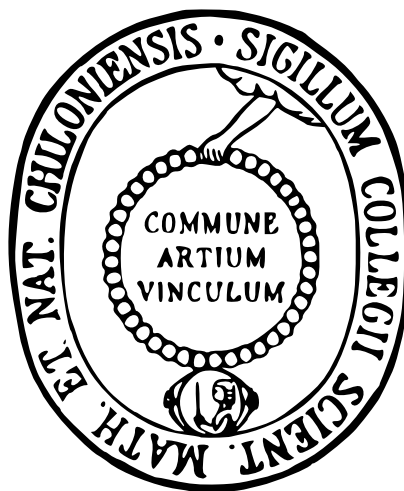


Entwicklung von spinschaltbaren  
Übergangsmetallkomplexen für funktionale  
MRT-Kontrastmittel



**Dissertation**

zur Erlangung des Doktorgrades  
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Christian-Albrechts-Universität  
zu Kiel

vorgelegt von

**Hannah Dorothea Brandenburg**

Institut für Anorganische Chemie  
Kiel 2017



---

Erster Gutachter: Prof. Dr. Felix Tuczek  
Zweiter Gutachter: Prof. Dr. Wolfgang Bensch

Tag der mündlichen Prüfung: 15.12.2017

Zum Druck genehmigt: 15.12.2017

gez. Prof. Dr. Natascha Oppelt, Dekanin



---

Die vorliegende Arbeit wurde unter der Anleitung von  
Prof. Dr. Felix Tuczek  
in der Zeit von  
November 2013 bis August 2017  
im Rahmen des SFB 677 „Funktion durch Schalten“  
am Institut für Anorganische Chemie  
der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel  
angefertigt.





---

Hiermit erkläre ich, Hannah Dorothea Brandenburg, an Eides statt, gemäß der Promotionsordnung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, dass ich die vorliegende Arbeit unter der wissenschaftlichen Leitung von Prof. Dr. Felix Tuczek selbstständig und ohne fremde Hilfe angefertigt habe. Weiterhin habe ich keine anderen Hilfsmittel als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet. Die vorliegende Arbeit entstand unter der Einhaltung der Regeln guter wissenschaftlicher Praxis der Deutschen Forschungsgemeinschaft. Es handelt sich um meinen ersten Promotionsversuch und diese Arbeit hat an keiner anderen Stelle im Rahmen eines Prüfungsverfahrens vorgelegen. Zum Zeitpunkt der Abgabe wurden Teile dieser Dissertation in Vorträgen und Posterbeiträgen präsentiert sowie zur Veröffentlichung eingereicht.

Kiel, 16. Dezember 2017





---

Für meine wunderbaren Schwestern

Esther Katharina Brandenburg  
†16.10.2013

Ruth Margerita Brandenburg  
†14.7.2014



---

## Kurzzusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Dissertation wurden spinschaltbare Übergangsmetallkomplexe zur Anwendung als funktionale MRT-Kontrastmittel entwickelt. Es wurden dazu Nickelsysteme untersucht, die keine intrinsischen Spinrossover-Verbindungen sind, aber durch eine Änderung der Koordinationsgeometrie auch ihren Spinzustand ändern. Dies wird im Allgemeinen als Coordination-Induced Spin-State Switching (CISSS) bezeichnet. Bei Nickel(II)-Komplexen kann eine Änderung der Koordinationsgeometrie durch die Koordination externer Liganden von quadratisch-planar zu quadratisch-pyramidal oder oktaedrisch vorgenommen werden, sodass eine Spinänderung zu beobachten ist. Dabei ist die quadratisch-planare Spezies diamagnetisch und MRT-inaktiv, während die quadratisch-pyramidale oder oktaedrische Geometrie zu einem paramagnetischen MRT-aktiven Komplex führt. Findet die Koordination intramolekular durch die lichtgetriebene Isomerisierung eines photochromen kovalent gebundenen Liganden statt, wird speziell vom Light-Driven Coordination-Induced Spin-State Switching (LD-CISSS) gesprochen. Für eine Anwendung spinschaltbarer Komplexe als funktionale MRT-Kontrastmittel ist eine solche licht-getriebene intramolekulare Schaltung notwendig, da *in vivo* keine Liganden auf Grund der möglichen toxischen Wirkung und einer geringen Effizienz für eine gezielte Änderung der Koordinationsgeometrie zugegeben werden können. Als Alternative zu den bekannten Nickel(II)porphyrinsystemen von HERGES *et al.* [1–9] wurden hier Salicylidenpropyleniminat-Plattformen als Grundgerüste zum Aufbau der quadratisch-planaren Koordinationsumgebung verwendet. Da das Koordinationsverhalten und der koordinationsinduzierte Spinwechsel solcher Systeme bisher noch nicht hinreichend untersucht wurde, wurden zunächst vier Modellsysteme [Ni(salpn)] **1**, [Ni(salpnSbenz)] **2**, [Ni(salpn $t$ Bu)CF<sub>3</sub>] **3** und [Ni(salpnCF<sub>3</sub>)] **4** evaluiert. Diese enthielten keine photoschaltbare Einheit und wurden bezüglich ihrer Kapazität axiale Liganden zu binden über verschiedene Methoden untersucht. Zum einen wurden die entsprechenden Komplexe **1**, **2**, **3** und **4** synthetisiert und experimentelle Daten hinsichtlich der Koordination von Pyridin ermittelt. Weiterhin wurde die Möglichkeit der Komplexe den CISSS-Effekt (Coordination-Induced Spin-State Switching) zu zeigen untersucht. Im Detail wurde jeweils die Änderung des Spinzustands des Nickel(II)zentrums durch die Koordination von Pyridin beobachtet und es wurden durch konzentrations- und temperaturabhängige Messungen Assoziationskonstanten sowie die entsprechenden thermodynamischen Parameter (Enthalpie und Entropie) der ablaufenden Prozesse (erste Koordination von Pyridin unter Bildung des quadratisch-pyramidalen Komplexes und Spinänderung und zweite Koordination von Pyridin unter Bildung des oktaedrischen Komplexes) bestimmt. Die Untersuchungen wurden dabei mittels UV/vis-, EVANS-NMR- und paramagnetischer <sup>19</sup>F-NMR-Spektroskopie vorgenommen. Zum anderen wurden die Komplexe quantenchemisch charakterisiert und die thermodynamischen Parameter der ablaufenden Prozesse analog zu den Experimenten bestimmt. Die *in silico* erhaltenen Daten wurden mit den experimentellen Daten verglichen um zu verifizieren, dass es möglich ist CISSS- und LD-CISSS-Systeme durch quantenchemische Optimierungen zu beurteilen und funktionale Systeme gezielt zu designen.

Basierend auf den durch DFT-Berechnungen erhaltenen Ergebnissen von BENEDIKT FLÖSER<sup>[10]</sup> konnte ein LD-CISSS System entworfen werden. Dieses wurde in der vorliegenden Arbeit synthetisiert und charakterisiert. Der gewählte Ligand auf der Basis der in Modellsystemen untersuchten Salicylidenpropyleniminat-Plattformen enthielt einen Azopyridin-Schalter, welcher über eine Thioethereinheit an die Propylenbrücke der Plattform gebunden ist. Der beschrie-

---

bene Ligand wurde an Nickel(II) koordiniert und eine reversible Schaltung des Spinzustands durch die Isomerisierung und Koordination des Azopyridin-Schaltarmes mittels UV/vis- und EVANS-NMR-Spektroskopie untersucht.

Da ein Ziel in der Entwicklung funktionaler MRT-Kontrastmittel die Realisierung nicht toxischer Verbindungen darstellt, befasst sich diese Arbeit auch mit der Entwicklung Eisenbasierter Kontrastmittel. Um einen zu den Nickelsystemen analogen LD-CISSS-Effekt zu erzielen, ist es bei der Verwendung von Eisen(II) als Metallzentrum notwendig, eine Schaltung zwischen einem paramagnetischen quadratisch-pyramidalen und einem diamagnetischen oktaedrischen Komplex zu erwirken. Es ist also sinnvoll das Ligandendesign dahingehend zu ändern, dass tridentate Liganden in Kombination mit einem bidentaten Coliganden das Grundgerüst bilden, da so eine höhere Komplexstabilität gegenüber der Verwendung von tetradentaten Liganden in Kombination mit einem monodentaten Coliganden erreicht werden kann. In der vorliegenden Dissertation wurden dazu Modellsysteme mit verschiedenen tridentaten Liganden synthetisiert und analog zu den tetradentaten Systemen untersucht. Es wurde sich dabei mit PNP-, DPz- und DPA-Liganden beschäftigt und in Weiterführung der Arbeiten von LINA SOPHIE NOLL<sup>[11]</sup> ein PNP-LD-CISSS-System versucht darzustellen. Zudem wurde mittels quantenchemischer Untersuchungen ein neues System evaluiert und mit der Synthese des Liganden begonnen.

---

## Abstract

In the course of the presented dissertation spin-switchable transition metal complexes for the application as functional MRI contrast agents were developed. Nickel systems do not exhibit spin crossover behavior intrinsically, but may show a spin transition upon the change of the coordination sphere. In general, this effect is termed coordination-induced spin state switching (CISSS). For nickel(II) complexes a change of the coordination environment, upon addition of external ligands, from square planar to square pyramidal or octahedral is connected to a spin transition. In this case, the square planar species is diamagnetic and inactive in MRI, whereas the square pyramidal or octahedral geometry gives rise to a paramagnetic complex, active in MRI. If the coordination is light-driven and performed intramolecularly with a photochromic, covalently bound ligand, the effect is specified as light-driven coordination-induced spin-state switching (LD-CISSS). For the application of spin-switchable complexes as MRI contrast agents, such a light-driven spin-state switching is necessary, as it is not possible to administer ligands *in vivo* to a patient because of the toxicity and the low efficiency to specifically change the coordination environment. As an alternative to the known nickel(II) porphyrin systems by HERGES *et al.* [1–9] salicylidene iminate platforms were employed for the square planar coordination environment. The coordination behavior and the coordination-induced spin-state switching of such systems has not been characterized sufficiently so far. Therefore, four model systems [Ni(salpn)] **1**, [Ni(salpnSbenz)] **2**, [Ni(salpnTBu)CF<sub>3</sub>] **3** and [Ni(salpnCF<sub>3</sub>)] **4**, which do not contain a photo-switchable unit, were investigated. These systems were examined concerning their capability to bind axial ligands via various methods. On the one hand, the relevant complexes **1** **2** **3** and **4** were synthesized and experimental data regarding the coordination of pyridine were determined. Thus, the potential of the complexes to perform CISSS (coordination-induced spin-state switching) was evaluated. In detail, the spin change of the nickel(II) center correlated to the coordination of pyridine was observed in concentration and temperature dependent measurements and the association constants and thermodynamic parameters (enthalpy and entropy) of the processes (first coordination of pyridine resulting in the square pyramidal complex connected to the spin-state switching and second coordination of pyridine resulting in the octahedral complex) were obtained. The investigations were performed employing UV/vis, EVANS-NMR and <sup>19</sup>F-NMR spectroscopy. On the other hand, the complexes were quantum chemically characterized and analogous to the experiments the thermodynamic parameters of the processes were determined. Data provided *in silico* were compared to the experimental information to evaluate the possibility to assess CISSS and LD-CISSS systems via quantum chemical optimizations and specifically design functional systems. Based on the results obtained by BENEDIKT FLÖSER<sup>[10]</sup> via DFT calculations, a LD-CISSS system was designed. In this work, this system was synthesized and characterized. The chosen ligand, derived from the salicylidene iminate platforms investigated in the model systems, contained an azopyridine switch, linked to the propylene bridge of the platform via a thioether unit. The described ligand was coordinated to nickel(II) and the reversible spin-state switching, due to the isomerization and coordination of the azopyridine, was examined via UV/vis and EVANS-NMR spectroscopy. An aim in the development of functional MRI contrast agents is the implementation of non-toxic compounds. Hence, the focus was also laid on the establishment of iron-based contrast agents. To achieve LD-CISSS analogous to the nickel systems, the application of iron(II) as the metal center needs the conversion of a paramagnetic square pyramidal to a diamagnetic octahedral complex. Thus, it is reasonable to alter the ligand design to tridentate ligands in combination with a bidentate

---

coligand forming the basic structure. Such a complex will exhibit a higher stability than a combination of a tetradentate and monodentate coligand. In the presented dissertation model systems with tridentate ligands were synthesized and investigated in analogy to the tetradentate systems. In the course of this, PNP, DPz and DPA ligand were examined and, continuing the work by LINA SOPHIE NOLL,<sup>[11]</sup> it was attempted to obtain a PNP-LD-CISSS system. Furthermore, a new system was evaluated by quantum chemical investigations and the synthesis of the corresponding ligand was started.

---

## Danksagung

### Danksagung

Allen voran möchte ich mich bei meinem Doktorvater, Prof. Dr. Felix Tuczek, für die Vergabe dieses spannenden und herausfordernden Themas, sowie das entgegengebrachte Interesse an meiner Arbeit, fachliche Diskussionen und Ratschläge bedanken. Des Weiteren gilt mein Dank Prof. Dr. Rainer Herges, der freundlicherweise die Zweitbetreuung übernahm. Herrn Prof. Dr. Wolfgang Bensch danke ich vielmals für die Anfertigung des Zweitgutachtens.

Für die Messung und Lösung der Einkristallstrukturdaten danke ich Prof. Dr. Näther und Inke Jeß.

Ein besonderer Dank gebührt zudem Dr. Jan Krahrmer für die Messungen der unzähligen NMR-Spektren, dabei im speziellen für die wochenlangen Messreihen nach der EVANS-Methode sowie  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren bei tiefen Temperaturen.

Vielen Dank auch an die spektroskopische Abteilung mit Stephanie Pehlke und Jacqueline Pick für die Aufnahme diverser IR-, Raman- und FIR-Spektren sowie der Durchführung der Elementaranalysen und das Ertragen meiner, durch die Turbopumpe lauten, Tieftemperatur-UV/vis-Messungen.

Im Weiteren danke ich meinen Laborpartnern/rinnen Michaela Klaß, Holger Naggert, Wiebke von Osten, Kim Fischer, Sascha Ossinger und Tammy Jacobsen-Bialas für die angenehme Arbeitsatmosphäre, ihre Unterstützung und das nahezu klaglose Hinnehmen meiner Thiol-Stink-Synthesen. Neben meinen Laborkollegen/innen möchte ich mich herzlich auch bei der gesamten Schaltergruppe (Michaela, Holger, Wiebke, Kim, Sascha, Tammy, Leonie, Alex, Bene, Sven Olaf, Hanne und Bettina) für die fortwährend konstruktiven fachlichen Diskussionen, aber auch private Gespräche bedanken.

An dieser Stelle möchte ich mich ganz besonders auch bei Katharina Grund für ihre Freundschaft, aber auch fachliche Unterstützung und das Korrekturlesen bedanken.





# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Wissenschaftlicher Hintergrund</b>	<b>1</b>
1.1	Magnetresonanztomographie (MRT) . . . . .	1
1.2	Relaxation im MRT . . . . .	4
1.2.1	T <sub>1</sub> -Relaxation . . . . .	5
1.2.2	T <sub>2</sub> /T <sub>2</sub> *-Relaxation . . . . .	5
1.3	Kontrastmittel in der MRT . . . . .	6
1.4	Spinrossover-Phänomen . . . . .	12
1.5	Photochrome Verbindungen . . . . .	18
1.5.1	Azoverbindungen . . . . .	18
1.5.2	Alternative photochrome Verbindungen . . . . .	20
1.6	Mechanismen zur Spinschaltung . . . . .	22
1.6.1	Ligand-Driven Light-Induced Spin-Change (LD-LISC) . . . . .	22
1.6.2	Light-Driven Coordination-Induced Spin-State Switching (LD-CISSS) . . . . .	25
<b>2</b>	<b>Aufgabenstellung</b>	<b>31</b>
<b>3</b>	<b>CISSS-Systeme mit tetradentaten Grundgerüsten</b>	<b>35</b>
3.1	Synthesestrategien und strukturelle Charakterisierung der Komplexe <b>2</b> , <b>3</b> und <b>4</b> sowie Synthesestrategien zu acpn-Komplexen . . . . .	36
3.2	Charakterisierung des koordinationsinduzierten Spinwechsels der Komplexe <b>1–4</b> . . . . .	43
3.2.1	UV/vis-Spektroskopie . . . . .	43
3.2.2	EVANS-NMR-Spektroskopie . . . . .	48
3.2.3	Untersuchung des Komplexes [Ni(salpntBuCF <sub>3</sub> )] <b>3</b> in Toluol mittels UV/vis- und EVANS-NMR-Spektroskopie . . . . .	57
3.2.4	<sup>19</sup> F-NMR-Spektroskopie . . . . .	65
3.2.5	Quantenchemische Berechnungen . . . . .	69
3.3	Zusammenfassung der Ergebnisse der Untersuchung der tetradentaten CISSS-Systeme <b>1–4</b> . . . . .	71
<b>4</b>	<b>Entwicklung eines nicht-porphyrin basierten LD-CISSS-Systems mit tetradentatem Grundgerüst</b>	<b>73</b>
4.1	Synthesestrategien zum photoschaltbaren Komplex <i>N,N'</i> -[Bis(salicyliden)-2-benzylthio-3(3-pyridylazo)]-1,3-propylendiiminickel(II) ( <b>5</b> ) . . . . .	73
4.1.1	Synthesestrategie I . . . . .	74
4.1.2	Synthesestrategie II . . . . .	78
4.2	Untersuchung der Schalteigenschaften der Ligandenvorstufen <b>6</b> , <b>7</b> , <b>8</b> , <b>9</b> und <b>10</b> , des Liganden <b>11</b> sowie des Zielkomplexes <b>5</b> . . . . .	84
4.2.1	UV/vis-spektroskopische Untersuchungen des Schaltverhaltens der Ligandenvorstufen <b>6</b> , <b>7</b> , <b>8</b> und <b>10</b> , des Liganden <b>11</b> sowie des Zielkomplexes <b>5</b> . . . . .	84

4.2.2	<sup>1</sup> H-NMR-Spektroskopische Untersuchungen des Schaltverhaltens der Ligandenvorstufen <b>6</b> , <b>7</b> , <b>8</b> und <b>9</b> . . . . .	96
4.3	Untersuchungen der Spinschaltbarkeit des Zielkomplexes <i>N,N'</i> -[Bis(salicyliden)-2-benzylthio-3(3-pyridylazo)]-1,3-propylendiiminickel(II) ( <b>5</b> ) . . . . .	107
4.4	Zusammenfassung der Ergebnisse bezüglich der Entwicklung eines neuen nicht-porphyrin basierten LD-CISSS Systems mit tetradentatem Grundgerüst . . . . .	109
<b>5</b>	<b>Entwicklung spinschaltbarer Komplexe auf der Basis tridentater Liganden</b>	<b>113</b>
5.1	CISSS mit tridentaten Liganden . . . . .	113
5.1.1	PNP-Trident-CISSS-Systeme . . . . .	113
5.1.2	N3-Trident-CISSS-Systeme . . . . .	118
5.2	Entwicklung eines LD-CISSS-Systems mit tridentatem Grundgerüst . . . . .	121
5.2.1	PNP-Trident-Skorpion . . . . .	121
5.2.2	Entwicklung eines neuen Trident-Skorpion-Designs . . . . .	123
5.3	Zusammenfassung der Ergebnisse bezüglich des Trident-Skorpion-Designs . . . . .	127
<b>6</b>	<b>Ausblick</b>	<b>129</b>
<b>7</b>	<b>Experimenteller Teil</b>	<b>133</b>
7.1	Allgemeine Arbeitstechniken . . . . .	133
7.1.1	Chromatographie . . . . .	133
7.1.2	Lichtquellen . . . . .	133
7.2	Verwendete Analytik . . . . .	134
7.2.1	Elementaranalyse . . . . .	134
7.2.2	Massenspektrometrie . . . . .	134
7.2.3	NMR-Spektroskopie . . . . .	134
7.2.4	Schwingungsspektroskopie . . . . .	135
7.2.5	UV/vis-Spektroskopie . . . . .	135
7.2.6	<sup>57</sup> Fe-Mößbauerspektroskopie . . . . .	135
7.2.7	Quantenchemische Berechnungen . . . . .	135
7.3	Synthese von CISSS-Systemen mit tetradentaten Liganden . . . . .	136
7.3.1	Synthese von 5-Trifluoromethylsalicylaldehyd ( <b>12</b> ) . . . . .	136
7.3.2	Synthese von <i>N,N'</i> -Bis(5-trifluoromethylsalicyliden)-1,3-propylendiimin ( <b>13</b> ) . . . . .	137
7.3.3	Synthese von <i>N,N'</i> -Bis(5-trifluoromethylsalicyliden)-1,3-propylendiiminickel(II) ( <b>4</b> ) . . . . .	138
7.3.4	Synthese von 2- <i>tert</i> -butyl-4-trifluoromethylphenol ( <b>14</b> ) . . . . .	139
7.3.5	Synthese von 3- <i>tert</i> -butyl-5-trifluoromethylsalicylaldehyd ( <b>15</b> ) . . . . .	140
7.3.6	Synthese von <i>N,N'</i> -Bis(3- <i>tert</i> -butyl-5-trifluoromethylsalicyliden)-1,3-propylendiimin ( <b>16</b> ) . . . . .	141
7.3.7	Synthese von <i>N,N'</i> -Bis(3- <i>tert</i> -butyl-5-trifluoromethylsalicyliden)-1,3-propylendiiminickel(II) ( <b>3</b> ) . . . . .	142
7.3.8	Synthese von 1,3-Bis[ <i>N</i> -( <i>tert</i> -butoxycarbonyl)amino-2-propanol] ( <b>17</b> ) . . . . .	143
7.3.9	Synthese von 1,3-Bis[ <i>N</i> -( <i>tert</i> -butoxycarbonyl)amino-2-propyl]- <i>p</i> -toluolsulfonat ( <b>18</b> ) . . . . .	144
7.3.10	Synthese von (1,3-Bis[ <i>N</i> -( <i>tert</i> -butoxycarbonyl)amino-2-propyl])thiobenzoat ( <b>19</b> ) . . . . .	145

7.3.11	Synthese von (1,3-Bis[ <i>N</i> -( <i>tert</i> -butoxycarbonyl)amino-2-propyl])thiol ( <b>20</b> ) . . . . .	146
7.3.12	Synthese von (1,3-Bis[ <i>N</i> -( <i>tert</i> -butoxycarbonyl)amino-2-propyl])benzylthioether ( <b>21</b> ) . . . . .	147
7.3.13	Synthese von 2-(benzylthio)-1,3-diaminopropan ( <b>22</b> ) . . . . .	148
7.3.14	Synthese von <i>N,N'</i> -[Bis(salicyliden)-2-benzylthio]-1,3-propylendiimin ( <b>23</b> ) . . . . .	149
7.3.15	Synthese von <i>N,N'</i> -[Bis(salicyliden)-2-benzylthio]-1,3-propylendiiminickel(II) ( <b>2</b> ) . . . . .	150
7.3.16	Synthese von <i>N,N'</i> -Bis(5- <i>tert</i> -butylsalicyliden)-1,3-propylendiimin ( <b>24</b> ) . . . . .	151
7.3.17	Syntheseversuch von <i>N,N'</i> -Bis-(5- <i>tert</i> -butylsalicyliden)-1,3-propylendiiminickel(II) ( <b>25</b> ) . . . . .	152
7.3.18	Synthese von <i>N,N'</i> -Bis(acetylaceton)-1,3-propylendiimin ( <b>26</b> ) . . . . .	154
7.3.19	Syntheseversuch von <i>N,N'</i> -Bis(acetylaceton)-1,3-propylendiiminickel(II) ( <b>27</b> ) . . . . .	155
7.3.20	Synthese von <i>N,N'</i> -Bis(acetylaceton)-2-hydroxy-1,3-propylendiimin ( <b>28</b> ) . . . . .	156
7.3.21	Syntheseversuch von <i>N,N'</i> -Bis(acetylaceton)-2-hydroxy-1,3-propylendiiminickel(II) ( <b>29</b> ) . . . . .	157
7.3.22	Synthese von <i>N,N'</i> -Bis(hexafluoroacetylaceton)-1,3-propylendiimin ( <b>30</b> ) . . . . .	160
7.3.23	Syntheseversuch von <i>N,N'</i> -Bis(hexafluoroacetylaceton)-1,3-propylendiiminickel(II) ( <b>31</b> ) . . . . .	161
7.4	Synthese von LD-CISSL-Systemen mit tetradentaten Grundgerüsten . . . . .	162
7.4.1	Synthese von 3-Methylnitrosobenzol ( <b>32</b> ) . . . . .	162
7.4.2	Synthese von 3-Methyl-3-azopyridin ( <b>33</b> ) . . . . .	162
7.4.3	Syntheseversuch von 3-(3-Pyridylazo)benzylbromid ( <b>34</b> ) . . . . .	163
7.4.4	Synthese von 3-Nitrosobenzoesäure ( <b>35</b> ) . . . . .	165
7.4.5	Synthese von 3-(3-pyridylazo)benzoesäure ( <b>36</b> ) . . . . .	166
7.4.6	Synthese von 3-(3-Pyridylazo)benzoesäuremethylester ( <b>37</b> ) . . . . .	167
7.4.7	Synthese von 3-(3-Pyridylazo)benzylalkohol ( <b>6</b> ) . . . . .	168
7.4.8	Synthese von 3-(3-Pyridylazo)benzylchlorid ( <b>38</b> ) . . . . .	169
7.4.9	Synthese von 3-(3-Pyridylazo)benzylthiobenzoessäureester ( <b>39</b> ) . . . . .	170
7.4.10	Synthese von 3-(3-Pyridylazo)benzylthiocyanat ( <b>7</b> ) . . . . .	171
7.4.11	Synthese von 3-(3-Pyridylazo)benzylthiol ( <b>8</b> ) . . . . .	172
7.4.12	Synthese von 1,3-Bis[ <i>N</i> -( <i>tert</i> -butoxycarbonyl)amino-2-propyl]-3-(3-pyridylazo)benzylthioether ( <b>9</b> ) . . . . .	175
7.4.13	Synthese von 3-(3-Pyridylazo)benzylthio-2-propan-1,3-diamin ( <b>10</b> ) . . . . .	176
7.4.14	Synthese von <i>N,N'</i> -[Bis(salicyliden)-2-benzylthio-3(3-pyridylazo)]-1,3-propylendiimin ( <b>11</b> ) . . . . .	177
7.4.15	Synthese von <i>N,N'</i> -[Bis(salicyliden)-2-benzylthio-3(3-pyridylazo)]-1,3-propylendiiminickel(II) ( <b>5</b> ) . . . . .	178
<b>A</b>	<b>Abkürzungsverzeichnis</b>	<b>193</b>
<b>B</b>	<b>Kristallographischer Anhang</b>	<b>197</b>
B.1	<i>N,N'</i> -Bis(3- <i>tert</i> -butyl-5-trifluoromethylsalicyliden)-1,3-propylendiiminickel(II)-( <b>3</b> ) . . . . .	197

B.2	[NiI <sub>2</sub> (DPA <sub>2</sub> benz)] ( <b>40</b> ) . . . . .	201
<b>C</b>	<b>UV/vis-spektroskopische Untersuchungen der CISSS-Komplexe</b>	<b>207</b>
C.1	Temperaturabhängige UV/vis-spektroskopische Experimente von [Ni(salpn- tBuCF <sub>3</sub> )] <b>3</b> in Toluol mit Pyridin . . . . .	207
C.2	UV/vis-spektroskopische Experimente von [Ni(salpn)] <b>1</b> , [Ni(salpnSbenz)] <b>2</b> , [Ni(salpntBuCF <sub>3</sub> )] <b>3</b> und [Ni(salpnCF <sub>3</sub> )] <b>4</b> bei Raumtemperatur . . . . .	217
<b>D</b>	<b>Evans-NMR-spektroskopische Messungen der CISSS-Komplexe</b>	<b>237</b>
D.1	Bestimmung der Lösungsmittelkorrektur bei Pyridintitrationen . . . . .	237
D.2	Resultate der Verdünnungsreihe von [Ni(salpntBuCF <sub>3</sub> )] <b>3</b> in Chloroform zur Bestimmung der Dimerisierungskonstante . . . . .	237
D.3	EVANS-NMR Experimente von [Ni(salpn)] <b>1</b> in Chloroform mit Pyridin . . . . .	239
D.4	EVANS-NMR Experimente von [Ni(salpnSbenz)] <b>2</b> in Chloroform mit Pyridin . . . . .	249
D.5	EVANS-NMR Experimente von [Ni(salpntBuCF <sub>3</sub> )] <b>3</b> in Chloroform mit Pyridin . . . . .	259
D.5.1	Ergebnisse unter Ermittlung der Dimerisierungskonstante mit Hilfe des EST. . . . .	259
D.5.2	Ergebnisse unter Ermittlung der Dimerisierungskonstante mit Hilfe der Verdünnungsreihe. . . . .	269
D.6	EVANS-NMR Experimente von [Ni(salpntBuCF <sub>3</sub> )] <b>3</b> in Toluol unter Berücksichtigung der Dimerisierung . . . . .	279
<b>E</b>	<b>Ermittlung der Assoziationskonstanten von [Ni(salpn)] <b>1</b>, [Ni(salpnSbenz)] <b>2</b>, [Ni(salpntBuCF<sub>3</sub>)] <b>3</b> und [Ni(salpnCF<sub>3</sub>)] <b>4</b> mittels linearer Auswertung</b>	<b>289</b>
E.1	Linearisierte Auftragungen zur Bestimmung der Assoziationskonstanten aus UV/vis-spektroskopischen Untersuchungen . . . . .	290
E.2	Linearisierte Auftragungen zur Bestimmung der Assoziationskonstanten aus EVANS-NMR-spektroskopischen Untersuchungen . . . . .	292
<b>F</b>	<b><sup>19</sup>F-NMR-spektroskopische Untersuchungen der Komplexe [Ni(salpntBuCF<sub>3</sub>)] <b>3</b> und [Ni(salpnCF<sub>3</sub>)] <b>4</b></b>	<b>293</b>
F.1	<sup>19</sup> F-NMR-spektroskopische Untersuchungen von [Ni(salpntBuCF <sub>3</sub> )] <b>3</b> . . . . .	293
F.2	<sup>19</sup> F-NMR-spektroskopische Untersuchungen von [Ni(salpnCF <sub>3</sub> )] <b>4</b> . . . . .	295
F.3	Magnetische Messungen von [Ni(salpntBuCF <sub>3</sub> )] <b>3</b> im Festkörper . . . . .	296
<b>G</b>	<b>Quantenchemische Berechnungen</b>	<b>297</b>
G.1	Quantenchemische Berechnungen zu den Komplexen [Ni(salpn)] <b>1</b> , [Ni(salpn- Sbenz)] <b>2</b> , [Ni(salpntBuCF <sub>3</sub> )] und [Ni(salpnCF <sub>3</sub> )] <b>4</b> . . . . .	297
G.2	Koordinaten des PBE/def2-SVP optimierten Liganden Pyridin sowie der Kom- plexe . . . . .	298
G.3	Quantenchemische Berechnungen zu neuen Trident-LD-CISSS-Systemen . . . . .	323
G.4	XYZ-Koordinaten der PBE/SVP optimierten Strukturen für neue Trident-LD- CISSS-Systeme . . . . .	323
<b>H</b>	<b>Publikationen, Tagungsbeiträge und Lebenslauf</b>	<b>345</b>
H.1	Publikationen . . . . .	345
H.2	Tagungsbeiträge . . . . .	345
H.3	Lebenslauf . . . . .	346

# 1 Wissenschaftlicher Hintergrund

## 1.1 Magnetresonanztomographie (MRT)

Die Magnetresonanztomographie (MRT) ist eine der mächtigsten Methoden in der modernen medizinischen Diagnostik. Dabei stellt sie eine bildgebende Methode in der Medizin dar, die noch großes Verbesserungs- und Entwicklungspotential aufweist. Neben der Computertomographie (CT) ist sie jedoch schon heute eine der am häufigsten angewendeten Diagnosemethoden. Ebenso wie die CT können mit der MRT dreidimensionale Bilder des Körperinneren erhalten werden.<sup>[12]</sup> Die CT besitzt gegenüber der MRT einige Vorteile, so sind die Aufnahmezeiten bei CT-Bildern deutlich kürzer als bei MR-Bildern. Des Weiteren bietet die CT eine hohe Auflösung und einen optimalen Kontrast der Knochenstruktur. So können Verletzungen, wie etwa gebrochene Knochen und auch Verletzungen der Wirbelsäule, gut erkannt und entsprechend behandelt werden.<sup>[13]</sup>

Ein enormer Nachteil der CT ist jedoch, dass dabei Röntgenstrahlung und somit ionisierende Strahlung verwendet werden muss. Da die Strahlenbelastung möglichst minimiert werden sollte, ist es von großem Nutzen alternative Methoden einzusetzen, die ohne ionisierende Strahlung auskommen. Eine solche Alternative stellt die MRT dar. Sie kann vor allen Dingen gut eingesetzt werden, wenn es darauf ankommt unterschiedliche Gewebearten darzustellen. So können Verletzungen von Sehnen und Bändern deutlich besser erkannt werden. Außerdem ist der Einsatz von MRT bei der Erkennung von Tumoren und Entzündungsherden von größter Wichtigkeit.<sup>[13, 14]</sup> Wenn jedoch präzise Diagnosen erstellt werden sollen und die Lokalität der gefundenen Anomalien von Bedeutung ist, wie etwa bei der nachfolgenden Entfernung eines Tumors, ist es notwendig eine hohe Auflösung zu erreichen. Ferner gilt es die Akquisitionsdauer zu reduzieren, da der Patient bei der Aufnahme der MR-Bilder möglichst bewegungslos liegen sollte, damit keine Artefakte im Bild erhalten werden. Aufgrund dessen ist es auch wesentlich komplizierter, aktive Organe, wie etwa das Herz oder das Verdauungssystem, abzubilden im Gegensatz zu statischen Regionen wie etwa dem Gehirn oder dem Rückenmark. Um einen besseren Kontrast und eine verkürzte Aufnahmedauer zu erzielen, ist es daher zum Teil notwendig Kontrastmittel zu verwenden, die die Qualität der erhaltenen Bilder deutlich verbessern. Auf Kontrastmittel und ihre Entwicklung wird im Folgenden noch näher eingegangen.

Den Grundstein der Entwicklung der MRT legten 1973 LAUTERBUR *et al.*<sup>[15]</sup> mit ihrer Entdeckung, dass mittels NMR (nuclear magnetic resonance) der Unterschied zwischen einem mit Wasser gefüllten Röhrchen und einem mit deuteriertem Wasser gefüllten Röhrchen in einem zweidimensionalen Bild visualisiert werden kann. MRT und NMR-Spektroskopie basieren auf dem selben physikalischen Prinzip.<sup>[16]</sup> Eine Grundvoraussetzung dafür, um die NMR oder MRT anzuwenden, ist, dass der zu untersuchende Kern eine Kernspinquantenzahl  $I \neq 0$  besitzt. Die Kernspinquantenzahl ergibt sich dabei aus der Anzahl der Protonen und Neutronen der zu untersuchenden Kerne. Ist sowohl die Anzahl der Protonen als auch der Neutronen gerade, wird  $I = 0$  erhalten, ist jedoch entweder die Anzahl der Protonen oder der

Neutronen ungerade, resultiert eine halbzahlige Kernspinquantenzahl. Ist sowohl die Anzahl der Protonen als auch der Neutronen ungerade wird eine ganzzahlige Kernspinquantenzahl erhalten. Kerne mit einer Kernspinquantenzahl ungleich 0 weisen nun einen Eigendrehimpuls  $I$ , den Kernspin, auf. Dies bedeutet, dass eine Rotation um eine Achse vorliegt. Der Kernspin  $\vec{I}$  ergibt sich gemäß Gleichung 1.1:

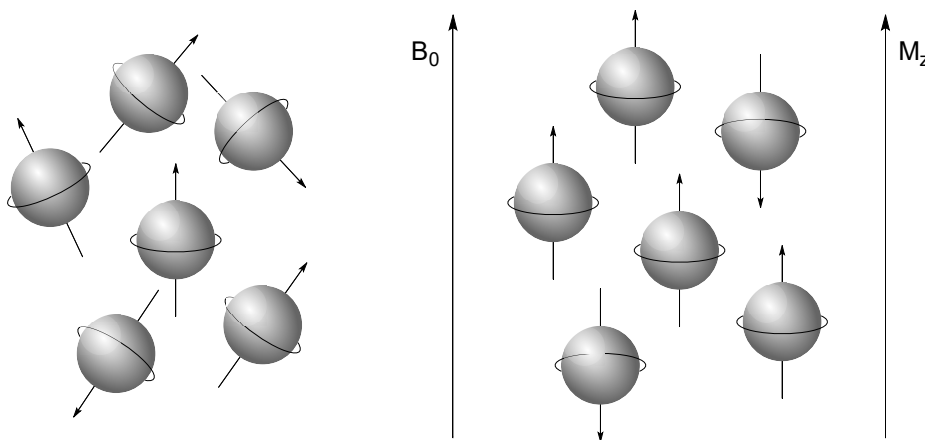
$$\vec{I} = \hbar\sqrt{I(I+1)}. \quad (1.1)$$

Dabei ist  $\vec{I}$  der Kernspin,  $\hbar$  das reduzierte Plancksche Wirkungsquantum und  $I$  die Kernspinquantenzahl. Zum Kernspin ist wiederum das magnetischen Kernmoment  $\vec{\mu}_M$  proportional. In dieses geht neben dem Kernspin  $\vec{I}$  zudem noch das gyromagnetische Verhältnis  $\gamma$  ein, das einen Proportionalitätsfaktor darstellt und für jeden Kern spezifisch ist (Gl. 1.2). Protonen, die die relevanten Kerne in der MRT darstellen, weisen dabei das höchste gyromagnetische Verhältnis mit einem Wert von  $\gamma = 42.57 \text{ MHz T}^{-1}$  auf.<sup>[16-18]</sup> Neben diesem Vorteil ist es zudem günstig, Protonen zu betrachten, da sie in fast allen Molekülen im Körper mehrfach vorhanden sind, sodass in Kombination mit der natürlichen Häufigkeit des  $^1\text{H}$ -Kerns von 99.99 % eine biologische Häufigkeit von 63 % resultiert.<sup>[19]</sup>

$$\vec{\mu}_M = \gamma\vec{I} \quad (1.2)$$

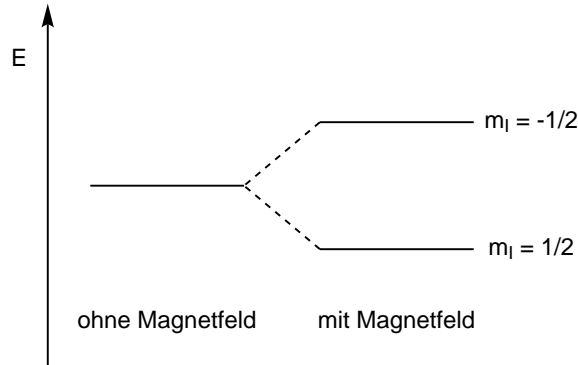
Wird nun ein äußeres Magnetfeld angelegt, so richten sich die magnetischen Momente der Kerne entlang der Achse des Magnetfeldes  $B_0$  aus (Abb. 1.1). Dabei kommt es zu einer Aufspaltung der Energieniveaus (Zeeman-Effekt) in  $2I+1$  Zustände, die zuvor entartet vorliegen. Die Differenz der verschiedenen Energieniveaus  $\Delta E$  ist dabei direkt proportional zu der angelegten magnetischen Feldstärke  $B_0$  (Gl. 1.3).

$$E = -m_I \frac{h}{2\pi} \gamma B_0 \quad (1.3)$$



**Abb. 1.1:** Links: Rotation der Spins in beliebiger Richtung ohne Magnetfeld  $B_0$ , rechts: Rotation der Spins im Magnetfeld  $B_0$  entlang der z-Achse.

Protonen besitzen eine Kernspinquantenzahl von  $I = 1/2$ . Damit spalten sie unter dem Einfluss eines externen Magnetfeldes in zwei Niveaus auf, wobei eines parallel ( $m_I = 1/2$ ) zu  $B_0$  und eines anti-parallel ( $m_I = -1/2$ ) ist (Abb. 1.2).



**Abb. 1.2:** Aufspaltung der Energieniveaus durch das Anlegen eines externen magnetischen Feldes  $B_0$ .

Die Besetzung der Energieniveaus erfolgt gemäß der Boltzmann-Verteilung (Gl. 1.4):

$$\frac{N_1}{N_0} = e^{\frac{\gamma h B_0}{2\pi k_B T}} \quad (1.4)$$

wobei  $N_0$  die Anzahl der Kerne im Grundzustand,  $N_1$  die Anzahl der Kerne im angeregten Zustand,  $\gamma$  das gyromagnetische Verhältnis,  $h$  das Plancksche Wirkungsquantum,  $B_0$  die magnetische Feldstärke,  $k$  die Boltzmann-Konstante und  $T$  die absolute Temperatur darstellt. Aus der Boltzmann-Verteilung ergibt sich, dass sich immer ein geringer Überschuss der Protonen im Grundzustand  $m_I = 1/2$  befindet, was zu einer makroskopischen Magnetisierung  $M_0$  führt. Da die Differenz in der Populationsverteilung jedoch extrem gering ist, ist auch die Intensität von NMR- und MRT-Signalen gering gegenüber anderen spektroskopischen Methoden.<sup>[20]</sup> Die Aufspaltung der Kernspinniveaus ist allerdings nicht statisch, sondern die Spins präzedieren um die Richtung des Magnetfeldes  $B_0$ . Die entsprechende Umlauffrequenz wird dabei als Lamorfrequenz  $\nu_0$  bezeichnet. Sie ist gemäß Gleichung 1.5 vom gyromagnetischen Verhältnis und der magnetischen Feldstärke  $B_0$  abhängig:

$$\nu_0 = \frac{\gamma}{2\pi} B_0. \quad (1.5)$$

In ein solches sich im Gleichgewicht befindendes Spinsystem kann mit Hilfe einer elektromagnetischen Welle Energie eingebracht werden. Allerdings kann dies nur mit einer Frequenz geschehen, die der Lamorfrequenz entspricht. Diese Bedingung wird als Resonanzbedingung bezeichnet. Mit einem Radiofrequenzimpuls, der der Resonanzbedingung entspricht, kann eine Anregung vorgenommen werden, wobei die Spins aus ihrer ursprünglichen Magnetisierungsrichtung, typischerweise der  $z$ -Richtung, in die  $xy$ -Ebene gekippt werden (Abb. 1.3). Auf einen solchen Impuls folgend relaxieren die Spins unter Emission einer bestimmten Frequenz zurück in die ursprüngliche Magnetisierungsrichtung. Die emittierte Radiofrequenz kann mit Empfangsspulen, die sich möglichst nah am zu untersuchenden Objekt befinden sollten (NMR: Probenröhrchen, MRT: Patient), aufgenommen werden und es wird ein MR-Signal erhalten.

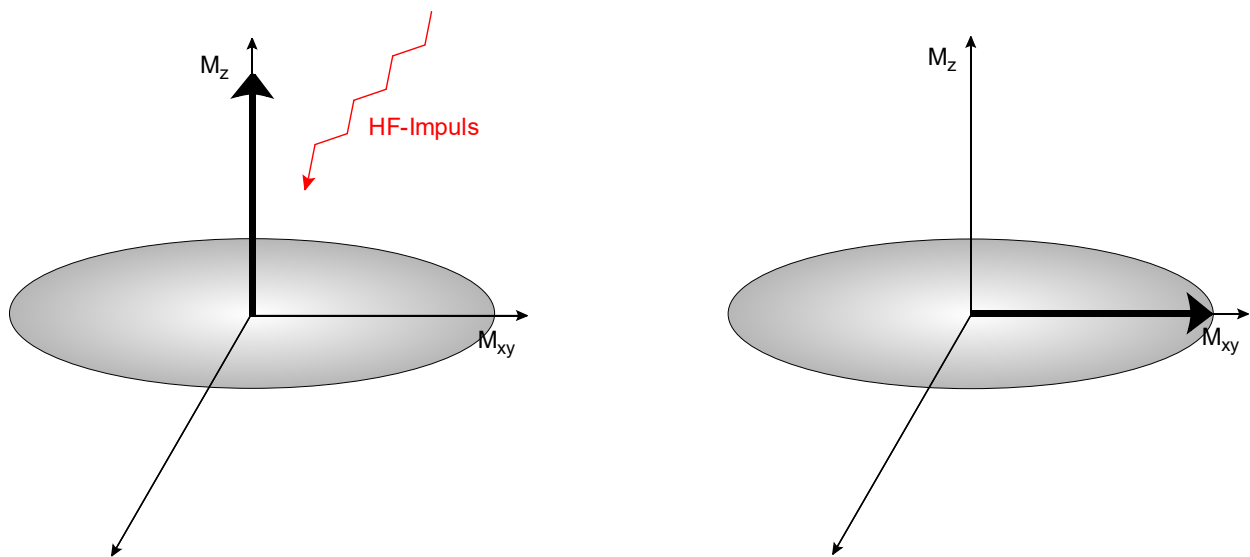


Abb. 1.3: Auslenkung des Magnetvektors aus der z-Richtung in die xy-Ebene.

Das erhaltene Signal in ein dreidimensionales MRT-Bild umzuwandeln, stellt nun noch eine weitere technische Herausforderung dar. Exzeptionelle Ergebnisse in der Forschung lieferte MANSFIELD<sup>[21–25]</sup>, der für diese Arbeiten 2003 zusammen mit LAUTERBUR den Nobelpreis in Physiologie oder Medizin erhielt.<sup>[26, 27]</sup>

Aufgrund der Arbeiten von MANSFIELD und LAUTERBUR kann heutzutage ein großer Anteil der notwendigen Diagnostik in der Medizin mit Hilfe der MRT stattfinden. Üblich sind heutzutage MRT-Geräte im klinischen Bereich mit einer Feldstärke von 1–3 T. Dies stellt eine relativ geringe Feldstärke dar. Im Vergleich dazu wird in der NMR-Spektroskopie normalerweise nicht mit Feldern unterhalb von 4.7 T (200 MHz) gearbeitet.<sup>[28]</sup> Es ist jedoch nicht möglich höhere Felder anzuwenden, da es leichter zu magnetischen Wirbelfeldern kommen kann.<sup>[29]</sup> Um die Bildung solcher Wirbelfelder zu vermeiden, sollte der Patient zudem möglichst langsam in den MRT-Scanner gebracht werden.

## 1.2 Relaxation im MRT

In Abschnitt 1.1 wurde bereits darauf eingegangen, dass die emittierte Radiofrequenz bei der Relaxation des Spinsystems in den Grundzustand das MRT-Signal erzeugt. Die Art der Relaxation sowie die Relaxationszeit spielt hierbei für das erzeugte MR-Bild eine entscheidende Rolle. Es kann zum einen eine Relaxation über Spin-Gitter-Wechselwirkungen stattfinden, aber auch über Spin-Spin-Wechselwirkungen. Diese unterschiedlichen Relaxationen und entsprechenden Relaxationszeiten werden als  $T_1$  und  $T_2$  bezeichnet. Je nachdem, in welcher Umgebung sich die Protonen befinden, unterscheiden sich die Relaxationszeiten deutlich (Tab. 1.1), sodass ein Kontrast zwischen unterschiedlichen Geweben entsteht.<sup>[30]</sup> Dies stellt einen entscheidenden Unterschied zur CT dar.

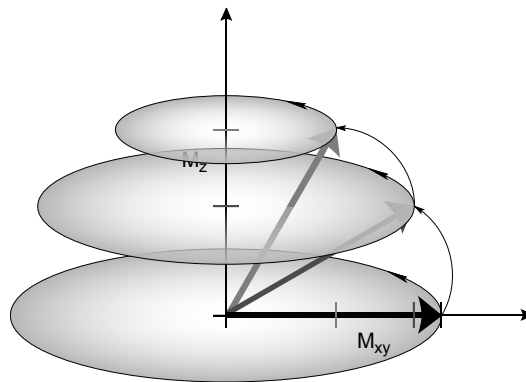


**Tab. 1.1:** Relaxationszeiten  $T_1$  und  $T_2$  sowie Protonendichte von unterschiedlichen Gewebearten bei einer Feldstärke von 1.5 T.<sup>[16]</sup>

Gewebeart		Protonendichte	$T_1$ / ms	$T_2$ / ms
Liquor		100	> 4000	> 2000
Hirnsubstanz	weiß	70	780	90
	grau	85	920	100
Meningeom		90	400	80
Metastase		85	1800	85
Fettgewebe		100	260	80

### 1.2.1 $T_1$ -Relaxation

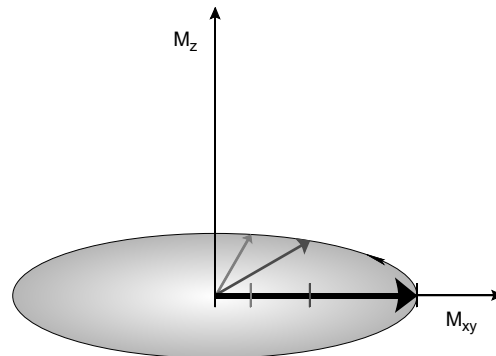
Die zuvor in die transversale Ebene geklappt Magnetisierung relaxiert durch die Spin-Gitter-Wechselwirkung langsam in die ursprüngliche Magnetisierungsrichtung (z) aus der xy-Ebene zurück. So nimmt die Projektion des Magnetisierungsvektors in der xy-Ebene ab, während sich die Längsmagnetisierung (Projektion des Magnetisierungsvektors entlang der z-Achse) zunimmt (Abb. 1.4). Es wird von der sogenannten longitudinalen Relaxation gesprochen. Die longitudinale Relaxation hängt dabei von zwei Faktoren ab: der magnetischen Feldstärke  $B_0$  und der Bewegung der Moleküle. In einem MRT-Scanner mit einer Feldstärke von 1.5 T beträgt die Relaxationszeit typischerweise eine halbe bis mehrere Sekunden.

**Abb. 1.4:**  $T_1$ -Relaxation: Verlust der Magnetisierung in der xy-Ebene durch Relaxation zurück in die z-Richtung.

### 1.2.2 $T_2/T_2^*$ -Relaxation

Unmittelbar nach der Anregung der Spins durch den Frequenzimpuls befindet sich ein Großteil der Spins bei ihrer Präzession in der xy-Ebene in Phasenkohärenz. Mit zunehmender Zeit geht diese Phasenkohärenz jedoch verloren, was dazu führt, dass sich Magnetisierungsvektoren gegenseitig aufheben und der Betrag des Gesamtvektors der transversalen Magnetisierung, verringert (Abb. 1.5). Der Prozess des Verlusts der transversalen Magnetisierung ist jedoch hier im Gegensatz zum Prozess der longitudinalen Relaxation nicht mit einer Abgabe

von Energie verbunden. Die Spins wechselwirken hier lediglich untereinander und tauschen Energie untereinander aus.<sup>[16]</sup>



**Abb. 1.5:**  $T_2$ -Relaxation: Verlust der Magnetisierung in der  $xy$ -Ebene durch Phaseninkohärenz.

Die transversale Relaxation setzt sich aus zwei Komponenten zusammen. Zum einen ist die reine Spin-Spin-Wechselwirkung relevant, wobei ein Energieaustausch durch lokale Magnetfeldveränderungen, induziert von benachbarten Spins, erfolgt. Des Weiteren spielen Inhomogenitäten des äußeren Magnetfeldes, verursacht durch die Maschine an sich und den Körper des Patienten, eine Rolle. Auf Grund dessen wird die eigentliche  $T_2$ -Relaxationszeit verkürzt, sodass von der  $T_2^*$ -Relaxation gesprochen wird. Dieser Effekt kann allerdings durch Spinechosequenzen minimiert oder sogar eliminiert werden. Die  $T_2$ -Relaxationszeit ist wesentlich kürzer als die  $T_1$ -Relaxationszeit und liegt in der Regel in einer Größenordnung von 100–300 ms.<sup>[16]</sup>

### 1.3 Kontrastmittel in der MRT

Wie in Abschnitt 1.1 erwähnt kann der Einsatz von Kontrastmitteln die Qualität der erhaltenen Aufnahmen erheblich steigern. Dazu ist es notwendig die Intensitätsunterschiede des MR-Signals zu erhöhen. Generell hängt die Intensität des Signals von der Dichte an Protonen des untersuchten Gewebes, aber auch von den Relaxationszeiten, ab. Diese sind wie die Protonendichte von der Gewebeart abhängig (Tab. 1.1). Je nachdem auf welchen der drei Parameter gewichtet wird, erscheinen unterschiedliche Gewebearten hell beziehungsweise dunkel (Tab. 1.2).<sup>[16]</sup>

Die Gewichtung resultiert aus der gewählten Repetitionszeit. Ein MR-Bild entsteht nämlich nicht nur aus einer Aufnahme, sondern aus vielen aufeinander folgenden Messungen. Die Zeit, die zwischen den einzelnen Messungen liegt, wird als Repetitionszeit ( $t_R$ ) bezeichnet. Die Repetitionszeit beeinflusst, wie lange die Spins nach der Anregung Zeit haben zu relaxieren. Bei einer kurzen Repetitionszeit ( $< 600$  ms) wird der Kontrast hauptsächlich von  $T_1$  bestimmt. Gewebe mit kurzer  $T_1$  relaxieren schnell und es steht bei erneuter Anregung bereits wieder viel Längsmagnetisierung zur Verfügung, sodass ein starkes Signal erzeugt wird (Abb. 1.6, links). Bei Gewebe mit einer längeren  $T_1$  ist die Relaxation noch nicht soweit fortgeschritten und es steht damit weniger Längsmagnetisierung zur Verfügung, was wiederum in einem schwächeren Signal resultiert. Es ergibt sich so, dass Gewebe mit einer kurzen  $T_1$  im MR-Bild hell erscheinen, während Gewebe mit einer hohen  $T_1$  dunkel bleiben. Wird die Repetitionszeit

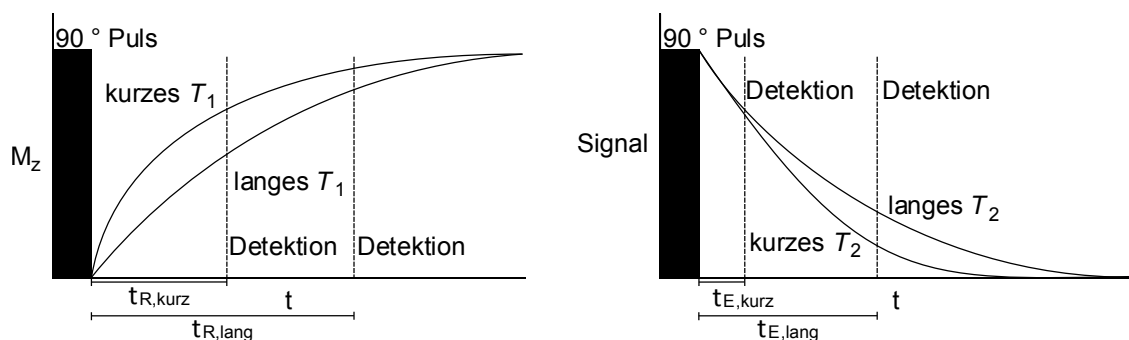
**Tab. 1.2:** Signalintensitäten unterschiedlichen Gewebes in  $T_1$ -,  $T_2$ - gewichteten MR-Bildern.<sup>[16]</sup>

Gewebeart	Gewichtung	
	$T_1$	$T_2$
Fett	hell	hell
wässrige Flüssigkeit	dunkel	hell
Tumor	dunkel	hell
Entzündung	dunkel	hell
Muskel	dunkel	dunkel
Bindegewebe	dunkel	dunkel

$t_R$  verlängert, reicht die Zeit dafür aus, dass die Spins in allen Gewebearten relaxieren können und die  $T_1$ -Gewichtung wird gering.

Eine  $T_2$ -Gewichtung wird gegenüber der  $T_1$ -Gewichtung durch die Echozeit  $t_E$  gesteuert. Die Echozeit bezeichnet dabei die Zeit, die zwischen der Anregung und der Aufnahme des Signals verstreicht. Wird eine Echozeit  $t_E$  eingestellt, die in der Zeitspanne der  $T_2$ -Relaxation liegt ( $> 60$  ms), wird eine  $T_2$ -Gewichtung erlangt. Ein stärkeres Signal erzeugen die Gewebearten, die nach der eingestellten Echozeit  $t_E$  noch eine starke Magnetisierung zeigen und es erscheinen nun die Gewebearten im MR-Bild hell, die eine lange  $T_2$ -Relaxationszeit besitzen und diejenigen Gewebearten dunkel, die eine kurze  $T_2$ -Relaxationszeit aufweisen (Abb. 1.6, rechts).

Eine intermediäre Gewichtung stellt die Protonengewichtung dar. Dabei erscheinen Charakteristika der  $T_1$ - ebenso wie der  $T_2$ -Gewichtung, wobei allerdings im Allgemeinen höhere Signal-zu-Rausch-Verhältnisse erzielt werden können. Typische Repetitions- und Echozeiten der unterschiedlichen Gewichtungsarten sind in Tabelle 1.3 gezeigt.



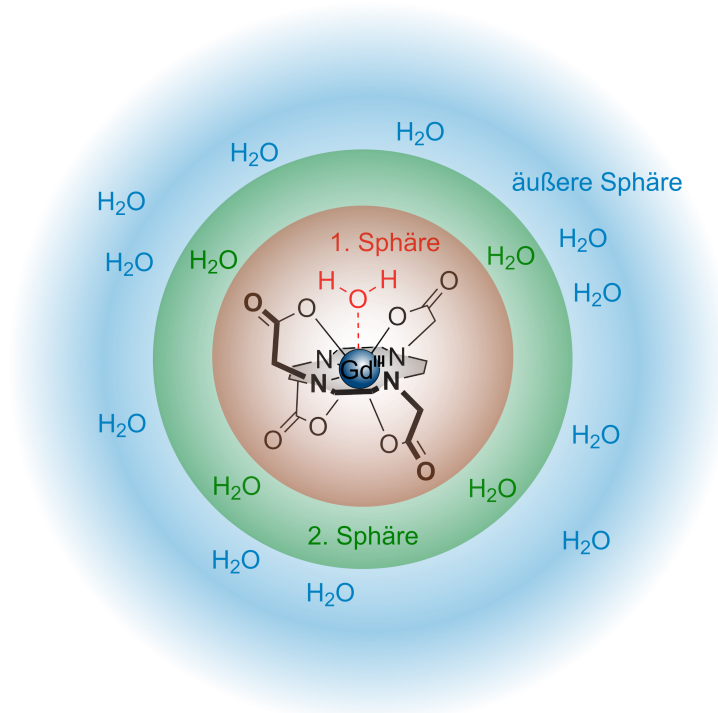
**Abb. 1.6:** Links: Schematische Darstellung der Abhängigkeit des  $T_1$ -Kontrasts von der Repetitionszeit  $t_R$  und der spezifischen Relaxationszeit  $T_1$  unterschiedlichen Gewebes. Rechts: Schematische Darstellung der Abhängigkeit des  $T_2$ -Kontrasts von der Echozeit  $t_E$  und der spezifischen Relaxationszeit  $T_2$  unterschiedlichen Gewebes.

**Tab. 1.3:** Repetitions- und Echozeiten der unterschiedlichen Gewichtungsarten.<sup>[16]</sup>

Gewichtungsart	Repetitionszeit / ms		Echozeit / ms	
	generell	typische Werte	generell	typische Werte
$T_1$ -Gewichtung	kurz	340	kurz	13
$T_2$ -Gewichtung	lang	3500	lang	120
Protonengewichtung	lang	2000	kurz	15

Die natürlichen Resonanzprozesse können durch ein Kontrastmittel verändert werden. Dabei kann Einfluss auf die verschiedenen Parameter genommen werden. Es können dementsprechend  $T_1$ -,  $T_2$ - oder  $T_2^*$ -Relaxationszeiten verkürzt werden. Weiterhin kann eine Veränderung oder Störung der lokalen Magnetfeldinhomogenität vorgenommen werden, die Protonendichte verändert werden oder aber die Resonanz- oder Larmorfrequenz verschoben werden. Der relevanteste Einfluss ist dabei der auf die Relaxationszeiten. Bekanntermaßen sind die entsprechenden Relaxationsprozesse sehr stark durch Paramagnetismus zu beeinflussen.<sup>[31, 32]</sup> Daher bietet es sich an, paramagnetische Substanzen als Kontrastmittel zu verwenden. Vorrangig werden Gadoliniumkomplexe klinisch eingesetzt. Mit ihrem starken permanenten Paramagnetismus, der aus den sieben ungepaarten Elektronen der Gadolinium(III)zentren resultiert, besitzen sie das größtmögliche magnetische Moment und sind damit anderen einsetzbaren paramagnetischen Substanzen überlegen.<sup>[33]</sup> Die fluktuierenden Magnetfelder der Elektronenspins des Kontrastmittels fördern einen rascheren Energietransfer der angeregten Protonen an die Umgebung und es werden alle drei Relaxationszeiten verkürzt. Während Blut unkontrastiert je nach Hämatokritwert, der den Anteil an Erythrocyten im Blut darstellt, eine Relaxationszeit von 1.6–1.8 s bei einer Feldstärke von 3 T besitzt, wird nach der Gabe eines Kontrastmittels eine Relaxationszeit von nur noch ca. 0.4 s gemessen.<sup>[34–36]</sup> Bei der Interaktion des Gadoliniums mit den Protonen im Körper (vor allem Wasser, aber auch Fette und Proteine) treten unterschiedliche Phänomene auf (Abb. 1.7). Wird Wasser direkt an das Gadoliniumzentrum gebunden, wird von einer Wechselwirkung in der ersten Sphäre gesprochen, befindet sich Wasser jedoch nur in der Nähe des Gadolinium(III)zentrums, handelt es sich um eine Interaktion der zweiten Sphäre. Bei Wechselwirkungen mit Wassermolekülen, die sich noch weiter vom Gadoliniumzentrum entfernt befinden, wird von außersphärischen Prozessen gesprochen.

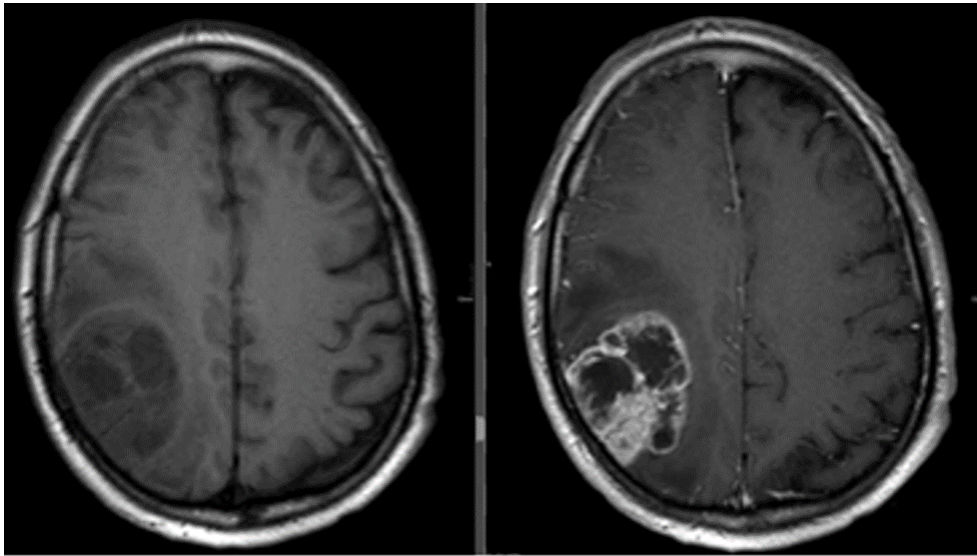
Da freie Gadolinium(III)ionen hoch toxisch wirken, müssen die eingesetzten Liganden auch unter *in vivo* Bedingungen stabil an das Gadoliniumzentrum binden.<sup>[37, 38]</sup> Gelangen freie Gadoliniumionen in den Körper, kann es insbesondere bei einer Niereninsuffizienz des Patienten zu einer nephrogenen systemischen Fibrose kommen. Dabei handelt es sich um eine fortschreitende Verhärtung jeglichen Gewebes im Körper. Da nur die Symptome bekämpft werden können, führt dies schlussendlich zum Tod. Hauptsächlich werden daher Chelatliganden mit zyklischer Struktur, wie in dem in Abbildung 1.7 gezeigten Gd-DOTA, zur Komplexbildung des Metallzentrums verwendet, bei denen die Gefahr freier Ionen wesentlich geringer ist und bisher kaum Krankheitsfälle bekannt sind.<sup>[39]</sup> Ausgehend von 1,4,7,10-Tetraazacyclododecan (Cyclen), welches mit Acetatresten derivatisiert werden kann, wird ein hepta- beziehungsweise oktaedertater Ligand erhalten. Bei einer  $T_1$ -Gewichtung erscheint nun auf Grund der verkürzten Relaxationszeiten ein Intensitätsanstieg der kontrastierten Regionen, weshalb die entsprechenden Kontrastmittel als positive Kontrastmittel bezeichnet werden. Wie stark



**Abb. 1.7:** Interaktionen der Gadolinium-basierten Kontrastmittel am Beispiel des Gd-DOTA.

der Intensitätsanstieg ist, hängt einerseits davon ab, wie groß die Effizienz des Kontrastmittels ist und zum anderen davon, wie viel Kontrastmittel in das untersuchte Gewebe diffundiert. Die Effizienz wird dabei als Relaxivität  $r_i$  eines Kontrastmittels ausgedrückt. Sie ergibt sich aus der eingesetzten Konzentration an Kontrastmittel und der Relaxationsrate  $T_i^{-1}$ , wobei zwischen der Spin-Gitter-Relaxationsrate ( $T_1^{-1}$ ) und der Spin-Spin-Relaxationsrate ( $T_2^{-1}$ ) unterschieden wird. Dementsprechend werden auch beide Relaxivitäten betrachtet. Von Gd-DOTA abgeleitete Kontrastmittel sind sehr hydrophil und verbleiben hauptsächlich im Blutkreislauf, sodass Blutgefäße und stark durchblutetes Gewebe hell erscheint. Indes ist Blut ohne Kontrastmittel normalerweise im MR-Bild durch die auf Grund der hohen Mobilität langen  $T_1$ -Relaxationszeit dunkel. Diese Verhaltensweise wird häufig genutzt, um Tumore im Gehirn sichtbar zu machen. Während im gesunden Gehirn die Blut-Hirn-Schranke den Einfluss eines Kontrastmittels auf das MR-Bild unterbindet, ist ein signifikanter Einfluss bei Tumoren zu beobachten. Sobald ein Tumor eine eigene unabhängige Blutzufuhr aufgebaut hat, stellt dieser eine Region starker Durchblutung dar und erscheint daher im MR-Bild hell. Mit Hilfe des MR-Bildes können Informationen über die Größe und Form des Tumors aber auch über die Quelle der Blutversorgung erhalten werden. Dies ist äußerst relevant für einen chirurgischen Eingriff.

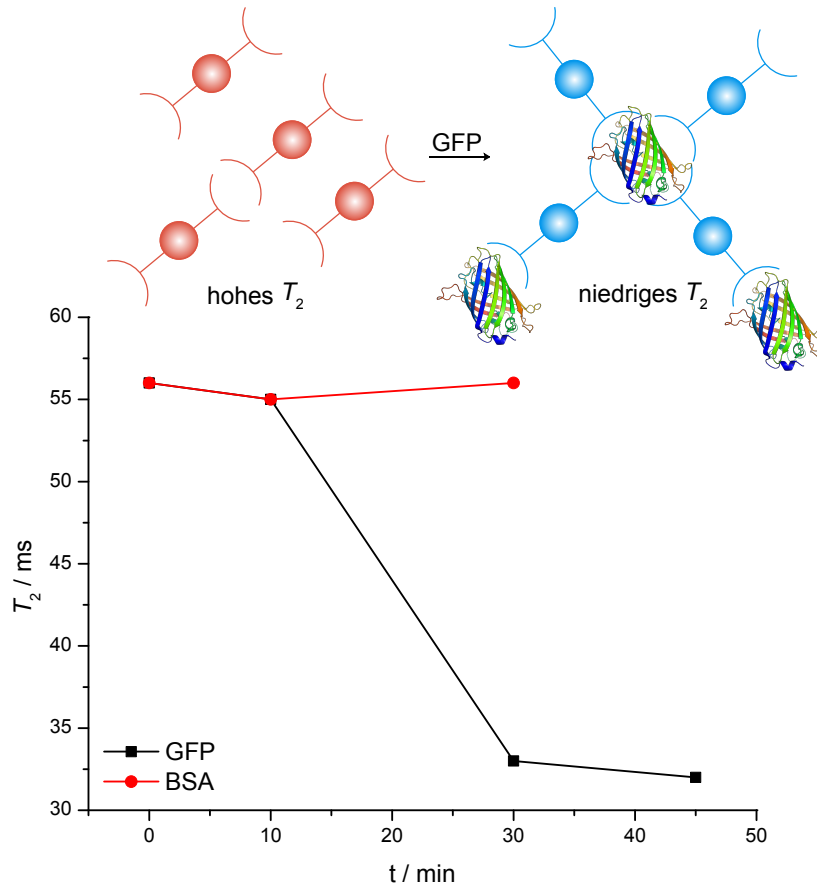
Neben Gadolinium-Chelat-Komplexen sind aktuell zudem auch Kontrastmittel auf dem Markt und im klinischen Einsatz, die auf Nanopartikeln basieren. Ein Beispiel dafür ist das Kontrastmittel Resovist<sup>®</sup>, welches Eisenoxid-Nanopartikel enthält. Während Gadolinium-basierte Kontrastmittel, wie bereits erwähnt, auf alle Relaxationsprozesse gleichermaßen wirken und entsprechend keine großen Unterschiede zwischen den einzelnen Relaxivitäten bestehen, wirken alternative Kontrastmittel wie etwa Eisenoxid-Nanopartikel deutlich unterschiedlich.<sup>[41]</sup>



**Abb. 1.8:** MR-Bilder eines Gehirns mit Tumor (links: vor der Gabe eines Kontrastmittels, rechts: nach der Verabreichung eines Kontrastmittels).<sup>[40]</sup>

Sie erhöhen  $T_2^{-1}$  um Größenordnungen mehr als  $T_1^{-1}$  und führen zu einem negativen Kontrast in  $T_2$  gewichteten MR-Bildern.<sup>[42–44]</sup> Eisenoxid-Nanopartikel sind superparamagnetisch und erzeugen bei einem äußeren Magnetfeld mikroskopische Feldinhomogenitäten, sodass  $T_2$  beziehungsweise  $T_2^*$  verkürzt wird. Neben dem Unterschied zu Gadolinium-Komplex-Kontrastmitteln, dass ein negativer Kontrast in  $T_2$  gewichteten Bildern erreicht wird, ist auch ein deutlicher Unterschied bei der Verteilung im Körper zu beobachten. Superparamagnetische Eisenoxid-Nanopartikel (SPIO) werden stark von Leber, Milz und Knochenmark in den Zellen des reticuloendothelialen Systems (RES) selektiv aufgenommen und akkumuliert. Daher werden sie vermehrt zur Erkennung von Lebererkrankungen eingesetzt. Liegt eine Erkrankung vor, wie etwa Tumore oder Metastasen, sind in der Leber weniger Kupferzellen vorzufinden. Diese nehmen selektiv die Nanopartikel auf und es entsteht ein Kontrast zwischen gesundem und erkranktem Lebergewebe. Die vermehrte Aufnahme durch die Leber birgt allerdings auch einen Nachteil dieser Kontrastmittel, da eine sehr schnelle Exkretion aus dem Blutplasma stattfindet. Generell hängt die biologische Distribution der Nanopartikel von ihrer Größe ab, daher werden die Partikel entsprechend ihrer Größe klassifiziert. Partikel im Mikrometerbereich werden als MPIO bezeichnet. Im Gegensatz zu Partikeln mit einer Größe von einigen hundert Nanometern, sind diese nicht superparamagnetisch und die Bezeichnung der Partikel in dem genannten Nanometerbereich werden auf Grund dessen entsprechend ihrer magnetischen Eigenschaften als SPIO (superparamagnetic iron oxide) bezeichnet. Besitzen Partikel einen Durchmesser von maximal 50 nm ist von USPIO (ultrasmall superparamagnetic iron oxide) die Rede.<sup>[45]</sup> Kleinere Partikel werden langsamer vom Körper ausgeschieden, sodass als Kontrastmittel SPIO und USPIO in Form des bereits erwähnten Resovist<sup>®</sup> (SPIO) oder auch Feridex<sup>®</sup> (SPIO) und Combidex<sup>®</sup> (USPIO) im Einsatz sind. Ein besonderes Einsatzgebiet der USPIO ist die Untersuchung von Lymphknoten, sodass Krebsstadien differenziert werden und entsprechend behandelt werden können.<sup>[46]</sup> Die Partikel werden dabei normalerweise nicht als reine Eisenoxidnanopartikel eingesetzt, sondern müssen mit Stabilisatoren modifiziert oder ummantelt werden. Gängig ist dabei die Verwendung des Biopolymers Dextran aber auch die Modifikation mit Polyethylenglycol (PEG).<sup>[47, 48]</sup> Ansonsten sind die

Partikel hydrophob und im wässrigen Medium nicht stabil.<sup>[49]</sup> Weitere Modifikationen beispielsweise mit Antikörpern ermöglichen eine noch zielspezifischere Auflösung und Detektion von molekularen Interaktionen, z. B. mit Proteinen und enzymatischen Reaktionen (Abb. 1.9).<sup>[50, 51]</sup>



**Abb. 1.9:** Proteinsensitive Verkürzung der Relaxationszeit  $T_2$  mit Hilfe funktionalisierter Nanopartikel.<sup>[51]</sup> Während die Interaktion mit GFP (grün fluoreszierendes Protein)<sup>[52]</sup> zu einer Verkürzung der Relaxationszeit führt, wird mit BSA (bovines Serumalbumin) kein Effekt hervorgerufen.

Allerdings kann die Funktionsweise als negatives  $T_2$ -Kontrastmittel nachteilig sein. Dass kontrastierte Regionen dunkel erscheinen, kann zu Fehldiagnosen führen, da beispielsweise Blutungen ähnlich dunkel erscheinen. Außerdem führen Suszeptibilitätseffekte zu Artefakten, die den Hintergrund verzerren.<sup>[45]</sup> Prinzipiell ist es also sinnvoller  $T_1$ -Kontrastmittel einzusetzen. Daher wird ebenfalls intensiv an der Entwicklung von partikulären  $T_1$ -Kontrastmitteln geforscht. Ein Ansatz ist dabei die Verankerung von paramagnetischen Ionen an Nanopartikeln, die selber keine kontrastierenden Wirkungen besitzen.<sup>[53]</sup> Dabei können Silica-Nanopartikel, MOFs (metal-organic frameworks) oder auch Perfluorcarbonpartikel eingesetzt werden.<sup>[53–59]</sup> Ein weiterer Ansatz ist der Einsatz von anorganischen Nanopartikeln, die selber als Kontrastmittel wirken. Dazu muss das Verhältnis der transversalen zur longitudinalen Relaxivität  $r_1/r_2$  niedrig sein.<sup>[60]</sup> Dies ist realisierbar, wenn die Partikel einen starken Paramagnetismus in Kombination mit einer vernachlässigbaren magnetischen Anisotropie zeigen. Allen voran werden dabei Gadoliniumverbindungen untersucht.<sup>[61, 62]</sup> Neben den naheliegenden Gadoliniumverbindungen sind allerdings auch Manganoxidnanopartikel Gegenstand der Forschung,

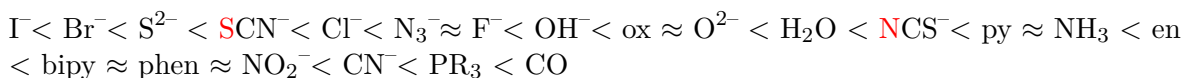
auch sie können als  $T_1$ -Kontrastmittel mit einer Spezifität für Gehirn, Leber und Nieren dienen.<sup>[63, 64]</sup> Eine weitere Klasse alternativer Kontrastmittel sind Chemical-Exchange Saturation Transfer (CEST) Mittel.<sup>[65]</sup> Dabei wird die Signallage der Wasserprotonen durch den chemischen Austausch und Sättigungstransfer bedingt. Dadurch kann der pH-Wert überwacht und endogene Amidprotonen wie in Harnstoff und Ammoniak können detektiert werden.<sup>[65]</sup> Da der Effekt bei diamagnetischen Molekülen auf Grund der geringen Verschiebung der Protonensignale um  $<5$  ppm noch relativ niedrig ist, bietet es sich an, stattdessen paramagnetische Substanzen einzusetzen, da hier eine Verschiebung um 50 ppm möglich ist.<sup>[66, 67]</sup> Der entsprechende Effekt wird analog als PARACEST bezeichnet. Da leicht unterschiedliche Verschiebungen austauschbarer Protonen zu beobachten sind, können diese durch unterschiedliche Anregungsfrequenzen sichtbar gemacht werden. Dies erlaubt es, Unterschiede in molekularen Umgebungen zu detektieren und so sensitiv gegenüber pH-Wert, Temperatur, Metaboliten und enzymatischen Reaktionen zu arbeiten. Damit können diese Kontrastmittel als „smarte“ beziehungsweise funktionale Kontrastmittel bezeichnet werden.<sup>[44, 68–74]</sup> Funktionale Kontrastmittel können jedoch nicht nur über die Verwendung von PARACEST Kontrastmitteln erhalten werden, sondern auch durch die Kontrolle der Relaxivität. Einen Einfluss auf die Relaxivität haben die Anzahl der Wassermoleküle in der inneren Sphäre  $q$ ,  $\tau_R$  (rotational tumbling time) und die Zeit, die Wassermoleküle in der inneren Sphäre verbleiben  $\tau_m$ .<sup>[75–79]</sup> Dabei gilt: je schneller der Austausch der innersphärischen Wassermoleküle erfolgt, desto größer ist der Beitrag der innersphärischen Prozesse zu der Gesamrelaxivität. Des Weiteren tragen aber auch – wie zuvor beschrieben – Prozesse der äußeren Sphäre zur Relaxivität bei.<sup>[78]</sup> Dabei bezeichnet  $a$  die Distanz der Wassermoleküle in der äußeren Sphäre zum Metallzentrum und  $\tau_D$  die Diffusionskorrelationszeit der Wassermoleküle in der äußeren Sphäre. Da die Prozesse in der inneren Sphäre den größten Beitrag zur Relaxivität liefern, ist es möglich die Relaxivität durch die Einschränkung des Zugangs zum Metallzentrum zu steuern. In Abhängigkeit der gewünschten zu untersuchenden Parameter kann dann eine Freisetzung des Metallzentrums erfolgen, sodass die Relaxivität eingeschaltet wird.<sup>[68]</sup> Es kann nun sensitiv gegenüber Ionen, wie etwa Calcium,<sup>[80–85]</sup> Kupfer,<sup>[86]</sup> Kalium,<sup>[87]</sup> und Zink<sup>[88–90]</sup> aber auch gegenüber dem pH-Wert,<sup>[91–97]</sup> enzymatischer Aktivität<sup>[98–105]</sup> und unterschiedlichen funktionellen Gruppen<sup>[106]</sup> gemessen werden. Den ersten Erfolg auf diesem Gebiet erzielten MOATS *et al.* <sup>[98]</sup>, indem sie in der Lage waren, die Relaxivität durch den enzymatischen Abbau von Galactose durch  $\beta$ -Galactosidase zu kontrollieren, wobei Galactose zunächst eine innersphärische Koordination von Wasser verhinderte. Es wäre jedoch wünschenswert, die Relaxivität komplett ausschalten zu können, was bei der Verwendung von Gadolinium(III)-Komplexen oder anderen permanent paramagnetischen Verbindungen nicht möglich ist, da Relaxivität durch die nicht zu unterbindenden Prozesse der zweiten und äußeren Sphäre vorhanden ist.<sup>[107]</sup> Daher muss zu anderen Metallzentren übergegangen werden, die in einem diamagnetischen und einem paramagnetischen Zustand vorliegen und zwischen diesen beiden Zuständen geschaltet werden können.

## 1.4 Spincrossover-Phänomen

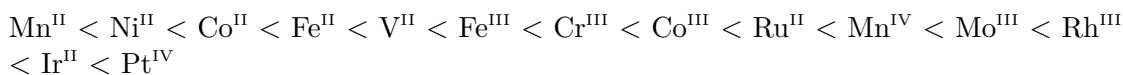
Wie in Abschnitt 1.3 erwähnt, ist es notwendig ein Metallzentrum zu verwenden, welches eine Bistabilität zeigt und zwischen einem diamagnetischen und einem paramagnetischen Zustand geschaltet werden kann, um funktionale MRT-Kontrastmittel zu verbessern und einen tatsächlich MRT-inaktiven Zustand zu realisieren. Dafür bieten sich Metallzentren



an, die in der Lage sind einen Spincrossover zu vollführen. In den 1930iger Jahren wurde dieses Phänomen erstmals von CAMBI und SZEGÖ<sup>[108, 109]</sup> an Eisen(III)-tris(dithiocarbamat)-Komplexen festgestellt. Das ungewöhnliche und faszinierende magnetische Verhalten fand allerdings erst Beachtung als KÖNIG und MADEJA,<sup>[110–112]</sup> sowie BAKER und BOBONICH<sup>[113]</sup> den selben Effekt an den Eisen(II)-Spincrossover-Verbindungen  $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{phen})_2]$ ,  $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{bipy})_2]$  und  $[\text{Fe}(\text{NCSe})_2(\text{phen})_2]$  beobachteten.<sup>[114]</sup> Daraufhin begannen intensive Untersuchungen dieses Phänomens und es sind in der Zwischenzeit eine Vielzahl an synthetischen Spincrossover-Verbindungen mit Zentralionen wie Eisen(II)/(III), Cobalt(II)/(III), Mangan(II)/(III), Ni(III) und Chrom(II) bekannt.<sup>[115–122]</sup> Der Spincrossover kann dabei im Allgemeinen bei oktaedrischen Übergangsmetallkomplexen mit einer Elektronenkonfiguration der Metallzentren von  $3d^4$ – $3d^7$  durch eine Änderung der Ligandenfeldstärke  $\Delta$  hervorgerufen werden. Als externer Stimulus, um die Änderung der Ligandenfeldstärke zu variieren, können beispielsweise Temperatur, Druck und Licht dienen.<sup>[118, 123–130]</sup> Ob ein thermischer Spincrossover stattfinden kann, hängt von der Ligandenfeldaufspaltung ab, wobei die Ligandenfeldaufspaltung  $\Delta$  generell aus der Art der Liganden sowie der Art und Oxidationsstufe des Metallzentrums resultiert. Anhand der spektrochemischen Reihe der Liganden sowie der Metallzentren kann die Stärke des entstehenden Ligandenfeldes  $\Delta$  eingeschätzt werden.<sup>[131]</sup>



Die zuerst genannten Liganden wirken als  $\pi$ -Donoren und erzeugen die schwächsten Ligandenfelder, da sie nur in der Lage sind Elektronendichte auf das Metallzentrum zu übertragen. Im Verlauf der Reihe nimmt der  $\sigma$ -Donor-Charakter, aber vor allem der  $\pi$ -Akzeptor-Charakter, zu und die Liganden erzeugen starke Ligandenfelder. Dass  $\pi$ -Akzeptor-Liganden die stärksten Ligandenfelder erzeugen, liegt darin begründet, dass sie Elektronendichte aus den d-Orbitalen des Metallzentrums in  $\pi^*$ -Orbitale mit geeigneter Symmetrie aufnehmen. Dadurch kann eine  $\pi$ -Rückbindung stattfinden und es resultiert eine verstärkte Bindung. Zwischen den Metallzentren ergibt sich folgende Abstufung:



Wenn auch diverse Metallionen inzwischen für Spincrossover-Verbindungen verwendet wurden, so ist doch Eisen(II) am häufigsten vertreten. Ein freies Eisen(II)-Ion besitzt einen  $^5\text{D}$ -Term als elektronischen Grundzustand. In Abhängigkeit der Ligandenfeldstärke  $\Delta$  ergeben sich daraus zwei Grundterme, der  $^5T_{2g}$ -Term und der  $^1A_{1g}$ -Term. Mit Hilfe der Diagramme von TANABE und SUGANO<sup>[123, 124]</sup> (Abb.1.10), wobei die Energie der angeregten Ligandenfeldzustände in Einheiten von  $B$  (Racah-Parameter) gegen die Ligandenfeldstärke  $\Delta$  in Abhängigkeit von  $B$  aufgetragen wird, kann ermittelt werden, dass bei einer geringen Ligandenfeldstärke der  $^5T_{2g}$ -Term den Grundzustand darstellt.

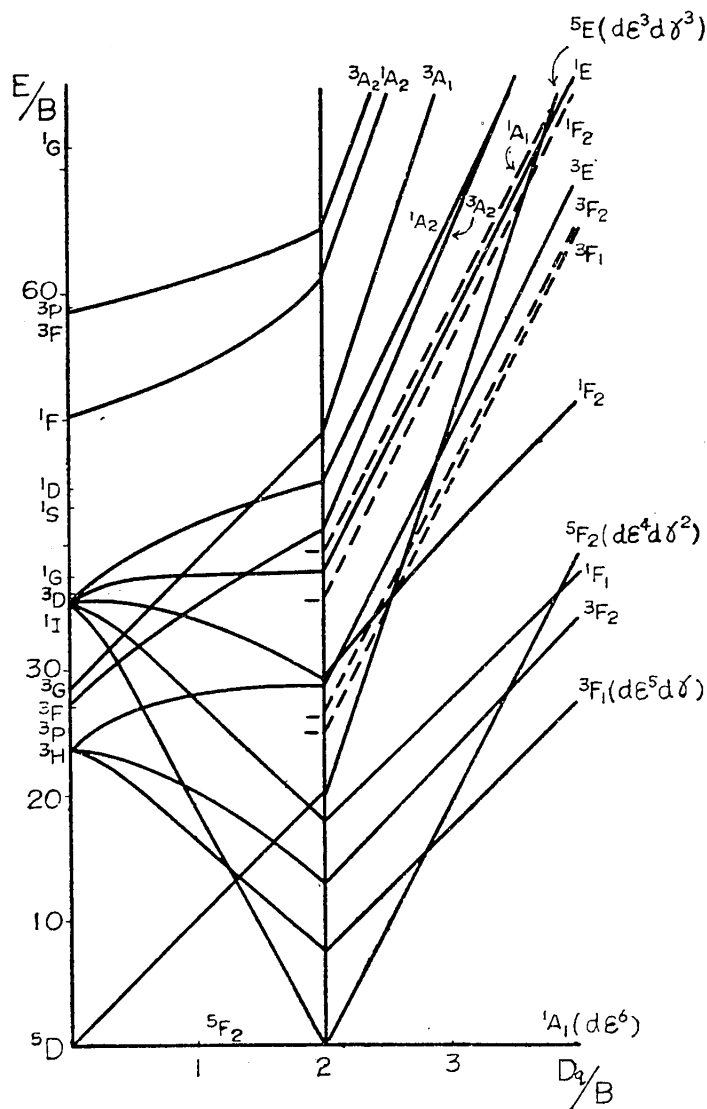
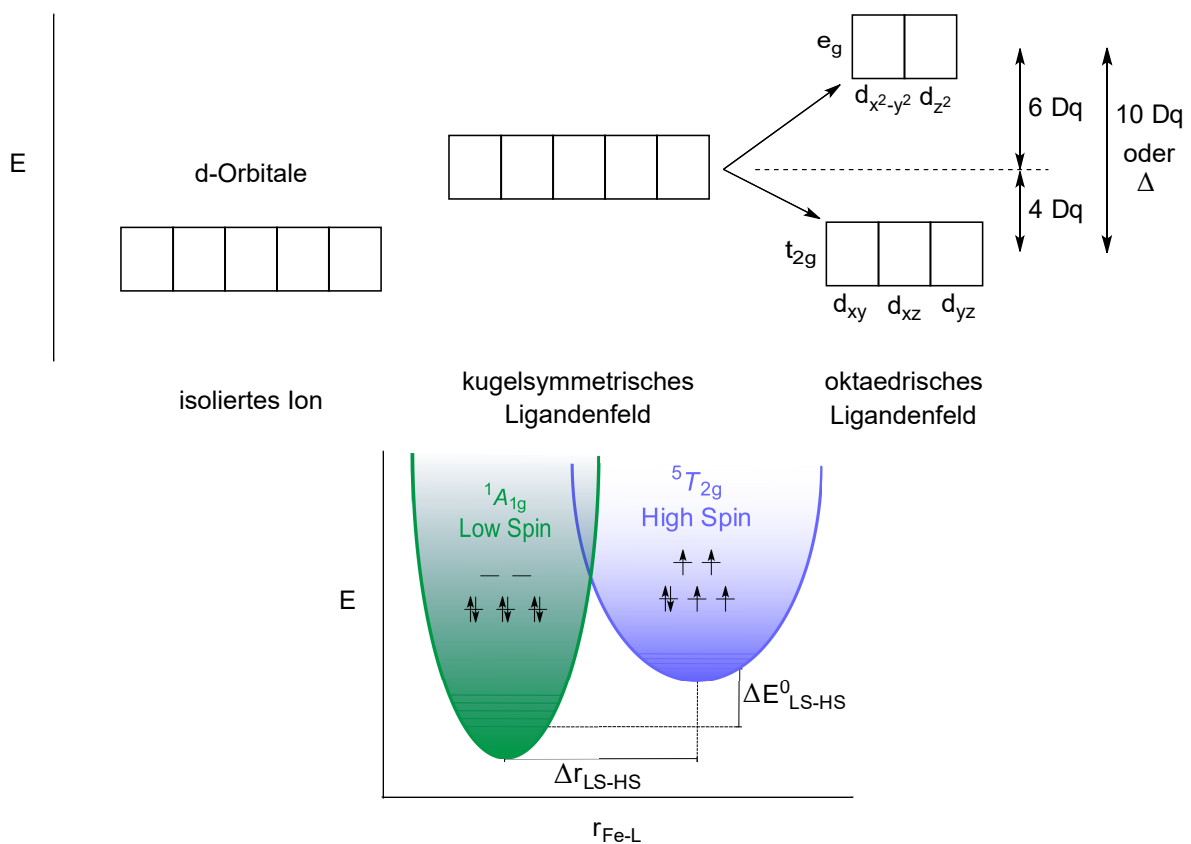


Abb. 1.10: TANABE-SUGANO-Diagramm eines  $d^6$ -Ions.<sup>[124]</sup>

Es befinden sich demnach vier Elektronen im  $t_{2g}$ -Set und zwei Elektronen im energetisch angehobenen  $e_g$ -Set. Bei einer gesteigerten Ligandenfeldstärke wird der  ${}^1A_{1g}$ -Term zum elektronischen Grundzustand und es liegen alle Elektronen gepaart im  $t_{2g}$ -Set vor. Auf Grund der Elektronenverteilung wird der  ${}^1A_{1g}$ -Term als Low-Spin-Zustand und der  ${}^5T_{2g}$ -Term als High-Spin-Zustand bezeichnet. Die beiden Zustände unterscheiden sich nun nicht nur in der unterschiedlichen Elektronenverteilung sondern auch in den Nullpunktenergien  $\Delta E^0$  und den Metall-Ligand-Abständen (Abb. 1.11). Dabei können die unterschiedlichen Bindungsabstände allerdings durch die Elektronenverteilung erklärt werden. Im High-Spin-Zustand werden verlängerte Bindungsabstände beobachtet, da sich zwei Elektronen in den antibindenden  $e_g$ -Orbitalen befinden. Währenddessen besetzen im Low-Spin-Zustand alle Elektronen nicht bindende  $t_{2g}$ -Orbitale. Typische Änderungen liegen in einem Bereich von  $\sim 0.2 \text{ \AA}$ .<sup>[118]</sup> Das entscheidende Charakteristikum, ob eine Verbindung als Spincrossover-Verbindung vor-

liegt, stellt die Differenz in der Nullpunktenergie  $\Delta E_{HS-LS}^0$  dar. Diese ist stark von den koordinierten Liganden abhängig. Liegt die Differenz der Nullpunktenergien  $\Delta E_{LS-HS}^0$  in einem Energiebereich, der durch thermische Energie überbrückt werden kann, so handelt es sich um Spincrossover-Verbindungen. Ist sie jedoch größer, liegt keine Bistabilität vor und es wird nur der Low-Spin-Komplex gebildet. Demgegenüber liegt ebenfalls keine Bistabilität vor, wenn die Energiedifferenz sehr klein ist, sodass über den gesamten Temperaturbereich der  ${}^5T_{2g}$ -Term den Grundzustand darstellt und demnach der High-Spin-Komplex gebildet wird. Prinzipiell kann das Ligandenfeld also so eingestellt werden, dass Spincrossover-Verbindungen erhalten werden. Problematisch ist dabei jedoch, dass schon kleine Änderungen der Liganden einen enormen Effekt zeigen können und durch den Austausch eines Liganden statt eines Low-Spin-Komplexes ein High-Spin-Komplex erhalten wird.<sup>[112, 125, 132-134]</sup>



**Abb. 1.11:** Oben: schematische Darstellung der Aufspaltung der d-Orbitale im oktaedrischen Ligandenfeld, unten: schematische Darstellung der Potentialdiagramme für das Eisen(II)-Ion im oktaedrischen Ligandenfeld.

Der Effekt der Verlängerung der Bindungsabstände durch den Wechsel vom Low-Spin-Zustand in den High-Spin-Zustand hat zur Folge, dass im Festkörper unterschiedliche Arten von Spinübergängen zu beobachten sind. Durch die Volumenzunahme jedes einzelnen Komplexmoleküls kommt es im Festkörper zu Auswirkungen auf die jeweils benachbarten Moleküle und eine intermolekulare Kooperativität wird beobachtet, die jedoch unterschiedlich stark ausgeprägt sein kann. Einen großen Einfluss haben dabei beispielsweise  $\pi - \pi$ -Wechselwirkungen oder Wasserstoffbrückenbindungen. Liegen nur geringe Interaktionen vor, ist auch die Kooperativität gering und es ist ein gradueller Spinübergang zu verzeichnen. Dasselbe Verhalten

wird erzielt, wenn Komplexe, die eigentlich starke kooperative Wechselwirkungen zeigen, in Lösung, in stark verdünnten Mischkristallen, in Polymermatrices oder in dünnen Filmen vorliegen.<sup>[118]</sup> Sind allerdings die Wechselwirkungen stark und werden nicht unterbunden, erfolgt der Spinzustandswechsel abrupt. Ein solcher abrupter Übergang kann unter anderem mit einer Hysterese erfolgen, sodass der Spinübergang beim Abkühlen bei einer anderen Temperatur auftritt als beim Aufwärmen. Das Auftreten einer solchen Hysterese und damit eines Bereichs der Bistabilität ist äußerst interessant und bietet die Möglichkeit der Anwendung in der Datenspeicherung.<sup>[119, 135]</sup> Eine weitere Form des Spinübergangs stellt der stufenweise Verlauf dar. Ein solcher Verlauf konnte erstmals von GÜTLICH *et al.*<sup>[136]</sup> an Eisen(II)-tris(picolyamin)-Komplexen beobachtet werden und sowohl an Eisen(II)- als auch an Eisen(III)-Komplexen nachgewiesen werden, dass dieses besondere Verhalten auf eine Änderung der Raumgruppe zurückzuführen ist.<sup>[137–139]</sup> Zuletzt kann der Spinübergang auch unvollständig verlaufen, sodass entweder bei niedrigen Temperaturen noch ein Anteil im High-Spin-Zustand vorliegt oder aber bei hohen Temperaturen ein Restanteil des Low-Spin-Zustands zu beobachten ist. Es ist dabei bekannt, dass ersterer Fall durch abruptes Abkühlen erzeugt werden kann und diese unvollständige Umwandlung durch intermolekulare kooperative Effekte im Festkörper erklärt werden kann.<sup>[140–142]</sup> Neben der Änderung des Spinzustands durch eine Änderung der Temperatur, kann auch ein Spinübergang in Folge einer Druckänderung stattfinden. Da High-Spin-Komplexe größere Bindungslängen und damit ein größeres Volumen besitzen als die entsprechenden Low-Spin-Komplexe, kann durch eine Druckerhöhung ein Übergang vom High-Spin-Zustand in den Low-Spin-Zustand erzwungen werden. Des Weiteren kann ein Spincrossover durch den Stimulus Licht induziert werden. DECURTINS *et al.*<sup>[143, 144]</sup> konnten 1984 erstmals an  $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$  (**41**) zeigen, dass mit Licht der Wellenlänge 514 nm in den energetisch günstigsten  $^1\text{MLCT}$ -Zustand angeregt werden kann, woraufhin das System über zwei sehr schnelle Intersystem-Crossing-Schritte (ISC) über die Triplettzustände  $^3T_{1g}$  und  $^3T_{2g}$  in den  $^5T_{2g}$  High-Spin-Zustand relaxiert und so ein lichtinduzierter Spincrossover möglich ist. Bei tiefen Temperaturen ( $< 50$  K) ist dann das Molekül im High-Spin-Zustand „eingefangen“, da der Übergang in den Low-Spin-Zustand verboten ist. Auf Grund dessen wird dieser Effekt Light-Induced Excited-Spin-State-Trapping (LIESST) genannt (Abb. 1.12, 1.13). Der entsprechende umgekehrte Effekt, reverse-LIESST, kann bei diesem System mit Licht einer Wellenlänge von 820 nm induziert werden. Dabei werden die d-Elektronen aus dem  $^5T_{2g}$ -Grundterm in den  $^5E$ -Term angeregt und können ebenfalls über zwei schnelle Intersystem-Crossing-Schritte in den  $^1A_{1g}$ -Term relaxieren. Während beim LIESST eine Quantenausbeute von nahezu 1 zu beobachten ist, kann durch den reverse-LIESST nur eine geringere Überführungsrate erreicht werden.<sup>[118, 145]</sup>

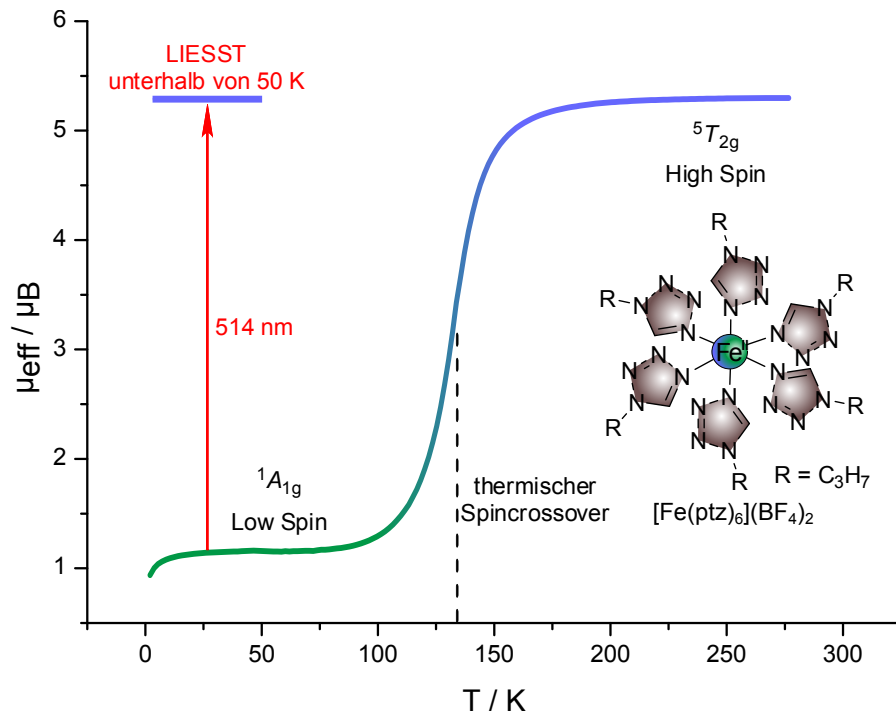


Abb. 1.12: LIESST-Effekt am Beispiel des  $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$  (**41**).<sup>[143, 144]</sup>

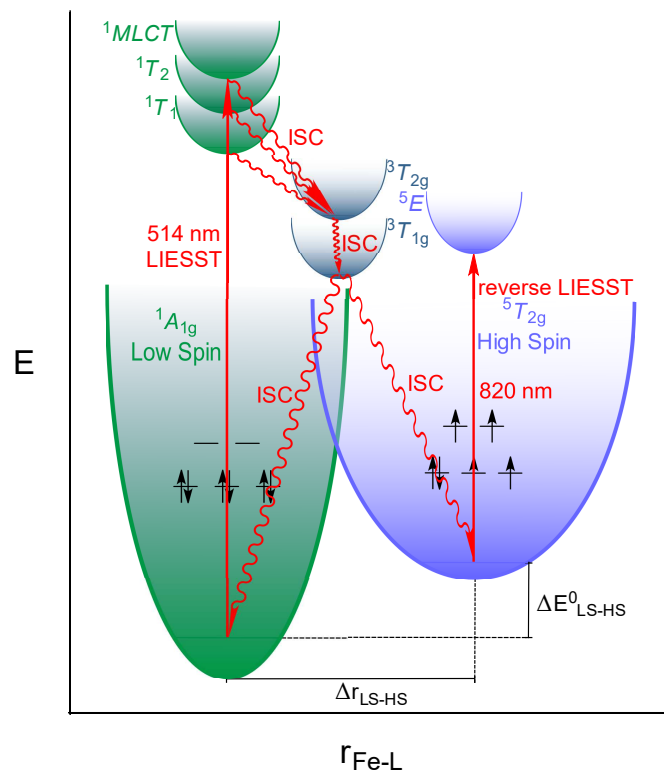


Abb. 1.13: Jablonski-Diagramm des LIESST- sowie des reverse-LIESST-Effekts.

## 1.5 Photochrome Verbindungen

Da der LIESST-Effekt auf niedrige Temperaturen limitiert ist, sind seine Anwendungsmöglichkeiten gering und eine Nutzung für ein schaltbares MRT-Kontrastmittel, das bei Körpertemperatur, in Lösung und unter Sauerstoff funktionieren muss, undenkbar. Daher ist es notwendig, sich andere Effekte zu Nutze zu machen. Der Stimulus Licht ist allerdings einer der praktikabelsten, um eine Schaltung zwischen den beiden erwünschten magnetischen Zuständen zu erreichen. Grundvoraussetzung, um einen Spinübergang bei Raumtemperatur beziehungsweise Körpertemperatur zu realisieren, ist, dass die Energiebarriere zwischen den beiden elektronischen Zuständen groß ist, was durch Metallkomplexe intrinsisch nicht geleistet werden kann. Daher bietet es sich an, die Photochromie organischer Moleküle zu nutzen.<sup>[146]</sup> Über die Photochromie von Molekülen wurde bereits 1867 von FRITZSCHE<sup>[147]</sup> über den Farbwechsel einer orangefarbenen Tetracen-Lösung berichtet, die sich tagsüber entfärbte. Photochrome Verbindungen besitzen zwei elektronisch stabile Isomere A und B, zwischen denen mittels Licht hin- und hergeschaltet werden kann und jeweils unterschiedliche Absorptionsspektren zeigen.<sup>[148]</sup> Dieser Prozess verläuft in der Regel durch einen Einphotonenmechanismus, wobei das Isomer B ausgehend vom angeregten Singulett- und/oder Triplett-Zustand ( $^1A^*$ ,  $^3A^*$ ) gebildet wird. Inzwischen sind diverse Klassen photochromer Verbindungen wie Spiropyrane, Spirooxazine und Spirodihydroindolizine, Fulgide, Chromene, Diarylethene, polycyclische Chinone, Perimidinspirocyclohexadienone, Viologene, Triarylmethane, Styrylverbindungen, polycyclische Aromaten, Aniline und Azoverbindungen bekannt und werden vielfach eingesetzt.<sup>[148]</sup> Da für die vorliegende Arbeit vor allem die Azoverbindungen von Bedeutung waren, soll auf diese insbesondere eingegangen werden.

### 1.5.1 Azoverbindungen

Azobenzole (Abb. 1.14) und deren Derivate wurden in den letzten Jahren vermehrt in den unterschiedlichsten Gebieten von molekularen Maschinen, Flüssigkristallen in Speichermedien, über Plastikmotoren und Aktivierungs- beziehungsweise Deaktivierungsvermittler biologischer Prozesse bis hin zu MRT-Kontrastmitteln eingesetzt und untersucht,<sup>[1, 4, 149–160]</sup> doch ihre Entdeckung geht auf die Mitte des 19. Jahrhunderts zurück.<sup>[161, 162]</sup>

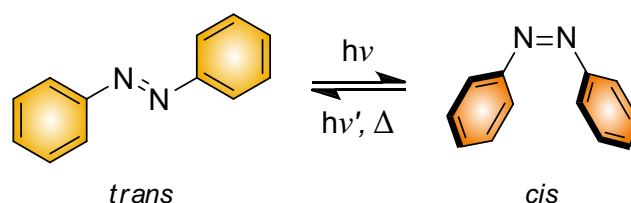


Abb. 1.14: Isomere eines Azobenzols.

Die Bildung des *cis*-Azobenzols wurde jedoch erst 1937 von HARTLEY<sup>[163]</sup> publiziert. Inzwischen sind diverse Methoden zur Synthese von Azobenzolen und ihren Derivaten bekannt, die häufigste Methode stellt dabei die Azokupplung, also die Reaktion eines Diazoniumsalzes mit einem elektronenreichen aromatischen Nukleophil, dar.<sup>[164, 165]</sup> Um die in der vorliegenden Arbeit eingesetzten Azopyridine zu erhalten, eignet sich jedoch die basenkatalysierte Variante der MILLS-Reaktion<sup>[166]</sup> besser. Mechanistisch verläuft die Kupplung dabei über

den nukleophilen Angriff einer Aminkomponente an einer Nitrosokomponente. Intramolekular wird daraufhin die Ladung ausgeglichen und in alkalischer Lösung Wasser eliminiert, sodass die Azoverbindung erhalten wird (Abb.1.15).<sup>[165, 167–169]</sup>

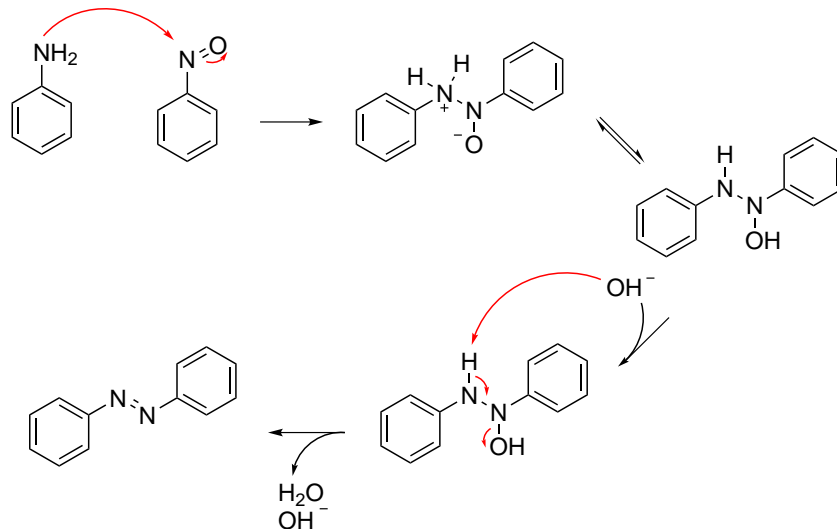


Abb. 1.15: Mechanismus der basenkatalysierten MILLS-Reaktion.

