

Synthese und Charakterisierung neuartiger Kupfer(II)-Komplexe

Dissertation

zur

Erlangung des akademischen Grades

doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Rostock

vorgelegt von

Fanni Falk,

geb. am 03.08.1990 in Rostock

Rostock, 29.03.2019

*Darin besteht das Wesen der Wissenschaft.
Zuerst denkt man an etwas,
das wahr sein könnte.
Dann sieht man nach, ob es der Fall ist
und im Allgemeinen ist es nicht der Fall.*
Bertrand Russel

1. Gutachter: Prof. Dr. Martin Köckerling, Institut für Chemie
2. Gutachter: PD Dr. Torsten Beweries, Leibniz-Institut für Katalyse e.V.

Datum der Verteidigung: 15.10.2019

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich Prof. Dr. Martin Köckerling für die Möglichkeit dieses Thema zu bearbeiten danken und im besonderen Maße für die Unterstützung die gegebenen Herausforderungen zu meistern. Mein Dank gilt auch der ganzen Arbeitsgruppe für die herzliche Aufnahme in den Arbeitskreis, die Einarbeitung in die Laborgerätschaften und die anregenden Diskussionen. Für die gute Zusammenarbeit im Labor möchte ich mich bei M.Sc. Niels Giltzau bedanken. Ebenfalls möchte ich M.Sc. Jonas Jablonski und M.Sc. Eric Sperlich für die Hilfe bei Softwareproblemen und vor allem für die Problemlösungen mit dem Pulverdiffraktometer danken.

Ebenfalls zu Dank verpflichtet bin ich Dr. Alexander Villinger und Isabel Schicht für die Bereitstellung der Einkristalldiffraktometer und ihre Unterstützung bei Schwierigkeiten. Mein Dank gilt auch Dr. Sören Arlt für die Einweisung in die Elementaranalyse. Auch möchte ich Torsten Rathsack für die Messung der Elementaranalyse meiner Proben danken. Ebenso danke ich Dr. Dirk Michalik, Brigitte Goronzi und Heike Borgwaldt für die Messung der NMR-Spektren.

Mein herzlicher Dank gilt Dr. Helena Apelt für ihre moralische Unterstützung und die Hilfe bei Fragestellungen der organischen Chemie. Mein besonderer Dank gilt auch meinen Freunden und meiner Familie ohne deren Geduld und Unterstützung diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre.

29. März 2019

Fanni Falk

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wird die Synthese und strukturelle Charakterisierung 15 neuer Kupfer(II)-Komplexverbindungen vorgestellt. Ausgangspunkt dafür waren die Ergebnisse der Diplomarbeit von A. Hinz, in welcher neuartige mehrkernige Übergangsmetallkomplexe aus der Umsetzung mit ionischen Flüssigkeiten beschrieben sind.^[1] Diese Untersuchungen sollten auf andere stickstoffhaltige Liganden ausgedehnt werden. Dafür wurden Kupfer(II)-acetat, Kupfer(II)-chlorid und Kupfer(II)-nitrat mit N-Liganden und ionischen Flüssigkeiten in Kombination mit konventionellen Lösungsmitteln umgesetzt. Das Hauptaugenmerk lag dabei aufgrund seiner Paddle-Wheel-Struktur auf Kupfer(II)-acetat. Hierfür wurden neun ionische Flüssigkeiten synthetisiert, wobei insbesondere die IL (BMIm)OH als Intermediat zur Herstellung halogenidfreier ionischer Flüssigkeiten verwendet wurde. Durch die Umsetzung in den ionischen Flüssigkeiten konnten vier neue Kupfer(II)-Komplexe synthetisiert werden. Mittels der Verwendung von Imidazol, 1-Methylimidazol und 2-Ethylimidazol als Liganden konnten fünf neue Kupfer(II)-Komplexverbindungen synthetisiert und strukturell charakterisiert werden. Eine mononucleare und eine dinucleare Komplexverbindung wurde durch die Umsetzung mit Pyridin erhalten. Die Verknüpfung von Dimer-Einheiten zu Ketten gelang durch die Verwendungen von 2,5-Dimethylpyrazin als Ligand in $[\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{dmpy})]_n$ und $[\text{Cu}(\text{PhOAc})_2(\text{dmpy})]_n$.

Summery

In this thesis the synthesis and structural characterization of 15 new copper(II) complex compounds is presented. The starting point was the results of the diploma thesis of A. Hinz, where new polynuclear transition metal complexes, gained by reactions with ionic liquids, are described.^[1] These investigations should be extended to other N-containing ligands. Copper(II) acetate, copper(II) chloride and copper(II) nitrate were used with

N-ligands and ionic liquids in combination with conventional solvents. The main focus was on copper(II) acetate due to its paddle-wheel structure. Nine ionic liquids were synthesized for this purpose, with the IL (BMIm)OH as an intermediate for the production of halide-free ionic liquids. Four new copper(II) complexes were synthesized by the reaction in these ionic liquids. Using imidazole, 1-methylimidazole and 2-ethylimidazole as ligands, five new copper(II) complex compounds were synthesized and structurally characterized. A mononuclear and a dinuclear complex compound were obtained by reactions with pyridine. The linking of dimer units to chains was achieved by the use of 2,5-dimethylpyrazine as ligand in $[\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{dmpy})]_n$ and $[\text{Cu}(\text{PAA})_2(\text{dmpy})]_n$.

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	VIII
Vom SI-System abweichende Einheiten	X
1. Einleitung	1
1.1 Kupfer(II)-Verbindungen	1
1.1.1 Kupfer(II)-acetat	3
1.1.2 Kupfer(II)-imidazolkomplexe	4
1.2 Ionische Flüssigkeiten	5
2. Zielsetzung	8
3. Resultate und Diskussion	9
3.1 Untersuchungen an den Lösungsmittelsystemen für die Umsetzung Kupfer(II)- haltiger Edukte	9
3.1.1 Löslichkeitsbestimmungen von Kupfer(II)-Salzen in konventionellen Lösungsmitteln	9
3.1.2 Ionische Flüssigkeiten	13
3.2 Neue Kupfer(II)-Komplexverbindungen	17
3.2.1 [Cu(PHBA) ₂ (H ₂ O) ₂ (Mim)]·2H ₂ O (FF1)	18
3.2.2 [Cu(IPHTH) ₂ (MIm) ₂] (FF2)	25
3.2.3 [Cu(TPA)(H ₂ O)(MIm) ₂] (FF3)	31
3.2.4 [Cu(PABA) ₂ (H ₂ O) ₂ (MIm) ₂] (FF4)	34
3.2.5 [Cu(H ₂ O) ₂ (MIm) ₄]Cl ₂ ·H ₂ O (FF5)	41
3.2.6 [Cu(Im) ₄](NO ₃) ₂ (FF6) und [Cu(MIm) ₄](NO ₃) ₂ (FF7)	48
3.2.7 [Cu(PAA) ₂ (MIm) ₂] (FF8) und [Cu(PAA) ₂ (2EIm) ₂] (FF9)	54
3.2.8 [Cu(BZA) ₂ (py)] ₂ (FF10) und [Cu(BZA) ₂ (H ₂ O)(py) ₂] (FF11)	61
3.2.9 [Cu(OAc) ₂ (dmpy)] _n (FF12) und [Cu(PAA) ₂ (dmpy)] _n (FF13)	68
3.2.10 [Cu(OAc) ₂ (H ₂ O) ₂] (FF14) und (NH ₄) ₂ [Cu(OAc) ₄]·2(NH ₄)(OAc) (FF15)	75
4. Zusammenfassung	82
I. Anhang	84
I.1 Experimenteller Teil	84

I.1.1 Arbeitstechniken und Chemikalien	84
I.1.2 Analytische Methoden.....	88
I.1.2.1 Einkristallröntgenstrukturanalyse	88
I.1.2.2 Pulver-Röntgendiffraktometrie	89
I.1.2.3 Elementaranalyse	89
I.1.2.4 IR	89
I.1.2.5 Kernspinresonanzspektroskopie (NMR).....	89
I.1.2.6 Löslichkeit	90
I.1.3 Synthese	90
I.1.3.1 (BMIm)OH	90
I.1.3.2 (BMIm)(OAc).....	91
I.1.3.3 (BMIm) ₂ (ADPA)	91
I.1.3.4 (BMIm)(PABA).....	92
I.1.3.5 (BMIm)(GA).....	92
I.1.3.6 (BMIm)(PHBA).....	93
I.1.3.7 (BMIm)(IN)	93
I.1.3.8 (BMIm)(IPHTH).....	94
I.1.3.9 (BMIm)(NIACIN)	94
I.1.3.10 (BMIm) ₂ (TPA).....	95
I.1.3.11 FF1	95
I.1.3.12 FF2	96
I.1.3.13 FF3	96
I.1.3.14 FF4	97
I.1.3.15 FF5	97
I.1.3.16 FF6	97
I.1.3.17 FF7	98
I.1.3.18 FF8	98
I.1.3.19 FF9	99
I.1.3.20 FF10	99
I.1.3.21 FF11	99
I.1.3.22 FF12	100
I.1.3.23 FF13	100

I.1.3.24	FF14	101
I.1.3.25	FF15	101
I.2	kristallografische Daten.....	102
I.2.1	FF1	102
I.2.2	FF2	102
I.2.3	FF4	102
I.2.4	FF5	102
I.2.5	FF6	103
I.2.6	FF7	103
I.2.7	FF8	103
I.2.8	FF9	103
I.2.9	FF10	103
I.2.10	FF11	104
I.2.11	FF12	104
I.2.12	FF13	104
I.2.13	FF14	104
I.2.14	FF15	104
I.3	Literaturverzeichnis.....	105
I.4	Abbildungsverzeichnis	116
I.5	Tabellenverzeichnis.....	119

Abkürzungsverzeichnis

(BMIm)(GA)	1-Butyl-3-methylimidazoliumgallat
(BMIm)(GABA)	1-Butyl-3-methylimidazoliumaminobutyrat
(BMIm)(IN)	1-Butyl-3-methylimidazoliumisonicotinat
(BMIm)(IPHTH)	1-Butyl-3-methylimidazoliumisophthalat
(BMIm)(NIACIN)	1-Butyl-3-methylimidazoliumnicotinat
(BMIm)(OAc)	1-Butyl-3-methylimidazoliumacetat
(BMIm)(PABA)	1-Butyl-3-methylimidazolium-4-aminobenzoat
(BMIm)(PHBA)	1-Butyl-3-methylimidazolium-4-hydroxybenzoat
(BMIm) ₂ (ADPA)	Bis(1-butyl-3-methylimidazolium)-adipat
(BMIm) ₂ (TPA)	Bis(1-butyl-3-methylimidazolium)-terephthalat
BZA	Benzoessäure
CH ₂ Cl ₂	Dichlormethan
dmpy	2,5-Dimethylpyrazin
DMSO	Dimethylsulfoxid
EA	Elementaranalyse
2EIm	2-Ethylimidazol
EtOAc	Essigsäureethylester
EtOH	Ethanol
FF1	Di-aqua-di-4-hydroxybenzoato-di-1-methylimidazol-kupfer(II) Dihydrat
FF2	Di-isophthalato-di-1-methylimidazol-kupfer(II)
FF3	Aqua-di-1-methylimidazol- μ -terephthalato-kupfer(II)
FF4	Di-4-aminobenzoato-aqua-di-1-methylimidazol-kupfer(II)
FF5	Tetra-1-methylimidazol-kupfer(II)-chlorid Trihydrat

FF6	Tetra-imidazol-kupfer(II)-nitrat
FF7	Tetra-1-methylimidazol-kupfer(II)-nitrat
FF8	Di-1-methylimidazol-di-phenylacetato-kupfer(II)
FF9	Di-2-ethylimidazol-di-phenylacetat-kupfer(II)
FF10	Tetra- μ -benzoato-di-pyridin-di-kupfer(II)
FF11	Aqua-di-benzoato-di-pyridin-kupfer(II)
FF12	Tetra- μ -acetato-di- μ -2,5-dimethylpyrazine-di-kupfer(II)
FF13	μ -2,5-Dimethylpyrazin-di- μ -phenylacetato-di-kupfer(II)
FF14	Di-acetato-di-aqua-kupfer(II)
FF15	Tetra-acetato-di-ammonium-kupfer(II) bis(ammoniumacetat)
IL	Ionic Liquid(s): Ionische Flüssigkeit(en)
Im	Imidazol
IR	Infrarot
MeCN	Acetonitril
MeGly	Methylenglykol
MeOH	Methanol
MIL	Magnetic Ionic Liquid
MIm	1-Methylimidazol
MOF	Metal Organic Frameworks
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
PAA	Phenyllessigsäure
py	Pyridin
RTIL	Room Temperature Ionic Liquid
SBU	Secondary Building Unit
THF	Tetrahydrofuran
μ_B	Bohrsches Magneton = $9,274009994 \cdot 10^{-24}$ J/T

Vom SI-System abweichende Einheiten

Größe	Symbol	Bezeichnung	Umrechnung in SI-Einheit
Frequenz	MHz	Megahertz	$1 \text{ MHz} = 1 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$
Länge	Å	Ångström	$1 \text{ Å} = 1 \cdot 10^{-10} \text{ m}$
Temperatur	°C	Grad Celsius	$x \text{ °C} = (x + 273,15) \text{ K}$
Volumen	ml	Milliliter	$1 \text{ ml} = 1 \text{ cm}^3 = 1 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3$
Wellenzahl	cm^{-1}	Reziproke Zentimeter	$1 \text{ cm}^{-1} = 100 \text{ m}^{-1}$
Zeit	d	Tag(e)	$1 \text{ d} = 8,64 \cdot 10^4 \text{ s}$
	h	Stunde(n)	$1 \text{ h} = 3600 \text{ s}$
	min	Minute(n)	$1 \text{ min} = 60 \text{ s}$

1. Einleitung

1.1 Kupfer(II)-Verbindungen

Kupfer ist das leichteste Element der 1. Nebengruppe (Gruppe 11) des Periodensystems der Elemente. Der Name leitet sich ab vom lateinischen Wort *Cuprum* ab, welches eine Abwandlung des ursprünglichen Namens (*aes*) *cyprum* „Erz von Zypern“ ist, wo das Metall im Altertum gewonnen wurde.

Die beständigste Oxidationsstufe von Kupfer-Ionen in wässrigen Lösungen ist zwei, womit sich eine $3d^9$ Konfiguration ergibt. Durch das ungepaarte Elektron besitzt es paramagnetische Eigenschaften. In Komplexverbindungen des Kupfer(II)-Ions wird häufig ein Jahn-Teller-Effekt beobachtet. Die typische Geometrie für Kupfer(II)-Verbindungen ist ein verzerrtes Oktaeder, oder bei einer besonders starken Verzerrung eine quadratisch planare Anordnung. So bildet sich in wässriger Lösung der quadratisch planare $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ -Komplex aus, bei welchem zwei weitere Wassermoleküle in größerer Entfernung mit dem Kupfer(II)-Ion wechselwirken und einen stark verzerrten Oktaeder bilden. Dieses Verhalten gilt auch für das Kupfer(II)-sulfat, bei welchem vier Wassermoleküle auf den äquatorialen Positionen sitzen und die zwei Sulfat-Ionen mit jeweils einem Sauerstoffatom die beiden Oktaederspitzen erzeugen. Vier, fünf und sechs sind die geläufigsten Koordinationszahlen für Kupfer(II)-Verbindungen.

Wie alle Übergangsmetall-Kationen, bildet das Kupfer(II)-Ion starke koordinative Bindungen aus, weshalb eine Vielzahl von Verbindungen mit N- und O-Donorliganden bekannt ist. Einer der typischen Komplexe ist der Ammoniakkomplex $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, welcher in flüssigem Ammoniak auch sechsfach koordiniert als $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ vorliegt. In wässrigen Lösungen hingegen befinden sich noch zwei, mit dem Kupfer(II)-Ion wechselwirkende, Wassermoleküle an den Spitzen des verzerrten Oktaeders des

quadratisch-planar durch Ammoniak-Liganden umgebenden Kupfer(II)-Ions. Die Ammoniakmoleküle erzeugen ein stärkeres Ligandenfeld als die Wassermoleküle, wodurch die typische tiefblaue Farbe des Komplexes hervorgerufen wird, da die Absorptionsbanden zu kürzeren Wellenlängen verschoben werden.

Allgemein ist eine blaue bis grüne Farbe für Kupfer(II)-Verbindungen typisch. Daher werden einige Verbindungen auch als Malerfarbe verwendet oder als Nachweis-Reagenz für bestimmte Verbindungen wie Wasser (Kupfersulfat) oder reduzierende Zucker (Fehlingsche Lösung).

Da der basische Ammoniakkomplex auch Cellulose auflösen kann, wird er in der Herstellung von Kupferseide verwendet. Kupferkomplexe sind auch für die Katalyse relevant.^[2-6] Sie sind leicht recyclebar und kontaminieren das Produkt nur minimal. Zudem ist die Produktabtrennung mit wenig Aufwand möglich, wodurch ein geringer Produktverlust gegeben ist. Des Weiteren sind Kupferkomplexe verglichen mit anderen Katalysatoren preiswert und einfach in der Handhabung, beispielsweise zeichnen sie sich durch eine hohe thermische Stabilität aus.^[7-13] Daher werden Kupferkatalysatoren unter anderem in der C-H-Arylierung^[14,15], der asymmetrischen Henry-Rkt^[12,16] und der Homokupplung terminaler Alkine^[7,9,17-20] verwendet. Auch in der Ulmann-Kupplung^[8,11,21], in der chemoselektiven Hydrierung von Zimtaldehyden^[22], oder in der Sonogashira Reaktion^[23,24] finden sie Anwendung. Für die Oxidation von Alkoholen^[25], oder für die Epoxidierung von Alkenen^[26,27] können sie genutzt werden.

Des Weiteren verfügen einige Kupferkomplexe über pharmakologische Eigenschaften.^[28] So können sie antiinflammatorisch (entzündungshemmend), analgetisch (schmerzstillend), antikonvulsiv (krampflösend), antikarzinogen, antimutagen, oder antidiabetisch wirken.^[29,30]

Für die chemische Forschung sind besonders Kupferverbindungen von Interesse, welche den Metal Organic Frameworks (MOFs) zugeordnet werden können.^[20,31-35] Diese Verbindungen dienen ebenfalls als Katalysatoren^[36-38], können aber auch in der Gasspeicherung und Gassorption^[39] angewandt werden. Einige MOFs besitzen typisch für Kupferverbindungen auch magnetische Eigenschaften.^[40-42] MOFs bestehen aus

anorganischen Baueinheiten, den sogenannten Secondary Building Units (SBUs) und organischen Molekülen, den Linkern, welche als Verbindungselemente zwischen den anorganischen Baueinheiten dienen.

1.1.1 Kupfer(II)-acetat

Eine mögliche SBU stellt das Kupfer(II)-acetat mit seiner Paddle-Wheel-Struktur dar. Dabei sind jeweils zwei Kupfer(II)-Ionen mittels vier Acetationen verknüpft. Diese Struktur wurde von van Niekerk 1953 entdeckt.^[43] Rhodium(II)- und Chrom(II)-acetat bilden die gleiche Struktur aus. Allerdings verfügt das Kupfer(II)-acetat im Gegensatz zum Chrom(II)-acetat nicht über eine Metall-Metall-Bindung. Die beiden Kupfer(II)-Ionen haben einen Abstand von 2,64 Å, der größer ist als im Metallgitter (2,56 Å).^[43] Die Verbindung ist antiferromagnetisch. Das magnetische Moment liegt bei 1,4 μ_B . Würde keine schwache antiferromagnetische Kopplung zwischen den ungepaarten Elektronen bestehen, würde das magnetische Moment bei 1,78 μ_B liegen.^[44,45] Bei 0 K verfügt das Kupfer(II)-acetat über diamagnetische Eigenschaften. Technisch wird Kupfer(II)-acetat durch Umsetzung von Essigsäure mit Kupfer(II)-oxid bzw. basischem Kupfercarbonat gewonnen.

Die Dimer-Struktur ist typisch für Kupfer(II)-carboxylate.^[44,46–59] Dabei liegen auf den axialen Positionen oft Lösungsmittelmoleküle, beispielsweise $[\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{H}_2\text{O})]_2$ wie auch die ethanolischen Varianten. Werden diese Lösungsmittelmoleküle entfernt, können im Festkörper eindimensionale oligometrische Ketten gebildet werden^[60], in der flüssigen Phase bleibt die Dimer-Struktur erhalten.^[61,62] Es gibt mehrere Studien darüber unter welchen Bedingungen Monomere, Dimere bzw. Tertiäre gebildet werden.^[63–65] Dabei zeigte sich, dass je höher die Acidität der Carboxylat-Gruppe und je höher die Basizität des Liganden ist, bevorzugt Monomere gebildet werden.^[64,65] Werden die axialen Lösungsmittelmoleküle durch mehrzählige Liganden ausgetauscht, können ebenfalls Strukturen entstehen, bei welchen die Dimer-Einheiten verknüpft werden.^[66] Diese Verbindungen können in der Katalyse verwendet werden und besitzen teilweise auch magnetische Eigenschaften.^[28,51,67–69] Sie verfügen über zwei oder mehr antiferromagnetisch gekoppelte Metallzentren.^[49,50,70–72]

Kupfer(II)-acetat bietet vielfältige Anwendungsmöglichkeiten. So wird es als Farbpigment in der Malerei wie auch in Feuerwerkskörpern genutzt. Ebenfalls findet es als Oxidationsmittel in organischen Synthesen, wie auch als Katalysator in der Eglinton-Reaktion Anwendung. In der Analytik wird es für die Barfoedische Probe verwendet, bei welcher Monosaccharide in Anwesenheit von Di-, Oligo- und Polysacchariden nachgewiesen werden können. Ebenfalls kann es für die Synthese von Insektiziden^[73], für die Herstellung von molekularen Sieben, Magneten^[74,75] und mit Amin-Liganden in der Redox-Katalyse^[76-80] genutzt werden.^[81-83] Das Kupfer(II)-thiophencarboxylat zeigt biologische Aktivität.^[84,85] Ebenfalls biologische Wirksamkeiten wurden bei einigen stickstoffhaltigen Kupferverbindungen nachgewiesen, wie zum Beispiel antineoplastische, zytotoxische, genotoxische und antikanzerogene Eigenschaften.^[86,87]

1.1.2 Kupfer(II)-imidazolkomplexe

Metall(II)-imidazolkomplexe kommen in der Natur in Superoxid-Dismutasen (SOD) vor.^[88-94] Kupferhaltige Enzyme und Proteine, wie das Plastocyanin oder Azurin stellen allgemein eine wichtige Klasse innerhalb der biologisch aktiven Verbindungen dar.^[95,96] Imidazolbasierte Kupferkomplexe sind in vielen biologisch aktiven Substanzen als Grundbaustein vorhanden. Hierin begründet sich das große Interesse eine entsprechende Komplexchemie zu entwickeln. Ziel dabei ist es die bestehenden Kenntnisse der Funktionsweise der biologischen Makromoleküle zu erweitern.^[90,94,97-102] Hierbei wurde der Kupfer(II)-bisacetato-bisimidazol Komplex sogar erfolgreich als Antitumormittel getestet.^[103] Auch kupferhaltige Netzwerkstrukturen konnten mit imidazolbasierten Liganden erzeugt werden.^[104-106]

1.2 Ionische Flüssigkeiten

Als ionische Flüssigkeiten (IL's) werden Salze bezeichnet, die einen Schmelzpunkt unter 100 °C aufweisen. Das im Jahre 1888 von Gabriel beschriebene Ethanolammoniumnitrat gilt als erste IL, obwohl sie damals noch nicht als solche bezeichnet wurde.^[107] Paul Walden entdeckte die erste Raumtemperatur-ionische-Flüssigkeit (RTIL).^[108]

Erst in den 1970er wurden diese Kuriositäten intensiver als mögliches Elektrolytmaterial wissenschaftlich untersucht. Da sie über einen geringen Dampfdruck und eine sehr hohe Löslichkeit verfügen, qualifiziert sie das als Ersatzlösungsmittel für typische organische Lösungsmittel. Als Kationen wurden oft Imidazolium-, Ammonium-, Phosphonium- und Pyridinium-Ionen verwendet, welche mit Anionen, wie Halogeniden, Pseudohalogeniden, Acetaten, Hydrogensulfaten, Trifluormethansulfonaten, oder auch mit Bis(trifluoromethansulfonyl)imiden gepaart wurden.^[109,110]

Durch eine große Ladungsdelokalisation, voluminöse Substituenten und damit große Kationen-Anionen-Abstände und durch geringe Symmetrie kommt es zu relativ kleinen Coulomb-Wechselwirkungen. Ionische Flüssigkeiten verfügen über niedrige Gitterenergien und somit auch über geringe Schmelzpunkte. Diese Eigenschaften können gezielt mittels Wahl eines bestimmten Anions und Kations variiert werden und somit ihrem Anwendungsgebiet entsprechend angepasst werden. So werden sie als Elektrolyten in der Gewinnung von Metallen, wie mikrokristallinem Aluminium, grauen Selen, oder dünnschichtigen Tantal verwendet, aber auch in Batterien und Akkumulatoren.^[111–114] Ein großes industrielles Anwendungsgebiet stellt auch die Katalyse dar.^[115–119] So werden ionische Flüssigkeiten beispielsweise in der Friedel-Craft-Alkylierung^[120,121], oder Acylierung^[122,123], der Grignard-Kreuzkupplung^[124] und der Aza-Michael-Reaktion^[125] angewandt. Ebenso können sie für die Baeyer-Villiger-Reaktion^[126], die Mannich-Reaktion^[127,128], oder für die Synthese N-heterocyclischer Carbene^[115,129,130] genutzt werden. Ferner werden sie in der Dieselschwefelung^[131] und als Schmiermittel^[132] angewandt. Inzwischen sind sogar Farbstoffsolarzellen auf Basis ionischer Flüssigkeiten kommerziell erhältlich.^[133]

In den 1980iger Jahren wurden ionische Flüssigkeiten synthetisiert, welche auf dem Tetrachloridoaluminat-Anion basieren.^[134,135] 2001 wurde von Brown et. al die erste cobalthaltige RTIL beschrieben.^[136] Daraufhin wurden noch viele weitere metallhaltige ionische Flüssigkeiten synthetisiert, eine kleine Auswahl ist exemplarisch in Tabelle 1 aufgelistet. Auf Metallhalogeniden basierte ionische Flüssigkeiten finden unter anderem in der Debromierung von 2-Bromketonen ihre Anwendung.^[137,138] Auch mehrkernige Spezies wurden erfolgreich umgesetzt.^[139–141] Sie werden in der Synthese von Polymeren^[142–144] wie auch als aktives Oxidationsmittel^[145–147] eingesetzt. Das Hauptanwendungsgebiet dieser ionischen Flüssigkeiten liegt ebenfalls in der Katalyse, so werden sie bei der Friedel-Crafts-Reaktion^[148], in der Suzuki-Kreuzkupplung^[149], in der Kharascha-Additionsreaktion^[150], oder in der selektiven, zweiphasigen Hydrierung von Dienen zu Alkenen^[151] verwendet. Als Katalysator in der lösungsmittelfreien Synthese von 3,4-Dihydropyrimidikeinen^[152] haben sie sich genauso bewehrt, wie in der extraktiven Entschwefelung von Treibstoffen^[153], bis hin zur Anwendung als stationäre Phasen in GC-Säulen bei der Bestimmung von Aktivitätskoeffizienten von organischen Lösungsmitteln bei unendlicher Verdünnung.^[154,155]

Tabelle 1. Beispiele metallhaltiger ionischer Flüssigkeiten.

Übergangsmetall	ionische Flüssigkeit
Ti	$(\text{BmIm})_2[\text{TiCl}_6] \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ^[156]
Cr	$(\text{BmIm})_2[\text{CrCl}_3]_3(\text{OMe})_2$ ^[157]
Mn	$(\text{BmIm})_2[\text{MnCl}_4]$ ^[158]
	$(\text{BmIm})_2[\text{MnBr}_4]$ ^[159]
Fe	$(\text{BmIm})_2[\text{FeCl}_4]$ ^[158]
Co	$(\text{BmIm})_2[\text{CoCl}_4]$ ^[158]
	$(\text{BmIm})_2[\text{CoBr}_4]$ ^[155]
	$(\text{BmIm})_2[\text{Co}(\text{NCS})_4]$ ^[160]
Ni	$(\text{BmIm})_2[\text{NiCl}_4]$ ^[158]
	$(\text{BmIm})[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_3$ ^[161]
Cu	$(\text{BmIm})_2[\text{CuCl}_4]$ ^[158]
	$(\text{BmIm})_2[\text{Cu}_3\text{Cl}_8]$ ^[162]

Zn	$(\text{BmIm})_2[\text{ZnCl}_4]^{[158]}$
Zr	$(\text{BmIm})_2[\text{ZrCl}_6]^{[158]}$
Mo	$(\text{BmIm})_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{[163]}$
Pd	$(\text{BmIm})_2[\text{PdBr}_4]^{[149]}$
	$(\text{BmIm})_2[\text{PdCl}_4]^{[164]}$
	$(\text{BmIm})[\text{PdI}_2\text{ClP}(\text{OPh}_3)_3]^{[165]}$
	$(\text{BmIm})[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2^{[166]}$
	$(\text{BmIm})_4[\text{Pd}_3\text{Cl}_{10}]^{[167]}$
Cd	$(\text{BmIm})_2[\text{Cd}_2(\text{SCN})_6]^{[168]}$
	$(\text{BmIm})_2[\text{Cd}_3(\text{BDC})_3\text{Br}_2]^{[169]}$
Pt	$(\text{BmIm})_2[\text{PtCl}_4]^{[158]}$
Au	$(\text{BmIm})[\text{AuCl}_4]^{[170]}$

2004 folgte mit 1-Butyl-3-methylimidazolium-tetrachloridoferrat(III) die erste magnetische ionische Flüssigkeiten (MILs „Magnetic Ionic Liquids“).^[171–173] Diese Untergruppe verfügt über interessante magnetische Eigenschaften, wenn Komplexanionen mit ungepaarten Elektronen vorhanden sind.^[174–176] Dabei könnten sie in Batteriesystemen Anwendung finden und eine magnetische Manipulation von Materialien ermöglichen.^[177–179]

Die Arbeitsgruppe um Prof. Dr. M. Ruck untersuchte intensiv Reaktionen in und mit ionischen Flüssigkeiten, wobei ihnen die Synthese von neuen Verbindungen, wie Polyoxometallaten, mehrkernigen Übergangsmetall-Komplexen, Lanthanidkomplexen und Clusterverbindungen gelang.^[180–182]

Ionische Flüssigkeiten, die auf dem Imidazolium-Kation basieren, eignen sich für solche Umsetzungen besonders gut, da sie in quantitativen Ausbeuten gewonnen werden können und dabei eine kurze Reaktionszeit aufweisen. Die typische Synthese von 1-Alkyl-3-methylimidazoliumverbindungen wurde 1890 von Menshutkin^[183] beschrieben und 1910 durch einen zweiten Schritt von Finkelstein^[184] ergänzt. Ein weiterer Pluspunkt von imidazoliumbasierten ILs stellt der geringere finanzielle Aufwand für die benötigten Chemikalien dar.

2. Zielsetzung

Ausgangspunkt der in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse waren diejenigen, die in der Diplomarbeit von A. Hinz beschrieben sind.^[1] Diese Arbeit beschreibt neuartige mehrkernige Übergangsmetallkomplexe, die mittels ionischer Flüssigkeiten hergestellt wurden. Besonders interessant erwiesen sich Kupfer-Azido-Komplexe. Diese Untersuchungen sollten auf andere N-haltige Liganden ausgedehnt werden. Ziel dieser Arbeit ist es neue Kupfer(II)-Verbindungen zu synthetisieren und diese anschließend zu charakterisieren. Das Hauptaugenmerk soll dabei auf Kupfer(II)-Komplexverbindungen mit N-Liganden liegen. Für die Synthese sollen ionische Flüssigkeiten als Reaktionsmedium und auch als -partner getestet werden. Dafür werden in der vorliegenden Arbeit Kupfer(II)-acetat, Kupfer(II)-chlorid und Kupfer(II)-nitrat mit N-Liganden und ionischen Flüssigkeiten in Kombination mit konventionellen Lösungsmitteln umgesetzt. Hauptaugenmerk wird dabei aufgrund seiner Paddle-Wheel-Struktur auf Kupfer(II)-acetat gelegt. Als Liganden sollen vor allem Imidazol-, Pyridin- und Pyrazin-Verbindungen dienen. Bei den ionischen Flüssigkeiten sind nur solche mit dem 1-Butyl-3-methylimidazolium Kation verwendet worden.

3. Resultate und Diskussion

3.1 Untersuchungen an den Lösungsmittelsystemen für die Umsetzung Kupfer(II)-haltiger Edukte

Die Verwendung von ionischen Flüssigkeiten zur Bildung von Kupferkomplexen bietet verschiedene Vorteile. Die Löslichkeit von Kupfer(II)-acetat ist in ionischen Flüssigkeiten höher als in typischen organischen Lösungsmitteln. Gleichzeitig kann die ionische Flüssigkeit nicht nur als Lösungsmittel, sondern auch als Reaktionspartner eingesetzt werden. Hierdurch kann die Bildung von unerwünschten Nebenprodukten minimiert werden. Aufgrund der hohen Viskosität der meisten ionischen Flüssigkeiten ist die Diffusionsgeschwindigkeit herabgesetzt, was sich positiv auf Kristallbildung/-wachstum auswirken kann.

3.1.1 Löslichkeitsbestimmungen von Kupfer(II)-Salzen in konventionellen Lösungsmitteln

Die geringe Löslichkeit des Kupfer(II)-acetats in konventionellen Lösungsmitteln stellt eine Einschränkung dar. Daher galt es geeignete Lösungsmittel zu finden, in denen Kupfer(II)-acetat in ausreichender Menge in Lösung geht. In der Literatur sind nur zu wenigen Lösungsmitteln Löslichkeiten tabelliert, welche sich dann in der verwendeten Temperatur unterscheiden. Um eine bessere Übersicht über das Löslichkeitsverhalten von Kupfer(II)-acetat zu erhalten, wurden qualitative Löslichkeitsversuche zu den im Labor üblichen Lösungsmitteln durchgeführt. Tabelle 2 gibt einen Überblick über die Ergebnisse dieser Untersuchungen, vergleichend mit den Werten weiterer Kupfer(II)-Salze.

Tabelle 2. Löslichkeit von Kupfer(II)-acetat, Kupfer(II)-chlorid, Kupfer(II)-bromid, Kupfer(II)-sulfat und Kupfer(II)-nitrat in ausgewählten Lösungsmitteln.

Cu(II)-Salz	H ₂ O	EtOH	MeOH	MeCN	Aceton	CH ₂ Cl ₂	Toluol	EtOAc	THF	DMSO
Cu(OAc) ₂ ·H ₂ O	+	o+	+	o+	o+	-	-	+	o	x
CuCl ₂ ·2H ₂ O	+++	+++	+++	x	+	-	-	x	+	
CuBr ₂	+++	++	++	+	+	-	-	-	n.g.	n.g.
CuSO ₄ ·5H ₂ O	+++	x	x	-	-	-	-	-	o	n.g.
Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O	+++	+++	+++	+++	+++	-	-	n.g.	n.g.	n.g.
Cu(II)-Salz	Chloroform	1,1,2-Tri-chlor-1,2,2-Trifluoroethan	Chlorbutan	Diethylether	2,2-Dimethoxypropan	1,4-Dioxan	MeGly	N-Octan	N-Pentan	Petrolether
Cu(OAc) ₂ ·H ₂ O	o	-	-	o	-	-	o+	-	-	-

+++ sehr gut löslich, ++ gut löslich, + löslich, o+ mäßig löslich, o kaum löslich, - unlöslich, x Rkt., n.g. nicht getestet

In der folgenden Arbeit wurden Wasser, Ethanol, Methanol, Acetonitril, Aceton, Essigsäureethylester und Methylenglykol als Hauptlösungsmittel verwendet, da diese mindestens eine mäßige Löslichkeit aufwiesen.

Auch für die eingesetzten Ligandverbindungen wurden qualitative Löslichkeitsuntersuchungen zu den vorher festgelegten Hauptlösungsmitteln durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in der Tabelle 3 dargestellt.

Tabelle 3. Löslichkeiten ausgewählter Verbindungen in Wasser, Ethanol, Methanol, Acetonitril, Aceton, Essigsäureethylester und Methylenglykol.

Verbindung	H ₂ O	EtOH	MeOH	MeCN	Aceton	EtOAc	MeGly
Harnstoff	+++	o+	+	o	o	-	n.g.
Benzoin	-	o	+	++	++	+	o+
Hexamethylentetramin	+++	o+	+	o+	o+	o	n.g.
Adipinsäure	+	+++	+++	o+	+	o+	++
Citronensäure-Hydrat	-	+++	+++	+	x	o+	++
Cyanessigsäure	-	+++	+++	+++	+++	+	++
Imidazol	+++	+++	+++	++	+++	++	n.g.
1-Methylimidazol	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++
Pyrazin	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++
Acetamid	+++	+++	+++	++	+++	+	+++
Acetanilid	o+	++	+++	++	+++	+++	+++
4-Aminobenzoesäure	+	o+	+	o	o+	o	o+
3-Aminophthalhydrazid	o+	o	o	o	-	o	-
Bernsteinsäuredinitril	n.g.	n.g.	n.g.	n.g.	n.g.	+++	+++
Cuprizon	-	o	o+	o	-	-	o
4-Cyanbenzoesäure	-	o+	o+	o+	+++	+	o
1,2-Dihydroxybenzol	++	+	+++	+++	+++	+++	+++
1,12-Dodecandiol	o	+++	+++	o+	o+	o+	+++

Verbindung	H ₂ O	EtOH	MeOH	MeCN	Aceton	EtOAc	MeGly
Ethylparaben	o	+++	+++	+++	+++	+++	+++
Fumarsäure	-	+++	+++	o	o	o	+++
Gallussäure	o	+++	+++	o	+++	o+	+++
4-Hydroxybenzotrill	o	+++	+++	+++	+++	+++	+++
Isonicotinsäure	o	-	-	-	-	-	n.g.
2-Methyl-4-nitropyridin-N-oxid	o+	o+	-	o+	o+	+	+++
Phenyllessigsäure	o+	+++	+++	++	+++	++	+++
Phthalsäureanhydrid	o+	o	+	o+	+	o	+
Pyrazin-2,3-dicarbonsäure	+	+	n.g.	o+	n.g.	o	+
Pyridin-3,5-dicarbonsäure	o	o	n.g.	-	n.g.	o	o+
3-Pyridinol	o+	+++	+++	+	+++	+	+++
4,4'-Trimethylendipyridin	o+	+++	+++	+++	+++	+++	+++
4-Dimethylaminobenzaldehyd	-	+	+++	+++	+++	+++	+++
2-Phenylimidazol	o	+++	+++	+	+	+	+++
3-Aminobenzoesäure	o	o+	o	o+	+++	o	+++
4-Aminobuttersäure	+++	-	o+	-	-	-	o
4-Aminohippursäure	o+	o+	o+	o	o+	-	+
3-Aminoacetophenon	o	+++	+++	+++	+++	+++	+++
3,4-Diaminobenzoesäure	o	o+	o+	o	o+	-	+
4-Hydroxybenzoesäure	o+	+++	+++	+++	+++	+++	+++
Isophthalsäure	-	o+	+	-	+	o	o+
Nicotinsäure	+	o+	+	-	o+	o	+
Terephthalsäure	-	o	-	-	-	-	o
Benzimidazol	o+	+	+++	+	+++	o+	+++
2-Ethylimidazol	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++

Verbindung	H ₂ O	EtOH	MeOH	MeCN	Aceton	EtOAc	MeGly
2-Hydroxybenzimidazol	-	o+	o+	o	+++	-	o+
2-Methylimidazol	+++	+++	+++	+	+++	o+	+++
4-Methylimidazol	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++
2,4,5-Triphenylimidazol	-	o	o+	o	o+	o+	o+
1-Adamantylimidazol	o	+++	+++	+++	+++	+++	+++

+++ sehr gut löslich, ++ gut löslich, + löslich, o+ mäßig löslich, o kaum löslich, - unlöslich, x Rkt., n.g. nicht getestet

Aufbauend auf diesen Löslichkeitsdaten wurden die Synthesen geplant. Dabei wurden als Hauptlösungsmittel nur solche verwendet, in denen die entsprechende Ligandverbindung und die Metallsalze mindestens eine mäßige Löslichkeit aufwiesen.

3.1.2 Ionische Flüssigkeiten

Üblicherweise erfolgt die Synthese von imidazoliumbasierten ILs über eine Metathese-Reaktion von (BMIm)Cl mit dem entsprechenden Natrium- oder Kaliumsalz des gewünschten Anions in Lösungsmitteln wie Aceton. Beispielhaft ist hier die Synthese von (BMIm)(OAc) beschrieben:^[1]



Durch wasserfreies Arbeiten wird die Löslichkeit von Natrium- bzw. Kaliumchlorid herabgesetzt. Dennoch ist in der Literatur bisher kein Beispiel bekannt, dass über diesen Weg eine ionische Flüssigkeit ohne Rückstände von (BMIm)Cl hergestellt werden konnte. Für die in dieser Dissertation durchzuführenden Reaktionen ist es unerlässlich eine chloridfreie ionische Flüssigkeit zu verwenden. Andernfalls würde sich bevorzugt die Chloridspezies bilden, da das Chlorid-Ion ein viel stärkerer Ligand ist, als die von mir eingesetzten Verbindungen. Um diese Nebenreaktion zu umgehen, wurde statt auf eine Metathese-Reaktion auf eine Säure-Base-Reaktion zurückgegriffen, wie das Reaktionsschema 2 zeigt.



RCOOH = Essigsäure (HOAc), Adipinsäure (HADPA), 4-Aminobenzoesäure (HPABA), 4-Aminobuttersäure (HGABA), Gallussäure (HGA), 4-Hydroxybenzoesäure (HPHBA), Isonicotinsäure (HIN), Isophthalsäure (HIPHTH), Nicotinsäure (HNIACIN), Terephthalsäure (HTPA)

Dabei werden die Chlorid-Ionen des (BMIm)Cl mittels Ionenaustauscher mit Hydroxid-Ionen ausgetauscht. Das basische (BMIm)OH wurde sofort mit der organischen Säure umgesetzt, da es nicht über einen längeren Zeitraum stabil ist, wie das nachfolgende NMR-Spektrum zeigt (Abbildung 1).

