer Temperatur von 475°C auf (bei **15**: 445°C). Dieses Signal (Signal 4) korreliert jedoch in beiden Fällen nicht mit einer Massenabnahme, die der Freisetzung einer chemisch sinnvollen Spezies zugeordnet werden könnte (**14**: 16% Massenverlust; **15**: 20 % Massenverlust).



**Abb. 5.7** Simultane DTA/TG-Untersuchungen von  $[\text{ZnCl}_2(\text{BtzH})_2] \cdot \text{BtzH}$  (**14**) (links) und  $[\text{CoCl}_2(\text{BtzH})_2] \cdot \text{BtzH}$  (**15**) (rechts).

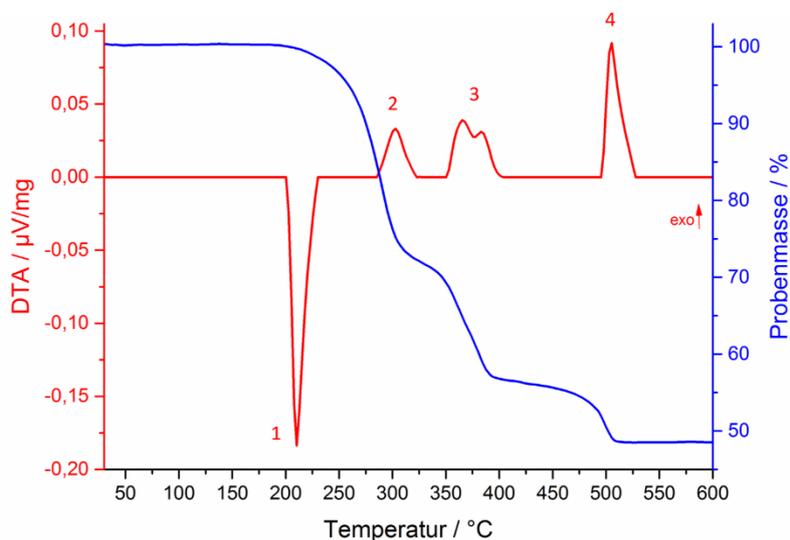
**Tabelle 5.1** Tatsächliche Massenänderungen in den TG-Kurven der Verbindungen **14** und **15** im Vergleich zu Massenänderungen bei der Freisetzung chemisch sinnvoller Spezies.

	$[\text{ZnCl}_2(\text{BtzH})_2] \cdot \text{BtzH}$ (14)	$[\text{CoCl}_2(\text{BtzH})_2] \cdot \text{BtzH}$ (15)
<b>TG-Stufe</b>	<b>Gemessene Massenänderungen in %</b>	
1	39	43
2	16	20
<b>Freisetzung von</b>	<b>Berechnete Massenänderung in %</b>	
BtzH	24	25
$[\text{BtzH} \cdot \text{HCl}]$	32	32
$[\text{BtzH} \cdot 0,5\text{HCl}]$	56	56

Das eindimensionale Koordinationspolymer  $[\text{MnCl}_2(\text{BtzH})_2]$  (**16**) zeigt unter den Inertgasbedingungen der DTA/TG-Analyse eine thermische Stabilität bis zu einer Temperatur von 200°C (Abb. 5.8). Bei dieser Temperatur setzt das sehr scharfe endotherme Wärmeflussignal *1* ein, gefolgt von einem exothermen Signal beginnend bei 285°C (Signal *2*). Beide DTA-Signale können dem ersten auftretenden Massenverlust in der TG-Kurve zugeordnet werden. Die Rate der Massenänderung ist zunächst niedrig, erhöht sich aber mit steigender Temperatur. Diese erste Massenabnahme beträgt insgesamt 28 % und kann nicht der Freisetzung eines vollständigen BtzH-Äquivalents pro Formeleinheit zugeordnet werden (berechneter Massenverlust pro BtzH-Äquivalent: 33 %).

Bei einer Temperatur von 350°C tritt das exotherme Wärmeflussignal 3 auf, welches eine sehr stark ausgeprägte Schulter aufweist. Dieses Signal ist mit einer Massenänderung verbunden (16 %) gefolgt von einem stabilen Plateau über einen Temperaturbereich von 80°C in der TG-Kurve. Ein weiterer Massenverlust von 7 % geht einher mit dem stark exothermen Signal 4 in der DTA-Kurve beginnend bei 495°C. Diese weiteren Massenverluste können ebenfalls keinem vollständigen BtzH-Äquivalent zugeordnet werden.

Ebenso wie bei den bereits diskutierten thermischen Analysen der Verbindungen  $[\text{MCl}_2(\text{BtzH})_2] \cdot \text{BtzH}$  ( $\text{M} = \text{Zn}$  (**14**) und  $\text{Co}$  (**15**)) zeigt sich auch bei der Untersuchung der thermischen Eigenschaften des Koordinationspolymers  $\text{[MnCl}_2(\text{BtzH})_2]$  (**16**), dass der Ligand BtzH nur eine geringe thermische Stabilität aufweist und sich leicht unter Freisetzung von  $\text{N}_2$  zersetzt.



**Abb. 5.8** Simultane DTA/TG-Analyse der Verbindung  $\text{[MnCl}_2(\text{BtzH})_2]$  (**16**).

## 6 Permittivitätsuntersuchungen

Ein thematischer Schwerpunkt der vorliegenden Dissertation war die Untersuchung von anorganisch-organischen Verbindungen hinsichtlich ihrer dielektrischen Eigenschaften im Hinblick auf potentiellen Einsatz als Isolatormaterialien beispielsweise in der Halbleitertechnik. Dazu wurden die frequenz- und temperaturabhängigen Permittivitäten von acht Komplexen und Koordinationspolymeren, die erstmals im Laufe dieser Arbeit synthetisiert und charakterisiert wurden, systematisch analysiert und miteinander verglichen. Um sowohl strukturelle Aspekte als auch den Metall- und Ligandeneinfluss untersuchen zu können, wurden Verbindungen unterschiedlicher Dimensionalität mit verschiedenen Metallzentren und den Liganden 1,2,4-1H-Triazol und 1H-Benzotriazol gewählt.

In den nachfolgenden Unterkapiteln werden exemplarisch die Permittivitätsuntersuchungen der Koordinationspolymere  $\infty$ [FeCl(TzH)<sub>2</sub>]Cl (**4**),  $\infty$ [MnCl<sub>2</sub>(TzH)] (**6**) und  $\infty$ [MnCl<sub>2</sub>(BtzH)<sub>2</sub>] (**16**) sowie der Komplexe [MnCl<sub>2</sub>(TzH)<sub>4</sub>] (**1**), [ZnCl<sub>2</sub>(TzH)<sub>2</sub>] (**3**), [ZnCl<sub>2</sub>(BtzH)<sub>2</sub>]·BtzH (**14**) und [CoCl<sub>2</sub>(BtzH)<sub>2</sub>]·BtzH (**15**) gerade im Hinblick auf die strukturelle Rigidität näher beleuchtet.

In Tabelle 6.1 sind die bei Raumtemperatur gemessenen dielektrischen Konstanten  $\epsilon_1$  und dielektrischen Verluste  $\delta$  der untersuchten Verbindungen für die Grenzfrequenzen 10 und 10<sup>5</sup> Hz aufgelistet (vgl. Anhang 9.1 für allgemeine Erläuterungen über Permittivität und der hier erwähnten dielektrischen Größen). Die Unter- und Obergrenzen der Frequenzen wurden zum einen gewählt, da unterhalb von 10 Hz häufig schwer interpretierbare und oft irreversible Relaxationsprozesse auftraten und oberhalb von 10<sup>5</sup> Hz nur noch marginale Änderungen im dielektrischen Verhalten beobachtet werden konnten. Zum anderen sind diese Frequenzen sinnvoll bezüglich der Einordnung der untersuchten Verbindungen als dielektrische Isolatormaterialien in technischen Bauteilen. Einerseits arbeiten die Bahnnetze einiger europäischer Verkehrsbetriebe wie der Deutschen Bahn mit einer historisch bedingten, niedrigen Frequenz von 16.7 Hz. Für die europäischen, asiatischen und südamerikanischen allgemeinen Stromnetze, die sogenannten Verbundnetze, wird eine ebenfalls relativ niedrige Frequenz von 50 Hz benötigt.<sup>[253]</sup> Andererseits kommen in vielen elektronischen Bauteilen, wie zum Beispiel Mikroprozessoren, Frequenzen im Gigahertz-Bereich zum Einsatz.

Bislang existieren nur wenige systematische Untersuchungen der Permittivitätseigenschaften Übergangsmetall-basierter Koordinationsverbindungen. [25, 28, 98, 118] Eine Einordnung und ein Vergleich der erhaltenen Werte wird zudem durch die teilweise sehr unterschiedlichen Messbedingungen erschwert, die bei stark temperatur- und frequenzabhängigen Größen ähnlich sein müssen, um miteinander vergleichbare Ergebnisse zu erhalten.

So weist das eindimensionale Koordinationspolymer  $\{(HQA)(ZnCl_2)(2.5H_2O)\}_n$  (HQA = 6-Methoxyl-(8,9*R*)-cinchonan-9-ol-3-carbonsäure) eine hohe dielektrische Konstante  $\epsilon_1$  von 40 auf. Dieser Wert wurde bei einer Temperatur von  $-22^\circ\text{C}$  im Frequenzbereich von  $10^2$ – $10^5$  Hz ermittelt. [98] Im Gegensatz dazu weisen die Koordinationsverbindungen  $[Pt(PCy_3)_2](C_2-4-py)_2 \cdot 2a$  und  $[Pt(PCy_3)_2](C_2-4-py)_2 \cdot 2b$  (2a = 1,4-Diiodotetrafluorobenzol, 2b = 4,4'-Diiodo-2,2',3,3'-octafluoro-*trans*-stilben) niedrige dielektrische Konstanten  $\epsilon_1$  von etwa 2 auf, die durch attraktive intermolekulare Wechselwirkungen zustande kommen, welche die einzelnen Ketten der Verbindungen miteinander verknüpfen. Die dielektrischen Konstanten wurden für Frequenzen im Bereich von  $10^{-2}$ – $10^7$  Hz und Temperaturen von 25 bis  $155^\circ\text{C}$  ermittelt. [28]

Die in Tabelle 6.1 zusammengefassten Daten zeigen für eine Grenzfrequenz von  $10^5$  Hz, dass alle im Rahmen dieser Dissertation ermittelten dielektrischen Konstanten  $\epsilon_1$  ähnliche Werte aufweisen, unabhängig von der Dimensionalität, dem zentralen Metall und dem verwendeten Liganden der miteinander verglichenen Verbindungen.

Bei einer Messfrequenz von 10 Hz zeigt sich hingegen, dass die Werte der dielektrischen Konstanten der TzH-haltigen Verbindungen teilweise sehr viel höher sind als die der BtzH-haltigen Proben. So weist der monomere Komplex  $[MnCl_2(TzH)_4]$  (**1**) bei einer Frequenz von  $10^5$  Hz eine dielektrische Konstante von 5.6 auf, bei einer Frequenz von 10 Hz nimmt die dielektrische Konstante jedoch mit 424.3 einen um Größenordnungen höheren Wert an als bei den anderen Proben. Auch der dielektrische Verlust nimmt stark zu. Eine Ursache dafür kann die Rigidität des betrachteten Systems auf struktureller Ebene sein. Durch die Wechselwirkung eines Dielektrikums mit einem von außen angelegten elektrischen Feld, kommt es im Material zu einem Polarisationsfeld, das dem äußeren Feld entgegengerichtet ist. Bei einem von außen angelegten Wechselfeld eilt die Umpolung der Ladungsträger der des äußeren Feldes zeitlich um einen gewissen Phasenwinkel nach. Diese sogenannte Dispersion nimmt mit höher werdender Frequenz zu.

Während die starreren, eindimensionalen Koordinationspolymere  $\infty$ [FeCl(TzH)<sub>2</sub>]Cl (**4**),  $\infty$ [FeCl<sub>2</sub>(TzH)] (**5**),  $\infty$ [MnCl<sub>2</sub>(TzH)] (**6**) und  $\infty$ [MnCl<sub>2</sub>(BtzH)<sub>2</sub>] (**16**) durch ihren kettenförmigen Aufbau nicht ohne Weiteres die Möglichkeit haben, dem Wechsel eines von außen angelegten Feldes periodisch zu folgen, sind die einzelnen monomeren Einheiten der Verbindung [MnCl<sub>2</sub>(TzH)<sub>4</sub>] (**1**) wesentlich leichter polarisierbar. Dies drückt an der deutlich höheren dielektrischen Konstante von Verbindung **1** im Vergleich zu den Konstanten der Koordinationspolymere **5**, **6** und **16** aus.

Allerdings zeigen die anderen untersuchten Komplexe im Gegensatz zu [MnCl<sub>2</sub>(TzH)<sub>4</sub>] (**1**) keinen oder nur einen geringen Anstieg der dielektrischen Konstanten bei kleiner werdender Frequenz. Eine Erklärung hierfür können die in den Verbindungen [ZnCl<sub>2</sub>(TzH)<sub>2</sub>] (**3**), [ZnCl<sub>2</sub>(BtzH)<sub>2</sub>]·BtzH (**14**) und [CoCl<sub>2</sub>(BtzH)<sub>2</sub>]·BtzH (**15**) herrschenden intermolekularen Wechselwirkungen sein, die die monomeren Einheiten zu dreidimensionalen, supramolekularen Netzwerken verknüpfen. Besonders die beiden Zn-haltigen Verbindungen [ZnCl<sub>2</sub>(TzH)<sub>2</sub>] (**3**) und [ZnCl<sub>2</sub>(BtzH)<sub>2</sub>]·BtzH (**14**) zeigen ein annähernd frequenzunabhängiges Verhalten mit sehr niedrigen dielektrischen Konstanten, die auch für niedrige Frequenzen im Bereich von 10 bis 100 Hz sehr nah an der Grenze des sogenannten *low-k*-Wertes von 3.9 liegen. Aufgrund dieses *low-k*-Verhaltens sind gerade [ZnCl<sub>2</sub>(TzH)<sub>2</sub>] (**3**) und [ZnCl<sub>2</sub>(BtzH)<sub>2</sub>]·BtzH (**14**) vielversprechende Materialien für einen potentiellen Einsatz als Dielektrika in mikroelektronischen Zukunftsanwendungen.

**Tabelle 6.1** Dielektrische Konstanten  $\epsilon_1$  und dielektrische Verluste  $\delta$  ausgewählter Verbindungen für die Grenzfrequenzen 10 und 10<sup>5</sup> Hz bei Raumtemperatur.

Untersuchte Verbindung	10 Hz		10 <sup>5</sup> Hz	
	Dielektrische Konstante $\epsilon_1$	Dielektrischer Verlust $\delta$	Dielektrische Konstante $\epsilon_1$	Dielektrischer Verlust $\delta$
[MnCl <sub>2</sub> (TzH) <sub>4</sub> ] ( <b>1</b> )	424.3	4.0	5.6	0.5
[ZnCl <sub>2</sub> (TzH) <sub>2</sub> ] ( <b>3</b> )	4.5	0.1	4.6	<0.1
$\infty$ [FeCl(TzH) <sub>2</sub> ]Cl ( <b>4</b> )	12.7	0.7	4.7	<0.1
$\infty$ [FeCl <sub>2</sub> (TzH)] ( <b>5</b> )	36.7	0.3	7.6	<0.1
$\infty$ [MnCl <sub>2</sub> (TzH)] ( <b>6</b> )	7.3	0.1	5.9	<0.1
[ZnCl <sub>2</sub> (BtzH) <sub>2</sub> ]·BtzH ( <b>14</b> )	4.1	<0.1	4.0	<0.1
[CoCl <sub>2</sub> (BtzH) <sub>2</sub> ]·BtzH ( <b>15</b> )	6.2	0.5	4.2	<0.1
$\infty$ [MnCl <sub>2</sub> (BtzH) <sub>2</sub> ] ( <b>16</b> )	5.7	0.2	4.6	<0.1

## 6.1 Permittivitätsuntersuchungen der eindimensionalen Koordinationspolymere $\text{[FeCl(TzH)}_2\text{]Cl}$ (**4**), $\text{[MnCl}_2\text{(TzH)]}$ (**6**) und $\text{[MnCl}_2\text{(BtzH)}_2\text{]}$ (**16**)

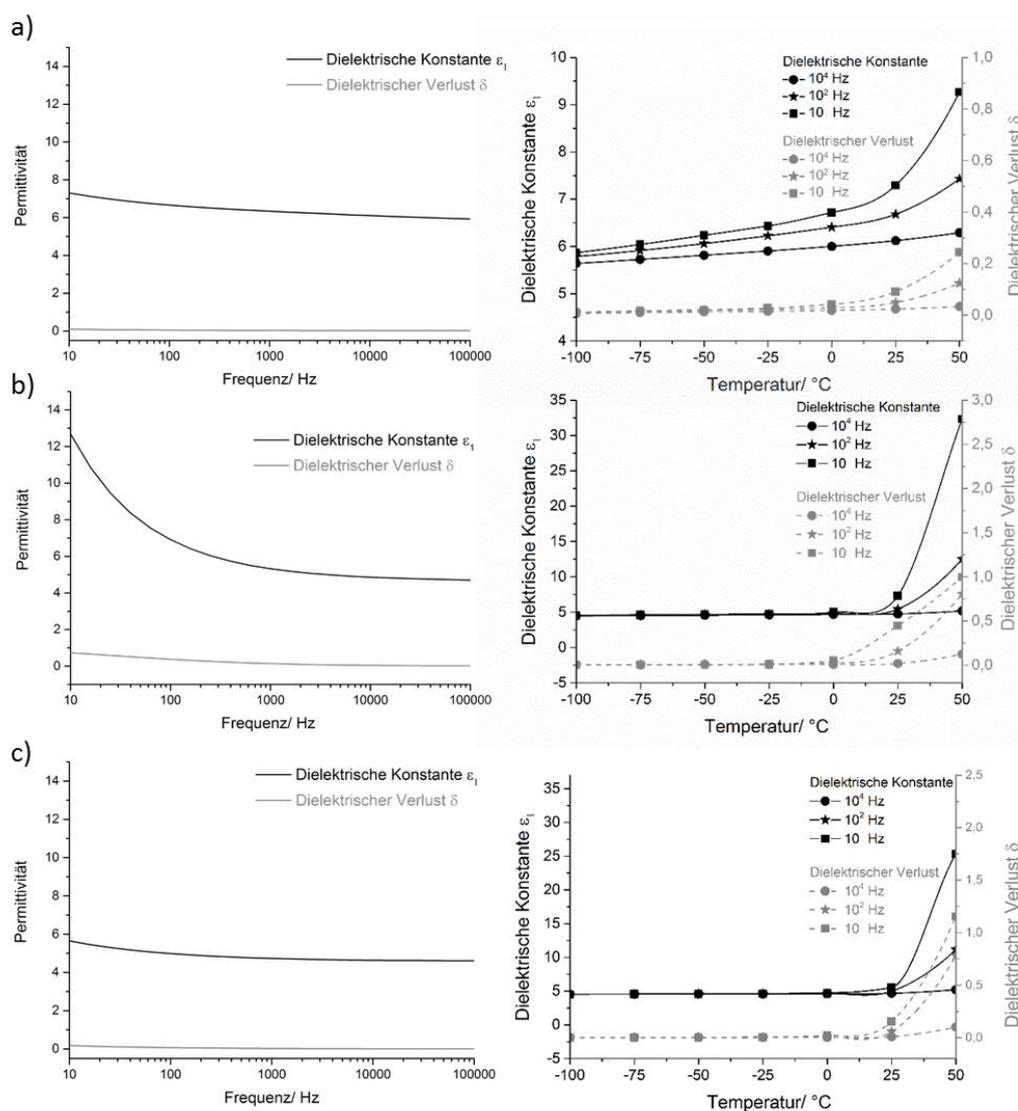
In Abbildung 6.1 sind jeweils links die frequenzabhängigen und auf der rechten Seite die temperaturabhängigen Untersuchungen der dielektrischen Konstanten  $\epsilon_1$  und der dielektrischen Verluste  $\delta$  für die drei Koordinationspolymere  $\text{[FeCl(TzH)}_2\text{]Cl}$  (**4**),  $\text{[MnCl}_2\text{(TzH)]}$  (**6**) und  $\text{[MnCl}_2\text{(BtzH)}_2\text{]}$  (**16**) gezeigt. Die temperaturabhängigen Messungen sind jeweils von  $-100 - 50^\circ\text{C}$  für die drei Frequenzen 10 Hz,  $10^2$  Hz und  $10^4$  Hz abgebildet. Die dielektrischen Konstanten und Verluste der frequenzabhängigen Permittivitätsuntersuchungen bei Raumtemperatur sind für die Grenzfrequenzen 10 und  $10^5$  Hz in Tabelle 6.1 zusammengefasst.

Der Vergleich der frequenzabhängigen Untersuchungen bei Raumtemperatur zeigt, dass sich die dielektrischen Verluste  $\delta$  über den gesamten Frequenzbereich annähernd linear verhalten und Werte um 0 aufweisen. Bei Frequenzen oberhalb von  $10^3$  Hz zeigen auch die dielektrischen Konstanten  $\epsilon_1$  der drei Koordinationspolymere **4**, **6** und **16** einen linearen Verlauf, der sich im Fall von **6** und **16** auch bei niedrigeren Frequenzen nur sehr leicht ändert. Die dielektrische Konstante von Verbindung **4** weist hingegen einen leichten Anstieg ausgehend von einem Wert von 4.7 bei einer Frequenz von  $10^3$  Hz bis zu einem Wert von 12.7 bei 10 Hz auf.

Diese nahezu frequenzunabhängigen Werte kommen zustande, da die Koordinationsverbindungen  $\text{[FeCl(TzH)}_2\text{]Cl}$  (**4**),  $\text{[MnCl}_2\text{(TzH)]}$  (**6**) und  $\text{[MnCl}_2\text{(BtzH)}_2\text{]}$  (**16**) dem von außen angelegten Wechselfeld aufgrund ihrer strukturellen Rigidität auch für die niedrigste Frequenz von 10 Hz nicht folgen können.

Die temperaturabhängigen Permittivitätsuntersuchungen zeigen ebenfalls deutlich, dass unterhalb von  $25^\circ\text{C}$  auch bei der niedrigsten Umpolungsfrequenz 10 Hz bei den untersuchten Koordinationspolymeren keine Änderung der Polarisierung durch die Umpolung des äußeren Feldes stattfindet. Die dielektrischen Konstanten und Verluste sind im Temperaturbereich von  $-100 - 25^\circ\text{C}$  annähernd linear.

Erst bei Temperaturen oberhalb von 25°C steigen die dielektrischen Konstanten für eine Umpolungsfrequenz von 10 Hz bei den Verbindungen **4** und **16** ausgehend von einem Wert von etwa 5 bei -100°C auf 32.3 für **4** und 25.3 für **16**. Der Anstieg der dielektrischen Konstante ist für **6** wesentlich geringer, für eine Frequenz von 10 Hz steigt die dielektrische Konstante ausgehend von 5.6 bei einer Temperatur von -100°C bis zu 9.3 bei 50°C. Bei den höheren Umpolungsfrequenzen 10<sup>2</sup> und 10<sup>4</sup> Hz zeigen die untersuchten Koordinationspolymere mit zunehmender Temperatur kaum einen oder nur einen geringen Anstieg der dielektrischen Konstante und des dielektrischen Verlustes.

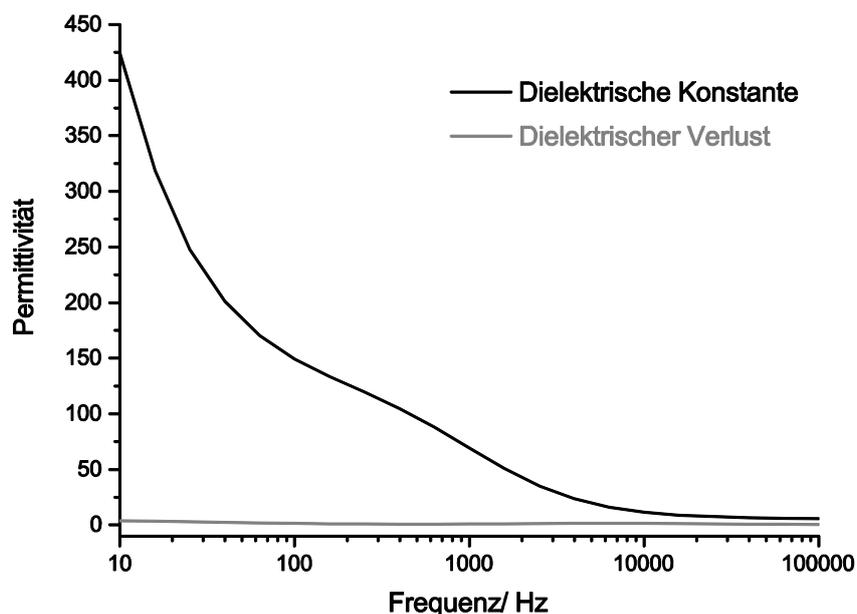


**Abb. 6.1** Frequenzabhängige (links) und temperaturabhängige (rechts) Untersuchungen der dielektrischen Konstanten  $\epsilon_1$  und dielektrischen Verluste  $\delta$  für die Verbindungen a)  $\text{[MnCl}_2(\text{TzH})]$  (**6**), b)  $\text{[FeCl}(\text{TzH})_2\text{Cl}]$  (**4**) und c)  $\text{[MnCl}_2(\text{BtzH})_2]$  (**16**). Die temperaturabhängigen Analysen sind für die drei Frequenzen 10 Hz, 10<sup>2</sup> Hz und 10<sup>4</sup> Hz abgebildet.

Bei den Frequenzen  $10^2$  und  $10^4$  Hz erfolgt der Feldwechsel so schnell, dass polarisierbare Gruppen innerhalb der Koordinationspolymere keine Möglichkeit haben, dem Wechsel des äußeren Feldes zu folgen. Die dielektrischen Konstanten von **4**, **6** und **16** liegen daher für die Frequenzen  $10^2$  und  $10^4$  Hz bis zu einer Temperatur von  $50^\circ\text{C}$  und für die niedrigste Frequenz  $10$  Hz bis zu einer Temperatur von  $25^\circ\text{C}$  in einem Bereich im *low-k*-Bereich und weisen nahezu frequenzunabhängiges Verhalten auf.

## 6.2 Permittivitätsuntersuchungen der Komplexe $[\text{ZnCl}_2(\text{TzH})_2]$ (**3**), $[\text{ZnCl}_2(\text{BtzH})_2]\cdot\text{BtzH}$ (**14**) und $[\text{CoCl}_2(\text{BtzH})_2]\cdot\text{BtzH}$ (**15**)

Die Permittivitätsuntersuchungen der TzH-haltigen Komplexe  $[\text{MnCl}_2(\text{TzH})_4]$  (**1**),  $[\text{ZnCl}_2(\text{TzH})_2]$  (**3**) und der BtzH-haltigen, isotypen Komplexe  $[\text{ZnCl}_2(\text{BtzH})_2]\cdot\text{BtzH}$  (**14**) und  $[\text{CoCl}_2(\text{BtzH})_2]\cdot\text{BtzH}$  (**15**) sind in den Abb. 6.2 und 6.3 dargestellt. Die dielektrischen Konstanten und Verluste der Grenzfrequenzen  $10$  und  $10^5$  Hz sind in Tabelle 6.1 zusammengefasst.



**Abb. 6.2** Frequenzabhängige Permittivitätsuntersuchung von  $[\text{MnCl}_2(\text{TzH})_4]$  (**1**).

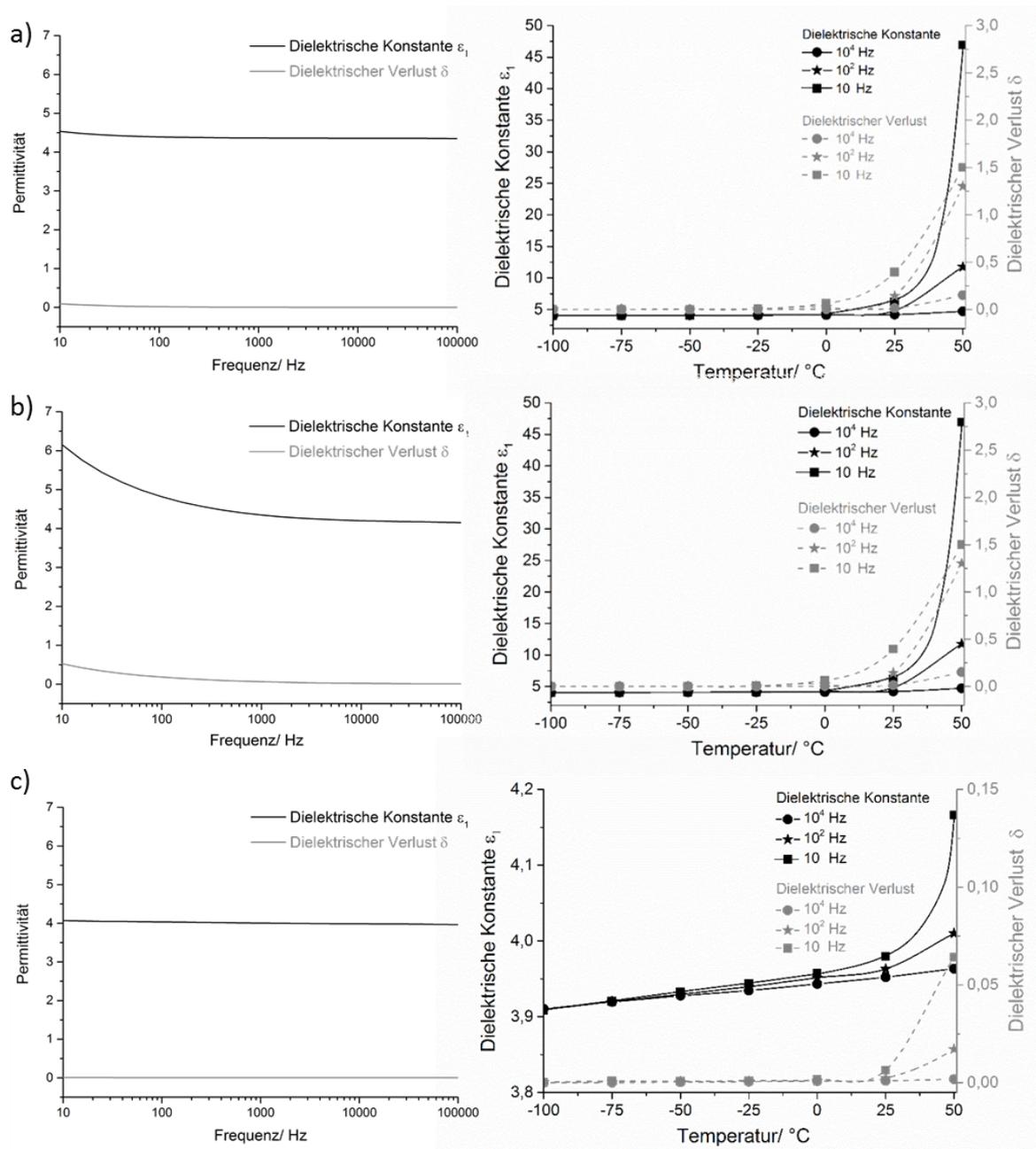
Die bei Raumtemperatur durchgeführte frequenzabhängige Permittivitätsuntersuchung von  $[\text{MnCl}_2(\text{TzH})_4]$  (**1**) zeigt ab einer Frequenz von  $10^4$  Hz einen starken Anstieg der dielektrischen Konstante  $\epsilon_1$  bis zu einem Wert von 424.3 bei einer Frequenz von  $10$  Hz. Auch

der dielektrische Verlust  $\delta$  nimmt bei kleiner werdenden Frequenzen zu, bei 10 Hz besitzt  $\delta$  einen Wert von 4.0.

Im Gegensatz dazu zeigen die frequenzabhängigen Untersuchungen von **3**, **14** und **15** einen annähernd linearen Verlauf der dielektrischen Konstanten  $\epsilon_1$  und dielektrischen Verluste  $\delta$  für den analogen Frequenzbereich (Abb. 6.3). Ähnlich den zuvor diskutierten frequenzabhängigen Untersuchungen der Verbindungen **4**, **6** und **16**, sind auch bei diesen Untersuchungen die Werte für die dielektrischen Verluste nahe 0. Die dielektrischen Konstanten sind bei **3**, **14** und **15** besonders für niedrige Umpolungsfrequenzen unterhalb von  $10^3$  Hz niedriger als bei den zuvor diskutierten Koordinationspolymeren. Besonders die Permittivitätsuntersuchungen der Zn-haltigen Verbindungen  $[\text{ZnCl}_2(\text{TzH})_2]$  (**3**) und  $[\text{ZnCl}_2(\text{BtzH})_2] \cdot \text{BtzH}$  (**14**) weisen lineare  $\epsilon_1$ -Verläufe auf, die frequenzunabhängig zu sein scheinen. Auch bei einer Grenzfrequenz von 10 Hz besitzt **3** eine niedrige dielektrische Konstante mit einem Wert von 4.5, die von **14** liegt mit einem Wert von 4.1 noch darunter.

Analog zu den im vorangehenden Kapitel beschriebenen Permittivitätsuntersuchungen, wurden die temperaturabhängigen Messungen der Koordinationsverbindungen  $[\text{ZnCl}_2(\text{TzH})_2]$  (**3**),  $[\text{ZnCl}_2(\text{BtzH})_2] \cdot \text{BtzH}$  (**14**) und  $[\text{CoCl}_2(\text{BtzH})_2] \cdot \text{BtzH}$  (**15**) in einem Temperaturbereich zwischen  $-100$  und  $50^\circ\text{C}$  durchgeführt. Die Untersuchungen sind in Abb. 6.3 für die drei Frequenzen 10,  $10^2$  und  $10^4$  Hz abgebildet.

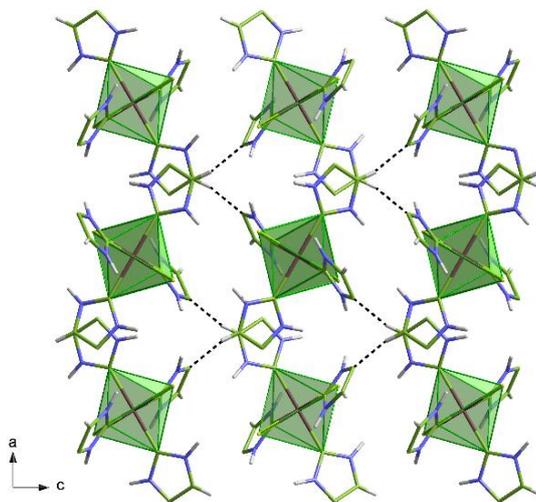
Bis zu einer Temperatur von  $25^\circ\text{C}$  weisen sowohl die dielektrischen Konstanten  $\epsilon_1$  als auch die dielektrischen Verluste  $\delta$  der Verbindungen **3**, **14** und **15** auch für die niedrigste Umpolungsfrequenz 10 Hz einen annähernd temperaturunabhängigen Verlauf mit konstanten  $\epsilon_1$ -Werten um 4 auf. Die dielektrischen Verluste  $\delta$  besitzen Werte um 0. In einem Temperaturbereich zwischen 25 und  $50^\circ\text{C}$  und für Umpolungsfrequenzen von 10 und  $10^2$  Hz steigen dann sowohl die dielektrischen Konstanten als auch die dielektrischen Verluste der Verbindungen **3**, **14** und **15** an, besonders für **14** ist dieser Anstieg allerdings sehr gering. Auch für eine Frequenz von 10 Hz besitzt die dielektrische Konstante  $\epsilon_1$  von **14** bei einer Temperatur von  $50^\circ\text{C}$  nur einen Wert von 4.2 und liegt somit deutlich unterhalb der unter analogen Messbedingungen bestimmten dielektrischen Konstanten der eindimensionalen Koordinationspolymere  $\text{[FeCl}(\text{TzH})_2\text{]Cl}$  (**4**),  $\text{[MnCl}_2(\text{TzH})]$  (**6**) und  $\text{[MnCl}_2(\text{BtzH})_2]$  (**16**).



**Abb. 6.3** Frequenzabhängige (links) und temperaturabhängige (rechts) Untersuchungen der dielektrischen Konstanten  $\epsilon_1$  und dielektrischen Verluste  $\delta$  für die Verbindungen a) [ZnCl<sub>2</sub>(TzH)<sub>2</sub>] (3) b) [CoCl<sub>2</sub>(BtzH)<sub>2</sub>]·BtzH (15) und c) [ZnCl<sub>2</sub>(BtzH)<sub>2</sub>]·BtzH (14). Die temperaturabhängigen Untersuchungen sind für die drei Frequenzen 10 Hz, 10<sup>2</sup> Hz und 10<sup>4</sup> Hz abgebildet.