Die so zugänglichen Azoverbindungen können reversibel zwischen der *trans*- und der *cis*-Konfiguration geschaltet werden.<sup>[170]</sup> Dabei ändert sich das Absorptionsspektrum, welches zum einen die  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Bande und die  $n \rightarrow \pi^*$ -Bande zeigt. Die  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Bande ist wesentlich intensiver, da der  $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang symmetrieverboten ist.<sup>[171, 172]</sup> Wird in die  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Bande eingestrahlt, kann das *trans*-Isomer in das *cis*-Isomer überführt werden. Das resultierende Absorptionsspektrum der *cis*-Spezies unterscheidet sich, wie es die Definition einer photochromen Verbindung verlangt, von dem der *trans*-Spezies. Die  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Bande ist zu höheren Energien verschoben und die  $n \rightarrow \pi^*$ -Bande nimmt an Intensität zu. Dass die Intensität des eigentlich symmetrieverbotenen  $n \rightarrow \pi^*$ -Übergangs zunimmt, liegt darin begründet, dass die Planarität durch die Isomerisierung verloren geht und das Verbot dadurch „gelockert“ ist. Die *trans*-Konfiguration kann durch Einstrahlen in die  $n \rightarrow \pi^*$ -Bande zurückerhalten werden. Allerdings ist das Schaltverhalten von Azoverbindungen von unterschiedlichsten Parametern, wie z. B. Lösungsmittel, Temperatur, und Substitutionsmuster abhängig. Demzufolge ist eine Vorhersage der Eigenschaften nur bedingt möglich.<sup>[170]</sup> Prinzipiell sind für die Isomerisierung von Azoverbindungen vier verschiedene Reaktionspfade denkbar, die beispielsweise quantenchemisch untersucht wurden. Die vier Reaktionspfade stellen dabei die Rotation, die Inversion, die konzertierte Inversion und die inversionsassistierte Rotation dar (Schema 1.1):<sup>[173–176]</sup>

- Rotation:

Aufbrechen der N-N- $\pi$ -Bindung mit anschließender Drehung um die N-N-Einfachbindung

- Inversion:

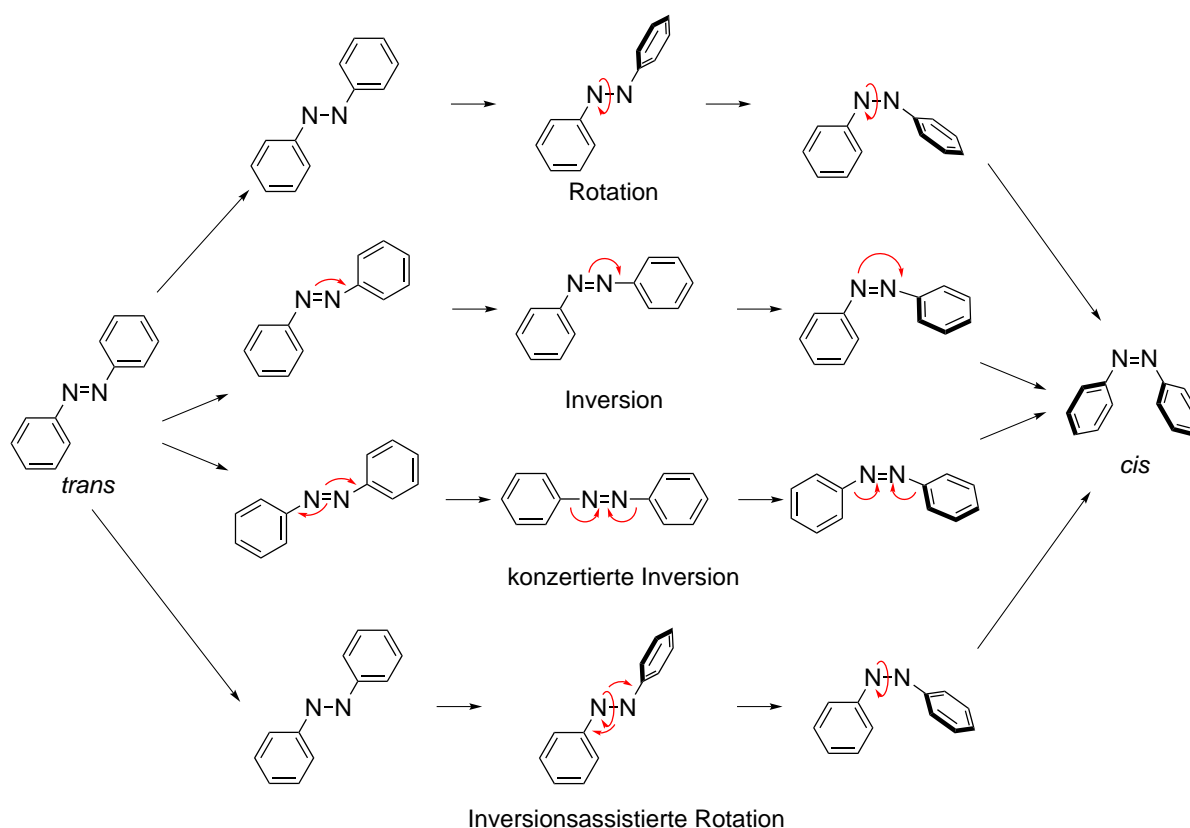
„Herunterklappen“ des Phenylrings unter Erhalt der N=N-Doppelbindung

- konzertierte Inversion:

gleichzeitiges Aufeinanderzubewegen der beiden Phenylringe über einen linearen Übergangszustand

- inversionsassistierte Rotation:

Aufbrechen der N-N- $\pi$ -Bindung mit anschließendem „Herunterklappen“ des Phenylrings und Rotation um die N-N-Einfachbindung



**Schema 1.1:** Vorgeschlagene Isomerisierungsmechanismen des Azobenzols.<sup>[173–176]</sup>

## 1.5.2 Alternative photochrome Verbindungen

Wie bereits erwähnt existieren neben den Azoverbindungen noch eine Vielzahl an photoisomerisierbaren Verbindungen. Styrylverbindungen (Abb. 1.16) sind beispielsweise analog zu Azoverbindungen aufgebaut, besitzen jedoch eine C=C-Doppelbindung anstelle der N=N-Doppelbindung. Dementsprechend kann auch zwischen der *trans*- und der *cis*-Konfiguration geschaltet werden. Für sie ist im Gegensatz zu den Azoverbindungen der Isomerisierungsmechanismus aufgeklärt und verläuft über eine Rotation.<sup>[177]</sup> Allerdings ist der Einsatz von Stilbenen nachteilig, da bei der Photoisomerisierung Nebenreaktionen auftreten.<sup>[178]</sup>



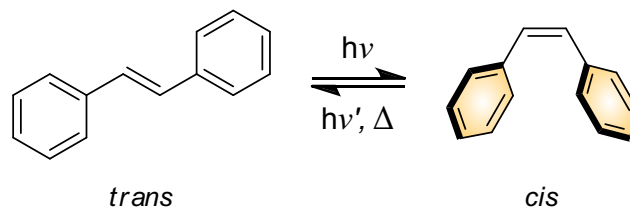


Abb. 1.16: Isomere eines Stilbens.

Häufig eingesetzt werden neben den Azobenzolen auch die Spiropyrane (Abb. 1.17) und Spirooxazine, die eine photoinduzierte Ringschlussreaktion vollführen. Dabei wird die geschlossene Form als Spiro-Form und die offene Form als Merocyaninform bezeichnet.<sup>[179]</sup> Bei einer Funktionalisierung von Phenantrolinliganden ist die Ligandenfeldstärke der beiden Formen deutlich unterschiedlich, was sie insbesondere für Spincrossover-Verbindungen interessant macht.<sup>[180, 181]</sup>

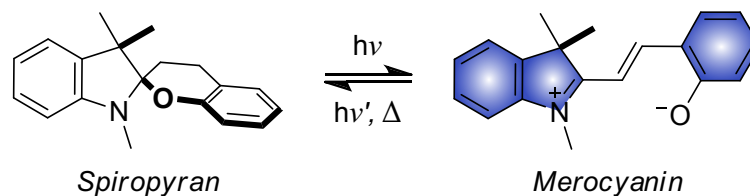


Abb. 1.17: Isomerisierung zwischen Spiropyran und Merocyanin.

Auch Diarylethene (Abb. 1.18) zeigen bei der Isomerisierung einen Ringschluss. Dieser kann über eine Vielzahl an Zyklen ohne Ermüdungserscheinungen ablaufen und beide Zustände sind thermisch äußerst stabil, sodass sie bereits in optoelektronischen Schaltern und Speichermedien eingebettet wurden, wodurch sich Eigenschaften, wie die Fluoreszenz und intramolekularer Elektronentransfer durch Lichteinstrahlung steuern ließ. Ein Vorteil der Diarylethene ist dabei auch, dass die Rückisomerisierung nicht thermisch, sondern lediglich mit Hilfe von Licht einer zweiten Wellenlänge erfolgt.<sup>[182–193]</sup>

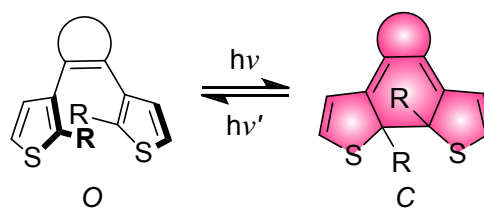


Abb. 1.18: Isomere eines Diarylethens.

Fulgide (Abb. 1.19) sind den Diarylethenen sehr ähnlich, auch hier findet eine Ringschlussreaktion durch die Bestrahlung mit Licht statt. Des Weiteren zeigen auch sie keine thermische Relaxation in den Ausgangszustand und eine hohe Photostabilität. Damit können Fulgide ebenfalls in diversen Bereichen wie Elektronentransfer, nicht-lineare optische Materialien, Regulation enzymatischer Konformationen verwendet werden.<sup>[183, 193–205]</sup> Allerdings kann bei Fulgiden eine *cis-trans* Isomerisierung an der Hexatrien-Doppelbindung stattfinden, die in Diarylethenen durch zyklische Gruppen unterbunden wird. So existiert ein weiterer

Reaktionspfad bei der Anregung in die offene Form, die zu einer Rückisomerisierung führt. Die Abhängigkeit der Schalteigenschaften von strukturellen Modifikationen wurde dazu von SIEWERTSEN und STRÜBE intensiv untersucht.<sup>[206–213]</sup>

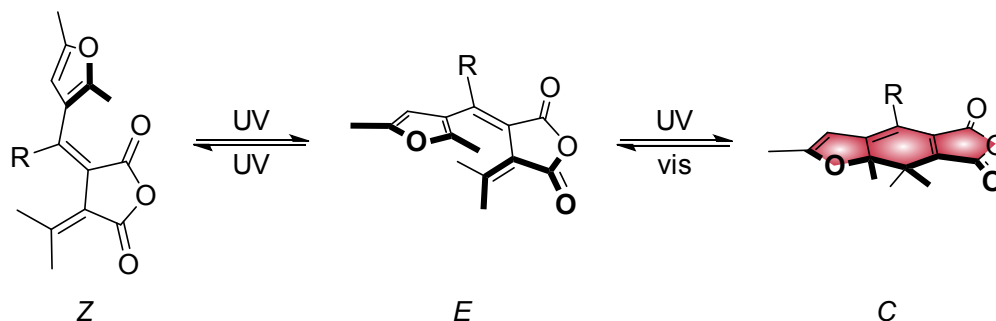


Abb. 1.19: Isomere eines Fulgids.

## 1.6 Mechanismen zur Spinschaltung

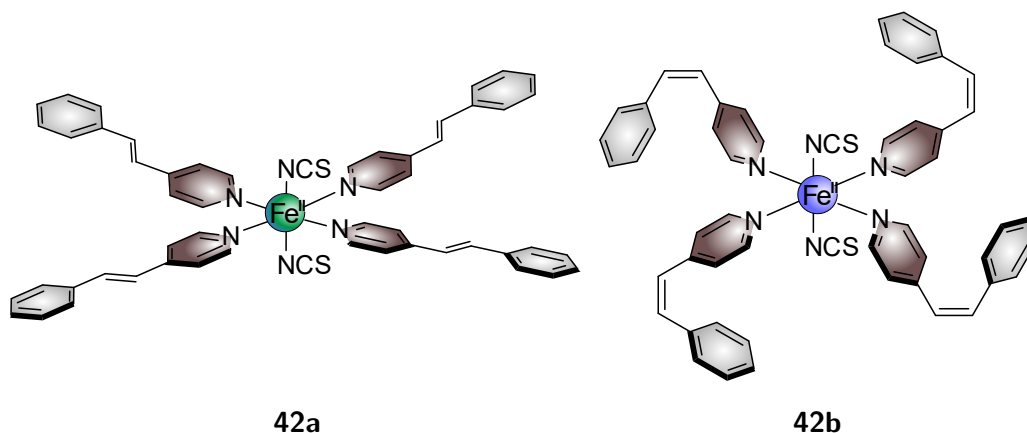
Basierend auf den in Abschnitt 1.5 beschriebenen photochromen Verbindungen werden lichtinduzierte Effekte der Spinschaltung von Übergangsmetallkomplexen möglich. Zwei dieser Effekte sind besonders interessant für die Spinschaltung in Lösung. Dabei handelt es sich zum einen um den Ligand-Driven Light-Induced Spin-Change (LD-LISC) und den Light-Driven Coordination-Induced Spin-State Switching (LD-CISSS) Effekt.

### 1.6.1 Ligand-Driven Light-Induced Spin-Change (LD-LISC)

Der LD-LISC-Effekt wurde erstmals von ROUX *et al.*<sup>[214]</sup> an dem Komplex  $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{stypy})_4]$  (stypy = 4-Styrylpyridin) (**42**, Abb. 1.20) publiziert. Der photoisomerisierbare Ligand 4-Styrylpyridin kann in seiner *cis*- beziehungsweise *trans*-Konfiguration vorliegen, wodurch eine Änderung der Ligandenfeldstärke resultiert. Grund für die Änderung in der Ligandenfeldstärke ist dabei die unterschiedliche  $\pi$ -Akzeptor-Stärke der beiden Isomere. Während das *trans*-Isomer planar ist, dementsprechend eine Konjugation im gesamten Molekül möglich ist und die  $\pi$ -Akzeptor-Stärke hoch ist, ist das *cis*-Isomer nicht mehr planar und es resultiert eine geringere  $\pi$ -Akzeptor-Wirkung. Im Fall dieses Komplexes **42** wurden die beiden Isomere des Liganden getrennt voneinander synthetisiert und an Eisen(II) koordiniert. Es stellte sich nun heraus, dass der *trans*-Komplex (**42a**) und der *cis*-Komplex (**42b**) unterschiedliche magnetische Eigenschaften aufwiesen. Indes **42a** einen Spinrossover-Komplex mit einer Übergangstemperatur  $T_{1/2}$  von 108 K darstellt, handelt es sich bei **42b** um einen reinen High-Spin-Komplex.

Dieses System wurde im Anschluss weiter funktionalisiert um ein LD-LISC-Verhalten bei höheren Temperaturen zu erreichen und es gelang durch die Substitution der NCS-Coliganden durch Triphenylcyanoborat-Liganden ( $\text{NCBPh}_3$ ) den Komplex  $[\text{Fe}(\text{NCBPh}_3)_2(\text{stypy})_4]$  (**43**) zu erhalten, der eine Spinübergangstemperatur  $T_{1/2}$  von 190 K zeigte, was einer Erhöhung um 82 K entspricht.<sup>[215]</sup> Durch die Einbettung des *cis*-Komplexes und des *trans*-Komplexes in Celluloseacetat-Filme konnte die lichtinduzierte Isomerisierung vom *trans*- ins *cis*-Isomer sowie die Rückisomerisierung bei 140 K mittels UV/vis-Spektroskopie nachgewiesen werden.

Mit der Isomerisierung des Liganden ging ein Spinwechsel einher, der jedoch nicht als reversibel bestätigt werden konnte.



**Abb. 1.20:** Isomere des Komplexes  $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{styrylpy})_4]$  (**42**).<sup>[214]</sup>

Im Weiteren konnten BOILLOT *et al.*<sup>[216]</sup> auch das Selenanalogon von **42** synthetisieren, in PMMA-Matrices (PMMA = Polymethylmethacrylat) einbetten und den photoinduzierten Spinwechsel nachweisen. Da sich herausstellte, dass das Ligandenfeld der vier Styrylpyridine zu schwach war, um einen LD-LISC bei Raumtemperatur zu ermöglichen, wurde der Ligand durch zwei *trans*-4'-Methyl-4-styryl-2,2'-bipyridin-Liganden (*t*-msbpy) ersetzt.<sup>[217]</sup> Der entsprechende Komplex konnte als ein schwarzes sowie ein violettes Pulver erhalten werden. Untersuchungen des thermischen Spinrossover-Verhaltens ergaben einen Spinübergang des violetten Pulvers bei 264 K und des schwarzen Pulvers bei 380 K. Untersuchungen in Lösung wurden allerdings nur an dem violetten Pulver durchgeführt. Dieses zeigte bessere Löslichkeitseigenschaften und konnte so in Acetonitril gelöst und auf sein LD-LISC-Verhalten hin geprüft werden. UV/vis-spektroskopische Beobachtungen ergaben, dass eine Belichtung der Probenlösung mit einer Wellenlänge von 334 nm zu einer Abnahme der  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Bande bei 331 nm, einer Abnahme der Fe $\rightarrow$ bipy-MLCT-Bande bei 550 nm sowie zu der Ausbildung einer neuen Bande bei 840 nm, die einer d $\rightarrow$ d-Bande eines Eisen(II)-Ions im High-Spin-Zustand zugeordnet werden konnte, führt. Das Erscheinen der letztgenannten Bande sprach direkt für den erfolgreichen Spinwechsel und stellt so einen Nachweis für das LD-LISC-Verhalten dar. Allerdings konnte die Schaltung nicht reversibel durchgeführt werden. Dies hängt vermutlich mit der in Abschnitt 1.5.2 erwähnten Photolabilität der Styrylverbindungen<sup>[178]</sup> zusammen, sodass HASEGAWA *et al.*<sup>[218]</sup> die Styrylpyridine durch Pyridyl-(phenylazo)-benzimidazol-Liganden (L) austauschten und so den entsprechenden homoleptischen Eisen(II)-Komplex **44** erhalten konnten (Abb. 1.21).

UV/vis- und NMR-spektroskopische Experimente offenbarten, dass nur einer der drei photochromen Liganden durch die Belichtung mit einer Wellenlänge von 365 nm in seine *cis*-Konfiguration überführt werden konnte und so nicht das komplette Potential ausgeschöpft werden konnte. So konnte auch in einer Bestimmung des magnetischen Moments nach der EVANS-Methode nur eine sehr geringe Änderung beobachtet werden. Diese war reversibel, allerdings nahm mit jedem Zyklus die Schalteffizienz weiter ab. MILEK *et al.*<sup>[219]</sup> wählten einen anderen Ansatz, die nachteiligen Styrylpyridine zu ersetzen und funktionalisierten Phenantrolin-Liganden mit Diarylethenen. Um die oktaedrische Koordinationsumgebung zu vervollständigen,

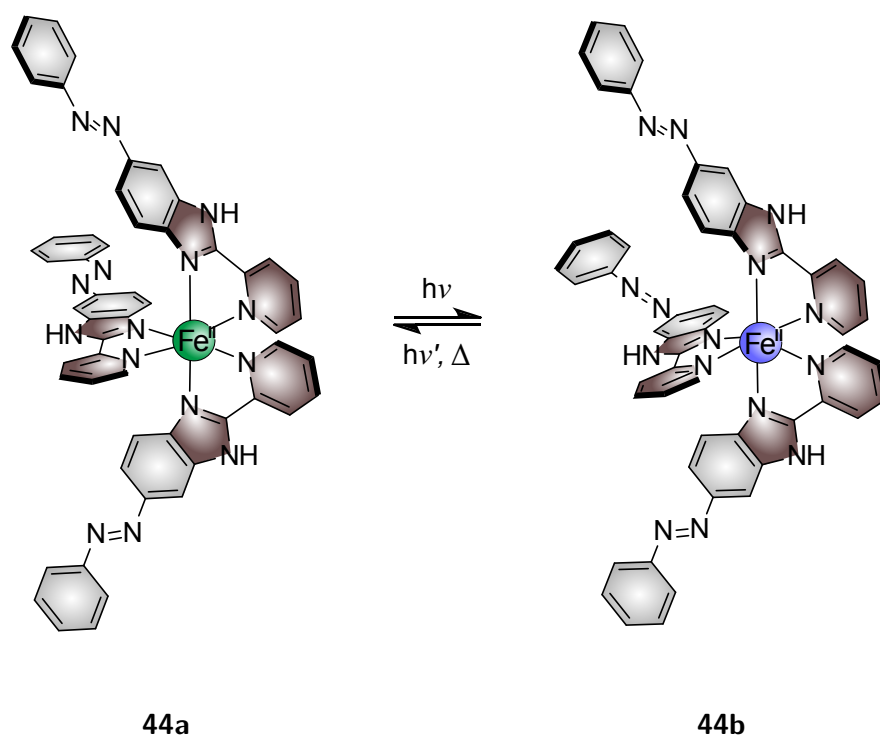


Abb. 1.21: Schaltung des Komplexes  $[\text{Fe}(\text{L})_3]^{2+}$  (44).<sup>[218]</sup>

bedienten sie sich im Gegensatz zu ROUX und BOILLOT *et al.* nicht einzähniger Pseudohalogenidionen, sondern wendeten den bidentaten Liganden Dihydro-bis(pyrazolyl)borat an (Abb. 1.22).<sup>[215–217, 219, 220]</sup>

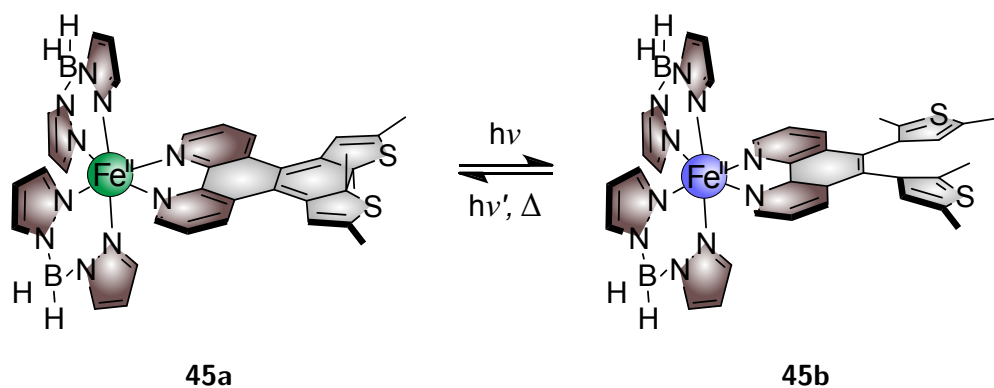


Abb. 1.22: Photoinduzierte Isomerisierung des Diarylethen-funktionalisierten Komplexes 45.<sup>[219]</sup>

Wie bei den Styrylpyridinen und Azopyridinen wird die  $\pi$ -Akzeptorfähigkeit des funktionalisierten Liganden durch die Photoisomerisierung des Diarylethens in die offene Form und den damit einhergehenden Verlust der Planarität herabgesetzt. In EVANS-Messungen konnte der Rückgang der magnetischen Suszeptibilität, verbunden mit dem Wechsel vom High-Spin-Zustand in den Low-Spin-Zustand durch die photoinduzierte Ringschlussreaktion des Diarylethens, beobachtet werden. Allerdings betrug dieser nur  $0.77 \mu_{\text{B}}$  ( $5.45 \mu_{\text{B}} \rightarrow 4.68 \mu_{\text{B}}$ ). Die anschließende Rückisomerisierung verlief mit einer noch geringeren Effizienz, sodass nur eine

Zunahme des magnetischen Moments um  $0.25 \mu_B$  zu verzeichnen war. Ein weiterer Nachteil des untersuchten Systems ist, dass für die erste Ringschlussreaktion eine Belichtungsdauer von 20 h notwendig war und auch die weiteren Belichtungszeiten sehr lang gewählt werden mussten. Zeitgleich erschien eine Publikation von NIHEI *et al.* [221], die eine photoinduzierte Spinschaltung bei 173 K in Butyronitril feststellen konnten, während MILEK *et al.* ihre Experimente in Acetonitril und bei Raumtemperatur durchführten. Die Spinschaltung konnte des Weiteren von RÖSNER *et al.* [222] im Festkörper mit Hilfe von Röntgenphotoelektronen-Spektroskopie (XPS) und Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie (NEXAFS) nachgewiesen werden.

### 1.6.2 Light-Driven Coordination-Induced Spin-State Switching (LD-CISSS)

Während der zuvor vorgestellte LD-LISC-Effekt durch eine gezielte Änderung des Ligandefelds durch die Isomerisierung eines photochromen Liganden stattfindet, wird beim LD-CISSS-Effekt (Light-Driven Coordination-Induced Spin-State Switching) die Koordinationsgeometrie geschaltet. Damit stellt dieser Effekt keinen klassischen Spincrossover dar, da sich diese Bezeichnung streng genommen nur auf den Effekt der Spinänderung eines Komplexes bezieht, dessen Koordinationsumgebung gleich bleibt. Schon an einem Beispiel aus der Natur kann gezeigt werden, dass es möglich ist, den Spinzustand eines Metallzentrums durch die Koordination eines weiteren Liganden zu schalten. Die Rede ist dabei von Hämoglobin. Es vermittelt im menschlichen Körper den Sauerstofftransport im Blut und besitzt ein im Protein eingebundenes aktives Zentrum, welches von einem Eisen(II)-Zentrum, das in der äquatorialen Ebene von einem Porphyrinring umgeben ist, gebildet wird. Damit besitzt das Eisenzentrum noch zwei weitere Koordinationsstellen. Die eine Koordinationsstelle wird von einem Histidinrest besetzt und das aktive Zentrum so an den restlichen Proteinkomplex gebunden. Die weitere axiale Position kann von Sauerstoff besetzt werden und der Sauerstoff so in gebundener Form durch den Körper transportiert werden.<sup>[223, 224]</sup> Solange kein Sauerstoff gebunden ist und sich das Hämoglobin damit in seiner Desoxyform befindet, ist das Eisen(II)-Ion quadratisch-pyramidal von fünf Stickstoffdonoren umgeben. Das Eisen(II)zentrum wird dabei leicht aus der äquatorialen-Ebene herausgezogen, sodass ein Fe-N<sub>im</sub>-Abstand von 2.68 Å beobachtet wird, was charakteristisch für ein Eisen(II)-Ion im High-Spin-Zustand ist. Bei der Koordination von Sauerstoff, sodass die Oxyform erhalten wird, rückt das Eisenzentrum in die Porphyrinebene hinein und die Bindungsabstände verringern sich auf 2.07 Å. Die Verringerung der Metall-Ligand Bindungsabstände bezieht sich dabei sowohl auf den Porphyrin-Liganden in der Ebene als auch auf die axialen Liganden. Durch die koordinative Absättigung, sodass ein oktaedrischer Komplex vorliegt, wird ebenfalls eine Änderung des Spinzustands erreicht (Abb. 1.23). Das Eisenion liegt nun im Low-Spin-Zustand vor.<sup>[223, 224]</sup>

Bei der Entwicklung des ersten LD-CISSS-Systems bediente man sich entsprechend eines Porphyrin-Liganden. Es wurden nämlich zunächst die Assoziationseigenschaften von Nickel(II)-Porphyrinen untersucht. Im Speziellen wurden in Titrationsexperimenten die Assoziationskonstanten von Pyridin sowie teilweise auch Piperidin an [Ni(TPP)] und [Ni(TPPF<sub>20</sub>)] bestimmt.<sup>[225]</sup> Die Koordination axialer Liganden führt zu einer Änderung der Koordinationsgeometrie von quadratisch-planar über quadratisch-pyramidal zu oktaedrisch. Damit verbunden ist der Spinübergang vom diamagnetischen Low-Spin-Zustand in den paramagnetischen High-Spin-Zustand. Dieser Effekt wurde entsprechend der ablaufenden Prozesse Coordination-Induced Spin-State Switching (CISSS) genannt. Beobachtet wurden diese Vorgänge mittels

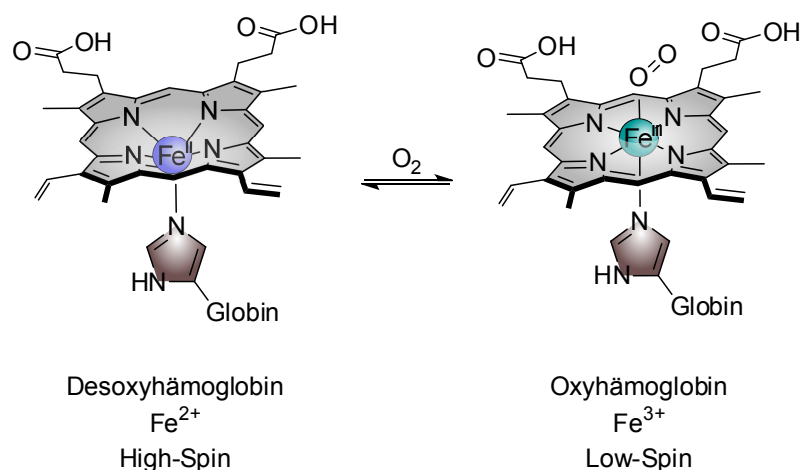
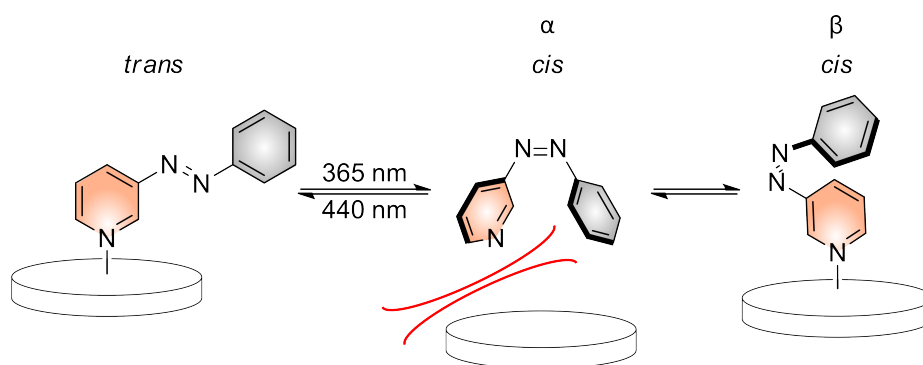


Abb. 1.23: Koordinationsinduzierter Spinwechsel des Hämoglobins.

UV/vis-Spektroskopie und NMR-Spektroskopie. Die Koordination der axialen Liganden führt unabhängig von der Art der Liganden im UV/vis-Spektrum zu einer Verschiebung der Soret-Bande zu höheren Wellenlängen, woraus geschlossen werden konnte, dass diese Verschiebung nur auf die Änderung der Elektronenkonfiguration des Nickel(II)zentrums zurückzuführen ist und so ein direkter Nachweis der Spinänderung erbracht werden kann. In Kongruenz zu den UV/vis-spektroskopischen Messungen konnte die Änderung des koordinationsinduzierten Spinwechsels auch mittels EVANS-NMR-Spektroskopie und später über die chemische Verschiebung der Pyrrol-Protonen des Porphyrins bestimmt werden. Zu beobachten war dabei auch, dass die Assoziationskonstanten von [Ni(TPPF<sub>20</sub>)] wesentlich höher waren als die des vergleichbaren unsubstituierten Nickel(II)-Porphyrins [Ni(TPP)]. Die Einführung der fluorinierten *meso*-Substituenten, die einen elektronenziehenden Effekt ausüben, erhöht die Lewis-Acidität des Nickel(II)zentrums, sodass eine Koordination axialer Liganden begünstigt wird, was zuvor ebenfalls von WALKER<sup>[226]</sup> und BÜTJE<sup>[227]</sup> gezeigt werden konnte. In weiteren Studien konnten dann THIES *et al.*<sup>[228]</sup> zeigen, dass die Assoziationskonstanten auch sehr stark von der Basizität der eingesetzten axialen Liganden abhängt, wobei ausschließlich *p*-substituierte Pyridine untersucht wurden. Es zeigte sich, dass bei der Assoziation von Pyridinen an Nickel(II)-Porphyrine die  $\sigma$ -Donor- gegenüber der  $\pi$ -Akzeptor-Stärke dominiert und daher elektronenschiebende *p*-Substituenten die Assoziationskonstanten erhöhen. Ein ähnliches Verhalten wurde bereits 1972 von COLE *et al.*<sup>[229]</sup> beobachtet und konnte so bestätigt werden. Die aliphatische Stickstoffbase Piperidin bindet noch besser, allerdings ist es vorteilhafter in Hinsicht auf die Realisierung eines photoschaltbaren Systems, aromatische Verbindungen einzusetzen, da diese starrer sind und die Einführung photochromer Einheiten wesentlich leichter ist. Mit Hilfe der Einführung einer photochromen Einheit sollte dann die Koordination photoinduziert erfolgen und dazu nur ein Isomer in der Lage sein zu binden. Dazu ist es notwendig einen möglichst großen geometrischen Unterschied zwischen den Isomeren zu erreichen. Daher stellen Azobenzole eine Klasse photochromer Verbindungen dar, die besonders geeignet sind. Während die Distanz zwischen den beiden *p*-Kohlenstoffatomen beim *trans*-Isomer 9 Å beträgt, liegt sie beim *cis*-Isomer nur bei 6 Å.<sup>[230–232]</sup> Des Weiteren führt die Änderung von einem planaren (*trans*-Isomer) zu einem gewinkelten (*cis*-Isomer) Zustand zu einer solchen räumlichen Änderung, das die Isomerisierung beispielsweise nicht im Festkörper stattfinden kann, was einen gravierenden Unterschied zu Spiropyranen und Dia-

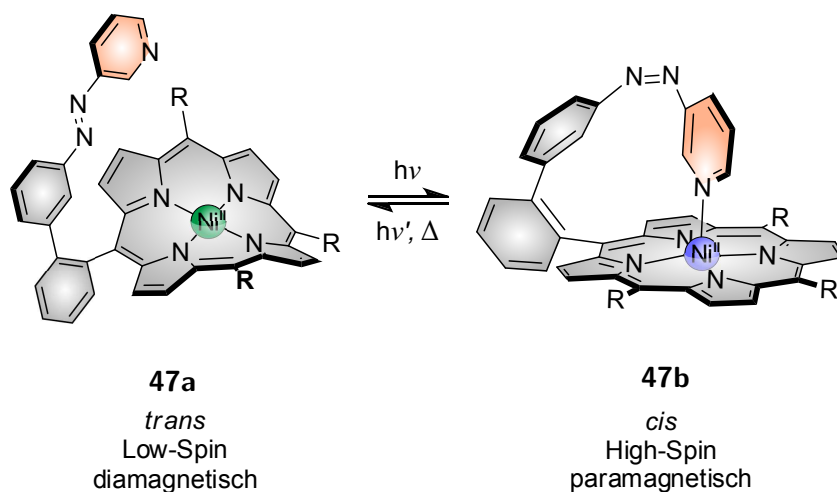
rylethenen darstellt.<sup>[233, 234]</sup> Wie in Abschnitt 1.5.1 können Azopyridine mit Hilfe einer basischen MILLS-Reaktion erhalten werden. Dabei können drei Regioisomere erhalten werden, das 2-Phenylazopyridin, 3-Phenylazopyridin und das 4-Phenylazopyridin. Infrage für eine Anwendung in einem LD-CISSS-System kommen allerdings nur 3- und 4-Phenylazopyridine. Das 2-Phenylazopyridin weist eine nachteilige Geometrie auf und kann aus sterischen Gründen nicht an ein Metallzentrum koordinieren. Am sinnvollsten ist es, das 3-Phenylazopyridin auszuwählen, da dieses sterisch dazu in der Lage ist zu binden und die Isomerisierung einen größtmöglichen Einfluss auf die Koordination besitzt. Der erste Ansatz zur Realisierung eines lichtgetriebenen koordinationsinduzierten Spinwechsels bestand nun darin, auf der Basis der genannten 3-Phenylazopyridine photodissoziierbare Liganden zu entwickeln. Diese sollten in der *trans*-Konfiguration binden und bei der Isomerisierung in die *cis*-Konfiguration auf Grund der veränderten Sterik dissoziieren. Dieses Konzept konnte erstmals von THIES *et al.*<sup>[235]</sup> umgesetzt werden. Es besteht allerdings die Problematik, dass das *cis*-Isomer in einer  $\alpha$ - und einer  $\beta$ -Form vorliegen kann. Die  $\alpha$ -Form zeigt dabei die gewünschte sterische Hinderung, die zu einer Dissoziation vom Nickelzentrum führt. Die  $\beta$ -Form dagegen ist ohne Beeinträchtigung in der Lage zu binden (Abb. 1.24). Dementsprechend muss das Azopyridin mit sterisch anspruchsvollen Substituenten funktionalisiert werden, um die Bildung des  $\beta$ -*cis*-Isomers zu verhindern.



**Abb. 1.24:** Photoisomerisierung an 3-Phenylazopyridin (46) unter Bildung der  $\alpha$ - 46a bzw.  $\beta$ -Form 46b des *cis*-Isomers mit der verbundenen Dekoordination bzw. Koordination des Azopyridins 46.

Inzwischen wurden dazu neben einer Vielzahl unterschiedlicher Azopyridin-PDLs auch Azimidazol-PDLs untersucht. Diese zeigen gegenüber den Azopyridinen erhöhte Assoziationskonstanten und sind dementsprechend zu bevorzugen.<sup>[9, 235-239]</sup> In den Untersuchungen konnte jedoch festgestellt werden, dass die Schalteffizienz stark von der Ligandkonzentration abhängt. Ist die Ligandkonzentration zu hoch, liegt das Nickelzentrum immer im High-Spin-Zustand vor, da die Schaltung nicht quantitativ ist und zudem die Assoziation der *cis*-PDLs nie vollständig unterbunden werden kann. Bei einer zu geringen Konzentration wiederum findet keine ausreichende Assoziation statt und es kann keine Spinschaltung beobachtet werden. Die optimale Ligandkonzentration einzustellen und konstant zu halten, ist demnach ausschlaggebend für eine effiziente Schaltung und eine mögliche Anwendbarkeit. Dies ist jedoch *in vivo* nicht möglich, was das Konzept der Spinschaltung mittels PDLs für den Einsatz als MRT-Kontrastmittel unbrauchbar macht. Eine Lösung der mit PDLs verbundenen Problematik bietet die Option den photochromen Liganden kovalent über einen relativ starren Linker mit dem Liganden in der äquatorialen Ebene zu verknüpfen. Damit würde dann eine intramolekulare Schaltung stattfinden. Das Azopyridin sollte dabei in sei-

ner *trans*-Konfiguration nicht in der Lage sein an das Nickelzentrum zu binden, während die Isomerisierung in die *cis*-Konfiguration zu einer Koordination führen sollte. Das generelle Design wurde dabei als „Recordplayer“ bezeichnet. 2011 gelang es VENKATARAMANI *et al.* [1] das erste solche System zu synthetisieren und zu charakterisieren (Abb. 1.25). Wie gewünscht liegt im *trans*-Isomer **47a** der photochrome Ligand ungebunden vor, wobei das Stickstoffdonoratom des Azopyridins einen Abstand von ca. 6 Å zum Nickelzentrum aufwies. Die Isomerisierung in die *cis*-Konfiguration führte zu einer Verringerung dieses Abstandes auf 2.2 Å und das Stickstoffdonoratom ist gebunden. So konnte erstmals eine intramolekulare lichtgetriebene koordinationsinduzierte Spinschaltung bei Raumtemperatur in Lösung erreicht werden und damit auch das erste magnetisch bistabile System in Lösung publiziert werden (Abb. 1.25).



**Abb. 1.25:** Lichtgetriebene koordinationsinduzierte Spinschaltung am ersten Recordplayermolekül.<sup>[1]</sup>

Allerdings konnte das *cis*-Isomer **47b** nicht mit einer typischen Isomerisierungswellenlänge von 365 nm erhalten werden, sondern nur durch eine Bestrahlung in die Q-Bande des Porphyrins mit einer Wellenlänge von 495–530 nm. Dies ist ungewöhnlich und weist daraufhin, dass der Isomerisierung keine simple *cis-trans*-Isomerisierung des Azopyridins zugrunde liegt. Es wurde dabei ein Anteil von bis zu 65 % des paramagnetischen *cis*-Isomers **47b** erhalten. Die Rückisomerisierung mit einer Wellenlänge von 420–435 nm erfolgte mit einer Effizienz von 95 %. Die Schaltung war dabei vollständig reversibel und zeigte auch über eine Vielzahl von Zyklen keine Ermüdungserscheinungen. Inzwischen wurde der ursprüngliche Recordplayer auf vielfältige Weise weiterentwickelt und seine Schalteigenschaften optimiert. So gelang es DOMMASCHK *et al.* [4] in der 4-Position zum koordinierenden Stickstoffdonoratom eine Methoxygruppe einzuführen (Abb. 1.26), die entsprechend der vorhergehenden Ergebnisse, dass elektronenreichere axiale Liganden erhöhte Assoziationskonstanten zeigen, höhere Ausbeuten des *cis*-Isomers **48a** hervorbrachte. Während bei einer Belichtung des ursprünglichen Recordplayers mit einer Wellenlänge von 500 nm ein *cis*-Anteil von 65 % mit einem paramagnetischen Anteil von 48 % erreicht werden konnte, führte eine Substitution in der *p*-Position mit einer Methylgruppe zu einem *cis*-Isomer-Anteil von 85 % (75 % paramagnetisch) und die Substitution mit der bereits erwähnten Methoxygruppe zu der besten Ausbeute an *cis*-Isomer von >95 % (>85 % paramagnetisch).

Ein Problem dieses verbesserten Recordplayers stellte seine geringe Wasserlöslichkeit dar, die



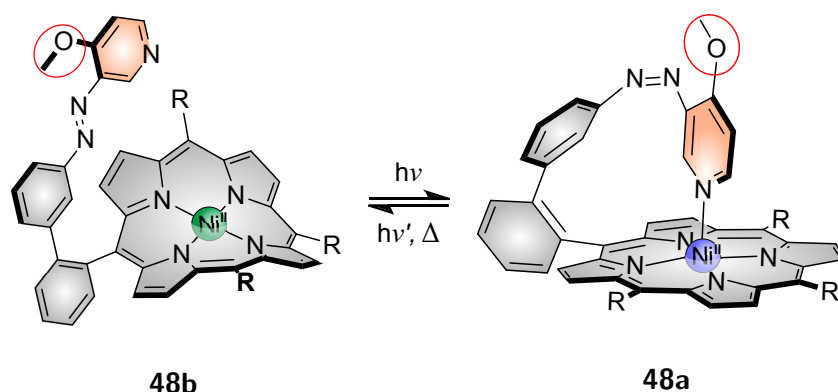


Abb. 1.26: Photoisomerisierung mit verbundener Spinschaltung des optimierten Recordplayer-Moleküls.<sup>[4]</sup>

für eine Anwendung des Systems als MRT-Kontrastmittel unabdingbar ist. Um dieser Problematik zu begegnen, können dendritische Glycolreste an den *meso*-Positionen des Porphyrinringgrundgerüsts eingeführt werden. Dazu konnte an Porphyrin-Komplexen ohne eine photochrome Einheit gezeigt werden, dass sowohl die erhoffte Wasserlöslichkeit erzielt wird und zudem durch die sterisch anspruchsvollen Glycolreste eine Koordination des schwachen Liganden Wasser verhindert wird und das Nickelzentrum ohne die Zugabe eines axialen Liganden wie Pyridin oder Piperidin in seinem diamagnetischen Low-Spin-Zustand vorliegt.<sup>[240]</sup> Neben Azopyridinen konnten inzwischen auch Azoimidazol-basierte Recordplayer-Moleküle synthetisiert werden, die jedoch nicht die Effizienz der Azopyridin-haltigen Komplexe erreichen konnten.<sup>[6, 8]</sup> Daher wurde sich in der vorliegenden Arbeit auf Azopyridin-funktionalisierte Designs fokussiert. Im Hinblick auf eine Anwendung von LD-CISSS-Systemen als MRT-Kontrastmittel ist ein relevanter Parameter die Belichtungswellenlänge, um zwischen dem MRT-aktiven und inaktiven Zustand schalten zu können. Eine Wellenlänge von 500 nm für die Isomerisierung in die *cis*-Konfiguration ebenso wie die Wellenlänge von 435 nm für die Rückisomerisierung in die *trans*-Konfiguration ist nicht in der Lage die menschliche Haut zu durchdringen, sodass das Kontrastmittel nur mit Hilfe von Kathetern belichtet werden kann. Es ist daher sinnvoll, eine Schaltung mit einer Wellenlänge zu ermöglichen, die die Haut durchdringen kann und damit im biooptischen Fenster liegt. Dazu müsste die Belichtungswellenlänge in einem Bereich von 700–900 nm liegen.<sup>[241]</sup> Dazu wurden von DOMMASCHK *et al.*<sup>[3]</sup> Studien an Chlorin und Isobacteriochlorin durchgeführt. Die Q-Banden des Bacteriochlorins liegen bei 613 nm und die des Isobacteriochlorins bei 596 nm. Damit kann mit Chlorin eine Grundgerüststruktur für einen Recordplayer erhalten werden, die nahezu in dem erwünschten NIR-Bereich absorbiert. Insgesamt wird also mit dem Recordplayer-Design ein überzeugendes Konzept für die Entwicklung eines funktionalen MRT-Kontrastmittels geliefert.



## 2 Aufgabenstellung

Im Rahmen dieser Arbeit sollten alternative Systeme zu dem LD-CISSS-System von HERGES *et al.* [1] entwickelt werden. Basierend auf den von TUCZEK *et al.* entwickelten sogenannten Skorpionsystemen sollten neue Designs für funktionale Systeme gefunden werden. Der von BETTINA SCHWAGER untersuchte Salapo-Skorpion **49** (Abb. 2.1, links) zeigte keine spinschaltbaren Eigenschaften<sup>[242]</sup>, sodass dieses System weiterentwickelt und dahingehend variiert werden sollte, dass eine Funktionalität erhalten wird. BENEDIKT FLÖSER gelang es in seiner Masterarbeit einen potentiellen Aufbau für ein Design mit tetradentaten Salpn-Liganden in der äquatorialen Ligandenebene mittels DFT-Studien zu evaluieren (Abb. 2.1, rechts).<sup>[10]</sup> Das Salpn-Grundgerüst sollte dabei über eine Thioethereinheit an die photochrome Einheit, die von einem Azopyridin gebildet werden sollte, gebunden werden (Abb. 2.1, rechts). Das Substitutionsmuster der photochromen Einheit wurde dabei im Vergleich zu der von BETTINA SCHWAGER verwendeten Einheit von *meta-para* zu *meta-meta* geändert (Abb.2.1). Damit sollte eine Koordination des Pyridins begünstigt werden. Ein Problem des ursprünglichen Salapo-Ester-Designs ist die geringe Flexibilität der Verbrückung vom Azopyridin zur Grundgerüsteinheit auf Grund der Carbonylfunktion des Esters. Dies sollte durch die Verwendung der Thioetherverknüpfung umgangen werden, die eine freie Drehbarkeit um die Einfachbindung erlaubt. Des Weiteren führt die Anwendung von Schwefel anstatt Sauerstoff zu optimierten Bindungswinkeln, sodass das Azopyridin in eine günstigere Position für eine Koordination gebracht wird. Im Rahmen dieser Arbeit sollte das vorgestellte System **5** synthetisiert und charakterisiert werden.

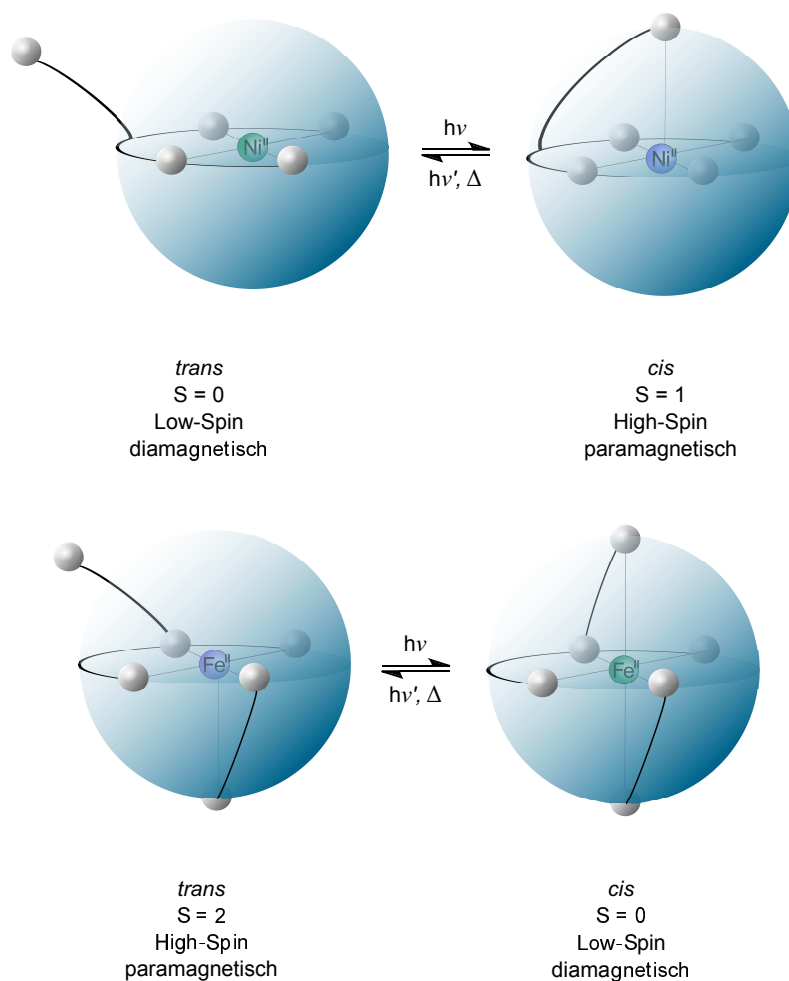


Abb. 2.1: Skorpion-Ligandensysteme mit tetradentatem Grundgerüst. Links: ursprüngliches Design **49** von BETTINA SCHWAGER<sup>[242]</sup>, rechts: neues System **5**.

Zunächst sollten jedoch Modellkomplexe ohne photochrome Liganden untersucht werden, sodass eine bessere Voraussage getroffen werden kann, ob das gewählte Komplexdesign tatsächlich

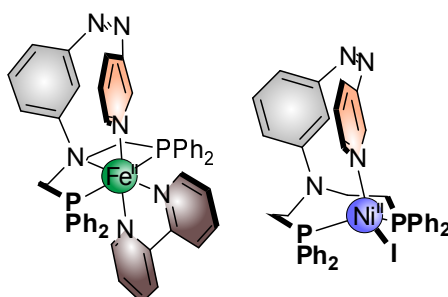
die gewünschten Eigenschaften zeigen wird. Dabei soll eine Spinänderung auf Grund einer Koordination axialer Liganden, wie zum Beispiel Pyridin als Stellvertreter für das spätere Azopyridin, hervorgerufen werden. Ein erstes System [Ni(salpn)] **1** wurde dazu bereits von BETTINA SCHWAGER bezüglich seiner Eigenschaften als CISS-System (Coordination-Induced Spin-State Switching) untersucht.<sup>[242]</sup> Dieses System sollte nun noch genauer charakterisiert werden, da bisher nur Messungen bei Raumtemperatur durchgeführt worden waren, aber für eine Bestimmung relevanter thermodynamischer Parameter temperaturabhängige Untersuchungen notwendig sind. Zudem sollte das System derivatisiert werden, um den Einfluss möglicher Substituenten am Grundgerüst zu bestimmen. So sollte eine Plattform mit der größtmöglichen Kapazität axiale Liganden zu binden gefunden werden, sodass dieses anschließend für ein LD-CISS-System verwendet werden konnte. Unterstützend sollten quantenchemische Berechnungen vorgenommen werden, sodass theoretische und experimentelle Daten verglichen werden können und gezeigt werden kann, ob eine Vorhersage der potentiellen Funktionalität eines LD-CISS-Systems mittels quantenchemischer Berechnungen sinnvoll und zulässig ist. Um die Problematik der Toxizität der herkömmlichen Gadolinium-basierten Kontrastmittel, aber auch der neu entwickelten Nickel-Systeme zu lösen, ist eines der Ziele, ein nicht toxisches Metallzentrum wie zum Beispiel Eisen(II) anzuwenden. Eisen(II) bietet zudem den Vorteil, dass eine Spinänderung von  $S=0$  zu  $S=2$  stattfindet und damit die erreichte Differenz doppelt so groß ist wie bei Nickel(II)zentren bei denen eine Änderung von  $S=0$  zu  $S=1$  stattfindet. Um den Spinzustand eines Eisen(II)zentrums zu schalten ist allerdings im Gegensatz zu den bekannten Nickelsystemen keine Änderung der Koordinationsgeometrie von quadratisch-planar zu quadratisch-pyramidal möglich, sondern es muss zwischen einer quadratisch-pyramidalen und einer oktaedrischen Koordinationsumgebung geschaltet werden. Der Spinübergang erfolgt dann vom paramagnetischen High-Spin Zustand mit  $S=2$  zum diamagnetischen Low-Spin Zustand mit  $S=0$ . Demzufolge wird das Kontrastmittel im Gegensatz zu Nickel-basierten Systemen durch die Isomerisierung in die *cis*-Konfiguration und die damit einhergehende Koordination des Azopyridins an das Eisen(II)zentrum ausgeschaltet, während es unbelichtet oder zurück in die *trans*-Konfiguration isomisiert eingeschaltet ist. Für ein solches eisenhaltiges System ist es sinnvoll, die gewünschte Koordinationsumgebung mit einem tridentaten schaltbaren Liganden und einem bidentaten Coliganden zu realisieren. Dies bietet gegenüber einem Design mit einem tetradentaten photochromen Liganden und entsprechend einem monodentaten Liganden eine erhöhte Komplexstabilität.

In der Arbeitsgruppe wurde diesbezüglich ein Design entwickelt, bei dem ein tridentater PNP-Ligand mit Diphenylphosphingruppen vorgesehen war. Als Coligand sollte beispielsweise Bipyridin dienen (Abb. 2.3, links). Arbeiten zu diesem Themengebiet wurden dabei von LISA SOPHIE NOLL begonnen.<sup>[11]</sup> Es stellte sich jedoch im Rahmen der vorliegenden, daran anschließenden Arbeit durch quantenchemische Berechnungen von BENEDIKT FLÖSER heraus, dass das verfolgte Design mit großer Wahrscheinlichkeit nicht funktionsfähig sein würde. Es wurden dazu DFT-Berechnungen angestellt, wobei das Eisenzentrum gegen ein Nickelzentrum für eine einfachere Berechenbarkeit ersetzt. Des Weiteren wurde die quadratisch-planare Ebene durch einen Iodid-Coliganden vervollständigt. Das Iodid wurde gewählt, da ein ähnlicher Komplex 2011 von DONG *et al.*<sup>[243]</sup> publiziert wurde. Wie in Abbildung 2.3 gezeigt, dekoordiniert das zentrale Stickstoffatom des PNP-Liganden bei der Koordination des Azopyridins. Es wird so nicht die erwünschte quadratisch-pyramidale, sondern eine tetraedrische Koordinationsumgebung erhalten. Des Weiteren konnte festgestellt werden, dass der Triplettzustand energetisch erheblich ungünstiger ist als der korrelierende Singulettzustand ( $>200$  kcal/mol), bei dem eine quadratisch-planare Koordinationsgeometrie vorliegt.



**Abb. 2.2:** Schaltung des Spinzustands bei Nickel(II)-Systemen (oben) im Vergleich zu Eisen(II)-Systemen (unten).

Daher sollte in der vorliegenden Arbeit ein neues Design für einen schaltbaren Eisenkomplex mit der Kombination eines tridentaten photoschaltbaren Liganden und bidentaten Coliganden gefunden werden. Auch hier sollte auf die quantenchemischen Berechnungen folgend eine Charakterisierung von Modellkomplexen ohne schaltbaren Liganden stattfinden.

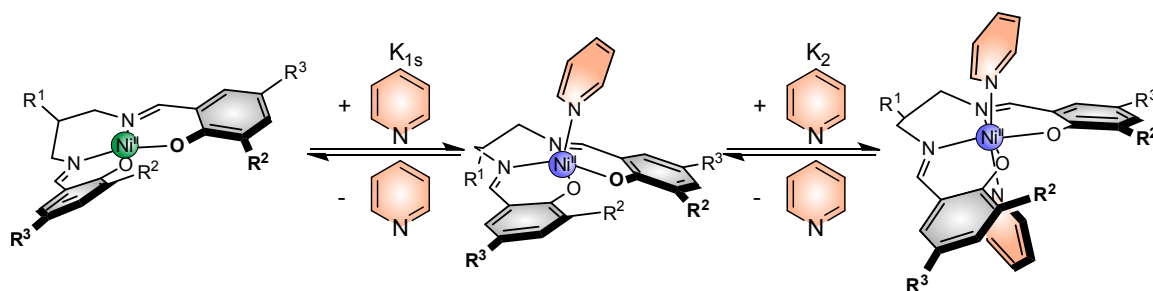


**Abb. 2.3:** Skorpion-Ligandensysteme mit tridentatem Grundgerüst. Links: erhoffte Bindungsverhältnisse, rechts: geometrieoptimierte Struktur.



### 3 CISSS-Systeme mit tetradentaten Grundgerüsten

Es wurden mehrere CISSS-Systeme, das heißt Modellkomplexe an deren Grundgerüst keine photochrome Einheit verknüpft ist, die jedoch eine koordinationsinduzierte Spinänderung zeigen, synthetisiert. Die erhaltenen Komplexe wurden schwingungs-, NMR- und UV/vis-spektroskopisch charakterisiert. Des Weiteren wurde daraufhin die Kapazität der Systeme axiale Liganden, hier Pyridin, zu binden untersucht. Bei erfolgreicher Assoziation von Pyridin erfolgt eine Änderung der Koordinationsgeometrie von einer zuvor quadratisch-planaren Koordinationssphäre, bei der sich das Nickel(II)zentrum in seinem diamagnetischen Low-Spin-Zustand befindet, zu einer quadratisch-pyramidalen Umgebung bei der Bindung eines Pyridinmoleküls beziehungsweise oktaedrischen Koordinationssphäre bei der Bindung von zwei Molekülen Pyridin, wobei sich schon bei der Assoziation des ersten Moleküls Pyridin der Spinzustand des Nickel(II)zentrums zum paramagnetischen High-Spin-Zustand ändern sollte. In Abbildung 3.1 wird eine schematische Darstellung der ablaufenden Prozesse gezeigt.



**Schema 3.1:** Schematische Darstellung der ablaufenden Prozesse durch die Koordination von Pyridin an die verschiedenen synthetisierten Komplexe ( $R^1 = \text{H, Sbenzyl}$ ,  $R^2 = \text{H, CF}_3$ ,  $R^3 = \text{H, } t\text{Bu}$ ; Indikation des Spinzustands des Nickel(II)zentrums: grün = diamagnetisch, blau = paramagnetisch).

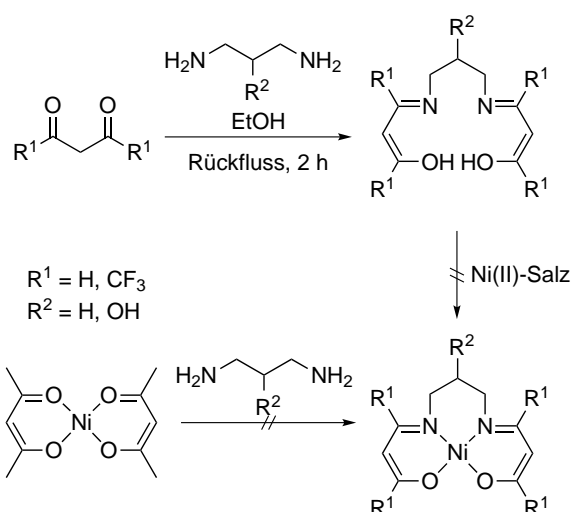
Die Änderung des Spinzustands wurde vornehmlich mittels EVANS-NMR-Spektroskopie beobachtet, da so die magnetische Suszeptibilität der Lösung bestimmt und der Spinzustand ermittelt werden kann. Durch andere Methoden, wie etwa die UV/vis-Spektroskopie, kann zwar eine Änderung des Spektrums auf Grund der Koordination von Pyridin festgestellt werden, es kann jedoch nicht hinreichend geklärt werden, ob eine Umsetzung vollständig ist. Ebenso kann mittels paramagnetischer  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektroskopie das Assoziationsverhalten fluorhaltiger Systeme betrachtet werden, jedoch auch hier keine schlussendliche Aussage bezüglich des Spinzustands gemacht werden.

Die erhaltenen experimentellen Ergebnisse können mit den aus quantenchemischen Berechnungen stammenden Werten verglichen werden und so kann die Qualität und Sinnhaftigkeit

der DFT-Optimierungen beurteilt werden. Dies ist im Hinblick auf weitere Entwicklungen der Systeme hin zu LD-CISS-Systemen äußerst wichtig um Ressourcen und Arbeitszeit zu sparen, indem zunächst sinnvolle Veränderungen und Verbesserungen der Systeme *in silico* vorgenommen werden und erst anschließend mit einer synthetischen Umsetzung begonnen wird.

### 3.1 Synthesestrategien und strukturelle Charakterisierung der Komplexe **2**, **3** und **4** sowie Synthesestrategien zu acpn-Komplexen

DFT-Berechnungen von BENEDIKT FLÖSER<sup>[10]</sup> zeigten, dass neben dem Salpn-basierten Zielkomplex **5** auch das Analogon mit Acetylaceton statt Salicylaldehyd für ein LD-CISS-System denkbar wäre. Daher wurden neben den Salpn-Grundgerüsten versucht mehrere acpn-Grundgerüste (Acetylacetonpropylen-diimin-Komplexe) zu synthetisieren. Es wurde sich dabei mit den in Schema 3.2 gezeigten Liganden und Komplexen beschäftigt. Allerdings gelang es in keiner Synthese einen charakterisierbaren Komplex zu erhalten.



**Schema 3.2:** Syntheserouten zu den Acpn-(Derivat)-Komplexen.<sup>[244–248]</sup>

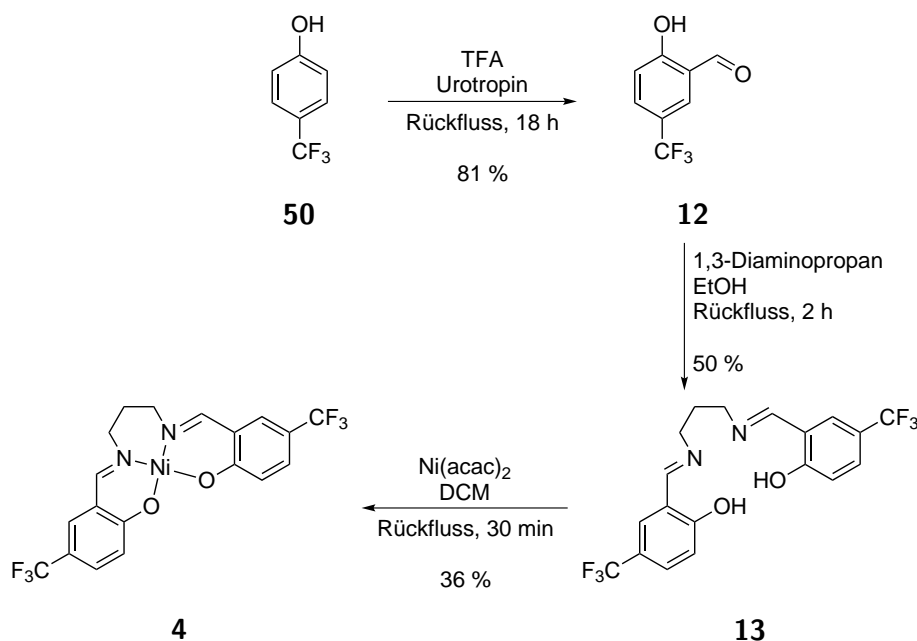
Bei den Synthesen der potentiellen CISS-Systeme auf der Basis von Salpn-Liganden wurde jeweils zunächst der entsprechende Ligand synthetisiert und dieser anschließend an das Metallzentrum koordiniert. Lediglich das Stammsystem  $[\text{Ni}(\text{salpn})]$  **1** lag bereits aus vorherigen Arbeiten von BENEDIKT FLÖSER und BETTINA SCHWAGER vor.<sup>[10, 242]</sup> In den Schemata 3.3, 3.4 und 3.6 sind die Syntheserouten zu den Komplexen **2**, **3** und **4** gezeigt.

Wie aus Schemata 3.3 und 3.4 zu entnehmen ist, stellt das 4-Trifluoromethylphenol **50** das Ausgangsmaterial für die Synthesen der beiden fluorierten Komplexe **3** und **4** dar. So kann aus **50** in der Route zu **4** analog zu der Vorschrift von MICHEL *et al.*<sup>[249]</sup> mittels einer Duff-Reaktion 5-Trifluoromethylsalicylaldehyd (**12**) generiert werden. In einer Duff-Reaktion können aktivierte Phenole unter Protonenzugabe und zu Hilfenahme von Hexamethylentetraamin (Urotropin) in die entsprechenden Salicylaldehyde überführt werden. Da der Mechanismus sehr vielschrittig mit diversen metastabilen Intermediaten verläuft (Schema 3.5), ist



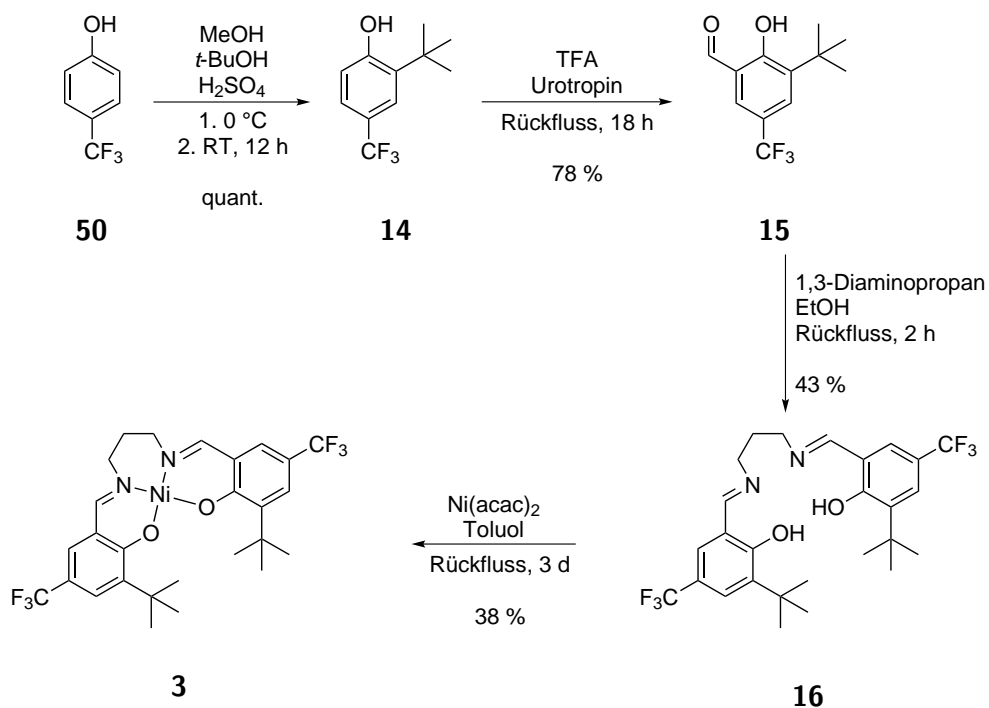
### 3.1 Synthesestrategien und strukturelle Charakterisierung der Komplexe **2**, **3** und **4** sowie Synthesestrategien zu acpn-Komplexen

die Ausbeute einer solchen Reaktion meist eher gering. Nach einer Reaktionsdauer von 18 h unter Rückfluss konnte das Produkt als farblose Nadeln erhalten werden. Im vorliegenden Fall konnte eine Ausbeute von 81 % erreicht werden, was unter den beschriebenen Gegebenheiten sehr zufrieden stellend war.

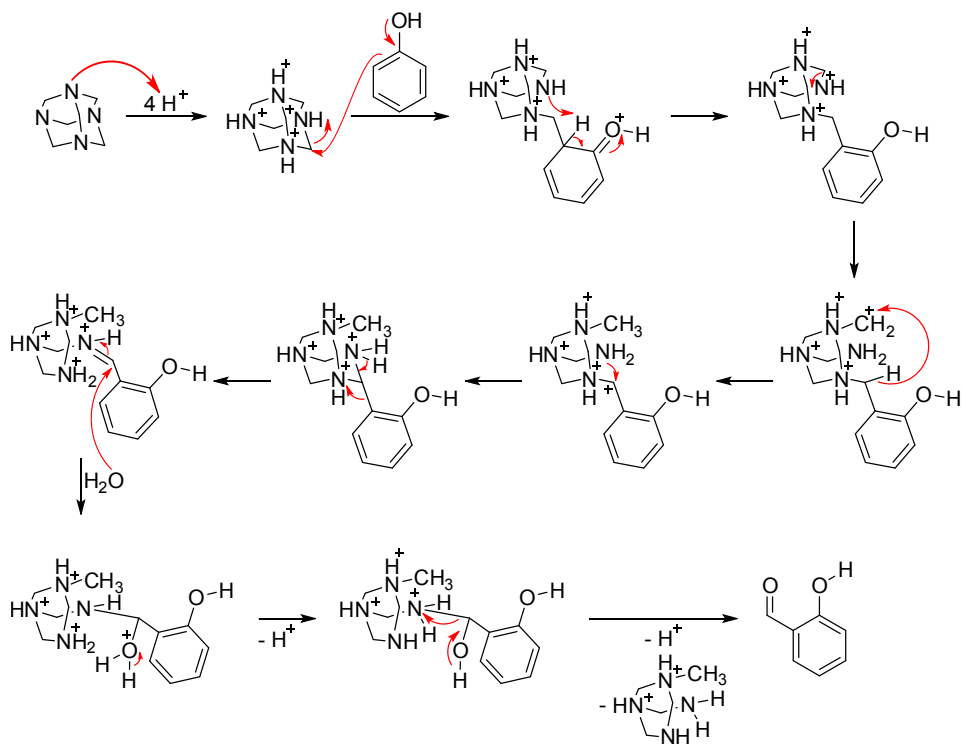


**Schema 3.3:** Syntheseroute zum Komplex **4**.

Für den Komplex  $[\text{Ni}(\text{salpntBuCF}_3)]$  **3** wurde der benötigte Salicylaldehyd 3-*tert*-butyl-5-trifluoromethylsalicylaldehyd (**15**) in einer zweischrittigen Synthese hergestellt. Das zunächst benötigte *tert*-butyl-substituierte Phenol (**14**) wurde ausgehend von 4-Trifluoromethylphenol (**50**), welches auch das Ausgangsmaterial für den zuvor beschriebenen Aldehyden **12** darstellt, nach einer Publikation von MICHEL *et al.* synthetisiert.<sup>[249]</sup> Dabei wurde unter saurer Katalyse das Edukt mit *tert*-Butanol umgesetzt. Die in der Publikation erzielte sehr gute Ausbeute konnte dabei sogar noch übertroffen werden, da eine quantitative Umsetzung erreicht wurde. Auf die Einführung der *tert*-Butyl-Gruppe folgend, wurde die Aldehydfunktion nach einer Vorschrift von CHIANG *et al.* integriert.<sup>[250]</sup> Dabei wurde sich wieder die Duff-Reaktion (Mechanismus in Abb.3.5) zu Nutze gemacht. Bei der Umsetzung von 2-*tert*-butyl-4-trifluoromethylphenol (**14**) konnte eine geringfügig schlechtere Ausbeute als bei dem unsubstituierten Phenol (**50**) zu dem entsprechenden Aldehyd **12** mit 78 % erzielt werden. Die jeweils erhaltenen Salicylaldehyde **12** und **15** konnten mit 1,3-Diaminopropan zu den entsprechenden Imin-Liganden **13** und **16** umgesetzt werden. Die Imin-Kondensation wurde bei beiden Liganden in Ethanol p. a. durchgeführt, wobei die Reaktionslösung 2 h unter Rückfluss gerührt wurde. Durch Einengen der Reaktionslösung und anschließendes Lagern bei  $-18^\circ\text{C}$  über Nacht konnten die Liganden *N,N'*-Bis-(5-trifluoromethylsalicyliden)-1,3-propylendiimin (**13**) sowie *N,N'*-Bis-(3-*tert*-butyl-5-trifluoromethylsalicyliden)-1,3-propylendiimin (**16**) mit Ausbeuten von 50 beziehungsweise 43 % erhalten werden.



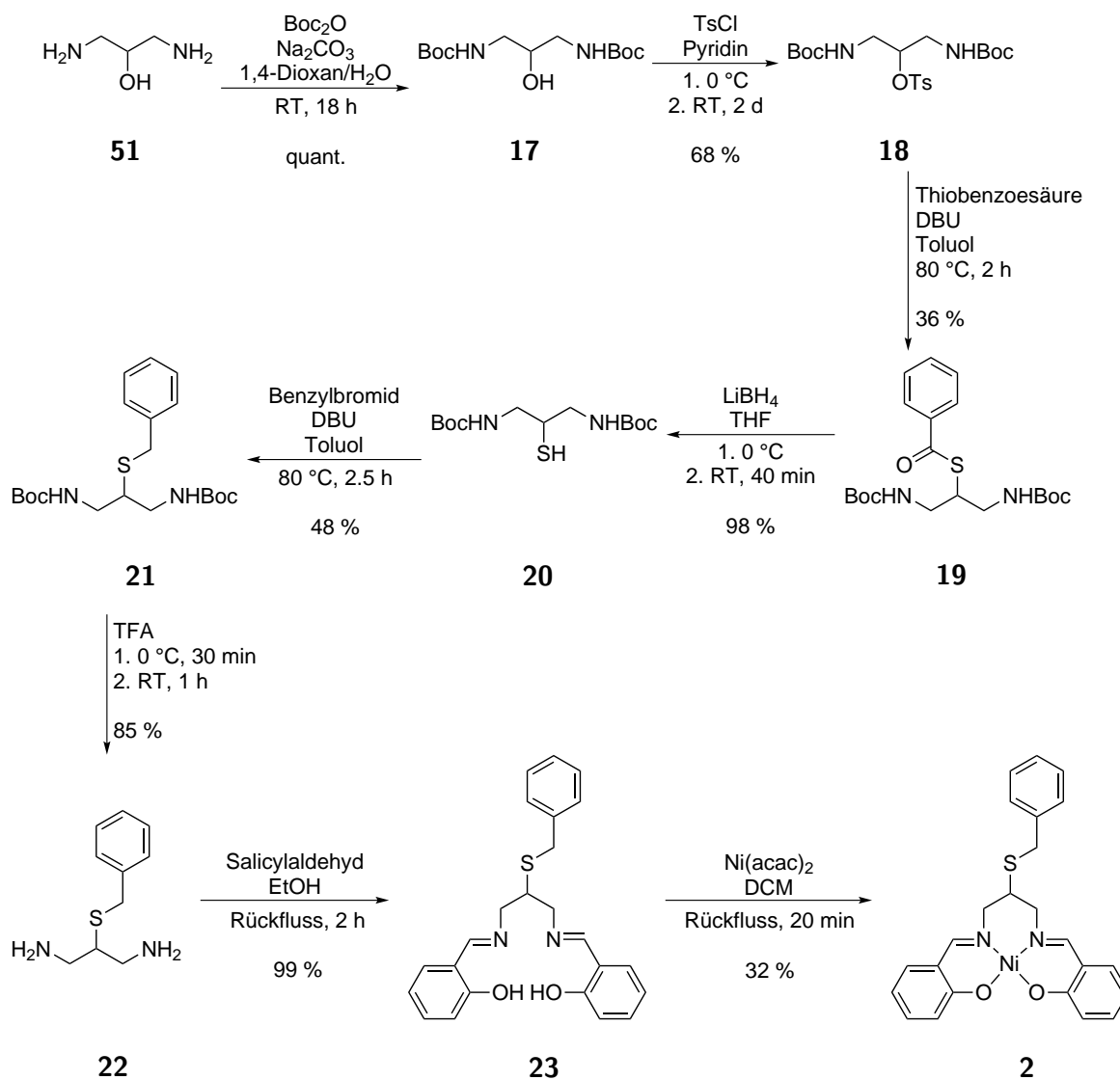
Schema 3.4: Syntheseroute zum Komplex 3.



Schema 3.5: Mechanismus der zur Synthese des Aldehyden angewendeten Duff-Reaktion.

### 3.1 Synthesestrategien und strukturelle Charakterisierung der Komplexe **2**, **3** und **4** sowie Synthesestrategien zu acpn-Komplexen

Im Gegensatz zu den zuvor beschriebenen Synthesen der Liganden SalpnCF<sub>3</sub> **13** und Salpn-*t*BuCF<sub>3</sub> **16**, bei denen eine Derivatisierung des Salicylaldehyd-Bausteins vorgenommen wurde, weist der Ligand SalpnSbenz **23** eine Modifikation der Amin-Komponente auf. Die C<sub>3</sub>-Brücke des Liganden sollte dabei mit einer Thiobenzylether-Einheit versehen werden. Dazu wurde ausgehend von dem Sauerstoffanalogon **51** in einer mehrstufigen Synthese nach unterschiedlichen Vorschriften das 1,3-Diaminopropan-2-thiol **52** hergestellt.<sup>[251, 252]</sup>



Schema 3.6: Syntheseroute zum Komplex **2**.

Für die Umwandlung des 1,3-Diaminopropan-2-ols **51** in das entsprechende Thiol ist es notwendig die Aminfunktionen zunächst zu schützen. Dazu wurde die Boc-Schutzgruppe gewählt und unter basischen Bedingungen mit Hilfe des Anhydrids Di-*tert*-butoxydicarbonat eingeführt. Die Schützung des Amins **51** erfolgte dabei mit einer quantitativen Ausbeute und hoher Reinheit nach einer Vorschrift von RAMALINGAM *et al.*<sup>[253]</sup> Auf die Schützung folgend

konnte die Hydroxylgruppe tosyliert werden, sodass eine gute Abgangsgruppe erhalten wurde. Die Tosylierung fand hier nach einer Vorschrift von KANE *et al.* [252] in Pyridin statt, welches sowohl als Lösungsmittel als auch als Base fungierte. Nachdem zwei Tage bei Raumtemperatur gerührt wurde, konnte nach wässriger Aufarbeitung und anschließender Umkristallisation aus Methanol das Tosylat **18** mit einer Ausbeute von 68 % und guter Reinheit erhalten werden. Das Tosylat **18** wurde im folgenden Reaktionsschritt in das Thiobenzoat **19** überführt. Die nukleophile Substitution erfolgte dabei in Toluol im Gegensatz zu dem in der Vorschrift von FURUKAWA *et al.* verwendetem Benzol.<sup>[251]</sup> Zu dem in Toluol gelösten Tosylat **18** wurde Thiobenzoessäure gegeben, welche durch die Zugabe von DBU deprotoniert und für die Substitution aktiviert wurde. Nach zweistündiger Reaktionsdauer konnte nach wässr. Aufarbeitung und säulenchromatographischer Reinigung das Produkt isoliert werden. Es wurde dabei lediglich eine Ausbeute von 36 % erreicht, während die Literaturausbeute 75 %<sup>[251]</sup> beträgt. Dies könnte aus den leicht geänderten Reaktionsbedingungen resultieren. Das Thiobenzoat **19** konnte der Vorschrift von FURUKAWA *et al.* [251] weiter folgend unter Erhalt des entsprechenden Thiols **20** mit Hilfe von Lithiumborhydrid in Tetrahydrofuran reduziert werden. Die Synthese verlief dabei mit einer Ausbeute von 98 %, wurde jedoch ein anderes Reduktionsmittel gewählt, sank die Ausbeute rapide. Das Thiol konnte nun weiter umgesetzt werden, sodass der entsprechende Thioether **21** mit einer Ausbeute von erreicht wurde. Die Synthese wurde nach der Vorschrift von FURUKAWA *et al.* [251] durchgeführt. Es wurde bei der Synthese jedoch das Benzylchlorid gegen Benzylbromid ersetzt und die Reaktion in Toluol durchgeführt. Der Thioether **21** wurde unter diesen Bedingungen mit einer Ausbeute von 48 % erhalten. Der Amin-Baustein **22**, der im Weiteren mit Salicylaldehyd umgesetzt werden sollte, konnte durch eine Entschützung mit Trifluoressigsäure nach der Vorschrift von FURUKAWA *et al.* [251] mit einer Ausbeute von 85 % synthetisiert werden. Das Diamin wurde im Anschluss mit Salicylaldehyd bei zweistündigem Rückfluss in Ethanol zu dem Liganden SalpnSbenz **23** umgesetzt. Der Ligand konnte dabei zu 99 % erhalten werden. Durch den Ligandenaustausch an Nickel(II)acetylacetonat konnten die Komplexe **4**, **3** und **2** erhalten werden.

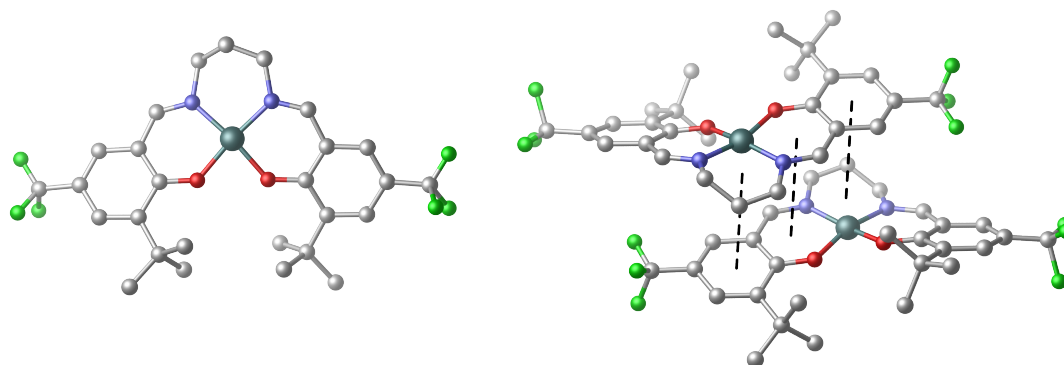
*N,N'*-Bis-(5-trifluoromethylsalicyliden)-1,3-propylendiimin (**13**) wurde in der Synthese des Nickel(II)-Komplexes **4** unter Schlenkbedingungen in trockenem Dichlormethan vorgelegt und für 30 min unter Rückfluss erhitzt. Der Komplex konnte dabei mit einer Ausbeute von 36 % und einer sehr guten Reinheit erhalten werden. [Ni(salpnSbenz)] (**2**) konnte mit einem sehr ähnlichen Vorgehen erhalten werden. Der Ligand **53** wurde dabei in Dichlormethan gelöst und bis zum Rückfluss erhitzt. Zu der heißen Lösung wurde anschließend der Precursor Nickel(II)acetylacetonat, in Dichlormethan gelöst, zugetropft. Es wurde hier jedoch im Gegensatz zu der Synthese von **4** nur 20 min unter Rückfluss gerührt. Die Ausbeute an Komplex **2** lag bei 32 % und damit in einer ähnlichen Größenordnung wie bei **4**. Der Komplex **3** wurde im Gegensatz zu den übrigen Komplexen in Toluol und mit einer verlängerten Reaktionsdauer synthetisiert. Die Komplex-Ausbeute lag mit 38 % in einem ähnlichen Bereich wie bei dem zuvor beschriebenen [Ni(salpnCF<sub>3</sub>)] **4** und [Ni(salpnSbenz)] **2**.

### Kristallstruktur von

#### *N,N'*-Bis-(3-*tert*-butyl-5-trifluoromethylsalicyliden)-1,3-propylendiiminnickel(II) (**3**)

Durch langsames Verdunsten des Lösungsmittels einer NMR-Probe konnten Kristalle des Komplexes **3** erhalten werden, die für eine Einkristallstrukturanalyse geeignet waren. Die

erhaltene Kristallstruktur ist in Abbildung 3.1 zu sehen.



**Abb. 3.1:** Links: Kristallstruktur von *N,N'*-Bis-(3-*tert*-butyl-5-trifluoromethylsalicyliden)-1,3-propyleniminickel(II) (**3**) (petrol = Ni, grau = Kohlenstoff, grün = Fluor, blau = Stickstoff, rot = Sauerstoff), die Protonen sind für mehr Übersichtlichkeit weggelassen. Rechts: Dimer des Komplexes **3** mit angedeuteten CH- $\pi$ - und  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen. Ein ORTEP-Plot ist in Kapitel B (Abb. B.1) zu finden.

Der Komplex **3** zeigt ein monoklines Kristallsystem mit der Raumgruppe C2/c. Relevante Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 3.1 zusammengefasst. Der Komplex liegt wie erwartet in einer quadratisch-planaren Koordinationsgeometrie vor, sodass prinzipiell die Möglichkeit besteht axiale Liganden zu binden. Die Koordinationsgeometrie ist jedoch auf Grund des sterischen Anspruchs der *tert*-Butyl-Gruppe leicht verzerrt. Die Bindungswinkel weichen mit  $81.54^\circ$  zwischen O(1A)-Ni(1)-O(1),  $92.65^\circ$  zwischen O(1A)-Ni(1)-N(1A) sowie O(1)-Ni(1)-N(1) und  $96.01^\circ$  zwischen N(1A)-Ni(1)-N(1) deutlich von den idealen Winkeln von  $90^\circ$  ab. Dementsprechend liegen auch die Winkel zwischen den sich gegenüberliegenden Donoratomen N(1A)-Ni(1)-N(1) nicht bei den idealen  $180^\circ$ , sondern bei  $165.30^\circ$ . Die Metall-Ligandbindungen liegen zu den Phenolato-Sauerstoffdonoratomen bei  $1.8712 \text{ \AA}$  und zu den Imin-Stickstoffdonoratomen bei  $1.9009 - 1.9010 \text{ \AA}$ . Die Komplexmoleküle weisen des Weiteren eine *anti* Orientierung zueinander auf, was in der Abbildung 3.1 rechts deutlich ist. Diese Anordnung der Moleküle zueinander ist für diverse Salicylideniminat-Komplexe bekannt, ebenso wie die auftretenden CH- $\pi$ - und  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen der benachbarten Moleküle miteinander.<sup>[254-256]</sup> Der Abstand zwischen den übereinanderliegenden Regionen liegt im Durchschnitt bei  $3.75 \text{ \AA}$ . In der vorliegenden Struktur von **54** beträgt der geringste intermolekulare Abstand  $3.73 \text{ \AA}$  zwischen einem Sauerstoffatom eines Moleküls und dem Imin-Stickstoff des benachbarten Moleküls. Die beobachteten Interaktionen stehen dabei im Kontrast zu bisher publizierten Wechselwirkungen an Salen- und Salpn-Komplexen.<sup>[257-262]</sup> Dort wird jeweils eine Interaktion des Salicyliden-Sauerstoffs mit dem Metallzentrum des benachbarten Komplexmoleküls beschrieben.

Die Daten wurden mit Hilfe eines STOE Imaging Plare Systems (IPDS-2) mit MoK $\alpha$ -

**Tab. 3.1:** Relevante Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von *N,N'*-Bis-(3-*tert*-butyl-5-trifluoromethylsalicyliden)-1,3-propylendiiminickel(II) (**3**).

Ni(1)-O(1A)	1.8712(15)	Ni(1)-N(1A)	1.9009(19)
Ni(1)-O(1)	1.8712(15)	Ni(1)-N(1)	1.9010(18)
O(1A)-Ni(1)-O(1)	81.54(9)	O(1A)-Ni(1)-N(1)	165.30(7)
O(1A)-Ni(1)-N(1A)	92.65(7)	O(1)-Ni(1)-N(1)	92.65(7)
O(1)-Ni(1)-N(1A)	165.30(7)	N(1A)-Ni(1)-N(1)	96.01(11)

Strahlung und einer Korrektur für Absorption mittels X-Red und X-Shape als Teil des Programmpakets X-Area (Tmin/max: 0.7607/0.9260) aufgenommen. Die Struktur wurde mit direkten Methoden unter Verwendung von SHELXS-97 aufgeklärt und gegen F<sup>2</sup> mit SHELXL-2014 verfeinert. Alle nicht-wasserstoff Atome wurden anisotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden mit idealisierter Geometrie (Methyl-Wasserstoffatomen wurde erlaubt zu rotieren aber nicht zu kippen) mit einem riding model positioniert. Die Fluor-Atome wurden in zwei Orientierungen ungeordnet und mit einem split model (sof: 60:40) mit schwachen Beschränkungen für die Bindungslängen und die Komponenten der anisotropen Auslenkungsparameter (SADI und DELU) verfeinert. Der Komplex befindet sich auf einer 2-fachen Rotationsachse, weshalb ein Kohlenstoffatom auf Grund der Symmetrie ungeordnet ist. Daher wurde die Struktur in der Raumgruppe C2 und Cc verfeinert, allerdings blieb die Unordnung konstant und es wurden Flack-x-Parameter von nahezu 0.5 erhalten. Insofern wurde die Raumgruppe C2/c ausgewählt.

**Tab. 3.2:** Kristalldaten und Strukturverfeinerung für *N,N'*-Bis-(3-*tert*-butyl-5-trifluoromethylsalicyliden)-1,3-propylendiiminickel(II) (**3**).

Identification code	felix132
Empirical formula	C <sub>27</sub> H <sub>30</sub> F <sub>6</sub> N <sub>2</sub> NiO <sub>2</sub>
Formula weight	587.24
Temperature	170(2) K
Wavelength	0.710 73 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	C2/c
Unit cell dimensions	a = 12.1598(4) Å; α = 90°. b = 22.6038(10) Å; β = 107.517(3)°. c = 9.7150(4) Å; γ = 90°.
Volume	2546.42(18) Å <sup>3</sup>
Z	4
Density (calculated)	1.532 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.834 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1216
Crystal size	0.08 x 0.14 x 0.20 mm <sup>3</sup>
Theta range for data collection	1.974 to 27.005°.
Index ranges	-15 ≤ h ≤ 14, -28 ≤ k ≤ 28, -12 ≤ l ≤ 11
Reflections collected	8812

**Tab. 3.2:** Kristalldaten und Strukturverfeinerung für  $N,N'$ -Bis-(3-*tert*-butyl-5-trifluoromethylsalicyliden)-1,3-propylendiiminickel(II) (**3**).

Independent reflections	2756 [R(int) = 0.0345]
Completeness to $\theta = 25.242^\circ$	99.0 %
Refinement method	Full-matrix least-squares on $F^2$
Data / restraints / parameters	2756 / 33 / 207
Goodness-of-fit on $F^2$	1.067
Final R indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0388, wR2 = 0.0986
R indices (all data)	R1 = 0.0449, wR2 = 0.1020
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole	0.356 and -0.427 e. $\text{\AA}^{-3}$

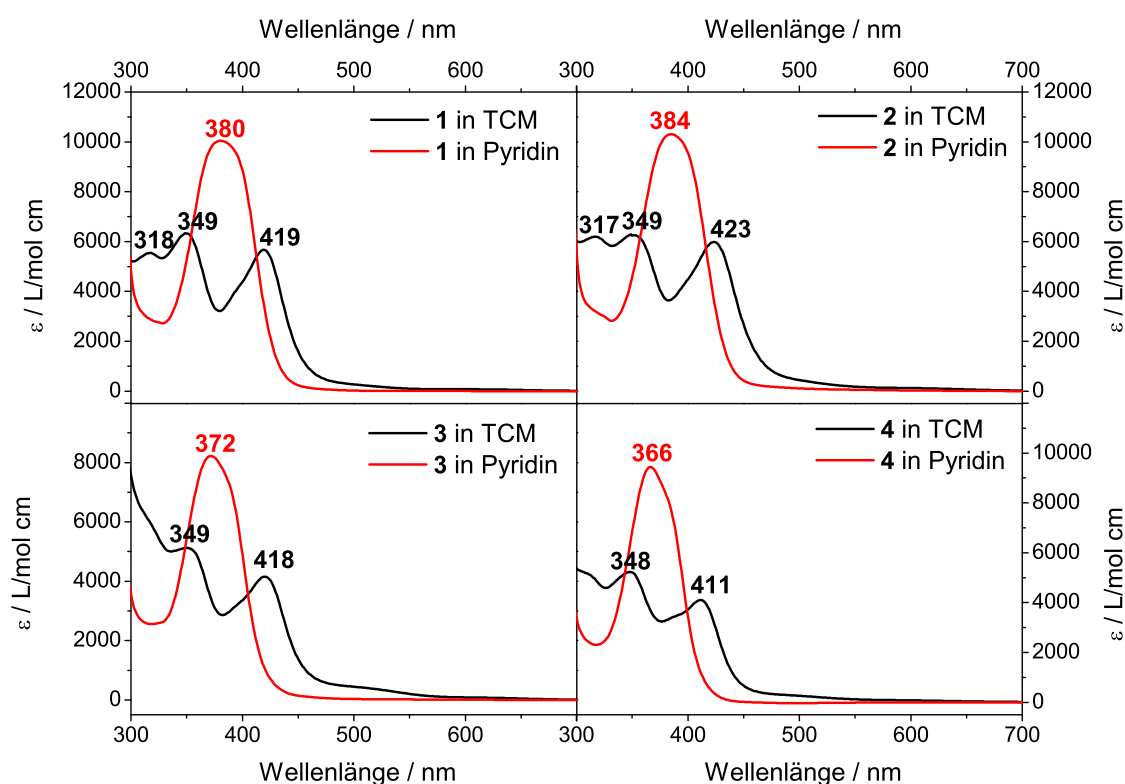
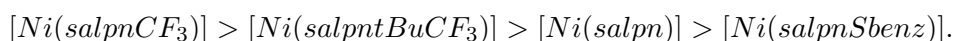
## 3.2 Charakterisierung des koordinationsinduzierten Spinwechsels der Komplexe 1–4

### 3.2.1 UV/vis-Spektroskopie

Um das Koordinationsverhalten der erhaltenen Komplexe **2**, **3** und **4** sowie dem vorliegenden Stammsystem [Ni(salpn)] **1** zu untersuchen, wurde zuerst die UV/vis-Spektroskopie angewendet. Die Koordination von axialen Liganden führt nach Schema 3.1 zur Bildung des quadratisch-pyramidalen und anschließend zur Bildung des oktaedrischen Komplexes. Mit der ersten Koordination findet dabei der Spinzustandswechsel statt. Damit einhergehend sollten sich die elektronischen Spektren der Komplexe signifikant ändern. Dies vorausgesetzt sollten aus Titrationsexperimenten Assoziationskonstanten und thermodynamische Parameter bestimmt werden können. Tatsächlich konnten ELIAS *et al.* [263, 264] bereits koordinationsinduzierte Änderungen optischer Spektren beobachten und für die Bestimmung von Assoziationskonstanten an unverbrückten Salicylideniminat-Komplexen nutzen. Prinzipiell ist es sinnvoll, für solche Titrationsexperimente Toluol als Lösungsmittel zu verwenden. Chlorierte Lösungsmittel zeigen die Tendenz mit den gelösten Spezies zu interagieren und damit die zu beobachtenden Koordinationsprozesse zu stören.<sup>[229, 265, 266]</sup> Zudem wurden bereits veröffentlichte Porphyrin- und Chlorin-Systeme in Toluol untersucht.<sup>[3]</sup> Um also Vergleiche zu diesen Systemen herstellen zu können, ist es notwendig unter äquivalenten Bedingungen zu messen. Allerdings erwiesen sich bis auf **3** alle Komplexe als schlecht löslich und es konnte in sofern keine zu Porphyrin- und Chlorin-Systemen vergleichbare Studie durchgeführt werden. Um alle Komplexe untersuchen zu können, erwiesen sich Chloroform und Dichlormethan als geeignet. Im Weiteren werden die Ergebnisse der Messungen in Chloroform erläutert. Die erhaltenen Daten der Messungen in Dichlormethan sind in Kapitel C zu finden.

In Abbildung 3.2 sind die optischen Spektren der verschiedenen Komplexe **1**, **2**, **3** und **4** zum einen in einem nicht koordinierenden Lösungsmittel, hier Chloroform (Abb. 3.2 (schwarz)), und zum anderen in einem koordinierenden Lösungsmittel, hier Pyridin (Abb. 3.2 (rot)), aufgenommen. Bei allen Komplexen konnte dabei eine signifikante Änderung des optischen Spektrums festgestellt werden, sodass analog zu den Untersuchungen von ELIAS *et al.* [263, 264] eine Bestimmung der Assoziationskonstanten und thermodynamischen Parameter vorgenommen werden kann. Im Spektrum des Stammsystems [Ni(salpn)] **1** können in nicht-koordinierenden

Lösungsmitteln drei Banden beobachtet werden. Ebenso verhält es sich bei dem Komplex  $[\text{Ni}(\text{salpnSbenz})]$  **2**. Dabei sind sich zudem die Absorbanzbanden sehr ähnlich und liegen bei 318, 349 und 419 nm beim Stammsystem beziehungsweise 317, 349 und 423 nm beim Thiobenzyletherderivat **2**. Die fluorierten Komplexe  $[\text{Ni}(\text{salpnCF}_3)]$  **4** und  $[\text{Ni}(\text{salpntBuCF}_3)]$  **3** hingegen zeigen jeweils nur zwei klare Absorbanzbanden. Diese sind im Vergleich zu den entsprechenden Banden der nicht fluorierten Systeme **1** und **2** zu niedrigeren Wellenlängen verschoben. Die Banden von  $[\text{Ni}(\text{salpnCF}_3)]$  **4** liegen bei 348 sowie 411 nm, während  $[\text{Ni}(\text{salpntBuCF}_3)]$  **3** Banden bei 349 und 418 nm aufweist. Die Verschiebung der Banden im Bereich 411–423 nm ist vermutlich auf die unterschiedlichen elektronischen Eigenschaften der Liganden zurückzuführen. Der Ligand  $\text{SalpnCF}_3$  **13** besitzt an der Salicylaldehyd-Komponente die elektronenziehende Trifluoromethylengruppe, sodass sich diese Komponente als die elektronenärmste darstellt. In  $[\text{Ni}(\text{salpntBuCF}_3)]$  **3** wirkt die elektronenschiebende *tert*-Butyl-Gruppe dem Effekt der Trifluoromethylengruppe entgegen, sodass nur eine geringe Verschiebung der Absorbanz gegenüber der des Stammsystems **1** zu verzeichnen ist. Der Thiobenzyletherderivatisierte Komplex **2** scheint am elektronenreichsten zu sein, da die betrachtete Absorbanzbande von 419 nm auf 423 nm verschoben ist. Je elektronenärmer der Komplex, desto leichter sollte eine Koordination weiterer axialer Liganden stattfinden. Es ist also aus der Lage der Absorbanzbanden zu vermuten, dass eine Affinitätsabstufung zwischen den Komplexen vorliegt:

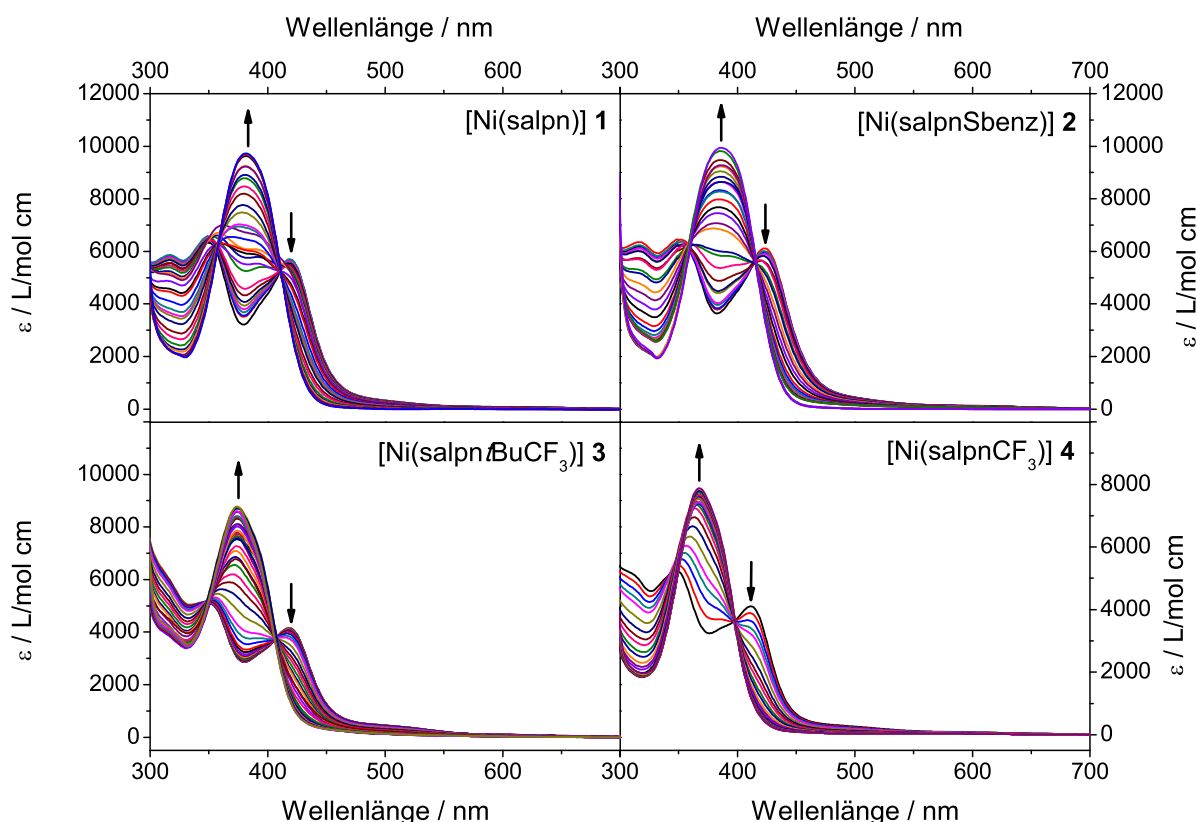


**Abb. 3.2:** UV/vis-Spektren von  $[\text{Ni}(\text{salpn})]$  **1**,  $[\text{Ni}(\text{salpnSbenz})]$  **2**,  $[\text{Ni}(\text{salpntBuCF}_3)]$  **3** und  $[\text{Ni}(\text{salpnCF}_3)]$  **4** in Chloroform (schwarz) und Pyridin (rot).



Des Weiteren ist, wie in Abbildung 3.2 ersichtlich, eine Änderung der optischen Spektren in Abhängigkeit vom Lösungsmittel zu verzeichnen. Pyridin koordiniert an alle Komplexe, sodass sich die charakteristischen Absorbanzen ändern. Die Komplexe weisen nur noch ein klares Maximum in einem Bereich zwischen 366 nm ( $[\text{Ni}(\text{salpnCF}_3)]$  **4**) und 384 nm ( $[\text{Ni}(\text{salpnSbenz})]$  **2**) auf. Wieder folgt die Lage der maximalen Absorbanz den elektronischen Eigenschaften der Komplexe.

Es wurden für die verschiedenen Komplexe jeweils Pyridintitrationsen durchgeführt, wobei die erhaltenen Spektrensätze in Abbildung 3.3 zu sehen sind. Es wurde bei einer Komplexkonzentration von ca. 0.2 mmol/L gemessen und die Pyridinkonzentration sukzessive erhöht.



**Abb. 3.3:** Pyridintitrationsen der Komplexe in Chloroform (Pfeile deuten Zunahme und Abnahme des Extinktionskoeffizienten mit zunehmender Pyridinkonzentration an).

Um den Anteil der im High-Spin befindlichen Spezies  $x_{para}$  zu ermitteln, kann der von SCHENKER *et al.* publizierte Zusammenhang (Gl. 3.1):<sup>[267]</sup>

$$x_{para} = \frac{OD_{\lambda(T \rightarrow 0)}}{OD_{\lambda(T \rightarrow 0)} - OD_{\lambda(T \rightarrow \infty)}} \left( 1 - \frac{OD_{\lambda(T)}}{OD_{\lambda(T \rightarrow 0)}} \right) \quad (3.1)$$

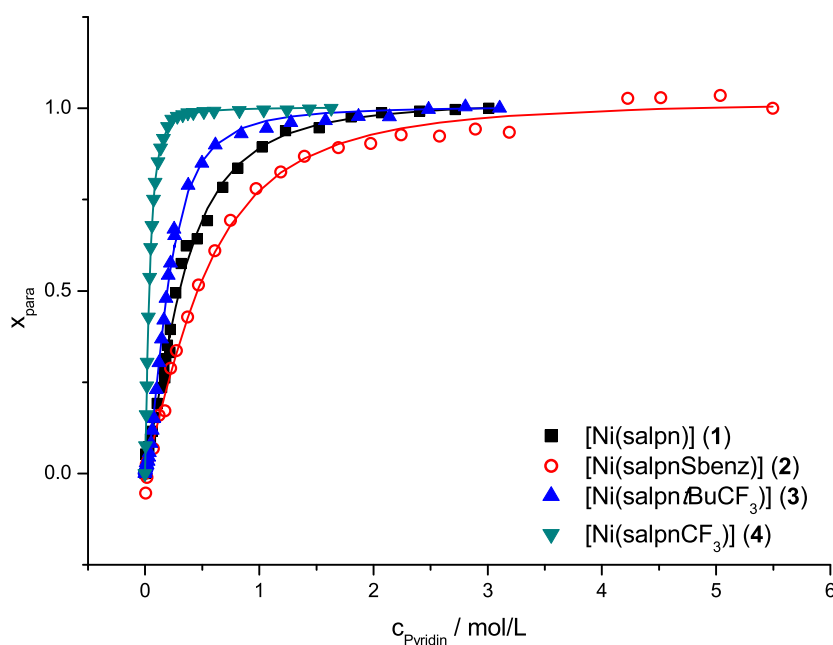
umgeformt werden, sodass die optische Dichte in Abhängigkeit der Pyridinkonzentration betrachtet wird (Gl. 3.2).

$$x_{para} = \frac{OD_{\lambda(Py=0)}}{OD_{\lambda(Py=0)} - OD_{\lambda(Py \rightarrow \infty)}} \left( 1 - \frac{OD_{\lambda(Py)}}{OD_{\lambda(Py=0)}} \right) \quad (3.2)$$

Hier steht  $x_{para}$  für den Anteil der sich im High-Spin-Zustand befindenden und damit paramagnetischen Spezies,  $OD_{\lambda(Py=0)}$  für die optische Dichte ohne eine Pyridinzugabe,  $OD_{\lambda(Py \rightarrow \infty)}$  für die optische Dichte am Endpunkt der Titration und  $OD_{\lambda(Py)}$  für die optische Dichte bei den jeweils vermessenen Konzentrationen an Pyridin.  $x_{para}$  ist dabei (Gl. 3.3):

$$x_{para} = \frac{c_5 + c_6}{c_0}. \quad (3.3)$$

Dabei stellt  $c_5$  die Konzentration des quadratisch-pyramidalen, fünffach koordinierten Komplexes,  $c_6$  die Konzentration des oktaedrischen, sechsfachkoordinierten Komplexes und  $c_0$  die Gesamtkonzentration der Komplexspezies dar. Die Auftragung des paramagnetischen Anteils  $x_{para}$  gegen die Pyridinkonzentration führt bei allen Komplexen zu einer Sättigungskurve mit einem nicht-linearen Kurvenverlauf. Es kann daraus geschlossen werden, dass ab einer gewissen Konzentration an Pyridin die Umsetzung der quadratisch-planaren Komplexe vollständig ist und nur noch die entsprechenden oktaedrischen Komplexe vorliegen. Bei  $[\text{Ni}(\text{salpnSbenz})]$  **2** tritt die beschriebene Sättigung bei einer Konzentration von 2.7 mol/L ein. Dies stellt die höchste Pyridinkonzentration im Vergleich der unterschiedlichen Komplexe dar. Das Stammsystem  $[\text{Ni}(\text{salpn})]$  **1** liegt mit 1.5 mol/L knapp unterhalb dieses Wertes. Die fluorierten Systeme zeigen eine gesteigerte Kapazität Pyridin zu binden und zeigen eine Sättigung bei 0.99 mol/L ( $[\text{Ni}(\text{salpntBuCF}_3)]$  **3**) beziehungsweise 0.21 mol/L ( $[\text{Ni}(\text{salpnCF}_3)]$  **4**). Insbesondere  $[\text{Ni}(\text{salpnCF}_3)]$  (**4**) zeigt damit eine deutlich höhere Bindungsaffinität.



**Abb. 3.4:** Änderung des Anteils der paramagnetischen Spezies in Abhängigkeit von der Pyridinkonzentration der Komplexe **1**, **2**, **3** und **4** in Chloroform.

Aus der Abhängigkeit des Anteils der paramagnetischen Spezies  $x_{para}$  von der Pyridinkonzentration können die Assoziationskonstanten für die beiden ablaufenden Prozesse  $K_{1s}$  und  $K_2$  bestimmt werden. Dazu wurde das Excel-Addin Equilibrium Speciation Tool (EST) von DEL PIERO<sup>[268]</sup> angewendet. Dieses basiert auf einer Newton-Raphson-Methode und ist in der Lage Konzentrationen von Spezies in Gleichgewichten zu bestimmen und damit implizit auch Assoziationskonstanten.

Die so erhaltenen Konstanten sind in Tabelle 3.3 angegeben. Zur Überprüfung der erhaltenen Werte wurde eine Bestimmung der Assoziationskonstanten mittels linearisierten Auftragungen (Kapitel E Abb. E.1) durchgeführt. Die daraus erhaltenen Werte der Assoziationskonstanten sind im Vergleich mit den aus den nicht-linearen Fits erhaltenen Konstanten in Tabelle 3.3 gezeigt. Die Werte für  $K_{1s}$  stimmen dabei sehr gut überein, wobei aus den linearen Fits tendenziell leicht höhere Werte erhalten werden. Die Tendenzen werden jedoch korrekt wiedergegeben. Da bei der Linearisierungsmethode nur der lineare Anfangsabschnitt der Titrationskurve betrachtet werden kann, ist diese Methode zwangsläufig fehlerbehafteter. Es ist davon auszugehen, dass die aus den nicht-linearen Fits ermittelten Assoziationskonstanten eine größere Signifikanz besitzen.