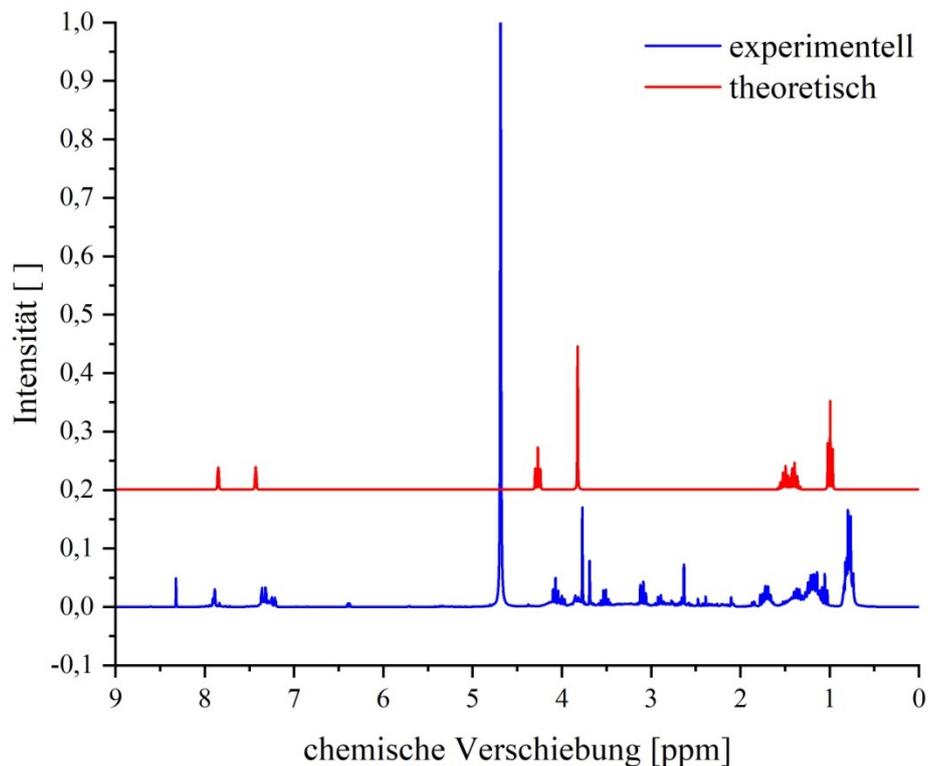


Abbildung 1. ^1H -NMR-Spektrum von (BMIm)OH in D_2O .

Darin liegt auch der Nachteil dieses Reaktionsweges. Es ist nicht möglich (BMIm)OH zu isolieren und zu untersuchen. Erst im nächsten Schritt ist eine Aufreinigung wieder möglich. Da der Ionenaustausch in wässriger Lösung erfolgt, ist diese Synthese nicht für wasserempfindliche Reaktionen geeignet. Die entstehende ionische Flüssigkeit würde man nicht wieder wasserfrei bekommen, ohne dass sie sich zersetzt. Für die Umsetzung mit

Kupfer(II)-acetat ist es allerdings sehr geeignet, da es so nicht zu unerwünschten Reaktionen mit Chlorid-Ionen kommt.

Die über diesen Weg gewonnenen ionischen Flüssigkeiten wurden direkt für die Synthese verwendet, nachdem sie am Rotationsverdampfer aufkonzentriert wurden, da sie außer dem Wasser über keine weiteren störenden Verunreinigungen verfügen. Daher wurde auch auf eine Analyse mittels Elementaranalyse verzichtet, da der hohe Wassergehalt eine genaue Berechnung der theoretischen Werte unmöglich macht und daher keinen Informationsgehalt enthält. Die aufgenommenen NMR-Spektren beweisen, dass sich die gewünschten ionischen Flüssigkeiten gebildet haben, exemplarisch für (BMIm)(OAc) in Abbildung 2 dargestellt.

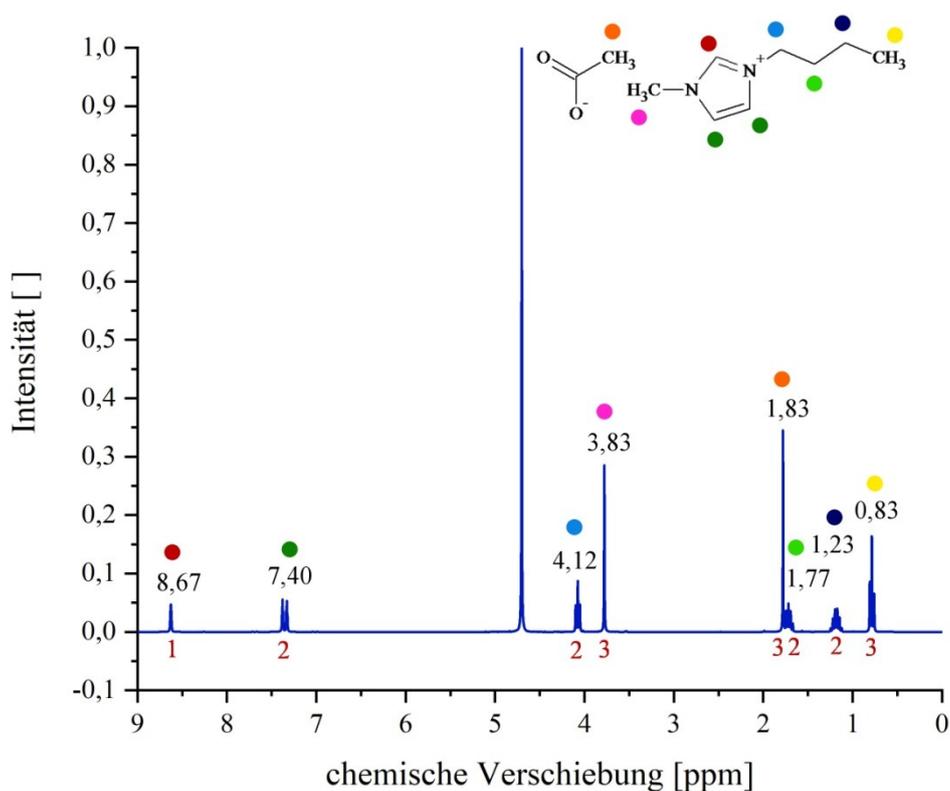


Abbildung 2. ^1H -NMR-Spektrum von (BMIm)(OAc) in D_2O .

Um eine quantitative Umsetzung zu erreichen und somit eine Zersetzung der ionischen Flüssigkeit durch Reste von Hydroxid-Ionen zu verhindern, wurde die organische Säure in einem leichten Überschuss zugegeben. Dieser Überschuss findet sich auch in den NMR-Spektren wieder, exemplarisch in Abbildung 3 für (BMIm)(PABA) gezeigt.

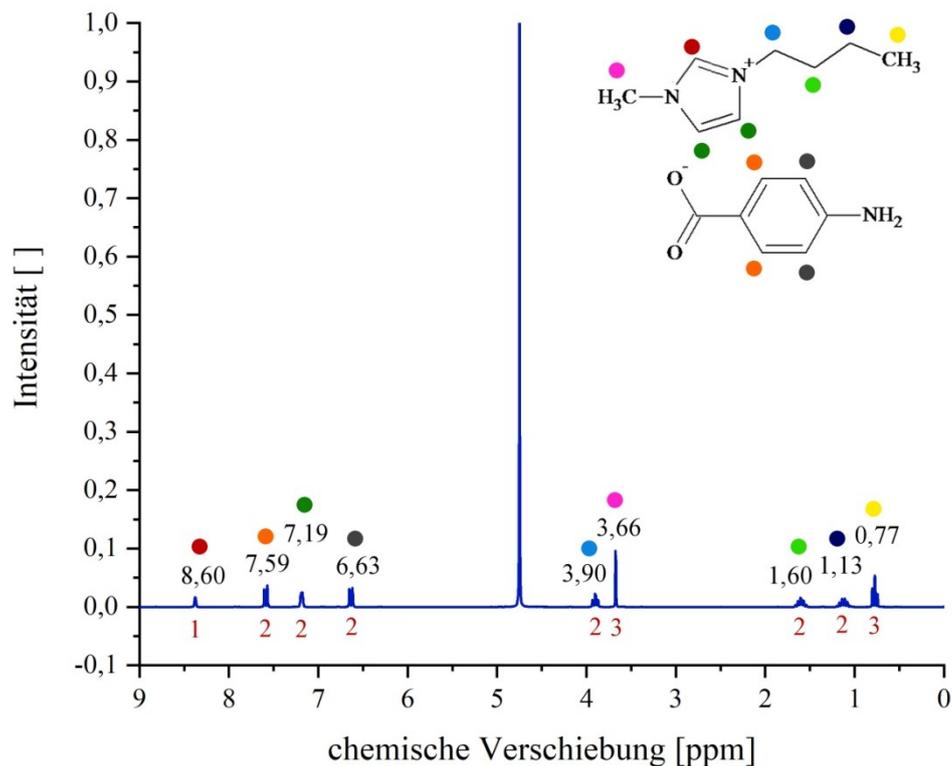


Abbildung 3. $^1\text{H-NMR}$ von (BMIm)(PABA) in D_2O .

Die gebildeten IIs sind nicht Langzeit stabil, wie folgendes NMR-Spektrum zeigt (Abbildung 4). Nach drei Monaten ist eine deutliche Zersetzung des BMIm^+ -Kations zu MIm zu erkennen. Die Signale der Butylgruppe sind vollständig verschwunden, was die Vermutung nahe legt, dass sich Butanol gebildet hat, welches langsam abgedampft ist, da die ionische Flüssigkeit in einem Rundkolben unter Luft aufbewahrt wurde. Das Einengen am Rotationsverdampfer hat diesen Vorgang wahrscheinlich noch begünstigt, da Butanol mit einer Siedetemperatur von $117,7\text{ }^\circ\text{C}$ nur eine gering höhere Siedetemperatur als Wasser besitzt. Es müsste noch genauer untersucht werden, wie schnell diese Reaktion abläuft und wie groß der Temperatureinfluss durch das Einengen ist. Da das Hauptaugenmerk dieser Arbeit auf der Synthese neuer Kupfer(II)-Komplexe lag, wurde dies aus Zeitgründen nicht genauer untersucht.

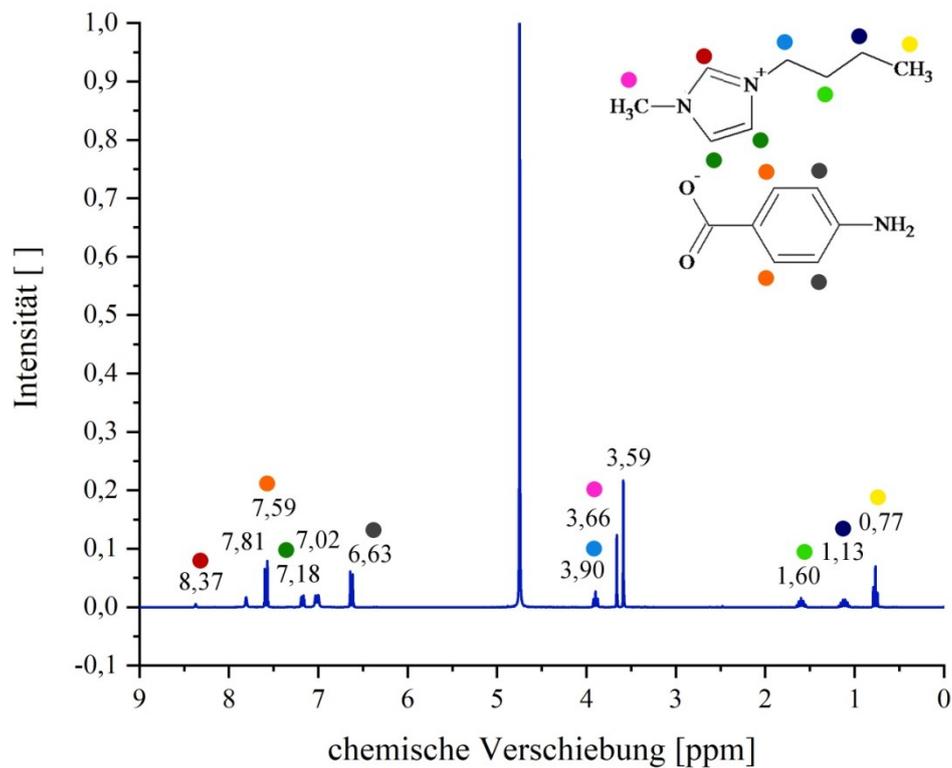


Abbildung 4. $^1\text{H-NMR}$ von (BMIm)(PABA) nach drei Monaten.

3.2 Neue Kupfer(II)-Komplexverbindungen

Durch die Umsetzung von Kupfer(II)-acetat mit ionischen Flüssigkeiten und N-Liganden in konventionellen Lösungsmitteln konnten zwölf neue Kupfer(II)-Komplexverbindungen synthetisiert und strukturell charakterisiert werden. Drei weitere Kupfer(II)-Komplexverbindungen konnten durch die Umsetzung von Kupfer(II)-chlorid und Kupfer(II)-nitrat mit 1-Methylimidazol bzw. Imidazol synthetisiert und anschließend strukturell charakterisiert werden. In den nachfolgenden Kapiteln wird näher auf die Synthese und Struktur der fünfzehn Verbindungen eingegangen.

3.2.1 $[\text{Cu}(\text{PHBA})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Mim})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (FF1)

Für die Synthese von Di-aqua-di-4-hydroxybenzoato-di-1-methylimidazol-kupfer(II) Dihydrat (FF1) wurde die frisch synthetisierte ionische Flüssigkeit (BMIm)(PHBA) mit Kupfer(II)-acetat umgesetzt, wie unter 3.1.2 beschrieben. Dabei wurde ein Überschuss an ionischer Flüssigkeit in einem Schraubglas vorgelegt und eine konzentrierte Kupfer(II)-acetat-Lösung hinzugegeben. Hierfür wurden wässrige, ethanolische bzw. methanolische Kupfer(II)-acetat-Lösungen verwendet. Die ionische Flüssigkeit dient dabei nicht nur als Ausgangsstoff, sondern auch als Reaktionsmedium. Schon nach wenigen Minuten konnte eine Niederschlagsbildung beobachtet werden, welche nach spätestens einer Stunde beendet war. Das von dem Niederschlag aufgenommene Pulverdiffraktogramm bestätigt die Vermutung, dass bei diesen Reaktionen das eingesetzte Kupfer(II)-acetat umgesetzt wurde (Abbildung 5).

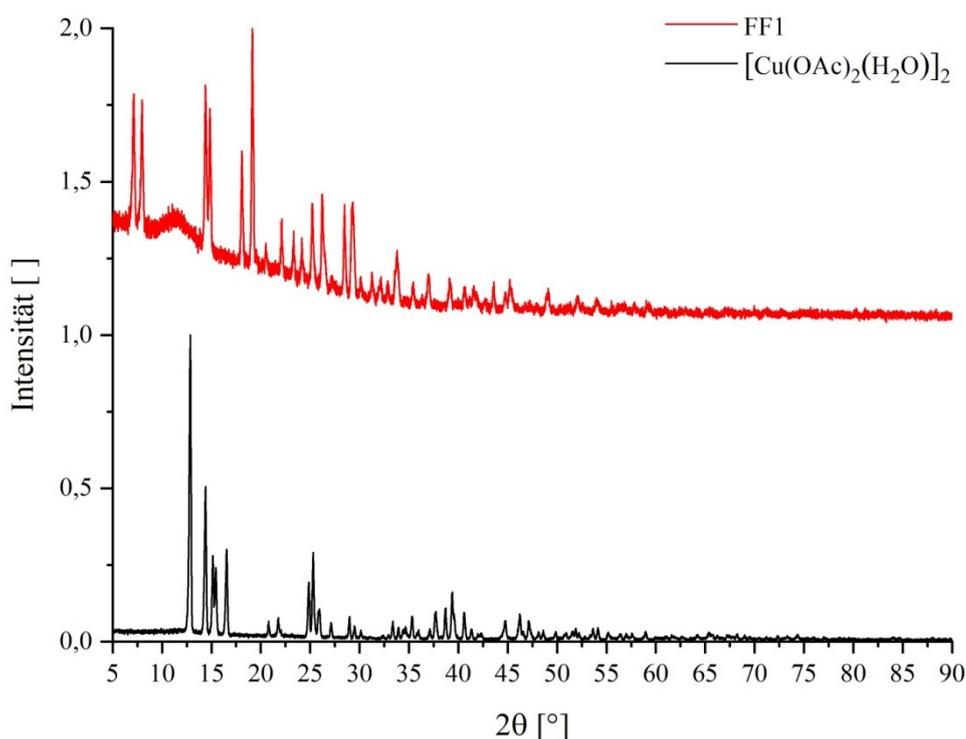


Abbildung 5. Pulverdiffraktogramme der Verbindung **FF1** und im Vergleich $[\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{H}_2\text{O})]_2$.

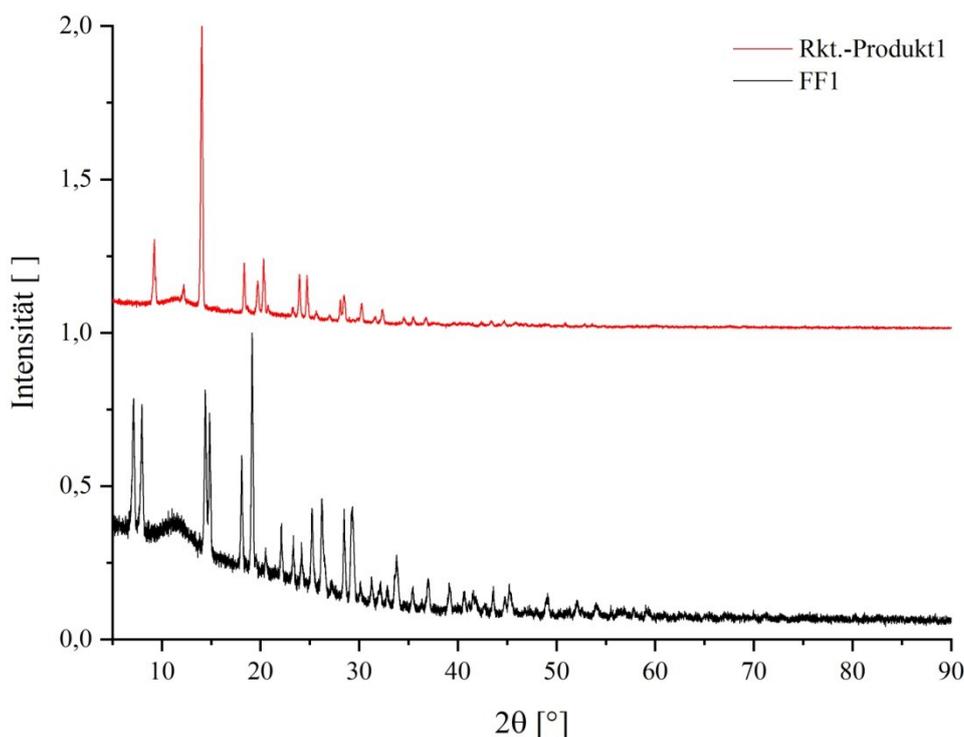


Abbildung 6. Pulverdiffraktogramm der Verbindungen **FF1** vergleichend mit dem des Reaktionsproduktes der 1-Methylimidazol-Umsetzung.

Die Kupfer(II)-acetat-Lösung wurde langsam über mehrere Tage zu der vorgelegten ionischen Flüssigkeit getropft, um messbare Einkristalle zu generieren. Dies ermöglichte eine einfache, individuelle Konzentrationseinstellung. Dabei zeigte sich, dass sich ein Kupfer(II)-imidazol-Komplex gebildet hatte. Durch die Ergebnisse aus der Diplomarbeit von A. Hinz war zu erwarten, dass die Wasser-Liganden des Kupfer(II)-acetats durch die Carboxylat-Anionen der ionischen Flüssigkeit verdrängt werden und die beiden verbleibenden BMIm⁺-Kationen als Gegenionen im Kristall vorliegen.^[1] Dies ist aber bei dieser Verbindung nicht der Fall. Es kam zu einer Auflösung der Paddle-Wheel-Struktur, da die Acetato-Liganden vollständig verdrängt wurden. Stattdessen lagerten sich wie gewünscht die Carboxylat-Anionen an, aber auch 1-Methylimidazol. Das 1-Methylimidazol stammt dabei von der unter 3.1.2 beschriebenen Zersetzungsreaktion der eingesetzten ionischen Flüssigkeit. Eine direkte Umsetzung von 1-Methylimidazol und der 4-Hydroxybenzoesäure mit Kupfer(II)-acetat führt nicht zur Bildung des Komplexes, wie das nachfolgende Pulverdiffraktogramm zeigt (Abbildung 6).

FF1 kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. In der asymmetrischen Einheit liegen ein neutrales Komplexmolekül und ein kokristallisiertes Wasser-Molekül vor (siehe Abbildung 7). Die Gitterkonstanten sind in der Tabelle 4 angegeben.

Tabelle 4. Ausgewählte kristallografische Daten von **FF1**.

Summenformel	$C_{18}H_{24}CuN_2O_{10}$
Molare Masse [g/mol]	491,93
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	$P2_12_12_1$ (Nr. 19)
Z	4
T [K]	123
a [Å]	6,9630(1)
b [Å]	12,0945(3)
c [Å]	24,3213(5)
V [Å ³]	2048,19(7)
GOF in F^2	1,067
R_1 [$I > 2\sigma(I)$] ^[a]	0,0256
wR_2 [$I > 2\sigma(I)$] ^[b]	0,0584
R_1 (alle Daten) ^[a]	0,0306
wR_2 (alle Daten) ^[b]	0,0611
$A; B$ ^[b]	0,0284; 0,5105

$$[a] R_1 = \frac{\sum |F_o| - |F_c|}{\sum |F_o|}; [b] wR_2 = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum w(F_o^2)^2}}; w = \frac{1}{(\sigma^2 F_o^2 + (AP)^2 + BP)}; P = \frac{(F_o^2 + 2F_c^2)}{3}$$

Im diskreten Komplex-Anion von **FF1** ist das Kupfer(II)-Ion insgesamt fünffach von jeweils einem Carboxylat-O-Atom der beiden 4-Hydroxybenzoat-, dem N-Atom des 1-Methylimidazol- und den beiden O-Atomen der koordinierten Wasser-Liganden koordiniert. Die beiden 4-Hydroxybenzoato-Liganden liegen in trans-Stellung zueinander und schirmen mit ihrem zweiten nicht koordinierten Sauerstoffatom der Carboxylgruppe den sechsten Koordinationsplatz des Kupfer(II)-Ions ab, wie in Abbildung 7 zu sehen.

Dieses Verhalten zeigt sich auch im Tri-aqua-di-4-hydroxybenzoato-kupfer(II) Trihydrat.^[185]

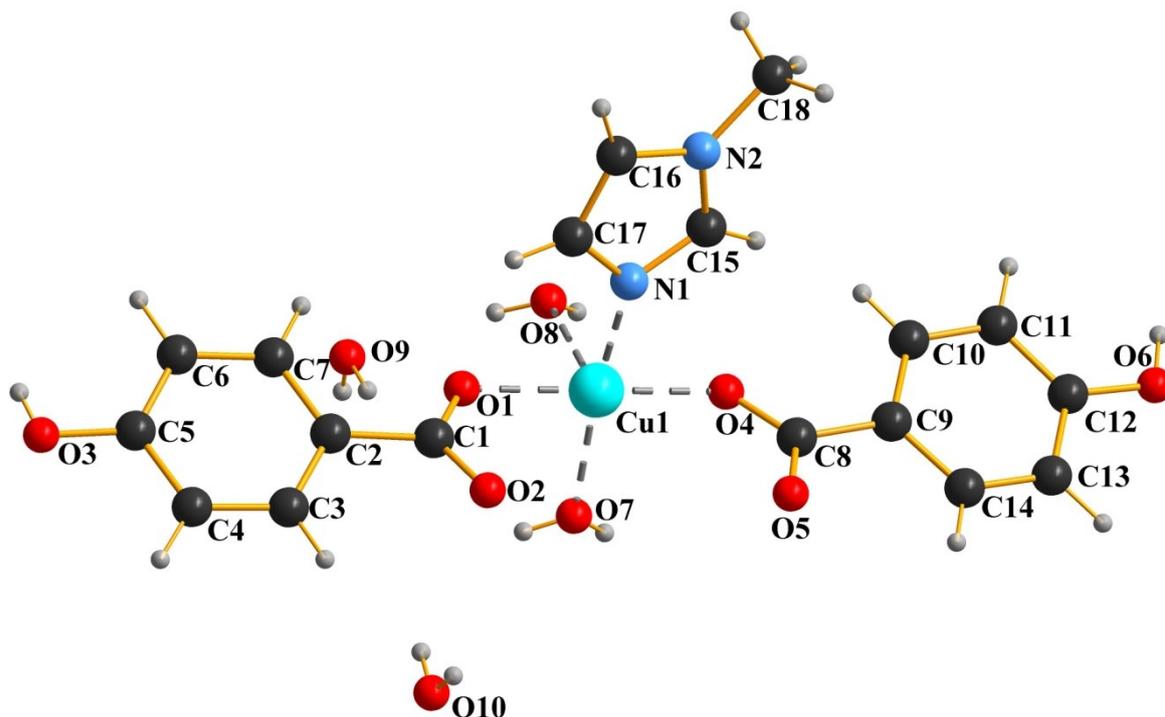


Abbildung 7. Ball-and-Stick-Modell von FF1.

Ausgewählte Atomabstände und -winkel sind in den Tabellen 5 und 6 aufgeführt. Es zeigt sich, dass die beiden Hydroxybenzoato-Liganden nicht ideal planar gegenüberliegen. Es ergibt sich mit dem Kupfer(II)-Ion ein Winkel von $174,17(6)^\circ$. Dieser Winkel könnte mit den Abstoßungskräften zwischen den beiden anderen Sauerstoffatomen der Carboxylgruppe erklärt werden. Dadurch kommt es auch zu einer deutlichen Abweichung der Linearität zwischen O7 des einen Wassermoleküls und N1 des 1-Methylimidazols, welche mit dem Kupfer(II)-Ion einen Winkel von $166,55(6)^\circ$ bilden. Zusammen mit dem zweiten Wasser-Liganden bildet sich um das Kupfer(II)-Ion eine verzerrte quadratisch-pyramidale Koordinationsumgebung aus, siehe Abbildung 8.

Tabelle 5. Ausgewählte Atomabstände in **FF1**.

Molekülgruppe	Atome	Abstände [Å]
Wasser	Cu1-O8	2,316(2)
Carboxylgruppe	Cu-O _{Bereich}	1,972(1)-1,973(1)
	Cu-O _{Durchschnitt}	1,973
Wasser	Cu1-O7	1,959(1)
1-Methylimidazol	Cu1-N1	1,970(2)
Carboxylgruppe, bindendes O	C-O _{Bereich}	1,254(2)-1,255(2)
	C-O _{Durchschnitt}	1,255
Carboxylgruppe, nicht bindendes O	C-O _{Bereich}	1,278(2)-1,281(2)
	C-O _{Durchschnitt}	1,280
1-Methylimidazol	N-C _{Bereich}	1,326(2)-1,382(2)
	N-C _{Durchschnitt}	1,355
	N2-C18	1,463(3)

Tabelle 6. Ausgewählte Atomwinkel in **FF1**.

Molekülgruppe	Atome	Winkel [°]
Cu(II)-Ion, trans-Liganden	O4-Cu1-O1	174,17(6)
	O7-Cu1-N1	166,55(6)
Cu(II)-Ion, cis-Liganden	O-Cu-O _{Bereich}	88,62(6)-88,97(6)
	O-Cu-O _{Durchschnitt}	88,80
	N-Cu-O _{Bereich}	91,23(6)-92,35(6)
	N-Cu-O _{Durchschnitt}	91,79
Carboxylgruppe	O-C-O	124,3(2)
1-Methylimidazol, 5-Ring	C-N-C _{Bereich}	105,8(2)-107,5(2)
	C-N-C _{Durchschnitt}	106,7
1-Methylimidazol, Methylgruppe	C-N-C _{Bereich}	126,1(2)-126,4(2)
	C-N-C _{Durchschnitt}	126,3

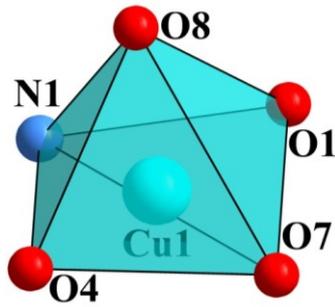


Abbildung 8. Koordinationsumgebung des Cu(II)-Ions in **FF1**.

Wie für diese Anordnung charakteristisch sind die Bindungsabstände der in der quadratischen Ebene liegenden Atome (O1, O4, O7 und N1) deutlich kleiner, als der Bindungsabstand von der Spitze der Pyramide (O8) zu Cu1. Es ist kein signifikanter Unterschied zwischen den Bindungslängen des Sauerstoffatoms der Hydroxybenzoato-Liganden und dem Stickstoff des 1-Methylimidazols zu erkennen. Das Sauerstoffatom O7 des Wassermoleküls besitzt den geringsten Abstand zum Kupfer(II)-Ion, aber der Unterschied zu den anderen Bindungslängen ist sehr gering und kann daher nicht sicher als Trend gesehen werden. Die Cu-O-Abstände liegen im erwarteten Rahmen, da sie zum Beispiel gut mit denen im Tri-aqua-di-4-hydroxybenzoato-kupfer(II) Trihydrat übereinstimmen.^[185] Das Wassermolekül stellt einen sterisch viel weniger anspruchsvollen Liganden dar, was den minimal kürzeren Abstand erklären könnte. Die negative Ladung der Carboxylgruppe ist nahezu gleichmäßig zwischen den beiden Sauerstoffatomen verteilt, wie die fast identischen Bindungslängen zum Kohlenstoffatom C1 bzw. C2 zeigen.

Zwischen den kokristallisierten Wassermolekülen und den Hydroxyl-Gruppen der 4-Hydroxybenzoato-Liganden können Wasserstoffbrückenbindungen diskutiert werden. Diese erklären auch, warum es nicht zu einer Wechselwirkung zwischen den Hydroxyl-Gruppen und dem Kupfer(II)-Ionen gekommen ist, wodurch sich eine Kettenstruktur hätte bilden können. Es wäre daher interessant in Erfahrung zu bringen, ob solch eine Kettenstruktur gebildet wird, wenn die beiden kokristallisierten Wassermoleküle entfernt werden. Auch zwischen den Wasser-Liganden und den Carboxylgruppen ist eine Wechselwirkung wahrscheinlich. Die Bindungsdaten der möglichen Wasserstoffbrückenbindungen sind in Tabelle 7 dargestellt.

Tabelle 7. Daten möglicher Wasserstoffbrückenbindungen in **FF1**.

$D-H\cdots A$	$D\cdots A$ [Å]	$D-H\cdots A$ [°]
O3–H3A \cdots O10	2,665(2)	161(3)
O6–H6A \cdots O9	2,719(2)	163(3)
C15–H15 \cdots O3	3,103(2)	115(2)
C18–H18A \cdots O6	3,463(3)	154(3)
C18–H18B \cdots O3	3,154(3)	114(2)
C17–H17 \cdots O6	3,263(2)	138(2)
O7–H7A \cdots O2	2,661(2)	166(3)
O7–H7B \cdots O5	2,665(2)	178(4)
O8–H8A \cdots O10	2,856(2)	158(3)
O8–H8B \cdots O9	2,926(2)	154(3)
O9–H9A \cdots O1	2,910(2)	143(3)
O9–H9A \cdots O5	3,171(2)	129(3)
O9–H9B \cdots O2	2,813(2)	158(4)
O10–H10A \cdots O5	2,830(2)	157(4)
O10–H10B \cdots O4	2,870(2)	154(3)

Das Packungsbild (Abbildung 10) zeigt, dass in \vec{c} -Richtung abwechselnd Schichten aus 4-Hydroxybenzoato-Liganden mit parallel zueinander angeordneten Phenylringen und Schichten aus [Cu(Mim)(H₂O)₂]-Einheiten.

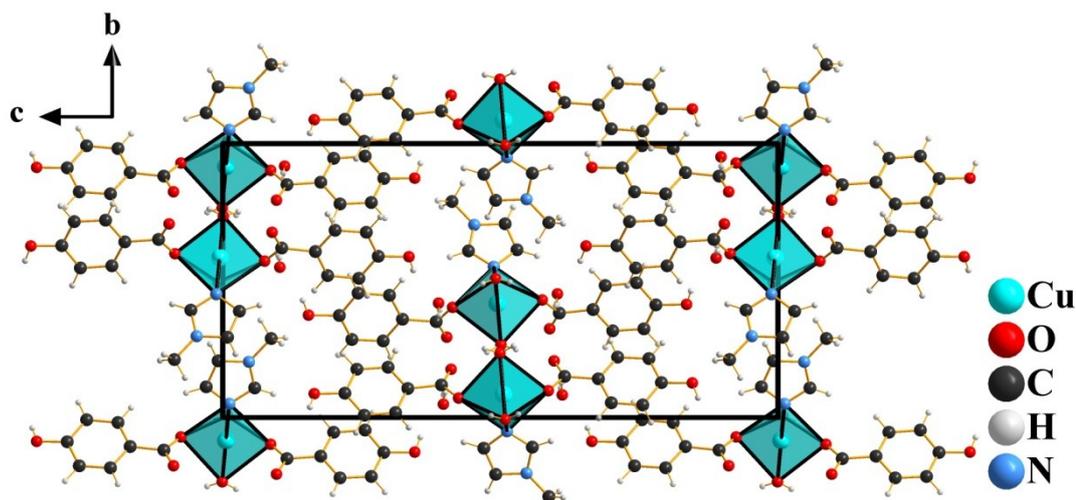


Abbildung 9. Packungsbild von FF1 entlang der kristallografischen \vec{a} -Achse.

3.2.2 [Cu(IPHTh)₂(MIm)₂] (FF2)

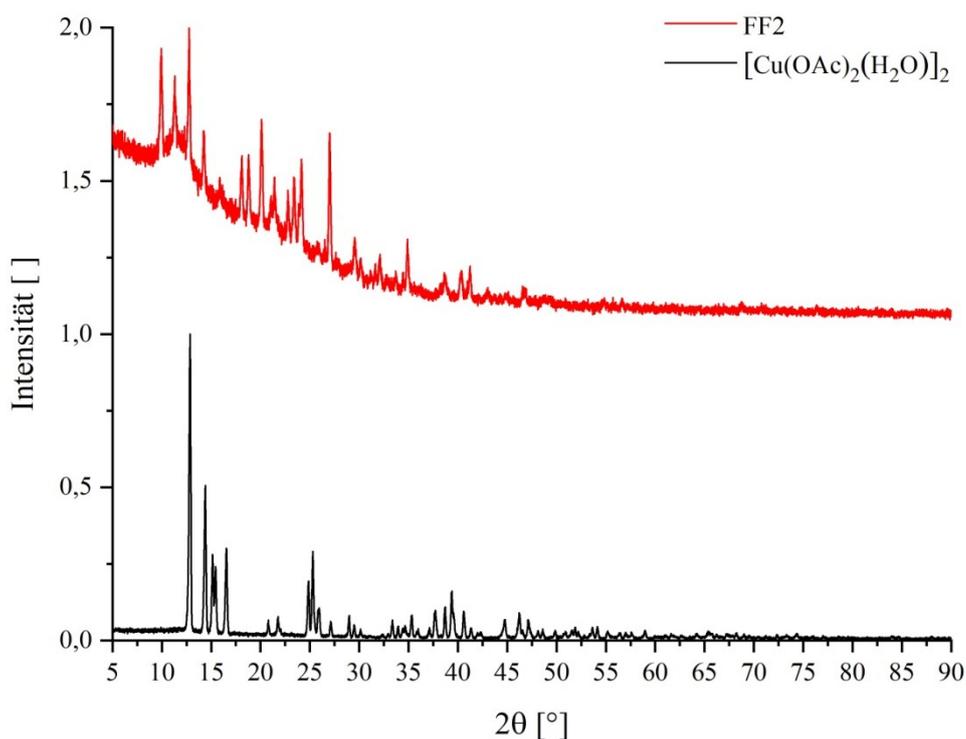


Abbildung 10. Pulverdiffraktogramme der Verbindung **FF2** und im Vergleich $[\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$.

Für die Synthese von Di-isophthalato-di-1-methylimidazol-kupfer(II) (**FF2**) wurde die ionische Flüssigkeit (BMIm)(IPHTh) mit Kupfer(II)-acetat in analoger Weise wie **FF1**

(Kap. 3.2.1) umgesetzt. Schon wenige Minuten nach der Kupfer(II)-Acetat-Zugabe wurde eine Niederschlagsbildung beobachtet, welche nach spätestens einer Stunde beendet war. Das Pulverdiffraktogramm des Niederschlages bestätigte die Vermutung, dass bei dieser Reaktion das eingesetzte Kupfer(II)-Acetat umgesetzt wurde (Abbildung 10).

Um messbare Einkristalle zu erhalten wurde die Kupfer(II)-acetat-Lösung langsam über mehrere Tage zu der vorgelegten ionischen Flüssigkeit getropft. Dabei zeigte sich, dass sich wie schon bei **FF1** ein Kupfer(II)-imidazolkomplex gebildet hat. Wie bei **FF1** lagerten sich die Carboxylat-Anionen an das Kupfer(II)-Ion an, wie auch 1-Methylimidazol. Das 1-Methylimidazol stammt dabei von der in Kapitel 3.1.2 beschriebenen Zersetzungsreaktion der eingesetzten ionischen Flüssigkeit. Eine Direktumsetzung von 1-Methylimidazol und der Isophthalsäure mit Kupfer(II)-acetat führt ebenfalls zu **FF2**, wie die nachfolgenden Pulverdiffraktogramme zeigen (Abbildung 11).

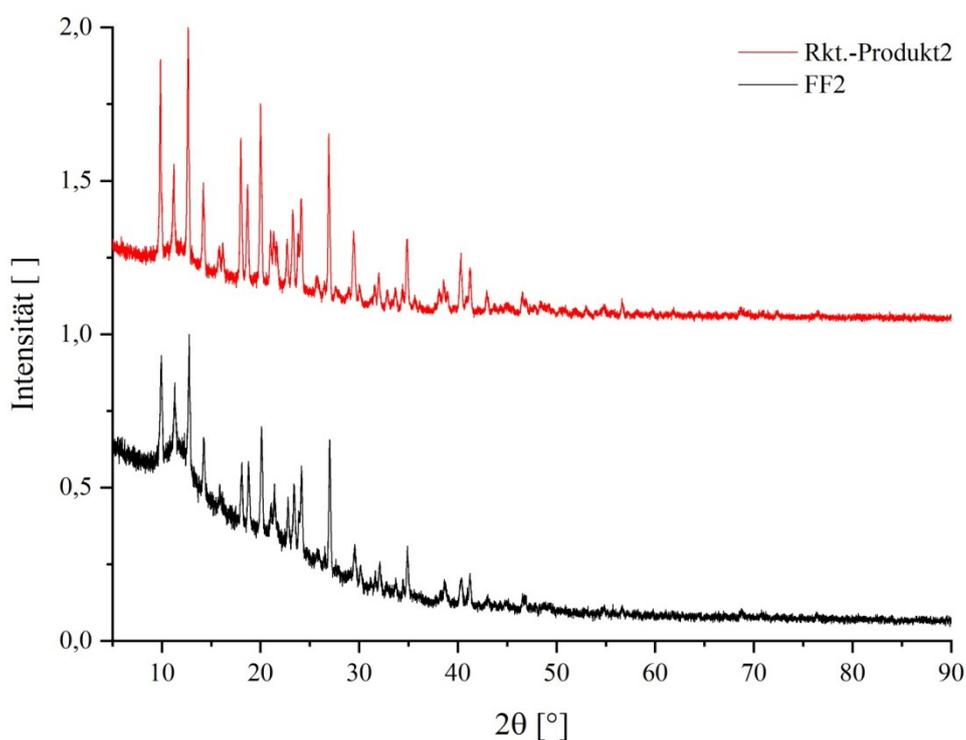


Abbildung 11. Pulverdiffraktogramm der Verbindung **FF2** vergleichend mit dem des Reaktionsproduktes der 1-Methylimidazol-Umsetzung.

FF2 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit besteht aus einem Kupfer(II)-Ion mit jeweils einem Isophthalat- und einem 1-Methylimidazol-Liganden. Das Kupfer(II)-Ion liegt auf

einem Inversionszentrum. Die Gitterkonstanten und andere ausgewählte Kristall- und Strukturverfeinerungsdaten sind in der Tabelle 8 zusammengefasst.

Tabelle 8. Ausgewählte kristallografische Daten von **FF2**.

Summenformel	C ₂₄ H ₂₂ CuN ₄ O ₈
Molare Masse [g/mol]	557,99
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P2₁/c</i> (Nr. 14)
<i>Z</i>	2
<i>T</i> [K]	123
<i>a</i> [Å]	8,8729(4)
<i>b</i> [Å]	13,8555(5)
<i>c</i> [Å]	9,3614(3)
β [°]	97,913(1)
<i>V</i> [Å ³]	1139,92(8)
GOF in <i>F</i> ²	1,044
<i>R</i> ₁ [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0,0329
<i>wR</i> ₂ [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0,0817
<i>R</i> ₁ (alle Daten)	0,0428
<i>wR</i> ₂ (alle Daten)	0,0890
<i>A</i> ; <i>B</i>	0,0357; 1,1438

$$[a] R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}; [b] wR_2 = \sqrt{\frac{|\sum w(F_o^2 - F_c^2)|^2}{\sum w(F_o^2)^2}}; w = \frac{1}{(\sigma^2 F_o^2 + (AP)^2 + BP)}; P = \frac{(F_o^2 + 2F_c^2)}{3}$$

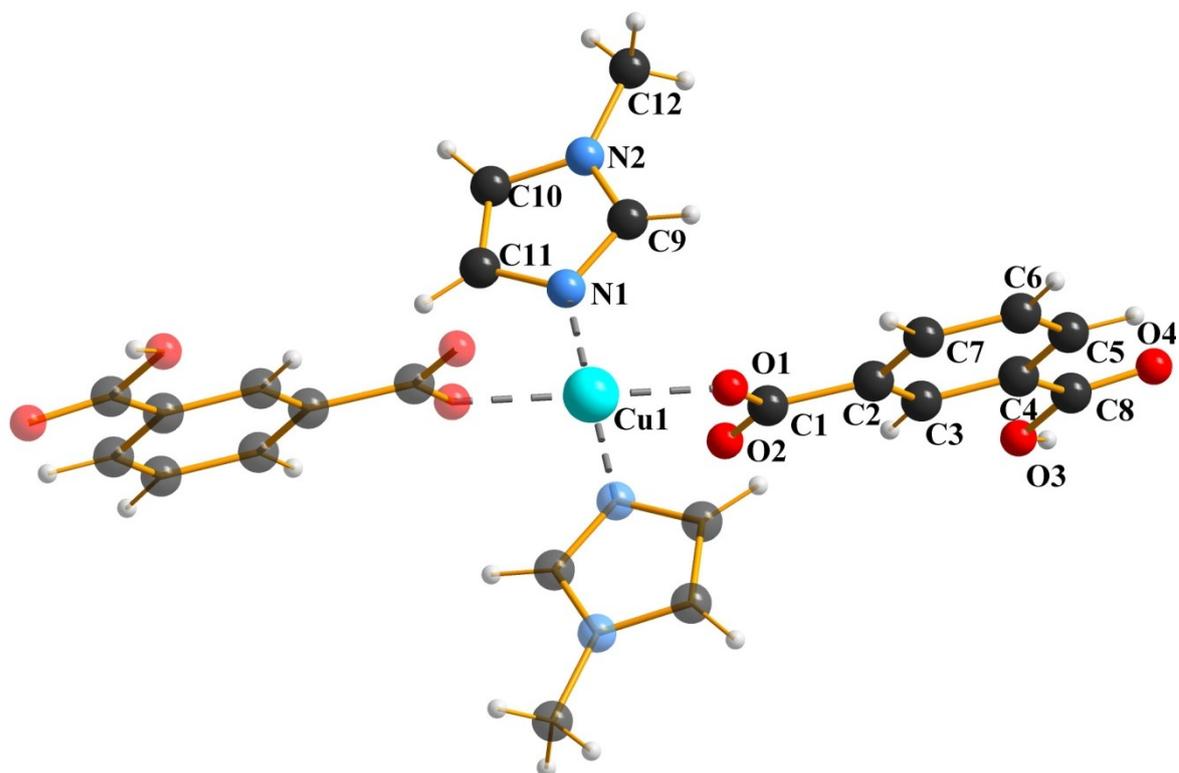


Abbildung 12. Ball-and-Stick-Modell von **FF2**.

