

# Untersuchungen zur Ligandenfeldstärke und Stabilität von (Aminomethyl-)bipyridyl-Liganden in Eisen und Cobalt-Komplexen

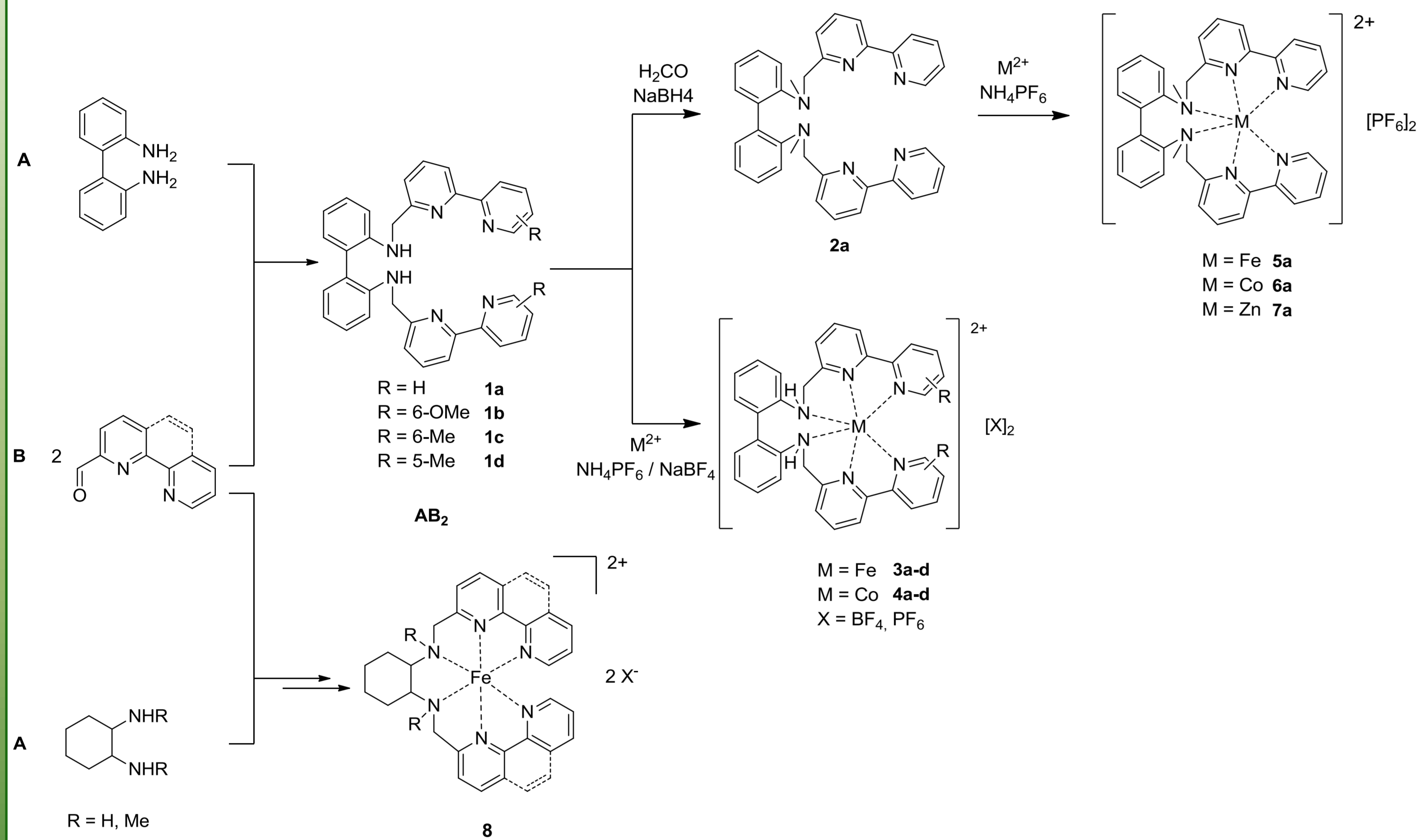
L. Haufe, H. Petzold\*, S. Heider, P. Djomgoue