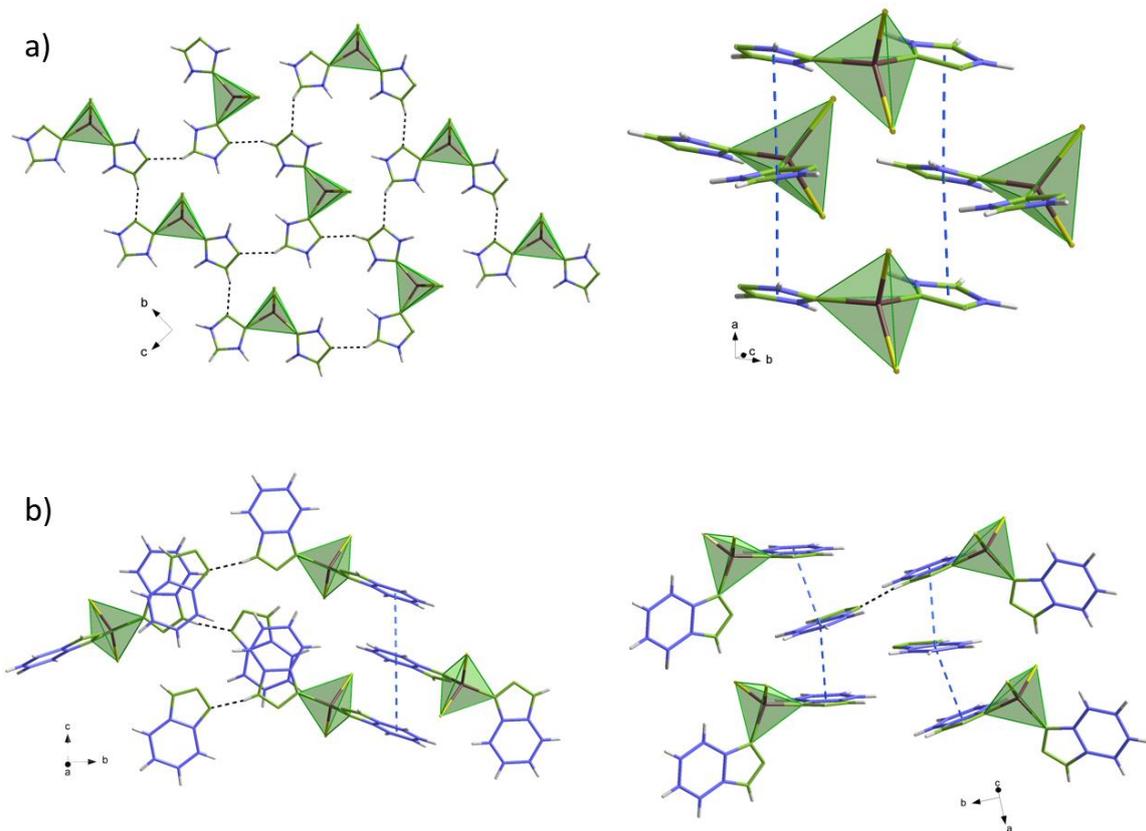
Ein wichtiger Faktor, der die Polarisierungseigenschaften einer Substanz beeinflusst, ist deren strukturelle Rigidität. Während die monomeren Einheiten von [MnCl<sub>2</sub>(TzH)<sub>4</sub>] (1) zwar über N-H··N-Wasserstoffbrücken miteinander verknüpft sind (Abb. 6.4), weisen die anderen untersuchten Verbindungen entweder aufgrund ihrer höheren Dimensionalität

oder durch stärkere intermolekulare Wechselwirkungen eine höhere strukturelle Rigidität auf als **1**, sodass eine Umpolung der Ladungsträger im Vergleich zu Verbindung **1** erschwert ist.



**Abb. 6.4** Intermolekulare Wasserstoffbrücken (N-H···N-Abstand: 198.8(5) pm) der Verbindung  $[\text{MnCl}_2(\text{TzH})_4]$  (**1**), dargestellt als schwarze gestrichelte Linien.

Abb. 6.5 zeigt die dreidimensionale Verknüpfung der monomeren Einheiten von  $[\text{ZnCl}_2(\text{TzH})_2]$  (**3**) und  $[\text{ZnCl}_2(\text{BtzH})_2] \cdot \text{BtzH}$  (**14**). Durch die Ausbildung von Wasserstoffbrücken in der bc-Ebene, kommt es in Verbindung **3** zum Aufbau einer schichtartigen Struktur, wobei die einzelnen Schichten über  $\pi\pi$ -Wechselwirkungen der aromatischen Ringe zu einem dreidimensionalen, supramolekularen Netzwerk verbunden sind (Abb. 6.5a). In der Struktur von  $[\text{ZnCl}_2(\text{BtzH})_2] \cdot \text{BtzH}$  (**14**) ist jeder nicht-kordinierende BtzH-Ring über eine N-H···Wasserstoffbrücke mit einem Komplexäquivalent verbunden. In den beiden anderen Raumrichtungen kommt es durch die  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen der aromatischen BtzH-Ringe zu weiteren Verknüpfungen der Einheiten untereinander (Abb. 6.5b). Die vollständigen Einkristallstruktur-Diskussionen der Verbindungen **1**, **3** und **14** finden sich in den Kapiteln 4.1.1, 4.1.2 und 4.2.4.



**Abb. 6.5** Intermolekulare Wechselwirkungen von a)  $[\text{ZnCl}_2(\text{TzH})_2]$  (**3**) und b)  $[\text{ZnCl}_2(\text{BtzH})_2] \cdot \text{BtzH}$  (**14**). Wasserstoffbrücken sind als schwarze gestrichelte Linien,  $\pi\pi$ -Wechselwirkungen als blaue gestrichelte Linien dargestellt.  $[\text{ZnCl}_2(\text{TzH})_2]$  (**3**): Wasserstoffbrücken: N-H $\cdots$ N-Atomabstände: 211.7(3) und 217.0(3) pm;  $\pi\pi$ -Wechselwirkungen: Centroid-Centroid-Abstand: 371.2(8) pm, Winkel: 23°.  $[\text{ZnCl}_2(\text{BtzH})_2] \cdot \text{BtzH}$  (**14**): Wasserstoffbrücken: N-H $\cdots$ N-Atomabstände: 167.5(2) und 194.0(2) pm;  $\pi\pi$ -Wechselwirkungen: Centroid-Centroid-Abstände: 416.1(5) pm, Winkel: 0°, 388.5(4) und 410.3(5) pm, Winkel: 16°.

## 7 Beschichtungen von planaren Oberflächen und sphärischen, superparamagnetischen Mikropartikeln mit $MCl_2$ -TzH-Koordinationsverbindungen ( $M = Mn, Fe, Zn$ )

In den vorangegangenen Kapiteln wurden die Synthesen und Eigenschaften der im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Verbindungen diskutiert. In diesem Abschnitt folgt nun die Beschreibung und Diskussion von Oberflächenbeschichtungen und Mikropartikelumhüllungen mit den synthetisierten Bulkmaterialien.

Die Erzeugung von Filmen und Schichten von Koordinationspolymeren auf unterschiedlichen Trägermaterialien nimmt sowohl in der industriellen als auch in der universitären Forschung zunehmend eine größere Rolle ein. Die Beschichtungsverfahren sind vielfältig: Neben Rotations-, Tauch- und Tropfbeschichtung kommen gerade im universitären Bereich häufig Selbstorganisationsverfahren wie die Schicht-um-Schicht-Abscheidung zum Einsatz. Gasphasenabscheidungsverfahren (CVD, *Chemical Vapour Deposition* und PVD, *Physical Vapour Deposition*) werden vielfach dann verwendet, wenn es um die Herstellung dünner Schichten geht. [149-150, 152, 155-158, 161-162, 254-258]

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Möglichkeiten zur Aufbringung der isotypen Precursor-Komplexe  $[MCl_2(TzH)_4]$  ( $M = Mn$  (**1**) und  $Fe$  (**2**)) sowie deren thermischer Konversionsprodukte  $\text{↳}[MCl_2(TzH)]$  ( $M = Fe$  (**5**) und  $Mn$  (**6**)) mittels Tauch- oder Tropfbeschichtungen auf Glassubstrate untersucht. Da für diese Verfahren Lösungen bzw. Suspensionen der Beschichtungssubstanz benötigt werden, wurden zunächst Voruntersuchungen bezüglich der Stabilität der Verbindungen in verschiedenen Lösungsmitteln durchgeführt. Diese Suspensionen wurden anschließend verwendet, um die gewünschten Verbindungen auf das Trägermaterial aufzubringen.

Neben der reinen Erzeugung von Schichten spielten im Rahmen der vorliegenden Dissertation auch gezielte Modifikationen der Schichten eine Rolle. So konnte gezeigt werden, dass eine Schicht des Komplexes **1** durch thermische Behandlung in das höher vernetzte Koordinationspolymer **6** übergeht. Außerdem wurden mittels Fraunhofer-Beugung exemplarisch Volumen- und Anzahlgrößenverteilung des Precursors  $[MnCl_2(TzH)_4]$  (**1**) und der entsprechenden Hochtemperaturphase  $\text{↳}[MnCl_2(TzH)]$  (**6**) untersucht, da für

homogene Beschichtungen die Größe und Größenverteilung der Partikel eine wichtige Rolle spielt.

Die erzeugten Filme wurden mittels Pulverdiffraktometrie und Rasterelektronenmikroskopie analysiert. Die Oberflächenmorphologien der thermisch modifizierten und mittels Tropfbeschichtung erzeugten Polymerschichten wurden bildgebend rasterelektronenmikroskopisch untersucht und miteinander verglichen.

Die thermische Konversion von Precursor-Schichten wurde zuvor nur rudimentär untersucht, in der Literatur gibt es nur einige wenige Beispiele thermisch modifizierter Koordinationspolymerschichten. <sup>[146]</sup> Die hier durchgeführten Arbeiten sind also gleichzeitig sehr grundlegender Natur.

Neben der Beschichtung von Glassubstraten wurden die Koordinationspolymere in eine Kunststoffmatrix eingebracht, sodass das vormals als feines Pulver oder als spröder Film vorliegende Material nun in eine biegsame, verformbare und bearbeitbare Form überführt wurde.

Zur Kombination der Eigenschaften von Übergangsmetall-Komplexen mit einer magnetischen Komponente wurden superparamagnetische Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>-Partikel auf mechanochemischem Weg mit der kristallinen Verbindung [ZnCl<sub>2</sub>(TzH)<sub>2</sub>] (**3**) beschichtet; einerseits stellt dies eine Funktionalisierung der Partikel, andererseits eine Eigenschaftsmodifikation und -erweiterung der Verbindung [ZnCl<sub>2</sub>(TzH)<sub>2</sub>] (**3**) dar, denn die erhaltenen Kompositpartikel sind ebenso wie die reinen Partikel superparamagnetisch. <sup>[138]</sup>

Die Oberflächenfunktionalisierung superparamagnetischer Magnetitpartikel erfolgt in den meisten bislang publizierten Arbeiten auf solvatochemischen Weg, wobei entweder eine Umhüllung der Oberfläche mit einer Substanz erfolgt oder die bereits existierenden funktionellen Gruppen auf der Partikeloberfläche durch eine chemische Reaktion verändert werden. <sup>[177, 182, 259-262]</sup> Die Bearbeitung dieses Themas fand in Zusammenarbeit mit Prof. Gerhard Sextl, Dr. Karl Mandel und Michael Schneider M. Sc. (Fraunhofer Institut für Silikatforschung, Würzburg) statt, die auch die superparamagnetischen Mikropartikel zur Verfügung stellten.

Die Darstellung der Kompositpartikel basierend auf [ZnCl<sub>2</sub>(TzH)<sub>2</sub>] (**3**) und Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>-Partikeln wurde auf mehreren Synthesewegen untersucht. Mittels mechanochemischer Umsetzung der Edukte ZnCl<sub>2</sub> und TzH mit den Mikropartikeln, gelang die gleichzeitige

Darstellung des Komplexes und die Umhüllung der Partikel in einer effizienten Eintropfreaktion. Die Charakterisierung der Kompositpartikel erfolgte mittels pulverdiffraktometrischer Untersuchung, Elementaranalyse, Röntgenfluoreszenz-Spektroskopie, IR-Spektroskopie, simultaner DTA/TG und REM/EDX-Untersuchungen. Die magnetischen Eigenschaften wurden anhand von VSM-Messungen (*Vibrating Sample-Magnetometrie*) analysiert. Die Partikelgröße wurde mittels Fraunhofer-Beugung bestimmt. Der Vergleich mit der Größenverteilung der superparamagnetischen  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ -Partikel ohne  $[\text{ZnCl}_2(\text{TzH})_2]$  (3)-Umhüllung zeigt dabei, dass die Kompositpartikel trotz mechanochemischer Behandlung in einer mit den  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ -Partikeln vergleichbaren Größenordnung von etwa 2 - 60  $\mu\text{m}$  vorliegen. [138]

## 7.1 Oberflächenbeschichtungen mit den Precursor-Komplexen

### $[\text{MCl}_2(\text{TzH})_4]$ (M = Mn (1) und Fe (2)) und den Hochtemperaturphasen $\&[\text{MCl}_2(\text{TzH})]$ (M = Fe (5) und Mn (6))

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden die Schichten und Filme auf Glassubstraten mittels Tropf- oder Tauchbeschichtung angefertigt. Aufgrund der der größeren Homogenität der erzeugten Schichten spielt der Tropfbeschichtungsprozess im Rahmen dieser Arbeit eine größere Rolle. Für die Schichtenerzeugung mittels Tropfbeschichtung wurde die entsprechende Suspension mit Hilfe einer Spritze gleichmäßig auf das Substrat aufgebracht und das Lösungsmittel entweder unter Inertgasatmosphäre oder an Luft durch Abdampfen entfernt. Um einen Precursor-Film zu thermisch in die entsprechende Hochtemperaturphase zu überführen, wurde das beschichtete Substrat erwärmt.



**Abb. 7.1** Aufbau zum Beschichten von Trägern unter Inertgasatmosphäre.

In Abb. 7.1 ist der Aufbau zum Anfertigen von Schichten unter Inertgasatmosphäre gezeigt. In einem mit Parafilm überspannten Schlenkrohr wurde eine Spritze (Volumen 1 ml) fixiert, durch die die Suspension aufgebracht wurde. Durch eine kleine Plastikhülse im Parafilm konnten das Schutzgas sowie das Lösungsmittel austreten. Der Träger wurde permanent leicht mit Argon überspült, um ein gleichmäßiges Abdampfen des Lösungsmittels zu ermöglichen.

Der zum Beschichten mittels Tauchbeschichtung verwendete Aufbau sowie auf diesem Weg angefertigte Beschichtungen sind in Anhang 9.6 gezeigt.

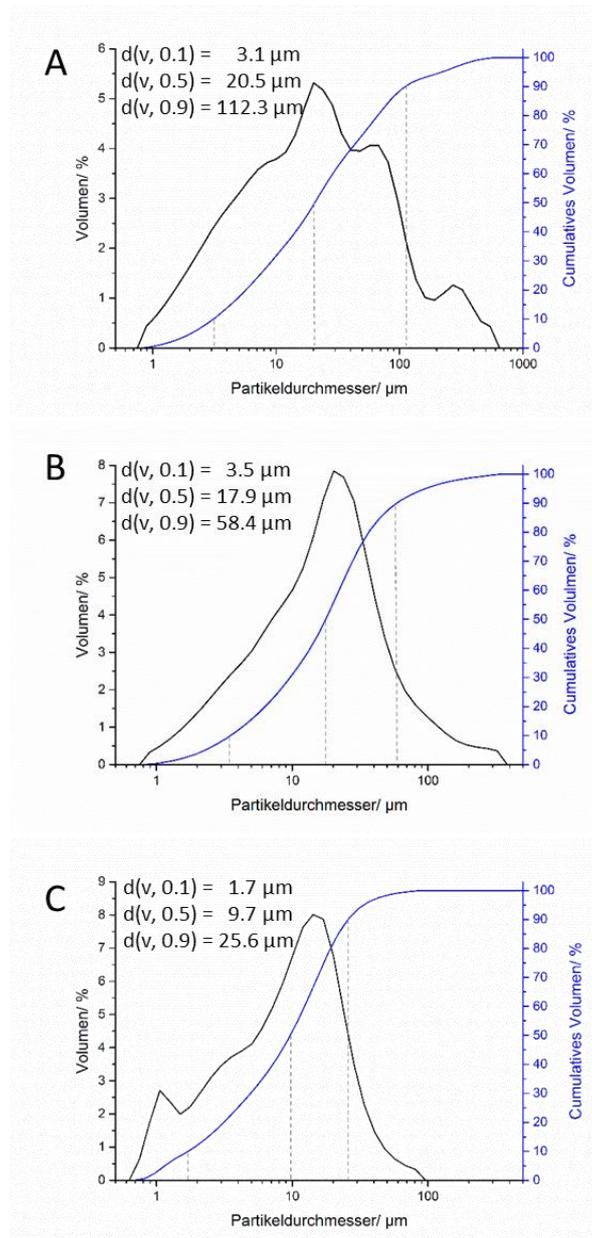
### 7.1.1 Untersuchungen bezüglich der Partikelgröße

Die Bestimmung der Partikelgröße wurde exemplarisch an drei Mn-haltigen Proben durchgeführt. Der Agglomerationsgrad einer Substanz ist stark vom Lösungsmittel abhängig, weswegen die Proben in Acetonitril suspendiert wurden, da dieses Lösungsmittel auch für die Oberflächenbeschichtungen verwendet wurde.

Bei Probe A in Abb. 7.2 handelt es sich um die Verbindung  $[\text{MnCl}_2(\text{TzH})_4]$  (**1**), welche auf mechanochemischem Weg synthetisiert wurde (Mahldauer: 5 min, Mahlfrequenz: 25 Hz). Die genaue Synthesevorschrift findet sich in Anhang 9.3. Um zu untersuchen, welchen Einfluss auf die resultierende Partikelgröße das postsynthetische Behandeln von Verbindungen in der Kugelmühle hat, wurde  $[\text{MnCl}_2(\text{TzH})_4]$  (**1**) nach der Synthese erneut für fünf Minuten mit einer Frequenz von 25 Hz gemahlen (Probe B in Abb. 7.2). Des Weiteren wurde untersucht, wie sich die Partikelgröße ändert, wenn  $[\text{MnCl}_2(\text{TzH})_4]$  (**1**) durch thermische Konversion in die Hochtemperaturphase  $\text{h}[\text{MnCl}_2(\text{TzH})]$  (**6**) umgewandelt wird (Probe C in Abb. 7.2). Die entsprechende Synthesevorschrift befindet sich ebenfalls in Anhang 9.3.

Die unbehandelte Probe A von **1** zeigt die breiteste Partikelgrößenverteilung, 90% der Partikel weisen Durchmesser  $\leq 112 \mu\text{m}$  auf, während 50% einen Durchmesser von  $\leq 20.5 \mu\text{m}$  und 10% einen Durchmesser  $\leq 3.1 \mu\text{m}$  besitzen. Die Partikelgrößenverteilung von Probe B zeigt, dass sich am Anteil der kleinen und mittelgroßen Partikel kaum etwas ändert, allerdings werden die großen Agglomerate durch das postsynthetische Behandeln aufgebrochen: 90% der Partikel besitzen einen Durchmesser  $\leq 58.4 \mu\text{m}$ , was etwa einer Halbierung im Vergleich zur unbehandelten Probe A entspricht. Die thermische Konversion des Precursors **1** in die Hochtemperaturphase **6** hat starken Einfluss auf die Partikelgröße: Die Untersuchung von Probe C zeigt, dass 10% der Partikel einen Durchmesser  $\leq 1.7 \mu\text{m}$  besitzen, 50% der Partikel besitzen Werte  $\leq 9.7 \mu\text{m}$ . Beide Werte entsprechen einer Halbierung im Vergleich zu den Partikelgrößen der ursprünglichen Precursor-Verbindung. Besonders auffallend ist die Verringerung der Partikelgrößen bei Betrachtung von 90% der Partikel: sie besitzen einen Durchmesser  $\leq 25.6 \mu\text{m}$ , was etwa einem Viertel

der ursprünglichen Größe entspricht. Durch die thermisch induzierte Konversion unter Freisetzung von TzH werden Bindungen gebrochen und neu geknüpft, wodurch es auch zum „Aufbrechen“ von Kristallverbänden und Agglomeraten und somit zu der beobachteten starken Verringerung und Homogenisierung der Partikelgröße kommt. Dies wirkt sich positiv auf die Homogenität der mit dieser Probe erzeugten Schichten aus, was rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Schichten der Komplexe und Koordinationspolymere untermauern, die in Kapitel 7.1.5 erläutert werden.



**Abb. 7.2** Partikelgrößenverteilungen der mechanochemisch synthetisierten Verbindung  $[\text{MnCl}_2(\text{TzH})_4]$  (**1**) (A), nach der erneuten mechanochemischen Behandlung (B) und nach thermischer Konversion in die Hochtemperaturphase  $\text{[MnCl}_2(\text{TzH})]$  (**6**) (C).

### 7.1.2 Untersuchungen bezüglich Suspendierbarkeit in verschiedenen Lösungsmitteln

Im Rahmen dieser Arbeit wurden an den Verbindungen  $[\text{MCl}_2(\text{TzH})_4]$  ( $\text{M} = \text{Mn}$  (1) und  $\text{Fe}$  (2)) und  $\text{b}[\text{MCl}_2(\text{TzH})]$  ( $\text{M} = \text{Fe}$  (5) und  $\text{Mn}$  (6)) zunächst Suspensionsversuche durchgeführt, um in Hinblick auf spätere Beschichtungen passende Lösungsmittel zu finden.

Die Herstellung der Suspensionen erfolgte unter Inertgasatmosphäre. Dazu wurden die Substanzen im Handschuhkasten gemörsert, abgewogen und in Schlenkrohre überführt. Die Schlenkrohre wurden anschließend an der Schlenklinie mit Lösungsmittel befüllt, anschließend wurde 30 Minuten gerührt.

Die Stabilität der Suspensionen wurde visuell festgestellt. Dazu wurden die Suspensionen nicht mehr gerührt und die Absinkzeiten der Substanzen bestimmt, bis die Lösungen wieder annähernd klar waren. Die Werte zur Haltbarkeit sind nur als relative Anhaltspunkte anzusehen, da das Absinken der Partikel ein kontinuierlicher Prozess ist und die dazu nötige Zeit nicht methodengestützt verifiziert wurde.

Die Stabilitätsprüfung der Substanzen gegenüber den Lösungsmitteln erfolgte durch pulverdiffraktometrische Untersuchungen der mit den Substanzen beschichteten und anschließend getrockneten Träger für die am längsten stabilen Suspensionen.

In Tabelle 7.1 sind die Ergebnisse der Suspensionsuntersuchungen von  $[\text{MCl}_2(\text{TzH})_4]$  ( $\text{M} = \text{Mn}$  (1) und  $\text{Fe}$  (2)) und  $\text{b}[\text{MCl}_2(\text{TzH})]$  ( $\text{M} = \text{Fe}$  (5) und  $\text{Mn}$  (6)) aufgeführt.

Die Haltbarkeit der Suspensionen wurde durch zehnminütige Ultraschallbehandlung deutlich erhöht. Die Haltbarkeit aller Suspensionen konnte so von wenigen Minuten auf



**Abb. 7.3** Eine Suspension von 5 in Dichlormethan nach vorangegangener Ultraschallbehandlung nach einer Minute (links), einem Tag (Mitte) und fünf Tagen (rechts). Im mittleren und rechten Gefäß ist der Füllstand niedriger, da eine Probe entnommen wurde.

mehrere Tage erhöht werden: Abb. 7.3 zeigt eine Suspension von  $\text{b}[\text{FeCl}_2(\text{TzH})]$  (5) in Dichlormethan nach Ultraschallbehandlung nach einer Minute, einem Tag und fünf Tagen. Erst nach mehreren Tagen sanken die Partikel vollständig ab.

**Tabelle 7.1** Suspensionsuntersuchungen der Verbindungen von  $[\text{MCl}_2(\text{TzH})_4]$  ( $\text{M} = \text{Mn}$  (1) und  $\text{Fe}$  (2)) und  $\text{M}[\text{MCl}_2(\text{TzH})]$  ( $\text{M} = \text{Fe}$  (5) und  $\text{Mn}$  (6)).

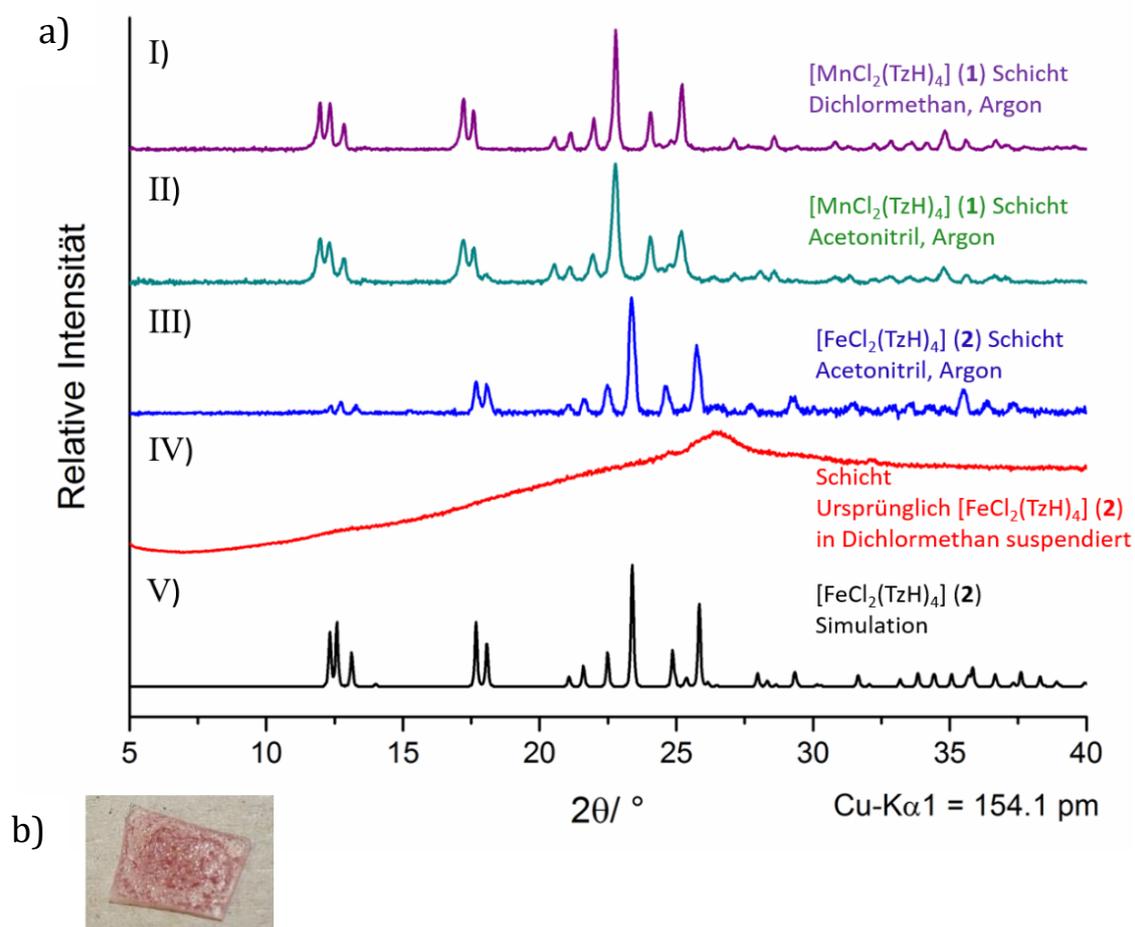
Verbindung	Einwaage, Lösungsmittel (jeweils 2 ml)	Farbe der Suspension	Haltbarkeit der Suspension ohne Behandlung im Ultraschallbad
$[\text{MnCl}_2(\text{TzH})_4]$ (1)	25 mg, Dichlormethan	farblos	1 min
	25 mg, Acetonitril	farblos	3 min
$[\text{FeCl}_2(\text{TzH})_4]$ (2)	20 mg, Dichlormethan	farblos	1 min
	30 mg, Acetonitril	farblos, nach 3 Tagen gelb	3 min
	20 mg, n-Hexan	farblos	<1 min
	20 mg, Tetrahydrofuran	braun-orange	1 min
$\text{M}[\text{MnCl}_2(\text{TzH})]$ (6)	25 mg, Dichlormethan	farblos	2 min
	25 mg, Acetonitril	farblos	5 min
$\text{M}[\text{FeCl}_2(\text{TzH})]$ (5)	25 mg, Dichlormethan	farblos	2 min
	25 mg, Acetonitril	farblos	5 min
	25 mg, Hexan	farblos	<1 min

### 7.1.3 Filme und Schichten der Precursor-Komplexe $[\text{MCl}_2(\text{TzH})_4]$ ( $\text{M} = \text{Mn}$ (1) und $\text{Fe}$ (2))

Die Beschichtungen von Glassubstraten mit den Precursor-Komplexen  $[\text{MCl}_2(\text{TzH})_4]$  ( $\text{M} = \text{Mn}$  (1) und  $\text{Fe}$  (2)) erfolgten jeweils mit ausgewählten Suspensionen aus Tabelle 7.1 nach dem *Drop-Coating*-Verfahren. Die Suspensionen wurden dafür für fünf Minuten im Ultraschallbad behandelt und anschließend mit einer Spritze gleichmäßig und tropfenweise auf den Glasträger aufgebracht. Nach jeder Zugabe wurde gewartet, bis das Lösungsmittel verdampft war. Zum Beschichten der Glasträger wurde jeweils ca. 0.25 ml der Suspensionen pro  $\text{cm}^2$  verwendet.

Die so hergestellten Schichten wurden mittels Pulverdiffraktometrie untersucht, um die Stabilität gegenüber den atmosphärischen Bedingungen und den verwendeten Lösungsmitteln zu analysieren (Abb. 7.4a). Das Auftragen der Suspensionen unter Inertgasbedingungen ergab nach dem Trocknen die gewünschten kristallinen Schichten des Precursor-Komplexes  $[\text{MnCl}_2(\text{TzH})_4]$  (1), unabhängig davon, ob Dichlormethan oder Acetonitril zum Herstellen der Suspension verwendet wurde (Diffraktogramme I und II). Auch die Herstellung einer Schicht ausgehend von einer Suspension von  $[\text{FeCl}_2(\text{TzH})_4]$  (2) in Aceto-

nitril ergab unter Inertgasbedingungen eine mikrokristalline Schicht, die anhand der pulverdiffraktometrischen Untersuchung als  $[\text{FeCl}_2(\text{TzH})_4]$  (**2**) identifiziert wurde (Diffraktogramm III). Allerdings ergab das Auftragen einer Suspension von  $[\text{FeCl}_2(\text{TzH})_4]$  (**2**) in Dichlormethan an Luft nach dem Abdampfen des Lösungsmittels nicht das typische Reflexprofil von Verbindung **2**, sondern ausschließlich einen amorphen Hügel (Diffraktogramm IV). Die chemische Veränderung von Verbindung **2** bei Luftkontakt ist auch in Abb. 7.4b ersichtlich, der vormals farblose Feststoff weist nun eine rote Färbung auf, sodass die Erstellung und Handhabung der weiteren Schichten unter Inertgasbedingungen erfolgte.



**Abb. 7.4** a) Pulverdiffraktometrische Untersuchungen von Schichten der Precursor-Komplexe  $[\text{MCl}_2(\text{TzH})_4]$  ( $\text{M} = \text{Mn}$  (**1**) und  $\text{Fe}$  (**2**)), welche aus Acetonitril- oder Dichlormethan-Suspensionen unter verschiedenen atmosphärischen Bedingungen hergestellt wurden (Diffraktogramme I – IV). Diffraktogramm V: Zum Vergleich mit abgebildetes simuliertes Diffraktogramm von **2**; b) Aufnahme der aufgrund der Reaktion mit Luft verfärbten Schicht des eigentlich farblosen Fe-Komplexes (Diffraktogramm IV).

#### 7.1.4 Filme und Schichten der Koordinationspolymere $\text{[MCl}_2(\text{TzH})]$

(M = Fe (5) und Mn (6))

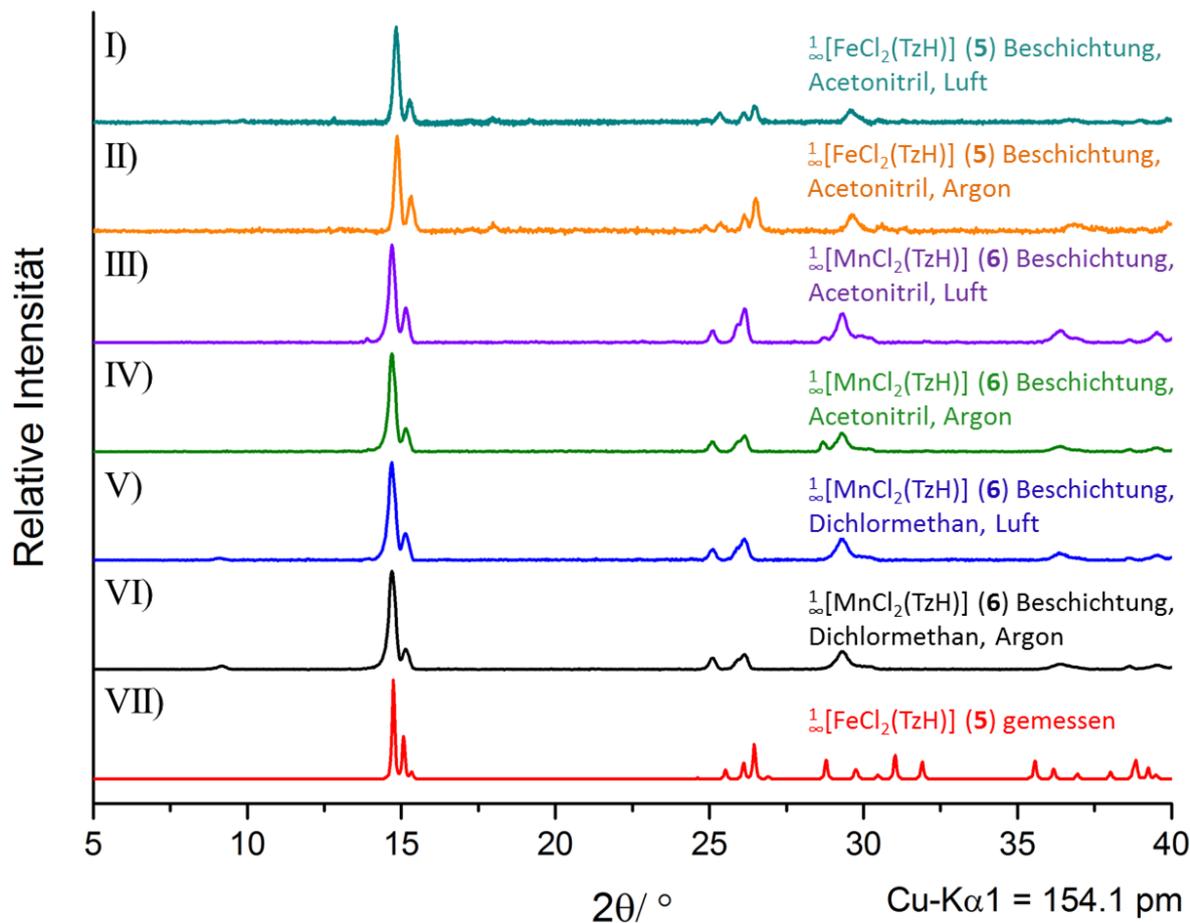
Zur Herstellung von Filmen der Hochtemperaturphasen  $\text{[MCl}_2(\text{TzH})]$  (M = Fe (5) und Mn (6)) wurden diese in einem vorhergehenden Schritt durch thermische Konversion ausgehend von den Precursor-Komplexen **1** und **2** synthetisiert. Im nächsten Schritt wurden die so erhaltenen Bulkprodukte in Acetonitril und Dichlormethan suspendiert und mittels *Drop coating* auf Glassubstraten abgeschieden. Um den Einfluss verschiedener atmosphärischer Bedingungen auf die Beständigkeit der Substanzen zu überprüfen, wurden die Beschichtungen an Luft und unter Argonatmosphäre durchgeführt. Die Suspensionen wurden mit einer Spritze möglichst gleichmäßig auf die Glasträger aufgebracht. Nach jeder Zugabe wurde gewartet, bis das Lösungsmittel verdampft war. Zum Beschichten eines Glasträgers wurden jeweils 0.25 ml Suspension pro  $\text{cm}^2$  verwendet. Abb. 7.5 zeigt exemplarisch die homogene Beschichtung eines Substrates mit dem Koordinations-



**Abb. 7.5** Homogene Schicht von  $\text{[MnCl}_2(\text{TzH})]$  (**6**) auf einem Glassubstrat. Vergrößerung 2:1.

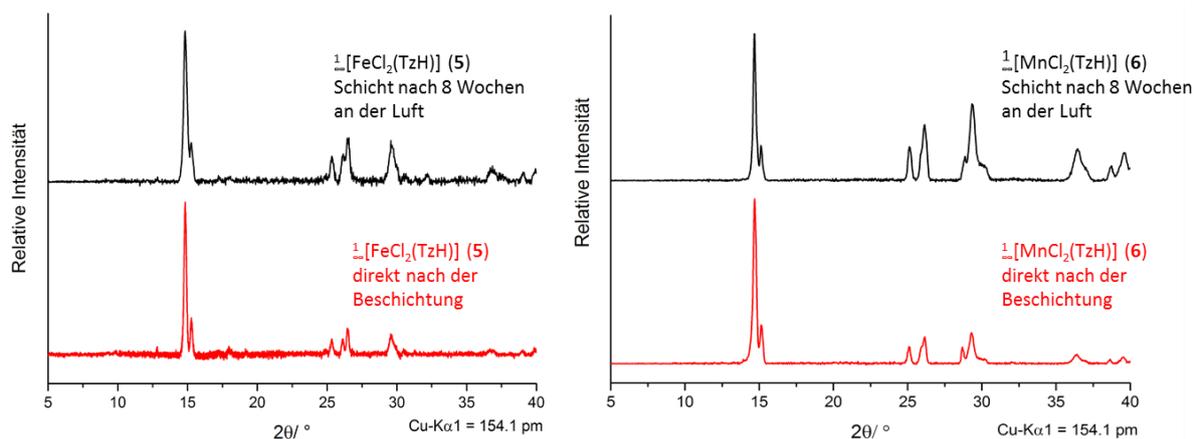
polymer  $\text{[MnCl}_2(\text{TzH})]$  (**6**).