Die Kupfer(II)-Ionen im Komplex **FF2** sind vierfach koordiniert von jeweils einem N-Atom der 1-Methylimidazol-Liganden und jeweils einem Carboxylat-O-Atom (O1) der Isophthalato-Liganden, wie Abbildung 12 zeigt. Da die Kupfer(II)-Ionen auf einem Inversionszentrum liegen, befinden sich die beiden Isophthalato-Liganden in trans-Stellung zueinander, wie auch die beiden 1-Methylimidazol-Liganden. Die O3-Sauerstoffatome zweier weiterer Isophthalat-Ionen sind mit erheblich längeren Cu-O-Abständen als Cu1-O1 (2,756(2) Å vs. 1,954(1) Å) an den Spitzen eines stark gestreckten CuN_2O_4 -Oktaeders angeordnet, siehe Abbildung 13. Sie werden als nicht bindend eingestuft.^[186] Dieses Verhalten ist für Kupfer(II)-Verbindungen nicht untypisch, so tritt es unter anderem auch beim Kupfer(II)-sulfat auf.

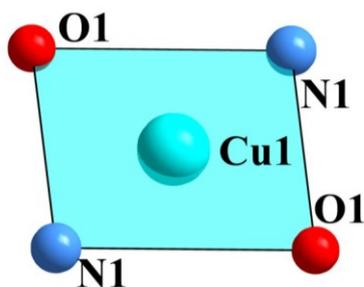


Abbildung 13. Koordinationsumgebung des Cu(II)-Ions in **FF2**.

Die vier Liganden bilden ein fast ideales Quadrat mit den Winkeln $89,32(4)^\circ$ und $90,67(4)^\circ$, da die Unterschiede in den Bindungslängen zwischen dem koordinierten N-Atom des 1-Methylimidazol-Liganden und dem koordinierten O-Atom des Isophthalato-Liganden gering sind, wie schon bei **FF1** beobachtet.

Tabelle 9. Ausgewählte Atomabstände in **FF2**.

Molekülgruppe	Atome	Abstände [\AA]
Carboxylgruppe, nicht bindend	Cu1-O3	2,756(2)
Carboxylgruppe, bindend	Cu1-O1	1,954(1)
1-Methylimidazol	Cu1-N1	1,977(1)
Carboxylgruppe, bindendes O	C1-O1	1,273(2)
Carboxylgruppe, nicht bindendes O	C1-O2	1,248(2)
Carboxylgruppe, nicht bindend, ww	C8-O3	1,321(2)
Carboxylgruppe, nicht bindend, nicht ww	C8-O4	1,213(2)
1-Methylimidazol, Ring	N-C _{Bereich}	1,330(2)-1,377(2)
	N-C _{Durchschnitt}	1,355
1-Methylimidazol, Methylgruppe	C12-N2	1,459(2)

Ausgewählte Atomabstände und -winkel sind in den Tabellen 9 und 10 aufgelistet. Die negative Ladung der am Kupfer(II)-Ion koordinierten Carboxylgruppe ist nahezu gleichmäßig zwischen den beiden Sauerstoffatomen verteilt, wie die fast identischen Bindungslängen zum Kohlenstoffatom C1 zeigen. Bei der nicht koordinierten Carboxylgruppe ist der Doppelbindungscharakter zwischen C8 und O4 stärker ausgeprägt, als zwischen C8 und O3. Daher lässt sich vermuten, dass die negative Ladung hauptsächlich bei O3 liegt, welches mit dem Kupfer(II)-Ion wechselwirkt. Durch diese

Wechselwirkung entstehen Stränge entlang der \vec{b} -Achse, wie Abbildung 14 zeigt. Die Kupfer(II)-Ionen befinden sich dabei in der Mitte der Stränge. Nach außen hin werden die Stränge durch die 1-Methylimidazol-Liganden abgegrenzt.

Tabelle 10. Ausgewählte Atomwinkel in **FF2**.

Molekülgruppe	Atome	Winkel [°]
Cu(II)-Ion, cis-Liganden	N-Cu-O _{Bereich}	89,75(5)-90,25(5)
	N-Cu-O _{Durchschnitt}	90
Carboxylgruppe, bindend	O1-C1-O2	125,7(1)
Carboxylgruppe, nicht bindend	O3-C8-O4	123,7(1)
1-Methylimidazol, Ring	C-N-C _{Bereich}	105,9(1)-107,6(1)
	C-N-C _{Durchschnitt}	106,8
1-Methylimidazol, Methylgruppe	C-N-C _{Bereich}	125,2(2)-127,1(2)
	C-N-C _{Durchschnitt}	126,2

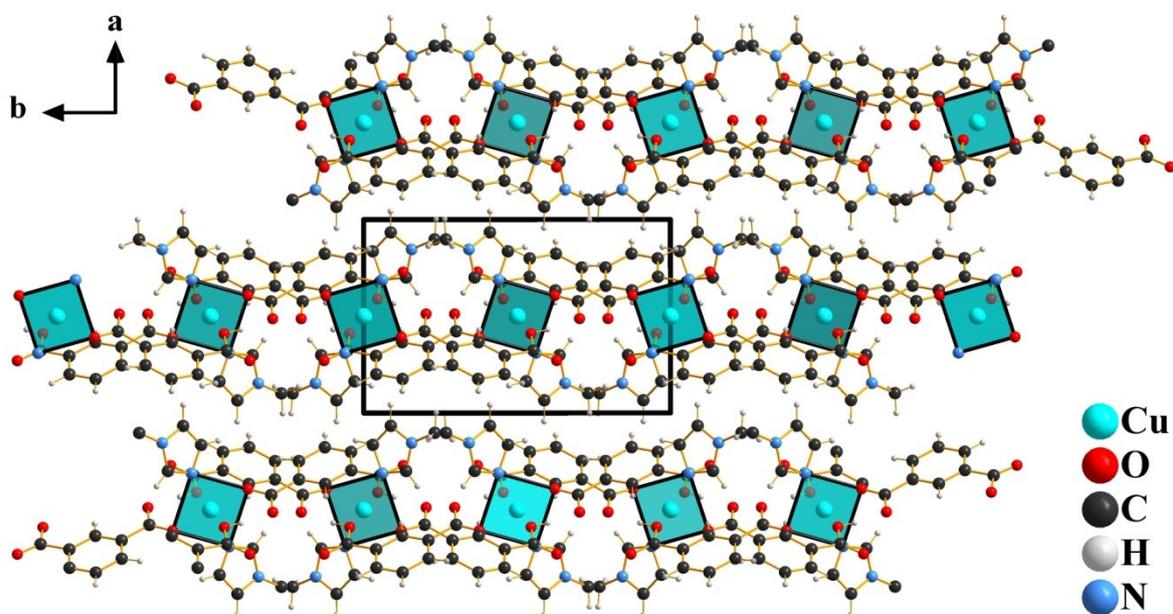


Abbildung 14. Packungsbild von **FF2** entlang der kristallografischen \vec{c} -Achse.

Wie die Tabelle 11 zeigt, können Wechselwirkungen zwischen der Methylgruppe des 1-Methylimidazols und den Isophthalaten diskutiert werden, dabei handelt es sich aber nicht um typische Wasserstoffbrückenbindungen. Eine Wasserstoffbrückenbindung kann zwischen dem O2 des koordinierten Isophthalat und dem O3 des nicht koordinierten

Isophthalats diskutiert werden. Diese Wechselwirkung trägt vermutlich zur Stabilität der Stränge bei.

Tabelle 11. Daten möglicher Wasserstoffbrückenbindungen in **FF2**.

$D-H\cdots A$	$D\cdots A$ [Å]	$D-H\cdots A$ [°]
N3—H3B \cdots O2	2,544(2)	172(3)
C9—H9 \cdots O2	3,273(2)	152(2)
C12—H12A \cdots O4	3,372(2)	154(3)
C12—H12B \cdots O4	3,156(2)	142(3)

3.2.3 [Cu(TPA)(H₂O)(MIm)₂] (FF3)

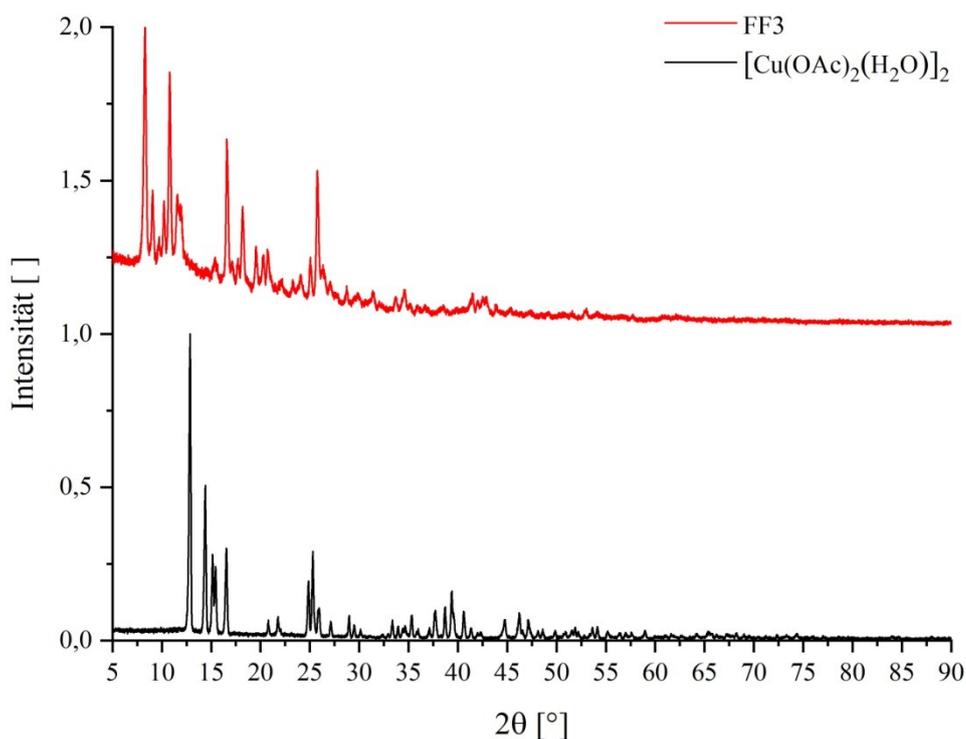


Abbildung 15. Pulverdiffraktogramm der Verbindung **FF3** und im Vergleich $[Cu(OAc)_2(H_2O)_2]$.

Analog zur Synthese von **FF1** (Kap. 3.2.1) wurde die ionische Flüssigkeit (BmIm)₂(TBA) mit Kupfer(II)-acetat umgesetzt, um Aqua-di-1-methylimidazol- μ -terephthalato-kupfer(II) (**FF3**) zuzusynthetisieren. Nach wenigen Minuten war die Bildung eines feinkristallinen

Niederschlags zu beobachten. Das von dem Niederschlag aufgenommene Pulverdiffraktogramm bestätigte die Vermutung, dass bei dieser Reaktion das eingesetzte Kupfer(II)-Acetat umgesetzt wurde (Abbildung 15).

Mittels Diffusionsansätzen konnten Einkristalle gezüchtet werden. Dabei zeigte sich wie auch schon für **FF1** und **FF2**, dass sich ein Kupfer(II)-imidazol-Komplex gebildet hat. Es kam zu einer Auflösung der Paddle-Wheel-Struktur, da die Acetato-Liganden vollständig verdrängt wurden. Stattdessen lagerten sich wie gewünscht die Carboxylat-Anionen an, aber auch 1-Methylimidazol. Das 1-Methylimidazol stammt dabei von der in Kapitel 3.1.2 beschriebenen Zersetzungsreaktion der eingesetzten ionischen Flüssigkeit. Eine Direktumsetzung von 1-Methylimidazol und der Terephthalsäure mit Kupfer(II)-acetat führte nicht zur Bildung von **FF3**, wie die nachfolgenden Pulverdiffraktogramme zeigen (Abbildung 16).

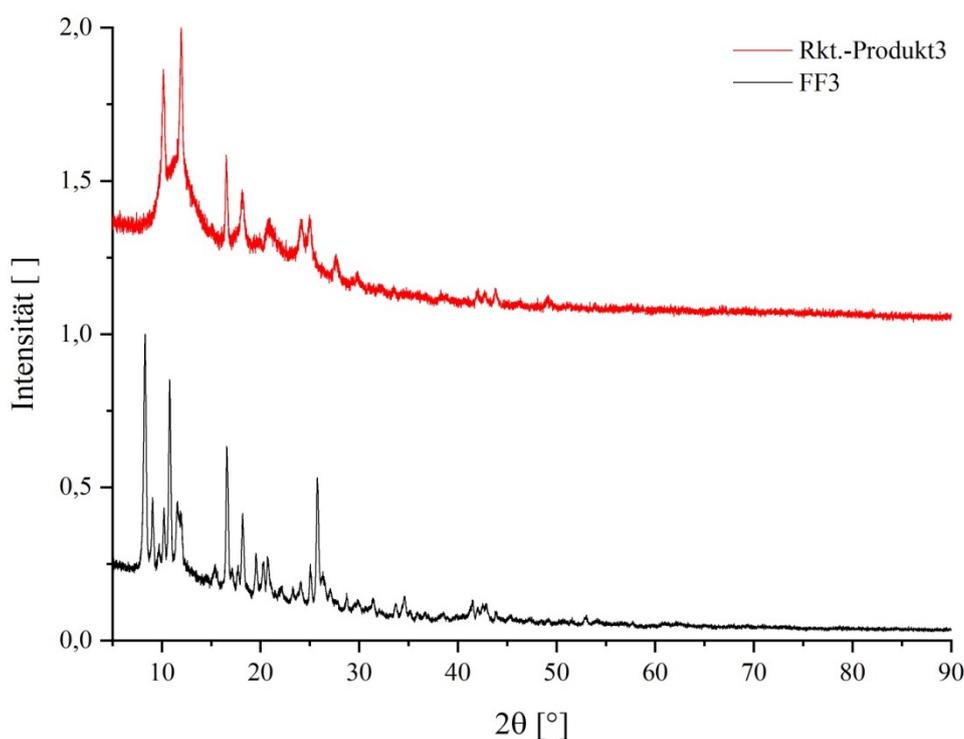


Abbildung 16. Pulverdiffraktogramm der Verbindung **FF3** vergleichend mit dem des Reaktionsproduktes der 1-Methylimidazol-Umsetzung.

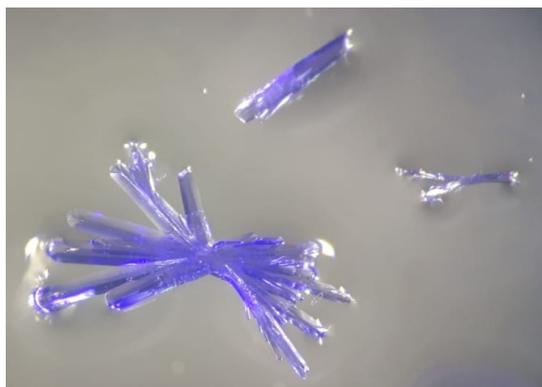


Abbildung 17. Eine Auswahl an Kristallen von **FF3**.

Die schnelle Kristallisation der Verbindung erschwerte das Generieren von Einkristallen, die sich für eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse eignen. **FF3** kristallisiert dabei als sehr feine Nadeln (Abbildung 17), unabhängig davon welche Lösungsmittel verwendet wurden. Daher ist es schwierig eine gute Einkristall-Röntgenstrukturanalyse durchzuführen. Die erhobenen Daten reichten nicht für eine vollständige Aufklärung der Struktur, weshalb auf eine nähere Diskussion der Bindungssituation verzichtet wird.

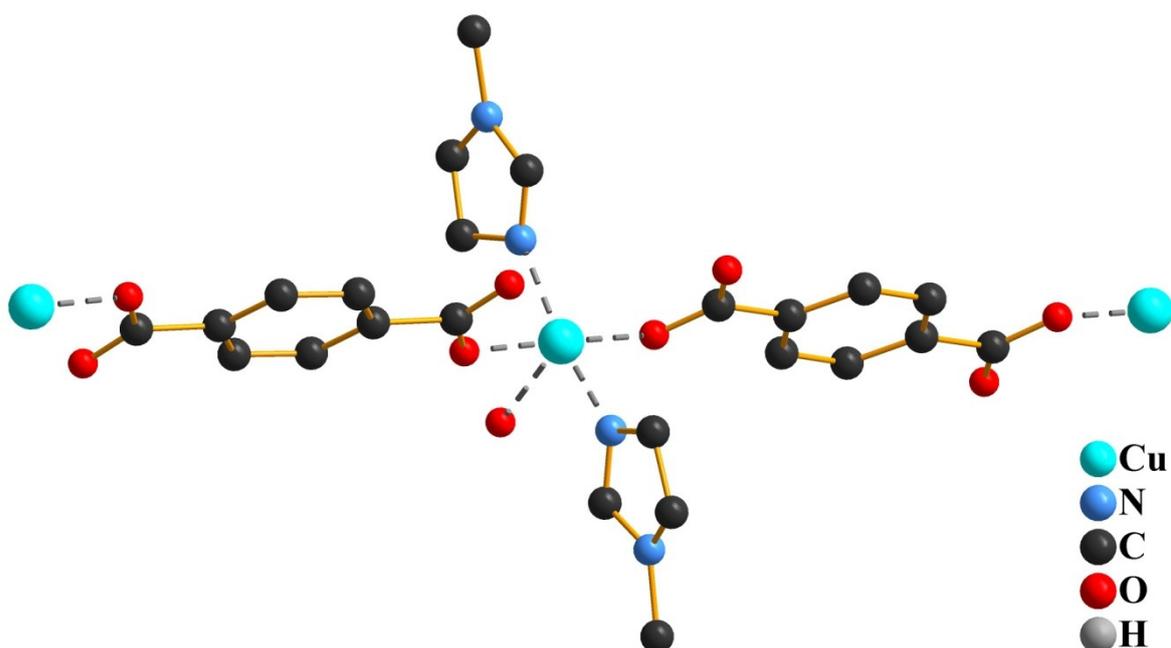


Abbildung 18. Ball-and-Stick-Modell ohne Wasserstoffatome von **FF3**.

FF3 wurde in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ verfeinert. Wie schon bei **FF1** ist das Kupfer(II)-Ion fünffach koordiniert von zwei N-Atomen der beiden trans-liegenden 1-Methylimidazol-Liganden, einem O-Atom des koordinierten Wassermoleküls und

jeweils einem O-Atom der zwei Carboxylgruppen der Terephthalato-Liganden. Die Terephthalato-Ionen koordinieren mit beiden Carboxylatgruppen an jeweils ein Kupfer(II)-Ion, wodurch eine Kettenstruktur entsteht. Das erklärt auch die Nadelform der Kristalle. Über dem sechsten Koordinationsplatz des Kupfer(II)-Ions ist wieder ein Sauerstoffatom der Carboxylatgruppe mit großem Cu-O-Abstand von durchschnittlich 3,0801 Å angeordnet, wie die Abbildung 18 zeigt. Eine Vernetzung der Ketten durch Wasserstoffbrückenbindung des koordinierten Wassermoleküls ist vorstellbar.

3.2.4 [Cu(PABA)₂(H₂O)₂(MIm)₂] (FF4)

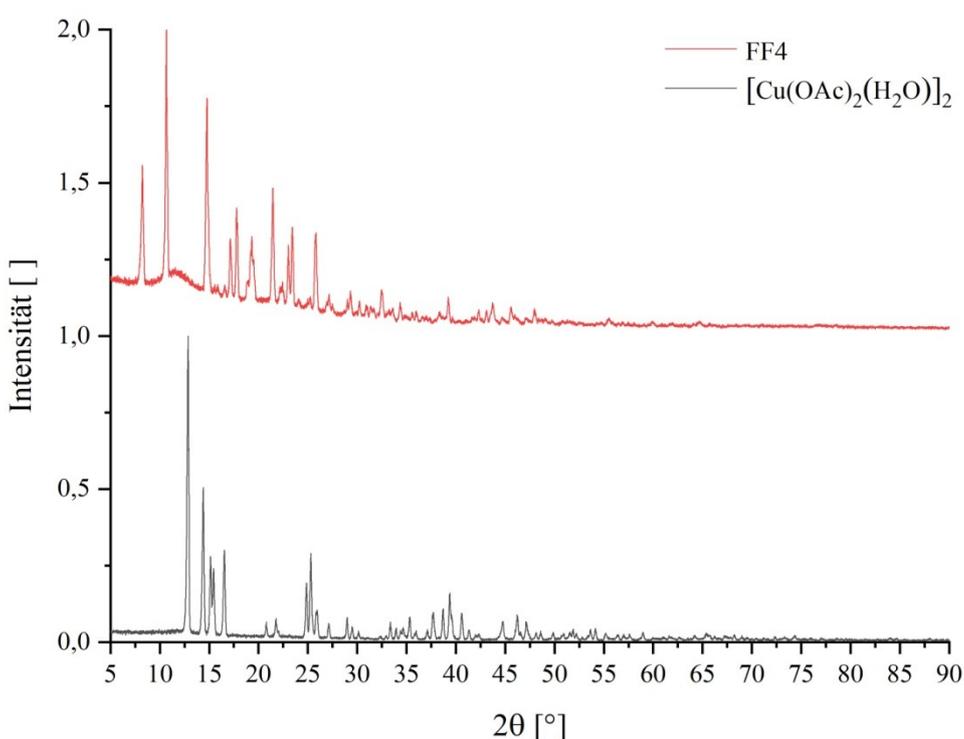


Abbildung 19. Pulverdiffraktogramme der Verbindungen **FF4** und im Vergleich [Cu(OAc)₂(H₂O)₂].

Für die Synthese von Di-4-aminobenzoato-aqua-di-1-methylimidazol-kupfer(II) (**FF4**) wurde die ionische Flüssigkeit (BMIm)(PABA) mit Kupfer(II)-acetat analog zu **FF1** (Kap. 3.2.1) umgesetzt. Nach einer halben Stunde konnte eine Niederschlagsbildung beobachtet werden, welche nach spätestens einem Tag beendet war. Ein von dem Niederschlag aufgenommenes Pulverdiffraktogramm bestätigte die Vermutung, dass es zu einer Umsetzung des Kupfer(II)-acetats gekommen ist (Abbildung 19).

Um messbare Einkristalle der Verbindung zu erhalten, wurde die Kupfer(II)-acetatlösung über mehrere Tage verteilt langsam zur ionischen Flüssigkeit hinzuge tropft. Dabei zeigte sich, dass auch hierbei ein Kupfer(II)-Imidazol-Komplex entstanden ist. Das 1-Methylimidazol stammt dabei von der im Kapitel 3.1.2 beschriebenen Zersetzungsreaktion der eingesetzten ionischen Flüssigkeit. Eine Direktumsetzung von 1-Methylimidazol und 4-Aminobenzoesäure mit Kupfer(II)-acetat führt nicht zu **FF4**, wie Abbildung 20 zeigt.

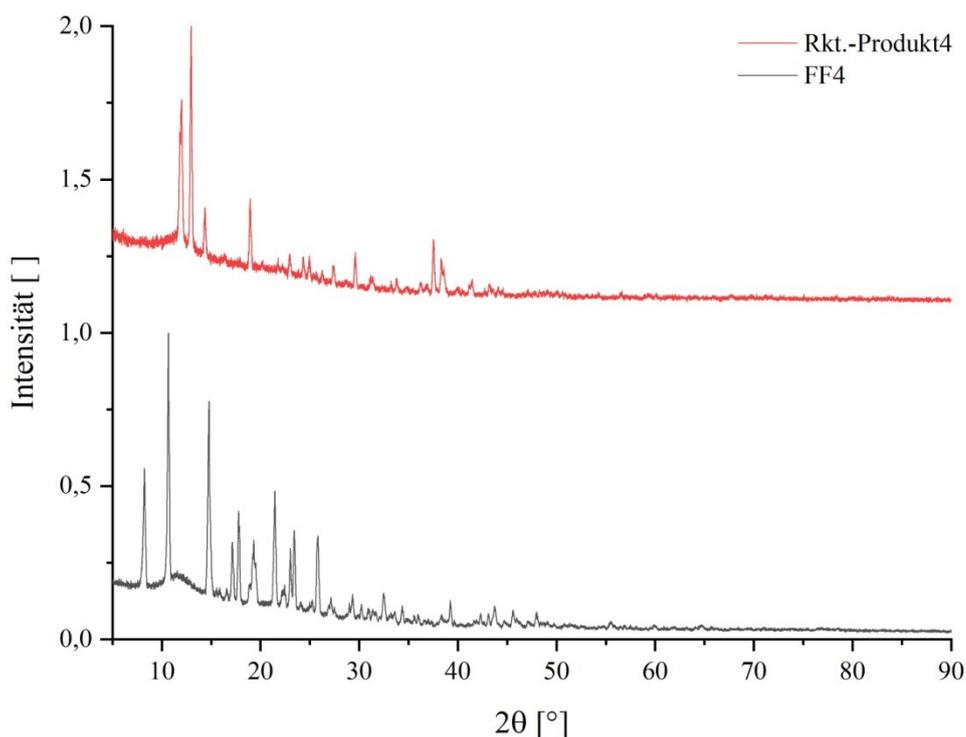


Abbildung 20. Pulverdiffraktogramm der Verbindung **FF4** vergleichend mit dem des Reaktionsproduktes der 1-Methylimidazol-Umsetzung.

Die Struktur des Komplexmoleküls **FF4** ähnelt der von **FF1**, auch in diesem Komplexmolekül sind die Kupfer(II)-Ionen insgesamt von jeweils einem N-Atom der beiden 1-Methylimidazol-Liganden, dem O-Atom eines koordinierten Wassermoleküls und jeweils einem O-Atom der Carboxylatgruppen der 4-Aminobenzoato-Liganden koordiniert.

FF4 kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $Pna2_1$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Eine Auswahl an Kristalldaten ist in Tabelle 12 zusammengefasst. In der asymmetrischen Einheit liegt ein neutrales Komplexmolekül vor.

Tabelle 12. Ausgewählte kristallografische Daten in **FF4**.

Summenformel	$C_{22}H_{26}CuN_6O_5$
Molare Masse [g/mol]	518,03
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	$Pna2_1$ (Nr. 33)
Z	4
T [K]	123
a [Å]	17,2865(3)
b [Å]	6,2426(1)
c [Å]	21,5263(3)
V [Å ³]	2322,96(6)
GOF in F^2	1,074
R_1 [$I > 2\sigma(I)$]	0,0314
wR_2 [$I > 2\sigma(I)$]	0,0711
R_1 (alle Daten)	0,0476
wR_2 (alle Daten)	0,0811
$A; B$	0,0373; 0,6145

$$[a] R_1 = \frac{\sum |F_o| - |F_c|}{\sum |F_o|}; [b] wR_2 = \sqrt{\left| \frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum w(F_o^2)^2} \right|}; w = \frac{1}{(\sigma^2 F_o^2 + (AP)^2 + BP)}; P = \frac{(F_o^2 + 2F_c^2)}{3}$$

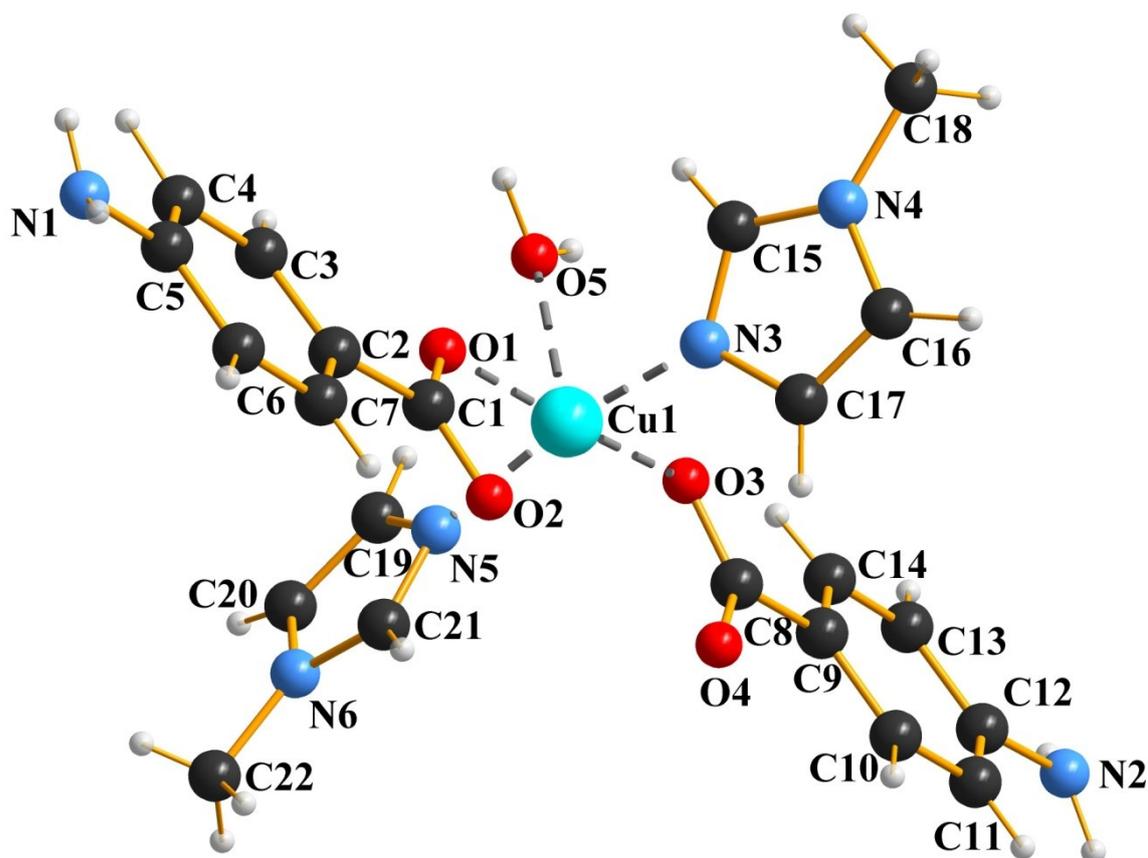


Abbildung 21. Ball-and-Stick-Modell von **FF4**.

Wie schon bei **FF1** wird die sechste Koordinationsstelle des Kupfer(II)-Ions durch die zweiten Sauerstoffatome der Carboxylgruppen der 4-Aminobenzoato-Liganden besetzt, wie in Abbildung 21 gezeigt. Allerdings befinden sich bei **FF4** im Gegensatz zu **FF1** sowohl die Benzoato- als auch die 1-Methylimidazol-Liganden in trans-Stellung zueinander.

Tabelle 13. Ausgewählte Atomabstände in **FF4**.

Molekülgruppe	Atome	Abstand [Å]
Carboxylgruppe	Cu-O _{Bereich}	1,974(2)-1,976(2)
	Cu-O _{Durchschnitt}	1,975
Wasser	Cu1-O5	2,301(2)
1-Methylimidazol	Cu1-N1	1,997(2)
Carboxylgruppe, bindendes O	C-O _{Bereich}	1,274(3)-1,276(3)
	C-O _{Durchschnitt}	1,275

Carboxylgruppe, nicht bindendes O	C-O	1,253(3)
1-Methylimidazol, 5-Ring	N-C _{Bereich}	1,313(4)-1,379(4)
	N-C _{Durchschnitt}	1,354
1-Methylimidazol, Methylgruppe	N-C	1,461(5)

Eine Auswahl an Atomabständen und -winkeln ist in den Tabellen 13 und 14 dargestellt. Es zeigt sich, dass der Doppelbindungscharakter der Carboxylgruppe fast gleichmäßig auf die beiden Sauerstoffatome verteilt ist, da sich die Bindungslängen nur minimal unterscheiden. Dennoch ist der Abstand wie erwartet zwischen den nicht koordinierenden O2 bzw. O4 zu C1 bzw. C8 etwas kürzer.

Tabelle 14. Ausgewählte Atomwinkel in **FF4**.

Molekülgruppe	Atome	Winkel [°]
Cu(II)-Ion, trans-Liganden	O1-Cu1-O3	174,27(7)
	N5-Cu1-N3	167,94(9)
Cu(II)-Ion, cis-Liganden	O-Cu-O _{Bereich}	86,6(1)-87,8(1)
	O-Cu-O _{Durchschnitt}	87,2
	N-Cu-O _{Bereich}	89,41(9)-96,96(9)
	N-Cu-O _{Durchschnitt}	92,21
Carboxylgruppe	O-C-O _{Bereich}	123,6(3)-123,8(2)
	O-C-O _{Durchschnitt}	123,7
1-Methylimidazol, 5-Ring	C-N-C _{Bereich}	105,4(2)-107,3(2)
	C-N-C _{Durchschnitt}	106,3
1-Methylimidazol, Methylgruppe	C-N-C _{Bereich}	125,8(3)-126,8(3)
	C-N-C _{Durchschnitt}	126,3

Auch bei **FF4** liegen die 4-Aminobenzoato-Liganden nicht ideal planar gegenüber, sondern bilden einen Winkel von 5.72(9)°. Das ist vergleichbar mit dem Winkel von 5.82(7)° bei **FF1**. Die Winkel der beiden 1-Methylimidazol-Liganden sind mit 12,06(8)° kleiner als bei **FF1**, wo ein Winkel von 13,5(1)° auftritt, allerdings handelt es sich dabei auch um zwei unterschiedliche Liganden (1-Methylimidazol und Wasser).

1-Methylimidazol ist ein sperrigerer Ligand als Wasser, wodurch der geringere Winkel hervorgerufen werden könnte. Außerdem ist die Wechselwirkung zwischen der CH-Gruppe des 1-Methylimidazols schwächer, als die des Wassers mit dem nicht koordinierten Sauerstoffatom der Carboxylgruppe der Benzoato-Liganden. Durch diesen Winkel ergibt sich eine verzerrte quadratisch pyramidale Umgebung für das Kupfer(II)-Ion, wie sie in Abbildung 22 dargestellt ist.

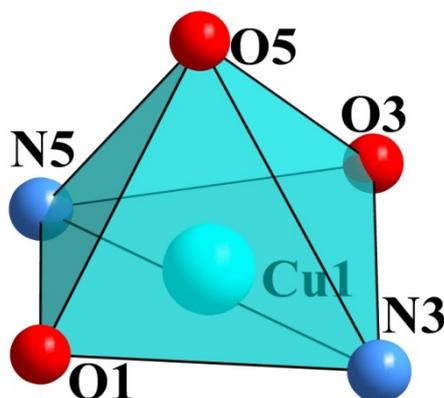


Abbildung 22. Koordinationsumgebung des Cu(II)-Ions in **FF4**.

Wie für diese Anordnung erwartet, ist der Cu-O-Abstand mit 2,301(2) Å für O5 des Wassermoleküls größer als die der in der Ebene liegenden Atome O1, O3, N3 und N5 (1,974(2)-1,997(2) Å). Diese Werte sind vergleichbar mit denen bei **FF1**, wo ein Cu-O-Abstand von 2,316(2) Å ermittelt wurde, bzw. für die in der Ebene liegenden Atome von 1,970(2) bis 1,973(1) Å. Wie schon für die anderen Verbindungen beschrieben, gibt es keinen signifikanten Unterschied in den Bindungslängen vom Kupfer(II)-Ion zu den koordinierenden O- und N-Atomen.

Die Packungsbilder (Abbildung 23 und 24) zeigen, dass es zu einer Stapelung entlang der \vec{c} -Achse kommt. Dabei zeigen die Amino-Gruppen der Benzoato-Liganden zu den Kupfer(II)-Ionen der nächsten Schicht, sodass eine lückenfreie Anordnung der Moleküle erfolgen kann. Kupfer(II)-Ionen einer Schichtfolge sind so angeordnet, dass die 1-Methylimidazol-Liganden zweier unterschiedlicher Kupfer(II)-Ionen übereinander liegen, wie in Abbildung 23 gut zu erkennen ist. Das Packungsbild entlang \vec{b} (Abbildung 24) zeigt deutlich eine Stapelung entlang der \vec{c} -Achse. Die Komplex-Moleküle sind leicht verdreht zu einander, sodass sie den Raum optimal ausfüllen und es zu keiner Lückenbildung kommt.

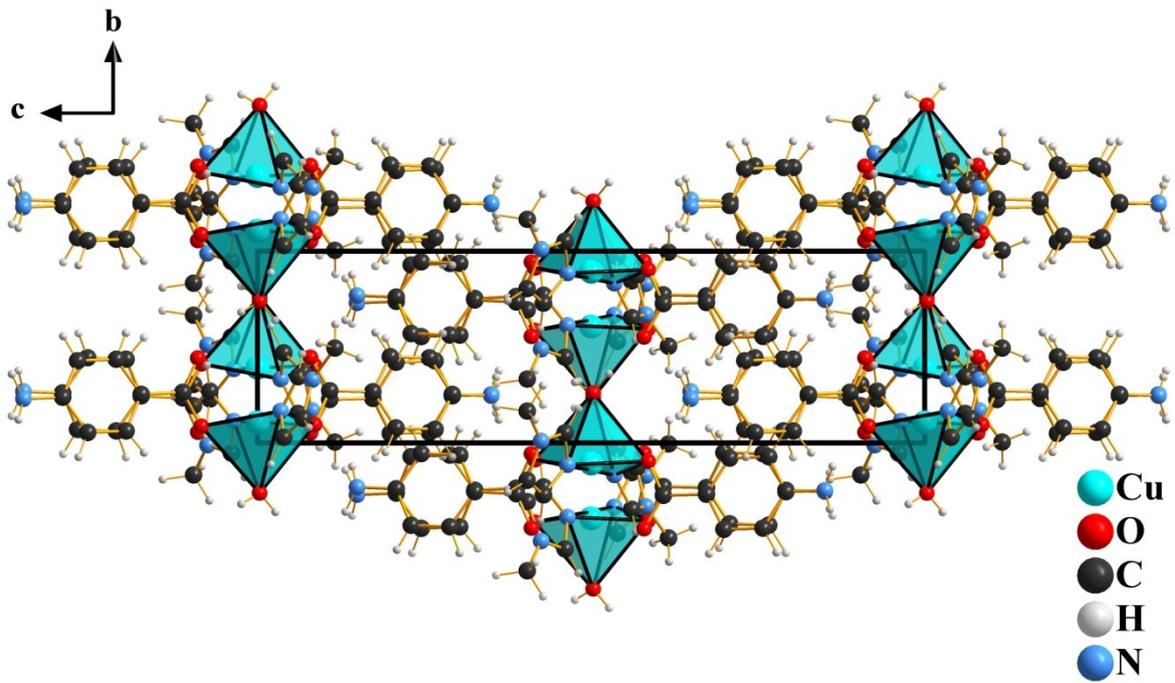


Abbildung 23. Packungsbild von FF4 entlang der kristallografischen \vec{a} -Achse.

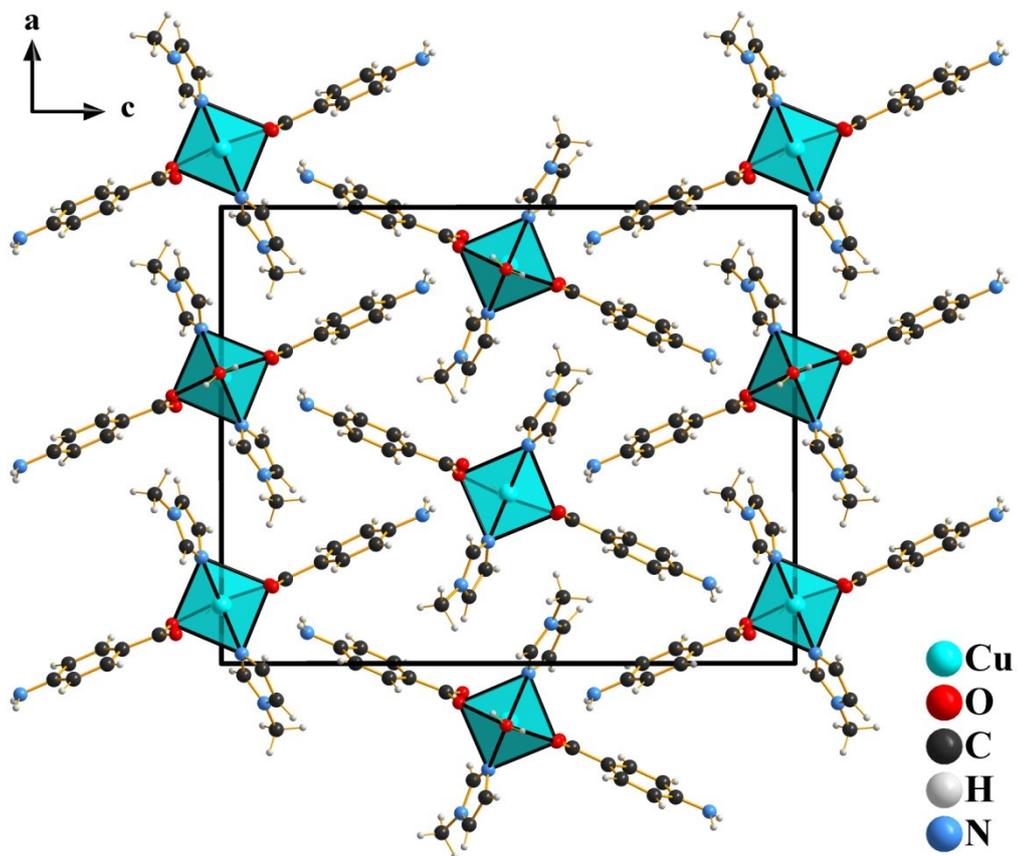


Abbildung 24. Packungsbild von FF4 entlang der kristallografischen \vec{b} -Achse.

Tabelle 15. Daten möglicher Wasserstoffbrückenbindungen in **FF4**.