\* Technische Universität Chemnitz, Institut für Chemie, Anorganische Chemie, Dr. Holm Petzold, E-Mail: holm.petzold@chemie.tu-chemnitz.de

Das Vorliegen von verschiedenen Oxidations- und Spinzuständen in Übergangsmetallkomplexen eröffnet neue Möglichkeiten in der Konstruktion von optisch und/oder thermisch schaltbaren Materialien. In diesem Zusammenhang werden intensiv Fe<sup>2+</sup>-Spin-Crossover untersucht. Zudem ist die Einstellung von Redoxpotentialen von Übergangsmetallfragmenten essentiell, sowie die Anpassung von Eigenschaften in Funktionsmaterialien, z. B. für Katalysen und für molekulare Elektronik.

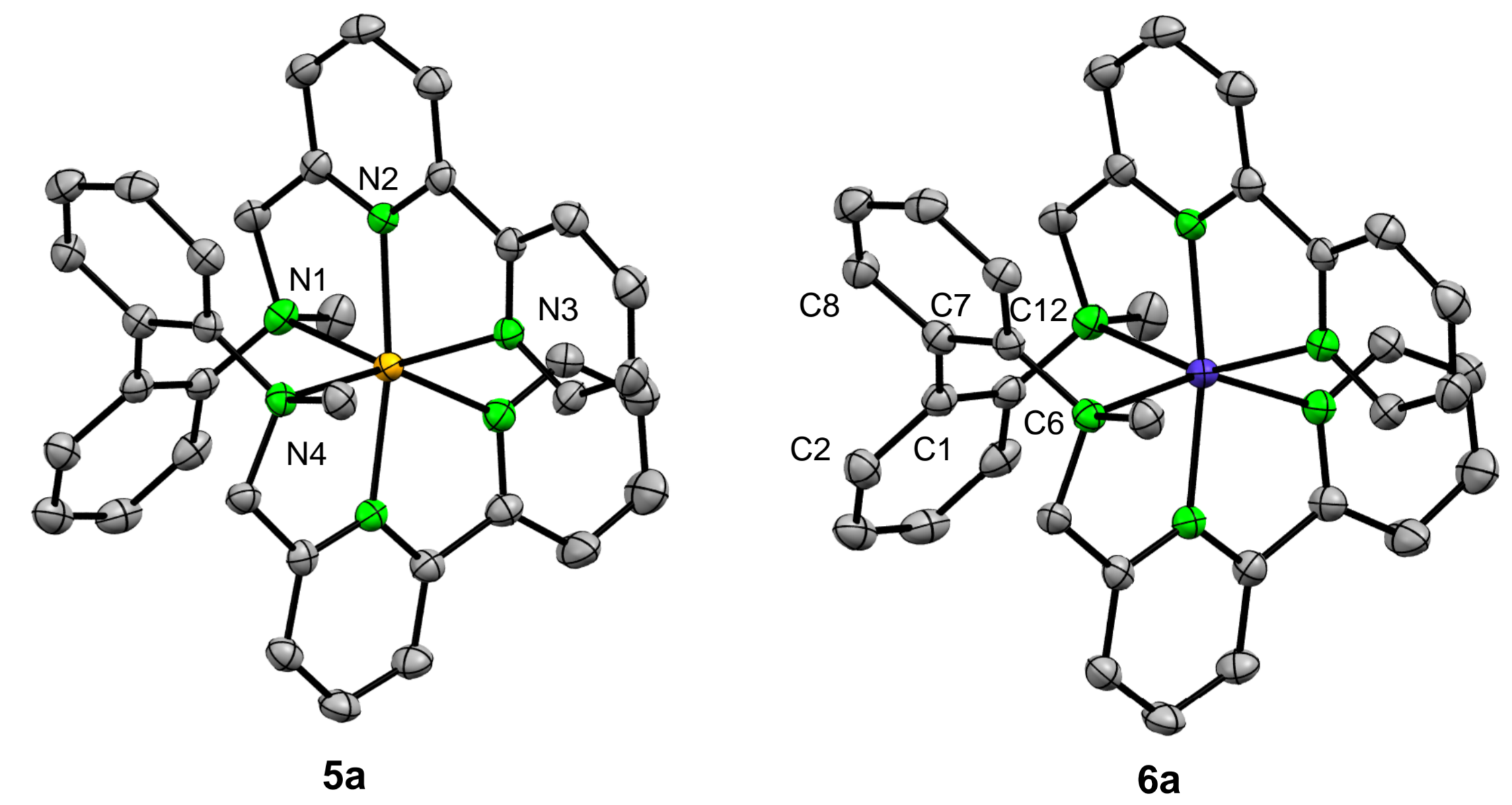
Unsere Arbeitsgruppe fokussiert sich auf Eisen(II)-SCO-Komplexe (Spin-Crossover) mit multidendaten Stickstoff-basierten Liganden. Je nach Substitutionsmuster des Liganden zeigen die Fe(II)-Komplexe SCO-Verhalten mit einer Übergangstemperatur weit über Raumtemperatur oder liegen als high-spin-Komplexe vor. Ein weiterer Forschungsschwerpunkt bietet das ebenfalls SCO-fähige Ion Co<sup>2+</sup> in den analogen Komplexverbindungen.