Die Analytik der Schichten erfolgte mittels pulverdiffraktometrischer Untersuchungen. Abb. 7.6 zeigt die Diffraktogramme von  $\text{[FeCl}_2(\text{TzH})]$  (**5**)-Schichten, die ausgehend von Acetonitril-Suspensionen erzeugt wurden (Diffraktogramme I und II) sowie von  $\text{[MnCl}_2(\text{TzH})]$  (**6**)-Schichten, die anhand von Suspensionen mit Acetonitril (Diffraktogramme III und IV) und Dichlormethan hergestellt wurden (Diffraktogramme V und VI). Diese Diffraktogramme stimmen bezüglich ihrer Reflexlagen und-intensitäten untereinander sehr gut überein. Auch der Vergleich mit dem anhand von Einkristallstrukturdaten simulierten Diffraktogramm von  $\text{[FeCl}_2(\text{TzH})]$  (**5**) (Diffraktogramm VII) zeigt eine hohe Übereinstimmung, sodass von nahezu phasenreinen Schichten von **5** und **6** ausgegangen werden kann. Dies bestätigt zum einen die Stabilität von  $\text{[FeCl}_2(\text{TzH})]$  (**5**) in Acetonitril sowie von  $\text{[MnCl}_2(\text{TzH})]$  (**6**) in Acetonitril und Dichlormethan. Zum anderen zeigt dieses Resultat die Luftstabilität der beiden Verbindungen für den Zeitraum des Beschichtungs- und Trocknungsprozesses, was aufgrund der erheblich erleichterten Prozessierbarkeit für viele potentielle Anwendungen von Schichten und Filmen essentiell ist.



**Abb. 7.6** Pulverdiffraktometrische Untersuchungen von Schichten der Koordinationspolymere  ${}^1_{\infty}[\text{MCl}_2(\text{TzH})]$  ( $\text{M} = \text{Fe}$  (5) und  $\text{Mn}$  (6)), welche aus Acetonitril- oder Dichlormethan-Suspensionen unter verschiedenen atmosphärischen Bedingungen hergestellt wurden (Diffraktogramme I - VI). Diffraktogramm VII: simuliertes Diffraktogramm von  ${}^1_{\infty}[\text{FeCl}_2(\text{TzH})]$  (5). Unterschiede hinsichtlich der Reflexintensitäten in gemessenen und simuliertem Diffraktogramm(en) ab einem Winkelbereich von etwa  $27^\circ$  in  $2\theta$  sind auf den whiskerartigen Kristallhabitus der Substanzen 5 und 6 zurückzuführen und werden in Kapitel 4.1.4 erläutert.

Um Aussagen über die Langzeitstabilität der erzeugten Koordinationspolymer-Schichten treffen zu können, wurden diese nach acht Wochen erneut pulverdiffraktometrisch untersucht. Abb. 7.7 zeigt den Vergleich der Diffraktogramme von Schichten aus  ${}^1_{\infty}[\text{FeCl}_2(\text{TzH})]$  (5) (links) und  ${}^1_{\infty}[\text{MnCl}_2(\text{TzH})]$  (6) (rechts) direkt nach der Synthese (rot) und nach acht Wochen (schwarz), in denen die Träger Luftsaauerstoff ausgesetzt waren. Die Diffraktogramme stimmen in beiden Fällen sehr gut überein, sodass auch die Langzeitstabilität der Koordinationspolymere  ${}^1_{\infty}[\text{MCl}_2(\text{TzH})]$  ( $\text{M} = \text{Fe}$  (5) und  $\text{Mn}$  (6)) und ihrer Schichten erfolgreich nachgewiesen werden konnte.



**Abb. 7.7** Test der Luftstabilität von Schichten mit den Koordinationspolymeren  $\perp[\text{FeCl}_2(\text{TzH})]$  (**5**) (links) und  $\perp[\text{MnCl}_2(\text{TzH})]$  (**6**) (rechts) anhand des Vergleichs der Pulverdiffraktogramme, welche direkt nach der Beschichtung (rot) und nach acht Wochen an der Luft (schwarz) aufgenommen wurden.

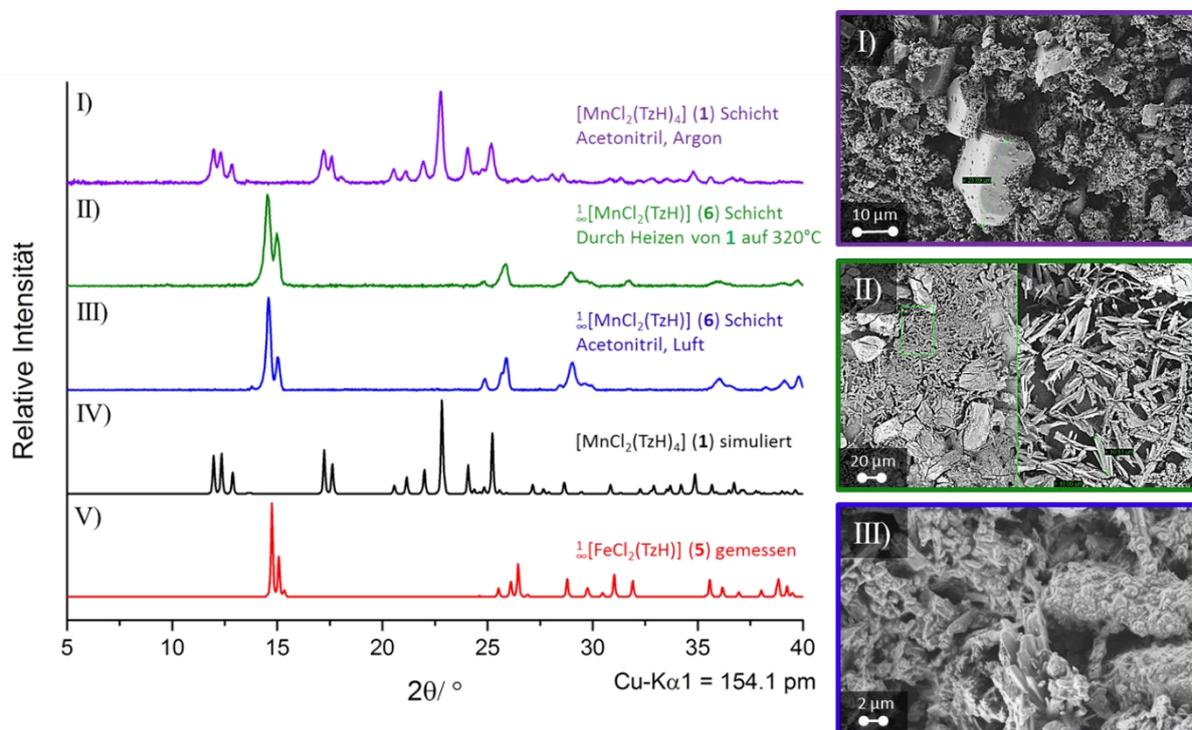
### 7.1.5 Eigenschaftsmodifikationen von Schichten und Filmen

#### *Thermisch induzierte Polymerisation von Precursor-Schichten*

Neben der Erzeugung von Schichten und Filmen wurden im Rahmen dieser Arbeit Versuche zur Modifikation von Schichten und damit zu gezielten Eigenschaftsänderungen durchgeführt. Dazu wurden Precursor-Schichten bestehend aus den Komplexen  $[\text{MCl}_2(\text{TzH})_4]$  ( $\text{M} = \text{Mn}$  (**1**) und  $\text{Fe}$  (**2**)) angefertigt, welche dann im nächsten Schritt durch thermische Behandlung polymerisiert wurden.

Die Schichten wurden vor und nach dem Erwärmen pulverdiffraktometrisch untersucht, um ihren Konversionsgrad sowie ihre Reinheit festzustellen. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen dienten der Untersuchung von Bedeckungsgrad, Oberflächenbeschaffenheit und Homogenität der Schichten vor und nach der Konversion in die polymeren Hochtemperaturphasen. Abb. 7.8 zeigt anhand von Pulverdiffraktogrammen und REM-Aufnahmen exemplarisch die thermische Konversion einer Schicht des Precursors  $[\text{MnCl}_2(\text{TzH})_4]$  (**1**) (Diffraktogramm und REM-Aufnahme I) in die entsprechende Hochtemperaturphase  $\perp[\text{MnCl}_2(\text{TzH})]$  (**6**) (Diffraktogramm und REM-Aufnahme II). Dazu wurde der Träger in eine Ampulle gegeben, welche für 72 Stunden so in einem horizontal gelagerten Korundröhrenofen platziert wurde, dass zwischen unterem und oberem Ampullenende ein Temperaturgradient von  $320^\circ\text{C}$  bis Raumtemperatur herrschte (vgl. dazu Kapitel 2.3.4). Die REM-Aufnahmen I und II zeigen deutlich die strukturellen Änderungen

der Schicht hinsichtlich der Partikelgröße und des Kristallhabitus. Die thermisch induzierte Umwandlung der monomeren Komplexeinheiten erfolgt durch die Freisetzung von TzH-Liganden, wodurch es zu Bindungsbrüchen und Knüpfungen neuer Bindungen durch am Metallzentrum verbleibende Liganden kommt. Dadurch werden die Kristallverbände aufgebrochen: REM-Aufnahme II zeigt, dass die vormals hauptsächlich als Blöckchen vorliegenden Kristalle beim Übergang vom Komplex in die polymere Hochtemperaturphase zu einer Vielzahl von Nadeln mit wesentlich geringerer Größe zerfallen. Diffraktogramm und REM-Aufnahme III zeigen eine Schicht, die ausgehend von einer Suspension der Hochtemperaturphase  $\text{[MnCl}_2(\text{TzH})]$  (**6**) angefertigt wurde.



**Abb. 7.8** Pulverdiffraktometrische und rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen eines Precursor-Trägers von **1** (I), welcher im nächsten Schritt thermisch in die Hochtemperaturphase **6** umgewandelt wurde (II) im Vergleich zu einem Träger, der direkt mit der Hochtemperaturphase **6** beschichtet wurde (III); Diffraktogramme IV und V: aus Einkristalldaten simulierte Diffraktogramme von **1** und **6**.

Während die durch thermische Konversion erzeugte Abscheidung (Aufnahme II) die Oberfläche ohne bestimmte Anordnung der Kristallite bedeckt, sind bei der direkt mittels *Drop coating* hergestellten  $\text{[MnCl}_2(\text{TzH})]$  (**6**)-Schicht (Aufnahme III) Domänen mit Vorzugsorientierung der nadelförmigen Kristallite deutlich erkennbar. Außerdem besitzen die Kristallite eine wesentlich geringere Größe als in der durch thermische Konversion

erzeugten Schicht (Aufnahme II), was darauf hindeutet, dass die Verbindung nicht ausschließlich im Lösungsmittel suspendiert vorliegt, sondern sich auch teilweise darin löst und auf der Oberfläche durch das schnelle Abdampfen des Lösungsmittels zu kleinen Kristalliten rekristallisiert.

Neben der erfolgreichen Modifikation einer Precursor-Schicht durch thermisch induzierte Konversion monomerer Komplexeinheiten zur polymeren Hochtemperaturphase konnte anhand rasterelektronenmikroskopischer Untersuchungen außerdem gezeigt werden, dass die Oberflächenbeschaffenheit bezüglich anisotroper Ausrichtungsphänomene der polymeren Schicht vom Beschichtungsverfahren abhängt.

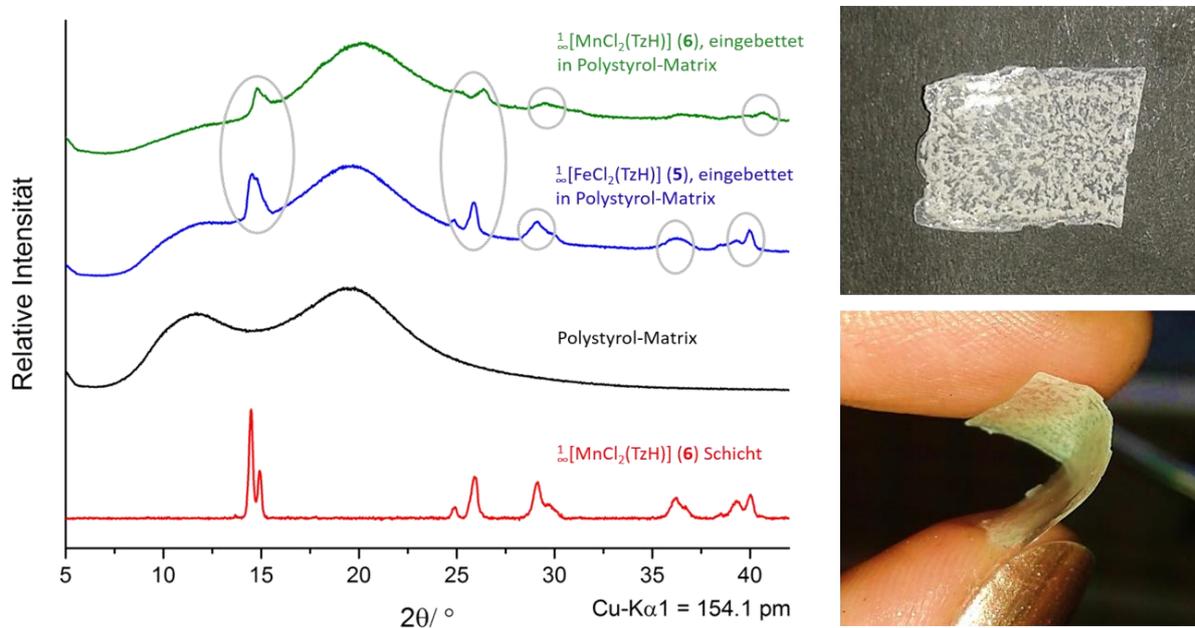
#### *Anfertigung von Polystyrol-Matrizen*

Um flexible, biegbare Filme der Koordinationspolymere  $\text{MCl}_2(\text{TzH})$  ( $\text{M} = \text{Fe}$  (**5**) und  $\text{Mn}$  (**6**)) zu erzeugen, wurden diese auf Möglichkeiten zur Einbettung in eine Kunststoffmatrix untersucht.

Dazu wurden zunächst zehn Polystyrolpellets in 7 ml Dichlormethan gelöst. Von dieser Lösung wurden 1.5 ml mit einer Suspension aus  $\text{FeCl}_2(\text{TzH})$  (**5**) bzw.  $\text{MnCl}_2(\text{TzH})$  (**6**) in Dichlormethan (12.5 mg in 1 ml Lösung) gemischt. Von dieser Mischung wurden jeweils 0.5 ml auf einen Glasträger getropft. Nach Verdampfen des Lösungsmittels konnten die Filme als dünne, biegsame Folien abgezogen werden. Die erhaltenen Folien weisen eine so hohe plastische Verformbarkeit auf, dass sie sich auf Winkel deutlich unterhalb von  $90^\circ$  biegen lassen, ohne dass Risse im Material auftreten, wie es Abb. 7.9 rechts verdeutlicht.

Die Folien der in Polystyrol eingebetteten Koordinationspolymere wurden mittels Pulverdiffraktometrie untersucht und mit den Diffraktogrammen einer reinen Polystyrol-Matrix und einer reinen Koordinationspolymer-Schicht bezüglich der Reflexlagen und -intensitäten verglichen (Abb. 7.9 links). Neben der stark amorphen Hügel, welche von Polystyrol verursacht werden, sind in beiden Fällen die Haupt- und Nebenreflexe der Koordinationspolymere  $\text{MCl}_2(\text{TzH})$  ( $\text{M} = \text{Fe}$  (**5**) und  $\text{Mn}$  (**6**)) in den Diffraktogrammen der Folien erkennbar (in Abb. 7.9 links grau eingekreist), sodass von einer erfolgreichen Einbettung der intakten Koordinationspolymere in eine Kunststoffmatrix auszugehen ist.

Die Erzeugung flexibler Folien eines Materials, das ansonsten nur in Pulverform oder als spröder Film vorliegt, weist hinsichtlich der Verwendbarkeit und Verarbeitbarkeit beispielsweise bezüglich der in Kapitel 6 erläuterten Permittivitätseigenschaften große Vorteile auf und stellt eine erfolgreiche Eigenschaftserweiterung des Materials dar.

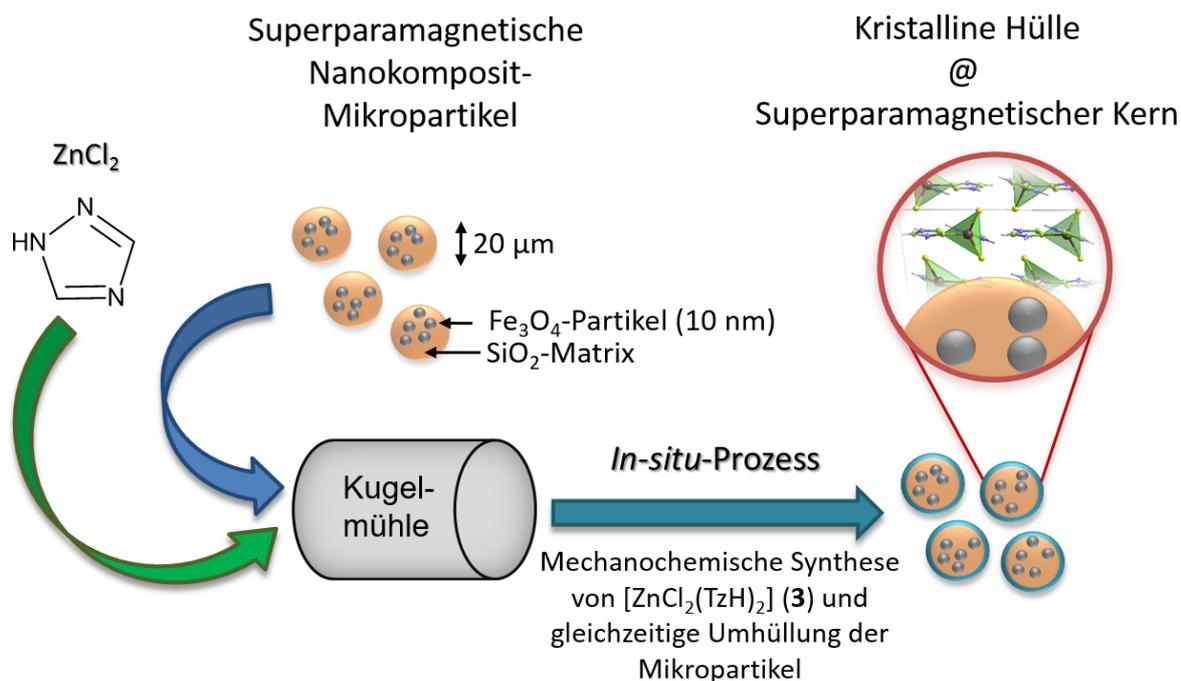


**Abb. 7.9** Pulverdiffraktometrische Untersuchung der in Polystyrol-Matrizen eingebetteten eindimensionalen Koordinationspolymere  $1_{\infty}[\text{MCl}_2(\text{TzH})]$  ( $\text{M} = \text{Fe}$  (5) und  $\text{Mn}$  (6)) (links), flexibler Film des Koordinationspolymers  $1_{\infty}[\text{FeCl}_2(\text{TzH})]$  (5) (rechts).

## 7.2 Mechanochemische Synthese superparamagnetischer Kompositpartikel

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden in einer mechanochemischen Eintopfreaktion superparamagnetische Kompositpartikel bestehend aus einem  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ -Kern und einer kristallinen, komplex-chemischen  $[\text{ZnCl}_2(\text{TzH})_2]$  (3)-Hülle synthetisiert.

Dazu wurden die bereits mit einer amorphen  $\text{SiO}_2$ -Hülle umgebenen  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Mikropartikel, mit den Edukten  $\text{ZnCl}_2$  und  $\text{TzH}$  umgesetzt, sodass *in situ* eine Synthese der Verbindung  $[\text{ZnCl}_2(\text{TzH})_2]$  (3) sowie eine Umhüllung der Kernpartikel mit 3 stattfand (Schema 7.1).



**Schema 7.1** Darstellung superparamagnetischer  $[\text{ZnCl}_2(\text{TzH})_2]@\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ -Mikropartikel in einer smarten mechanochemischen Eintopfreaktion. Abbildung in Anlehnung an Ref. 138.

### *Voruntersuchungen bezüglich der Stabilität der Hüllkomponente $[\text{ZnCl}_2(\text{TzH})_2]$ (**3**)*

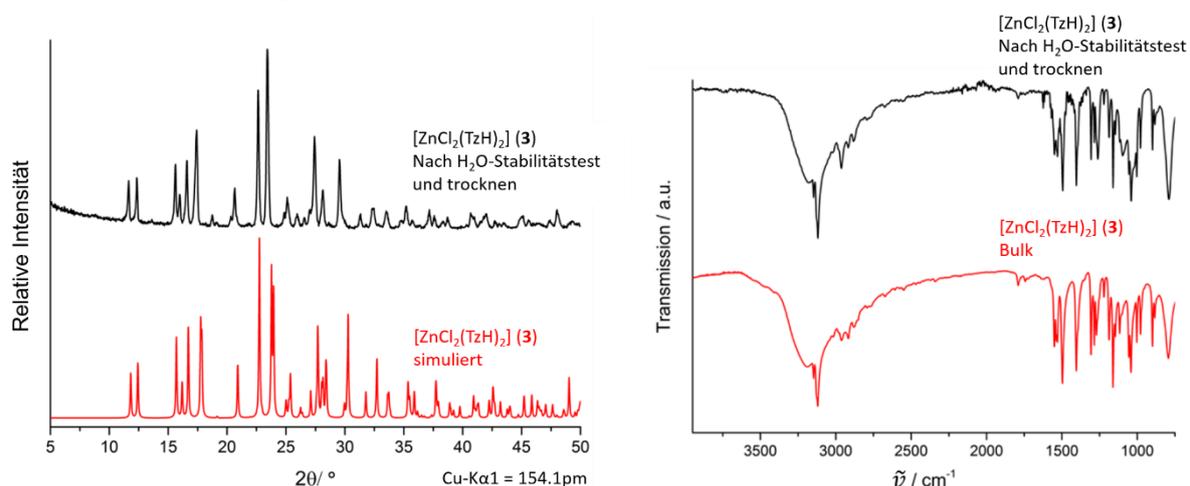
Da die  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ -Mikropartikel im wässrigen Medium synthetisiert werden und mit Wasser stabile und langlebige Suspensionen bilden, wurde die reine Hüllkomponente  $[\text{ZnCl}_2(\text{TzH})_2]$  (**3**) zunächst auf ihre Stabilität in Wasser untersucht, um festzustellen, ob auch mit den Kompositpartikeln in Wasser gearbeitet werden kann.

Dazu wurden 25 mg  $[\text{ZnCl}_2(\text{TzH})_2]$  (**3**) ( $9.1 \cdot 10^{-2}$  mol) in 0.1 ml-Schritten mit insgesamt 0.6 ml  $\text{H}_2\text{O}$  versetzt. Nach jeder  $\text{H}_2\text{O}$ -Zugabe wurde die Suspension 5 Minuten im Ultraschallbad behandelt. Anschließend wurde durch Anlegen eines Unterdrucks und moderates Erwärmen das Wasser entfernt und der zurückbleibende Feststoff mittels Pulverdiffraktometrie und IR-Spektroskopie (Abb. 7.10) sowie Elementaranalyse (Tabelle 7.2) untersucht.

Das vom Rückstand der Stabilitätsuntersuchung erhaltene Diffraktogramm entspricht bezüglich seiner Reflexlagen und -intensitäten dem aus Einkristallstrukturdaten simulierten Diffraktogramm von  $[\text{ZnCl}_2(\text{TzH})_2]$  (**3**), sodass davon ausgegangen werden kann, dass keine strukturellen Änderungen durch die Wechselwirkung mit  $\text{H}_2\text{O}$  aufgetreten sind. Auch das nach dem Trocknen des Feststoffes aufgenommene IR-Spektrum zeigt die typischen N-H-Banden des TzH-Liganden in einem Bereich von  $2100 - 2300 \text{ cm}^{-1}$  und die

aromatischen Ringschwingungen bei etwa  $1500\text{ cm}^{-1}$ . Auch der Fingerprintbereich bei  $700 - 1000\text{ cm}^{-1}$  stimmt mit dem des von **3** aufgenommenen Spektrums überein, sodass von einem nach wie vor intakten Komplex **3** auszugehen ist.

Bestätigt werden diese Resultate auch durch das Ergebnis der Elementaranalyse, die nach dem Trocknen des Feststoffes gemessenen C-, H- und N-Gehalte stimmen mit den für **3** berechneten Werten gut überein.



**Abb. 7.10** Pulverdiffraktogramm und IR-Spektrum von  $[\text{ZnCl}_2(\text{TzH})_2]$  (**3**) nach dem Test auf Wasserstabilität und trocknen und Vergleich mit dem anhand von Einkristalldaten simulierten Diffraktogramm von **3** sowie dem IR-Spektrum der Bulksubstanz von **3**.

**Tabelle 7.2** Ergebnis der Elementaranalyse des in Wasser suspendierten und getrockneten Komplexes  $[\text{ZnCl}_2(\text{TzH})_2]$  (**3**).

$[\text{ZnCl}_2(\text{TzH})_2]$ ( <b>3</b> )	C	H	N
Berechnet [%]	17.50	2.21	30.63
Gefunden [%] nach Suspendieren in $\text{H}_2\text{O}$ und trocknen	17.69	2.58	30.23

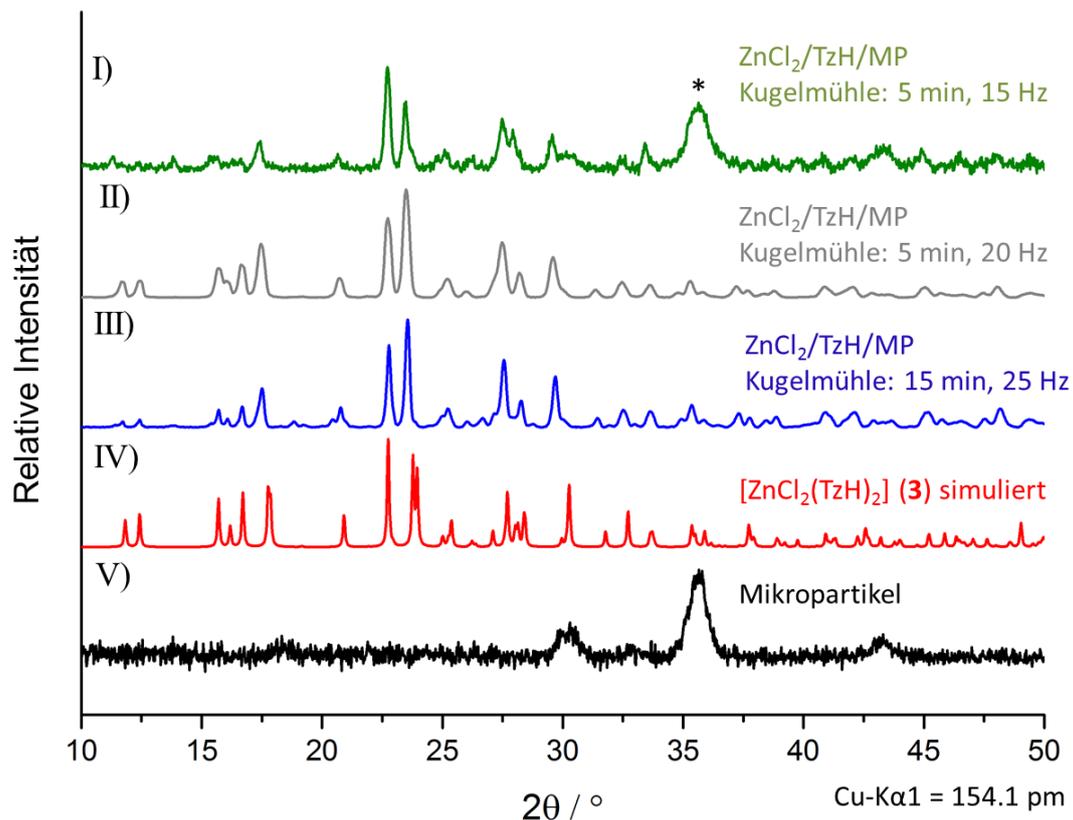
### 7.2.1 Darstellung und Analytik superparamagnetischer

#### $[\text{ZnCl}_2(\text{TzH})_2]@\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ -Kompositpartikel

Um die optimalen mechanochemischen Bedingungen für die Synthese der superparamagnetischen  $[\text{ZnCl}_2(\text{TzH})_2]@\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ -Kompositpartikel herauszufinden, wurden zunächst die Syntheseparameter Mahldauer und Mahlfrequenz variiert. Des Weiteren wurden auch das Verhältnis von Hüllenedukten und Kernpartikeln variiert und die erhaltenen

Feststoffe nach dem Entfernen des überschüssigen TzH durch Sublimation anhand pulverdiffraktometrischer Untersuchungen und REM/EDX-Analysen miteinander verglichen. In Tabelle 7.3 sind die verschiedenen Verhältnisse der Komponenten zusammengefasst, die Ergebnisse der pulverdiffraktometrischen Untersuchungen befinden sich in Abb. 7.11.

Bei allen getesteten mechanochemischen Synthesebedingungen konnte anhand der erhaltenen Pulverdiffraktogramme die vollständige Bildung des Komplexes  $[\text{ZnCl}_2(\text{TzH})_2]$  (**3**) festgestellt werden, allerdings zeigt sich, dass nur bei einem Verhältnis von  $[\text{ZnCl}_2(\text{TzH})_2]$  (**3**) zu  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ -Mikropartikeln von 1 zu 2 der Hauptreflex der Partikel detektiert werden konnte (in Diffraktogramm I mit einem Sternchen (\*) markiert). Bei einem größer werdenden Anteil von  $[\text{ZnCl}_2(\text{TzH})_2]$  (**3**) im Vergleich zu den  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ -Mikropartikeln sind ausschließlich die Reflexe von **3** detektierbar.

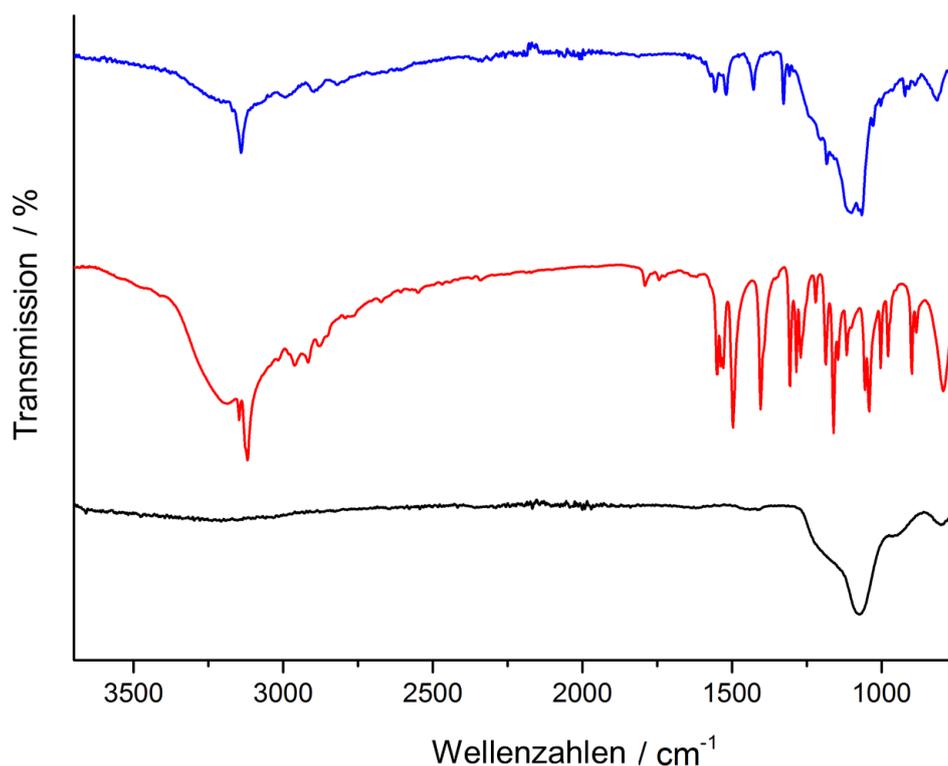


**Abb. 7.11** Pulverdiffraktometrische Untersuchungen von Kompositpartikeln mit unterschiedlichen Edukt- zu  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ -Mikropartikel-Verhältnissen und mechanochemischen Synthesebedingungen (Diffraktogramme I - III). Diffraktogramm IV: Anhand von Einkristallstrukturdaten simuliertes Diffraktogramm von  $[\text{ZnCl}_2(\text{TzH})_2]$  (**3**), Diffraktogramm V: reine  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ -Mikropartikel.

**Tabelle 7.3** Eingesetzte Stoffmengenverhältnisse der Edukte TzH, ZnCl<sub>2</sub> und Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>-Mikropartikel (MP) zur Darstellung von [ZnCl<sub>2</sub>(TzH)<sub>2</sub>]@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>-Kompositpartikeln.

	Stoffmenge Edukte (mmol)			Stoffmenge [ZnCl <sub>2</sub> (TzH) <sub>2</sub> ] (3) (mmol)	Mahldauer (min)	Mahlfrequenz (Hz)
	TzH	ZnCl <sub>2</sub>	MP			
I)	2.5	0.5	1	0.5	5	15
II)	7.5	2.5	1	2.5	5	20
III)	15	5	1	5	15	25

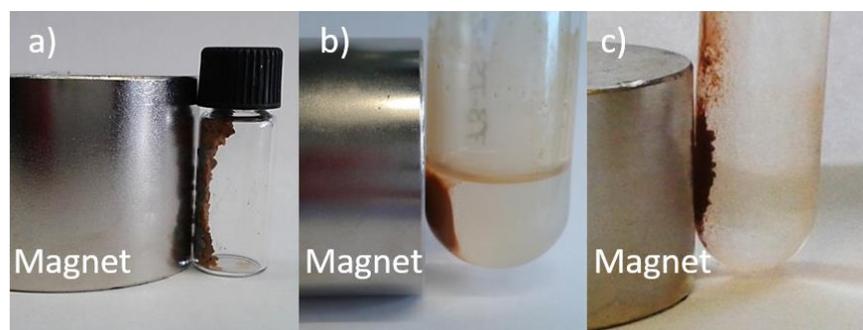
Des Weiteren zeigt das IR-Spektrum der Kompositpartikel mit einem Verhältnis von Hülle zu Kern von 1 zu 2 sowohl die typischen N-H-Banden der aromatischen Liganden des Komplexes [ZnCl<sub>2</sub>(TzH)<sub>2</sub>] (3) in einem Bereich von 3100 - 3200 cm<sup>-1</sup> als auch die breite, charakteristische Schwingungsbande der Si-O-Gruppe der Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>-Mikropartikel bei etwa 1100 cm<sup>-1</sup> (blaues Spektrum in Abb. 7.12).



**Abb. 7.12** Vergleich eines IR-Spektrums der Kompositpartikel (blau) mit denen von [ZnCl<sub>2</sub>(TzH)<sub>2</sub>] (3) (rot) und den Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>-Mikropartikeln (schwarz). Sowohl die typischen N-H-Banden des aromatischen Liganden der Hüllenkomponente in einem Bereich von 3100 - 3200 cm<sup>-1</sup> als auch die breite Si-O-Bande der Mikropartikel bei 1100 cm<sup>-1</sup> sind im Komposit-Spektrum erkennbar.

Die pulverdiffraktometrischen Untersuchungen und das IR- Spektrum können ein Indiz für die erfolgreiche Bildung von Kompositpartikeln sein, deren Hüllen aufgrund der unterschiedlichen eingesetzten Mengenverhältnisse der Edukte unterschiedliche Dicken aufweisen, weswegen der Hauptreflex der Mikropartikel teilweise nicht in den aufgenommenen Pulverdiffraktogrammen der Kompositpartikel nachzuweisen ist. Allerdings können die Diffraktogramme allein nicht den Beweis einer tatsächlichen Anbindung des Komplexes an die Partikeloberfläche erbringen.