$D-H\cdots A$	$D\cdots A$ [Å]	$D-H\cdots A$ [°]
N1–H1B \cdots O4	2,904(3)	159(4)
N1–H1A \cdots O3	3,100(3)	149(4)
N2–H2B \cdots O2	3,012(4)	151(4)
N2–H2A \cdots O1	3,070(3)	158(4)
C21–H21A \cdots N2	3,370(4)	144(4)
O5–H5B \cdots O2	2,750(3)	176(5)
O5–H5C \cdots O4	2,771(3)	163(4)
C18–H18B \cdots O4	3,526(5)	160(4)

Eine Liste möglicher Wasserstoffbrückenbindung ist in der Tabelle 15 zusammengestellt. Dabei zeigt sich, dass eine Wasserstoffbrückenbindung zwischen dem Sauerstoffatom O5 des Wasser-Liganden und dem nicht koordinierten Sauerstoffatom O2 des einen 4-Aminobenzoato-Liganden diskutiert werden kann.

3.2.5 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{MIm})_4]\text{Cl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**FF5**)

Für die in den folgenden Kapiteln beschriebenen Verbindungen wurden konventionelle Lösungsmittel und andere Kupfer-Ausgangsverbindungen als Kupfer(II)-acetat verwendet. Gründe hierfür waren die Löslichkeitsprobleme und die schlechte Reaktivität in ionischen Flüssigkeiten bei Verwendung von Kupfer(II)-acetat. Um für Einkristall-Strukturanalysen geeignete Einkristalle zu erhalten wurden, wie schon für die in den vorherigen Kapiteln beschriebenen Verbindungen ein Tropfansatz gewählt, bei welchem die Liganden im Überschuss vorgelegt wurden und dann über mehrere Tage hinweg konzentrierte Kupfer(II)-acetat-Lösungen hinzuge tropft wurden. Das machte eine einfachere Konzentrationskontrolle möglich, als bei Diffusionsansätzen. Über diesen Weg konnten die literaturbekannte Verbindung Di-chloro-bis(1-methylimidazol)-kupfer(II)^[187] und Tetra-1-methylimidazol-kupfer(II)-chlorid Trihydrat (**FF5**) synthetisiert werden.

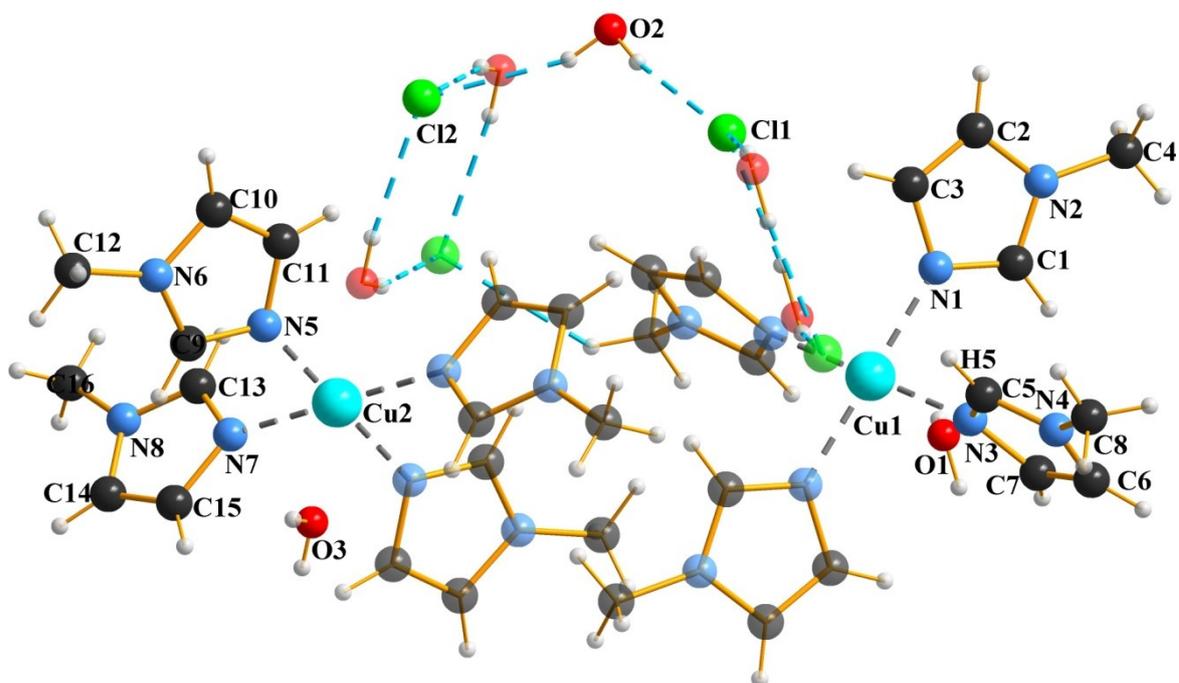


Abbildung 25. Ball-and-Stick-Modell von **FF5**.

FF5 kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Weitere Kristalldaten von **FF5** sind in der Tabelle 16 aufgelistet. Zwei halbe symmetrieunabhängige kationische Komplexmoleküle liegen in der asymmetrischen Einheit neben einem kokristallisierten Wassermolekül und zwei Chlorid-Ionen vor. In den Verbindungen *trans*-Di-chloro-bis(1-methylimidazol)-kupfer(II) Trihydrat^[187] und Di-imidazol-kupfer(II)-di-chlorid^[188] sind keine Lösungsmoleküle mit einkristallisiert. Die beiden Kupfer(II)-Ionen liegen auf einem Inversionszentrum (siehe Abbildung 25).

Tabelle 16. Ausgewählte kristallografische Daten von **FF5**.

Summenformel	$C_{16}H_{30}Cl_2CuN_8O_3$
Molare Masse [g/mol]	516,92
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (Nr. 2)
Z	2
T [K]	123

a [Å]	9,0570(4)
b [Å]	9,2156(4)
c [Å]	15,4737(7)
α [°]	99,740(2)
β [°]	105,619(2)
γ [°]	102,171(2)
V [Å ³]	1180,34(9)
GOF in F^2	1,092
R_1 [$I > 2\sigma(I)$]	0,0346
wR_2 [$I > 2\sigma(I)$]	0,0692
R_1 (alle Daten)	0,0506
wR_2 (alle Daten)	0,0747
$A; B$	0,0270; 0,8041

$$[a] R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}, [b] wR_2 = \sqrt{\left| \frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum w(F_o^2)^2} \right|}; w = \frac{1}{(\sigma^2 F_o^2 + (AP)^2 + BP)}; P = \frac{(F_o^2 + 2F_c^2)}{3}$$

Das Kupfer(II)-Ion in **FF5** ist insgesamt vierfach von jeweils einem N-Atom der 1-Methylimidazol-Liganden koordiniert. Auch im Di-chlor-bis(1-methylimidazol)-kupfer(II) Trihydrat ist das Kupfer(II)-Ion vierfach koordiniert, allerdings von jeweils einem N-Atom der zwei 1-Methylimidazol-Liganden und von beiden Chlorid-Ionen^[187], ebenso wie im Di-imidazol-kupfer(II)-chlorid^[188].

Ausgewählte Atomabstände und -winkel sind in den Tabellen 17 und 18 zusammengefasst. Wie erwartet sind die Bindungsabstände zwischen dem Kupfer(II)-Ion und den N-Atomen der 1-Methylimidazol-Liganden nahezu gleich und vergleichbar mit den Abständen in Di-chloro-bis(1-methylimidazol)-kupfer(II) Trihydrat von 1.962(4) Å und 1.975(5) Å.^[187] Im Rahmen der Standardabweichung sind die Cu-N-Abstände (Mittelwert 2,019 Å) von **FF5** mit denen literaturbekannter Komplexe vergleichbar.^[187,188] Auch die Bindungsabstände in den 1-Methylimidazol-Liganden sind vergleichbar. So liegen die C-N-Abstände bei durchschnittlich 1.35 Å in **FF5**, Di-chloro-bis(1-methylimidazol)-kupfer(II) Trihydrat^[187] und Di-imidazol-kupfer(II)-di-chlorid^[188]. Der Abstand zwischen

dem C-Atom der Methylgruppe und dem N-Atom ist etwas länger und liegt bei durchschnittlich 1.47 Å bei **FF5** und trans-Di-chloro-bis(1-methylimidazol)-kupfer(II) Trihydrat.^[187]

Tabelle 17. Ausgewählte Atomabstände in **FF5**.

Molekülgruppe	Atome	Abstand [Å]
1-Methylimidazol	Cu-N _{Bereich}	2,007(1)-2,032(1)
	Cu-N _{Durchschnitt}	2,019
Wasser	Cu-O _{Bereich}	2,446(2)-2,453(1)
	Cu-O _{Durchschnitt}	2,450
1-Methylimidazol, 5-Ring	N-C _{Bereich}	1,323(2)-1,384(2)
	N-C _{Durchschnitt}	1,360
1-Methylimidazol, Methylgruppe	N-C _{Bereich}	1,460(2)-1,466(2)
	N-C _{Durchschnitt}	1,462

Tabelle 18. Ausgewählte Atomwinkel in **FF5**.

Molekülgruppe	Atome	Winkel [°]
Cu(II)-Ion, trans-Liganden	O-Cu-O	180°
	N-Cu-N	180°
Cu(II)-Ion, cis-Liganden	N-Cu-N _{Bereich}	89,16(5)-90,84(5)
	N-Cu-N _{Durchschnitt}	90
1-Methylimidazol, 5-Ring	C-N-C _{Bereich}	105,5(1)-107,7(1)
	C-N-C _{Durchschnitt}	106,7
1-Methylimidazol, Methylgruppe	C-N-C _{Bereich}	125,4(1)-127,1(1)
	C-N-C _{Durchschnitt}	126,2

Die beiden Kupfer(II)-Ionen in **FF5** sind planar von den vier N-Atomen der 1-Methylimidazol-Liganden umgeben (siehe Abbildung 26). Durch die geringfügig unterschiedlichen Cu-N-Bindungslängen ist die CuN₄-Koordinationsgeometrie nicht exakt quadratisch. Bei dem Komplex Di-chloro-bis(1-methylimidazol)-kupfer(II) Trihydrat ist das Kupfer(II)-Ion tetraedrisch koordiniert.^[187]

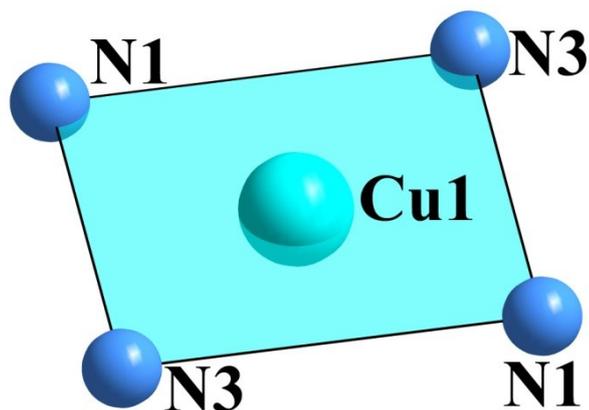


Abbildung 26. Koordinationsumgebung des Cu(II)-Ions in **FF5**.

Die beiden Wassermolekülen, die mit den vier N-Atomen der heterocyclischen Liganden zusammen ein verzerktes N_4O_2 -Oktaeder um das Kupfer(II)-Ion bilden, liegen in einem Cu-O-Abstand von $2,453(1) \text{ \AA}$, sodass eine schwache Wechselwirkung zwischen den Sauerstoffatomen und dem Kupfer(II)-Ion besteht, aber keine koordinative Cu-O-Bindungen angenommen wird.^[189]

Es können Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den beiden Wassermolekülen und den zwei Chlorid-Ionen diskutiert werden, wie die Tabelle 19 zeigt. Die Abstände liegen mit durchschnittlich $3,1 \text{ \AA}$ und durchschnittlichen Winkeln von 169° im erwarteten Rahmen für Cl-H-Wasserstoffbrückenbindungen. Auch das dritte kokristallisierte Wassermolekül ist über Wasserstoffbrückenbindungen mit den anderen Einheiten verbunden, wie Abbildung 27 zeigt. So beträgt der Abstand zwischen O2 und Cl1 bzw. Cl2 $3,164(2) \text{ \AA}$ bzw. $3,136(2) \text{ \AA}$. Auch der Winkel von $170(3)^\circ$ bestätigt diese Feststellung. Eine weitere Wasserstoffbrückenbindung kann zwischen Cl1 und C2 des 1-Methylimidazolium-Liganden diskutiert werden.

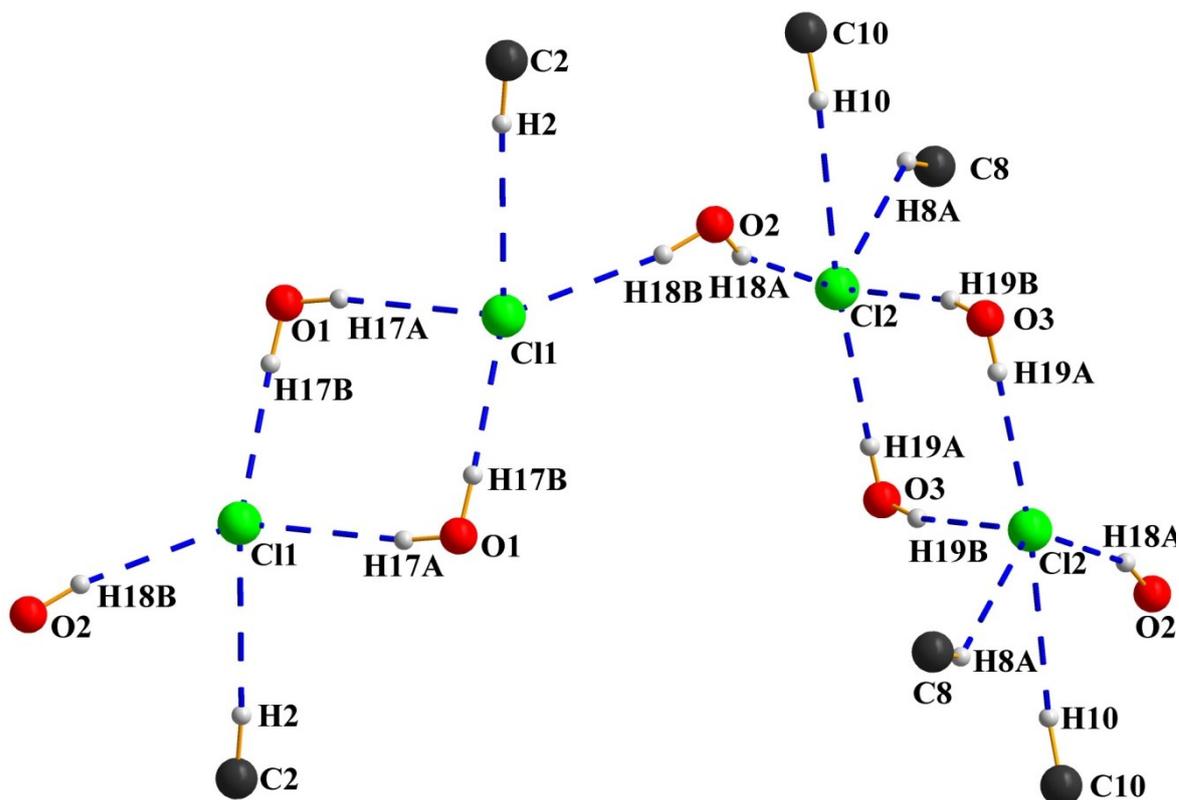


Abbildung 27. Koordinationsumgebung der Cl-Ionen in FF5.

Tabelle 19. Daten möglicher Wasserstoffbrückenbindungen in FF5.

$D-H \cdots A$	$D \cdots A$ [Å]	$D-H \cdots A$ [°]
C2–H2A···Cl1	3,644(2)	175(2)
C5–H5A···Cl1	3,703(1)	143(2)
C5–H5A···O1	3,166(2)	119(2)
C6–H6A···Cl2	3,736(2)	139(2)
C8–H8A···Cl2	3,547(2)	138(2)
C10–H10A···Cl2	3,606(2)	153(2)
C11–H11A···Cl2	3,829(2)	152(2)
C12–H12B···O2	3,362(2)	149(2)
C13–H13A···O2	3,183(2)	119(2)
C13–H13A···O3	3,056(2)	122(2)
C14–H14A···Cl1	3,750(2)	157(2)
C15–H15A···Cl2	3,803(2)	157(2)

$D-H\cdots A$	$D\cdots A$ [Å]	$D-H\cdots A$ [°]
C16–H16C \cdots O2	3,262(3)	130(2)
O1–H1B \cdots Cl1	3,120(1)	172(2)
O1–H1C \cdots Cl1	3,152(1)	170(2)
O2–H2B \cdots Cl2	3,164(2)	159(3)
O2–H2C \cdots Cl1	3,136(2)	170(3)
O3–H3B \cdots Cl2	3,136(1)	171(2)
O3–H3C \cdots Cl2	3,141(1)	165(2)

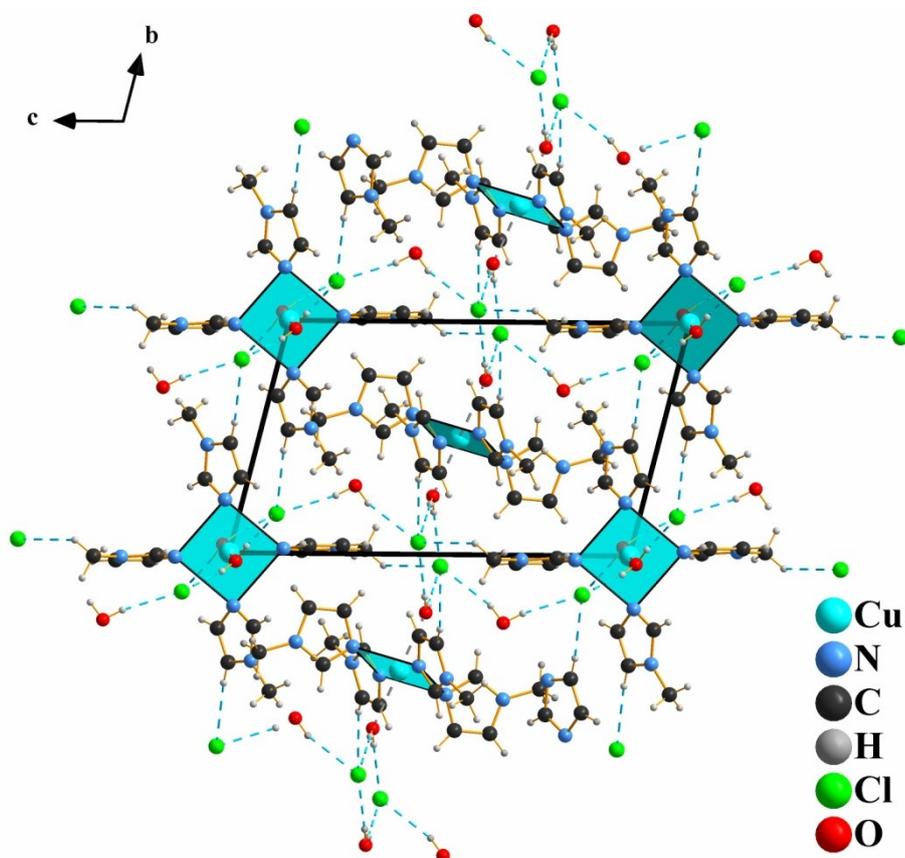


Abbildung 28. Packungsbild von FF5 entlang der kristallografischen \vec{a} -Achse.

Im Packungsbild (Abbildung 28) ist zu erkennen, dass das um Cu2 angeordnete Komplexmolekül um 90° gegenüber dem um Cu1 angeordneten gekippt ist. Während sich für Cu1 die planare N₄-Umgebung in der \vec{c} - \vec{a} -Ebene aufspannt, spannt sie sich für Cu2 in der \vec{b} - \vec{c} -Ebene auf.

3.2.6 [Cu(Im)₄](NO₃)₂ (FF6) und [Cu(MIm)₄](NO₃)₂ (FF7)

Kupfer(II)-nitrat verfügt über eine viel größere Löslichkeit als Kupfer(II)-acetat in konventionellen Lösungsmitteln. Unter Verwendung von Cu(NO₃)₂·xH₂O war es daher möglich mit einfachen Diffusionsansätzen messbare Einkristalle der Titelverbindungen für eine vollständige Strukturbestimmung zu erhalten. So wurden über diesen Weg die beiden neuen Komplexverbindungen Tetra-imidazol-kupfer(II)-nitrat (FF6) und Tetra-1-methylimidazol-kupfer(II)-nitrat (FF7) synthetisiert.

FF6 kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pna*2₁, wohingegen FF7 in der monoklinen Raumgruppe *P*2₁/*n* kristallisiert. Bei FF6 sind jeweils 4 Formeleinheiten pro Elementarzelle vorhanden, bei FF7 hingegen 2. Weitere kristallografische Daten der zwei Verbindungen können der Tabelle 20 entnommen werden. Die asymmetrische Einheit umfasst bei FF6 ein ganzes Molekül (siehe Abbildung 29), bei FF7 ein halbes, da es auf einem Inversionszentrum liegt (siehe Abbildung 30).

Tabelle 20. Ausgewählte kristallografische Daten von FF6 und FF7.

	FF6	FF7
Summenformel	C ₁₂ H ₁₆ CuN ₁₀ O ₆	C ₁₆ H ₂₄ CuN ₁₀ O ₆
Molare Masse [g/mol]	459,89	515,98
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin
Raumgruppe	<i>Pna</i> 2 ₁ (Nr. 33)	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> (Nr. 14)
Z	4	3
T [K]	123	123
a [Å]	13,6168(4)	8,4176(5)
b [Å]	9,7831(3)	10,2989(6)
c [Å]	13,2780(4)	12,5714(8)
β [°]	90	95,664(3)
V [Å ³]	1768,82(9)	1084,5(2)
GOF in F ²	1,016	1,039
R ₁ [I > 2σ(I)]	0,0377	0,0243

$wR_2 [I > 2\sigma(I)]$	0,0690	0,0679
R_1 (alle Daten)	0,0606	0,0243
wR_2 (alle Daten)	0,0746	0,0701
$A; B$	0,0388; 0,2796	0,0372; 0,3028

$$[a] R_1 = \frac{\sum |F_o| - |F_c|}{\sum |F_o|}; [b] wR_2 = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum w(F_o^2)^2}}; w = \frac{1}{(\sigma^2 F_o^2 + (AP)^2 + BP)}; P = \frac{(F_o^2 + 2F_c^2)}{3}$$

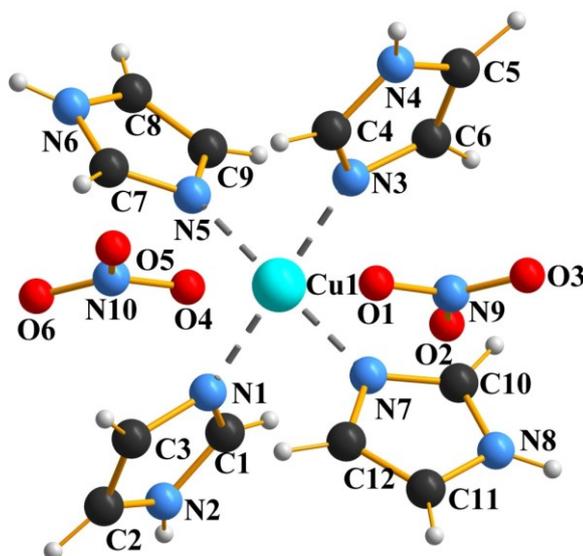


Abbildung 29. Ball-and-Stick-Modell von FF6.

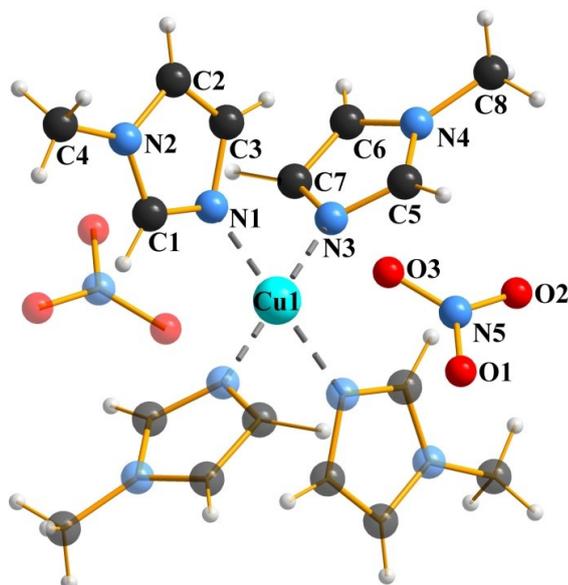


Abbildung 30. Ball-and-Stick-Modell von FF7.

Das Kupfer(II)-Ion in **FF6**, wie auch das in **FF7** ist vierfach planar von den N-Atomen der Imidazol- (**FF6**) bzw. 1-Methylimidazol-Liganden (**FF7**) koordiniert. Oberhalb und Unterhalb der CuN₄-Ebenen befinden sich O-gebunden die beiden Nitrat-Ionen, sodass sich um das Kupfer(II)-Ion ein verzerrt-oktaedrischer N₄O₂-Koordinationspolyeder befindet, siehe Abbildung 31 und 32.

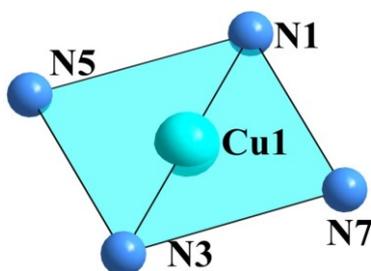


Abbildung 31. Koordinationsumgebung des Cu(II)-Ions in **FF6**.

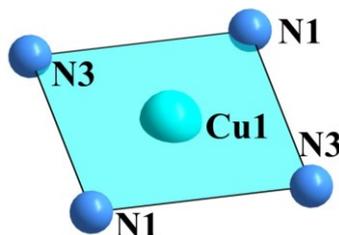


Abbildung 32. Koordinationsumgebung des Cu(II)-Ions in **FF7**.

Ausgewählte Atomabstände und -winkel der beiden Verbindungen sind in den Tabellen 21 und 22 zusammengefasst. Beide Verbindungen haben einen vergleichbaren Cu-N-Abstand (2,005 Å bzw. 2,007 Å), sodass die Methylgruppe des 1-Methylimidazols offensichtlich keinen Einfluss auf diese Bindung hat. Der Cu-O-Abstand zu den Nitrat-Ionen ist in **FF7** mit einem durchschnittlichen Wert von 2,5473 Å größer als in **FF6** (2,524 Å). Auch die C-N-Bindungsabstände für die Imidazol bzw. 1-Methylimidazol-Liganden stimmen gut überein und liegen im erwarteten Bereich.

Tabelle 21. Ausgewählte Atomabstände in **FF6** und **FF7**.

		FF6	FF7
Molekülgruppe	Atome	Abstand [Å]	Abstand [Å]
Imidazol/1-Methylimidazol	Cu-N _{Bereich}	2,001(2)-2,009(2)	1,9872(7)-2,0267(8)
	Cu-N _{Durchschnitt}	2,005	2,0070
Nitrat	Cu-O _{Bereich}	2,497(3)-2,550(3)	2,5473(8)
	Cu-O _{Durchschnitt}	2,524	2,5473
Cu(II)-Ion, cis-Liganden	N-N _{Bereich}	2,833(3)-2,837(3)	2,818(2)-3,000(1)
	N-N _{Durchschnitt}	2,835	2,901
Imidazol/1-Methylimidazol	N-C _{Bereich}	1,320(3)-1,387(4)	1,331(2)-1,383(2)
	N-C _{Durchschnitt}	1,359	1,358
Nitrat	N-O _{Bereich}	1,234(3)-1,266(3)	1,248(2)-1,259(2)
	N-O _{Durchschnitt}	1,250	1,253

Tabelle 22. Ausgewählte Atomwinkel in **FF6** und **FF7**.

		FF6	FF7
Molekülgruppe	Atome	Winkel [°]	Winkel [°]
Cu(II)-Ion, trans-Liganden	O-Cu-O	178,55(7)	180
	N-Cu-N _{Bereich}	179,4(1)-178,2(1)	180
	N-Cu-N _{Durchschnitt}	178,8	180
Cu(II)-Ion, cis-Liganden	N-Cu-N _{Bereich}	89,93(9)-90,1(1)	89,19(4)-90,81(4)
	N-Cu-N _{Durchschnitt}	90,0	90,00
Imidazol/1-Methylimidazol	C-N-C _{Bereich}	106,0(2)-108,3(2)	105,64(9)-107,88(9)
	C-N-C _{Durchschnitt}	107,2	106,93
Nitrat	O-N-O _{Bereich}	117,8(2)-121,7(2)	119,72(9)-120,17(9)
	O-N-O _{Durchschnitt}	120,0	120,00

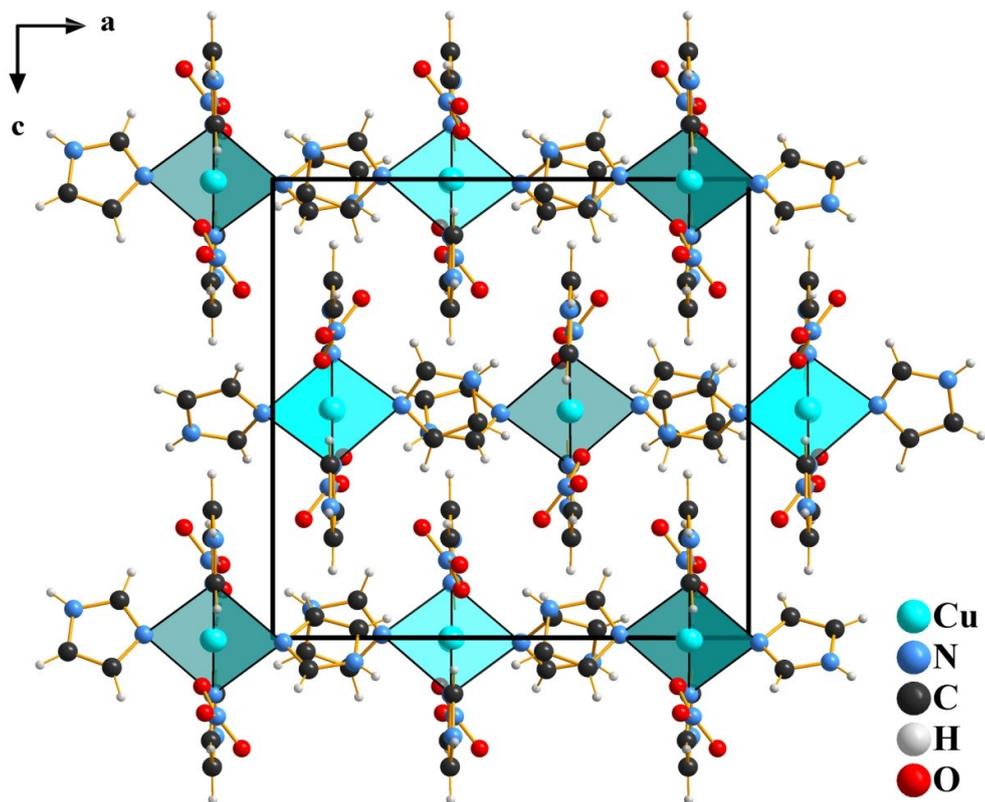


Abbildung 33. Packungsbild von FF6 entlang der kristallografischen \vec{b} -Achse.

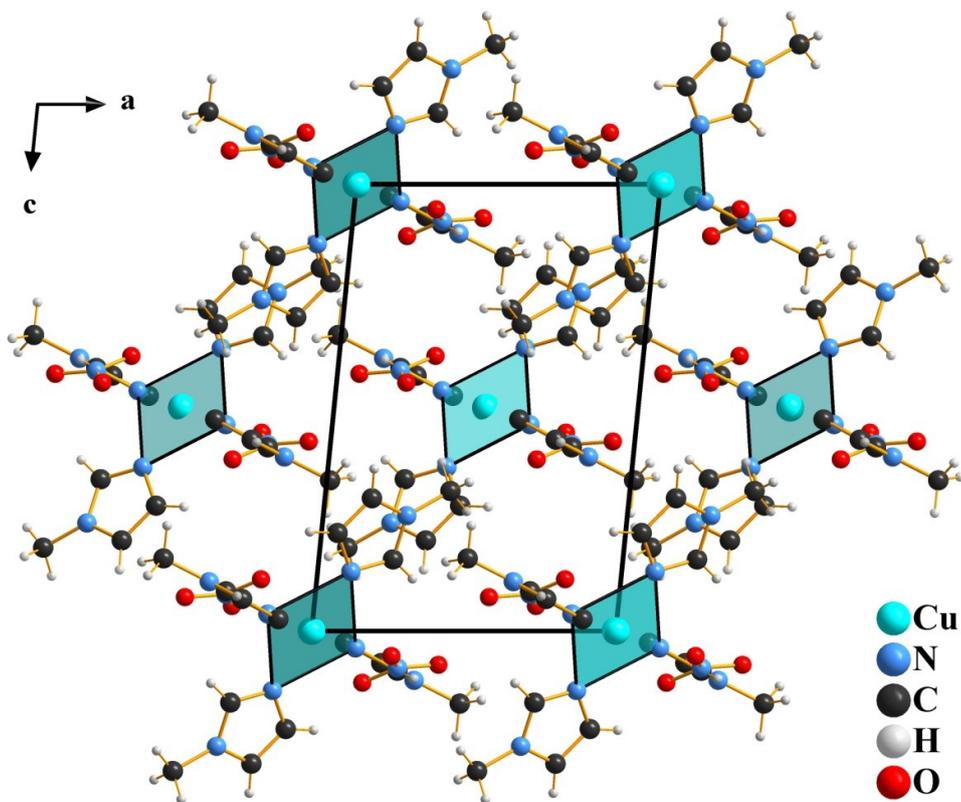


Abbildung 34. Packungsbild von FF7 entlang der kristallografischen \vec{b} -Achse.

Wie die Packungsbilder von **FF6** (Abbildung 33) und **FF7** (Abbildung 34) zeigen, entsteht eine ABAB-Stapelfolge entlang der \vec{c} -Achse. Mögliche Wasserstoffbrückenbindungen sind in der Tabelle 23 (**FF6**) und Tabelle 24 (**FF7**) aufgeführt.

Tabelle 23. Daten möglicher Wasserstoffbrückenbindungen in **FF6**.

$D-H \cdots A$	$D \cdots A$ [Å]	$D-H \cdots A$ [°]
C1–H1···O1	3,048(4)	122(2)
N5–H2···O5	2,779(3)	142(4)
C3–H4···O6	3,458(3)	154
C4–H5···O4	3,054(4)	121(3)
N4–H6···O2	2,790(3)	139(3)
C6–H8···O3	3,474(3)	153(4)
C6–H8···N6	3,491(4)	124(4)
C7–H9···O6	3,382(3)	157(3)
N6–H10···O4	3,260(3)	156(3)
N6–H10···O5	2,932(3)	142(3)
N6–H10···N10	3,499(3)	168(3)
C9–H12···O1	3,093(3)	123(2)
C9–H12···O6	3,450(3)	159(3)
C8–H11···O2	3,477(3)	162(2)
C12–H16···O3	3,321(3)	158(2)
C11–H15···O5	3,468(3)	171(3)
N8–H14···O2	2,890(3)	156(3)
N8–H14···O6	3,180(3)	122(3)
C10–H13···O3	3,377(3)	151(3)

Tabelle 24. Daten möglicher Wasserstoffbrückenbindungen in **FF7**.

$D-H\cdots A$	$D\cdots A$ [Å]	$D-H\cdots A$ [°]
C1–H1 \cdots O2	3,256(2)	150(2)
C4–H4B \cdots O2	3,500(2)	153(2)
C5–H5 \cdots O2	3,353(2)	153(2)
C5–H5 \cdots O3	3,165(2)	118(2)
C6–H6 \cdots O1	3,313(2)	167(2)
C8–H8C \cdots N2	3,448(2)	144(2)
C8–H8A \cdots O3	3,421(2)	143(2)
C7–H7 \cdots O1	3,348(2)	165(2)
C7–H7 \cdots O3	3,197(2)	126(2)

3.2.7 [Cu(PAA)₂(MIm)₂] (**FF8**) und [Cu(PAA)₂(2EIm)₂] (**FF9**)

Die Umsetzung von Kupfer(II)-acetat mit Phenylelessigsäure mit 1-Methylimidazol bzw. 2-Ethylimidazol führte zu Di-1-methylimidazol-di-phenylacetato-kupfer(II) (**FF8**) bzw. Di-phenylacetato-di-2-ethylimidazol-kupfer(II) (**FF9**). Wie schon bei den Verbindungen **FF1**, **FF2**, **FF3** und **FF4** beobachtet, wurden die Acetato-Liganden vollständig ausgetauscht. Die Struktur von **FF8** ist vergleichbar mit der vom Bis-acetato-tetrakisimidazol-kupfer(II).^[190] Dort koordinieren jeweils ein N-Atom der beiden Imidazol-Liganden an das Kupfer(II)-Ion und jeweils ein O-Atom der Carboxylatgruppen der zwei Acetat-Ionen. In **FF8** koordinieren jeweils ein N-Atom der zwei 1-Methylimidazol-Liganden ans Kupfer(II)-Ion und jeweils ein Carboxylat-O-Atom der beiden Phenylacetato-Liganden (siehe Abbildung 35). Auch in **FF9** koordinieren jeweils ein N-Atom der zwei 2-Ethylimidazol-Liganden ans Kupfer(II)-Ion und jeweils ein Carboxylat-O-Atom der beiden Phenylacetato-Liganden, im Gegensatz zu **FF8** hat sich die cis-Form gebildet (siehe Abbildung 36).

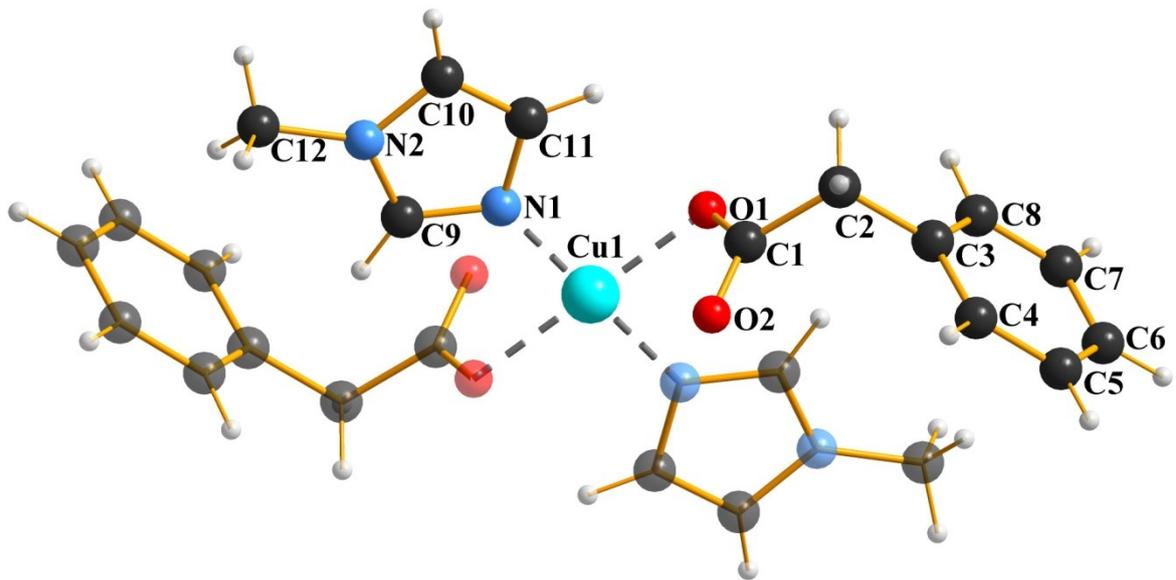


Abbildung 35. Ball-and-Stick-Modell von FF8.

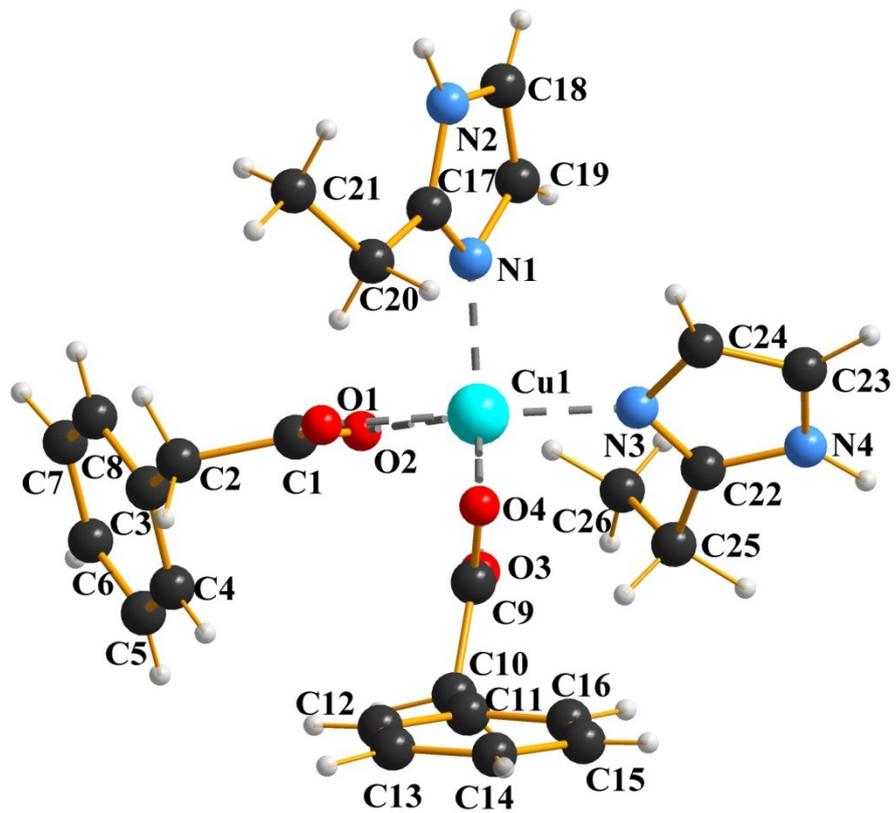


Abbildung 36. Ball-and-Stick-Modell von FF9.

FF8 kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$, mit einer Formeleinheit pro Elementarzelle und **FF9** in der monoklinen Raumgruppe $P2_1$, mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Eine Auswahl an kristallografischen Daten ist in der Tabelle 25 gegeben.

Tabelle 25. Ausgewählte kristallografische Daten von **FF8** und **FF9**.