## Synthese



Ausgehend von den Bausteinen **A** und **B**, einem Diamin und 2,2'-Bipyridin-6-carbaldehyd, können durch eine Kondensationsreaktion und anschließender Reduktion der gebildeten Schiff'schen Base die potentiellen Liganden der Struktur **AB<sub>2</sub>** gebildet werden [1, 2]. Verbindung **1** neigt in Gegenwart von Luft zur Oxidation und bildet Imin- oder sogar Amid-Gruppen. Der cyclohexyl-verbrückte Ligand in **8** zeigt eine deutlich geringere Oxidationsempfindlichkeit. Zur Vermeidung dieser Reaktion wird durch N-Methylierung der Verbindung **1** ein tertiäres Amin **2a** erzeugt. Sowohl **1** als auch **2a** wurden in Komplexbildungsreaktionen mit Eisen(II)- und Cobalt(II)-Salzen eingesetzt. Analog kann Verbindung **8** synthetisiert werden. Die eingeführte Methylgruppe führt zur ausschließlichen Bildung von high-spin Fe(II)- und Co(II)-Komplexen (**5a**, **6a**). Als Vergleichssubstanz wurde der diamagnetische Zn(II)-Komplex **7** synthetisiert [3].

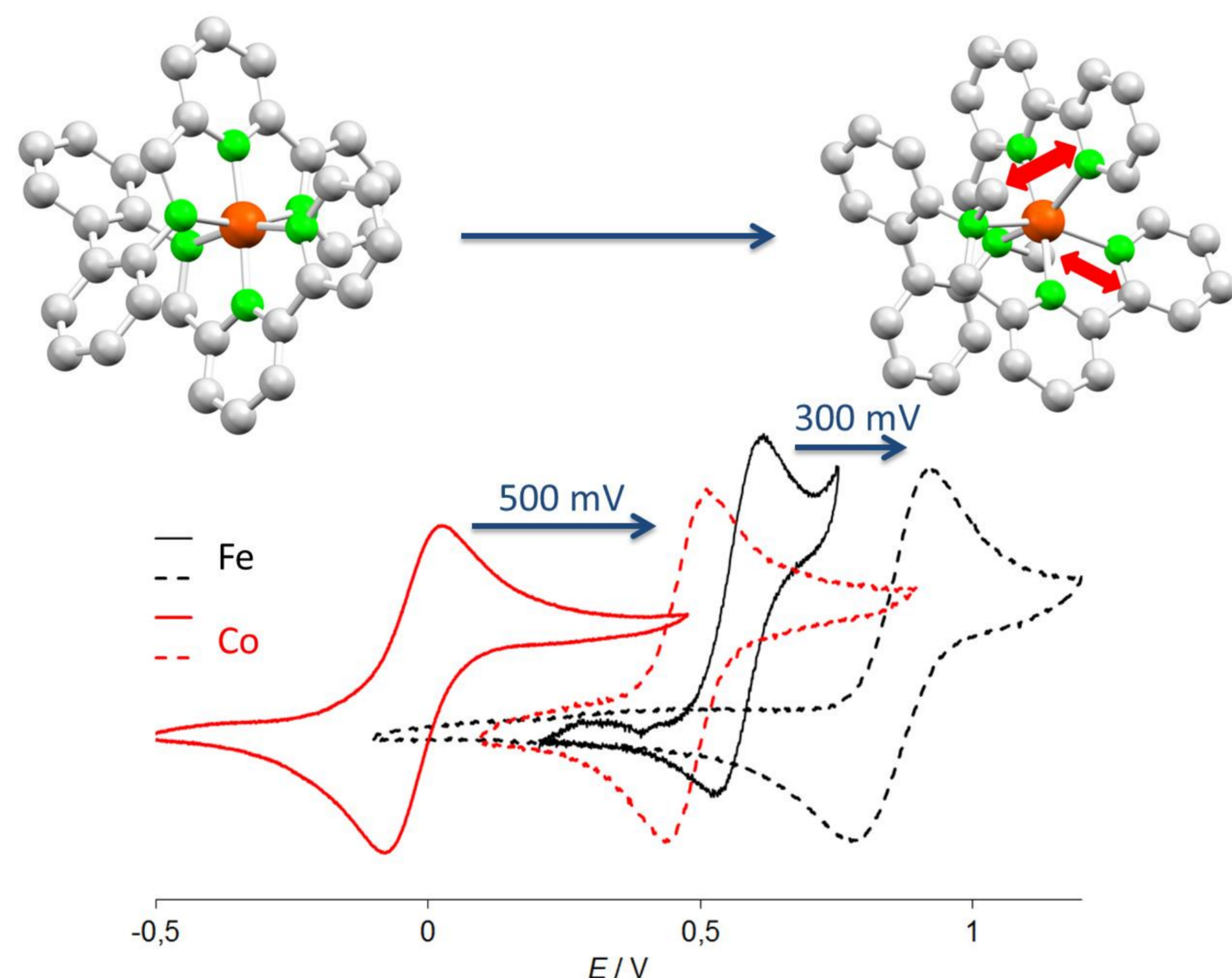