**Tab. 3.3:** Assoziationskonstanten der untersuchten Komplexe **1**, **2**, **3** und **4** in Chloroform mit Pyridin aus nicht-linearen Fits (EST) sowie aus linearisierten Auftragungen im Vergleich.

Komplex	$K_{1s}$ / L/mol	$K_2$ / L/mol	$\beta$ ( $K_{1s} \cdot K_2$ ) / L <sup>2</sup> /mol <sup>2</sup>
[Ni(salpn)] <b>1</b>	1.60 (1.69)	3.36 (3.45)	5.38 (5.82)
[Ni(salpnSbenz)] <b>2</b>	1.20 (1.18)	1.64 (1.99)	2.00 (2.35)
[Ni(salpn <i>t</i> BuCF <sub>3</sub> )] <b>3</b>	1.02 (0.65)	20.5 (37.5)	20.9 (24.2)
[Ni(salpnCF <sub>3</sub> )] <b>4</b>	15.8 (16.1)	21.1 (20.8)	334 (323)

Im Vergleich der Assoziationskonstanten fällt auf, dass die Komplexe **1** und **2** geringere Konstanten zeigen, als die beiden fluorierten Komplexe. Allerdings ist bei **3** lediglich  $K_2$  deutlich erhöht, während  $K_{1s}$  für [Ni(salpn*t*BuCF<sub>3</sub>)] den geringsten Wert aller Komplexe aufweist. Trotzdem bewirken die Trifluoromethylengruppen offensichtlich eine erhöhte Affinität der Komplexe gegenüber Pyridin auf Grund ihrer elektronenziehenden Eigenschaft. Dass dieser Einfluss bei [Ni(salpnCF<sub>3</sub>)] **4** stärker ausgeprägt ist als bei [Ni(salpn*t*BuCF<sub>3</sub>)] **3** ist sehr wahrscheinlich auf die elektronenschiebenden und sterisch anspruchsvollen *tert*-Butyl-Gruppen in **3** zurückzuführen. Abgeleitet aus dem Produkt der Assoziationskonstanten  $\beta$ , welches die Gesamtkapazität der Systeme, Pyridin zu binden, widerspiegelt, kann festgestellt werden, dass die Substitution des Stammsystems [Ni(salpn)] **1** zum Thiobenzyletherderivat [Ni(salpnSbenz)] **2** zu einem Rückgang der Bindungskapazität um den Faktor 2.5–2.7 führt. Dagegen wird mit der Einführung der Trifluoromethylengruppen in [Ni(salpnCF<sub>3</sub>)] **4** eine maximale Steigerung um den Faktor 55–62 erreicht. In [Ni(salpn*t*BuCF<sub>3</sub>)] wird nur eine Steigerung gegenüber dem Stammsystem um den Faktor 3.9–4.2 erreicht. Demnach stellt [Ni(salpnCF<sub>3</sub>)] **4** das System mit dem größten Potential zur Anwendung in einem LD-CISS-System dar.

### 3.2.2 Evans-NMR-Spektroskopie

Mit Hilfe der EVANS-NMR-Spektroskopie kann die magnetische Suszeptibilität einer Lösung bestimmt werden.<sup>[269–272]</sup> Auf diese Weise können die Assoziationskonstanten  $K_{1s}$  und  $K_2$  ebenfalls ermittelt werden, da die Koordination von Pyridin zu einem Spinwechsel vom diamagnetischen Singulettzustand in den paramagnetischen Triplettzustand führt. Allerdings konnten mittels EVANS-NMR-Spektroskopie nur die Komplexe **1**, **2** und **3** untersucht werden. Die Löslichkeit von  $[\text{Ni}(\text{salpCF}_3)]$  war zu gering, um die erforderliche Konzentration zu erreichen, bei der aussagekräftige Messwerte erhalten werden können. Bei der Suszeptibilitätsmessung nach Evans<sup>[269–272]</sup> wird mit zwei koaxialen Röhrrchen gearbeitet. Dabei wird in eines der Röhrrchen das Lösungsmittel sowie eine Referenz, meist Tetramethylsilan (TMS), gegeben, während in das zweite Röhrrchen zudem noch die Probensubstanz gegeben wird. Ist die Probe paramagnetisch beeinflusst sie die Referenz, was dazu führt, dass im aufgenommenen Spektrum zwei Referenzsignale sichtbar werden. Die Differenz der Signallage ist proportional zu der magnetischen Suszeptibilität der Probe. Im Allgemeinen folgt dabei der Zusammenhang aus Gleichung 3.4.

$$\chi_{g,para} = \frac{3\Delta\nu}{4\pi\nu_0 m} + \chi_{g,di,LM} - \chi_{g,di,Probe} \quad (3.4)$$

Der erste Term stellt dabei die gemessene Suszeptibilität dar, während die weiteren Terme die diamagnetische Korrektur für das Lösungsmittel sowie die Probe darstellen. Dabei ist  $\chi_{g,para}$  die paramagnetische Grammsuszeptibilität ( $\text{cm}^3/\text{g}$ ),  $\delta\nu$  die gemessene Frequenzverschiebung (Hz),  $\nu_0$  die Frequenz des NMR-Spektrometers (Hz),  $m$  die Massenkonzentration der Probe ( $\text{g}/\text{mL}$ ),  $\chi_{g,di,LM}$  die Grammsuszeptibilität des Lösungsmittels ( $\text{cm}^3/\text{g}$ ) und  $\chi_{g,di,Probe}$  die diamagnetische Korrektur der Probe ( $\text{cm}^3/\text{g}$ ). Die diamagnetische Korrektur der Probe kann dazu mit Hilfe der Konstanten von Pascal in einer Inkrementenrechnung bestimmt werden.<sup>[273]</sup> Befindet sich sowohl im inneren als auch im äußeren Röhrrchen dasselbe Lösungsmittel, kann von der Korrektur abgesehen werden. Da allerdings im Verlauf einer Titration mit Pyridin das Lösungsmittel geändert wird und sich von der Lösung im Insert-Röhrrchen unterscheidet, wird die Frequenzverschiebung auch von der Zugabe an Pyridin beeinflusst. Der Einfluss des Pyridins im entsprechenden Lösungsmittel kann in einer Referenzmessung des Lösungsmittels unter Zugabe von verschiedenen Mengen an Pyridin ohne Probensubstanz ermittelt werden. Die in der Referenzmessung beobachtete Frequenzverschiebung, kann anschließend bei der Berechnung der Grammsuszeptibilität der Probensubstanz nach Gleichung 3.5 mit einbezogen werden.

$$\chi_{g,para} = \frac{3\Delta\nu}{4\pi\nu_0 m} - \frac{3\Delta\nu_1}{4\pi\nu_0 m} \quad (3.5)$$

Dabei stellt der zweite Term die Korrektur für die aus der Zugabe von Pyridin resultierende Frequenzverschiebung  $\nu_1$  dar. Von einer diamagnetischen Korrektur für die Probensubstanz kann bei den Titrationen abgesehen werden, da gegen die Messung einer Probe im diamagnetischen Zustand ohne eine Zugabe von Pyridin referenziert werden kann. Aus der so ermittelten Grammsuszeptibilität kann nach Gleichung 3.6 das effektive magnetische Moment  $\mu_{eff}$  der Probe berechnet werden.

$$\mu_{eff} = 2.828\sqrt{\chi_M T} \quad (3.6)$$

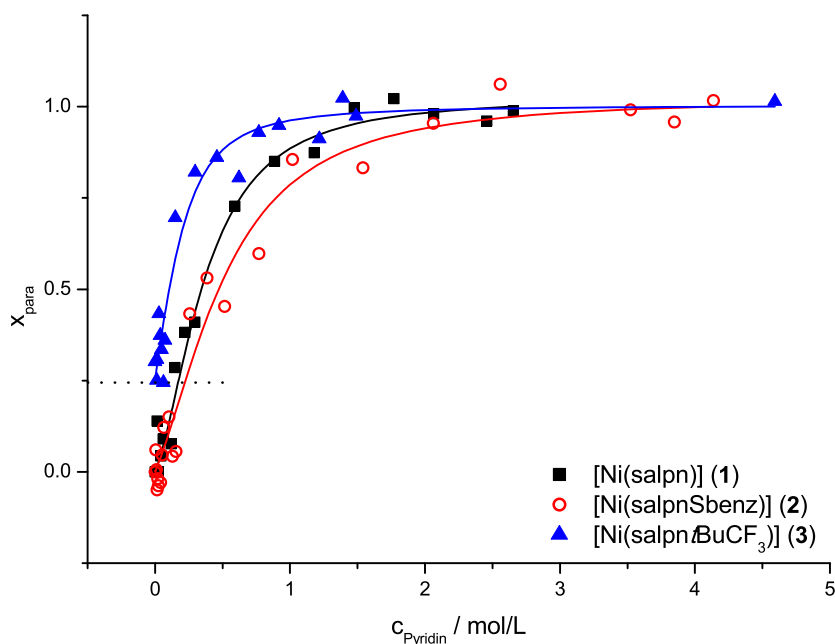
Hier ist  $\mu_{eff}$  das effektive magnetische Moment,  $\chi_M$  die molare Suszeptibilität und  $T$  die Temperatur. Über die Bestimmung des effektiven magnetischen Moments  $\mu_{eff}$  kann geschlossen werden, ob sich der Komplex vollständig umsetzt. Für einen Nickel(II)-Komplex in einer quadratisch-planaren Koordinationsgeometrie wird ein Gesamtspin  $S = 0$  erwartet, wechselt die Geometrie zu quadratisch-pyramidal oder oktaedrisch wird ein Gesamtspin  $S = 1$  erhalten. Es liegt also entweder ein Singulett- oder Triplettzustand vor. Nach dem Gesetz von Curie gilt für ein System, bei dem das magnetische Moment nur vom Spin abhängt:

$$\mu_{eff} = g\sqrt{S(S+1)}\mu_B. \quad (3.7)$$

Dabei ist  $\mu_{eff}$  das effektive magnetische Moment,  $g$  der Landé-Faktor mit dem Wert 2.0023,  $S$  die Gesamtspinquantenzahl und  $\mu_B$  das Bohrsche Magneton. Bei einem quadratisch-planaren Komplex ergibt sich also ein effektives magnetisches Moment von 0, während für den quadratisch-pyramidalen und den oktaedrischen Komplex der gleiche Wert von  $2.828\mu_B$  erwartet wird, was dem Magnetismus von zwei ungepaarten Elektronen entspricht. Bei den meisten Übergangsmetallkomplexen hängt das magnetische Moment jedoch nicht nur vom Spin, sondern auch vom Bahndrehimpuls ab, da eine Spin-Bahn-Kopplung, die Russel-Saunders-Kopplung, vorliegen kann. Für ein freies Ion muss Gleichung 3.7 folgendermaßen erweitert werden.

$$\mu_{eff} = \mu_B\sqrt{4S(S+1) + L(L+1)} \quad (3.8)$$

Dabei kommt hier in Gleichung 3.8 noch die Abhängigkeit von der Bahndrehimpulsquantenzahl  $L$  hinzu. Mit  $L = 2$  für d-Elemente ergibt sich für Nickel(II) ein erhöhter Wert von  $\mu_{eff} = 3.74\mu_B$ . Gemessen werden für Nickel(II) im Triplettzustand meist Werte zwischen  $2.8$  und  $3.5\mu_B$ .<sup>[228, 274–277]</sup> Damit liegt der reale Wert niedriger als nach Russel-Saunders, was daraus resultiert, dass die Kopplung im Komplex gequencht wird. Gemäß der erläuterten Gleichungen 3.6, 3.7 und 3.8 wurde erwartet, dass es in Folge der Erhöhung der Pyridinkonzentration während einer Titration zu einer Änderung des magnetischen Moments von 0 auf etwa einen Wert von  $2.8–3.5\mu_B$  kommt. Wird dieser Maximalwert erreicht, kann davon ausgegangen werden, dass die Umsetzung der quadratisch-planaren Komplexe vollständig ist. Als Lösungsmittel diente bei den Titrationen, wie in den UV/vis-Messungen, Chloroform, da die Komplexe in nicht-chlorierten Lösungsmitteln nur eine niedrige Löslichkeit zeigten. Der Komplex  $[\text{Ni}(\text{salpnCF}_3)]$  **4** konnte nicht aussagekräftig gemessen werden, da er eine so geringe Löslichkeit aufwies, dass keine Konzentration erreicht werden konnte, bei der in einer Evans-Messung aussagekräftige Frequenzverschiebungen aufgetreten wären. Für alle Komplexe wurden Messreihen bei 250, 260, 270, 280, 290 und 300 K aufgenommen. Die Komplexkonzentrationen waren dabei auf Grund unterschiedlicher Löslichkeit verschieden.  $[\text{Ni}(\text{salpn})]$  **1** wurde daher bei einer Konzentration von  $2.95\text{ mmol/L}$ ,  $[\text{Ni}(\text{salpnSbenz})]$  **2** bei  $5.03\text{ mmol/L}$  und  $[\text{Ni}(\text{salpntBuCF}_3)]$  **3** bei  $5.00\text{ mmol/L}$  gemessen. Die Auftragung des paramagnetischen Anteils  $x_{para}$  gegen die Pyridinkonzentration führt zu den in Abbildung 3.5 gezeigten Titrationskurven bei 300 K.



**Abb. 3.5:** Titrationskurven der Komplexe **1**, **2** und **3** bei 300 K in Chloroform mit Pyridin.

Während die Komplexe  $[\text{Ni}(\text{salpn})]$  **1** und  $[\text{Ni}(\text{salpnSbenz})]$  **2** ohne eine Zugabe von Pyridin wie erwartet diamagnetisch mit  $0 \mu_{\text{B}}$  sind, zeigt  $[\text{Ni}(\text{salpntBuCF}_3)]$  bereits ein magnetisches Moment von  $1.58 \mu_{\text{B}}$ . Bei allen Komplexen kann jedoch durch die Zugabe von Pyridin ein Anstieg des paramagnetischen Anteils  $x_{\text{para}}$  beobachtet werden. Ein Sättigungswert wird für **1** und **2** bei einer Pyridinkonzentration von etwa 1 mol/L und für **3** bei 0.5 mol/L beobachtet. Zur Bestimmung der Assoziationskonstanten wurden nicht-lineare Fits an die erhaltenen Kurven basierend auf der Newton-Raphson Methode mit Hilfe des Excel-Addins EST (Equilibrium Speciation Tool), wie zuvor bei den UV/vis-Messungen, ausgeführt.<sup>[268]</sup> Die entsprechenden Assoziationskonstanten bei 300 K sind in Tabelle 3.4 zu finden. Zum Vergleich wurde neben der nicht-linearen Auswertungsmethode auch die Auswertungsmethode mit Hilfe linearisierter Auftragungen vorgenommen (Kapitel E).

**Tab. 3.4:** Assoziationskonstanten  $K_{1s}$  und  $K_2$  sowie  $\beta$  ( $K_{1s} \cdot K_2$ ) der Komplexe **1** und **2** bei 300 K aus den nicht-linearen sowie linearen Fits in Klammern im Vergleich mit dem Porphyrin  $[\text{NiTPPF}_{20}]$  und Chlorinen in Toluol.<sup>[3]</sup>

Komplex	$K_{1s} / \text{L/mol}$	$K_2 / \text{L/mol}$	$\beta (K_{1s} \cdot K_2) / \text{L}^2/\text{mol}^2$
$[\text{Ni}(\text{salpn})]$ <b>1</b>	0.916 (1.04)	5.99 (4.47)	5.49 (4.65)
$[\text{Ni}(\text{salpnSbenz})]$ <b>2</b>	0.891 (0.808)	2.79 (1.38)	2.49 (1.12)
$[\text{Ni}(\text{TPPF}_{20})]$	7.8	20.5	160
$[\text{Ni}(\text{TPCF}_{20})]$	91.1	43.4	3954
$[\text{Ni}(\text{TPIBF}_{20})]$	441	77.5	34178

Die aus den nicht-linearen Fits ermittelten Werte für  $K_{1s}$  liegen bei  $[\text{Ni}(\text{salpn})]$  **1** und  $[\text{Ni}$

(salpnSbenz)] **2** in einem ähnlichen Bereich mit Werten von 0.926 L/mol und 0.900 L/mol. Die Assoziationskonstante  $K_2$  für die Bildung des oktaedrischen Komplexes ist bei beiden Komplexen größer als  $K_{1s}$  mit Werten von 6.17 L/mol und 3.28 L/mol. Die korrespondierenden Ergebnisse aus den linearen Fits stimmen in der Größenordnung überein und zeigen die selben Tendenzen, dass zum einen  $K_{1s}$  kleiner ist als  $K_2$  und zum anderen für [Ni(salpn)] **1** leicht größere Werte erhalten werden als für [Ni(salpnSbenz)] **2**. Die erhaltenen Werte stimmen dabei relativ gut mit den UV/vis-spektroskopisch erhaltenen Werten (Tab. 3.3) überein, zeigen jedoch ein leicht geändertes Verhältnis zwischen  $K_{1s}$  und  $K_2$  bei nahezu identischen Werten für  $\beta$ . Die jeweiligen Konstanten sind deutlich geringer als die vergleichbaren Konstanten der Porphyrine und Chlorine. Allerdings sind alle untersuchten Systeme von DOMMASCHK *et al.* [3] perfluoriert, was zu einer reduzierten Elektronendichte am Nickel(II)zentrum führt und damit die Kapazität der Systeme erhöht, weitere axiale Liganden zu binden. Dementsprechend sollte der Komplex [Ni(salpntBuCF<sub>3</sub>)] **3** erhöhte Assoziationskonstanten gegenüber den Systemen **1** und **2** zeigen. Tatsächlich ist der Anstieg des paramagnetischen Anteils bei **3** wesentlich steiler und spricht für eine höhere Bindungsaffinität. Allerdings kann auf Grund des Paramagnetismus von **3** in der Abwesenheit von Pyridin keine Auswertung der Titration entsprechend der Evaluation für **1** und **2** angewendet werden. Demzufolge müssen auch die in den UV/vis-Messungen bestimmten Konstanten in Zweifel gezogen werden. Der beobachtete Paramagnetismus stellt einen Widerspruch zu dem zuvor angewendeten Koordinationsmodell I dar. Es ist offenbar nicht nur eine quadratisch-planare diamagnetische Spezies, sondern auch eine paramagnetische Spezies vorhanden. Aus der Kristallstruktur von **3** (Abschnitt 3.1, Abb. 3.1) wird deutlich, dass zwar eine Verzerrung des Komplexes und damit keine ideale quadratisch-planare Koordinationsgeometrie vorliegt, allerdings sind die Abweichungen von der idealen Geometrie nicht so groß, dass eine Änderung des Spinzustands erklärbar wäre. Vielmehr deutet die Kristallstruktur daraufhin, dass Interaktionen zwischen den Komplexmolekülen über CH- $\pi$ - und  $\pi$ - $\pi$ -Stacking vorhanden sind. Diese erklären einen Paramagnetismus nicht und es konnte in einer Magnetmessung des Festkörpers festgestellt werden, dass sich der Komplex diamagnetisch verhält (Kapitel F.3). Der paramagnetische Anteil in der Probe ohne eine Zugabe von Pyridin lässt daher darauf schließen, dass in Lösung andersartige Dimere gebildet werden, wobei vermutlich Interaktionen zwischen einem Nickelzentrum und den Sauerstoffdonoratomen eines weiteren Moleküls stattfinden (Abb. 3.7). Liegen solche Dimere vor, kann die Suszeptibilität der Probe gemäß Gleichung 3.9 von der Komplexkonzentration abhängen. Um die Annahme zu verifizieren, wurde bei unterschiedlichen Konzentrationen und Temperaturen die Suszeptibilität der Probenlösung vermessen. Dabei ist zu beobachten, dass die Suszeptibilität der Probe mit zunehmender Konzentration bis zu einem Sättigungswert, abhängig von der Temperatur, von  $2.8\text{--}3.6 \times 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{g}$  steigt (Abb. 3.6). Die gemessene magnetische Suszeptibilität ist dabei gemäß Gleichung 3.9 sowohl von den Konzentrationen an Monomer und Dimer sowie den korrespondierenden Suszeptibilitäten abhängig.

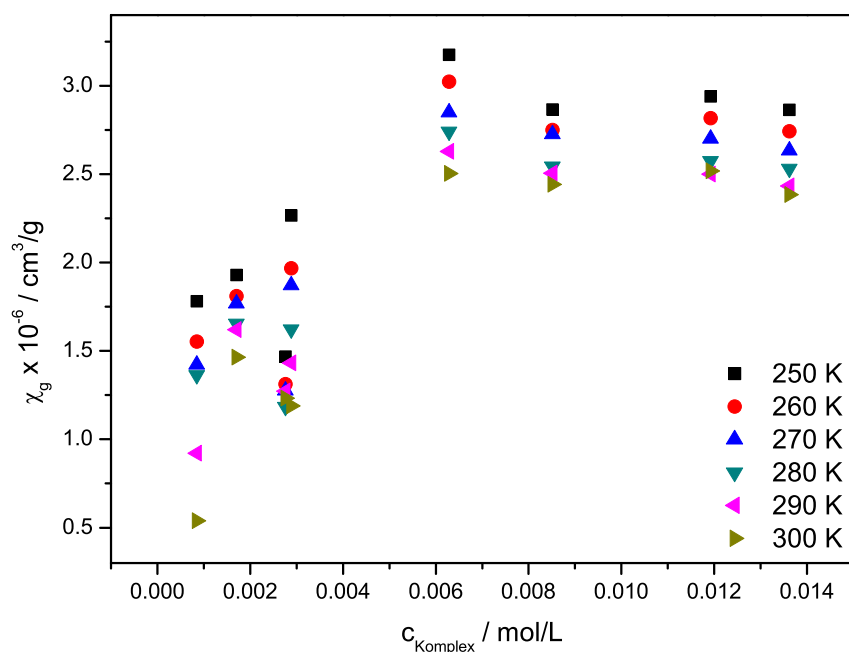
$$\chi_{Ni} = \frac{2c_D\chi_{g,D} + c_M\chi_{g,M}}{2c_D + c_M} \quad (3.9)$$

Hier ist  $\chi_{Ni}$  die gemessene Suszeptibilität,  $c_D$  die Konzentration des Dimers,  $\chi_{g,D}$  die magnetische Massensuszeptibilität des Dimers,  $c_M$  die Konzentration des Monomers und  $\chi_{g,M}$  die magnetische Massensuszeptibilität des Monomers. Aus der gemessenen Suszeptibilität können damit die Konzentrationen an Monomer und Dimer in Lösung bestimmt werden und mit Hilfe

von Gleichung 3.10 die Dimerisierungskonstante  $K_{dim}$  ermittelt werden (Abb. 3.7).

$$K_{dim} = \frac{c_D}{c_M^2} \quad (3.10)$$

Die magnetische Massenssuszeptibilität des Dimers entspricht hier dem Maximalwert (Abb. 3.6) der gemessenen Suszeptibilität, die magnetische Massenssuszeptibilität des Monomers kann durch Pascals Konstanten<sup>[273]</sup> berechnet werden. Eine Auftragung der Dimerkonzentration  $c_D$  gegen die quadrierte Monomerkonzentration  $c_M^2$ , die mit Hilfe von Gleichung 3.9 berechnet werden können, ergibt eine Gerade mit der Steigung  $K_{dim}$ . Die erhaltenen Werte für  $K_{dim}$  sind in Tabelle 3.5 zu finden.



**Abb. 3.6:** Abhängigkeit der Suszeptibilität von der Konzentration an  $[\text{Ni}(\text{salpntBuCF}_3)] \mathbf{3}$  bei unterschiedlichen Temperaturen (250, 260, 270, 280, 290 und 300 K).

**Tab. 3.5:** Dimerisierungskonstanten  $K_{dim}$  von  $[\text{Ni}(\text{salpntBuCF}_3)] \mathbf{3}$  bei unterschiedlichen Temperaturen (250, 260, 270, 280, 290 und 300 K).

$T / \text{K}$	$K_{dim} / \text{L/mol}$
250	11241
260	5594.9
270	3551.1
280	2359.8
290	1763.2
300	1533.6



### 3.2 Charakterisierung des koordinationsinduzierten Spinwechsels der Komplexe 1–4

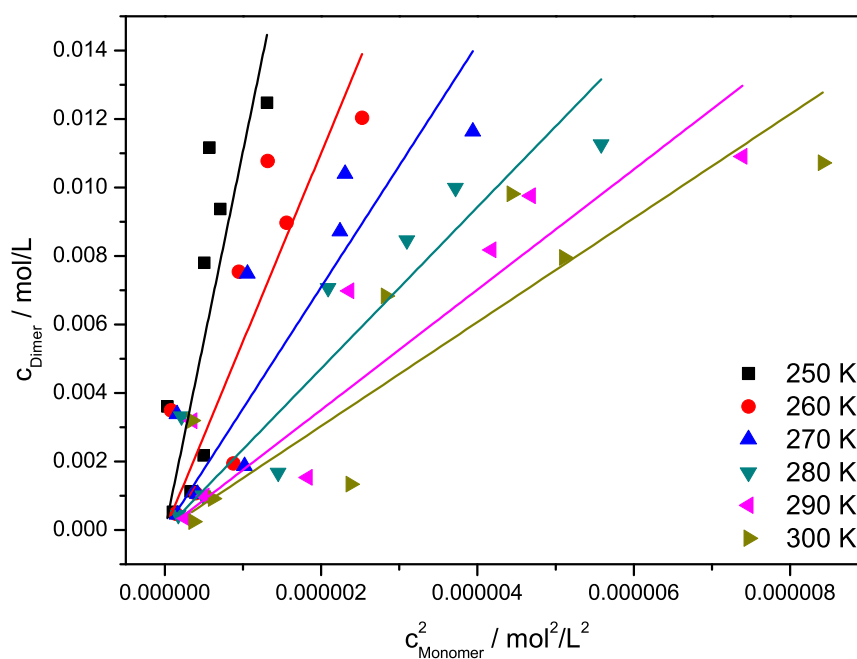
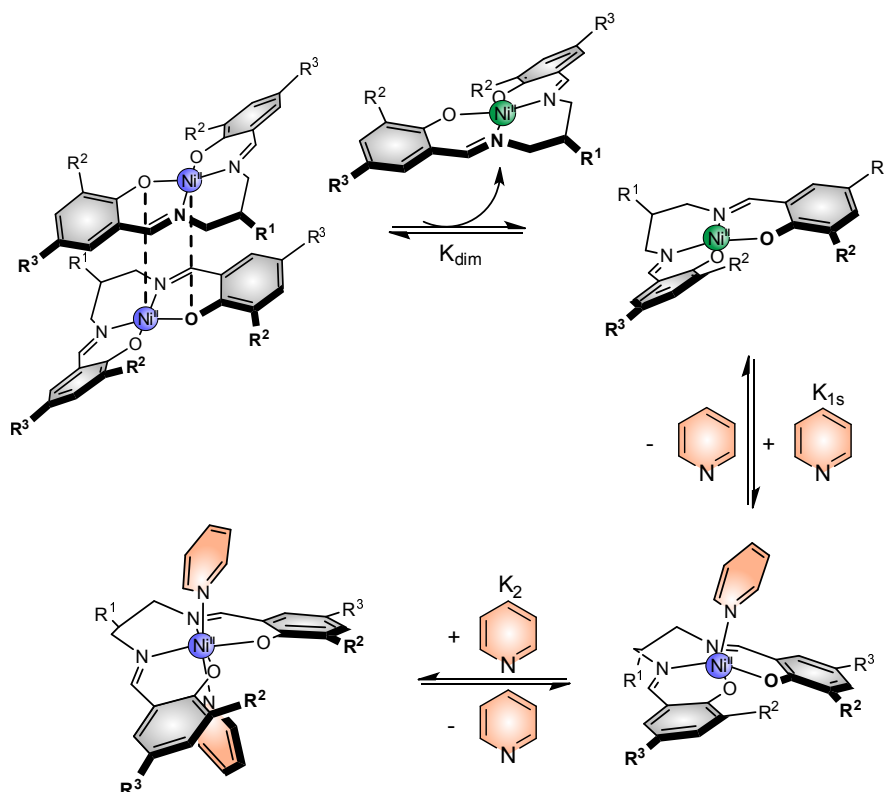


Abb. 3.7: Auftragung zur Bestimmung der Dimerisierungskonstante  $K_{dim}$  aus den Konzentrationen an Monomer und Dimer von  $[\text{Ni}(\text{salpntBuCF}_3)]$  **3**.



Schema 3.7: Koordinationsmodell IIa unter Berücksichtigung der Bildung eines paramagnetischen Dimers.

$$\chi_{g,para} = \frac{c_5\chi_{g,5} + c_6\chi_{g,6} + 2c_D\chi_{g,D}}{c_0} \quad (3.11)$$

Mit Werten von  $1.5 \times 10^4$  bis  $1.1 \times 10^5$  L/mol für  $K_{dim}$  ist die Dimerisierung sehr stark und um eine Größenordnung höher als die Assoziationskonstanten von Pyridin an den untersuchten Komplexen **1** und **2**. Um für  $[\text{Ni}(\text{salpntBuCF}_3)]$  **3** ebenfalls die Assoziationskonstanten von Pyridin zu bestimmen, kann ein nicht-linearer Fit der Titrationskurve (Abb.3.5, blau) vorgenommen werden. Allerdings muss das Modell der Koordination und damit die Fit-Gleichung angepasst werden und die Dimerisierung mit berücksichtigt werden. Bei der Titration liegen nun nicht nur die Gleichgewichte zwischen dem quadratisch-planaren, dem quadratisch-pyramidalen und dem oktaedrischen Komplex vor, sondern auch das Gleichgewicht zwischen dem paramagnetischen Dimer des quadratisch-planaren Komplexes und dessen Monomer. Dies ist in Schema 3.7 schematisch dargestellt.

Die gemessene Suszeptibilität setzt sich demnach nach Gleichung 3.11 zusammen. Mit Hilfe des Equilibrium Speciation Tools<sup>[268]</sup> und den ermittelten Dimerisierungskonstanten können die Konzentrationen des Dimers während einer Pyridintitration bestimmt werden und damit auch die Assoziationskonstanten  $K_{1s}$  und  $K_2$  für  $[\text{Ni}(\text{salpntBuCF}_3)]$  **3** unter Anwendung des entsprechenden Koordinationsmodells, im Weiteren als Koordinationsmodell IIa bezeichnet, ermittelt werden. Ebenso ist es möglich die Dimerisierungskonstanten und Assoziationskonstanten direkt mit Hilfe des EST<sup>[268]</sup> zu bestimmen. Die jeweiligen Konstanten sind in Tabelle 3.6 zum Vergleich gegenüber gestellt.

**Tab. 3.6:** Assoziationskonstanten respektive Dimerisierungskonstanten von  $[\text{Ni}(\text{salpntBuCF}_3)]$  **3** in Chloroform mit Pyridin.

Bestimmung der Dimerisierungskonstante mit Hilfe der Verdünnungsreihe				
$T / \text{K}$	$K_{1s} / \text{L/mol}$	$K_2 / \text{L/mol}$	$\beta (K_{1s} \cdot K_2) / \text{L}^2/\text{mol}^2$	$K_{dim} / \text{L/mol}$
250	157	11.7	1835	11241
260	95.0	7.53	714.7	5594.9
270	42.5	5.57	236.6	3551.1
280	27.6	4.30	118.7	2359.8
290	17.4	2.88	50.09	1763.2
300	14.6	1.41	20.62	1533.6
Bestimmung der Dimerisierungskonstante mittels EST <sup>[268]</sup>				
$T / \text{K}$	$K_{1s} / \text{L/mol}$	$K_2 / \text{L/mol}$	$\beta (K_{1s} \cdot K_2) / \text{L}^2/\text{mol}^2$	$K_{dim} / \text{L/mol}$
250	165	15.7	2579	14453
260	108	8.88	956.9	8431.6
270	38.9	6.52	253.5	2897.1
280	25.6	3.50	89.75	1419.8
290	16.6	2.00	33.08	949.40
300	13.3	1.11	14.80	822.19

Es wird hier deutlich, dass für beide Methoden ähnliche Werte erhalten werden. Des Weiteren kann festgestellt werden, dass die Assoziationskonstanten von  $[\text{Ni}(\text{salpntBuCF}_3)]$  **3**

höher sind als die der nicht-fluorierten Komplexe [Ni(salpn)] **1** und [Ni(salpnSbenz)] **2**. Es werden so Werte für  $K_{1s}$  von 14 bis 165 L/mol erhalten. Damit ist  $K_{1s}$  für **3** um den Faktor zehn größer als in den nicht fluorierten Systemen **1** und **2**. Es kann also bestätigt werden, dass wie erwartet die Einführung elektronenziehender Gruppen, hier in Form der Trifluoromethylengruppen, zu erhöhten Assoziationskonstanten führt. Im fluorierten System [Ni(salpn*t*BuCF<sub>3</sub>)] **3** können dabei Assoziationskonstanten beobachtet werden, die denen des Porphyrins [NiTPPF<sub>20</sub>] ähnlich sind, bzw. leicht höher sind. Es kann somit ausgesagt werden, dass bei entsprechender Optimierung der elektronischen Verhältnisse im Komplex ebenso potente CISSS-Systeme basierend auf Salicylideniminat-Grundgerüsten, wie auf Porphyrinen basierende Systeme, erhalten werden können. Es ist dabei jedoch festzuhalten, dass die Steigerung der Assoziationskonstanten auch zum Auftreten von Dimerisierung führt und damit das Koordinationsmodell komplexer wird. Neben den Assoziationskonstanten sind für die Evaluation, ob die gewählten Plattformen sinnvolle Grundgerüste für LD-CISSS-Systeme darstellen, die thermodynamischen Parameter  $\Delta H$  und  $\Delta S$  relevant. Insbesondere ist dabei die Enthalpie der ersten Koordination von Pyridin von Interesse. Da bei einem möglichen LD-CISSS-System nur ein Schaltarm koordinieren soll und dabei die Entropie des Systems nur wenig und vernachlässigbar beeinflusst wird, ist der entscheidende Parameter, ob eine Koordination des Schaltarms stattfinden kann, die Enthalpie für diesen Prozess. Gemäß thermodynamischer Gesetze sind Gleichgewichtskonstanten, in diesem Fall die Assoziationskonstanten  $K_{1s}$  und  $K_2$ , temperaturabhängige Variablen. Zugrunde liegt dabei der Zusammenhang (Gl. 3.12-3.14) nach Gibbs und Helmholtz:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (3.12)$$

$$\Delta G = -RT \ln K \quad (3.13)$$

$$\ln K = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad (3.14)$$

Die freie Reaktionsenthalpie oder Gibbsenergie  $\Delta G$  ist dabei gleich der Enthalpie  $\Delta H$ , von der noch der Term der Multiplikation der Temperatur  $T$  mit der Entropie  $\Delta S$  subtrahiert wird (Gl. 3.12). Da zudem der Zusammenhang (Gl. 3.13) besteht, dass die Gibbsenergie  $\Delta G$  gleich dem negativen natürlichen Logarithmus der Gleichgewichtskonstanten  $\ln K$  multipliziert mit der Temperatur  $T$  und der idealen Gaskonstante  $R$  ist, können, wie in Gleichung 3.14 gezeigt, die Formeln zusammengefasst werden und gezeigt werden, dass der Logarithmus der Gleichgewichtskonstanten  $\ln K$  gleich der Summe der negativen Enthalpie  $\Delta H$  geteilt durch die Temperatur  $T$  sowie der idealen Gaskonstante  $R$  und der Entropie  $\Delta S$  geteilt durch die ideale Gaskonstante  $R$  ist. Durch die Auftragung der natürlichen Logarithmen der Gleichgewichtskonstanten  $\ln K$  gegen die reziproke Temperatur  $T^{-1}$  kann aus dem Ordinatenabschnitt  $\frac{\Delta S}{R}$  die Entropie  $\Delta S$  und aus der Steigung  $\frac{\Delta H}{R}$  die Enthalpie  $\Delta H$  erhalten werden.

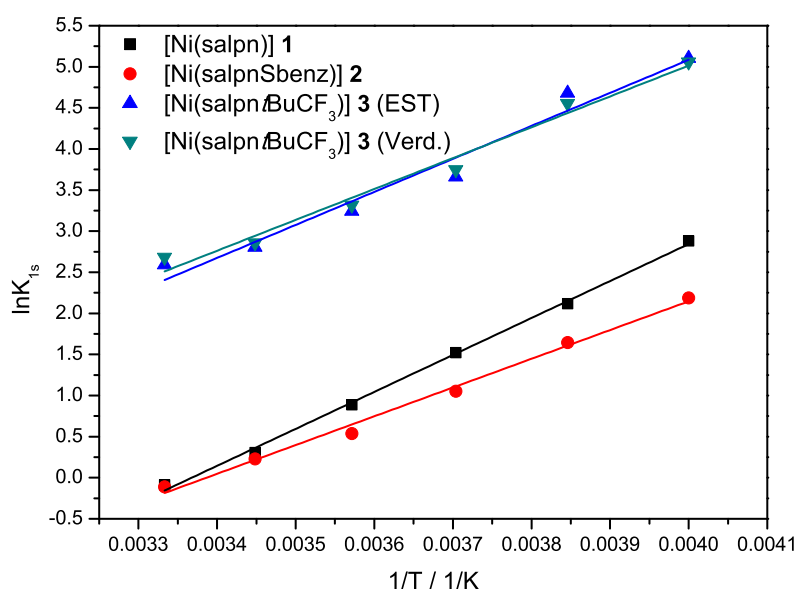
Die entsprechenden Auftragungen nach van't Hoff sind in den Abbildungen 3.8-3.10 gezeigt und die erhaltenen Parameter in Tabelle 3.7 zusammengefasst. Den Schlüsselparameter stellt dabei die Enthalpieänderung bei der ersten Koordination von Pyridin dar. Bei der Betrachtung dieses Parameters (Tab. 3.7), fällt auf, dass für [Ni(salpn)] **1** die größte negative Enthalpieänderung mit  $-8.91$  kcal/mol gemessen wird. Für [Ni(salpn-Sbenz)] **2** wird ein geringerer

Wert von  $-6.95$  kcal/mol ermittelt. Bei  $[\text{Ni}(\text{salpntBuCF}_3)]$  **3** werden je nach Auswertungsmethode unterschiedliche Werte erhalten. Für die Auswertung mit Hilfe der Verdünnungsreihe wird ein Wert von  $-8.18$  kcal/mol, mit der Auswertung ausschließlich über EST<sup>[268]</sup> ein Wert von  $-7.96$  kcal/mol ermittelt. Die beiden Werte stimmen dabei, trotz unterschiedlicher Auswertungsmethoden, relativ gut überein.

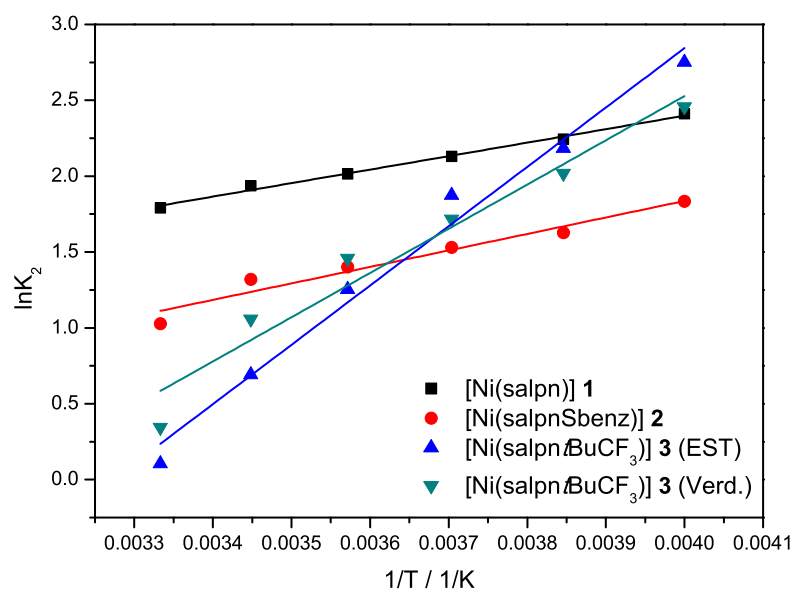
Um zu beurteilen, ob die untersuchten Salpn-Systeme für LD-CISS-Systeme anwendbar sind, ist es sinnvoll die Systeme von DOMMASCHK *et al.* <sup>[3]</sup> zum Vergleich heranzuziehen. Das ursprüngliche System  $[\text{Ni}(\text{TPPF}_{20})]$  zeigt eine Enthalpie für die erste Koordination von Pyridin von  $-5.3$  kcal/mol und eine Enthalpie von  $-6.0$  kcal/mol für die zweite Koordination von Pyridin.<sup>[3]</sup> Da das abgeleitete LD-CISS-System, der erste Recordplayer, sehr gut funktioniert, kann davon ausgegangen werden, dass sofern eine erste Enthalpie in der gleichen Größenordnung vorliegt, das entsprechende System als LD-CISS-Plattform einsetzbar ist. Alle untersuchten Komplexe zeigen eine Enthalpie in dem geforderten Bereich mit Werten von  $-7$  bis  $-9$  kcal/mol. Allerdings sind die Werte für  $\Delta H_2$  für **1** und **2** mit  $-1.71$  und  $-1.83$  kcal/mol sehr gering. Insofern erscheint **3**, mit Werten von  $\Delta H_2$  von  $-7.53$  respektive  $-4.98$  kcal/mol, als zu bevorzugen.

**Tab. 3.7:** Thermodynamische Parameter ( $\Delta H$  und  $\Delta S$ ) der Komplexe **1**, **2** und **3**.

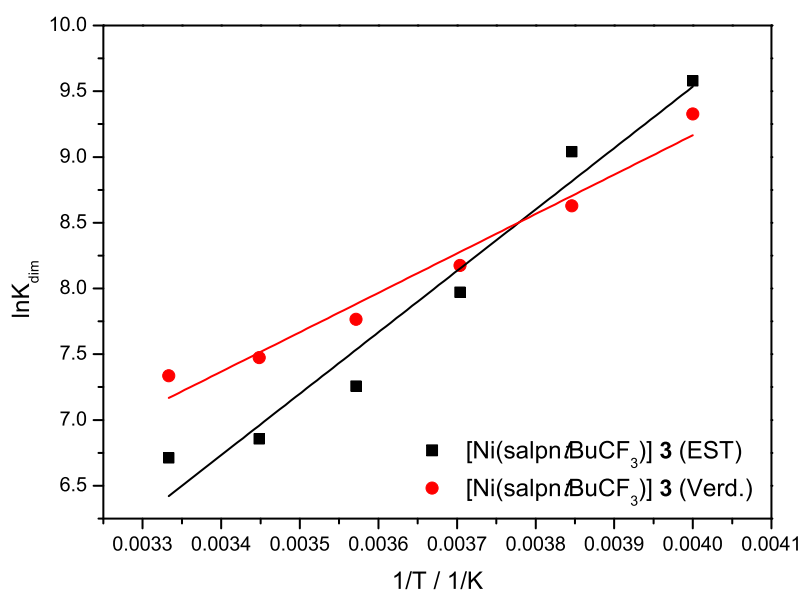
Komplex	$\Delta H_{1s} /$ kcal/mol	$\Delta S_{1s} /$ kcal/mol	$\Delta H_2 /$ cal/molK	$\Delta S_2 /$ cal/molK	$\Delta H_{dim} /$ kcal/mol	$\Delta S_{dim} /$ cal/molK
$[\text{Ni}(\text{salpn})]$ <b>1</b>	-8.93	-30.1	-1.77	-2.30	-	-
$[\text{Ni}(\text{salpnSbenz})]$ <b>2</b>	-6.95	-23.5	-1.83	-3.73	-	-
$[\text{Ni}(\text{salpntBuCF}_3)]$ <b>3</b> (EST)	-7.96	-21.8	-7.53	-24.5	-9.31	-18.3
$[\text{Ni}(\text{salpntBuCF}_3)]$ <b>3</b> (Verdünnung)	-7.57	-20.3	-4.98	-15.1	-5.95	-5.60



**Abb. 3.8:** Auftragung der natürlichen Logarithmen der Assoziationskonstanten  $K_{1s}$  gegen die reziproke Temperatur nach van't Hoff zur Bestimmung der thermodynamischen Parameter der ersten Pyridinkoordination an die Komplexe **1**, **2** und **3** in Chloroform.



**Abb. 3.9:** Auftragung der natürlichen Logarithmen der Assoziationskonstanten  $K_{1s}$  gegen die reziproke Temperatur nach van't Hoff zur Bestimmung der thermodynamischen Parameter der ersten Pyridin-koordination an die Komplexe **1**, **2** und **3** in Chloroform.

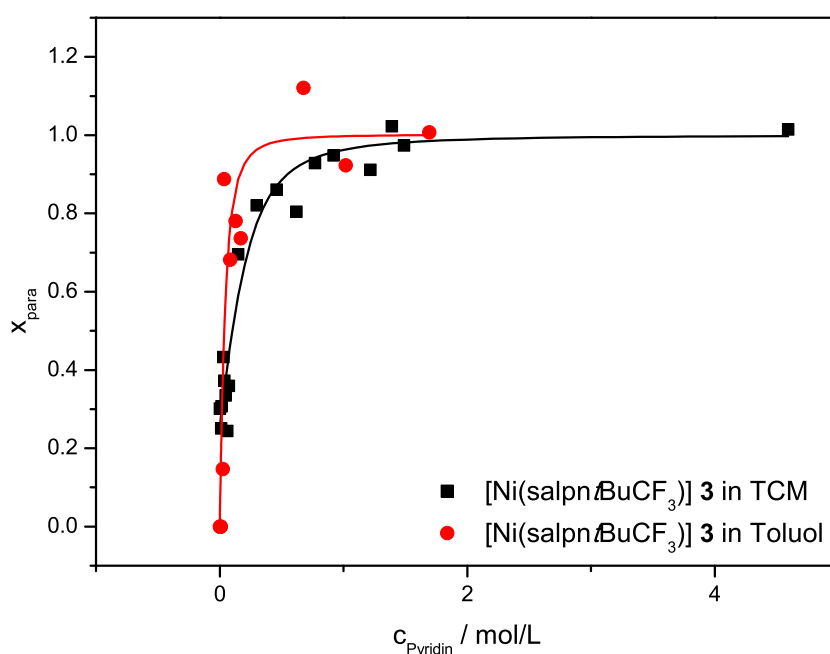


**Abb. 3.10:** Auftragung der natürlichen Logarithmen der Dimerisierungskonstanten  $K_{dim}$  aus den unterschiedlichen Auswertungsmethoden (EST, Verdünnungsreihe) gegen die reziproke Temperatur nach van't Hoff zur Bestimmung der thermodynamischen Parameter der Dimerisierung von **3** in Chloroform.

### 3.2.3 Untersuchung des Komplexes $[\text{Ni}(\text{salpntBuCF}_3)]$ **3** in Toluol mittels UV/vis- und Evans-NMR-Spektroskopie

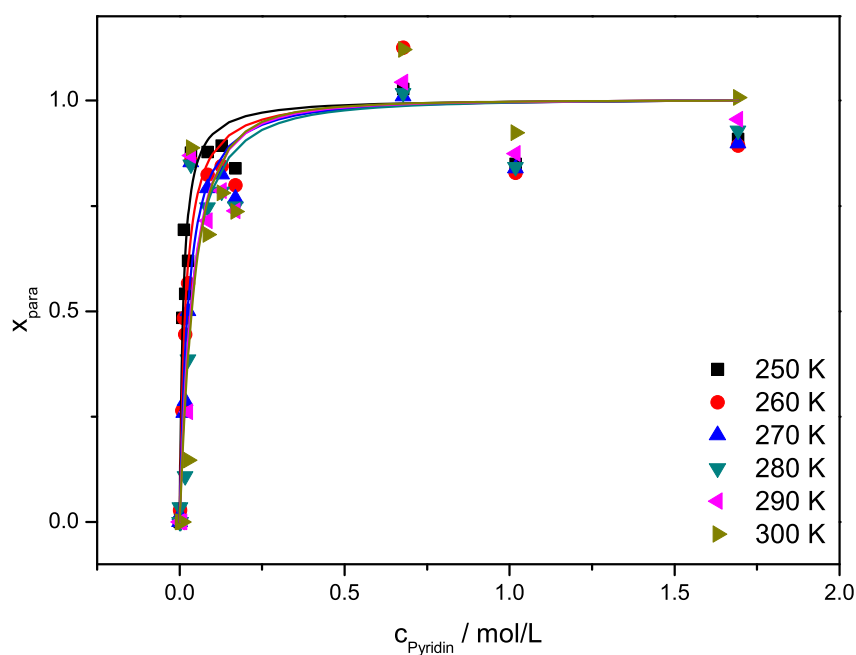
Wie bereits mehrfach erwähnt, wurden die Systeme von DOMMASCHK *et al.* [3] ausschließlich in Toluol untersucht. Um also eine tatsächliche Vergleichbarkeit der untersuchten Systeme

mit denen von DOMMASCHK *et al.* [3] zu erreichen, ist es notwendig die erhaltenen Komplexe **1**, **2**, **3** und **4** in Toluol zu untersuchen. Toluol stellt zudem ein Lösungsmittel dar, welches für eine spätere Untersuchung von LD-CISS-Systemen vorteilhaft ist. Chlorierte Lösungsmittel sind bei Schaltversuchen mittels Licht nicht anwendbar, da bei der Belichtung Chlorradikale gebildet werden, die die Azoverbindung zerstören würden. Da lediglich der Komplex  $[\text{Ni}(\text{salpn}t\text{BuCF}_3)]$  **3** in Toluol ausreichend löslich war und zudem die vorteilhaftesten Eigenschaften bezüglich einer weiteren Anwendung in LD-CISS-Systemen aufweist, wurde dieser analog zu den zuvor diskutierten Experimenten untersucht. Für die Untersuchungen des Komplexes  $[\text{Ni}(\text{salpn}t\text{BuCF}_3)]$  **3** in Toluol mit Hilfe der EVANS-NMR-Spektroskopie wurden temperaturabhängige Pyridintitrationen bei einer Komplexkonzentration von 1.70 mmol/L durchgeführt. Im Vergleich der Titrationskurven bei 300 K in Chloroform und Toluol kann gezeigt werden, dass die Assoziation von Pyridin stark vom Lösungsmittel beeinflusst wird. Dazu sind in Abbildung 3.11 die unterschiedlichen EVANS-NMR-spektroskopisch beobachteten Titrationskurven bei Raumtemperatur gezeigt.



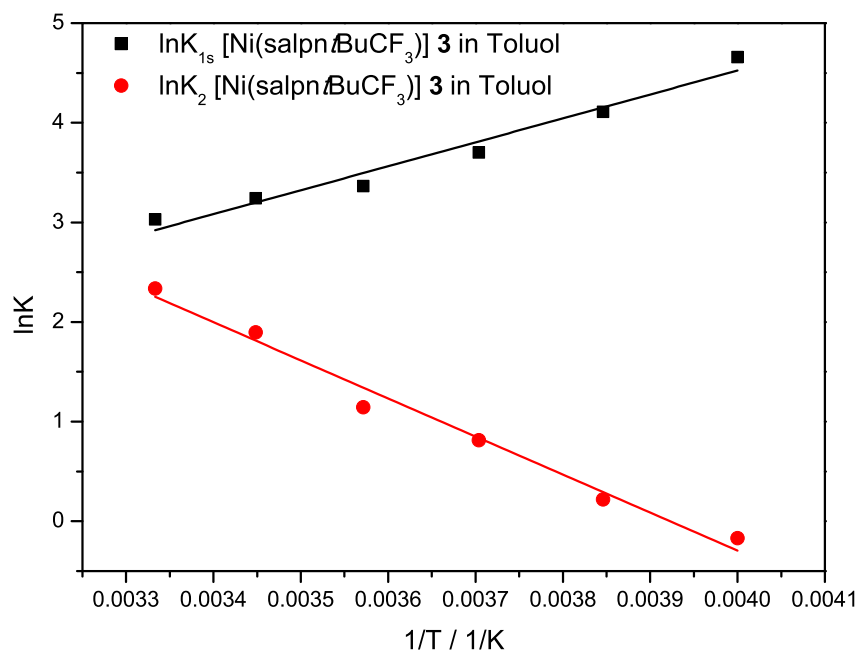
**Abb. 3.11:** Titrationskurven von  $[\text{Ni}(\text{salpn}t\text{BuCF}_3)]$  **3** mit Pyridin in unterschiedlichen Lösungsmitteln (schwarz = TCM, rot = Toluol) bei 300 K.

In Chloroform wird eine geringere Affinität des Komplexes **3** beobachtet als in Toluol. Zudem konnte kein anfänglicher Paramagnetismus beobachtet werden. Erst durch die Zugabe von Pyridin kann ein paramagnetischer Anteil  $x_{\text{para}}$  von größer als 0 erreicht werden. Es wurde daher daraus geschlossen, dass Toluol die Dimerisierung des Komplexes **3** unterdrückt. Dies ist wahrscheinlich auf die Fähigkeit des Toluols zurückzuführen ebenfalls  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen auszubilden und damit die intermolekulare Interaktion des Komplexes **3** unter Bildung von Dimeren zu unterbinden. Dementsprechend wurden die Titrationskurven (Abb. 3.12) mit Hilfe des Koordinationsmodells I (Abb. 3.1) ausgewertet. Die erhaltenen Konstanten sind in Tabelle 3.8 zusammengefasst. Hier fällt die umgekehrte Temperaturabhängigkeit von  $K_2$  gegenüber  $K_{1s}$  auf. Der Wert von  $K_2$  fällt dabei von 10.3 L/mol bei 300 K auf 0.844 L/mol bei 250 K.



**Abb. 3.12:** Mittels EVANS-NMR erhaltene Titrationskurven von  $[\text{Ni}(\text{salpn-tBuCF}_3)] \mathbf{3}$  mit Pyridin in Toluol bei unterschiedlichen Temperaturen (250, 260, 270, 280, 290 und 300 K).

Mittels van't Hoff Auftrugungen (Abb. 3.13) wurden die thermodynamischen Parameter bestimmt (Tab. 3.9).



**Abb. 3.13:** Auftrugungen nach van't Hoff zur Bestimmung der thermodynamischen Parameter der Koordination von Pyridin an  $[\text{Ni}(\text{salpn-tBuCF}_3)] \mathbf{3}$  in Toluol (EVANS-NMR-Spektroskopie).

Während die Parameter  $\Delta H_{1s}$  und  $\Delta S_{1s}$  den Erwartungen entsprechen, werden bei  $\Delta H_2$

**Tab. 3.8:** Assoziationskonstanten  $K_{1s}$  und  $K_2$  sowie  $\beta$  ( $K_{1s} \cdot K_2$ ) [Ni(salpntBuCF<sub>3</sub>)] **3** mit Pyridin in Toluol bei unterschiedlichen Temperaturen (250, 260, 270, 280, 290 und 300 K) aus EVANS-NMR-Messungen.

$T / \text{K}$	$K_{1s} / \text{L/mol}$	$K_2 / \text{L/mol}$	$\beta / \text{L}^2/\text{mol}^2$
250	105	0.844	89.0
260	61.0	1.25	76.0
270	40.5	2.26	91.3
280	28.9	3.14	91.0
290	25.6	6.67	171
300	20.7	10.3	214

**Tab. 3.9:** Thermodynamische Parameter  $\Delta H_{1s}$ ,  $\Delta H_2$ ,  $\Delta S_{1s}$  und  $\Delta S_2$  der Koordination von Pyridin an [Ni(salpntBuCF<sub>3</sub>)] **3** in Toluol.

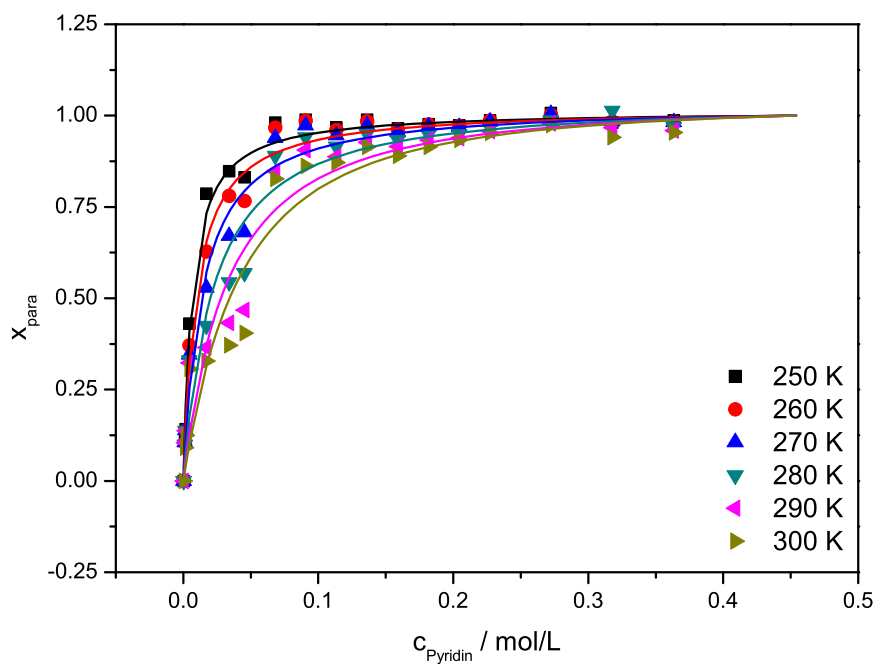
Koordinationsprozess	Enthalpie $\Delta H / \text{kcal/mol}$	Entropie $\Delta S / \text{cal/molK}$
1. Koordination von Pyridin	-4.77	-10.1
2. Koordination von Pyridin	+7.59	+29.8

und  $\Delta S_2$  positive Werte erhalten. Eine positive Enthalpie für den zweiten Koordinationsprozess lässt sich möglicherweise durch die *tert*-Butyl-Gruppen erklären. Diese sind sterisch sehr anspruchsvoll und hindern so vermutlich die Koordination von Pyridin. Indessen kann eine positive Entropie nicht mit dem postulierten Koordinationsschema (Abb. 3.1), beziehungsweise generell mit der Koordination externer Liganden an mononukleare pentakoordinierte Komplexe, in Einklang gebracht werden. Da bei der Koordination von Pyridin in jedem Fall Freiheitsgrade verloren gehen, kann ein solcher Prozess nur eine negative Entropie aufweisen. Dies ist auch bei den beiden anderen Systemen [Ni(salpn)] **1** und [Ni(salpnSbenz)] **2** der Fall. Hier werden negative Entropien erhalten, die mit den Erwartungen konform sind. Um die Ergebnisse der EVANS-NMR-Messungen zu überprüfen, bietet es sich an, eine analoge Titration mit Hilfe der UV/vis-Spektroskopie zu untersuchen. Wie zuvor wurden temperaturabhängige Pyridintitrationen durchgeführt. Dazu wurde bei einer Komplexkonzentration von 0.227 mmol/L gemessen und die erhaltenen Titrationskurven sind in Abbildung 3.14 gezeigt. Die Assoziationskonstanten,  $K_{1s}$  und  $K_2$ , für die beiden ablaufenden Prozesse wurden dabei über nicht-lineare Fits mit dem Koordinationsmodell I (Abb. 3.1) bestimmt (Tab. 3.10).

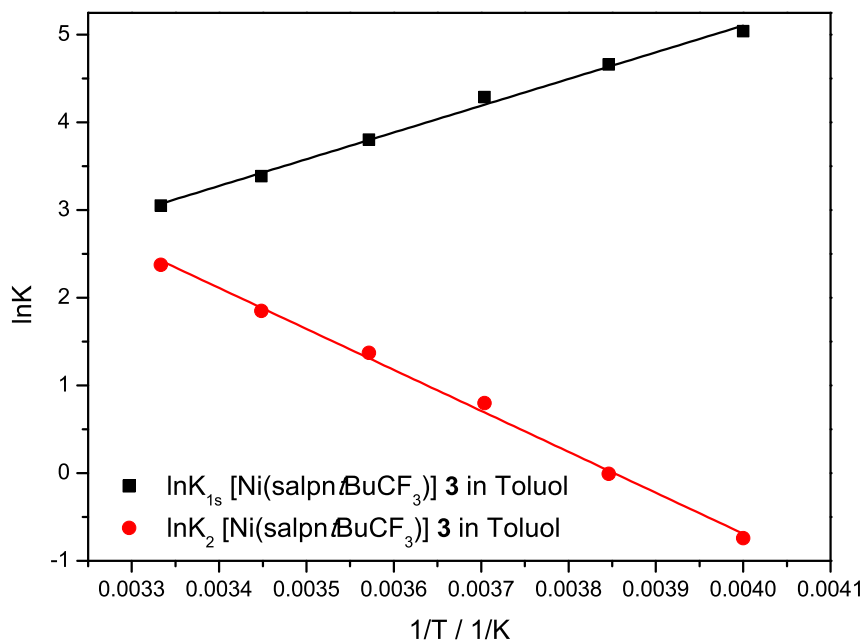
Wie bereits mehrfach erwähnt können aus der Temperaturabhängigkeit der Assoziationskonstanten sowohl die Reaktionsenthalpie als auch -entropie erhalten werden. Angewendet auf die ermittelten Assoziationskonstanten wurden die in Abbildung 3.15 dargestellten Geraden erhalten. Aus den Auftragungen konnten wie zuvor beschrieben die relevanten thermodynamischen Parameter erhalten werden. Diese sind in Tabelle 3.11 zusammengefasst und zum Vergleich die entsprechenden Werte aus der Messung nach EVANS mit aufgeführt. Für  $\Delta H_{1s}$  wird dabei ein Wert von -6.05 kcal/mol erhalten. Dieser liegt in der selben Größenordnung wie in der EVANS-NMR-Messung. Die Entropie  $\Delta S_{1s}$  liegt bei einem Wert von -14.1 cal/molK und ist damit ebenfalls dem Wert aus der EVANS-NMR-Messung ähnlich. Allerdings wird auch hier für  $\Delta H_2$  ein positiver Wert, 10.2 kcal/mol, berechnet. Außerdem wird eine sehr ähnliche positive Entropie  $\Delta S_2$  von 35.7 cal/molK berechnet.



### 3.2 Charakterisierung des koordinationsinduzierten Spinwechsels der Komplexe 1–4



**Abb. 3.14:** Mittels UV/vis-Spektroskopie erhaltene Titrationskurven von  $[\text{Ni}(\text{salpntBuCF}_3)] \mathbf{3}$  in Toluol mit Pyridin bei unterschiedlichen Temperaturen (250, 260, 270, 280, 290 und 300 K).



**Abb. 3.15:** Van't Hoff Auftragung zur Bestimmung der thermodynamischen Parameter der Koordination von Pyridin an  $[\text{Ni}(\text{salpn}t\text{BuCF}_3)] \mathbf{3}$  in Toluol mit Hilfe UV/vis-spektroskopischer Untersuchungen.

**Tab. 3.10:** Assoziationskonstanten  $K_{1s}$  und  $K_2$  sowie  $\beta$  ( $K_{1s} \cdot K_2$ ) von Pyridin an  $[\text{Ni}(\text{salpntBuCF}_3)] \mathbf{3}$  in Toluol bei unterschiedlichen Temperaturen (250, 260, 270, 280, 290 und 300 K) aus UV/vis-Messungen.

$T / \text{K}$	$K_{1s} / \text{L/mol}$	$K_2 / \text{L/mol}$	$\beta / \text{L}^2/\text{mol}^2$
250	155	0.478	73.8
260	106	0.994	105
270	73.1	2.22	162
280	44.9	3.94	177
290	29.6	6.36	188
300	21.2	10.8	228

**Tab. 3.11:** Thermodynamische Parameter des Komplexes  $[\text{Ni}(\text{salpntBuCF}_3)] \mathbf{3}$  in Toluol aus UV/vis Messungen im Vergleich mit den aus EVANS-Messungen stammenden Werten in Klammern.

Prozess	$\Delta H \text{ kcal/mol}$	$\Delta S \text{ cal/molK}$
1. Koordination von Pyridin	-6.05 (-4.77)	-14.1 (-10.1)
2. Koordination von Pyridin	+9.28 (+7.59)	+35.7 (+29.8)

Diese Diskrepanz zwischen den gemessenen Werten und den Erwartungen kann nun nur darauf zurückgeführt werden, dass die ablaufenden Reaktionsprozesse bei  $[\text{Ni}(\text{salpntBuCF}_3)] \mathbf{3}$  in der Realität von dem Koordinationsmodell I abweichen. Die naheliegendste Erklärung für die positiven Enthalpien und Entropien der zweiten Koordination von Pyridin ist, dass in Toluol ebenso wie in Chloroform Dimere auftreten, diese allerdings geringere Interaktion zeigen und daher im EVANS-NMR nicht als paramagnetisch erscheinen. Es ist möglich die Bildung eines diamagnetischen Dimers, durch einbeziehen der Dimerisierungskonstante im EST<sup>[268]</sup>, zu berücksichtigen und die Titrationskurven nach dem Koordinationsmodell IIb (Abb. 3.16) anzupassen. Die so erhaltenen Assoziationskonstanten  $K_{1s}$  und  $K_2$  sowie die Dimerisierungskonstante sind in Tabelle 3.12 aufgeführt.

Wie zuvor stimmen die ermittelten Konstanten aus den beiden Methoden gut überein. Die Werte aus den UV/vis-Messungen sind dabei jeweils leicht höher als die aus EVANS-NMR-Messungen ermittelten Daten. Für  $K_{1s}$  werden ähnliche Werte wie mit dem Koordinationsmodell I erhalten. Die Werte für  $K_2$  dagegen sind deutlich verschieden. Unabhängig von der Beobachtungsmethode wird so eine steigende Assoziationskonstante mit sinkender Temperatur ermittelt. Aus den Assoziationskonstanten können die in Abbildung 3.17 gezeigten van't Hoff Auftragungen aufgestellt werden und die thermodynamischen Parameter bestimmt werden (Tab. 3.13).

### 3.2 Charakterisierung des koordinationsinduzierten Spinwechsels der Komplexe 1–4

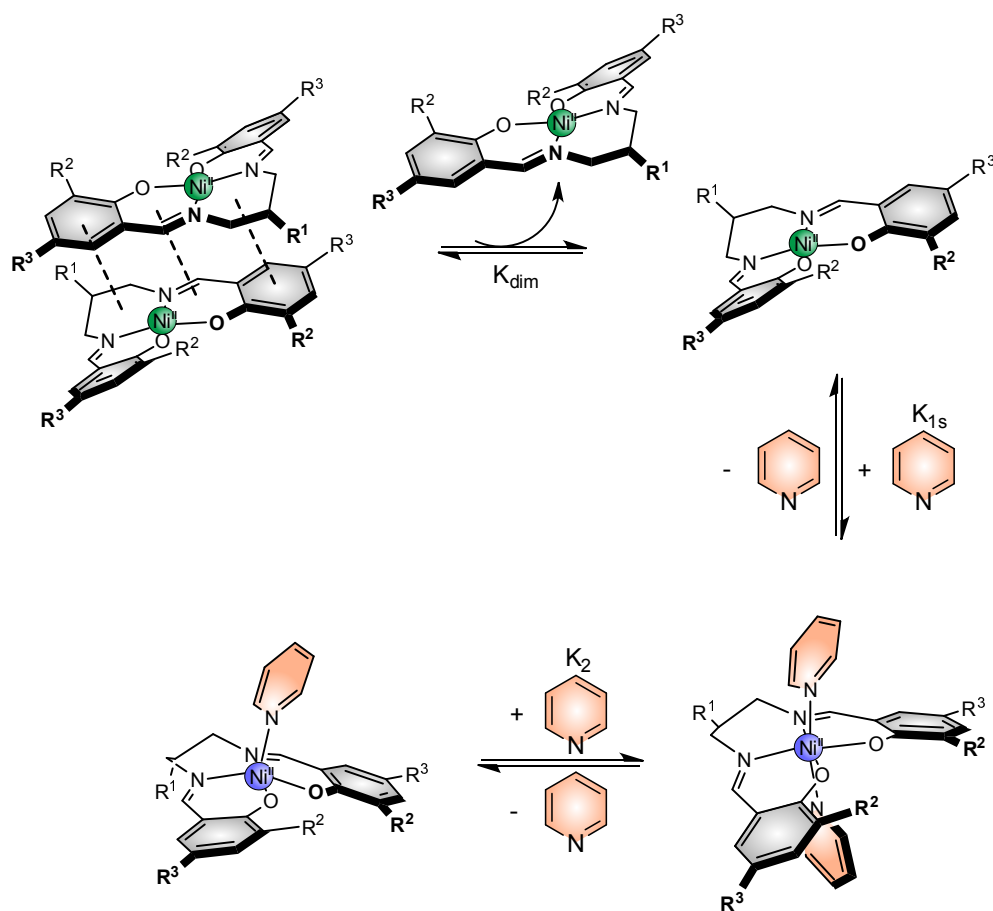
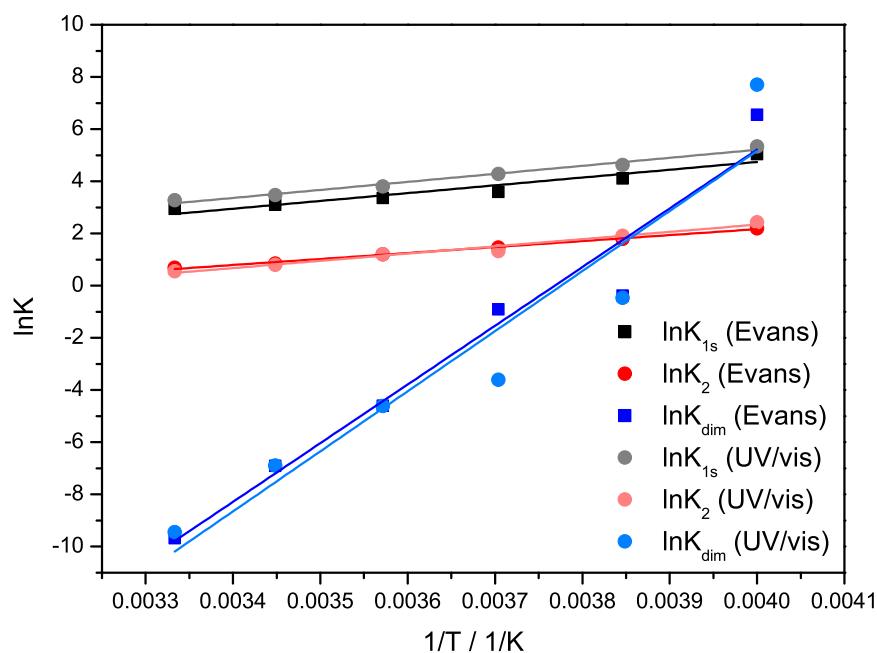


Abb. 3.16: Koordinationsmodell IIb unter Berücksichtigung eines diamagnetischen Dimers.

Tab. 3.12: Assoziationskonstanten und Dimerisierungskonstanten von  $[\text{Ni}(\text{salpntBuCF}_3)]$  **3** in Toluol. Im Vergleich sind die Werte der Bestimmung mittels EVANS-NMR-Spektroskopie sowie UV/vis-Spektroskopie gezeigt.

Methode	$T / \text{K}$	$K_{1s} / \text{L/mol}$	$K_2 / \text{L/mol}$	$\beta (K_{1s} \cdot K_2) / \text{L}^2/\text{mol}^2$	$K_{dim} / \text{L/mol}$
EVANS-NMR	250	156	9.01	1401	700
	260	61.0	6.04	368	0.686
	270	36.7	4.33	159	0.407
	280	29.0	3.33	96.5	0.0101
	290	22.4	2.33	52.0	0.00100
	300	19.1	2.00	38.2	6.32E-05
UV/vis	250	207	11.4	2366	2214
	260	102	6.77	692	0.631
	270	72.6	3.76	273	0.0272
	280	45.2	3.32	150	0.00997
	290	32.2	2.22	71.4	0.00102
	300	26.4	1.74	45.9	7.94E-05

Wird die Dimerisierung berücksichtigt, wird für alle Prozesse sowohl eine negative Enthalpie als auch eine negative Entropie erhalten. Dies ist mit dem angewendeten Koordinationsmodell konform und bestätigt implizit die Richtigkeit der Annahme von diamagnetischen Dimeren. Als weitere Prüfung des Modells wurden die Titrationskurven der Komplexe **1** und **2** zum Vergleich ebenfalls mit Hilfe des Koordinationsmodells IIb (Abb. 3.16) ausgewertet. Erwartet werden dabei Werte der Dimerisierungskonstante um 0 L/mol und nahezu gleiche Werte für  $K_{1s}$  und  $K_2$ , wie sie zuvor mit Hilfe des Koordinationsmodells I (Abb. 3.1) erhalten wurden. Erwartungsgemäß ist keine Dimerisierung bei den Komplexen [Ni(salpn)] **1** und [Ni(salpnSbenz)] **2** messbar. Es werden jeweils kaum unterschiedliche Werte für die einzelnen Konstanten erhalten und über den gesamten Temperaturmessbereich ist keine signifikante Dimerisierung zu beobachten (Tab. 3.14).



**Abb. 3.17:** Auftragung nach van't Hoff zur Bestimmung der thermodynamischen Parameter von [Ni(salpnzBuCF<sub>3</sub>)] **3** mit Pyridin in Toluol. Zum Vergleich sind die Daten mittels UV/vis- und EVANS-NMR-Spektroskopie dargestellt.

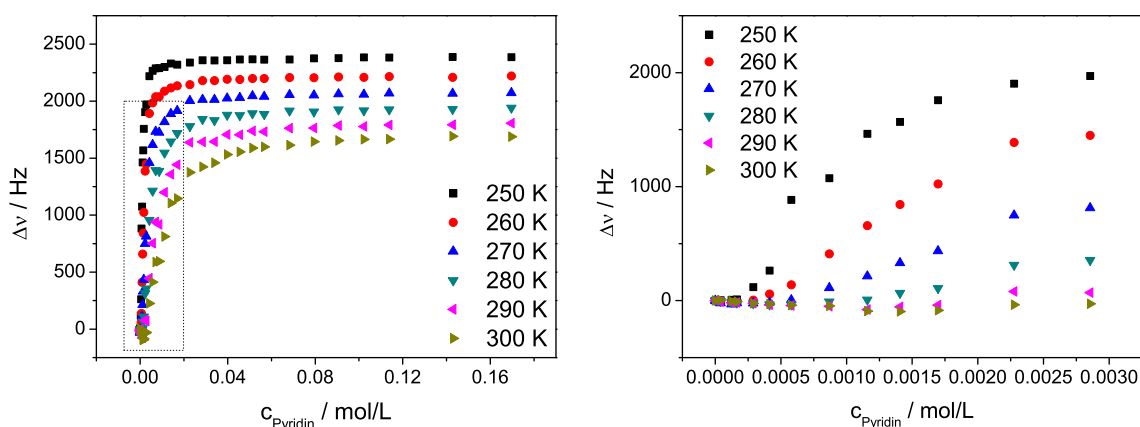
**Tab. 3.14:** Assoziationskonstanten  $K_{1s}$  und  $K_2$  sowie Dimerisierungskonstante  $K_{dim}$  von **1** und **2** ermittelt unter Anwendung des Koordinationsmodells IIb.

Komplex	$T / K$	$K_{1s} / L/mol$	$K_2 / L/mol$	$K_{dim} / L/mol$
[Ni(salpn)] <b>1</b>	250	17.9	11.1	0.316
	260	8.32	9.42	0.100
	270	4.59	8.42	0.0999
	280	2.43	7.49	0.0316
	290	1.36	6.94	0.0100
	300	0.93	6.17	0.000999
[Ni(salpnSbenz)] <b>2</b>	250	8.92	6.25	0.100
	260	5.17	5.09	0.0100
	270	2.87	4.62	0.00999
	280	1.71	4.06	4.64E-06
	290	1.26	3.74	1.38E-06
	300	0.90	3.28	2.60E-07

### 3.2.4 $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektroskopie

Um weitere Informationen bezüglich des Koordinationsgeschehens zu erhalten, wurde neben der Charakterisierung des Assoziationsverhaltens mittels UV/vis-Spektroskopie und EVANS-NMR-Spektroskopie an dem Komplex **3** auch paramagnetische  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektroskopie durchgeführt. Dazu wurden zuerst Spektren des Komplexes **3** zum einen in Toluol und zum anderen in Pyridin aufgenommen. Das Signal der Trifluoromethylengruppen liegt in Toluol bei  $-61.04$  ppm, während das Signal in Pyridin ins Hochfeld verschoben bei  $-65.55$  ppm liegt. Es ist in einer Titrationsreihe also zu erwarten, dass eine Verschiebung der Signallage ausgehend von der Signallage in reinem Toluol zu der in reinem Pyridin erfolgt. Es wurden Titrationsreihen bei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt (Abb. 3.18). Dazu wurde bei einer Komplexkonzentration von  $0.34$  mmol/L gemessen. Entgegen der Erwartung eine sukzessive Frequenzverschiebung ins Hochfeld zu beobachten, ist jedoch bei der Zugabe geringerer Mengen an Pyridin eine Änderung der Signallage ins Tieffeld zu beobachten (Abb. 3.18 rechts). Der Effekt tritt dabei vornehmlich bei  $300$  K auf.

Aus dem atypischen Verhalten der Signallage der Trifluoromethylengruppe kann geschlossen werden, dass zwei konkurrierende Einflüsse bei der Koordination von Pyridin an den Komplex vorliegen. Ein im Ausgangskomplex vorliegender Einfluss auf die Trifluoromethylengruppe bewirkt eine erhöhte Abschirmung der Kerne vom äußeren Magnetfeld und damit eine Verschiebung des Signals ins Hochfeld. Dieser Einfluss wird offenbar durch die Koordination von Pyridin zurückgedrängt, da es zu einer Tieffeldverschiebung, also einer Entschirmung der Kerne kommt. Dabei scheint zunächst der generelle Effekt der Koordination des Pyridins das Signal ebenfalls ins Hochfeld zu verschieben, geringer zu sein als der antagonistische Effekt des Lösens der zuvor vorliegenden Interaktion, sodass effektiv eine Verschiebung des Signals ins Tieffeld zu beobachten ist. Erst ab einer größeren Menge an Pyridin wird eine Hochfeldverschiebung erreicht und es folgt der typische Sättigungsverlauf wie in den zuvor gezeigten Titrationskurven (Abschnitte 3.2.1 und 3.2.2). Eine Verschiebung ins Hochfeld ist in der NMR-Spektroskopie darauf zurückzuführen, dass durch benachbarte Atome oder



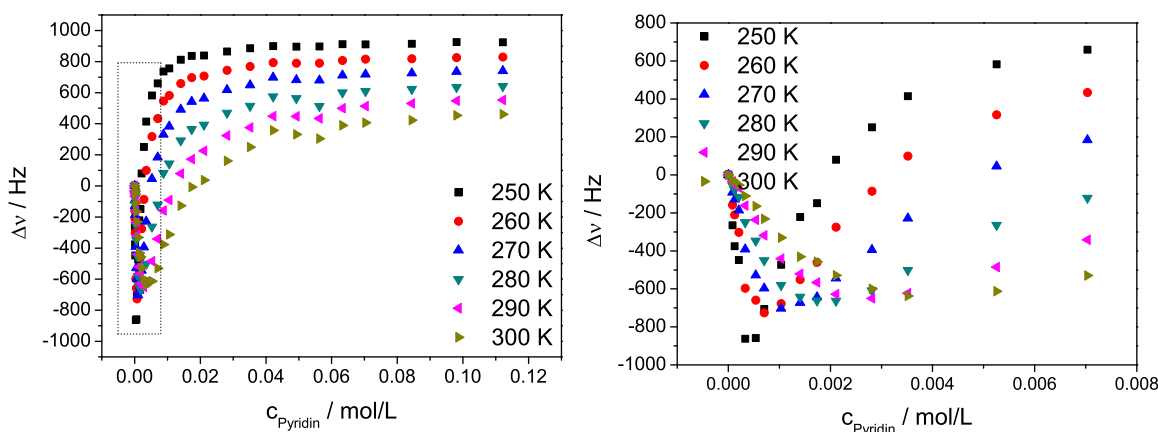
**Abb. 3.18:** Links: Titrationskurven von  $[\text{Ni}(\text{salpntBuCF}_3)]$  **3** mit Pyridin in Toluol bei unterschiedlichen Temperaturen (250, 260, 270, 280, 290 und 300 K). Rechts: Anfangsbereich der Titrationskurven von  $[\text{Ni}(\text{salpnCF}_3)]$  **4** in Toluol in Abhängigkeit der Pyridinkonzentration und der Temperatur.

Atomgruppen eine erhöhte Elektronendichte am untersuchten Kern vorliegt und die eigenen Magnetfelder der benachbarten Elektronen die Abschirmung des Kerns vom äußeren Magnetfeld verstärken. Daher ist auch ursprünglich zu erwarten gewesen, dass die Koordination des Pyridins zu einer Hochfeldverschiebung führt.

Koordiniert Pyridin, wird die Elektronendichte am Nickelzentrum erhöht. Diese Erhöhung der Elektronendichte wirkt sich dementsprechend auch auf die koordinierte Plattform aus, sodass an der Trifluoromethylengruppe ebenfalls eine erhöhte Elektronendichte und damit verstärkte Abschirmung zu beobachten ist. Eine potentielle Interaktion, die einen elektronenschiebenden Effekt auf die Trifluoromethylengruppe haben könnte, ohne dass eine Koordination von Pyridin stattfindet, wäre eine Interaktion dieser Gruppe mit dem Lösungsmittel oder aber einem benachbarten Komplexmolekül. Wahrscheinlicher ist hier eine Interaktion mit einem zweiten Komplexmolekül. Die Bildung von Dimeren im Kristall ist für Salicylideniminat-Komplexe bekannt und konnte bereits in den EVANS- und UV/vis-Messungen in den Abschnitten 3.2.2 und 3.2.1 nachgewiesen werden. Wie zuvor in Abschnitt 3.1 beschrieben, weist der Komplex **3** im Kristall  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen auf, sodass Dimere vorliegen. Es ist nun anzunehmen, dass die Dimere so stark interagieren, dass in Lösung immer noch Dimere zu finden sind.<sup>[254]</sup> Es ist bisher noch keine solche Interaktion in Lösung publiziert worden.

Auf Grund der  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen scheint Elektronendichte auf die Trifluoromethylengruppe übertragen zu werden, woraus der paramagnetische Shift des Signals des reinen Komplexes **3** resultiert. Für den zweiten fluorierten Komplex  $[\text{Ni}(\text{salpnCF}_3)]$  **4** wird ein ähnliches Verhalten beobachtet. Dies bestätigt die Annahme, dass eine Dimerisierung auf Grund der Einführung von elektronenziehenden Trifluoromethylengruppen stattfindet. Auf Grund des sterischen Anspruchs der *tert*-Butyl-Gruppen in  $[\text{Ni}(\text{salpntBuCF}_3)]$  **3**, der bei  $[\text{Ni}(\text{salpnCF}_3)]$  **4** wegfällt, sollte die Dimerisierung bei **4** sogar noch höher sein. Das Signal der Trifluoromethylengruppe liegt bei  $[\text{Ni}(\text{salpnCF}_3)]$  **4** in Chloroform bei  $-61.85$  ppm und in Pyridin bei  $-63.09$  ppm. Insgesamt wird eine geringere maximale Änderung der chemischen Verschiebung durch die Koordination erreicht. Die erhaltenen Änderungen der Resonanzfrequenz der Trifluoromethylengruppen der Komplexe **4** und **3** sind also nicht direkt miteinander vergleichbar.

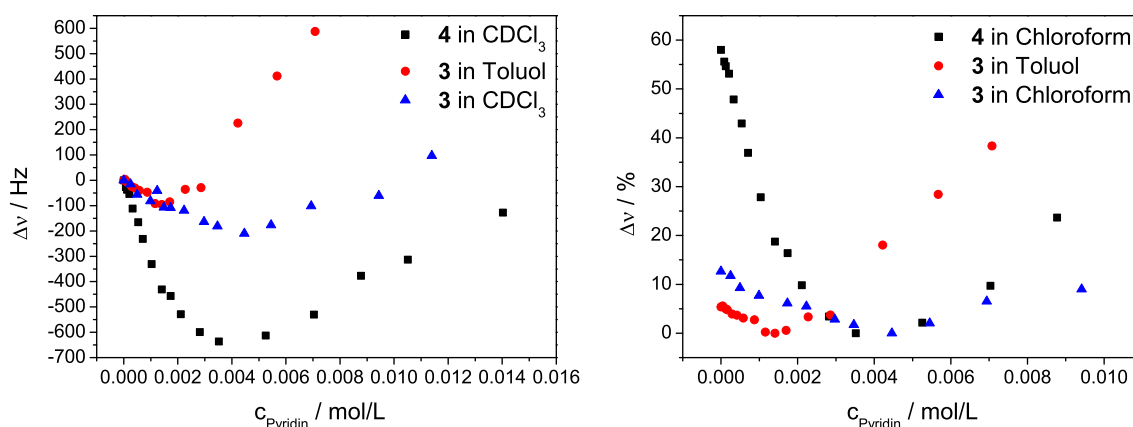
In Abbildung 3.19 ist die Änderung der Frequenz des  $^{19}\text{F}$ -NMR-Signals von **4** in Chloroform in Abhängigkeit der Pyridinkonzentration und der Temperatur gezeigt, wobei der auffällige Anfangsbereich rechts vergrößert dargestellt ist. Es wird offensichtlich, dass auch hier derselbe Effekt wie bei  $[\text{Ni}(\text{salpntBuCF}_3)]$  **3** auftritt. Sollte auch keine direkte Vergleichbarkeit vorliegen, so erscheint es dennoch als gerechtfertigt, bei den beobachteten Änderungen der  $^{19}\text{F}$ -NMR-Resonanzfrequenzen davon auszugehen, dass bei  $[\text{Ni}(\text{salpnCF}_3)]$  **4** ein größerer Anteil der Komplexmoleküle in dimerisierter Form vorliegt. Der Tieffeldshift ist bei allen Temperaturen überaus deutlich. Allerdings könnte es sich bei dieser Beobachtung auch um einen Effekt der unterschiedlichen Lösungsmittel handeln. Dies ist ebenfalls naheliegend, da bereits in den Abschnitten 3.2.2 und 3.2.1 gezeigt wurde, dass das Lösungsmittel einen gravierenden Einfluss auf das Koordinationsgeschehen besitzt.



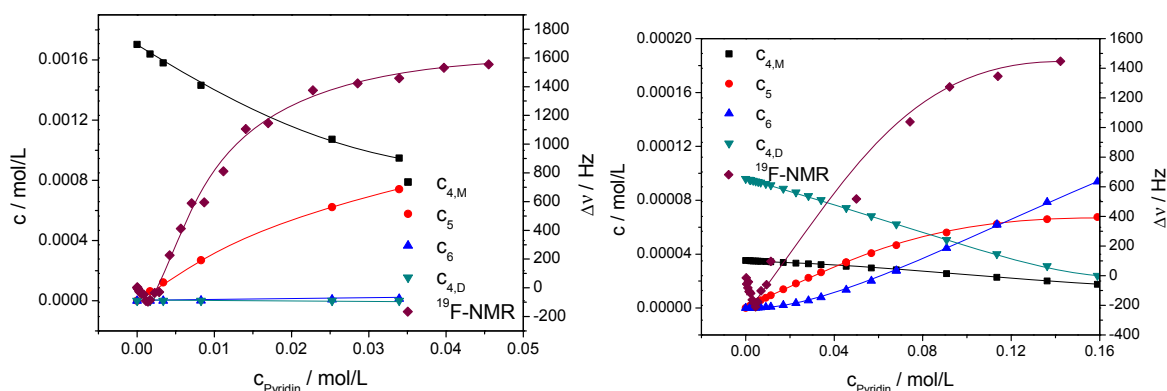
**Abb. 3.19:** Links: Titrationskurven von  $[\text{Ni}(\text{salpnCF}_3)]$  **4** mit Pyridin in Chloroform bei unterschiedlichen Temperaturen (250, 260, 270, 280, 290 und 300 K). Rechts: Anfangsbereich der Titrationskurven von  $[\text{Ni}(\text{salpnCF}_3)]$  **4** in Chloroform in Abhängigkeit der Pyridinkonzentration und der Temperatur.

Um zu ermitteln, ob es sich bei der scheinbar gesteigerten Dimerisierung bei  $[\text{Ni}(\text{salpnCF}_3)]$  **4** um einen Lösungsmittelleffekt oder den fehlenden Einfluss der *tert*-Butyl-Gruppen handelt, wurden Titrations von  $[\text{Ni}(\text{salpntBuCF}_3)]$  (**3**) in Chloroform wiederholt.  $[\text{Ni}(\text{salpnCF}_3)]$  **4** ist in Toluol unlöslich und konnte nicht ebenfalls zum Vergleich erneut gemessen werden.

Die Resultate der  $^{19}\text{F}$ -NMR-Messreihe in Chloroform sind im Vergleich zu der in Toluol sowie die Resultate der Messung an  $[\text{Ni}(\text{salpnCF}_3)]$  **4** sind in Abbildung 3.20 gezeigt. Die Messung bestätigt die Ergebnisse der EVANS- und UV/vis-Messungen, dass das Lösungsmittel einen deutlichen Effekt auf die Dimerisierung besitzt. Die prozentuale Änderung der Frequenzverschiebung durchläuft in Chloroform ein Minimum bei einer Pyridinkonzentration von 4.49 mmol/L, während in Toluol diese bei einer Konzentration von 1.41 mmol/L vorliegt. Des Weiteren kann eine höhere Differenz ohne eine Pyridinzugabe gegenüber dem Minimum in Chloroform beobachtet werden, sodass davon ausgegangen werden kann, dass zunächst ein höherer Dimeranteil vorhanden ist und die Dimere zudem langsamer aufgebrochen werden. Es scheint jedoch in  $[\text{Ni}(\text{salpnCF}_3)]$  **4** unabhängig vom Lösungsmittel ein höheres Maß an Dimerisierung vorzuliegen. Insgesamt kann also festgestellt werden, dass offenbar sowohl die *tert*-Butyl-Gruppe als auch das Lösungsmittel einen signifikanten Einfluss auf die Dimerbildung besitzen.



**Abb. 3.20:** Vergleich der Titrationskurven im Anfangsbereich der beiden Komplexe **3** (in Chloroform und Toluol) und **4** (in Chloroform) mit Pyridin bei 300 K. Links: Auftragung der Frequenzverschiebungen, rechts: Auftragung des prozentualen Anteils der maximalen Verschiebung.

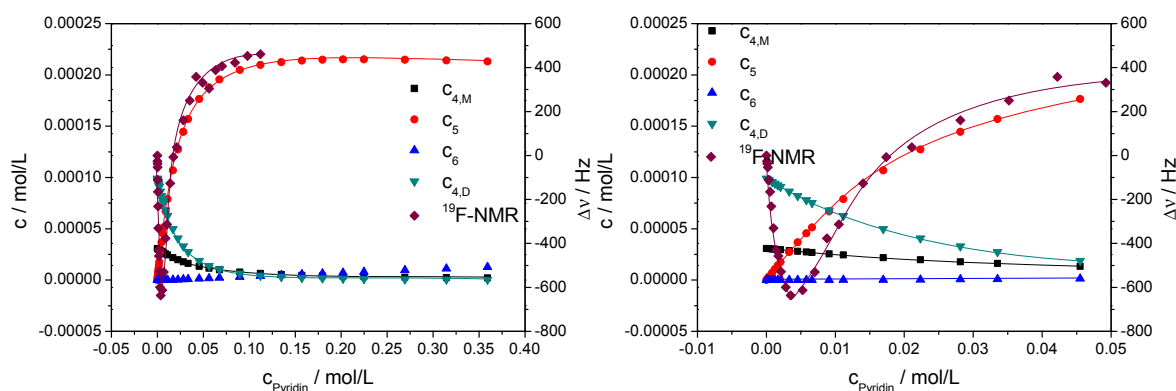


**Abb. 3.21:** Links: Konzentrationsverläufe der Spezies von  $[\text{Ni}(\text{salpntBuCF}_3)]$  **3** während der EVANS-NMR-Titration bei 300 K in Toluol im Vergleich mit dem Titrationsverlauf, der mittels  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektroskopie erhalten wurde. Rechts: Konzentrationsverläufe der Spezies von  $[\text{Ni}(\text{salpntBuCF}_3)]$  **3** während der UV/vis-Titration bei 300 K in Dichlormethan im Vergleich mit dem Titrationsverlauf, der mittels  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektroskopie in Chloroform erhalten wurde.

Es ist auffällig, dass bei den Messungen mittels paramagnetischer  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektroskopie bei  $[\text{Ni}(\text{salpntBuCF}_3)]$  **3** die Sättigung deutlich früher eintritt als bei den EVANS- und UV/vis-Messungen, der auftretende Paramagnetismus scheint daher nur einen untergeordneten Einfluss auf die Signallage der Trifluoromethylengruppen zu haben. Zudem erscheint das Maximum der Negativ-Verschiebungen in einem Konzentrationsbereich, in dem keine der entstehenden Spezies (quadratisch-pyramidalen und oktaedrischen Komplex) zu einer korrelierenden Konzentration im Gleichgewicht vorhanden ist. Dazu sind in Abbildung 3.21 die entsprechenden Speziesdiagramme, die mit Hilfe des EST<sup>[268]</sup> angefertigt wurden, im Vergleich mit dem Titrationsverlauf der  $^{19}\text{F}$ -NMR-Messungen gezeigt.



## 3.2 Charakterisierung des koordinationsinduzierten Spinwechsels der Komplexe 1–4

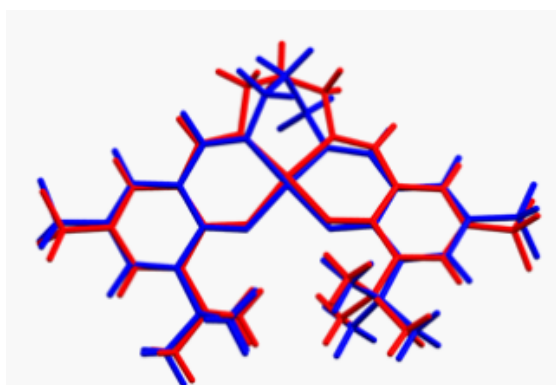


**Abb. 3.22:** Links: Konzentrationsverläufe der unterschiedlichen Spezies von  $[\text{Ni}(\text{salpnCF}_3)]$  **4** während der UV/vis-Titration bei 300 K in Dichlormethan im Vergleich mit dem Titrationsverlauf, der mittels  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektroskopie in Chloroform erhalten wurde. Rechts: Vergrößerung des Anfangsbereichs der Titration.

Bei dem Komplex  $[\text{Ni}(\text{salpnCF}_3)]$  **4** kann dagegen eine gute Übereinstimmung des Titrationskurvenverlaufs mit dem Anstieg der Konzentrationen der quadratisch-pyramidalen und oktaedrischen Spezies beobachtet werden (Abb. 3.22). Die negative Verschiebung lässt sich jedoch nicht direkt mit einer der Spezies korrelieren. Es wäre möglich, dass diese auf die Bildung eines Addukts von Pyridin am Dimer herrührt, welches im Modell nicht berücksichtigt wird. Die  $^{19}\text{F}$ -NMR Untersuchungen bestätigen so das Vorhandensein von Dimeren bei fluoridierten Komplexen. Es wird jedoch deutlich, dass das angenommene Modell noch Unzulänglichkeiten aufweist. Die negative Frequenzverschiebung kann keiner Spezies zugeschrieben werden, die in den angewendeten Modellen berücksichtigt wurde.

### 3.2.5 Quantenchemische Berechnungen

Es wurden neben den experimentellen Untersuchungen auch quantenchemische Berechnungen mittels Dichtefunktionaltheorie mit Gaussian 09<sup>[278]</sup> durchgeführt. Es wurden dabei Geometrieoptimierungen mit dem PBE-Funktional und dem Basissatz def2-SVP angestellt und single-point Rechnungen angeschlossen, wobei das B3LYP-Funktional und der def2-TZVP-Basissatz angewendet wurde. Es wurden jeweils die quadratisch-planaren, quadratisch-pyramidalen und oktaedrischen Komplexe optimiert sowie der Ligand Pyridin. Um eine Aussage auf Basis der Berechnungen machen zu können, ob eine koordinationsinduzierte Spinänderung stattfinden kann, wurde jeweils die Summe der Energien bzw. Entropien der einzelnen Moleküle mit dem jeweiligen Koordinationsprodukt verglichen. Für den Komplex  $[\text{Ni}(\text{salpn}t\text{BuCF}_3)]$  (**3**) wurde die Geometrieoptimierung auf der Grundlage der Kristallstruktur (Abb. 3.1) durchgeführt. Es zeigt sich in einem Overlay der DFT-basiert optimierten Struktur und der Kristallstruktur (Abb. 3.23), dass eine gute Übereinstimmung erzielt werden kann, weshalb davon ausgegangen wurde, dass die weiteren Komplexe ebenso gut optimiert werden konnten. Die größten Abweichungen der beiden Strukturen sind in den flexibelsten Bereichen des Moleküls zu finden, d. h. bei der  $C_3$ -Brücke und den *tert*-Butyl-Gruppen. Dies ist zu erwarten und daher tolerierbar.



**Abb. 3.23:** Overlay der berechneten Struktur (PBE/def2-SVP) (blau) und der Kristallstruktur (rot).

In Tabelle 3.15 sind die erhaltenen theoretischen thermodynamischen Parameter im Vergleich mit den experimentellen Daten zusammengefasst.

**Tab. 3.15:** Theoretische thermodynamische Parameter im Vergleich mit den experimentellen Daten der Komplexe **1–4**. Die experimentellen Daten sind dabei jeweils in Klammern angegeben.

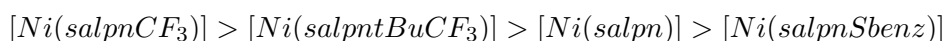
Komplex	LM	Met.	$\Delta H_{1s}$ (theo)/ kcal/mol	$\Delta H_{1s}$ (exp)/ kcal/mol	$\Delta H_2$ (theo)/ kcal/mol	$\Delta H_2$ (exp)/ kcal/mol	$\Delta H_2'$ (theo)/ kcal/mol
<b>1</b>			-6.70	-8.93	-12.3	-1.77	-2.66
<b>2</b>			-6.56	-6.95	-10.9	-1.83	-6.58
<b>3</b>	CDCl <sub>3</sub>	EST		-7.96		-7.53	
		Verd.	-6.83	-7.57	-12.1	-4.98	-5.49
	Tol.	EVANS- NMR		-5.87		-5.97	
		UV/vis		-6.11		-5.52	
<b>4</b>			-100		-105		-3.40

Die berechneten Enthalpien spiegeln die experimentell gefundenen Tendenzen wieder. Es werden für alle Komplexe (**1**, **2** und **3**) jeweils relativ ähnliche Enthalpien gefunden, insbesondere für die Koordination des ersten Moleküls Pyridin. Dies stimmt mit den experimentellen Befunden überein, wobei hier jeweils stärker negative Enthalpien ermittelt wurden. Für  $\Delta H_2$  gilt wiederum umgekehrt, dass die experimentellen Enthalpien weniger negativ sind als die berechneten. Insgesamt liegen deutlich größere Abweichungen zwischen den gefundenen und den berechneten Enthalpiewerten für  $\Delta H_2$  als für  $\Delta H_{1s}$  vor. Auf Grund dessen wurde eine Koordination des Lösungsmittels auf die erste Koordination von Pyridin folgend in Betracht gezogen. Sodass die zweite Assoziation von Pyridin real einen Ligandenaustausch darstellen würde, bei dem mit einer geringer negativen Enthalpie zu rechnen wäre. Entsprechende DFT-Kalkulationen erwiesen eine deutlich Tendenz der Systeme zu einer solchen Assoziation des Lösungsmittels Chloroform mit Werten von  $-9.64$  kcal/mol für **1**,  $-4.32$  kcal/mol für **2**,  $-6.61$  kcal/mol für **3** und  $-101$  kcal/mol für **4**. Die resultierenden Enthalpien der des Austauschs von Chloroform durch Pyridin liegen bei  $-2.66$  kcal/mol (**1**),  $-6.58$  kcal/mol (**2**),  $-5.49$  kcal/mol (**3**) und  $-3.40$  kcal/mol (**4**). Diese Werte ähneln den gefundenen Enthalpien wesentlich deutlicher, sodass davon ausgegangen werden kann, dass in der Realität tatsächlich

ein Ligandenaustausch in Folge einer Koordination des Lösungsmittels (Chloroform) stattfindet. Die berechneten Enthalpien für **4** können mit keinen experimentellen Ergebnissen verglichen werden, weichen aber in der Größenordnung deutlich von den Werten der übrigen Komplexe ab. Es konnte zwar festgestellt werden, dass der Komplex bei Raumtemperatur eine höhere erste Assoziationskonstante besitzt, doch es ist unwahrscheinlich, dass eine solche Differenz in den Enthalpien zu den anderen Komplexen vorliegt. Im Vergleich der Berechnungen von DOMMASCHK *et al.* [3] zu den untersuchten Porphyrin- und Chlorin-Komplexen kann festgestellt werden, dass für Salpn-Komplexe größere Abweichungen zwischen den berechneten und experimentellen Ergebnissen vorliegen. Nichtsdestotrotz können Reaktivitätsabstufungen korrekt wiedergegeben und beim Design von funktionalen Systemen hilfreich sein.

### 3.3 Zusammenfassung der Ergebnisse der Untersuchung der tetradentaten CISSS-Systeme 1–4

Die Synthese der Komplexe **2**, **3** und **4** konnte erfolgreich durchgeführt werden. Bei der Charakterisierung der selbigen sowie des bereits bekannten [Ni(salpn)] **1** konnte festgestellt werden, dass eine Koordination von Pyridin unter Änderung des Spinzustands des Nickel(II)-zentrums vom Singulett- in den Triplettzustand stattfindet. Damit konnte bestätigt werden, dass die Komplexe **1**, **2**, **3** und **4** den CISSS-Effekt zeigen. Die erhaltenen thermodynamischen Parameter, insbesondere die relevante Enthalpie der Koordination des ersten Moleküls Pyridin unter der Bildung des quadratisch-pyramidalen Komplexes, sprechen bei allen Komplexen dafür, dass diese als Plattformen für möglich LD-CISSS-Systeme geeignet sind. Alle Komplexe zeigen einen höheren Enthalpiegewinn im Vergleich zum korrespondierenden Porphyrin-System [NiTPPF<sub>20</sub>], das als Richtobjekt herangezogen wurde. Aus den ermittelten Assoziationskonstanten und thermodynamischen Parametern konnte des Weiteren eine Reaktivitätsabstufung zwischen den Komplexen aufgestellt werden.



Je nach dem, welche Substituenten im Molekül vorhanden waren, konnten unterschiedliche Eigenschaften beobachtet werden. Bei einer Substitution des Stammsystems [Ni(salpn)] **1** an der Propylenbrücke des Salpn-Liganden mit einer Thiobenzylethergruppe wurden geringere Assoziationskonstanten gemessen. Die resultierenden thermodynamischen Parameter waren ebenfalls denen des Stammsystems hinsichtlich einer Anwendung in einem LD-CISSS-System unterlegen. Es ist jedoch grundsätzlich notwendig eine solche Derivatisierung einzuführen, da dies die sinnvollste Möglichkeit darstellt, einen photoschaltbaren Liganden mit dem Grundgerüst zu verknüpfen. Es ist daher vorteilhaft, dass bei einer Derivatisierung des Salpn-Liganden mit elektronenziehenden Gruppen, wie die angewendeten Trifluoromethylengruppen zu erhöhten Assoziationskonstanten führen. Werden in ein LD-CISSS-System also solche Gruppen eingebracht, so kann davon ausgegangen werden, dass dieses in der Lage ist, ein Azopyridin zu binden. Die Einführung der Trifluoromethylengruppen kann jedoch auch zu einem komplizierteren Koordinationsgeschehen führen. Es muss in diesem Sinne damit gerechnet werden, dass möglicherweise auch eine Dimerisierung und Selbstassoziation im LD-CISSS-System stattfinden kann. Eine Koordination des Azopyridins sollte gegenüber der

Dimerisierung bevorzugt werden, da diese intramolekular stattfindet, allerdings kann es mitunter zu dem Effekt kommen, dass das System ohne eine licht-getriebene Koordination des Azopyridins paramagnetisch vorliegt und daher ein geringerer Schalteffekt und keine optimale Ausbeute der möglichen Änderung des Magnetismus zustande kommt. Dies würde die Funktionalität als mögliches Kontrastmittel deutlich beeinträchtigen. Die parallel durchgeführten quantenchemischen Berechnungen bestätigen die Tendenzen zwischen den Komplexen und die absoluten Werte der berechneten und gemessenen thermodynamischen Parameter sind relativ ähnlich, sodass die Aussage getroffen werden kann, dass eine DFT-basierte Evaluation eines potentiellen LD-CISS-Systems möglich ist.

## 4 Entwicklung eines nicht-porphyrin basierten LD-CISSS-Systems mit tetradentatem Grundgerüst

Basierend auf den Ergebnissen bezüglich der in Kapitel 3 untersuchten Modellkomplexe sowie auf der DFT-basierten Evaluation von BENEDIKT FLÖSER wurde Komplex **5** (Abb. 4.1) als Zielkomplex für ein nicht-porphyrin basiertes LD-CISSS-System definiert. Im Folgenden werden die Synthesestrategien zum Zielkomplex vorgestellt sowie die erhaltenen (Zwischen-)Produkte charakterisiert.

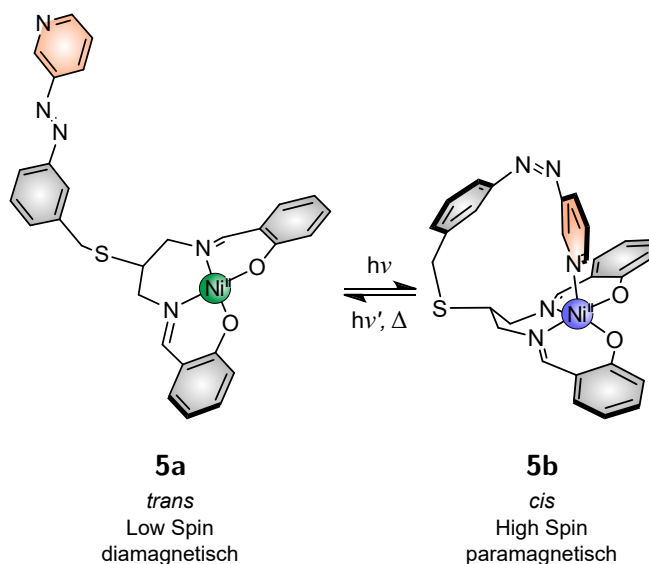
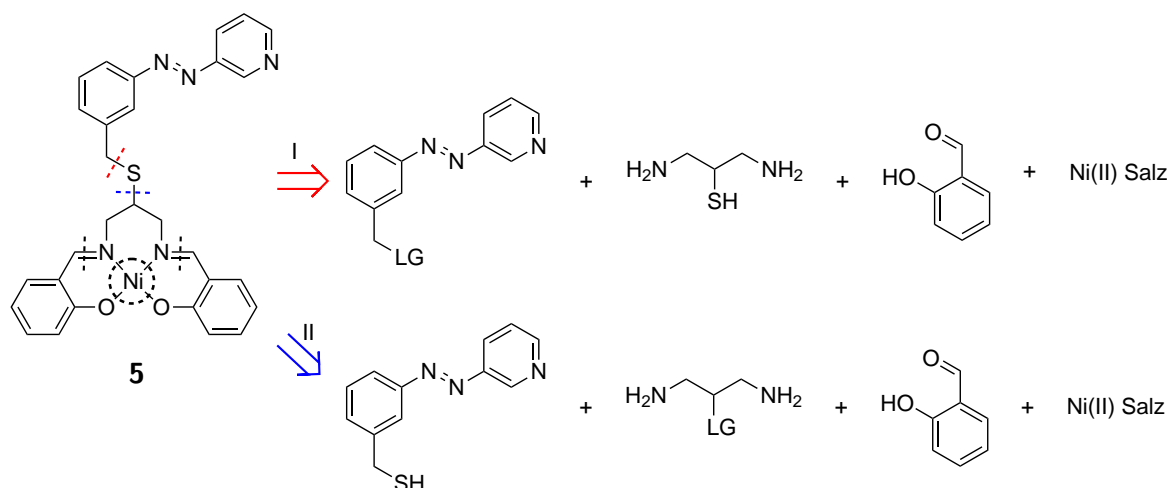


Abb. 4.1: Zielkomplex **5** für ein nicht-porphyrin basiertes LD-CISSS-System für den möglichen Einsatz als funktionales MRT-Kontrastmittel.