	FF8	FF9
Summenformel	$C_{24}H_{26}CuN_4O_4$	$C_{26}H_{30}CuN_4O_4$
Molare Masse [g/mol]	498,03	526,08
Kristallsystem	triklin	monoklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (Nr. 2)	$P2_1$ (Nr. 4)
Z	1	2
T [K]	123	123
a [Å]	7,739(1)	9,6701(7)
b [Å]	8,318(1)	10,6373(7)
c [Å]	9,539(1)	12,4692(7)
α [°]	91,781(4)	90
β [°]	90,962(4)	99,568(2)
γ [°]	116,180(4)	90
V [Å ³]	550,5(1)	1264,8(1)
GOF in F^2	1,050	1,049
R_1 [$I > 2\sigma(I)$]	0,0426	0,0179
wR_2 [$I > 2\sigma(I)$]	0,0694	0,0409
R_1 (alle Daten)	0,0771	0,0190
wR_2 (alle Daten)	0,0779	0,0413
A; B	0,0176; 0,4266	0,0186; 0

$$[a] R_1 = \frac{\sum |F_o| - |F_c|}{\sum |F_o|}; [b] wR_2 = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum w(F_o^2)^2}}; w = \frac{1}{(\sigma^2 F_o^2 + (AP)^2 + BP)}; P = \frac{(F_o^2 + 2F_c^2)}{3}$$

Da das Kupfer(II)-Ion in **FF8** auf einem Inversionszentrum liegt, ist die CuN_2O_2 -Einheit stark planar angeordnet (siehe Abbildung 37). Im Gegensatz dazu bildet die CuN_2O_2 -Einheit in **FF9** einen verzerrten quadratisch-planaren Koordinationspolyeder (siehe Abbildung 38).

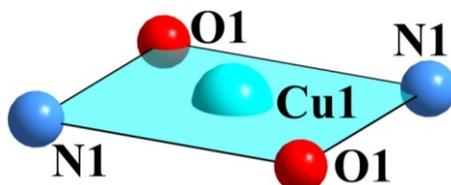


Abbildung 37. Koordinationsumgebung des Cu(II)-Ions in **FF8**.

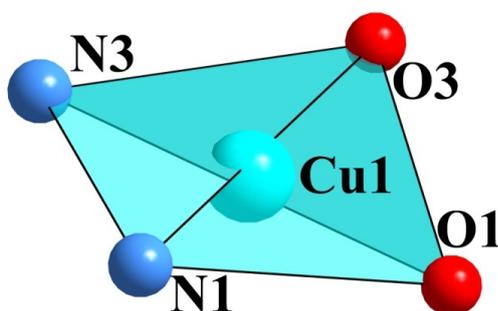


Abbildung 38. Koordinationsumgebung des Cu(II)-Ions in **FF9**.

Eine Auswahl an Bindungslängen und –winkeln ist in den Tabellen 26 (**FF8**) bzw. 27 (**FF9**) und 28 (**FF8**) bzw. 29 (**FF9**) zusammengefasst. Es zeigt sich, dass die Bindungslängen Cu-N (1,980(1) Å (**FF8**) bzw. 1,978(3)-1,993(3) Å (**FF9**)) und Cu-O (1,967(1) Å (**FF8**) bzw. 1,966(3)-1,994(3) Å (**FF9**)) annähernd gleich sind. Das ist bei der Acetat-Verbindung anders, dort liegt die Cu-O-Bindung bei 1,921(9) Å und die Cu-N-Bindung bei 2,004(8) Å.^[190] Der Abstand zwischen Cu und O2 bei **FF8** liegt bei 2,739(2) Å, weshalb dort nur sehr schwache Wechselwirkungen auftreten können, wie es auch für den Acetat-Komplex beschrieben wurde.^[190] Das gilt auch in **FF9**, wo ein Cu-O-Abstand zwischen 2,565(3)-2,742(4) Å besteht.

Tabelle 26. Ausgewählte Atomabstände von **FF8**.

Molekülgruppe	Atome	Abstand [Å]
Carboxylgruppe, bindendes O	Cu1-O1	1,967(1)
Carboxylgruppe, nicht bindendes O	Cu1-O2	2,739(2)
1-Methylimidazol	Cu1-N1	1,980(1)
Carboxylgruppe, bindendes O	C1-O1	1,285(2)
Carboxylgruppe, nicht bindendes O	C1-O2	1,236(2)
1-Methylimidazol, 5-Ring	N-C _{Bereich}	1,326(2)-1,378(2)
	N-C _{Durchschnitt}	1,354
1-Methylimidazol, Methylgruppe	N2-C12	1,461(2)

Tabelle 27. Ausgewählte Atomabstände von **FF9**.

Molekülgruppe	Atome	Abstand [Å]
Carboxylgruppe, bindendes O	Cu-O _{Bereich}	1,966(3)-1,994(3)
	Cu-O _{Durchschnitt}	1,980
Carboxylgruppe, nicht bindendes O	Cu-O _{Bereich}	2,565(3)-2,742(4)
	Cu-O _{Durchschnitt}	2,654
2-Ethylimidazol	Cu-N _{Bereich}	1,978(3)-1,993(3)
	Cu-N _{Durchschnitt}	1,986
Carboxylgruppe, bindendes O	C-O _{Bereich}	1,247(5)
Carboxylgruppe, nicht bindendes O	C-O _{Bereich}	1,275(5)-1,278(5)
	C-O _{Durchschnitt}	1,277
1-Methylimidazol, 5-Ring	N-C _{Bereich}	1,334(5)-1,382(6)
	N-C _{Durchschnitt}	1,358

Tabelle 28. Ausgewählte Atomwinkel von **FF8**.

Molekülgruppe	Atome	Winkel [°]
Cu(II)-Ion, trans-Liganden	O1-Cu1-O1	180
	N1-Cu1-N1	180
Cu(II)-Ion, cis-Liganden	N-Cu-O _{Bereich}	89,78(5)-90,22(5)
	N-Cu-O _{Durchschnitt}	90
Carboxylgruppe	O-C-O	123,9(2)
1-Methylimidazol, 5-Ring	C-N-C _{Bereich}	105,8(1)-107,7(1)
	C-N-C _{Durchschnitt}	106,8
1-Methylimidazol, Methylgruppe	C-N-C _{Bereich}	126,1(2)-126,2(2)
	C-N-C _{Durchschnitt}	126,2

Tabelle 29. Ausgewählte Atomwinkel von **FF9**.

Molekülgruppe	Atome	Winkel [°]
Cu(II)-Ion, trans-Liganden	O1-Cu1-N3	170,8(1)
	O3-Cu1-N1	165,0(1)
Cu(II)-Ion, cis-Liganden	N1-Cu1-N3	91,0(1)
	O1-Cu1-O3	87,1(1)
Carboxylgruppe	O-C-O _{Bereich}	123,0(4)-123,4(4)
	O-C-O _{Durchschnitt}	123,2
2-Ethylimidazol, 5-Ring	C-N-C _{Bereich}	105,9(3)-108,2(3)
	C-N-C _{Durchschnitt}	107,2

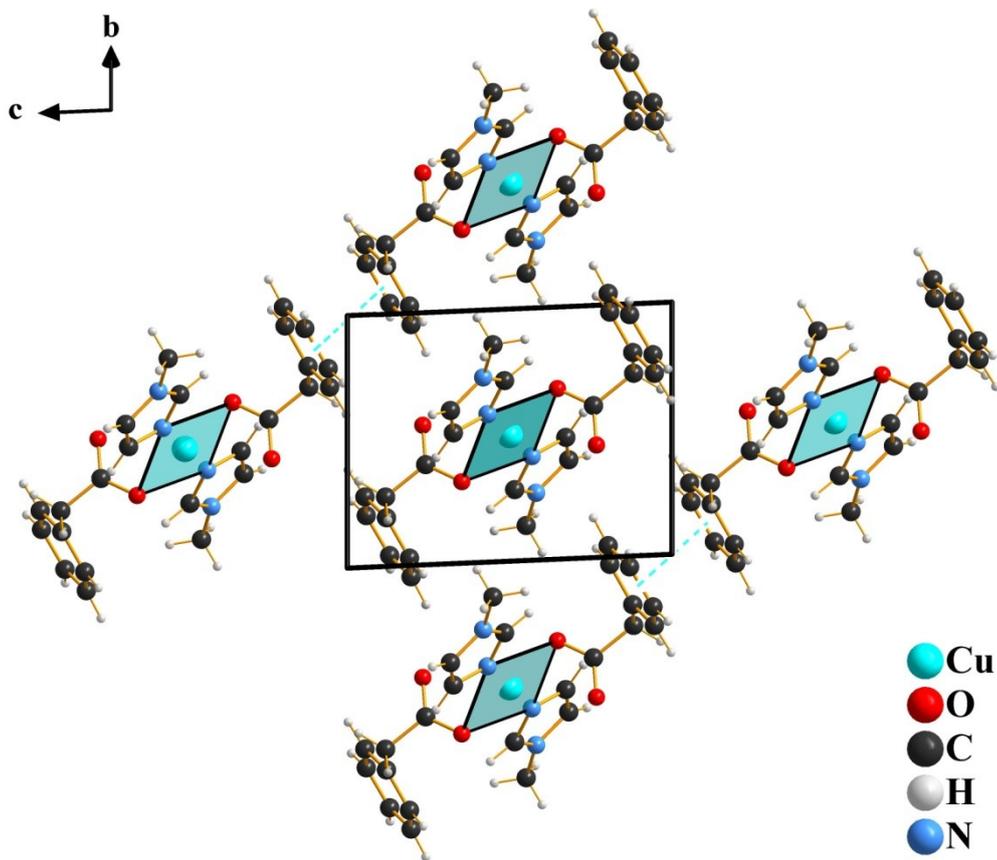


Abbildung 39. Packungsbild von **FF8** entlang der kristallografischen \vec{a} -Achse.

Wasserstoffbrückenbindungen sind bei **FF8** und **FF9** nicht zu diskutieren. Dafür treten π - π -Ringwechselwirkungen bei **FF8** auf, wie das nachfolgende Packungsbild (Abbildung 39) zeigt. Die Phenylringe zweier benachbarter Moleküle ordnen sich dabei deckungsgleich zueinander mit einem Abstand von 3,946(3) Å und einem Winkel von 180(2)° an. Senkrecht an diese Anordnung sind die Komplexmoleküle in einer ABAB-Abfolge gepackt. In **FF9** treten keine π - π -Ringwechselwirkungen auf, wie das Packungsbild (Abbildung 40) zeigt.

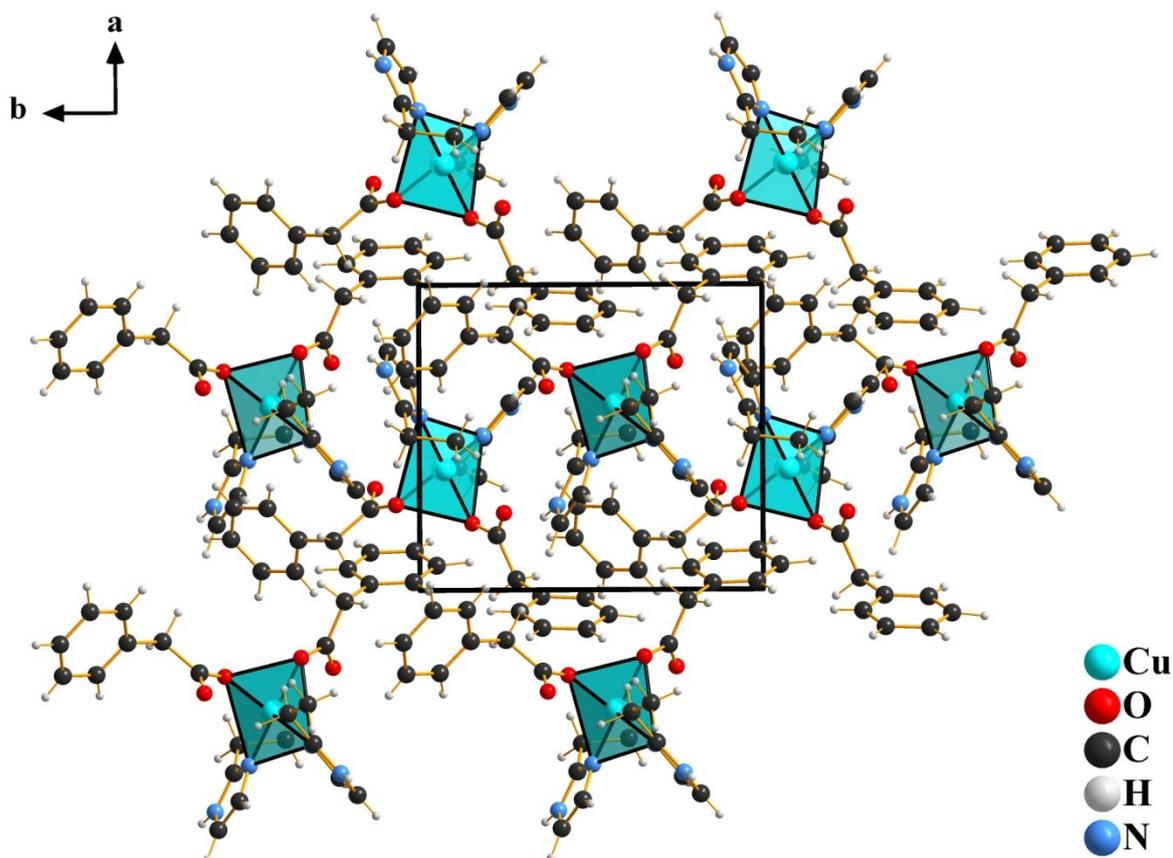


Abbildung 40. Packungsbild von **FF9** entlang der kristallografischen \vec{a} -Achse.

3.2.8 $[\text{Cu}(\text{BZA})_2(\text{py})]_2$ (**FF10**) und $[\text{Cu}(\text{BZA})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{py})_2]$ (**FF11**)

Durch die Umsetzung von Kupfer(II)-acetat mit Pyridin und Benzaldehyd war es möglich vier weitere Kupfer(II)-Komplexverbindungen zu generieren, von denen drei schon literaturbekannt sind, Tetrakis-benzoato-bis-pyridin-di-kupfer(II)^[191], Tetrakis-acetato-bis-pyridin-di-kupfer(II)^[192] und Aqua-di-benzoato-di-pyridin-kupfer(II) (**FF11**)^[193]. Dabei konnte **FF11** in einer höher symmetrischen Raumgruppe beschrieben werden, als in der Literatur angegeben.^[193] Mit Tetra- μ -benzoato-di-pyridin-di-kupfer(II) (**FF10**) konnte eine neue Verbindung synthetisiert werden.

Eine Auswahl an kristallografischen Daten von **FF10** und **FF11** sind in der Tabelle 30 zusammengestellt. **FF10** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. **FF11** kristallisiert in der orthorombischen Raumgruppe $Fdd2$ mit acht Formeleinheiten pro Elementarzelle.

Tabelle 30. Ausgewählte kristallografische Daten von **FF10** und **FF11**.

	FF10	FF11
Summenformel	$C_{38}H_{30}Cu_2N_2O_8$	$C_{24}H_{22}CuN_2O_5$
Molare Masse [g/mol]	769,72	481,97
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch
Raumgruppe	$P2_1/n$ (Nr. 14)	$Fdd2$ (Nr. 43)
Z	4	8
T [K]	123	123
a [Å]	10,409(3)	15,641(1)
b [Å]	18,616(4)	45,558(3)
c [Å]	17,685(4)	5,9700(3)
β [°]	94,74(2)	90
V [Å ³]	3415(2)	4254,0(4)
GOF in F^2	1,030	1,070
R_1 [$I > 2\sigma(I)$]	0,0304	0,0303
wR_2 [$I > 2\sigma(I)$]	0,0713	0,0596
R_1 (alle Daten)	0,0406	0,0399
wR_2 (alle Daten)	0,0775	0,0640
A; B	0,0272; 2,3658	0,0258; 1,9803

$$[a] R_1 = \frac{\sum |F_o| - |F_c|}{\sum |F_o|}; [b] wR_2 = \sqrt{\left| \frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum w(F_o^2)^2} \right|}; w = \frac{1}{(\sigma^2 F_o^2 + (AP)^2 + BP)}; P = \frac{(F_o^2 + 2F_c^2)}{3}$$

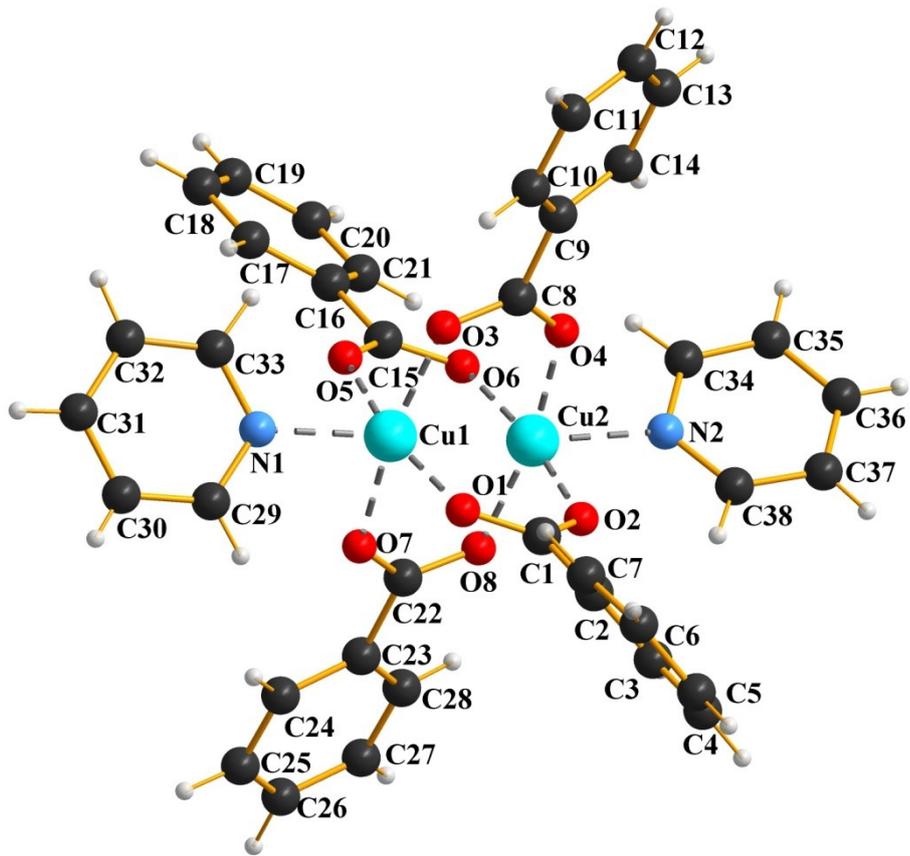


Abbildung 41. Ball-and-Stick-Modell von FF10.

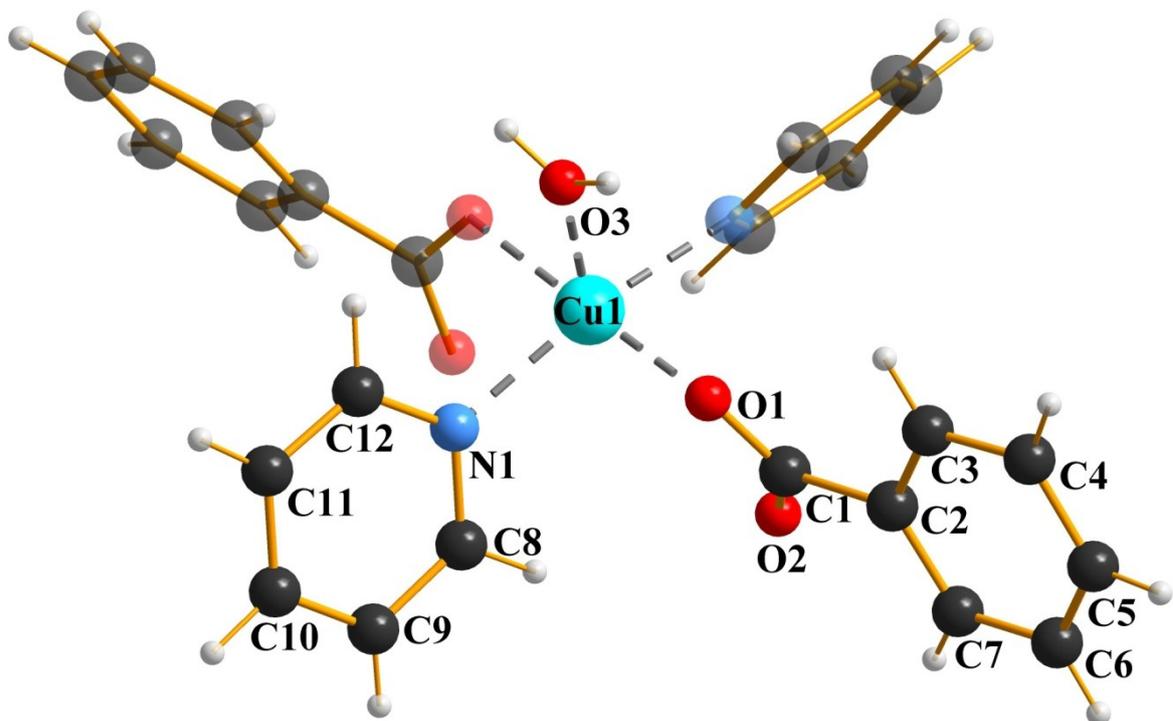


Abbildung 42. Ball-and-Stick-Modell von FF11.

Der Hauptunterschied zwischen **FF10** und **FF11** liegt darin, dass es sich bei **FF10** um einen zweikernigen Komplex handelt (siehe Abbildung 41 und 42). Während bei **FF11** zwei Benzoato-Liganden an das Kupfer(II)-Ion koordinieren und mit dem nichtkoordinierenden O-Atom der Carboxylgruppe den sechsten Koordinationsplatz des Kupfer(II)-Ions besetzen, wird in **FF10** der sechste Koordinationsplatz von einem weiteren Kupfer(II)-Ion besetzt. So entsteht die für Kupfercarboxylatverbindungen typische Paddle-Wheel-Struktur. Damit sind die Kupfer(II)-Ionen in **FF10** fünffach koordiniert mit vier Benzoato-Liganden und einem Pyridin-Liganden. Auch in **FF11** sind die Kupfer(II)-Ionen fünffach koordiniert mit zwei Benzoato-, zwei Pyridin- und einem Wasser-Liganden. Es ergibt sich für die Kupfer(II)-Ionen in beiden Verbindungen eine quadratisch pyramidale Umgebung (Abbildung 43 und 44). Beide sind nicht ideal sondern leicht verzerrt, da die koordinierenden Atome nicht im 90° Winkel zu einander stehen, wie die Daten in Tabelle 32 belegen. In Tabelle 33 sind ausgewählte Atomabstände aufgelistet.

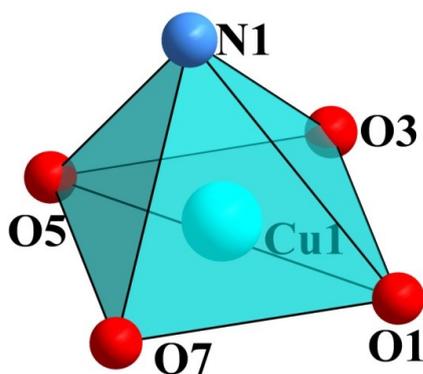


Abbildung 43. Koordinationsumgebung des Cu(II)-Ions in **FF10**.

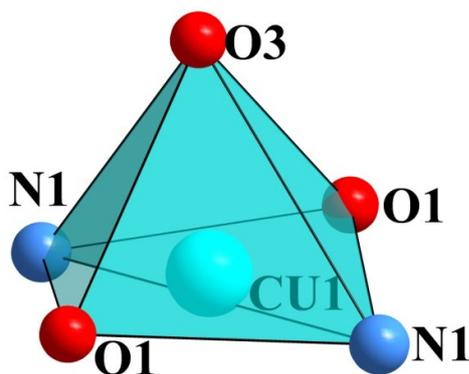


Abbildung 44. Koordinationsumgebung des Cu(II)-Ions in **FF11**.

Tabelle 31. Ausgewählte Atomabstände in **FF10** und **FF11**.

		FF10	FF11
Molekülgruppe	Atome	Abstand [Å]	Abstand [Å]
Carboxylgruppe	Cu-O _{Bereich}	1,962(2)-1,989(2)	1,943(2)
	Cu-O _{Durchschnitt}	1,974	1,943
Pyridin	Cu-N	2,158(2)-2,171(2)	2,021(2)
		2,165	2,021
Wasser	Cu-O	/	2,229(3)
Carboxylgruppe, bindendes O	C-O _{Bereich}	1,260(2)-1,269(2)	1,277(3)
	C-O _{Durchschnitt}	1,263	1,277
Carboxylgruppe, nicht bind. O	C-O	/	1,240(3)
Pyridin	N-C _{Bereich}	1,334(3)-1,342(3)	1,340(3)-1,344(3)
	N-C _{Durchschnitt}	1,337	1,342

Tabelle 32. Ausgewählte Atomwinkel in **FF10** und **FF11**.

		FF10	FF11
Molekülgruppe	Atome	Winkel [°]	Winkel [°]
Cu(II)-Ion, trans-Liganden	O-Cu-O _{Bereich}	166,78(4)-169,23(5)	177,8(2)
	O-Cu-O _{Durchschnitt}	168,19	177,8
	N-Cu-Cu/N _{Bereich}	167,29(4)-167,46(3)	166,5(2)
	N-Cu-Cu/N _{Durchschnitt}	167,38	166,5
Cu(II)-Ion, cis-Liganden	O-Cu-O/N _{Bereich}	91,06(5)-88,00(5)	88,98(7)-91,27(7)
	O-Cu-O/N _{Durchschnitt}	89,41	90,13
Carboxylgruppe	O-C-O _{Bereich}	125,1(2)-126,0(2)	125,6(2)
	O-C-O _{Durchschnitt}	125,6	125,6
Pyridin	C-N-C _{Bereich}	117,7(2)-117,8(2)	118,4(2)
	C-N-C _{Durchschnitt}	117,8	118,4

Der Cu-O-Abstand ist in **FF10** etwas größer als in **FF11**, was durch das zweite Kupfer(II)-Ion in **FF10** hervorgerufen sein könnte. Die Cu-N-Abstände sind in **FF10** deutlich größer als in **FF11**, da in **FF10** das Kupfer(II)-Ion von vier Benzoato-Liganden umgeben ist und nicht wie in **FF11** von zwei. Dadurch wirken größere Abstoßungskräfte auf das N-Atom in **FF10** im Vergleich zu **FF11**. Das passt auch zu dem Cu-N-Abstand von 2,170(3) Å von Tetrakis-benzoato-bis-pyridin-di-kupfer(II), bei dem es sich ebenfalls um einen Paddle-Wheel-Komplex handelt, der allerdings in einer anderen Struktur kristallisiert als **FF10**.^[191] Da beide Sauerstoffatome der Carboxylgruppe an ein Kupfer(II)-Ion koordinieren, ist in **FF10** zwischen den Bindungslängen keinen Unterschied auszumachen. In **FF11** hingegen ist der Cu-O-Abstand der koordinierenden Sauerstoffatome deutlich länger, als für die nicht koordinierenden Sauerstoffatome. Wie für die einkernigen Komplexe in den vorherigen Kapiteln beschrieben, liegt die negative Ladung auf dem koordinierten O-Atom. Auch in den C-N-Abständen innerhalb der Pyridin-Liganden zeigen sich Unterschiede zwischen den beiden Verbindungen. In **FF10** treten kleinere C-N-Abstände auf, da das Stickstoffatom nicht so stark vom Kupfer(II)-Ion angezogen wird. In **FF11** ist der Cu-N-Abstand geringer, daher kommt es zu einer stärkeren Anziehung und somit zu einer Streckung der C-N-Bindung.

Das Packungsbild (Abbildung 45) von **FF10** zeigt, die Anordnung der Komplexmoleküle in der Elementarzelle. Es kommt zu keiner Verknüpfung der zweikernigen Einheiten untereinander. Wasserstoffbrückenbindungen liegen in dieser Verbindung nicht vor.

In **FF11** liegen ebenfalls keine Wasserstoffbrückenbindungen vor. Die Komplexmoleküle sind in gleicher Orientierung angeordnet. Es liegen π - π -Ringwechselwirkungen der Pyridin-Liganden vor. Die Pyridin-Ringe lagern sich deckungsgleich mit einem Abstand von 3,75(5) Å an. Die Komplexmoleküle sind entlang \vec{b} leicht gegeneinander gekippt (siehe Abbildung 46).

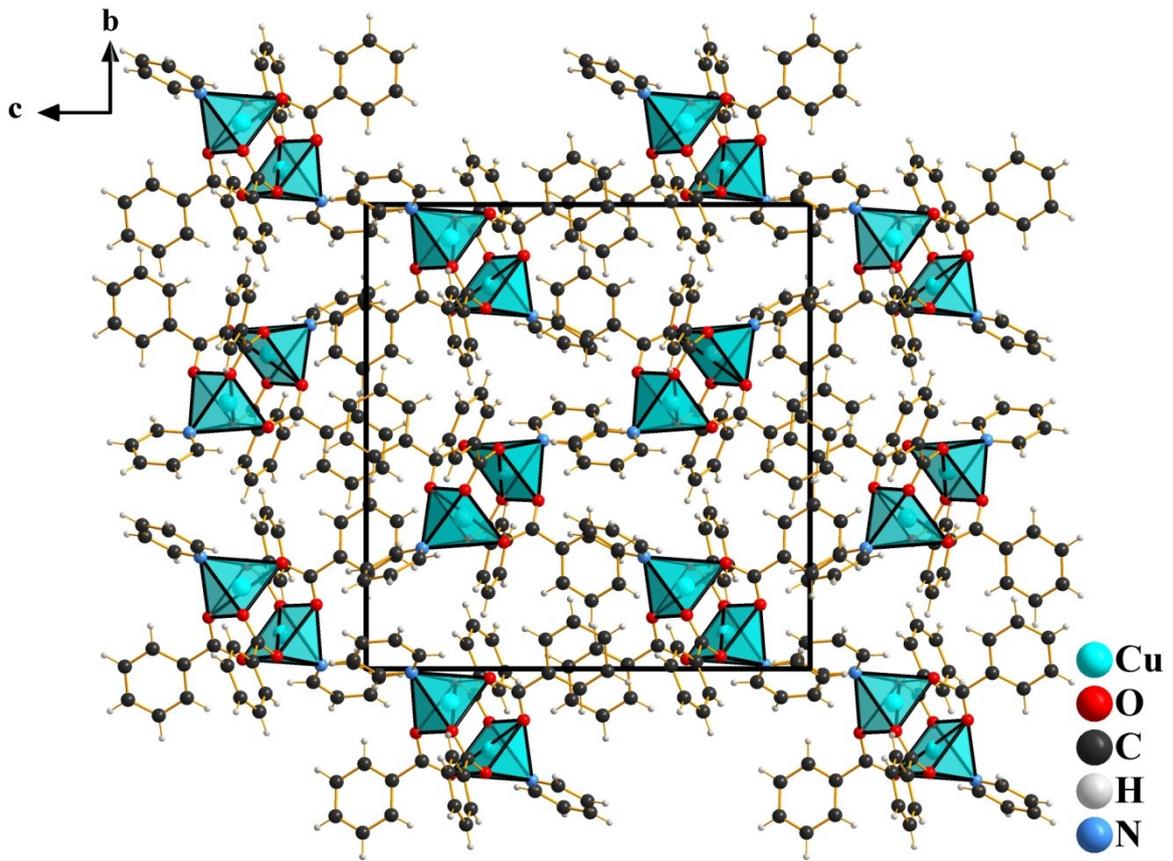


Abbildung 45. Packungsbild von FF10 entlang der kristallografischen \vec{a} -Achse.

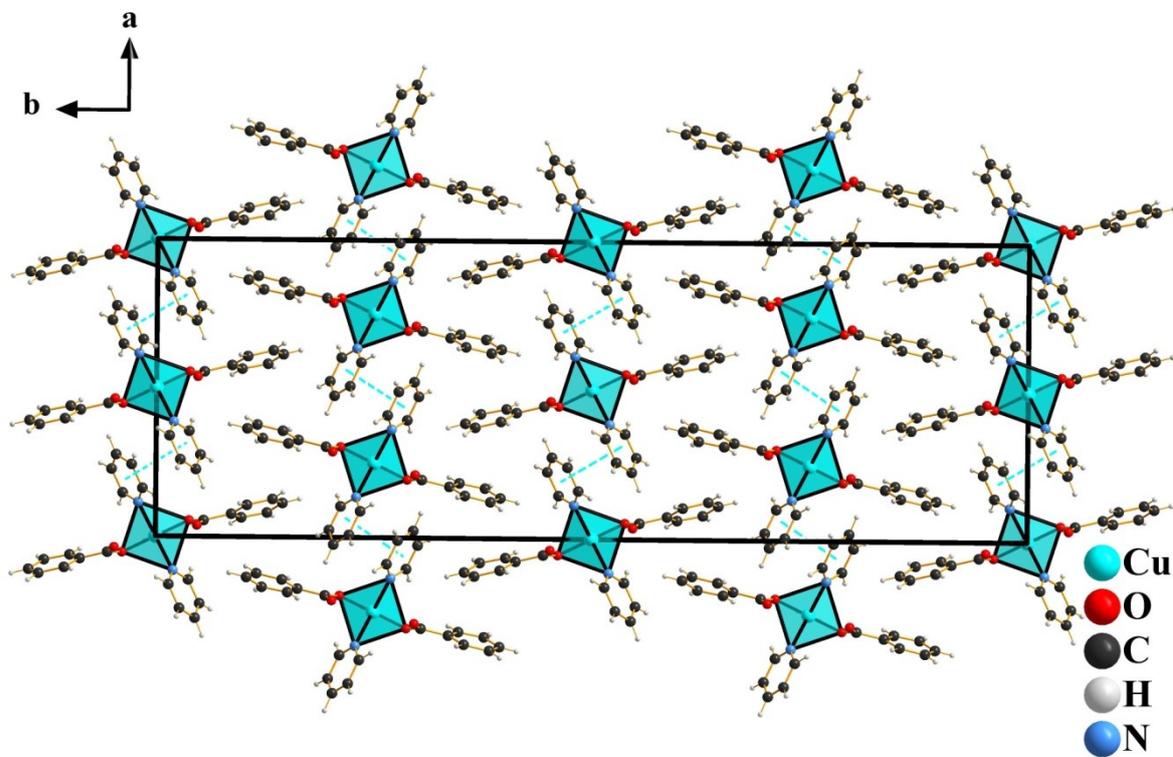


Abbildung 46. Packungsbild von FF11 entlang der kristallografischen \vec{c} -Achse.

3.2.9 [Cu(OAc)₂(dmpy)]_n (FF12) und [Cu(PAA)₂(dmpy)]_n (FF13)

Durch die Umsetzung von Kupfer(II)-acetat mit 2,5-Dimethylpyrazin konnten zwei weitere Kupfer(II)-Komplexe generiert werden Tetra- μ -acetato-di- μ -2,5-dimethylpyrazine-di-kupfer(II) (FF12) und μ -2,5-dimethylpyrazin-di- μ -phenylacetato-di-kupfer(II) (FF13). Für den Erhalt von FF13 wurde noch Phenylessigsäure dem Reaktionsgemisch zugefügt.

FF12 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit 2 Formeleinheiten pro Elementarzelle, während FF13 in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ kristallisiert. Eine Auswahl der kristallografischen Daten ist in der Tabelle 33 zusammengestellt.

Tabelle 33. Ausgewählte kristallografische Daten von FF12 und FF13.

	FF12	FF13
Summenformel	C ₁₄ H ₂₀ Cu ₂ N ₂ O ₈	C ₃₈ H ₃₆ Cu ₂ N ₂ O ₈
Molare Masse [g/mol]	471,40	775,76
Kristallsystem	monoklin	triklin
Raumgruppe	$P2_1/n$ (Nr. 14)	$P\bar{1}$ (Nr. 2)
Z	2	1
T [K]	123	123
a [Å]	8,4943(4)	8,1556(4)
b [Å]	11,9993(6)	9,7406(5)
c [Å]	9,7744(5)	11,8599(6)
α [°]	90	93,163(2)
β [°]	107,108(1)	106,357(2)
γ [°]	90	104,488(2)
V [Å ³]	952,18(8)	867,23(8)
GOF in F^2	1,038	1,039
R_1 [$I > 2\sigma(I)$]	0,0440	0,0328
wR_2 [$I > 2\sigma(I)$]	0,1037	0,0639

R_1 (alle Daten)	0,0629	0,0508
wR_2 (alle Daten)	0,1129	0,0695
$A; B$	0,0611; 0,3932	0,0228; 0,6193

$$[a] R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}; [b] wR_2 = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum w(F_o^2)^2}}; w = \frac{1}{(\sigma^2 F_o^2 + (AP)^2 + BP)}; P = \frac{(F_o^2 + 2F_c^2)}{3}$$

Bei beiden Verbindungen ist die Paddle-Wheel-Struktur der Ausgangsverbindung erhalten geblieben, wie die Abbildungen 47 und 48 zeigen. Dabei wurden jeweils die beiden Wassermoleküle durch zwei Moleküle 2,5-Dimethylpyrazin ausgetauscht und bei **FF13** die Acetato-Liganden durch Phenylacetato-Liganden.

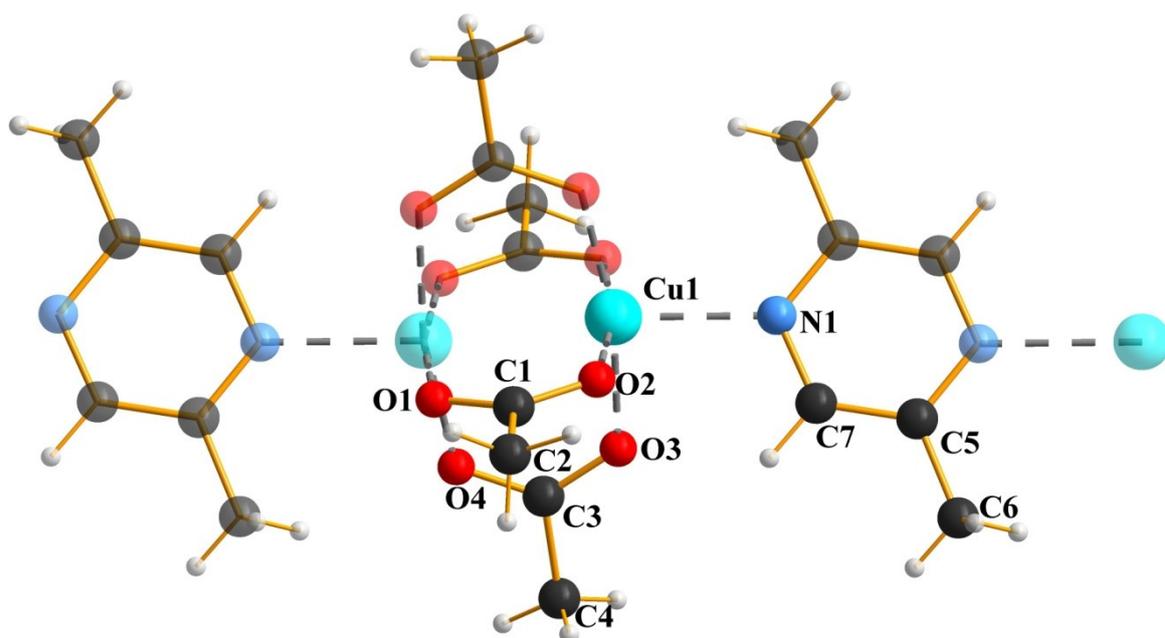


Abbildung 47. Ball-and-Stick-Modell von **FF12**.

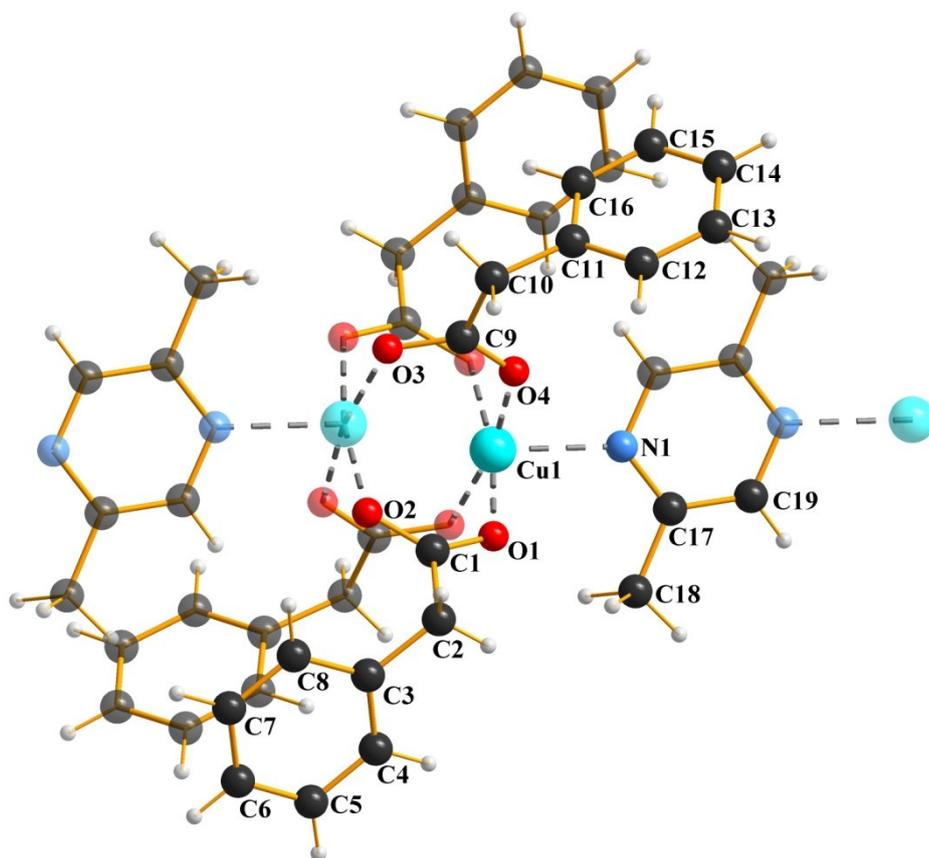


Abbildung 48. Ball-and-Stick-Modell von **FF13**.

Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der beiden Verbindungen sind in den Tabellen 34 und 35 zusammengefasst. Die Abstände zwischen den zwei Kupfer(II)-Ionen in beiden Verbindungen sind vergleichbar (2,6086(5) Å (**FF12**) bzw. 2,6271(3) Å (**FF13**)), wie es für eine Paddle-Wheel-Struktur des Kupfer(II)-Ions erwartet wird. Es wird nicht von einer Bindung zwischen den beiden Kupfer(II)-Ionen ausgegangen. Es zeigt sich auch, dass der Phenyl-Rest keinen Einfluss auf die Cu-O-Länge hat, da bei beiden Verbindungen ein durchschnittlicher Cu-O-Abstand von 1,97 Å besteht. Auch der Einfluss auf die Verteilung der negativen Ladung innerhalb der Carboxylgruppe scheint gering, da bei beiden Verbindungen C-O-Abstände von durchschnittlich 1,25 Å ermittelt wurden. Die Ladung scheint daher gleichmäßig auf beide Sauerstoffatome verteilt zu sein. Dies war zu erwarten, da beide an jeweils ein Kupfer(II)-Ion koordinieren. Die Cu-N-Abstände der 2,5-Dimethylpyrazin-Liganden sind bei der Verbindung **FF13** mit durchschnittlich 2,20 Å geringfügig kürzer als in **FF12** mit durchschnittlich 2,22 Å.