## Röntgeneinkristallstrukturanalyse



Komplex	[3a][PF <sub>6</sub> ] <sub>2</sub>	5a	6a
M – N (Å)	1.883(4) – 2.059(4)	2.101(2) – 2.339(2)	2.046(2) – 2.330(2)
cis-N-M-N (°)	81.40(18) – 102.07(16)	75.15(8) – 114.27(8)	76.67(8) – 112.68(8)
C6-C1-C7-C12 (α)	60.4(7)	72.0(4)	71.6(4)
C2-C1-C7-C8 (β)	63.0(7)	69.0(3)	67.7(3)
N1...N4	3.0068(62)	3.514(3)	3.503(3)
Spin-Zustand	low-spin	high-spin	high-spin

Die M-N-Bindungslängen und N-M-N-Bindungswinkel in den Komplexen **5a** und **6a** bestätigen die high-spin-Zustände des Fe(II)- und des Co(II)-Ions. Die M-N-Bindungen nehmen mit dem Ionendurchmesser (Fe<sup>2+</sup> > Co<sup>2+</sup>) ab. Die M-N-Bindungslängen messen 2.1 – 2.34 Å, zudem sind die Bindungswinkel ähnlich. Außerdem kann die hohe Stabilität der high-spin-Konfiguration mit den Torsionswinkel der Biphenyleinheit (α und β) und dem Abstand der Amino-Stickstoffatome (N1...N4) begründet werden. Im Vergleich zum low-spin Komplex **3a** sind die Torsionswinkel in **5a** und **6a** größer, was zu einem größeren Abstand der Amino-Stickstoffatome N1...N4 führt.