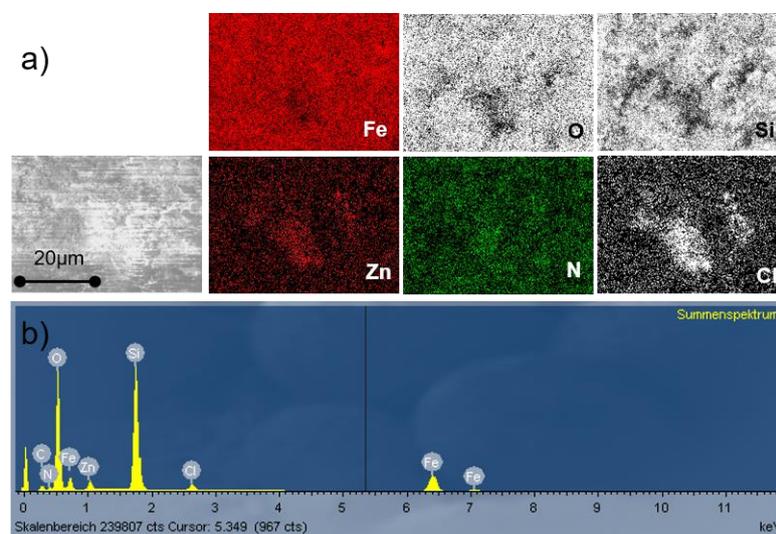
Zum eindeutigen Nachweis einer erfolgreichen Anbindung des Komplexes  $[\text{ZnCl}_2(\text{TzH})_2]$  (**3**) an die  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ -Mikropartikel wurden weitere Untersuchungen durchgeführt, unter anderem REM/EDX- und Elementaranalysen vor und nach der Suspension der Kompositpartikel in verschiedenen protischen und aprotischen Lösungsmitteln wie Wasser und Hexan und nach Abtrennung der festen von der flüssigen Phase unter Ausnutzung der Magnetwirkung der Partikel. Abb. 7.13 zeigt den superparamagnetischen Charakter der Kompositpartikel zum einen im festen Zustand (a), aber auch suspendiert in den Lösungsmitteln Wasser (b) und Hexan (c).



**Abb. 7.13** Magnetwirkung der  $[\text{ZnCl}_2(\text{TzH})_2]@\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ -Kompositpartikel im festen Zustand (a), suspendiert in  $\text{H}_2\text{O}$  (b) und in Hexan (c).<sup>[138]</sup>

Das Suspendieren in Wasser und die anschließende magnetische Abtrennung der Partikel erfolgte anhand der Proben I und II mit einem Stoffmengenverhältnis von Komplex zu Mikropartikeln von 0.5:1 bzw. 2.5:1 (Tabelle 7.3 und Abb. 7.13). Dazu wurden 10 mg der jeweiligen Kompositpartikel schrittweise mit insgesamt 0.6 ml  $\text{H}_2\text{O}$  versetzt. Nach Zugabe von 0.3 ml  $\text{H}_2\text{O}$  und nach vollständiger  $\text{H}_2\text{O}$ -Zugabe wurde die Suspension von Probe I zusätzlich jeweils fünf Minuten im Ultraschallbad behandelt, um Einflüsse des Ultraschalls auf die Partikel zu untersuchen. Im Anschluss wurden die Feststoffe magnetisch abgetrennt und für 24 Stunden an Luft getrocknet.

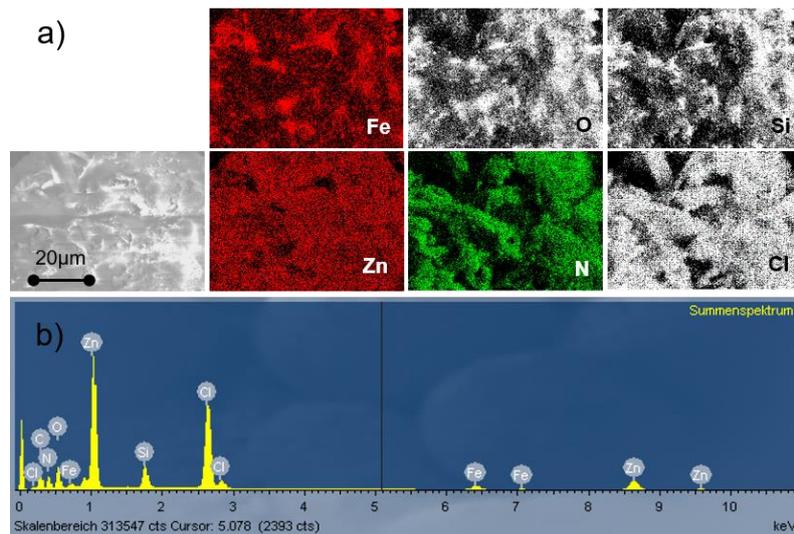
Von den getrockneten Proben I und II wurden rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen und EDX-Analysen mehrerer Bereiche durchgeführt, die zeigen, dass auch nach dem Suspendieren in  $H_2O$  und magnetischer Abtrennung die Elemente der Komposithülle  $[ZnCl_2(TzH)_2]$  (**3**) und des superparamagnetischen Kerns nachweisbar sind. Dieses Ergebnis bestätigt den Kompositcharakter der Partikel, denn es zeigt, dass  $[ZnCl_2(TzH)_2]$  (**3**) und  $Fe_3O_4/SiO_2$ -Partikel nicht nebeneinander vorliegen, sondern miteinander verbunden sind. Ansonsten wäre eine Trennung in magnetische  $Fe_3O_4/SiO_2$ -Partikel und die nicht-magnetische Verbindung  $ZnCl_2(TzH)_2]$  (**3**) erfolgt. Abb. 7.14 zeigt exemplarisch eine EDX-Analyse von Probe I, bestehend aus ortsaufgelöster Elementanalyse der nachgewiesenen Elemente (a) und dem Summenspektrum des gezeigten Bereichs (b).



**Abb. 7.14** Ortsaufgelöste EDX-Analyse (a) und resultierendes Summenspektrum (b) der Kompositpartikel mit der Zusammensetzung I (vgl. Tabelle 7.3).

Während die EDX-Analyse von Probe I eine relativ inhomogene Verteilung der Elemente Zn, N und Cl des Komplexes  $[ZnCl_2(TzH)_2]$  (**3**) aufweist, zeigt die EDX-Analyse von Probe II eine wesentlich homogenere Verteilung dieser Elemente und einen höheren Gehalt an Elementen der Partikelhülle (Abb. 7.15).

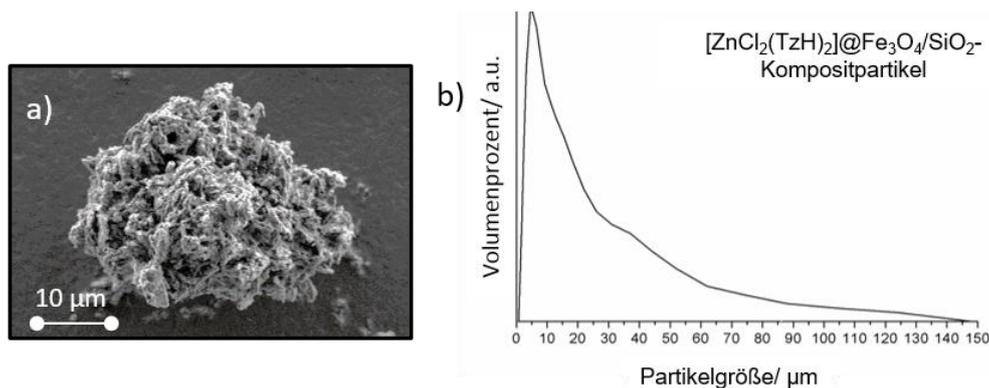
Dieses Ergebnis ist in Einklang mit den eingesetzten Eduktverhältnissen und entspricht auch der pulverdiffraktometrischen Untersuchung der beiden Proben, bei der aufgrund der dickeren kristallinen Hülle von Probe II kein  $Fe_3O_4$ -Reflex detektiert werden konnte.



**Abb. 7.15** Ortsaufgelöste EDX-Analyse (a) und resultierendes Summenspektrum (b) der Kompositpartikel mit der Zusammensetzung II (vgl. Tabelle 7.3).

C-, H- und N-Gehalte, Partikelgrößenverteilung und Magnetisierung wurden an Kompositpartikeln untersucht, welche ein Massenverhältnis von kristalliner Hülle zu  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ -Kern von etwa 1:1 mit einem geringen Überschuss der Hüllenkomponente aufwiesen und welche nach der mechanochemischen Synthese (Mahldauer: 5 min, Mahlfrequenz: 15 Hz) mit Hexan gewaschen wurden. Dazu wurden 20 mg der Partikel in 20 ml Hexan suspendiert, 5 Minuten im Ultraschallbad behandelt und im Anschluss magnetisch vom Lösungsmittel separiert und getrocknet. Die vollständige Synthesevorschrift befindet sich in Anhang 9.3.

Um den Einfluss des Mahlprozesses auf die Partikelgröße der Kompositpartikel zu untersuchen, wurden zum einen REM-Aufnahmen der Partikel angefertigt, die den gleichen agglomerierten Habitus zeigen wie die reinen  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ -Mikropartikel (Abb. 7.16a).<sup>[182]</sup> Des Weiteren wurde die Partikelgröße mittels Fraunhofer-Beugung bestimmt und mit der Partikelgrößenverteilung der reinen Mikropartikel verglichen (Abb. 7.16b). Die Mehrzahl der Partikel besitzt einen Durchmesser im Bereich von 2 - 60 μm, was vergleichbar mit der Partikelgrößenverteilung der unbehandelten Mikropartikel ist, die Durchmesser von 1 - 50 μm aufweisen.<sup>[182]</sup>



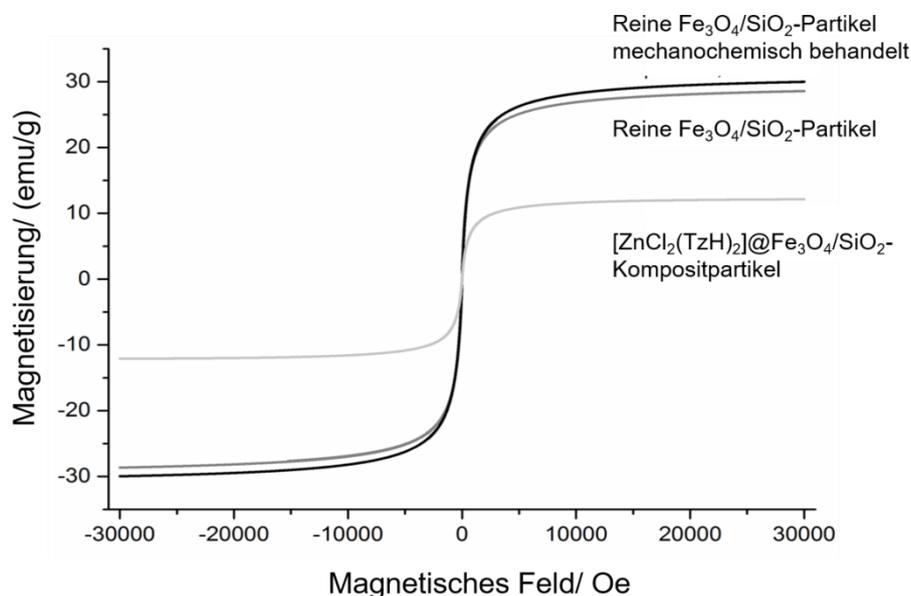
**Abb. 7.16** REM-Aufnahme eines  $[\text{ZnCl}_2(\text{TzH})_2]@\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ -Kompositpartikels (a) und Partikelgrößenverteilung der Kompositpartikel (b).

Neben der qualitativen Analyse der Kompositpartikel wurde anhand von Elementaranalyse und *Vibrating Sample*-Magnetometrie (VSM) das Massenverhältnis von kristalliner  $[\text{ZnCl}_2(\text{TzH})_2]$ -Hülle zu superparamagnetischem  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ -Kern auch quantitativ bestimmt. VSM eignet sich aufgrund des diamagnetischen Charakters der Hüllenkomponente zur indirekten Bestimmung des Massenverhältnisses anhand der Sättigungsmagnetisierung des Kompositmaterials im Vergleich zur Magnetisierung der reinen superparamagnetischen Mikropartikel. Da es sich bei dem untersuchten System um ein Kompositmaterial handelt, bei dem die Anteile der jeweiligen Komponenten variieren können, wurden jeweils fünf Elementaranalysen vor und fünf nach dem Waschen mit Hexan durchgeführt und ein Durchschnitt aus den Messungen gebildet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 7.4 zusammengefasst. Die Abnahme des organischen Anteils nach dem Waschvorgang bestätigt den Kern-Hülle-Charakter der Kompositpartikel und zeigt indirekt, dass sich der Komplex  $[\text{ZnCl}_2(\text{TzH})_2]$  (3) als Hülle um die  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ -Kerne befinden muss. Der Anteil der kristallinen Hülle nach dem Waschen wurde anhand der gemittelten Werte der fünf Elementaranalysen ermittelt und beträgt 55 %.

**Tabelle 7.4** Elementaranalyse der  $[\text{ZnCl}_2(\text{TzH})_2]@\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ -Kompositpartikel vor und nach dem Waschen mit Hexan (jeweils Durchschnittswerte aus fünf Messungen).

$[\text{ZnCl}_2(\text{TzH})_2]@\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$	C	H	N
Gefunden vor dem Waschen [%]	11.35	1.55	19.53
Gefunden nach dem Waschen [%]	10.88	1.62	16.99

Neben der Untersuchung der magnetischen Eigenschaften der Kompositpartikel wurde auch die Magnetisierung von  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ -Mikropartikeln untersucht, welche mechanochemisch für fünf Minuten mit einer Frequenz von 25 Hz behandelt wurden, um auszuschließen, dass Veränderungen des magnetischen Verhaltens auf den Mahlvorgang zurückzuführen sind. Die Magnetisierungsuntersuchungen wurden am Fraunhofer-Institut für Silicatforschung durchgeführt. Abb. 7.17 zeigt die entsprechenden Magnetisierungskurven im Vergleich zur Kurve der unbehandelten Partikel. Die Messungen zeigen, dass der Mahlprozess keinen Einfluss auf die superparamagnetischen Eigenschaften der reinen  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ -Mikropartikel hat, die Magnetisierungskurven der ungemahlten und gemahlten Mikropartikel entsprechen sich hinsichtlich ihres Verlaufs und der Sättigungsmagnetisierung von etwa 30 emu/ g. Die Sättigungsmagnetisierung der Kompositpartikel ist mit etwa 12 emu/ g wesentlich geringer, was auf die diamagnetische Hüllenkomponente zurückzuführen ist. Deren Gewichtsanteil kann so auf 60 % des Gesamtgewichts der untersuchten  $[\text{ZnCl}_2(\text{TzH})_2]@\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ -Kompositpartikel bestimmt werden. Dieser Wert stimmt gut mit den gemessenen Durchschnittswerten für C-, H- und N-Gehalt der mit Hexan gewaschenen Kompositpartikel überein, die mittels Elementaranalyse bestimmt wurden. Aus diesen Werten konnte der Hüllenanteil auf 55 % ermittelt werden.



**Abb. 7.17** Magnetisierungskurven von unbehandelten Mikropartikeln im Vergleich zu mechanochemisch behandelten Mikropartikeln und Kompositpartikeln.

Die Stabilität von Hülle und Kern der Kompositpartikel wurde anhand von Suspendierungsuntersuchungen im wässrigen Medium getestet. Dazu wurde jeweils 1 g der Kompositpartikel in 1 l für eine Dauer von zwei Minuten in eine wässrige Lösung gegeben. Im Anschluss wurde die magnetische Komponente abgetrennt und die Lösung mittels optischer Emissionsspektroskopie (ICP-OES) analysiert. Diese Untersuchungen wurden am Fraunhofer Institut für Silicatforschung in Würzburg durchgeführt. In Tabelle 7.5 ist der Gehalt von Zn in mg der Ausgangslösung sowie der vier untersuchten Lösungen zusammengefasst. Anhand der ICP-OES-Untersuchung zeigt sich die Stabilitätsgrenze des Kompositmaterials. Der deutlich erhöhte Zn-Gehalt der Lösungen 1 bis 4 im Vergleich zur Ausgangslösung weist auf ein vollständiges Ablösen der Hüllenkomponente der Kompositpartikel hin. Durch die magnetische Abtrennung wurden ausschließlich die superparamagnetischen Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>-Mikropartikel aus der wässrigen Lösung abgetrennt.

**Tabelle 7.5** Ergebnisse des Zn-Gehalts wässriger Lösungen mittels ICP-OES nach der Zugabe und anschließender magnetischer Abtrennung der Kompositpartikel.

	Ausgangslösung	Lösung 1	Lösung 2	Lösung 3	Lösung 4
Zn-Gehalt in mg/l	9.77	123	152	161	146

Die umfangreichen, einander ergänzenden Analytikmethoden und Stabilitätsuntersuchungen bestätigen den Kompositcharakter der [ZnCl<sub>2</sub>(TzH)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>-Partikel, die in einer smarten, einstufigen in-situ-Synthese und -Beschichtung auf mechanochemischem Weg dargestellt werden konnten.

## 8 Zusammenfassung der Ergebnisse

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit konnten durch die Kombination verschiedener Synthesemethoden 23 neue Komplexe und Koordinationspolymere basierend auf den zweiwertigen Chloriden von Mn, Fe, Co und Zn und N-heterozyklischen Liganden synthetisiert werden. Dabei war die Entwicklung und Optimierung von Synthesestrategien durch Anwendung von Mechanochemie sowie thermischen und mikrowelleninduzierten Synthese- und Konversionsmethoden ein Schwerpunkt dieser Arbeit.

Des Weiteren lag ein Fokus auf der Untersuchung von Struktur-Eigenschafts-Beziehungen der synthetisierten Materialien. Anhand von Permittivitätsuntersuchungen konnte so gezeigt werden, dass die untersuchten, chemisch sehr ähnlichen Koordinationsverbindungen in Abhängigkeit ihrer strukturellen Rigidität dielektrische Konstanten vom *high-k*- bis in den *low-k*-Bereich aufweisen.

Außerdem wurden die Eigenschaften der Koordinationsverbindungen durch Erzeugung von Schichten und Filmen auf unterschiedlichen Trägermaterialien und superparamagnetischen Partikeln gezielt modifiziert und erweitert.

Ausgehend von den monomeren Precursor-Komplexen  $MCl_2(TzH)_4$  ( $M = Mn$  (**1**) und  $Fe$  (**2**)) konnten durch thermische und mikrowelleninduzierte Konversionsreaktionen die eindimensionalen Koordinationspolymere  $\infty[MCl_2(TzH)]$  ( $M = Fe$  (**5**) und  $Mn$  (**6**)) erhalten werden, welche als phasenreine Bulkprodukte ausschließlich durch Konversion von **1** und **2** dargestellt werden konnten. Außerdem konnte im Fall des Fe-Precursors die intermediäre, eindimensionale Phase  $\infty[FeCl(TzH)_2]Cl$  (**4**) als phasenreines Bulkmaterial abgefangen werden. Die schrittweise verlaufende Freisetzung organischer Liganden aus den direkten Koordinationssphären der Metallzentren der Precursoren und deren strukturelle Umwandlungen in die Hochtemperaturphasen wurden dabei mittels temperaturabhängiger Pulverdiffraktometrie und simultaner DTA/TG-Analyse verifiziert. Zudem konnten die eindimensionalen Koordinationspolymere röntgenographisch charakterisiert werden.

Die isotypen Precursoren selbst konnten sowohl auf mechanochemischem Weg als auch in einer solvensfreien, thermischen Umsetzung synthetisiert werden. Durch *Neat grin-*

*ding*- dem Verreiben der als Feststoffe vorliegenden Edukte ohne Zugabe eines Lösungsmittels- konnten  $[\text{MnCl}_2(\text{TzH})_4]$  (**1**) und  $[\text{FeCl}_2(\text{TzH})_4]$  (**2**) innerhalb weniger Minuten als phasenreine und zudem kristalline Produkte erhalten werden, wohingegen die thermische Umsetzung erst nach einigen Tagen abgeschlossen war.

Reaktionsparameter wie Mahldauer und -frequenz, Größe des verwendeten Mahlgefäßes sowie Anzahl und Größe der Mahlkugeln wurden sukzessive variiert, um Reaktionen unter mechanochemischen Bedingungen überhaupt erst zu ermöglichen oder hinsichtlich Phasenreinheit des gebildeten Bulkprodukts zu optimieren

Des Weiteren wurden mechanochemische Synthesen auch unter Zugabe eines flüssigen Mediators durchgeführt (*Liquid-assisted grinding*). Dabei konnte gezeigt werden, welchen entscheidenden Einfluss das verwendete Lösungsmittel auf die Produktbildung hat. In Abhängigkeit vom verwendeten Lösungsmittel wurden so die isotypen Komplexe  $[\text{MCl}_2(\text{BtzH})_2] \cdot \text{BtzH}$  ( $\text{M} = \text{Zn}$  (**14**) und  $\text{Co}$  (**15**)) als phasenreine Bulkprodukte synthetisiert. Durch Variation der Lösungsmittel bei der mechanochemischen Umsetzung von  $\text{MnCl}_2$  und  $\text{BtzH}$  konnten die beiden polymorphen Koordinationspolymere  $\alpha$ - $\text{[MnCl}_2(\text{BtzH})_2]$  (**17**) und  $\beta$ - $\text{[MnCl}_2(\text{BtzH})_2]$  (**16**) erhalten werden. *Liquid-assisted grinding* der Edukte mit Acetonitril lieferte dabei das orthorhombisch kristallisierende Polymer  $\beta$ - $\text{[MnCl}_2(\text{BtzH})_2]$  (**16**); durch Zugabe von Toluol zu den Edukten konnte die monokline Form  $\alpha$ - $\text{[MnCl}_2(\text{BtzH})_2]$  (**17**) erhalten werden.

Die Untersuchung von Struktur-Eigenschafts-Beziehungen erfolgte an ausgewählten, miteinander vergleichbaren Verbindungen hinsichtlich ihrer dielektrischen Eigenschaften. Dabei wurden Einflüsse der unterschiedlichen Übergangsmetallzentren, der Einfluss der verwendeten Liganden sowie die strukturelle Rigidität der Koordinationsverbindungen miteinander verglichen. Bislang existieren nur wenige systematische Studien der dielektrischen Eigenschaften anorganisch-organischer Koordinationsverbindungen.

Die Bandbreite der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten dielektrischen Eigenschaften erstreckte sich dabei von Werten im *high-k*-Bereich für den monomeren Komplex  $[\text{MnCl}_2(\text{TzH})_4]$  (**1**), bis hin zu nahezu frequenzunabhängigen *low-k*-Werten. Diese wiesen neben den eindimensionalen Koordinationspolymeren  $\text{[MnCl}_2(\text{TzH})]$  (**6**) und  $\text{[MnCl}_2(\text{BtzH})_2]$  (**16**) überraschenderweise auch die monomeren Komplexe  $[\text{ZnCl}_2(\text{TzH})_2]$  (**3**) und  $[\text{ZnCl}_2(\text{BtzH})_2] \cdot \text{BtzH}$  (**14**) auf. Auch bei einer Grenzfrequenz von 10 Hz besitzt **3** eine sehr niedrige dielektrische Konstante von 4.53, die von **14** liegt mit

einem Wert von 4.07 noch darunter. Aufgrund starker intermolekularer Wechselwirkungen wie Wasserstoffbrückenbindungen und  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen der aromatischen Ligandensysteme, werden die aus monomeren Einheiten aufgebauten Verbindungen zu dreidimensionalen, supramolekularen Netzwerken verknüpft, was ihre strukturelle Rigidität und daraus folgend ihre Polarisierbarkeitseigenschaften bedingt.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Möglichkeiten zur Erzeugung von Schichten und Filmen der isotypen Precursor-Komplexe  $[\text{MCl}_2(\text{TzH})_4]$  ( $\text{M} = \text{Mn}$  (**1**) und  $\text{Fe}$  (**2**)) sowie deren thermischer Konversionsprodukte  $\infty[\text{MCl}_2(\text{TzH})]$  ( $\text{M} = \text{Fe}$  (**5**) und  $\text{Mn}$  (**6**)) mittels Tauch- oder Tropfbeschichtungsverfahren untersucht und miteinander verglichen.

Neben der reinen Erzeugung spielten auch gezielte Modifikationen der Schichten eine Rolle. Die thermische Konversion von Precursor-Schichten wurde bislang nur rudimentär untersucht, so dass die hier durchgeführten Arbeiten sehr grundlegender Natur sind. So konnten Schichten und Filme des Precursors **1** durch thermische Behandlung gezielt in das höher vernetzte Koordinationspolymer **6** überführt werden. Die erzeugten Filme wurden mittels Pulverdiffraktometrie und Rasterelektronenmikroskopie analysiert.

Weitere Eigenschaftsmodifikationen erfolgten durch Erzeugung flexibler Kunststofffilme, in welche die eindimensionalen Koordinationspolymere  $\infty[\text{MCl}_2(\text{TzH})]$  ( $\text{M} = \text{Fe}$  (**5**) und  $\text{Mn}$  (**6**)) eingebettet wurden.

Zur Kombination der Eigenschaften von Übergangsmetall-Komplexen mit einer magnetischen Komponente wurden superparamagnetische  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ -Partikel mit der kristallinen Verbindung  $[\text{ZnCl}_2(\text{TzH})_2]$  (**3**) beschichtet. Das so erhaltene Kompositmaterial stellt einerseits eine Funktionalisierung der Partikel, andererseits eine Eigenschaftsmodifikation und -erweiterung der Verbindung  $[\text{ZnCl}_2(\text{TzH})_2]$  (**3**) dar, denn die Kompositpartikel sind ebenso wie die reinen Partikel superparamagnetisch. Mittels mechanochemischer Umsetzung der Edukte  $\text{ZnCl}_2$  und  $\text{TzH}$  mit den Mikropartikeln, gelang die gleichzeitige Darstellung des Komplexes und die Umhüllung der Partikel in einer effizienten Eintopfreaktion.

## 9 Anhang

### 9.1 Analytische Methoden

#### *Röntgeneinkristalldiffraktometrie*

Die strukturelle Charakterisierung der im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Verbindungen erfolgte mittels Röntgeneinkristalldiffraktometrie. Diese Analysemethode basiert auf dem Prinzip der Beugung monochromatisierter Röntgenstrahlung am periodisch geordneten, dreidimensionalen Kristallgitter. Aufgrund der Größenordnung der Wellenlänge der verwendeten Röntgenstrahlung kommt es bei paralleler Anordnung von Netzebenenscharen innerhalb des Kristalls zur winkelabhängigen konstruktiven Interferenz der gebeugten Röntgenstrahlung. Mathematische Grundlage hierfür ist die Bragg-Gleichung:

$$n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin \theta \quad \text{Gl. 1}$$

Diese beschreibt den Zusammenhang zwischen dem Ebenenabstand  $d$ , dem Winkel  $\theta$  zwischen Röntgenstrahl und Gitterebene (Glanz- oder Braggwinkel) und der Wellenlänge  $\lambda$ . Durch das Beugungsbild können die Reflexe durch die Millerschen Indizes  $hkl$  einer bestimmten Netzebenenschar des Kristallgitters zugeordnet werden. Die Intensität eines Reflexes  $hkl$  ist direkt proportional zum Quadrat des Betrages des Strukturfaktors  $F_{hkl}$ , der wiederum mit realen Koordinaten  $xyz$  der Atome einer Elementarzelle korreliert.<sup>[263]</sup> Für die Einkristallstrukturanalysen wurden Diffraktometer vom Typ BRUKER D8 SMART APEX I CCD und BRUKER CCD APEX II FR591 verwendet, die zum einen mit einem Graphit-Monochromator und zum anderen mit einer Fokussierungsoptik (sogenannte Helios-Spiegel) ausgestattet sind. Die Kristalle wurden mit Mo-K $\alpha$  Strahlung ( $\lambda = 71.07$  pm) auf der Apex I bei einer Temperatur von 168 K vermessen, während die Messtemperatur bei den Drehanoden 100 K betrug.

Die erhaltenen Datensätze wurde mit dem Software Paket Apex II Suite analysiert, das als Betriebssoftware der Diffraktometer dient. Für die Datenintegration wurde das Programm SAINTPLUS verwendet; anschließend wurde das Programm SADABS zur Durchführung einer Absorptionskorrektur mittels Multi-Scan-Methode eingesetzt. Für Zwillingsrechnungen wurde Cell\_now zur Zellindizierung der einzelnen Individuen und zur In-

tegration herangezogen, dabei erfolgte die Absorptionskorrektur mit TWINABS. Anschließend wurden mit Hilfe des Programmes XPREP aus den so integrierten Kristalldaten anhand von Auslöschungsbedingungen das Kristallsystem und mögliche Raumgruppen bestimmt. Als graphische Oberfläche zur Strukturlösung bzw. -verfeinerung diente das Programm OLEX2. Die Strukturlösung erfolgte mittels Direkten Methoden, die Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate für alle unabhängigen Reflexe. Im Anschluss wurde die erhaltene Raumgruppe mit Hilfe des Programmes PLATON auf Korrektheit der Symmetrie überprüft. Die fertiggestellten Kristalldatensätze wurden in Form einer *cif*-Datei im Cambridge Crystallographic Data Centre, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK (e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk) hinterlegt. Für die Bestimmung der Netzwerktopologie wurde das Programm ToposPro herangezogen. Die Versionen der Programme sowie Hersteller finden sich in Anhang 9.2.

### *Pulverdiffraktometrie*

Ebenso wie die Einkristallstrukturanalyse beruht auch die Röntgenpulverdiffraktometrie auf der Beugung von Röntgenstrahlung an einem Kristallgitter von periodisch angeordneten Atomen. Allerdings wird bei dieser Methode kein Kristall-Individuum analysiert, sondern ein mikrokristallines Pulver, in welchem die Kristallite zufällig orientiert sind und für jede Netzebenschar hkl eine signifikante Anzahl Kristallite vorliegt, die das Bragg-Kriterium erfüllen, und demnach ein zugehöriges Maximum im Beugungsbild beobachtet werden kann. Außerdem wird die Probe während der Messung rotiert, um den Grad der statistischen Orientierung der Kristallite weiter zu erhöhen und eine höhere Anzahl an beugenden Netzebenen zu erhalten. Anhand der detektierten Positionen der Beugungsmaxima können die Netzebenenabstände berechnet werden. Die Position der einzelnen Reflexe wird dabei von den Gitterkonstanten bestimmt, die relativen Reflexintensitäten von den Formfaktoren der einzelnen Atome. Aus den erhaltenen Daten lassen sich Informationen über die Kristallinität, Kristallstruktur und Phasenreinheit einer Probe gewinnen, durch Abgleich mit Diffraktogrammen bereits bekannter Verbindungen lassen sich einzelne Phasen identifizieren. <sup>[264]</sup>

Innerhalb dieser Arbeit wurde die Pulverdiffraktometrie herangezogen, um gemessene Proben durch Abgleich mit aus Einkristallstrukturdaten simulierten Diffraktogrammen auf Identität und Phasenreinheit zu überprüfen. Dazu wurden die Bulksubstanzen der

Verbindungen unter Inert-Atmosphäre in Markröhrchen aus Lindemannglas (Fa. Hilgenberg, Ø 0.3mm) überführt und mit Picein luftdicht verschlossen. Lagen nicht identifizierte Phasen vor, konnten diese mittels der pdf (*powder diffraction files*)-Datenbank abgeglichen werden und bekannten Strukturen zugeordnet werden. Des Weiteren wurden durch Verwendung einer Hochtemperaturkammer temperaturabhängige Messungen durchgeführt. Die hierfür verwendeten Bulksubstanzen wurden in Markröhrchen aus Quarzglas mit einem Durchmesser von 0.5 mm überführt und diese dann mit einem Pfropfen aus Schliff fett luftdicht verschlossen, der beim Hochheizen entstehenden gasförmigen Stoffen die Möglichkeit zum Entweichen gab. Die Diffraktogramme wurden an einem Bruker D8 Discovery Pulverdiffraktometer mit *DaVinci-Design* aufgenommen, Phasenanalytik und temperaturabhängige Messungen mit LynxEye-Detektor und fokussierendem Göbel-Spiegel in Transmissionsgeometrie mit Cu-K $\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 154.06$  pm). Die Auswertung der Pulverdiffraktogramme wurde mit dem Programmpaket DIFFRAC.SUITE vorgenommen, die graphischen Darstellungen wurden mit dem Programm Origin erstellt.

Zellindizierungen und Rietveldverfeinerungen erfolgten mit dem Programm TOPAS. Die Versionen der Programme sowie Hersteller finden sich in Anhang 9.2.

Mit Hilfe der Rietveldmethode <sup>[265]</sup>, die auf der Methode der geringsten Fehlerquadrate beruht, kann neben dem graphischen Abgleich von gemessenem und berechneten Diffraktogramm anhand von verschiedenen Gütefaktoren eine Strukturverfeinerung durchgeführt und eine Aussage über die Qualität der Verfeinerung getroffen werden. Beginnend mit einem bereits bestehenden Strukturmodell, wird nun das vollständige Diffraktogramm, unter Berücksichtigung struktureller und instrumenteller Parameter, simuliert. Korrekturen des Strukturmodells können in die nachfolgenden Verfeinerungen miteinfließen. Es wird solange verfeinert, bis ein Minimum der Differenz des simulierten und gemessenen Diffraktogramms vorliegt. Um die Reflexprofile zu beschreiben, wurde der Fundamentalparametersatz angewandt, die Vorzugsrichtung der Kristallite wurden mit Kugelflächenfunktionen beschrieben und der Untergrund mit Hilfe sogenannter Tschebyscheff-Polynome. Die Absorptionskorrektur erfolgte durch einen berechneten linearen Absorptionskoeffizienten. <sup>[266]</sup>

### *Differenz-Thermoanalyse/Thermogravimetrie (DTA/TG)*

Die unter der Bezeichnung DTA/TG zusammengefassten kombinierten Analyseverfahren von Differenz-Thermoanalyse und Thermogravimetrie dienen der Aufklärung der thermischen Eigenschaften einer Substanz. Es werden dabei Masse- und Wärmeänderungen der Probe in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen, Änderungen des Aggregatzustandes, chemische Reaktionen, Phasenumwandlungen und Zersetzungsreaktionen können mit dieser Methode erfasst und analysiert werden. [267]

Die Messungen wurden mit einer kombinierten DTA-TG-Analysengeräts der Typs STA 409 der Firma NETZSCH durchgeführt, das mit einer Ar/N<sub>2</sub>-Atmosphäre (Volumenverhältnis 1:1) arbeitet. Verwendet wurden Probenziegel aus Korund, die auf einen Probenträger aus dem gleichen Material aufgesetzt wurden. Der Probenträger stand direkt auf der Waage und befand sich in einem vollständig von der Umgebungsatmosphäre abschließbaren Ofenrohr, das mit Heizraten von üblicherweise 5 - 10 K/min beginnend bei Raumtemperatur auf etwa 800°C aufgeheizt wurde. Während des Heizens strömte das Schutzgasgemisch mit einer Rate von 40 ml/min durch den Ofen. Der Wärmefluss in den untersuchten Proben wird bei DTA/TG-Analysen durch Temperaturvergleich mit dem Referenztiegel erfasst. Läuft in der Probe ein exothermer Prozess ab, erhöht sich die Temperatur im Probenziegel kurzzeitig stärker als im Referenztiegel, bei endothermen Prozessen entsprechend umgekehrt. Dieser Temperaturunterschied wird von Thermoelementen aufgezeichnet. Die Auswertung erfolgte mit den gerätespezifischen Programmen des Herstellers. Zur grafischen Darstellung wurde das Programm Origin verwendet. Version und Hersteller finden sich in Anhang 9.2.

### *Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen und energiedispersive Röntgenspektroskopie (REM/EDX)*

Mit Hilfe eines Elektronenmikroskops wird die Oberfläche einer Probe mittels eines fein gebündelten Elektronenstrahls abgetastet, wobei eine Vergrößerung bis zu 10<sup>5</sup> erreicht werden kann. Im Gegensatz dazu kann ein Lichtmikroskop nur etwa um den Faktor 10<sup>3</sup> vergrößern. Bei dem verwendeten Elektronenmikroskop, einem SmartSEM Ultra der Fa. Zeiss mit Gemini-Optik speziell für Niederspannungsanwendungen, dient ein Schottky-Emitter, der auf ca. 1800 K geheizt wird, als Elektronenquelle. Trifft der Primärelektronenstrahl auf die Probe, so können die Wechselwirkungen von Probenoberfläche und

Elektronen durch spezielle Detektoren aufgenommen und zur Bildgebung verwendet werden.