Tabelle 34. Ausgewählte Atomabstände in **FF12** und **FF13**.

		FF12	FF13
Molekülgruppe	Atome	Abstand [Å]	Abstand [Å]
Cu(II)-Ion	Cu1-Cu1	2,6086(5)	2,6271(3)
Carboxylgruppe	Cu-O _{Bereich}	1,960(2)-1,970(2)	1,955(1)-1,969(1)
	Cu-O _{Durchschnitt}	1,965	1,964
Pyrazin	Cu1-N1	2,223(2)	2,205(1)
Carboxylgruppe	C-O _{Bereich}	1,253(3)-1,259(3)	1,252(2)-1,257(2)
	C-O _{Durchschnitt}	1,256	1,255
Pyrazin	N-C _{Bereich}	1,337(3)-1,338(3)	1,338(2)-1,341(2)
	N-C _{Durchschnitt}	1,338	1,340
	C5-C6 / C17-C18	1,498(3)	1,493(2)

Tabelle 35. Ausgewählte Atomwinkel in **FF12** und **FF13**.

		FF12	FF13
Molekülgruppe	Atome	Winkel [°]	Winkel [°]
Cu(II)-Ion, trans-Liganden	O-Cu-O _{Bereich}	168,80(7)169,10(7)	168,41(4)-168,44(4)
	O-Cu-O _{Durchschnitt}	168,95	168,43
	N1-Cu1-Cu1	168,80(7)	168,80(3)
Cu(II)-Ion, cis-Liganden	O-Cu-O _{Bereich}	88,45(8)-90,29(8)	88,55(5)-89,99(5)
	O-Cu-O _{Durchschnitt}	89,29	89,42
Carboxylgruppe	O-C-O _{Bereich}	125,4(2)-125,6(2)	125,6(1)-125,7(1)
	O-C-O _{Durchschnitt}	125,5	125,7
Pyrazin	C-N-C	117,9(2)	117,8(1)

In beiden Verbindungen verfügen die Kupfer(II)-Ionen über eine quadratisch-pyramidale Koordinationsumgebung, wobei das Stickstoffatom des 2,5-Dimethylpyrazins die Spitze bildet, wie die beiden Abbildungen 49 und 50 zeigen. Mit Winkeln von durchschnittlich 90° für die quadratische Grundfläche ist die quadratisch pyramidale Umgebung fast ideal,

auch die Differenz der Abstände zwischen den einzelnen Sauerstoffatomen ist so gering das von einer nahezu idealen pyramidalen Form gesprochen werden kann.

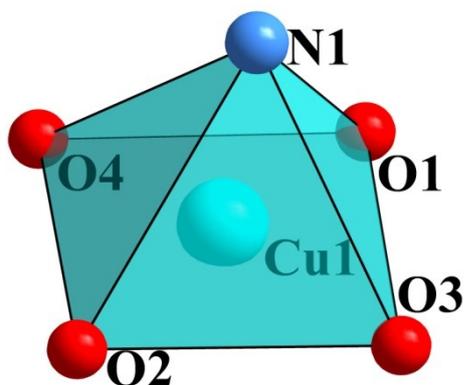


Abbildung 49. Koordinationsumgebung des Cu(II)-Ions in FF12.

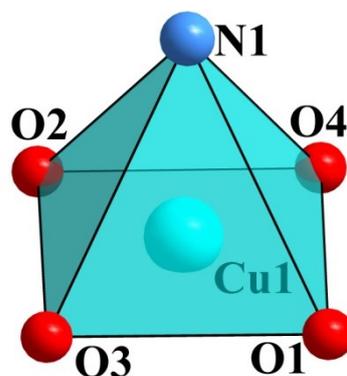


Abbildung 50. Koordinationsumgebung des Cu(II)-Ions in FF13.

Die 2,5-Dimethylpyrazin-Liganden koordinieren mit ihren zwei Stickstoffatomen jeweils an ein Kupfer(II)-Ion, sodass jeder Ligand zwei Paddle-Wheel-Einheiten verknüpft, wodurch eine Kette gebildet wird. Für FF12 ist diese Kette entlang der \vec{c} -Achse angeordnet. Wie Abbildung 51 zeigt, sind die Ketten in \vec{b} -Richtung in eine ABAB-Abfolge gepackt.

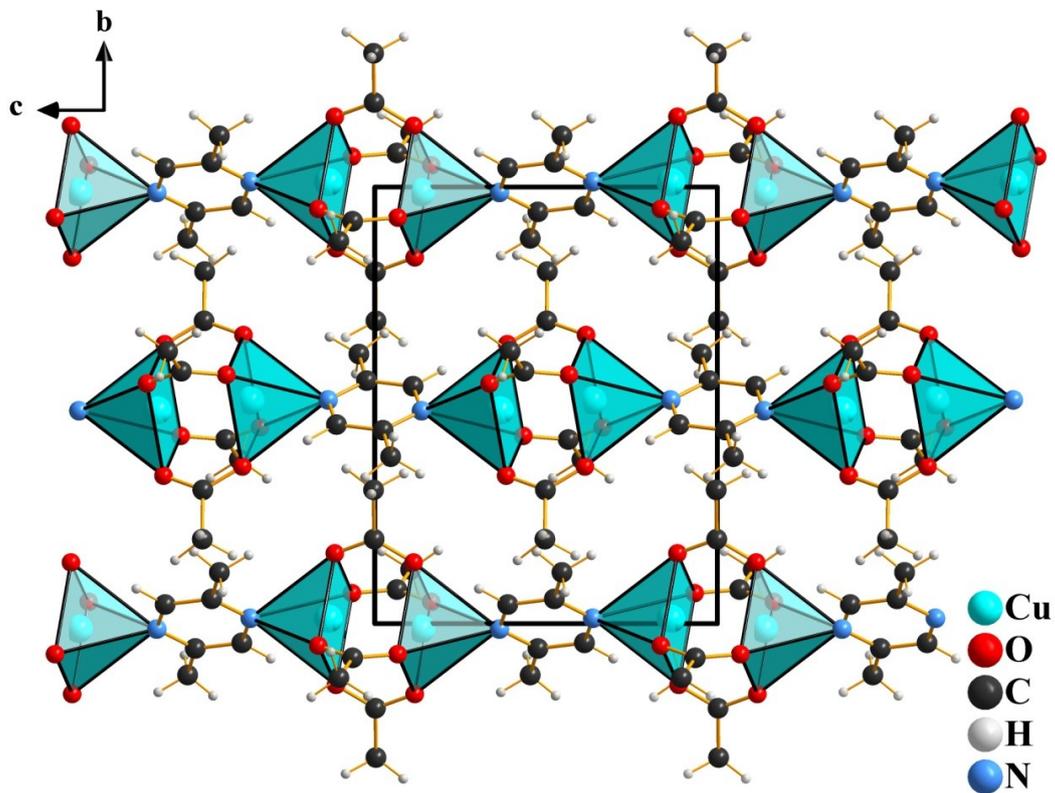


Abbildung 51. Packungsbild von FF12 entlang der kristallografischen \vec{a} -Achse.

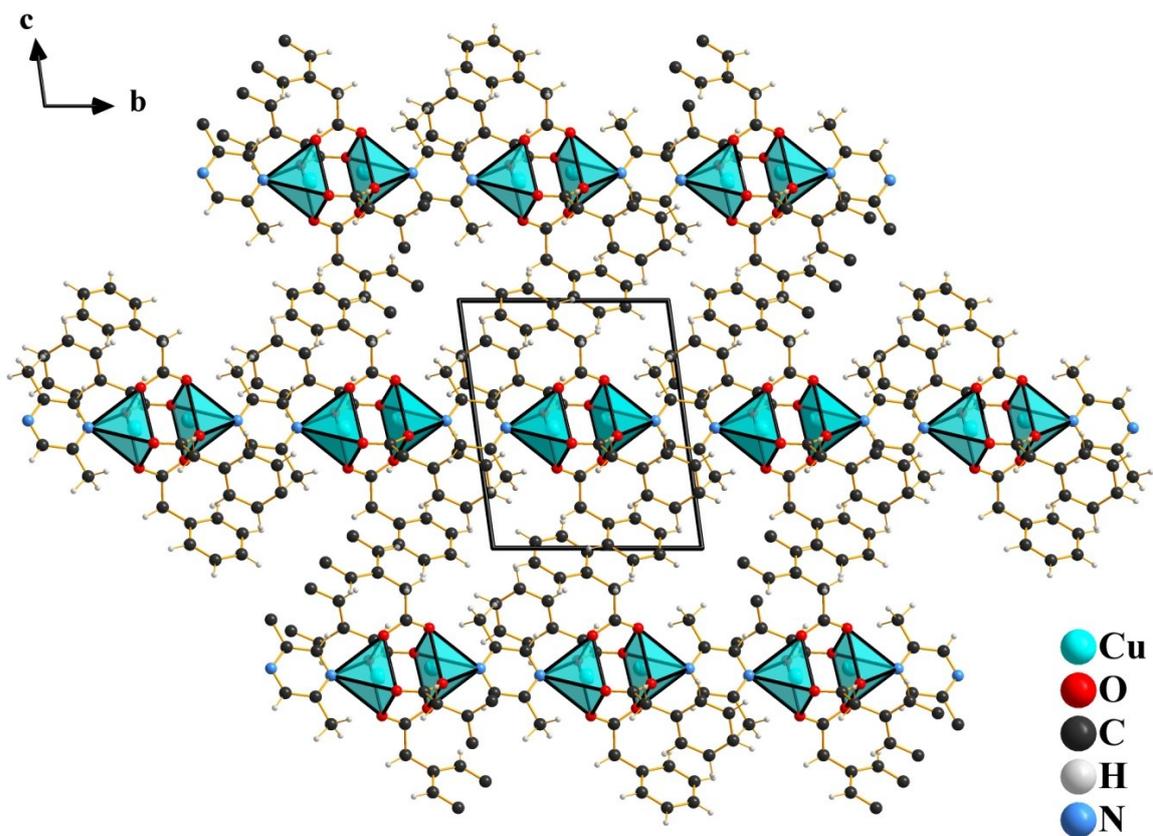


Abbildung 52. Packungsbild von FF13 entlang der kristallografischen \vec{a} -Achse.

In **FF13** sind die Paddel-Wheel-Ketten entlang der \vec{b} -Achse angeordnet. Im Gegensatz zu **FF12** sind die Ketten der fast orthogonalen Richtung (entlang a und c) nicht in ABAB-Stapelfolge angeordnet, sondern liegen direkt übereinander, siehe Abbildung 52.

Wie schon für **FF8** beschrieben, treten auch bei diesem Kupfer(II)-Komplex π - π -Ringwechselwirkungen auf, wie die Abbildung 53 zeigt. Durch die Paddle-Wheel-Struktur können aber nur jeweils zwei der vier Phenylacetato-Liganden miteinander wechselwirken, da sich nur zwei Phenylringe zweier unterschiedlicher Moleküle annähernd deckungsgleich anordnen können. Im Gegensatz zu **FF8** liegen die Ringe nicht direkt gegenüber, sondern leicht verschoben. Der Abstand zwischen den zwei Phenylringen ist mit 4,2(3) Å größer als der in **FF13** mit 3,946(3) Å.

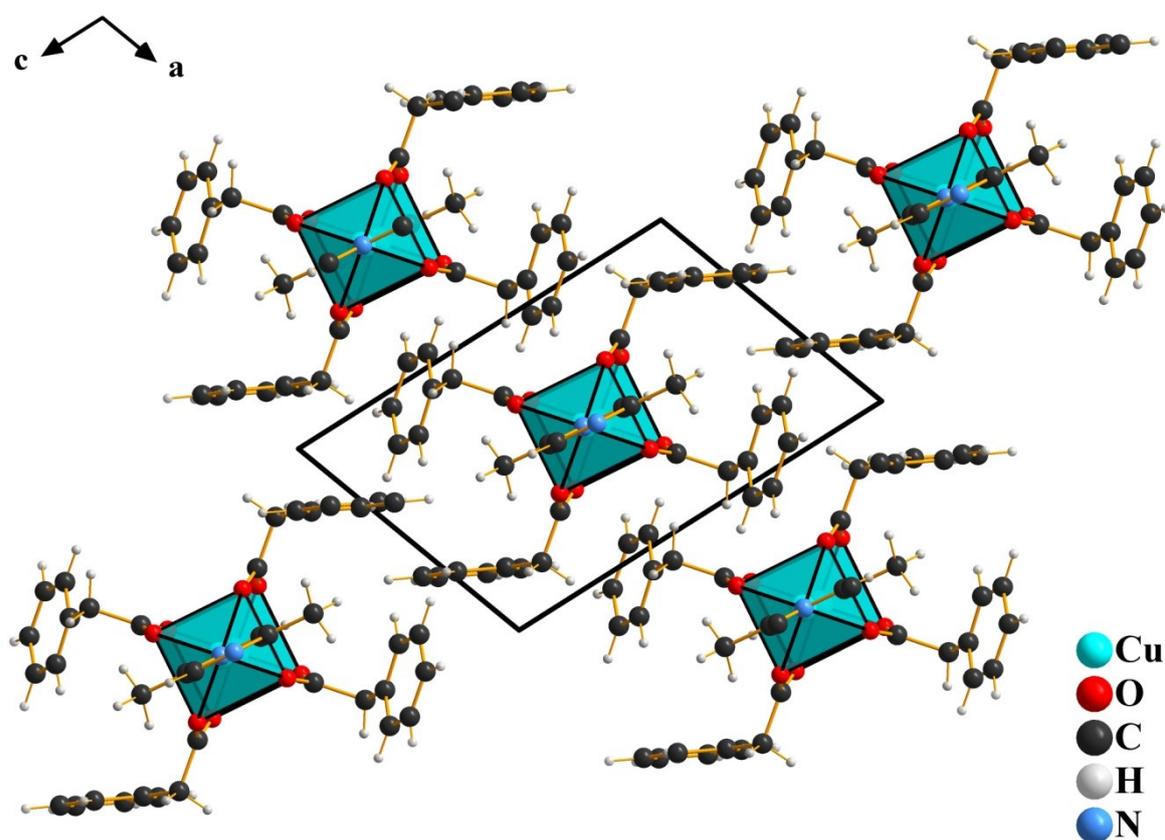


Abbildung 53. Packungsbild von **FF13** entlang der kristallografischen \vec{b} -Achse.

In den Tabellen 36 und 37 sind mögliche Wasserstoffbrückenbindungen für die beiden Verbindungen aufgelistet.

Tabelle 36. Daten möglicher Wasserstoffbrückenbindungen in **FF12**.

$D-H\cdots A$	$D\cdots A$ [Å]	$D-H\cdots A$ [°]
C4–H4B \cdots O1	3,561(3)	160(3)
C6–H6B \cdots O4	3,236(3)	146(3)
C7–H7 \cdots O3	3,000(3)	118(2)

Tabelle 37. Daten möglicher Wasserstoffbrückenbindungen in **FF13**.

$D-H\cdots A$	$D\cdots A$ [Å]	$D-H\cdots A$ [°]
C18–H18B \cdots O1	3,286(2)	124(2)
C18–H18A \cdots O3	3,321(2)	128(2)

3.2.10 [Cu(OAc)₂(H₂O)₂] (**FF14**) und (NH₄)₂[Cu(OAc)₄]·2(NH₄)(OAc) (**FF15**)

Bei Umsetzungsversuchen von Kupfer(II)-acetat im pH-Bereich um 7 wurde Kupfer(II)-acetat in zwei unterschiedlichen Strukturen erhalten, die hier beschrieben werden. Neben Kristallen des Kupfer(II)-acetats in der Paddle-Wheel-Struktur konnten Verbindungen mit monomerer Struktur gewonnen werden, Di-acetato-di-aqua-kupfer(II) (**FF14**) und Tetra-acetato-di-ammonium-kupfer(II) Bis(ammoniumacetat) (**FF15**). Bei der letzteren scheint es zu einer Nebenreaktion mit dem Luftsauerstoff gekommen zu sein. In der Struktur liegt zu 7% das Peroxyacetat, gebunden an das Kupfer(II)-Ion als Ligand vor.

In der Tabelle 38 befinden sich eine Auswahl an kristallografischen Daten der beiden Verbindungen. **FF14** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ und **FF15** in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$. Bei **FF14** sind zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle enthalten, wohingegen bei **FF15** es vier Formeleinheiten sind.

Tabelle 38. Ausgewählte kristallografische Daten von **FF14** und **FF15**.

	FF14	FF15
Summenformel	C ₄ H ₁₀ CuO ₆	C ₁₂ H ₃₄ CuN ₄ O _{12,15}
Molare Masse [g/mol]	217,66	492,37
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P2</i> ₁ / <i>c</i> (Nr. 14)	<i>C2</i> / <i>c</i> (Nr. 15)
<i>Z</i>	2	4
<i>T</i> [K]	123	123
<i>a</i> [Å]	5,435(2)	7,6732(3)
<i>b</i> [Å]	10,191(2)	20,1692(6)
<i>c</i> [Å]	7,393(2)	15,4109(5)
β [°]	106,48(1)	99,660(1)
<i>V</i> [Å ³]	392,6(2)	2351,2(1)
GOF in <i>F</i> ²	1,129	1,072
<i>R</i> ₁ [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0,0256	0,0477
<i>wR</i> ₂ [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0,0668	0,0927
<i>R</i> ₁ (alle Daten)	0,0264	0,0698
<i>wR</i> ₂ (alle Daten)	0,0673	0,1007
<i>A</i> ; <i>B</i>	0,0234; 0,4264	0,0191; 7,2694

$$[a] R_1 = \frac{\sum |F_o| - |F_c|}{\sum |F_o|}; [b] wR_2 = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum w(F_o^2)^2}}; w = \frac{1}{(\sigma^2 F_o^2 + (AP)^2 + BP)}; P = \frac{(F_o^2 + 2F_c^2)}{3}$$

Bei **FF14** ist das Kupfer(II)-Ion von jeweils zwei Acetat-Ionen und zwei Wassermolekülen umgeben. Die Liganden liegen dabei trans zueinander, wie Abbildung 54 zeigt. Somit ist das Kupfer(II)-Ion quadratisch planar von vier Sauerstoffatomen umgeben, siehe Abbildung 55. Das gilt auch für das Kupfer(II)-Ion im **FF15**, allerdings handelt es sich bei allen Liganden um Acetat-Ionen, wie Abbildung 56 zeigt. Die zweifach negative Ladung des Komplexes wird durch zwei kokristallisierte Ammonium-Ionen ausgeglichen, des Weiteren sind noch zwei Ammoniumacetat-Moleküle kokristallisiert.

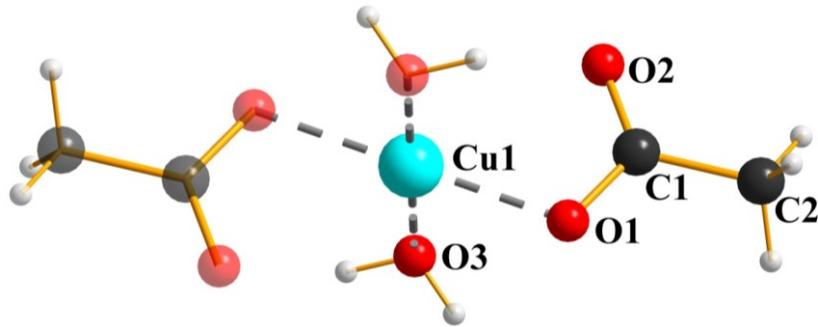


Abbildung 54. Ball-and-Stick-Modell von FF14.

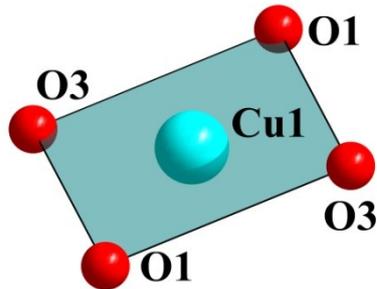


Abbildung 55. Koordinationsumgebung des Cu(II)-Ions in FF14.

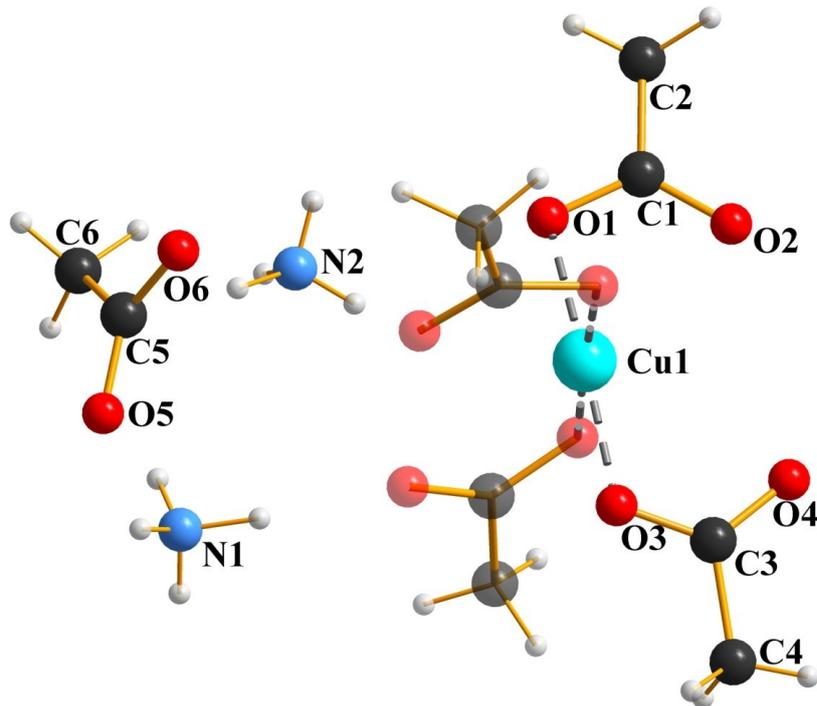


Abbildung 56. Ball-and-Stick-Modell von FF15.

In **FF14** sind die Cu-O1 und Cu-O3-Abstände gleich lang (2,009(1) Å) und die planare CuO₄-Ebene ist ideal quadratisch. In **FF15** liegen geringfügige Abweichungen vom idealen Koordinationsquadrat vor (O-Cu-O = 89,19 °), siehe Abbildung 57.

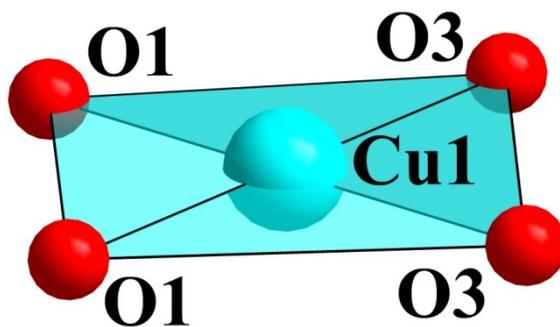


Abbildung 57. Koordinationsumgebung des Cu(II)-Ions in **FF15**.

Tabelle 39. Ausgewählte Atomabstände in **FF14** und **FF15**.

		FF14	FF15
Molekülgruppe	Atome	Abstand [Å]	Abstand [Å]
Acetat, bindendes O	Cu-O _{Bereich}	2,009(1)	1,968(2)-1,974(2)
	Cu-O _{Durchschnitt}	2,009	1,971
Acetat, nicht bindendes O	Cu-O _{Bereich}	2,675(2)	2,590(2)-2,862(2)
	Cu-O _{Durchschnitt}	2,675	2,726
Wasser	Cu-O	1,982(1)	-
Acetat, bindendes O	C-O _{Bereich}	1,285(2)	1,267(3)-1,275(2)
	C-O _{Durchschnitt}	1,285	1,271
Acetat, nicht bindendes O	C-O _{Bereich}	1,249(2)	1,252(3)-1,256(2)
	C-O _{Durchschnitt}	1,249	1,254
kokristallines Acetat	C-O _{Bereich}	-	1,250(2)-1,256(2)
	C-O _{Durchschnitt}	-	1,253

In den Tabellen 39 und 40 ist eine Auswahl an Atomabständen und -winkeln zusammengestellt. Im **FF14** ist mit 2,009(1) Å ein längerer Cu-O-Abstand für die Acetato-Liganden zu finden, als im **FF15** mit durchschnittlich 1,971 Å, was mit möglichen Wechselwirkungen zwischen den Acetato- und Wasser-Liganden zusammenhängen könnte. Denn, der Cu-O-Abstand der Wasser-Liganden stimmt annähernd mit dem Cu-O-Abstand der Acetato-Liganden in **FF15** überein. Es zeigt sich, dass in beiden Verbindungen ein deutlicher Unterschied im Bindungsabstand zwischen dem C-Atom und dem nicht bindenden O-Atom, bzw. dem bindenden O-Atom der Carboxylgruppe besteht. Das bindende O-Atom hat mit einer durchschnittlichen C-O-Bindung von 1,285 bzw. 1,271 Å

einen weitaus größeren Abstand als das nicht bindende mit 1,249 bzw. 1,254 Å. Das legt nahe, dass zwischen dem nicht bindenden Sauerstoffatom und dem Kohlenstoffatom eine Doppelbindung vorliegt. Für das kokristallisierte Ammoniumacetat gilt dies nicht, dort werden für beide Sauerstoffatome annähernd gleiche C-O-Abstände gefunden, weshalb dort eine gleichmäßige Verteilung der negativen Ladung auf beide Sauerstoffatome vermutet wird, was auch den größeren O-C-O-Winkel erklären könnte. Für die gebundenen Acetato-Liganden liegen O-C-O-Winkel von 122,3 bzw. 122,7° vor, für das freie Acetat-Ion liegt der O-C-O Winkel hingegen bei 124,2°.

Tabelle 40. Ausgewählte Atomwinkel in **FF14** und **FF15**.

		FF14	FF15
Molekülgruppe	Atome	Winkel [°]	Winkel [°]
Cu(II)-Ion, trans-Liganden	O1-Cu-O1/O1-Cu1-O3	180	177,79(7)
Cu(II)-Ion, cis-Liganden	O-Cu-O _{Bereich}	88,17(5)-91,83(5)	86,08(9)-92,48(6)
	O-Cu-O _{Durchschnitt}	90	89,19
Acetat, bindend	O-C-O _{Bereich}	122,3(1)	122,1(2)-123,3(2)
	O-C-O _{Durchschnitt}	122,3	122,7
Acetat, kokristallin	O-C-O	-	124,2(2)

Die Packung der Teilchen in **FF14** und **FF15** ist in den Abbildungen 58 und 59 gezeigt.

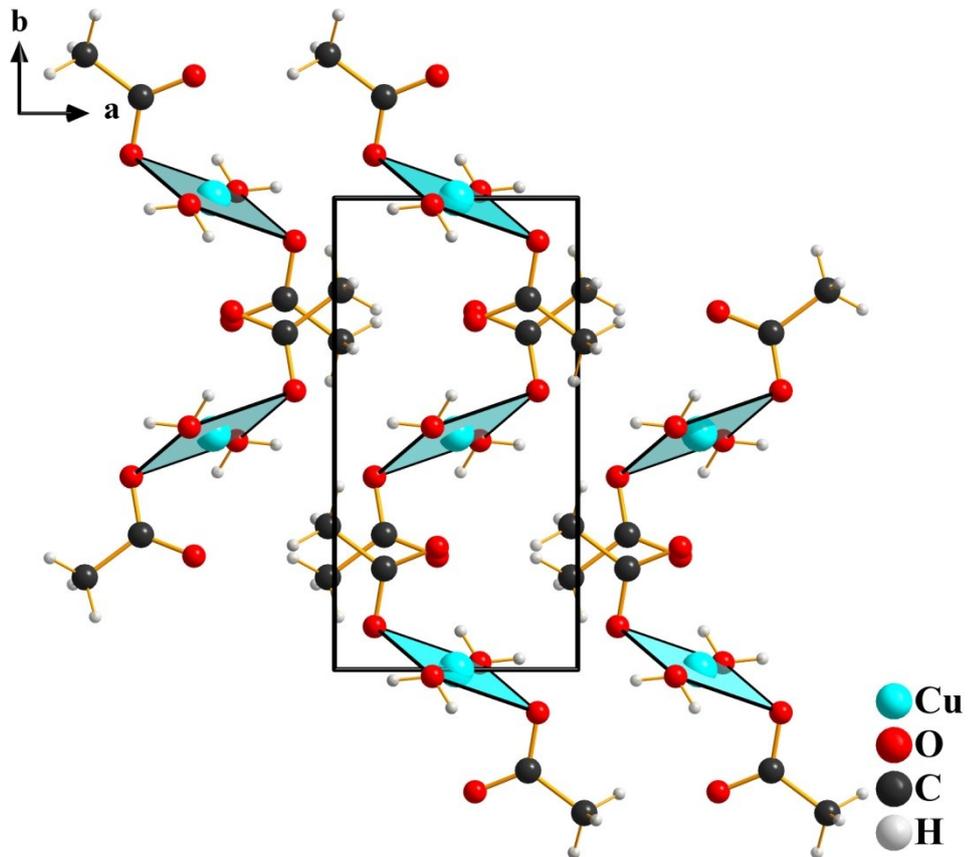


Abbildung 58. Packungsbild von **FF14** entlang der kristallografischen \vec{c} -Achse.

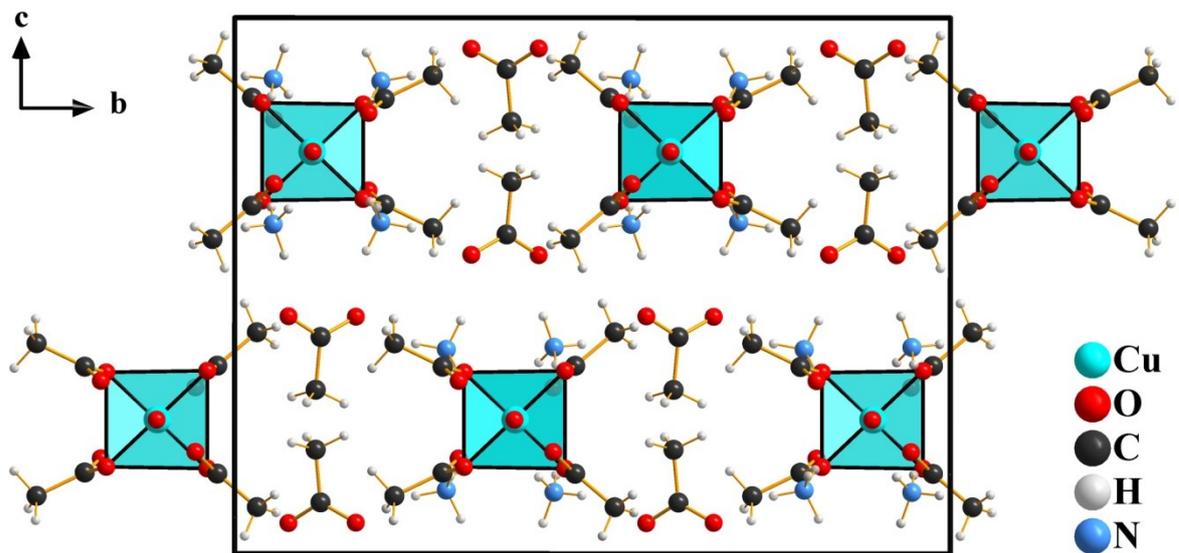


Abbildung 59. Packungsbild von **FF15** entlang der kristallografischen \vec{a} -Achse.

In **FF15** sind Wasserstoffbrückenbindungen zwischen dem H-Atom des Wassermoleküls und benachbarten O-Atom der Acetatgruppen vorhanden. In den Tabelle 41 und 42 sind mögliche Wasserstoffbrückenbindungen für beide Verbindungen aufgelistet. Auch für **FF14** können Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Wasser-Liganden und den Acetato-Liganden eines benachbarten Kupfer(II)-Ions diskutiert werden.

Tabelle 41. Daten möglicher Wasserstoffbrückenbindungen in **FF14**.

$D-H\cdots A$	$D\cdots A$ [Å]	$D-H\cdots A$ [°]
O3–H3A···O2	2,987(2)	158
O3–H3B···O1	3,058(2)	167
C2–H2A···O2	3,439(2)	156

Tabelle 42. Daten möglicher Wasserstoffbrückenbindungen in **FF15**.

$D-H\cdots A$	$D\cdots A$ [Å]	$D-H\cdots A$ [°]
N1–H1A···O4	2,823(2)	172(2)
N1–H1B···O5	2,752(3)	164(3)
N1–H1C···O5	2,782(3)	163(3)
N1–H1D···O2	2,79(2)	127(2)
N1–H1D···O3	2,939(2)	136(2)
N1–H1D···O4	3,213(3)	135(2)
N2–H2D···O1	3,112(2)	124(3)
N2–H2D···O2	3,079(2)	119(3)
N2–H2D···O4	2,987(3)	134(3)
N2–H2E···O6	2,781(2)	162(2)
N2–H2F···O2	2,759(2)	169(3)
N2–H2G···O6	2,782(2)	155(3)

4. Zusammenfassung

Ziel der vorliegenden Arbeit war es neue Kupfer(II)-Verbindungen zu synthetisieren und strukturell zu charakterisieren. Dabei lag das Hauptaugenmerk zunächst auf Kupfer(II)-acetat als Startmaterial. Als Liganden sollten Verbindungen mit N-Donorfunktionen eingesetzt werden. Als Reaktionsmedien wurden neben konventionellen Lösungsmitteln ionische Flüssigkeiten verwendet.

Hierfür wurden neun ionische Flüssigkeiten synthetisiert, wobei insbesondere die IL (BMIm)OH als Intermediat zur Herstellung halogenidfreier ionischer Flüssigkeiten verwendet wurde. Es ließen sich mit Hilfe der ionischen Flüssigkeiten (BMIm)(HABA), (BMIm)(IPHTH), (BMIm)₂(TPA) und (BMIm)(PABA) vier neue Kupfer(II)-Komplexe synthetisieren und strukturell charakterisieren.

Hierbei handelt es sich um die mononuklearen Komplexe $[\text{Cu}(\text{PHBA})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{MIm})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**FF1**), $[\text{Cu}(\text{IPHTH})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{MIm})]$ (**FF2**), $[\text{Cu}(\text{TPA})(\text{H}_2\text{O})(\text{MIm})_2]$ (**FF3**) und $[\text{Cu}(\text{PABA})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{MIm})_2]$ (**FF4**). In **FF3** liegen Ketten von $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{MIm})_2$ -Einheiten verknüpft durch Terephthalato-Liganden vor.

Durch die Verwendung von 1-H-Imidazol, 1-Methylimidazol und 2-Ethylimidazol wurden fünf neue Komplexverbindungen synthetisiert und strukturell charakterisiert. Dabei handelt es sich um den Kupfer(II)-chlorid-Komplex $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{MIm})_4]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**FF5**), die beiden Kupfer(II)-nitrat-Komplexe $[\text{Cu}(\text{Im})_4](\text{NO}_3)_2$ (**FF6**) und $[\text{Cu}(\text{MIm})_4](\text{NO}_3)_2$ (**FF7**) und die beiden Kupfer(II)-phenylacetat-Komplexe $[\text{Cu}(\text{PAA})_2(\text{MIm})_2]$ (**FF8**) und $[\text{Cu}(\text{PAA})_2(2\text{Eim})_2]$ (**FF9**).

Durch die Umsetzung von Kupfer(II)-acetat mit Pyridin konnten die zwei Komplexverbindungen $[\text{Cu}(\text{BZA})_2(\text{py})]_2$ (**FF10**) und $[\text{Cu}(\text{BZA})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{py})_2]$ (**FF11**) synthetisiert werden. **FF10** besteht dabei aus $[\text{Cu}(\text{BZA})_2(\text{py})]_2$ -Dimereinheiten, die untereinander nicht verknüpft sind.

Durch die Umsetzung von Kupfer(II)-acetat mit 2,5-Dimethylpyrazin konnten die zwei neuen dinuclearen Komplexeverbindungen $[\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{dmpy})]_n$ (**FF12**) und $[\text{Cu}(\text{PAA})_2(\text{dmpy})]_n$ (**FF13**) synthetisiert werden. Sie bestehen aus durch 2,5-Dimethylpyrazin verknüpften $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ - (**FF12**) bzw. $\text{Cu}(\text{PAA})_2$ -Einheiten (**FF13**). Dadurch entstehen Ketten entlang der c-Achse (**FF12**) bzw. der b-Achse (**FF13**).

Desweiteren wurden die beiden neuen mononuclearen Kupfer(II)-Komplexverbindungen $[\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (**FF14**) und $(\text{NH}_4)_2[\text{Cu}(\text{OAc})_4] \cdot 2(\text{NH}_4)(\text{OAc})$ (**FF15**) synthetisiert und strukturell charakterisiert. Bei **FF15** handelt es sich um die einzige in dieser Arbeit beschriebene Komplexverbindung mit einem anionischen Kupfer(II)-Komplexion, dem $[\text{Cu}(\text{OAc})_4]^{2-}$. Alle anderen Verbindungen enthalten neutrale Kupfer(II)-Komplexeinheiten.

I. Anhang

I.1 Experimenteller Teil

I.1.1 Arbeitstechniken und Chemikalien

Alle Experimente wurden unter belüfteten Abzügen durchgeführt, da die Edukte und Produkte keine Empfindlichkeit gegenüber Luft und Wasser zeigten. Das verwendete (BMIm)Cl wurde in einer mit Argon gefüllten Handschuh-Box (Fa. Braun) unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss aufbewahrt.

Die für die Kristallisationsansätze verwendeten Glaseinsätze wurden mithilfe eines Erdgas-Sauerstoff-Brenners aus herkömmlichen Glaspipetten hergestellt.

Die verwendeten Lösungsmittel und Edukte wurden ohne weitere Aufarbeitung eingesetzt. Eine Liste der verwendeten Chemikalien befindet sich in der Tabelle 43.

Tabelle 43. Verwendete Chemikalien mit Anbieter und Reinheit.

Substanz	Anbieter	Reinheit/Bemerkung
1-Adamantylimidazol	Laborbestand	
1-Methylimidazol	Merck	zur Synthese
1,1,2-Trichlor-1,2,2,-Trifluoroethan	J. T. Baker	99,5 %
1,12-Dodecandiol	Aldrich	99 %
1,2-Diaminocyclohexan	Aldrich	99 %, cis-trans-Gemisch
1,2-Dihydroxybenzol	Alfa Aesar	99 %
1,4-Diaminobutan	Merck	zur Synthese
1,4-Dioxan	Roth	99,5 %
2-Amino-4-chlorphenol	Fluka	96 %

Substanz	Anbieter	Reinheit/Bemerkung
2-Aminodiphenylamin	Aldrich	zur Synthese
2-Aminomethylpyridin	Aldrich	99 %
2-Aminophenol	Aldrich	99 %
2-Ethylimidazol	Acros Organics	99 %
2-Hydroxybenzimidazol	Alfa Aesar	98 %
2-Methyl-4-nitropyridin-N-oxid	Laborbestand	
2-Methylimidazol	Sigmar Aldrich	99 %
2-Phenylimidazol	Merck	98 %
2-Pyridinol	Sigmar Aldrich	zur Synthese
2,2-Dimethoxypropan	Merck	zur Synthese
2,4,5-Triphenylimidazol	Merck	zur Synthese
2,5-Dimethylpyrazin	J & K	99 %
3-Aminoacetophenon	Aldrich	97 %
3-Aminobenzoessäure	Merck	zur Synthese
3-Aminophthalhydrazid	Laborbestand	
3-Methylpyrazol	Aldrich	97 %
3,4-Diaminobenzoessäure	Merck	zur Synthese
4-Aminobenzoessäure	Aldrich	zur Synthese
4-Aminobuttersäure	Sigmar	99 %
4-Aminohippursäure	Fluka	99 %
4-Cyanbenzoessäure	Alfa Aesar	98 %
4-Dimethylaminobenzaldehyd	Sigmar	zur Synthese
4-Hydroxybenzoessäure	Merck	zur Synthese
4-Hydroxybenzotrinitril	Laborbestand	
4-Methyl-1,2-phenylendiamin	Aldrich	97 %
4-Methylimidazol	Aldrich	98 %
4-Phenylpyridin	Aldrich	97 %
4,4'-Trimethyldipyridin	Aldrich	98 %
Acetamid	Laborbestand	
Acetanilid	Laborbestand	
Aceton	Laborbestand	
Acetonitril	Roth	99,8 %
Adipinsäure	Merck	99 %

Substanz	Anbieter	Reinheit/Bemerkung
Ammoniak	Sigmar Aldrich	25 %
Ammoniumacetat	Apolda	zur Analyse
Benzaldehyd	Merk	zur Synthese
Benzimidazol	Merck	99 %
Benzoin	Aldrich	98 %
Benzol-1,3,5-tricarbonsäure	Abcr	98 %
Bernsteinsäure	Laborbestand	
Bernsteinsäuredinitril	Aldrich	99 %
(BMIm)Cl	Laborbestand	
Chlorbutan	Fluka	99 %
Chloroform	Laborbestand	
Citronensäure-Hydrat	Chem Solute	99,5 %
Cuprizon	Merck	zur Analyse
Cyanessigsäure	Alfa Aesar	99 %
Dichlormethan	Roth	99 %
Diethylether	Aldrich	99 %
Dipropylentriamin	Aldrich	99 %
DMSO	Acros Organics	99,9 %
Essigsäure	Roth	60 %
Essigsäureethylester	Sigmar Aldrich	99,5 %
Ethanol	Laborbestand	
Ethanolamin	Sigmar Aldrich	99 %
Ethylendiamin	Laborbestand	
Ethylendiamintetraessigsäure	Merck	zur Analyse
Ethylparaben	Merck	zur Synthese
Fumarsäure	Laborbestand	
Gallussäure	Laborbestand	
Harnstoff	Merck	zur Synthese
Hexamethylentetramin	Apolda	rein
Imidazol	Merck	99 %
Isonicotinsäure	Alfa Aesar	99 %
Isophthalsäure	Aldrich	99 %
Kupfer(II)-chlorid	POCH Polska	99 %

Substanz	Anbieter	Reinheit/Bemerkung
Kupfer(II)-nitrat	Merck	zur Analyse
Kupfer(II)-acetat	Merck	zur Synthese
L-2-Amino-3-methyl-1-butanol	Aldrich	96 %
m-Phenylendiamin	Acros Organics	99 %
Malonsäure	Laborbestand	
Methanol	Laborbestand	
Methylglycol	Merck	zur Analyse
N-2-Aminoethylethanolamin	Sigmar Aldrich	99 %
n-Octan	Sigmar Aldrich	99 %
n-Pentan	Fisher Scientific	für HPLC
N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin	Serva	zur Synthese
N,N'-Carbonyldiimidazol	Alfa Aesar	97 %
Natriumacetat-3-hydrat	Apolda	zur Analyse
Nicotinsäure	Fluka	99 %
o-Phenylendiamin	Chemapol	zur Synthese
Oxalsäure-2-hydrat	Janssen Chimica	zur Analyse
p-Phenylendiamin	Sigmar Aldrich	zur Synthese
Petrolether	Laborbestand	
Phenanthrolin	Sigmar Aldrich	zur Synthese
Phenyllessigsäure	Apolda	zur Synthese
Phthalsäureanhydrid	Apolda	rein
Pyrazin	Sigma Aldrich	99 %
Pyrazin-2,3-diacarbonsäure	Aldrich	97 %
Pyridin	VWR Chemicals	100 %
Pyridin-3,5-dicarbonsäure	Aldrich	98 %
Terephthalsäure	Merck	zur Synthese
Tetrahydrofuran	Laborbestand	
Toluol	Laborbestand	

I.1.2 Analytische Methoden

I.1.2.1 Einkristallröntgenstrukturanalyse

Die Kristallauswahl erfolgte unter einem Mikroskop mithilfe einer optischen Polarisationskontrolle. Für die Messung wurden die Kristalle mit Inertöl (Fomblin YR-1800 (AlfaAesar)) auf einer Feder fixiert. Die Messungen erfolgten auf zwei verschiedenen Diffraktometern, dem Apex Kappa II und dem Apex D8 Quest der Firma Bruker-Nonius. Das Apex Kappa II ist mit einem Kappa II CCD Detektor ausgestattet und das Apex D8 Quest mit einem Metalloxid-basierten Photon-Flächendetektor. Die Messung erfolgte mit einer Graphit-monochromatischen Mo-K α -Strahlung ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$), erzeugt durch eine Fein-Fokus-Anode. Beim Apex Kappa II wurde mit Stickstoffkühlung bei -100°C gemessen und beim Apex D8 Quest bei -150°C . Die Generatorspannung während der Messung betrug bei beiden Geräten 50 kV. Die Stromstärke war beim Apex Kappa II 30 mA und beim Apex D8 Quest 1 mA.