### 4.1 Synthesestrategien zum photoschaltbaren Komplex *N,N'*-[Bis(salicyliden)-2-benzylthio-3(3-pyridylazo)]-1,3-propylendiiminickel(II) (**5**)

Retrosynthetisch betrachtet kann der gewünschte Komplex **5** über verschiedene Routen und Komponenten erhalten werden. Dazu sind zwei Alternativen in Schema 4.1 gezeigt. Der Ligand sollte immer aus einer Azokomponente und dem Aminbaustein des Grundgerüsts aufgebaut werden, wobei nach der Kupplung dieser Komponenten die Iminkondensation zum Liganden stattfinden sollte.



**Schema 4.1:** Retrosynthetische Strategien I und II zum Erhalt des Zielkomplexes 5.

#### 4.1.1 Synthesestrategie I

Aus vorhergehenden Arbeiten ist hinreichend bekannt, dass die Bildung der Azoverbindung deutlich durch voluminöse Reste an den Kupplungskomponenten beeinträchtigt oder unterbunden wird.<sup>[242]</sup> Demzufolge ist es sinnvoll, wie hier, zunächst die Azoverbindung herzustellen und die weitere Derivatisierung im Anschluss vorzunehmen. Generell sind Azoverbindungen über eine Vielzahl an Kupplungsvarianten zugänglich. Zu diesen Varianten zählen:

- Azokupplung
- MILLS-Reaktion
- WALLACH-Reaktion
- Reduktive Kupplung
- Oxidative Kupplung

und diverse weniger verbreitete Varianten.<sup>[165]</sup> Bei der Azokupplung reagieren elektronenarme Diazoniumsalze mit elektronenreichen Spezies, die elektronenschiebenden Substituenten wie etwa Amin- oder Hydroxylgruppen tragen. Werden Phenole eingesetzt, müssen diese allerdings deprotoniert vorliegen, da sie sonst keine ausreichende Nukleophilie zeigen. Dies widerspricht jedoch den optimalen Bedingungen für die Bildung und Reaktivität der Diazoniumsalze. Werden die Bedingungen zu basisch, bildet sich aus dem Diazoniumsalz das entsprechende Diazohydroxid und die Reaktion wird unterbunden. Nach der Azokupplung ist die MILLS-Reaktion die bekannteste Variante, um eine Azoverbindung zu erhalten. Dabei wird von einer Nitroso- und einer Aminkomponente ausgegangen. Nitrosoverbindungen können sehr gut mittels Oxone<sup>®</sup> (2 KHSO<sub>5</sub>·KHSO<sub>4</sub>·K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) in einem Zweiphasengemisch von Dichlormethan und Wasser aus den entsprechenden Aminverbindungen erhalten werden.<sup>[279, 280]</sup> Der Einsatz des zweiphasigen Gemisches stellt sicher, dass die Nitrosokomponente, welche gemeinhin weniger wasserlöslich ist, aus der Reaktionsmischung ausfällt und keine unerwünschten Nebenreaktionen wie etwa die Reaktion mit dem Aminprecursor oder dem *N*-Arylhydroxylamin, eingeht.

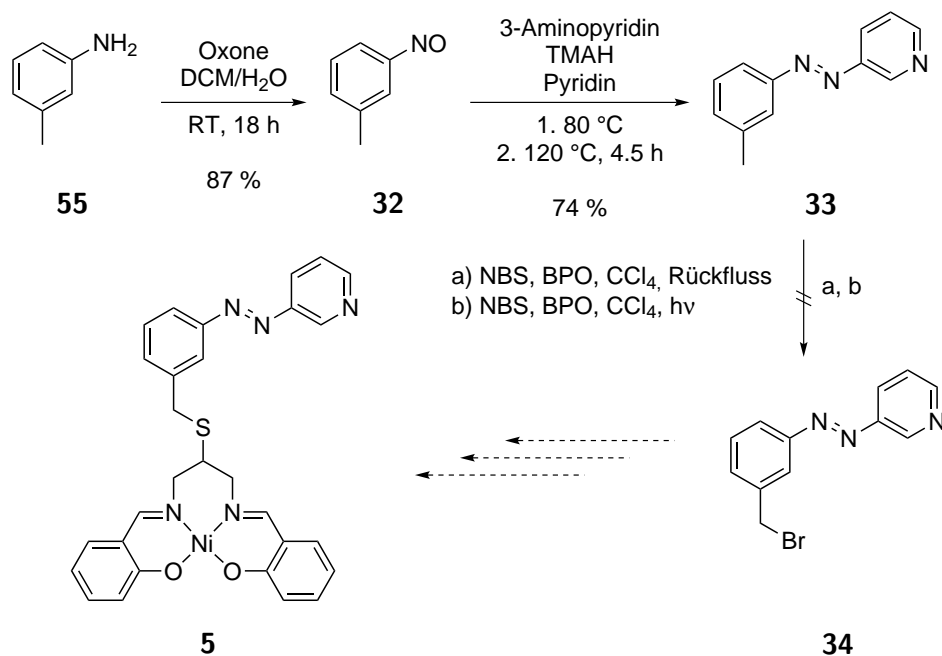
Klassischerweise wird die Kondensation der beiden Komponenten zur Azoverbindung unter sauren Bedingungen (Eisessig) erreicht.<sup>[281, 282]</sup> Die Bedingungen können jedoch variiert werden und die Kupplung kann auch unter basischen Bedingungen durchgeführt werden. Dies ist bei der Synthese von Azopyridinen notwendig, da die Aminopyridinkomponenten andernfalls meist zu wenig reaktiv sind. Eine weitere Möglichkeit zur Synthese von Azoverbindungen stellt die WALLACH-Reaktion dar. Dabei wird ein Azoxybenzol durch Zugabe von Säure in ein 4-hydroxy- oder in ein 2-hydroxy-substituiertes Azoderivat überführt. Welches Umlagerungsprodukt erhalten wird, ist dabei von den Reaktionsbedingungen sowie den vorhandenen Substituenten abhängig.<sup>[283, 284]</sup> Die Azoxyverbindung kann beispielsweise in einer Reduktion von Nitrobenzol mit ethanolischer Natriumhydroxid/Acetaldehyd-Lösung<sup>[285]</sup> oder durch Oxidation von Anilin mit Wasserstoffperoxid oder mit einem Permangansäure/Formaldehyd-Gemisch<sup>[286]</sup> generiert werden. Bei der reduktiven Azokupplung werden Nitrobenzole mit Reduktionsmitteln, wie zum Beispiel Lithiumaluminiumhydrid, umgesetzt.<sup>[287]</sup> Es können dabei jedoch nur symmetrische Kupplungsprodukte erhalten werden. Dasselbe gilt für die oxidative Azokupplung, bei der die Oxidation von aromatischen Aminen zu den gewünschten Azoverbindungen führt.

Es wurde zuerst versucht die Azokomponente mit einer guten Abgangsgruppe zu erhalten, um diese anschließend in einer nukleophilen Substitution mit dem Thiol **20** zu verknüpfen (Schema 4.2). Zur Synthese des Azopyridins steht im Grunde nur die basische MILLS-Reaktion zur Verfügung. Dementsprechend wurde ausgehend von *m*-Toluidin (**55**) die entsprechende Nitrosokomponente **32** durch Oxidation mit Oxone<sup>®</sup> analog zu einer Vorschrift von PRIEWISCH *et al.*<sup>[279]</sup> hergestellt. Diese konnte im Anschluss mit 3-Aminopyridin in Pyridin und unter Zugabe von 25 %-iger Tetramethylammoniumhydroxidlösung umgesetzt werden, sodass die Azoverbindung **33** erhalten wurde. Die Methylgruppe sollte bromiert werden, sodass eine geeignete Abgangsgruppe erhalten werden sollte. Die radikalische Bromierung wurde analog zu verschiedenen Synthesevorschriften<sup>[288, 289]</sup> versucht, ohne jedoch das gewünschte Produkt zu liefern.

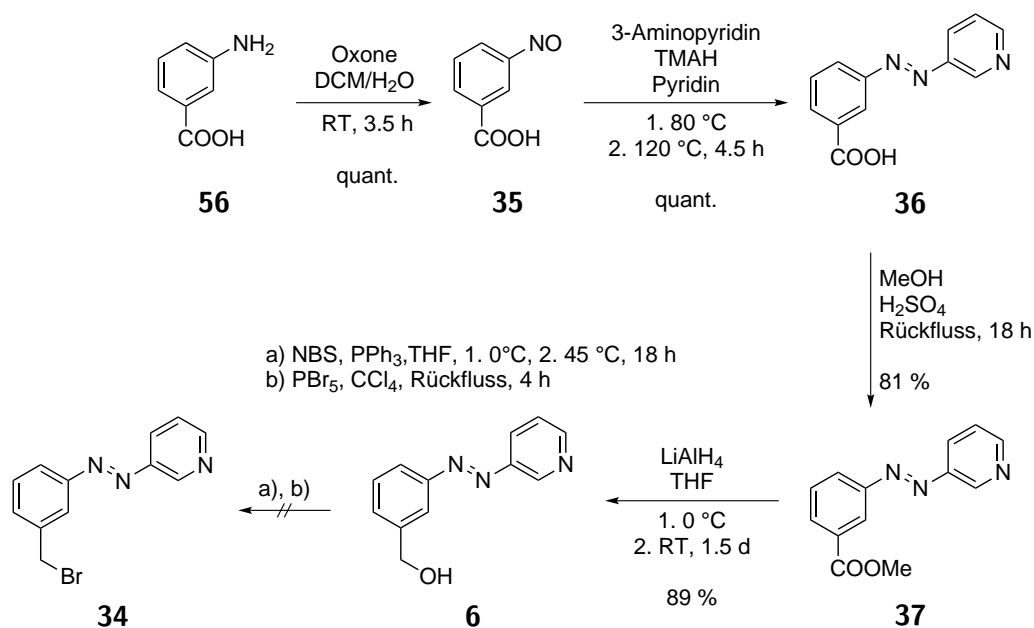
Daher wurde diese Variante verworfen und es wurde versucht mittels der in Schema 4.3 gezeigten Variation die erforderliche Azokomponente zu erhalten und mit dem Thiol **20** umzusetzen. Dazu wurde anstatt von *m*-Toluidin (**55**) von 3-Aminobenzoessäure (**56**) ausgegangen und nach einer Vorschrift von PRIEWISCH *et al.*<sup>[279]</sup> die Nitrosokomponente **35** synthetisiert. In der nachfolgenden MILLS-Reaktion wurde die Azoverbindung **36** erhalten. Diese wurde im Anschluss unter saurer Katalyse mit Methanol verestert, sodass **37** erhalten wurde. Der Ester **37** konnte dann zum Alkohol **6** mit Hilfe von Lithiumaluminiumhydrid reduziert werden. Der Alkohol **6** sollte in das gewünschte Bromid **34** überführt werden. Doch auch ausgehend von dem Alkohol **6** konnte über verschiedene Reaktionsverfahren, wobei zum einen analog zu einer Vorschrift von NETTEKOVEN *et al.*<sup>[290]</sup> und zum anderen analog zu der Vorschrift von FATÁS *et al.*<sup>[291]</sup> vorgegangen wurde, das Bromid **34** nicht erhalten werden.

Da sich das Bromid **34** als nicht zugänglich erwies, wurde versucht die Hydroxylgruppe in eine andere Abgangsgruppe umzuwandeln. Es gelang jedoch nicht, eine gute Abgangsgruppe wie etwa ein Tosylat oder Triflat einzuführen. In allen Reaktionsansätzen kam es zur Reaktion mit den jeweiligen Basenzusätzen und der Bildung eines nicht reaktiven Addukts (Schema 4.4). Es wurde versucht die Adduktbildung durch den Einsatz sterisch anspruchsvoller Basen zu unterbinden, es konnten jedoch keine Reaktionsbedingungen gefunden werden, die zu dem gewünschten Produkt führten. Es wurde noch versucht die schlechtere Abgangsgruppe Chlorid einzuführen (Schema 4.5). Dies gelang in einer Reaktion in Thionylchlorid mit einer quantitativen Ausbeute. Im Anschluss wurde versucht das erhaltene Chlorid in einer nukleo-

philen Substitution mit dem Thiol **20** umzusetzen, um den Thioether **9** zu erhalten. Es konnte jedoch unter diversen Reaktionsbedingungen keine Reaktion beobachtet werden. Die Chloridabgangsgruppe wies offenbar eine zu geringe Reaktivität auf, weshalb diese Synthesestrategie verworfen wurde.



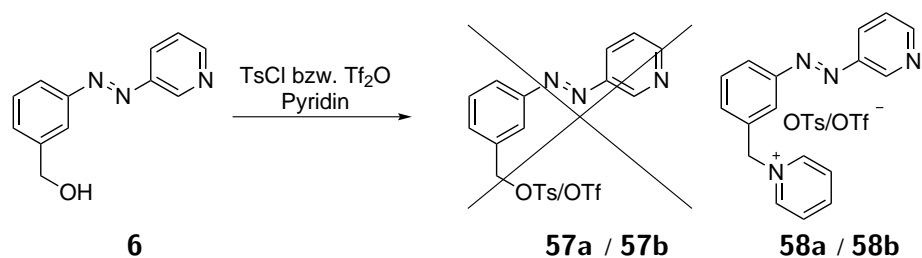
Schema 4.2: Variante I der Syntheseroute I des gewünschten LD-CISSS-Systems **5**.



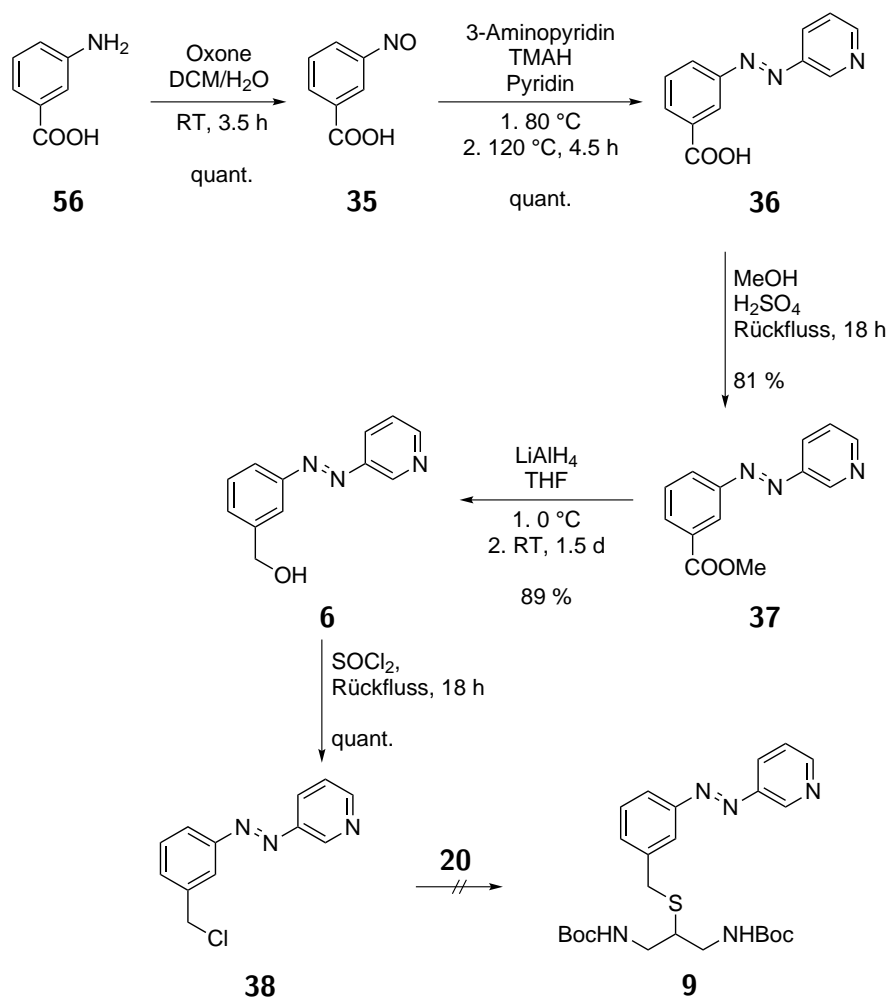
Schema 4.3: Variante II der Syntheseroute I der gewünschten Azokomponente **34**.



4.1 Synthesestrategien zum photoschaltbaren Komplex  
*N,N'*-[Bis(salicyliden)-2-benzylthio-3(3-pyridylazo)]-1,3-propylen-diiminickel(II) (**5**)



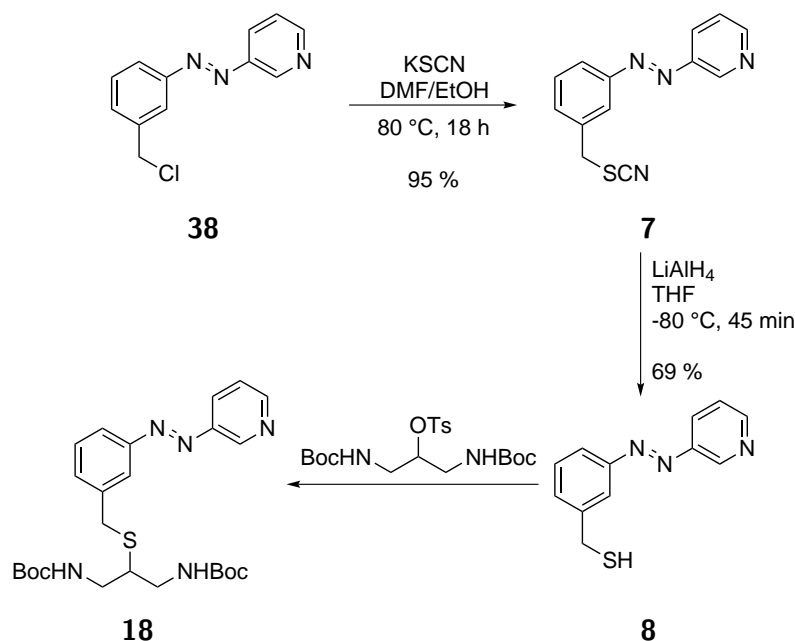
**Schema 4.4:** Beispiel der Adduktbildung beim Versuch der Tosylierung/Triflierung.



**Schema 4.5:** Variante III der Synthese einer Azokomponente mit geeigneter Abgangsgruppe zur Kupplung mit dem Thiol **20**.

### 4.1.2 Synthesestrategie II

Da Synthesestrategie I nicht zu dem erhofften Erfolg führte, bestand noch die Möglichkeit, dass sich die Chloridfunktion der in Abschnitt 4.1.1 (Schema 4.5) erhaltenen Azokomponente mit einem weniger anspruchsvollen Reagenz umsetzen lassen würde (Schema 4.6). So sollte eine Thiofunktion statt am Aminbaustein an der Azokomponente eingeführt werden können und damit der retrosynthetische Schnitt nach der in Schema 4.1 blau gezeigten zweiten Variante vorgenommen werden. Das entsprechende Thiol **8** sollte dann mit dem Tosylat **18** umgesetzt werden. Das Chlorid **38** wurde dazu mit Kaliumthiocyanat in einer Pseudofinkelsteinreaktion in das Thiocyanat **7** überführt. Durch eine Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid konnte das gewünschte Thiol **8** synthetisiert werden. Die Schlüsselreaktion der Synthese (Schema 4.7), die Kupplung des Thiols **8** mit dem Aminbaustein **18** durch eine nukleophile Substitution, konnte in dieser Variante erfolgreich durchgeführt werden. Durch Deprotonierung des Thiols **8** mit Hilfe von Natriumhydrid in Acetonitril und anschließender Zugabe von **18** konnte der Thioether **9** erhalten werden. Als nächster Schritt erfolgte die Entschützung der Aminfunktionen mit Trifluoressigsäure, sodass das resultierende Diamin **10** mit Salicylaldehyd umgesetzt werden konnte. Bei der Iminkondensation wurde mit 18 h eine deutlich längere Reaktionszeit gewählt als bei den Modellliganden aus Kapitel 3.1. Der so gewonnene Azosalpn-Ligand **11** wurde im letzten Schritt mit Nickel(II)acetylacetonat umgesetzt, sodass der Zielkomplex **5** erhalten wurde.



**Schema 4.6:** Schematische Darstellung des Aufbaus der essentiellen Thioetherverbrückung nach Synthesestrategie II.

Der Erfolg der einzelnen Syntheseschritte dieser elfstufigen, schlussendlich erfolgreichen Syntheseroute konnte dabei sehr gut schwingungsspektroskopisch nachgewiesen werden. In den Abbildungen 4.2 und 4.3 sind dazu die IR-Spektren der isolierten Zwischenstufen **6**, **7**, **8**, **9**, **10**, **35**, **36**, **37** und **38** sowie des Komplexes **5** gezeigt. Im IR-Spektrum der Nitrosokomponente sind die charakteristischen CH- und OH-Valenzschwingungen der Carbonsäure bei 3084 bis 2560  $\text{cm}^{-1}$  zu beobachten. Die C=O-Valenzschwingung der Säurefunktion liegt dabei bei einer Wellenzahl von 1681  $\text{cm}^{-1}$ . Des Weiteren können C=C-Valenzschwingungen in einem Bereich um 1587  $\text{cm}^{-1}$  beobachtet werden. Diese sind jedoch relativ schwach. Wesentlich intensiver ist die C-O-Valenzschwingung der Verbindung bei 1250  $\text{cm}^{-1}$  und auch die CH-Deformationsschwingung bei 756  $\text{cm}^{-1}$ . NH-Valenzschwingungen der Ausgangsverbindung 3-Aminobenzoesäure sind nicht mehr vorhanden. Durch die Kupplung der Nitrosokomponente **35** mit 3-Aminopyridin und anschließender saurer Aufarbeitung wurde die Azoverbindung **36** erhalten. Im IR-Spektrum sind deutlich CH- und OH-Valenzschwingungen bei 3061 bis 2802  $\text{cm}^{-1}$  zu erkennen. Durch die wässr. saure Aufarbeitung wurde das Pyridiniumsalz der Verbindung erhalten, sodass starke NH-Pyridinium-Valenzschwingungen bei Wellenzahlen von 2433  $\text{cm}^{-1}$  and 2363  $\text{cm}^{-1}$  auftreten. Die C=O-Valenzschwingung der Säurefunktion ist gegenüber der Lage in der Nitrosokomponente **35** leicht verschoben und befindet sich bei 1689  $\text{cm}^{-1}$ . Bei 1602  $\text{cm}^{-1}$  können C=N-Valenzschwingungen beobachtet werden sowie bei 1422  $\text{cm}^{-1}$  die N=N-Valenzschwingung der Azofunktion. Bei 1289  $\text{cm}^{-1}$  ist des Weiteren eine intensive Bande zu beobachten, die auf eine C-O-Valenzschwingung der Säurefunktion zurückzuführen ist.

Die Umsetzung der Säure **36** unter saurer Katalyse in Methanol zum entsprechenden Methyl ester **37** führt zu einer Verschiebung der CH-Valenzschwingungen in einen Bereich von 3076 bis 2967  $\text{cm}^{-1}$ . Die OH-Valenzschwingungen der Säurefunktion sind nicht mehr vorhanden. Des Weiteren verschiebt sich durch die Veresterung die Lage der Carbonyl C=O-Valenzschwingung zu 1728  $\text{cm}^{-1}$ . Bei 1579  $\text{cm}^{-1}$  sind C=C-Valenzschwingungen des aromatischen Systems und bei 1422  $\text{cm}^{-1}$  die N=N-Valenzschwingungen der Azofunktion zu beobachten. Intensive C-O-Valenzschwingungen befinden sich bei 1296 und 1276  $\text{cm}^{-1}$ . Im nächsten Schritt erfolgte die Reduktion zum Alkohol **6** mittels Lithiumaluminiumhydrid. Folglich werden OH-Valenzschwingungen bei 3374  $\text{cm}^{-1}$  beobachtet. Die CH-Valenzschwingungen liegen in einem Bereich von 3147 bis 3030  $\text{cm}^{-1}$ . Die Schwingung bei 1633  $\text{cm}^{-1}$  ist auf eine C=N-Valenzschwingung und die Banden bei 1586 und 1484  $\text{cm}^{-1}$  auf C=C-Valenzschwingungen zurückzuführen. Die N=N-Valenzschwingung ist leicht verschoben auf 1438  $\text{cm}^{-1}$ . C-O-Valenzschwingungen der Hydroxylgruppe befinden sich bei 1289 und 1257  $\text{cm}^{-1}$ .

Die Chlorierung führt dazu, dass das entsprechende Pyridiniumhydrochlorid von **38** erhalten wird. Die intensiven Banden bei 2293, 2253, 2081, 2010 und 1948  $\text{cm}^{-1}$  sind dafür bezeichnend. Wie zu erwarten sind keine OH-Valenzschwingungen mehr zu beobachten und die CH-Valenzschwingungen sind um 3030  $\text{cm}^{-1}$  zu finden. Ähnlich wie bei der Säure **36** kann die Bande bei 1603  $\text{cm}^{-1}$  einer C=N-Valenzschwingung zugeordnet werden. Charakteristische C=C-Valenzschwingungen treten bei 1540 und 1485  $\text{cm}^{-1}$  auf. Die N=N-Valenzschwingung ist zu höheren Wellenzahlen auf 1446  $\text{cm}^{-1}$  verschoben.

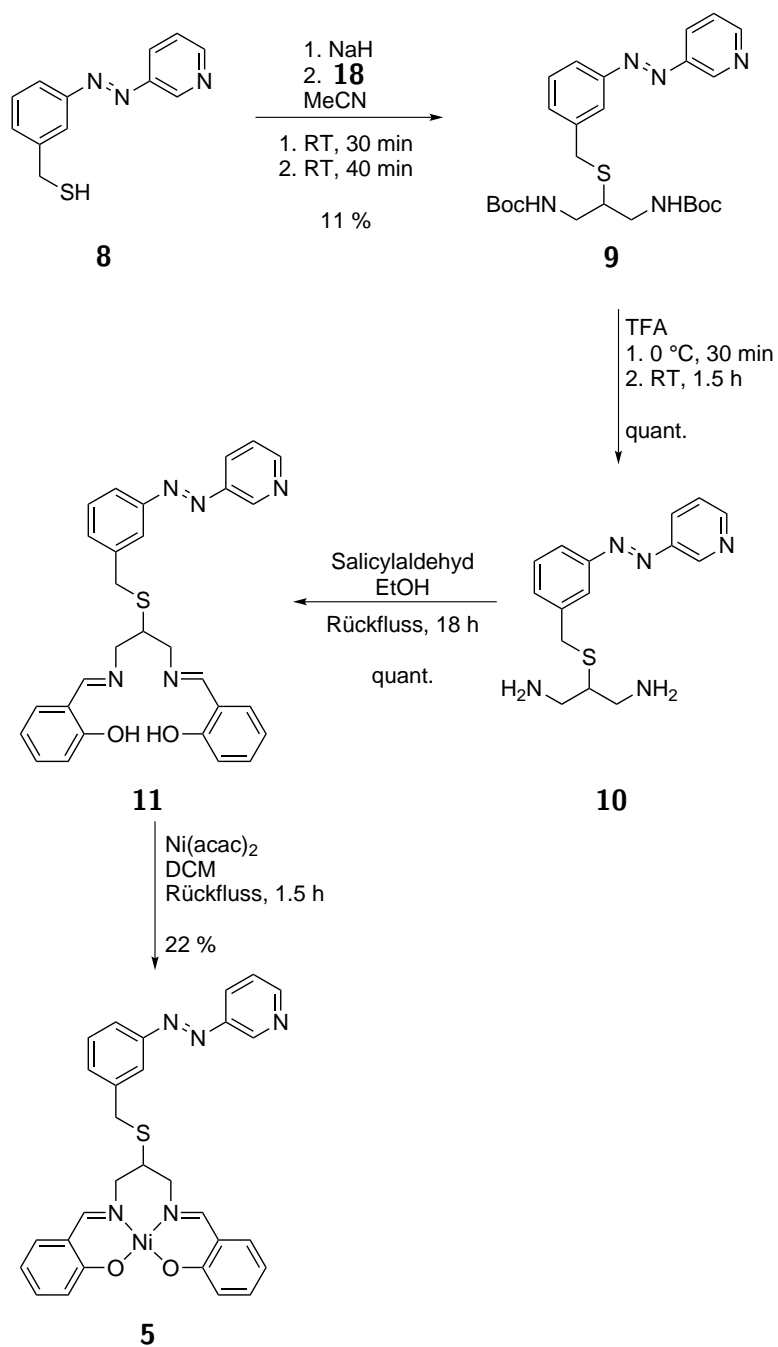
Die Pseudofinkelstein-Reaktion mit Hilfe von Kaliumthiocyanat vom Chlorid **38** zum Thiocyanat **7** bewirkt, dass CH-Valenzschwingungen in einem Wellenzahlenbereich von 3069  $\text{cm}^{-1}$  bis 2943  $\text{cm}^{-1}$  auftreten. Die Pyridiniumschwingungen sind nicht mehr zu erkennen. Die charakteristische SCN-Valenzschwingung bei 2151  $\text{cm}^{-1}$  spricht ebenso für eine erfolgreiche Umsetzung zum Thiocyanat **7**. Die Schwingungsbande bei 1720  $\text{cm}^{-1}$  ist ungewöhnlich geht aber vermutlich auch auf die Thiocyanat-Funktion zurück. C=C-Valenzschwingungen können in

diesem Zwischenprodukt bei 1579 und 1461  $\text{cm}^{-1}$  gefunden werden. Die N=N-Valenzschwingung liegt bei 1422  $\text{cm}^{-1}$ . Die folgende Reduktion zum Thiol **8** mittels Lithiumaluminiumhydrid erfolgt unvollständig und die Aufreinigung führte nicht zu einem analysenreinen Produkt. Im Spektrum des Thiols **8** sind noch deutlich charakteristische Schwingungen der Thiocyanatfunktion bei 2049 und 1720  $\text{cm}^{-1}$  zu sehen. Die CH-Valenzschwingungen verschieben sich geringfügig und liegen in einem Bereich von 3045 bis 2849  $\text{cm}^{-1}$ . Die C=C-Valenzschwingungen sowie die N=N-Valenzschwingung liegen bei denselben Wellenzahlen wie im Thiocyanat **7**. Allerdings ist hier die C-S-Valenzschwingung bei 701  $\text{cm}^{-1}$  sehr intensiv.

Die anschließende Kupplung des Thiols **8** mit dem Tosylat **18** führt zu dem Auftreten von NH-Valenzschwingungen bei 3343  $\text{cm}^{-1}$  sowie der Verlagerung der CH-Valenzschwingungen zu niedrigeren Wellenzahlen auf 2975 bis 2927  $\text{cm}^{-1}$  auf Grund des erhöhten Anteils aliphatischer CH-Valenzschwingungen im Molekül. Die Boc-Schutzgruppen von **9** führen des Weiteren zu der Carbonylschwingung bei 1696  $\text{cm}^{-1}$  sowie zu den C-O-Valenzschwingungen bei 1250 und 1163  $\text{cm}^{-1}$ . Die C=C-Valenzschwingung sowie die N=N-Valenzschwingung liegen bei 1508  $\text{cm}^{-1}$  beziehungsweise 1422  $\text{cm}^{-1}$ . Wie zuvor im Thiol **8** ist eine intensive C-S-Valenzschwingung bei 701  $\text{cm}^{-1}$  zu beobachten.

Darauffolgend wurden die Aminfunktionen entschützt, sodass im IR-Spektrum von **10** starke NH-Valenzschwingungen der primären Amine bei 3273  $\text{cm}^{-1}$  deutlich werden. Aromatische und aliphatische CH-Valenzschwingungen sind in einem Bereich von 3037 bis 2849  $\text{cm}^{-1}$  zu finden. Die Schwingungen bei 1720 und 1673 deuten daraufhin, dass die Entschützung unvollständig stattfand und sich noch Edukt in der Probe befand. Im Anschluss an die Entschützung zum Diamin **10** wurde eine Imin Kondensation mit Salicylaldehyd zum entsprechenden Salpn-Liganden **11** durchgeführt. Der Ligand wurde allerdings lediglich NMR-spektroskopisch untersucht und weiter in der Synthese des Komplexes **5** eingesetzt. Das IR-Spektrum des erhaltenen Komplexes **5** zeigt aromatische und aliphatische CH-Valenzschwingungen in einem Wellenzahlenbereich von 3061 bis 2849  $\text{cm}^{-1}$ . Die charakteristische C=N-Valenzschwingung der Iminfunktion des Liganden kann bei 1586  $\text{cm}^{-1}$  beobachtet werden. Die N=N-Valenzschwingung der Azofunktion in der photochromen Einheit liegt bei 1446  $\text{cm}^{-1}$ .

4.1 Synthesestrategien zum photoschaltbaren Komplex  
*N,N'*-[Bis(salicyliden)-2-benzylthio-3(3-pyridylazo)]-1,3-propyldiiminickel(II) (**5**)



**Schema 4.7:** Finale Syntheseschritte nach Synthesestrategie II des Zielkomplexes **5**.

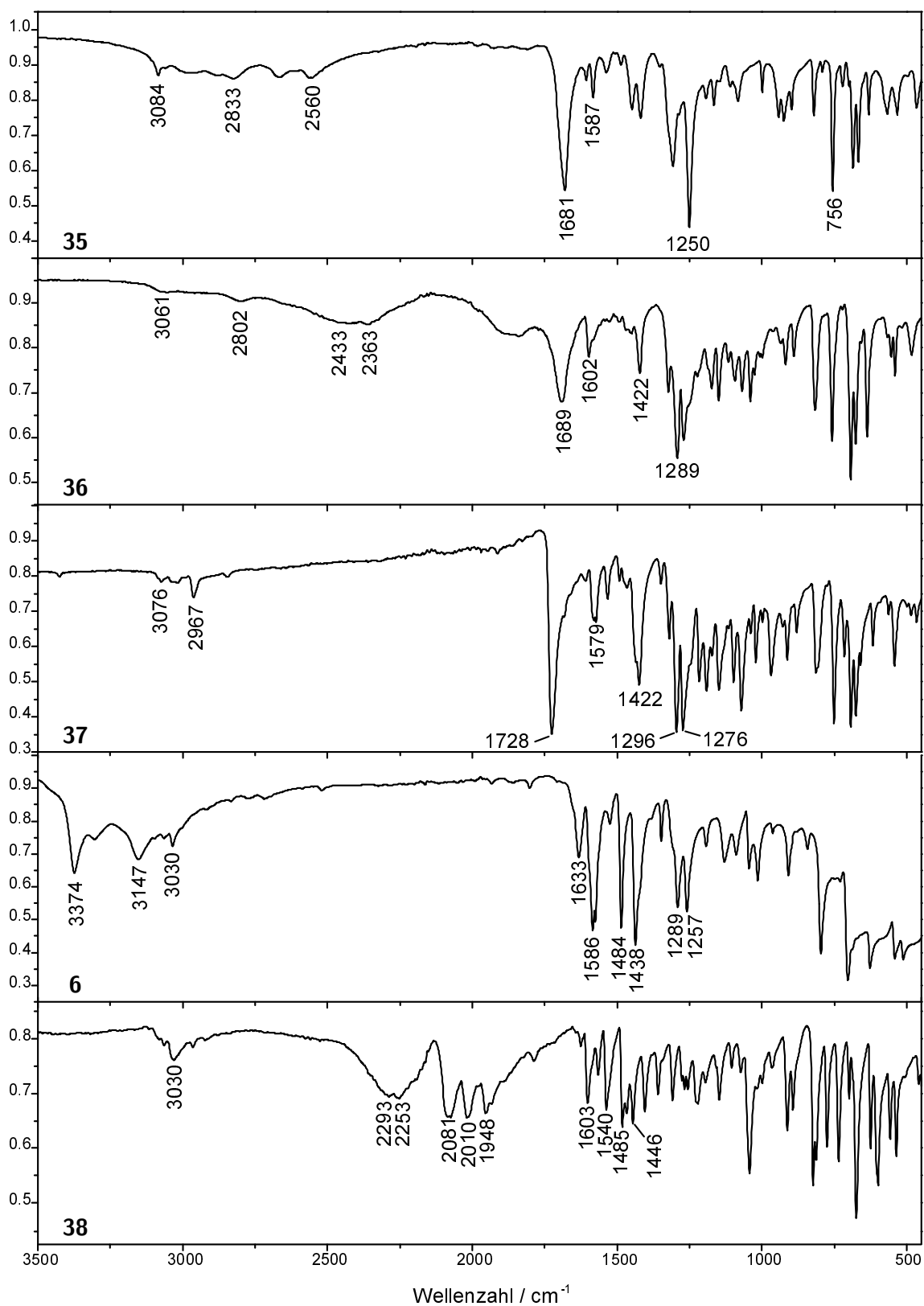


Abb. 4.2: IR-Spektren der isolierten Zwischenstufen 6, 35, 36, 37 und 38.

4.1 Synthesestrategien zum photoschaltbaren Komplex  
*N,N'*-[Bis(salicyliden)-2-benzylthio-3(3-pyridylazo)]-1,3-propylen-diiminickel(II) (**5**)

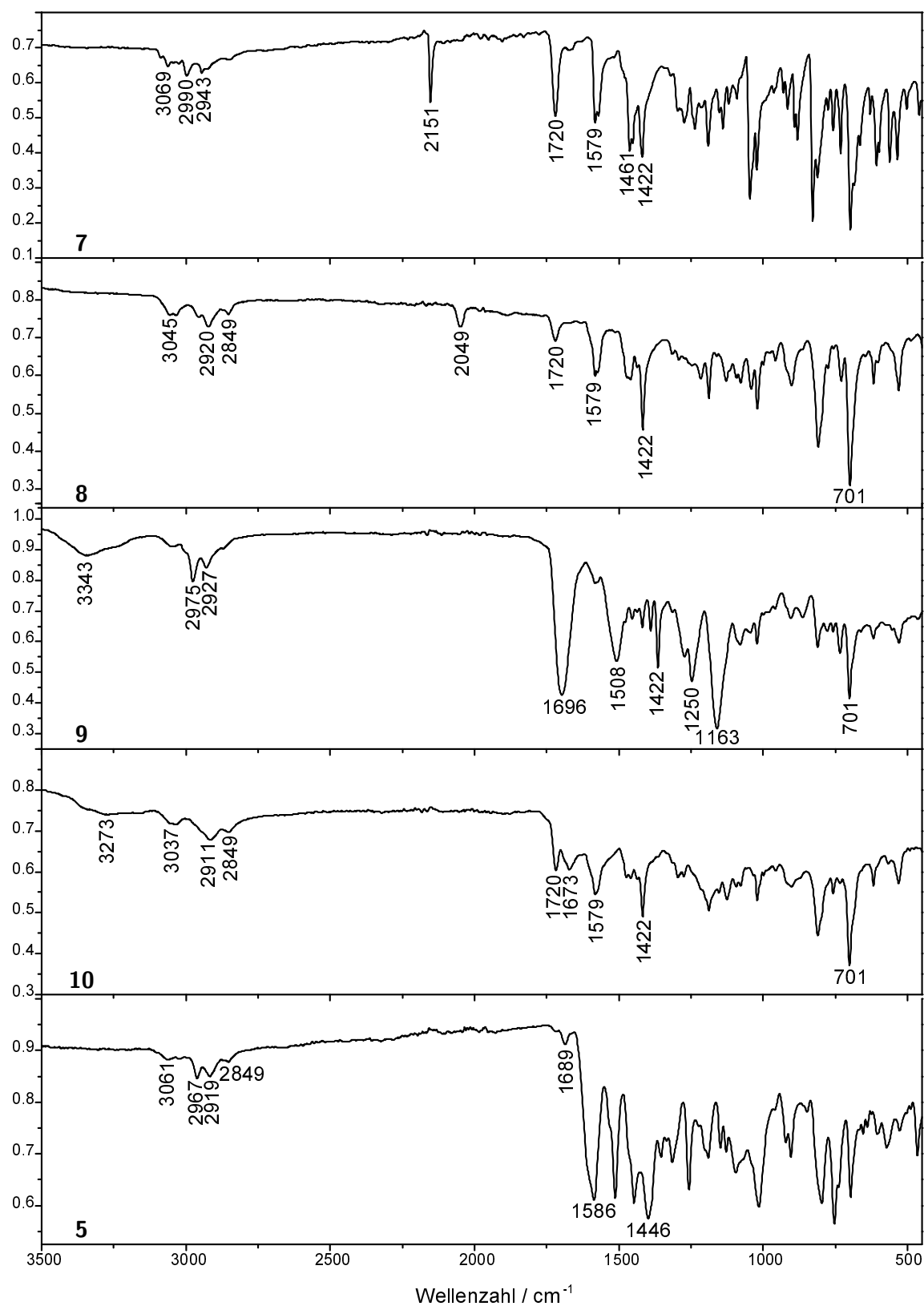


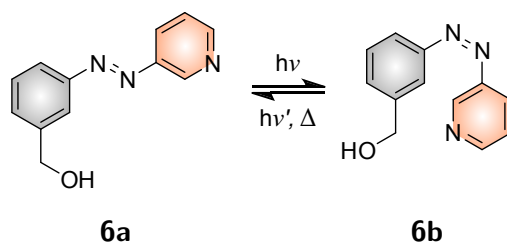
Abb. 4.3: IR-Spektren der isolierten Zwischenstufen **7**, **8**, **9** und **10** sowie des Zielkomplexes **5**.

## 4.2 Untersuchung der Schalteigenschaften der Ligandenvorstufen **6**, **7**, **8**, **9** und **10**, des Liganden **11** sowie des Zielkomplexes **5**

Die Vorstufen des Liganden **6**, **7**, **8**, **9** und **10** sowie der Ligand **11** und der Komplex **5** wurden mittels UV/vis-Spektroskopie und NMR-Spektroskopie hinsichtlich ihrer photoschaltbaren Eigenschaften untersucht. Es wurden dabei Messungen in kommerziell erhältlichen Lösungsmitteln wie Toluol oder Benzol durchgeführt, da diese Lösungsmittel die besten Eigenschaften aufweisen, um Photoisomerisierungsreaktionen zu untersuchen. Bei der Verwendung von chlorierten Lösungsmitteln werden bei der Bestrahlung Chlorradikale gebildet, die die zu untersuchende Verbindung angreifen können. Des Weiteren ist bekannt, dass protische Lösungsmittel das Schaltverhalten beeinflussen können, indem sie die Azopyridine protonieren, was die Isomerisierung verhindert.<sup>[292]</sup> Im Folgenden werden jeweils drei der aufgenommenen Spektren gezeigt. So ist jeweils das unbelichtete Spektrum der entsprechenden Verbindung, das resultierende Spektrum der Belichtung mit Licht einer Wellenlänge von 365 nm sowie das Spektrum nach der Belichtung mit einer Wellenlänge von 440 nm abgebildet. Für die Belichtungsexperimente wurden unterschiedliche Lichtquellen verwendet. Zum einen wurden LEDs mit drei Dioden und zum anderen mit viermal drei Dioden eingesetzt. Die letztere ermöglicht eine effizientere Bestrahlung der Probe. Im Allgemeinen wurde mit der einfachen Variante an LEDs in den UV/vis-spektroskopischen Untersuchungen 30 min belichtet und mit der aufwendigeren Variante 15 min. Bei den NMR-spektroskopischen Untersuchungen wurden auf Grund der höheren Konzentrationen dabei jeweils die Belichtungszeiten verdoppelt.

### 4.2.1 UV/vis-spektroskopische Untersuchungen des Schaltverhaltens der Ligandenvorstufen **6**, **7**, **8** und **10**, des Liganden **11** sowie des Zielkomplexes **5**

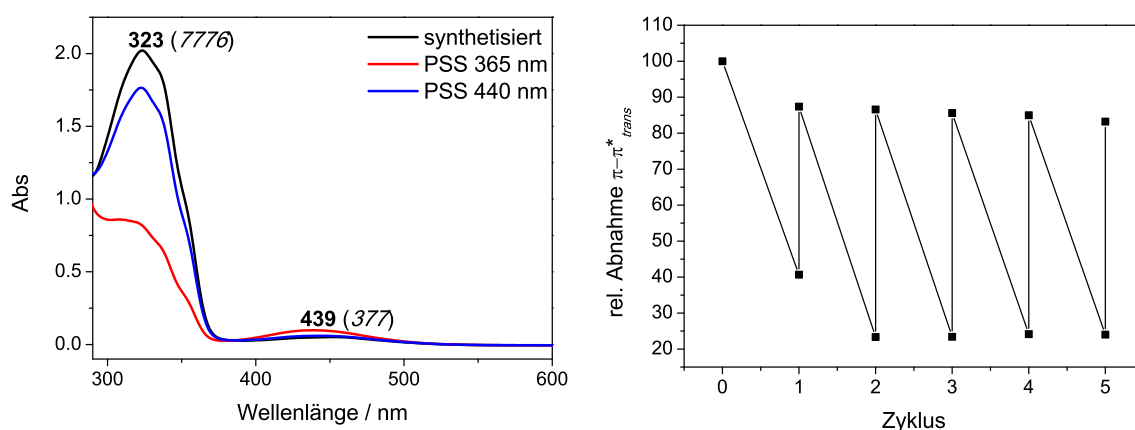
#### 3-(3-Pyridylazo)benzylalkohol (**6**)



Für die Schaltexperimente an 3-(3-Pyridylazo)benzylalkohol (**6**) wurde eine 0.26 mM Lösung in Toluol hergestellt. Das UV/vis-Spektrum (Abb. 4.4, links) der unbelichteten Verbindung **6** zeigt den charakteristischen  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang des *trans*-Isomers **6a** bei 323 nm mit einem Extinktionskoeffizienten von 7776 L/mol cm. Durch Belichten der Lösung mit einer Wellenlänge von 365 nm für 30 min wurde das photostationäre Gleichgewicht eingestellt und der Alkohol **6** in seine *cis*-Konfiguration überführt. Das aufgenommene UV/vis-Spektrum zeigt einen deutlichen Rückgang der Absorbanz des  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergangs, während die Absorbanz des symmetrieverbotenen  $n \rightarrow \pi^*$ -Übergangs, der einen Extinktionskoeffizienten von 377 L/mol cm aufweist, bei einer Wellenlänge von 439 nm zunimmt. Die Belichtung der Lösung mit einer



Wellenlänge von 440 nm führt zur Rückisomerisierung von der *cis*-Konfiguration in die *trans*-Konfiguration. Es ist jedoch zu beobachten, dass dies nicht vollständig stattfindet. Die Auftragung der relativen Abnahme des Maximums des  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergangs des *trans*-Isomers gegen die Zyklenzahl (Abb. 4.4, rechts) zeigt, dass in Folge eines Ausbeuteverlusts an *trans*-Isomer **6a** nach der ersten Belichtung, die Schaltung reversibel ohne eine signifikante Ermüdung verläuft. Es wird dabei jeweils ein Anteil des *cis*-Isomers **6b** von 77% erreicht und das *trans*-Isomer **6a** zu 99% zurückgebildet.



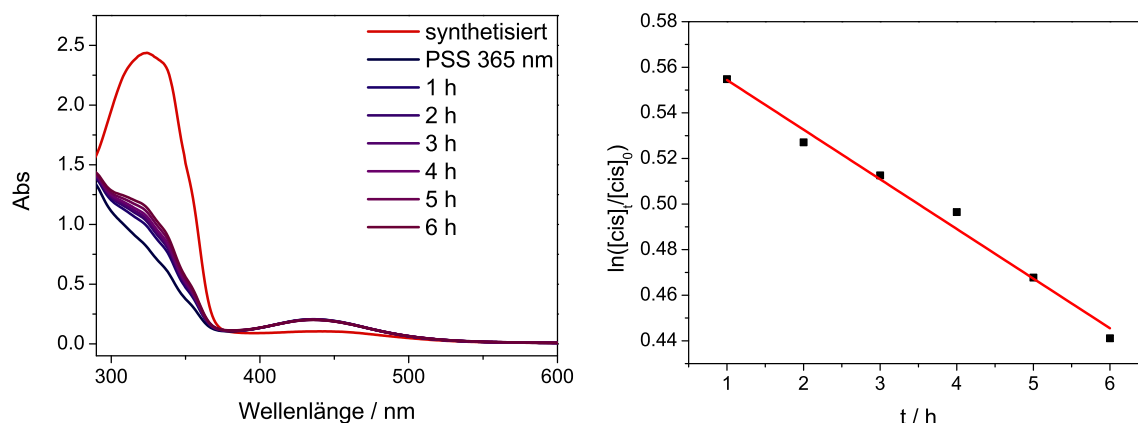
**Abb. 4.4:** Schaltexperiment von 3-(3-Pyridylazo)benzylalkohol (**6**) in Toluol. Links: UV/vis-Spektren, rechts: Schaltzyklen.

Im Anschluss an das Schaltexperiment wurde die thermische Relaxation des *cis*-Isomers **6b** untersucht. Dabei wurde in einem Abstand von einer Stunde jeweils ein Spektrum der unter Lichtausschluss gelagerten Probe aufgenommen. In Abbildung 4.5 ist der Anstieg des Maximums der  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Bande des *trans*-Isomers **6a** deutlich. Aus der Abhängigkeit dieses Anstiegs von der Zeit konnte die Halbwertszeit des *cis*-Isomers **6b** über ein Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung ermittelt werden.

Die Auftragung des natürlichen Logarithmus des *cis*-Isomeranteils gegen die Zeit liefert eine negative Steigung, die der Geschwindigkeitskonstanten  $k$  entspricht. Mit Gleichung 4.1 kann daraus folgend die Halbwertszeit bestimmt werden.

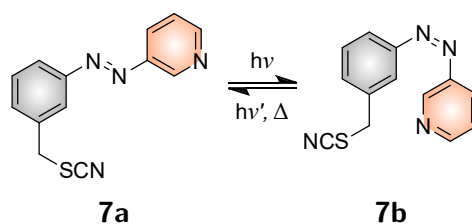
$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad (4.1)$$

Für den Alkohol **6** wurde so eine Halbwertszeit des *cis*-Isomers von 32 h ermittelt.



**Abb. 4.5:** Thermische Relaxation von *cis*-3-(3-Pyridylazo)benzylalkohol (**6b**) in Toluol. Links: UV/vis-Spektren, rechts: Auftragung zur Bestimmung der Halbwertszeit.

### 3-(3-Pyridylazo)benzylthiocyanat (**7**)



Es wurde eine ca. 0.21 mM Lösung des Thiocyanats **7** in Toluol hergestellt. Das UV/vis-Spektrum der unbelichteten Probe zeigt einen  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang bei einer Wellenlänge von 323 nm mit einem Exkoeffizienten von 11 500 L/mol cm. Bei der Belichtung mit einer Wellenlänge von 365 nm konnte das *trans*-Isomer **7a** in das *cis*-Isomer **7b** überführt werden, was durch eine deutliche Abnahme der  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Bande sichtbar wird (Abb. 4.6, links). Die Absorbance des  $n \rightarrow \pi^*$ -Übergangs bei 436 nm dagegen steigt an und weist einen Exkoeffizienten von 676 L/mol cm auf. Im Gegensatz zu der Untersuchung des Alkohols **6** zeigt der Zyklusplot des Thiocyanats **7** (Abb. 4.6, rechts) einen stetigen Ausbeuteverlust des *trans*-Isomers, es wird damit deutlich, dass diese Azoverbindung nicht vollständig reversibel geschaltet werden kann. Es kommt zu einer Ermüdung des Systems, die schon nach fünf Zyklen relativ deutlich ist. Zunächst wird ein Anteil von 73 % des *cis*-Isomers erhalten, doch mit jeder weiteren Belichtung ist ein Ausbeuteverlust des jeweiligen Isomers von ca. 5 % zu verzeichnen.

Die während der fortschreitenden thermischen Relaxation des *cis*-Isomers **7b** im Abstand von einer halben Stunde aufgenommenen Spektren (Abb. 4.7, links) von **7** zeigen einen schnelleren Anstieg der Absorbance der  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Bande im Vergleich der Spektren von **6** (Abb. 4.5). Daraus ergibt sich entsprechend eine kürzere Halbwertszeit für das *cis*-Isomer **7b** von 22 h.

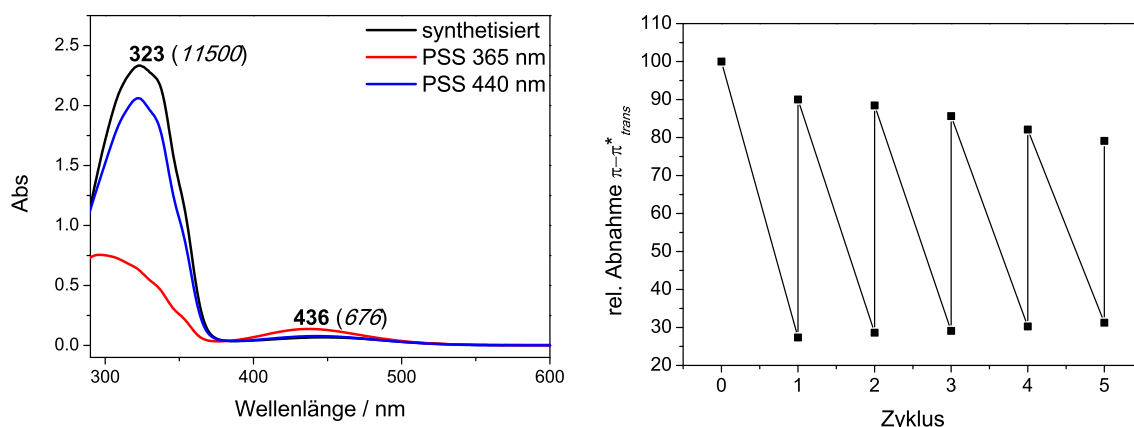


Abb. 4.6: Schalteigenschaften von 3-(3-Pyridylazo)benzylthiocyanat (**7**) in Toluol. Links: UV-vis-Spektren, rechts: Schaltzyklen.

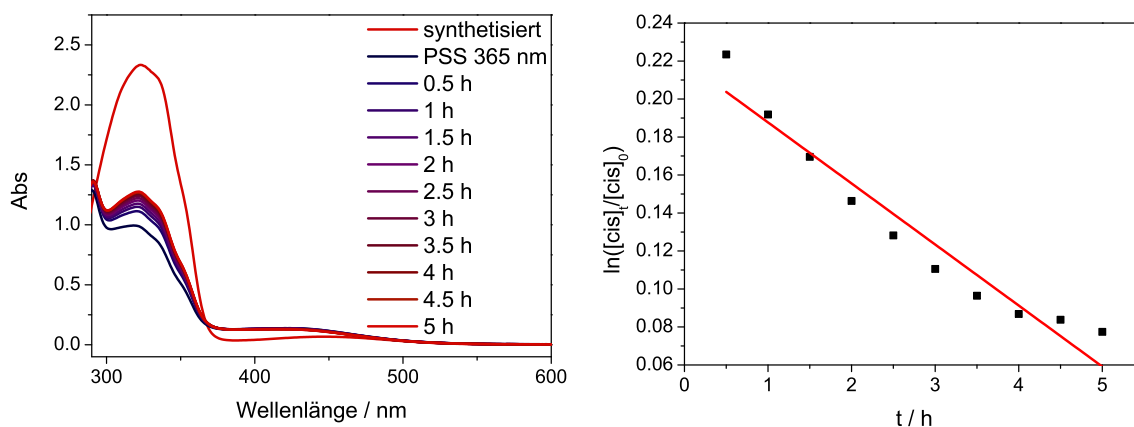
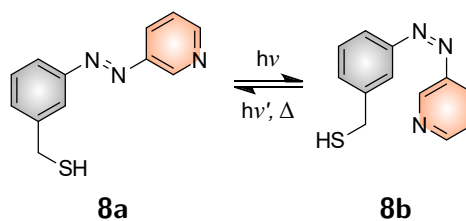


Abb. 4.7: Thermische Relaxation von *cis*-3-(3-Pyridylazo)benzylthiocyanat (**7b**) in Toluol. Links: UV-vis-Spektren, rechts: Auftragung zur Bestimmung der Halbwertszeit.

### 3-(3-Pyridylazo)benzylthiol (**8**)



Von dem Thiol **8** wurde eine 0.14 mM Lösung in Toluol hergestellt und wie zuvor zunächst ein Spektrum der unbelichteten Verbindung aufgenommen. Der charakteristische  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang liegt hier bei einer Wellenlänge von 325 nm mit einem Extinktionskoeffizienten von 17178 L/molcm. Damit ist der Übergang verglichen mit dem Alkohol **6** und dem Thiocyanat **7** geringfügig zu niedrigerer Energie verschoben (Abb. 4.8, links). Der  $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang

tritt bei der Isomerisierung des Thiols **8** durch die Belichtung mit einer Wellenlänge von 365 nm für 25 min deutlich hervor und liegt bei einer Wellenlänge von 439 nm mit einem Extinktionskoeffizienten von 522 L/mol cm. Die Rückisomerisierung findet wie bei den zuvor untersuchten Ligandenvorstufen **6** und **7** nur unvollständig statt. Im ersten Belichtungszyklus wird eine Ausbeute des *cis*-Isomers **8b** von ca. 80 % erreicht (Abb. 4.8, rechts). Die Rückisomerisierung ist jedoch mit einem Verlust an *trans*-Isomer **8a** von 12 % verbunden. In allen weiteren Schaltzyklen treten geringere Ausbeuteverluste der jeweiligen Isomere von 1 bis 2 % auf. In der Untersuchung der thermischen Relaxation des *cis*-Isomers **8b**, wobei Spektren jeweils im Abstand von einer Stunde aufgenommen wurden, wird eine wiederum geringere Halbwertszeit deutlich. Sie liegt für **8b** bei 18 h (Abb. 4.9).

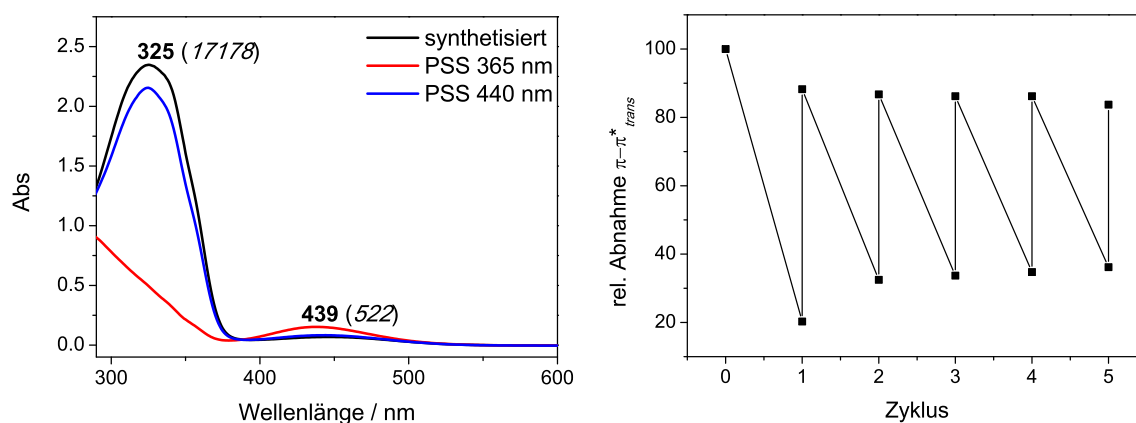


Abb. 4.8: Schaltexperiment von 3-(3-Pyridylazo)benzylthiol (**8**) in Toluol. Links: UV/vis-Spektren, rechts: Schaltzyklen.

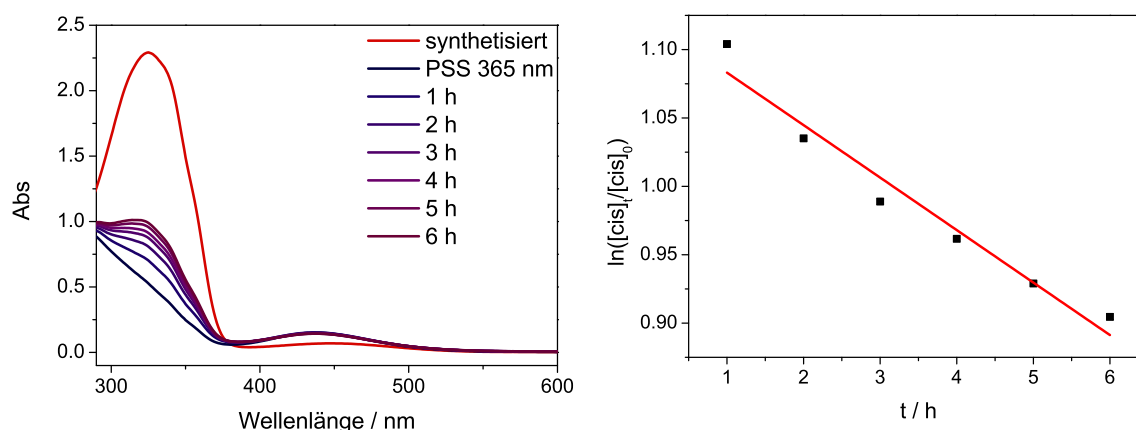
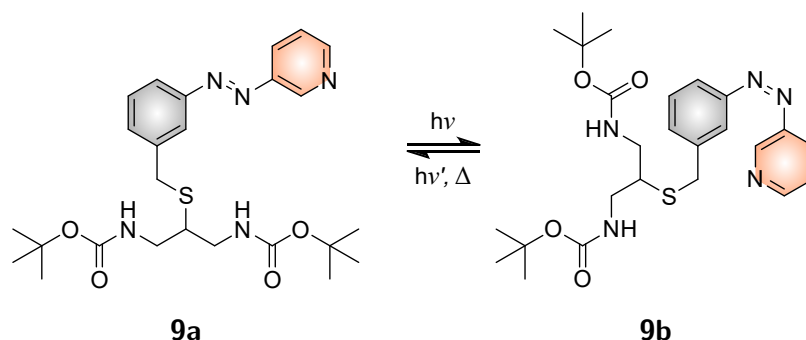
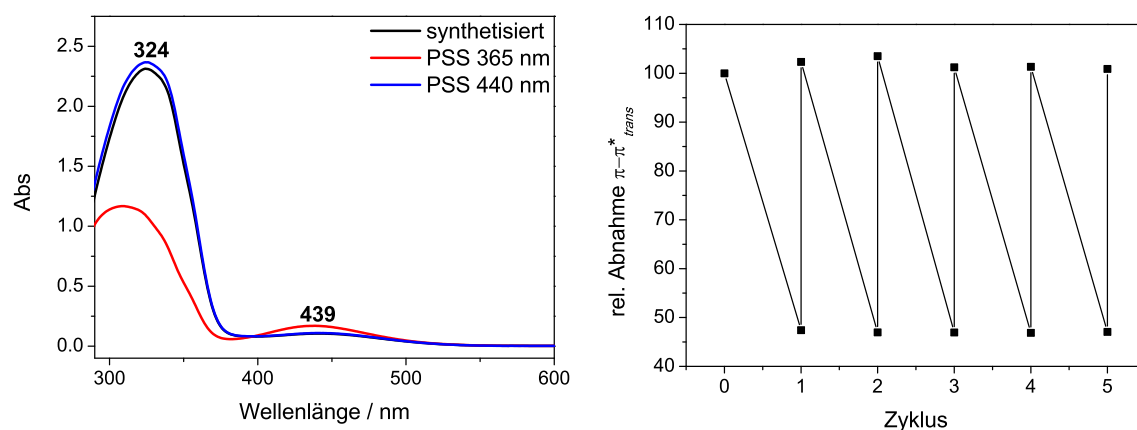


Abb. 4.9: Thermische Relaxation von *cis*-3-(3-Pyridylazo)benzylthiol (**8b**) in Toluol. Links: UV/vis-Spektren, rechts: Auftragung zur Bestimmung der Halbwertszeit.

**1,3-Bis[*N*-(*tert*-butoxycarbonyl)amino-2-propyl]-3-(3-pyridylazo)benzylthioether (**9**)**



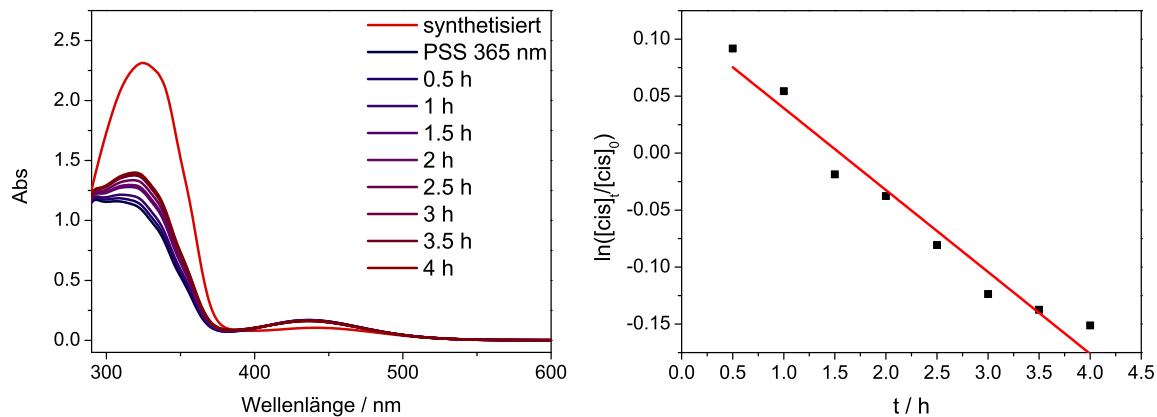
In Abbildung 4.10 sind links die erhaltenen UV/vis-Spektren von **9** in Toluol gezeigt. Die unbelichtete Probe weist dabei einen intensiven  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang bei einer Wellenlänge von 324 nm auf. Damit liegt sie in einem ähnlichen Bereich wie bei den zuvor untersuchten Verbindungen **6**, **7** und **8**, die  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge in einem Bereich von 322 bis 325 nm zeigten. Durch Einstellen des photostationären Gleichgewichts bei 365 nm wurde der Thioether **9** in sein *cis*-Isomer **9b** überführt. Dieses zeigt einen  $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang bei einer Wellenlänge von 439 nm wie zuvor auch das *cis*-Isomer des Thiols **8b** und des Alkohols **6b**. Durch Belichten mit einer Wellenlänge von 440 nm wurde das *trans*-Isomer **9a** zurückerhalten. Hier ist auffällig, dass bei der Rückisomerisierung eine höhere Absorbanz des  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergangs zu beobachten ist als in der unbelichteten Probe. Der Thioether scheint also nach der Synthese zu einem größeren Anteil in der *cis*-Konfiguration vorzuliegen. Des Weiteren zeigt der Thioether ein sehr stabiles Schaltverhalten mit Ausbeuten an *cis*-Isomer **9b** von 53 % und einer nahezu 100 %igen Ausbeute des *trans*-Isomers **9a** (Abb. 4.10, rechts). Über fünf Zyklen ist dabei keine Ermüdung des Systems zu beobachten.



**Abb. 4.10:** Schaltexperiment von 1,3-Bis[*N*-(*tert*-butoxycarbonyl)amino-2-propyl]-3-(3-pyridylazo)benzylthioether (**9**) in Toluol. Links: UV/vis-Spektren, rechts: Schaltzyklen.

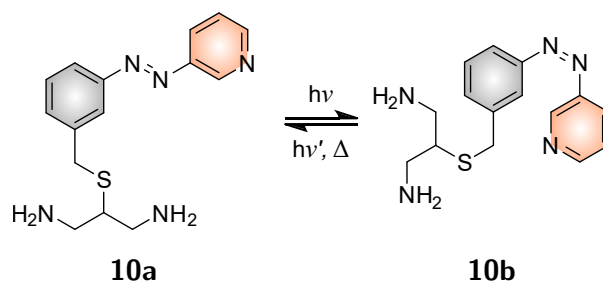
Die folgenden Messungen der UV/vis-Spektren der unter Lichtausschluss gelagerten Probe zeigen schon nach kurzer Zeit einen deutlichen Anstieg der  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Bande ausgehend vom

photostationären Gleichgewicht bei 365 nm (Abb. 4.11). Die daraus abgeleitete Halbwertszeit von **9b** liegt bei nur 10 h. Die Lebensdauer des *cis*-Zustands ist damit beim Thioether **9** am kürzesten.



**Abb. 4.11:** Thermische Relaxation von *cis*-1,3-Bis[*N*-(*tert*-butoxycarbonyl)amino-2-propyl]-3-(3-pyridylazo)benzylthioether (**9b**) in Toluol. Links: UV/vis-Spektren, rechts: Auftragung zur Bestimmung der Halbwertszeit.

### 3-(3-Pyridylazo)benzylthio-2-propan-1,3-diamin (**10**)



Die Entschützung der Aminfunktionen führt zu einer geringfügigen Änderung des Spektrums der unbelichteten Probe in Toluol. Der  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang liegt nun bei 325 nm (Abb. 4.12, links). Die Belichtung mit einer Wellenlänge von 365 nm erzielt eine Umwandlung des *trans*-Isomers **10a** in das *cis*-Isomer **10b** von 79 %, das einen  $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang bei 439 nm aufweist. Allerdings ist die Rückisomerisierung des Diamins **10** nur bedingt möglich. Es ist ein deutlicher Rückgang des *trans*-Isomers um 11 % gegenüber der unbelichteten Probe zu verzeichnen. In den weiteren Zyklen werden Ausbeuteverluste von 3 bis 4 % beobachtet (Abb. 4.12, rechts). Bei der Ermittlung der Halbwertszeit des *cis*-Isomers **10b** kann gegenüber dem Thioether **9** eine drastische Veränderung beobachtet werden. Die Entschützung der Aminfunktionen führt dabei zu einer Verlängerung der Halbwertszeit um einen Faktor von fünf auf 50 h.

4.2 Untersuchung der Schalteigenschaften der Ligandenvorstufen **6**, **7**, **8**, **9** und **10**, des Liganden **11** sowie des Zielkomplexes **5**

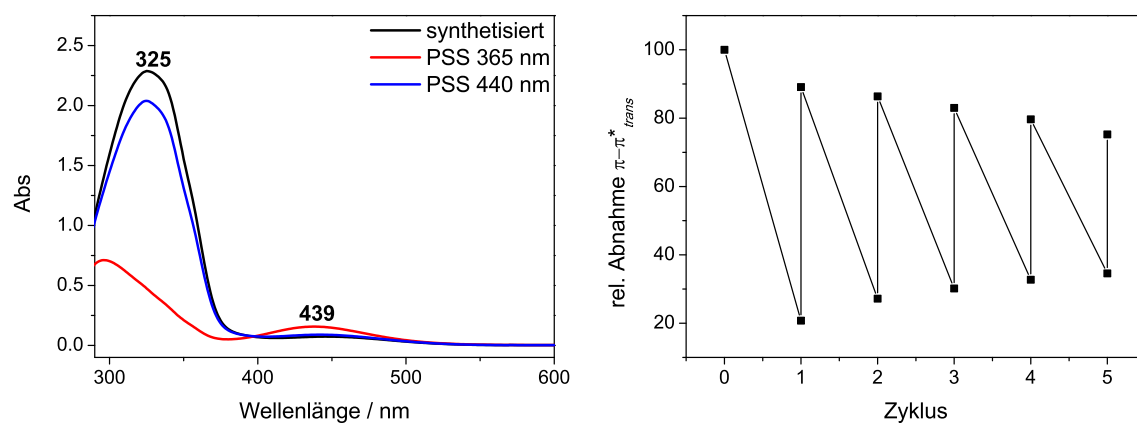


Abb. 4.12: Schaltexperiment von 3-(3-Pyridylazo)benzylthio-2-propan-1,3-diamin (**10**) in Toluol. Links: UV/vis-Spektren, rechts: Schaltzyklen.

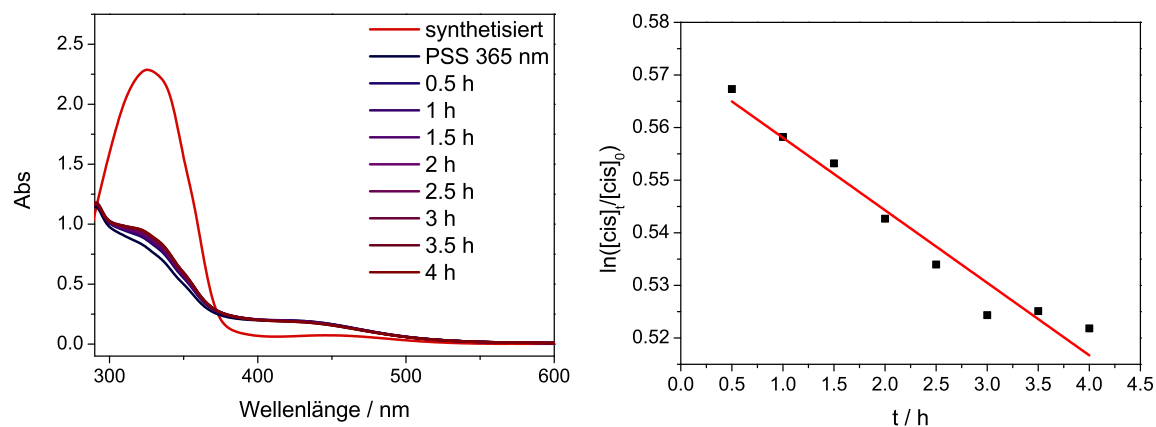
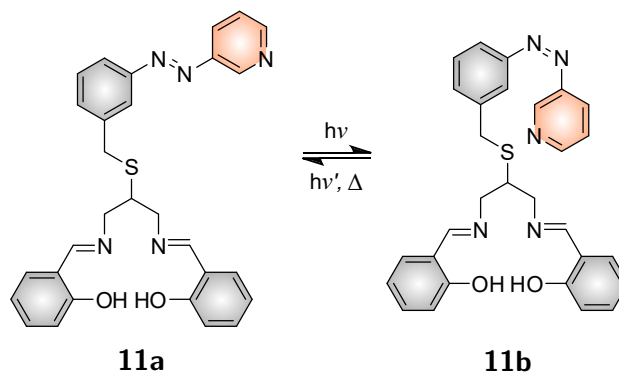
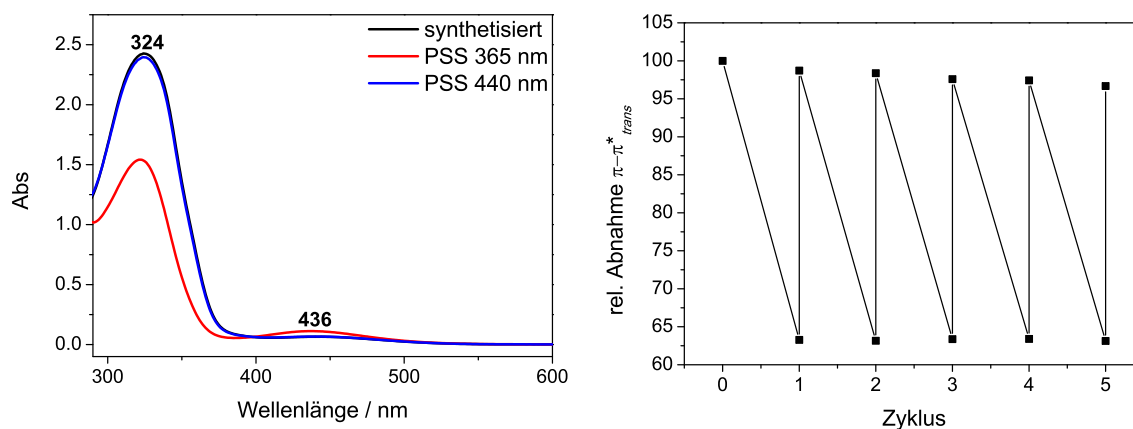


Abb. 4.13: Thermische Relaxation von *cis*-3-(3-Pyridylazo)benzylthio-2-propan-1,3-diamin (**10b**) in Toluol. Links: UV/vis-Spektren, rechts: Auftragung zur Bestimmung der Halbwertszeit.

***N,N'*-[Bis(salicyliden)-2-benzylthio-3(3-pyridylazo)]-1,3-propylendiimin (**11**)**

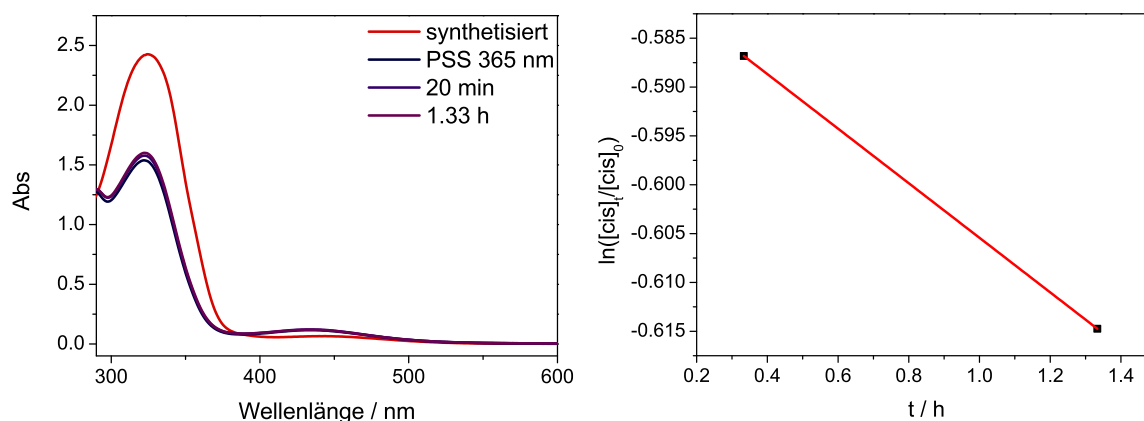


Die UV/vis-Spektren des Liganden **11** in Toluol sind in Abbildung 4.14 links gezeigt. Die unbelichtete Probe zeigt dabei einen charakteristischen  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang bei einer Wellenlänge von 324 nm. Die Isomerisierung durch Belichtung mit einer Wellenlänge von 365 nm in die *cis*-Konfiguration verläuft nur mit einer geringen Ausbeute von 47 %, was die geringste Ausbeute eines *cis*-Isomers darstellt im Vergleich der untersuchten Azoverbindungen. Die Rückisomerisierung ist jedoch nahezu vollständig, sodass nur ein geringfügiger Verlust an *trans*-Isomer **11a** zu verzeichnen ist.



**Abb. 4.14:** Schaltexperiment von *N,N'*-[Bis(salicyliden)-2-benzylthio-3(3-pyridylazo)]-1,3-propylendiimin (**11**) in Toluol. Links: UV/vis-Spektren, rechts: Schaltzyklen.

In den weiteren Schaltzyklen wird jeweils unter 1 % der jeweiligen Spezies verloren, sodass keine signifikante Ermüdung festzustellen ist. Dies stellt eine sehr gute Voraussetzung für die Anwendung des Liganden für einen schaltbaren Komplex dar. Die relativ geringe Ausbeute der *cis*-Spezies **11b** ist jedoch ein Nachteil. Allerdings zeigten in den Untersuchungen der Ligandenvorstufen schon geringfügige Änderungen der funktionellen Gruppen einen starken Einfluss auf das Schaltverhalten der jeweiligen Verbindungen, sodass angenommen werden kann, dass eine Komplexierung einen ähnlich großen oder stärkeren Einfluss besitzt.

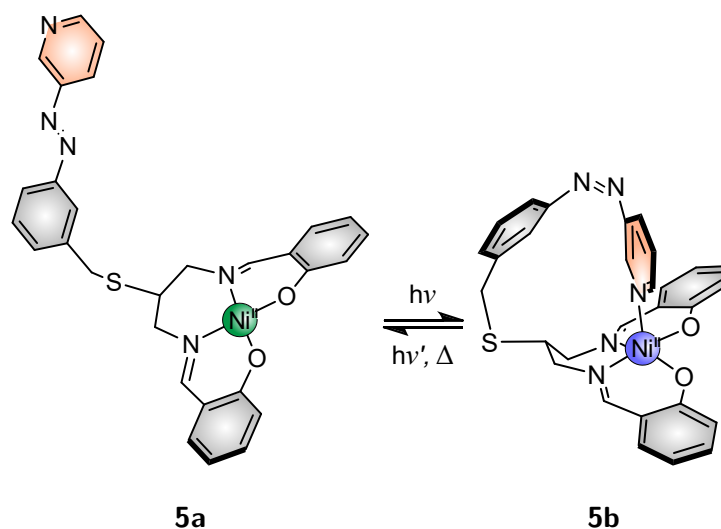


**Abb. 4.15:** Thermische Relaxation von *cis-N,N'*-[Bis(salicyliden)-2-benzylthio-3(3-pyridylazo)]-1,3-propylendiimin (**11b**) in Toluol. Links: UV/vis-Spektren, rechts: Auftragung zur Bestimmung der Halbwertszeit.



Die Spektren zur Bestimmung der Halbwertszeit des *cis*-Isomers **11b** sind in Abbildung 4.15 gezeigt. Es ergibt sich daraus für den Liganden eine Halbwertszeit von 25 h, was im Mittel der gemessenen Halbwertszeiten der untersuchten Verbindungen liegt.

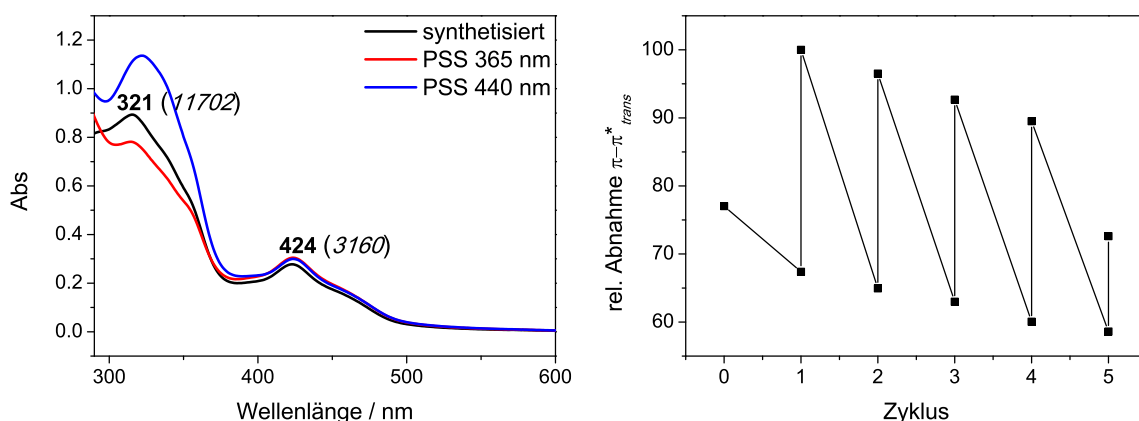
***N,N'*-[Bis(salicyliden)-2-benzylthio-3(3-Pyridylazo)]-1,3-propylendiiminickel(II) (**5**)**



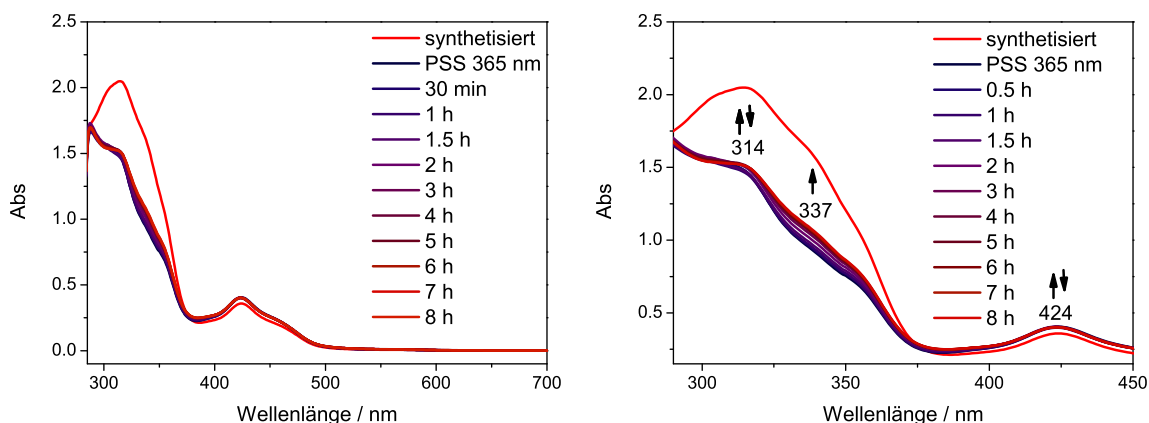
Es wurde eine 96  $\mu\text{M}$  Lösung des Komplexes **5** in Toluol hergestellt und Spektren des Komplexes in seiner unbelichteten Form, nach einer Belichtung mit einer Wellenlänge von 365 nm sowie nach der Belichtung mit einer Wellenlänge von 440 nm aufgezeichnet (Abb. 4.16). Der Komplex zeigt dabei im unbelichteten Zustand einen  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang bei einer Wellenlänge von 321 nm mit einem Extinktionskoeffizienten von 11 702 L/mol cm. Des Weiteren ist ein Absorbanzmaximum bei einer Wellenlänge von 424 nm zu beobachten. Dieses wird einem Übergang der Phenolatoliganden zum Nickelzentrum zugeordnet, da in den Modellkomplexen dieser Übergang in einem ähnlichen Wellenlängenbereich (410 bis 422 nm) liegt. Der Übergang besitzt zudem mit 3160 L/mol cm einen deutlich höheren Extinktionskoeffizienten als es für einen  $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang üblich wäre und entspricht der Größenordnung der Extinktionskoeffizienten dieser Bande den für die Modellkomplexe **1**, **2**, **3** und **4** beobachteten Werten. Der  $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang liegt im Zielkomplex unter dem Übergang des Grundgerüsts versteckt und kann keiner genauen Wellenlänge zugeordnet werden.

Durch die Belichtung mit einer Wellenlänge von 365 nm ist ein leichter Rückgang der Absorbanz des  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergangs zu beobachten. Durch die Belichtung mit einer Wellenlänge von 440 nm wurde im Anschluss zurückisomerisiert. Dabei lässt sich beobachten, dass der  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang deutlich an Intensität gewinnt und die Absorbanz liegt deutlich höher als in der unbelichteten Probe. Dies deutet daraufhin, dass der Komplex nach der Synthese zu einem großen Anteil als *cis*-Isomer **5b** vorlag. Ein solch großer Anteil an *cis*-Isomer ist für freie Liganden untypisch und es kann so gedeutet werden, dass der Ligand wie gewünscht in seiner *cis*-Konfiguration an das Metallzentrum bindet. In den weiteren Schaltzyklen kommt es zu einer stetigen Abnahme der Absorbanzen und es ist davon auszugehen, dass der Komplex nach dem fünften Zyklus nicht mehr intakt ist.

In Abbildung 4.17 sind die beobachteten Spektren des Komplexes während der thermischen Relaxation ins *trans*-Isomer **5a** abgebildet. Es konnte dabei festgestellt werden, dass bis zu einer Zeitspanne von 4 h ein Anstieg der Absorbanz bei 314 nm, die dem  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang zugeordnet wurde, zu verzeichnen ist. Im Anschluss nimmt die Absorbanz entgegen der Erwartung ab. Dies deutet daraufhin, dass sich der Komplex möglicherweise zersetzt oder aber eine Koordination des Azopyridin-Schaltarms stattfindet und dieser wieder in der *cis*-Konfiguration vorliegt. Allerdings ist ein kontinuierlicher Anstieg der Bande bei 337 nm zu beobachten. Die Auftragung von  $\ln\left(\frac{[cis]_t}{[cis]_0}\right)$  gegen die Zeit  $t$  (Abb. 4.18 (rechts)) führt jedoch nicht zu der erwarteten Geraden. Bis zu einer Beobachtungszeit von 4 h wird ein nicht-linearer Verlauf beobachtet, der dann in einen linearen Verlauf übergeht.



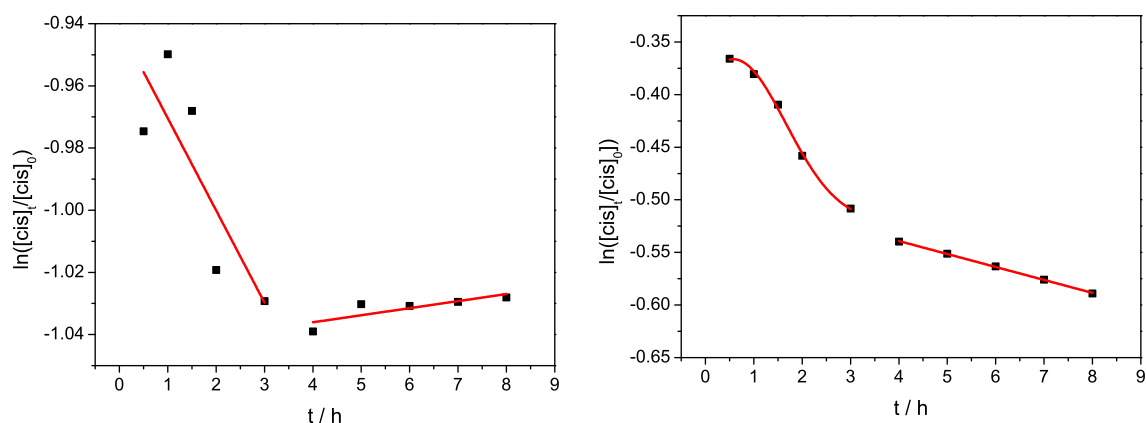
**Abb. 4.16:** Schaltexperiment von  $N,N'$ -[Bis(salicyliden)-2-benzylthio-3(3-pyridylazo)]-1,3-propyldiiminickel(II) (**5**) in Toluol. Links: UV/vis-Spektren, rechts: Schaltzyklen.



**Abb. 4.17:** Thermische Relaxation von *cis*- $N,N'$ -[Bis(salicyliden)-2-benzylthio-3(3-pyridylazo)]-1,3-propyldiiminickel(II) (**5b**) in Toluol.

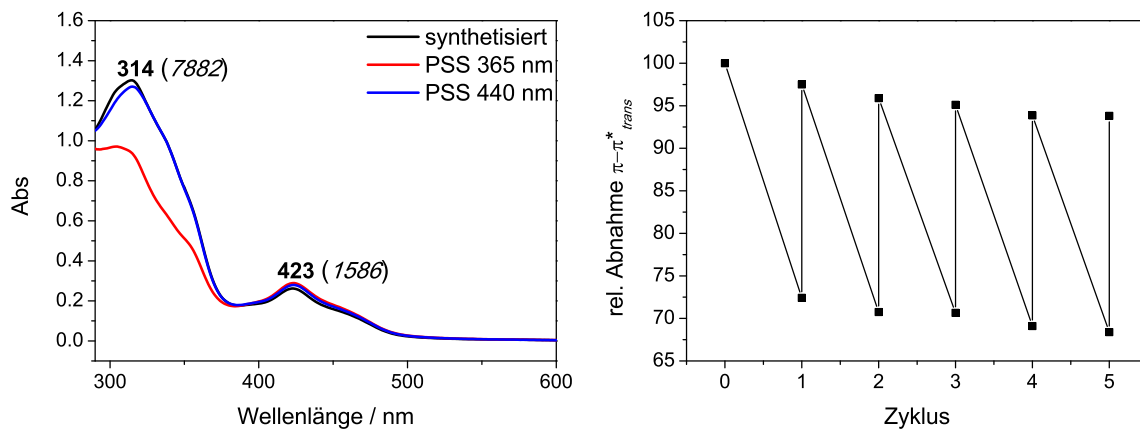
Neben der Untersuchung in Toluol wurde ein Schaltexperiment in Benzol durchgeführt. Dazu wurde eine 0.17 mM Lösung des Komplexes **5** in Benzol hergestellt. Der Komplex zeigt in Benzol einen  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang bei einer Wellenlänge von 314 nm mit einem Extinktionskoeffizienten von 7882 L/mol cm (Abb. 4.19, links). Der LMCT-Übergang bei 423 nm zeigt hier einen Extinktionskoeffizienten von 1586 L/mol cm. Durch die Belichtung mit einer Wel-

4.2 Untersuchung der Schalteigenschaften der Ligandenvorstufen **6**, **7**, **8**, **9** und **10**, des Liganden **11** sowie des Zielkomplexes **5**



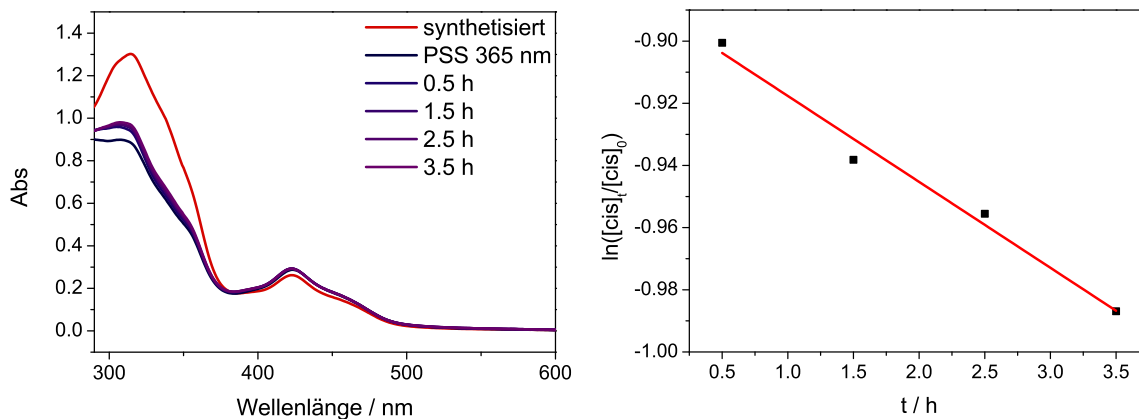
**Abb. 4.18:** Bestimmung der Halbwertszeiten von *cis*-*N,N'*-[Bis(salicyliden)-2-benzylthio-3(3-pyridylazo)]-1,3-propylendiiminickel(II) (**5b**) in Toluol. Links: Auftragung zur Bestimmung der Halbwertszeit @ 314 nm; rechts: Auftragung zur Bestimmung der Halbwertszeit @ 337 nm.

Wellenlänge von 365 nm wurde der Komplex in sein *cis*-Isomer **5b** überführt. Es konnte dabei eine deutliche Abnahme der Absorbanz des  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergangs beobachtet werden als bei der Messung in Toluol (Abb. 4.16). Bei der Belichtung mit der Wellenlänge 440 nm konnte das *trans*-Isomer **5a** zu 98 % wieder erhalten werden. Es ist damit festzustellen, dass in Benzol der Ligand zunächst in seiner *trans*-Konfiguration vorliegt und nicht wie in der Messung in Toluol teilweise als gebundenes *cis*-Isomer **5b**. Die weiteren Schaltzyklen zeigen mit jeder Belichtung eine leichte Abnahme der Absorbanzen um 2 bis 3 %, über einen längeren Zeitraum scheint der Komplex **5** also nicht stabil zu sein. Es ist jedoch deutlich, dass der Komplex **5** in Benzol eine längere Lebensdauer besitzt als in Toluol.



**Abb. 4.19:** Schaltexperiment von *N,N'*-[Bis(salicyliden)-2-benzylthio-3(3-pyridylazo)]-1,3-propylendiiminickel(II) (**5**) in Benzol. Links: UV/vis-Spektren, rechts: Schaltzyklen.

In Benzol wurde zudem die Halbwertszeit des *cis*-Isomers **5b** bestimmt. Nach einer Zeitspanne von 3.5 h ist das *trans*-Isomer **5a** zu etwa 37 % zurückgebildet und es ergibt sich eine Halbwertszeit des *cis*-Isomers **5b** von 25 h.



**Abb. 4.20:** Thermische Relaxation von *cis*-*N,N'*-[Bis(salicylidene)-2-benzylthio-3(3-pyridylazo)]-1,3-propylenediiminickel(II) (**5b**) in Benzol. Links: UV/vis-Spektren, rechts: Auftragung zur Bestimmung der Halbwertszeit.

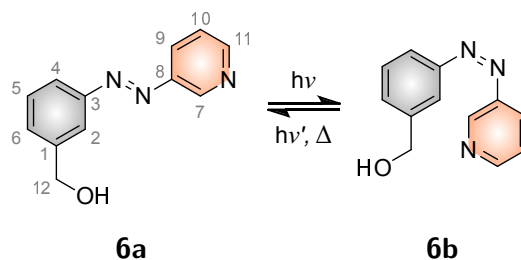
#### 4.2.2 $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopische Untersuchungen des Schaltverhaltens der Ligandenvorstufen **6**, **7**, **8** und **9**

Wie in den UV/vis-spektroskopischen Untersuchungen wurden die NMR-Schaltexperimente in Toluol durchgeführt. Da jedoch eine wesentlich höhere Konzentration für eine NMR-spektroskopische Analyse notwendig ist, wurde die Belichtungszeiten jeweils verdoppelt. Zur Quantifizierung der Isomerisierungsraten wurden die Integralverhältnisse zwischen der *trans*- und der *cis*-Konfiguration einzelner Protonensignale bestimmt. Analog zu den UV/vis-Spektren sind die Spektren der unbelichteten Proben schwarz, die bei 365 nm belichteten Proben rot und die Spektren nach der Rückisomerisierung mit einer Wellenlänge von 440 nm blau dargestellt. Des Weiteren sind die Signale des *trans*-Isomers grau, Signale des *cis*-Isomers rot und Signale von Verunreinigungen blau hinterlegt. In den gezeigten Spektren sind die Lösungsmittelsignale des deuterierten Toluols, die bei 7.09 ppm, 7.01 ppm und 6.97 ppm<sup>[293]</sup> liegen, enthalten.

#### 3-(3-Pyridylazo)benzylalkohol (**6**)

In Abbildung 4.21 ist der aromatische Bereich der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren des Alkohols **6** gezeigt. Das Spektrum der unbelichteten Probe weist einen minimalen Anteil des *cis*-Isomers **6b** von 2% auf, wobei die Signale des *cis*-Isomers **6b** gegenüber denen des *trans*-Isomers **6a** ins Hochfeld verschoben sind. Der Hochfeldshift resultiert daraus, dass das *cis*-Isomer im Gegensatz zum *trans*-Isomer nicht planar ist. Daher verkleinert sich das aromatische System und die Protonen werden weniger entschirmt. Der beobachtete Anteil des *cis*-Isomers **6b** kann durch Einstrahlen von Licht der Wellenlänge 365 nm auf 72% erhöht werden. Die

Rückisomerisierung verläuft nicht quantitativ, es wird stattdessen durch die Belichtung mit 440 nm nur ein Anteil des *trans*-Isomers **6a** von 82 % erhalten.



*trans*-Isomer:  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz, Toluol- $d_8$ ):  $\delta = 9.33$  (d,  $^4J = 2.0$  Hz, 1 H, *H*-7), 8.43 (dd,  $^3J = 4.7$  Hz,  $^4J = 1.4$  Hz, 1 H, *H*-11), 7.92–7.86 (m, 1 H, *H*-2), 7.84–7.78 (m, 2 H, *H*-5, 9), 7.15–7.14 (m, 2 H, *H*-4, 6), 6.73 (ddd,  $^3J = 8.2$  Hz,  $^3J = 4.7$  Hz,  $^5J = 0.8$  Hz, 1 H, *H*-10), 4.30 (s, 2 H, *H*-12) ppm.

*cis*-Isomer:  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz, Toluol- $d_8$ ):  $\delta = 8.03$  (d,  $^4J = 1.7$  Hz, 1 H, *H*-7), 8.02 (d,  $^4J = 1.5$  Hz, 1 H, *H*-11), 6.75–6.63 (m, 4 H, *H*-2, 4, 5, 9), 6.42 (ddd,  $^3J = 8.1$  Hz,  $^3J = 4.8$  Hz,  $^5J = 0.8$  Hz, 1 H, *H*-10), 6.30–6.27 (m, 1 H, *H*-6), 4.05 (s, 1 H, *H*-12) ppm.

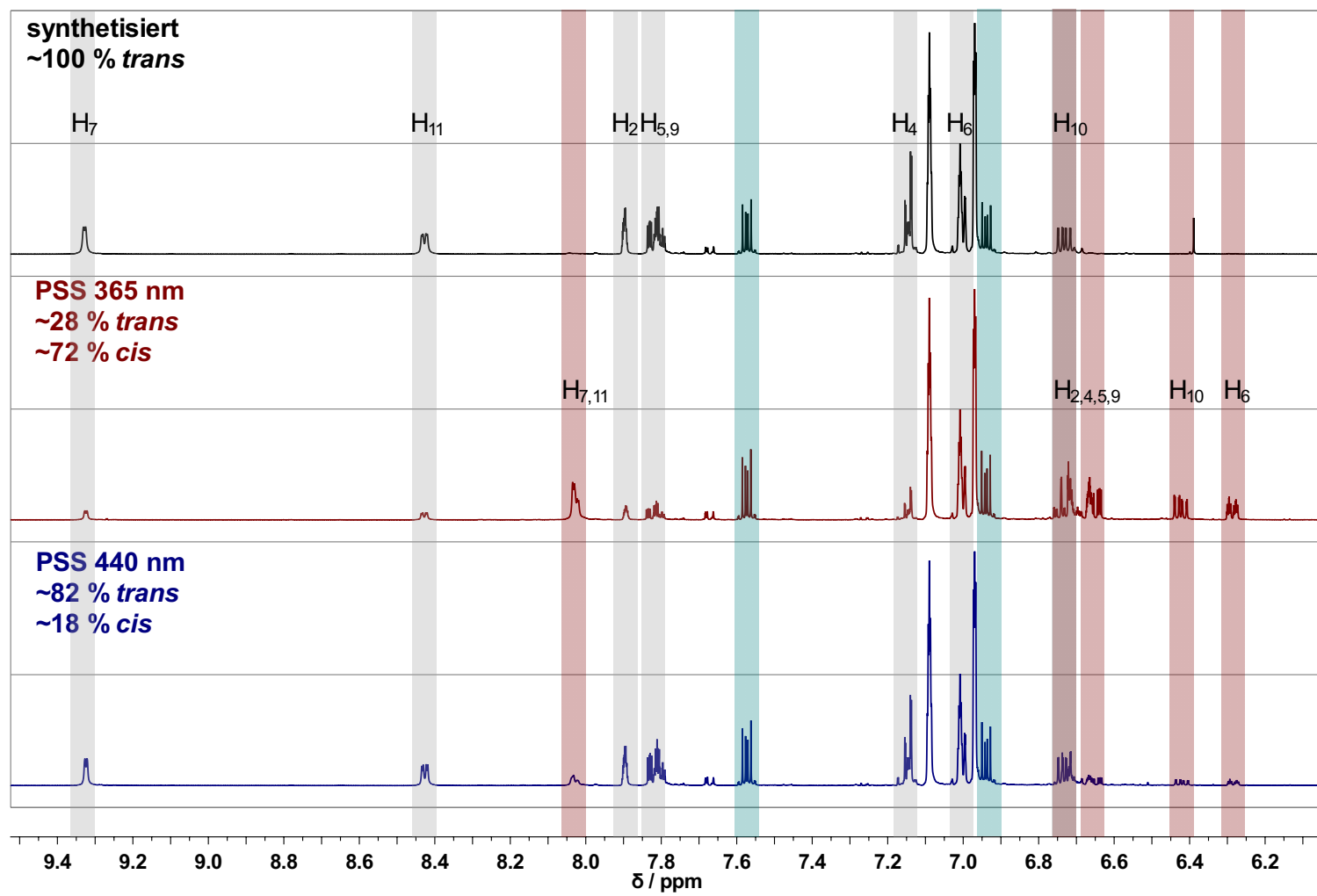
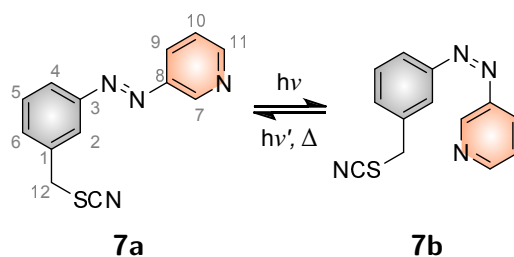


Abb. 4.21: Schaltexperiment von 3-(3-Pyridylazo)benzylalkohol (6) in Toluol-d<sub>8</sub>.

### 3-(3-Pyridylazo)benzylthiocyanat (**7**)

Im unbelichteten Spektrum des Thiocyanats **7** (Abb. 4.22) sind zunächst keine Signale des *cis*-Isomers **7b** zu sehen. Es liegt somit zu 100 % das *trans*-Isomer **7a** vor. Neben den Signalen der Verbindung sind noch Signale einer Verunreinigung zu sehen, diese sind blau hinterlegt. Das Einstellen des photostationären Gleichgewichts bei einer Wellenlänge von 365 nm führt zu einem ungewöhnlich niedrigen Anteil des *cis*-Isomers **7b** von 13 %. Im Vergleich mit dem UV/vis-spektroskopisch beobachteten Schaltexperiment in Abschnitt 4.2.1, bei dem eine Schaltung auf einen Anteil der Verbindung von 73 % in der *cis*-Konfiguration erhalten werden konnte, stellt dieses Ergebnis einen drastischen Unterschied dar. Es ist möglich, dass dies auf die höhere Konzentration im NMR-spektroskopischen Experiment zurückzuführen ist. Es könnten sich hier Dimere oder höhere Aggregate gebildet haben, die eine Schaltung beeinträchtigen. Die Rückisomerisierung mit einer Wellenlänge von 440 nm führt zu einer Ausbeute an *trans*-Isomer **7a** von 91 %. Es kann damit auch nur ein geringer Anteil wieder zurückgeschaltet werden.



*trans*-Isomer:  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz, Toluol- $d_8$ ):  $\delta = 9.33$  (dd,  $^4J = 2.4$  Hz,  $^5J = 0.6$  Hz, 1 H, *H*-7), 8.45 (dd,  $^3J = 4.6$  Hz,  $^4J = 1.6$  Hz, 1 H, *H*-11), 7.79 (ddd,  $^3J = 8.2$  Hz,  $^3J = 2.4$  Hz,  $^4J = 1.6$  Hz, 1 H, *H*-9), 7.70 (ddd,  $^3J = 7.9$  Hz,  $^4J = 1.9$  Hz,  $^4J = 1.1$  Hz, 1 H, *H*-4), 7.61 (td,  $^4J = 1.9$  Hz,  $^4J = 0.5$  Hz, 1 H, *H*-2), 7.00–6.98 (m, 1 H, *H*-5), 6.87–6.85 (m, 1 H, *H*-6), 6.74 (ddd,  $^3J = 8.2$  Hz,  $^3J = 4.7$  Hz,  $^5J = 0.8$  Hz, 1 H, *H*-10), 3.09 (s, 2 H, *H*-12) ppm.

*cis*-Isomer:  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz, Toluol- $d_8$ ):  $\delta = 8.22$ –8.21 (m, 1 H, *H*-7), 8.10–8.08 (m, 1 H, *H*-11), 6.61–6.50 (m, 3 H, *H*-4, 5, 9), 6.43–6.41 (m, 1 H, *H*-6), 6.30 (td,  $^4J = 1.9$  Hz,  $^4J = 0.5$  Hz, 1 H, *H*-2), 6.19 (ddd,  $^3J = 7.9$  Hz,  $^5J = 2.0$  Hz,  $^4J = 1.0$  Hz, 1 H, *H*-10), 2.80 (s, 2 H, *H*-12) ppm.