Die am häufigsten für die Bildgebung in der Rasterelektronenmikroskopie genutzten Wechselwirkungsprodukte sind die Sekundär-(SE) sowie Rückstreuelektronen (RE). RE sind alle Elektronen mit einer Energie größer 50 eV, SE werden in Abhängigkeit vom Entstehungsprozess und dem Bereich, in dem sie die Probe verlassen, in drei Gruppen eingeteilt. Wichtig für die in der vorliegenden Arbeit vermessenen Proben sind die sogenannten SE<sub>2</sub>, Sekundärelektronen, durch Mehrfachstreuung entstehen und die Oberfläche nicht in unmittelbarer Nähe des Spotzentrums verlassen sowie Rückstreuelektronen, welche mit Hilfe des SE<sub>2</sub>- bzw. Everhart-Thornley-Detektors detektiert werden. Der SE<sub>2</sub>-Detektor kann prinzipiell über den gesamten Spannungsbereich eingesetzt werden, niedrige Arbeitsspannungen in einem Bereich von 1.5 – 2 kV bieten sich aber oft an, um eine möglichst hohe Oberflächeninformation zu erhalten. Bei höherer Arbeitsspannung steigt die Eindringtiefe des Elektronenstrahls, sodass er feine Strukturen auf der Oberfläche einfach durchstrahlen kann.

Bei den in dieser Arbeit untersuchten Schichten handelt es sich um Isolatormaterialien, die zwar zur besseren Ableitung der Elektronen auf ein leitendes und selbstklebendes Graphit-Patch (Fa. Plano) aufgeklebt wurden, jedoch bereits bei mittleren Arbeitsspannungen ab ca. 3.5 - 4 kV hohe Aufladungseffekte durch den Elektronenstrahl zeigten. Niedrige Arbeitsspannungen und ein geringer Arbeitsabstand lieferten die besten Ergebnisse. [268]

Neben der reinen Bildgebung wurden mit Hilfe von energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX, engl. Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) die Zusammensetzungen von verschiedenen Proben bestimmt. Bei EDX-Untersuchungen werden die Atome durch den eindringenden Elektronenstrahl angeregt und senden dann Röntgenstrahlung einer für das jeweilige Element spezifische Energie aus, die sogenannte charakteristische Röntgenstrahlung. Durch den Elektronenstrahl wird ein Elektron aus einer der inneren Schalen der Atome der Probe herausgeschlagen. Diese Lücke wird dann mit einem energiereicheren Elektron aus einer höheren Schale aufgefüllt; die Energiedifferenz, die dabei in Form eines Röntgenquants frei wird, ist charakteristisch für das den Übergang und das jeweilige Element. [268-269]

## Permittivitätsuntersuchungen

Als Permittivität  $\epsilon$  wird die Schwächung eines von außen angelegten Feldes durch ein beispielsweise in einen Kondensator eingebrachtes, elektrisch isolierendes Material bezeichnet. Diese Schwächung geschieht durch ein dem Feld entgegengerichtetes Polarisationsfeld, welches sich im Material aufbaut, da sich die Ladungsträger des Isolatormaterials am äußeren Feldvektor orientieren. Beim Anlegen eines äußeren Wechselfeldes, folgt die Polarisation des Materials der des Feldes, jedoch phasenverschoben:  $\epsilon$  setzt sich aus einem Realteil,  $\epsilon_1$ , der dielektrischen Konstante und einem Imaginärteil,  $\epsilon_2$ , zusammen, der die dielektrischen Verluste beschreibt:  $\epsilon = \epsilon_1 + i \epsilon_2$ . Eine weitere wichtige Größe zur Beschreibung dielektrischer Eigenschaften ist der sogenannte dielektrische Verlust  $\delta = \epsilon_2/\epsilon_1$ , der die Dissipation des Materials beschreibt.

Die relative Permittivität ist ein Tensor zweiter Stufe, der von Faktoren wie der Frequenz des äußeren Feldes und der Temperatur abhängt.

Eine wichtige Kenngröße für technische Anwendungen von Isolatormaterialien ist die dielektrische Konstante von  $\text{SiO}_2$ , die einen Wert von 3.9 besitzt. Materialien mit niedrigeren dielektrischen Konstanten werden als *low-k*-Materialien bezeichnet (im englischsprachigen Raum wird die Permittivität häufig mit  $k$  oder  $\kappa$  abgekürzt).<sup>[270]</sup> Im Gegensatz besitzen *high-k*-Materialien dielektrische Konstanten mit Werten ab etwa 7 (als Richtwert wird die dielektrische Konstante von Siliziumnitrid herangezogen)<sup>[98]</sup> bzw. im Bereich von etwa 10 bis 60 für Übergangsmetalloxide und -nitride, die als typische *Gating*-Materialien in Feldeffekttransistoren (FET) verwendet werden.<sup>[253]</sup> Sehr hohe  $\epsilon_1$ -Werte etwa  $10^3$  werden als *Colossal dielectric constants (CDC)* bezeichnet.<sup>[97]</sup>

Für die Charakterisierung dielektrischer Eigenschaften stand durch den Kooperationspartner Fraunhofer ISC Würzburg ein Alpha-H High Resolution Dielectric Analyzer der Fa. Novocontrol mit der Steuersoftware WinDETA zur Verfügung. Die Proben wurden mittels einer Messzelle des Typs Alpha Active Cell der Fa. Novocontrol untersucht. Geeignete Proben wurden hierbei zwischen zwei Messingplatten als Dielektrikum eines Kondensatoraufbaus platziert und einem elektrischen Wechselfeld von 1 V mit Frequenzen von 10 Hz bis  $1 \cdot 10^5$  Hz und Temperaturen von  $-100 - 50^\circ\text{C}$  ausgesetzt. Für die Herstellung von Probenpellets wurden etwa 100 mg der zu untersuchenden Bulksubstanz unter Schutzgas in eine Stempel-Matrize der Fa. MSScientific mit einem Pelletdurchmesser von 1.3 cm eingebracht und in einer hydraulischen Presse der Fa. Perkin Elmer mit einem Druck von 3 t

zu einem Pellet gepresst. Die Dicke und Masse der Pellets, welche den Kondensatorplattenabstand  $d$  definiert, wurde vor der Messung in der Alpha Active Sample Cell mittels einer Mikrometerschraube bestimmt.

### *Infrarot-Spektroskopie*

Die IR-Spektroskopie ist ein Analyseverfahren, bei dem durch die Absorption von Infrarotstrahlung Rotationsniveaus kleiner Moleküle und Schwingungsniveaus von Molekülbindungen angeregt werden. Dies ist nur dann der Fall, wenn das betrachtete Molekül ein permanentes Dipolmoment besitzt, welches sich durch die absorbierte Infrarotstrahlung während der Schwingung periodisch ändert. Da die dazu notwendigen Energien zur Anregung von Schwingungsniveaus charakteristisch für die jeweiligen Bindungen sind, dient dieses Verfahren als ergänzende Methode zur Charakterisierung funktioneller Gruppen und Strukturaufklärung. Die Lage einer Absorptionsbande wird dabei in Wellenzahlen  $\bar{\nu}$  angegeben, welche zur Frequenz sowie zur Energie der absorbierten Strahlung direkt proportional sind. [271]

Die IR-Spektren der in dieser Arbeit synthetisierten Verbindungen wurden verwendet, um die Änderung der charakteristischen Schwingungsbanden eines Liganden durch die Koordination an ein Metallzentrum aufzuzeigen. Durch die Koordination wird Elektronendichte zwischen Ligand und Metall übertragen, und es kommt durch diese koordinative Wechselwirkung zu einer Änderung der Bindungsstärke sowie letztendlich zu einer Änderung in der Lage der Schwingungsbande.

Die Proben wurden ohne vorherige Präparation mit einem FT-IR-Spektrometer Nicolet 380 (Fa. Thermo) auf einem ATR-26 Kristall in einem Bereich von  $700 - 4000 \text{ cm}^{-1}$  untersucht.

### *Elementaranalyse*

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Stickstoffgehalt der synthetisierten und charakterisierten Verbindungen mittels Verbrennungsanalyse bestimmt. [267] Die Analyse erfolgte vollautomatisch mit ELEMENTAR Vario El und Vario Micro Cube Analysen. Als Träger- und Spülgas wurde Helium verwendet.

## 9.2 Allgemeine Arbeitsweise, verwendete Chemikalien und Geräte

In der vorliegenden Arbeit wurden alle Arbeitsschritte zur Darstellung, Aufreinigung und Analytik unter Inertgas-Bedingungen durchgeführt, sollte es in der entsprechenden Vorschrift nicht anders vermerkt sein. Das Einwiegen der Edukte sowie die Lagerung der erhaltenen Produkte fanden in Handschuhkästen statt. Schmelzsynthesen und solvensassistede Reaktionsansätze wurden in luftdicht verschlossenen Glasampullen mit einem Durchmesser von 10 mm und einer Länge von 10 - 12 cm durchgeführt.

Mikrowellenassistede Umsetzungen und Konversionen fanden in Schlenkrohren oder in Mikrowellengefäßen mit einem Volumen von 10 ml statt.

Mechanochemische Umsetzungen wurden in Edelstahlmahlbechern mit einem Volumen von 25 ml durchgeführt, die durch eine Teflondichtung luftdicht verschlossen werden konnten. Die Aufreinigung der Produkte erfolgte entweder durch Absublimieren des im Überschuss eingesetzten Liganden in einer verschlossenen Doppelkammerampulle bzw. an der Vakuumlinie oder durch Waschen des Rohprodukts mit absolutiertem Lösungsmittel mittels Schlenktechnik.

### *Verwendete Chemikalien*

Die im Folgenden aufgelisteten Edukte wurden ohne weitere Aufreinigung verwendet. Die im Rahmen dieser Arbeit benutzten Lösungsmittel wurden vor der Verwendung getrocknet und über Molsieb gelagert.

**Tabelle 9.1** Im Rahmen dieser Arbeit verwendete Chemikalien mit Angaben zum Hersteller und der Reinheit.

Chemikalie	Hersteller	Reinheit/%
MnCl <sub>2</sub>	Alfa Products	99
FeCl <sub>2</sub>	abcr	99.5
CoCl <sub>2</sub>	abcr	99+
ZnCl <sub>2</sub>	abcr	99.99
1,2,4-1H-Triazol	Sigma-Aldrich	98
1H-Benzotriazol	Acros organics	98
Imidazol	Acros organics	99
1,2,3-1H-Triazol	Acros organics	97
2,2'-Dipyridylamin	Acros organics	98

Chemikalie	Hersteller	Reinheit/ %
Pyridin	Alfa Aesar	99
Chinolin	Alfa Aesar	98
Triethylamin	Hausbestand	-
Toluol	Hausbestand	-
Acetonitril	Hausbestand	-
Dichlormethan	Hausbestand	-
n-Hexan	Hausbestand	-

### Verwendete Geräte

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Synthesen sowie Charakterisierungen erfolgten mit diesen Geräten:

- Asymmetrisch gewickelte Korund-Röhrenöfen mit Induktionsheizung (Eigenbau) mit zugehörigen Reglern Modell 2416 (Fa. Eurotherm)
- Glasöfen Modell B-585 (Fa. Büchi)
- Kugelmühle Labwizz LMLW 320/2 (Fa. Laarmann)
- Mikrowelle Discover S-Klasse Plus (Fa. CEM)
- Einkristallröntgendiffraktometer Bruker Smart Apex I (Fa. Bruker)
- Einkristallröntgendiffraktometer Bruker Apex II CCD (Fa. Bruker)
- Pulverdiffraktometer Stadi P (Fa. Stoe & Cie GmbH)
- Pulverdiffraktometer D8 Discover DaVinci-Design (Fa. Bruker)
- Differenzthermoanalysengerät NETZSCH STA-409 (Fa. Netzsch)
- Elementaranalysatoren Vario Microcube und Vario EL (Fa. Elementar)
- FT-IR-Spektrometer Nicolet 380 (Fa. Thermo)
- Handschuhkasten LABmaster SP (Fa. MBraun)
- Handschuhkasten PURE LAB HE 2GB (Fa. Innovative Technology)
- Digitales Lichtmikroskop KH-1300 mit zugehöriger Steuereinheit (Fa. Hirox)
- Rasterelektronenmikroskop ULTRA plus mit GEMINI-Elektronenoptik (Fa. Zeiss), Röntgendetektor Modell X-Max 50mm<sup>2</sup> (Fa. Oxford Instruments)
- Alpha-H High Resolution Dielectric Analyzer (Fa. Novocontrol) für Permittivitätsbestimmungen

- Mastersizer S (Fa. Malvern) zur Bestimmung der Partikelgrößenverteilung mittels Fraunhoferbeugung
- Röntgenfluoreszenzspektrometer Axios Advanced (Fa. PANalytical)
- *Vibrating Sample*-Magnetometer 3T (Fa. VersaLab TM)

### *Verwendete Programme*

Die folgenden Computerprogramme wurden zur Auswertung, Darstellung sowie Steuerung von Geräten verwendet:

- APEX2 2013.10-0, 2014.1 und APEX3 2015.5-2: Graphische Oberfläche zur Auswertung von Einkristallstrukturdaten (Fa. Bruker AXS)
- Olex2-1.2: Programm zur Lösung sowie Verfeinerung von Kristallstrukturen <sup>[272]</sup>
- ShelXle 750: Programm zur Strukturverfeinerung von Kristallstrukturen
- SMART 5.630: Programm zur Datensammlung (Fa. Bruker AXS)
- SAINT Plus 7.23: Programm zur Datenintegration von Kristallmessungen (Fa. Bruker AXS)
- SADABS 2008/5 und 2014/5: Programm zur empirischen Absorptionskorrektur (Fa. Bruker AXS)
- TWINABS 2014/5: Programm zur Absorptionskorrektur für Zwillingsstrukturen (Fa. Bruker AXS)
- XPREP 2008/2: Programm zur Analyse und Bearbeitung von Beugungsdaten (Fa. Bruker AXS)
- Diamond 3.2k: Programm zur Visualisierung von Kristallstrukturen (Fa. Crystal Impact GbR)
- PLATON 1.17: Multizweck-Kristallographie-Tool zur Überprüfung der Symmetrie gelöster und verfeinerter Kristallstrukturen dient) <sup>[273]</sup>
- Cell\_now 2008/4: Programm zur Überprüfung möglicher Zwillingsstrukturen<sup>[274]</sup>
- ToposPro Version 5.0.2.1: Programm zur Topologiebestimmung (Fa. Topos Expert)
- Diffrac.Suite EVA 4.1.1: Programm zur Auswertung von pulverdiffraktometrischen Daten (Fa. Bruker AXS)
- Diffrac.TOPAS 5: Programm zur Strukturlösung sowie -verfeinerung aus pulverdiffraktometrischen Daten (A. Coelho, Fa. Bruker AXS)

- iTools V7.00: Programm zur Steuerung von Eurotherm-Temperatur-Reglern (Fa. Eurotherm, Modell 2416)
- OMNIC 32 V7.3.1.109: Programm zur Auswertung von Schwingungsspektren (Thermo Electron Corporation)
- NETZSCH-Proteus V5.2: Programm zur Auswertung von differenzthermogravimetrischen Untersuchungen (Fa. Netzsch)
- Origin 9.2.214: Programm zur Auswertung von graphischen Messdaten (Fa. OriginLab Corporation)
- ChemBioDraw Ultra 12.0: Programm zur Visualisierung von Molekülen und Reaktionsschemata (Fa. CambridgeSoft)
- GIMP 2.8: Programm zur Bildbearbeitung (Fa. GIMP)
- MS-Office 2013: Text- und Datenverarbeitungsprogramme (Fa. Microsoft)

### 9.3 Synthesevorschriften und Analysenergebnisse

In den folgenden Abschnitten werden die Synthesevorschriften der im Rahmen dieser Dissertation synthetisierten Verbindungen mit Ausbeuten sowie den Ergebnissen der CHN-Analysen und IR-Spektren aufgeführt.

#### ***Synthese von $[MCl_2(TzH)_4]$ ( $M = Mn$ (1) und $Fe$ (2))***

##### *Schmelzsynthese*

Wasserfreies  $MnCl_2$  (0.5 mmol, 62.9 mg) oder  $FeCl_2$  (0.5 mmol, 63.4 mg) und 1,2,4-1H-Triazol (3.0 mmol, 207.2 mg) wurden im Handschuhkasten in eine Glasampulle überführt. An der Vakuumlinie wurde die Ampulle unter Vakuum gesetzt und im Anschluss mit dem Erdgasbrenner luftdicht verschlossen. Nach dem Erkalten wurde die Ampulle senkrecht in einen Korundröhrenofen platziert und folgendem Temperaturprogramm unterworfen: Mit einer Heizrate von  $5^\circ C/h$  wurde die Temperatur auf  $85^\circ C$  erwärmt. Diese Temperatur wurde für 72 h gehalten und dann mit  $2^\circ C/h$  auf Raumtemperatur abgekühlt. Zur Aufreinigung wurde das Rohprodukt im Handschuhkasten in eine Doppelkammerampulle überführt, die analog zur Reaktionsampulle zunächst evakuiert und dann am Erdgasbrenner abgeschmolzen wurde. Die Ampulle wurde so in einem horizontalen Röhrenofen platziert, dass das obere Ende aus dem Ofen herausragte, um beim Erwärmen auf  $85^\circ C$  einen Temperaturgradienten innerhalb der Ampulle zu schaffen.

Dadurch schied sich innerhalb von 48 h das überschüssige TzH im kälteren Ampullenbereich ab.

Die resultierenden Produkte  $[\text{MCl}_2(\text{TzH})_4]$  ( $\text{M} = \text{Mn}$  (**1**) und  $\text{Fe}$  (**2**)) sind farblose kristalline und luftstabile Feststoffe.

**Ausbeuten:**

$[\text{MnCl}_2(\text{TzH})_4]$  (**1**): 171 mg = 85 %.

$[\text{FeCl}_2(\text{TzH})_4]$  (**2**): 165 mg = 82 %.

*Alternative Syntheseroute: Mechanochemische Synthese*

Wasserfreies  $\text{MnCl}_2$  (0.6 mmol, 75.5 mg) oder  $\text{FeCl}_2$  (0.6 mmol, 76.1 mg) und 1,2,4-1H-Triazol (3.0 mmol, 207.2 mg) wurden im Handschuhkasten in einen Edelmahlbecher (Volumen: 25 ml) eingefüllt und mit fünf Edelmahlkugeln ( $\varnothing$  10 mm) für fünf Minuten mit einer Frequenz von 25 Hz gemahlen. Das überschüssige Triazol wurde an der Vakuumlinie bei einer Temperatur von 85°C unter Unterdruck entfernt.

**Ausbeuten:**

$[\text{MnCl}_2(\text{TzH})_4]$  (**1**): 188 mg = 78 %.

$[\text{FeCl}_2(\text{TzH})_4]$  (**2**): 181 mg = 75 %.

**Elementaranalyse und IR-Spektroskopie:**

$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_{12}\text{MnCl}_2$ : berechnet: C: 23.98, H: 3.01, N: 41.80 %; gemessen: C: 23.47, H: 3.02, N: 41.22 %.

MIR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3127$  (s), 2984 (s), 2935 (s), 2883 (s), 1780 (w), 1525 (m), 1487 (m), 1416 (w), 1375 (m), 1272 (m), 1153 (s), 1061 (m), 985 (s), 958 (w), 897 (m), 801 (w), 676 (s), 641 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_{12}\text{FeCl}_2$ : berechnet: C: 23.83, H: 3.01, N: 41.71 %; gemessen: C: 23.57, H: 2.95, N: 40.57 %.

MIR (ATR):  $\tilde{\nu} = 3128$  (s), 3044 (s), 2962 (s), 2876 (s), 2798 (s), 2657 (w), 2567 (w), 1528 (w), 1558 (m), 1421 (m), 1303 (w), 1150 (w), 1130 (m), 1052 (s), 995 (w), 879 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

### **Synthese von $[\text{ZnCl}_2(\text{TzH})_2]$ (**3**)**

#### *Schmelzsynthese*

Wasserfreies  $\text{ZnCl}_2$  (1 mmol, 136.3 mg) und 1,2,4-1H-Triazol (3 mmol, 207.2 mg) wurden im Handschuhkasten miteinander vermengt und in eine Glasampulle überführt. An der Vakuuminlinie wurde die Ampulle unter Vakuum gesetzt und im Anschluss mit dem Erdgasbrenner luftdicht verschlossen. Nach dem Erkalten wurde die Ampulle senkrecht in einen Korundröhrenofen platziert und folgendem Temperaturprogramm unterworfen: Innerhalb von 5 h wurde die Temperatur auf 160°C erwärmt. Diese Temperatur wurde für 96 h gehalten und dann mit 0.1°C/h auf Raumtemperatur abgekühlt. Zur Aufreinigung wurde das Rohprodukt im Handschuhkasten in eine Doppelkammerampulle überführt, die analog zur Reaktionsampulle zunächst evakuiert und dann am Erdgasbrenner abgeschmolzen wurde. Die Ampulle wurde so in einem horizontalen Röhrenofen platziert, dass das obere Ende aus dem Ofen herausragte, um beim Erwärmen auf 120°C einen Temperaturgradienten innerhalb der Ampulle zu schaffen. Dadurch schied sich innerhalb von 48 h das überschüssige TzH im kälteren Ampullenbereich ab.

Das Produkt  $[\text{ZnCl}_2(\text{TzH})_2]$  (**3**) ist ein farbloser, kristalliner und luftstabiler Feststoff.

**Ausbeute:** 252 mg = 92%.

#### *Alternative Syntheseroute: Mechanochemische Synthese*

Wasserfreies  $\text{ZnCl}_2$  (1 mmol, 136.6 mg) und 1,2,4-1H-Triazol (3 mmol, 207.2 mg) wurden im Handschuhkasten in einen Edelmahlbecher (Volumen: 25 ml) eingefüllt und mit fünf Edelmahlkugeln ( $\varnothing$  10 mm) für fünf Minuten mit einer Frequenz von 25 Hz gemahlen. Das überschüssige Triazol wurde an der Vakuuminlinie bei einer Temperatur von 85°C unter Unterdruck entfernt.

**Ausbeute:** 240 mg = 87 %.

#### **Elementaranalyse und IR-Spektroskopie:**

$\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_6\text{ZnCl}_2$ : berechnet: C: 17.50, H: 2.21, N: 30.63 %; gemessen: C: 17.42, H: 2.22, N: 30.22 %.

MIR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3192 (s), 3148 (s), 3123 (s), 2962(m), 2917 (m), 1791 (w), 1743 (w), 1550 (m), 1533 (m), 1530 (m), 1497 (s), 1404 (s), 1312 (m), 1287 (m), 1271 (m), 1223 (w),

1192 (m), 1161 (s), 1146 (m), 1058 (m), 1042 (s), 1003 (m), 899 (m), 884 (w), 794 (m), 673 (m), 644 (m), 627 (s)  $\text{cm}^{-1}$ .

### **Synthese von $\frac{1}{2}[\text{FeCl}(\text{TzH})_2]\text{Cl}$ (4)**

#### *Schmelzsynthese*

Wasserfreies  $\text{FeCl}_2$  (0.5 mmol, 63.4 mg) und 1,2,4-1H-Triazol (3.0 mmol, 207.2 mg) wurden im Handschuhkasten miteinander vermengt und in eine Glasampulle überführt. An der Vakuumlíne wurde die Ampulle unter Vakuum gesetzt und im Anschluss mit dem Erdgasbrenner luftdicht verschlossen. Nach dem Erkalten wurde die Ampulle senkrecht in einen Korundröhrenofen platziert und folgendem Temperaturprogramm unterworfen: Innerhalb von 5 h wurde die Temperatur auf  $100^\circ\text{C}$  erwärmt. Die Temperatur wurde für 96 h gehalten und anschließend mit einer Abkühlrate von  $0.1^\circ\text{C}/\text{h}$  auf  $100^\circ\text{C}$  und dann innerhalb von 2 h auf Raumtemperatur erniedrigt. Zur Aufreinigung wurde das Rohprodukt im Handschuhkasten in eine Doppelkammerampulle überführt, die analog zur Reaktionsampulle zunächst evakuiert und dann am Erdgasbrenner abgeschmolzen wurde. Die Ampulle wurde so in einem horizontalen Röhrenofen platziert, dass das obere Ende aus dem Ofen herausragte, um beim Erwärmen auf  $120^\circ\text{C}$  einen Temperaturgradienten innerhalb der Ampulle zu schaffen. Dadurch schied sich innerhalb von 48 h das überschüssige TzH im kälteren Ampullenbereich ab. Der resultierende Feststoff wurde danach unter Inertbedingungen drei Mal mit 1.5 ml Dichlormethan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das Produkt ist ein farbloser, kristalliner Feststoff. Gegenüber Luftsauerstoff konnte keine Empfindlichkeit festgestellt werden.

**Ausbeute:** 98 mg = 74 %.

#### *Alternative Syntheseroute 1: Mikrowellen-Synthese*

Wasserfreies  $\text{FeCl}_2$  (2.5 mmol, 317 mg), 1,2,4-1H-Triazol (15 mmol, 1036 mg) und Toluol (15 ml) wurde in ein 30-ml-Schlenkrohr überführt und bei  $150^\circ\text{C}$  für 1 h und bei  $185^\circ\text{C}$  für 1 h in der Mikrowelle behandelt. Das Lösungsmittel und überschüssiges TzH wurden im Anschluss bei  $85^\circ\text{C}$  unter reduziertem Druck an der Vakuumlíne entfernt. Das Produkt ist ein farbloses, mikrokristallines Pulver.

**Ausbeute:** 570 mg = 86 %.

#### *Alternative Syntheseroute 2: Mikrowelleninduzierte Konversion*

10 mg ( $2.5 \cdot 10^{-2}$  mmol) des Precursor-Komplexes  $[\text{FeCl}_2(\text{TzH})_4]$  (**2**) wurden in ein 10-ml-Mikrowellen-Reaktionsgefäß gegeben und in 0.5 ml Toluol suspendiert. Die Suspension wurde dann in der Mikrowelle für 20 Minuten auf 150°C erhitzt. Das Lösungsmittel und überschüssiges TzH wurden im Anschluss bei 85°C unter reduziertem Druck an der Vakuumlinie entfernt. Das Produkt ist ein farbloses, mikrokristallines Pulver.

**Ausbeute:** 5.4 mg = 82 %.

#### **Elementaranalyse und IR-Spektroskopie:**

$\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_6\text{FeCl}_2$ : berechnet: C: 18.13, H: 2.29, N: 31.73 %; gemessen: C: 18.47, H: 2.47, N: 31.51 %.

MIR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3128$  (s), 2964 (s), 2883 (m), 2807 (m), 2657 (w), 2566 (w), 1528 (m), 1515 (m), 1420 (s), 1305 (m), 1262 (m), 1129 (s), 1098 (w), 1054 (vs), 884 (w), 803 (m), 728 (w), 634 (s), 617 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

#### **Synthese von $\text{M}[\text{MCl}_2\text{TzH}]$ ( $M = \text{Fe}$ (**5**) und $\text{Mn}$ (**6**))**

##### *Thermische Konversion*

$[\text{MnCl}_2(\text{TzH})_4]$  (**1**) und  $[\text{FeCl}_2(\text{TzH})_4]$  (**2**) wurden als Precursor-Komplexe verwendet, um  $\text{M}[\text{MnCl}_2\text{TzH}]$  (**6**) und  $\text{M}[\text{FeCl}_2\text{TzH}]$  (**5**) zu synthetisieren.

$[\text{MnCl}_2(\text{TzH})_4]$  (**1**) (1.0 mmol, 402.2 mg) oder  $[\text{FeCl}_2(\text{TzH})_4]$  (**2**) (1.0 mmol, 403.1 mg) wurden dazu im Handschuhkasten in eine Doppelkammerampulle überführt. An der Vakuumlinie wurde die Ampulle unter Vakuum gesetzt und im Anschluss mit dem Erdgasbrenner luftdicht verschlossen. Nach dem Erkalten wurde die Ampulle so in einem horizontalen Röhrenofen platziert, dass das obere Ende aus dem Ofen herausragte, um beim Erwärmen einen Temperaturgradienten innerhalb der Ampulle zu schaffen. Im Falle von **1** wurde der Ofen für eine Dauer von 72 h auf 260°C, für **2** auf 320°C erwärmt. Dadurch schied sich das überschüssige TzH im kälteren Ampullenbereich ab. Im Anschluss erfolgte das Abkühlen auf Raumtemperatur innerhalb von 10 h. Die erhaltenen Feststoffe sind

farblose, mikrokristalline Pulver, die keine Empfindlichkeit gegenüber Luftsauerstoff zeigen.

**Ausbeuten:**

↳[FeCl<sub>2</sub>TzH] (**5**): 184 mg = 94 %.

↳[MnCl<sub>2</sub>TzH] (**6**): 187 mg = 96 %.

*Alternative Syntheseroute: Mikrowelleninduzierte Konversion*

10 mg ( $2.5 \cdot 10^{-2}$  mmol) des Precursor-Komplexes [MnCl<sub>2</sub>(TzH)<sub>4</sub>] (**1**) oder [FeCl<sub>2</sub>(TzH)<sub>4</sub>] (**2**) wurden in ein 10-ml-Mikrowellen-Reaktionsgefäß gegeben und in 0.5 ml Toluol suspendiert. Die Suspension wurde dann in der Mikrowelle für 45 Minuten auf 150°C erhitzt. Das Lösungsmittel sowie überschüssiges TzH wurden an der Vakuumlinie bei 75°C unter reduziertem Druck entfernt. Die erhaltenen Feststoffe sind farblose, mikrokristalline Pulver.

**Ausbeuten:**

↳[FeCl<sub>2</sub>TzH] (**5**): 4.2 mg = 86 %.

↳[MnCl<sub>2</sub>TzH] (**6**): 4.0 mg = 82 %.

**Elementaranalyse und IR-Spektroskopie:**

C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>N<sub>3</sub>FeCl<sub>2</sub>: berechnet: C: 12.27, H: 1.55, N: 21.46 %; gemessen: C: 13.40, H: 1.62, N: 21.92 %.

MIR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3415 (m), 3346 (m), 3253 (s), 3143 (s), 2962 (w), 2918 (w), 2851 (w), 1619 (w), 1510 (s), 1417 (m), 1306 (m), 1263 (m), 1129 (s), 1105 (m), 1053 (vs), 1017 (m), 878 (m), 712 (m), 664 (m), 625 (s) cm<sup>-1</sup>.

C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>N<sub>3</sub>MnCl<sub>2</sub>: berechnet: C: 12.32, H: 1.55, N: 21.56 %; gemessen: C: 13.03, H: 1.68, N: 21.79 %.

MIR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3252 (s), 3147 (m), 3138 (s), 3011 (w), 2963 (w), 2915 (w), 1595 (w), 1529 (m), 1508 (m), 1415 (m), 1385 (w), 1303 (m), 1262 (m), 1128 (s), 1078 (m), 1046 (s), 989 (w), 957 (w), 881 (m), 801 (w), 706 (m), 625 (s) cm<sup>-1</sup>.

### **Synthese von $\text{[CoCl(TzH)}_2\text{]Cl}$ (**7**)**

Wasserfreies  $\text{CoCl}_2$  (0.2 mmol, 26.0 mg) und 1,2,4-1H-Triazol (1.0 mmol, 69.0 mg) wurden in ein 10-ml-Mikrowellen-Reaktionsgefäß gegeben und in 0.5 ml Toluol suspendiert. Die Suspension wurde dann in der Mikrowelle für 20 Minuten auf 150°C erhitzt.

Das Lösungsmittel und überschüssiges TzH wurden im Anschluss bei 85°C unter reduziertem Druck an der Vakuumlínie entfernt. Das erhaltene Produkt ist ein feines, hellblaues Pulver.

**Ausbeute:** 48 mg = 89 %.

### **Elementaranalyse und IR-Spektroskopie**

$\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_6\text{CoCl}_2$ : berechnet: C: 17.93, H: 2.26, N: 31.37 %; gemessen: C: 17.69, H: 2.48, N: 30.51 %.

MIR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3416 (m), 3134 (w), 3099(w), 2919 (m), 2851 (w), 2229 (w), 1618 (w), 1559 (w), 1510 (s), 1277 (m), 1202 (w), 1164 (s), 1080 (s) 1007 (m), 900 (w), 666 (s)  $\text{cm}^{-1}$ .

### **Synthese von $\text{[FeCl(TzH)}_2\text{]}_2\text{[FeCl}_4\text{(Py)}_2\text{]}$ (**8**)**

Wasserfreies  $\text{FeCl}_2$  (0.2 mmol, 25.4 mg) und 1,2,4-1H-Triazol (1.0 mmol, 69.1 mg) wurden in eine Reaktionsampulle eingewogen und mit 3 ml Pyridin versetzt. Anschließend wurde das Reaktionsgemenge an der Vakuumlínie drei Mal ausgefroren und evakuiert. Danach wurde die Ampulle unter Vakuum am Erdgasbrenner verschlossen, nach dem Abkühlen in einen vertikalen Korundröhrenofen überführt und mit folgendem Temperaturprogramm behandelt: Temperaturerhöhung auf 110°C innerhalb von 2 h, weitere Temperaturerhöhung auf 200°C mit einer Heizrate von 5°C/ h. Diese Temperatur wurde für 120 h gehalten und danach mit einer Abkühlrate von 0.5°C/ h auf 150°C erniedrigt. Danach wurde die Temperatur mit einer Rate von 0.1°C/ h auf Raumtemperatur erniedrigt. Das Lösungsmittel sowie überschüssiges TzH wurden an der Vakuumlínie unter vermindertem Druck bei einer Temperatur von 90°C entfernt. Das erhaltene Reaktionsgemenge ist ein gelblicher, mikrokristalliner Feststoff. Verbindung **8** konnte nicht als Reinsubstanz ohne unbekannte Nebenprodukte erhalten werden, was sich sowohl in der aufgenomme-

nen Elementaranalyse, die deutlich von den berechneten Werten für Verbindung **8** abweicht, als auch im Pulverdiffraktogramm des erhaltenen Feststoffgemenges zeigt. Das Pulverdiffraktogramm weist Fremdreflexe auf, die auch durch Abgleich mit der PDF2-Datenbank nicht zugeordnet werden konnten (vgl. Kapitel 4.1.5, Abb. 4.13).

### **Elementaranalyse und IR-Spektroskopie**

C<sub>28</sub>H<sub>32</sub>N<sub>16</sub>Fe<sub>3</sub>Cl<sub>10</sub>: berechnet: C: 30.41, H: 2.92, N: 20.27 %, gemessen: C:24.50, H: 2.63, N: 28.95 %.

MIR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3118 (s), 3044 (s), 2962 (s), 2877 (s), 2805 (s), 2654 (m), 2563 (m), 2502 (w), 2410 (w), 1731 (w), 1598 (m), 1529 (m), 1508 (m), 1462 (m), 1425 (m), 1417 (s), 1302 (m), 1266 (m), 1211 (w), 1157 (m), 1130 (m), 1052 (s), 994 (m), 946 (w), 874 (m), 753 (w), 701 (m), 672 (w), 636 (s) cm<sup>-1</sup>.

### **Synthese von $\frac{2}{3}$ [MnCl(Tz)(TzH)] (9)**

MnCl<sub>2</sub> (0.5 mmol, 62.9 mg) und 1,2,4-1H-Triazol (3.0 mmol, 207.2 mg) wurden im Handschuhkasten in eine Reaktionsampulle gegeben und mit 0.7 ml Chinolin versetzt. Danach wurde die Ampulle drei Mal mit flüssigem Stickstoff ausgefroren und evakuiert und dann unter Vakuum am Erdgasbrenner luftdicht abgeschmolzen. Nach dem Abkühlen wurde die Ampulle in einen vertikalen Korundröhrenofen gegeben und aufgeheizt: Temperaturerhöhung auf 150°C mit einer Heizrate von 0.5°C/ h. Diese Temperatur wurde für 120 h konstant gehalten und anschließend mit einer Abkühlrate von 0.1°C/ h auf Raumtemperatur abgekühlt. Danach wurde die überstehende, tiefrote Lösung mit einer Pipette entfernt, der zurückbleibende Feststoff drei Mal mit je 0.2 ml Pyridin gewaschen und an der Vakuumlinie getrocknet. Zur Aufreinigung wurde das Rohprodukt im Handschuhkasten in eine Doppelkammerampulle überführt, die zunächst an der Vakuumlinie evakuiert und dann am Erdgasbrenner abgeschmolzen wurde. Die Ampulle wurde so in einem horizontalen Röhrenofen platziert, dass das obere Ende aus dem Ofen herausragte, um beim Erwärmen auf 100°C einen Temperaturgradienten innerhalb der Ampulle zu schaffen. Dadurch schied sich innerhalb von 48 h das überschüssige TzH im oberen, kältesten Ampullenbereich ab. Das erhaltene Produkt ist ein farbloser Feststoff.

**Ausbeute:** 84 mg = 74 %.

## Elementaranalyse und IR-Spektroskopie

C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>N<sub>6</sub>MnCl: berechnet: C: 21.11, H: 2.22, N: 36.94 %; gemessen: C: 20.66, H: 2.63, N: 36.01 %.

MIR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3544 (m), 3471 (s), 3417 (s), 3240 (m), 3136 (m), 2962 (w), 2920 (m), 2850 (w), 1639 (m), 1616 (m), 1597 (m), 1547 (w), 1527 (w), 1508 (m), 1462 (m), 1416 (m), 1385 (w), 1300 (m), 1261 (m), 1207 (w), 1126 (s), 1107 (m), 1088 (m), 1045 (s), 987 (m), 953 (w), 879 (m), 806 (m), 768 (w), 698 (m), 621 (s), 478 (m) cm<sup>-1</sup>.