Die Bestimmung der geometrischen Parameter der Elementarzelle erfolgt aus jeweils zwölf Matrixaufnahmen aus drei beim Apex Kappa II, oder aus zwei beim Apex D8 Quest reziproken Raumrichtungen. Die Integration, die Absorptions-, Lorentz- und Polarisationskorrektur sowie die Skalierung wurde mit dem Software Paket Apex 3 durchgeführt.^[194]

Die Strukturauflösung erfolgte mit dem Programm Shelx-97 und die Verfeinerung mit Shelxl-97.^[195] Alle Atome außer den Wasserstoffatomen wurden anisotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden direkt aus der Differenzelektronendichte bestimmt oder auf idealisierte Positionen gesetzt.

Die Abbildungen wurden mit dem Programm Diamond 3.2 erstellt.^[196]

I.1.2.2 Pulver-Röntgendiffraktometrie

Die Pulverdiffraktogramme wurden mit einem Stadi P-Pulverdiffraktometer der Firma STOE aufgenommen. Dafür wurde eine Germanium-monochromatisierte Cu-K_α-Strahlung ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$) genutzt. Die Detektierung erfolgte auf einem linearen ortsempfindlichen Detektor. Die Proben wurden dafür zwischen zwei Kunststofffolien mittels silikonbasierten Fetts fixiert und in einem entsprechenden Flachpräparatehalter auf ein Goniometer gesetzt. Die Messung erfolgte in Debye-Scherrer-Geometrie mit dem Programm WinXPow.^[197] Gemessen wurde immer in einem Winkel zwischen 5 und 90° bei einer Generatorspannung von 40 kV und einer Stromstärke von 40 mA. Für die Auswertung wurden die aufgenommenen Pulverdiffraktogramme mit den gemessenen Einkristalldaten verglichen.

I.1.2.3 Elementaranalyse

Die Elementaranalysen erfolgten mit einem Flash EA 112 der Firma Thermo Quest. Dabei konnte der Gehalt von C, H, N und S bestimmt werden. Dafür wurden 2-3 Messung mit jeweils 1-2 mg der Proben durchgeführt.

I.1.2.4 IR

Die IR-Spektren wurden auf einem Nicolet 380 FT-IR Spektrometer mit integrierter Smart Endurance ATR-Einheit aufgenommen. Die Spektren wurden unter Luft bei Raumtemperatur von 4000 bis 500 cm⁻¹ gemessen. Die Bearbeitung und Aufnahme der Daten erfolgte mit der Software Opus.^[198]

I.1.2.5 Kernspinresonanzspektroskopie (NMR)

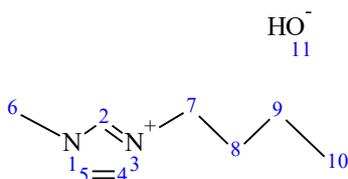
Die Spektren wurden auf einem 300 MHz Spektrometer dem AVANCE 300 III der Firma Bruker aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen sind relativ zu den Lösungsmittelsignalen (D₂O) in ppm angegeben.

I.1.2.6 Löslichkeit

Es wurden von den Substanzen gesättigte Lösungen in den jeweiligen Lösungsmittel hergestellt. Von diesen Lösungen wurden 4 ml mittels Pipette entnommen und in ein graduiertes Glasfläschchen überführt. Das Glasfläschchen wurde vorher gewogen. Anschließend wurde das Lösungsmittel abgedampft und das Glasfläschchen erneut gewogen. Da während des Vorgangs die Waage neu kalibriert wurde, wurde auf exakt Werte verzichtet und nur eine qualitative Bestimmung der Löslichkeit vorgenommen.

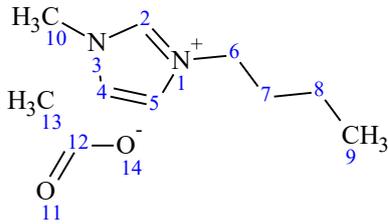
I.1.3 Synthese

I.1.3.1 (BMIm)OH



5 g (BMIm)Cl werden in Wasser gelöst und über eine Säule gefüllt mit dem Ionenaustauscher Marathon gegeben. Dabei werden die Verhältnisse aus der Herstelleranleitung verwendet. Das erhaltene (BMIm)OH wird direkt für weitere Synthesen verwendet.

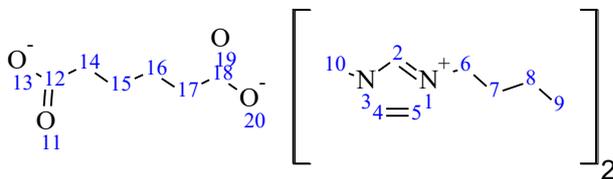
I.1.3.2 (BMIm)(OAc)



5 ml (BMIm)OH (5,7 mmol) werden mit 0,4 ml Essigsäure (7,0 mmol) versetzt und einen Tag lang gerührt. Die erhaltene ionische Flüssigkeit wird am Rotationsverdampfer aufkonzentriert.

Summenformel $C_{10}H_{18}N_2O_2$ (198,26 g/mol): 1H NMR (300 MHz, D_2O , ppm): $\delta = 8,67$ (s, 1H(2)); 7,41 (d, 2H(4/5)); 4,12 (t, 2H(6)); 3,83 (s, 3H(10)); 1,83 (s, 3H(13)); 1,77 (m, 2H(7)); 1,23 (m, 2H(8)); 0,83 (t, 3H(9)). ^{13}C NMR (300 MHz, D_2O , ppm): $\delta = 180,1$ (C12); 135,8 (C2); 123,5 (C4); 122,2 (C5); 49,2 (C6); 35,6 (C10); 31,2 (C7); 23,0 (C13); 18,7 (C8); 12,7 (C9).

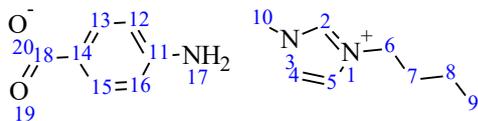
I.1.3.3 (BMIm)₂(ADPA)



5 ml (BMIm)OH (5,7 mmol) werden mit 421 mg Adipinsäure (2,9 mmol) versetzt und einen Tag lang gerührt. Die erhaltene ionische Flüssigkeit wird am Rotationsverdampfer aufkonzentriert.

Summenformel $C_{22}H_{38}N_4O_4$ (M = 422,56 g/mol): 1H NMR (300 MHz, D_2O , ppm): $\delta = 8,60$ (s, 1H (2)); 7,34 (d, 2H(4/5)); 4,07 (t, 2H(6)); 3,77 (s, 3H(10)); 2,06 (m, 4H(14/17)); 1,72 (m, 2H(7)); 1,42 (m, 4H(15/16)); 1,18 (m, 2H(8)); 0,80 (t, 3H(9)). IR (ATR, 25 °C, cm^{-1}): $\nu = 3367$; 3260; 3157; 2963; 2875; 1642; 1550; 1461; 1399; 1329; 1313; 1284; 1234; 1168; 1142; 1109; 1084; 1028; 919; 647; 618.

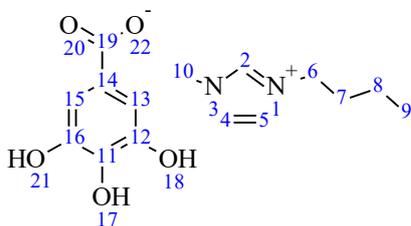
I.1.3.4 (BMIm)(PABA)



5 ml (BMIm)OH (5,7 mmol) werden mit 790 mg 4-Aminobenzoesäure (5,8 mmol) versetzt und einen Tag lang gerührt. Die erhaltene ionische Flüssigkeit wird am Rotationsverdampfer aufkonzentriert.

$C_{15}H_{20}N_3O_2$ (M = 274.34 g/mol): 1H NMR (300 MHz, D_2O , ppm): δ = 8,60 (s, 1H (2)); 7,59 (d, 2H(13/15)); 7,19 (d, 2H(4/5)); 6,63 (d, 2H(12/16)); 3,90 (t, 2H(6)); 3,66 (s, 3H(10)); 1,60 (m, 2H(7)); 1,13 (m, 2H(8)); 0,77 (t, 3H(9)). IR (ATR, 25 °C, cm^{-1}): ν = 3336; 3215; 3151; 3110; 2959; 2934; 2875; 2454; 1925; 1632; 1601; 1537; 1519; 1465; 1442; 1366; 1306; 1284; 1261; 1232; 1166; 1107; 1080; 1028; 915; 851; 789; 744; 703; 664; 612; 503.

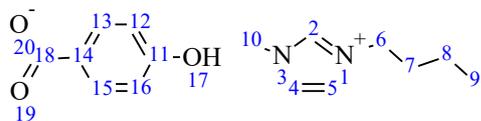
I.1.3.5 (BMIm)(GA)



5 ml (BMIm)OH (5,7 mmol) werden mit 980 mg Gallussäure (5,8 mmol) versetzt und einen Tag lang gerührt. Die erhaltene ionische Flüssigkeit wird am Rotationsverdampfer aufkonzentriert.

$C_{15}H_{20}N_2O_5$ (M = 308,33 g/mol): 1H NMR (300 MHz, D_2O , ppm): δ = 8,53 (s, 1H(2)); 7,31 (d, 2H(4/5)); 6,97 (s, 2H(13/15)); 4,04 (t, 2H(6)); 3,78 (s, 3H(10)); 1,72 (m, 2H(7)); 1,22 (m, 2H(8)); 0,84 (t, 3H(9)).

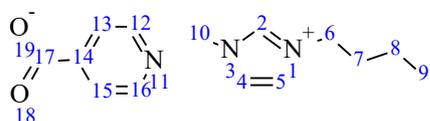
I.1.3.6 (BMIm)(PHBA)



5 ml (BMIm)OH (5,7 mmol) werden mit 795 mg 4-Hydroxybenzoesäure (5,8 mmol) versetzt und einen Tag lang gerührt. Die erhaltene ionische Flüssigkeit wird am Rotationsverdampfer aufkonzentriert.

$C_{15}H_{20}N_2O_3$ (M = 276,33 g/mol): 1H NMR (300 MHz, D_2O , ppm): δ = 8,54 (s, 1H(2)); 7,74 (d, 2H(13/15)); 7,32 (d, 2H(4/5)); 6,84 (d, 2H(12/16)); 4,05 (t, 2H(6)); 3,78 (s, 3H(10)); 1,73 (m, 2H(7)); 1,22 (m, 2H(8)); 0,84 (t, 3H(9)). IR (ATR, 25 °C, cm^{-1}): ν = 3382; 3145; 3110; 2959; 2934; 2875; 2794; 2673; 2590; 2485; 1923; 1679; 1593; 1541; 1508; 1459; 1422; 1366; 1309; 1271; 1234; 1160; 1135; 1098; 1084; 1028; 1008; 973; 919; 855; 830; 789; 744; 701; 661; 616; 521; 507; 443.

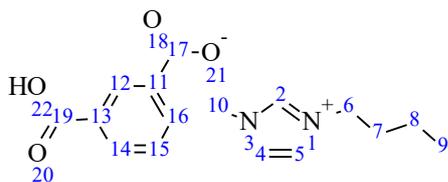
I.1.3.7 (BMIm)(IN)



5 ml (BMIm)OH (5,7 mmol) werden mit 710 mg Isonicotinsäure (5,8 mmol) versetzt und einen Tag lang gerührt. Die erhaltene ionische Flüssigkeit wird am Rotationsverdampfer aufkonzentriert.

$C_{14}H_{19}N_3O_2$ (M = 261,32 g/mol): 1H NMR (300 MHz, D_2O , ppm): δ = 8,52 (s, 1H(2)); 8,44 (d, 2H(12/16)); 7,60 (d, 2H(13/15)); 7,26 (d, 2H(4/5)); 3,97 (t, 2H(6)); 3,74 (s, 3H(10)); 1,62 (m, 2H(7)); 1,11 (m, 2H(8)); 0,75 (t, 3H(9)).

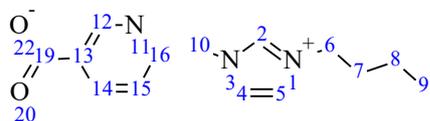
I.1.3.8 (BMIm)(IPHTH)



5 ml (BMIm)OH (5,7 mmol) werden mit 960 mg Isophthalsäure (5,8 mmol) versetzt und einen Tag lang gerührt. Die erhaltene ionische Flüssigkeit wird am Rotationsverdampfer aufkonzentriert.

$C_{16}H_{20}N_2O_4$ (M = 304,34 g/mol): 1H NMR (300 MHz, D_2O , ppm): δ = 8,56 (t, 1H(12)); 8,53 (s, 1H(2)); 7,95 (d, 1H(16)); 7,93 (d, 1H(14)); 7,46 (t, 1H(15)); 7,30 (d, 2H(4/5)); 4,05 (t, 2H(6)); 3,78 (s, 3H(10)); 1,72 (m, 2H(7)); 1,21 (m, 2H(8)); 0,83 (t, 3H(9)). IR (ATR, 25 °C, cm^{-1}): ν = 3371; 3262; 3149; 3118; 2963; 2936; 2875; 2739; 2613; 2460; 1636; 1603; 1554; 1467; 1422; 1360; 1282; 1253; 1166; 1109; 1076; 1028; 942; 837; 806; 744; 688; 651; 620; 546; 501.

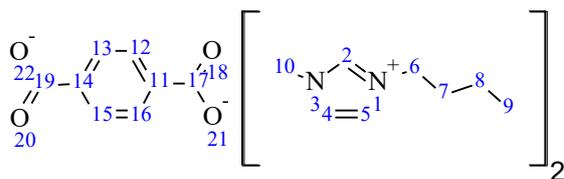
I.1.3.9 (BMIm)(NIACIN)



5 ml (BMIm)OH (5,7 mmol) werden mit 710 g Nicotinsäure (5,8 mmol) versetzt und einen Tag lang gerührt. Die erhaltene ionische Flüssigkeit wird am Rotationsverdampfer aufkonzentriert.

$C_{14}H_{19}N_3O_2$ (M = 261,32 g/mol): 1H NMR (300 MHz, D_2O , ppm): δ = 8,80 (d, 1H(12)); 8,55 (s, 1H(2)); 8,47 (d, 1H(16)); 8,12 (d, 1H(14)); 7,40 (d, 1H(15)); 7,30 (d, 2H(4/5)); 4,02 (t, 2H(6)); 3,83 (s, 3H(10)); 1,68 (m, 2H(7)); 1,16 (m, 2H(8)); 0,79 (t, 3H(9)).

I.1.3.10 (BMIm)₂(TPA)



5 ml (BMIm)OH (5,7 mmol) werden mit 480 mg Terephthalsäure (2,9 mmol) versetzt und einen Tag lang gerührt. Die erhaltene ionische Flüssigkeit wird am Rotationsverdampfer aufkonzentriert.

C₂₄H₃₄N₄O₄ (M = 442,55 g/mol): ¹H NMR (300 MHz, D₂O, ppm): δ = 8,61 (s, 1H(2)); 7,82 (d, 2H(13/15)); 7,81 (d, 2H(12/16)); 7,37 (d, 2H(4/5)); 4,10 (t, 2H(6)); 3,82 (s, 3H(10)); 1,77 (m, 2H(7)); 1,25 (m, 2H(8)); 0,87 (t, 3H(9)). IR (ATR, 25 °C, cm⁻¹): ν = 3392; 3145; 3105; 2961; 2934; 2875; 2745; 2454; 1929; 1692; 1653; 1593; 1562; 1521; 1465; 1424; 1364; 1284; 1232; 1168; 1107; 1084; 1030; 1012; 985; 911; 886; 839; 814; 744; 664; 618; 534; 497; 474.

I.1.3.11 FF1

0,1 ml (BMIm)(PHBA) (0,95 mmol) werden in 3 ml Ethanol gelöst. 4,4 mg Cu(OAc)₂·H₂O (0,02 mmol) werden in 7 ml Wasser gelöst und langsam zur ethanolischen Lösung hinzugetropft. Der dabei entstandene feinkristalline Niederschlag wird abfiltriert und mit wenig Wasser gewaschen. Im Anschluss wird der Feststoff an Luft getrocknet.

Di-aqua-di-4-hydroxybenzoato-di-1-methylimidazol-kupfer(II) Dihydrat. Ausbeute: 9,5 mg (88 %). Summenformel C₁₈H₂₄CuN₂O₁₀ (M = 491,93 g/mol): EA: berechnet: C 43,95 %; N 5,69 %; H 4,88 %; ermittelt: C 43,58 %; N 5,78 %; H 4,83 %. IR (ATR, 25 °C, cm⁻¹): ν = 3452; 3151; 2662; 1605; 1595; 1537; 1508; 1467; 1380; 1273; 1228; 1164; 1144; 1096; 1030; 1008; 958; 851; 833; 818; 777; 748; 701; 674; 653; 631; 620; 567; 503; 445; 414.

I.1.3.12 FF2

0,1 ml (BMIm)(IPHTH) (0,95 mmol) werden in 3 ml Ethanol gelöst. 4,4 mg $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0,02 mmol) werden in 7 ml Wasser gelöst und langsam zur ethanolischen Lösung hinzugegossen. Der dabei entstandene feinkristalline Niederschlag wird abfiltriert und mit wenig Wasser gewaschen. Im Anschluss wird der Feststoff an Luft getrocknet.

Di-isophthalato-di-1-methylimidazol-kupfer(II). Ausbeute: 10,8 mg (88 %).
Summenformel $\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{CuN}_4\text{O}_8$ (M = 557,99 g/mol): EA: berechnet: C 51,61 %; N 10,04 %; H 3,97 %; ermittelt: C 51,94 %; N 10,21 %; H 4,18 %. IR (ATR, 25 °C, cm^{-1}): $\nu = 3140; 3130; 2965; 2788; 2475; 2335; 1883; 1694; 1605; 1593; 1537; 1521; 1477; 1434; 1401; 1377; 1337; 1311; 1284; 1236; 1154; 1100; 1069; 1026; 1004; 985; 956; 927; 876; 851; 826; 797; 781; 738; 725; 688; 672; 655; 620; 589; 525; 457$.

I.1.3.13 FF3

0,1 ml $(\text{BMIm})_2(\text{TPA})$ (0,48 mmol) werden in 3 ml Wasser gelöst. 2,2 mg $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0,01 mmol) werden in 7 ml Wasser gelöst und langsam zur wässrigen Lösung hinzugegossen. Der dabei entstandene feinkristalline Niederschlag wird abfiltriert und mit wenig Wasser gewaschen. Im Anschluss wird der Feststoff an Luft getrocknet.

Aqua-di-1-methylimidazol- μ -Terephthalato-kupfer(II). Name. Ausbeute: 5,9 mg (94 %).
Summenformel $\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{CuN}_4\text{O}_9$ (M = 574,00 g/mol): EA: berechnet: C 50,22 %; N 9,76 %; H 3,86 %; ermittelt: C 50,09 %; N 9,97 %; H 4,14 %. IR (ATR, 25 °C, cm^{-1}): $\nu = 3567; 3361; 3149; 3124; 2945; 2837; 2664; 2530; 1684; 1585; 1537; 1506; 1426; 1397; 1344; 1319; 1304; 1300; 1271; 1236; 1173; 1144; 1129; 1102; 1026; 1016; 983; 956; 886; 872; 853; 837; 822; 769; 738; 725; 670; 653; 620; 593; 579; 525; 492; 462$.

I.1.3.14 FF4

0,1 ml (BMIm)(PABA) (0,95 mmol) werden in 3 ml Wasser gelöst. 2,2 mg $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0,01 mmol) werden in 7 ml Wasser gelöst und langsam zur wässrigen Lösung hinzugegeben. Der dabei entstandene feinkristalline Niederschlag wird abfiltriert und mit wenig Wasser gewaschen. Im Anschluss wird der Feststoff an Luft getrocknet.

Di-4-aminobenzoato-aqua-di-1-methylimidazol-kupfer(II). Ausbeute: 5,5 mg (87 %).
Summenformel $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{CuN}_6\text{O}_5$ (M = 518,03 g/mol): EA: berechnet: C 51,01 %; N 16,22 %; H 5,06 %; ermittelt: C 51,19 %; N 16,34 %; H 5,41 %. IR (ATR, 25 °C, cm^{-1}): $\nu = 3414; 3334; 3233; 3122; 1644; 1607; 1589; 1533; 1517; 1473; 1432; 1422; 1370; 1309; 1286; 1243; 1179; 1140; 1111; 1090; 1059; 1026; 952; 857; 843; 816; 787; 748; 701; 674; 657; 628; 618; 552; 503; 429$.

I.1.3.15 FF5

38 mg CuCl_2 (0,28 mmol) werden in 1 ml Ethanol gelöst und mit 0,07 ml 1-Methylimidazol (0,84 mmol) versetzt. Nach 1 Tag bilden sich ultramarinblaue Kristalle, die dann filtriert werden. Anschließend werden die Kristalle an Luft getrocknet.

Tetra-1-methylimidazol-kupfer(II)-chlorid Trihydrat. Ausbeute: 132,7 mg (92 %).
Summenformel $\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{Cl}_2\text{CuN}_8\text{O}_3$ (M = 516,92 g/mol): EA: berechnet: C 37,18 %; N 21,68 %; H 5,85 %; ermittelt: C 36,80 %; N 21,71 %; H 5,79 %. IR (ATR, 25 °C, cm^{-1}): $\nu = 3498; 3419; 3373; 3279; 3145; 3130; 2928; 1651; 1583; 1539; 1524; 1398; 1336; 1286; 1236; 1097; 1051; 1026; 955; 930; 854; 773; 762; 746; 673; 654; 617; 534$.

I.1.3.16 FF6

27,3 mg $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (0,11 mmol) werden in 4 ml Ethanol gelöst. 30,0 mg Imidazol (0,44 mmol) werden in 1 ml Aceton gelöst und dann zur ethanolischen Lösung dazugegeben. Nach 1 Tag bilden sich ultramarinblaue Kristalle, welche dann abfiltriert und an Luft getrocknet werden.

Tetra-imidazol-kupfer(II)-nitrat. Ausbeute: 46,7 mg (90 %). Summenformel $C_{12}H_{16}CuN_{10}O_6$ (M = 459,89 g/mol): EA: berechnet: C 31,34 %; N 30,46 %; H 3,51 %; ermittelt: C 31,53 %; N 30,46 %; H 3,10 %. IR (ATR, 25 °C, cm^{-1}): $\nu = 3124; 3024; 2920; 2839; 2793; 2692; 2611; 1668; 1539; 1495; 1446; 1371; 1342; 1325; 1259; 1176; 1146; 1099; 1062; 932; 922; 895; 825; 737; 654; 615$.

I.1.3.17 FF7

53 mg $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ (0,22 mmol) werden in 1 ml Ethanol gelöst und mit 0,05 ml 1-Methylimidazol (0,66 mmol) versetzt. Nach 1 Tag bilden sich ultramarinblaue Kristalle, die dann filtriert werden. Danach werden die Kristalle an Luft getrocknet.

Tetra-1-methylimidazol-kupfer(II)-nitrat. Ausbeute: 97,3 mg (86 %). Summenformel $C_{16}H_{24}CuN_{10}O_6$ (M = 515,99 g/mol): EA: berechnet: C 37,24 %; N 27,15 %; H 4,69 %; ermittelt: C 37,04 %; N 26,79 %; H 4,74 %. IR (ATR, 25 °C, cm^{-1}): $\nu = 3500; 3464; 3242; 3153; 3145; 3080; 2976; 2881; 2756; 2631; 2490; 1740; 1705; 1637; 1587; 1545; 1527; 1456; 1423; 1331; 1288; 1242; 1109; 1095; 1024; 959; 854; 814; 760; 739; 714; 673; 656; 623$.

I.1.3.18 FF8

10 mg $Cu(OAc)_2 \cdot H_2O$ (0,05 mmol) werden in 2 ml Wasser gelöst. 20,6 mg Phenyllessigsäure (0,15 mmol) werden in 7 ml Essigsäureethylester gelöst und zur Kupfer(II)-Lösung gegeben. Zu der Lösung werden 2 Tr. 1-Methylimidazol (0,20 mmol) hinzugegeben. Der nach wenigen Minuten gebildete Niederschlag wird abfiltriert und mit wenig Essigsäureethylester gewaschen. Anschließend wird der Feststoff an Luft getrocknet.

Di-1-methylimidazol-di-phenylacetato-kupfer(II). Ausbeute: 22,7 mg (91 %). Summenformel $C_{24}H_{26}CuN_4O_4$ (M = 498,03 g/mol): EA: berechnet: C 57,88 %; N 11,25 %; H 5,26 %; ermittelt: C 57,57 %; N 11,09 %; H 4,89 %.

I.1.3.19 FF9

10 mg $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0,05 mmol) werden in 2 ml Wasser gelöst. 20,6 mg Phenyllessigsäure (0,15 mmol) werden in 7 ml Essigsäureethylester gelöst und zur Kupfer(II)-Lösung gegeben. Zu der Lösung werden 14 mg 2-Ethylimidazol (0,15 mmol) hinzugegeben. Der nach wenigen Minuten gebildete Niederschlag wird abfiltriert und mit wenig Essigsäureethylester gewaschen. Anschließend wird der Feststoff an Luft getrocknet.

Di-phenylacetato-di-2-ethylimidazol-kupfer(II). Ausbeute: 23,7 mg (90 %).
Summenformel $\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{CuN}_4\text{O}_4$ (M = 526,08 g/mol): EA: berechnet: C 59,36 %; N 10,65 %; H 5,75 %; ermittelt: C 59,03 %; N 10,56 %; H 5,95 %.

I.1.3.20 FF10

10 mg $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0,05 mmol) werden in 6 ml Ethanol gelöst und mit 3 ml Benzaldehyd versetzt. Anschließend werden 1 Tr. Pyridin (0,15 mmol) zur Kupfer(II)-Lösung dazu getropft. Nach 1 Woche bilden sich hellblaue Kristalle, die dann abfiltriert und an Luft getrocknet werden.

Tetra- μ -benzoato-di-pyridin-di-kupfer(II). Ausbeute 36,2 mg (94 %). Summenformel $\text{C}_{38}\text{H}_{30}\text{Cu}_2\text{N}_2\text{O}_8$ (M = 769,72 g/mol): EA: berechnet: C 59,29 %; N 3,64 %; H 3,93 %; ermittelt: C 59,66 %; N 4,00 %; H 3,69 %. IR (ATR, 25 °C, cm^{-1}): $\nu = 3193$; 1713; 1585; 1556; 1393; 1311; 1255; 1222; 1123; 1086; 1043; 956; 907; 857; 787; 721; 697; 639; 608; 577; 540; 503.

I.1.3.21 FF11

10 mg $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0,05 mmol) werden in 6 ml Ethanol gelöst und mit 3 ml Benzaldehyd versetzt. Anschließend werden 2 Tr. Pyridin (0,20 mmol) zur Kupfer(II)-Lösung dazu getropft. Nach 1 Woche bilden sich hellblaue Kristalle, die dann abfiltriert und an Luft getrocknet werden.

Aqua-di-benzoato-di-pyridin-kupfer(II). Ausbeute: 20,8 mg (86 %). Summenformel $C_{24}H_{22}CuN_2O_5$ (M = 481,97 g/mol): EA: berechnet: C 59,75 %; N 5,81 %; H 4,56 %; ermittelt: C 60,07 %; N 5,66 %; H 4,74 %. IR (ATR, 25 °C, cm^{-1}): $\nu = 3345; 2972; 2952; 2925; 2873; 1705; 1672; 1575; 1420; 1327; 1313; 1270; 1257; 1206; 1150; 1086; 1045; 923; 880; 851; 806; 759; 738; 721; 684; 647; 633; 594; 573; 429$.

I.1.3.22 FF12

10 mg $Cu(OAc)_2 \cdot H_2O$ (0,05 mmol) werden in 8 ml Ethanol gelöst und mit 1 Tr. 2,5-Dimethylpyrazin (0,10 mmol) versetzt. Der entstandene feinkristalline Niederschlag wird abfiltriert und an Luft getrocknet.

Tetra- μ -acetato-di- μ -2,5-dimethylpyrazine-di-kupfer(II). Ausbeute: 21,9 mg (93 %). Summenformel $C_{14}H_{20}Cu_2N_2O_8$ (M = 471,40 g/mol): EA: berechnet: C 35,67 %; N 5,94 %; H 4,28 %; ermittelt: C 35,80 %; N 5,71 %; H 4,71 %. IR (ATR, 25 °C, cm^{-1}): $\nu = 3120; 3056; 3004; 2978; 2932; 1613; 1498; 1424; 1358; 1335; 1271; 1162; 1065; 1051; 1026; 977; 866; 746; 682; 628; 513; 486; 429$.

I.1.3.23 FF13

10 mg $Cu(OAc)_2 \cdot H_2O$ (0,05 mmol) werden in 3 ml Ethanol gelöst. 20,6 mg Phenylessigsäure (0,015 mmol) werden in 7 ml Essigsäureethylester gelöst und dann zur Kupfer(II)-Lösung gegeben. Anschließend wird die Lösung mit 0,1 ml 2,5-Dimethylpyrazin (1,00 mmol) versetzt. Der entstandene feinkristalline Niederschlag wird abfiltriert und an Luft getrocknet.

μ -2,5-Dimethylpyrazin-di- μ -phenylacetato-di-kupfer(II). Ausbeute: 17,1 mg (88 %). Summenformel $C_{19}H_{18}CuNO_4$ (M = 387,88 g/mol): EA: berechnet: C 58,83 %; N 3,61 %; H 4,68 %; ermittelt: C 59,03 %; N 3,56 %; H 4,95 %. IR (ATR, 25 °C, cm^{-1}): $\nu = 3089; 3062; 3031; 2955; 2920; 2732; 2652; 2557; 2333; 2232; 1951; 1811; 1692; 1622; 1589; 1498; 1453; 1405; 1337; 1286; 1226; 1185; 1168; 1074; 1030; 985; 925; 892; 839; 750; 729; 696; 676; 602; 523; 503; 478$.

I.1.3.24 FF14

250 mg $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1,25 mmol) werden in 50 ml Wasser gelöst und mit 3,66 g NH_4OAc (47,5 mmol) versetzt. Zur Lösung werden unter starkem Rühren 0,02 ml NH_3 langsam zugetropft. Anschließend werden 295 mg Acetamid (4,99 mmol) dazugegeben. Die Lösung wird 1 Tag lang gerührt und dann mit leicht geöffnetem Stopfen zum langsamen Eindunsten stehen gelassen. Nach 1 Woche haben sich hellblaue Kristalle gebildet. Die Kristalle werden abfiltriert und an Luft getrocknet.

Di-acetato-di-aqua-kupfer(II). Ausbeute: 144,5 mg (53 %). Summenformel $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{CuO}_6$ ($M = 217,66$ g/mol): EA: berechnet: C 22,07 %; H 4,63 %; ermittelt: C 21,98 %; H 4,89 %. IR (ATR, 25 °C, cm^{-1}): $\nu = 3431; 3326; 3270; 3200; 2994; 2928; 1690; 1644; 1599; 1418; 1389; 1346; 1265; 1205; 1113; 1053; 1034; 1020; 1001; 942; 874; 738; 680; 620; 577; 560; 466$.

I.1.3.25 FF15

250 mg $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1,25 mmol) werden in 50 ml Wasser gelöst und mit 1,16 g NH_4OAc (15,1 mmol) versetzt. Zur Lösung werden unter starkem Rühren 0,02 ml NH_3 langsam zugetropft. Anschließend werden 295 mg Acetamid (4,99 mmol) dazugegeben. Die Lösung wird 1 Tag lang gerührt und dann mit leicht geöffnetem Stopfen zum langsamen Eindunsten stehen gelassen. Nach 1 Woche haben sich hellblaue Kristalle gebildet. Die Kristalle werden abfiltriert und an Luft getrocknet.

Tetra-acetato-di-ammonium-kupfer(II) Bis(ammoniumacetat). Ausbeute: 345,3 mg (56 %). Summenformel $\text{C}_{12}\text{H}_{34}\text{CuN}_4\text{O}_{12.15}$ ($M = 492,37$ g/mol): EA: berechnet: C 29,27 %; N 11,38 %; H 6,96 %; ermittelt: C 29,75 %; N 11,44 %; H 6,92 %. IR (ATR, 25 °C, cm^{-1}): $\nu = 3496; 3393; 2983; 2966; 2931; 2871; 2360; 2325; 1670; 1550; 1400; 1338; 1130; 1099; 1047; 1026; 954; 919; 837; 672; 616; 562; 505; 493; 449; 427; 404$.

I.2 kristallografische Daten

I.2.1 FF1

Die kristallografischen Daten können unter CCDC 1905694 vom Cambridge Crystallographic Data Centre (<http://www.ccdc.cam.ac.uk>) heruntergeladen werden.

I.2.2 FF2

Die kristallografischen Daten können unter CCDC 1905695 vom Cambridge Crystallographic Data Centre (<http://www.ccdc.cam.ac.uk>) heruntergeladen werden.

I.2.3 FF4

Die kristallografischen Daten können unter CCDC 1905692 vom Cambridge Crystallographic Data Centre (<http://www.ccdc.cam.ac.uk>) heruntergeladen werden.

I.2.4 FF5

Die kristallografischen Daten können unter CCDC 1850602 vom Cambridge Crystallographic Data Centre (<http://www.ccdc.cam.ac.uk>) heruntergeladen werden.

I.2.5 FF6

Die kristallografischen Daten können unter CCDC 1850635 vom Cambridge Crystallographic Data Centre (<http://www.ccdc.cam.ac.uk>) heruntergeladen werden.

I.2.6 FF7

Die kristallografischen Daten können unter CCDC 1878889 vom Cambridge Crystallographic Data Centre (<http://www.ccdc.cam.ac.uk>) heruntergeladen werden.

I.2.7 FF8

Die kristallografischen Daten können unter CCDC 1905690 vom Cambridge Crystallographic Data Centre (<http://www.ccdc.cam.ac.uk>) heruntergeladen werden.

I.2.8 FF9

Die kristallografischen Daten können unter CCDC 1905691 vom Cambridge Crystallographic Data Centre (<http://www.ccdc.cam.ac.uk>) heruntergeladen werden.

I.2.9 FF10

Die kristallografischen Daten können unter CCDC 1879637 vom Cambridge Crystallographic Data Centre (<http://www.ccdc.cam.ac.uk>) heruntergeladen werden.

I.2.10 FF11

Die kristallografischen Daten können unter CCDC 1850626 vom Cambridge Crystallographic Data Centre (<http://www.ccdc.cam.ac.uk>) heruntergeladen werden.

I.2.11 FF12

Die kristallografischen Daten können unter CCDC 1905688 vom Cambridge Crystallographic Data Centre (<http://www.ccdc.cam.ac.uk>) heruntergeladen werden.

I.2.12 FF13

Die kristallografischen Daten können unter CCDC 1905689 vom Cambridge Crystallographic Data Centre (<http://www.ccdc.cam.ac.uk>) heruntergeladen werden.

I.2.13 FF14

Die kristallografischen Daten können unter CCDC 1905686 vom Cambridge Crystallographic Data Centre (<http://www.ccdc.cam.ac.uk>) heruntergeladen werden.

I.2.14 FF15

Die kristallografischen Daten können unter CCDC 1905687 vom Cambridge Crystallographic Data Centre (<http://www.ccdc.cam.ac.uk>) heruntergeladen werden.

I.3 Literaturverzeichnis

- [1] Hinz, A. *Reaktionen von Übergangsmetallsalzen mit ionischen Flüssigkeiten*. Diplomarbeit, Universität Rostock, Rostock, **2012**.
- [2] Allen, S. E.; Walvoord, R. R.; Padilla-Salinas, R.; Kozlowski, M. C. *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 6234–6458, DOI: 10.1021/cr300527g.
- [3] Alexakis, A.; Bäckvall, J. E.; Krause, N.; Pàmies, O.; Diéguez, M. *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 2796–2823, DOI: 10.1021/cr0683515.
- [4] Reymond, S.; Cossy, J. *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 5359–5406, DOI: 10.1021/cr078346g.
- [5] Evano, G.; Blanchard, N.; Toumi, M. *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 3054–3131, DOI: 10.1021/cr8002505.
- [6] Kim, I.; Itagaki, S.; Jin, X.; Yamaguchi, K.; Mizuno, N. *Catal. Sci. Technol.* **2013**, *3*, 2397–2403, DOI: 10.1039/c3cy00405h.
- [7] Zeng, T.; Yang, L.; Hudson, R.; Song, G.; Moores, A. R.; Li, C.-J. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 442–445, DOI: 10.1021/ol102759w.
- [8] Baig, R. B. N.; Varma, R. S. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 2582–2584, DOI: 10.1039/c2cc17283f.
- [9] Li, H.; Yang, M.; Zhang, X.; Yan, L.; Li, J.; Qi, Y. *New J. Chem.* **2013**, *37*, 1343–1349, DOI: 10.1039/c3nj41006d.
- [10] Schätz, A.; Hager, M.; Reiser, O. *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 2109–2115, DOI: 10.1002/adfm.200801861.
- [11] Islam, S.M.; Mondal, S.; Mondal, P.; Roy, A. S.; Tuhina, K.; Salam, N.; Mobarak, M. *J. Organomet. Chem.* **2012**, *696*, 4264–4274, DOI: 10.1016/j.jorganchem.2011.10.004.
- [12] Lee, J.-M.; Kim, J.; Shin, Y.; Yeom, C.-E.; Lee, J. E.; Hyeon, T.; Moon Kim, B. *Tetrahedron: Asymmetry* **2010**, *21*, 285–291, DOI: 10.1016/j.tetasy.2010.01.024.
- [13] Dervaux, B.; Du Prez, F. E. *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 959–966, DOI: 10.1039/C2SC00848C.
- [14] Honraedt, A.; Le Callonnec, F.; Le Grogneec, E.; Fernandez, V.; Felpin, F.-X. *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 4604–4609, DOI: 10.1021/jo4004426.
- [15] Albadi, J.; Shirini, F.; Abasi, J.; Armand, N.; Motaharizadeh, T. *C. R. Chimie* **2013**, *16*, 407–411, DOI: 10.1016/j.crci.2012.10.002.
- [16] Dhahagani, K.; Rajesh, J.; Kannan, R.; Rajagopal, G. *Tetrahedron: Asymmetry* **2011**, *22*, 857–865, DOI: 10.1016/j.tetasy.2011.04.020.
- [17] He, Y.; Cai, C. *Catal. Sci. Technol.* **2012**, *2*, 1126–1129, DOI: 10.1039/c2cy20096a.

- [18] Srinivas, M.; Srinivasu, P.; Bhargava, S. K.; Kantam, M. L. *Catal. Today* **2013**, *208*, 66–71, DOI: 10.1016/j.cattod.2013.02.006.
- [19] Ramu, V. G.; Bordoloi, A.; Nagaiah, T. C.; Schuhmann, W.; Muhler, M.; Cabrele, C. *Appl. Catal., A* **2012**, *431-432*, 88–94, DOI: 10.1016/j.apcata.2012.04.019.
- [20] Wang, Y.; Zhao, X.-Q.; Shi, W.; Cheng, P.; Liao, D.-Z.; Yan, S.-P. *Cryst. Growth Des.* **2009**, *9*, 2137–2145, DOI: 10.1021/cg800719u.
- [21] Chouhan, G.; Wang, D.; Alper, H. *Chem. Commun.* **2007**, *0*, 4809–4811, DOI: 10.1039/b711298j.
- [22] Dragoi, B.; Ungureanu, A.; Chirieac, A.; Hulea, V.; Royer, S.; Dumitriu, E. *Catal. Sci. Technol.* **2013**, *3*, 2319–2329, DOI: 10.1039/c3cy00198a.
- [23] Corma, A.; Garcia, H.; Primo, A. *J. Catal.* **2006**, *241*, 123–131, DOI: 10.1016/j.jcat.2006.04.021.
- [24] Biffis, A.; Scattolin, E.; Ravasio, N.; Zaccheria, F. *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 8761–8764, DOI: 10.1016/j.tetlet.2007.10.005.
- [25] Shilpa, M. L.; Gayathri, V. *Transition Met. Chem.* **2013**, *38*, 53–62, DOI: 10.1007/s11243-012-9660-x.
- [26] Nandi, M.; Roy, P.; Uyama, H.; Bhaumik, A. *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 12510–12518, DOI: 10.1039/c1dt10157a.
- [27] Parvulescu, V.; Niculescu, V.; Ene, R.; Popa, A.; Mureseanu, M.; Ene, C. D.; Andruh, M. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2013**, *366*, 275–281, DOI: 10.1016/j.molcata.2012.10.005.
- [28] Melník, M. *Coord. Chem. Rev.* **1982**, *42*, 259–293, DOI: 10.1016/S0010-8545(00)80537-8.
- [29] Sorenson, J. R.J. *6 Copper Complexes Offer a Physiological Approach to Treatment of Chronic Diseases*. In *Progress in medicinal chemistry*; West, G. B., Ellis, G. P., Eds.; Progress in Medicinal Chemistry 26; North Holland Pub. Co: Amsterdam, **1989**; pp 437–568.
- [30] Sorenson, J. J. R.; Soderberg, L. S. F.; Baker, M. L.; Barnett, J. B.; Chang, L. W.; Salari, H.; Willingham, W. M. *Radiation Recovery Agents: Cu(II), Mn(II), Zn(II), OR Fe(III) 3,5-Diisopropylsalicylate Complexes Facilitate Recovery from Ionizing Radiation Induced Radical Mediated Tissue Damage*. In *Antioxidants in Therapy and Preventive Medicine*; Emerit, I., Packer, L., Auclair, C., Eds.; Advances in Experimental Medicine and Biology; Springer US: Boston, MA, **1990**; pp 69–77.
- [31] Vasylevs'kyi, S. I.; Senchyk, G. A.; Lysenko, A. B.; Rusanov, E. B.; Chernega, A. N.; Jezierska, J.; Krautscheid, H.; Domasevitch, K. V.; Ozarowski, A. *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 3642–3654, DOI: 10.1021/ic403148f.
- [32] Abu-Youssef, M. A. M.; Escuer, A.; Mautner, F. A.; Ohrstrom, L. *Dalton Trans.* **2008**, 3553–3558, DOI: 10.1039/b800022k.
- [33] Caballero, A. B.; Rodriguez-Dieguez, A.; Vidal, I.; Dobado, J. A.; Castillo, O.; Lezama, L.; Salas, J. M. *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 1755–1764, DOI: 10.1039/c1dt11385b.