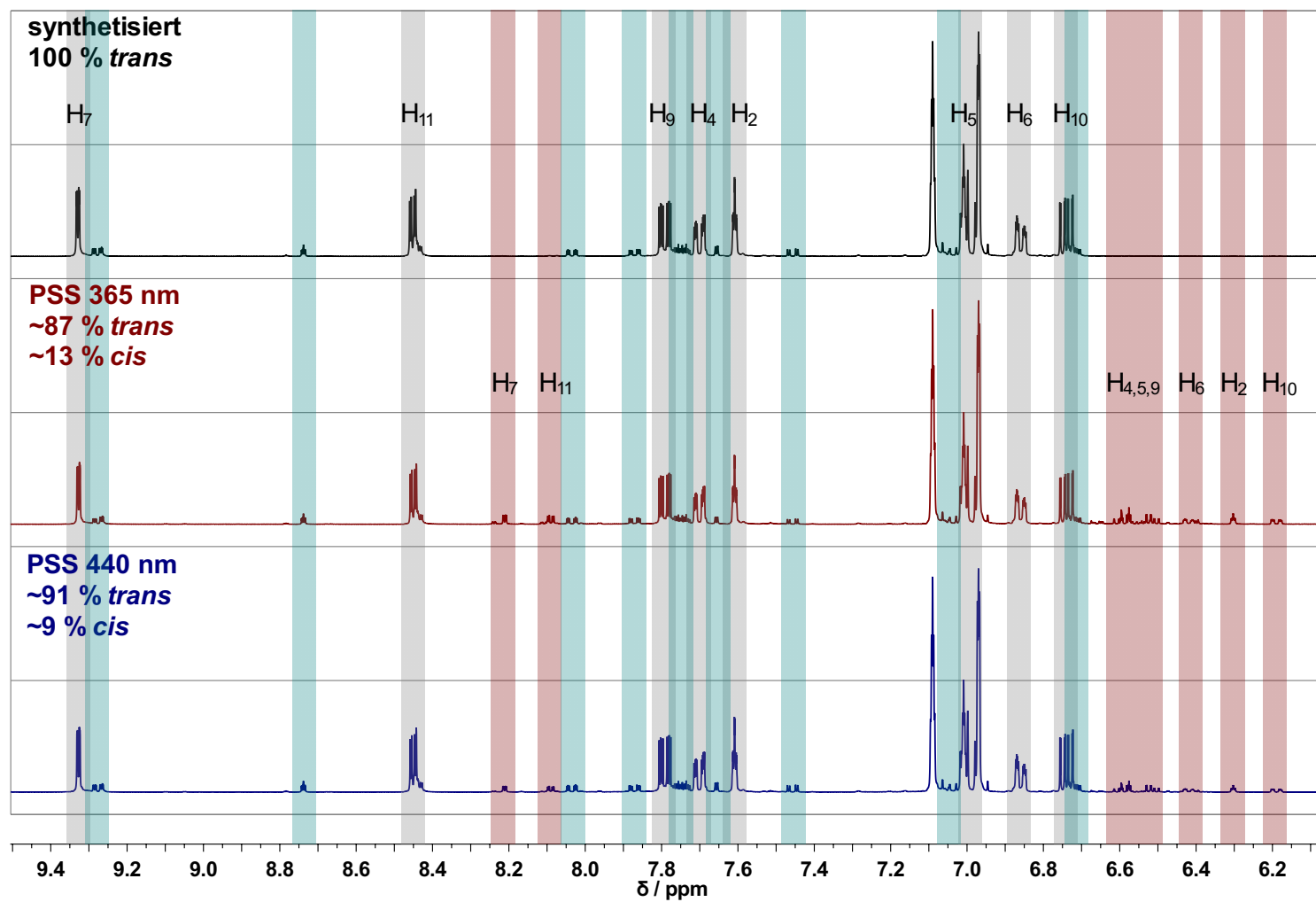
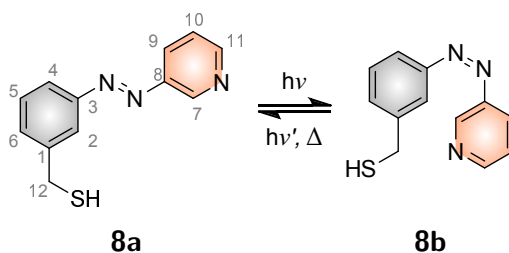


Abb. 4.22: Schaltexperiment von 3-(3-Pyridylazo)benzylthiocyanat (7) in Toluol- $d_8$ .



### 3-(3-Pyridylazo)benzylthiol (**8**)

Der in Abbildung 4.23 gezeigte aromatische Bereich des Protonen-Spektrums von **8** weist im unbelichteten Zustand einen Anteil des *trans*-Isomers **8a** von 2% auf. Dies entspricht dem Anteil, der auch im Alkohol **6** vorhanden ist. Die Isomerisierung in das *cis*-Isomer **8b** mit Hilfe der Bestrahlung mit einer Wellenlänge von 365 nm erfolgt jedoch mit einer gesteigerten Ausbeute. Es kann hier ein Anteil von 92% in der *cis*-Konfiguration erhalten werden. Durch die Einstellung des photostationären Gleichgewichts bei 440 nm kann das *trans*-Isomer **8a** zu 82% wieder generiert werden.



*trans*-Isomer:  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz, Toluol- $d_8$ ):  $\delta = 9.32$  (dd,  $^4J = 2.4$  Hz,  $^5J = 0.6$  Hz, 1 H, *H*-7), 8.44 (dd,  $^3J = 4.7$  Hz,  $^4J = 1.7$  Hz, 1 H, *H*-11), 8.06–7.56 (m, 3 H, *H*-4, 2, 9), 7.11–7.03 (m, 2 H, *H*-5, 6), 6.74 (ddd,  $^3J = 8.2$  Hz,  $^3J = 4.7$  Hz,  $^5J = 0.8$  Hz, 1 H, *H*-10), 3.33 (s, 2 H, *H*-12) ppm.

*cis*-Isomer:  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz, Toluol- $d_8$ ):  $\delta = 8.09$  (dd,  $^4J = 2.4$  Hz,  $^5J = 2.0$  Hz, 1 H, *H*-7), 8.05 (dd,  $^3J = 4.8$  Hz,  $^4J = 1.4$  Hz, 1 H, *H*-11), 6.74–6.60 (m, 3 H, *H*-2, 4, 9), 6.47–6.43 (m, 2 H, *H*-5, 6), 6.33 (ddd,  $^3J = 7.8$  Hz,  $^5J = 2.0$  Hz,  $^4J = 1.1$  Hz, 1 H, *H*-10), 2.97 (s, 2 H, *H*-12) ppm.

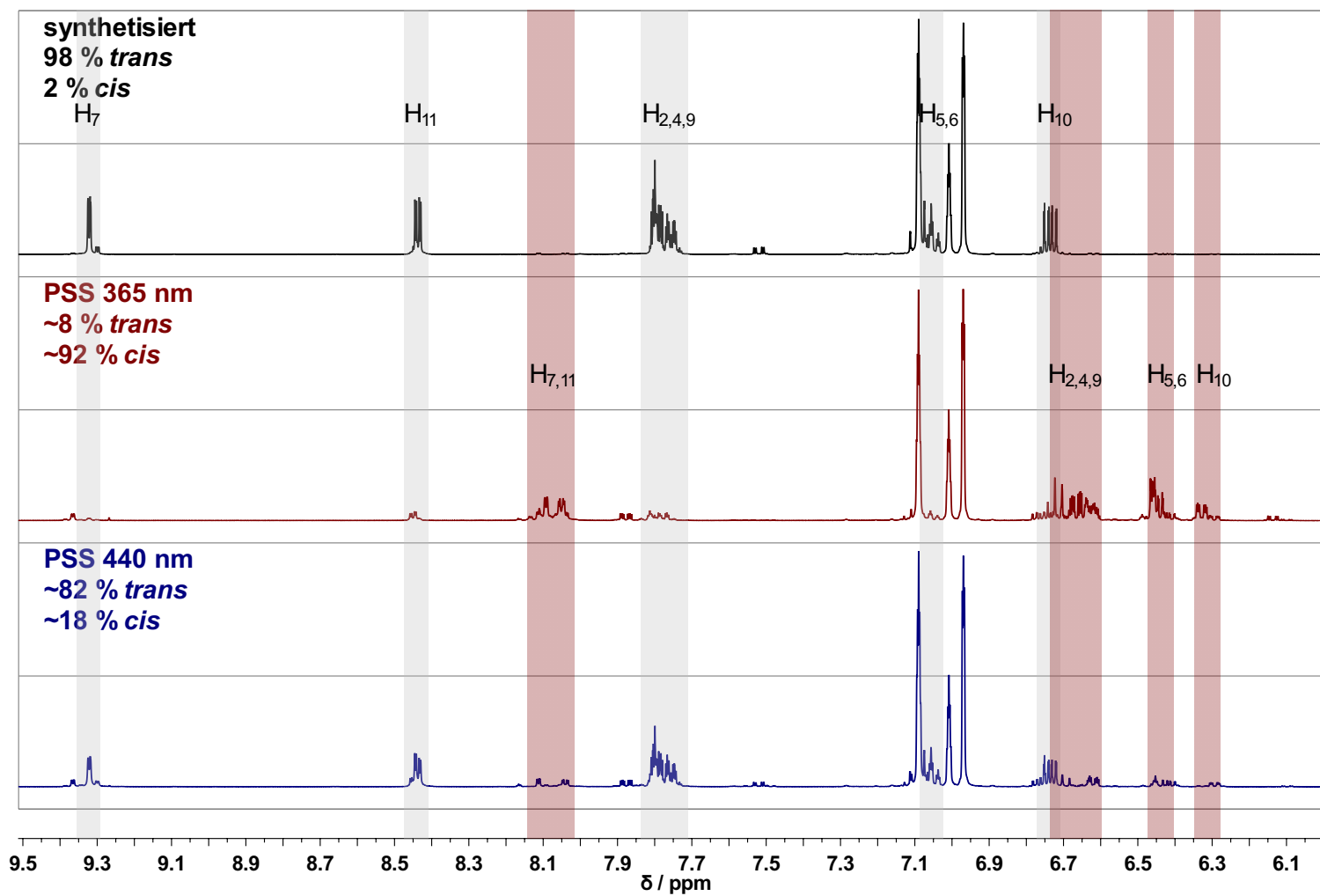
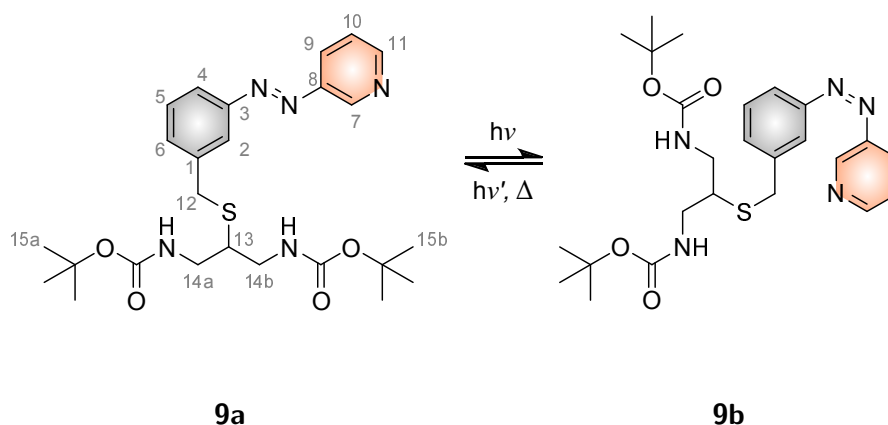


Abb. 4.23: Schaltexperiment von 3-(3-Pyridylazo)benzylthiol (8) in Toluol-*d*<sub>8</sub>.

### 1,3-Bis[*N*-(*tert*-butoxycarbonyl)amino-2-propyl]-3-(3-pyridylazo)benzylthioether (**9**)

In Abbildung 4.24 ist der aromatische Bereich der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **9** gezeigt. Im unbelichteten Spektrum liegt hier mit ca. 17% ein relativ großer Anteil der Verbindung in der *cis*-Konfiguration vor. Die Belichtung mit einer Wellenlänge von 365 nm führt zu einer Erhöhung des *cis*-Isomer-Anteils auf 90%. Während die Signale der aromatischen Protonen durchweg einen Hochfeldshift zeigen, kommt es bei den aliphatischen Protonen zum Teil zu einem Tieffeldshift. Die Rückisomerisierung durch die Einstellung des photostationären Gleichgewichts bei einer Wellenlänge von 440 nm ist zu einem Anteil von 78% erfolgreich. Es verbleibt ein Anteil von 22% in der *cis*-Konfiguration.



*trans*-Isomer:  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz, Toluol- $d_8$ ):  $\delta = 9.36$  (dd,  $^4J = 2.3$  Hz,  $^4J = 0.6$  Hz, 1 H, H-7), 8.45 (dd,  $^3J = 4.7$  Hz,  $^4J = 1.7$  Hz, 1 H, H-11), 8.02 (s, 1 H, H-2), 7.85 (ddd,  $^3J = 8.2$  Hz,  $^4J = 2.4$  Hz,  $^4J = 1.6$  Hz, 1 H, H-9), 7.80–7.76 (m, 1 H, H-4), 7.31–7.29 (m, 1 H, H-5), 7.18–7.12 (m, 1 H, H-6), 6.75 (ddd,  $^3J = 8.1$  Hz,  $^4J = 4.7$  Hz,  $^5J = 0.8$  Hz, 1 H, H-10), 5.26–5.01 (m, 2 H, NH), 4.18–4.15 (m, 1 H, H-13), 3.73–3.49 (m, 4 H, H-12, H-14a), 3.40–2.88 (m, 2 H, H-14b), 1.43 (s, 9 H, H-15a), 1.38 (s, 9 H, H-15b) ppm.

*cis*-Isomer:  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz, Toluol- $d_8$ ):  $\delta = 8.10$  (dd,  $^3J = 4.7$  Hz,  $^4J = 1.1$  Hz, 1 H, H-11), 7.95 (d,  $^4J = 2.2$  Hz, 1 H, H-7), 6.86–6.72 (m, 3 H, H-4, 5, 9), 6.62 (s, br, 1 H, H-2), 6.56 (ddd,  $^3J = 8.0$  Hz,  $^3J = 4.8$  Hz,  $^5J = 0.8$  Hz, 1 H, H-10), 6.34 (d,  $^3J = 7.9$  Hz, 1 H, H-6), 5.40–5.33 (m, 2 H, H-15), 4.86–4.82 (m, 1 H, H-13), 3.58–2.84 (m, 6 H, H-12, 14), 1.42 (s, 9 H, H-16a), 1.39 (s, 9 H, H-16b) ppm.

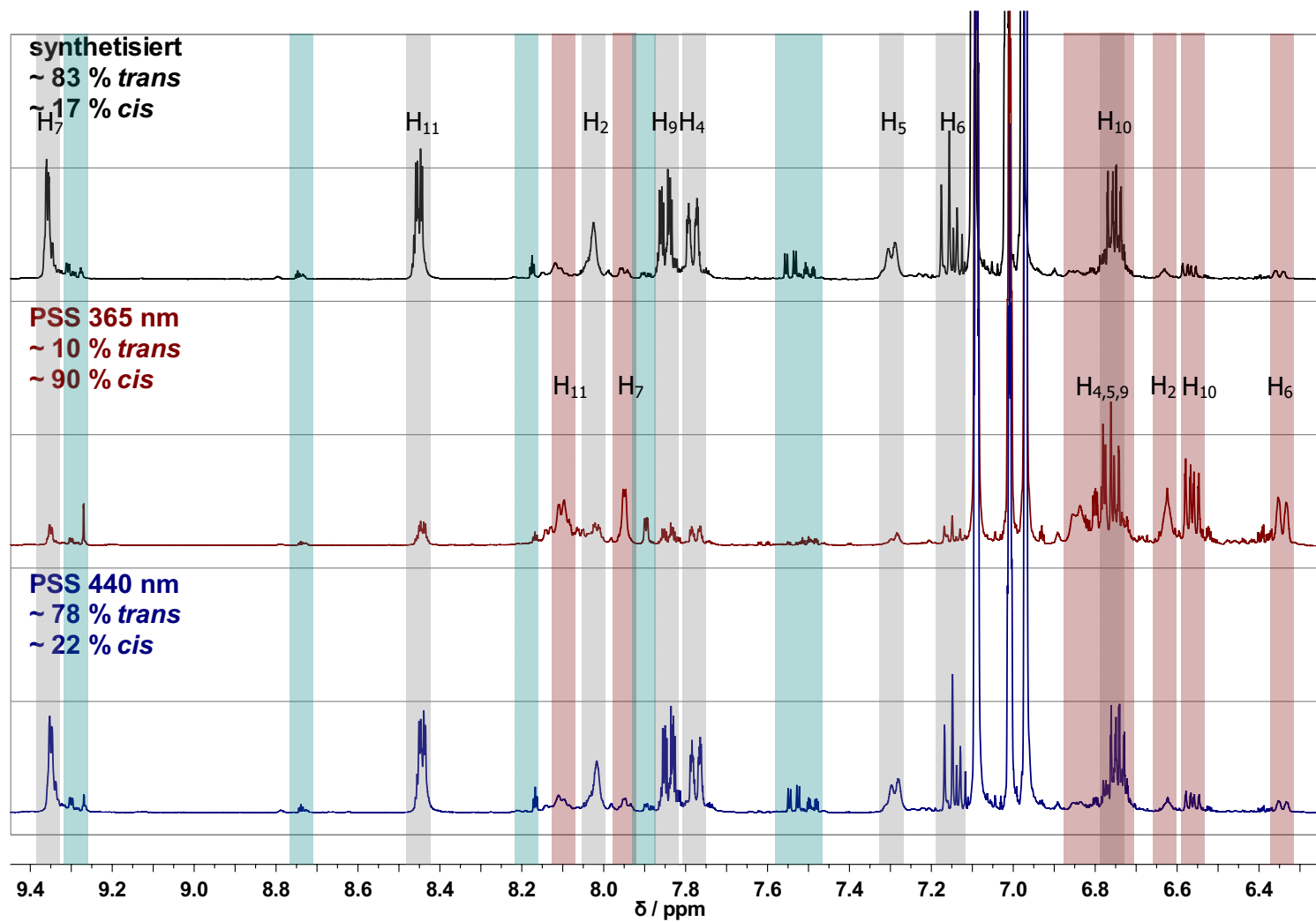
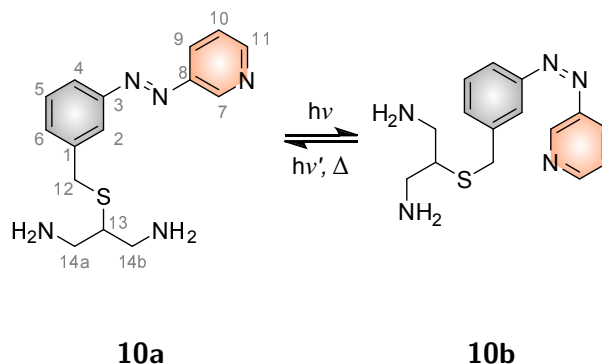


Abb. 4.24: Schaltexperiment von 1,3-Bis[*N*-(*tert*-butoxycarbonyl)amino-2-propyl]-3-(3-pyridylazo)benzylthioether (9) in Toluol- $d_8$ .

### 3-(3-Pyridylazo)benzylthio-2-propan-1,3-diamin (**10**)

In Abbildung 4.25 sind die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **10** gezeigt. Die Verbindung ist sehr schlecht in Toluol löslich, sodass die Auflösung der Spektren dementsprechend schlecht ist. Zudem kann eine Verunreinigung beobachtet werden. Dennoch ist es möglich, den Anteil der Verbindung in der *trans*-Konfiguration auf 100% zu definieren. Durch Belichtung mit einer Wellenlänge von 365 nm kann eine Isomerisierung in das *cis*-Isomer **10b** von 73% erreicht werden. Die Belichtung mit einer Wellenlänge von 440 nm bewirkt die Rückisomerisierung von der *cis*-Konfiguration in die *trans*-Konfiguration mit einer Ausbeute von 78%.



*trans*-Isomer:  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz, Toluol- $d_8$ ):  $\delta$  = 9.33 (dd,  $^4J = 2.4$  Hz,  $^4J = 0.7$  Hz, 1 H, *H*-7), 8.44 (dd,  $^3J = 4.7$  Hz,  $^4J = 1.6$  Hz, 1 H, *H*-11), 7.98–7.94 (m, 1 H, *H*-2), 7.83 (ddd,  $^3J = 8.1$  Hz,  $^4J = 2.4$  Hz,  $^4J = 1.6$  Hz, 1 H, *H*-9), 7.19–7.06 (m, 3 H, *H*-4, 5, 6), 6.73 (ddd,  $^3J = 8.2$  Hz,  $^4J = 4.7$  Hz,  $^5J = 0.8$  Hz, 1 H, *H*-10), 3.43 (s, 2 H, *H*-12), 2.55–2.15 (m, 5 H, *H*-13, 14) ppm.

*cis*-Isomer:  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz, Toluol- $d_8$ ):  $\delta$  = 8.06–8.00 (m, 2 H, *H*-7, 11), 6.78–6.61 (m, 3 H, *H*-4, 5, 9), 6.55–6.32 (m, 3 H, *H*-2, 6, 10), 3.14 (s, 2 H, *H*-12), 2.40–2.35 (m, 1 H, *H*-13), 2.21–2.01 (m, 2 H, *H*-14a), 1.88–1.83 (m, 2 H, *H*-14b) ppm.

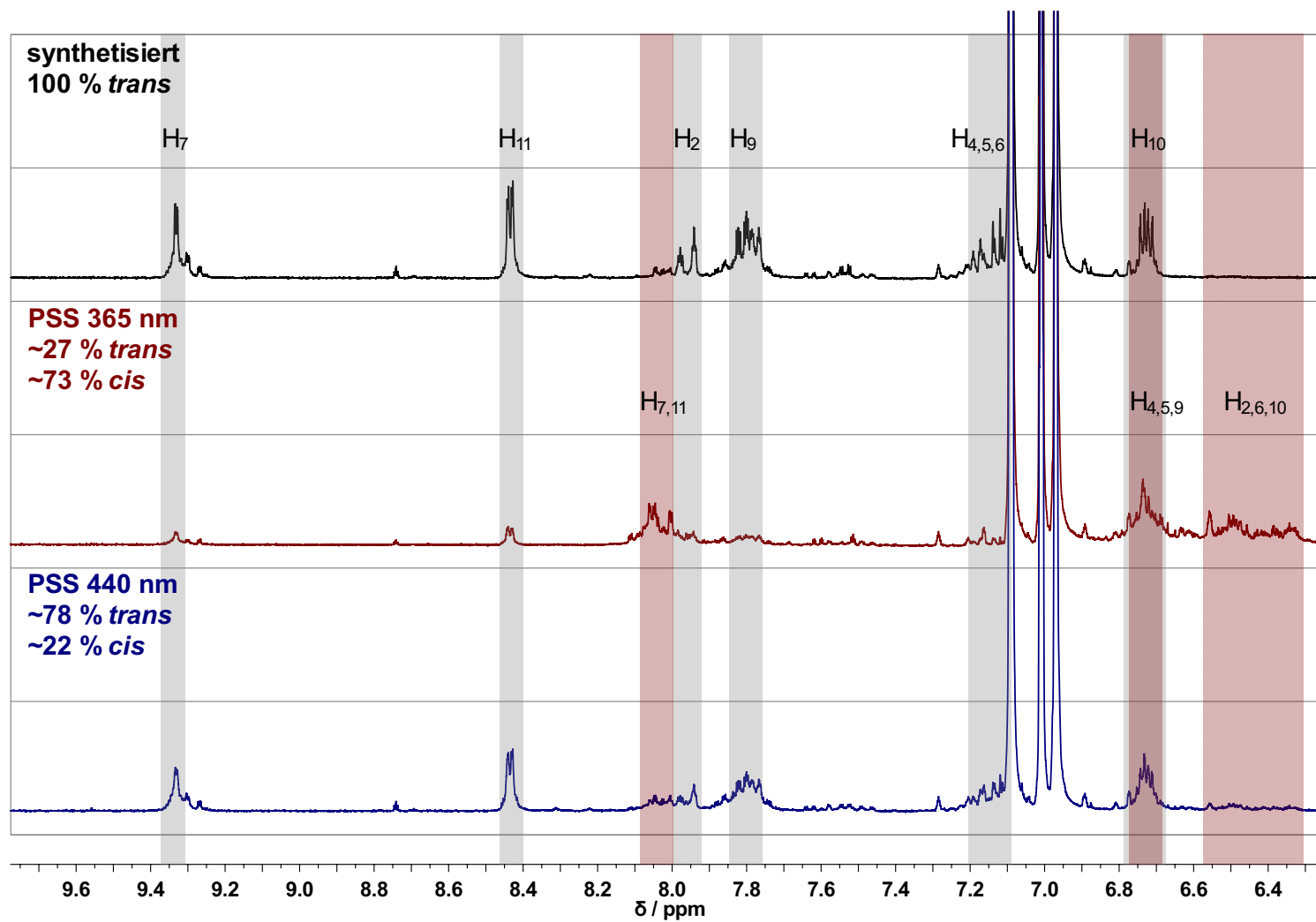
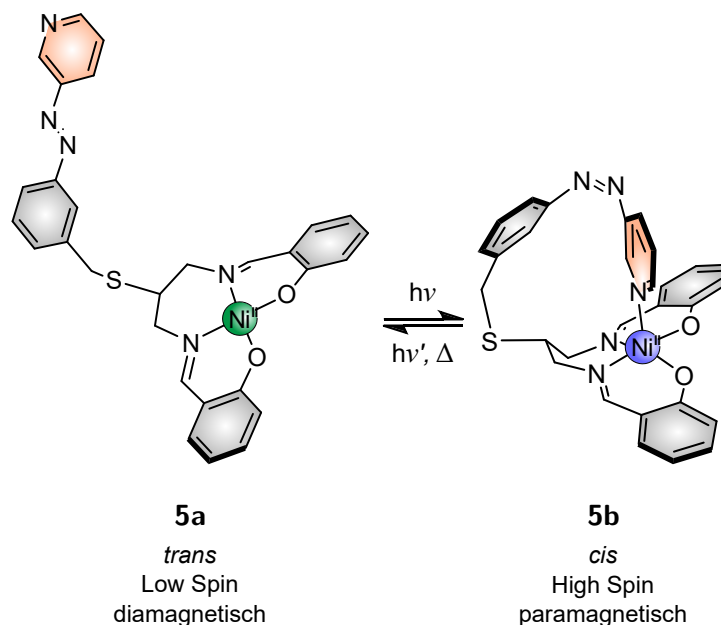


Abb. 4.25: Schaltexperiment von 3-(3-Pyridylazo)benzylthio-2-propan-1,3-diamin (10) in Toluol-*d*<sub>8</sub>.

### 4.3 Untersuchungen der Spinschaltbarkeit des Zielkomplexes *N,N'*-[Bis(salicyliden)-2-benzylthio-3(3-pyridylazo)]-1,3-propylen-diiminickel(II) (**5**)



Auf Grund der schlechten Löslichkeit des Komplexes **5** konnte keine zu den Ligandenvorstufen analoge NMR-spektroskopische Untersuchung stattfinden (es würde dafür eine Konzentration von ca. 35 mmol/L benötigt). Die Untersuchung der Spinschaltbarkeit mittels der Evans-NMR-Spektroskopie konnte jedoch ausgeführt werden. Dazu wurde eine 1.77 mM Lösung von **5** in Benzol hergestellt. Mit Hilfe der Gleichung 4.2 konnte die magnetische Suszeptibilität des Komplexes bestimmt werden:

$$\chi_g = \frac{3\Delta\nu}{4\pi\nu_0 m} - \chi_{g, dia, Komplex} \quad (4.2)$$

Dabei hängt die gemessene Massenssuszeptibilität  $\chi_g$  ( $\text{cm}^3/\text{g}$ ) von dem gemessenen Frequenzshift  $\Delta\nu$  (Hz), der Frequenz des NMR-Spektrometers  $\nu_0$  (Hz), der eingesetzten Massenkonzentration der Probe ( $\text{g}/\text{mL}$ ), dem Demagnetisierungsfaktor für eine zylindrische Probe ( $\frac{3}{4\pi}$ ) und der diamagnetischen Korrektur des Komplexes ( $\text{cm}^3/\text{g}$ ), berechnet aus den Pascalschen Konstanten<sup>[273]</sup>, ab. Der Komplex zeigt sich dabei in der unbelichteten Probe diamagnetisch mit einem effektiven magnetischen Moment  $\mu_{eff}$  von  $0 \mu_B$  (Abb. 4.26). Dies korreliert mit der UV/vis-spektroskopischen Untersuchung und zeigt, dass der Komplex in Benzol folglich im *trans*-Isomer **5a** vorliegt. Durch die Belichtung mit einer Wellenlänge von 365 nm für 30 min konnte der Ligand in seine *cis*-Konfiguration isomerisiert werden und bindet an das Metallzentrum. Aus der so erfolgten Änderung der Koordinationsgeometrie von quadratisch-planar zu quadratisch-pyramidal erfolgt der Spinwechsel des Nickel(II)zentrums vom Singulett- in den Triplettzustand. Die Änderung des Spinzustands äußert sich hier in einem Anstieg der magnetischen Suszeptibilität um  $1.63 \mu_B$ . Vorausgesetzt für **5** würde ein effektives magnetisches Moment von ca.  $3 \mu_B$  und einer molaren Suszeptibilität von ca.  $0.0037 \text{ cm}^3/\text{mol}$  im vollständig

geschalteten Zustand erhalten werden, was einem durchschnittlich gemessenen Wert der Modellkomplexe bei Raumtemperatur entspricht, zeigt dies, dass der Komplex **5** zu 30 % in den Triplettzustand geschaltet werden konnte. Im Anschluss sollte durch die Einstellung des photostationären Gleichgewichts bei 440 nm die Rückisomerisierung und Dekoordination des Liganden erreicht und so der Komplex **5** wieder in seinen diamagnetischen Zustand gebracht werden. Es wurde jedoch ein magnetisches Moment von  $1.38 \mu_B$  beobachtet. Dementsprechend konnte zwar der Ligand isomerisiert und dekoordiniert werden, allerdings nicht vollständig. Es ist lediglich ein Rückgang um ca. 10 % der Suszeptibilität zu verzeichnen. Eine weitere Schaltung mit der Wellenlänge 365 nm zeigt, dass der Komplex erneut in die *cis*-Konfiguration geschaltet werden kann. Es wird nun ein effektives magnetisches Moment von  $2.23 \mu_B$  erhalten. Dies entspricht einer Schaltung auf 55 % des Komplexes im paramagnetischen Zustand. Gegenüber des zuvor vorliegenden Anteils mit quadratisch-pyramidaler Koordinationsgeometrie bedeutet dies einen Anstieg um 34 %. Da jedoch die Messung nicht in einem vollständig geschlossenen Röhrchen durchgeführt wurde und die Belichtungen einen starken Temperaturanstieg der Lösung verursachen, kann die gemessene Suszeptibilität fehlerbehaftet sein, da es durch Verdampfen des Lösungsmittels zu einer Konzentrationserhöhung des Komplexes **5** gekommen sein könnte. Dies würde darin resultieren, dass generell höhere Suszeptibilitäten gemessen würden.

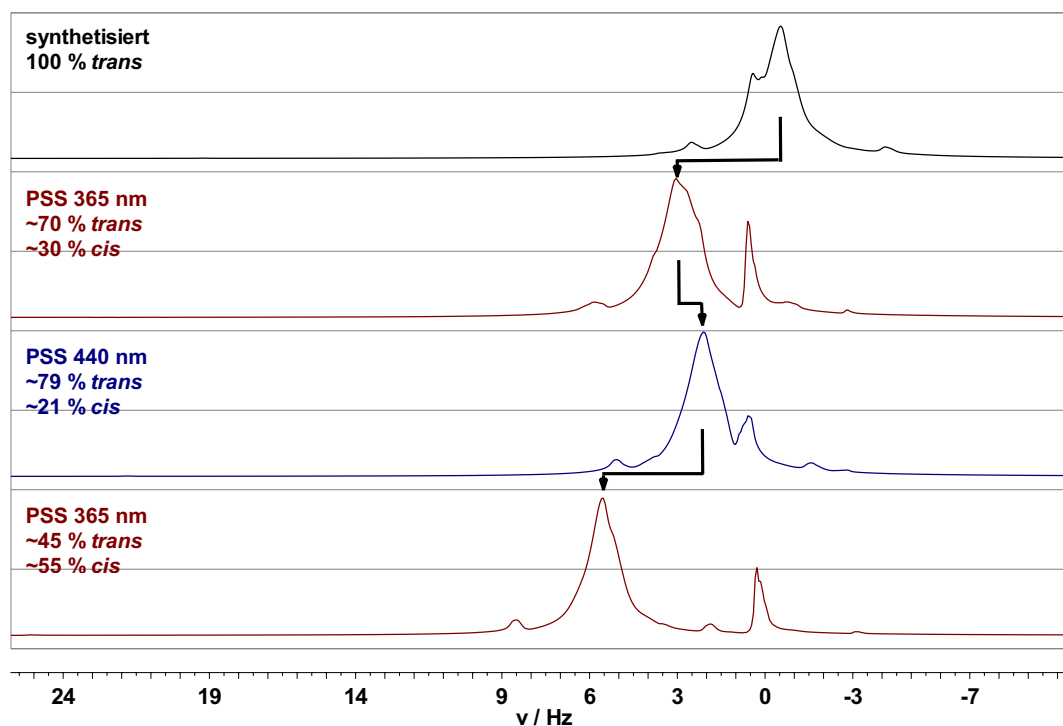


Abb. 4.26: Schaltexperiment von *N,N'*-[Bis(salicyliden)-2-benzylthio-3(3-pyridylazo)]-1,3-propylendiimin-nickel(II) (**5**) in Benzol mittels EVANS-NMR-Spektroskopie.

Die Messung wurde analog zu den Untersuchungen mittels der UV/vis-Spektroskopie auch in Toluol durchgeführt. Es ist dabei zu erwarten, dass die unbelichtete Probe bereits einen starken Paramagnetismus zeigt, da der Ligand zum Teil in der *cis*-Konfiguration und gebunden



vorliegen sollte. Die entsprechende Messung der unbelichteten 1.77 mM Lösung von **5** in Toluol im geschlossenen Röhrchen zeigt, dass der Komplex **5** sich tatsächlich zu einem Anteil von 58 % in der *cis*-Konfiguration befindet (Abb. 4.27). Die Belichtung mit einer Wellenlänge von 440 nm für 1 h führt zu einem Anteil des *trans*-Isomers **5a** von 53 %. Die Isomerisierung des Liganden zurück in die *cis*-Konfiguration durch das Einstellen des photostationären Gleichgewichts bei 365 nm gelang jedoch nicht. Stattdessen konnte die thermische Relaxation des Liganden durch die enorme Erwärmung der Probe durch die Einstrahlung der LEDs beobachtet werden. Durch die Erwärmung für 1 h konnte der Komplex nahezu komplett in seinen diamagnetischen Zustand gebracht werden (7% *cis*). Neben der Problematik des Verdampfens des Lösungsmittels durch die Erwärmung der Probe, welche in dieser Messung durch Zuschmelzen des Röhrchens umgangen wurde, ist also auch die thermische Relaxation zu berücksichtigen. Demzufolge ist es sinnvoll die Messungen unter Kühlung durchzuführen.

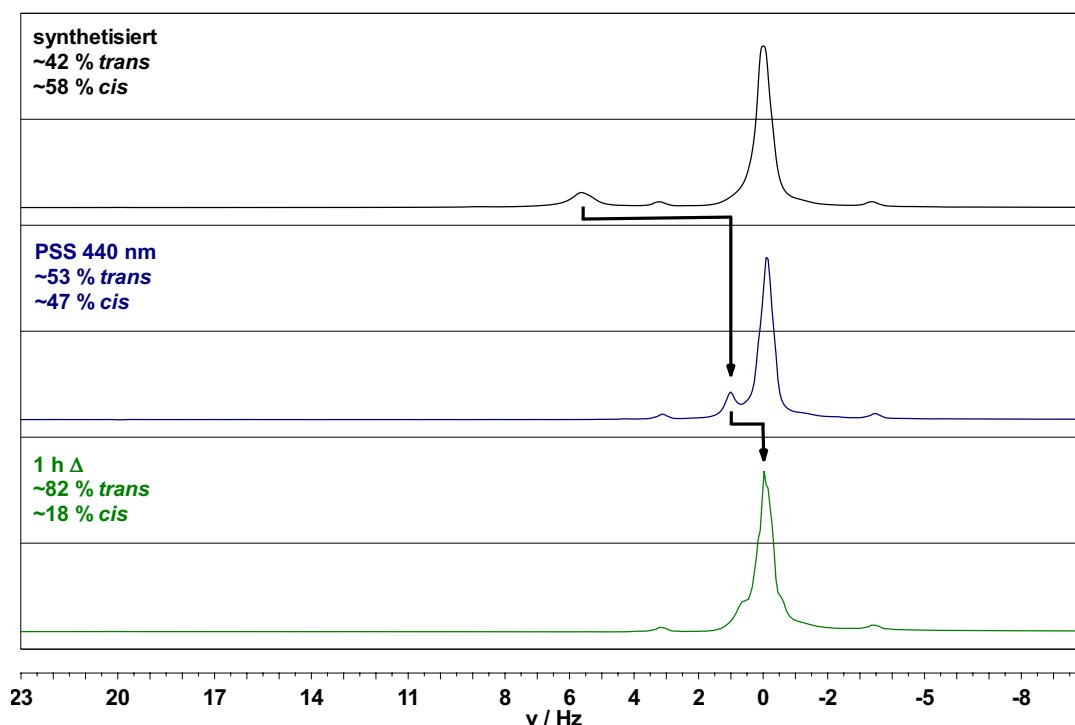


Abb. 4.27: Schaltexperiment von  $N,N'$ -[Bis(salicyliden)-2-benzylthio-3(3-pyridylazo)]-1,3-propylendiimin-nickel(II) (**5**) in Toluol mittels EVANS-NMR-Spektroskopie.

#### 4.4 Zusammenfassung der Ergebnisse bezüglich der Entwicklung eines neuen nicht-porphyrin basierten LD-CISSS Systems mit tetradentatem Grundgerüst

In der vorliegenden Arbeit konnte eine elfstufige Syntheseroute zu dem gewünschten Komplex **5** entwickelt werden. Die erhaltenen Zwischenprodukte konnten mittels UV/vis- und NMR-Spektroskopie bezüglich ihres Schaltverhaltens untersucht werden. Dabei konnte in

den UV/vis-spektroskopischen Untersuchungen gezeigt werden, dass sich die erhaltenen Verbindungen größtenteils mit einer moderaten bis guten Effizienz schalten lassen. Die Ausbeuten an *cis*-Isomer liegen in einem Bereich zwischen 60–80 %; Ausnahmen bilden dabei der Thioether **9** mit einer Ausbeute von 53 %, der Ligand **11** mit 37 % und der Komplex **5** mit der geringsten *cis*-Isomeren-Ausbeute von 33 % in Toluol und 28 % in Benzol. Die unterschiedlichen Ausbeuten der *cis*-Isomere können auf diverse Faktoren zurückgeführt werden. Die geringeren Ausbeuten an *cis*-Isomer bei dem Komplex **5** kann dabei zum einen aus der Verschiebung des  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergangs zu höheren Energien resultieren. Es wird so nur in die Flanke des Übergangs eingestrahlt und es würde sich anbieten mit einer Wellenlänge von 310 nm zu bestrahlen um eine höhere Ausbeute zu erreichen. Des Weiteren kann die Halbwertszeit des *cis*-Isomers einen Einfluss auf die erreichten Ausbeuten haben. Je geringer die Halbwertszeit, desto geringer ist auch die erreichbare Ausbeute an *cis*-Isomer. Aus der Bestimmung der Halbwertszeit kann gezeigt werden, dass die geringeren Ausbeuten der *cis*-Isomere mit den erhaltenen Halbwertszeiten nur zum Teil korrelieren. So werden generell niedrigere Halbwertszeiten für die Systeme mit relativ niedrigen *cis*-Isomer-Ausbeuten gefunden (Tab. 4.1). Insgesamt sind die Halbwertszeiten der untersuchten Verbindungen relativ niedrig. Ein Grund dafür kann die Ausbildung eines push-pull-Systems sein.<sup>[170, 294]</sup> Es handelt sich bei den untersuchten Verbindungen zwar um keine klassischen push-pull-Systeme, die Substituenten in den 4-Positionen aufweisen, allerdings bewirkt das Stickstoffatom des Pyridins eine Verringerung der Elektronendichte im aromatischen System. Demzufolge handelt es sich bei Azopyridinen intrinsisch um Systeme mit ungleicher Elektronenverteilung und damit um push-pull-Systeme. Während in der planaren *trans*-Konfiguration die beiden Bereiche des Systems in Konjugation stehen und das elektronische Ungleichgewicht verteilt ist, geht die Planarität durch die Schaltung in die *cis*-Konfiguration, verloren und damit auch die Konjugation zwischen den aromatischen Systemen. So entsteht ein energetisch ungünstiger Zustand, dem das System mit einer schnellen Rückisomerisierung begegnet. Die gewählten Substituenten am Phenylring können diesen Effekt verstärken oder verringern. Des Weiteren können sterische Effekte eine Rolle spielen. Die Isomerisierung in die *cis*-Konfiguration wird durch sterisch anspruchsvolle Reste behindert. Dies ist vermutlich bei dem Thioether **9** der Fall.

**Tab. 4.1:** Zusammenfassung der Halbwertszeiten  $\tau_{1/2}$  der *cis*-Isomere der untersuchten Verbindungen **5**, **6**, **7**, **8**, **9**, **10** und **11**.

Verbindung	$\tau_{1/2}$ / h
<b>6</b>	32
<b>7</b>	22
<b>8</b>	18
<b>9</b>	10
<b>10</b>	50
<b>11</b>	25
<b>5</b>	25 (Benzol)

Rückisomerisierungen fanden bei den Verbindungen **6**, **7**, **8** und **10** mit einem leichten Verlust an *trans*-Isomer von 10–13 % statt. Die Verbindungen **5**, **9** und **11** zeigten dagegen keine oder sehr geringe Verluste an *trans*-Isomer von maximal 3 % nach der ersten Belichtung. Dies ist

vermutlich darauf zurückzuführen, dass die entsprechenden Verbindungen chemisch inerte sind, da sie keine zugänglichen funktionellen Gruppen tragen. In den NMR-spektroskopischen Messungen ergaben sich leicht unterschiedliche Ausbeuten der jeweiligen *cis*-Isomere. So konnte mit Ausnahme des Thiocyanats **7** bei allen untersuchten Verbindungen eine Ausbeute von über 50 % erreicht werden. Bei den Ligandenvorstufen betrugen die Ausbeuten 72–92 % und für den Komplex analog zu den UV/vis-Messungen die geringste Ausbeute mit 30 %. Der Unterschied zwischen den erhaltenen Ausbeuten kann ein Resultat der unterschiedlichen Konzentrationen in den UV/vis-spektroskopischen beziehungsweise NMR-spektroskopischen Untersuchungen sein. Denkbar wäre auch, dass die *cis*-Isomere eine gewisse Absorbanz bei der gleichen Wellenlänge besitzen wie der jeweilige  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang der *trans*-Isomere, sodass ein verfälschter Wert für den Anteil an *cis*-Isomer erhalten wird. Zudem kann es zu einer Rückisomerisierung durch die Anregung der Probe bei der Messung kommen. Es konnte des Weiteren anhand von EVANS-NMR-spektroskopischen Messungen gezeigt werden, dass sich das magnetische Moment des erhaltenen Zielkomplexes schalten lässt. In Benzol war es so möglich den diamagnetischen Komplex durch die Belichtung mit einer Wellenlänge von 365 nm in die *cis*-Konfiguration zu überführen und eine Koordination unter Änderung des Spinzustands zu erreichen. Die Effizienz bei der Schaltung betrug dabei 30–35 %, was noch deutlich zu verbessern ist. Die Rückschaltung in den diamagnetischen Ausgangszustand war zudem nur zum Teil möglich. Es verblieb ein Anteil von 21 % in der paramagnetischen *cis*-Konfiguration. In der vorliegenden Arbeit konnte jedoch demonstriert werden, dass es zum einen möglich ist einen Azopyridin-funktionalisierten Salpn-Komplex zu synthetisieren und zum anderen dessen Spinzustand mit Hilfe von Licht als externen Stimulus zu schalten. Somit konnte das erste nicht-porphyrin basierte LD-CISSS-System erhalten werden.



# 5 Entwicklung spinschaltbarer Komplexe auf der Basis tridentater Liganden

## 5.1 CISSS mit tridentaten Liganden

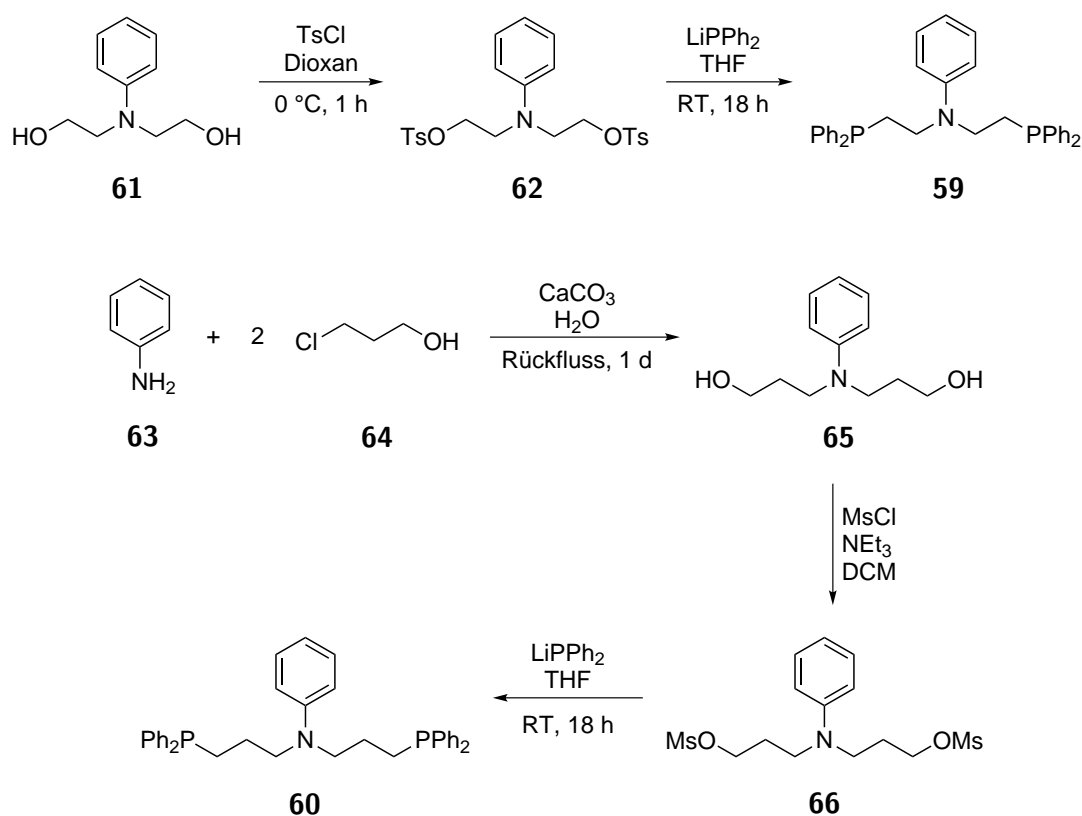
Analog zu den Untersuchungen der teradentaten CISSS-Systeme **1**, **2**, **3** und **4** sollten Experimente an Nickel- und Eisenkomplexen mit tridentaten Liganden stattfinden. Es sollten so weitere Informationen bezüglich der potentiellen Funktionsfähigkeit der entsprechenden LD-CISSS-Systeme erhalten werden. Es wurden dazu verschiedene Modellsysteme entwickelt.

### 5.1.1 PNP-Trident-CISSS-Systeme

Als Bestandteil der Bachelorarbeit von IRENE LAUTENSCHLÄGER<sup>[295]</sup> wurden zwei tridentate Modellliganden ohne eine photoschaltbare Einheit hergestellt. Es wurden dabei die in der Arbeitsgruppe beziehungsweise literaturbekannten PNP-Liganden *N,N'*-Bis-[2-(diphenylphosphino)ethyl]anilin **59** und *N,N'*-Bis-[2-(diphenylphosphino)propyl]anilin **60** hergestellt (Schema 5.1).<sup>[296–298]</sup>

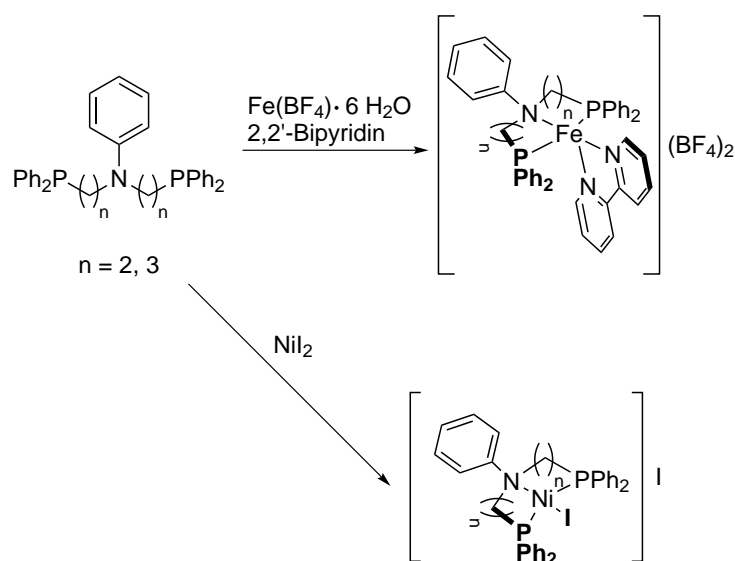
Beide Liganden sollten anschließend an Nickel(II)- beziehungsweise Eisen(II)zentren koordiniert werden (Schema 5.2). Im Fall der Koordination an Eisen(II) sollte zusätzlich Bipyridin als Coligand zugegeben werden. Nach einer Vorschrift von DONG *et al.* <sup>[243]</sup> konnte der ethylverbrückte Komplex [NiI(PNPhP)]I **67** erhalten werden. Dieser sollte in einer Pyridintitration auf seine Fähigkeit axiale Liganden zu binden und damit einhergehend den Spinzustand zu wechseln untersucht werden. Dazu wurde mittels EVANS-NMR-Spektroskopie die magnetische Suszeptibilität der Probenlösung in Abhängigkeit von der Pyridinkonzentration gemessen. Es konnte jedoch keine Änderung des Spinzustands beobachtet werden. Stattdessen kam es zur Präzipitation eines weißen Feststoffs. Dieser konnte im Anschluss analysiert werden, wobei festgestellt wurde, dass es sich um den Liganden handelte. Bei der Zugabe von Pyridin zu dem Komplex **67** kommt es also statt zu einer Koordination von Pyridin in axialer Position unter Bildung des oktaedrischen High-Spin-Komplexes **68**, zu einem Ligandenaustausch (Abb. 5.1), sodass vermutlich der quadratisch-planare Pyridin-Komplex oder ein iodidhaltiger Komplex entsteht.

Bei dem Versuch, den entsprechenden Eisen(II)-Komplex zu erhalten (Schema 5.2), konnte kein reiner Komplex erhalten werden. Durch die Zugabe von Bipyridin zur Reaktionslösung kam es zur Bildung des homoleptischen Bipyridin-Komplexes **71**. Dies konnte in Mößbauer-spektren nachgewiesen werden (Abb. 5.3). Es konnte jedoch auch festgestellt werden, dass vermutlich auch der gewünschte Komplex **72** entstanden ist, da zusätzlich zu der Low-Spin-Spezies mit einer Isomerieverschiebung von 0.30 mm /s und einer Quadrupolaufspaltung von



**Schema 5.1:** Syntheserouten zu den PNP-Liganden *N,N'*-Bis-[2-(diphenylphosphino)ethyl]anilin **59** und *N,N'*-Bis-[2-(diphenylphosphino)propyl]anilin **60**.<sup>[296-298]</sup>

0.33 mm/s (homoleptischer Bipyridin-Komplex) auch eine High-Spin-Spezies mit einer Isomerieverschiebung von 1.32 mm/s und einer Quadrupolaufspaltung von 2.68 mm/s (gewünschter Komplex) bei 300 K nachweisbar ist. Bei dem Komplex handelt es sich um einen reinen High-Spin-Komplex. Sowohl bei 300 K als auch bei 80 K ist neben dem Dublett des homoleptischen Komplexes ( $\delta_{IS} = 0.33$  mm/s,  $\Delta E_Q = 0.36$  mm/s) nur eine High-Spin-Spezies ( $\delta_{IS} = 1.40$  mm/s,  $\Delta E_Q = 3.04$  mm/s) zu beobachten. Während der analoge Ligand **60** nicht an Nickel(II) koordiniert werden konnte, konnte der entsprechende Eisenkomplex **73** wieder mit einer Verunreinigung des homoleptischen Bipyridin-Komplexes **71** erhalten werden, was wie zuvor in Mößbauerspektren nachgewiesen werden konnte. Für diesen wurde eine Isomerieverschiebung von 1.43 mm/s und eine Quadrupolaufspaltung von 3.09 mm/s bei 80 K gefunden. Aus den erhaltenen Spektren ergibt sich aus den Linienbreiten und Intensitäten ein Anteil der PNP-Komplexe **72** und **73** von 93 und 96%. Es wurde des Weiteren versucht an **73** Pyridin zu koordinieren, dies gelang jedoch unter den gewählten Bedingungen nicht. Sowohl im IR-Spektrum (Abb. 5.2) als auch im Mößbauer-Spektrum (Abb. 5.3) ist keine signifikante Veränderung durch eine Koordination von Pyridin zu beobachten. In den IR-Spektren (Abb. 5.2) sind jeweils Schwingungen des PNP-Liganden ebenso wie Schwingungen des Bipyridin-Coliganden deutlich. Zudem scheint in beiden Proben Wasser enthalten zu sein, was an der Bande bei 3504 cm<sup>-1</sup> erkenntlich wird. Da keine weitere Spezies im Mößbauer-Spektrum zu sehen ist, wurde davon ausgegangen, dass die beobachteten OH-Valenzschwingungen nicht auf Rückstände des Precursors Fe(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6 H<sub>2</sub>O zurückzuführen sind. Zusätzliche Schwingungen sind bei der Probe mit zugefügtem Pyridin nur bei 3283 cm<sup>-1</sup> zu beobachten. Diese Schwin-



Schema 5.2: Syntheserouten zu den unterschiedlichen Eisen- und Nickelkomplexen.

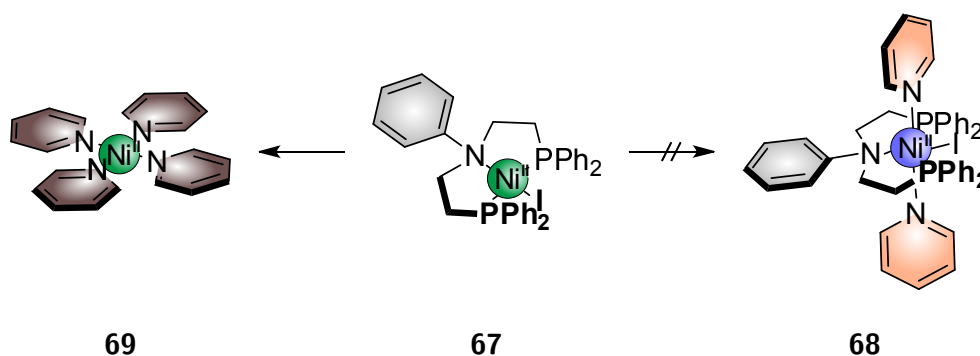
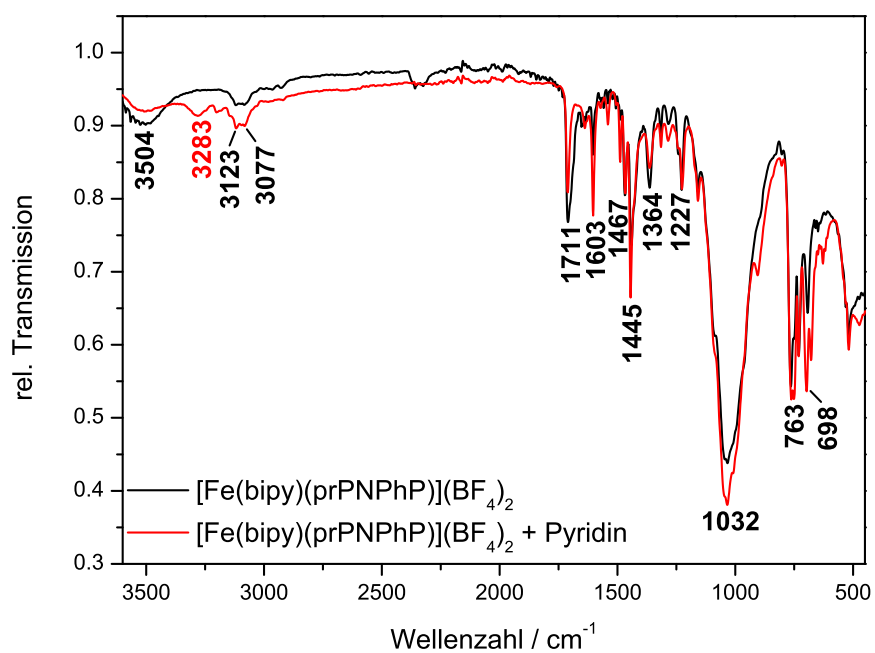


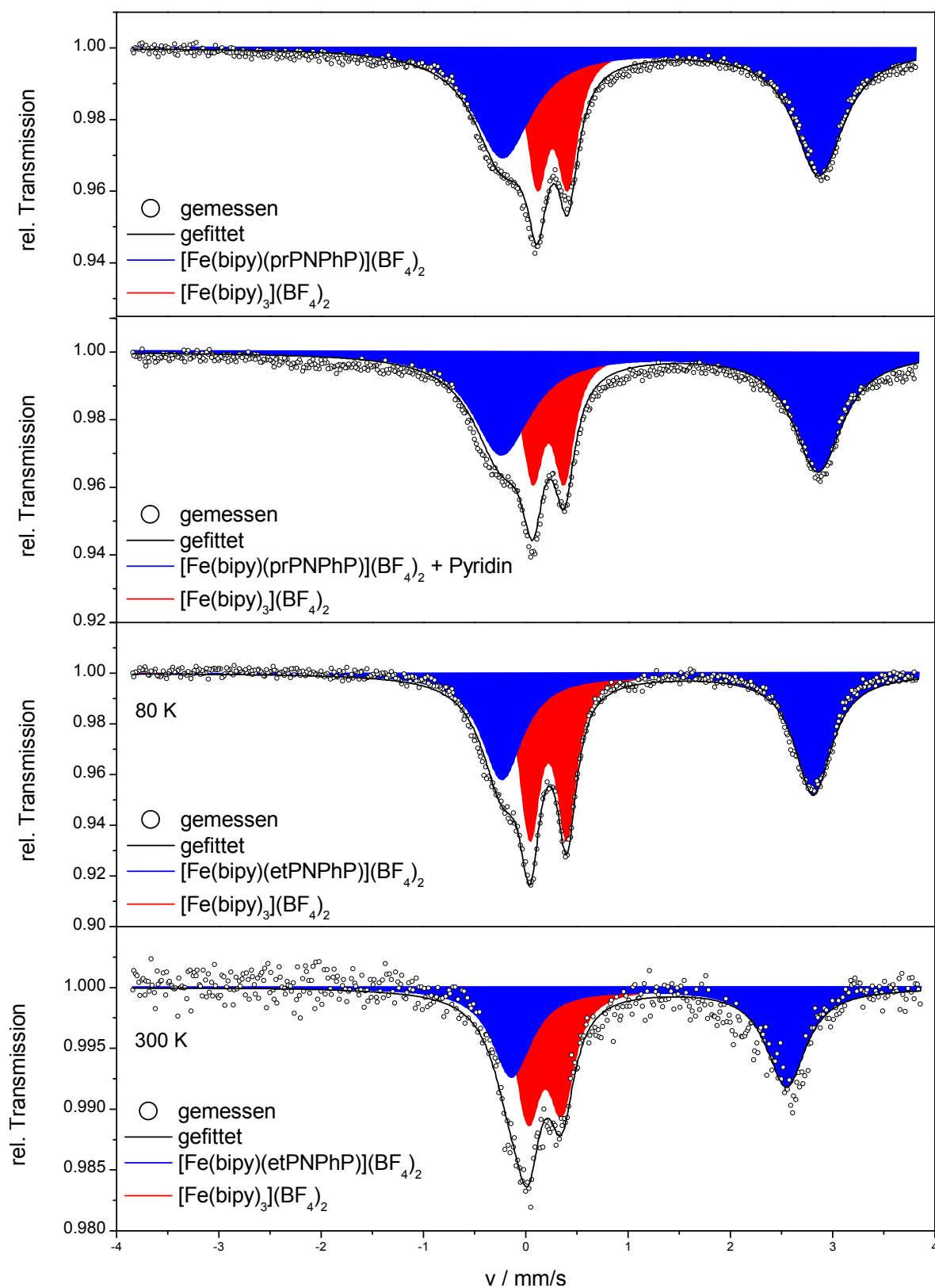
Abb. 5.1: Ligandenaustausch an  $[\text{Ni}(\text{etPNPhP})\text{I}]$  (**67**), wahrscheinlich unter der Bildung von  $[\text{Ni}(\text{py})_4]^{2+}$  (**70**), statt der gewünschten spinändernden Umsetzung zum oktaedrischen Komplex  $[\text{Ni}(\text{etPNPhP})(\text{py})_2]\text{I}$  (**68**).

gung könnte jedoch bei der Probe von **73** unter der stärkeren OH-Bande verdeckt liegen und ist zudem nicht spezifisch für Pyridin. Die Bildung des homoleptischen Bipyridin-Komplexes **71** stellt ein großes Problem bei der Synthese der Eisen(II)-Komplexe dar, da eine anschließende Aufreinigung nicht möglich ist. Auf Grund dessen wurde im Rahmen des Praktikums von FOLRIAN DAVID LANGE versucht eine Zwischenstufe ohne den Bipyridin-Coliganden zu isolieren. Dabei wurde analog zu Vorschriften von MANDON *et al.* [299] und FILLMAN *et al.* [300] vorgegangen. Es konnte jedoch keine der gewünschten Zwischenstufen isoliert werden und dementsprechend keine weitere Umsetzung zu den gewünschten CISSS-Komplexen erfolgen.



**Abb. 5.2:** IR-Spektren von  $[\text{Fe}(\text{bipy})(\text{prPNPhP})](\text{BF}_4)_2$  (**73**) (schwarz) und  $[\text{Fe}(\text{bipy})(\text{prPNPhP})(\text{py})](\text{BF}_4)_2$  (**74**) (rot).

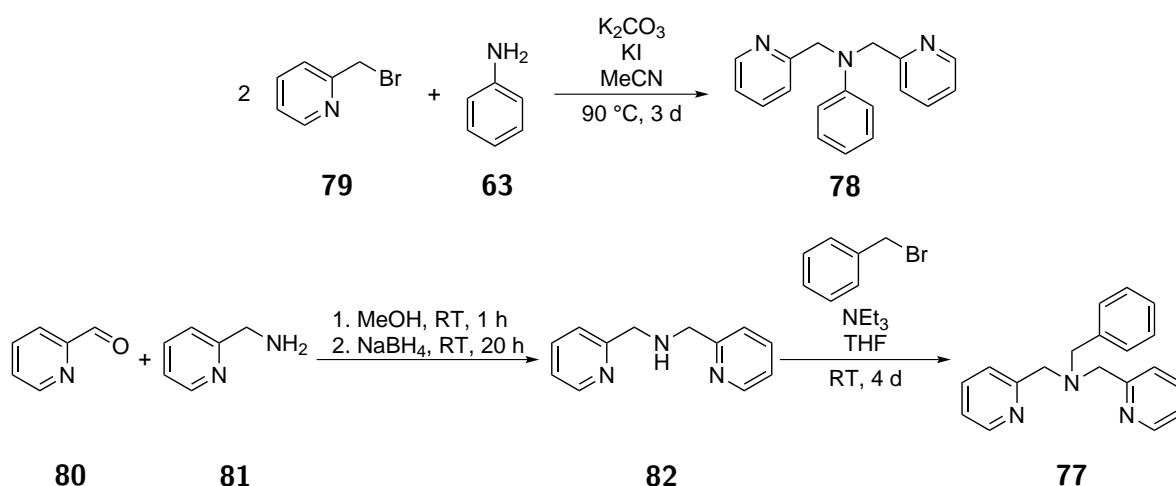




**Abb. 5.3:** Mößbauerspektren der untersuchten Komplexe [Fe(bipy)(etPNPhP)](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (**72**) bei 80 und 300 K und [Fe(bipy)(prPNPhP)](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (**73**) sowie [Fe(bipy)(prPNPhP)](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (**73**) nach der Zugabe von Pyridin (jeweils 80 K), dabei sind jeweils die Dubletts der PNP-Komplexe **72** und **73** in blau eingefärbt, während es sich bei den roten Dubletts um den Bipyridin-Komplex **71** handelt.

### 5.1.2 N3-Trident-CISSS-Systeme

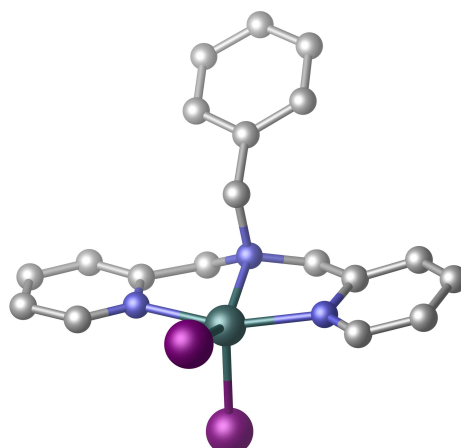
Neben den in Abschnitt 5.1 vorgestellten Systemen wurden auch Systeme untersucht, bei denen der tridentate Ligand mit drei Stickstoff-Donoren aufgebaut wurde. In der Arbeitsgruppe lagen aus Arbeiten von WIEBKE VON OSTEN<sup>[301]</sup> noch die Liganden *N,N'*-Bis(pyrazol-2-ylmethyl)anilin (DPzPh, **75**) und *N,N'*-Bis(pyridin-2-ylmethyl)methylamin (DPAMe, **76**) vor. Des Weiteren wurden die Liganden *N,N'*-Bis(pyridin-2-ylmethyl)benzylamin (DPAbenz, **77**) und *N,N'*-Bis(pyridin-2-ylmethyl)anilin (DPAPh, **78**) nach Vorschriften von HAMANN *et al.*<sup>[302]</sup> und HRISHIKESAN *et al.*<sup>[303]</sup> hergestellt (Schema 5.3).



**Schema 5.3:** Syntheserouten zu den Liganden *N,N'*-Bis(pyridin-2-ylmethyl)anilin (DPAPh, **78**) und *N,N'*-Bis(pyridin-2-ylmethyl)benzylamin (DPAbenz, **77**).<sup>[302, 303]</sup>

Im Rahmen der Praktika von FLORIAN DAVID LANGE<sup>[304]</sup> und KIM FISCHER<sup>[305]</sup> wurde versucht die verschiedenen Liganden sowohl an Eisen(II) als auch an Nickel(II) zu koordinieren. Dabei wurde für die Synthese der Nickelkomplexe analog zu der Vorschriften von DONG *et al.*<sup>[243]</sup> und DA MOTA *et al.*<sup>[306]</sup> vorgegangen. Während von DONG *et al.*<sup>[243]</sup> mit dem analogen PNP-Liganden PNPbenz ein diamagnetischer quadratisch-planarer Komplex **83** mit einem koordinierenden Iodidion und einem weiteren nicht-koordinierenden Iodidion als Gegenion erhalten wird (Abb. 5.5),<sup>[243]</sup> konnte kein diamagnetischer Komplex **40** mit einem N3-Liganden erhalten werden. Daher konnten keine Untersuchungen eines möglichen CISSS-Effekts an diesen Komplexen durchgeführt werden. Der gefundene Paramagnetismus der synthetisierten Komplexe ist darauf zurückzuführen, dass bei der Verwendung der N3-Trident-Liganden das zweite Gegenion zum Ladungsausgleich ebenfalls koordiniert und somit keine quadratisch-planare Koordinationsgeometrie gebildet wird. Dies konnte anhand einer Kristallstruktur von  $[NiI_2(DPAbenz)]$  (**40**) nachgewiesen werden (Abb. 5.4). In Tabelle 5.1 sind Kristallstrukturdaten und Strukturverfeinerung angegeben. Des Weiteren sind in Tabelle 5.2 Bindungslängen und -winkel zusammengefasst. Der Komplex kristallisiert in einem monoklinen System und der Raumgruppe  $P2_1/n$ . Dies stellt eine Analogie zu der Kristallstruktur des PNP-Analogons dar. Die Bindungslängen zwischen den drei Stickstoffdonoratomen und dem Nickel(II)zentration liegen in einem Bereich von knapp über 2 Å. Dabei sind alle Ni-N-Bindungslängen verschieden, sodass der Komplex eine verzerrte Geometrie aufweist. Die Ni-I-Bindungslängen sind dagegen mit 2.6290(5) Å und 2.6343(4) Å einander deutlich ähnlicher. Mit N-Ni-N-Bindungswinkeln von 79.2400(10)°, 79.8400(11)° und 158.5600(11)° wird eine

verzernte quadratisch-pyramidale Geometrie beobachtet.



**Abb. 5.4:** Kristallstruktur von  $[\text{NiI}_2(\text{DPAbenz})]$  (**40**) (petrol = Nickel, grau = Kohlenstoff, blau = Stickstoff, violett = Iod). Die Wasserstoffatome wurden zugunsten der Übersichtlichkeit weggelassen. Ein ORTEP-Plot der Struktur ist in Kapitel B (Abb. B.2) zu finden.

**Tab. 5.1:** Kristallstrukturdaten und Strukturverfeinerung von  $[\text{NiI}_2(\text{DPAbenz})]$  (**40**).

Identification code	felix133
Empirical formula	$\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{I}_2\text{N}_3\text{Ni}$
Formula weight	601.88
Temperature	170(2) K
Wavelength	0.710 73 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	$P2_1/n$
Unit cell dimensions	$a = 12.1578(3) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ . $b = 13.5535(2) \text{ \AA}$ $\beta = 95.948(2)^\circ$ . $c = 12.4645(3) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$ .
Volume	$2042.85(8) \text{ \AA}^3$
Z	4
Density (calculated)	$1.957 \text{ Mg/m}^3$
Absorption coefficient	$3.979 \text{ mm}^{-1}$
F(000)	1152
Crystal size	$0.07 \times 0.10 \times 0.13 \text{ mm}^3$
Theta range for data collection	$2.226 \rightarrow 29.003^\circ$ .
Index ranges	$-16 \leq h \leq 16$ , $-18 \leq k \leq 17$ , $-17 \leq l \leq 17$
Reflections collected	38353
Independent reflections	5424 [R(int) = 0.0466]
Completeness to theta = $25.242^\circ$	100.0 %
Refinement method	Full-matrix least-squares on $F^2$
Data / restraints / parameters	5424 / 0 / 227
Goodness-of-fit on $F^2$	1.074
Final R indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0327, wR2 = 0.0804
R indices (all data)	R1 = 0.0374, wR2 = 0.0829

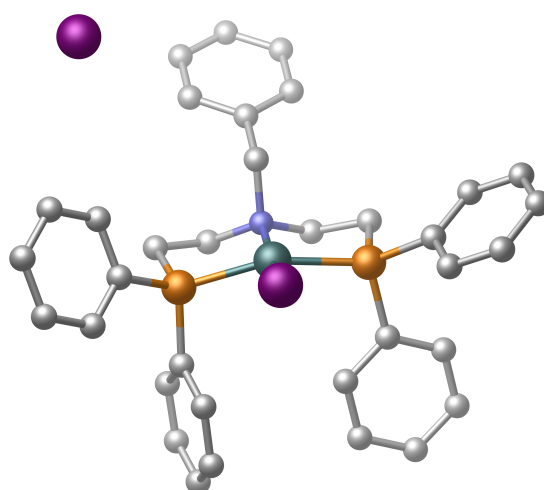
**Tab. 5.1:** Kristallstrukturdaten und Strukturverfeinerung von  $[\text{Ni}_2(\text{DPAbenz})]$  (**40**).

Extinction coefficient	0.00253(18)
Largest diff. peak and hole	0.827 and -0.700 e.Å <sup>-3</sup>

Es wurde eine numerische Absorptionskorrektur durchgeführt (Tmin/max: 0.4577/0.6438). Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden mit idealisierter Geometrie positioniert und isotrop mit  $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.2 U_{\text{eq}}(\text{C})$  unter Verwendung eines riding model verfeinert.

**Tab. 5.2:** Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) der Kristallstruktur von  $[\text{Ni}_2(\text{DPAbenz})]$  (**40**).

Ni(1)-N(1)	2.063(2)	N(2)-Ni(1)-I(2)	99.90(8)
Ni(1)-N(3)	2.082(3)	N(1)-Ni(1)-I(1)	142.75(7)
Ni(1)-N(2)	2.102(3)	N(3)-Ni(1)-I(1)	98.56(7)
N(1)-Ni(1)-N(3)	79.24(10)	N(2)-Ni(1)-I(1)	95.23(8)
N(1)-Ni(1)-N(2)	79.84(11)	I(2)-Ni(1)-I(1)	113.242(16)
N(3)-Ni(1)-N(2)	158.56(11)	C(2)-N(2)-Ni(1)	113.2(2)
N(1)-Ni(1)-I(2)	103.96(7)	C(9)-N(3)-Ni(1)	128.5(2)
N(3)-Ni(1)-I(2)	89.65(7)	C(8)-N(3)-Ni(1)	112.7(2)
C(1)-N(1)-Ni(1)	108.42(19)	C(12)-C(8)-C(7)	122.3(3)
C(7)-N(1)-Ni(1)	106.57(18)	C(9)-N(3)-C(8)	118.7(3)
C(13)-N(1)-Ni(1)	103.24(18)	N(3)-C(9)-C(10)	122.1(3)
C(3)-N(2)-Ni(1)	128.4(2)	C(9)-C(10)-C(11)	118.9(3)
Ni(1)-I(2)	2.6290(5)	Ni(1)-I(1)	2.6343(4)



**Abb. 5.5:** Kristallstruktur des analogen PNP-Komplexes **83**.<sup>[243]</sup>

Die Versuche Eisen(II)-Komplexe zu erhalten, beschränkten sich auf die Liganden DPAPh **78**, DPAMe **76** und DPzPh **75**. Dabei wurde nach einer Vorschrift von MANDON *et al.* [299] versucht Zwischenstufen in Form der entsprechenden Trident-Chlorido-Komplexe zu isolieren, die anschließend mit dem Coliganden Bipyridin umgesetzt werden sollte. Dies gelang jedoch nicht, sodass keine weiteren Untersuchungen möglich waren. Dieses Themengebiet wurde im Anschluss an das Praktikum von KIM FISCHER in dieser Arbeit nicht mehr weiter verfolgt, sondern als Thema der Master- und Doktorarbeit an KIM FISCHER übergeben.

## 5.2 Entwicklung eines LD-CISS-Systems mit tridentatem Grundgerüst

### 5.2.1 PNP-Trident-Skorpion

Im Rahmen dieser Arbeit wurde sich neben der Entwicklung von LD-CISS-Systemen mit tetradentatem Grundgerüst auch mit tridentaten Designs beschäftigt. Dabei wurde zunächst versucht das zuvor entwickelte PNP-System (Kapitel 2, Abb. 2.3, links) zu realisieren. Im Rahmen der Bachelorarbeit von IRENE LAUTENSCHLÄGER konnten dabei nach der in 5.6 gezeigten Syntheseroute Zwischenstufen zum gewünschten Komplex erhalten werden. Analog zu der Synthese des tetradentaten Liganden **11** wurde damit begonnen die photochrome Einheit aufzubauen. Dazu wurde wie zuvor aus 3-Aminobenzoessäure (**56**) die entsprechende Nitrosokomponente **35** für die anschließende Azokupplung mittels einer basischen MILLS-Reaktion hergestellt. Die Säure **36** wurde darauffolgend in einer nach SHIOIRI *et al.* [307] durchgeführten modifizierten Curtius-Umlagerung (Abb. 5.7) in *tert*-Butanol unter Zusatz von Triethylamin umgesetzt. Dabei erfolgt zunächst ein nukleophiler Angriff des eingesetzten Diphosphorylazids (**84**) am Carbonyl-Kohlenstoffatom der Carbonsäure, wobei das entsprechende Azid der Azoverbindung **85** entsteht. Unter Abspaltung von Stickstoff wird das Nitren **86** gebildet und in einer konzertierten Reaktion in das Isocyanat **87** umgewandelt. In Anwesenheit von *tert*-Butanol wird aus dem Isocyanat **87** schlussendlich das Boc-geschützte Amin **88** erhalten. Im weiteren Schritt wurde die Schutzgruppe unter sauren Bedingungen abgespalten und das freie Amin erhalten. Dieses wurde versucht mit 2-Chlorethanol umzusetzen. Keine der angewendeten Reaktionsbedingungen führte jedoch zu dem gewünschten Produkt. Auch die analoge Umsetzung mit 3-Chlorpropanol war nicht erfolgreich. Es konnte lediglich das monosubstituierte Produkt massenspektrometrisch nachgewiesen werden. Es wurde vermutet, dass die Nukleophilie desamins **89** nicht ausreichte um eine Funktionalisierung mit Alkylketten, die eher schwache Elektrophile darstellen, zuzulassen. Daher wurde dieses Design nicht weiter verfolgt und eine Funktionalisierung desamins mit Picolylgruppen angestrebt. Es konnte allerdings keine erfolgreiche Umsetzung nachgewiesen werden. Da zeitgleich zudem herausgefunden wurde, dass die ursprünglichen Zieldesigns vermutlich nicht die erwünschte Funktionalität erzielen würden, wurde von weiteren Versuchen, die Zielverbindungen zugänglich zu machen, abgesehen.

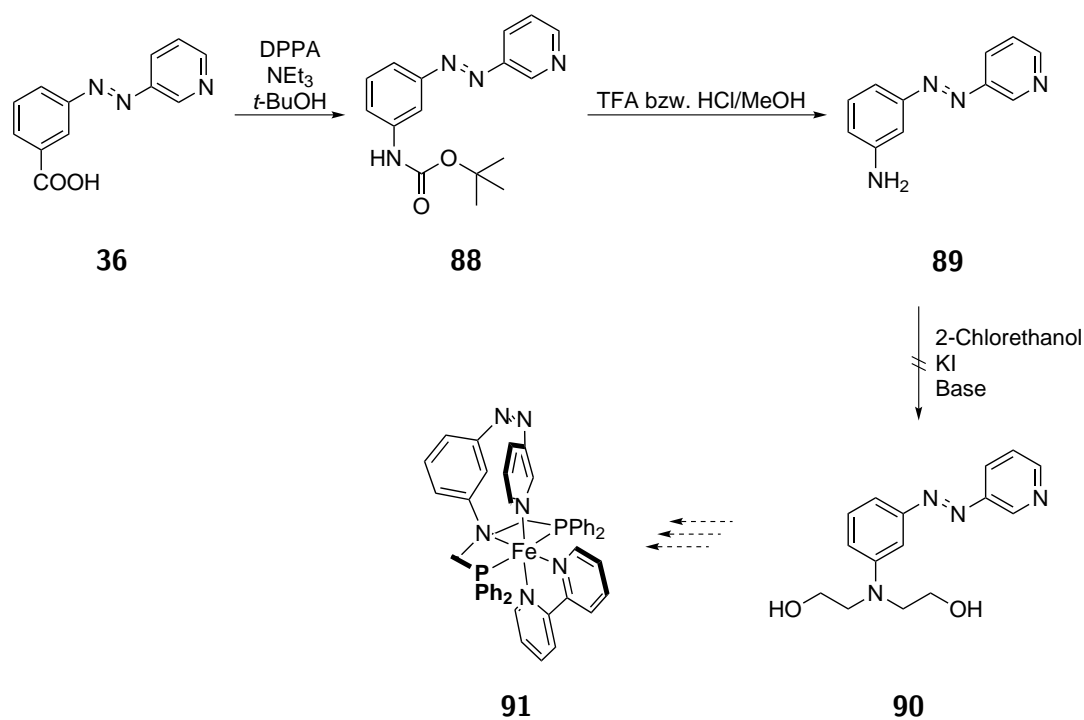


Abb. 5.6: Syntheseroute zum tridentaten LD-CISSS-System **91** mit Ethylenverbrückung.

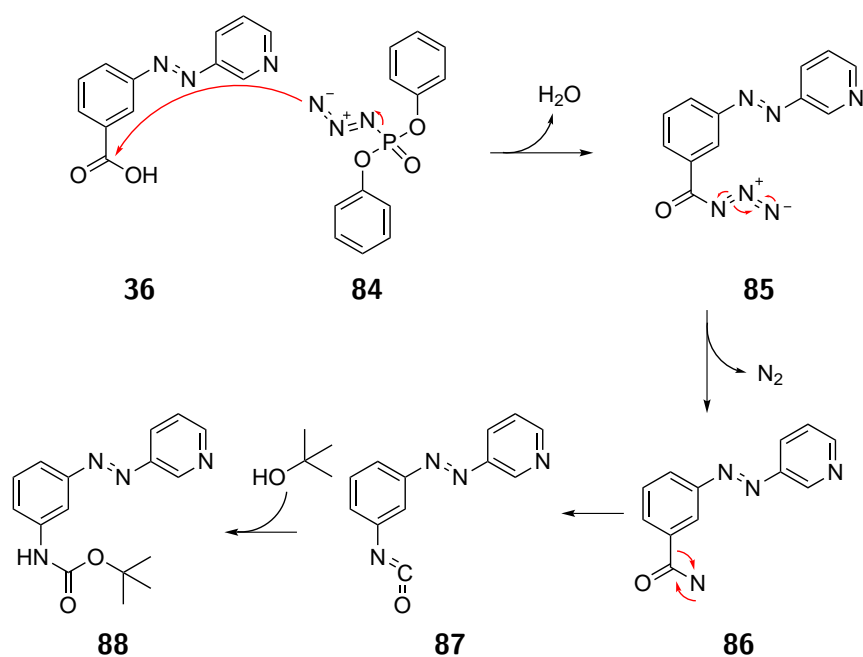


Abb. 5.7: Mechanismus der modifizierten Curtius-Umlagerung zu dem geschützten Amin **88**.

### 5.2.2 Entwicklung eines neuen Trident-Skorpion-Designs

In Anbetracht der in Abschnitt ?? vorgestellten Ergebnisse wurden quantenchemische Berechnungen mit Hilfe des Programmpakets Gaussian 09<sup>[278]</sup> durchgeführt, um ein neues Zielmolekül zu entwickeln. Dabei so durchgeführt, dass zunächst die Geometrie mit dem Funktional PBE und dem Basissatz SVP optimiert wurde. Die Energie dieser geometrieoptimierten Strukturen wurde anschließend mit dem Hybridfunktional B3LYP und dem Basissatz def2-TZVP in einer Single-Point-Berechnung bestimmt. Zur Vereinfachung wurden die Berechnungen analog zu den Untersuchungen von BENEDIKT FLÖSER statt mit Eisenzentren und entsprechenden bidentaten Coliganden, mit Nickel(II) als Zentralatom und Iodid als monodentaten Coliganden, der die quadratisch-planare äquatoriale Ebene vervollständigen sollte, durchgeführt.

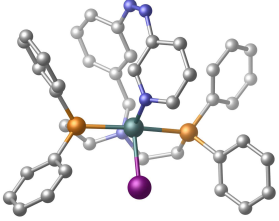
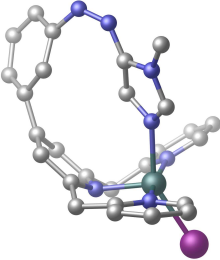
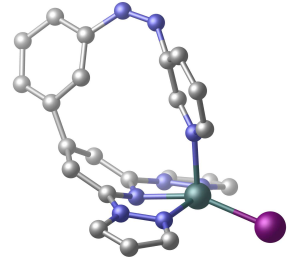
Um ein potentiell Design zu modellieren kann an diversen Komponenten des Liganden variiert werden. Es wurden daher sowohl Azopyridine als auch Azoimidazole untersucht. Aus den Arbeiten von THORE WENDLER und GERNOT HEITMANN<sup>[6-9, 238, 239]</sup> ist bekannt, dass Azoimidazole stärker binden als Azopyridine, sodass sie prinzipiell von Vorteil sind. Allerdings sind Azoimidazole synthetisch wesentlich schwerer zugänglich, sodass sie Azopyridine bisher nicht als schaltbare Einheiten verdrängen konnten. Neben der photoschaltbaren Einheit wurden auch eine breite Auswahl an Grundgerüststrukturen, wie Phosphane, Phosphite, Amine, Pyridine und Pyrazole untersucht. Dabei wurde darauf geachtet möglichst wenig sterisch anspruchsvolle Gruppen zu verwenden, sodass die Bindung der photochromen Einheit nicht behindert wird.

Zudem ist es vorteilhaft Liganden zu verwenden, die einen Elektronenzug auf das Nickelzentrum ausüben und so eine axiale Koordination begünstigen. Neben der photochromen Einheit und dem Grundgerüst ist auch die Art der Verknüpfung essentiell. In den Arbeiten von BETTINA SCHWAGER<sup>[242]</sup> zeigte sich, dass eine Verknüpfung über eine Esterfunktion nachteilig sein kann, da sie eine geringe Flexibilität aufweist. Allerdings sollte die Flexibilität auch nicht zu groß sein, sondern möglichst eine Ausrichtung der photoschaltbaren Funktion zum Nickelzentrum begünstigen. Eine zu hohe Flexibilität könnte dazu führen, dass sich der Schaltarm vom Metallzentrum weg dreht und eventuell mit einer Koordination ein zu hoher Entropieverlust einhergeht, sodass diese nicht stattfindet. Es wurden daher hier Gruppen wie Methylenverbrückungen, Pentalenmotive und Phenylfunktionen verwendet. Es wurden dabei hauptsächlich Systeme untersucht, die durch eine Isomerisierung in die *cis*-Konfiguration die fünfte Koordinationsstelle des Nickel(II)zentrums besetzen sollten, aber auch Systeme, die eine inverse Schaltung ermöglichen, sodass von einer koordinierenden *trans*-Konfiguration das spätere Kontrastmittel durch eine Isomerisierung in die *cis*-Konfiguration ausgeschaltet wird.

Eine Auswahl einiger Systeme ist in Tabelle 5.3 zu finden. Insgesamt wurden über 50 verschiedene Variationen untersucht, wobei aber nicht bei allen Strukturen physikalische sinnvolle Energiedifferenzen erhalten wurden und zum Teil auch keine Low-Spin-Struktur konvergierte. Zur Evaluation, ob eine System in der Lage sein sollte, einen lichtgetriebenen koordinationsinduzierten Spinwechsel zu vollführen, wurden jeweils die Energiedifferenz zwischen der gewünschten koordinierenden High-Spin-Struktur und der unerwünschten nichtkoordinierenden Low-Spin-Struktur betrachtet. Des Weiteren ist aber auch der Abstand zwischen dem Nickelzentrum und dem koordinierenden Stickstoffatom des Azopyridins oder Azoimidazols aussagekräftig. Außerdem ist darauf zu achten, dass der axiale Ligand möglichst senkrecht

zu der äquatorialen Ebene binden sollte, was sich durch den Winkel zwischen dem Nickelzentrum, dem koordinierenden Stickstoffatom und dem in  $p$ -Position befindlichen Kohlenstoffs beurteilen lässt. Dieser sollte möglichst  $180^\circ$  betragen. Wie in Tabelle 5.3 angegeben, konnten lediglich zwei Systeme gefunden werden, die die notwendige negative Energiedifferenz zwischen dem High-Spin und dem Low-Spin aufweisen. Alle anderen Designs zeigen Energien in einem Bereich von 20–35 kcal/mol mit Ausnahme von Struktur **92** mit einer Energiedifferenz von 2.98 kcal/mol. Design **93** zeigt dabei die niedrigste Energie mit einem Wert von  $-5.54$  kcal/mol. Allerdings ist der Ni-N Abstand mit  $2.11 \text{ \AA}$  relativ hoch und der Ni-N- $C_p$ -Winkel ist zwar mit  $165.18^\circ$  der zu  $180^\circ$  zweit nächste, zeigt aber doch eine deutliche Verzerrung, sodass dieses System wahrscheinlich nicht optimal ist. Das System **94** wurde mit einer Energiedifferenz von  $-4.42$  kcal/mol einem sehr niedrigen Ni-N-Abstand von  $2.01 \text{ \AA}$  und einem Winkel von  $172.44^\circ$  als besseres System eingeschätzt.

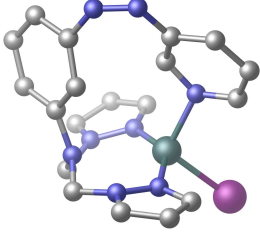
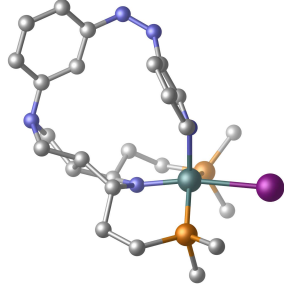
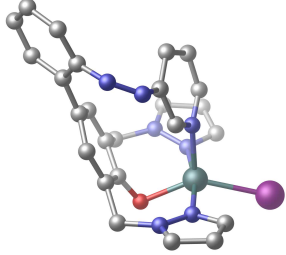
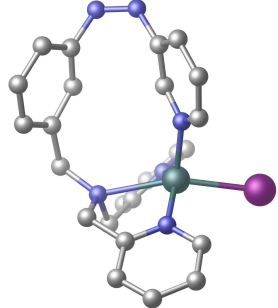
**Tab. 5.3:** Auswahl an mittels quantenchemischer Berechnungen untersuchter Strukturen zur Entwicklung eines neuen Trident-Skorpion-Designs (grau = Kohlenstoff, blau = Stickstoff, rot = Sauerstoff, grün = Nickel, violett = Iod, orange = Phosphor; die Wasserstoffatome wurden zu Gunsten der Übersichtlichkeit nicht dargestellt).

Struktur	$\Delta E_{HS-LS} / \text{kcal/mol}$	Abstand Ni-N / $\text{\AA}$	Winkel Ni-N- $C_p / ^\circ$
	<b>95</b> 22.6	2.05	144.04
	<b>96</b> 23.7	2.27	159.65
	<b>97</b> 24.4	2.12	167.14

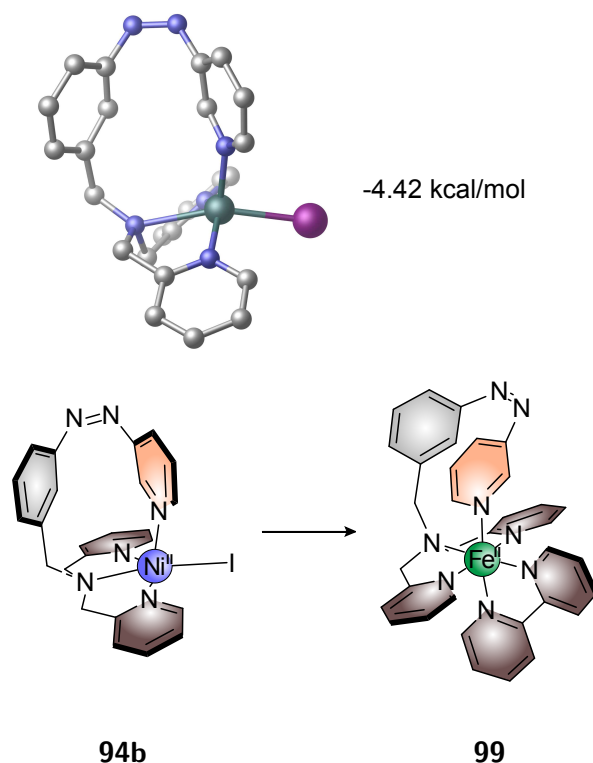


## 5.2 Entwicklung eines LD-CISSL-Systems mit tridentatem Grundgerüst

**Tab. 5.3:** Auswahl an mittels quantenchemischer Berechnungen untersuchter Strukturen zur Entwicklung eines neuen Trident-Skorpion-Designs (grau = Kohlenstoff, blau = Stickstoff, rot = Sauerstoff, grün = Nickel, violett = Iod, orange = Phosphor; die Wasserstoffatome wurden zu Gunsten der Übersichtlichkeit nicht dargestellt).

Struktur	$\Delta E_{HS-LS}$ / kcal/mol	Abstand Ni-N / Å	Winkel Ni-N-C <sub>p</sub> / °
	<b>92</b> 2.98	2.04	147.59
	<b>98</b> 35.5	2.10	154.46
	<b>93</b> -5.54	2.11	165.18
	<b>94</b> -4.42	2.01	172.44

Das Substitutionsmuster der photochromen Einheit wurde dabei mit *meta-meta* beibehalten, es wurde allerdings hier eine Methylengruppe zwischen dem Phenylring und dem zentralen Stickstoffatom eingeführt, sodass eine Dekoordination des zentralen Stickstoffatoms bei der Koordination der photochromen Einheit verhindert wird (Abb. 5.8). Als Grundgerüst stellten sich die Picolylgruppen, die auch schon zuvor in Erwägung gezogen worden waren, als beste Option heraus (Abb. 5.8). In der Bachelorarbeit von XENIA KURDYUKOV<sup>[308]</sup> wurde



**Abb. 5.8:** Modifizierter Trident-Skorpion. Mittels DFT-Kalkulationen optimierte Struktur des potentiellen Trident-Skorpion-Designs (grau: Kohlenstoff, blau: Stickstoff, grün: Nickel, lila: Iod). Anstatt des in den Berechnungen eingesetzten Nickelzentrums (links) soll später Eisen eingesetzt werden und die entsprechende oktaedrische Koordinationsumgebung durch beispielsweise den bidentaten Coliganden Bipyridin vervollständigt werden (rechts).

zunächst die in Abbildung 5.9 gezeigte Synthesestrategie verfolgt. Es sollte dabei zunächst analog zu der Synthese des tetradentaten schaltbaren Komplexes **5** 3-(3-Pyridylazo)benzoesäure (**36**) hergestellt werden und diese anschließend in das Säurechlorid **100** umgewandelt werden. Parallel sollte dazu das sekundäre Amin **82** in einer Iminkondensation mit angeschlossener Reduktion mittels Natriumborhydrid aus Picolylamin **81** und Picolylcarboxaldehyd **80** synthetisiert werden nach einer Vorschrift von CARVALHO *et al.* [309]. Das Säurechlorid **100** reagiert mit dem Amin **82**, welches mit Triethylamin für eine erhöhte Nucleophilie deprotoniert werden kann, unter Bildung des Amids **101**. Im darauf folgenden Schritt sollte das Amid reduziert werden, sodass das tertiäre Amin **102** erhalten werden sollte. Dies gelang jedoch unter den angewendeten Bedingungen nicht, sodass die weitere Synthese zum Komplex **99** nicht erfolgen konnte. Alternativ zu der vorgestellten Synthesestrategie I (Abb. 5.9) kann die Synthese des tridentaten Liganden **102** auch nach der in Abbildung 5.10 gezeigten Synthesestrategie erfolgen. Dabei sollte bis zu der Stufe des Chlorids **38** analog zu der Synthese des tetradentaten Liganden **11** vorgegangen werden. Im Anschluss kann diese Zwischenstufe mit Dipicolylamin **82** in einer nucleophilen Substitution zu dem Trident-Liganden **102** umgesetzt werden (Abb. 5.10). Im Rahmen dieser Arbeit wurde mit der Synthese des Liganden begonnen, aber die Vervollständigung an KIM FISCHER übertragen, die sich in ihrer Arbeit ausschließlich mit der Entwicklung dieses Systems befassen sollte.

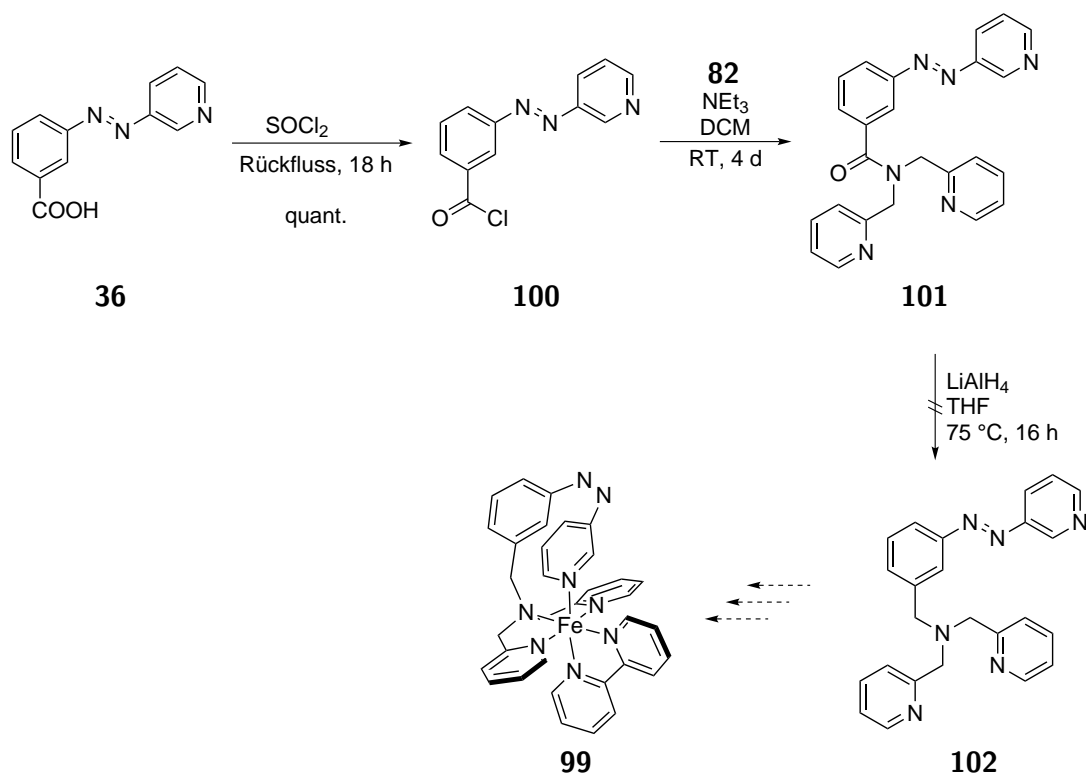


Abb. 5.9: Synthesestrategie I zum modifizierten Trident-Skorpion.

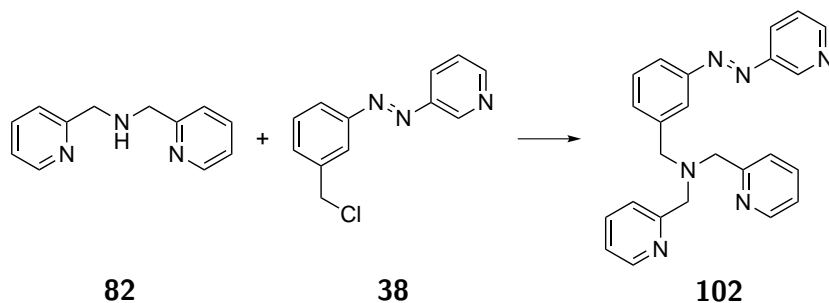


Abb. 5.10: Synthesestrategie II zu dem modifizierten Trident-Skorpion-Liganden 102.

### 5.3 Zusammenfassung der Ergebnisse bezüglich des Trident-Skorpion-Designs

In den Abschnitten 5.1 und 5.2 wurde gezeigt, dass es nur in seltenen Fällen wie bei dem Komplex  $[\text{NiI}(\text{etPNPhP})\text{I}]$  möglich ist quadratisch-planare Nickelkomplexe mit tridentaten Liganden zu erhalten. Ausnahmslos alle anderen untersuchten Komplexe zeigten eine Bindung des zweiten Gegenions unter der Bildung eines quadratisch-pyramidalen paramagnetischen High-Spin-Komplexes, was anhand paramagnetischer NMR-Spektroskopie sowie der Kristallstruktur von  $[\text{NiI}_2(\text{DPAbenz})]$  gezeigt werden konnte. Der einzige Komplex, der also bezüglich

seines Vermögens, axiale Liganden zu binden und einen koordinations-induzierten Spinwechsel zu zeigen, untersucht werden konnte, war daher  $[\text{Ni}(\text{etPNPhP})]\text{I}$ . Dabei zeigte sich jedoch, dass bei der Zugabe von Pyridin nicht die erwünschte Koordination von Pyridin an den freien axialen Koordinationsstellen unter der Bildung des oktaedrischen Komplexes stattfand, sondern der tridentate Ligand dekoordinierte und sich vermutlich der quadratisch-planare Pyridin-Komplex bildete. Insofern konnten im Rahmen dieser Arbeit keine experimentellen Daten aus der Untersuchung von Modellkomplexen ohne photochrome Einheit erhalten werden, die eine Aussage darüber erlauben, ob eine lichtgetriebene koordinationsinduzierte Spinschaltung eines Trident-Skorpion-Systems möglich ist. Aus quantenchemischen Berechnung war es jedoch möglich abzuleiten, dass ein PNP-Trident-Skorpion vermutlich nicht in der Lage sein würde, die gewünschte Funktionalität zu zeigen. Ebenso ist es unwahrscheinlich, dass die von den Grundgerüsten DPzPh **103** und DPAPh **78** abgeleiteten Systeme mit einer direkten Verknüpfung der photochromen Einheit an das zentrale Stickstoffdonoratom eine Spinschaltung ermöglichen. Dementsprechend wurde in der vorliegenden Arbeit mittels DFT-Kalulationen ein neues Trident-Skorpion-Design entwickelt. Dazu wurden über 50 verschiedenen Modelle untersucht und der modifizierte Trident-Skorpion **99** als potentiell funktionales System evaluiert. Mit der Synthese des Liganden wurde im Rahmen dieser Arbeit begonnen und wurde zur weiteren Bearbeitung an KIM FISCHER übergeben.

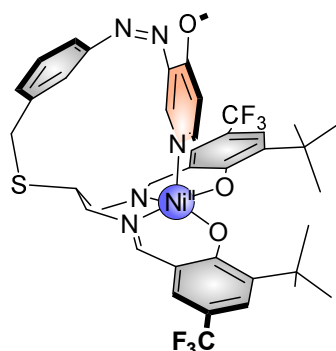
## 6 Ausblick

Die in der vorliegenden Arbeit diskutierten Ergebnisse zeigen, dass die gewählten Salpn-Plattformen geeignete Grundgerüste für LD-CISSS-Systeme darstellen. Dies konnte einerseits durch die bestimmten Assoziationskonstanten und Reaktionsenthalpien der CISSS-Komplexe **1**, **2**, **3** und **4** postuliert werden, aber auch durch die erfolgreiche Synthese des ersten spinschaltbaren nicht-porphyrin basierten LD-CISSS-Systems **5** bewiesen werden. Es gilt nun die Synthese und die Eigenschaften des erhaltenen Komplexes zu optimieren.

Sowohl in den UV/vis- als auch den NMR-spektroskopischen Daten wurde eine unvollständige Isomerisierung des Liganden und damit auch eine unvollständige Spinschaltung beobachtet. Dies hatte zum Teil technische Gründe, wie zum Beispiel den Umstand, dass bei der Belichtung des Komplexes zur Isomerisierung in die *cis*-Konfiguration Licht der Wellenlänge 365 nm verwendet wurde, der  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang des Komplexes aber je nach Lösungsmittel bei 321 nm (Toluol) beziehungsweise 314 nm (Benzol) liegt. Es bietet sich daher an, die Schaltexperimente mittels einer Lichtquelle mit einer Wellenlänge von 310 nm zu wiederholen, um eine größere Ausbeute des *cis*-Isomers zu erhalten. Des Weiteren konnte beobachtet werden, dass sich die Proben durch die Belichtung sehr stark erwärmten und daher eine thermische Relaxation des Liganden in die *trans*-Konfiguration stattfand und damit die Isomerisierung in die paramagnetische *cis*-Konfiguration eingeschränkt beziehungsweise vollständig unterbunden wurde. Demzufolge sollten die Schaltexperimente in Zukunft unter Kühlung auf Raumtemperatur durchgeführt werden. Insgesamt ist jedoch davon auszugehen, dass der Komplex nicht nur aus rein apparativen Gründen nicht vollständig geschaltet werden konnte. Die Effizienz der Schaltung könnte durch Modifikationen des Liganden optimiert werden.

Ein Ansatz, die Schalteffizienz des LD-CISSS-Systems **5** zu verbessern, ist die Modifikation des Schaltarms. In dieser Hinsicht kann die Einführung einer Methoxyfunktion in der *p*-Position zum Pyridinstickstoffatom des Azopyridins eine erhöhte Assoziation an das Nickel(II)zentrum unterstützen. Die Methoxygruppe wirkt dabei elektronenziehend, sodass die  $\pi$ -Akzeptorstärke des Pyridins erhöht wird. Ein weiterer Ansatz ist, die Elektronendichte am Nickel(II)zentrum durch eine Substitution der Salicylaldehydkomponenten des Salpn-Liganden mit elektronenziehenden Gruppen zu erniedrigen, sodass eine Koordination des Azopyridins als axialen Liganden begünstigt wird. Es konnte bereits in den Untersuchungen der CISSS-Systeme in Kapitel 3.2 festgestellt werden, dass die Einführung von elektronenziehenden Trifluoromethylengruppen in einer drastisch erhöhten Assoziation axialer Liganden resultiert. Damit geht allerdings eine starke Tendenz der Dimerbildung einher, sodass bei einem Einsatz dieser Gruppen im LD-CISSS-System darauf geachtet werden sollte, neben den elektronenziehenden Gruppen auch sterisch anspruchsvolle Gruppen einzuführen, die eine Dimerbildung unterdrücken. Eine erste Option stellt dabei die Modifikation mit Trifluoromethylen- und *tert*-Butylgruppen wie im untersuchten CISSS-Komplex **3** mit einer zusätzlichen Methoxyfunktion am Azopyridin dar (Abb. 6.1). In quantenchemischen Berechnungen konnte dazu bereits festgestellt werden, dass hier eine Enthalpiegewinn von  $-6.78$  kcal/mol durch

die Koordination des Azopyridins in seiner *cis*-Konfiguration zu erwarten ist. Es sollte damit gewährleistet sein, dass eine Verbesserung gegenüber dem Ursprungssystem eintritt.

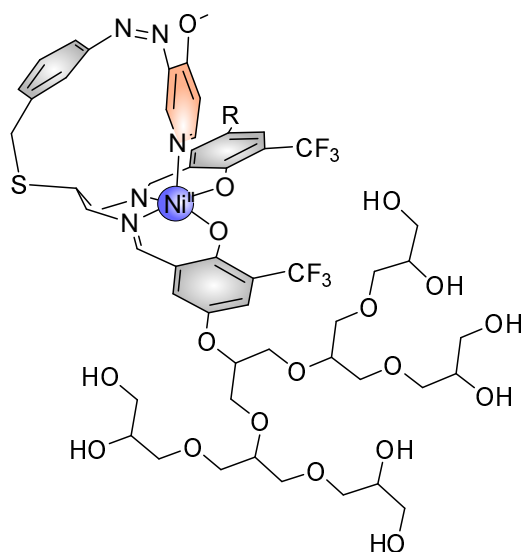


**Abb. 6.1:** Modifizierter photoschaltbarer Komplex mit elektronenziehender Methoxyfunktion, Trifluoromethylengruppen und sterisch anspruchsvollen *tert*-Butylgruppen.

In Kapitel 3.2 konnte allerdings gezeigt werden, dass es nicht genügt *tert*-Butyl-Gruppen einzuführen, um eine Dimerisierung zu unterbinden, es ist viel mehr sinnvoll zu noch aufwendigeren Substituenten überzugehen. Eine Möglichkeit wäre dabei die Anwendung von Dendrimeren (Abb. 6.2) wie sie von MARCEL DOMMASCHK<sup>[240]</sup> eingesetzt wurden. Sie vermitteln neben der sterischen Abschirmung eine erhöhte Wasserlöslichkeit, die zwangsläufig erreicht werden muss, um das entwickelte System als MRT-Kontrastmittel verabreichen zu können. Es ist zwar durchaus möglich eine gewisse Menge an Dimethylsulfoxid als Löslichkeitsvermittler einzusetzen und damit weniger wasserlösliche Verbindungen in einen Organismus zu bringen. Dies birgt allerdings Risiken und ist nach Möglichkeit zu vermeiden. Die Modifikation mit derart großen Resten ist zudem für die Biokompatibilität vorteilhaft, da das Eindringen des Kontrastmittels in Zellen erschwert und damit möglicherweise verbundene Schädigungen unwahrscheinlicher werden oder sogar komplett unterbunden werden können. Mit der Kombination an Modifikationen des Grundgerüsts sowie des Azopyridin-Schaltarms sollte eine effiziente Schaltung und gleichzeitig eine verbesserte Biokompatibilität und Anwendbarkeit an sich gewährleistet werden können.

Allerdings ist Nickel(II) toxikologisch bedenklich und das erhaltene System **5** stellt so gegenüber den herkömmlichen gadoliniumhaltigen Kontrastmitteln keine relevante Verbesserung dar. Um die Problematik der Toxizität zu umgehen, sollte daher langfristig das Nickel(II)zentrum gegen ein Eisen(II)zentrum ausgetauscht werden. Ein solches System wäre nicht toxisch und würde des Weiteren den Vorteil mit sich bringen, dass eine größere Spinänderung erreicht werden kann. Mit seinen sechs d-Elektronen besitzt Eisen(II) im oktaedrischen Ligandenfeld einen diamagnetischen Low-Spin Zustand und einen paramagnetischen High-Spin-Zustand mit  $S=2$ . Damit kann also ein doppelt so großer Kontrastunterschied im Vergleich zu einem analogen Nickel(II)-haltigen System erreicht werden. Für die Anwendung von Eisen(II) als Metallzentrum ist es jedoch für eine Schaltung des Spinzustands notwendig eine Änderung der Koordinationsgeometrie von einer quadratisch-pyramidalen zu einer oktaedrischen Koordinationsumgebung zu erreichen.