### *Synthese von $\frac{2}{3}\{[Mn_5Cl_3(Tz)_7(TzH)_2]\}_2 \cdot NEt_3HCl$ (**10**)*

0.2 mmol MnCl<sub>2</sub> (25.2 mg) und 1.0 mmol 1,2,4-1H-Triazol (69.1 mg) wurden in einer Reaktionsampulle vorgelegt und mit 1.0 mmol Triethylamin (101.2 mg) und 0.3 ml Pyridin versetzt. Danach wurde die Ampulle drei Mal mit flüssigem Stickstoff ausgefroren und evakuiert und dann unter Vakuum am Erdgasbrenner luftdicht abgeschmolzen. Nach dem Abkühlen wurde die Ampulle in einen vertikalen Korundröhrenofen gegeben und wie folgt behandelt: Innerhalb von 2 h wurde die Temperatur auf 100°C und im Anschluss mit einer Heizrate von 2°C/h auf 180°C erhöht. Diese Temperatur wurde für eine Dauer von 120 h konstant gehalten. Danach wurde die Temperatur zuerst mit einer Abkühlrate von 0.1°C/h auf 100°C erniedrigt und dann innerhalb von 2 h auf Raumtemperatur. Überschüssiges Pyridin und TzH wurden an der Vakuumlinie bei einer Temperatur von 85°C und vermindertem Druck entfernt. Das erhaltene Produkt ist ein farbloser, kristalliner Feststoff. Die deutliche Abweichung der gemessenen von der berechneten Elementaranalyse hinsichtlich des H- und N-Gehaltes weist auf ein nicht phasenreines Feststoffgemenge hin. Auch das Pulverdiffraktogramm weist neben den Reflexen, die Verbindung **10** zugeordnet werden können, weitere Reflexe auf. Diese konnten durch Abgleich mit der PDF2-Datenbank als Triethylammoniumchlorid-Verunreinigung identifiziert werden, welches als Nebenprodukt bei der Umsetzung der Edukte mit NEt<sub>3</sub> entsteht (vgl. Kapitel 4.1.7, Abb. 4.20). Durch Anlegen eines Unterdrucks und moderates Erwärmen auf 65°C konnte das überschüssige NEt<sub>3</sub>HCl nicht aus dem Reaktionsgemenge entfernt werden. Stärkeres Erwärmen führte zur Zersetzung von Verbindung **10**.

### Elementaranalyse

$C_{42}H_{46}N_{55}Mn_{10}Cl_7$ : berechnet: C: 23.81, H: 2.19, N: 36.36 %; gemessen: C: 22.74, H: 3.51, N: 28.39 %.

### *Synthese von $[CoCl_2(BtzH)_2]$ (11)*

Wasserfreies  $CoCl_2$  (0.3 mmol, 26.0 mg), Benzotriazol (2.0 mmol, 238.3 mg) und 0.2 ml Acetonitril wurden in eine Reaktionsampulle überführt. Diese wurde anschließend mit flüssigem Stickstoff drei Mal ausgefroren und evakuiert und am Erdgasbrenner luftdicht abgeschmolzen. Nach dem Abkühlen wurde die Ampulle für 14 Tage bei einer Temperatur von 7°C gelagert. In dieser Zeit bildeten sich sowohl tiefblaue, als auch pinkfarbene, kristalline Bereiche in der Ampulle. Das Lösungsmittel wurde an der Vakuumlinie unter reduziertem Druck entfernt und dem Ansatz ein geeigneter Kristall zur Einkristallstrukturanalyse entnommen. Verbindung **11** ist ein tiefblauer Feststoff, der jedoch nur als Minoritätsphase in Form synthetisiert werden, sodass keine Bulkanalytik von Verbindung **11** erfolgen konnte. Die Hauptphase bildete auch nach Variation der Reaktionsbedingungen stets Verbindung **12** (vgl. Kapitel 4.2.1, Abb. 4.23).

### *Synthese von $[ZnCl_2(BtzH)_2]$ (11b)*

Wasserfreies  $ZnCl_2$  (0.5 mmol, 68.1 mg), Benzotriazol (1.1 mmol, 131.0 mg) und 0.1 ml Acetonitril wurden in eine Reaktionsampulle überführt und drei Mal an der Vakuumlinie mit flüssigem Stickstoff ausgefroren und evakuiert. Anschließend wurde die Ampulle am Vakuumbrenner luftdicht verschlossen. Nach einer Reaktionszeit von 48 h bei Raumtemperatur war die Reaktion beendet und das Lösungsmittel sowie der Überschuss Benzotriazol wurden an der Vakuumlinie bei 60°C unter reduziertem Druck entfernt. Das erhaltene Produkt ist ein farbloser, kristalliner Feststoff.

**Ausbeute:** 172 mg = 92 %.

### Elementaranalyse

$C_{12}H_{10}N_6ZnCl_2$ : berechnet: C: 38.48, H: 2.70, N: 22.44 %; gemessen: C: 38.50, H: 2.82, N: 23.13 %.

### ***Synthese von [CoCl<sub>2</sub>(BtzH)<sub>4</sub>]-4BtzH (12)***

Wasserfreies CoCl<sub>2</sub> (0.3 mmol, 26.0 mg), Benzotriazol (2.0 mmol, 238.3 mg) und 0.2 ml Acetonitril wurden in eine Reaktionsampulle überführt. Diese wurde anschließend mit flüssigem Stickstoff drei Mal ausgefroren und evakuiert und am Erdgasbrenner luftdicht abgeschmolzen. Nach dem Abkühlen wurde die Ampulle für 14 Tage bei einer Temperatur von -35°C gelagert. In dieser Zeit bildeten sich pinkfarbene Kristalle, welche unter Inertgasatmosphäre separiert und drei Mal mit je 0.1 ml Pyridin gewaschen wurden. Das erhaltene Produkt ist ein pinkfarbener, kristalliner Feststoff.

**Ausbeute:** 172 mg = 53 %.

### **Elementaranalyse und IR-Spektroskopie**

C<sub>48</sub>H<sub>40</sub>N<sub>24</sub>CoCl<sub>2</sub>: berechnet C: 53.23, H: 3.73, N: 31.05 %; gemessen: C: 52.99, H: 3.87, N: 31.25 %.

MIR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3103 (w), 2990 (w), 2956 (w), 2791 (w), 1620 (w), 1596 (w), 1515 (w), 1467 (w), 1427 (w), 1397 (w), 1298 (w), 1267 (w), 1206 (m), 1140 (w), 1067 (w), 1023 (m), 1013 (m), 947 (w), 907 (w), 859 (w), 780 (m), 771 (m), 746 (s), 702 (m), 615 (m), 571 (w) cm<sup>-1</sup>.

### ***Synthese von BtzH<sub>2</sub>[CoCl<sub>3</sub>BtzH] (13)***

Wasserfreies CoCl<sub>2</sub> (0.5 mmol, 64.9 mg), Benzotriazol (1.5 mmol, 178.7 mg) und 0.2 ml Toluol wurden in eine Einkammerampulle überführt, an der Vakuumlinie drei Mal mit flüssigem Stickstoff ausgefroren und evakuiert. Anschließend wurde die Ampulle unter Vakuum am Erdgasbrenner luftdicht verschlossen. Nach dem Abkühlen wurde die Reaktionsampulle in einen Glasofen gegeben, der für 7 Tage auf 70°C erhitzt wurde. Innerhalb dieser Zeit färbte sich das vormals hellblaue Reaktionsgemenge dunkelblau. Danach wurde das Lösungsmittel an der Vakuumlinie unter reduziertem Druck entfernt und dem Ansatz ein geeigneter Kristall zur Einkristallstrukturanalyse entnommen. Verbindung 13 konnte nur in Form einzelner Kristalle erhalten werden, sodass eine ergänzende Bulkanalytik nicht möglich war.

### **Synthese von $[\text{ZnCl}_2(\text{BtzH})_2]\cdot\text{BtzH}$ (**14**)**

Wasserfreies  $\text{ZnCl}_2$  (0.5 mmol, 68.1 mg) und Benzotriazol (1.8 mmol, 214.4 mg) wurden im Handschuhkasten in einen 25-ml-Edelstahl-Mahlbecher überführt und mit 0.1 ml Aceton versetzt. Das Reaktionsgemenge wurde mit fünf Mahlkugeln mit einem Durchmesser von 5 mm und zwei Mahlkugeln mit einem Durchmesser von 10 mm für eine Minute mit einer Frequenz von 15 Hz gemahlen. Das Lösungsmittel und überschüssiges BtzH wurden im Anschluss bei 85°C unter reduziertem Druck an der Vakuumlinie entfernt. Das erhaltene Produkt ist ein feines, farbloses Pulver.

**Ausbeute:** 227 mg = 92 %

### **Elementaranalyse und IR-Spektroskopie**

$\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{N}_9\text{ZnCl}_2$ : berechnet: C: 44.79, H: 3.06, N: 25.54 %; gemessen: C: 43.73, H: 3.20, N: 26.03 %.

MIR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3292 (m), 3143 (m), 3103 (s), 3055 (m), 3002 (m), 2803 (w), 1622 (w), 1600 (m), 1514 (w), 1469 (m), 1455 (m), 1431 (m), 1382 (m), 1296 (m), 1276 (m), 1225 (s), 1211 (m), 1130 (m), 1078 (w), 1038 (s), 1018 (m), 997 (w), 909 (m), 778 (m), 742 (s), 717 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

### **Synthese von $\{(\text{BtzH})_2\text{H}\}\text{Cl}$ (**14b**)**

0.5 mmol  $[\text{ZnCl}_2(\text{BtzH})_2]\cdot\text{BtzH}$  (**14**) (246.9 mg) wurde in eine Doppelkammerampulle überführt, welche zunächst an der Vakuumlinie evakuiert und im Anschluss am Erdgasbrenner luftdicht verschlossen wurde. Nach dem Erkalten wurde die Ampulle so in einem horizontalen Röhrenofen platziert, dass das obere Ende aus dem Ofen herausragte, um beim Erwärmen einen Temperaturgradienten innerhalb der Ampulle zu schaffen, der von 320°C bis Raumtemperatur reichte. Innerhalb von 48 h schied sich Verbindung **14b** als farbloser, kristalliner Feststoff am oberen Ampullenende ab. Sowohl das von der kristallinen Abscheidung aufgenommene Pulverdiffraktogramm als auch die Elementaranalyse weisen auf eine als Minoritätsphase vorliegende, unbekannte Verunreinigung hin (vgl. Kapitel 4.2.4, Abb. 4.32). Da diese allerdings zu einem geringen Anteil vorliegt, wird an dieser Stelle dennoch eine Ausbeute des erhaltenen Feststoffgemenges bezogen auf die molare Masse von Verbindung **14b** angegeben.

**Ausbeute:** 103 mg = 75 %.

### **Elementaranalyse**

C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>N<sub>6</sub>Cl: berechnet: C 52.47, H 4.04, N: 30.12 %; gemessen: C: 51.12, H: 4.28, N: 30.13 %.

### **Synthese von [CoCl<sub>2</sub>(BtzH)<sub>2</sub>]*·*BtzH (15)**

Wasserfreies CoCl<sub>2</sub> (0.5 mmol, 64.9 mg) und Benzotriazol (1.8 mmol, 224.4 mg) wurden im Handschuhkasten in einen 25-ml-Edelstahl-Mahlbecher überführt und mit 0.1 ml Toluol versetzt. Das Reaktionsgemenge wurde mit fünf Mahlkugeln mit einem Durchmesser von 5 mm und zwei Mahlkugeln mit einem Durchmesser von 10 mm für zehn Minuten mit einer Frequenz von 15 Hz gemahlen. Das Lösungsmittel und überschüssiges BtzH wurden im Anschluss bei 85°C unter reduziertem Druck an der Vakuumlinie entfernt. Das erhaltene Produkt ist ein tiefblauer Feststoff.

**Ausbeute:** 227 mg = 93%.

### **Elementaranalyse und IR-Spektroskopie**

C<sub>18</sub>H<sub>15</sub>N<sub>9</sub>CoCl<sub>2</sub>: berechnet: C: 44.35, H: 3.08, N: 25.87%; gemessen: C: 45.31, H: 3.22, N: 25.99%.

MIR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3285 (w), 3092 (w), 1599 (w), 1469 (w), 1430 (w), 1384 (w), 1290 (w), 1276 (w), 1219 (m), 1128 (w), 1079 (w), 1037 (m), 1016 (w), 910 (m), 777 (m), 766 (w), 744 (s), 720 (m), 636 (w) cm<sup>-1</sup>.

### **Synthese von $\frac{1}{2}$ [MnCl<sub>2</sub>(BtzH)<sub>2</sub>] (16)**

#### *Schmelzsynthese*

Wasserfreies MnCl<sub>2</sub> (0.2 mmol, 25.2 mg) und Benzotriazol (1.0 mmol, 119.1 mg) wurden im Handschuhkasten miteinander vermengt und in eine Glasampulle überführt. An der Vakuumlinie wurde die Ampulle unter Vakuum gesetzt und im Anschluss mit dem Erdgasbrenner luftdicht verschlossen. Nach dem Erkalten wurde die Ampulle senkrecht in einen Korundröhrenofen platziert und folgendem Temperaturprogramm unterworfen:

Mit einer Heizrate von 5°C/ h wurde die Temperatur auf 120°C erhöht. Diese Temperatur wurde für 72 h gehalten und anschließend mit einer Abkühlrate von 0.1°C/ h auf Raumtemperatur erniedrigt. Zur Aufreinigung wurde das Rohprodukt im Handschuhkasten in eine Doppelkammerampulle überführt, die analog zur Reaktionsampulle zunächst evakuiert und dann am Erdgasbrenner abgeschmolzen wurde. Die Ampulle wurde so in einem horizontalen Röhrenofen platziert, dass das obere Ende aus dem Ofen herausragte, um beim Erwärmen auf 105°C einen Temperaturgradienten innerhalb der Ampulle zu schaffen. Dadurch schied sich innerhalb von 48 h das überschüssige BtzH im oberen, kältesten Ampullenbereich ab. Das Produkt ist ein farbloser, kristalliner und luftstabiler Feststoff.

**Ausbeute:** 66 mg = 90 %.

*Alternative Syntheseroute: Mechanochemische Synthese*

Wasserfreies MnCl<sub>2</sub> (0.5 mmol, 63.0 mg) und Benzotriazol (1.5 mmol, 178.7 mg) wurden im Handschuhkasten in einen 25-ml-Edelstahl-Mahlbecher überführt und mit 0.1 ml Acetonitril versetzt. Das Reaktionsgemenge wurde mit 15 Mahlkugeln (∅ ~ 3 mm) für eine Minute mit einer Frequenz von 15 Hz gemahlen. Das Lösungsmittel und überschüssiges BtzH wurden im Anschluss bei 85°C unter reduziertem Druck an der Vakuumlinie entfernt und das erhaltene farblose Produkt 48 h bei 80°C getempert.

Das erhaltene Produkt ist ein feines, farbloses Pulver.

**Ausbeute:** 162 mg = 89 %.

**Elementaranalyse und IR-Spektroskopie:**

C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>N<sub>6</sub>MnCl<sub>2</sub>: berechnet: C: 39.58, H: 2.77, N: 23.09 %; gemessen: C: 39.57, H: 2.77, N: 23.61 %.

MIR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3744 (w), 3205 (s), 3078 (m), 2960 (m), 2594 (w), 2108 (w), 1624 (m), 1595 (m), 1456 (w), 1394 (m), 1275 (m), 1219 (m), 1209 (m), 1148 (m), 1104 (m), 1029 (m), 1008 (w), 909 (w), 780 (m), 736 (s), 633 (w) cm<sup>-1</sup>.

### **Synthese von $\frac{1}{2}[MnCl_2(BtzH)_2]$ (**17**)**

Wasserfreies  $MnCl_2$  (0.5 mmol, 63.0 mg) und Benzotriazole (1.5 mmol, 178.7 mg) wurden im Handschuhkasten in einen 25-ml-Edelstahl-Mahlbecher überführt und mit 0.1 ml Toluol versetzt. Das Reaktionsgemenge wurde mit 15 Mahlkugeln ( $\varnothing \sim 3$  mm) für eine Minute mit einer Frequenz von 15 Hz gemahlen. Das Lösungsmittel und überschüssiges BtzH wurden im Anschluss bei 65°C unter reduziertem Druck an der Vakuumlínie entfernt. Das erhaltene Produkt ist ein feines, farbloses Pulver.

**Ausbeute:** 157 mg = 86 %.

### **Elementaranalyse und IR-Spektroskopie:**

$C_{12}H_{10}N_6MnCl_2$ : berechnet: C: 39.58, H: 2.77, N: 23.09 %; gemessen: C: 39.74, H: 2.80, N: 23.28 %.

MIR (ATR):  $\tilde{\nu} = 3418$  (w), 3206 (s), 2961 (m), 2923 (m), 1718 (w), 1625 (m), 1597 (w), 1456 (m), 1275 (m), 1220 (m), 1149 (m), 1029 (m), 910 (m), 805 (m), 735 (s), 655 (w)  $cm^{-1}$ .

### **Synthese von $[MCl_2(TzH^*)_4]$ ( $M = Mn$ (**18**) und $Fe$ (**19**))**

0.5 mmol wasserfreies  $MnCl_2$  (62.9 mg) oder  $FeCl_2$  (63.4 mg) wurde in eine Einkammerampulle überführt und mit 3.0 mmol 1,2,3-1H-Triazol (207.2 mg) versetzt. Die Ampulle wurde anschließend drei Mal an der Vakuumlínie mit flüssigem Stickstoff ausgefroren und evakuiert. Danach wurde sie am Vakuumbrenner luftdicht verschlossen. Nach dem Erkalten wurde die Ampulle in einen Korundröhrenofen überführt und folgendem Temperaturprogramm unterworfen: Erhöhung der Temperatur auf 75°C mit einer Heizrate von 2°C/h, mit 0.1°C/h auf eine Temperatur von 95°C erwärmen. Diese Temperatur wurde für 120 h konstant gehalten. Im Anschluss wurde die Temperatur mit einer Abkühlrate von 0.1°C/h auf 75°C erniedrigt und dann für 96 h gehalten. Danach wurde mit einer Abkühlrate von 2°C/h auf Raumtemperatur abgekühlt. Das überschüssige  $TzH^*$  wurde unter vermindertem Druck an der Vakuumlínie entfernt. Das Mn-haltige Produkt **18** ist ein cremefarbener, kristalliner Feststoff. Bei der Fe-haltigen Verbindung **19** handelt es sich um einen rot-braunen, kristallinen Feststoff.

**Ausbeuten:**

[MnCl<sub>2</sub>(TzH\*)<sub>4</sub>] (**18**): 181 mg = 90 %.

[FeCl<sub>2</sub>(TzH\*)<sub>4</sub>] (**19**): 185 mg = 92 %.

**Elementaranalyse und IR-Spektroskopie:**

C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>N<sub>12</sub>MnCl<sub>2</sub>: berechnet: C: 23.98, H: 3.01, N: 41.80 %; gemessen: C: 23.84, H: 2.94, N: 41.55 %.

MIR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3087 (w), 3009 (w), 2913 (w), 2857 (w), 1654 (w), 1603 (w), 1517 (m), 1439 (w), 1369 (w), 1227 (m), 1176 (w), 1127 (m), 1089 (s), 1075 (m), 968 (w), 953 (w), 881 (w), 846 (w), 780 (s), 700 (m) cm<sup>-1</sup>.

C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>N<sub>12</sub>FeCl<sub>2</sub>: berechnet: C: 23.83, H: 3.01, N: 41.71 %; gemessen: C: 23.89, H: 2.99, N: 41.25 %.

**Synthese von [ZnCl<sub>2</sub>(TzH\*)<sub>2</sub>] (**20**)**

0.5 mmol wasserfreies ZnCl<sub>2</sub> (68.2 mg) wurde in eine Einkammerampulle überführt und mit 3 mmol 1,2,3-1H-Triazol (207.2 mg) versetzt. Die Ampulle wurde anschließend drei Mal an der Vakuumlinie mit flüssigem Stickstoff ausgefroren und evakuiert. Danach wurde sie am Vakuumbrenner luftdicht verschlossen. Nach dem Erkalten wurde die Ampulle in einen Korundröhrenofen überführt und folgendem Temperaturprogramm unterworfen: Erhöhung der Temperatur auf 75°C mit einer Heizrate von 2°C/h, mit 0.1°C/h auf eine Temperatur von 95°C erwärmen. Diese Temperatur wurde für 120 h konstant gehalten. Im Anschluss wurde die Temperatur mit einer Abkühlrate von 0.1°C/h auf Raumtemperatur abgekühlt. Das überschüssige TzH\* wurde unter vermindertem Druck an der Vakuumlinie entfernt. Das erhaltene Produkt ist ein farbloser, kristalliner und luftstabiler Feststoff.

**Ausbeute:** 130 mg = 95 %.

**Elementaranalyse und IR-Spektroskopie**

C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>N<sub>6</sub>ZnCl<sub>2</sub>: berechnet: C: 17.48, H: 2.50, N: 30.58 %; gemessen: C: 17.96, H: 2.51, N: 31.02 %.

MIR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3150 (s), 3105 (s), 3018 (m), 2939 (w), 2903 (w), 2876 (m), 1531 (w), 1514 (m), 1246 (m), 1193 (m), 1145 (m), 1089 (s), 987 (m), 801 (m), 756 (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

### **Synthese von $[M(\text{ImH})_6]\text{Cl}_2$ (mit $M = \text{Fe}(\mathbf{21})$ und $\text{Co}(\mathbf{22})$ )**

1 mmol wasserfreies  $\text{FeCl}_2$  (126.8 mg) oder  $\text{CoCl}_2$  (129.8 mg) wurden mit 6.5 mmol Imidazol (442.5 mg) vermengt und in eine Reaktionsampulle gegeben, welche zunächst an der Vakuumlinie evakuiert und im Anschluss am Vakuumbrenner luftdicht zugeschmolzen wurde. Nach dem Abkühlen wurde die Ampulle in einen Korundröhrenofen gegeben und folgendem Temperaturprogramm unterworfen: Temperaturerhöhung auf  $85^\circ\text{C}$  innerhalb von 3 h, weitere Temperaturerhöhung auf  $150^\circ\text{C}$  mit einer Heizrate von  $0.5^\circ\text{C}/\text{h}$ . Diese Temperatur wurde 168 h gehalten und im Anschluss mit einer Abkühlrate von  $0.5^\circ\text{C}/\text{h}$  zunächst auf  $85^\circ\text{C}$ , dann innerhalb von 3 h auf Raumtemperatur erniedrigt. Zur Aufreinigung wurde das Rohprodukt im Handschuhkasten in eine Doppelkammerampulle überführt, die analog zur Reaktionsampulle zunächst evakuiert und dann am Erdgasbrenner abgeschmolzen wurde. Die Ampulle wurde so in einem horizontalen Röhrenofen platziert, dass das obere Ende aus dem Ofen herausragte, um beim Erwärmen auf  $85^\circ\text{C}$  einen Temperaturgradienten innerhalb der Ampulle zu schaffen. Dadurch schied sich innerhalb von 48 h das überschüssige ImH im kälteren Ampullenbereich ab. Verbindung **21** ist ein cremefarbener, Verbindung **22** ein tiefblauer Feststoff.

### **Ausbeuten:**

$[\text{Fe}(\text{ImH})_6]\text{Cl}_2$  (**21**): 444 mg = 83 %.

$[\text{Co}(\text{ImH})_6]\text{Cl}_2$  (**22**): 479 mg = 89 %.

### **Elementaranalyse**

$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_{12}\text{FeCl}_2$ : berechnet: C: 40.39, H: 4.53, N: 31.40 %; gemessen: C: 40.29, H: 4.43, N: 31.05 %.

$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_{12}\text{CoCl}_2$ : berechnet: C: 40.15, H: 4.50, N: 31.22 %; gemessen: C: 39.84, H: 4.43, N: 30.96 %.

### ***Synthese von [CoCl<sub>2</sub>(DpaH)<sub>2</sub>] (23)***

0.3 mmol wasserfreies CoCl<sub>2</sub> (39.0 mg) und 1.2 mmol 2,2'-Dipyridylamin (205.4 mg) wurden im Handschuhkasten in eine Einkammerampulle überführt und mit 0.3 ml Triethylamin und 0.2 ml Toluol versetzt. Das Reaktionsgemenge wurde an der Vakuumlinie drei Mal mit flüssigem Stickstoff ausgefroren und evakuiert. Anschließend wurde die Ampulle am Vakuumbrenner luftdicht verschlossen. Nach dem Erkalten wurde die Reaktionsampulle in einen vertikalen Korundröhrenofen überführt und folgendem Temperaturprogramm unterworfen: in 5 h wurde die Temperatur auf 85°C erhöht, im Anschluss mit einer Heizrate von 2°C/h auf 130°C, diese Temperatur wurde 86 h gehalten und mit einer Abkühlrate von 0.1°C/h auf 70°C erniedrigt. Innerhalb von 2 h wurde die Temperatur auf Raumtemperatur abgekühlt. Überschüssiges Lösungsmittel sowie Ligand wurden an der Vakuumlinie bei 75°C entfernt. Das erhaltene Produkt ist ein violetter, kristalliner Feststoff.

**Ausbeute:** 120 mg = 85 %.

### **Elementaranalyse und IR-Spektroskopie**

C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>N<sub>6</sub>CoCl<sub>2</sub>: berechnet: C: 50.90, H: 3.84, N: 17.80 %; gemessen: C: 49.51, H: 3.74, N: 17.19 %.

MIR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3274 (w), 3184 (w), 3127 (w), 3067 (w), 3018 (w), 1629 (m), 1580 (m), 1523 (m), 1468 (s), 1430 (m), 1412 (m), 1360 (m), 1264 (w), 1232 (w), 1153 (m), 1053 (w), 1005 (w), 958 (w), 904 (w), 861 (w), 839 (w), 789 (m), 763 (s), 740 (m), 628 (w), 601 (w), 537 (m), 422 (m) cm<sup>-1</sup>.

### ***Mechanochemische Synthese von [ZnCl<sub>2</sub>(TzH)<sub>2</sub>]@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>-Kompositpartikeln***

15 mg Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>-Mikropartikel wurden zusammen mit 0.05 mmol ZnCl<sub>2</sub> (6.8 mg) und 0.15 mmol 1,2,4-1H-Triazol (10.4 mg) sowie fünf Edelmahlkugeln (ø 3 mm) in ein Edelmahlgefäß (Volumen 2 ml) gegeben und mit einer Frequenz von 15 Hz für fünf Minuten gemahlen. Der so erhaltene braune Feststoff wurde im Handschuhkasten in eine Doppelkammerampulle überführt und so in einen horizontalen Korundröhrenofen platziert, dass ein Temperaturgradient von 120°C am unteren Ende bis Raumtemperatur am

oberen Ende der Ampulle herrschte, um überschüssiges TzH abzusublimieren (48 h). Danach wurden 20 mg der Kompositpartikel in 20 ml Hexan suspendiert und fünf Minuten im Ultraschallbad behandelt. Danach wurde der Feststoff unter Ausnutzung der Magnetwirkung der Kernpartikel vom Lösungsmittel getrennt und zwei Tage unter reduziertem Druck getrocknet.

Das erhaltene Produkt ist ein brauner, luftstabiler Feststoff.

Die entsprechende Bulkanalytik des Kompositmaterials befindet sich in Kapitel 7.2.1.

## **9.4 Systematische Untersuchung von Kugelmühlenparametern anhand der Umsetzung von $\text{MnCl}_2$ bzw. $\text{FeCl}_2$ mit 1,2,4-1H-Triazol**

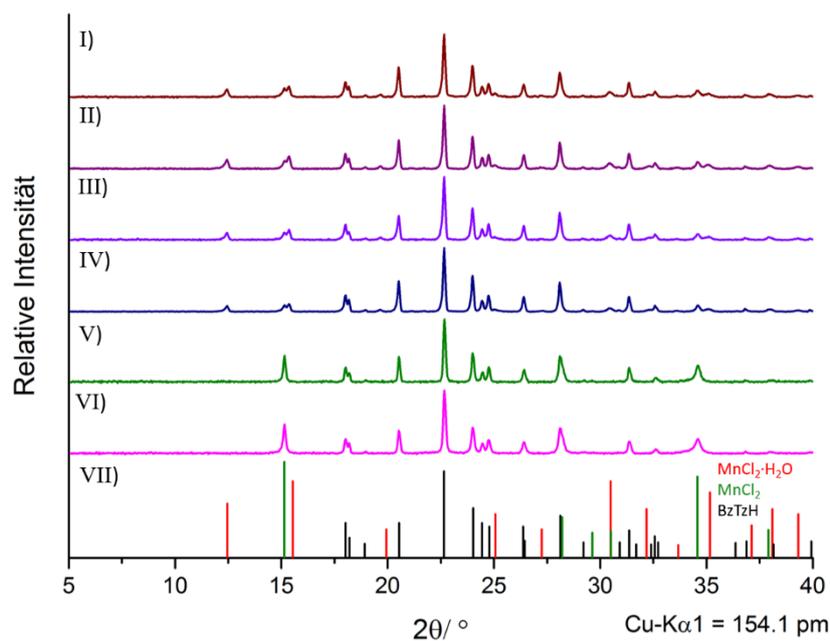
Wie in Kapitel 3.1 beschrieben, konnten  $\text{MnCl}_2$  bzw.  $\text{FeCl}_2$  mit TzH mechanochemisch zu den Komplexen  $[\text{MCl}_2(\text{TzH})_4]$  ( $\text{M} = \text{Mn}$  (**1**) und  $\text{Fe}$  (**2**)) umgesetzt werden. Die Umsetzungen fanden in Mahlbechern mit einem Volumen von 25 ml statt. In diesem Kapitel finden sich ergänzend die Untersuchungen der mechanochemischen Behandlungen von  $\text{MnCl}_2$  bzw.  $\text{FeCl}_2$  mit TzH in Mahlbechern mit einem Volumen von 2 ml (Tabelle 9.2).

Die nach der Behandlung in der Kugelmühle erhaltenen Feststoffgemenge wurden ohne Aufreinigung pulverdiffraktometrisch analysiert, um auszuschließen, dass die durch das Mahlen homogenisierten Edukte bei der Aufreinigung miteinander reagieren und so das Ergebnis des Mahlvorgangs verfälschen. In allen Fällen wurden ausschließlich Eduktreflexe detektiert, sodass gezeigt werden konnte, dass eine erfolgreiche mechanochemische Umsetzung der Reaktionssysteme  $\text{MnCl}_2/\text{TzH}$  und  $\text{FeCl}_2/\text{TzH}$  aufgrund des wesentlich höheren Energieeintrages nur mit den Mahlbechern mit einem Volumen von 25 ml und den entsprechenden Mahlkugeln mit Durchmesser von 10 mm möglich ist.

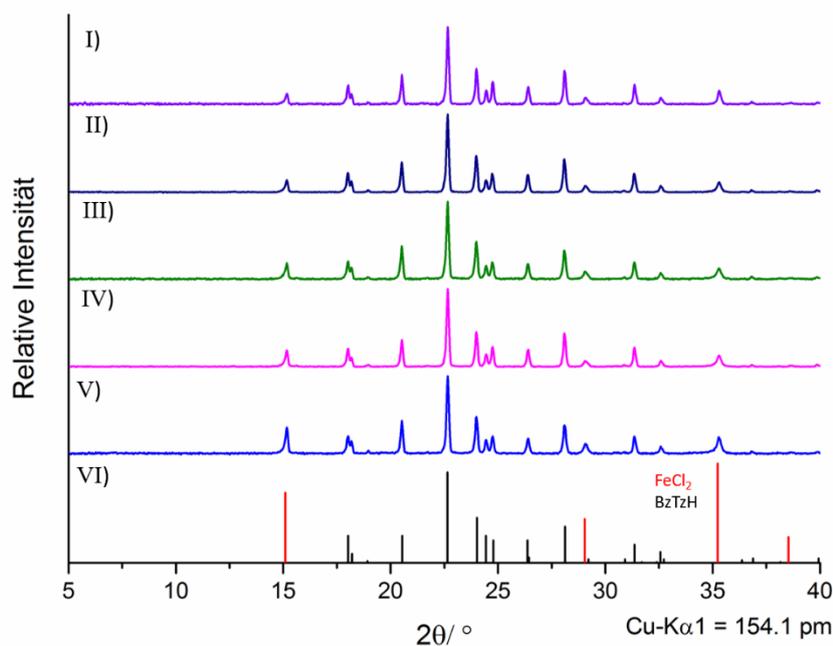
- Verwendetes Mahlgefäß: Edelmahlbecher, Volumen: 2 ml
- Stoffmengenverhältnisse der Edukte zueinander: 1:5  $\text{MCl}_2$ :TzH
- Ansatzgröße:
  - a) 0.25 mmol  $\text{MCl}_2$  und 1.25 mmol TzH
  - b) 0.5 mmol  $\text{MCl}_2$  und 2.5 mmol TzH

**Tabelle 9.2** Parameter-Übersicht – Versuchte mechanochemische Umsetzung von  $\text{MnCl}_2$  und TzH.

Verwendetes Übergangsmetallchlorid	Ansatzgröße	Kugeln ( $\emptyset$ )	Mahldauer (min)	Frequenz (Hz)	Pulver-Diffraktogramm Nr.
$\text{MnCl}_2$	a	4 x 5 mm	1	15	9.1-I
				25	9.1-II
	b	6 x 2 mm	5	15	9.1-III
				25	9.1-IV
	b	6 x 2 mm	5	20	9.1-V
				25	9.1-VI
$\text{FeCl}_2$	a	4 x 5 mm	1	15	9.2-I
		6 x 2 mm	1	25	9.2-II
	b	4 x 5 mm	1	20	9.2-III
				25	9.2-IV
		6 x 2 mm	5	25	9.2-V



**Abb. 9.1** Pulverdiffraktometrische Analytik der versuchten mechanochemischen Umsetzung von  $\text{MnCl}_2$  und TzH. Zum Vergleich sind die Liniendiffraktogramme der Edukte abgebildet. Bei den Umsetzungen I-IV wurde mit  $\text{MnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  verunreinigtes  $\text{MnCl}_2$  verwendet.



**Abb. 9.2** Pulverdiffraktometrische Analytik der versuchten mechanochemischen Umsetzung von FeCl<sub>2</sub> und TzH. Zum Vergleich sind die Liniendiffraktogramme der Edukte abgebildet.

## 9.5 Systematische Untersuchung von Kugelmöhlparametern anhand der Umsetzung von MCl<sub>2</sub> (M = Mn, Fe, Co und Zn) mit 1H-Benzotriazol

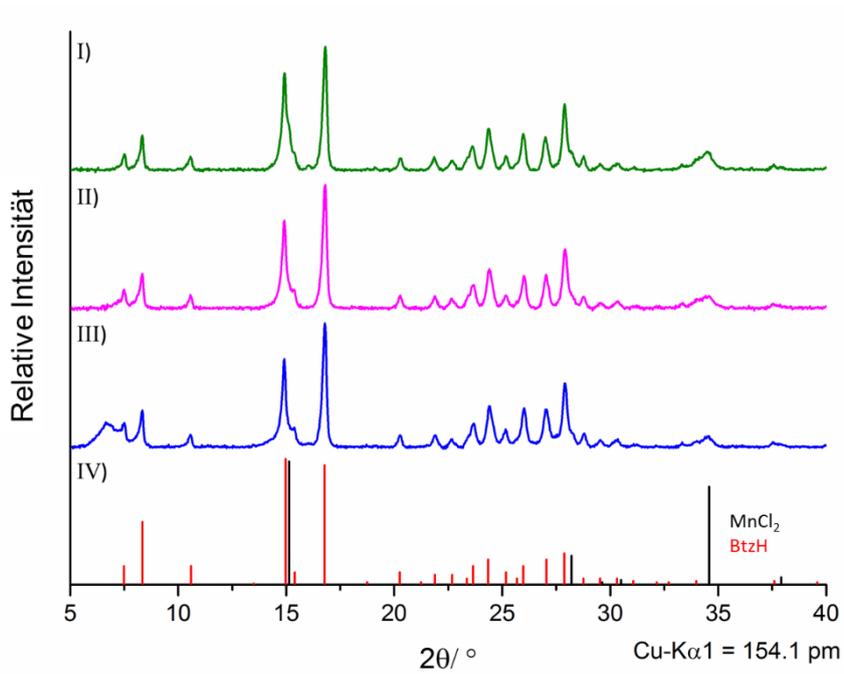
In Kapitel 3.2 werden die erfolgreichen Umsetzungen von MCl<sub>2</sub> (M = Mn, Co und Zn) mit BtzH *via Liquid-assisted grinding* beschrieben. Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten *Neat-grinding*-Versuche von MCl<sub>2</sub> (M = Mn, Fe, Co und Zn) mit BtzH sind in diesem Kapitel aufgeführt. Die mechanochemischen Behandlungen führten im Fall von MnCl<sub>2</sub>, FeCl<sub>2</sub> und CoCl<sub>2</sub> als verwendeten Chloriden für die untersuchten Mahlbedingungen nicht zu einer Reaktion. Die von den Feststoffgemengen nach der mechanochemischen Behandlung aufgenommenen Pulverdiffraktogramme zeigen ausschließlich die Eduktreflexe. Beim Reaktionssystem ZnCl<sub>2</sub>/BtzH konnten mittels pulverdiffraktometrischen Untersuchungen zwar Umsetzungen festgestellt werden, allerdings konnten die unbekannteren Reflexe nicht zugeordnet werden, sodass sich gezeigt hat, dass eine erfolgreiche mechanochemische Umsetzung zu identifizierbaren und phasenreinen Produkten im Fall von MCl<sub>2</sub> (M = Mn, Co und Zn) und BtzH ausschließlich durch Zugabe eines flüssigen Mediators erfolgreich ist.