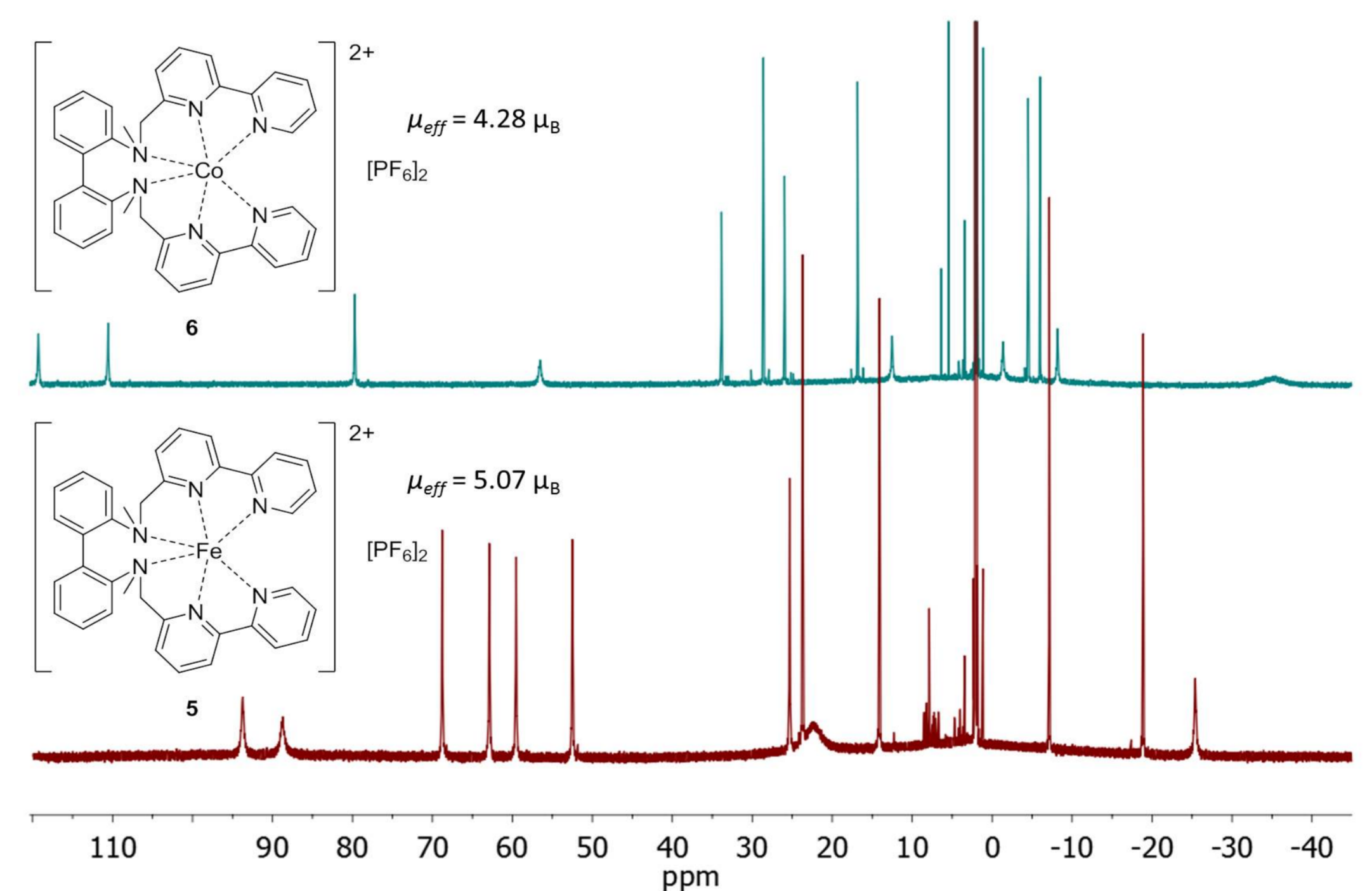
## Elektrochemie



Die elektrochemischen Untersuchungen von **3a-c**, **4a-c**, **5a** und **6a** wurden unter Argon-Atmosphäre in MeCN-Lösungen mit [N<sup>+</sup>Bu<sub>4</sub>][PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup> (0.1 M) als Elektrolyt (Potentiale vs. FcH/FcH<sup>+</sup>) bei 25°C durchgeführt.