Bei dem aktuellen Ligandendesign ist dies durch den Einsatz eines monodentaten Coliganden zu erreichen. Allerdings muss dabei sichergestellt werden, dass der Coligand nicht doppelt bindet und so eine Schaltung verhindert wird. Es ist dazu möglich den Coliganden unter

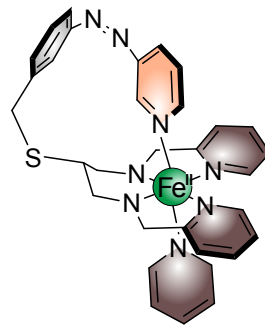


**Abb. 6.2:** Mit Dendrimern modifizierter photoschaltbarer Komplex (R=Dendrimer) zur Vermittlung der Wasserlöslichkeit und zur sterischen Abschirmung.

Belichtung des Komplexes zuzugeben, sodass die relevante sechste Koordinationsstelle schon durch das Azopyridin besetzt ist. Die Wahl des Lösungsmittels könnte dabei zudem eine Rolle spielen. Da beobachtet werden konnte, dass der Ligand in Dichlormethan an das Nickel(II)zentrum bindet, könnte dies genutzt werden und eine Synthese des analogen Eisenkomplexes in diesem Lösungsmittel durchgeführt werden, sodass die weitere Koordination des notwendigen Coliganden nur an der gewünschten Position stattfindet. Bei der Wahl des Coliganden sollte zudem darauf geachtet werden, dass dieser eine ausreichende Ligandenfeldstärke bereitstellt, da ansonsten keine Spinschaltung in den Low-Spin stattfinden kann. Es besteht trotz allem die Möglichkeit, dass auch bei einem starken Coliganden die Schaltung in die *cis*-Konfiguration nicht mit dem erhofften Spinwechsel einhergeht, da der Salpn-Ligand, der das Grundgerüst in der äquatorialen Ebene bildet, ein eher schwaches Ligandenfeld induziert. Sollte dieser Fall eintreten, ist es notwendig eine neues Ligandendesign auf der Basis stärkerer Liganden zu entwickeln.

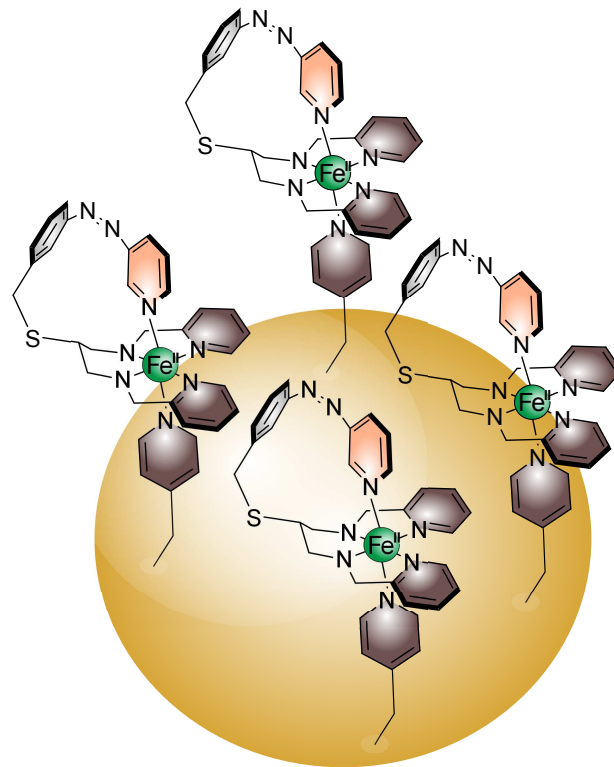
Es bietet sich dabei an, Liganden zu wählen, die beispielsweise Pyridine tragen. Sie weisen eine hohe  $\pi$ -Akzeptor- und  $\sigma$ -Donor-Stärke auf. Außerdem könnten sich die Iminfunktionen des Salpn-Liganden bei der Anwendung als nachteilig erweisen, da sie im sauren Bereich hydrolyselabil sind und daher möglicherweise angegriffen werden könnten, sodass der Komplex zersetzt werden könnte. Es ist daher ebenfalls sinnvoll diese Funktionen zu umgehen. Es könnte beispielsweise reduziert werden, sodass Aminfunktionen vorliegen. In Kombination mit Pyridinen anstatt Salicylaldehyden in der weiteren äquatorialen Ebene könnte sich die Variation zu Aminen zudem lohnen, da eine Ladungskompensation des Eisen(II)zentrums stattfinden kann. Ein mögliches Komplexdesign ist in Abbildung 6.3 gezeigt.

Neben den genannten Kriterien zur Auswahl des monodentaten Coliganden kann zudem in Betracht gezogen werden, einen Liganden zu wählen, der die Möglichkeit bietet eine Fixierung auf einer Oberfläche vorzunehmen. So könnten beispielsweise funktionalisierte Nanopartikel entwickelt werden (Abb. 6.4). Solche Nanopartikel hätten ähnlich wie die sterisch anspruchsvollen Dendrimere voraussichtlich den Effekt, dass ein Eindringen des Kontrastmittels in



**Abb. 6.3:** Möglicher photoschaltbarer Eisen(II)-Komplex mit monodentatem Coliganden (hier gezeigt Pyridin) und variierter äquatorialer Ebene.

Zellen unterbunden und damit eine mögliche Zytotoxizität unwahrscheinlich wird. Die Anbindung der schaltbaren Komplexe kann dabei über diverse Ankergruppen geschehen, wie etwa Thiofunktionen oder Triazatriangulen-Plattformen (TATA-Plattformen).



**Abb. 6.4:** Funktionalisierung eines Nanopartikels mit einem photoschaltbaren Eisen(II)-Komplex als biokompatibles MRT-Kontrastmittel.



# 7 Experimenteller Teil

## 7.1 Allgemeine Arbeitstechniken

Die Synthesen wurden, sofern nicht anders vermerkt, unter Luftatmosphäre durchgeführt. Sauerstoff- und wasserempfindliche Synthesen wurden unter Schlenkbedingungen in einer Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Empfindliche Substanzen wurden in einer Glovebox des Typs Labmaster 130 der Firma Braun gelagert und gehandhabt. Käuflich erworbene Chemikalien wurden von Sigma Aldrich, abcr, Fluka oder Merck bezogen und ohne weitere Aufreinigung eingesetzt. Für Synthesen unter Schutzgas wurden die Lösungsmittel über den folgenden Trocknungsmitteln destilliert:

- Tetrahydrofuran über Lithiumaluminiumhydrid
- Acetonitril, Dichlormethan, *n*-Hexan und Toluol über Calciumhydrid
- Ethanol über Natriumethanolat
- Methanol über Magnesiummethanolat

Für die EVANS-NMR-Messungen und  $^{19}\text{F}$ -NMR-Titrationsen wurde deuteriertes Chloroform und Toluol über Molsieb getrocknet. Zur weiteren Trocknung und Neutralisation vorhandener Salzsäure wurde Chloroform zusätzlich mit Natriumcarbonat versetzt.

### 7.1.1 Chromatographie

Für säulenchromatographische Aufreinigungen wurde Kieselgel der Korngröße 0.040–0.063 mm der Firma Merck oder basisches Aluminiumoxid der Aktivitätsstufe 1 mit einer Korngröße von 50–200  $\mu\text{m}$  der Firma Machery-Nagel verwendet. Dünnschichtchromatographie wurde auf Kieselgelplatten des Typs 60 F<sub>254</sub> der Firma Merck sowie Aluminiumoxidplatten der Aktivitätsstufe 1 der Firma Machery-Nagel durchgeführt. Die Identifikation erfolgte mittels einer UV-Lampe (254 nm, 366 nm) der Firma Camag. Nicht UV-aktive Substanzen wurden mittels einer Iod-Kammer eingefärbt und aminhaltige Substanzen mit Hilfe von Ninhydrin-Lösung eingefärbt.

### 7.1.2 Lichtquellen

Für die photoinduzierte Isomerisierung der Azoverbindungen wurden von der Fa. Sahlmann Photochemical Solutions bereitgestellte LEDs mit unterschiedlichen Wellenlängen verwendet. Die gesamte optische Leistung der dreifachen 365 nm-LED betrug 3300 mW und der dreifachen 440 nm-LED 1000 mW.

## 7.2 Verwendete Analytik

### 7.2.1 Elementaranalyse

Elementaranalysen wurde mit Hilfe eines EURO EA 3000 CHNS-O-Elementaranalysators der Firma Euro Vector durchgeführt. Die Proben wurden dabei in Zinngefäßen verbrannt. Der Halogenidanteil wurde nach Veraschung der Probensubstanz durch Titration gegen Silbernitrat mit einem Gerät des Typs 736 GP der Firma Metrohm bestimmt.

### 7.2.2 Massenspektrometrie

Für hochaufgelöste Massenspektren (HR-MS) wurden die Proben mittels Elektronenstoßionisation ionisiert und mittels eines Quadrupol time-of-flight Massenanalysators (EI, Q-TOF) an einem AccuTOF GCv4G Massenspektrometer der Firma JEOL gemessen.

### 7.2.3 NMR-Spektroskopie

$^1\text{H}$ -NMR,  $^{13}\text{C}$ -NMR- und  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren wurden an einem Bruker Avance 200, Bruker Avance 400, Bruker Avance 600 oder einem Bruker DRX 500 Spektrometer bei folgenden Frequenzen bei 300 K aufgenommen:

- $^1\text{H}$ -NMR: 200, 400, 500, 600 MHz
- $^{13}\text{C}$ -NMR: 101, 125 MHz
- $^{19}\text{F}$ -NMR: 376 MHz

Es wurde dabei entweder auf das Lösungsmittel, TMS oder im Fall von  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren auf  $\text{CFCl}_3$  referenziert.

Temperaturabhängige Messungen wurden ausschließlich an dem Bruker Avance 400 Puls Fourier Transform Spektrometer durchgeführt. Die Kühlung erfolgte dabei mit Stickstoff.

Die chemischen Verschiebungen  $\delta$  sind in ppm und die Kopplungskonstanten  $J$  in Hz angegeben. Die Signalformen sind mit den Abkürzungen s (Singulett), d (Dublett), t (Triplet), q (Quartett), p (Quintett) angegeben. In  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren sind die Signale mit q (quartär), s (sekundär) und p (primär) charakterisiert.

Die NMR-spektroskopischen Messungen nach EVANS wurden mit dem Bruker Avance 400 Puls Fourier Transform Spektrometer bei einer Protonen-Resonanzfrequenz von 400.13 MHz gemessen. Die deuterierten Lösungsmittel wurden vor Gebrauch getrocknet und unter Schutzgasatmosphäre gelagert. Als Referenz wurde Tetramethylsilan verwendet. Die Vorbereitung der Probe erfolgte in der Glovebox.

### 7.2.4 Schwingungsspektroskopie

MIR-Spektren wurden an einem ATR-Spektrometer der Fa. Bruker in einem Bereich von 4000–400  $\text{cm}^{-1}$  aufgenommen. Bei der Auswertung der IR-Spektren wurden zur Bezeichnung der Signalintensitäten folgende Abkürzungen verwendet: w (weak), m (medium), s (sharp), br (broad). Die Raman-Spektren wurden an einem IFS 66/CS NIR-FT-Raman-Spektrometer mit Vorsatz FRA 106 der Fa. Bruker in einem Messbereich von 3300–20  $\text{cm}^{-1}$  mit einer Auflösung von 20  $\text{cm}^{-1}$  aufgenommen.

### 7.2.5 UV/vis-Spektroskopie

Die UV/vis-Spektren wurden mit dem UV/vis-Spektrometer Cary 5000 der Fa. Varian in einem Bereich von 175–3300  $\text{cm}^{-1}$  aufgenommen. Die Lösungen wurden in Quarzküvetten mit einem Durchmesser von 1 cm vermessen.

### 7.2.6 $^{57}\text{Fe}$ -Mößbauerspektroskopie

Die Aufnahme der  $^{57}\text{Fe}$ -Mößbauerspektren erfolgte in einem selbst konstruierten Spektrometer in linearer Transmissionsgeometrie. Das „Mößbauer Drive System MR260A“ und der „Mößbauer Velocity Transducer MVT-1000“ der Wissenschaftlichen Elektronik GmbH Starnberg diente als Antrieb. Als radioaktive Strahlungsquelle wurde  $^{57}\text{Co}$  in einer Rhodiummatrix mit einer Anfangsaktivität von 25 mCi verwendet. Zur Kontrolle der Temperatur wurde ein „ITC502 Temperature Controller“ mit einem „Continuous flow cryostat CF506“ der Fa. Oxford Instruments eingesetzt. Alle Verschiebungen sind relativ zu  $\alpha$ -Eisen angegeben. Die Spektren wurden mit der Software „Environment for fitting“ gefittet. Die Linienbreite der Spektren der Signale wurden mit dem Programm „Peak Fit V4“ ermittelt.

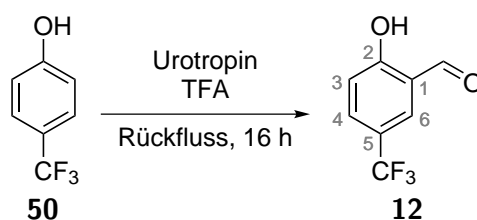
### 7.2.7 Quantenchemische Berechnungen

Alle Rechnungen wurden auf einem NEC-SX-9-Vektorrechnersystem, bestehend aus sechs NEC-SX-Knoten, durchgeführt, von denen jeder über 16 Vektorprozessoren mit einer Höchstleistung von 100 GFlops und 512 GB Hauptspeicher verfügt. Es wurde das hierauf installierte Gaussian09 Revision A.02 und die dort implementierten Subroutinen verwendet.<sup>[278]</sup> Für Geometrieoptimierungen und Frequenzrechnungen wurden das GGA-Funktional PBE (nach PERDEW, BURKE und ERNZERHOF) und der split-valence-Basissatz mit zusätzlichen Polarisationsfunktionen SVP beziehungsweise def2-SVP gewählt.<sup>[310, 311]</sup> Single-Point-Energien wurden mit den zuvor optimierten Strukturen mit dem Hybridfunktional B3LYP (nach BECKE, LEE, YANG und PARR) sowie der ebenfalls mit Polarisationsfunktionen versehenen triple-zeta-Basis def2-TZVP berechnet.<sup>[312–315]</sup>

## 7.3 Synthese von CISSS-Systemen mit tetradentaten Liganden

Die vorgestellten Systeme wurden jeweils synthetisiert, indem zunächst der entsprechende Salicylidenimin-Ligand hergestellt wurde. Dazu wurden teilweise zuvor die entsprechenden Salicylaldehyde benötigt. Die erhaltenen Liganden wurden daraufhin unter Schlenkbedingungen komplexiert.

### 7.3.1 Synthese von 5-Trifluoromethylsalicylaldehyd (**12**)



Das Produkt wurde analog zu einer Vorschrift von CHIANG *et al.* [250] synthetisiert. Dazu wurde 4-Trifluoromethylphenol (**50**) (1.08 g, 6.64 mmol) in Trifluoressigsäure (30 mL) gelöst und Hexamethylentetraamin (950 mg, 6.78 mmol) hinzugefügt. Die Reaktionsmischung wurde für 16 h refluxiert. Anschließend wurde auf Raumtemp. abkühlen gelassen, dest. Wasser (30 mL) zugegeben und erneut abkühlen gelassen. Daraufhin wurde dreimal mit Dichlormethan (75 mL) extrahiert. Die ver. org. Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. fast vollständig entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel (Dichlormethan/Pentan, 4/1) gereinigt. Das Produkt, welches zuerst als Öl vorlag, kristallisierte als farblose Nadeln.

**Ausbeute:** 1.03 g (5.42 mmol, 82 %).

**Elementaranalyse:** C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>F<sub>3</sub>O<sub>2</sub> (190.12 g/mol):

	C %	H %
berechnet	50.54	2.65
gefunden	49.58	2.58

**HR-MS (EI, Q-TOF):** m/z = [M]<sup>+</sup> berechnet für C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>F<sub>3</sub>O<sub>2</sub> 190.02416, gefunden: 190.02457.

**DC (Dichlormethan/Pentan, 4/1):** R<sub>f</sub> = 0.51.

**IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  = 3318 (w, OH-Val.), 3079, 3054 (m, arom. C-H-Val.), 2878, 2755 (w, aldehyd. C-H-Val.), 1660 (s, C=O-Val.), 1629, 1593, 1491, 1453 (m, C=C-Val.), 1355, 1319 (m, OH-Deform. in-plane), 1284, 1220 (m, C-C-Val.), 1158, 1067 (s, C-O-Val.), 1111 (s, C-F-Val.), 905, 852 (m, s, arom. C-H Deform., 1,2,4-Substitution), 751, 694, 620 (s, OH-Deform. out-of-plane) cm<sup>-1</sup>.

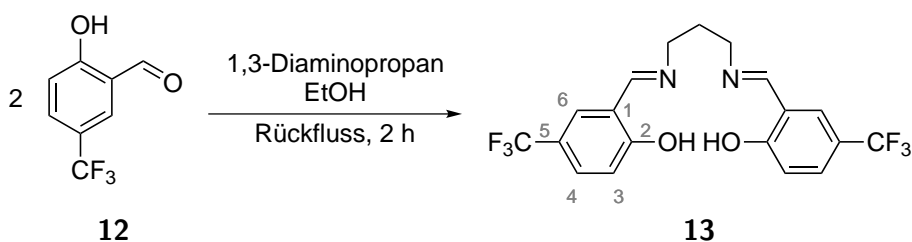
**FT-Raman:**  $\tilde{\nu} = 3076, 3054$  (m, arom. C-H-Val.), 2880, 2754 (w, aldehyd. C-H-Val.), 1660 (s, C=O-Val.), 1631, 1591, 1494 (m, C=C-Val.), 1340 (m, OH-Deform. in-plane), 1279 (m, C-C-Val.), 1181 (w, C-O-Val.), 915 (m, CH-Deform.), 773, 701, 623 (s, w, OH-Deform. out-of-plane)  $\text{cm}^{-1}$ .

**$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ):**  $\delta = 11.58$  (s, 1 H, OH), 10.35 (s, 1 H, CHO), 7.96 (dd,  $^4J = 1.9, 0.7\text{ Hz}$ , 1 H, H-6), 7.88 (ddd,  $^3J = 8.7, ^4J = 2.5, 0.6\text{ Hz}$ , 1 H, H-4), 7.23 (d,  $^3J = 8.7\text{ Hz}$ , 1 H, H-3) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$  (101 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ):**  $\delta = 189.77$  ( $\text{C}_t$ , 1 C, CHO), 163.31 ( $\text{C}_q$ , 1 C, COH), 132.49 (q,  $\text{C}_t$ ,  $^3J = 3.3\text{ Hz}$ , C-4), 125.73 (q,  $\text{C}_t$ ,  $^3J = 3.9\text{ Hz}$ , C-6), 124.11 (q,  $\text{C}_q$ ,  $^1J = 271.1\text{ Hz}$ ,  $\text{CF}_3$ ), 119.99 (q,  $\text{C}_q$ ,  $^2J = 32.8\text{ Hz}$ , 1 C,  $\text{CCF}_3$ ), 122.27 ( $\text{C}_q$ , 1 C, CCHO), 118.25 ( $\text{C}_t$ , 1 C, C-3) ppm.

**$^{19}\text{F-NMR}$  (376 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ):**  $\delta = -60.20$  (s, 3 F,  $\text{CF}_3$ ) ppm.

### 7.3.2 Synthese von *N,N'*-Bis(5-trifluoromethylsalicyliden)-1,3-propylendiimin (13)



Der Salicylaldehyd **12** (1.04 mg, 5.48 mmol) wurde in Ethanol p.a. (10 mL) gelöst und 1,3-Diaminopropan (203 mg, 2.74 mmol) zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde 2 h unter Rückfluss gerührt, das Volumen bis auf wenige mL reduziert und 18 h bei  $-18^\circ\text{C}$  gelagert. Daraufhin konnte ein gelber Feststoff abfiltriert werden. Der erhaltene Feststoff wurde mit *n*-Hexan gewaschen und i. Vak. getrocknet.

**Ausbeute:** 569 mg (1.36 mmol, 50 %).

**Elementaranalyse:**  $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{F}_6\text{N}_2\text{O}_2$  (418.33 g/mol):

	C %	H %	N %
berechnet	54.55	3.86	6.70
gefunden	54.78	4.10	7.10

**IR (ATR):**  $\tilde{\nu} = 2948$  (w, arom. CH-Val.), 2909, 2856 (w, aliph. CH-Val.), 1636 (s, C=N-Val.), 1586, 1502 (m, C=C-Val.), 1318 (m, OH-Deform. in-plane), 1292 (m, C-C-Val.), 1185,

1158, 1069 (m, s, C-O-Val.), 1103 (s, C-F-Val.), 897, 831 (m, s, CH-Deform. 1,2,4-Subst.), 781, 675, 619 (m, s, OH-Deform. out-of-plane)  $\text{cm}^{-1}$ .

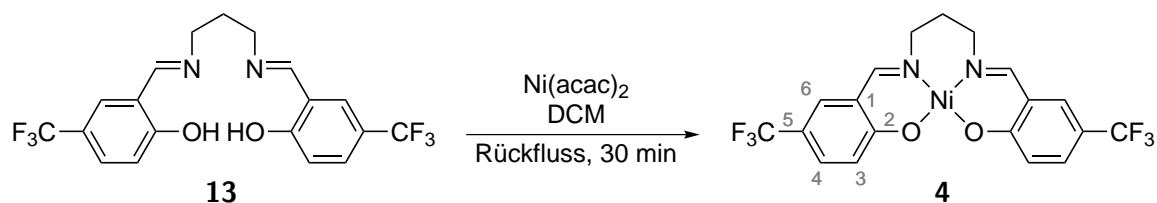
**FT-Raman:**  $\tilde{\nu} = 3073, 2933$  (w, arom. CH-Val.), 2859 (w, aliph. CH-Val.), 1643 (s, C=N-Val.), 1590, 1468 (w, C=C-Val.), 1349 (w, OH-Deform. in-plane), 1286 (w, C-C-Val.), 1187 (w, C-O-Val.), 780 (w, OH-Deform. out-of-plane)  $\text{cm}^{-1}$ .

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta = 14.26$  (s, 2 H, OH), 8.69 (s, 2 H, CH=N), 7.82 (d,  $^4J = 2.5$  Hz, 2 H, H-6), 7.59 (ddd,  $^3J = 8.8$  Hz,  $^4J = 2.5, 0.6$  Hz, 2 H, H-4), 6.96 (d,  $^3J = 8.8$  Hz, 2 H, H-3), 3.81–3.61 (m, 4 H, CH<sub>2</sub> N), 3.04–2.97 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (101 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta = 165.76$  (C<sub>t</sub>, 2 C, CH=N), 158.27 (C<sub>q</sub>, 2 C, COH), 129.35 (C<sub>t</sub>, dd,  $^3J = 8.0, 4.0$  Hz, 2 C, C-4), 129.18 (C<sub>t</sub>, dd,  $^3J = 6.1, 2.7$  Hz, 2 C, C-6), 124.46 (q, C<sub>q</sub>,  $^1J = 270.7$  Hz, 2 C, CF<sub>3</sub>), 118.55 (C<sub>t</sub>, 2 C, C-3), 117.88 (q, C<sub>t</sub>,  $^2J = 32.6$  Hz, 2 C, CCF<sub>3</sub> (C-5)), 117.56 (C<sub>q</sub>, 2 C, C-1), 54.66 (C<sub>s</sub>, 2 C, CH<sub>2</sub>-N), 30.68 (C<sub>s</sub>, 1 C, CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>) ppm.

**$^{19}\text{F-NMR}$**  (376 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta = -59.73$  (s, 6 F, CF<sub>3</sub>) ppm.

### 7.3.3 Synthese von *N,N'*-Bis(5-trifluoromethylsalicyliden)-1,3-propylendiimin(II) (**4**)



*N,N'*-Bis(5-trifluoromethylsalicyliden)-1,3-propylendiimin (**13**) (245 mg, 0.585 mmol) wurde in Dichlormethan (12 mL) gelöst und auf Rückfluss erhitzt. Zu der heißen Lösung wurde eine ebenfalls heiße Lösung von Nickel(II)acetylacetonat (135 mg, 0.527 mmol) in Dichlormethan (8 mL) zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 30 min unter Rückfluss gerührt und das Volumen auf wenige mL reduziert. Ein grüner Feststoff wurde abfiltriert und das Filtrat mit *n*-Hexan (20 mL) überschichtet. Dabei fiel ein brauner Feststoff aus, welcher mit Toluol und *n*-Hexan gewaschen und i. Vak. getrocknet wurde.

**Ausbeute:** 91 mg (0.19 mmol, 36 %).

**Elementaranalyse:** C<sub>19</sub>H<sub>14</sub>F<sub>6</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Ni (475.01 g/mol):

	C %	H %	N %
berechnet	48.08	2.97	5.90
gefunden	48.36	3.33	6.13

**IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  = 3034, 2937 (w, arom. CH-Val.), 2871 (w, aliph. CH-Val), 1620 (s, C=N-Val.), 1545, 1489 (m, C=C-Val.), 1155 (m, C-O-Val.), 1089 (s, C-F -Val.)  $\text{cm}^{-1}$ .

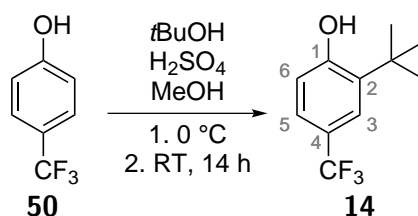
**$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  = 7.38–7.36 (m, 4 H, *H*-3,6), 7.28 (d, 2 H,  $^4J$  = 1.1 Hz, *CH=N*), 7.04–7.00 (m, 2 H, *H*-4), 3.61–3.60 (m, 4 H, *CH*<sub>2</sub>-N), 1.98–1.94 (m, 2 H, *CH*<sub>2</sub>-(*CH*<sub>2</sub>)<sub>2</sub>) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  = 166.31 (*C*<sub>q</sub>, 2 C, *CO*), 164.50 (*C*<sub>t</sub>, 2 C, *CH=N*), 130.50 (*C*<sub>t</sub>, 2 C, *C*-6), 130.03 (*C*<sub>t</sub>, 2 C, *C*-4), 124.55 (q, *C*<sub>q</sub>,  $^1J$  = 270.5 Hz, 2 C, *CF*<sub>3</sub>), 119.31 (*C*<sub>t</sub>, 2 C, *C*-3), 117.29 (*C*<sub>q</sub>, 2 C, *C*1), 56.13 (*C*<sub>s</sub>, 2 C, *CH*<sub>2</sub>-N), 31.69 (*C*<sub>s</sub>, 1 C, *CH*<sub>2</sub>-(*CH*<sub>2</sub>)<sub>2</sub>) ppm.

**$^{19}\text{F-NMR}$  (376 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  = -61.80 (s, 6 F, *CF*<sub>3</sub>) ppm;

**$^{19}\text{F-NMR}$  (376 MHz, Pyridin-*d*<sub>5</sub>):**  $\delta$  = -62.93 (s, 6 F, *CF*<sub>3</sub>) ppm.

#### 7.3.4 Synthese von 2-*tert*-butyl-4-trifluoromethylphenol (**14**)<sup>[249]</sup>



Die Synthese wurde nach der Vorschrift von MICHEL *et al.* <sup>[249]</sup> durchgeführt. Es wurde 4-Trifluoromethylphenol (**50**) (1.00 g, 6.16 mmol) in Methanol (1 mL) gelöst und *tert*-Butanol (5 mL, 50 mmol) hinzugefügt. Daraufhin wurde auf 0 °C abgekühlt und langsam konz. Schwefelsäure (4 mL) zugetropft. Nach beendeter Zugabe wurde die Reaktionsmischung auf Raumtemp. erwärmen gelassen und 16 h gerührt. Im Anschluss wurde zweimal mit Dichlormethan (50 mL) extrahiert, die ver. org. Phasen mit ges. Natriumcarbonat-Lsg. gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel (Dichlormethan/Pentan, 1/1) gereinigt.

**Ausbeute:** 1.05 g (4.80 mmol, 78 %).

**Elementaranalyse:** C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>F<sub>3</sub>O (218.22 g/mol):

	C %	H %
berechnet	60.54	6.00
gefunden	60.25	5.85

**DC (Dichlormethan/Pentan, 1/1):** *R*<sub>f</sub> = 0.28.

**IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  = 3297 (w, *OH*-Val.), 2958 (m, arom. CH-Val.), 2913, 2866 (m, aliph. CH-Val.), 1613 (w, C=C-Val.), 1362, 1324 (m, s, *OH*-Deform. in-plane), 1293, 1255 (m, C-C-Val.),

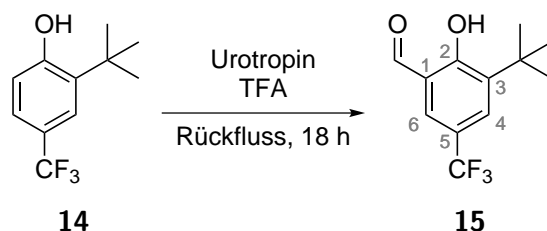
1166, 1082 (s, C-O-Val.), 1116 (s, C-F-Val.), 902, 820 (m, s, CH-Deform. 1,2,4-Subst.), 701, 624 (m, OH-Deform. out-of-plane)  $\text{cm}^{-1}$ .

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.51$  (d,  $^4J = 1.9$  Hz, 1 H, *H*-3), 7.34 (ddd,  $^3J = 8.3$  Hz,  $^4J = 2.2, 0.6$  Hz, 1 H, *H*-5), 6.73 (dd,  $^3J = 8.3$  Hz,  $^4J = 0.5$  Hz, 1 H, *H*-6), 1.42 (s, 9 H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 158.45$  (s,  $\text{C}_q$ , 1 C, *C*OH), 138.34 (s,  $\text{C}_q$ , 1 C,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 126.25 (q,  $^1J = 271.2$  Hz,  $\text{C}_q$ , 1 C,  $\text{CF}_3$ ), 126.04 (m,  $\text{C}_t$ , 2 C, *C*-3,5), 124.39 (q,  $^2J = 32.2$  Hz,  $\text{C}_q$ , 1 C, *C*-4), 118.05 (s,  $\text{C}_t$ , 1 C, *C*-6), 36.35 (s,  $\text{C}_q$ , 1 C,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 30.92 (s,  $\text{C}_p$ , 3 C,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ) ppm.

$^{19}\text{F-NMR}$  (376 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -61.50$  (s, 3 F,  $\text{CF}_3$ ) ppm.

### 7.3.5 Synthese von 3-*tert*-butyl-5-trifluoromethylsalicylaldehyd (**15**)<sup>[250]</sup>



Der Vorschrift von CHIANG *et al.* <sup>[250]</sup> folgend wurde zu einer Lösung von 2-*tert*-butyl-4-trifluoromethylphenol (**14**) (1.05 g, 4.80 mmol) in Trifluoressigsäure (20 mL) festes Hexamethylen-tetraamin (2.13 g, 15.2 mmol) gegeben. Die Reaktionsmischung wurde auf Rückfluss erhitzt und nach 16 h auf Raumtemp. abkühlen gelassen. Daraufhin wurde dest. Wasser (20 mL) zugegeben und erneut auf Raumtemp. abkühlen gelassen. Es wurde dreimal mit Dichlormethan (50 mL) extrahiert, die ver. org. Phasen über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel (Dichlormethan/Pentan, 4/1) gereinigt.

**Ausbeute:** 921 mg (3.74 mmol, 78 %).

**Elementaranalyse:**  $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{F}_3\text{O}_2$  (246.23 g/mol):

	C %	H %
berechnet	58.54	5.32
gefunden	60.25	5.85

**DC (Dichlormethan/Pentan, 4/1):**  $R_f = 0.29$ .

**IR (ATR):**  $\tilde{\nu} = 2954$  (w, arom. CH-Val.), 2909, 2870 (aliph. CH-Val.), 1778 (m, C=O-Val.), 1665, 1474 (s, m, C=C-Val.), 1367 (m, OH-Deform. in-plane), 1200 (s, C-C-Val.), 1158 (s,



C-O-Val.), 1116 (s, C-F-Val.), 897, 797 (m, CH-Deform.), 701 (m, OH-Deform. out-of-plane)  $\text{cm}^{-1}$ .

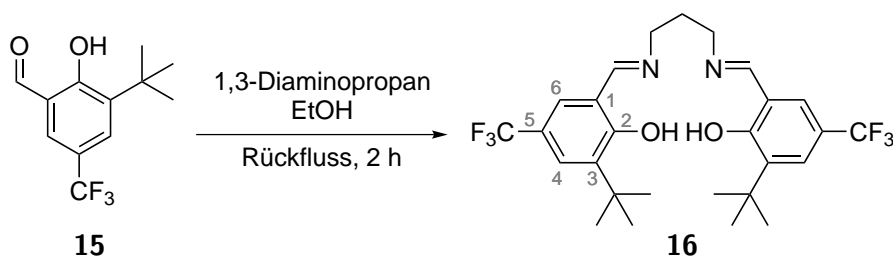
$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 12.12$  (d,  $^4J = 0.5$  Hz, 1 H, OH), 9.93 (s, 1 H, CHO), 7.73–7.70 (m, 2 H, H-4,6), 1.44 (s, 9 H,  $(\text{CH}_3)_3$ ) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 196.66$  ( $\text{C}_t$ , 1 C, CHO), 163.63 ( $\text{C}_q$ , 1 C, COH), 139.98 ( $\text{C}_q$ , 1 C, C-3), 130.42 (q,  $^3J = 3.2$  Hz,  $\text{C}_t$ , 1 C, C-4), 129.30 (q,  $^3J = 4.0$  Hz,  $\text{C}_t$ , 1 C, C-6), 124.02 (q,  $^1J = 271.4$  Hz,  $\text{C}_q$ , 1 C,  $\text{CF}_3$ ), 121.79 (q,  $^2J = 33.3$  Hz,  $\text{C}_q$ , 1 C, C-5), 119.89 ( $\text{C}_q$ , 1 C, C-1), 35.30 ( $\text{C}_q$ , 1 C,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 29.08 ( $\text{C}_p$ , 3 C,  $(\text{CH}_3)_3$ ) ppm.

$^{19}\text{F-NMR}$  (376 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -62.31$  (s, 3 F,  $\text{CF}_3$ ) ppm.

### 7.3.6 Synthese von

#### *N,N'*-Bis(3-*tert*-butyl-5-trifluoromethylsalicyliden)-1,3-propylendiimin (16)



3-*tert*-butyl-5-trifluoromethylsalicylaldehyd (**15**) (921 mg, 3.74 mmol) wurde in Ethanol p.a. (10 mL) gelöst und 1,3-Diaminopropan (138 mg, 1.87 mmol) hinzugefügt. Die Reaktionslösung wurde 2 h unter Rückfluss gerührt und anschließend das Volumen bis auf wenige mL reduziert. Der Ansatz wurde 6 h bei  $-18$  °C gelagert, sodass ein gelber Feststoff auskristallisierte. Dieser Feststoff wurde abfiltriert, mit *n*-Hexan gewaschen und i. Vak. getrocknet.

**Ausbeute:** 430 mg (0.81 mmol, 43 %).

**Elementaranalyse:**  $\text{C}_{27}\text{H}_{32}\text{F}_6\text{N}_2\text{O}_2$  (530.55 g/mol):

	C %	H %	N %
berechnet	61.12	6.08	5.28
gefunden	54.36	8.74	12.02

**HR-MS (EI, Q-TOF):**  $m/z = [M]^+$  berechnet für  $\text{C}_{27}\text{H}_{32}\text{F}_6\text{N}_2\text{O}_2$ : 530.23680, gefunden: 530.23611.

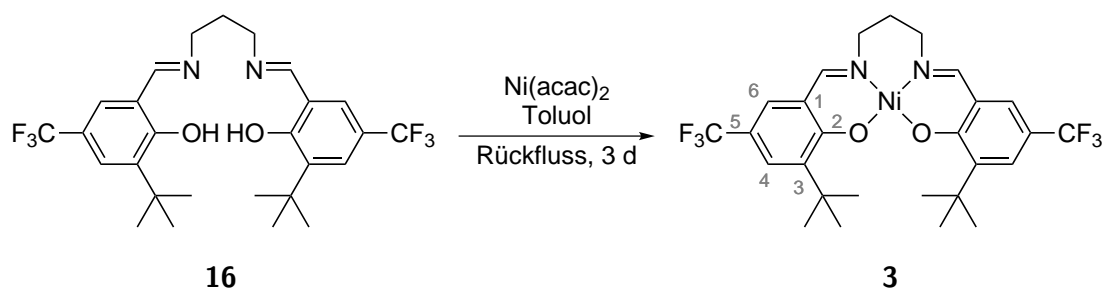
**IR (ATR):**  $\tilde{\nu} = 2958, 2862$  (m, arom., aliph. CH-Val.), 1622 (s, C=N-Val.), 1587, 1468 (s, C=C-Val.), 1106 (m, C-F-Val.)  $\text{cm}^{-1}$ .

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz, **Methanol- $d_4$** ):  $\delta = 8.49$  (t,  $^4J = 1.0$  Hz, 2 H,  $\text{CH}=\text{N}$ ), 7.45 (m, 2 H,  $H-6$ ), 7.41 (m, 2 H,  $H-4$ ), 3.75 (td,  $^3J = 6.6$  Hz,  $^4J = 1.0$  Hz, 4 H,  $\text{CH}_2\text{-N}$ ), 2.14 (p,  $^3J = 6.6$  Hz, 2 H,  $\text{CH}_2\text{-(CH}_2)_2$ ), 1.33 (s, 18 H,  $(\text{CH}_3)_3$ ) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (101 MHz, **Methanol- $d_4$** ):  $\delta = 167.44$  (s,  $\text{C}_t$ , 2 C,  $\text{CH}=\text{N}$ ), 165.61 (s,  $\text{C}_q$ , 2 C,  $\text{COH}$ ), 139.97 ( $\text{C}_q$ , 2 C,  $C-3$ ), 128.53 (dd,  $^3J = 8.0$ , 4.0 Hz,  $\text{C}_t$ , 2 C,  $C-4$ ), 126.68 (dd,  $^3J = 6.8$ , 3.3 Hz,  $\text{C}_t$ , 2 C,  $C-6$ ), 126.05 (q,  $^1J = 270.2$  Hz,  $\text{C}_q$ ,  $\text{CF}_3$ ), 120.88 (q,  $^2J = 32.6$  Hz, 2 C,  $\text{CCF}_3$  ( $C-5$ )), 119.33 ( $\text{C}_q$ , 2 C,  $C-1$ ), 57.12 ( $\text{C}_s$ , 2 C,  $\text{CH}_2\text{-N}$ ), 35.92 ( $\text{C}_q$ , 2 C,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 32.21 ( $\text{C}_s$ , 1 C,  $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2$ ), 29.49 ( $\text{C}_p$ , 6 C,  $(\text{CH}_3)_3$ ) ppm.

**$^{19}\text{F-NMR}$**  (376 MHz,  **$\text{CDCl}_3$** ):  $\delta = -54.08$  (s, 6 F,  $\text{CF}_3$ ) ppm.

### 7.3.7 Synthese von *N,N'*-Bis(3-*tert*-butyl-5-trifluoromethylsalicyliden)-1,3-propylendiimin(II) (**3**)



*N,N'*-Bis(3-*tert*-butyl-5-trifluoromethylsalicyliden)-1,3-propylendiimin (**16**) (430 mg, 0.81 mmol) und Nickel(II)acetylacetonat (208 mg, 0.81 mmol) wurden in Toluol (10 mL) gelöst und 3 d unter Rückfluss gerührt. Die Reaktionsmischung wurde abkühlen gelassen und filtriert. Zum Filtrat wurde *n*-Hexan (20 mL) gegeben, sodass ein brauner Feststoff ausfiel, der mit *n*-Hexan gewaschen und i. Vak. getrocknet wurde.

**Ausbeute:** 157 mg (0.267 mmol, 33 %).

**Elementaranalyse:**  $\text{C}_{27}\text{H}_{30}\text{F}_6\text{N}_2\text{O}_2\text{Ni}$  (587.22 g/mol):

	C %	H %	N %
berechnet	55.22	5.15	4.77
gefunden	55.26	5.15	4.85

**IR (ATR):**  $\tilde{\nu} = 3012$ , 2954 (w, arom.  $\text{CH-Val.}$ ), 2915, 2866 (w, aliph.  $\text{CH-Val.}$ ), 1612 (s,  $\text{C}=\text{N-Val.}$ ), 1547, 1393 (m,  $\text{C}=\text{C-Val.}$ ), 1296 (m,  $\text{C-C-Val.}$ ), 1151 (s,  $\text{C-O-Val.}$ ), 1097 (s,  $\text{C-F-Val.}$ ), 889, 785, 681 (m,  $\text{CH-Deform.}$ )  $\text{cm}^{-1}$ .

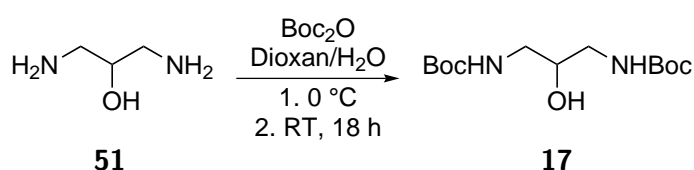
$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.36$  (d,  $^4J = 2.4$  Hz, 2 H,  $H-6$ ), 7.24 (s, 2 H,  $H-4$ ), 7.23 (d,  $^4J = 1.7$  Hz, 2 H,  $\text{N}=\text{CH}$ ), 3.64 (t,  $^3J = 7.1$  Hz, 4 H,  $\text{CH}_2\text{-N}$ ), 1.96–1.86 (m, 2 H,  $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2$ ), 1.38 (s, 18 H,  $(\text{CH}_3)_3$ ) ppm.

$^{19}\text{F-NMR}$  (376 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -61.69$  (s, 6 F,  $\text{CF}_3$ ) ppm;

$^{19}\text{F-NMR}$  (376 MHz,  $\text{Toluol-d}_8$ ):  $\delta = -61.69$  (s, 6 F,  $\text{CF}_3$ ) ppm;

$^{19}\text{F-NMR}$  (376 MHz,  $\text{Pyridin-d}_5$ ):  $\delta = -65.53$  (s, 6 F,  $\text{CF}_3$ ) ppm.

### 7.3.8 Synthese von 1,3-Bis[*N*-(*tert*-butoxycarbonyl)amino-2-propanol (17)]<sup>[253]</sup>



Die Synthese erfolgte nach einer Veröffentlichung von RAMALINGAM *et al.* <sup>[253]</sup>. Es wurde dazu 1,3-Diaminopropan-2-ol (**51**) (10.0 g, 110 mmol) in einer 7:3 Mischung von 1,4-Dioxan und Wasser (40 mL) gelöst und eine Suspension von Di-*tert*-butyldicarbonat (40.0 g, 183 mmol) und Natriumcarbonat (5.00 g, 47.0 mmol) in 1,4-Dioxan/Wasser (7:3, 100 mL) wurde bei 0 °C hinzugefügt. Anschließend wurde auf Raumtemp. erwärmen gelassen und 18 h gerührt. Daraufhin wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand in dest. Wasser (100 mL) aufgenommen. Es wurde fünfmal mit Ethylacetat (50 mL) extrahiert und die ver. org. Phasen dreimal mit dest. Wasser (40 mL) und dreimal mit ges. Natriumchlorid-Lsg. (40 mL) gewaschen. Es wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der erhaltene Feststoff wurde mit *n*-Hexan verrieben, abfiltriert und i. Vak. getrocknet.

**Ausbeute:** quant.

**Elementaranalyse:**  $\text{C}_{13}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_5$  (290.36 g/mol):

	C %	H %	N %
berechnet	53.78	9.03	9.65
gefunden	54.18	9.14	9.30

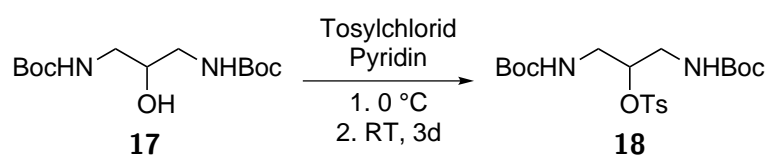
**IR:** [ATR]  $\tilde{\nu} = 3470, 3438, 3385, 3304$  (m, OH-, NH-Val.), 2975, 2934 (w, aliph. CH-Val.), 1688 (s, C=O-Val.), 1508 (s, NH-Deform.), 1362 (m, CH-Deform.), 1275, 1247 (m, s, C-C-Val.), 1160, 1108, 1089 (s, C-O-Val., C-C-Deform.), 999, 890, 862 (m, CH-Deform.), 781, 760, 615 (m, OH-Deform. out-of-plane)  $\text{cm}^{-1}$ .

**FT-Raman:**  $\tilde{\nu} = 2977, 2935$  (m, aliph. CH-Val.), 1495 (m, NH-Deform.), 760 (w, OH-Deform. out-of-plane)  $\text{cm}^{-1}$ .

**$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 5.08$  (s, 2 H, NH), 3.74 (m, 1 H, CH), 3.54 (s, 1 H, OH), 3.21 (dtd,  $^3J = \text{Hz}$ , 4 H,  $(\text{CH}_2)_2$ ), 1.44 (s, 18 H,  $(\text{CH}_3)_3$ ) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (125 MHz, Methanol- $\text{d}_4$ ):  $\delta = 157.45$  ( $\text{C}_q$ , 2 C, C=O), 80.01 ( $\text{C}_q$ , 2 C,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 71.50 ( $\text{C}_t$ , 1 C, CH), 43.79 ( $\text{C}_s$ , 2 C,  $(\text{CH}_2)_2$ ), 28.51 ( $\text{C}_p$ , 6 C,  $(\text{CH}_3)_3$ ) ppm.

### 7.3.9 Synthese von 1,3-Bis[*N*-(*tert*-butoxycarbonyl)amino-2-propyl]-*p*-toluolsulfonat (**18**)<sup>[252]</sup>



Die Tosylierung des zuvor geschützten Alkohols **17** wurde nach einer Vorschrift von KANE *et al.* <sup>[252]</sup> durchgeführt. Dementsprechend wurde eine Lösung 1,3-Bis[*N*-(*tert*-butoxycarbonyl)amino-2-propanol (**17**) (9.10 g, 48.3 mmol) in Pyridin (120 mL) hergestellt und auf 0 °C gekühlt. Zu der kalten Lösung wurde festes *p*-Toluolsulfonylchlorid (9.00 g, 62.8 mmol) gegeben und auf Raumtemp. erwärmen gelassen. Die Reaktionsmischung wurde daraufhin 3 d gerührt und das Lösungsmittel im Anschluss i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde in Diethylether (300 mL) und Wasser (100 mL) aufgenommen, die org. Phase abgetrennt und dreimal mit ges- Natriumchlorid-Lsg. (60 mL) gewaschen. Es wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der erhaltene Feststoff wurde aus Methanol umkristallisiert, sodass das Produkt als farblose Nadeln erhalten wurde.

**Ausbeute:** 14.7 g (33.1 mmol, 68 %).

**Elementaranalyse:**  $\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_7\text{S}$  (444.54 g/mol):

	C %	H %	N %	S %
berechnet	54.04	7.26	6.30	7.21
gefunden	54.75	7.57	6.62	6.85

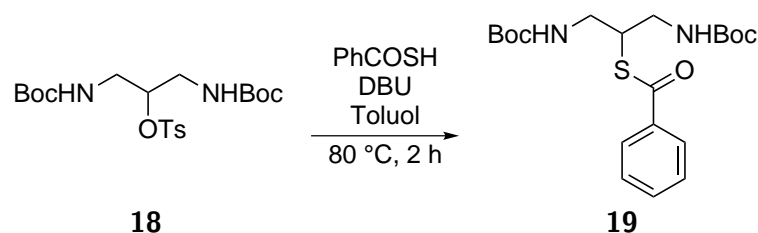
**IR (ATR):**  $\tilde{\nu} = 3428, 3385, 3330$  (w, NH-Val.), 3068 (w, arom. CH-Val.), 2980, 2934 (w, aliph. CH-Val.), 1687 (s, C=O-Val.), 1514 (s, NH-Deform.), 1363 (m, CH-Deform.), 1247 (m, C-C-Val.), 1162, 1117, 1079 (s, m, C-O-Val., C-C-Deform.), 1004, 892, 814, 758 (m, CH-Deform.)  $\text{cm}^{-1}$ .

**FT-Raman:**  $\tilde{\nu} = 3068$  (m, arom. CH-Val.), 2986, 2931 (m, aliph. CH-Val.), 1599, 1453 (w, C=C-Val.), 1495 (m, NH-Deform.), 782 (w, CH-Deform.)  $\text{cm}^{-1}$ .

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.80$  (d,  $^3J = 7.9 \text{ Hz}$ , 2 H, *o*-H), 7.34 (d,  $^3J = 8.0 \text{ Hz}$ , 2 H, *m*-H), 5.02 (s, 2 H, NH), 4.56–4.54 (m, 1 H, CH), 3.37–3.23 (m, 4 H,  $(\text{CH}_2)_2$ ), 2.45 (s, 3 H, Ph- $\text{CH}_3$ ), 1.41 (s, 18 H,  $(\text{CH}_3)_3$ ) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 156.18$  ( $\text{C}_q$ , 2 C,  $\text{C}=\text{O}$ ), 145.18 ( $\text{C}_q$ , 1 C, *ipso-C*), 133.56 ( $\text{C}_q$ , 1 C, *p-C*), 130.13 ( $\text{C}_t$ , 2 C, *m-C*), 127.93 ( $\text{C}_t$ , 2 C, *o-C*), 79.91 ( $\text{C}_q$ , 2 C,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 77.36 ( $\text{C}_t$ , 1 C, *CH*), 40.90 ( $\text{C}_s$ , 2 C,  $(\text{CH}_2)_2$ ), 28.43 ( $\text{C}_p$ , 6 C,  $(\text{CH}_3)_3$ ), 21.82 ( $\text{C}_p$ , 1 C,  $\text{Ph-CH}_3$ ) ppm.

### 7.3.10 Synthese von (1,3-Bis[*N*-(*tert*-butoxycarbonyl)amino-2-propyl]thiobenzoat (19)<sup>[251]</sup>



Die Synthese erfolgte nach dem Patent von FURUKAWA *et al.* <sup>[251]</sup>. Allerdings wurde Benzol durch Toluol beziehungsweise bei säulenchromatographischen Aufreinigungen durch Cyclohexan ersetzt. In Toluol (45 mL) wurde (1,3-Bis[*N*-(*tert*-butoxycarbonyl)amino-2-propyl]-*p*-toluolsulfonat (**18**) (2.50 g, 5.62 mmol) gelöst und Thiobenzoessäure (1.57 g, 11.4 mmol) zugegeben. Zu dieser Lösung wurde langsam DBU (1.71 g, 11.3 mmol) zugetropft und das Reaktionsgemisch auf 80 °C für 2 h erhitzt. Im Anschluss wurde mit Ethylacetat (80 mL) verdünnt, mit 5%-iger Natriumhydrogencarbonat-Lsg. (8 mL), zweimal mit dest. Wasser (20 mL) und mit ges. Natriumchlorid-Lsg. (20 mL) gewaschen. Die org. Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel (Cyclohexan/Ethylacetat, 5/2) gereinigt. Dabei wurde ein gelber Feststoff erhalten.

**Ausbeute:** 835 mg (2.03 mmol, 36 %).

**Elementaranalyse:**  $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_5\text{S}$  (410.53 g/mol):

	C %	H %	N %	S %
berechnet	58.51	7.37	6.82	7.81
gefunden	58.31	7.23	6.72	7.64

**DC (Cyclohexan/Ethylacetat, 5/2):**  $R_f = 0.44$ .

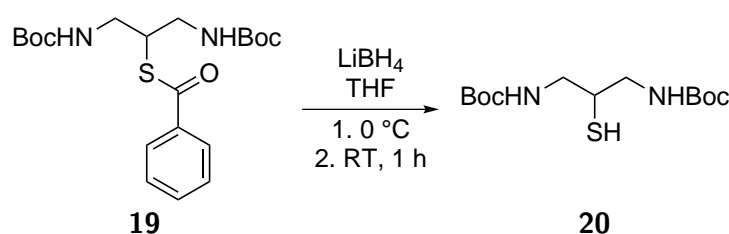
**IR (ATR):**  $\tilde{\nu} = 3315$  (m, NH-Val.), 3070 (w, arom. CH-Val.), 2976, 2909 (w, aliph. CH-Val.), 1687, 1667 (s, C=O-Val.), 1537 (s, NH-Deform.), 1442 (m, C=C-Val.), 1366 (m, CH-Deform.), 1273, 1251 (s, C-C-Val.), 1164, 1087 (s, m, C-O-Val., C=C-Deform.), 1002, 902, 867, 771, 688 (m, CH-Deform.)  $\text{cm}^{-1}$ .

**FT-Raman:**  $\tilde{\nu} = 3062$  (m, arom. CH-Val.), 2984, 2931 (m, aliph. CH-Val.), 1688, 1666 (w, m, C=O-Val.), 1594, 1447 (s, m, C=C-Val.) 1216 (w, C-C-Val.), 1094, 1029 (m, C-O-Val., C-C-Deform.), 1002, 176, 690 (s, m, CH-Deform.)  $\text{cm}^{-1}$ .

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 8.02\text{--}7.92$  (m, 2 H, *o-H*), 7.66–7.52 (m, 1 H, *p-H*), 7.47–7.43 (m, 2 H, *m-H*), 5.25 (s, 2 H, NH), 3.88–3.83 (m, 1 H, CH), 3.57–3.32 (m, 4 H,  $(\text{CH}_2)_2$ ), 1.44 (s, 18 H,  $(\text{CH}_3)_3$ ) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 190.62$  ( $\text{C}_q$ , 1 C, Ph-C=O), 156.32 ( $\text{C}_q$ , 2 C, NH-C=O), 136.75 ( $\text{C}_q$ , 1 C, *ipso-C*), 133.66 ( $\text{C}_t$ , 1 C, *p-C*), 128.66 ( $\text{C}_t$ , 2 C, *o-C*), 127.38 ( $\text{C}_t$ , 2 C, *m-C*), 79.72 ( $\text{C}_q$ , 2 C,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 28.38 ( $\text{C}_p$ , 6 C,  $(\text{CH}_3)_3$ ) ppm.

### 7.3.11 Synthese von (1,3-Bis[*N*-(*tert*-butoxycarbonyl)amino-2-propyl]thiol) (**20**)<sup>[251]</sup>



Die Synthese wurde einem Patent von FURUKAWA *et al.* <sup>[251]</sup> folgend durchgeführt. Eine Lösung von (1,3-Bis-[*N*-(*tert*-butoxycarbonyl)amino-2-propyl]thiobenzoat (**19**) (3.79 g, 9.25 mmol) in trockenem THF (60 mL) unter  $\text{N}_2$ -Atmosphäre wurde auf  $0\text{ }^\circ\text{C}$  gekühlt und eine Lösung von Lithiumborhydrid (369 mg, 16.8 mmol) in trockenem THF (40 mL) langsam zugegibt. Nach beendeter Zugabe wurde auf Raumtemp. erwärmen gelassen und 40 min gerührt. Daraufhin wurde mit ges. Ammoniumchlorid-Lsg. (15 mL) gequench und mit Ethylacetat (200 mL) verdünnt. Die org. Phase wurde abgetrennt, dreimal mit dest. Wasser (50 mL) und einmal mit ges. Natriumchlorid-Lsg. (50 mL) gewaschen. Die org. Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel (Cyclohexan/Ethylacetat, 5/2) gereinigt. Es wurde ein weißer Feststoff erhalten.

**Ausbeute:** 2.77 mg (9.02 mmol, 98 %).

**Elementaranalyse:**  $\text{C}_{13}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$  (306.42 g/mol):

	C %	H %	N %	S %
berechnet	50.96	8.55	9.14	10.46
gefunden	51.96	8.66	8.51	9.96

**DC (Cyclohexan/Ethylacetat, 5/2):**  $R_f = 0.31$ .

**IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  = 3346 (w, NH-Val.), 2979, 2929, 2868 (w, aliph. CH-Val.), 1679 (s, C=O-Val.), 1506 (s, NH-Deform.), 1364 (m, CH-Deform.), 1266, 1251 (m, C-C-Val.), 1163, 1082 (s, m, C-O-Val. C-C-Deform.), 962, 871, 782 (w, CH-Deform.)  $\text{cm}^{-1}$ .

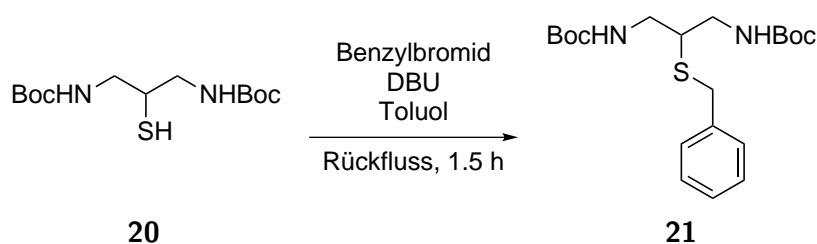
**FT-Raman:**  $\tilde{\nu}$  = 2982, 2933 (s, aliph. CH-Val.), 2543 (w, SH-Val.), 1679 (m, C=O-Val.), 1476, 1448 (m, CH-Deform.), 1281, 1249 (w, C-C-Val.), 1045 (w, C-O-Val.), 920, 871, 761, 704 (m, CH-Deform.)  $\text{cm}^{-1}$ .

**$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  = 5.25 (s, 2 H, NH), 3.49–2.99 (m, 6 H,  $(\text{CH}_2)_2$ , CH, SH), 1.45 (s, 18 H,  $(\text{CH}_3)_3$ ) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  = 155.32 ( $\text{C}_q$ , 2 C, C=O), 78.66 ( $\text{C}_q$ , 2 C,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 76.18 ( $\text{C}_t$ , 1 C, CH), 43.04 ( $\text{C}_s$ , 2 C,  $(\text{CH}_2)_2$ ), 27.34 ( $\text{C}_p$ , 6 C,  $(\text{CH}_3)_3$ ) ppm.

### 7.3.12 Synthese von

#### (1,3-Bis[*N*-(*tert*-butoxycarbonyl)amino-2-propyl]benzylthioether (21)<sup>[251]</sup>



Die Synthese wurde in einer leichten Variation der patentierten Synthese von FURUKAWA *et al.* <sup>[251]</sup> vorgenommen. Es wurde eine Lösung von (1,3-Bis[*N*-(*tert*-butoxycarbonyl)amino-2-propyl]thiol (**20**) (491 g, 1.60 mmol) in Toluol (10 mL) hergestellt und Benzylbromid (288 mg, 1.68 mmol) hinzugefügt. Zu dieser Lösung wurde DBU (257 mg, 1.68 mmol) zuge tropft und 1.5 h bei Raumtemp. gerührt. Es wurde mit Ethylacetat (20 mL) verdünnt und mit dest. Wasser (10 mL) sowie ges. Natriumchlorid-Lsg. (10 mL) gewaschen. Die org. Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel (Cyclohexan/Ethylacetat, 20/1) gereinigt und das Produkt als farbloses Öl erhalten.

**Ausbeute:** 304 mg (0.76 mmol, 48 %).

**Elementaranalyse:**  $\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$  (306.42 g/mol):

	C %	H %	N %	S %
berechnet	60.58	8.13	7.06	8.09
gefunden	61.90	8.16	6.45	6.56

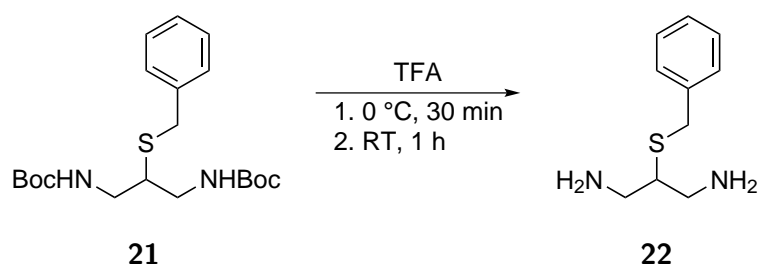
**DC (Cyclohexan/Ethylacetat, 20/1):**  $R_f = 0.48$ .

**IR (ATR):**  $\tilde{\nu} = 3415, 3350$  (br, w, NH-Val.), 3061, 3031 (w, arom. CH-Val.), 2976, 2930, 2866 (w, aliph. CH-Val.), 1688 (s, C=O-Val.), 1504 (s, NH-Deform.), 1363 (m, CH-Deform.), 1247 (m, C-C-Val.), 1158 (s, C-O-Val.), 697 (s, C-S-Val.)  $\text{cm}^{-1}$ .

**$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta = 7.37\text{--}7.22$  (m, 5 H, Ar-*H*), 5.14 (s, br, 2 H, NH), 3.79 (s, 2 H, Ph- $\text{CH}_2$ ), 3.61–3.33 (m, 2 H,  $\text{CH}_2\text{CH}$ ), 3.22–2.92 (m, 2 H,  $\text{CH}_2\text{CH}$ ), 2.88–2.66 (m, 1 H, CH), 1.44 (s, 18 H,  $(\text{CH}_3)_3$ ) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta = 156.41$  ( $\text{C}_q$ , 2 C, C=O), 138.22 ( $\text{C}_q$ , 1 C, *ipso-C*), 129.00 ( $\text{C}_t$ , 2 C, *o-C*), 127.21 ( $\text{C}_t$ , 1 C, *p-C*), 126.98 ( $\text{C}_t$ , 2 C, *m-H*), 79.65 ( $\text{C}_q$ , 2 C,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 46.03 ( $\text{C}_t$ , 1 C, CH), 41.23 ( $\text{C}_s$ , 2 C,  $(\text{CH}_2)_2$ ), 35.59 ( $\text{C}_s$ , 1 C, PH- $\text{CH}_2$ ), 28.39 ( $\text{C}_p$ , 6 C,  $(\text{CH}_3)_3$ ) ppm.

### 7.3.13 Synthese von 2-(benzylthio)-1,3-diaminopropan (**22**)<sup>[251]</sup>



Die Synthese des Diamins **22** erfolgt nach der Veröffentlichung von FURUKAWA *et al.*<sup>[251]</sup> Es wurde eine Lösung von (1,3-Bis[*N*-(*tert*-butoxycarbonyl)amino-2-propyl]benzylthioether (**21**) (500 g, 1.26 mmol) in Trifluoressigsäure (5 mL) bei 0 °C hergestellt und 30 min gerührt. Daraufhin wurde auf Raumtemp. erwärmen gelassen und weitere 1 h gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt, der Rückstand in dest. Wasser aufgenommen und mit *n*-Hexan gewaschen. Die wässr. Phase wurde mit konz. Ammoniak-Lsg. alkalisiert und dreimal mit Dichlormethan (30 mL) extrahiert. Die ver. org. Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt.

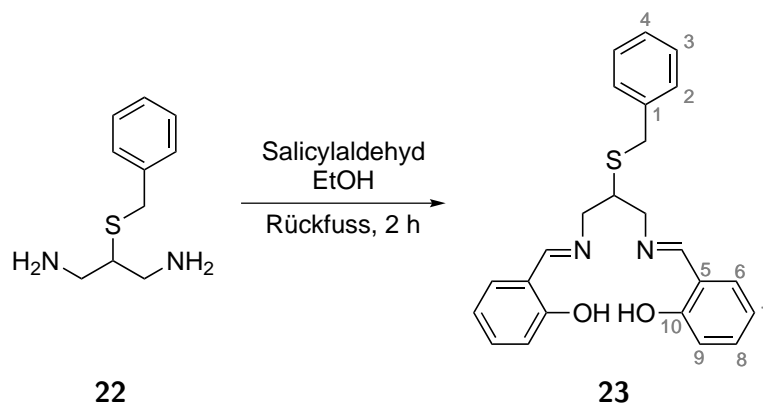
**Ausbeute:** 210 mg (1.07 mmol, 85 %).

Der Erhalt des Produktes wurde lediglich NMR-spektroskopisch nachgewiesen.

**$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta = 7.66\text{--}7.13$  (m, 9 H, Ar-*H*,  $\text{NH}_2$ ), 3.74 (s, 2 H, PH- $\text{CH}_2$ ), 2.94–2.70 (m, 4 H,  $(\text{CH}_2)_2$ ), 2.60–2.50 (m, 1 H, CH) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta = 138.73$  ( $\text{C}_q$ , 1 C, *ipso-C*), 128.73 ( $\text{C}_t$ , 2 C, *o-C*), 127.48 ( $\text{C}_t$ , 2 C, *m-C*), 127.12 ( $\text{C}_t$ , 1 C, *p-C*), 53.06 ( $\text{C}_t$ , 1 C, CH), 43.73 ( $\text{C}_s$ , 1 C,  $\text{CH}_2$  a), 43.72 ( $\text{C}_s$ , 1 C,  $\text{CH}_2$  b), 35.38 ( $\text{C}_s$ , 1 C, Ph- $\text{CH}_2$ ) ppm.



7.3.14 Synthese von *N,N'*-[Bis(salicyliden)-2-benzylthio]-1,3-propylendiimin (23)

Es wurde 2-(benzylthio)-1,3-diaminopropan (**22**) (210 mg, 1.07 mmol) in Ethanol p. a. (10 mL) gelöst und Salicylaldehyd (261 mg, 2.14 mmol) hinzugefügt. Die Reaktionsmischung wurde 2 h unter Rückfluss gerührt und das Lösungsmittel anschließend bis auf wenige mL i. Vak. entfernt. Nach 18 h bei  $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$  wurde ein gelber Feststoff erhalten, der abfiltriert, mit *n*-Hexan gewaschen und i. Vak. getrocknet wurde.

**Ausbeute:** 429 mg (1.06 mmol, 99 %).

**Elementaranalyse:**  $\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$  (404.52 g/mol):

	C %	H %	N %	S %
berechnet	71.26	5.98	6.93	7.93
gefunden	71.50	6.16	6.69	7.55

**IR (ATR):**  $\tilde{\nu} = 3061$  (w, arom. CH-Val.), 2908, 2883, 2852 (w, aliph. CH-Val.), 1627 (s, C=N-Val.), 1575, 1492 (m, C=C-Val.), 1274 (m, C-C-Val.), 1149 (m, C-O-Val.), 851, 753 (m, s, CH-Deform.), 695 (m, C-S-Val.)  $\text{cm}^{-1}$ .

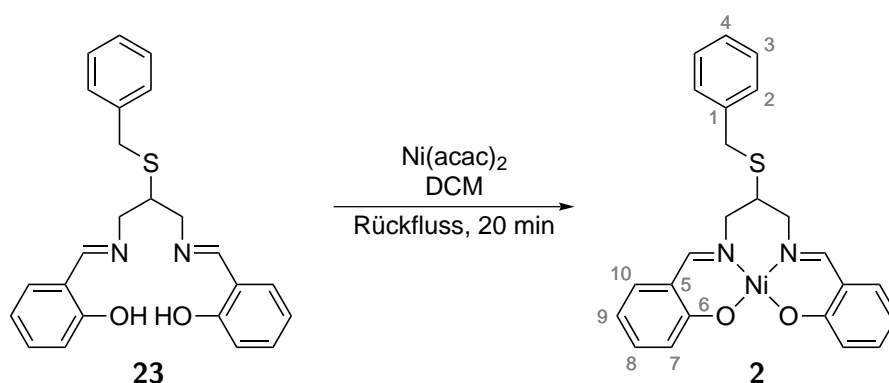
**FT-Raman:**  $\tilde{\nu} = 3061$  (m, arom. CH-Val.), 2925, 2902 (m, aliph. CH-Val.), 1633 (s, C=N-Val.), 1575, 1460 (m, C=C-Val.), 1316 (m, CH-Deform.), 1241 (m, C-C-Val.), 1034 (m, C-O-Val.), 1001 (m, C-C-Deform.), 776 (m, CH-Deform.)  $\text{cm}^{-1}$ .

**$^1\text{H-NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta = 13.15$  (s, 2 H, OH), 8.30 (s, 2 H, N=CH), 7.36–7.23 (m, 9 H, *H*-2,3,4,6,8), 6.97 (d,  $^3J = 8.2\text{ Hz}$ , 2 H, *H*-7), 6.91–6.86 (dt,  $^3J = 7.5$ ,  $^4J = 0.8\text{ Hz}$ , 2 H, *H*-9), 3.83–3.75 (m, 6 H, Ar-*CH*<sub>2</sub>, *CH*<sub>2</sub>-N), 3.16 (p,  $^3J = 6.0\text{ Hz}$ , 1 H, *CH*) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$  (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta = 166.87$  (*C*<sub>t</sub>, 2 C, N=CH), 161.20 (*C*<sub>q</sub>, 2 C, COH), 138.19 (*C*<sub>q</sub>, 1 C, *C*-1), 132.69 (*C*<sub>t</sub>, 2 C, *C*-8), 131.71 (*C*<sub>t</sub>, 2 C, *C*-6), 129.07 (*C*<sub>t</sub>, 2 C, *C*-2), 128.78 (*C*<sub>t</sub>, 2 C, *C*-3), 127.38 (*C*<sub>t</sub>, 1 C, *C*-4), 118.89 (*C*<sub>t</sub>, 2 C, *C*-7), 118.78 (*C*<sub>q</sub>, 2 C, *C*-5),

117.18 (C<sub>t</sub>, 2 C, C-9), 61.72 (C<sub>s</sub>, 2 C, CH<sub>2</sub>-N), 46.18 (C<sub>t</sub>, 1 C, CH-CH<sub>2</sub>), 36.48 (C<sub>s</sub>, 1 C, Ar-CH<sub>2</sub>) ppm.

### 7.3.15 Synthese von N,N'-[Bis(salicyliden)-2-benzylthio]-1,3-propylendiimin(II) (**2**)



N,N'-Bis(salicyliden)-2-benzylthio-1,3-propylendiimin (**23**) (195 mg, 0.482 mmol) wurde in Dichlormethan (5 mL) gelöst und auf Rückfluss erhitzt. Zu dieser Lösung wurde eine ebenfalls heiße Lösung von Nickel(II)acetylacetonat (123 mg, 0.479 mmol) in Dichlormethan (5 mL) langsam zugetropft und 20 min unter Rückfluss gerührt. Es wurde filtriert und zum Filtrat *n*-Hexan (20 mL) gegeben. Es kristallisierte ein brauner Feststoff aus, der abfiltriert, mit *n*-Hexan gewaschen und i. Vak. getrocknet wurde.

**Ausbeute:** 70.0 mg (0.152 mmol, 32 %).

**Elementaranalyse:** C<sub>24</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>NiS (461.20 g/mol):

	C %	H %	N %	S %
berechnet	62.50	4.81	6.07	6.95
gefunden	62.84	4.87	6.04	6.80

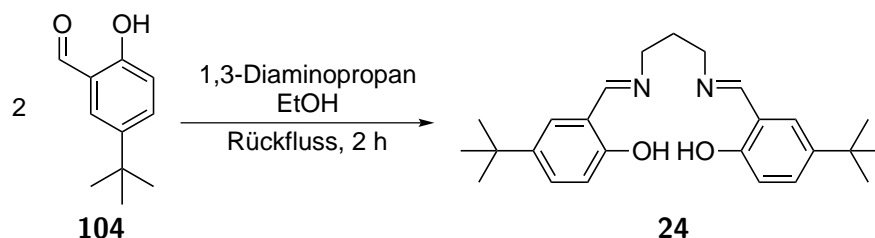
**IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  = 3058, 3024 (w, arom. CH-Val.), 2915 (w, aliph. CH-Val.), 1603 (s, C=N-Val.), 1539 (s, C=C-Val.) cm<sup>-1</sup>.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.41–7.28 (m, 5 H, H-2,3,4), 7.16 (ddd, <sup>3</sup>J = 8.5, 6.9 Hz, <sup>4</sup>J = 1.7 Hz, 2 H, H-9), 7.07–6.94 (m, 6 H, CH=N, H-7,10), 6.56–6.47 (m, 2 H, H-8), 3.78 (s, 2 H, Ar-CH<sub>2</sub>), 3.70 (dd, <sup>3</sup>J = 13.3, 6.4 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>-N), 3.32 (dd, <sup>3</sup>J = 13.4, 6.8 Hz, 2 H, CH'<sub>2</sub>-N), 2.93 (p, <sup>3</sup>J = 6.6 Hz, 1 H, CH-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 164.93 (C<sub>q</sub>, 1 C, CH=N), 164.91 (C<sub>q</sub>, 1 C, C'H=N), 164.64 (C<sub>q</sub>, 2 C, CO), 137.87 (C<sub>q</sub>, 1 C, C-1), 134.60 (C<sub>t</sub>, 2 C, C-9), 132.16 (C<sub>t</sub>, 2 C, C-10), 129.09 (C<sub>t</sub>, 2 C, C-3), 128.92 (C<sub>t</sub>, 2 C, C-2), 127.83 (C<sub>t</sub>, 1 C, C-4), 121.86 (C<sub>t</sub>, 2 C, C-7),

120.01 ( $C_q$ , 2 C,  $CCH=N$ ), 115.22 ( $C_t$ , 2 C,  $C-8$ ), 60.71 ( $C_s$ , 2 C,  $CH_2-N$ ), 41.27 ( $C_t$ , 1 C,  $CH-CH_2$ ), 36.18 ( $C_s$ , 2 H,  $Ar-CH_2$ ) ppm.

### 7.3.16 Synthese von *N,N'*-Bis(5-*tert*-butylsalicyliden)-1,3-propylendiimin (**24**)



Es wurde 5-*tert*-butylsalicylaldehyd (**104**) (500 mg, 2.81 mmol) in Ethanol p.a. (5 mL) gelöst und 1,3-Diaminopropan (104 mg, 1.40 mmol) hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 2 h unter Rückfluss gerührt und anschließend das Volumen auf wenige mL reduziert. Nach Lagerung bei  $-18\text{ }^\circ\text{C}$  für 18 h wurde ein gelber Feststoff erhalten, der mit *n*-Hexan gewaschen und i. Vak. getrocknet wurde.

**Ausbeute:** quant.

**Elementaranalyse:**  $C_{35}H_{34}N_2O_2$  (394.55 g/mol):

	C %	H %	N %
berechnet	76.10	8.69	7.10
gefunden	75.52	8.91	7.57

**IR (ATR):**  $\tilde{\nu} = 2955$  (m, arom. CH-Val.), 2906, 2862 (m, aliph. CH-Val.), 1634 (s,  $C=N$ -Val.), 1582, 1487 (m, s,  $C=C$ -Val.), 1269, 1247 (m,  $C-O$ -Val.)  $\text{cm}^{-1}$ .

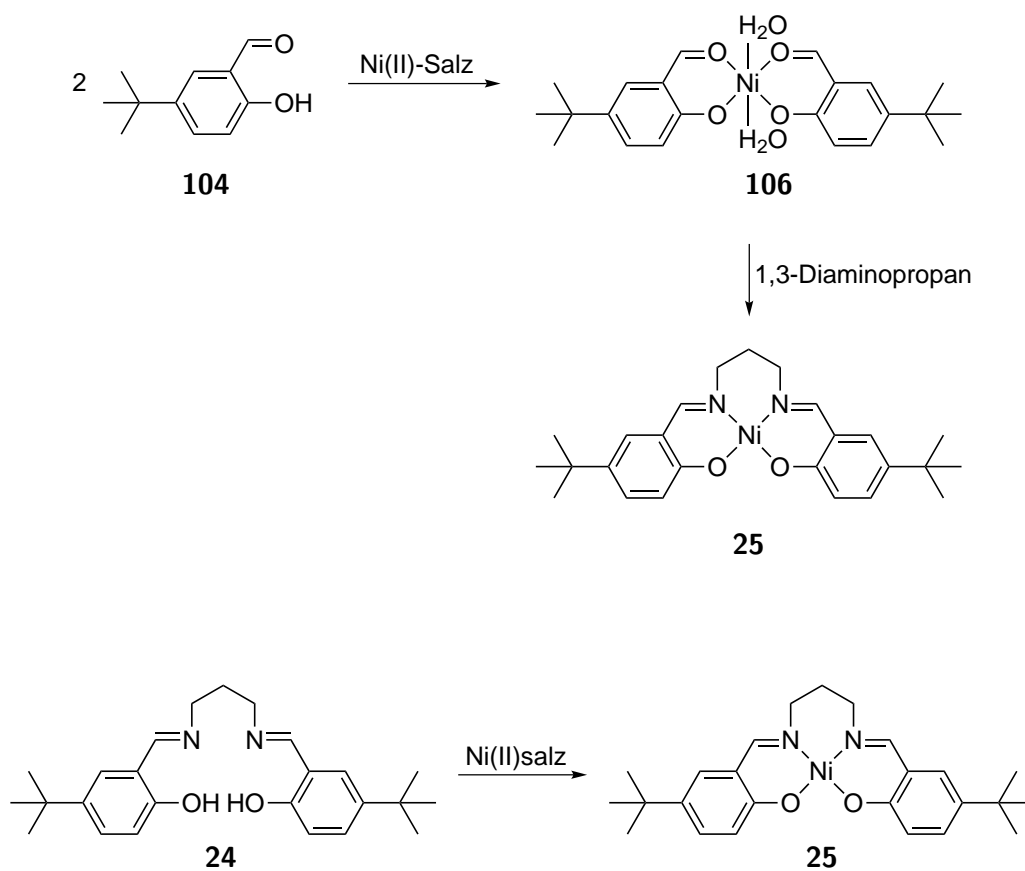
**FT-Raman:**  $\tilde{\nu} = 3067$ , 2967 (w, m, arom. CH-Val.), 2915 (m, aliph. CH-Val.), 1638 (s,  $C=N$ -Val.)  $\text{cm}^{-1}$ .

**$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta = 13.22$  (s, br, 2 H, OH), 8.38 (s, 2 H,  $CH=N$ ), 7.36 (dd,  $^3J = 8.7$  Hz,  $^4J = 2.5$  Hz, 2 H,  $H-7$ ), 7.23 (d,  $^4J = 2.5$  Hz, 2 H,  $H-5$ ), 6.92 (d,  $^3J = 8.7$  Hz, 2 H,  $H-8$ ), 3.76–3.68 (m, 4 H,  $H-2$ ), 2.11 (p,  $^3J = 6.7$  Hz, 2 H,  $CH_2(CH_2)_2$ ), 1.30 (s, 18 H,  $(CH_3)_3$ ) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta = 164.73$  ( $C_t$ , 2 C,  $CH=N$ ), 157.72 ( $C_q$ , 2 C, COH), 140.29 ( $C_q$ , 2 C,  $C-5$ ), 128.55 ( $C_t$ , 2 C,  $C-4$ ), 126.63 ( $C_t$ , 2 C,  $C-6$ ), 116.97 ( $C_q$ , 2 C,  $C-1$ ), 115.45 ( $C_t$ , 2 C,  $C-3$ ), 55.79 ( $C_s$ , 2 C,  $CH_2-N$ ), 32.95 ( $C_q$ , 2 C,  $C(CH_3)_3$ ), 30.81 ( $C_s$ , 1 C,  $CH_2(CH_2)_2$ ), 30.41 ( $C_p$ , 6 C,  $(CH_3)_3$ ) ppm.

### 7.3.17 Syntheseversuch von *N,N'*-Bis-(5-*tert*-butylsalicyliden)-1,3-propyldiiminickel(II) (**25**)

Bei dem Syntheseversuch von *N,N'*-Bis(5-*tert*-butylsalicyliden)-1,3-propyldiiminickel(II)-(**105**) wurde zum einen die Reaktionsvariante ausgehend vom entsprechenden Salicylaldehyd-Precursor analog zu der Synthese von [Ni(salpn)] (**1**) nach HOLM *et al.* [316, 317] verfolgt und zum anderen eine Koordination des zuvor vorgestellten Salicylidenimin-Liganden getestet. In Tabelle 7.1 sind die verschiedenen Variationen der Reaktionsparameter der im folgenden beschriebenen Syntheseversuche zusammengefasst. Keine der gewählten Varianten führte zu dem gewünschten Komplex.



#### Variante A

In dieser Variante wurde zunächst analog zu der Vorschrift von HOLM *et al.* [316, 317] der Salicylaldehyd-Dihydrat-Komplex (**106**) synthetisiert. Anschließend sollte in einer Iminkondensation der gewünschte Komplex **105** erhalten werden. Dazu wurde Nickel(II)acetat-Tetrahydrat (349 mg, 1.40 mmol) in einer 1:1-Mischung von Ethanol und Wasser (10 mL) gelöst. Zu dieser Lösung wurde 5-*tert*-butylsalicylaldehyd (**104**) (500 mg, 2.80 mmol) zugegeben. Der Reaktionsansatz wurde 18 h bei Raumtemp. gerührt. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und der erhaltene Feststoff aus Toluol umkristallisiert.

**Ausbeute:** 280 mg (0.620 mmol, 45 %).

Der Komplex wurde ohne weitere Charakterisierung in der folgenden Synthese eingesetzt.

Der Salicylaldehyd-Komplex **106** (280 mg, 0.620 mmol) wurde in Methanol p.a. (10 mL) gelöst und 1,3-Diaminopropan (46.0 mg, 0.620 mmol) hinzugefügt. Der Reaktionsansatz wurde 2 h unter Rückfluss gerührt und anschließend zur Kristallisation bei  $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$  gelagert. Es wurde ein grüner Feststoff erhalten. Dieser war paramagnetisch und konnte mittels übriger Analytik nicht als das Produkt charakterisiert werden.

### Variante B

*N,N'*-Bis-(5-*tert*-butylsalicyliden)-1,3-propylendiimin (**24**) (189 mg, 0.43 mmol) wurde in Methanol p. a. (10 mL) gelöst und zum Rückfluss erhitzt. Zu der heißen Lösung wurde eine ebenfalls heiße Lösung von Nickel(II)acetat-Tetrahydrat (106 mg, 0.426 mmol) in Methanol p. a. (4 mL) zugegeben. Der Reaktionsansatz wurde 30 min unter Rückfluss gerührt. Der Ansatz färbte sich dabei zunächst braun, woraufhin ein gelb-grüner Feststoff ausfiel. Der Feststoff wurde abfiltriert, mit Methanol gewaschen und an der Luft getrocknet. Der erhaltene Feststoff war paramagnetisch und konnte nicht als Zielkomplex definiert werden.

### Variante C

*N,N'*-Bis-(5-*tert*-butylsalicyliden)-1,3-propylendiimin (**24**) (325 mg, 0.824 mmol) sowie Nickel(II)acetylacetonat (190 mg, 0.741 mmol) wurden unter Schlenkbedingungen in Toluol (10 mL) gelöst und 1 d unter Rückfluss gerührt. Anschließend wurde filtriert und das Filtrat eingeeengt. Es wurde ein brauner Feststoff erhalten, der diamagnetisch war, jedoch nicht als das Produkt identifiziert werden konnte. Es konnte festgestellt werden, dass in dem erhaltenen Produkt ein großer Anteil des Liganden enthalten war. Daher wurde in der folgenden Variante die Reaktionszeit erhöht und das Verhältnis von Ligand zu Precursor verändert.

### Variante D

*N,N'*-Bis-(5-*tert*-butylsalicyliden)-1,3-propylendiimin (**24**) (575 mg, 1.46 mmol) sowie Nickel(II)acetylacetonat (374 mg, 1.46 mmol) wurden unter Schlenkbedingungen in Toluol (10 mL) gelöst und 2 d unter Rückfluss gerührt. Der Reaktionsansatz färbte sich zunächst braun, anschließend wurde allerdings ein grüner Feststoff erhalten, der paramagnetisch war und nicht das gewünschte Produkt darstellte.

### Variante E

In dieser Variante wurde die Reaktionstemperatur erniedrigt gegenüber den vorherigen Varianten, da die einzige Reaktion, die bis dahin einen diamagnetischen Feststoff lieferte, bei einer geringeren Temperatur stattfand. Daher wurde *N,N'*-Bis-(5-*tert*-butylsalicyliden)-1,3-propylendiimin (**24**) (500 mg, 1.26 mmol) sowie Nickel(II)acetylacetonat (324 mg, 1.26 mmol) unter Schlenkbedingungen in Toluol (10 mL) gelöst und 4 d bei  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$  gerührt. Der entstandene

grüne Feststoff wurde abfiltriert und mit *n*-Hexan gewaschen. Es konnte auch bei dieser Variante jedoch nur ein paramagnetischer Feststoff erhalten werden, der nicht als der Zielkomplex identifiziert werden konnte.

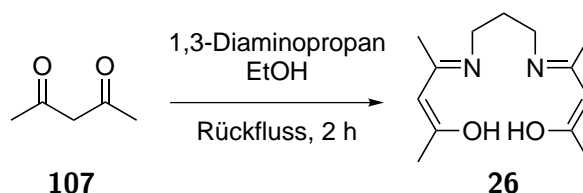
### Variante F

Da sich Dichlormethan bei den Synthesen von  $[\text{Ni}(\text{salpnCF}_3)]$  **4** und  $[\text{Ni}(\text{salpnSbenz})]$  **2** als geeignetes Lösungsmittel erwiesen hatte wurde in der nachfolgend beschriebenen Synthese darauf zurückgegriffen. *N,N'*-Bis-(5-*tert*-butylsalicyliden)-1,3-propylendiimin (**24**) (498 mg, 1.26 mmol) wurde unter Schlenkbedingungen in der Hitze in Dichlormethan (2 mL) gelöst und eine heiße Lösung von Nickel(II)acetylacetonat (324 mg, 1.26 mmol) in Dichlormethan (3 mL) zugetropft. Die entstandene braune Lösung wurde noch 30 min refluxiert und anschließend auf Raumtemp. abkühlen gelassen. Die Lösung wurde mit *n*-Hexan (20 mL) überschichtet und es kam zu einer Präzipitation eines grünen Feststoffs. Dieser konnte nicht als das gewünschte Produkt bestimmt werden.

**Tab. 7.1:** Variation der Reaktionsparameter zum Syntheserversuch von *N,N'*-Bis-(5-*tert*-butylsalicyliden)-1,3-propylendiiminnickel(II) (**25**).

#	Schlenkbedingungen	Lösungsmittel	Precursor	Reaktionszeit	Temperatur
A	nein	Methanol	$\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	2 h	Rückfluss
B	nein	Methanol	$\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	30 min	Rückfluss
C	ja	Toluol	$\text{Ni}(\text{acac})_2$	1 d	Rückfluss
D	ja	Toluol	$\text{Ni}(\text{acac})_2$	2 d	Rückfluss
E	ja	Toluol	$\text{Ni}(\text{acac})_2$	4 d	60 °C
F	ja	Dichlormethan	$\text{Ni}(\text{acac})_2$	30 min	Rückfluss

### 7.3.18 Synthese von *N,N'*-Bis(acetylaceton)-1,3-propylendiimin (**26**)<sup>[246–248]</sup>



Acetylaceton (**107**) (5.40 g, 54.0 mmol) wurde in Methanol p. a. (25 mL) gelöst und 1,3-Diaminopropan (2.00 g, 27.0 mmol) hinzugefügt. Die Reaktionsmischung wurde 2 h unter Rückfluss gerührt und das Lösungsmittel anschließend i. Vak. entfernt.

**Ausbeute:** 5.89 g (24.7 mmol, 92 %).

**Elementaranalyse:** C<sub>13</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (238.33 g/mol):

	C %	H %	N %
berechnet	65.51	9.30	11.75
gefunden	62.70	9.94	12.61

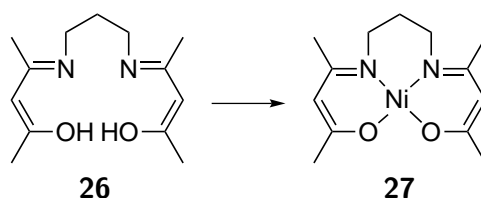
**IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  = 3076, 2994 (w, arom. CH-Val.), 2959, 2919, 2867 (w, aliph. CH-Val.), 1599 (s, C=N-Val.), 1560 (s, C=C-Val.), 1273 (s, C-O-Val.), 714 (s, CH-Deform.) cm<sup>-1</sup>.

**FT-Raman:**  $\tilde{\nu}$  = 3080, 2988 (w, arom. CH-Val.), 2923, 2867 (m, aliph. CH-Val.), 1560 (w, C=C-Val.) cm<sup>-1</sup>.

**<sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, Methanol-d<sub>4</sub>):**  $\delta$  = 5.11 (s, 2 H, OH), 3.47 (t, <sup>3</sup>J = 6.9 Hz, 4 H, CH<sub>2</sub>-N), 3.37 (dt, <sup>4</sup>J = 3.3, 1.6 Hz, 2 H, CH), 2.05 (s, 6 H, CH<sub>3</sub>), 2.02 (s, 6 H, CH<sub>3</sub>), 1.94 (t, <sup>3</sup>J = 6.9 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>) ppm.

### 7.3.19 Syntheseversuch von *N,N'*-Bis(acetylaceton)-1,3-propylendiiminickel(II) (**27**)

Es wurde über verschiedene Varianten versucht den Zielkomplex **27** zu erhalten. Diese werden im Folgenden detailliert beschrieben. Die unterschiedlichen Reaktionsparameter sind in Tabelle 7.2 zusammengefasst.



#### Variante A

Es wurden *N,N'*-Bis(acetylaceton)-1,3-propylendiimin (**26**) (2.10 g, 8.80 mmol) und Nickel(II)acetat-Tetrahydrat (2.15 g, 8.60 mmol) in Ethanol p. a. (25 mL) gelöst und 18 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wurde die Reaktionslösung auf 45 °C erhitzt und eine Lösung von Kalium (650 mg, 17.0 mmol) in Ethanol p. a. (20 mL) zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde nach beendeter Zugabe auf 70 °C erhitzt und 4 h gerührt. Daraufhin wurde auf Raumtemp. abkühlen gelassen, das Volumen auf ein Drittel reduziert und der Ansatz 18 h bei -18 °C gelagert. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert und versucht mit Ethanol zu waschen. Dabei ging der Feststoff jedoch in Lösung. Die erhaltene Lösung wurde erneut eingengt und mit *n*-Hexan überschichtet. Es kam dabei jedoch zu keiner Kristallisation, weshalb das Lösungsmittel nahezu komplett entfernt wurde und der Ansatz erneut 18 h bei -18 °C gelagert wurde. Der daraufhin erhaltene Feststoff wurde abfiltriert und mit Ether gewaschen.

Dabei entfärbte sich der zuvor braune Feststoff und in angeschlossener Analytik konnte der Zielkomplex nicht nachgewiesen werden.

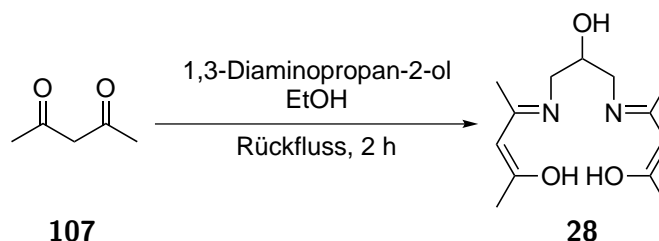
### Variante B

*N,N'*-Bis(acetylaceton)-1,3-propylendiimin (**26**) (1.50 g, 6.30 mmol) und Nickel(II)acetat-Tetrahydrat (1.56 g, 6.30 mmol) wurden in Ethanol p. a. (15 mL) gelöst und auf 60 °C erhitzt. Nach 15 min wurde Triethylamin (2.50 g, 25.0 mmol) zugetropft und die Reaktionslösung anschließend noch 1 h unter Rückfluss gerührt. Der Reaktionsansatz wurde zur Kristallisation 18 h bei -18 °C gelagert. Es wurde ein grüner Feststoff erhalten, bei dem es sich nicht um das Produkt handelte.

**Tab. 7.2:** Variation der Reaktionsparameter zum Syntheseversuch von *N,N'*-Bis(acetylaceton)-1,3-propylendiiminnickel(II) (**27**).

#	Schlenk- bedin- gungen	Lösungs- mittel	Precursor	Base	Reakti- onszeit	Reaktions- temperatur
A	nein	Ethanol	Ni(OAc) <sub>2</sub> ·4 H <sub>2</sub> O	Kalium- ethanolat	18 h, 4 h	Raumtemp., 70 °C
B	nein	Ethanol	Ni(OAc) <sub>2</sub> ·4 H <sub>2</sub> O	Triethyl- amin	15 min, 1 h	60 °C, Rückfluss

### 7.3.20 Synthese von *N,N'*-Bis(acetylaceton)-2-hydroxy-1,3-propylendiimin (**28**)<sup>[244, 245]</sup>



Der Ligand **28** wurde nach der Vorschrift von DEY *et al.* <sup>[245]</sup> beziehungsweise NISHIDA *et al.* <sup>[244]</sup> synthetisiert. Es wurde 1,3-Diaminopropan-2-ol (**51**) (1.00 g, 11.1 mmol) in Ethanol p.a. (15 mL) gelöst und Acetylaceton (**107**) (2.25 g, 22.5 mmol) hinzugefügt. Die Reaktionsmischung wurde 3 h unter Rückfluss gerührt. Das Lösungsmittel wurde anschließend i. Vak. entfernt. Es wurde ein leicht bräunlicher Feststoff erhalten.

**Ausbeute:** quant.

**Elementaranalyse:** C<sub>13</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (254.33 g/mol):



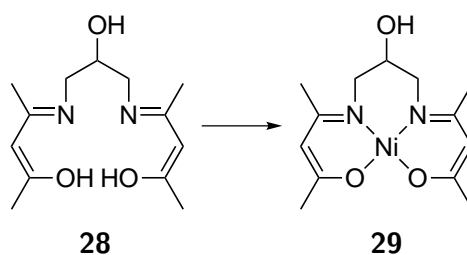
	C %	H %	N %
berechnet	61.39	8.72	11.01
gefunden	60.23	9.25	10.86

**IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  = 3215 (m, br, OH-Val.), 2967 (w, arom. CH-Val.), 2919, 2863 (w, aliph. CH-Val.), 1595 (s, C=N-Val.), 1552 (s, C=C-Val.), 1281 (s, C-O-Val.), 737 (m, CH-Deform.)  $\text{cm}^{-1}$ .

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz, Methanol- $\text{d}_4$ ):  $\delta$  = 5.03 (s, 2 H, OH), 3.80 (tt,  $^3J$  = 7.1, 4.4 Hz, 1 H, HCOH), 3.36 (m, 2 H,  $\text{CH}_2$ ), 3.28 (m, 2 H,  $\text{CH}_2$ ), 1.97 (s, 6 H, H-7), 1.92 (s, 6 H, H-6) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (101 MHz, Methanol- $\text{d}_4$ ):  $\delta$  = 195.99 ( $\text{C}_q$ , 2 C, C-5), 166.59 ( $\text{C}_q$ , 2 C, C-3), 96.42 ( $\text{C}_t$ , 2 C, C-4), 70.54 ( $\text{C}_5$ , 1 C, COH), 58.32 ( $\text{C}_s$ , 2 C,  $(\text{CH}_2)_2$ ), 28.35 ( $\text{C}_p$ , 2 C, C-7), 19.25 ( $\text{C}_p$ , 2 C, C-6) ppm.

### 7.3.21 Syntheseversuch von *N,N'*-Bis(acetylaceton)-2-hydroxy-1,3-propylendiiminickel(II) (**29**)<sup>[246–248]</sup>



Der gewünschte Komplex wurde mittels diverser Variationen der Vorschriften von MARTELL, STRUSS und YAMADA *et al.* <sup>[246–248]</sup>, die in Tabelle 7.3 zusammengefasst sind, versucht zu erhalten. Jedoch ergab keiner der Ansätze das gewünschte Produkt bzw. nicht in genügender Reinheit, sodass kein diamagnetischer Komplex erhalten werden konnte.

#### Variante A

*N,N'*-Bis(acetylaceton)-2-hydroxy-1,3-propylendiimin (**28**) (2.54 g, 10.0 mmol) und Nickel(II)acetat-Tetrahydrat (2.49 g, 10.0 mmol) wurden in Ethanol p.a. (27 mL) gelöst und auf 50 °C erhitzt. Daraufhin wurde Triethylamin (4 mL) zugegeben und die Reaktionslösung für 4 h refluxiert. Im Anschluss wurde das Volumen der Reaktionslösung auf die Hälfte reduziert und der Ansatz 18 h bei –18 °C gelagert. Es kam dabei jedoch zu keiner Kristallisation, weshalb das Volumen weiter reduziert wurde. Daraufhin konnte ein brauner Feststoff erhalten werden. Durchgeführte Analytik konnte jedoch eine erfolgreiche Synthese nicht bestätigen.

### Variante B

*N,N'*-Bis(acetylaceton)-2-hydroxy-1,3-propylendiimin (**28**) (629 mg, 2.48 mmol) und Nickel(II)acetat-Tetrahydrat (555 mg, 2.23 mmol) wurden unter Schlenkbedingungen in Ethanol (10 mL) gelöst und 18 h bei Raumtemp. gerührt. Daraufhin wurde auf 45 °C erhitzt und eine Lösung von Kalium (173 mg, 4.42 mmol) in Ethanol (10 mL) zugetropft. Anschließend wurde auf 70 °C für 3 h erhitzt. Das Volumen der Lösung wurde daraufhin auf ein Drittel reduziert und der Ansatz 18 h bei –18 °C gelagert. Es konnte dabei jedoch kein Produkt isoliert werden.

### Variante C

Nickel(II)acetylacetonat (565 mg, 2.20 mmol) wurde unter Schlenkbedingungen in Ethanol (5 mL) gelöst und eine Lösung von *N,N'*-Bis(acetylaceton)-2-hydroxy-1,3-propylendiimin (**28**) (600 mg, 2.37 mmol) in Ethanol (10 mL) hinzugefügt. Die Reaktionsmischung wurde 18 h bei Raumtemp. gerührt und anschließend auf 45 °C erhitzt. Zu der heißen Lösung wurde eine Lösung von Kalium (166 mg, 4.25 mmol) in Ethanol (10 mL) zugetropft. Nach beendeter Zugabe wurde 3 h bei 70 °C gerührt. Daraufhin wurde auf Raumtemp. abkühlen gelassen und 18 h gerührt. Das Volumen der Reaktionslösung wurde auf ein Drittel reduziert und die Lösung 18 h bei –18 °C gelagert. Es fiel dabei ein grüner Feststoff aus, welcher abfiltriert wurde und mit Ethanol und Toluol (je 5 mL) gewaschen wurde. Es handelte sich dabei jedoch nicht um das gewünschte Produkt.

### Variante D

Nickel(II)acetylacetonat (1.28 g, 4.99 mmol) und 1,3-Diamino-2-propanol (**51**) (500 mg, 5.55 mmol) wurden zusammen mit Molsieb unter Schlenkbedingungen in Toluol (20 mL) gelöst und auf Rückfluss erhitzt. Es wurde 7 d jeweils tagsüber unter Rückfluss erhitzt und über Nacht bei Raumtemp. gerührt. Die zunächst türkis-farbene Lösung färbte sich dabei langsam bräunlich und es fiel ein Feststoff aus. Der entstandene Feststoff wurde abfiltriert, zweimal mit Toluol (5 mL) gewaschen und i. Vak. getrocknet. Der erhaltene Feststoff erwies sich jedoch als paramagnetisch, woraufhin versucht wurde den Feststoff aus Dichlormethan umzukristallisieren. Es konnte dabei jedoch kein Produkt erhalten werden.

### Variante E

*N,N'*-Bis(acetylaceton)-2-hydroxy-1,3-propylendiimin (**28**) (760 mg, 3.00 mmol) wurde unter Schlenkbedingungen in Dichlormethan (10 mL) gelöst und eine Lösung von Nickel(II)acetylacetonat (624 mg, 2.43 mmol) in Dichlormethan (10 mL) zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde daraufhin 1 h refluxiert und anschließend 18 h bei Raumtemp. gerührt. Es wurde daraufhin noch 1 h unter Rückfluss gerührt und der Ansatz anschließend bei –18 °C gelagert. Nach zwei Monaten kristallisierte ein Feststoff aus, der abfiltriert, mit *n*-Hexan (5 mL) gewaschen und i. Vak. getrocknet wurde. Bei dem erhaltenen Feststoff handelte es sich nicht um den gewünschten Komplex.

**Variante F**

*N,N'*-Bis(acetylaceton)-2-hydroxy-1,3-propylendiimin (**28**) (530 mg, 2.09 mmol) und Nickel(II)acetylacetonat wurden unter Schlenkbedingungen in Toluol (20 mL) gelöst und 4 d unter Rückfluss gerührt. Im Anschluss wurde filtriert und das Filtrat nahezu komplett eingengt. Es wurde ein Feststoff erhalten, der jedoch nicht als das Produkt identifiziert werden konnte.

**Variante G**

*N,N'*-Bis(acetylaceton)-2-hydroxy-1,3-propylendiimin (**28**) (450 mg, 1.77 mmol) und Nickel(II)acetylacetonat (454 mg, 1.76 mmol) wurden unter Schlenkbedingungen in Toluol (30 mL) gelöst und 4 d unter Rückfluss gerührt. Die Reaktionsmischung wurde filtriert und das Filtrat mit *n*-Hexan (20 mL) überschichtet. Dabei entstand ein grüner Feststoff, bei dem es sich nicht um das Produkt handelte.

**Variante H**

*N,N'*-Bis(acetylaceton)-2-hydroxy-1,3-propylendiimin (**28**) (500 mg, 1.98 mmol) und Nickel(II)acetat-Tetrahydrat (491 mg, 1.98 mmol) wurden unter Schlenkbedingungen in Ethanol (15 mL) gelöst und 1 h unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde Kalium (138 mg, 3.53 mmol), in Ethanol (10 mL) gelöst, zugegeben und weitere 1 h unter Rückfluss gerührt. Im Anschluss wurde auf Raumtemp. abkühlen gelassen und filtriert. Es wurde ein rot-brauner Feststoff erhalten und das Lösungsmittel des Filtrats entfernt. Der daraus erhaltene Rückstand wurde in Toluol (10 mL) aufgenommen und filtriert. Zu dem Filtrat wurde *n*-Hexan (20 mL) zugegeben. Nach 1 d kristallisierte noch kein Feststoff aus, weshalb das Volumen weiter reduziert wurde und es konnte daraufhin ein brauner Feststoff erhalten werden. Es handelte sich jedoch bei keinem der erhaltenen Feststoffe um das gewünschte Produkt.

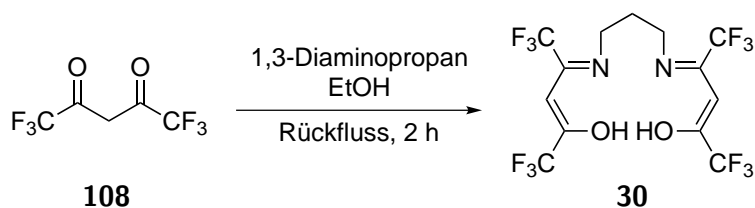
**Tab. 7.3:** Variation der Reaktionsparameter zum Syntheserversuch von *N,N'*-Bis(acetylaceton)-2-hydroxy-1,3-propylendiiminnickel(II) (**29**).

#	Schlenkbedingungen	Lösungsmittel	Precursor	Base	Reaktionszeit	Reaktionstemperatur
A	nein	Ethanol	Ni(OAc) <sub>2</sub> ·4 H <sub>2</sub> O	Triethylamin	4 h	50 °C, Rückfluss
B	ja	Ethanol	Ni(OAc) <sub>2</sub> ·4 H <sub>2</sub> O	Kaliumethanolat	18 h, 3 h	Raumtemp., 70 °C
C	ja	Ethanol	Ni(acac) <sub>2</sub>	Kaliumethanolat	18 h, 3 h, 18 h	Raumtemp, 70 °C, Raumtemp.
D	ja	Toluol	Ni(acac) <sub>2</sub>	-	7 d	Rückfluss, Raumtemp.

**Tab. 7.3:** Variation der Reaktionsparameter zum Syntheseversuch von *N,N'*-Bis(acetylaceton)-2-hydroxy-1,3-propyldiiminickel(II) (**29**).

#	Schlenk- bedin- gungen	Lösungs- mittel	Precursor	Base	Reakti- onszeit	Reakti- onstempe- ratur
E	ja	Dichlor- methan	Ni(acac) <sub>2</sub>	-	2 h, 18 h	Rückfluss, Raum- temp.
F	ja	Toluol	Ni(acac) <sub>2</sub>	-	4 d	Rückfluss
G	ja	Toluol	Ni(acac) <sub>2</sub>	-	4 d	Rückfluss
H	ja	Ethanol	Ni(OAc) <sub>2</sub> ·4 H <sub>2</sub> O	Kalium- ethanolat	2 h	Rückfluss

### 7.3.22 Synthese von *N,N'*-Bis(hexafluoroacetylaceton)-1,3-propyldiimin (**30**)



Hexafluoroacetylaceton (**108**) (1.00 g, 4.81 mmol) wurde in Ethanol p. a. (20 mL) gelöst und 1,3-Diaminopropan (178 mg, 2.40 mmol) hinzugefügt. Die Reaktionslösung wurde für 2 h unter Rückfluss gerührt und anschließend das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Es wurde ein hellgelber Feststoff erhalten.

**Ausbeute:** 1.08 g (2.38 mmol, 99 %).

**Elementaranalyse:** C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>F<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (454.21 g/mol):

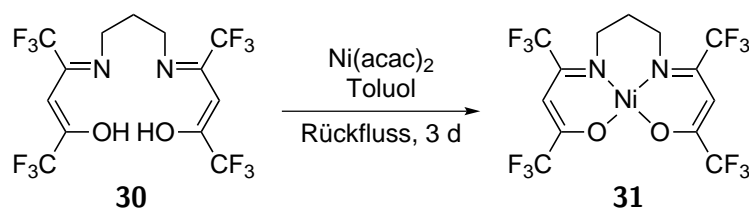
	C %	H %	N %
berechnet	34.38	2.22	6.17
gefunden	30.18	3.35	9.84

**IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  = 3306 (m, OH-Val.), 3098 (w, arom. CH-Val.), 2949, 2902 (w, aliph. CH-Val.), 1704 (s, C=N-Val.), 1556 (m, C=C-Val.), 1151 (s, C-F-Val.) cm<sup>-1</sup>.

### 7.3.23 Syntheseversuch von *N,N'*-Bis(hexafluoroacetylaceton)-1,3-propylendiiminickel(II) (**31**)

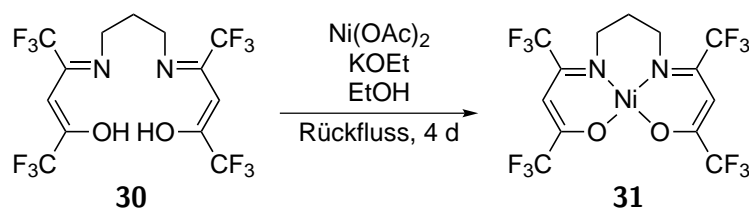
Es wurde über verschiedene Variationen der Reaktionsparameter versucht den gewünschten Komplex zu erhalten. Mit keiner der in Tabelle 7.4 gezeigten Änderungen der Reaktionsparameter und im folgenden beschriebenen Synthesen konnte das gewünschte Produkt erhalten werden.

#### Variante A



*N,N'*-Bis(hexafluoroacetylaceton)-1,3-propylendiimin (**30**) (400 mg, 0.880 mmol) und Nickel(II)acetylacetonat (226 mg, 0.880 mmol) wurden unter Schlenkbedingungen in Toluol (20 mL) gelöst und der Reaktionsansatz wurde 3 d refluxiert. Das Reaktionsgemisch wurde filtriert und *n*-Hexan (20 mL) zum Filtrat hinzugefügt. Der daraufhin erhaltene Feststoff konnte jedoch nicht als Produkt identifiziert werden.

#### Variante B



*N,N'*-Bis(hexafluoroacetylaceton)-1,3-propylendiimin (**30**) (400 mg, 0.880 mmol) und Nickel(II)acetat-Tetrahydrat (218 mg, 0.880 mmol) wurde unter Schlenkbedingungen in Ethanol (10 mL) gelöst und 1 h unter Rückfluss gerührt. Zu der heißen Lösung wurde eine Lösung von Kalium (61.0 mg, 1.56 mmol) in Ethanol (5 mL) zugegeben. Der Reaktionsansatz wurde nach beendeter Zugabe 4 d unter Rückfluss gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde filtriert, der erhaltene Feststoff mit *n*-Hexan (5 mL) gewaschen und das Filtrat mit *n*-Hexan (20 mL) überschichtet und zur Kristallisation bei  $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$  stengelassen. Bei dem erhaltenen Feststoff handelte es sich nicht um das gewünschte Produkt und aus dem Filtrat konnte ebenfalls kein Produkt isoliert werden.

