

Inhaltsverzeichnis

1	Tripodale Ligandensysteme	1
1.1	Homoskorpionate	2
1.1.1	Homoskorpionate mit Elementen der Gruppe 14 und 15 . . .	3
1.2	Heteroskorpionate	8
1.3	Skorpionate der dritten Generation	9
1.4	Janus-Liganden	13
2	Zielsetzung	21
3	Koordinationsverbindungen zweier tripodaler Ligandensysteme	23
3.1	3d-Übergangsmetallkomplexe des Liganden $[SP\{N(Me)N=C(H)Py\}_3]$ (L1)	24
3.2	3d-Übergangsmetallkomplexe des Liganden $[HC(N(Me)N=C(H)Py)_3]$ (L2)	30
3.3	Molekülstrukturen	36
3.3.1	Übergangsmetallkomplexe von L1	37
3.3.2	Übergangsmetallkomplexe von L2	48
3.4	Elektrochemie	61
3.4.1	Nicht-unschuldige Liganden	61
3.4.2	Cyclovoltammetrische Messungen an Komplexen von L1 . .	62
3.4.3	Cyclovoltammetrische Messungen an Komplexen von L2 . .	71
3.4.4	Zusammenfassung	78
3.5	EPR Spektroskopische Untersuchungen an 5 und 11	80
3.6	Gezielte Reduktionsversuche an Komplexen von L1 und L2	81
3.6.1	Reduktion der Komplexe 5 und 11	82
3.6.2	Reduktionsversuche an Komplexen 7, 8, 9 und 12	85
3.7	Deprotonierungsversuche an L2 und seinen Komplexen	87
3.7.1	Deprotonierung am unkoordinierten Liganden L2	87
3.7.2	Deprotonierung an ausgewählten Komplexen von L2	90

4	Übergangsmetallkomplexe auf definierten Oberflächen	95
4.1	Kovalent gebundene tripodale Komplexe auf Siloxan-Verbindungs- schichten	96
4.1.1	Darstellung von $[\text{Fe}(\text{H}\text{Tpe})_2](\text{OTf})_2$ (16)	96
4.1.2	Kovalente Bindung von 16 auf einer (p-Iodmethyl)phenylsilan Verbindungsschicht	98
4.1.3	NMR-Studie zur Reaktivität von HTpe mit Benzylhalogeniden	100
4.1.4	Schrittweiser Aufbau einer Monolage von 16	102
4.2	Übergangsmetallkomplexe auf Goldoberflächen	105
4.2.1	Komplexe von L1 auf Goldoberflächen	105
4.2.2	Tris(pyrazolyl)dithioacetat auf Goldoberflächen	107
5	Neue ambidente Skorpionat-Liganden	113
5.1	Lithiumtris(pyrazolyl)acetat (18)	113
5.1.1	Synthese	113
5.1.2	Molekülstruktur von 18	115
5.1.3	Diffusionsmessungen an Komplexen 17 und 18	116
5.2	Darstellungen weiterer funktionalisierter Liganden	118
5.3	Tris(pyrazolyl)acetonitril $\text{NCC}(\text{pz})_3(\text{L4})$	121
5.3.1	Synthese und Charakterisierung von L4	121
5.3.2	Synthese und Charakterisierung von $[\text{NCC}(\text{pz})_3\text{TiCl}_3][\text{Ti}_2\text{Cl}_9]$	123
5.3.3	Mixed-Sandwich-Komplexe von Tris(pyrazolyl)acetonitril (L4)	124
5.3.4	Bimetallische Komplexe mit Tris(pyrazolyl)acetonitril (L4) . .	129
5.3.5	Elektrochemie	140
5.3.6	Zusammenfassung	145
6	Zusammenfassung	147
7	Experimenteller Teil	153
7.1	Reagenzien und Lösungsmittel	153
7.2	Analytische und spektroskopische Methoden	154
7.3	Darstellung der Ausgangsverbindungen	159
7.4	Dargestellte Verbindungen	160
8	Kristalldaten	193
9	Anhang	217

Abkürzungsverzeichnis	219
Literaturverzeichnis	223
Lebenslauf	241
Publikationsliste	243
Danksagung	245