Die Einführung der Methylgruppe (**5a**, **6a**) hat zwei Auswirkungen. Zum einen steigt das Potential des M(II)–M(III) Redoxprozesses erheblich, bei den Fe(II)-Komplexen um 0.3 V und bei den Co(II)-Komplexen um 0.5 V. Zum anderen erhöht sich die chemische Stabilität des Ligandensystems und damit auch die der Komplexe. Die anodische Verschiebung der M(II)–M(III)-Redoxprozesse wird durch das sterisch anspruchsvolle Ligandensystem begründet, dass die M(III)-Spezies an der Bildung eines low-spin-Komplexes hindert. Im Falle des Co(II)–Co(III)-Redoxprozesses spielt der sterische Faktor eine untergeordnete Rolle. Die Reduktion wird nur durch die elektronenschiebenden Eigenschaften der Methylgruppe beeinflusst, die zu einem Elektronenreichtum in **6a** im Vergleich zu **4a** führt.

## NMR-Spektroskopie



Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des tertiären Amins **2a** zeigt die erwarteten Signale der aromatisch-gebundenen Wasserstoff-Atome im Bereich von 6.8–8.6 ppm. Für die Methylprotonen kann ein Singulett bei 2.64 ppm beobachtet werden. Die Methylenprotonen zeigen unerwartet kein Singulett, sondern als ein AB-Spin-System Verschiebungen von 4.17 und 4.27 ppm (<sup>2</sup>J = 15.2 Hz). Dies deutet auf eine gehinderte Rotation der Biphenyl-Einheit hin, die durch sterisch anspruchsvollen tertiären Amin-Gruppen verursacht werden. Die Protonen verhalten sich aufgrund dieser Atropisomerie diastereotop. Dieses Verhalten konnte bei Verbindung **1** nicht beobachtet werden. Im Gegensatz zum Fe(II)-SCO-Komplex **3a** ist der N-methylierte Komplex **5a** bei allen Temperaturen ein high-spin Komplex, was zeigt, dass die die N-Methylgruppe einen großen Einfluss auf den Spinzustand von Fe(II) hat. Co(II)-Komplex **6a** liegt erwartungsgemäß im high-spin Zustand vor, da Co(II)-low-spin-Komplexe ein stärkeres Ligandenfeld benötigen als Fe(II)-low-spin-Komplexe.

## Fazit

Die bereits veröffentlichte Ligandensystem **1** und dessen Komplexe **3** und **4** wurde aufgrund der Oxidationsempfindlichkeit zum tertiären Amin **2a** weiterentwickelt. Es folgte die Darstellung der entsprechenden Fe(II)- (**5a**), Co(II)- (**6a**) und Zn(II)-Komplexe (**7a**). Die Einführung der Methylgruppe am Amino-Stickstoffatom beeinflusste den Spin-Zustand des jeweiligen Fe(II)-Ions infolge sterischer Effekte erheblich. Das verursachte eine beträchtliche anodische Verschiebung des M(II)–M(III)-Redoxprozesses. Somit ergab sich eine Stabilisation des M(II)-high-spin Zustandes aus sterischen Gründen und zusätzlich eine chemische Stabilität des tertiären Amins **2a** gegenüber Oxidation.

## Literatur

- [1] H. Petzold, S. Heider, *Eur. J. Inorg. Chem* **2011**, 1249 – 1254.
- [2] S. Heider, H. Petzold, G. Chastanet, S. Schlamp, T. Ruffer, B. Weber, J.-F. Letard, *Dalton Trans.* **2013**, 42, 8575 – 8584.
- [3] S. Heider, H. Petzold, M. Speck, T. Ruffer, D. Schaarschmidt, *eingereicht*.

## Danksagung

Wir danken der Fonds der Chemischen Industrie (FCI) und der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) für die finanzielle Unterstützung.

DFG Deutsche Forschungsgemeinschaft