**Tab. 7.4:** Variation der Reaktionsparameter zum Syntheseversuch von *N,N'*-Bis(hexafluoroacetylaceton)-1,3-propylendiiminickel(II) (**31**):

#	Schlenk- bedin- gungen	Lösungs- mittel	Precursor	Base	Reakti- onszeit	Reaktions- temperatur
A	ja	Toluol	Ni(acac) <sub>2</sub>	-	3 d	Rückfluss
B	ja	Ethanol	Ni(OAc) <sub>2</sub> ·4 H <sub>2</sub> O	Kalium- ethanolat	4 d	Rückfluss

## 7.4 Synthese von LD-CISS-Systemen mit tetradentaten Grundgerüsten

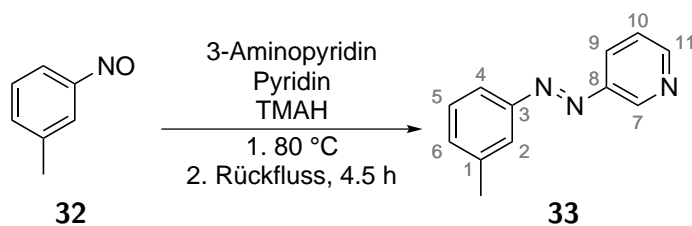
### 7.4.1 Synthese von 3-Methylnitrosobenzol (**32**)



Es wurde *m*-Toluidin **55** (500 mg, 4.67 mmol) in Dichlormethan (10 mL) gelöst und eine Suspension von Oxone (5.90 g, 19.2 mmol) in dest. Wasser (50 mL) langsam hinzugefügt. Die Reaktionsmischung wurde 18 h bei Raumtemp gerührt, anschließend die Phasen getrennt und zweimal mit Dichlormethan (40 mL) extrahiert. Die ver. org. Phasen wurden mit 1 N Salzsäure (10 mL), Natriumhydrogencarbonat-Lsg. (10 mL) und Natriumchlorid-Lsg. (10 mL) gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. das Rohprodukt wurde ohne weitere Aufreinigung in der nachfolgenden Synthese eingesetzt.

**Ausbeute:** 495 mg (4.09 mmol, 87 %).

### 7.4.2 Synthese von 3-Methyl-3-azopyridin (**33**)



3-Aminopyridin (2.00 g, 21.3 mmol) wurde in Pyridin (60 mL) und 25 %-iger Tetramethylammoniumhydroxid-Lsg. (60 mL) gelöst und auf 80 °C erhitzt. Zu dieser Lösung wurde 3-Methylnitrosobenzol (**32**) (3.39 g, 28.0 mmol) zugetropft und nach beendeter Zugabe auf 120 °C für 4.5 h erhitzt. Daraufhin wurde auf Raumtemp. abkühlen gelassen und dreimal mit Toluol (30 mL) extrahiert. Die ver. org. Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel (Toluol/Ethylacetat/TEA, 5/1/0.01) gereinigt.

**Ausbeute:** 3.11 g (15.8 mmol, 74 %).

**Elementaranalyse:** C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub> (197.24 g/mol):

	C %	H %	N %
berechnet	73.07	5.62	21.30
gefunden	72.35	5.80	20.96

**DC (Toluol/Ethylacetat/NEt<sub>3</sub>, 5/1/0.01):**  $R_f = 0.26$ .

**IR (ATR):**  $\tilde{\nu} = 3033$  (w, arom. CH-Val.), 2919 (w, aliph. CH-Val.), 1586 (m, C=C-Val.), 1528 (m, C=N-Val.), 1477 (w, N=N-Val.), 810, 788, 702, 688 (s, CH-Deform.) cm<sup>-1</sup>.

**FT-Raman:**  $\tilde{\nu} = 3053$  (w, arom. CH-Val.), 2924 (w, aliph. CH-Val.), 1586 (m, C=C-Val.), 1490 (m, N=N-Val.) cm<sup>-1</sup>.

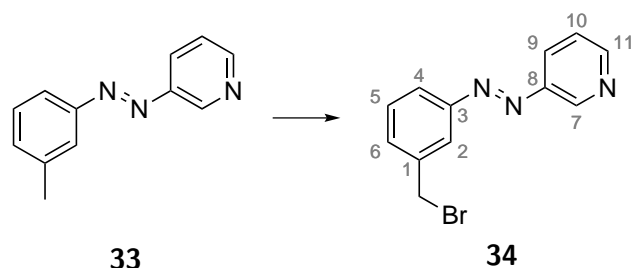
**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta = 9.20$  (d, <sup>4</sup>J = 2.1 Hz, 1 H, H-7), 8.70 (dd, <sup>3</sup>J = 4.7 Hz, <sup>4</sup>J = 1.5 Hz, 1 H, H-11), 8.13 (ddd, <sup>3</sup>J = 8.2 Hz, <sup>4</sup>J = 2.3 Hz, <sup>5</sup>J = 1.6 Hz, 1 H, H-10), 7.77–7.74 (m, 2 H, H-2, H-4), 7.46–7.43 (m, 1 H, H-9), 7.42–7.39 (m, 1 H, H-5) 7.34–7.31 (m, 1 H, H-6), 2.46 (d, <sup>4</sup>J = 0.4 Hz, 3 H, CH<sub>3</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta = 151.55$  (C<sub>q</sub>, 1 C, C-3), 150.52 (C<sub>t</sub>, 1 C, C-11), 146.86 (C<sub>q</sub>, 1 C, C-8), 146.23 (C<sub>t</sub>, 1 C, C-7), 138.08 (C<sub>q</sub>, 1 C, C-1), 131.49 (C<sub>t</sub>, 1 C, C-6), 127.95 (C<sub>t</sub>, 1 C, C-5), 125.83 (C<sub>t</sub>, 1 C, C-9), 122.91 (C<sub>t</sub>, 1 C, C-10), 122.11 (C<sub>t</sub>, 1 C, C-2), 119.67 (C<sub>t</sub>, 1 C, C-4), 20.31 (C<sub>p</sub>, 1 C, CH<sub>3</sub>) ppm.

### 7.4.3 Syntheseversuch von 3-(3-Pyridylazo)benzylbromid (**34**)

Das gewünschte Bromid **34** wurde über verschiedene Reaktionswege versucht zu erhalten. Dabei wurde zum einen von 3-Methyl-3-azopyridin (**33**) und zum anderen von **6** ausgegangen und jeweils verschiedene Reaktionsparameter variiert. Es führte jedoch keine Variante zum Produkt. Die unterschiedlichen Syntheseversuche sind im Folgenden beschrieben und die Reaktionsparameter in Tabelle 7.5 zusammengestellt.

**Varianten ausgehend von 3-Methyl-3-azopyridin (33)**



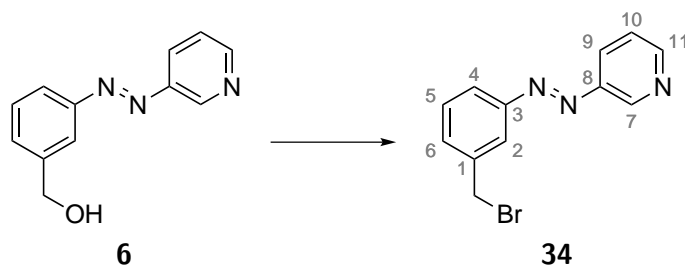
**Variante A**

Es wurde 3-Methyl-3-azopyridin (**33**) (500 mg, 2.53 mmol) unter Schlenkbedingungen in Tetrachlormethan (15 mL) gelöst und *N*-Bromsuccinimid (902 mg, 5.07 mmol) und Benzoylperoxid (30 mg, 0.124 mmol) hinzugefügt. Nach beendeter Zugabe wurde die Reaktionsmischung auf Rückfluss erhitzt und 3 d bei dieser Temperatur gerührt. Im Anschluss wurde auf Raumtemp. abkühlen gelassen und filtriert. Das Filtrat wurde mit dest. Wasser (10 mL) gewaschen und die org. Phase über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und ein Feststoff erhalten. Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Toluol/Ethylacetat, 5/1) konnte kein Produkt erhalten werden.

**Variante B**

Es wurde 3-Methyl-3-azopyridin (**33**) (1.15 g, 9.49 mmol) unter Schlenkbedingungen in Tetrachlormethan (20 mL) gelöst und *N*-Bromsuccinimid (1.80 g, 10.1 mmol) sowie Benzoylperoxid (80 mg, 0.330 mmol) zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde daraufhin für 18 h mit einem Baustrahler belichtet. Anschließend wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel (Cyclohexan/Ethylacetat, 5/1) gereinigt. Es konnte jedoch kein Produkt isoliert werden.

**Varianten ausgehend von 3-(3-Pyridylazo)benzylalkohol (6)**





**Variante C**

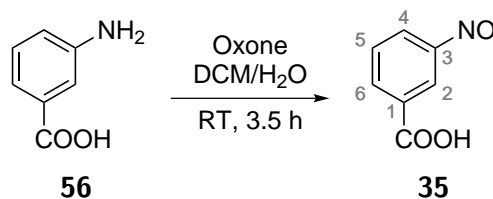
Es wurde 3-(3-Pyridylazo)benzylalkohol (**6**) (250 mg, 1.17 mmol) unter Schlenkbedingungen in Tetrahydrofuran (10 mL) gelöst und bei 0 °C Triphenylphosphin (459 mg, 1.76 mmol) und *N*-Bromsuccinimid (312 mg, 1.76 mmol) alternierend in kleinen Portionen zugegeben. Nach beendeter Zugabe wurde die Reaktionsmischung auf 45 °C für 18 h erhitzt. Anschließend wurde auf Raumtemp. abkühlen gelassen und filtriert. Das Lösungsmittel des Filtrats wurde i. Vak. entfernt und ein orange-farbenes Öl erhalten. Dabei handelte es sich jedoch nicht um das gewünschte Produkt.

**Variante D**

Es wurde 3-(3-Pyridylazo)benzylalkohol (**6**) (349 mg, 1.66 mmol) unter Schlenkbedingungen in Tetrachlormethan (20 mL) gelöst und Phosphorpentabromid (1.23 mg, 2.86 mmol) in Tetrachlormethan (20 mL) zugetropft. Daraufhin wurde für 4 h unter Rückfluss gerührt. Anschließend wurde auf Raumtemp. abkühlen gelassen und langsam Ethanol (5 mL) zugegeben. Zu der Lösung wurde anschließend dest. Wasser (10 mL) gegeben und viermal mit Dichlormethan (30 mL) extrahiert. Die ver. org. Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Durch anschließende Analytik konnte eine erfolgreiche Umsetzung ausgeschlossen werden.

**Tab. 7.5:** Variation der Reaktionsparameter zum Syntheseversuch von 3-(Pyridylazo)benzylbromid (**34**).

#	Ausgangsverbindung	Lösungsmittel	Bromierungsreagenz	Zusatz	Reaktionszeit	Reaktionstemperatur
A	3-Methyl-3-azopyridin	Tetrachlormethan	NBS	BPO	18 h	Rückfluss
B	3-Methyl-3-azopyridin	Tetrachlormethan	NBS	BPO	18 h	$h\nu$
C	3-(3-Pyridylazo)benzylalkohol	Tetrahydrofuran	NBS	Triphenylphosphin	18 h	0 °C, 45 °C
D	3-(3-Pyridylazo)benzylalkohol	Tetrachlormethan	PBr <sub>5</sub>	-	4 h	Rückfluss

**7.4.4 Synthese von 3-Nitrosobenzoessäure (**35**)<sup>[279]</sup>**

Es wurde 3-Aminobenzoessäure (**56**) (10.0 g, 72.9 mmol) in Dichlormethan (400 mL) gelöst und eine Suspension von Oxon (80.0 g, 260 mmol) in dest. Wasser (100 mL) langsam zugegeben und 3.5 h bei Raumtemp. gerührt. Der ausgefallene hellgelbe Feststoff wurde abfiltriert, mit dest. Wasser gewaschen und i. Vak. getrocknet.

**Ausbeute:** quant.

**Elementaranalyse:** C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>NO (151.12 g/mol):

	C %	H %	N %
berechnet	55.63	3.33	9.27
gefunden	54.84	3.35	9.08

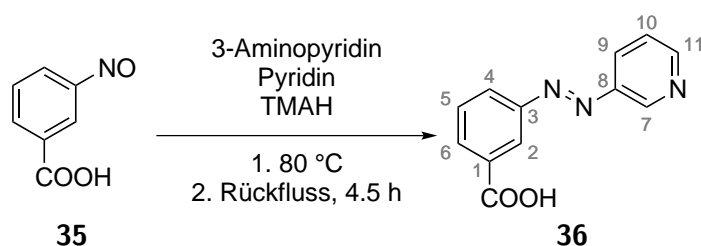
**IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  = 3084, 2833, 2560 (w, arom. CH-Val., OH-Val.), 1681 (s, C=O-Val.), 1587 (w, C=C-Val.), 1250 (s, C-O-Val.), 756 (s, CH-Deform.) cm<sup>-1</sup>.

**FT-Raman:**  $\tilde{\nu}$  = 3084 (m, arom. CH-Val.), 1631 (m, C=O-Val.), 1604 (m, C=N-Val.), 1584 (w, C=C-Val.), 771, 730, 651 (w, CH-Deform.) cm<sup>-1</sup>.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta$  = 13.38 (s, 1 H, COOH), 8.41–6.38 (m, 1 H, H-6), 8.36 (t, <sup>4</sup>J = 1.6 Hz, 1 H, H-2), 8.18 (ddd, <sup>3</sup>J = 7.9 Hz, <sup>4</sup>J = 1.9, 1.2 Hz, 1 H, H-4), 7.88 (t, <sup>3</sup>J = 7.8 Hz, 1 H, H-5) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta$  = 166.52 (C<sub>q</sub>, 1 C, COOH), 165.64 (C<sub>q</sub>, 1 C, CNO), 136.71 (C<sub>t</sub>, 1 C, C-6), 132.90 (C<sub>q</sub>, 1 C, C-1), 130.94 (C<sub>t</sub>, 1 C, C-5), 124.71 (C<sub>t</sub>, 1 C, C-4), 121.41 (C<sub>t</sub>, 1 C, C-2) ppm.

#### 7.4.5 Synthese von 3-(3-pyridylazo)benzoessäure (**36**)



3-Aminopyridin (8.02 g, 85.3 mmol) wurde in Pyridin (200 mL) und 25 %-iger Tetramethylammoniumhydroxid-Lsg. (50 mL) gelöst und auf 80 °C erhitzt. Zu der heißen Lösung wurde eine Lösung von 3-Nitrosobenzoessäure (**35**) (12.9 g, 85.3 mmol) in Pyridin (200 mL) zugetropft. Nach beendeter Zugabe wurde 4.5 h auf Rückfluss erhitzt. Daraufhin wurde auf Raumtemp. abkühlen gelassen und unter Eiskühlung solange konz. Salzsäure zugegeben bis ein pH-Wert von drei erreicht wurde. Der dabei ausgefallene gelb-orange farbene Feststoff wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und i. Vak. getrocknet.

**Ausbeute:** quant.

**Elementaranalyse:** C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub> (227.22 g/mol):

	C %	H %	N %
berechnet	63.43	3.99	18.49
gefunden	62.02	4.04	17.77

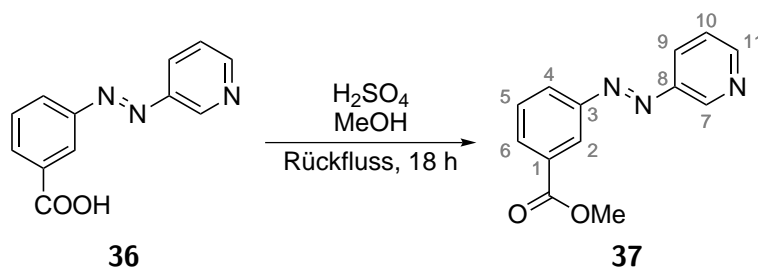
**IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  = 3061, 2802 (w, arom. CH-Val.), 2433, 2363 (m, br, C=NH<sup>+</sup>-Val.), 1689 (s, C=O-Val.), 1602 (w, C=C-Val.), 1422 (m, N=N-Val.), 1289 (s, C-O-Val.) cm<sup>-1</sup>.

**FT-Raman:**  $\tilde{\nu}$  = 3076 (w, arom. CH-Val.), 1604, 1581 (w, C=C-Val.), 1448 (s, N=N-Val.), 1277 (w, C-O-Val.) cm<sup>-1</sup>.

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>):**  $\delta$  = 13.37 (s, 1 H, COOH), 9.18 (dd, <sup>4</sup>J = 2.4 Hz, <sup>5</sup>J = 0.7 Hz, 1 H, H-7), 8.78 (dd, <sup>3</sup>J = 4.7 Hz, <sup>4</sup>J = 1.6 Hz, 1 H, H-11), 8.42 (t, <sup>4</sup>J = 1.7 Hz, 1 H, H-2), 8.25 (ddd, <sup>3</sup>J = 8.2 Hz, <sup>4</sup>J = 2.4, 1.6 Hz, 1 H, H-9), 8.18 (ddd, <sup>3</sup>J = 7.9 Hz, <sup>4</sup>J = 2.1, 1.2 Hz, 1 H, H-4), 8.15 (ddd, <sup>3</sup>J = 7.7 Hz, <sup>4</sup>J = 1.7, 1.2 Hz, 1 H, H-6), 7.76 (td, <sup>3</sup>J = 7.9 Hz, <sup>4</sup>J = 0.5 Hz, 1 H, H-5), 7.66 (ddd, <sup>3</sup>J = 8.2, 4.8 Hz, <sup>5</sup>J = 0.7 Hz, 1 H, H-10) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR (101 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>):**  $\delta$  = 167.03 (C<sub>q</sub>, 1 C, COOH), 152.69 (C<sub>t</sub>, 1 C, C-11), 152.28 (C<sub>q</sub>, 1 C, C-3), 147.75 (C<sub>q</sub>, C-8), 146.74 (C<sub>t</sub>, 1 C, C-7), 132.90 (C<sub>t</sub>, 1 C, C-6), 132.71 (C<sub>q</sub>, 1 C, C-1), 130.57 (C<sub>t</sub>, 1 C, C-5), 128.06 (C<sub>t</sub>, 1 C, C-4), 127.88 (C<sub>t</sub>, 1 C, C-9), 125.25 (C<sub>t</sub>, 1 C, C-10), 122.89 (C<sub>t</sub>, 1 C, C-2) ppm.

#### 7.4.6 Synthese von 3-(3-Pyridylazo)benzoesäuremethylester (37)



In Methanol p. a. (300 mL) wurde unter Stickstoffatmosphäre 3-(3-Pyridylazo)benzoesäure (**36**) (15.0 g, 65.9 mmol) suspendiert und konz. Schwefelsäure (30 mL) langsam hinzugefügt. Der Reaktionsansatz wurde 18 h unter Rückfluss gerührt und anschließend auf Raumtemp. abkühlen gelassen und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde mit ges. Natriumhydrogencarbonat-Lsg. auf einen pH-Wert von acht gebracht. Es wurde fünfmal mit Dichlormethan (150 mL) extrahiert, die ver. org. Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt.

**Ausbeute:** 12.8 g (53.1 mmol, 81 %).

**Elementaranalyse:** C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub> (241.25 g/mol):

	C %	H %	N %
berechnet	64.72	4.60	17.42
gefunden	64.33	4.58	17.16

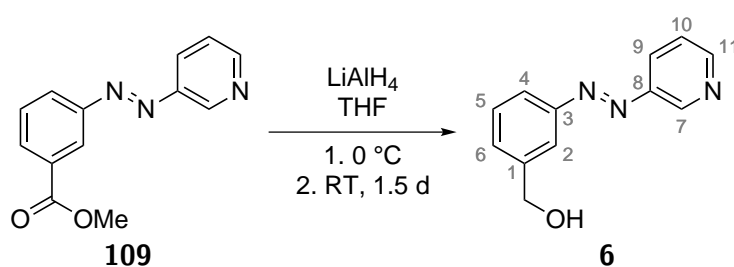
**IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  = 3076 (w, arom. CH-Val.), 2967 (w, aliph. CH-Val.), 1728 (s, C=O-Val.), 1579 (m, C=C-Val.), 1422 (s, N=N-Val.), 1296 (s, C-O-Val.), 1276 (s, C-O-Val.) cm<sup>-1</sup>.

**FT-Raman:**  $\tilde{\nu}$  = 3076, 3035 (w, arom. CH-Val.), 1730 (w, C=O-Val.), 1586, 1493 (m, C=C-Val.), 1452 (s, N=N-Val.) cm<sup>-1</sup>.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta$  = 9.17 (dd, <sup>4</sup>J = 2.4 Hz, <sup>5</sup>J = 0.6 Hz, 1 H, H-7), 8.78 (dd, <sup>3</sup>J = 4.7 Hz, <sup>4</sup>J = 1.6 Hz, 1 H, H-11), 8.41 (ddd, <sup>4</sup>J = 2.1, 1.7 Hz, <sup>5</sup>J = 0.5 Hz, 1 H, H-2), 8.25 (ddd, <sup>3</sup>J = 8.1 Hz, <sup>4</sup>J = 2.4, 1.5 Hz, 1 H, H-9), 8.23 (ddd, <sup>3</sup>J = 7.9, <sup>4</sup>J = 2.0, 1.2 Hz, 1 H, H-6), 8.17 (ddd, <sup>3</sup>J = 7.7 Hz, <sup>4</sup>J = 1.7, 1.2 Hz, 1 H, H-4), 7.79 (td, <sup>3</sup>J = 7.9 Hz, <sup>4</sup>J = 0.5 Hz, 1 H, H-5) 7.65 (ddd, <sup>3</sup>J = 8.2, 4.7 Hz, <sup>5</sup>J = 0.8 Hz, 1 H, H-10), 3.92 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta$  = 165.52 (C<sub>q</sub>, 1 C, C=O), 152.57 (C<sub>t</sub>, 1 C, C-11), 151.80 (C<sub>q</sub>, 1 C, C-3), 147.20 (C<sub>q</sub>, 1 C, C-8), 146.52 (C<sub>t</sub>, 1 C, C-7), 132.19 (C<sub>t</sub>, 1 C, C-5), 131.00 (C<sub>q</sub>, 1 C, C-1), 130.29 (C<sub>t</sub>, 1 C, C-4), 127.94 (C<sub>t</sub>, 1 C, C-6), 127.12 (C<sub>t</sub>, 1 C, C-9), 124.65 (C<sub>t</sub>, 1 C, C-10), 122.19 (C<sub>t</sub>, 1 C, C-2), 52.53 (C<sub>p</sub>, 1 C, CH<sub>3</sub>) ppm.

#### 7.4.7 Synthese von 3-(3-Pyridylazo)benzylalkohol (6)



Der Ester **37** (5.38 g, 22.3 mmol) wurde unter Schlenkbedingungen in Tetrahydrofuran (20 mL) gelöst und auf 0 °C gekühlt. Zu der kalten Lösung wurde eine Suspension von Lithiumaluminiumhydrid (570 mg, 15.0 mmol) in Tetrahydrofuran (20 mL) langsam zugetropft. Daraufhin wurde auf Raumtemp. erwärmen gelassen und 1.5 d gerührt. Im Anschluss wurde mit dest. Wasser (3 mL) gequenchet, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel (Dichlormethan/Methanol, 10/1) gereinigt.

**Ausbeute:** 4.24 g (19.9 mmol, 89 %).

**Elementaranalyse:** C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>O (213.24 g/mol):

	C %	H %	N %
berechnet	67.59	5.20	19.71
gefunden	66.81	5.49	18.36

**DC (Dichlormethan/Methanol, 10/1):**  $R_f = 0.33$ .

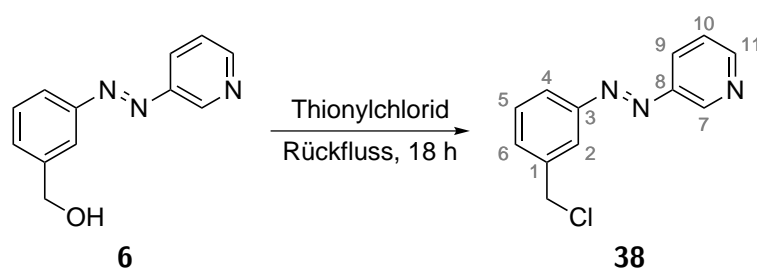
**IR (ATR):**  $\tilde{\nu} = 3374, 3147$  (m, OH-Val.), 3030 (m, arom. CH-Val.), 1633 (m, C=N-Val.), 1586, 1484 (s, C=C-Val.), 1438 (s, N=N-Val.), 1289, 1257 (m, C-O-Val.) cm<sup>-1</sup>.

**FT-Raman:**  $\tilde{\nu} = 3072$  (w, arom. CH-Val.), 1582, 1494 (w, C=C-Val.), 1449 (m, N=N-Val.) cm<sup>-1</sup>.

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, Methanol-d<sub>4</sub>):**  $\delta = 9.12$  (d, <sup>4</sup>J = 2.4 Hz, 1 H, H-7), 8.69 (dd, <sup>3</sup>J = 4.8 Hz, <sup>4</sup>J = 1.5 Hz, 1 H, H-11), 8.30 (ddd, <sup>3</sup>J = 8.2 Hz, <sup>4</sup>J = 2.4, 1.6 Hz, 1 H, H-9), 8.04-7.98 (m, 1 H, H-2), 7.93-7.84 (m, 1 H, H-4), 7.64 (ddd, <sup>3</sup>J = 8.2, 4.8 Hz, <sup>5</sup>J = 0.8 Hz, H-10), 7.60-7.56 (m, 2 H, H-5,6), 4.75 (s, 2 H, CH<sub>2</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR (101 MHz, Methanol-d<sub>4</sub>):**  $\delta = 152.61$  (C<sub>q</sub>, 1 C, C-3), 150.87 (C<sub>t</sub>, 1 C, C-11), 148.21 (C<sub>q</sub>, 1 C, C-8), 145.75 (C<sub>t</sub>, 1 C, C-7), 143.19 (C<sub>q</sub>, 1 C, C-1), 130.08 (C<sub>t</sub>, 1 C, C-6), 128.97 (C<sub>t</sub>, 1 C, C-5), 127.76 (C<sub>t</sub>, 1 C, C-9), 124.57 (C<sub>t</sub>, 1 C, C-10), 121.83 (C<sub>t</sub>, 1 C, C-4), 120.68 (C<sub>t</sub>, 1 C, C-2), 63.20 (C<sub>s</sub>, 1 C, CH<sub>2</sub>) ppm.

#### 7.4.8 Synthese von 3-(3-Pyridylazo)benzylchlorid (38)



Es wurde 3-(3-Pyridylazo)benzylalkohol (**6**) (1.52 g, 7.12 mmol) in Thionylchlorid (8 mL) gelöst und 18 h unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde überschüssiges Thionylchlorid i.Vak. entfernt.

**Ausbeute:** quant.

**Elementaranalyse:** C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>ClN<sub>3</sub> (231.68 g/mol)

	C %	H %	N %	Cl %
berechnet	62.21	4.35	18.14	15.3
gefunden	60.27	4.38	16.85	15.9

**IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  = 3030 (w, arom. CH-Val.), 2293, 2253, 2081, 2010, 1948 (m, C=NH<sup>+</sup>-Val.), 1603 (m, C=N-Val.), 1540, 1485 (m, C=C-Val.), 1446 (m, N=N-Val.) cm<sup>-1</sup>.

**FT-Raman:**  $\tilde{\nu}$  = 3094, 3064 (w, arom. CH-Val.), 2965 (w, aliph. CH-Val.), 1627, 1601 (w, C=N-Val.), 1487 (s, C=C-Val.), 1447 (s, N=N-Val.) cm<sup>-1</sup>.

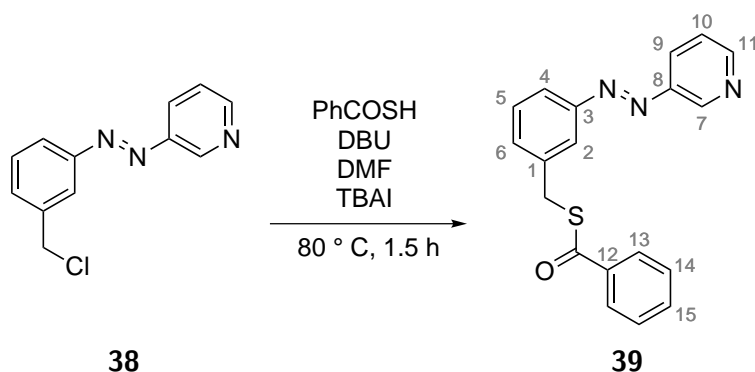
**<sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, Methanol-d<sub>4</sub>):**  $\delta$  = 9.12 (d, <sup>4</sup>J = 2.0 Hz, 1 H, H-7), 8.69 (dd, <sup>3</sup>J = 4.8 Hz, <sup>4</sup>J = 1.5 Hz, 1 H, H-11), 8.31 (ddd, <sup>3</sup>J = 8.2 Hz, <sup>4</sup>J = 2.3, 1.6 Hz, 1 H, H-9), 8.03 (t, <sup>4</sup>J = 1.7 Hz, 1 H, H-2), 7.94 (dt, <sup>3</sup>J = 6.9 Hz, <sup>4</sup>J = 2.0 Hz, 1 H, H-5), 7.69–7.57 (m, 3 H, H-4, 6, 10), 4.77 (s, 2 H, CH<sub>2</sub>) ppm.

Bei einigen Versuchen kam es zur Chlorierung des Phenylrings zusätzlich zur Chlorierung der Benzylfunktion, es ist jedoch unklar unter welchen Bedingungen diese unerwünschte Reaktion stattfindet.

**<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 9.32 (d, <sup>4</sup>J = 2.0 Hz, 1 H, H-7), 8.95 (dd, <sup>3</sup>J = 5.5 Hz, <sup>4</sup>J = 1.0 Hz, 1 H, H-11), 8.83 (ddd, <sup>3</sup>J = 8.3 Hz, <sup>4</sup>J = 1.9, 1.4 Hz, 1 H, H-9), 8.17 (d, <sup>4</sup>J = 2.3 Hz, 1 H, H-2), 8.10 (dd, <sup>3</sup>J = 8.3 Hz, 5.5 Hz, 1 H, H-10), 7.94 (dd, <sup>3</sup>J = 8.5 Hz, <sup>4</sup>J = 2.4 Hz, 1 H, H-4), 7.63 (d, <sup>3</sup>J = 8.5 Hz, 1 H, H-5), 4.79 (s, 2 H, CH<sub>2</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 149.45 (C<sub>q</sub>, 1 C, C-3), 148.29 (C<sub>q</sub>, 1 C, C-8), 141.48 (C<sub>t</sub>, 1 C, C-11), 138.60 (C<sub>q</sub>, 1 C, C-1), 136.74 (C<sub>t</sub>, 1 C, C-7), 135.80 (C<sub>t</sub>, 1 C, C-9), 130.15 (C<sub>t</sub>, 1 C, C-5), 126.43 (C<sub>t</sub>, 1 C, C-10), 124.92 (C<sub>t</sub>, 1 C, C-2), 123.86 (C<sub>t</sub>, 1 C, C-4), 41.92 (C<sub>s</sub>, 1 C, CH<sub>2</sub>) ppm.

#### 7.4.9 Synthese von 3-(3-Pyridylazo)benzylthiobenzoester (39)



Das Chlorid **38** (542 mg, 7.34 mmol) wurde in Dimethylformamid (5 mL) gelöst und Thiobenzoesäure (0.57 mL, 67.1 mg, 4.85 mmol) wurde hinzugefügt. Anschließend wurde langsam DBU zugetropft und eine kat. Menge Tetrabutylammoniumiodid zugegeben. Der Reaktionsansatz wurde für 1.5 h bei 80 °C gerührt. Anschließend wurde auf Raumtemp. abkühlen gelassen, mit Dichlormethan (20 mL) verdünnt und mit 5 %-iger Natriumhydrogencarbonat-Lsg. (5 mL) sowie zweimal mit dest. Wasser (5 mL) gewaschen. Die org. Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel (Cyclohexan/Ethylacetat/Ethanol/Triethylamin, 5/1/0.1/0.1) gereinigt.

**Ausbeute:** 190 mg (0.57 mmol, 24 %).

**Elementaranalyse:** C<sub>19</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>OS (333.41 g/mol):

	C %	H %	N %	S %
berechnet	68.45	4.53	12.60	9.62
gefunden	66.47	4.25	12.00	9.59

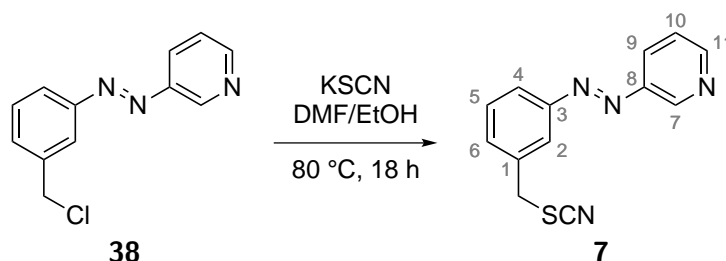
**DC (Cyclohexan/Ethylacetat, 5/1):**  $R_f = 0.18$ .

**IR (ATR):**  $\tilde{\nu} = 3058$  (w, arom. CH-Val.), 2927 (w, aliph. CH-Val.), 1656 (s, C=O-Val.), 1580, 1472 (m, C=C-Val.), 1445 (m, N=N-Val.)  $\text{cm}^{-1}$ .

**FT-Raman:**  $\tilde{\nu} = 3063$  (w, arom. CH-Val.), 1669 (w, C=O-Val.), 1586 (w, C=C-Val.), 1447 (s, N=N-Val.)  $\text{cm}^{-1}$ .

**<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta = 9.20$  (d,  $^4J = 1.9$  Hz, 1 H, *H*-7), 8.71 (dd,  $^3J = 4.7$  Hz,  $^4J = 1.6$  Hz, 1 H, *H*-11), 8.16–8.14 (m, 2 H, *H*-9,2), 8.00–7.95 (m, 2 H, *H*-13), 7.81 (dd,  $^3J = 8.5$  Hz,  $^4J = 2.4$  Hz, 1 H, *H*-4), 7.60–7.54 (m, 2 H, *H*-6,15), 7.50–7.42 (m, 4 H, *H*-5, 10, 14), 4.53 (s, 2 H, CH<sub>2</sub>) ppm.

#### 7.4.10 Synthese von 3-(3-Pyridylazo)benzylthiocyanat (7)



Das Chlorid **38** wurde in einer 1:1 Mischung von Dimethylformamid und Ethanol (40 mL) gelöst und festes Kaliumthiocyanat (5.50 g, 23.7 mmol) hinzugefügt und der Reaktionsansatz auf 80 °C für 18 h erhitzt. Daraufhin wurde auf Raumtemp. abkühlen gelassen, Wasser

(10 mL) hinzugefügt und noch weitere 15 min gerührt. Im Anschluss wurde dreimal mit Dichlormethan (30 mL) extrahiert, die ver. org Phasen zweimal mit Wasser (15 mL) und einmal mit Natriumchlorid-Lsg. (15 mL) gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel (Dichlormethan/Methanol, 20/1) gereinigt.

**Ausbeute:** 5.72 g (22.5 mmol, 95 %).

**Elementaranalyse:** C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>N<sub>4</sub>S (254.31 g mol<sup>-1</sup>):

	C %	H %	N %	S %
berechnet	61.40	3.96	22.03	12.61
gefunden	60.27	4.38	16.85	15.90

**DC (Dichlormethan/Methanol, 20/1):** *R<sub>f</sub>*: 0.36.

**IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  = 3069, 2990 (w, arom. CH-Val.), 2943 (w, aliph. CH-Val.), 2151 (m, SCN-Val.), 1720 (m, C=N-Val.), 1579, 1461 (m, s, C=C-Val.), 1422 (s, N=N-Val.) cm<sup>-1</sup>.

**<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 9.21 (dd, <sup>4</sup>*J* = 2.4 Hz, <sup>5</sup>*J* = 0.6 Hz, 1 H, *H*-7), 8.73 (dd, <sup>3</sup>*J* = 4.7 Hz, <sup>4</sup>*J* = 1.6 Hz, 1 H, *H*-11), 8.16 (ddd, <sup>3</sup>*J* = 8.2 Hz, <sup>4</sup>*J* = 2.4, 1.7 Hz, 1 H, *H*-9), 7.98–7.94 (m, 2 H, *H*-2, 4), 7.59 (td, <sup>3</sup>*J* = 7.6 Hz, <sup>4</sup>*J* = 0.5 Hz, 1 H, *H*-5), 7.55–7.51 (m, 1 H, *H*-6), 7.46 (ddd, <sup>3</sup>*J* = 8.2, 4.7 Hz, <sup>5</sup>*J* = 0.7 Hz, 1 H, *H*-10), 4.27 (s, 2 H, CH<sub>2</sub>) ppm.

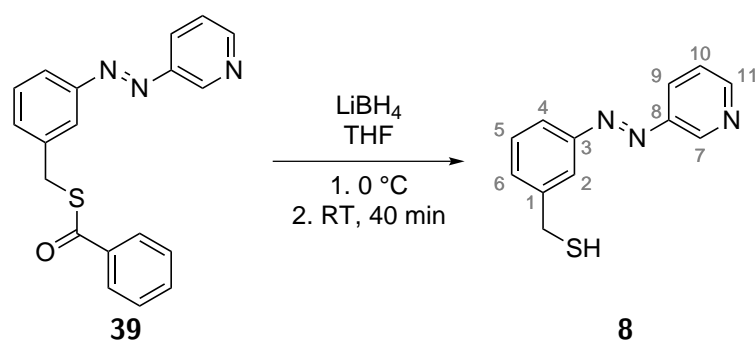
**<sup>13</sup>C-NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 152.84 (C<sub>q</sub>, 1 C, *C*-3), 152.11 (C<sub>t</sub>, 1 C, *C*-11), 147.68 (C<sub>q</sub>, 1 C, *C*-8), 147.55 (C<sub>t</sub>, 1 C, *C*-7), 135.71 (C<sub>q</sub>, 1 C, *C*-1), 131.91 (C<sub>t</sub>, 1C, *C*-6), 130.08 (C<sub>t</sub>, 1 C, *C*-5), 126.93 (C<sub>t</sub>, 1 C, *C*-9), 124.00 (C<sub>t</sub>, 1 C, *C*-4), 123.96 (C<sub>t</sub>, 1 C, *C*-10), 123.09 (C<sub>t</sub>, 1 C, *C*-2), 111.40 (C<sub>q</sub>, 1 C, SCN), 37.94 (C<sub>s</sub>, 1 C, CH<sub>2</sub>) ppm.

#### 7.4.11 Synthese von 3-(3-Pyridylazo)benzylthiol (8)

Das Thiol **8** wurde über zwei Varianten synthetisiert. Zum einen wurde ausgehend von 3-(3-Pyridylazo)benzylthiobenzooesäureester (**39**) und zum anderen ausgehend von 3-(3-Pyridylazo)benzylthiocyanat (**7**) reduziert. Da die Synthese des Thiobenzooesäureesters **39** und auch die nachfolgende Reduktion, die hier unter Variante A beschrieben wird, mit einer relativ schlechten Ausbeute verläuft, wurde nach wenigen Versuchen von diesem Syntheseweg abgesehen und das Thiol **8** in allen weiteren Versuchen über die Synthese des Thiocyanats **7** hergestellt.



## Variante A



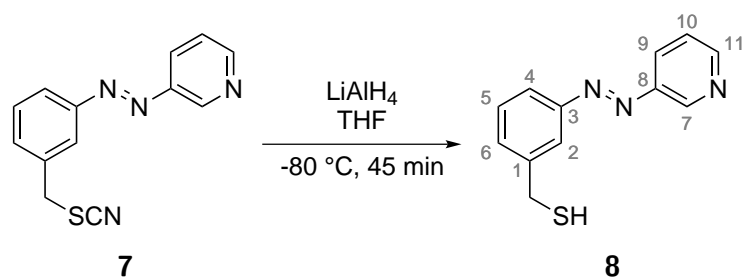
Es wurde 3-(3-Pyridylazo)benzylthiobenzoäureester (**39**) (230 mg, 0.690 mmol) unter Schlenkbedingungen in Tetrahydrofuran (5 mL) gelöst und auf 0 °C gekühlt. Daraufhin wurde eine Lösung von Lithiumborhydrid (24.0 mg, 1.10 mmol) in Tetrahydrofuran (5 mL) langsam zutropft. Nach beendeter Zugabe wurde auf Raumtemp. erwärmen gelassen und die Reaktionslösung 40 min gerührt. Anschließend wurde mit Ammoniumchlorid-Lsg. (2 mL) gequenchet und mit Ethylacetat (20 mL) verdünnt. Die org. Phase wurde dreimal mit dest. Wasser (5 mL) gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel (Ethylacetat/Ethanol, 10/1) gereinigt.

**Ausbeute:** 39.0 mg (0.170 mmol, 25 %).

**Elementaranalyse:**  $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{S}$  (229.30 g/mol):

	C %	H %	N %	S %
berechnet	62.86	4.84	18.33	13.98
gefunden	61.14	4.14	11.13	8.64

## Variante B



Es wurde 3-(3-Pyridylazo)benzylthiocyanat (**7**) (1.05 g, 4.11 mmol) unter Schlenkbedingungen in Tetrahydrofuran (20 mL) gelöst und auf  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlt. Zu dieser Lösung wurde eine Suspension von Lithiumaluminiumhydrid (156 mg, 4.11 mmol) in Tetrahydrofuran (10 mL) langsam zugetropft. Nach beendeter Zugabe wurde 45 min bei  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$  gerührt. Daraufhin wurde mit entgastem dest. Wasser (2 mL) gequenchet, mit entgaster konz. Salzsäure (0.5 mL) acidifiziert und auf Raumtemp. erwärmen gelassen. Im Anschluss wurde dreimal mit Dichlormethan (40 mL) extrahiert, die ver. org. Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel (Dichlormethan/Methanol, 100-10/1) gereinigt.

**Ausbeute:** 649 mg (2.83 mmol, 69%).

**Elementaranalyse:**  $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{S}$  (229.30 g/mol):

	C %	H %	N %	S %
berechnet	62.86	4.84	18.33	13.98
gefunden	62.00	4.65	17.60	12.88

**DC (Ethylacetat/Ethanol, 10/1):**  $R_f = 0.64$ .

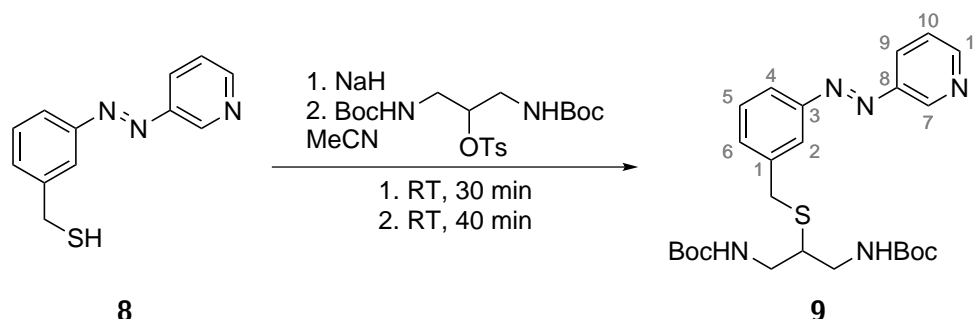
**IR (ATR):**  $\tilde{\nu} = 3045$  (w, arom. CH-Val.), 2920, 2849 (w, aliph. CH-Val.), 1579 (m, C=C-Val.), 1422 (s, N=N-Val.), 701 (s, C-S-Val.)  $\text{cm}^{-1}$ .

**FT-Raman:**  $\tilde{\nu} = 3063$  (w, arom. CH-Val.), 2924 (w, aliph. CH-Val.), 1582, 1490 (m, C=C-Val.), 1451 (s, N=N-Val.)  $\text{cm}^{-1}$ .

**$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta = 9.18$  (dd,  $^4J = 2.4\text{ Hz}$ ,  $^5J = 0.6\text{ Hz}$ , 1 H,  $H-7$ ), 8.69 (dd,  $^3J = 4.7\text{ Hz}$ ,  $^4J = 1.6\text{ Hz}$ , 1 H,  $H-11$ ), 8.09 (ddd,  $^3J = 8.2\text{ Hz}$ ,  $^4J = 2.3, 1.7\text{ Hz}$ , 1 H,  $H-9$ ), 7.89–7.79 (m, 2 H,  $H-2,4$ ), 7.55–7.34 (m, 3 H,  $H-10, 5, 6$ ), 3.73 (s, 2 H,  $\text{CH}_2$ ) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta = 152.71$  ( $\text{C}_q$ , 1 C,  $C-3$ ), 151.95 ( $\text{C}_t$ , 1 C,  $C-11$ ), 147.86 ( $\text{C}_q$ , 1 C,  $C-8$ ), 147.54 ( $\text{C}_t$ , 1 C,  $C-7$ ), 138.79 ( $\text{C}_q$ , 1 C,  $C-1$ ), 132.70 ( $\text{C}_t$ , 1 C,  $C-6$ ), 129.49 ( $\text{C}_t$ , 1 C,  $C-5$ ), 126.96 ( $\text{C}_t$ , 1 C,  $C-9$ ), 124.08 ( $\text{C}_t$ , 1 C,  $C-10$ ), 123.78 ( $\text{C}_t$ , 1 C,  $C-2$ ), 122.66 ( $\text{C}_t$ , 1 C,  $C-4$ ), 43.03 ( $\text{C}_s$ , 1 C,  $\text{CH}_2$ ) ppm.

### 7.4.12 Synthese von 1,3-Bis[*N*-(*tert*-butoxycarbonyl)amino-2-propyl]-3-(3-pyridylazo)benzylthioether (9)



Es wurde 3-(3-Pyridylazo)benzylthiol (**8**) (573 mg, 2.50 mmol) unter Schlenkbedingungen in Acetonitril (10 mL) gelöst und eine Suspension von Natriumhydrid (93 mg, 3.88 mmol) zugetropft. Daraufhin wurde 30 min bei Raumtemp. gerührt und anschließend eine Lösung von 1,3-Bis[*N*-(*tert*-butoxycarbonyl)amino-2-propyl]toluolsulfonat (**18**) (1.16 g, 2.61 mmol) in Acetonitril (15 mL) zugetropft. Nach beendeter Zugabe wurde 40 min bei Raumtemp. gerührt und im Anschluss filtriert, sowie das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel (1. Dichlormethan/Methanol, 100/1; 2. Cyclohexan/Ethylacetat, 3/2) gereinigt.

**Ausbeute:** 142 mg (0.283 mmol, 11 %).

**HR-MS (EI, Q-TOF):**  $m/z = [M]^+$  berechnet für C<sub>25</sub>H<sub>35</sub>N<sub>5</sub>O<sub>4</sub>S 501.24097, gefunden: 501.24111.

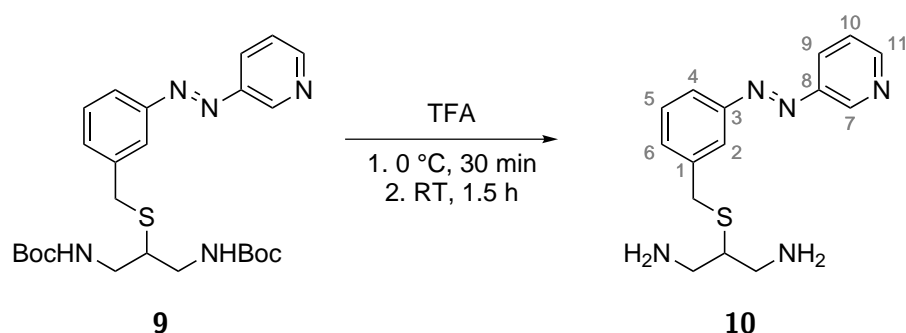
**DC (Cyclohexan/Ethylacetat, 3/2):**  $R_f = 0.35$ .

**IR (ATR):**  $\tilde{\nu} = 3343$  (w, br, NH-Val.), 2975 (w, arom. CH-Val.), 2927 (w, aliph. CH-Val.), 1696 (s, C=O-Val.), 1508 (m, C=C-Val.), 1422 (m, N=N-Val.), 1250, 1163 (m, C-O-Val.), 701 (s, C-S-Val.) cm<sup>-1</sup>.

**<sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta = 9.17$  (dd, <sup>4</sup> $J = 2.3, 0.7$  Hz, 1 H, *H*-7), 8.69 (dd, <sup>3</sup> $J = 4.7$  Hz, <sup>4</sup> $J = 1.6$  Hz, 1 H, *H*-11), 8.14 (ddd, <sup>3</sup> $J = 8.2$  Hz, <sup>4</sup> $J = 2.4, 1.6$  Hz, 1 H, *H*-9), 7.93–7.89 (m, 1 H, *H*-2), 7.84–7.80 (m, 1 H, *H*-4), 7.54–7.48 (m, 2 H, *H*-5,6), 7.44 (ddd, <sup>3</sup> $J = 8.2, 4.7$  Hz, <sup>5</sup> $J = 0.7$  Hz, 1 H, *H*-10), 5.15 (s, br, 2 H, NH), 4.13–3.22 (m, 7 H, CH<sub>2</sub>-Ar, CH<sub>2</sub>-N), 1.41 (s, 18 H, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta = 166.75$  (C<sub>q</sub>, 2 C, C=O), 153.27 (C<sub>q</sub>, 1 C, C-3), 152.41 (C<sub>t</sub>, 1 C, C-11), 148.37 (C<sub>q</sub>, 1 C, C-8), 147.76 (C<sub>t</sub>, 1 C, C-7), 139.43 (C<sub>q</sub>, 1 C, C-1), 132.81 (C<sub>t</sub>, 1 C, C-6), 129.90 (C<sub>t</sub>, 1 C, C-5), 127.35 (C<sub>t</sub>, 1 C, C-9), 124.52 (C<sub>t</sub>, 1 C, C-10), 123.77 (C<sub>t</sub>, 1 C, C-2), 122.17 (C<sub>t</sub>, 1 C, C-4), 79.91 (C<sub>q</sub>, 2 C, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 43.88 (C<sub>t</sub>, 1 C, CH), 43.31 (C<sub>s</sub>, 1 C, CH<sub>2</sub>-Ar), 36.85 (C<sub>s</sub>, 2 C, CH<sub>2</sub>-N), 28.59 (C<sub>p</sub>, 6 C, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ppm.

## 7.4.13 Synthese von 3-(3-Pyridylazo)benzylthio-2-propan-1,3-diamin (10)



Das geschützte Amin **9** (142 mg, 0.283 mmol) wurde bei 0 °C in Trifluoressigsäure (2 mL) gelöst und 30 min gerührt. Anschließend wurde auf Raumtemp. erwärmen gelassen und 1.5 h gerührt. Daraufhin wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand in dest. Wasser aufgenommen und mit konz. Ammoniak-Lsg. basifiziert. Es wurde zweimal mit Dichlormethan (10 mL) extrahiert und die ver. org. Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt.

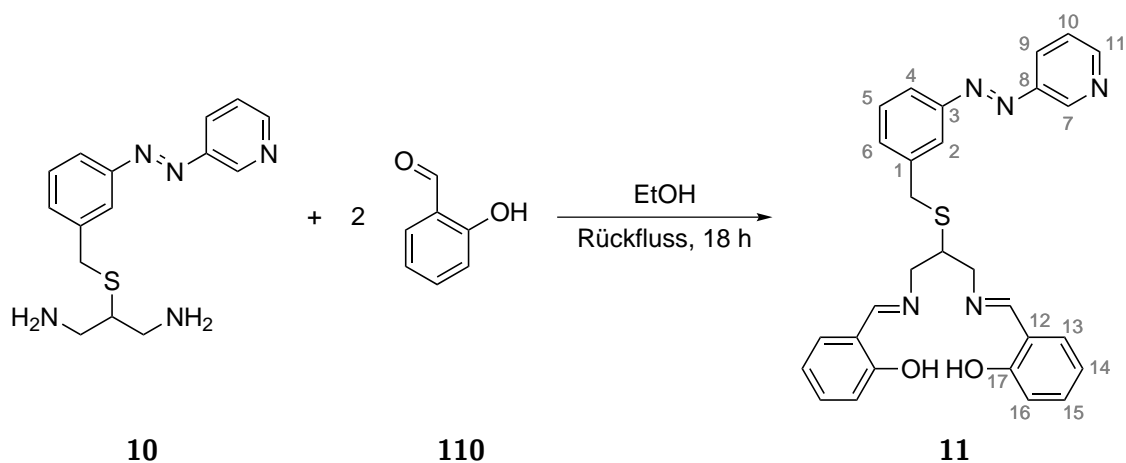
**Ausbeute:** quant.

**IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  = 3273 (w, br, NH-Val.), 3037 (w, arom. CH-Val.), 2911, 2849 (w, aliph. CH-Val.), 1579 (m, C=C-Val.), 1422 (m, N=N-Val.), 701 (s, C-S-Val.)  $\text{cm}^{-1}$ .

**$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):**  $\delta$  = 9.16 (dd,  $^4J$  = 2.3 Hz,  $^5J$  = 0.7 Hz, 1 H, *H*-7), 8.69 (dd,  $^3J$  = 4.7 Hz,  $^4J$  = 1.6 Hz, 1 H, *H*-11), 8.15 (ddd,  $^3J$  = 8.2 Hz,  $^4J$  = 2.3, 1.7 Hz, 1 H, *H*-9), 7.91 (s, 1 H, *H*-2), 7.89–7.78 (m, 1 H, *H*-4), 7.51–7.50 (m, 2 H, *H*-5,6), 7.46 (ddd,  $^3J$  = 8.2, 4.7 Hz,  $^5J$  = 0.8 Hz, 1 H, *H*-10), 3.84 (s, 2 H,  $\text{CH}_2\text{-Ar}$ ), 2.92–2.35 (m, 5 H, *CH*,  $\text{CH}_2\text{-N}$ ) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$  (126 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):**  $\delta$  = 153.31 ( $\text{C}_q$ , 1 C, *C*-3), 152.48 ( $\text{C}_t$ , 1 C, *C*-11), 148.43 ( $\text{C}_q$ , 1 C, *C*-8), 147.77 ( $\text{C}_t$ , 1 C, *C*-7), 140.65 ( $\text{C}_q$ , 1 C, *C*-1), 132.72 ( $\text{C}_t$ , 1 C, *C*-6), 129.93 ( $\text{C}_t$ , 1 C, *C*-5), 127.36 ( $\text{C}_t$ , 1 C, *C*-9), 124.57 ( $\text{C}_t$ , 1 C, *C*-10), 123.53 ( $\text{C}_t$ , 1 C, *C*-2), 122.61 ( $\text{C}_t$ , 1 C, *C*-4), 48.44 ( $\text{C}_s$ , 2 C,  $\text{CH}_2\text{-N}$ ), 38.20 ( $\text{C}_t$ , 1 C, *CH*), 36.82 ( $\text{C}_s$ , 1 C,  $\text{CH}_2\text{-Ar}$ ) ppm.

#### 7.4.14 Synthese von *N,N'*-[Bis(salicyliden)-2-benzylthio-3(3-pyridylazo)]-1,3-propylendiimin (11)

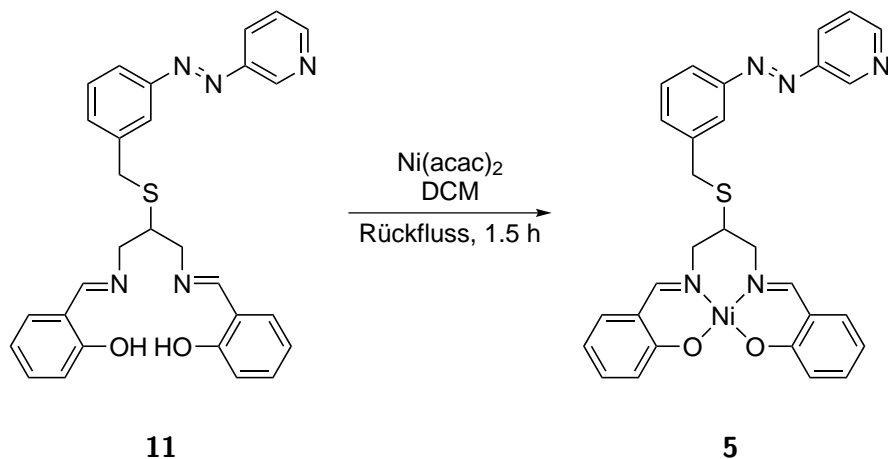


Das Amin **10** (85.0 mg, 0.283 mmol) wurde in Ethanol p.a. (2 mL) gelöst und Salicylaldehyd (**110**) (70.0 mg, 0.566 mmol) zugetropft. Daraufhin wurde für 18 h unter Rückfluss gerührt und anschließend das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde lediglich NMR-spektroskopisch charakterisiert und ohne weitere Aufreinigung in der folgenden Komplexsynthese eingesetzt.

**Ausbeute:** Es wurde von einer quantitativen Umsetzung ausgegangen.

**<sup>1</sup>H-NMR** (200 MHz, **CDCl<sub>3</sub>**):  $\delta$  = 12.88 (s, 2 H, OH), 9.10 (dd,  $^4J$  = 2.3 Hz,  $^5J$  = 0.6 Hz, 1 H, H-7), 8.62 (dd,  $^3J$  = 4.7 Hz,  $^4J$  = 1.6 Hz, 1 H, H-11), 8.18 (s, 2 H, CH=N), 8.03 (ddd,  $^3J$  = 8.2 Hz,  $^4J$  = 2.3 1.6 Hz, 1 H, H-9), 7.79–7.71 (m, 2 H, H-2, 4), 7.44–7.31 (m, 3 H, H-5,6,10), 7.20–7.10 (m, 4 H, H-13,15), 6.92–6.65 (m, 4 H, H-14, 16), 4.04–3.37 (m, 5 H, CH<sub>2</sub>-Ar, CH-CH<sub>2</sub>-N), 2.86–2.60 (m, 2 H, CH'<sub>2</sub>-N) ppm.

### 7.4.15 Synthese von *N,N'*-[Bis(salicyliden)-2-benzylthio-3(3-pyridylazo)]-1,3-propylendiiminickel(II) (**5**)



Der Ligand **11** (144 mg, 0.283 mmol) wurde unter Schlenkbedingungen in Dichlormethan (5 mL) gelöst und auf Rückfluss erhitzt. Zu der heißen Lösung des Liganden **11** wurde eine Lösung von Nickel(II)acetylacetonat (73.0 mg, 0.283 mmol) in Dichlormethan (10 mL) zutropft und der Reaktionsansatz 1.5 h unter Rückfluss gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel bis auf wenige mL entfernt und filtriert. Das Filtrat wurde mit *n*-Hexan überschichtet und der ausgefallene rot-braune Feststoff abfiltriert. Dieser wurde mit *n*-Hexan gewaschen und i. Vak. getrocknet. (Im Filtrat fiel erneut ein Feststoff aus, welcher ebenfalls abfiltriert, mit *n*-Hexan gewaschen und i. Vak. getrocknet wurde.)

**Ausbeute:** 35 mg (61.8  $\mu\text{mol}$ , 22 %).

**Elementaranalyse:**  $\text{C}_{29}\text{H}_{25}\text{N}_5\text{NiO}_2\text{S}$  (566.30 g/mol):

	C %	H %	N %	S %
berechnet	61.51	4.45	12.37	5.66
gefunden	58.60	5.15	9.02	4.16

**HR-MS (EI, Q-TOF):**  $m/z = [M]^+$  berechnet für  $\text{C}_{29}\text{H}_{25}\text{N}_5\text{O}_2\text{SNi}$  565.10824, gefunden: 565.10804.

**IR (ATR):**  $\tilde{\nu} = 3061, 2967$  (w, arom. CH-Val.), 2919, 2849 (w, aliph. CH-Val.), 1689 (w, C=N-Val.), 1586 (s, C=C-Val.), 1446 (s, N=N-Val.)  $\text{cm}^{-1}$ .

# Literatur

- [1] S. Venkataramani, U. Jana, M. Dommaschk, F. D. Sönnichsen, F. Tucek, R. Herges, *Science* **2011**, *331*, 445–448.
- [2] M. Dommaschk, C. Schütt, S. Venkataramani, U. Jana, C. Näther, F. D. Sönnichsen, R. Herges, *Dalton Transactions* **2014**, *43*, 17395–17405.
- [3] M. Dommaschk, V. Thoms, C. Schütt, C. Näther, R. Puttreddy, K. Rissanen, R. Herges, *Inorganic Chemistry* **2015**, *54*, 9390–9392.
- [4] M. Dommaschk, M. Peters, F. Gutzeit, C. Schütt, C. Näther, F. D. Sönnichsen, S. Tiwari, C. Riedel, S. Boretius, R. Herges, *Journal of the American Chemical Society* **2015**, *24*, 7552–7555.
- [5] M. Dommaschk, Diss., Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, **2016**.
- [6] G. Heitmann, C. Schütt, J. Gröbner, L. Huber, R. Herges, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 11407–11412.
- [7] G. Heitmann, C. Schütt, R. Herges, *European Journal of Organic Chemistry* **2016**, *2016*, 3817–3823.
- [8] G. Heitmann, Diss., Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, **2016**.
- [9] C. Schütt, G. Heitmann, T. Wendler, B. Krahwinkel, R. Herges, *The Journal of Organic Chemistry* **2016**, *81*, 1206–1215.
- [10] B. M. Flöser, Masterarbeit, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, **2014**.
- [11] L. S. Noll, Diplomarbeit, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, **2012**.
- [12] J. R. Haaga, *CT and MRI of the Whole Body*, Mosby, **2008**.
- [13] M. Grey, J. Ailinani, *CT & MRI Pathology: A Pocket Atlas*, Springer, **2012**.
- [14] R. Damadian, *Science* **1971**, *171*, 1151–1153.
- [15] P. C. Lauterbur, *Nature* **1973**.
- [16] D. Weißhaupt, V. D. Köchli, B. Marincek, *Wie funktioniert MRI? Eine Einführung in Physik und Funktionsweise der Magnetresonanzbildgebung*, Springer, **2014**.
- [17] M. A. Bernstein, K. F. King, X. J. Zhou, *Handbook of MRI Pulse Sequences*, Academic Press, **2004**.
- [18] W. M. Haynes, *Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, **2016**.
- [19] S. S. Gambhir, S. S. Yaghoubi, *Molecular Imaging with Reporter Genes*, CAMBRIDGE UNIV PR, **2010**.
- [20] G. Gauglitz, T. Vo-Dinh, *Handbook of spectroscopy, Volume 2: NMR Spectroscopy*, Wiley-VCH, **2003**.
- [21] P. Mansfield, P. K. Grannell, *Journal of Physics C: Solid State Physics* **1973**, *6*, L422.

- [22] A. N. Garroway, P. K. Grannell, P. Mansfield, *Journal of Physics C: Solid State Physics* **1974**, *7*, L457.
- [23] P. Mansfield, *Journal of Physics C: Solid State Physics* **1977**, *10*, L55.
- [24] M. K. Stehling, R. Turner, P. Mansfield, *Science* **1991**, *254*, 43–50.
- [25] P. Glover, P. Mansfield, *Reports on Progress in Physics* **2002**.
- [26] The Nobel Prize in Physiology or Medicine 2003, Englisch, Nobel Media AB 2014, **2003**, [http://www.nobelprize.org/nobel\\_prizes/medicine/laureates/2003/%3E](http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/medicine/laureates/2003/%3E).
- [27] C. G. Fry, *Journal of Chemical Education* **2004**.
- [28] R. Freeman, *Magnetic Resonance in Chemistry and Medicine*, Oxford University Press, **2003**.
- [29] S. Mohammadi, H. E. Müller, H. Kugel, D. K. Möller, M. Deppe, *Magnetic Resonance in Medicine* **2010**, *64*, 1047–1056.
- [30] L. M. Fletcher, J. B. Barsotti, J. P. Hornak, *Magnetic Resonance in Medicine* **1993**, *29*, 623–630.
- [31] F. Bloch, W. W. Hansen, M. Packard, *Phys. Rev.* **1946**, *70*, 474–485.
- [32] N. Bloembergen, E. M. Purcell, R. V. Pound, *Phys. Rev.* **1948**, *73*, 679–712.
- [33] C. de Haën, *Topics in Magnetic Resonance Imaging* **2001**, *12*, 221–230.
- [34] H. Lu, C. Clingman, X. Golay, P. C. v. Zijl, *Magnetic Resonance in Medicine* **2004**, *52*, 679–682.
- [35] K. Shimada, T. N. nd Miho Shidahara, Y. Machida, H. Tamura, *Magnetic Resonance in Medical Sciences* **2012**, *11*, 265–271.
- [36] É. Tóth, L. Helm, A. E. Merbach in *Contrast Agents I: Magnetic Resonance Imaging*, (Hrsg.: W. Krause), Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2002**, S. 61–101.
- [37] J.-M. Idée, M. Port, I. Raynal, M. Schaefer, S. L. Greneur, C. Corot, *Fundamental and Clinical Pharmacology* **2006**, *20*, 563–576.
- [38] R. B. Lauffer, *Chemical Reviews* **1987**, *87*, 901–927.
- [39] G. Bongartz, D. Weishaupt, M. Mayr, *Schweiz Med Forum* **2008**, *8*, 116–123.
- [40] O. Jansen, „Aktuelle Arbeiten“, **2016**.
- [41] J. Estelrich, M. J. Sánchez-Martín, M. A. Busquets, *International journal of nanomedicine* **2015**, *10*, 1727–1741.
- [42] M. H. M. Dias, P. C. Lauterbur, *Magnetic Resonance in Medicine* **1986**, *3*, 328–330.
- [43] R. C. Semelka, T. K. G. Helmberger, *Radiology* **2001**, *218*, PMID: 11152776, 27–38.
- [44] H. B. Na, I. C. Song, T. Hyeon, *Advanced Materials* **2009**, *21*, 2133–2148.
- [45] J. W. M. Bulte, D. L. Kraitchman, *NMR in Biomedicine* **2004**, *17*, 484–499.
- [46] M. G. Harisinghani, J. Barentsz, P. F. Hahn, W. M. Deserno, S. Tabatabaei, C. H. van de Kaa, J. de la Rosette, R. Weissleder, *New England Journal of Medicine* **2003**, *348*, PMID: 12815134, 2491–2499.
- [47] C. W. Jung, P. Jacobs, *Magnetic Resonance Imaging* **1995**, *13*, 661–674.



- [48] T.-J. Yoon, J. S. Kim, B. G. Kim, K. N. Yu, M.-H. Cho, J.-K. Lee, *Angewandte Chemie International Edition* **2005**, *44*, 1068–1071.
- [49] J. W. Bulte, M. Modo, *Nanoparticles in Biomedical Imaging, Emerging Technologies and Applications*, Springer New York, **2007**.
- [50] L. Josephson, C.-H. Tung, A. Moore, R. Weissleder, *Bioconjugate Chemistry* **1999**, *10*, PMID: 10077466, 186–191.
- [51] J. M. Perez, L. Josephson, T. O’Loughlin, D. Högemann, R. Weissleder, *Nature Biotechnology* **2002**, *20*, 816–820.
- [52] M. Ormö, A. B. Cubitt, K. Kallio, L. A. Gross, R. Y. Tsien, S. J. Remington, *Science* **1996**, *273*, 1392.
- [53] S. Flacke, S. Fischer, M. J. Scott, R. J. Fuhrhop, J. S. Allen, M. McLean, P. Winter, G. A. Sicard, P. J. Gaffney, S. A. Wickline, G. M. Lanza, *Circulation* **2001**, *104*, 1280–1285.
- [54] P. M. Winter, A. M. Morawski, S. D. Caruthers, R. W. Fuhrhop, H. Zhang, T. A. Williams, J. S. Allen, E. K. Lacy, J. D. Robertson, G. M. Lanza, S. A. Wickline, *Circulation* **2003**, *108*, 2270–2274.
- [55] W. J. Rieter, J. S. Kim, K. M. L. Taylor, H. An, W. Lin, T. Tarrant, W. Lin, *Angewandte Chemie International Edition* **2007**, *46*, 3680–3682.
- [56] W. J. Rieter, K. M. L. Taylor, H. An, W. Lin, W. Lin, *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*, PMID: 16834362, 9024–9025.
- [57] K. M. L. Taylor, J. S. Kim, W. J. Rieter, H. An, W. Lin, W. Lin, *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, PMID: 18217764, 2154–2155.
- [58] C. Richard, B.-T. Doan, J.-C. Beloeil, M. Bessodes, É. Tóth, D. Scherman, *Nano Letters* **2008**, *8*, PMID: 18088153, 232–236.
- [59] B. Sitharaman, K. R. Kissell, K. B. Hartman, L. A. Tran, A. Baikalov, I. Rusakova, Y. Sun, H. A. Khant, S. J. Ludtke, W. Chiu, S. Laus, E. Toth, L. Helm, A. E. Merbach, L. J. Wilson, *Chem. Commun.* **2005**, 3915–3917.
- [60] J. Park, E. Lee, N.-M. Hwang, M. Kang, S. C. Kim, Y. Hwang, J.-G. Park, H.-J. Noh, J.-Y. Kim, J.-H. Park, T. Hyeon, *Angewandte Chemie International Edition* **2005**, *44*, 2872–2877.
- [61] M. A. McDonald, K. L. Watkin, *Academic Radiology* **2006**, *13*, 421–427.
- [62] M.-A. Fortin, R. M. P. Jr, F. Söderlind, A. Klasson, M. Engström, T. Veres, P.-O. Käll, K. Uvdal, *Nanotechnology* **2007**, *18*, 395501.
- [63] H. B. Na, J. H. Lee, K. An, Y. I. Park, M. Park, I. S. Lee, D.-H. Nam, S. T. Kim, S.-H. Kim, S.-W. Kim, K.-H. Lim, K.-S. Kim, S.-O. Kim, T. Hyeon, *Angewandte Chemie International Edition* **2007**, *46*, 5397–5401.
- [64] A. A. Gilad, P. Walczak, M. T. McMahon, H. B. Na, J. H. Lee, K. An, T. Hyeon, P. C. van Zijl, J. W. Bulte, *Magnetic Resonance in Medicine* **2008**, *60*, 1–7.
- [65] V. Guivel-Scharen, T. Sinnwell, S. Wolff, R. Balaban, *Journal of Magnetic Resonance* **1998**, *133*, 36–45.
- [66] S. Zhang, M. Merritt, D. E. Woessner, R. E. Lenkinski, A. D. Sherry, *Accounts of Chemical Research* **2003**, *36*, PMID: 14567712, 783–790.

- [67] M. Woods, D. E. Woessner, A. D. Sherry, *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35*, 500–511.
- [68] E. L. Que, C. J. Chang, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 51–60.
- [69] A. A. Gilad, M. T. McMahon, P. Walczak, P. T. W. Jr, V. Raman, H. W. M. van Laarhoven, C. M. Skoglund, J. W. M. Bulte, P. C. M. van Zijl, *Nature Biotechnology* **2007**, *25*, 217–219.
- [70] J. Zhou, J.-F. Payen, D. A. Wilson, R. J. Traystman, P. C. M. van Zijl, *Nature Medicine* **2003**, *9*, 1085–1090.
- [71] M. T. McMahon, A. A. Gilad, J. Zhou, P. Z. Sun, J. W. M. Bulte, P. C. M. van Zijl, *Magnetic Resonance in Medicine* **2006**, *55*, 836–847.
- [72] S. Aime, D. Delli Castelli, F. Fedeli, E. Terreno, *Journal of the American Chemical Society* **2002**, *124*, PMID: 12167018, 9364–9365.
- [73] R. Trokowski, S. Zhang, A. D. Sherry, *Bioconjugate Chemistry* **2004**, *15*, PMID: 15546212, 1431–1440.
- [74] L. M. De Leon-Rodriguez, A. J. M. Lubag, C. R. Malloy, G. V. Martinez, R. J. Gillies, A. D. Sherry, *Accounts of Chemical Research* **2009**, *42*, PMID: 19265438, 948–957.
- [75] I. Solomon, *Phys. Rev.* **1955**, *99*, 559–565.
- [76] N. Bloembergen, *The Journal of Chemical Physics* **1957**, *27*, 572–573.
- [77] N. Bloembergen, L. O. Morgan, *The Journal of Chemical Physics* **1961**, *34*, 842–850.
- [78] P. Caravan, J. J. Ellison, T. J. McMurry, R. B. Lauffer, *Chemical Reviews* **1999**, *99*, PMID: 11749483, 2293–2352.
- [79] S. Aime, M. Botta, M. Fasano, E. Terreno, *Accounts of Chemical Research* **1999**, *32*, 941–949.
- [80] W.-h. Li, S. E. Fraser, T. J. Meade, *Journal of the American Chemical Society* **1999**, *121*, 1413–1414.
- [81] W.-h. Li, G. Parigi, M. Fragai, C. Luchinat, T. J. Meade, *Inorganic Chemistry* **2002**, *41*, PMID: 12132928, 4018–4024.
- [82] K. Dhingra, P. Fousková, G. Angelovski, M. E. Maier, N. K. Logothetis, É. Tóth, *JBIC Journal of Biological Inorganic Chemistry* **2008**, *13*, 35–46.
- [83] K. Dhingra, M. E. Maier, M. Beyerlein, G. Angelovski, N. K. Logothetis, *Chem. Commun.* **2008**, 3444–3446.
- [84] G. Angelovski, P. Fouskova, I. Mamedov, S. Canals, E. Toth, N. K. Logothetis, *ChemBioChem* **2008**, *9*, 1729–1734.
- [85] A. Mishra, P. Fousková, G. Angelovski, E. Balogh, A. K. Mishra, N. K. Logothetis, É. Tóth, *Inorganic Chemistry* **2008**, *47*, PMID: 18166011, 1370–1381.
- [86] E. L. Que, E. Gianolio, S. L. Baker, A. P. Wong, S. Aime, C. J. Chang, *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 8527–8536.
- [87] H. Hifumi, A. Tanimoto, D. Citterio, H. Komatsu, K. Suzuki, *Analyst* **2007**, *132*, 1153–1160.
- [88] K. Hanaoka, K. Kikuchi, Y. Urano, T. Nagano, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **2001**, 1840–1843.

- [89] J. L. Major, G. Parigi, C. Luchinat, T. J. Meade, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **2007**, *104*, 13881–13886.
- [90] J. L. Major, R. M. Boiteau, T. J. Meade, *Inorganic Chemistry* **2008**, *47*, 10788–10795.
- [91] S. Aime, S. Geninatti Crich, M. Botta, G. Giovenzana, G. Palmisano, M. Sisti, *Chem. Commun.* **1999**, 1577–1578.
- [92] J. Hall, R. Haner, S. Aime, M. Botta, S. Faulkner, D. Parker, A. S. de Sousa, *New J. Chem.* **1998**, *22*, 627–631.
- [93] M. P. Lowe, D. Parker, O. Reany, S. Aime, M. Botta, G. Castellano, E. Gianolio, R. Pagliarin, *Journal of the American Chemical Society* **2001**, *123*, PMID: 11480981, 7601–7609.
- [94] É. Tóth, R. D. Bolskar, A. Borel, G. González, L. Helm, A. E. Merbach, B. Sitharaman, L. J. Wilson, *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, PMID: 15643906, 799–805.
- [95] M. Woods, G. E. Kiefer, S. Bott, A. Castillo-Muzquiz, C. Eshelbrenner, L. Michaudet, K. McMillan, S. D. K. Mudigunda, D. Ogrin, G. Tircsó, S. Zhang, P. Zhao, A. D. Sherry, *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*, PMID: 15281814, 9248–9256.
- [96] S. Zhang, K. Wu, A. D. Sherry, *Angewandte Chemie* **1999**, *111*, 3382–3384.
- [97] F. K. Kálmán, M. Woods, P. Caravan, P. Jurek, M. Spiller, G. Tircsó, R. Király, E. Brücher, A. D. Sherry, *Inorganic Chemistry* **2007**, *46*, PMID: 17539632, 5260–5270.
- [98] R. A. Moats, S. E. Fraser, T. J. Meade, *Angewandte Chemie International Edition in English* **1997**, *36*, 726–728.
- [99] A. Y. Louie, M. M. Hüber, E. T. Ahrens, U. Rothbacher, R. Moats, R. E. Jacobs, S. E. Fraser, T. J. Meade, *Nature Biotechnology* **2000**, *18*, 321–325.
- [100] J. A. Duimstra, F. J. Femia, T. J. Meade, *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, PMID: 16159278, 12847–12855.
- [101] M. Querol, J. W. Chen, R. Weissleder, A. Bogdanov, *Organic Letters* **2005**, *7*, PMID: 15844889, 1719–1722.
- [102] M. Giardiello, M. P. Lowe, M. Botta, *Chem. Commun.* **2007**, 4044–4046.
- [103] K. Hanaoka, K. Kikuchi, T. Terai, T. Komatsu, T. Nagano, *Chemistry – A European Journal* **2008**, *14*, 987–995.
- [104] S. Mizukami, R. Takikawa, F. Sugihara, Y. Hori, H. Tochio, M. Wälchli, M. Shirakawa, K. Kikuchi, *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, PMID: 18154336, 794–795.
- [105] F. Touti, P. Maurin, J. Hasserodt, *Angewandte Chemie International Edition* **2013**, *52*, 4654–4658.
- [106] C. Carrera, G. Digilio, S. Baroni, D. Burgio, S. Consol, F. Fedeli, D. Longo, A. Mortillaro, S. Aime, *Dalton Trans.* **2007**, 4980–4987.
- [107] C. Tu, E. A. Osborne, A. Y. Louie, *Annals of Biomedical Engineering* **2011**, *39*, 1335–1348.
- [108] L. Cambi, L. Szegö, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series)* **1931**, *64*, 2591–2598.

- [109] L. Cambi, A. Cagnasso, *Atti. Accad. Naz. Lincei* **1931**, *13*, 809.
- [110] E. König, K. Madeja, *Chem. Commun. (London)* **1966**, 61–62.
- [111] E. Koenig, K. Madeja, *Inorganic Chemistry* **1967**, *6*, 48–55.
- [112] E. Koenig, K. Madeja, K. J. Watson, *Journal of the American Chemical Society* **1968**, *90*, 1146–1153.
- [113] W. A. Baker, H. M. Bobonich, *Inorganic Chemistry* **1964**, *3*, 1184–1188.
- [114] M. A. Halcrow, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 10890–10892.
- [115] J. H. Ammeter, R. Bucher, N. Oswald, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 7833–7835.
- [116] J. H. Ammeter, **1978**, *30*, 299–325.
- [117] D. Reinen, C. Friebel, V. Propach, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **1974**, *408*, 187–204.
- [118] P. Gütllich, A. Hauser, H. Spiering, *Angewandte Chemie International Edition in English* **1994**, *33*, 2024–2054.
- [119] O. Kahn, C. J. Martinez, *Science* **1998**, *279*, 44–48.
- [120] C. P. Berlinguette, A. Dragulescu-Andrasi, A. Sieber, J. R. Galán-Mascarós, H.-U. Güdel, C. Achim, K. R. Dunbar, *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*, PMID: 15149206, 6222–6223.
- [121] C. P. Berlinguette, A. Dragulescu-Andrasi, A. Sieber, H.-U. Güdel, C. Achim, K. R. Dunbar, *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, PMID: 15869299, 6766–6779.
- [122] O. Sato, J. Tao, Y.-Z. Zhang, *Angewandte Chemie International Edition* **2007**, *46*, 2152–2187.
- [123] Y. Tanabe, S. Sugano, *Journal of the Physical Society of Japan* **1954**, *9*, 766–779.
- [124] Y. Tanabe, S. Sugano, *Journal of the Physical Society of Japan* **1954**, *9*, 753–766.
- [125] E. König, *Coordination Chemistry Reviews* **1968**, *3*, 471–495.
- [126] J. Zarembowitch, C. Roux, M.-L. Boillot, R. Claude, J.-P. Itie, A. Polian, M. Bolte, *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology. Section A. Molecular Crystals and Liquid Crystals* **1993**, *234*, 247–254.
- [127] T. Granier, B. Gallois, J. Gaultier, J. A. Real, J. Zarembowitch, *Inorganic Chemistry* **1993**, *32*, 5305–5312.
- [128] J. A. Real, A. B. Gaspar, V. Niel, M. Muñoz, *Coordination Chemistry Reviews* **2003**, *236*, 121–141.
- [129] F. Renz, *Journal of Physics: Conference Series* **2010**, *217*, 012022.
- [130] D. Unruh, P. Homenya, M. Kumar, R. Sindelar, Y. Garcia, F. Renz, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 14008–14018.
- [131] L. H. Gade, *Koordinationschemie*, Wiley VCH Verlag GmbH, **1998**.
- [132] Y. Saito, J. Takemoto, B. Hutchinson, K. Nakamoto, *Inorganic Chemistry* **1972**, *11*, 2003–2011.
- [133] P. Gütllich, Y. Garcia, H. A. Goodwin, *Chem. Soc. Rev.* **2000**, *29*, 419–427.

- [134] E. Müller, H. Spiering, P. Gütllich, *Chemical Physics Letters* **1982**, *93*, 567–571.
- [135] P. Gütllich, H. A. Goodwin, *Spin Crossover in Transition Metal Compounds III*, Springer, **2004**, 288 S.
- [136] H. Köppen, E. Müller, C. Köhler, H. Spiering, E. Meissner, P. Gütllich, *Chemical Physics Letters* **1982**, *91*, 348–352.
- [137] S. Bonnet, M. A. Siegler, J. S. Costa, G. Molnar, A. Bousseksou, A. L. Spek, P. Gamez, J. Reedijk, *Chem. Commun.* **2008**, 5619–5621.
- [138] M. Griffin, S. Shakespeare, H. J. Shepherd, C. J. Harding, J.-F. Létard, C. Desplanches, A. E. Goeta, J. A. K. Howard, A. K. Powell, V. Mereacre, Y. Garcia, A. D. Naik, H. Müller-Bunz, G. G. Morgan, *Angewandte Chemie International Edition* **2011**, *50*, 896–900.
- [139] D. J. Harding, W. Phonsri, P. Harding, I. A. Gass, K. S. Murray, B. Moubaraki, J. D. Cashion, L. Liu, S. G. Telfer, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 6340–6342.
- [140] G. Ritter, E. Koenig, W. Irlner, H. A. Goodwin, *Inorganic Chemistry* **1978**, *17*, 224–228.
- [141] T. Buchen, P. Gütllich, H. A. Goodwin, *Inorganic Chemistry* **1994**, *33*, 4573–4576.
- [142] N. Moliner, A. B. Gaspar, M. C. Muñoz, V. Niel, J. Cano, J. A. Real, *Inorganic Chemistry* **2001**, *40*, PMID: 11466058, 3986–3991.
- [143] S. Decurtins, P. Gütllich, C. Köhler, H. Spiering, A. Hauser, *Chemical Physics Letters* **1984**, *105*, 1–4.
- [144] S. Decurtins, P. Gutlich, K. M. Hasselbach, A. Hauser, H. Spiering, *Inorganic Chemistry* **1985**, *24*, 2174–2178.
- [145] A. Hauser, *The Journal of Chemical Physics* **1991**, *94*, 2741–2748.
- [146] Y. Hirshberg, E. Fischer, *The Journal of Chemical Physics* **1955**, *23*, 1723–1723.
- [147] J. Fritzsche, *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.* **1867**, *69*, 1035–1037.
- [148] H. Dürr, *Angewandte Chemie* **2004**, *116*, 3404–3418.
- [149] K. Kinbara, T. Aida, *Chemical Reviews* **2005**, *105*, PMID: 15826015, 1377–1400.
- [150] T. Muraoka, K. Kinbara, T. Aida, *Nature* **2006**, *440*, 512–515.
- [151] T. Ikeda, O. Tsutsumi, *Science* **1995**, *268*, 1873–1875.
- [152] M. Yamada, M. Kondo, J.-i. Mamiya, Y. Yu, M. Kinoshita, C. J. Barrett, T. Ikeda, *Angewandte Chemie International Edition* **2008**, *47*, 4986–4988.
- [153] M. Volgraf, P. Gorostiza, S. Szobota, M. R. Helix, E. Y. Isacoff, D. Trauner, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 260–261.
- [154] M. R. Banghart, A. Mourot, D. L. Fortin, J. Z. Yao, R. H. Kramer, D. Trauner, *Angewandte Chemie International Edition* **2009**, *48*, 9097–9101.
- [155] H. A. Wegner, *Angewandte Chemie International Edition* **2012**, *51*, 4787–4788.
- [156] H. Dürr, H. Bouas-Laurent, *Photochromism: Molecules and Systems*, Elsevier Science, **2003**.
- [157] R. S. Stoll, S. Hecht, *Angewandte Chemie International Edition* **2010**, *49*, 5054–5075.
- [158] H. Yu, T. Ikeda, *Advanced Materials* **2011**, *23*, 2149–2180.

- [159] A. A. Beharry, G. A. Woolley, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 4422–4437.
- [160] K. Venkataraman, *The Chemistry of Synthetic Dyes V4*, Elsevier Science, **2012**.
- [161] A. Noble, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1856**, *98*, 253–256.
- [162] J. Griffiths, *Chem. Soc. Rev.* **1972**, *1*, 481–493.
- [163] G. S. Hartley, *Nature* **1937**, *140*, 281.
- [164] F. Hamon, F. Djedaini-Pilard, F. Barbot, C. Len, *Tetrahedron* **2009**, *65*, 10105–10123.
- [165] E. Merino, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 3835–3853.
- [166] C. Mills, *J. Chem. Soc., Trans.* **1895**, *67*, 925–933.
- [167] E. V. Brown, G. R. Granneman, *Journal of the American Chemical Society* **1975**, *97*, 621–627.
- [168] N. Campbell, A. W. Henderson, D. Taylor, *J. Chem. Soc.* **1953**, 1281–1285.
- [169] E. V. Brown, *Journal of Heterocyclic Chemistry* **1969**, *6*, 571–573.
- [170] H. M. D. Bandara, S. C. Burdette, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 1809–1825.
- [171] C. L. Forber, E. C. Kelusky, N. J. Bunce, M. C. Zerner, *Journal of the American Chemical Society* **1985**, *107*, 5884–5890.
- [172] T. Cusati, G. Granucci, M. Persico, G. Spighi, *The Journal of Chemical Physics* **2008**, *128*, 194312.
- [173] I. Conti, M. Garavelli, G. Orlandi, *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, PMID: 18335990, 5216–5230.
- [174] J. L. Magee, W. Shand, H. Eyring, *Journal of the American Chemical Society* **1941**, *63*, 677–688.
- [175] D. Y. Curtin, E. J. Grubbs, C. G. McCarty, *Journal of the American Chemical Society* **1966**, *88*, 2775–2786.
- [176] Y. Ootani, K. Satoh, A. Nakayama, T. Noro, T. Taketsugu, *The Journal of Chemical Physics* **2009**, *131*, 194306.
- [177] D. H. Waldeck, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 415–436.
- [178] J. M. Rodier, A. B. Myers, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 10791–10795.
- [179] V. I. Minkin, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 2751–2776.
- [180] M. M. Paquette, B. O. Patrick, N. L. Frank, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 10081–10093.
- [181] R. A. Kopelman, S. M. Snyder, N. L. Frank, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 13684–13685.
- [182] M. Irie, S. Kobatake, M. Horichi, *Science* **2001**, *291*, 1769–1772.
- [183] F. M. Raymo, M. Tomasulo, *Chem. Soc. Rev.* **2005**, *34*, 327–336.
- [184] H. Tian, S. Wang, *Chem. Commun.* **2007**, 781–792.
- [185] S. Kobatake, S. Takami, H. Muto, T. Ishikawa, M. Irie, *Nature* **2007**, *446*, 778–781.
- [186] J. Zhang, Q. Zou, H. Tian, *Advanced Materials* **2013**, *25*, 378–399.
- [187] C. Yun, J. You, J. Kim, J. Huh, E. Kim, **2009**, *10*, 111–129.

- [188] H. Du, S. Gao, L. Yang, *International Journal of Organic Chemistry* **2012**, *2*, 387–390.
- [189] S. Kobatake, K. Uchida, E. Tsuchida, M. Irie, *Chem. Commun.* **2002**, 2804–2805.
- [190] M. Irie, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1685–1716.
- [191] S. Sakiyama, S. Yamazoe, A. Uyama, M. Morimoto, S. Yokojima, Y. Kojima, S. Nakamura, K. Uchida, *Crystal Growth & Design* **2012**, *12*, 1464–1468.
- [192] M. Morimoto, M. Irie, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 14172–14178.
- [193] B. C. Arruda, R. J. Sension, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 4439–4455.
- [194] G. A. Nemnes, C. Visan, *RSC Adv.* **2015**, *5*, 26438–26442.
- [195] S. Z. Janicki, G. B. Schuster, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 8524–8527.
- [196] I. Willner, *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 347–356.
- [197] I. Willner, S. Rubin, *Angewandte Chemie International Edition in English* **1996**, *35*, 367–385.
- [198] Y. C. Liang, A. S. Dvornikov, P. M. Rentzepis, *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2003**, *100*, 8109–8112.
- [199] J. A. Delaire, K. Nakatani, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1817–1846.
- [200] Y. Yokoyama, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1717–1740.
- [201] Y. Yokoyama in *Molecular Switches*, Wiley-VCH Verlag GmbH, **2001**, S. 107–121.
- [202] J. Cusido, E. Deniz, F. M. Raymo, *European Journal of Organic Chemistry* **2009**, *2009*, 2031–2045.
- [203] F. M. Raymo, M. Tomasulo, *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 7343–7352.
- [204] A. S. Dvornikov, E. P. Walker, P. M. Rentzepis, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 13633–13644.
- [205] P. Seal, S. Chakrabarti, *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 673–679.
- [206] R. Siewertsen, F. Strube, J. Mattay, F. Renth, F. Temps, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 15699–15707.
- [207] R. Siewertsen, F. Strube, J. Mattay, F. Renth, F. Temps, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 3800–3808.
- [208] F. Strübe, J. Mattay, B. Neumann, H.-G. Stammer, *Acta Crystallographica Section C* **2011**, *67*, o33–o36.
- [209] F. Strübe, S. Rath, J. Mattay, *European Journal of Organic Chemistry* **2011**, *2011*, 4645–4653.
- [210] F. Strübe, R. Siewertsen, F. D. Sönnichsen, F. Renth, F. Temps, J. Mattay, *European Journal of Organic Chemistry* **2011**, *2011*, 1947–1955.
- [211] F. Renth, R. Siewertsen, F. Strübe, J. Mattay, F. Temps, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 19556–19563.
- [212] F. Renth, R. Siewertsen, F. Temps, *International Reviews in Physical Chemistry* **2013**, *32*, 1–38.
- [213] R. Siewertsen, F. Renth, F. Temps, F. Sönnichsen, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 5952–5961.

- [214] C. Roux, J. Zarembowitch, B. Gallois, T. Granier, R. Claude, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 2273–2279.
- [215] M.-L. Boillot, C. Roux, J.-P. Audière, A. Dausse, J. Zarembowitch, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 3975–3980.
- [216] Boillot, M.-L., Pillet, S., Tissot, A., Rivière, E., Claiser, N., Lecomte, C., *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 4729–4736.
- [217] M.-L. Boillot, S. Chantraine, J. Zarembowitch, J.-Y. Lallemand, J. Prunet, *New J. Chem.* **1999**, *23*, 179–184.
- [218] Y. Hasegawa, S. Kume, H. Nishihara, *Dalton Trans.* **2009**, 280–284.
- [219] M. Milek, F. W. Heinemann, M. M. Khusniyarov, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 11585–11592.
- [220] M.-L. Boillot, J. Zarembowitch, A. Sour in, Springer, **2004**.
- [221] M. Nihei, Y. Suzuki, N. Kimura, Y. Kera, H. Oshio, *Chemistry – A European Journal* **2013**, *19*, 6946–6949.
- [222] B. Rösner, M. Milek, A. Witt, B. Gobaut, P. Torelli, R. H. Fink, M. M. Khusniyarov, *Angewandte Chemie International Edition* **2015**, *54*, 12976–12980.
- [223] N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie (German Edition)*, Walter de Gruyter, **2007**.
- [224] J. M. Berg, L. Stryer, J. L. Tymoczko, *Stryer Biochemie*, Springer Berlin Heidelberg, **2015**.
- [225] C. Bornholdt, Diss., Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, **2008**.
- [226] F. A. Walker, E. Hui, J. M. Walker, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 2390–2397.
- [227] K. Bütje, K. Nakamoto, **1990**, *167*, 97–108.
- [228] S. Thies, C. Bornholdt, F. Köhler, F. D. Sönnichsen, C. Näther, F. Tuczek, R. Herges, *Chemistry – A European Journal* **2010**, *16*, 10074–10083.
- [229] S. J. Cole, G. C. Curthoys, E. A. Magnusson, J. N. Phillips, *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 1024–1028.
- [230] G. C. Hampson, J. M. Robertson, *J. Chem. Soc.* **1941**, 409–413.
- [231] A. Mostad, C. Römning, S. Hammarström, R. J. J. C. Lousberg, U. Weiss, *Acta Chemica Scandinavica* **1971**, *25*, 3561–3568.
- [232] T. Umemoto, Y. Ohtani, T. Tsukamoto, T. Shimada, S. Takagi, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 314–316.
- [233] R. Klajn, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 148–184.
- [234] M. Irie, T. Fukaminato, K. Matsuda, S. Kobatake, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 12174–12277.
- [235] S. Thies, H. Sell, C. Schütt, C. Bornholdt, C. Näther, F. Tuczek, R. Herges, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 16243–16250.
- [236] S. Thies, H. Sell, C. Bornholdt, C. Schütt, F. Köhler, F. Tuczek, R. Herges, *Chemistry – A European Journal* **2012**, *18*, 16358–16368.
- [237] S. U. Thies, Diss., Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, **2012**.



- [238] T. Wendler, C. Schütt, C. Näther, R. Herges, *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 3284–3287.
- [239] T. Wendler, Diss., Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, **2013**.
- [240] M. Dommaschk, F. Gutzeit, S. Boretius, R. Haag, R. Herges, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 12476–12478.
- [241] F. F. Jobsis, *Science* **1977**, *198*, 1264–1267.
- [242] B. Schwager, Diss., Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, **2014**.
- [243] Q. Dong, M. J. Rose, W.-Y. Wong, H. B. Gray, *Inorganic Chemistry* **2011**, *50*, PMID: 21913670, 10213–10224.
- [244] Y. Nishida, S. Kida, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1986**, 2633–2640.
- [245] K. Dey, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **1970**, *376*, 209–213.
- [246] A. E. Martell, R. Linn Belford, M. Calvin, **1958**, *5*, 170–181.
- [247] S. Yamada, E. Ohno, Y. Kuge, A. Takeuchi, K. Yamanouchi, K. Iwasaki, **1968**, *3*, 247–254.
- [248] A. W. Struss, D. F. Martin, **1963**, *25*, 1409–1413.
- [249] F. Michel, S. Hamman, C. Philouze, C. P. D. Valle, E. Saint-Aman, F. Thomas, *Dalton Transactions* **2009**, 832–842.
- [250] L. Chiang, K. Herasymchuk, F. Thomas, T. Storr, *Inorganic Chemistry* **2015**, *54*, 5970–5980.
- [251] M. Furukawa, M. Sato, 0 144 825, **1985**.
- [252] S. A. Kane, H. Sasaki, S. M. Hecht, *Journal of the American Chemical Society* **1995**, *117*, 9107–9118.
- [253] K. Ramalingam, N. Raju, P. Nanjappan, D. P. Nowotnik, *Tetrahedron* **1995**, *51*, 2875–2894.
- [254] K. Miyamura, A. Mihara, T. Fujii, Y. Gohshi, Y. Ishii, *Journal of the American Chemical Society* **1995**, *117*, 2377–2378.
- [255] D. P. Malenov, G. V. Janjić, V. B. Medaković, M. B. Hall, S. D. Zarić, *Coordination Chemistry Reviews* **2017**.
- [256] A. S. Roy, P. Saha, P. Mitra, S. S. Maity, S. Ghosh, P. Gosh, *Dalton Transactions* **2011**, 7375–7384.
- [257] M. M. Gerloch, F. E. Mabbs, *J. Chem. Soc. (A)* **1967**, 1900–1908.
- [258] W. P. Schaefer, R. E. Marsh, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1969**, *25*, 1675–1682.
- [259] E. N. Baker, D. Hall, T. N. Waters, *Journal of the Chemical Society* **1970**, 406–409.
- [260] A. D. Garnovskii, A. L. Nivorozhkin, V. I. Minkin, *Coordination Chemistry Reviews* **1993**, *126*, 1–69.
- [261] V. A. Kopotkov, S. V. Simonov, O. V. Koplak, A. I. Dmitriev, E. B. Yagubskii, *Russian Chemical Bulletin* **2013**, *62*, 1777–1785.
- [262] V. A. Kopotkov, E. B. Yagubskii, S. V. Simonov, L. V. Zorina, D. V. Starichenko, A. V. Korolyov, V. V. Ustinov, Y. N. Shvachko, *New J. Chem.* **2014**, *38*, 4167–4176.
- [263] M. Schumann, H. Elias, *Inorganic Chemistry* **1985**, *24*, 3187–3192.

- [264] R. Knoch, H. Elias, H. Paulus, *Inorganic Chemistry* **1995**, *34*, 4032–4040.
- [265] W. S. Caughey, R. M. Deal, B. D. McLees, J. O. Alben, *Journal of the American Chemical Society* **1962**, *84*, 1735–1736.
- [266] R. J. Abraham, P. F. Swinton, *J. Chem. Soc. B* **1969**, 903–908.
- [267] S. Schenker, A. Hauser, R. M. Dyson, *Inorganic Chemistry* **1996**, *35*, 4676–4682.
- [268] S. D. Piero, A. Melchior, P. Polese, R. . Portanova, M. Tolazzi, *Ann. Chim* **2006**, *96*, 29–49.
- [269] F. D. Evans, *Proc. Chem. Soc.* **1958**, 115–116.
- [270] D. F. Evans, *Journal of the Chemical Society* **1959**.
- [271] D. H. Grant, *Journal of Chemical Education* **1995**, *72*, 39–40.
- [272] C. Piguet, *Journal of Chemical Education* **1997**, *74*, 815–816.
- [273] G. A. Bain, J. F. Berry, *Journal of Chemical Education* **2008**, *85*, 532–536.
- [274] N. Raman, S. Ravichandran, C. Thangaraja, *Journal of Chemical Sciences* **2004**, *116*, 215–219.
- [275] J. B. Willis, D. P. Mellor, *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, *69*, 1237–1240.
- [276] W. Ferenc, A. Walków-Dziewulska, J. Sarzynski, B. Paszkowska, *Eclética Química* **2006**, *31*, 53–59.
- [277] T. Mukherjee, J. Costa Pessoa, A. Kumar, A. R. Sarkar, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 2594–2607.
- [278] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, D. J. Fox, Gaussian 09, A.02, Gaussian, Inc. Wallingford CT, **2009**.
- [279] B. Priewisch, K. Rück-Braun, *Journal of Organic Chemistry* **2005**, *70*, 2350–2352.
- [280] B.-C. Yu, Y. Shirai, J. M. Tour, *Tetrahedron* **2006**, *62*, 10303–10310.
- [281] K. Ueno, S. Akiyoshi, *Journal of the American Chemical Society* **1954**, *76*, 3670–3672.
- [282] M. H. Davey, V. Y. Lee, R. D. Miller, T. J. Marks, *The Journal of Organic Chemistry* **1999**, *64*, PMID: 11674586, 4976–4979.
- [283] S. Ichiro, M. Shigenori, *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **1976**, *49*, 2294–2297.
- [284] S. Ichiro, O. Shigeru, *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **1983**, *56*, 643–644.
- [285] E. S. Bacon, D. H. Richardson, *J. Chem. Soc.* **1932**, 884–888.

- [286] H. E. Bigelow, A. Palmer, *Organic Syntheses* **1931**, *11*, 16.
- [287] R. F. Nystrom, W. G. Brown, *Journal of the American Chemical Society* **1948**, *70*, 3738–3740.
- [288] S. Sahu, L. R. Widger, M. G. Quesne, S. P. de Visser, H. Matsumura, P. Moënne-Loccoz, M. A. Siegler, D. P. Goldberg, *Journal of the American Chemical Society* **2013**, *135*, 10590–10593.
- [289] M. Kaiser, S. P. Leitner, C. Hirtenlehner, M. List, A. Gerisch, U. Monkowius, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 14749–14756.
- [290] M. Nettekoven, C. Jenny, *Organic Process Research & Development* **2003**, *7*, 38–43.
- [291] P. Fatás, E. Longo, F. Rastrelli, M. Crisma, C. Toniolo, A. I. J. Carlos, Cativiela, A. Moretto, *Chemistry a European Journal* **2011**, *17*, 12606–12611.
- [292] Z. B. Alfassi, S. Mosseri, P. Neta, *The Journal of Physical Chemistry* **1989**, *93*, 1380–1385.
- [293] G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stiltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2010**, *29*, 2176–2179.
- [294] J. García-Amorós, D. Velasco, *Beilstein Journal of Organic Chemistry* **2012**, *8*, 1003–1017.
- [295] I. Lautenschläger, Bachelorarbeit, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, **2014**.
- [296] A.-C. Schnoor, Diss., Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, **2015**.
- [297] I. D. Kostas, *Journal of Organometallic Chemistry* **2001**, *626*, 221–226.
- [298] K. K. Hii, M. Thornton-Pett, *Organometallics* **1999**.
- [299] D. Mandon, A. Machkour, S. Goetz, R. Welter, *Inorganic Chemistry* **2002**, *41*, 5364–5372.
- [300] K. L. Fillman, E. A. Bielinski, T. J. Schmeier, J. C. Nesvet, T. M. Woodruff, C. J. Pan, *Inorganic Chemistry* **2014**, *53*, 6066–6072.
- [301] W. von Osten, „Aktuelle Arbeiten“, **2014**.
- [302] J. N. Hamann, M. Rolff, F. Tuzek, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 3251–3258.
- [303] E. Hrishikesan, P. Kannan, *Inorganic Chemistry Communications* **2013**, *37*, 21–25.
- [304] F. D. Lange, Protokoll zum Praktikum im Rahmen des Moduls chem1004A, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, **2014**.
- [305] K. D. Fischer, Protokoll zum F3-Praktikum, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, **2016**.
- [306] M. M. da Mota, J. Rodgers, S. M. Nelson, *J. Chem. Soc. A* **1969**, 2036–2044.
- [307] T. Shioiri, K. Ninomiya, S. Yamada, *Journal of the American Chemical Society* **1972**, *94*, 6203–6205.
- [308] X. Kurdyukov, Bachelorarbeit, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, **2015**.
- [309] N. M. F. Carvalho, A. H. Jr., A. J. Bortoluzzi, V. Drago, O. A. C. Antunes, *Inorganica Chimica Acta* **2006**, *359*, 90–98.
- [310] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865–3868.

- [311] A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs, *The Journal of Chemical Physics* **1992**, *97*, 2571–2577.
- [312] A. D. Becke, *The Journal of Chemical Physics* **1993**, *98*, 5648–5652.
- [313] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785–789.
- [314] F. Weigend, M. Häser, H. Patzelt, R. Ahlrichs, **1998**, *294*, 143–152.
- [315] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297–3305.
- [316] R. H. Holm, *Journal of the American Chemical Society* **1960**, *82*, 5632–5636.
- [317] R. H. Holm, *Journal of the American Chemical Society* **1961**, *83*, 4683–4690.

# A Abkürzungsverzeichnis

Die folgenden Abkürzungen wurden in dieser Arbeit verwendet:

---

angstrom	Ångström
Abb.	Abbildung
abs.	absolut
acpn	<i>N,N'</i> -Bis(acetylaceton)-1,3-propylendiimin
acpnOH	<i>N,N'</i> -Bis(acetylaceton)-2-hydroxy-1,3-propylendiimin
arom.	aromatische
Benz	Benzyl
ber.	berechnet
bipy	2,2'-Bipyridin
BOC	<i>tert</i> -Butoxycarbonyl
br	broad (Schwingungsspektroskopie, NMR)
bzw.	beziehungsweise
CEST	Chemical-Exchange Saturation Transfer
CISSS	Coordination-Induced Spin-State Switching
CT	Computer Tomographie
Cyclen	1,4,7,10-Tetraazacyclododecan
d	Dublett (NMR)
d	Tag
DBU	1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en
DC	Dünnschichtchromatographie
DCM	Dichlormethan
dd	Dublett vom Dublett
dest.	destilliert
Deform.	Deformationsschwingung
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DMSO	Dimethylsulfoxid
DMF	<i>N,N'</i> -Dimethylformamid
DPz	Dipyrazol
DPA	Dipicolylamin
E	Energie
EE	Essigsäureethylester
EI	Elektronenstoßionisation
EST	Equilibrium Speciation Tool
<i>et al.</i>	et alii
EtOH	Ethanol
Fa.	Firma
Fe	Eisen

---

---

FIR	Ferninfrarot
FT	Fourier-Transform
g	Gramm
Gd	Gadolinium
gef.	gefunden
ges.	gesättigt
h	Stunden
$h$	Planksches Wirkungsquantum
HS	High-Spin
HF	Hochfrequenz
HR-MS	High-Resolution Mass Spectrometry (hochaufgelöste Massenspektrometrie)
Hz	Hertz
im	Imidazol
i. Vak.	im Vakuum
IR	Infrarot
ISC	Intersystem-Crossing
$J$	Kopplungskonstante
K	Kelvin
$k_B$	Boltzmann-Konstante
konz.	konzentriert
L	Ligand
LED	light-emitting diode (Lichtemittierende Diode)
LD-CISSS	Light-Driven Coordination-Induced Spin-State Switching
LD-LISC	Ligand-Driven Light-Induced Spin Change
LIESST	Light-Induced Excited Spin State Trapping
Lit.	Literatur
LM	Lösungsmittel
LS	Low-Spin
Lsg.	Lösung
m	Multiplett (NMR)
m	medium (Schwingungsspektroskopie)
$m$	meta
M	Molarität
MeOH	Methanol
mg	Milligramm
MHz	Megahertz
min	Minuten
mL	Millimeter
MLCT	Metal-to-ligand-Charge-Transfer
mm	Millimeter
mM	Millimolarität
MOF	metal-organic framework (metallorganische Gerüststrukturen)
MPIO	micro paramagnetic iron oxid nanoparticles (Mikro-Eisenoxid-Nanopartikel)

---

---

MRI	Magnetic Resonance Imaging
MRT	Magnetresonanztomographie
MS	Massenspektrometrie
ms	Millisekunden
msbpy	4-Methyl-4'-styryl-2,2'-bipyridin
NEXAFS	Near-Edge-X-ray-Absorption Fine Structure (Röntgen-Nahkant-Absorptions-Spektroskopie)
Ni	Nickel
NIR	Nahinfrarot
nm	Nanometer
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
<i>o</i>	ortho
OMs	Mesylat
org.	organische
OTf	Triflat
OTs	Tosylat
p	Pentett (NMR)
<i>p</i>	para
p. a.	per analysis
PARACEST	Paramagnetic Chemical-Exchange Saturation Transfer
PDL	Photo-Dissociable Ligand (photodissoziierbarer Ligand)
PEG	Polyethylenglycol
Ph	Phenyl
pm	Picometer
PMMA	Polymethylmethacrylat
ppm	parts per million
ptz	Pentetrazol
Py	Pyridin
q	quartät (NMR)
q	Quartett (NMR)
quant.	quantitativ
Raumtemp.	Raumtemperatur
RES	Reticuloendotheliales System
$R_f$	Retentionsfaktor
RT	Raumtemperatur
s	Sekunde
s	Singulett (NMR)
s	sharp (Schwingungsspektroskopie)
s.	siehe
Salen	<i>N,N'</i> -Bis(salicyliden)ethylendiamine
Salpn	<i>N,N'</i> -Bis-salicyliden-1,3-propylendiimin
SCO	Spincrossover
SPIO	super paramagnetic iron oxide nanoparticles (Superparamagnetische Eisenoxid-Nanopartikel)
stypy	Styrylpyridin
T	Temperatur

---

T	Tesla
t	Zeit
t	Triplett (NMR)
Tab.	Tabelle
<i>t</i> Bu	<i>tert</i> -Butyl
TCM	Trichlormethan/Chloroform
td	Triplett vom Dublett
TEA	Triethylamin
TFA	Trifluoroacetic acid (Trifluoressigsäure)
TMS	Tetramethylsilan
THF	Tetrahydrofuran
TPC	Tetraphenylchlorinat
TPIB	Tetraphenylisobakteriochlorinat
TPP	Tetraphenylporphyrinat
Val.	Valenzschwingung
USPIO	Ultra small super paramagnetic iron oxide nanoparticles (Ul- trakleine superparamagnetische Eisenoxid-Nanopartikel)
UV/vis	Ultraviolett/visible
Verd.	Verdünnung
w	weak (Schwingungspektroskopie)
wässr.	wässrige
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy (Röntgenphotoelektro- nenspektroskopie)
z. B.	zum Beispiel

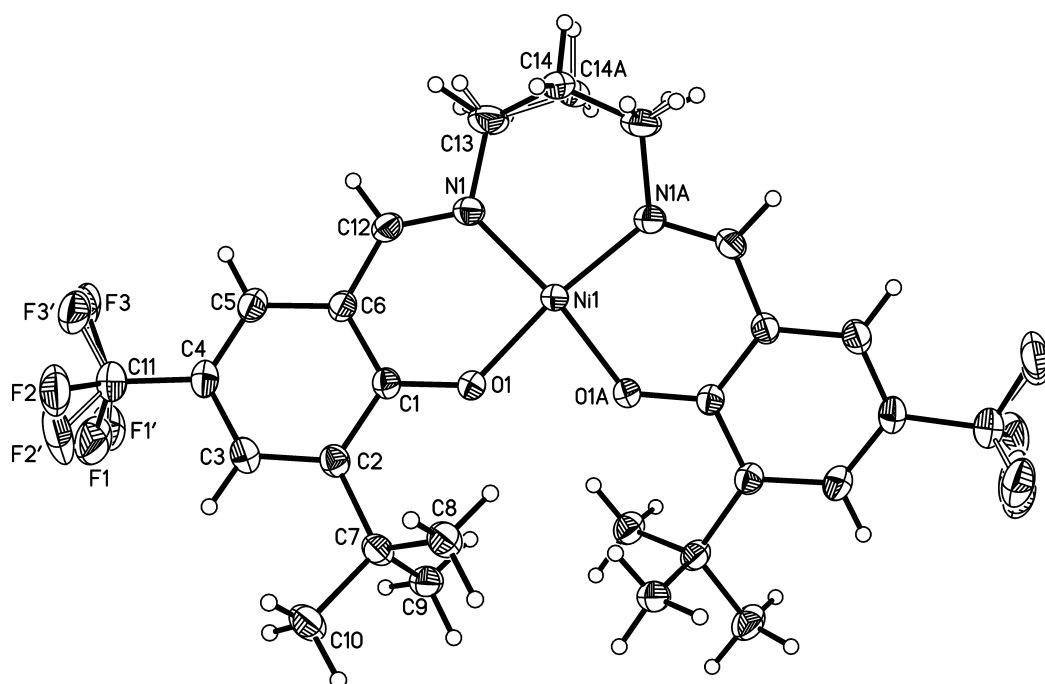


## B Kristallographischer Anhang

### B.1 *N,N'*-Bis(3-*tert*-butyl-5-trifluoromethylsalicyliden)-1,3-propylen-diiminickel(II) (3)

Die Daten wurden mit Hilfe eines STOE Imaging Plate Systems (IPDS-2) mit MoK $\alpha$ -Strahlung und einer Korrektur für Absorption mittels X-Red und X-Shape als Teil des Programmpakets X-Area (Tmin/max: 0.7607/0.9260) aufgenommen. Die Struktur wurde mit direkten Methoden unter Verwendung von SHELXS-97 aufgeklärt und gegen F<sup>2</sup> mit SHELXL-2014 verfeinert. Alle nicht-wasserstoff Atome wurden anisotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden mit idealisierter Geometrie (Methyl-Wasserstoffatomen wurde erlaubt zu rotieren aber nicht zu kippen) mit einem riding model positioniert. Die Fluor-Atome wurden in zwei Orientierungen ungeordnet und mit einem split model (sof: 60:40) mit schwachen Beschränkungen für die Bindungslängen und die Komponenten der anisotropen Auslenkungsparameter (SADI und DELU) verfeinert. Der Komplex befindet sich auf einer 2-fachen Rotationsachse, weshalb ein Kohlenstoffatom auf Grund der Symmetrie ungeordnet ist. Daher wurde die Struktur in der Raumgruppe C2 und Cc verfeinert, allerdings blieb die Unordnung konstant und es wurden Flack-x-Parameter von nahezu 0.5 erhalten. Insofern wurde die Raumgruppe C2/c ausgewählt.