- [34] Song, Y.; Massera, C.; Roubeau, O.; Lanfredi, A. M. M.; Reedijk, J. *Polyhedron* **2005**, *24*, 1599–1605, DOI: 10.1016/j.poly.2005.04.020.
- [35] Zhang, S.; Cao, Y.; Zhang, H.; Chai, X.; Chen, Y. *J. Solid State Chem.* **2008**, *181*, 399–405, DOI: 10.1016/j.jssc.2007.12.006.
- [36] Di Nicola, C.; Karabach, Y. Y.; Kirillov, A. M.; Monari, M.; Pandolfo, L.; Pettinari, C.; Pombeiro, A. J. L. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 221–230, DOI: 10.1021/ic061595n.
- [37] Di Nicola, C.; Garau, F.; Gazzano, M.; Guedes da Silva, M. F. C.; Lanza, A.; Monari, M.; Nestola, F.; Pandolfo, L.; Pettinari, C.; Pombeiro, A. J. L. *Cryst. Growth Des.* **2012**, *12*, 2890–2901, DOI: 10.1021/cg300080a.
- [38] Su, S.; Zhang, Y.; Zhu, M.; Song, X.; Wang, S.; Zhao, S.; Song, S.; Yang, X.; Zhang, H. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 11118–11120, DOI: 10.1039/c2cc35606f.
- [39] Aromí, G.; Barrios, L. A.; Roubeau, O.; Gamez, P. *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 485–546, DOI: 10.1016/j.ccr.2010.10.038.
- [40] Gatteschi, D.; Kahn, O.; Miller, J. S.; Palacio, F. *Magnetic Molecular Materials*; Springer Netherlands: Dordrecht, **1991**.
- [41] Turnbull, M. M.; Sugimoto, T.; Thompson, L. K. *Molecule-Based Magnetic Materials* 644; American Chemical Society: Washington, DC, **1996**.
- [42] Wu, D.-Y.; Huang, W.; Liu, L.; Han, Y.-X.; Wu, G.-H. *Inorg. Chem. Commun.* **2011**, *14*, 667–671, DOI: 10.1016/j.inoche.2011.01.046.
- [43] van Niekerk, J. N.; Schoening, F. R. L. *Acta Crystallogr.* **1953**, *6*, 227–232, DOI: 10.1107/S0365110X53000715.
- [44] Yamanaka, M.; Uekusa, H.; Ohba, S.; Saito, Y.; Iwata, S.; Kato, M.; Tokii, T.; Muto, Y.; Steward, O. W. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **1991**, *47*, 344–355, DOI: 10.1107/S0108768190012459.
- [45] Kato, M.; Muto, Y. *Coord. Chem. Rev.* **1988**, *92*, 45–83, DOI: 10.1016/0010-8545(88)85005-7.
- [46] Harrison, W.; Rettig, S.; Trotter, J. *J. Chem. Soc. Dalton* **1972**, *0*, 1852–1856, DOI: 10.1039/DT9720001852.
- [47] Melník, M.; Dunaj-Jurčo, M.; Handlovič, M. *Inorg. Chim. Acta* **1984**, *86*, 185–190, DOI: 10.1016/S0020-1693(00)83768-8.
- [48] Strinna Erre, L.; Micera, G.; Piu, P.; Cariati, F.; Ciani, G. *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 2297–2300, DOI: 10.1021/ic00208a034.
- [49] Campbell, G. C.; Haw, J. F. *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 3706–3709, DOI: 10.1021/ic00294a007.
- [50] Kawata, T.; Uekusa, H.; Ohba, S.; Furukawa, T.; Tokii, T.; Muto, Y.; Kato, M. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **1992**, *48*, 253–261, DOI: 10.1107/S0108768191012697.
- [51] Agterberg, F. P. W.; Provó Kluit, H. A. J.; Driessen, W. L.; Oevering, H.; Buijs, W.; Lakin, M. T.; Spek, A. L.; Reedijk, J. *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 4321–4328, DOI: 10.1021/ic9614733.

- [52] Elmali, A. *Turk. J. Phy. (Turkish Journal of Physics)* **2000**, 667–672.
- [53] Cejudo, R.; Alzuet, G.; Borrás, J.; Liu-González, M.; Sanz-Ruiz, F. *Polyhedron* **2002**, *21*, 1057–1061, DOI: 10.1016/S0277-5387(02)00935-X.
- [54] Jašková, J.; Mikloš, D.; Korabik, M.; Jorík, V.; Segl'a, P.; Kaliňáková, B.; Hudecová, D.; Švorec, J.; Fischer, A.; Mrozinski, J. *et al. Inorg. Chim. Acta* **2007**, *360*, 2711–2720, DOI: 10.1016/j.ica.2007.01.022.
- [55] Moncol, J.; Mudra, M.; Lönnecke, P.; Hewitt, M.; Valko, M.; Morris, H.; Svorec, J.; Melnik, M.; Mazur, M.; Koman, M. *Inorg. Chim. Acta* **2007**, *360*, 3213–3225, DOI: 10.1016/j.ica.2007.03.027.
- [56] Liu, C.-S.; Wang, J.-J.; Yan, L.-F.; Chang, Z.; Bu, X.-H.; Sañudo, E. C.; Ribas, J. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 6299–6310, DOI: 10.1021/ic070086y.
- [57] Moncol, J.; Vasková, Z.; Stachová, P.; Svorec, J.; Sillanpää, R.; Mazúr, M.; Valigura, D. *J. Chem. Crystallogr.* **2010**, *40*, 179–184, DOI: 10.1007/s10870-009-9631-z.
- [58] Iqbal, M.; Ahmad, I.; Ali, S.; Muhammad, N.; Ahmed, S.; Sohail, M. *Polyhedron* **2013**, *50*, 524–531, DOI: 10.1016/j.poly.2012.11.037.
- [59] Santra, R. C.; Sengupta, K.; Dey, R.; Shireen, T.; Das, P.; Guin, P. S.; Mukhopadhyay, K.; Das, S. *J. Coord. Chem.* **2014**, *67*, 265–285, DOI: 10.1080/00958972.2013.879647.
- [60] Guillon, D.; Skoulios, A. *J. Phys. IV France* **1996**, *06*, C4-41-C4-48, DOI: 10.1051/jp4:1996405.
- [61] Kondo, M.; Kubo, M. *J. Phys. Chem.* **1958**, *62*, 468–469, DOI: 10.1021/j150562a024.
- [62] Boas, J. F.; Pilbrow, J. R.; Smith, T. D. *J. Chem. Soc., A* **1969**, 721–723, DOI: 10.1039/j19690000721.
- [63] Melník, M. *Coord. Chem. Rev.* **1981**, *36*, 1–44, DOI: 10.1016/S0010-8545(00)80504-4.
- [64] Greenaway, F. T.; Pezeshk, A.; Cordes, A.W.; Noble, M. C.; Sorenson, J. R.J. *Inorg. Chim. Acta* **1984**, *93*, 67–71, DOI: 10.1016/S0020-1693(00)87890-1.
- [65] Heimer, N. E.; Ahmed, I. Y. *Inorg. Chim. Acta* **1982**, *64*, L65-L66, DOI: 10.1016/S0020-1693(00)90278-0.
- [66] *Comprehensive coordination chemistry: The synthesis, reactions, properties & applications of coordination compounds*; Wilkinson, G., Ed. 5; Pergamon Press: Oxford, **1987**.
- [67] Oberhausen, K. J.; Richardson, J. F.; Buchanan, R. M.; McCusker, J. K.; Hendrickson, D. N.; Latour, J. M. *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 1357–1365, DOI: 10.1021/ic00006a036.
- [68] Graham, B.; Hearn, M. T. W.; Junk, P. C.; Kepert, C. M.; Mabbs, F. E.; Moubaraki, B.; Murray, K. S.; Spiccia, L. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 1536–1543, DOI: 10.1021/ic000991h.
- [69] Chavan, S.; Srinivas, D.; Ratmasamy, P. *Top. Catal.* **2000**, *11/12*, 359–367, DOI: 10.1023/A:1027277831603.

- [70] Chadjistamatis, I.; Terzis, A.; Raptopoulou, C. P.; Perlepes, S. P. *Inorg. Chem. Commun.* **2003**, *6*, 1365–1371, DOI: 10.1016/j.inoche.2003.08.017.
- [71] Baranwal, B. P.; Das, S. S.; Singh, P. *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* **1998**, *28*, 1689–1696, DOI: 10.1080/00945719809349423.
- [72] Baran, E. J.; Etcheverry, S. B.; Torre, M. H.; Kremer, E. *Polyhedron* **1994**, *13*, 1859–1862, DOI: 10.1016/0277-5387(94)80008-1.
- [73] Hull, J. W.; Romer, D. R.; Podhorez, D. E.; Ash, M. L.; Brady, C. H. *Beilstein J. Org. Chem.* **2007**, *3*, 23–28, DOI: 10.1186/1860-5397-3-23.
- [74] Cotton, F. A.; Wilkinson, G.; Murillo, C. A.; Bochmann, M. *Advanced inorganic chemistry*, 6th ed.; Wiley: New York, **1999**.
- [75] Caneschi, A.; Gatteschi, D.; Sessoli, R.; Rey, P. *Acc. Chem. Res.* **1989**, *22*, 392–398, DOI: 10.1021/ar00167a004.
- [76] Barnett, S. M.; Goldberg, K. I.; Mayer, J. M. *Nat. Chem.* **2012**, *4*, 498–502, DOI: 10.1038/nchem.1350.
- [77] Chen, Z.; Meyer, T. J. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2013**, *52*, 700–703, DOI: 10.1002/anie.201207215.
- [78] Zhang, M.-T.; Chen, Z.; Kang, P.; Meyer, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 2048–2051, DOI: 10.1021/ja3097515.
- [79] Coggins, M. K.; Zhang, M.-T.; Chen, Z.; Song, N.; Meyer, T. J. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2014**, *53*, 12226–12230, DOI: 10.1002/anie.201407131.
- [80] Gerlach, D. L.; Bhagan, S.; Cruce, A. A.; Burks, D. B.; Nieto, I.; Truong, H. T.; Kelley, S. P.; Herbst-Gervasoni, C. J.; Jernigan, K. L.; Bowman, M. K. *et al. Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 12689–12698, DOI: 10.1021/ic501018a.
- [81] Moulton, B.; Zaworotko, M. J. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1629–1658, DOI: 10.1021/cr9900432.
- [82] Blake, A. J.; Champness, N. R.; Hubberstey, P.; Li, W.-S.; Withersby, M. A.; Schröder, M. *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *183*, 117–138, DOI: 10.1016/S0010-8545(98)00173-8.
- [83] Yaghi, O. M.; Li, H.; Davis, C.; Richardson, D.; Groy, T. L. *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 474–484, DOI: 10.1021/ar970151f.
- [84] Sharma, R. C.; Nagar, R. *Croat. Chem. Acta* **1988**, *61*, 849–855.
- [85] Lumme, P.; Elo, H.; Jänne, J. *Inorg. Chim. Acta* **1984**, *92*, 241–251, DOI: 10.1016/S0020-1693(00)80045-6.
- [86] Bravo-Gómez, M. E.; García-Ramos, J. C.; Gracia-Mora, I.; Ruiz-Azuara, L. *J. Inorg. Biochem.* **2009**, *103*, 299–309, DOI: 10.1016/j.jinorgbio.2008.10.006.
- [87] Vizcaya-Ruiz, A. de; Rivero-Muller, A.; Ruiz-Ramirez, L.; Kass, G.E.N.; Kelland, L. R.; Orr, R. M.; Dobrota, M. *Toxicol. In Vitro* **2000**, *14*, 1–5, DOI: 10.1016/S0887-2333(99)00082-X.
- [88] Parge, H. E.; Hallewell, R. A.; Tainer, J. A. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **1992**, *89*, 6109–6113, DOI: 10.1073/pnas.89.13.6109.

- [89] Tainer, J. A.; Getzoff, E. D.; Beem, K. M.; Richardson, J. S.; Richardson, D. C. *J. Mol. Biol.* **1982**, *160*, 181–217, DOI: 10.1016/0022-2836(82)90174-7.
- [90] Kitajima, N.; Moro-oka, Y. *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 737–757, DOI: 10.1021/cr00027a010.
- [91] Tolman, W. B. *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 227–237, DOI: 10.1021/ar960052m.
- [92] Casella, L.; Gioia, L. de; Frontoso Silvestri, G.; Monzani, E.; Redaelli, C.; Roncone, R.; Santagostini, L. *J. Inorg. Biochem.* **2000**, *79*, 31–40, DOI: 10.1016/S0162-0134(99)00243-3.
- [93] Song, Y.; Massera, C.; Gamez, P.; Manotti Lanfredi, A. M.; Reedijk, J. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, *2004*, 3025–3029, DOI: 10.1002/ejic.200400288.
- [94] Richardson, J.; Thomas, K. A.; Rubin, B. H.; Richardson, D. C. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **1975**, *72*, 1349–1353, DOI: 10.1073/pnas.72.4.1349.
- [95] Colman, P. M.; Freeman, H. C.; Guss, J. M.; Murata, M.; Norris, V. A.; Ramshaw, J. A. M.; Venkatappa, M. P. *Nature* **1978**, *272*, 319–324, DOI: 10.1038/272319a0.
- [96] Adman, E. T.; Stenkamp, R. E.; Sieker, L. C.; Jensen, L. H. *J. Mol. Biol.* **1978**, *123*, 35–47, DOI: 10.1016/0022-2836(78)90375-3.
- [97] Solomon, E. I.; Hare, J. W.; Gray, H. B. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **1976**, *73*, 1389–1393, DOI: 10.1073/pnas.73.5.1389.
- [98] Freedman, T. B.; Loehr, J. S.; Loehr, T. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 2809–2815, DOI: 10.1021/ja00426a023.
- [99] *Copper Coordination Chemistry: Biochemical and Inorganic Perspectives*; Karlin, K. D.; Zubieta, J., Eds. 96; Adenine Press: Guilderland, **1983**.
- [100] Solomon, E. I.; Baldwin, M. J.; Lowery, M. D. *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 521–542, DOI: 10.1021/cr00012a003.
- [101] Solomon, E. I.; Tuzcek, F.; Root, D. E.; Brown, C. A. *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 827–856, DOI: 10.1021/cr00027a013.
- [102] Sundberg, R. J.; Martin, R. B. *Chem. Rev.* **1974**, *74*, 471–517, DOI: 10.1021/cr60290a003.
- [103] Tamura, H.; Imai, H.; Kuwahara, J.; Sugiura, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 6870–6871, DOI: 10.1021/ja00256a062.
- [104] Sui, B.; Fan, J.; Okamura, T.-a.; Sun, W.-Y.; Ueyama, N. *Solid State Sci.* **2005**, *7*, 969–982, DOI: 10.1016/j.solidstatesciences.2004.11.005.
- [105] Sun, W.-Y.; Fan, J.; Okamura, T.-a.; Ueyama, N. *Inorg. Chem. Commun.* **2000**, *3*, 541–544, DOI: 10.1016/S1387-7003(00)00124-6.
- [106] Sui, B.; Fan, J.; Okamura, T.-a.; Sun, W.-Y.; Ueyama, N. *New J. Chem.* **2001**, *25*, 1379–1381, DOI: 10.1039/b106750h.
- [107] Gabriel, S.; Weiner, J. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1888**, *21*, 2669–2679, DOI: 10.1002/cber.18880210288.
- [108] Walden, P. *Bull. Acad. Sci. St. Petersburg* **1914**, 405–422.

- [109] Welton, T. *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 2071–2084.
- [110] Dupont, J.; Souza, R. F. de; Suarez, P. A. Z. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3667–3692, DOI: 10.1021/cr010338r.
- [111] El Abedin, S. Z.; Moustafa, E. M.; Hempelmann, R.; Natter, H.; Endres, F. *Electrochemistry Communications* **2005**, *7*, 1111–1116, DOI: 10.1016/j.elecom.2005.08.010.
- [112] Zein El Abedin, S.; Saad, A. Y.; Farag, H. K.; Borisenko, N.; Liu, Q. X.; Endres, F. *Electrochim. Acta* **2007**, *52*, 2746–2754, DOI: 10.1016/j.electacta.2006.08.064.
- [113] Zein El Abedin; Farag, H. K.; Moustafa, E. M.; Mer, U.; Endres, F. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 2333, DOI: 10.1039/b502789f.
- [114] Scrosati, B.; Hassoun, J.; Sun, Y.-K. *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 3287–3295, DOI: 10.1039/C1EE01388B.
- [115] Heinemann, C.; Müller, T.; Apeloig, Y.; Schwarz, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2023–2038, DOI: 10.1021/ja9523294.
- [116] Hahn, F. E.; Jahnke, M. C. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2008**, *47*, 3122–3172, DOI: 10.1002/anie.200703883.
- [117] Tafipolsky, M.; Scherer, W.; Öfele, K.; Artus, G.; Pedersen, B.; Herrmann, W. A.; McGrady, G. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5865–5880, DOI: 10.1021/ja011761k.
- [118] Nemcsok, D.; Wichmann, K.; Frenking, G. *Organometallics* **2004**, *23*, 3640–3646, DOI: 10.1021/om049802j.
- [119] Dyson, P. J. *Transition Met. Chem.* **2002**, *27*, 353–358, DOI: 10.1023/A:1015048222698.
- [120] Boon, J. A.; Levisky, J. A.; Pflug, J. L.; Wilkes, J. S. *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 480–483, DOI: 10.1021/jo00354a013.
- [121] Fry, S. E.; Pienta, N. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 6399–6400, DOI: 10.1021/ja00308a045.
- [122] Zhang, Q.; Zhang, S.; Deng, Y. *Green Chem.* **2011**, *13*, 2619–2637, DOI: 10.1039/c1gc15334j.
- [123] Valkenberg, M. H.; deCastro, C.; Hölderich, W. F. *Appl. Catal., A* **2001**, *215*, 185–190, DOI: 10.1016/S0926-860X(01)00531-2.
- [124] Bica, K.; Gaertner, P. *Org. Lett.* **2006**, *8*, 733–735, DOI: 10.1021/ol052965z.
- [125] Roy, S. R.; Chakraborti, A. K. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 3866–3869, DOI: 10.1021/ol101557t.
- [126] Chrobok, A.; Baj, S.; Pudło, W.; Jarzębski, A. *Appl. Catal., A* **2009**, *366*, 22–28, DOI: 10.1016/j.apcata.2009.06.040.
- [127] Kim, D. W.; Hong, D. J.; Jang, K. S.; Chi, D. Y. *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 1719–1727, DOI: 10.1002/adsc.200606119.
- [128] Zhao, G.; Jiang, T.; Gao, H.; Han, B.; Huang, J.; Sun, D. *Green Chem.* **2004**, *6*, 75, DOI: 10.1039/b309700p.

- [129] Arduengo, A. J.; Harlow, R. L.; Kline, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361–363, DOI: 10.1021/ja00001a054.
- [130] Dixon, D. A.; Arduengo, A. J. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 4180–4182, DOI: 10.1021/j100164a003.
- [131] Gao, H.; Xing, J.; Li, Y.; Li, W.; Liu, Q.; Liu, H. *Separ. Sci. Technol.* **2009**, *44*, 971–982, DOI: 10.1080/01496390802691232.
- [132] Ye, C.; Liu, W.; Chen, Y.; Yu, L. *Chem. Commun.* **2001**, 2244–2245, DOI: 10.1039/B106935G.
- [133] Marszalek, M.; Fei, Z.; Zhu, D.-R.; Scopelliti, R.; Dyson, P. J.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 11561–11567, DOI: 10.1021/ic201513m.
- [134] Cheek, G. T.; Osteryoung, R. A. *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 3581–3584, DOI: 10.1021/ic00140a001.
- [135] Wilkes, J. S.; Levisky, J. A.; Wilson, R. A.; Hussey, C. L. *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 1263–1264, DOI: 10.1021/ic00133a078.
- [136] Brown, R. J. C.; Welton, T.; Dyson, P. J.; Ellis, D. J. *Chem. Commun.* **2001**, 1862–1863, DOI: 10.1039/b104601m.
- [137] Abbott, A. P.; Capper, G.; Davies, D. L.; Munro, H. L.; Rasheed, R. K.; Tambyrajah, V. *Chem. Commun.* **2001**, 2010–2011, DOI: 10.1039/b106357j.
- [138] Abbott, A. P.; Capper, G.; Davies, D. L.; Rasheed, R. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 3447–3452, DOI: 10.1021/ic049931s.
- [139] Haselhorst, G.; Wiegardt, K.; Keller, S.; Schrader, B. *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 520–525, DOI: 10.1021/ic00057a006.
- [140] Chang, J.-C.; Ho, W.-Y.; Sun, I.-W.; Chou, Y.-K.; Hsieh, H.-H.; Wu, T. Y.; Liang, S.-S. *Polyhedron* **2010**, *29*, 2976–2984, DOI: 10.1016/j.poly.2010.08.010.
- [141] Xie, T.; Brockner, W.; Gjikaj, M. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, *636*, 2633–2640, DOI: 10.1002/zaac.201000213.
- [142] Li, L.; Huang, Y.; Yan, G.; Liu, F.; Huang, Z.; Ma, Z. *Materials Letters* **2009**, *63*, 8–10, DOI: 10.1016/j.matlet.2008.08.016.
- [143] Kim, J.-Y.; Kim, J.-T.; Song, E.-A.; Min, Y.-K.; Hamaguchi, H. O. *Macromolecules* **2008**, *41*, 2886–2889, DOI: 10.1021/ma071333k.
- [144] Shang, S.; Li, L.; Yang, X.; Zheng, L. *J. Colloid Interface Sci.* **2009**, *333*, 415–418, DOI: 10.1016/j.jcis.2009.01.021.
- [145] Noguera, G.; Mostany, J.; Agrifoglio, G.; Dorta, R. *Adv. Synth. Catal.* **2005**, *347*, 231–234.
- [146] Sun, H.; Harms, K.; Sundermeyer, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 9550–9551, DOI: 10.1021/ja0391964.
- [147] Hosseinzadeh, R.; Tajbakhsh, M.; Khaledi, H.; Ghodrati, K. *Monatsh. Chem.* **2007**, *138*, 871–873, DOI: 10.1007/s00706-007-0685-3.

- [148] Song, C. E.; Roh, E. J.; Shim, W. H.; Choi, J. H. *Chem. Commun.* **2000**, 1695–1696, DOI: 10.1039/b005335j.
- [149] Zhong, C.-M.; Zuo, Y.-J.; Jin, H.-S.; Wang, T.-C.; Liu, S.-Q. *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online* **2006**, *62*, m2281-m2283, DOI: 10.1107/S160053680603296X.
- [150] Sasaki, T.; Zhong, C.; Tada, M.; Iwasawa, Y. *Chem. Commun.* **2005**, 2506–2508, DOI: 10.1039/b500349k.
- [151] Dupont, J.; Suarez, P. A. Z.; Umpierre, A. P.; Souza, R. F. de. *J. Braz. Chem. Soc.* **2000**, *11*, 293–297, DOI: 10.1590/S0103-50532000000300016.
- [152] Chen, X.; Peng, Y. *Catal. Lett.* **2008**, *122*, 310–313.
- [153] Ko, N. H.; Lee, J. S.; Huh, E. S.; Lee, H.; Jung, K. D.; Kim, H. S.; Cheong, M. *Energy Fuels* **2008**, *22*, 1687–1690, DOI: 10.1021/ef7007369.
- [154] Kozlova, S. A.; Verevkin, S. P.; Heintz, A.; Peppel, T.; Köckerling, M. *J. Chem. Thermodyn.* **2009**, *41*, 330–333, DOI: 10.1016/j.jct.2008.09.004.
- [155] Kozlova, S. A.; Verevkin, S. P.; Heintz, A.; Peppel, T.; Köckerling, M. *J. Chem. Eng. Data* **2009**, *54*, 1524–1528, DOI: 10.1021/je800846j.
- [156] Laus, G.; Bentivoglio, G.; Wurst, K.; Schottenberger, H.; Nauer, G. *Z. Kristallogr. - New Cryst. Struct.* **2005**, *220*, 577–578, DOI: 10.1524/ncrs.2005.220.14.577.
- [157] Mallick, B.; Kierspel, H.; Mudring, A.-V. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 10068–10069, DOI: 10.1021/ja803322k.
- [158] Zhong, C.; Sasaki, T.; Jimbo-Kobayashi, A.; Fujiwara, E.; Kobayashi, A.; Tada, M.; Iwasawa, Y. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2007**, *80*, 2365–2374, DOI: 10.1246/bcsj.80.2365.
- [159] Del Sesto, R. E.; McCleskey, T. M.; Burrell, A. K.; Baker, G. A.; Thompson, J. D.; Scott, B. L.; Wilkes, J. S.; Williams, P. *Chem. Commun.* **2008**, *0*, 447–449, DOI: 10.1039/b711189d.
- [160] Peppel, T.; Köckerling, M.; Geppert-Rybczyńska, M.; Ralys, R. V.; Lehmann, J. K.; Verevkin, S. P.; Heintz, A. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2010**, *49*, 7116–7119, DOI: 10.1002/anie.201000709.
- [161] Xu, W.; Zhang, D.; Yang, C.; Jin, X.; Li, Y.; Zhu, D. *Synth. Met.* **2001**, *122*, 409–412, DOI: 10.1016/S0379-6779(00)00405-7.
- [162] Sun, H.; Harms, K.; Sundermeyer, J. *Z. Kristallogr. Cryst. Mater.* **2005**, *220*, 42–44, DOI: 10.1524/zkri.220.1.42.58889.
- [163] Ranga Rao, G.; Rajkumar, T.; Varghese, B. *Solid State Sci.* **2009**, *11*, 36–42, DOI: 10.1016/j.solidstatesciences.2008.05.017.
- [164] Dullius, J. E. L.; Suarez, P. A. Z.; Einloft, S.; Souza, R. F. de; Dupont, J.; Fischer, J.; Cian, A. de. *Organometallics* **1998**, *17*, 815–819, DOI: 10.1021/om970982p.
- [165] Zawartka, W.; Trzeciak, A. M.; Ziółkowski, J. J.; Lis, T.; Ciunik, Z.; Pernak, J. *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 1689–1698, DOI: 10.1002/adsc.200606142.

- [166] Jia, C.; Zhang, D.; Xu, W.; Shao, X.; Zhu, D. *Synth. Met.* **2003**, *137*, 1345–1346, DOI: 10.1016/S0379-6779(02)01085-8.
- [167] Yang, S.-R.; Jiang, H.-F.; Li, Y.-Q.; Chen, H.-J.; Luo, W.; Xu, Y.-B. *Tetrahedron* **2008**, *64*, 2930–2937, DOI: 10.1016/j.tet.2008.01.079.
- [168] Gao, C.; Wu, Y.; Gong, H.; Hao, X.; Xu, X.; Jiang, M. *Inorg. Chem. Commun.* **2008**, *11*, 985–987, DOI: 10.1016/j.inoche.2008.05.008.
- [169] Liao, J.-H.; Huang, W.-C. *Inorg. Chem. Commun.* **2006**, *9*, 1227–1231, DOI: 10.1016/j.inoche.2006.07.041.
- [170] Hasan, M.; Kozhevnikov, I. V.; Siddiqui, M. R. H.; Steiner, A.; Winterton, N. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 5637–5641, DOI: 10.1021/ic990657p.
- [171] Hayashi, S.; Hamaguchi, H. O. *Chem. Lett.* **2004**, *33*, 1590–1591, DOI: 10.1246/cl.2004.1590.
- [172] Hayashi, S.; Saha, S.; Hamaguchi, H. *IEEE Trans. Magn.* **2006**, *42*, 12–14, DOI: 10.1109/TMAG.2005.854875.
- [173] Zhang, K.-L.; Xu, Y.; Lin, J.-G.; You, X.-Z. *J. Mol. Struct.* **2004**, *703*, 63–67, DOI: 10.1016/j.molstruc.2004.06.019.
- [174] Bäcker, T.; Breunig, O.; Valldor, M.; Merz, K.; Vasylyeva, V.; Mudring, A.-V. *Cryst. Growth Des.* **2011**, *11*, 2564–2571, DOI: 10.1021/cg200326n.
- [175] Geppert-Rybczyńska, M.; Lehmann, J. K.; Peppel, T.; Köckerling, M.; Heintz, A. *J. Chem. Eng. Data* **2010**, *55*, 5534–5538, DOI: 10.1021/je100563b.
- [176] Nockemann, P.; Thijs, B.; Postelmans, N.; Hecke, K. van; Meervelt, L. van; Binnemans, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 13658–13659, DOI: 10.1021/ja0640391.
- [177] Okuno, M.; Hamaguchi, H.; Hayashi, S. *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *89*, 132506–132507.
- [178] Khosropou, A. R.; Khodaei, M. M.; Ghaderi, S. *Z. Naturforsch. B* **2006**, *61b*, 326–330.
- [179] Katayama, Y.; Konishiike, I.; Miura, T.; Kishi, T. *J. Power Sources* **2002**, *109*, 327–332, DOI: 10.1016/S0378-7753(02)00077-0.
- [180] Ahmed, E.; Ruck, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 308–309, DOI: 10.1002/anie.201107014.
- [181] Ahmed, E.; Ruck, M. *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 2892–2903, DOI: 10.1016/j.ccr.2011.06.011.
- [182] Ahmed, E.; Ruck, M. *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 9347–9357, DOI: 10.1039/c1dt10829h.
- [183] Menshutkin, N. *Z. Phys. Chem.* **1890**, *5*, 589.
- [184] Finkelstein, H. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1910**, *43*, 1528–1532, DOI: 10.1002/cber.19100430257.
- [185] Liu, X.; Li, C. *Yingyong Huaxue* **2007**, *24*, 973–976.

- [186] Meester, P. de; Fletcher, S. R.; Skapski, A. C. *J. Chem. Soc. Dalton* **1973**, 2575–2578, DOI: 10.1039/dt9730002575.
- [187] van Ooijen, Johannes A. C.; Reedijk, J.; Spek, A. L. *J. Chem. Soc. Dalton* **1979**, 1183–1186, DOI: 10.1039/dt9790001183.
- [188] Lundberg, B. K. S. *Acta Chem. Scand.* **1972**, 26, 3977–3983, DOI: 10.3891/acta.chem.scand.26-3977.
- [189] Rao, V. M.; Sathyanarayana, D. N.; Manohar, H. *J. Chem. Soc. Dalton* **1983**, 2167–2173, DOI: 10.1039/dt9830002167.
- [190] Abuhijleh, A.L.; Woods, C. *Inorg. Chim. Acta* **1992**, 194, 9–14, DOI: 10.1016/S0020-1693(00)85816-8.
- [191] Speier, G.; Fülöp, V. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1989**, 2331–2333, DOI: 10.1039/DT9890002331.
- [192] Das, A.; Todorov, I.; Dey, S. K.; Mitra, S. *Inorg. Chim. Acta* **2006**, 359, 2041–2046, DOI: 10.1016/j.ica.2006.01.026.
- [193] Willingham, W. M.; Sorenson, J. R. J.; Yarberrry, F.; Cordes, W. *J. Chem. Crystallogr.* **1993**, 23, 505–507, DOI: 10.1007/BF01182527.
- [194] *Apex-2, ver. 1.6-8, Saint, ver. 6.25a, SADABS - Software for the CCD Detector System*; Bruker-Nonius Inc., Madison, WI., 2003.
- [195] Sheldrick, G. M. *SHELX97 - Programs for Crystal Structure Analysis (Release 97-2)*; University of Göttingen: Göttingen, Germany, 2014.
- [196] *Crystal Impact - Dr. H. Putz and Dr. K. Brandenburg GbR, Bonn, Germany*; Diamond (vers.3.0), 1997-2016.
- [197] *STOE WinXPOW Vers. 2.25*, 2009.
- [198] *Opus Ver. 8.0*; Bruker Optik GmbH, 2017.

I.4 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von (BMIm)OH in D_2O	14
Abbildung 2. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von (BMIm)(OAc) in D_2O	15
Abbildung 3. $^1\text{H-NMR}$ von (BMIm)(PABA) in D_2O	16
Abbildung 4. $^1\text{H-NMR}$ von (BMIm)(PABA) nach drei Monaten.	17
Abbildung 5. Pulverdiffraktogramme der Verbindung FF1 und im Vergleich [Cu(OAc) $_2$ (H $_2$ O)] $_2$	18
Abbildung 6. Pulverdiffraktogramm der Verbindungen FF1 vergleichend mit dem des Reaktionsproduktes der 1-Methylimidazol-Umsetzung.	19
Abbildung 7. Ball-and-Stick-Modell von FF1.	21
Abbildung 8. Koordinationsumgebung des Cu(II)-Ions in FF1.	23
Abbildung 9. Packungsbild von FF1 entlang der kristallografischen a -Achse.	25
Abbildung 10. Pulverdiffraktogramme der Verbindung FF2 und im Vergleich [Cu(OAc) $_2$ (H $_2$ O)] $_2$	25
Abbildung 11. Pulverdiffraktogramm der Verbindung FF2 vergleichend mit dem des Reaktionsproduktes der 1-Methylimidazol-Umsetzung.	26
Abbildung 12. Ball-and-Stick-Modell von FF2.	28
Abbildung 13. Koordinationsumgebung des Cu(II)-Ions in FF2.	29
Abbildung 14. Packungsbild von FF2 entlang der kristallografischen c -Achse.	30
Abbildung 15. Pulverdiffraktogramm der Verbindung FF3 und im Vergleich [Cu(OAc) $_2$ (H $_2$ O)] $_2$	31
Abbildung 16. Pulverdiffraktogramm der Verbindung FF3 vergleichend mit dem des Reaktionsproduktes der 1-Methylimidazol-Umsetzung.	32
Abbildung 17. Eine Auswahl an Kristallen von FF3.	33
Abbildung 18. Ball-and-Stick-Modell ohne Wasserstoffatome von FF3.	33
Abbildung 19. Pulverdiffraktogramme der Verbindungen FF4 und im Vergleich [Cu(OAc) $_2$ (H $_2$ O)] $_2$	34
Abbildung 20. Pulverdiffraktogramm der Verbindung FF4 vergleichend mit dem des Reaktionsproduktes der 1-Methylimidazol-Umsetzung.	35
Abbildung 21. Ball-and-Stick-Modell von FF4.	37
Abbildung 22. Koordinationsumgebung des Cu(II)-Ions in FF4.	39

Abbildung 23. Packungsbild von FF4 entlang der kristallografischen a -Achse.....	40
Abbildung 24. Packungsbild von FF4 entlang der kristallografischen b -Achse.....	40
Abbildung 25. Ball-and-Stick-Modell von FF5.	42
Abbildung 26. Koordinationsumgebung des Cu(II)-Ions in FF5.	45
Abbildung 27. Koordinationsumgebung der Cl-Ionen in FF5.	46
Abbildung 28. Packungsbild von FF5 entlang der kristallografischen a -Achse.....	47
Abbildung 29. Ball-and-Stick-Modell von FF6.	49
Abbildung 30. Ball-and-Stick-Modell von FF7.	49
Abbildung 31. Koordinationsumgebung des Cu(II)-Ions in FF6.	50
Abbildung 32. Koordinationsumgebung des Cu(II)-Ions in FF7.	50
Abbildung 33. Packungsbild von FF6 entlang der kristallografischen b -Achse.....	52
Abbildung 34. Packungsbild von FF7 entlang der kristallografischen b -Achse.....	52
Abbildung 35. Ball-and-Stick-Modell von FF8.	55
Abbildung 36. Ball-and-Stick-Modell von FF9.	55
Abbildung 37. Koordinationsumgebung des Cu(II)-Ions in FF8.	57
Abbildung 38. Koordinationsumgebung des Cu(II)-Ions in FF9.	57
Abbildung 39. Packungsbild von FF8 entlang der kristallografischen a -Achse.....	60
Abbildung 40. Packungsbild von FF9 entlang der kristallografischen a -Achse.....	61
Abbildung 41. Ball-and-Stick-Modell von FF10.	63
Abbildung 42. Ball-and-Stick-Modell von FF11.	63
Abbildung 43. Koordinationsumgebung des Cu(II)-Ions in FF10.	64
Abbildung 44. Koordinationsumgebung des Cu(II)-Ions in FF11.	64
Abbildung 45. Packungsbild von FF10 entlang der kristallografischen a -Achse.....	67
Abbildung 46. Packungsbild von FF11 entlang der kristallografischen c -Achse.	67
Abbildung 47. Ball-and-Stick-Modell von FF12.	69
Abbildung 48. Ball-and-Stick-Modell von FF13.	70
Abbildung 49. Koordinationsumgebung des Cu(II)-Ions in FF12.	72
Abbildung 50. Koordinationsumgebung des Cu(II)-Ions in FF13.	72
Abbildung 51. Packungsbild von FF12 entlang der kristallografischen a -Achse.....	73
Abbildung 52. Packungsbild von FF13 entlang der kristallografischen a -Achse.....	73
Abbildung 53. Packungsbild von FF13 entlang der kristallografischen b -Achse.....	74
Abbildung 54. Ball-and-Stick-Modell von FF14.	77
Abbildung 55. Koordinationsumgebung des Cu(II)-Ions in FF14.	77

Abbildung 56. Ball-and-Stick-Modell von FF15.	77
Abbildung 57. Koordinationsumgebung des Cu(II)-Ions in FF15.	78
Abbildung 58. Packungsbild von FF14 entlang der kristallografischen c -Achse.	80
Abbildung 59. Packungsbild von FF15 entlang der kristallografischen a -Achse.....	80

I.5 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1. Beispiele metallhaltiger ionischer Flüssigkeiten.....	6
Tabelle 2. Löslichkeit von Kupfer(II)-acetat, Kupfer(II)-chlorid, Kupfer(II)-bromid, Kupfer(II)-sulfat und Kupfer(II)-nitrat in ausgewählten Lösungsmitteln.	10
Tabelle 3. Löslichkeiten ausgewählter Verbindungen in Wasser, Ethanol, Methanol, Acetonitril, Aceton, Essigsäureethylester und Methylenglykol.	11
Tabelle 4. Ausgewählte kristallografische Daten von FF1.	20
Tabelle 5. Ausgewählte Atomabstände in FF1.	22
Tabelle 6. Ausgewählte Atomwinkel in FF1.	22
Tabelle 7. Daten möglicher Wasserstoffbrückenbindungen in FF1.....	24
Tabelle 8. Ausgewählte kristallografische Daten von FF2.	27
Tabelle 9. Ausgewählte Atomabstände in FF2.	29
Tabelle 10. Ausgewählte Atomwinkel in FF2.	30
Tabelle 11. Daten möglicher Wasserstoffbrückenbindungen in FF2.....	31
Tabelle 12. Ausgewählte kristallografische Daten in FF4.	36
Tabelle 13. Ausgewählte Atomabstände in FF4.	37
Tabelle 14. Ausgewählte Atomwinkel in FF4.	38
Tabelle 15. Daten möglicher Wasserstoffbrückenbindungen in FF4.....	41
Tabelle 16. Ausgewählte kristallografische Daten von FF5.	42
Tabelle 17. Ausgewählte Atomabstände in FF5.	44
Tabelle 18. Ausgewählte Atomwinkel in FF5.	44
Tabelle 19. Daten möglicher Wasserstoffbrückenbindungen in FF5.....	46
Tabelle 20. Ausgewählte kristallografische Daten von FF6 und FF7.....	48
Tabelle 21. Ausgewählte Atomabstände in FF6 und FF7.....	51
Tabelle 22. Ausgewählte Atomwinkel in FF6 und FF7.	51
Tabelle 23. Daten möglicher Wasserstoffbrückenbindungen in FF6.....	53
Tabelle 24. Daten möglicher Wasserstoffbrückenbindungen in FF7.....	54
Tabelle 25. Ausgewählte kristallografische Daten von FF8 und FF9.....	56
Tabelle 26. Ausgewählte Atomabstände von FF8.	58
Tabelle 27. Ausgewählte Atomabstände von FF9.	58
Tabelle 28. Ausgewählte Atomwinkel von FF8.	59

Tabelle 29. Ausgewählte Atomwinkel von FF9.	59
Tabelle 30. Ausgewählte kristallografische Daten von FF10 und FF11.....	62
Tabelle 31. Ausgewählte Atomabstände in FF10 und FF11.....	65
Tabelle 32. Ausgewählte Atomwinkel in FF10 und FF11.....	65
Tabelle 33. Ausgewählte kristallografische Daten von FF12 und FF13.....	68
Tabelle 34. Ausgewählte Atomabstände in FF12 und FF13.....	71
Tabelle 35. Ausgewählte Atomwinkel in FF12 und FF13.....	71
Tabelle 36. Daten möglicher Wasserstoffbrückenbindungen in FF12.....	75
Tabelle 37. Daten möglicher Wasserstoffbrückenbindungen in FF13.....	75
Tabelle 38. Ausgewählte kristallografische Daten von FF14 und FF15.....	76
Tabelle 39. Ausgewählte Atomabstände in FF14 und FF15.....	78
Tabelle 40. Ausgewählte Atomwinkel in FF14 und FF15.....	79
Tabelle 41. Daten möglicher Wasserstoffbrückenbindungen in FF14.....	81
Tabelle 42. Daten möglicher Wasserstoffbrückenbindungen in FF15.....	81
Tabelle 43. Verwendete Chemikalien mit Anbieter und Reinheit.	84

Erklärung

Hiermit versichere ich an Eides statt, dass die vorliegende Arbeit selbständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln und Quellen verfasst wurde. Inhaltlich und wörtlich entnommene Stellen aus benutzten Werken wurden als solche gekennzeichnet.