Mahlbedingungen:

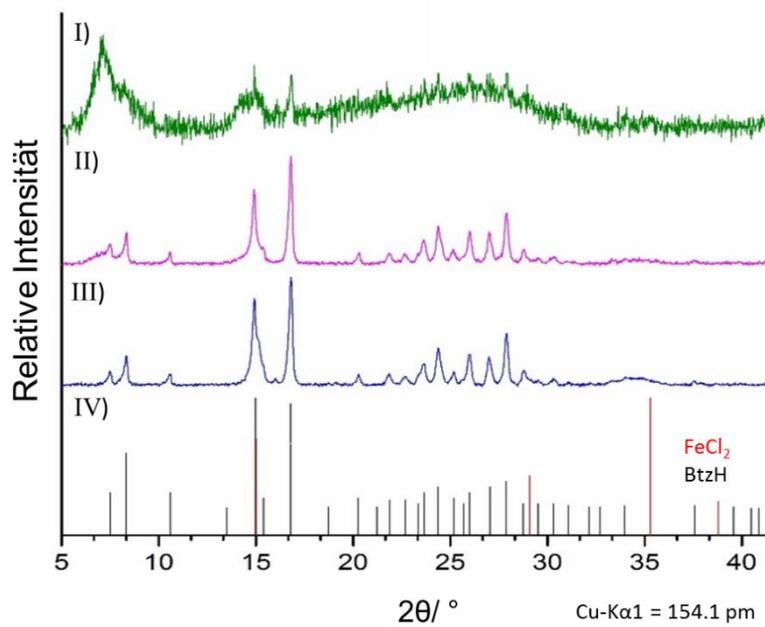
- Mahlgefäß: Edelmahlbecher, Volumen 25 ml
- Mahlkugeln: Edelstahl, 2 x  $\varnothing = 12$  mm, 3 x  $\varnothing = 10$  mm
- Frequenz: 25 Hz
  
- Ansatzgröße: jeweils 0.6 mmol des entsprechenden Metallchlorids und 3.0 mmol BtzH

**Tabelle 9.3** Parameter-Übersicht: *Neat grinding* von  $MCl_2$  und BtzH.

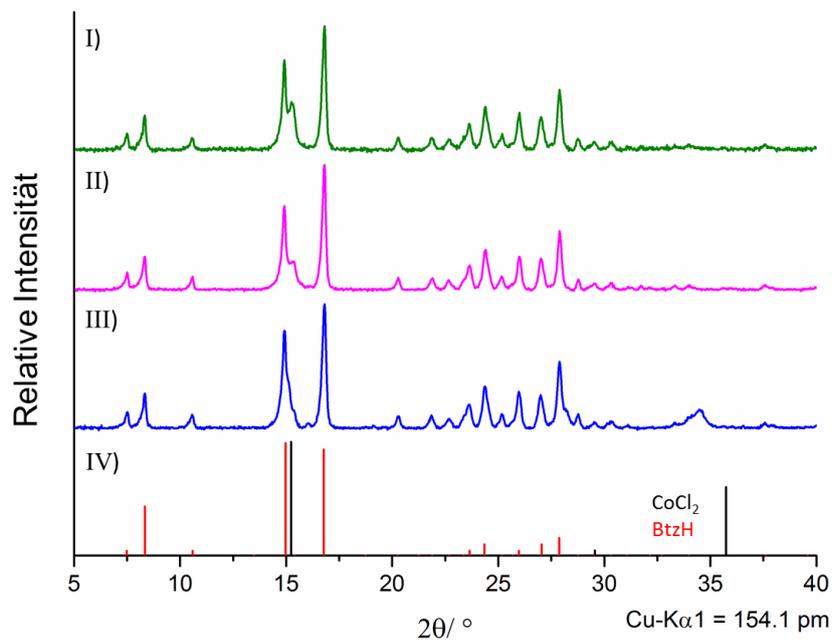
Verwendetes Übergangsmetallchlorid	Mahldauer (min)	Pulverdiffraktogramm Nr.
$MnCl_2$	5	9.3-I
	3	9.3-II
	1	9.3-III
$FeCl_2$	5	9.4-I
	3	9.4-II
	1	9.4-III
$CoCl_2$	5	9.5-I
	3	9.5-II
	1	9.5-III
$ZnCl_2$	8	9.6-I
	5	9.6-II
	3	9.6-III
	1	9.6-IV



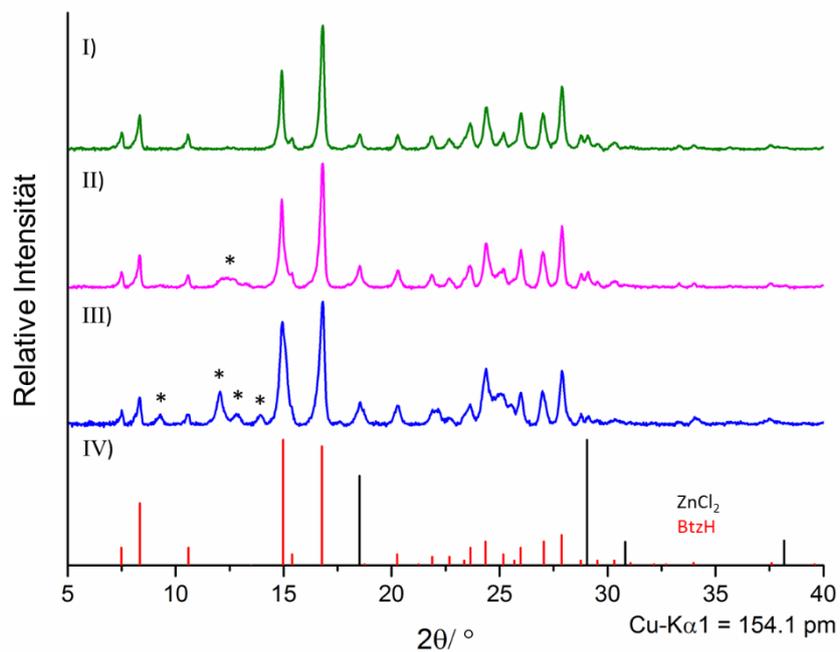
**Abb. 9.3** Pulverdiffraktometrische Analytik der versuchten mechanochemischen Umsetzung von MnCl<sub>2</sub> und BtzH. Zum Vergleich sind die Liniendiffraktogramme der Edukte abgebildet.



**Abb. 9.4** Pulverdiffraktometrische Analytik der versuchten mechanochemischen Umsetzung von FeCl<sub>2</sub> und BtzH. Zum Vergleich sind die Liniendiffraktogramme der Edukte abgebildet.



**Abb. 9.5** Pulverdiffraktometrische Analytik der versuchten mechanochemischen Umsetzung von  $\text{CoCl}_2$  und BtzH. Zum Vergleich sind die Liniendiffraktogramme der Edukte abgebildet.



**Abb. 9.6** Pulverdiffraktometrische Analytik der versuchten mechanochemischen Umsetzung von  $\text{ZnCl}_2$  und BtzH. Zum Vergleich sind die Liniendiffraktogramme der Edukte abgebildet. Die mit Sternchen markierten Reflexe konnten weder den Edukten, noch anderen, bekannten Verbindungen zugeordnet werden.

### *Liquid-assisted grinding von FeCl<sub>2</sub> mit 1H-Benzotriazol*

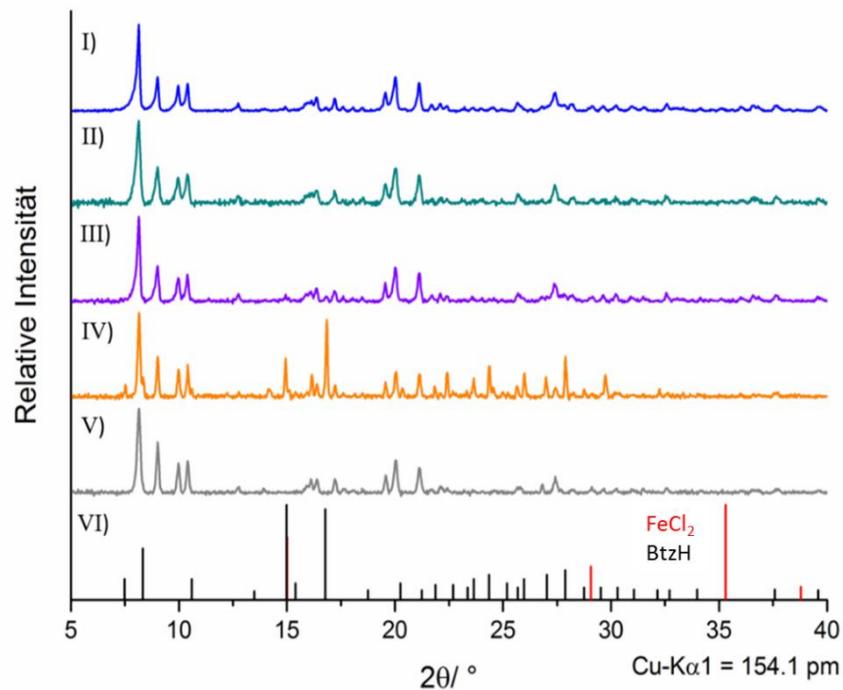
Analog zu den in Kapitel 3.2 erläuterten mechanochemischen Umsetzungen von MnCl<sub>2</sub>, CoCl<sub>2</sub> und ZnCl<sub>2</sub> mit BtzH unter Zugabe eines flüssigen Mediators wurden auch Umsetzungen von FeCl<sub>2</sub> mit BtzH und den Lösungsmitteln Acetonitril bzw. Toluol durchgeführt. Die von den Feststoffgemengen erhaltenen Pulverdiffraktogramme sind in Abb. 9.7 abgebildet. Mit Ausnahme von Diffraktogramm 9.7-IV, welches auch BtzH-Reflexe aufweist, konnten die Reflexe der Diffraktogramme in Abb. 9.7 auch mit Hilfe der PDF2-Datenbank nicht identifiziert werden.

Mahlbedingungen:

- Mahlgefäß: Edelmahlbecher, Volumen 25 ml
- Frequenz: 15 Hz
  
- Ansatzgröße: jeweils 0.6 mmol FeCl<sub>2</sub> und 3.0 mmol BtzH sowie 0.1ml des entsprechenden Lösungsmittels

**Tabelle 9.4** Parameter-Übersicht mechanochemische Umsetzung von FeCl<sub>2</sub> und BtzH.

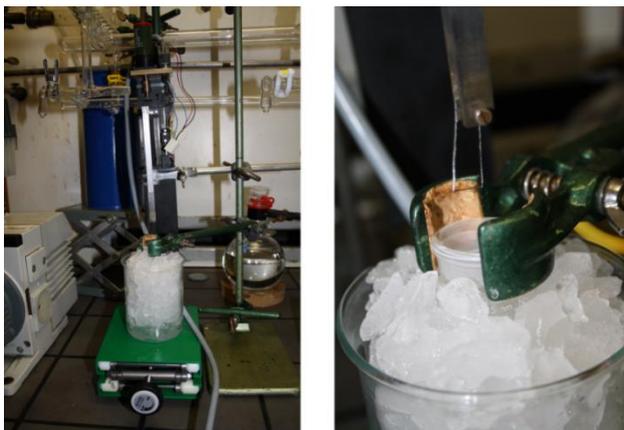
<b>Lösungs- mittel</b>	<b>Mahldauer (min)</b>	<b>Mahlkugeln (<math>\emptyset</math>)</b>	<b>Pulver-diffraktogramm Nr</b>
Acetonitril	1	5x5 mm, 2x10 mm	9.7-I
	1	15 x 3 mm	9.7-II
	30	5x5 mm, 2x10 mm	9.7-III
Toluol	1	15 x 3 mm	9.7-IV
	30	5x5 mm, 2x10 mm	9.7-V



**Abb. 9.7** Pulverdiffraktometrische Analytik der versuchten mechanochemischen Umsetzung von  $\text{FeCl}_2$  und BtzH. Zum Vergleich sind die Liniendiffraktogramme der Edukte abgebildet.

## 9.6 Untersuchungen zur Beschichtung von $\infty[\text{MCl}_2(\text{TzH})]$ (M = Fe (5) und Mn (6)) via Dip Coating

### Aufbau Dip Coater



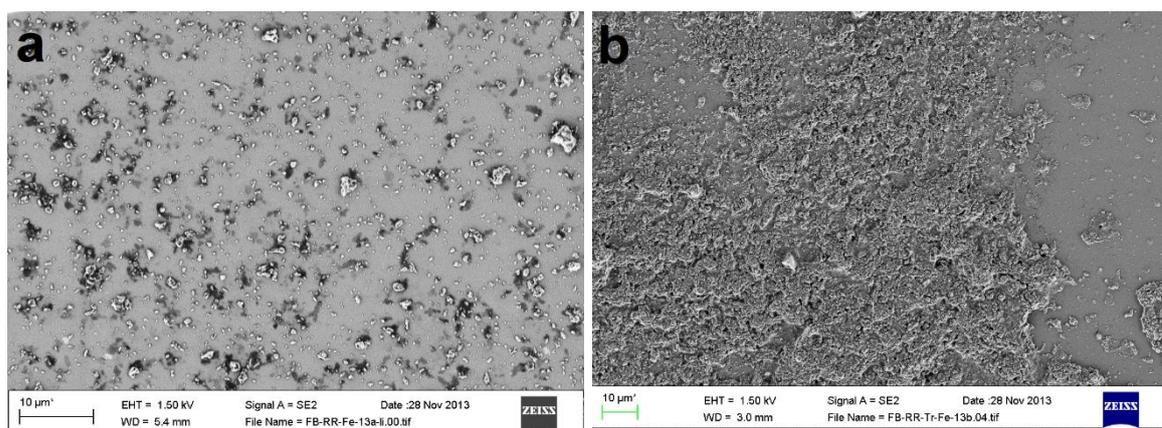
**Abb. 9.8** links: Aufbau zum Beschichten mittels *Dip-Coating*, rechts: Trägerhalterung und Eisbad.

Der verwendete *Dip-Coater* bestand aus einer Gewindestange, die sich über einen Elektromotor und eine Steuereinheit manuell auf- und abfahren ließ (Abb. 9.8). Die Beschichtungssuspension wurde in einem Eisbad gekühlt, um ein Abdampfen des Solvens zu verlangsamen und somit eine gleichbleibende Konzentration der Suspension zu gewährleisten.

### Erstellung dünner Schichten

Zur Erstellung sehr dünner Schichten von  $\text{[MCl}_2(\text{TzH})]$  (M = Fe (5) und Mn (6)) wurden niedrig konzentrierte Suspensionen verwendet. Dazu wurden Dichlormethan-Suspensionen der Koordinationspolymere zunächst zehn Minuten im Ultraschallbad behandelt um größere Agglomerate aufzubrechen. Die Suspensionen wurden anschließend durch einen Spritzenfilter mit 5  $\mu\text{m}$  Porengröße geleitet um noch vorhandene größere Partikel abzutrennen. Die so hergestellten Suspensionen wurden mit einer Eppendorfpipette auf Glas-träger mit einer Kantenlänge von etwa 1 cm aufgebracht. Es wurden für beide Koordinationspolymere Abscheidungen aus 100  $\mu\text{l}$  und 200  $\mu\text{l}$  Suspension angefertigt, welche visuell kaum erkennbar waren.

Aufgrund der geringen Substanzmenge konnten diese auch nicht anhand pulverdiffraktometrischer Untersuchungen analysiert werden. Elektronenmikroskopische Untersuchungen zeigten jedoch, dass sich Abscheidungen auf den Substraten befanden, in Abb. 9.9 ist dies exemplarisch für  $\text{[FeCl}_2(\text{TzH})]$ -Abscheidungen gezeigt. Bei den Abscheidungen aus 100  $\mu\text{l}$  Suspension konnte eine relativ gleichmäßige Verteilung einzelner Partikel oder kleiner Agglomerate beobachtet werden (Abb. 9.9a). Die Abscheidung aus 200  $\mu\text{l}$  Suspension zeigte nicht wie erwartet die doppelte Anzahl von gleichmäßig verteilten Partikeln, sondern zusammenhängende Schichtabschnitte und Bereiche in denen sich keine oder nur wenige Partikel befanden (Abb. 9.9b). Die Teilchen lagern sich scheinbar ab einer gewissen Konzentration zu solchen Schichten zusammen.

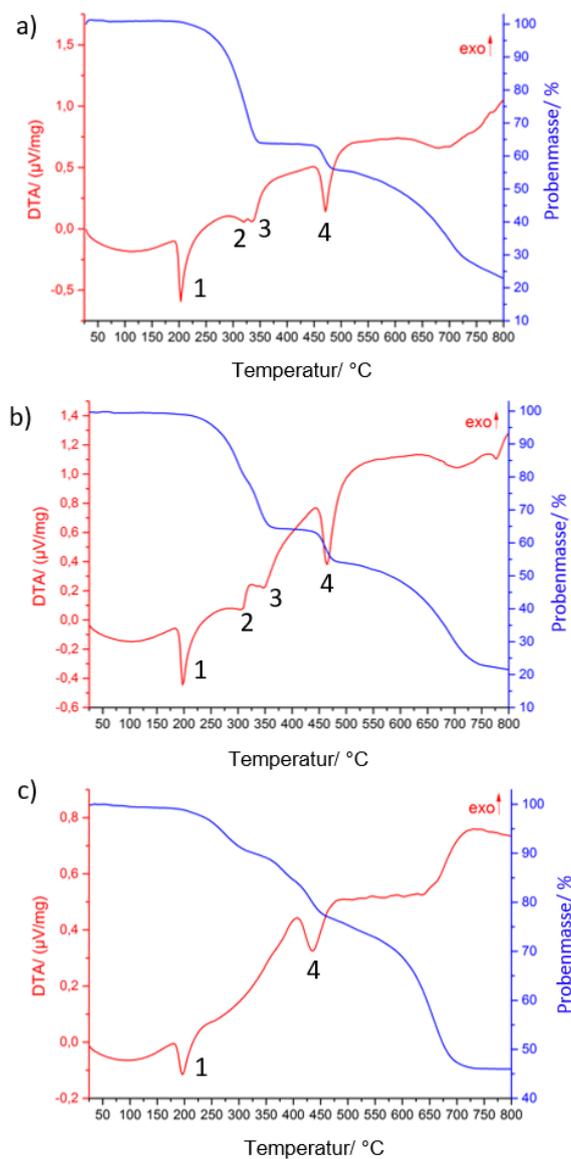


**Abb. 9.9** Rasterelektronenmikroskopaufnahmen dünner  $\text{[FeCl}_2(\text{TzH})]$ -Schichten aus einer Dichlormethan-Suspension, a) 100  $\mu\text{l}$ , b) 200  $\mu\text{l}$ .

## 9.7 $[\text{ZnCl}_2(\text{TzH})_2]@\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ -Kompositpartikel – Weitere Untersuchungen

### Thermische Eigenschaften

Die thermischen Eigenschaften der Kompositpartikel wurden an zwei Chargen mit unterschiedlichen Kern-Hülle-Verhältnissen untersucht und mit der simultanen DTA/TG-Untersuchung des reinen  $[\text{ZnCl}_2(\text{TzH})_2]$ -Komplexes verglichen (Abb. 9.14). Während die Wärmeflussignale 1 und 4 hinsichtlich ihrer Intensität unverändert bleiben, nehmen Signale 2 und 3 mit zunehmendem  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ -Gehalt der Kompositpartikel ab.



**Abb. 9.10** Simultane DTA/TG-Analysen von  $[\text{ZnCl}_2(\text{TzH})_2]$  (3) (a), sowie von Kompositpartikeln mit einem Verhältnis von eingesetztem  $\text{ZnCl}_2$  zu Mikropartikeln von 14 zu 1 (b) und 1 zu 1 (c).

## XRF-Analyse

An einer pulverförmigen Probe der Kompositpartikel wurde neben EDX- und Elementaranalyse auch eine XRF-Analyse durchgeführt. In Tabelle 9.5 sind die Ergebnisse der Untersuchung aufgeführt.

**Tabelle 9.5** Ergebnisse der XRF-Analyse der Kompositpartikel, welche die Anwesenheit aller Elemente von Hülle und Kern bestätigt (mit Ausnahme von N, C und H, welche mit dieser Methode nicht detektiert werden können)

Komponente	Massenprozent	Absoluter Fehler (%)
SiO <sub>2</sub>	46.8	0.2
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	39.7	0.1
Cl	8,4	0.08
Zn	5.1	0.07

## 9.8 Versuche zur Umsetzung von FeCl<sub>2</sub> und 1,2,4-1H-Triazol

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden ausgehend von FeCl<sub>2</sub> und TzH Umsetzungen durchgeführt, die häufig Produkte mit einer ausreichenden Qualität für die Strukturanalyse mittels Einkristalldiffraktometrie ergaben. Allerdings konnte eine auf FeCl<sub>2</sub> und TzH basierende Verbindung trotz vieler Stunden Arbeit nie röntgenographisch charakterisiert werden, weswegen ihr nur ein kurzes Kapitel im Anhang dieser Dissertationsschrift gewidmet wird.

Die auf der Elementaranalyse des Feststoffes beruhende angenommene Zusammensetzung „Fe(TzH)<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>“ der Verbindung könnte ein ein kettenförmiges Polymer mit Chloridionen als Gegenanionen implizieren (Tabelle 9.6).

**Tabelle 9.6** Elementaranalyse der „thermochromen Verbindung“.

	C	H	N
gem. (%)	22.27	2.73	37.95
ber. (%) für „Fe(TzH) <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> “	21.60	2.73	37.80

Bei den Kristallen handelt es sich um sehr ausgeprägte Nadeln, weswegen es in mehreren Anläufen nicht gelungen ist, die Verbindung kristallographisch aufzuklären (Abb. 9.13 links).

Um die Kristallinität der Verbindung zu erhöhen und geeignete Einkristalle für eine röntgenographische Strukturaufklärung zu erhalten, wurden die Synthesebedingungen mehrfach variiert und diverse Umkristallisationsversuche unternommen.

Da dies ohne Erfolg blieb, wurde eine Strukturlösung aus den pulverdiffraktometrischen Daten versucht. Die ersten Schritte dabei sind die Zellindizierung und -verfeinerung.

Bei der Zellindizierung und -verfeinerung immer wieder auftretende Zellparameter-Vorschläge mit guten GOFs:

### **Monoklines Kristallsystem**

Raumgruppe  $Cc$

$a = 16.10 \text{ \AA}$ ,  $b = 14.31 \text{ \AA}$ ,  $c = 7.34 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 117.14^\circ$

### **Orthorhombisches Kristallsystem**

Raumgruppen  $Iba2$ ,  $Ima2$ ,  $I222$ ,

Zellparameter:  $a = 14.31 \text{ \AA}$ ,  $b = 14.33 \text{ \AA}$ ,  $c = 7.34 \text{ \AA}$

### **Tetragonales Kristallsystem**

Raumgruppen  $I4$ ,  $I41$ ,  $I4cm$ ,  $I41/amd$ ,  $I41/a$

Zellparameter:  $a = 14.31 \text{ \AA}$ ,  $c = 7.34 \text{ \AA}$ ;  $a = 20.23 \text{ \AA}$ ,  $c = 14.67 \text{ \AA}$

Abb. 9.11 zeigt den Screenshot eines solchen Zellindizierungsversuchs.

Da auch die Strukturlösung anhand der pulverdiffraktometrischen Daten misslang, wurde die Vermessung eines Kristallindividuums mittels Synchrotronstrahlung angestrebt. Abb. 9.12 zeigt exemplarisch zwei der so erhaltenen *Frames*, deren Qualität nicht für eine vollständige Messung ausreichte.

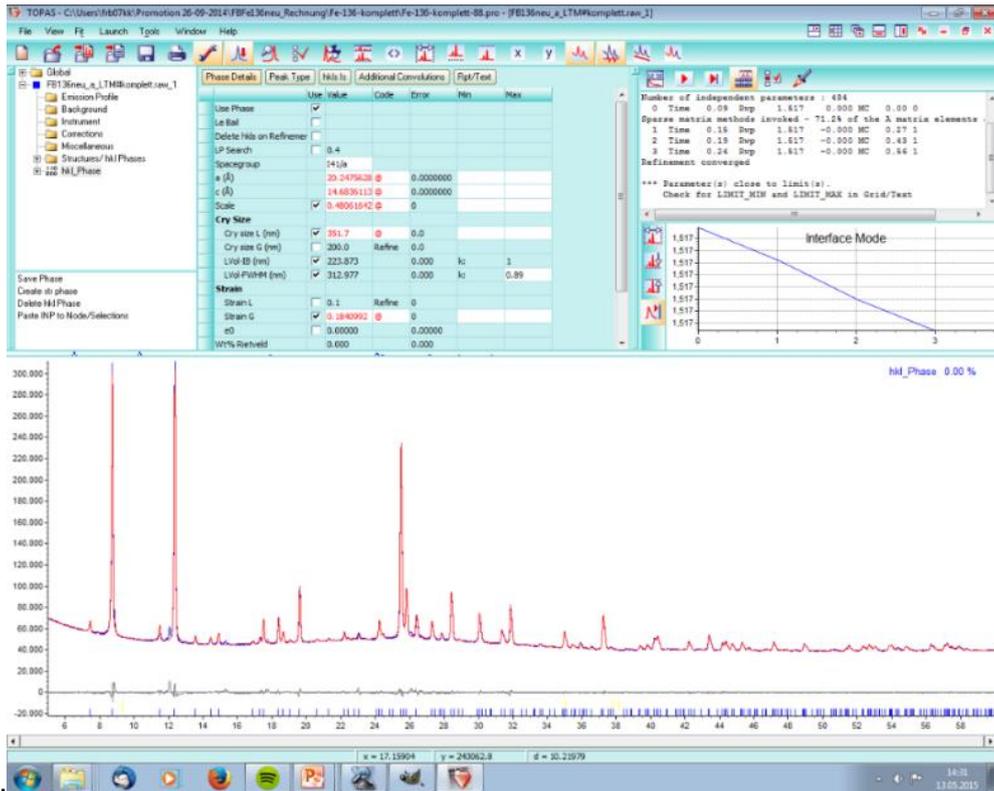


Abb. 9.12 Screenshot eines Zellindizierungsversuchs anhand eines Pulverdiffraktogramms der „Zielverbindung“.

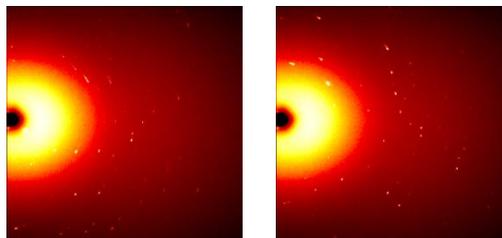


Abb. 9.11 Frames der versuchten Einkristallvermessung mittels Synchrotronstrahlung.

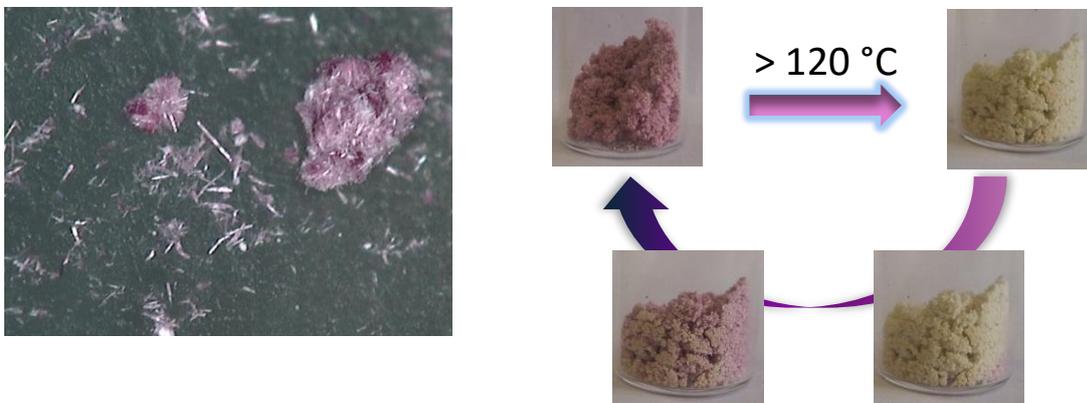
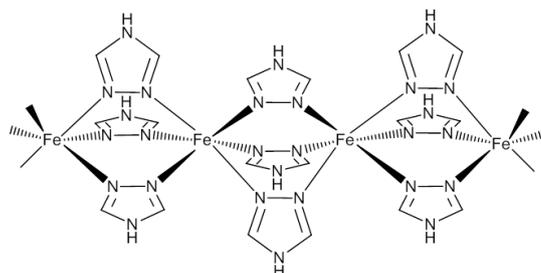


Abb. 9.13 links: Nadelförmiger Kristallhabitus der „thermochromen Verbindung“, rechts: thermochromer Effekt, der beim Erwärmen auf Temperaturen über 120°C auftritt.

Die Zielverbindung weist außerdem einen thermochromen Effekt auf: Beim Erwärmen auf Temperaturen oberhalb von 120°C kommt es zu einer reversiblen Farbänderung von pink nach farblos (Abb. 9.13 rechts). Das zugrundeliegende Phänomen des kooperativen *Spin crossover* ist bereits seit einigen Jahrzehnten literaturbekannt und tritt bei Fe(II)-haltigen kettenförmigen Koordinationspolymeren in der Regel in Verbindung mit einer oktaedrischen N-Donor-Ligandensphäre auf (Abb.9.14). [34, 72, 275-278]



**Abb. 9.14** Aufgrund des thermochromen Verhaltens angenommenes Strukturmotiv der „thermochromen Verbindung“.

## 9.9 CCDC-Nummern der Einkristallstrukturen

Die in der folgenden Tabelle 9.7 aufgelisteten Einkristallstrukturen sind mit den entsprechenden CCDC-Nummern in der Datenbank des Cambridge Crystallographic Data Centre (12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK (e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk) hinterlegt.

**Tabelle 9.7** Erhaltene Einkristallstrukturen mit den entsprechenden CCDC.

Verbindung	CCDC	Journal
$[\text{MnCl}_2(\text{TzH})_4]$ (1)	1422615	Chemistry- A European Journal
$[\text{FeCl}_2(\text{TzH})_4]$ (2)	1422616	Chemistry- A European Journal
$[\text{ZnCl}_2(\text{TzH})_2]$ (3)	1422617	Chemistry- A European Journal
$\text{b}[\text{FeCl}(\text{TzH})_2]\text{Cl}$ (4)	1422618	Chemistry- A European Journal
$\text{b}[\text{FeCl}_2(\text{TzH})]$ (5)	1422619	Chemistry- A European Journal
$\text{b}\{[\text{FeCl}(\text{TzH})_2]\}_2[\text{FeCl}_4(\text{Py})_2]$ (8)	Datenqualität nicht ausreichend für einen Eintrag in die CCDC-Datenbank-	
$\text{b}[\text{MnCl}(\text{Tz})(\text{TzH})]$ (9)	1472003	Chemistry- A European Journal

Verbindung	CCDC	Journal
$\frac{1}{2}\{[\text{Mn}_5\text{Cl}_3(\text{Tz})_7(\text{TzH})_2]\}_2 \cdot \text{NEt}_3\text{HCl}$ ( <b>10</b> )	1472004	Zeitschrift für Allgemeine und Anorganische Chemie
$[\text{CoCl}_2(\text{BtzH})_2]$ ( <b>11</b> )	1470080	Dalton Transactions
$[\text{CoCl}_2(\text{BtzH})_4] \cdot 4\text{BtzH}$ ( <b>12</b> )	1470081	Dalton Transactions
$\text{BtzH}_2[\text{CoCl}_3\text{BtzH}]$ ( <b>13</b> )	1470079	Dalton Transactions
$[\text{ZnCl}_2(\text{BtzH})_2] \cdot \text{BtzH}$ ( <b>14</b> )	1471652	Dalton Transactions
$\{(\text{BtzH})_2\text{H}\}\text{Cl}$ ( <b>14b</b> )	1471643	Dalton Transactions
$\frac{1}{2}[\text{MnCl}_2(\text{BtzH})_2]$ ( <b>16</b> )	1470105	Dalton Transactions
$[\text{MnCl}_2(\text{TzH}^*)_4]$ ( <b>18</b> )	1472005	Zeitschrift für Allgemeine und Anorganische Chemie
$[\text{FeCl}_2(\text{TzH}^*)_4]$ ( <b>19</b> )	1472006	Zeitschrift für Allgemeine und Anorganische Chemie
$[\text{ZnCl}_2(\text{TzH}^*)_2]$ ( <b>20</b> )	1472007	Zeitschrift für Allgemeine und Anorganische Chemie
$[\text{Fe}(\text{ImH})_6]\text{Cl}_2$ ( <b>21</b> )	1472010	Zeitschrift für Allgemeine und Anorganische Chemie
$[\text{Co}(\text{ImH})_6]\text{Cl}_2$ ( <b>22</b> )	1472008	Zeitschrift für Allgemeine und Anorganische Chemie
$[\text{CoCl}_2(\text{DpaH})_2]$ ( <b>23</b> )	1472009	Zeitschrift für Allgemeine und Anorganische Chemie

## 10 Literaturverzeichnis

- [1] C. Bartuli, F. Cipri, T. Valente, *Inorg. Chim. Acta* **2008**, *361*, 4077-4088.
- [2] K. Ding, Q. Liu, Y. Bu, K. Meng, W. J. Wang, D. Yuan, Y. Wang, *J. Alloys Compd.* **2016**, *657*, 626-630.
- [3] F. P. Doty, C. A. Bauer, A. J. Skulan, P. G. Grant, M. D. Allendorf, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 95-101.
- [4] X. Huang, J. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 3157-3162.
- [5] S. Mendiratta, C.-H. Lee, M. Usman, K.-L. Lu, *Solid State Sci.* **2015**, *16*, 1-7.
- [6] G. Liu, S. Xun, N. Vukmirovic, X. Song, P. Olalde-Velasco, H. Zheng, V. S. Battaglia, L. Wang, W. Yang, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 4679-4683.
- [7] G. G. Eshetu, M. Armand, H. Ohno, B. Scrosati, S. Passerini, *Energy Environ. Sci.* **2016**, *9*, 49-61.
- [8] L. Giordano, G. Pacchioni, *Acc. Chem. Res.* **2011**, *44*, 1244-1252.
- [9] G. J. A. A. Soler-Illia, O. Azzaroni, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 1107-1150.
- [10] K. Müller-Buschbaum, F. Beuerle, C. Feldmann, *Micropor. Mesopor. Mater.* **2015**, *216*, 171-199.
- [11] P. Melinon, S. Begin-Colin, J. L. Duval, F. Gauffre, N. H. Boime, G. Ledoux, J. Plain, P. Reiss, F. Silly, B. Warot-Fonrose, *Phys. Rep.* **2014**, *543*, 163-197.
- [12] K. Chen, S. Song, D. Xue, *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 2441-2453.
- [13] L.-M. Wu, X.-T. Wu, L. Chen, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 2787-2804.
- [14] P. Siriprapa, A. Watcharapasorn, S. Jiansirisomboon, *Nanoscale Res. Lett.* **2012**, *7*, 42-50.
- [15] C. J. Höller, P. R. Matthes, M. Adlung, C. Wickleder, K. Müller-Buschbaum, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 5479-5484.
- [16] S. Zhang, B. Yang, D. Liu, H. Zhang, W. Zhao, Q. Wang, C. He, J. Hou, *Macromolecules* **2016**, *49*, 120-126.
- [17] C. Zhang, R. Zuo, J. Zhang, Y. Wang, *J. Am. Ceram. Soc.* **2015**, *98*, 702-710.
- [18] Q. Qi, J. Zhang, B. Xu, B. Li, S. X.-A. Zhang, W. Tian, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 24997-25003.
- [19] G. F. Manbeck, W. W. Brennessel, R. A. Stockland, Jr., R. Eisenberg, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 12307-12318.
- [20] D. Pinkowicz, M. Rams, M. Misek, K. V. Kamenev, H. Tomkowiak, A. Katrusiak, B. Sieklucka, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 8795-8802.
- [21] E. M. Gussenhoven, M. M. Olmstead, J. C. Fetting, A. L. Balch, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 4570-4578.
- [22] Q. Yang, X. Cheng, C. Gao, B. Wang, Z. Wang, S. Gao, *Cryst. Growth Des.* **2015**, *15*, 2565-2567.
- [23] H. Hagiwara, S. Okada, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 815-818.
- [24] V. Svitlyk, D. Chernyshov, Y. Mozharivskiy, F. Yuan, O. Zaharko, M. Mezouar, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 338-344.
- [25] J.-R. Lin, J.-Y. Yao, W.-X. Wang, H. Zhao, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2011**, *637*, 462-466.
- [26] G.-D. Zou, Z.-Z. He, C.-B. Tian, L.-J. Zhou, M.-L. Feng, X.-D. Zhang, X.-Y. Huang, *Cryst. Growth Des.* **2014**, *14*, 4430-4438.
- [27] Z.-Y. Liu, H.-A. Zou, Z.-J. Hou, E.-C. Yang, X.-J. Zhao, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 15716-15725.
- [28] P. Sgarbossa, R. Bertani, V. Di Noto, M. Piga, G. A. Giffin, G. Terraneo, T. Pilati, P. Metrangolo, G. Resnati, *Cryst. Growth Des.* **2012**, *12*, 297-305.

- [29] M. Du, X.-G. Wang, Z.-H. Zhang, L.-F. Tang, X.-J. Zhao, *CrystEngComm* **2006**, *8*, 788-793.
- [30] T. Okuno, Y. Sakoda, T. Kinuta, T. Sato, H. Tokutome, N. Tajima, Y. Nakano, M. Fujiki, R. Kuroda, Y. Imai, *CrystEngComm* **2012**, *14*, 4819-4825.
- [31] X. Wang, Q.-G. Zhai, S.-N. Li, Y.-C. Jiang, M.-C. Hu, *Cryst. Growth Des.* **2014**, *14*, 177-188.
- [32] G.-P. Yong, C.-F. Li, Y.-Z. Li, S.-W. Luo, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 3194-3196.
- [33] C. Marchal, Y. Filinchuk, X.-Y. Chen, D. Imbert, M. Mazzanti, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 5273-5288.
- [34] C. Janiak, *Dalton Trans.* **2003**, 2781.
- [35] J. P. Zhang, X. M. Chen, *Chem. Commun.* **2006**, 1689-1699.
- [36] S. R. Batten, N. R. Champness, X.-M. Chen, J. Garcia-Martinez, S. Kitagawa, L. Öhrström, M. O'Keeffe, M. P. Suh, J. Reedijk, *CrystEngComm* **2012**, *14*, 3001-3004.
- [37] M. Du, R. Banerjee, G. K. H. Shimizu, *CrystEngComm* **2013**, *15*, 9237-9238.
- [38] J. Heine, K. Müller-Buschbaum, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 9232-9242.
- [39] C. Wang, D. Liu, W. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 13222-13234.
- [40] P. Kumar, K.-H. Kim, E. E. Kwon, J. E. Szulejko, *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4*, 345-361.
- [41] C. Pettinari, A. Tabacaru, S. Galli, *Coord. Chem. Rev.* **2016**, *307*, 1-31.
- [42] W. M. Bloch, N. R. Champness, C. J. Doonan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 12860-12867.
- [43] N. Stock, S. Biswas, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 933-969.
- [44] M. D. Allendorf, A. Schwartzberg, V. Stavila, A. A. Talin, *Chemistry* **2011**, *17*, 11372-11388.
- [45] S. Biswas, M. Tonigold, M. Speldrich, P. Kogerler, M. Weil, D. Volkmer, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 7424-7434.
- [46] G. Ferey, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 191-214.
- [47] S. T. Meek, J. A. Greathouse, M. D. Allendorf, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 249-267.
- [48] R. L. Prasad, A. Kushwaha, O. N. Shrivastava, *J. Solid State Chem.* **2012**, *196*, 471-481.
- [49] A. U. Czaja, N. Trukhan, U. Müller, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1284-1293.
- [50] A. Dhakshinamoorthy, M. Alvaro, A. Corma, H. Garcia, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 6344-6360.
- [51] P.-C. Guo, T.-Y. Chen, X.-M. Ren, W.-H. Ning, W. Jin, *New J. Chem.* **2014**, *38*, 2254.
- [52] C. J. Höller, M. Mai, C. Feldmann, K. Müller-Buschbaum, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 461-468.
- [53] Y. Q. Lan, S. L. Li, H. L. Jiang, Q. Xu, *Chemistry* **2012**, *18*, 8076-8083.
- [54] J. R. Li, R. J. Kuppler, H. C. Zhou, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1477-1504.
- [55] C. R. Murdock, B. C. Hughes, Z. Lu, D. M. Jenkins, *Coord. Chem. Rev.* **2014**, *258-259*, 119-136.
- [56] S.-i. Noro, S. Kitagawa, *Supramolecular Chemistry of Organic-Inorganic Hybrid Materials - Metal-organic frameworks (MOFs) and coordination polymers*, John Wiley & Sons, **2010**.
- [57] C. Ordonez, M. Fonari, J. Lindline, Q. Wei, T. Timofeeva, *Cryst. Growth Des.* **2014**, *14*, 5452-5465.
- [58] T. Panda, P. Pachfule, R. Banerjee, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 7674-7676.
- [59] K. K. Tanabe, S. M. Cohen, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 498-519.
- [60] Y. Q. Tian, Y. M. Zhao, Z. X. Chen, G. N. Zhang, L. H. Weng, D. Y. Zhao, *Chemistry* **2007**, *13*, 4146-4154.
- [61] F.-H. Zhao, Y.-X. Che, J.-M. Zheng, *Inorg. Chim. Acta* **2012**, *384*, 170-175.

- [62] E. A. Tomic, *J. Appl. Polym. Sci.* **1965**, *9*, 3745-3752.
- [63] D. W. Engelfriet, G. C. Verschoor, W. J. Vermin, *Acta Crystallogr. B* **1979**, *B35*, 2927-2931.
- [64] J. Reedijk, A. R. Siedle, R. A. Velapoldi, J. A. M. Van Hest, *Inorg. Chim. Acta* **1983**, *74*, 109-118.
- [65] G. Aromí, L. A. Barrios, O. Roubeau, P. Gamez, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 485-546.
- [66] Y. Ling, Z. X. Chen, F. P. Zhai, Y. M. Zhou, L. H. Weng, D. Y. Zhao, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 7197-7199.
- [67] M. B. Bushuev, L. G. Lavrenova, Y. G. Shvedenkov, V. A. Varnek, L. A. Sheludyakova, V. V. Volkov, S. V. Larionov, *Russ. J. Coord. Chem.* **2011**, *34*, 190-194.
- [68] T. Sugano, M. Kurmoo, S. J. Blundell, W. Hayes, S. Vilminot, *Polyhedron* **2011**, *30*, 3202-3205.
- [69] X.-C. Zhang, L. Xu, W.-G. Liu, B. Liu, *Bull. Korean Chem. Soc.* **2011**, *32*, 1692-1696.
- [70] F. Gandara, F. J. Uribe-Romo, D. K. Britt, H. Furukawa, L. Lei, R. Cheng, X. Duan, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Chemistry* **2012**, *18*, 10595-10601.
- [71] J. Olguin, M. Kalisz, R. Clerac, S. Brooker, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 5058-5069.
- [72] O. Roubeau, *Chemistry* **2012**, *18*, 15230-15244.
- [73] H. S. Scott, T. M. Ross, B. Moubaraki, K. S. Murray, S. M. Neville, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 803-812.
- [74] F. A. Brede, J. Heine, G. Sextl, K. Müller-Buschbaum, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 2708-2718.
- [75] J. Lee, O. K. Farha, J. Roberts, K. A. Scheidt, S. T. Nguyen, J. T. Hupp, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1450-1459.
- [76] G. Nickerl, A. Henschel, R. Grünker, K. Gedrich, S. Kaskel, *Chem. Ing. Tech.* **2011**, *83*, 90-103.
- [77] J. Zakzeski, A. Dębczak, P. C. A. Bruijninx, B. M. Weckhuysen, *Appl. Cat. A* **2011**, *394*, 79-85.
- [78] O. Shekhah, J. Liu, R. A. Fischer, C. Wöll, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 1081-1106.
- [79] L. V. Meyer, F. Schönfeld, A. Zurawski, M. Mai, C. Feldmann, K. Müller-Buschbaum, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 4070-4079.
- [80] S. Praveen Kumar, R. Suresh, K. Giribabu, R. Manigandan, S. Munusamy, S. Muthamizh, V. Narayanan, *Spectrochim. Acta A* **2015**, *139*, 431-441.
- [81] G.-Y. Jeong, R. Ricco, K. Liang, J. Ludwig, J.-O. Kim, P. Falcaro, D.-P. Kim, *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 7903-7909.
- [82] B. Li, Y. Zhang, D. Ma, T. Ma, Z. Shi, S. Ma, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 1202-1205.
- [83] T. Kundu, S. Mitra, P. Patra, A. Goswami, D. Diaz Diaz, R. Banerjee, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 10514-10518.
- [84] D. Cunha, M. Ben Yahia, S. Hall, S. R. Miller, H. Chevreau, E. Elkaim, G. Maurin, P. Horcajada, C. Serre, *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 2767-2776.
- [85] N. Motakef-Kazemi, S. A. Shojaosadati, A. Morsali, *Micropor. Mesopor. Mater.* **2014**, *186*, 73-79.
- [86] O. N. Risset, T. V. Brinzari, M. W. Meisel, D. R. Talham, *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 6185-6188.
- [87] I. Rosca, L. Oprea, D. Sutiman, A. Cailean, E. Neagu, M. Vizitiu, D. Sibiescu, G. Apostolescu, *Ferroelectrics* **2003**, *294*, 155-164.
- [88] J. Gomez-Herrero, F. Zamora, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 5311-5317.
- [89] S. Delgado, P. J. Sanz Miguel, J. L. Priego, R. Jimenez-Aparicio, C. J. Gomez-Garcia, F. Zamora, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 9128-9130.

- [90] P. Delgado-Martinez, R. Gonzalez-Prieto, C. J. Gomez-Garcia, R. Jimenez-Aparicio, J. L. Priego, M. R. Torres, *Dalton Trans.* **2014**, 43, 3227-3237.
- [91] M. A. Al-Anber, M. Lataifeh, H. Daoud, *J. Macromol. Sci. B* **2013**, 52, v344-354.
- [92] S. Eslava, L. Zhang, S. Esconjauregui, J. Yang, K. Vanstreels, M. R. Baklanov, E. Saiz, *Chem. Mater.* **2013**, 25, 27-33.
- [93] D.-W. Fu, J.-Z. Ge, J. Dai, H.-Y. Ye, Z.-R. Qu, *Inorg. Chem. Commun.* **2009**, 12, 994-997.
- [94] D.-W. Fu, J.-Z. Ge, Y. Zhang, H.-Y. Ye, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, 635, 2631-2635.
- [95] S. Ramesh, M. F. Chai, *Mater. Sci. Eng. B* **2007**, 139, 240-245.
- [96] K. Zagorodniy, G. Seifert, H. Hermann, *Appl. Phys. Lett.* **2010**, 97, 2519051-2519052.
- [97] P. Lunkenheimer, V. Bobnar, A. Pronin, A. Ritus, A. Volkov, A. Loidl, *Phys. Rev. B* **2002**, 66.
- [98] Y.-Z. Tang, X.-F. Huang, Y.-M. Song, P. W. H. Chan, R.-G. Xiong, *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 4868-4870.
- [99] S.-H. Huo, J. Yu, Y.-Y. Fu, P. Zhou, *RSC Adv.* **2016**, 6, 14042-14048.
- [100] G.-X. Liu, L.-F. Huang, X.-J. Kong, R.-Y. Huang, H. Xu, *Inorg. Chim. Acta* **2009**, 362, 1755-1760.
- [101] W. Ouellette, M. H. Yu, C. J. O'Connor, D. Hagrman, J. Zubieta, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 3497-3500.
- [102] Z. R. Qu, H. Zhao, Y. P. Wang, X. S. Wang, Q. Ye, Y. H. Li, R. G. Xiong, B. F. Abrahams, Z. G. Liu, Z. L. Xue, X. Z. You, *Chemistry* **2004**, 10, 53-60.
- [103] W. Ouellette, A. V. Prosvirin, J. Valeich, K. R. Dunbar, J. Zubieta, *Inorg. Chem.* **2007**, 22, 9067-9082.
- [104] J. Heine, T. Wehner, R. Bertermann, A. Steffen, K. Müller-Buschbaum, *Inorg. Chem.* **2014**, 53, 7197-7203.
- [105] C. J. Höller, K. Müller-Buschbaum, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 454-460.
- [106] C. J. Höller, K. Müller-Buschbaum, *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 10141-10149.
- [107] L. V. Meyer, J. Vogt, H. Schäfer, M. Steinhart, R. Böttcher, A. Pöpl, M. Mai, C. Feldmann, K. Müller-Buschbaum, *Inorg. Chem. Front.* **2015**, 2, 237-245.
- [108] K. Müller-Buschbaum, *Z. Naturforsch. B* **2006**, 61, 792-798.
- [109] K. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, 631, 811-828.
- [110] K. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, 630, 895-899.
- [111] K. Müller-Buschbaum, S. Gomez-Torres, P. Larsen, C. Wickleder, *Chem. Mater.* **2007**, 19, 655-659.
- [112] J.-C. Rybak, K. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, 636, 126-131.
- [113] F. Schönfeld, L. V. Meyer, F. Winter, O. Niehaus, U. C. Rodewald, R. Pöttgen, K. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2012**, 638, 2062-2068.
- [114] A. Zurawski, F. Hintze, K. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, 636, 1333-1338.
- [115] A. Zurawski, J. C. Rybak, L. V. Meyer, P. R. Matthes, V. Stepanenko, N. Dannenbauer, F. Würthner, K. Müller-Buschbaum, *Dalton Trans.* **2012**, 41, 4067-4078.
- [116] A. Zurawski, J. Sieler, K. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, 635, 2034-2038.
- [117] K. Müller-Buschbaum, F. Schönfeld, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2011**, 637, 955-960.
- [118] F. Schönfeld, Dissertation, Universität Würzburg, **2015**.
- [119] A. P. Shaw, M. K. Ghosh, K. W. Törnroos, D. S. Wragg, M. Tilstet, O. Swang, R. H. Heyn, S. Jakobsen, *Organometallics* **2012**, 31, 7093-7100.
- [120] J. Klinowski, F. A. Paz, P. Silva, J. Rocha, *Dalton Trans.* **2011**, 40, 321-330.

- [121] M. Schmidlehner, P.-S. Kuhn, C. M. Hackl, A. Roller, W. Kandioller, B. K. Keppler, *J. Organomet. Chem.* **2014**, 772-773, 93-99.
- [122] A. K. Rathi, M. B. Gawande, R. Zboril, R. S. Varma, *Coord. Chem. Rev.* **2015**, 291, 68-94.
- [123] J. Lhoste, N. Henry, T. Loiseau, F. Abraham, *Inorg. Chem. Commun.* **2011**, 14, 1525-1527.
- [124] O. Stefanczyk, T. Korzeniak, W. Nitek, M. Rams, B. Sieklucka, *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 8808-8816.
- [125] T. Friscic, I. Halasz, V. Strukil, M. Eckert-Maksic, R. E. Dinnebier, *Croat. Chem. Acta* **2012**, 85, 367-378.
- [126] A. L. Garay, A. Pichon, S. L. James, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, 36, 846-855.
- [127] C. S. B. Gomes, P. T. Gomes, M. T. Duarte, *J. Organomet. Chem.* **2014**, 760, 101-107.
- [128] S. L. James, C. J. Adams, C. Bolm, D. Braga, P. Collier, T. Friscic, F. Grepioni, K. D. Harris, G. Hyett, W. Jones, A. Krebs, J. Mack, L. Maini, A. G. Orpen, I. P. Parkin, W. C. Shearouse, J. W. Steed, D. C. Waddell, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 41, 413-447.
- [129] S. L. James, T. Friscic, *Chem. Commun.* **2013**, 49, 5349-5350.
- [130] C. Kajdas, *General Approach to Mechanochemistry and Its Relation to Tribochemistry - Tribology in Engineering, Vol. 11*, InTech, **2013**.
- [131] V. Sepelak, K. D. Becker, *J. Korean Cer. Soc.* **2012**, 49, 19-28.
- [132] D. Braga, S. L. Giuffreda, F. Grepioni, A. Pettersen, L. Maini, M. Curzi, M. Polito, *Dalton Trans.* **2006**, 1249-1263.
- [133] T. Friscic, *RSC Green Chem. Ser.* **2015**, 31, 151-189.
- [134] D. Gracin, V. Strukil, T. Friscic, I. Halasz, K. Uzarevic, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 6193-6197.
- [135] G. K. Kole, J. J. Vittal, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, 42, 1755-1775.
- [136] X. Ma, G. K. Lim, K. D. M. Harris, D. C. Apperley, P. N. Horton, M. B. Hursthouse, S. L. James, *Cryst. Growth Des.* **2012**, 12, 5869-5872.
- [137] X. Ma, W. Yuan, S. E. Bell, S. L. James, *Chem. Commun.* **2014**, 50, 1585-1587.
- [138] F. A. Brede, K. Mandel, M. Schneider, G. Sextl, K. Müller-Buschbaum, *Chem. Commun.* **2015**, 51, 8687-8690.
- [139] J. Yoshida, S.-i. Nishikiori, R. Kuroda, *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 10570-10578.
- [140] L. Takacs, *Acta Phys. Pol. A* **2014**, 126, 1040-1043.
- [141] C. Näther, J. Greve, *J. Solid State Chem.* **2003**, 176, 259-265.
- [142] S. Wöhlert, C. Näther, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2012**, 638, 2265-2272.
- [143] S. Wöhlert, T. Runčevski, R. E. Dinnebier, S. G. Ebbinghaus, C. Näther, *Cryst. Growth Des.* **2014**, 14, 1902-1913.
- [144] M. Wriedt, C. Näther, *Chem. Commun.* **2010**, 46, 4707.
- [145] M. Wriedt, C. Näther, *Inorg. Chim. Acta* **2011**, 377, 129-137.
- [146] E. C. Ellingsworth, B. Turner, G. Szulczewski, *RSC Adv.* **2013**, 3, 3745-3754.
- [147] F. Schönfeld, R. Wirthensohn, H. C. Schmitt, P. Constantinidis, I. Fischer, K. Müller-Buschbaum, *Dalton Trans.* **2014**, 43, 15398-15406.
- [148] A. Betard, R. A. Fischer, *Chem. Rev.* **2012**, 112, 1055-1083.
- [149] Z.-G. Gu, A. Pfriem, S. Hamsch, H. Breitwieser, J. Wohlgemuth, L. Heinke, H. Gliemann, C. Wöll, *Micropor. Mesopor. Mater.* **2015**, 211, 82-87.
- [150] D. Fischer, L. V. Meyer, M. Jansen, K. Müller-Buschbaum, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 706-710.
- [151] L. V. Meyer, F. Schönfeld, K. Müller-Buschbaum, *Chem. Commun.* **2014**, 50, 8093-8108.
- [152] D. Zacher, O. Shekhah, C. Wöll, R. A. Fischer, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 1418-1429.

- [153] C. Hou, Q. Xu, J. Peng, Z. Ji, X. Hu, *ChemPhysChem* **2013**, *14*, 140-144.
- [154] D. Zacher, R. Schmid, C. Wöll, R. A. Fischer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 176-199.
- [155] S. Hermes, D. Zacher, A. Baunemann, C. Wöll, R. A. Fischer, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 2168-2173.
- [156] W. Lee, K. Schwirn, M. Steinhart, E. Pippel, R. Scholz, U. Gösele, *Nat. Nanotechnol.* **2008**, *3*, 234-239.
- [157] T. R. C. Van Assche, N. Campagnol, T. Muselle, H. Terryn, J. Fransaer, J. F. M. Denayer, *Micropor. Mesopor. Mater.* **2016**, *224*, 302-310.
- [158] A. Saeed, F. Maya, D. J. Xiao, M. Najam-ul-Haq, F. Svec, D. K. Britt, *Adv. Funct. Mater.* **2014**, *24*, 5790-5797.
- [159] M. E. Silvestre, M. Franzreb, P. G. Weidler, O. Shekhah, C. Wöll, *Adv. Funct. Mater.* **2013**, *23*, 1210-1213.
- [160] N. D. Boscher, P. Choquet, D. Duday, N. Kerbellec, J.-C. Lambrechts, R. Maurau, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 18959-18961.
- [161] S. Hermes, F. Schröder, S. Amirjalayer, R. Schmid, R. A. Fischer, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 2464.
- [162] I. Stassen, M. Styles, G. Greci, H. V. Gorp, W. Vanderlinden, S. D. Feyter, P. Falcaro, D. D. Vos, P. Vereecken, R. Ameloot, *Nat. Mater.* **2016**, *15*, 304-310.
- [163] R. Otero, J. M. Gallego, A. L. de Parga, N. Martin, R. Miranda, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 5148-5176.
- [164] M. C. So, S. Jin, H.-J. Son, G. P. Wiederrecht, O. K. Farha, J. T. Hupp, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 15698-15701.
- [165] K. Müller-Buschbaum, F. Schönfeld, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2011**, *637*, 955-960.
- [166] F. Schönfeld, L. V. Meyer, F. Winter, O. Niehaus, U. C. Rodewald, R. Pöttgen, K. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2012**, *638*, 2062-2068.
- [167] H. Schumann, L. Gmelin, *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Kobaltorganische Verbindungen, Band 5*, Verlag Chemie, **1973**.
- [168] M. Guggenheim, *Die biogenen Amine und ihre Bedeutung für die Physiologie und Pathologie des pflanzlichen und tierischen Stoffwechsels*, Springer Verlag, **1920**.
- [169] J. J. Lee, *Heterocyclic Chemistry in Drug Discovery*, John Wiley and Sons, **2013**.
- [170] W. Baumann, B. Herberg-Liedke, *Chemikalien in der Metallbearbeitung*, Springer Verlag, **1996**.
- [171] C. S. R. R. Kumar, *Magnetic Nanomaterials*, Wiley VCH, **2009**.
- [172] S. Laurent, D. Forge, M. Port, A. Roch, C. Robic, L. V. Elst, R. N. Muller, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 2064-2110.
- [173] J. Sun, S. Zhou, P. Hou, Y. Yang, J. Weng, X. Li, M. Li, *J. Biomed. Mater. Res. A* **2007**, *80*, 333-341.
- [174] S. Mahadevan, G. Gnanaprakash, J. Philip, B. P. C. Rao, T. Jayakumar, *Physica E* **2007**, *39*, 20-25.
- [175] Z. Lu, J. Dai, X. Song, G. Wang, W. Yang, *Colloids Surf. A* **2008**, *317*, 450-456.
- [176] D. Esken, X. Zhang, O. I. Lebedev, F. Schröder, R. A. Fischer, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 1314.
- [177] A. Schätz, M. Hager, O. Reiser, *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 2109-2115.
- [178] J. Wang, S. Zheng, Y. Shao, J. Liu, Z. Xu, D. Zhu, *J. Colloid. Interface Sci.* **2010**, *349*, 293-299.
- [179] H. Zhu, S. Zhang, Y. X. Huang, L. Wu, S. Sun, *Nano Lett.* **2013**, *13*, 2947-2951.
- [180] Y. Yang, J. Ding, C. Xu, W. Zhu, P. Wu, *J. Catal.* **2015**, *325*, 101-110.
- [181] J. Jaramillo, B. W. Boudouris, C. A. Barrero, F. Jaramillo, *Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 25061-25068.

- [182] K. Mandel, F. Hutter, C. Gellermann, G. Sextl, *Appl. Mater. Interfaces* **2012**, *4*, 5633-5642.
- [183] K. Mandel, A. Drenkova-Tuhtan, F. Hutter, C. Gellermann, H. Steinmetz, G. Sextl, *J. Mater. Chem.* **2013**, *1*, 1840.
- [184] W. Cai, J. Wan, *J. Colloid Interface Sci.* **2007**, *305*, 366-370.
- [185] Q. Chang, L. Zhu, C. Yu, H. Tang, *J. Lumin.* **2008**, *128*, 1890-1895.
- [186] V. Malik, A. V. Petukhov, L. He, Y. Yin, M. Schmidt, *Langmuir* **2012**, *28*, 14777-14783.
- [187] K. Mandel, F. Hutter, C. Gellermann, G. Sextl, *Colloids Surf. A* **2011**, *390*, 173-178.
- [188] K. Mandel, F. Hutter, C. Gellermann, G. Sextl, *J. Magn. Magn. Mater.* **2013**, *331*, 269-275.
- [189] P. Balaz, *Mechanochemistry in Nanoscience and Minerals Engineering*, Springer Verlag, **2008**.
- [190] L. Takacs, *J. Therm. Anal. Calorim.* **2007**, *90*, 81-84.
- [191] L. Takacs, *J. Mater. Sci.* **2004**, *39*, 4987-4993.
- [192] F. Fischer, A. Heidrich, S. Greiser, S. Benemann, K. Rademann, F. Emmerling, *Cryst. Growth Des.* **2016**, DOI: 10.1021/acs.cgd.1025b01776.
- [193] A. Stolle, T. Szuppa, S. E. Leonhardt, B. Ondruschka, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 2317-2329.
- [194] D. R. Weyna, T. Shattock, P. Vishweshwar, M. J. Zaworotko, *Cryst. Growth Des.* **2009**, *9*, 17.
- [195] T. Friscic, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 3493-3510.
- [196] M. D. Eddleston, M. Arhangelskis, T. Friscic, W. Jones, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 11340-11342.
- [197] G. Kaupp, *CrystEngComm* **2009**, *11*, 388-403.
- [198] P. Wang, G. Li, Y. Chen, S. Chen, S. L. James, W. Yuan, *CrystEngComm* **2012**, *14*, 1994-1998.
- [199] M. Pilloni, F. Padella, G. Ennas, S. Lai, M. Bellusci, E. Rombi, F. Sini, M. Pentimalli, C. Delitala, A. Scano, V. Cabras, I. Ferino, *Micropor. Mesopor. Mater.* **2015**, *213*, 14-21.
- [200] G. B. Deacon, C. C. Quitmann, K. Müller-Buschbaum, G. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 589-591.
- [201] C. C. Quitmann, K. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*, 1191-1198.
- [202] K. Müller-Buschbaum, Y. Mokaddem, *Chem. Commun.* **2006**, 2060-2062.
- [203] K. Müller-Buschbaum, C. C. Quitmann, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 2678-2687.
- [204] J.-C. Rybak, M. Tegel, D. Johrendt, K. Müller-Buschbaum, *Z. Kristallogr.* **2010**, *225*, 187-194.
- [205] J.-C. Rybak, A. Rekawka, K. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2013**, *639*, 2382-2385.
- [206] J.-C. Rybak, M. Hailmann, P. R. Matthes, A. Zurawski, J. Nitsch, A. Steffen, J. G. Heck, C. Feldmann, S. Götzendörfer, J. Meinhardt, G. Sextl, H. Kohlmann, S. J. Sedlmaier, W. Schnick, K. Müller-Buschbaum, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 6896-6902.
- [207] P. R. Matthes, C. J. Höller, M. Mai, J. Heck, S. J. Sedlmaier, S. Schmiechen, C. Feldmann, W. Schnick, K. Müller-Buschbaum, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 10179-10187.
- [208] P. R. Matthes, F. Schönfeld, S. H. Zottnick, K. Müller-Buschbaum, *Molecules* **2015**, *20*, 12125-12153.
- [209] P. R. Matthes, Dissertation, Universität Würzburg, **2015**.
- [210] S. A. Galema, *Chem. Soc. Rev.* **1997**, *26*, 233-238.
- [211] A. Pons-Balagué, M. J. H. Ojea, M. Ledezma-Gairaud, D. R. Mañeru, S. J. Teat, J. S. Costa, G. Aromí, E. C. Sañudo, *Polyhedron* **2013**, *52*, 781-787.

- [212] M.-H. Zeng, Y.-L. Zhou, W.-X. Zhang, M. Du, H.-L. Sun, *Cryst. Growth Des.* **2010**, *10*, 20-24.
- [213] J. Boeckmann, M. Wriedt, C. Näther, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 1820-1828.
- [214] C. J. Adams, M. A. Kurawa, A. G. Orpen, *Dalton Trans.* **2010**, 39, 6974-6984.
- [215] A. S. Chesman, D. R. Turner, G. B. Deacon, S. R. Batten, *Chem. Commun.* **2010**, 46, 4899-4901.
- [216] D. Lassig, J. Lincke, R. Gerhardt, H. Krautscheid, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 6180-6189.
- [217] A. Kondo, T. Nakagawa, H. Kajiro, A. Chinen, Y. Hattori, F. Okino, T. Ohba, K. Kaneko, H. Kanoh, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 9247-9252.
- [218] M. D. Vaira, F. Mani, M. Menicatti, P. Stoppioni, A. Vacca, *Dalton Trans.* **1997**, 661-667.
- [219] I. Sotofte, K. Nielsen, *Acta Chem. Scand. A* **1984**, *38*, 257-260.
- [220] I. Sotofte, K. Nielsen, *Acta Chem. Scand. A* **1981**, *35*, 739-745.
- [221] U. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 1519-1537.
- [222] H. Wondratschek, U. Müller, *International Tables for Crystallography Vol. A1*, Kluwer Academic Publishers, **2004**.
- [223] T. Huxel, S. Riedel, J. Lach, J. Klingele, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2012**, *638*, 925-934.
- [224] M. Vidmar, T. Kobal, B. Kozlevcar, P. Segedin, A. Golobic, *Acta Crystallogr. E* **2012**, *68*, m375-376.
- [225] S. Petricek, A. Demsar, *Acta Chim. Slov.* **2015**, *62*, 354-361.
- [226] A. D. Naik, B. Tinant, A. Léonard, J. Marchand-Brynaert, B.-L. Su, Y. Garcia, *Cryst. Growth Des.* **2011**, *11*, 4034-4043.
- [227] V. Niel, A. B. Gaspar, M. C. Munoz, B. Abarca, R. Ballesteros, J. A. Real, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 4782-4788.
- [228] J. A. J. Jarvis, *Acta Crystallogr.* **1962**, 964-966.
- [229] A. M. Chippindale, A. R. Cowley, K. J. Peacock, *Acta Crystallogr. C* **2000**, *65*, 651-652.
- [230] G. J. Long, P. J. Clarke, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 1394-1401.
- [231] H. Liu, J. Tian, Y. Kou, J. Zhang, L. Feng, D. Li, W. Gu, X. Liu, D. Liao, P. Cheng, J. Ribas, S. Yan, *Dalton Trans.* **2009**, 10511-10517.
- [232] X. Bao, W. Liu, J.-L. Liu, S. Gomez-Coca, E. Ruiz, M.-L. Tong, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 1099-1107.
- [233] D. Kovala-Demertzi, S. P. Perlepes, *Trans. Met. Chem.* **1994**, *19*, 7-11.
- [234] K. Müller-Buschbaum, Y. Mokaddem, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, *634*, 2360-2366.
- [235] A. Esparza-Ruiz, A. Pena-Hueso, H. Noeth, A. Flores-Parra, R. Contreras, *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 3814-3822.
- [236] S. Biswas, M. Tonigold, M. Speldrich, P. Kögerler, D. Volkmer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 3094-3101.
- [237] S. T. Tsantis, M. Mouzakis, A. Savvidou, C. P. Raptopoulou, V. Psycharis, S. P. Perlepes, *Inorg. Chem. Commun.* **2015**, *59*, 57-60.
- [238] J. C. Plakatouras, S. P. Perlepes, D. Mentzafos, A. Terzis, T. Bakas, V. Papaefthymiou, *Polyhedron* **1992**, *11*, 2657.
- [239] Z.-F. Zhang, L.-X. Li, X.-Q. Wang, C.-Z. Xie, R.-J. Wang, G.-Q. Shen, *Acta Crystallogr. E* **2004**, *60*, m498-m500.
- [240] L. Tian, X. Li, S.-Y. Zhou, *J. Mol. Struct.* **2015**, *1081*, 431-436.
- [241] L. Tong, R. Zong, R. P. Thummel, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 4881-4884.
- [242] F. A. Brede, Diplomarbeit, Universität Würzburg, **2011**.
- [243] Y. Chen, J. Wu, S. Ma, S. Zhou, X. Meng, L. Jia, Z. Pan, *J. Mol. Struct.* **2015**, *1089*, 1-8.
- [244] C. J. Adams, M. A. Kurawa, M. Lusi, A. G. Orpen, *CrystEngComm* **2008**, *10*, 1790.
- [245] K. Ha, *Acta Crystallogr. E* **2012**, *68*, m45.

- [246] K. Müller-Buschbaum, Y. Mokaddem, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 2000-2010.
- [247] J. C. Rybak, L. V. Meyer, J. Wagenhöfer, G. Sextl, K. Müller-Buschbaum, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 13204-13213.
- [248] J.-C. Rybak, Dissertation, Universität Würzburg, **2012**.
- [249] A. R. Katritzky, Z. Wang, M. Tsikolia, C. D. Hall, M. Carman, *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 7653-7654.
- [250] M. Malow, K. D. Wehrstedt, S. Neuenfeld, *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 1233-1235.
- [251] D. L. Perry, *Handbook of Inorganic Compounds, Second Edition*, CRC Press, **2011**.
- [252] J. J. t. Perry, J. A. Perman, M. J. Zaworotko, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1400-1417.
- [253] G. Lucovsky, J. G. Hong, C. C. Fulton, Y. Zou, R. J. Nemanich, H. Ade, D. G. Scholm, J. L. Freeouf, *Phys. Status Solidi B* **2004**, *241*, 2221-2235.
- [254] F. Bosse, P. Das, L. A. Belfiore, *Macromolecules* **1995**, *28*, 6993-7004.
- [255] K. Norrman, A. Ghanbari-Siahkali, N. B. Larsen, *Ann. Rep. C* **2005**, *101*, 174.
- [256] B. Besancon, C. Weiland, V. Omarjee, V. P. Rao, C. Dussarrat, *ECS Trans.* **2010**, *33*, 171-182.
- [257] D. Tanaka, N. Aketa, H. Tanaka, T. Tamaki, T. Inose, T. Akai, H. Toyama, O. Sakata, H. Tajiri, T. Ogawa, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 10074-10077.
- [258] S. Hermes, M. K. Schroter, R. Schmid, L. Khodeir, M. Muhler, A. Tissler, R. W. Fischer, R. A. Fischer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 6237-6241.
- [259] F. M. Saoud, M. P. Tonge, W. G. Weber, R. D. Sanderson, *Macromolecules* **2008**, *41*, 1598-1600.
- [260] P. I. Girginova, A. L. Daniel-da-Silva, C. B. Lopes, P. Figueira, M. Otero, V. S. Amaral, E. Pereira, T. Trindade, *J. Colloid Interface Sci.* **2010**, *345*, 234-240.
- [261] P. Lu, J. L. Zhang, Y. L. Liu, D. H. Sun, G. X. Liu, G. Y. Hong, J. Z. Ni, *Talanta* **2010**, *82*, 450-457.
- [262] L. Uzun, A. Kara, N. Tüzmen, A. Karabakan, N. Beşirli, A. Denizli, *J. Appl. Polymer Sci.* **2006**, *102*, 4276-4283.
- [263] W. Massa, *Kristallstrukturbestimmung, 5. Auflage*, Teubner, **2007**.
- [264] W. Kleber, H.-J. Bautsch, J. Bohm, D. Klimm, *Einführung in die Kristallographie*, Oldenbourg Wissenschaftsverlag GmbH, **2010**.
- [265] H. Rietveld, *J. Appl. Crystallogr.* **1969**, *2*, 65-71.
- [266] R. J. Hill, H. D. Flack, *J. Appl. Crystallogr.* **1987**, *20*, 356-361.
- [267] D. A. Skoog, J. J. Leary, *Instrumentelle Analytik: Grundlagen - Geräte - Anwendungen* Springer Verlag, **1996**.
- [268] E. Hornbogen, B. Skrotzki, *Mikro- und Nanoskopie der Werkstoffe*, Springer Verlag, **2009**.
- [269] H. Biermann, L. Krüger, *Moderne Methoden der Werkstoffprüfung*, Wiley VCH, **2015**.
- [270] H. Bausch, H. Steffen, *Elektrotechnik Grundlagen*, B. G. Teubner Verlag, **2004**.
- [271] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie, 7. Auflage*, Thieme Verlag, **2005**.
- [272] O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard, H. Puschmann, *J. Appl. Crystallogr.* **2009**, *42*, 339-341.
- [273] A. Spek, *J. Appl. Crystallogr.* **2003**, *36*, 7-13.
- [274] G. M. Sheldrick, Universität Göttingen, **2008**.
- [275] Y. Garcia, V. Niel, M. C. Muñoz, J. A. Real, *Top. Curr. Chem. Spin Crossover in 1D, 2D and 3D Polymeric Fe(II) Networks, Vol. 233*, Springer Verlag, **2004**.
- [276] P. J. Koningsbruggen, Y. Maeda, H. Oshio, *Top. Curr. Chem. Iron(III) Spin Crossover Compounds, Vol. 233*, Springer Verlag, **2004**.

- [277] P. Gütlich, H. A. Goodwin, *Top. Curr. Chem. Spin Crossover - An Overall Perspective*, Vol. 233, Springer Verlag, **2004**.
- [278] O. Kahn, *Science* **1998**, 279, 44-48.