Comments: A numerical absorption correction was performed (Tmin/max: 0.7607/0.9260). All non-hydrogen atoms were refined anisotropic. The H atoms were positioned with idealized geometry (methyl H atoms allowed to rotate but not to tip) and refined isotropic with  $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.2 U_{\text{eq}}(\text{C})$  (1.5 for methyl H atoms) using a riding model. The F atoms are disordered in two orientations and were refined using a split model (sof: 60:40) with soft restraints for the bond lengths and for the components of the anisotropic displacement parameters (SADI and DELU). The complex is located on a 2-fold rotation axis and therefore, one C atom is disordered because of symmetry. Therefore, the structure was also refined in space group C2 and Cc but the disordering remain constant and Flack x-parameters very close to 0.5 were obtained. Therefore, space group C2/c were selected.


 Abb. B.1: Einkristallstruktur von  $[\text{Ni}(\text{salpn}t\text{BuCF}_3)] \mathbf{3}$ .

 Tab. B.1: Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ). U(eq) ist definiert als Drittel der Spur des orthog.  $U_{ij}$ -Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Ni(1)	0	5132(1)	7500	33(1)
O(1)	889(1)	5759(1)	7161(2)	38(1)
C(1)	1738(2)	5774(1)	6597(2)	36(1)
C(2)	2379(2)	6310(1)	6608(2)	39(1)
C(3)	3187(2)	6306(1)	5864(3)	44(1)
C(4)	3408(2)	5811(1)	5119(3)	46(1)
C(5)	2857(2)	5291(1)	5181(3)	44(1)
C(6)	2034(2)	5266(1)	5935(2)	38(1)
C(7)	2141(2)	6875(1)	7349(2)	43(1)
C(8)	2130(2)	6745(1)	8895(3)	48(1)
C(9)	970(2)	7124(1)	6449(3)	49(1)
C(10)	3057(3)	7354(1)	7441(3)	60(1)
C(11)	4229(3)	5865(1)	4265(4)	63(1)
F(1)	4045(7)	6289(4)	3392(9)	106(3)
F(2)	5328(5)	5931(2)	5170(8)	89(2)
F(3)	4308(10)	5356(5)	3558(11)	69(2)
F(1')	3658(9)	6201(6)	2946(11)	71(2)
F(2')	5104(9)	6225(4)	4800(11)	101(3)
F(3')	4548(15)	5404(6)	3787(17)	78(3)
C(12)	1523(2)	4708(1)	6016(3)	42(1)
N(1)	770(2)	4569(1)	6663(2)	40(1)

B.1 *N,N'*-Bis(3-*tert*-butyl-5-trifluoromethylsalicyliden)-1,3-propylen-diiminickel(II) (**3**)

**Tab. B.1:** Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ).  $U(\text{eq})$  ist definiert als Drittel der Spur des orthog.  $U_{ij}$ -Tensors.

	x	y	z	U(eq)
C(13)	514(3)	3928(1)	6571(4)	65(1)
C(14)	359(4)	3708(2)	912(5)	40(1)

**Tab. B.2:** Bindungslängen ( $\text{\AA}$ ) und Bindungswinkel ( $^\circ$ ) der Kristallstruktur von  $[\text{Ni}(\text{salpntBuCF}_3)]$  **3**.

Ni(1)-O(1A)	1.8712(15)	Ni(1)-N(1A)	1.9009(19)
Ni(1)-O(1)	1.8712(15)	Ni(1)-N(1)	1.9010(18)
O(1A)-Ni(1)-O(1)	81.54(9)	O(1A)-Ni(1)-N(1)	165.30(7)
O(1A)-Ni(1)-N(1A)	92.65(7)	O(1)-Ni(1)-N(1)	92.65(7)
O(1)-Ni(1)-N(1A)	165.30(7)	N(1A)-Ni(1)-N(1)	96.01(11)
O(1)-C(1)	1.306(3)	C(7)-C(10)	1.537(3)
C(1)-C(6)	1.415(3)	C(11)-F(3')	1.250(16)
C(1)-C(2)	1.438(3)	C(11)-F(1)	1.255(9)
C(2)-C(3)	1.384(3)	C(11)-F(2')	1.315(9)
C(2)-C(7)	1.535(3)	C(11)-F(3)	1.359(10)
C(3)-C(4)	1.402(3)	C(11)-F(2)	1.369(7)
C(4)-C(5)	1.364(3)	C(11)-F(1')	1.472(12)
C(4)-C(11)	1.482(4)	C(12)-N(1)	1.296(3)
C(5)-C(6)	1.407(3)	N(1)-C(13)	1.478(3)
C(6)-C(12)	1.419(3)	C(13)-C(14)	1.458(5)
C(7)-C(8)	1.534(3)	C(14)-C(13A)	1.395(5)
C(7)-C(9)	1.535(4)	C(2)-C(7)-C(10)	112.2(2)
O(1)-C(1)-C(6)	120.62(19)	C(9)-C(7)-C(10)	107.9(2)
O(1)-C(1)-C(2)	120.99(19)	F(3')-C(11)-F(2')	110.9(9)
C(6)-C(1)-C(2)	118.4(2)	F(1)-C(11)-F(3)	109.3(6)
C(3)-C(2)-C(1)	117.4(2)	F(1)-C(11)-F(2)	107.0(5)
C(3)-C(2)-C(7)	120.9(2)	F(3)-C(11)-F(2)	102.2(6)
C(1)-C(2)-C(7)	121.68(19)	F(3')-C(11)-F(1')	103.0(9)
C(2)-C(3)-C(4)	123.4(2)	F(2')-C(11)-F(1')	98.0(7)
C(5)-C(4)-C(3)	119.5(2)	F(3')-C(11)-C(4)	118.4(9)
C(5)-C(4)-C(11)	121.2(2)	F(1)-C(11)-C(4)	115.4(5)
C(3)-C(4)-C(11)	119.3(2)	F(2')-C(11)-C(4)	115.5(5)
C(4)-C(5)-C(6)	119.6(2)	F(3)-C(11)-C(4)	112.1(6)
C(5)-C(6)-C(1)	121.5(2)	F(2)-C(11)-C(4)	110.0(4)
C(5)-C(6)-C(12)	117.1(2)	F(1')-C(11)-C(4)	108.0(6)
C(1)-C(6)-C(12)	121.4(2)	N(1)-C(12)-C(6)	128.9(2)
C(8)-C(7)-C(2)	111.01(19)	C(12)-N(1)-C(13)	112.0(2)
C(8)-C(7)-C(9)	110.3(2)	C(14)-C(13)-N(1)	111.2(3)
C(2)-C(7)-C(9)	108.15(18)	C(13A)-C(14)-C(13)	121.1(3)
C(8)-C(7)-C(10)	107.3(2)	-	-

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:  $-x,y,-z+3/2$ 
**Tab. B.3:** Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ). Der anisotrope Auslenkungsfaktorexponent hat die Form:  $-2\pi^2[h^2a^*^2U^{11} + \dots + 2hka^*b^*U^{12}]$ .

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Ni(1)	37(1)	28(1)	36(1)	0	15(1)	0
O(1)	41(1)	35(1)	43(1)	-4(1)	20(1)	-1(1)
C(1)	36(1)	39(1)	34(1)	0(1)	13(1)	-2(1)
C(2)	40(1)	42(1)	36(1)	-1(1)	13(1)	-4(1)
C(3)	40(1)	52(1)	44(1)	0(1)	16(1)	-8(1)
C(4)	39(1)	58(1)	48(1)	2(1)	22(1)	2(1)
C(5)	43(1)	48(1)	46(1)	-2(1)	20(1)	5(1)
C(6)	38(1)	39(1)	40(1)	1(1)	16(1)	4(1)
C(7)	54(1)	39(1)	41(1)	-6(1)	22(1)	-13(1)
C(8)	59(1)	48(1)	41(1)	-7(1)	21(1)	-12(1)
C(9)	64(2)	38(1)	50(1)	1(1)	26(1)	1(1)
C(10)	77(2)	53(1)	61(2)	-15(1)	37(1)	-28(1)
C(11)	60(2)	66(2)	76(2)	0(2)	42(2)	-1(1)
F(1)	128(6)	96(4)	136(7)	51(5)	103(5)	37(4)
F(2)	58(2)	104(4)	125(4)	-34(3)	55(3)	-24(3)
F(3)	65(4)	89(3)	70(3)	-24(2)	46(2)	-8(2)
F(1')	71(4)	94(5)	58(3)	18(3)	36(3)	2(3)
F(2')	78(5)	149(7)	100(5)	-38(6)	62(4)	-59(5)
F(3')	79(7)	78(5)	102(7)	18(5)	63(5)	16(5)
C(12)	50(1)	36(1)	43(1)	-3(1)	20(1)	6(1)
N(1)	49(1)	32(1)	43(1)	-1(1)	18(1)	-2(1)
C(13)	104(2)	32(1)	73(2)	-10(1)	45(2)	-8(1)
C(14)	47(2)	30(2)	43(2)	0(2)	13(2)	4(2)

**Tab. B.4:** Wasserstoffkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ).

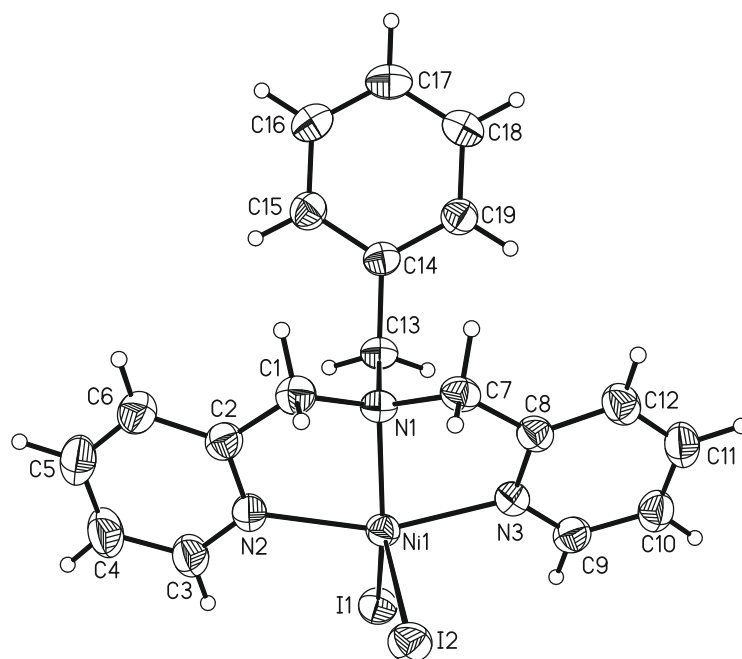
	x	y	z	U(eq)
H(3)	3614	6658	5858	53
H(5)	3027	4948	4719	53
H(8A)	1551	6441	8876	72
H(8B)	1939	7108	9327	72
H(8C)	2892	6604	9469	72
H(9A)	365	6831	6404	73
H(9B)	994	7211	5471	73
H(9C)	804	7487	6899	73
H(10A)	2892	7699	7959	90
H(10B)	3042	7472	6465	90
H(10C)	3821	7197	7959	90
H(12)	1767	4393	5528	50
H(13A)	-196	3854	5765	78

**Tab. B.4:** Wasserstoffkoordinaten (x104) und isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ).

	x	y	z	U(eq)
H(13B)	1155	3712	6366	78
H(13C)	1234	3721	7102	78
H(13D)	332	3811	5545	78
H(14A)	244	3275	7802	48
H(14B)	1097	3770	8680	48

## B.2 [NiI<sub>2</sub>(DPAbenz)] (40)

Es wurde eine numerische Absorptionskorrektur angewendet (Tmin/max: 0.4577/0.6438). Alle nicht-wasserstoff Atome wurden anisotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden mit einer idealisierten Geometrie positioniert und isotrop mit  $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.2 U_{\text{eq}}(\text{C})$  mittels eines riding model verfeinert.

**Abb. B.2:** Kristallstruktur von [NiI<sub>2</sub>(DPAbenz)] (40).**Tab. B.5:** Kristallstrukturdaten und Strukturverfeinerung von [NiI<sub>2</sub>(DPAbenz)] (40).

Identification code	felix133
Empirical formula	C <sub>19</sub> H <sub>19</sub> I <sub>2</sub> N <sub>3</sub> Ni
Formula weight	601.88
Temperature	170(2) K
Wavelength	0.710 73 $\text{\AA}$
Crystal system	Monoclinic

**Tab. B.5:** Kristallstrukturdaten und Strukturverfeinerung von [NiI<sub>2</sub>(DPA benz)] (40).

Space group	$P2 : 1/n$
Unit cell dimensions	$a = 12.1578(3) \text{ \AA} \quad \alpha = 90^\circ$ $b = 13.5535(2) \text{ \AA} \quad \beta = 95.948(2)^\circ$ $c = 12.4645(3) \text{ \AA} \quad \gamma = 90^\circ$
Volume	$2042.85(8) \text{ \AA}^3$
Z	4
Density (calculated)	$1.957 \text{ Mg/m}^3$
Absorption coefficient	$3.979 \text{ mm}^{-1}$
F(000)	1152
Crystal size	$0.07 \times 0.10 \times 0.13 \text{ mm}^3$
Theta range for data collection	$2.226 \rightarrow 29.003^\circ$
Index ranges	$-16 \leq h \leq 16, -18 \leq k \leq 17, -17 \leq l \leq 17$
Reflections collected	38353
Independent reflections	5424 [R(int) = 0.0466]
Completeness to theta = 25.242°	100.0 %
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	5424 / 0 / 227
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.074
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0327, wR2 = 0.0804
R indices (all data)	R1 = 0.0374, wR2 = 0.0829
Extinction coefficient	0.00253(18)
Largest diff. peak and hole	0.827 and -0.700 e.Å <sup>-3</sup>

**Tab. B.6:** Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ). U(eq) ist definiert als Drittel der Spur des orthog.  $U_{ij}$ -Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Ni(1)	8121(1)	6646(1)	6978(1)	29(1)
I(1)	9563(1)	5193(1)	6996(1)	39(1)
I(2)	9050(1)	8398(1)	7141(1)	39(1)
N(1)	6448(2)	6944(2)	6822(2)	29(1)
C(1)	6151(3)	7319(2)	7855(3)	34(1)
C(2)	6759(3)	6757(2)	8762(3)	35(1)
N(2)	7776(2)	6441(2)	8581(2)	35(1)
C(3)	8387(3)	5981(3)	9380(3)	45(1)
C(4)	8020(4)	5802(4)	10380(3)	54(1)
C(5)	6968(4)	6105(3)	10552(3)	52(1)
C(6)	6331(3)	6589(3)	9738(3)	43(1)
C(7)	6248(3)	7661(2)	5936(3)	32(1)
C(8)	6891(3)	7354(2)	5027(3)	32(1)
N(3)	7823(2)	6837(2)	5315(2)	30(1)
C(9)	8452(3)	6562(3)	4548(3)	37(1)
C(10)	8179(3)	6794(3)	3474(3)	41(1)
C(11)	7213(3)	7313(3)	3180(3)	44(1)

**Tab. B.6:** Atomkoordinaten ( $x10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 x10^3$ ). U(eq) ist definiert als Drittel der Spur des orthog.  $U_{ij}$ -Tensors.

	x	y	z	U(eq)
C(12)	6562(3)	7598(3)	3965(3)	40(1)
C(13)	5934(2)	5954(2)	6548(3)	31(1)
C(14)	4695(3)	5946(2)	6317(3)	32(1)
C(15)	4019(3)	5717(3)	7118(3)	37(1)
C(16)	2878(3)	5675(3)	6878(3)	42(1)
C(17)	2406(3)	5864(3)	5848(3)	43(1)
C(18)	3062(3)	6081(3)	5040(3)	39(1)
C(19)	4201(3)	6117(2)	5270(3)	35(1)

**Tab. B.7:** Bindungslängen ( $\text{\AA}$ ) und Bindungswinkel ( $^\circ$ ) der Kristallstruktur von [NiI<sub>2</sub>(DPAbenz)] (40).

Ni(1)-N(1)	2.063(2)	N(2)-Ni(1)-I(2)	99.90(8)
Ni(1)-N(3)	2.082(3)	N(1)-Ni(1)-I(1)	142.75(7)
Ni(1)-N(2)	2.102(3)	N(3)-Ni(1)-I(1)	98.56(7)
N(1)-Ni(1)-N(3)	79.24(10)	N(2)-Ni(1)-I(1)	95.23(8)
N(1)-Ni(1)-N(2)	79.84(11)	I(2)-Ni(1)-I(1)	113.242(16)
N(3)-Ni(1)-N(2)	158.56(11)	C(2)-N(2)-Ni(1)	113.2(2)
N(1)-Ni(1)-I(2)	103.96(7)	C(9)-N(3)-Ni(1)	128.5(2)
N(3)-Ni(1)-I(2)	89.65(7)	C(8)-N(3)-Ni(1)	112.7(2)
C(1)-N(1)-Ni(1)	108.42(19)	C(12)-C(8)-C(7)	122.3(3)
C(7)-N(1)-Ni(1)	106.57(18)	C(9)-N(3)-C(8)	118.7(3)
C(13)-N(1)-Ni(1)	103.24(18)	N(3)-C(9)-C(10)	122.1(3)
C(3)-N(2)-Ni(1)	128.4(2)	C(9)-C(10)-C(11)	118.9(3)
C(1)-N(1)-C(7)	113.2(3)	C(12)-C(11)-C(10)	119.3(3)
C(1)-N(1)-C(13)	112.0(2)	C(11)-C(12)-C(8)	118.8(3)
C(7)-N(1)-C(13)	112.7(2)	C(14)-C(13)-N(1)	115.8(3)
N(1)-C(1)-C(2)	109.9(3)	C(15)-C(14)-C(19)	118.6(3)
N(2)-C(2)-C(6)	121.8(3)	C(15)-C(14)-C(13)	121.2(3)
N(2)-C(2)-C(1)	115.2(3)	C(19)-C(14)-C(13)	120.1(3)
C(6)-C(2)-C(1)	123.0(3)	C(16)-C(15)-C(14)	120.3(3)
C(3)-N(2)-C(2)	118.2(3)	C(17)-C(16)-C(15)	120.3(3)
N(2)-C(3)-C(4)	123.1(4)	C(16)-C(17)-C(18)	120.3(3)
C(5)-C(4)-C(3)	118.4(4)	C(17)-C(18)-C(19)	119.8(3)
C(6)-C(5)-C(4)	119.1(4)	C(18)-C(19)-C(14)	120.7(3)
C(5)-C(6)-C(2)	119.3(4)	N(3)-C(8)-C(12)	122.2(3)
N(1)-C(7)-C(8)	108.9(3)	N(3)-C(8)-C(7)	115.6(3)
N(1)-C(1)	1.465(4)	N(1)-C(7)	1.472(4)
N(1)-C(13)	1.505(4)	C(1)-C(2)	1.494(5)
C(2)-N(2)	1.349(4)	C(2)-C(6)	1.391(5)
N(2)-C(3)	1.334(5)	C(3)-C(4)	1.389(5)
C(4)-C(5)	1.380(6)	C(5)-C(6)	1.377(6)
C(7)-C(8)	1.501(5)	C(8)-N(3)	1.349(4)

**Tab. B.7:** Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) der Kristallstruktur von [NiI<sub>2</sub>(DPAbenz)] (40).

Ni(1)-I(2)	2.6290(5)	Ni(1)-I(1)	2.6343(4)
C(8)-C(12)	1.382(5)	N(3)-C(9)	1.338(4)
C(9)-C(10)	1.382(5)	C(10)-C(11)	1.385(6)
C(11)-C(12)	1.377(5)	C(13)-C(14)	1.504(4)
C(14)-C(15)	1.392(4)	C(14)-C(19)	1.398(5)
C(15)-C(16)	1.389(5)	C(16)-C(17)	1.375(5)
C(17)-C(18)	1.379(5)	C(18)-C(19)	1.386(5)

**Tab. B.8:** Anisotrope Auslenkungsparameter (Å<sup>2</sup> x 10<sup>3</sup>). Der anisotrope Auslenkungsfaktorexponent hat die Form:  $-2\pi^2[h^2a^*^2U^{11} + \dots + 2hka^*b^*U^{12}]$ .

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Ni(1)	26(1)	31(1)	29(1)	0(1)	1(1)	1(1)
I(1)	34(1)	38(1)	44(1)	2(1)	4(1)	8(1)
I(2)	39(1)	36(1)	41(1)	-7(1)	3(1)	-7(1)
N(1)	25(1)	28(1)	33(1)	-1(1)	2(1)	0(1)
C(1)	34(2)	33(2)	37(2)	-5(1)	6(1)	2(1)
C(2)	35(2)	35(2)	34(2)	-4(1)	6(1)	-2(1)
N(2)	35(1)	40(2)	30(1)	1(1)	4(1)	2(1)
C(3)	44(2)	57(2)	34(2)	4(2)	2(1)	7(2)
C(4)	64(3)	64(3)	32(2)	10(2)	0(2)	6(2)
C(5)	63(3)	60(2)	35(2)	2(2)	13(2)	-2(2)
C(6)	43(2)	49(2)	39(2)	-4(2)	10(1)	-1(2)
C(7)	28(1)	30(1)	38(2)	3(1)	-1(1)	2(1)
C(8)	33(2)	30(1)	33(2)	1(1)	0(1)	-2(1)
N(3)	30(1)	30(1)	31(1)	0(1)	1(1)	0(1)
C(9)	35(2)	38(2)	38(2)	-2(1)	6(1)	-4(1)
C(10)	48(2)	43(2)	33(2)	-2(1)	8(1)	-7(2)
C(11)	56(2)	43(2)	32(2)	6(1)	1(2)	-8(2)
C(12)	44(2)	37(2)	38(2)	6(1)	-3(1)	-2(1)
C(13)	27(1)	29(1)	37(2)	-1(1)	2(1)	-1(1)
C(14)	29(1)	30(1)	36(2)	0(1)	4(1)	-1(1)
C(15)	38(2)	36(2)	37(2)	3(1)	5(1)	-2(1)
C(16)	36(2)	42(2)	48(2)	1(2)	12(1)	-3(1)
C(17)	31(2)	40(2)	56(2)	-3(2)	1(2)	-4(1)
C(18)	35(2)	39(2)	42(2)	-2(1)	-4(1)	1(1)
C(19)	35(2)	35(2)	35(2)	-3(1)	4(1)	-4(1)

**Tab. B.9:** Wasserstoffkoordinaten ( $x10^4$ ) und isotrope Auslenkungsparameter (Å<sup>2</sup> x 10<sup>3</sup>).

	x	y	z	U(eq)
H(1A)	5344	7249	7886	41
H(1B)	6340	8028	7925	41



**Tab. B.9:** Wasserstoffkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ).

	x	y	z	U(eq)
H(3)	9107	5765	9259	54
H(4)	8482	5480	10934	65
H(5)	6688	5981	11222	62
H(6)	5607	6807	9842	52
H(7A)	6484	8327	6192	39
H(7B)	5449	7686	5684	39
H(9)	9107	6195	4748	44
H(10)	8646	6601	2946	49
H(11)	7002	7470	2445	53
H(12)	5897	7957	3781	48
H(13A)	6255	5690	5909	37
H(13B)	6143	5498	7156	37
H(15)	4339	5589	7832	44
H(16)	2423	5516	7428	50
H(17)	1625	5845	5692	51
H(18)	2733	6205	4328	47
H(19)	4652	6260	4710	42



## C UV/vis-spektroskopische Untersuchungen der CISSS-Komplexe

Die UV/vis-spektroskopischen Experimente bei Raumtemperatur wurden in Chloroform sowie Dichlormethan bei einer Komplexkonzentration von ca. 0.2 mmol/L ([Ni(salpn)]) **1** = 0.229 mmol/L (TCM), 0.246 mmol/L (DCM); [Ni(salpnSbenz)] **2** = 0.293 mmol/L (TCM), 0.229 mmol/L (DCM); [Ni(salpntBuCF<sub>3</sub>)] **3** = 0.271 mmol/L (TCM), 0.227 mmol/L (DCM); [Ni(salpnCF<sub>3</sub>)] **4** = 0.223 mmol/L (TCM), 0.229 mmol/L (DCM)) durchgeführt. Für die temperaturabhängige Messung von [Ni(salpntBuCF<sub>3</sub>)] **3** in trockenem Toluol wurde bei einer Komplexkonzentration von 0.227 mmol/L und Temperaturen von 250, 260, 270, 280, 290 und 300 K gearbeitet. Der paramagnetische Anteil  $x_{para}$  wurde mit Hilfe der Gleichung C.1 nach SCHENKER *et al.* [267] bestimmt.

$$x_{para} = \frac{OD_{\lambda(Py=0)}}{OD_{\lambda(Py=0)} - OD_{\lambda(Py \rightarrow \infty)}} \left( 1 - \frac{OD_{\lambda(Py)}}{OD_{\lambda(Py=0)}} \right) \quad (C.1)$$

Dabei wurde die optische Dichte  $OD$  am  $\epsilon$ orbanzmaximum der diamagnetischen Spezies (**1**  $\lambda$  = 419 nm (TCM), 418 nm (DCM); **2**  $\lambda_{TCM}$  = 423 nm,  $\lambda_{DCM}$  = 420 nm; **3**  $\lambda_{TCM}$  = 418 nm,  $\lambda_{DCM}$  = 416 nm,  $\lambda_{Tol}$  = 420 nm; **4**  $\lambda_{TCM}$  = 411 nm,  $\lambda_{DCM}$  = 410 nm). Die anschließende Bestimmung der Assoziationskonstanten erfolgte mit Hilfe der Excel-Addins Equilibrium Speciation Tool (EST). [268] Die Titrations bei Raumtemperatur wurden zudem mittels linearisierter Auftragungen ausgewertet (Kapitel E)

### C.1 Temperaturabhängige UV/vis-spektroskopische Experimente von [Ni(salpntBuCF<sub>3</sub>)] **3** in Toluol mit Pyridin

**Tab. C.1:** Assoziationskonstanten von [Ni(salpntBuCF<sub>3</sub>)] in Toluol mit Pyridin.

Methode	$T / K$	$K_{1s} / L/mol$	$K_2 / L/mol$	$\beta (K_{1s} \cdot K_2) / L^2/mol^2$	$K_{dim} / L/ml$
EVANS-NMR	250	156	9.01	1401	700
	260	61.0	6.04	368	0.686
	270	36.7	4.33	159	0.407
	280	29.0	3.33	96.5	0.0101
	290	22.4	2.33	52.0	0.00100
	300	19.1	2.00	38.2	6.32E-05
	250	207	11.4	2366	2214
	260	102	6.77	692	0.631

UV/vis

**Tab. C.1:** Assoziationskonstanten von  $[\text{Ni}(\text{salpntBuCF}_3)]$  in Toluol mit Pyridin.

Methode	$T / \text{K}$	$K_{1s} / \text{L/mol}$	$K_2 / \text{L/mol}$	$\beta (K_{1s} \cdot K_2) / \text{L}^2/\text{mol}^2$	$K_{dim} / \text{L/ml}$
	270	72.6	3.76	273	0.0272
	280	45.2	3.32	150	0.00997
	290	32.2	2.22	71.4	.00102
	300	26.4	1.74	45.9	7.94E-05

**Tab. C.2:** Resultate der Pyridintitration von  $[\text{Ni}(\text{salpntBuCF}_3)]$  **3** in Toluol bei 250 K.

$c_{\text{Pyridin}}$ mol/L	$\epsilon / \text{L/mol cm @ 420 nm}$	$x_{\text{para,exp}}$	$x_{\text{para,EST}}$
0.00021	4817.22	0.00	0.03
0.00112	4406.57	0.11	0.13
0.00170	4283.48	0.15	0.19
0.00455	3196.80	0.44	0.41
0.01705	1856.92	0.81	0.78
0.03405	1628.08	0.87	0.90
0.04539	1689.52	0.85	0.93
0.06811	1127.68	1.00	0.96
0.09062	1097.07	1.01	0.98
0.11338	1177.49	0.99	0.98
0.13613	1097.38	1.01	0.99
0.15889	1184.94	0.99	0.99
0.18165	1142.44	1.00	0.99
0.20441	1155.74	1.00	0.99
0.22717	1102.49	1.01	1.00
0.27227	1026.34	1.03	1.00
0.31778	1125.48	1.00	1.00
0.36330	1103.33	1.01	1.00
0.40881	1297.42	0.96	1.00
0.45392	1243.60	0.97	1.00
		MSE	0.0011

**Tab. C.3:** Konzentration der unterschiedlichen Spezies von  $[\text{Ni}(\text{salpntBuCF}_3)]$  **3** in Toluol bei 250 K.

$c_{\text{Py}} / \text{mol/L}$	$c_M / \text{mol/L}$	$c_{\text{Komp(py)}} / \text{mol/L}$	$c_{\text{Komp(py)}_2} / \text{mol/L}$	$c_D / \text{mol/L}$
0.00021	1.375E-04	5.735E-06	1.316E-08	4.189E-05
0.00112	1.268E-04	2.861E-05	3.551E-07	3.562E-05
0.00170	1.206E-04	4.134E-05	7.799E-07	3.219E-05
0.00455	9.496E-05	8.771E-05	4.458E-06	1.997E-05
0.01705	4.243E-05	1.482E-04	2.848E-05	3.987E-06
0.03405	2.102E-05	1.473E-04	5.679E-05	9.785E-07
0.04539	1.491E-05	1.394E-04	7.175E-05	4.920E-07
0.06811	8.744E-06	1.229E-04	9.507E-05	1.693E-07

C.1 Temperaturabhängige UV/vis-spektroskopische Experimente von [Ni(salpntBuCF<sub>3</sub>)] **3**  
in Toluol mit Pyridin

**Tab. C.3:** Konzentration der unterschiedlichen Spezies von [Ni(salpntBuCF<sub>3</sub>)] **3** in Toluol bei 250 K.

$c_{Py} / \text{mol/L}$	$c_M / \text{mol/L}$	$c_{Komp(py)} / \text{mol/L}$	$c_{Komp(py)_2} / \text{mol/L}$	$c_D / \text{mol/L}$
0.09062	5.818E-06	1.089E-04	1.122E-04	7.495E-08
0.11338	4.153E-06	9.732E-05	1.255E-04	3.819E-08
0.13613	3.120E-06	8.783E-05	1.361E-04	2.156E-08
0.15889	2.433E-06	7.996E-05	1.446E-04	1.311E-08
0.18165	1.952E-06	7.336E-05	1.517E-04	8.436E-09
0.20441	1.602E-06	6.774E-05	1.577E-04	5.679E-09
0.22717	1.338E-06	6.292E-05	1.628E-04	3.965E-09
0.27227	9.778E-07	5.511E-05	1.710E-04	2.117E-09
0.31778	7.442E-07	4.897E-05	1.773E-04	1.226E-09
0.36330	5.856E-07	4.406E-05	1.824E-04	7.592E-10
0.40881	4.728E-07	4.003E-05	1.866E-04	4.950E-10
0.45392	3.904E-07	3.671E-05	1.900E-04	3.375E-10

**Tab. C.4:** Resultate der Pyridintitration von [Ni(salpntBuCF<sub>3</sub>)] **3** in Toluol bei 260 K.

$c_{Pyridin} / \text{mol/L}$	$\epsilon / \text{L/mol cm @ 420 nm}$	$x_{para,exp}$	$x_{para,EST}$
0.00021	4777.01	0.00	0.02
0.00112	4394.86	0.11	0.10
0.00170	4273.35	0.14	0.15
0.00455	3413.30	0.38	0.32
0.01705	2472.89	0.63	0.66
0.03405	1912.72	0.79	0.81
0.04539	1964.52	0.78	0.86
0.06811	1227.79	0.98	0.91
0.09062	1156.35	1.00	0.94
0.11338	1250.43	0.97	0.96
0.13613	1162.87	1.00	0.97
0.15889	1244.08	0.97	0.98
0.18165	1194.98	0.99	0.98
0.20441	1207.71	0.98	0.99
0.22717	1155.52	1.00	0.99
0.27227	1095.14	1.01	0.99
0.31778	1164.63	1.00	1.00
0.36330	1163.40	1.00	1.00
0.40881	1341.99	0.95	1.00
0.45392	1292.84	0.96	1.00
		MSE	0.0014

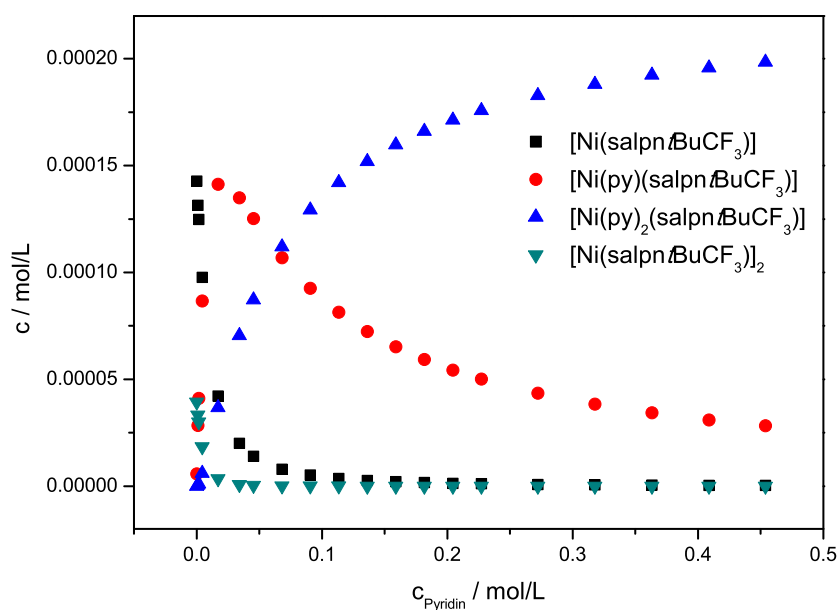


Abb. C.1: Konzentration der unterschiedlichen Spezies von  $[\text{Ni}(\text{salpn-tBuCF}_3)] \mathbf{3}$  in Toluol bei 250 K.

Tab. C.5: Konzentration der unterschiedlichen Spezies von  $[\text{Ni}(\text{salpn-tBuCF}_3)] \mathbf{3}$  in Toluol bei 260 K.

$c_{Py} / \text{mol/L}$	$c_M / \text{mol/L}$	$c_{Komp(py)} / \text{mol/L}$	$c_{Komp(py)_2} / \text{mol/L}$	$c_D / \text{mol/L}$
0.00021	2.224E-04	4.599E-06	6.298E-09	3.121E-08
0.00112	2.040E-04	2.282E-05	1.690E-07	2.626E-08
0.00170	1.937E-04	3.293E-05	3.707E-07	2.368E-08
0.00455	1.543E-04	7.061E-05	2.140E-06	1.502E-08
0.01705	7.767E-05	1.341E-04	1.532E-05	3.807E-09
0.03405	4.324E-05	1.496E-04	3.426E-05	1.180E-09
0.04539	3.231E-05	1.491E-04	4.559E-05	6.588E-10
0.06811	2.042E-05	1.416E-04	6.504E-05	2.631E-10
0.09062	1.430E-05	1.320E-04	8.074E-05	1.290E-10
0.11338	1.061E-05	1.226E-04	9.385E-05	7.099E-11
0.13613	8.212E-06	1.140E-04	1.048E-04	4.255E-11
0.15889	6.561E-06	1.063E-04	1.142E-04	2.716E-11
0.18165	5.370E-06	9.952E-05	1.222E-04	1.819E-11
0.20441	4.480E-06	9.346E-05	1.291E-04	1.267E-11
0.22717	3.798E-06	8.805E-05	1.352E-04	9.099E-12
0.27227	2.840E-06	7.893E-05	1.453E-04	5.087E-12
0.31778	2.201E-06	7.141E-05	1.535E-04	3.056E-12
0.36330	1.757E-06	6.517E-05	1.601E-04	1.947E-12
0.40881	1.435E-06	5.992E-05	1.657E-04	1.300E-12
0.45392	1.197E-06	5.549E-05	1.704E-04	9.037E-13

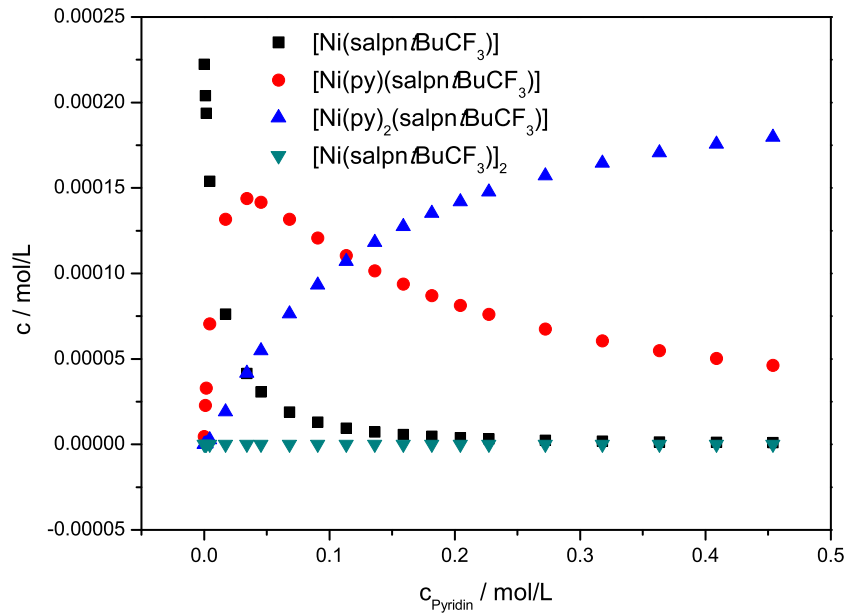
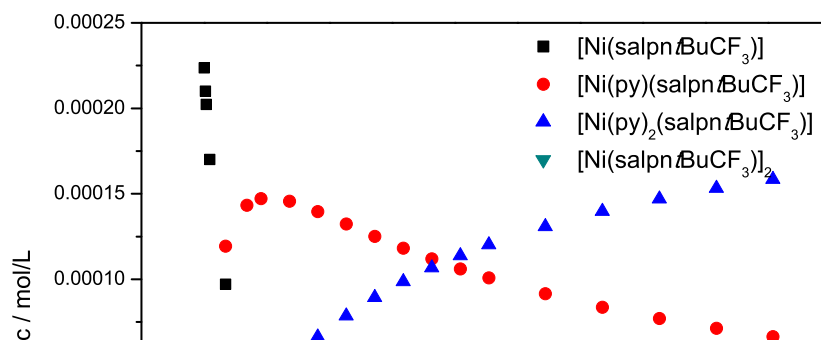


Abb. C.2: Konzentration der unterschiedlichen Spezies von  $[\text{Ni}(\text{salpn}t\text{BuCF}_3)]$  **3** in Toluol bei 260 K.

Tab. C.6: Resultate der Pyridintitration von  $[\text{Ni}(\text{salpn}t\text{BuCF}_3)]$  **3** in Toluol bei 270 K.

$c_{\text{Pyridin}}$ mol/L	$\epsilon$ / L/mol cm @ 420 nm	$x_{\text{para,exp}}$	$x_{\text{para,EST}}$
0.00021	4749.92	0.00	0.01
0.00112	4370.63	0.11	0.08
0.00170	4248.46	0.14	0.11
0.00455	3503.19	0.35	0.25
0.01705	2845.52	0.53	0.57
0.03405	2335.65	0.68	0.74
0.04539	2298.39	0.69	0.80
0.06811	1368.19	0.95	0.87
0.09062	1245.71	0.98	0.91
0.11338	1342.21	0.95	0.93
0.13613	1244.70	0.98	0.95
0.15889	1311.91	0.96	0.96
0.18165	1254.52	0.98	0.97
0.20441	1262.45	0.98	0.97
0.22717	1206.47	0.99	0.98
0.27227	1133.63	1.01	0.99
0.31778	1204.89	0.99	0.99
0.36330	1213.48	0.99	1.00
0.40881	1394.79	0.94	1.00
0.45392	1339.43	0.95	1.00
		MSE	0.0028



**Tab. C.7:** Konzentration der unterschiedlichen Spezies von  $[\text{Ni}(\text{salpntBuCF}_3)] \mathbf{3}$  in Toluol bei 270 K.

$c_{Py}$ / mol /L	$c_M$ / mol /L	$c_{Komp(py)}$ / mol /L	$c_{Komp(py)_2}$ / mol /L	$c_D$ / mol /L
0.00021	2.237E-04	3.308E-06	2.529E-09	1.359E-09
0.00112	2.102E-04	1.680E-05	6.940E-08	1.200E-09
0.00170	2.023E-04	2.456E-05	1.542E-07	1.112E-09
0.00455	1.705E-04	5.564E-05	9.391E-07	7.892E-10
0.01705	9.846E-05	1.209E-04	7.680E-06	2.632E-10
0.03405	6.019E-05	1.480E-04	1.883E-05	9.837E-11
0.04539	4.693E-05	1.540E-04	2.613E-05	5.980E-11
0.06811	3.160E-05	1.558E-04	3.970E-05	2.711E-11
0.09062	2.319E-05	1.522E-04	5.166E-05	1.461E-11
0.11338	1.787E-05	1.468E-04	6.237E-05	8.675E-12
0.13613	1.428E-05	1.409E-04	7.189E-05	5.538E-12
0.15889	1.172E-05	1.350E-04	8.039E-05	3.728E-12
0.18165	9.813E-06	1.292E-04	8.802E-05	2.615E-12
0.20441	8.353E-06	1.238E-04	9.490E-05	1.895E-12
0.22717	7.206E-06	1.187E-04	1.011E-04	1.410E-12
0.27227	5.549E-06	1.096E-04	1.119E-04	8.361E-13
0.31778	4.406E-06	1.016E-04	1.211E-04	5.271E-13
0.36330	3.588E-06	9.457E-05	1.289E-04	3.495E-13
0.40881	2.981E-06	8.843E-05	1.357E-04	2.413E-13
0.45392	2.522E-06	8.306E-05	1.415E-04	1.727E-13

**Tab. C.8:** Resultate der Pyridintitration von  $[\text{Ni}(\text{salpntBuCF}_3)] \mathbf{3}$  in Toluol bei 280 K.

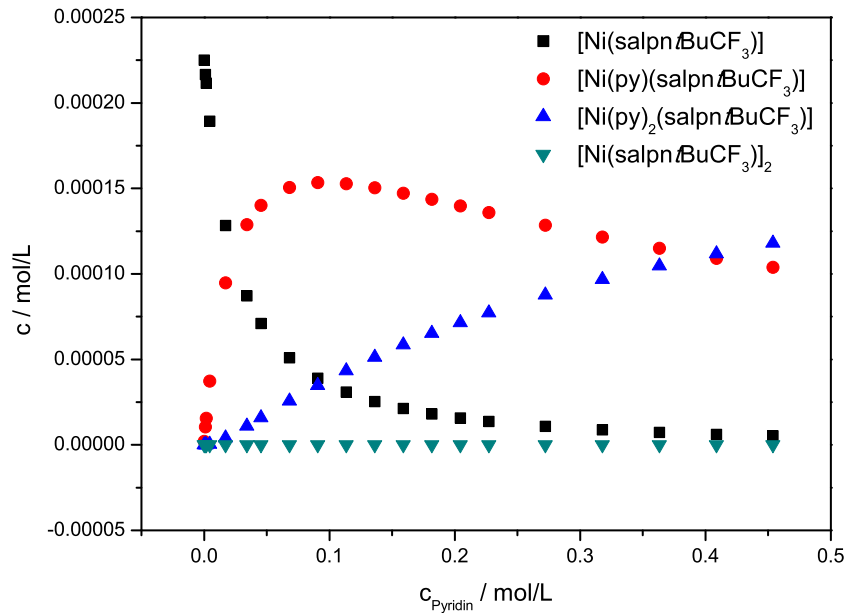
$c_{Pyridin}$ mol /L	$\epsilon$ / L/mol cm @ 420 nm	$x_{para,exp}$	$x_{para,EST}$
0.00021	4711.21	0.00	0.01
0.00112	4357.55	0.10	0.05
0.00170	4221.20	0.14	0.07
0.00455	3534.11	0.33	0.17
0.01705	3198.16	0.43	0.46
0.03405	2774.17	0.55	0.64
0.04539	2682.57	0.57	0.72
0.06811	1539.03	0.89	0.81
0.09062	1358.99	0.94	0.86
0.11338	1451.04	0.92	0.89
0.13613	1326.05	0.95	0.92
0.15889	1384.75	0.94	0.93
0.18165	1332.17	0.95	0.95
0.20441	1328.86	0.95	0.96
0.22717	1266.02	0.97	0.97
0.27227	1193.66	0.99	0.98
0.31778	1100.20	1.02	0.99
0.36330	1259.45	0.97	0.99
0.40881	1439.58	0.92	1.00



C.1 Temperaturabhängige UV/vis-spektroskopische Experimente von  $[\text{Ni}(\text{salpn}t\text{BuCF}_3)] \mathbf{3}$  in Toluol mit Pyridin

**Tab. C.8:** Resultate der Pyridintitration von  $[\text{Ni}(\text{salpn}t\text{BuCF}_3)] \mathbf{3}$  in Toluol bei 280 K.

$c_{\text{Pyridin}}$ mol/L	$\epsilon$ / L/mol cm @ 420 nm	$x_{\text{para,exp}}$	$x_{\text{para,EST}}$
0.45392	1392.11	0.94	1.00
		MSE	0.0052



**Abb. C.4:** Konzentration der unterschiedlichen Spezies von  $[\text{Ni}(\text{salpn}t\text{BuCF}_3)] \mathbf{3}$  in Toluol bei 280 K.

**Tab. C.9:** Konzentration der unterschiedlichen Spezies von  $[\text{Ni}(\text{salpn}t\text{BuCF}_3)] \mathbf{3}$  in Toluol bei 280 K.

$c_{\text{Py}}$ / mol/L	$c_M$ / mol/L	$c_{\text{Komp}(\text{py})}$ / mol/L	$c_{\text{Komp}(\text{py})_2}$ / mol/L	$c_D$ / mol/L
0.00021	2.250E-04	2.083E-06	1.417E-09	5.046E-10
0.00112	2.162E-04	1.081E-05	3.973E-08	4.661E-10
0.00170	2.109E-04	1.602E-05	8.942E-08	4.437E-10
0.00455	1.881E-04	3.837E-05	5.750E-07	3.528E-10
0.01705	1.255E-04	9.613E-05	5.408E-06	1.571E-10
0.03405	8.394E-05	1.286E-04	1.448E-05	7.025E-11
0.04539	6.776E-05	1.385E-04	2.080E-05	4.578E-11
0.06811	4.768E-05	1.464E-04	3.300E-05	2.267E-11
0.09062	3.597E-05	1.470E-04	4.412E-05	1.290E-11
0.11338	2.826E-05	1.445E-04	5.429E-05	7.960E-12
0.13613	2.290E-05	1.407E-04	6.348E-05	5.230E-12
0.15889	1.900E-05	1.363E-04	7.178E-05	3.601E-12
0.18165	1.606E-05	1.317E-04	7.931E-05	2.572E-12
0.20441	1.378E-05	1.271E-04	8.617E-05	1.892E-12
0.22717	1.196E-05	1.227E-04	9.242E-05	1.426E-12
0.27227	9.306E-06	1.144E-04	1.033E-04	8.635E-13
0.31778	7.449E-06	1.069E-04	1.127E-04	5.532E-13
0.36330	6.105E-06	1.002E-04	1.208E-04	3.717E-13

**Tab. C.9:** Konzentration der unterschiedlichen Spezies von  $[\text{Ni}(\text{salpntBuCF}_3)] \mathbf{3}$  in Toluol bei 280 K.

$c_{Py}$ / mol /L	$c_M$ / mol /L	$c_{Komp(py)}$ / mol /L	$c_{Komp(py)_2}$ / mol /L	$c_D$ / mol /L
0.40881	5.100E-06	9.419E-05	1.278E-04	2.594E-13
0.45392	4.334E-06	8.887E-05	1.339E-04	1.873E-13

**Tab. C.10:** Resultate der Pyridintitration von  $[\text{Ni}(\text{salpntBuCF}_3)] \mathbf{3}$  in Toluol bei 290 K.

$c_{Pyridin}$ mol /L	$\epsilon$ / L /mol cm @ 420 nm	$x_{para,exp}$	$x_{para,EST}$
0.00021	4670.12	0.00	0.01
0.00112	4304.57	0.10	0.04
0.00170	4188.57	0.14	0.05
0.00455	3538.25	0.32	0.13
0.01705	3392.83	0.36	0.37
0.03405	3156.50	0.43	0.56
0.04539	3035.38	0.47	0.64
0.06811	1704.58	0.85	0.74
0.09062	1500.85	0.90	0.80
0.11338	1564.97	0.89	0.85
0.13613	1426.55	0.93	0.88
0.15889	1466.14	0.91	0.90
0.18165	1406.29	0.93	0.92
0.20441	1387.70	0.94	0.94
0.22717	1321.20	0.96	0.95
0.27227	1247.17	0.98	0.97
0.31778	1285.70	0.97	0.98
0.36330	1313.05	0.96	0.99
0.40881	1477.99	0.91	0.99
0.45392	1440.02	0.92	1.00
		MSE	0.0078

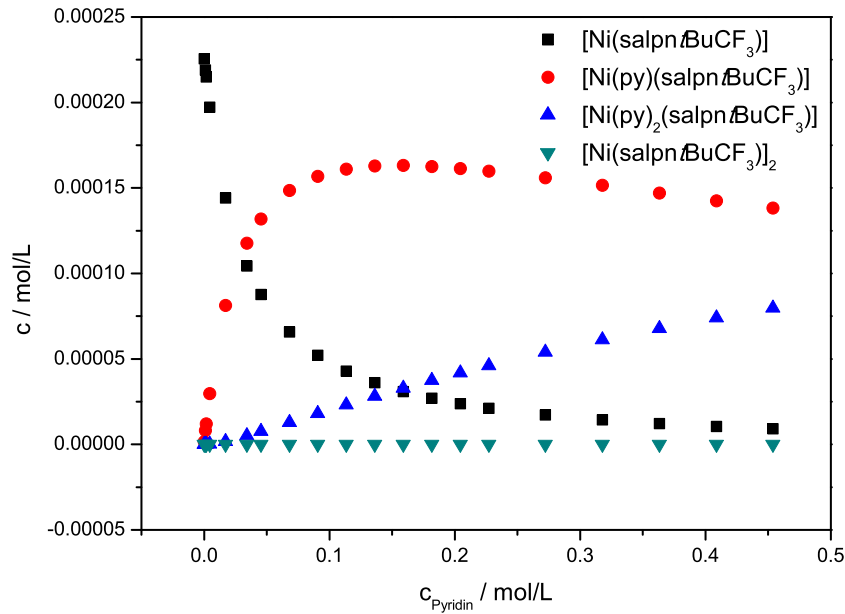


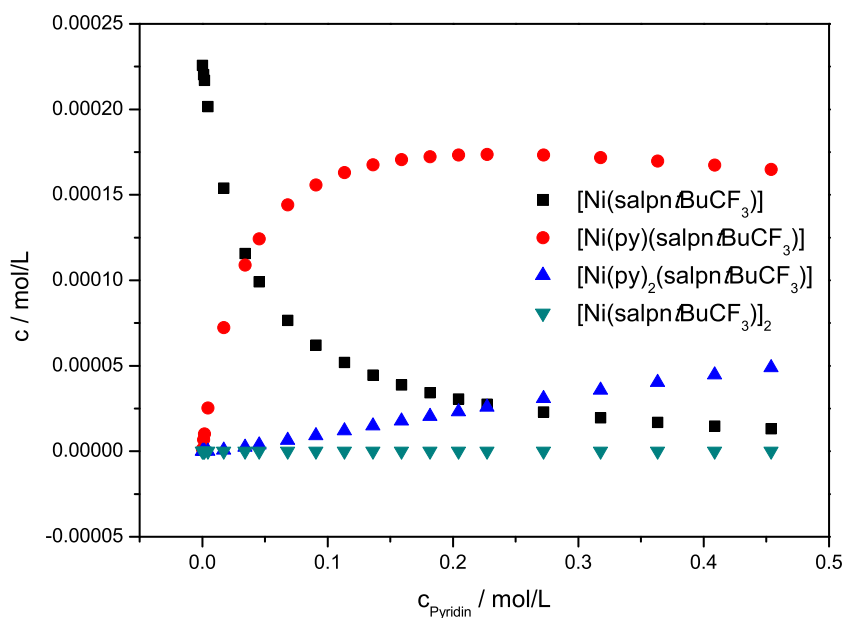
Abb. C.5: Konzentration der unterschiedlichen Spezies von  $[\text{Ni}(\text{salpn}t\text{BuCF}_3)] \mathbf{3}$  in Toluol bei 290 K.

Tab. C.11: Konzentration der unterschiedlichen Spezies von  $[\text{Ni}(\text{salpn}t\text{BuCF}_3)] \mathbf{3}$  in Toluol bei 290 K.

$c_{Py}$ / mol /L	$c_M$ / mol /L	$c_{Komp(py)}$ / mol /L	$c_{Komp(py)_2}$ / mol /L	$c_D$ / mol /L
0.00021	2.256E-04	1.492E-06	6.796E-10	5.206E-11
0.00112	2.192E-04	7.829E-06	1.926E-08	4.917E-11
0.00170	2.153E-04	1.168E-05	4.365E-08	4.745E-11
0.00455	1.979E-04	2.882E-05	2.891E-07	4.010E-11
0.01705	1.449E-04	7.915E-05	2.978E-06	2.149E-11
0.03405	1.044E-04	1.141E-04	8.582E-06	1.116E-11
0.04539	8.724E-05	1.271E-04	1.275E-05	7.788E-12
0.06811	6.457E-05	1.412E-04	2.127E-05	4.267E-12
0.09062	5.052E-05	1.471E-04	2.949E-05	2.611E-12
0.11338	4.086E-05	1.488E-04	3.736E-05	1.708E-12
0.13613	3.392E-05	1.484E-04	4.473E-05	1.177E-12
0.15889	2.872E-05	1.467E-04	5.162E-05	8.443E-13
0.18165	2.471E-05	1.443E-04	5.805E-05	6.247E-13
0.20441	2.153E-05	1.415E-04	6.406E-05	4.741E-13
0.22717	1.895E-05	1.384E-04	6.967E-05	3.675E-13
0.27227	1.510E-05	1.322E-04	7.975E-05	2.333E-13
0.31778	1.233E-05	1.260E-04	8.873E-05	1.555E-13
0.36330	1.028E-05	1.201E-04	9.669E-05	1.081E-13
0.40881	8.710E-06	1.146E-04	1.038E-04	7.764E-14
0.45392	7.495E-06	1.094E-04	1.101E-04	5.748E-14

**Tab. C.12:** Resultate der Pyridintitration von  $[\text{Ni}(\text{salpntBuCF}_3)]$  **3** in Toluol bei 300 K.

$c_{\text{Pyridin}}$ mol/L	$\epsilon$ / L/mol cm @ 420 nm	$x_{\text{para,exp}}$	$x_{\text{para,EST}}$
0.00021	4582.69	0.00	0.01
0.00112	4273.92	0.09	0.03
0.00170	4163.07	0.12	0.04
0.00455	3545.30	0.31	0.11
0.01705	3468.93	0.33	0.33
0.03405	3325.75	0.37	0.51
0.04539	3211.73	0.40	0.59
0.06811	1778.92	0.83	0.70
0.09062	1662.30	0.86	0.77
0.11338	1627.16	0.87	0.82
0.13613	1481.69	0.91	0.85
0.15889	1567.17	0.89	0.88
0.18165	1481.91	0.91	0.90
0.20441	1417.17	0.93	0.92
0.22717	1351.63	0.95	0.93
0.27227	1279.89	0.97	0.96
0.31778	1395.15	0.94	0.97
0.36330	1348.46	0.95	0.98
0.40881	1557.75	0.89	0.99
0.45392	1463.98	0.92	1.00
		MSE	0.0090


**Abb. C.6:** Konzentration der unterschiedlichen Spezies von  $[\text{Ni}(\text{salpntBuCF}_3)]$  **3** in Toluol bei 300 K.

C.2 UV/vis-spektroskopische Experimente von [Ni(salpn)] **1**, [Ni(salpnSbenz)] **2**,  
[Ni(salpntBuCF<sub>3</sub>)] **3** und [Ni(salpnCF<sub>3</sub>)] **4** bei Raumtemperatur

**Tab. C.13:** Konzentration der unterschiedlichen Spezies von [Ni(salpntBuCF<sub>3</sub>)] **3** in Toluol bei 300 K.

$c_{Py}$ / mol/L	$c_M$ / mol/L	$c_{Komp(py)}$ / mol/L	$c_{Komp(py)_2}$ / mol/L	$c_D$ / mol/L
0.00021	2.258E-04	1.224E-06	4.382E-10	4.051E-12
0.00112	2.206E-04	6.459E-06	1.248E-08	3.865E-12
0.00170	2.174E-04	9.666E-06	2.837E-08	3.753E-12
0.00455	2.027E-04	2.419E-05	1.906E-07	3.263E-12
0.01705	1.554E-04	6.956E-05	2.055E-06	1.919E-12
0.03405	1.166E-04	1.043E-04	6.160E-06	1.080E-12
0.04539	9.928E-05	1.184E-04	9.328E-06	7.830E-13
0.06811	7.561E-05	1.354E-04	1.601E-05	4.542E-13
0.09062	6.040E-05	1.440E-04	2.266E-05	2.898E-13
0.11338	4.967E-05	1.482E-04	2.919E-05	1.960E-13
0.13613	4.181E-05	1.498E-04	3.543E-05	1.389E-13
0.15889	3.583E-05	1.499E-04	4.138E-05	1.020E-13
0.18165	3.114E-05	1.489E-04	4.701E-05	7.701E-14
0.20441	2.738E-05	1.473E-04	5.235E-05	5.953E-14
0.22717	2.430E-05	1.454E-04	5.740E-05	4.691E-14
0.27227	1.963E-05	1.408E-04	6.664E-05	3.062E-14
0.31778	1.622E-05	1.358E-04	7.503E-05	2.091E-14
0.36330	1.367E-05	1.308E-04	8.261E-05	1.483E-14
0.40881	1.169E-05	1.259E-04	8.949E-05	1.085E-14
0.45392	1.014E-05	1.212E-04	9.569E-05	8.163E-15

**C.2 UV/vis-spektroskopische Experimente von [Ni(salpn)] **1**,  
[Ni(salpnSbenz)] **2**, [Ni(salpntBuCF<sub>3</sub>)] **3** und [Ni(salpnCF<sub>3</sub>)] **4**  
bei Raumtemperatur**

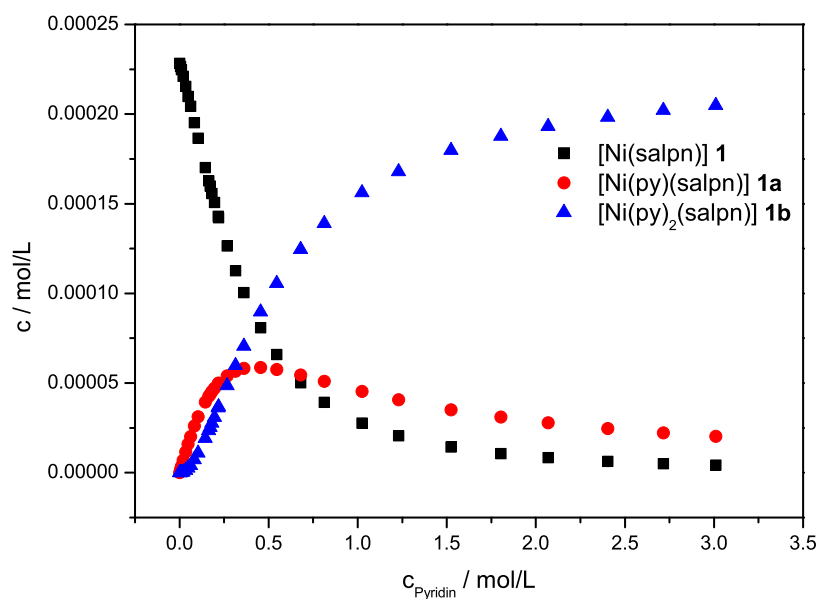
**Tab. C.14:** Assoziationskonstanten der untersuchten Komplexe **1–4**.

Komplex	$K_{1s}$ / L/mol	$K_2$ / L/mol	$\beta$ ( $K_{1s} \cdot K_2$ / L <sup>2</sup> /mol <sup>2</sup> )
Dichlormethan			
<b>1</b>	1.03	10.1	10.46
<b>2</b>	1.40	5.33	7.478
<b>3</b>	2.11	38.5	81.06
<b>4</b>	39.7	17.6	700.7
Chloroform			
<b>1</b>	1.60	3.36	5.38
<b>2</b>	1.20	1.64	1.96
<b>3</b>	1.02	20.5	20.9
<b>4</b>	15.8	21.1	334

**Tab. C.15:** Resultate der Pyridintitration von [Ni(salpn)]1 in Chloroform bei 300 K.

$c_{\text{Pyridin}}$ mol/L	$\epsilon$ / L/mol cm @ 419 nm	$x_{\text{para,exp}}$	$x_{\text{para,EST}}$
0.0000	5669.63	0.00	0.00
0.0049	5028.74	0.05	0.01
0.0099	4808.65	0.05	0.02
0.0196	4705.07	0.04	0.03
0.0338	4459.49	0.07	0.06
0.0477	4261.46	0.09	0.08
0.0614	4144.50	0.12	0.11
0.0834	4096.39	0.15	0.15
0.1046	3974.01	0.19	0.19
0.1448	3750.62	0.24	0.26
0.1638	3621.23	0.29	0.29
0.1822	3480.47	0.31	0.33
0.2172	3372.01	0.33	0.38
0.1714	3351.29	0.26	0.31
0.1955	3279.41	0.35	0.35
0.2195	3251.66	0.39	0.39
0.2672	3240.86	0.49	0.46
0.3146	3228.52	0.58	0.52
0.3616	3221.10	0.62	0.57
0.4545	5539.28	0.64	0.66
0.5460	5543.45	0.69	0.73
0.6806	5567.31	0.78	0.80
0.8122	5492.60	0.84	0.85
1.0251	5438.40	0.89	0.90
1.2303	5387.27	0.94	0.93
1.5246	5293.48	0.95	0.96
1.8038	5199.25	0.98	0.97
2.0691	5092.00	0.99	0.98
2.4028	4967.05	0.99	0.99
2.7157	4899.59	1.00	1.00
3.0096	4857.84	1.00	1.00
		MSE	0.000596

C.2 UV/vis-spektroskopische Experimente von  $[\text{Ni}(\text{salpn})]$  **1**,  $[\text{Ni}(\text{salpnSbenz})]$  **2**,  
 $[\text{Ni}(\text{salpntBuCF}_3)]$  **3** und  $[\text{Ni}(\text{salpnCF}_3)]$  **4** bei Raumtemperatur



**Abb. C.7:** Konzentrationen der unterschiedlichen Spezies von  $[\text{Ni}(\text{salpn})]$  **1** in Abhängigkeit der Pyridinkonzentration in Chloroform bei 300 K.

**Tab. C.16:** Konzentrationen der unterschiedlichen Spezies von  $[\text{Ni}(\text{salpn})]$  **1** in Abhängigkeit der Pyridinkonzentration in Chloroform bei 300 K.

$c_{\text{Py}} / \text{mol/L}$	$c_{\text{Komplex}} / \text{mol/L}$	$c_{\text{Komp(py)}} / \text{mol/L}$	$c_{\text{Komp(py)}_2} / \text{mol/L}$
0	2.283E-04	0.000E+00	0.000E+00
0.004946082	2.265E-04	1.793E-06	2.977E-08
0.009852909	2.247E-04	3.543E-06	1.172E-07
0.019550654	2.210E-04	6.915E-06	4.537E-07
0.033814263	2.155E-04	1.166E-05	1.323E-06
0.047748711	2.099E-04	1.604E-05	2.570E-06
0.061365264	2.043E-04	2.006E-05	4.132E-06
0.083382078	1.953E-04	2.605E-05	7.290E-06
0.104592416	1.865E-04	3.121E-05	1.096E-05
0.144764645	1.702E-04	3.942E-05	1.915E-05
0.163804607	1.627E-04	4.265E-05	2.344E-05
0.171405631	0.000159807	4.38248E-05	2.52095E-05
0.182194742	1.557E-04	4.539E-05	2.775E-05
0.195506535	0.000150785	4.71646E-05	3.09452E-05
0.217154206	1.430E-04	4.969E-05	3.621E-05
0.21951274	0.000142208	4.99434E-05	3.67919E-05
0.267243277	0.000126462	5.40703E-05	4.84929E-05
0.314601647	0.000112588	5.66695E-05	5.98309E-05
0.361592184	0.000100475	5.81268E-05	7.05366E-05
0.454486772	8.0812E-05	5.87635E-05	8.96314E-05
0.54596041	6.59865E-05	5.76422E-05	0.00010562
0.680577097	5.01005E-05	5.45587E-05	0.000124625
0.812174345	3.92482E-05	5.10072E-05	0.000139048

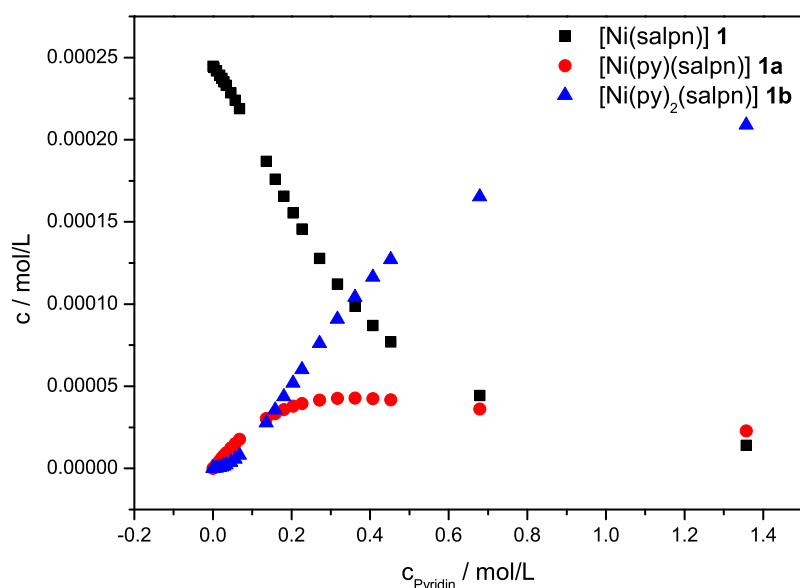
**Tab. C.16:** Konzentrationen der unterschiedlichen Spezies von [Ni(salpn)] **1** in Abhängigkeit der Pyridinkonzentration in Chloroform bei 300 K.

$c_{Py} / \text{mol/L}$	$c_{Komplex} / \text{mol/L}$	$c_{Komp(py)} / \text{mol/L}$	$c_{Komp(py)_2} / \text{mol/L}$
1.025064081	2.76805E-05	4.54058E-05	0.000156232
1.230282115	2.06603E-05	4.06767E-05	0.000167987
1.52460798	1.4398E-05	3.51306E-05	0.0001798
1.803840211	1.07318E-05	3.09822E-05	0.000187616
2.06911083	8.39583E-06	2.78034E-05	0.000193132
2.402838383	6.3935E-06	2.45881E-05	0.00019835
2.715707965	5.09889E-06	2.2163E-05	0.00020207
3.009615753	4.20864E-06	2.02735E-05	0.00020485

**Tab. C.17:** Resultate der Pyridintitration von [Ni(salpn)]**1** in Dichlormethan bei 300 K.

$c_{Pyridin} / \text{mol/L}$	$\epsilon / \text{L/mol cm @ 418 nm}$	$x_{para,exp}$	$x_{para,EST}$
0.00000	6378.45	0.00	0.00
0.00207	6292.49	0.03	0.00
0.00910	6311.16	0.03	0.01
0.01696	6301.31	0.03	0.02
0.02276	6294.48	0.03	0.03
0.02814	6202.46	0.07	0.04
0.03393	6187.20	0.07	0.05
0.04552	6210.27	0.07	0.07
0.05627	6130.98	0.10	0.09
0.06786	6177.93	0.12	0.11
0.13572	5771.40	0.24	0.26
0.15848	5545.46	0.32	0.31
0.18082	5345.88	0.40	0.36
0.20358	5430.78	0.37	0.41
0.22634	5280.58	0.43	0.46
0.27144	4985.93	0.54	0.54
0.31654	4730.86	0.64	0.61
0.36164	4727.36	0.64	0.67
0.40716	4733.38	0.64	0.72
0.45226	4181.62	0.85	0.76
0.67860	3973.74	0.93	0.89
1.35720	3797.63	1.00	1.00
		MSE	0.0012





**Abb. C.8:** Konzentrationen der unterschiedlichen Spezies von [Ni(salpn)] **1** in Abhängigkeit der Pyridinkonzentration in Dichlormethan bei 300 K.

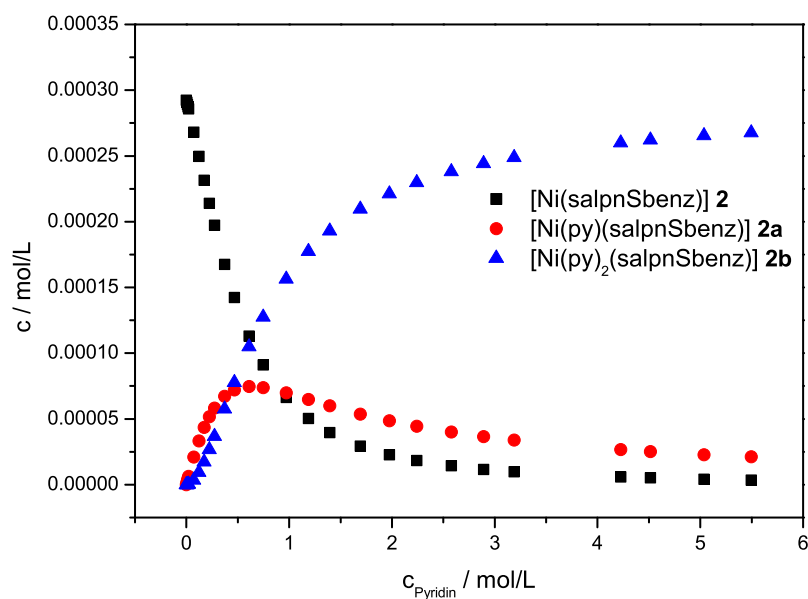
**Tab. C.18:** Konzentrationen der unterschiedlichen Spezies von [Ni(salpn)] **1** in Abhängigkeit der Pyridinkonzentration in Dichlormethan bei 300 K.

$c_{Py} / \text{mol/L}$	$c_{Komplex} / \text{mol/L}$	$c_{Komp(py)} / \text{mol/L}$	$c_{Komp(py)_2} / \text{mol/L}$
0.00000	2.458E-04	0.000E+00	0.000E+00
0.00207	2.453E-04	5.230E-07	1.098E-08
0.00910	2.433E-04	2.283E-06	2.108E-07
0.01696	2.409E-04	4.211E-06	7.248E-07
0.02276	2.389E-04	5.603E-06	1.294E-06
0.02814	2.370E-04	6.872E-06	1.961E-06
0.03393	2.348E-04	8.209E-06	2.825E-06
0.04552	2.300E-04	1.079E-05	4.981E-06
0.05627	2.253E-04	1.306E-05	7.457E-06
0.06786	2.199E-04	1.537E-05	1.058E-05
0.13572	1.845E-04	2.580E-05	3.551E-05
0.15848	1.724E-04	2.815E-05	4.524E-05
0.18082	1.609E-04	2.997E-05	5.495E-05
0.20358	1.496E-04	3.138E-05	6.478E-05
0.22634	1.390E-04	3.241E-05	7.439E-05
0.27144	1.200E-04	3.354E-05	9.232E-05
0.31654	1.036E-04	3.378E-05	1.084E-04
0.36164	8.976E-05	3.344E-05	1.226E-04
0.40716	7.801E-05	3.272E-05	1.351E-04
0.45226	6.823E-05	3.179E-05	1.458E-04
0.67860	3.775E-05	2.640E-05	1.817E-04
1.35720	1.135E-05	1.588E-05	2.186E-04

**Tab. C.19:** Resultate der Pyridintitration von [Ni(salpnSbenz)] **2** in Chloroform bei 300 K.

$c_{\text{Pyridin}}$ mol/L	$\epsilon$ / L/mol cm @ 423 nm	$x_{\text{para,exp}}$	$x_{\text{para,EST}}$
0.00000	5985.86	0.00	0.00
0.00517	6112.97	-0.05	0.01
0.01034	5925.67	0.03	0.01
0.01550	6010.61	-0.01	0.02
0.02066	5906.93	0.03	0.03
0.07200	5823.77	0.07	0.09
0.12292	5606.99	0.16	0.15
0.17342	5578.38	0.17	0.21
0.22350	5299.70	0.29	0.27
0.27318	5185.44	0.34	0.33
0.37134	4965.29	0.43	0.43
0.46791	4757.60	0.52	0.51
0.60991	4535.31	0.61	0.61
0.74857	4337.06	0.69	0.68
0.97258	4130.66	0.78	0.77
1.18814	4021.47	0.83	0.82
1.39573	3919.55	0.87	0.86
1.69311	3863.44	0.89	0.90
1.97486	3835.40	0.90	0.93
2.24218	3778.76	0.93	0.94
2.57802	3788.76	0.92	0.96
2.89239	3741.69	0.94	0.97
3.18729	3762.69	0.93	0.98
4.22617	3540.99	1.03	1.00
4.51562	3537.83	1.03	1.00
5.03718	3522.96	1.04	1.00
5.49413	3606.67	1.00	1.00
		MSE	5.946E-04

C.2 UV/vis-spektroskopische Experimente von [Ni(salpn)] **1**, [Ni(salpnSbenz)] **2**, [Ni(salpn $t$ BuCF<sub>3</sub>)] **3** und [Ni(salpnCF<sub>3</sub>)] **4** bei Raumtemperatur



**Abb. C.9:** Konzentrationen der unterschiedlichen Spezies von [Ni(salpnSbenz)] **2** in Abhängigkeit der Pyridinkonzentration in Chloroform bei 300 K.

**Tab. C.20:** Konzentrationen der unterschiedlichen Spezies von [Ni(salpnSbenz)] **2** in Abhängigkeit der Pyridinkonzentration in Chloroform bei 300 K.

$c_{Py} / \text{mol/L}$	$c_{Komplex} / \text{mol/L}$	$c_{Komp(py)} / \text{mol/L}$	$c_{Komp(py)_2} / \text{mol/L}$
0.00000	2.924E-04	0.000E+00	0.000E+00
0.00517	2.906E-04	1.796E-06	1.525E-08
0.01034	2.888E-04	3.567E-06	6.058E-08
0.01550	2.870E-04	5.315E-06	1.353E-07
0.02066	2.851E-04	7.039E-06	2.389E-07
0.07200	2.667E-04	2.295E-05	2.715E-06
0.12292	2.485E-04	3.651E-05	7.372E-06
0.17342	2.309E-04	4.786E-05	1.363E-05
0.22350	2.142E-04	5.721E-05	2.100E-05
0.27318	1.985E-04	6.481E-05	2.908E-05
0.37134	1.706E-04	7.568E-05	4.617E-05
0.46791	1.470E-04	8.221E-05	6.319E-05
0.60991	1.189E-04	8.667E-05	8.684E-05
0.74857	9.764E-05	8.735E-05	1.074E-04
0.97258	7.275E-05	8.456E-05	1.351E-04
1.18814	5.632E-05	7.998E-05	1.561E-04
1.39573	4.503E-05	7.512E-05	1.723E-04
1.69311	3.379E-05	6.838E-05	1.902E-04
1.97486	2.654E-05	6.264E-05	2.032E-04
2.24218	2.157E-05	5.782E-05	2.130E-04
2.57802	1.707E-05	5.259E-05	2.228E-04
2.89239	1.400E-05	4.840E-05	2.300E-04
3.18729	1.181E-05	4.499E-05	2.356E-04

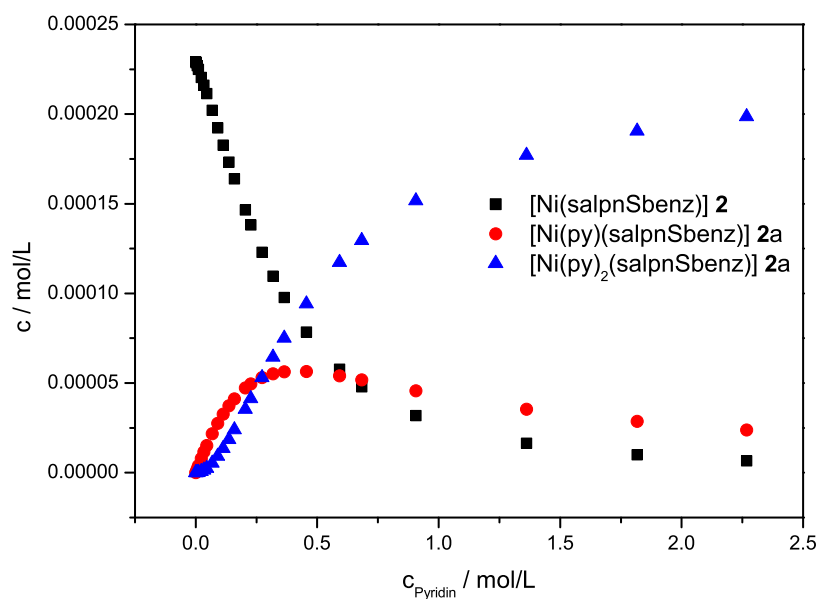
**Tab. C.20:** Konzentrationen der unterschiedlichen Spezies von [Ni(salpnSbenz)] **2** in Abhängigkeit der Pyridinkonzentration in Chloroform bei 300 K.

$c_{Py} / \text{mol/L}$	$c_{Komplex} / \text{mol/L}$	$c_{Komp(py)} / \text{mol/L}$	$c_{Komp(py)_2} / \text{mol/L}$
4.22617	7.109E-06	3.591E-05	2.494E-04
4.51562	6.295E-06	3.398E-05	2.521E-04
5.03718	5.142E-06	3.096E-05	2.563E-04
5.49413	4.373E-06	2.872E-05	2.593E-04

**Tab. C.21:** Resultate der Pyridintitration von [Ni(salpnSbenz)] **2** in Dichormethan bei 300 K.

$c_{Pyridin} / \text{mol/L}$	$\epsilon / \text{L/mol cm @ 420 nm}$	$x_{para,exp}$	$x_{para,EST}$
0.00000	0.00	0.00	
0.00124	0.07	0.00	
0.00579	0.11	0.01	
0.01117	0.13	0.02	
0.02276	-0.12	0.04	
0.03393	0.08	0.05	
0.04552	0.16	0.08	
0.06786	0.13	0.12	
0.09062	0.09	0.16	
0.11338	0.16	0.21	
0.13613	0.22	0.25	
0.15889	0.30	0.30	
0.20399	0.39	0.38	
0.22717	0.46	0.42	
0.27309	0.54	0.50	
0.31861	0.60	0.56	
0.36413	0.65	0.62	
0.45516	0.62	0.70	
0.59171	0.77	0.79	
0.68274	0.82	0.84	
0.90618	0.91	0.90	
1.36134	0.99	0.96	
1.81649	1.00	0.99	
2.26751	0.97	1.00	
		MSE	0.0035

C.2 UV/vis-spektroskopische Experimente von [Ni(salpn)] **1**, [Ni(salpnSbenz)] **2**, [Ni(salpn*t*BuCF<sub>3</sub>)] **3** und [Ni(salpnCF<sub>3</sub>)] **4** bei Raumtemperatur



**Abb. C.10:** Konzentrationen der unterschiedlichen Spezies von [Ni(salpnSbenz)] **2** in Abhängigkeit der Pyridinkonzentration in Dichlormethan bei 300 K.

**Tab. C.22:** Konzentrationen der unterschiedlichen Spezies von [Ni(salpnSbenz)] **2** in Abhängigkeit der Pyridinkonzentration in Dichlormethan bei 300 K.

$c_{Py} / \text{mol/L}$	$c_{Komplex} / \text{mol/L}$	$c_{Komp(py)} / \text{mol/L}$	$c_{Komp(py)_2} / \text{mol/L}$
0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00	
1.241E-03	3.978E-07	2.634E-09	
5.791E-03	1.844E-06	5.698E-08	
1.117E-02	3.527E-06	2.102E-07	
2.275E-02	7.052E-06	8.560E-07	
3.392E-02	1.031E-05	1.866E-06	
4.550E-02	1.354E-05	3.286E-06	
6.783E-02	1.928E-05	6.978E-06	
9.057E-02	2.447E-05	1.183E-05	
1.133E-01	2.900E-05	1.753E-05	
1.361E-01	3.287E-05	2.386E-05	
1.588E-01	3.613E-05	3.061E-05	
2.039E-01	4.100E-05	4.460E-05	
2.270E-01	4.279E-05	5.183E-05	
2.729E-01	4.518E-05	6.580E-05	
3.184E-01	4.638E-05	7.879E-05	
3.639E-01	4.673E-05	9.074E-05	
4.549E-01	4.586E-05	1.113E-04	
5.914E-01	4.273E-05	1.348E-04	
6.824E-01	4.029E-05	1.467E-04	
9.058E-01	3.461E-05	1.672E-04	
1.361E+00	2.608E-05	1.894E-04	
1.816E+00	2.067E-05	2.003E-04	

**Tab. C.22:** Konzentrationen der unterschiedlichen Spezies von [Ni(salpnSbenz)] **2** in Abhängigkeit der Pyridinkonzentration in Dichlormethan bei 300 K.

$c_{Py} / \text{mol/L}$	$c_{Komplex} / \text{mol/L}$	$c_{Komp(py)} / \text{mol/L}$	$c_{Komp(py)_2} / \text{mol/L}$
2.267E+00	1.708E-05	2.067E-04	

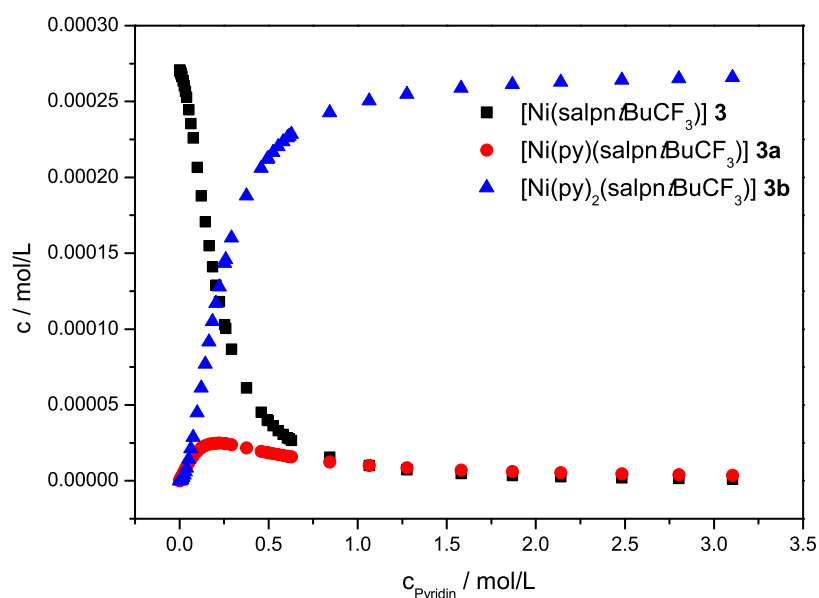
**Tab. C.23:** Resultate der Pyridintitration von [Ni(salpntBuCF<sub>3</sub>)] **3** in Chloroform bei 300 K.

$c_{Pyridin} / \text{mol/L}$	$\epsilon / \text{L/mol cm @ 418 nm}$	$x_{para,exp}$	$x_{para,EST}$
0.00000	4156.40	0.00	0.00
0.00025	4127.23	0.01	0.00
0.00050	4132.37	0.01	0.00
0.00104	4139.40	0.01	0.00
0.00174	4133.09	0.01	0.00
0.00243	4153.28	0.00	0.00
0.00376	4126.21	0.01	0.00
0.00514	4115.97	0.02	0.01
0.00647	4104.32	0.02	0.01
0.00785	4113.59	0.02	0.01
0.01054	4079.20	0.03	0.01
0.01317	4103.16	0.02	0.02
0.01984	4095.13	0.02	0.03
0.02639	4069.20	0.03	0.04
0.03287	4037.60	0.04	0.05
0.03929	4005.66	0.06	0.07
0.05191	3938.86	0.08	0.10
0.06432	3844.86	0.12	0.13
0.07643	3757.59	0.15	0.17
0.09995	3549.47	0.23	0.24
0.12254	3355.12	0.30	0.31
0.14422	3184.37	0.37	0.37
0.16511	3047.23	0.42	0.43
0.18522	2888.03	0.48	0.48
0.20460	2721.46	0.54	0.52
0.22324	2634.76	0.58	0.56
0.25870	2435.45	0.65	0.63
0.29149	2281.00	0.71	0.68
0.45837	2008.40	0.81	0.83
0.49299	1967.61	0.83	0.85
0.52441	1937.79	0.84	0.87
0.55355	1918.10	0.85	0.88
0.58041	1895.09	0.86	0.89
0.60525	1888.95	0.86	0.90
0.62830	1859.10	0.87	0.90
0.25336	2387.85	0.67	0.62
0.37620	2070.36	0.79	0.77

C.2 UV/vis-spektroskopische Experimente von  $[\text{Ni}(\text{salpn})]$  **1**,  $[\text{Ni}(\text{salpnSbenz})]$  **2**,  
 $[\text{Ni}(\text{salpntBuCF}_3)]$  **3** und  $[\text{Ni}(\text{salpnCF}_3)]$  **4** bei Raumtemperatur

**Tab. C.23:** Resultate der Pyridintitration von  $[\text{Ni}(\text{salpntBuCF}_3)]$  **3** in Chloroform bei 300 K.

$c_{\text{Pyridin}}$ mol/L	$\epsilon$ / L/mol cm @ 418 nm	$x_{\text{para,exp}}$	$x_{\text{para,EST}}$
0.49659	1910.87	0.85	0.85
0.61459	1779.09	0.90	0.90
0.84372	1696.92	0.93	0.94
1.06411	1657.79	0.95	0.97
1.27627	1616.71	0.96	0.98
1.58005	1602.06	0.97	0.99
1.86769	1572.84	0.98	0.99
2.14046	1575.15	0.98	0.99
2.48293	1522.93	1.00	1.00
2.80331	1502.37	1.00	1.00
3.10367	1513.01	1.00	1.00
		MSE	0.00032



**Abb. C.11:** Konzentrationen der unterschiedlichen Spezies von  $[\text{Ni}(\text{salpntBuCF}_3)]$  **3** in Abhängigkeit der Pyridinkonzentration in Chloroform bei 300 K.

**Tab. C.24:** Konzentrationen der unterschiedlichen Spezies von  $[\text{Ni}(\text{salpntBuCF}_3)]$  **3** in Abhängigkeit der Pyridinkonzentration in Chloroform bei 300 K.

$c_{\text{Py}} / \text{mol/L}$	$c_{\text{Komplex}} / \text{mol/L}$	$c_{\text{Komp(py)}} / \text{mol/L}$	$c_{\text{Komp(py)}_2} / \text{mol/L}$
0.00000	2.708E-04	0.000E+00	0.000E+00
0.00025	2.707E-04	6.836E-08	3.487E-10
0.00050	2.706E-04	1.367E-07	1.394E-09
0.00104	2.705E-04	2.867E-07	6.138E-09
0.00174	2.703E-04	4.772E-07	1.702E-08

**Tab. C.24:** Konzentrationen der unterschiedlichen Spezies von  $[\text{Ni}(\text{salpntBuCF}_3)] \mathbf{3}$  in Abhängigkeit der Pyridinkonzentration in Chloroform bei 300 K.

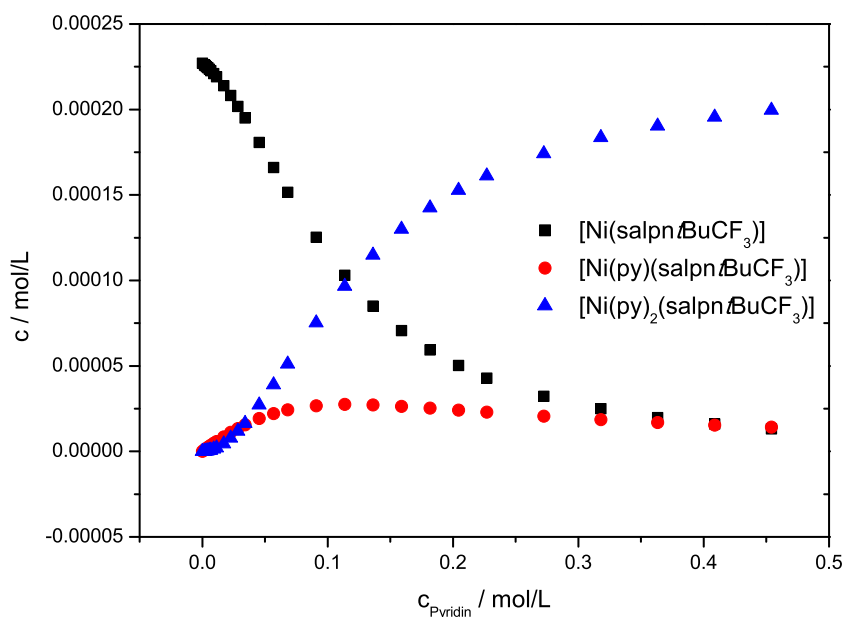
$c_{Py} / \text{mol/L}$	$c_{Komplex} / \text{mol/L}$	$c_{Komp(py)} / \text{mol/L}$	$c_{Komp(py)_2} / \text{mol/L}$
0.00243	2.701E-04	6.671E-07	3.329E-08
0.00376	2.697E-04	1.032E-06	7.980E-08
0.00514	2.692E-04	1.408E-06	1.488E-07
0.00647	2.688E-04	1.769E-06	2.353E-07
0.00785	2.683E-04	2.141E-06	3.452E-07
0.01054	2.673E-04	2.864E-06	6.202E-07
0.01317	2.662E-04	3.566E-06	9.647E-07
0.01984	2.633E-04	5.312E-06	2.165E-06
0.02639	2.600E-04	6.978E-06	3.784E-06
0.03287	2.564E-04	8.571E-06	5.789E-06
0.03929	2.525E-04	1.009E-05	8.142E-06
0.05191	2.441E-04	1.289E-05	1.374E-05
0.06432	2.351E-04	1.537E-05	2.031E-05
0.07643	2.257E-04	1.754E-05	2.752E-05
0.09995	2.067E-04	2.100E-05	4.309E-05
0.12254	1.883E-04	2.345E-05	5.901E-05
0.14422	1.713E-04	2.511E-05	7.435E-05
0.16511	1.559E-04	2.616E-05	8.869E-05
0.18522	1.422E-04	2.677E-05	1.018E-04
0.20460	1.301E-04	2.705E-05	1.136E-04
0.22324	1.195E-04	2.710E-05	1.242E-04
0.25870	1.018E-04	2.677E-05	1.422E-04
0.29149	8.822E-05	2.613E-05	1.564E-04
0.45837	4.627E-05	2.156E-05	2.029E-04
0.49299	4.118E-05	2.064E-05	2.090E-04
0.52441	3.722E-05	1.984E-05	2.137E-04
0.55355	3.401E-05	1.914E-05	2.176E-04
0.58041	3.139E-05	1.853E-05	2.208E-04
0.60525	2.922E-05	1.798E-05	2.236E-04
0.62830	2.740E-05	1.750E-05	2.259E-04
0.25336	1.043E-04	2.685E-05	1.397E-04
0.37620	6.244E-05	2.388E-05	1.845E-04
0.49659	4.070E-05	2.054E-05	2.095E-04
0.61459	2.846E-05	1.779E-05	2.245E-04
0.84372	1.618E-05	1.389E-05	2.407E-04
1.06411	1.052E-05	1.138E-05	2.489E-04
1.27627	7.451E-06	9.672E-06	2.536E-04
1.58005	4.942E-06	7.942E-06	2.579E-04
1.86769	3.571E-06	6.785E-06	2.604E-04
2.14046	2.736E-06	5.958E-06	2.621E-04
2.48293	2.045E-06	5.165E-06	2.636E-04
2.80331	1.610E-06	4.592E-06	2.646E-04
3.10367	1.317E-06	4.159E-06	2.653E-04



C.2 UV/vis-spektroskopische Experimente von [Ni(salpn)] **1**, [Ni(salpnSbenz)] **2**,  
[Ni(salpn*t*BuCF<sub>3</sub>)] **3** und [Ni(salpnCF<sub>3</sub>)] **4** bei Raumtemperatur

**Tab. C.25:** Resultate der Pyridintitration von [Ni(salpn*t*BuCF<sub>3</sub>)] **3** in Dichlormethan bei 300 K.

$c_{Pyridin}$ mol/L	$\epsilon$ / L/mol cm @ 416 nm	$x_{para,exp}$	$x_{para,EST}$
0.00000	4271.68	0.00	0.00
0.00170	4271.68	0.00	0.00
0.00227	3989.94	0.10	0.01
0.00341	3988.36	0.10	0.01
0.00454	3959.24	0.11	0.01
0.00568	3934.35	0.12	0.02
0.00681	3981.57	0.10	0.02
0.00908	4233.75	0.01	0.03
0.01135	4171.36	0.04	0.04
0.01703	4151.48	0.04	0.06
0.02271	4093.53	0.06	0.09
0.02838	3898.13	0.13	0.12
0.03406	3756.97	0.18	0.15
0.04541	3730.80	0.19	0.22
0.05676	3548.38	0.26	0.29
0.06812	3342.92	0.33	0.36
0.09082	2900.38	0.49	0.49
0.11353	2641.91	0.58	0.59
0.13624	2484.88	0.64	0.68
0.15894	2162.65	0.75	0.75
0.18165	2093.94	0.78	0.80
0.20435	1793.87	0.89	0.84
0.22706	1670.13	0.93	0.87
0.27247	1583.86	0.96	0.92
0.31788	1582.52	0.96	0.95
0.36329	1525.31	0.98	0.97
0.40871	1488.45	1.00	0.99
0.45412	1477.05	1.00	1.00
		MSE	0.0022



**Abb. C.12:** Konzentrationen der unterschiedlichen Spezies von  $[\text{Ni}(\text{salpn})\text{BuCF}_3]$  **3** in Abhängigkeit der Pyridinkonzentration in Dichlormethan bei 300 K.

**Tab. C.26:** Konzentrationen der unterschiedlichen Spezies von  $[\text{Ni}(\text{salpn})\text{BuCF}_3]$  **3** in Abhängigkeit der Pyridinkonzentration in Dichlormethan bei 300 K.

$c_{\text{Py}} / \text{mol/L}$	$c_{\text{Komplex}} / \text{mol/L}$	$c_{\text{Komp(py)}} / \text{mol/L}$	$c_{\text{Komp(py)}_2} / \text{mol/L}$
0.00000	2.271E-04	0.000E+00	0.000E+00
0.00170	2.262E-04	8.108E-07	5.312E-08
0.00227	2.259E-04	1.080E-06	9.430E-08
0.00341	2.252E-04	1.615E-06	2.115E-07
0.00454	2.245E-04	2.146E-06	3.749E-07
0.00568	2.238E-04	2.674E-06	5.838E-07
0.00681	2.230E-04	3.197E-06	8.376E-07
0.00908	2.214E-04	4.231E-06	1.478E-06
0.01135	2.195E-04	5.244E-06	2.290E-06
0.01703	2.144E-04	7.680E-06	5.028E-06
0.02271	2.084E-04	9.955E-06	8.689E-06
0.02838	2.019E-04	1.205E-05	1.315E-05
0.03406	1.948E-04	1.396E-05	1.827E-05
0.04541	1.799E-04	1.718E-05	2.997E-05
0.05676	1.646E-04	1.964E-05	4.283E-05
0.06812	1.496E-04	2.142E-05	5.605E-05
0.09082	1.223E-04	2.334E-05	8.143E-05
0.11353	9.962E-05	2.377E-05	1.037E-04
0.13624	8.153E-05	2.335E-05	1.222E-04
0.15894	6.729E-05	2.248E-05	1.373E-04
0.18165	5.610E-05	2.143E-05	1.495E-04
0.20435	4.727E-05	2.031E-05	1.595E-04

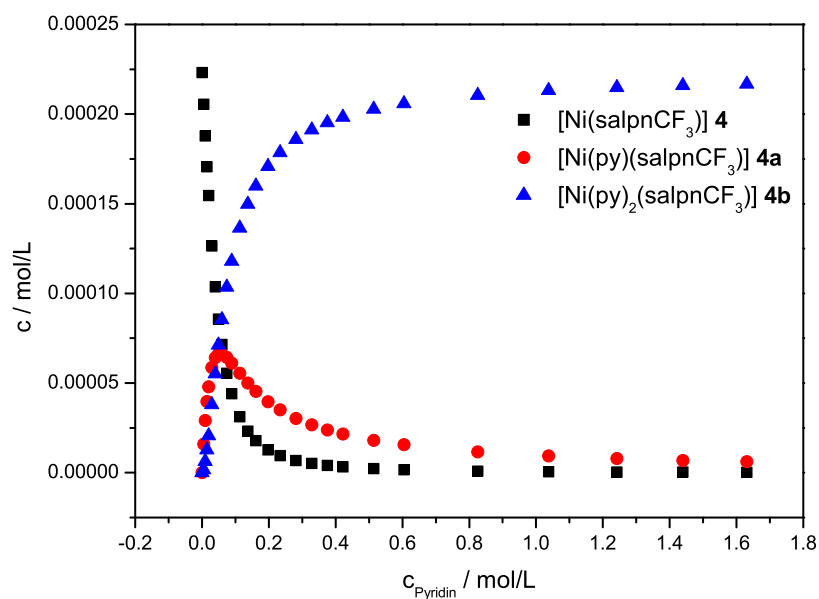
C.2 UV/vis-spektroskopische Experimente von [Ni(salpn)] **1**, [Ni(salpnSbenz)] **2**,  
[Ni(salpn $t$ BuCF<sub>3</sub>)] **3** und [Ni(salpnCF<sub>3</sub>)] **4** bei Raumtemperatur

**Tab. C.26:** Konzentrationen der unterschiedlichen Spezies von [Ni(salpn $t$ BuCF<sub>3</sub>)] **3** in Abhängigkeit der Pyridinkonzentration in Dichlormethan bei 300 K.

$c_{Py}$ / mol/L	$c_{Komplex}$ / mol/L	$c_{Komp(py)}$ / mol/L	$c_{Komp(py)_2}$ / mol/L
0.22706	4.023E-05	1.921E-05	1.676E-04
0.27247	2.998E-05	1.718E-05	1.799E-04
0.31788	2.308E-05	1.543E-05	1.886E-04
0.36329	1.825E-05	1.395E-05	1.949E-04
0.40871	1.477E-05	1.270E-05	1.996E-04
0.45412	1.218E-05	1.164E-05	2.032E-04

**Tab. C.27:** Resultate der Pyridintitration von [Ni(salpnCF<sub>3</sub>)] **4** in Chloroform bei 300 K.

$c_{Pyridin}$ mol/L	$\epsilon$ / L/mol cm @ 411 nm	$x_{para,exp}$	$x_{para,EST}$
0.00000	4105.42	0.00	0.00
0.00496	3888.93	0.08	0.08
0.00992	3645.88	0.16	0.16
0.01488	3421.60	0.24	0.24
0.01983	3237.03	0.31	0.31
0.02972	2885.08	0.43	0.43
0.03960	2577.28	0.54	0.53
0.04946	2345.86	0.62	0.62
0.05931	2173.60	0.68	0.68
0.07404	1968.53	0.75	0.75
0.08875	1836.60	0.80	0.80
0.11317	1675.89	0.85	0.86
0.13750	1568.12	0.89	0.90
0.16174	1495.46	0.92	0.92
0.19791	1401.39	0.95	0.94
0.23387	1343.64	0.97	0.96
0.28149	1323.41	0.98	0.97
0.32874	1309.85	0.98	0.98
0.37562	1295.39	0.99	0.98
0.42214	1292.90	0.99	0.99
0.51410	1284.37	0.99	0.99
0.60467	1283.46	0.99	0.99
0.82517	1276.30	0.99	1.00
1.03759	1273.68	1.00	1.00
1.24236	1272.06	1.00	1.00
1.43989	1264.32	1.00	1.00
1.63056	1260.41	1.00	1.00
		MSE	1.891E-05



**Abb. C.13:** Konzentrationen der unterschiedlichen Spezies von  $[\text{Ni}(\text{salpnCF}_3)] \mathbf{4}$  in Abhängigkeit der Pyridinkonzentration in Chloroform bei 300 K.

**Tab. C.28:** Konzentrationen der unterschiedlichen Spezies von  $[\text{Ni}(\text{salpnCF}_3)] \mathbf{4}$  in Abhängigkeit der Pyridinkonzentration in Chloroform bei 300 K.

$c_{\text{Py}} / \text{mol/L}$	$c_{\text{Komplex}} / \text{mol/L}$	$c_{\text{Komp(py)}} / \text{mol/L}$	$c_{\text{Komp(py)}_2} / \text{mol/L}$
0.00000	2.232E-04	0.000E+00	0.000E+00
0.00496	2.054E-04	1.607E-05	1.679E-06
0.00992	1.877E-04	2.935E-05	6.130E-06
0.01488	1.706E-04	4.000E-05	1.252E-05
0.01983	1.547E-04	4.832E-05	2.016E-05
0.02972	1.267E-04	5.933E-05	3.711E-05
0.03960	1.041E-04	6.495E-05	5.412E-05
0.04946	8.613E-05	6.714E-05	6.988E-05
0.05931	7.194E-05	6.725E-05	8.396E-05
0.07404	5.596E-05	6.533E-05	1.019E-04
0.08875	4.449E-05	6.227E-05	1.164E-04
0.11317	3.168E-05	5.657E-05	1.349E-04
0.13750	2.358E-05	5.119E-05	1.484E-04
0.16174	1.820E-05	4.647E-05	1.585E-04
0.19791	1.299E-05	4.061E-05	1.695E-04
0.23387	9.734E-06	3.596E-05	1.775E-04
0.28149	7.001E-06	3.114E-05	1.850E-04
0.32874	5.282E-06	2.744E-05	1.904E-04
0.37562	4.131E-06	2.453E-05	1.945E-04
0.42214	3.323E-06	2.218E-05	1.977E-04
0.51410	2.292E-06	1.863E-05	2.022E-04
0.60467	1.682E-06	1.608E-05	2.054E-04
0.82517	9.239E-07	1.206E-05	2.102E-04

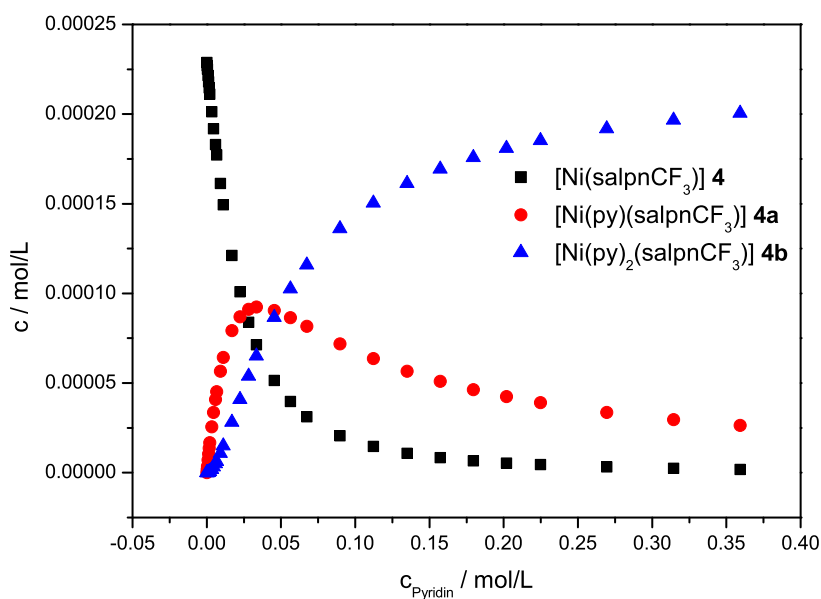
C.2 UV/vis-spektroskopische Experimente von [Ni(salpn)] **1**, [Ni(salpnSbenz)] **2**,  
[Ni(salpn*t*BuCF<sub>3</sub>)] **3** und [Ni(salpnCF<sub>3</sub>)] **4** bei Raumtemperatur

**Tab. C.28:** Konzentrationen der unterschiedlichen Spezies von [Ni(salpnCF<sub>3</sub>)] **4** in Abhängigkeit der Pyridinkonzentration in Chloroform bei 300 K.

$c_{Py}$ / mol/L	$c_{Komplex}$ / mol/L	$c_{Komp(py)}$ / mol/L	$c_{Komp(py)_2}$ / mol/L
1.03759	5.917E-07	9.711E-06	2.129E-04
1.24236	4.160E-07	8.175E-06	2.146E-04
1.43989	3.113E-07	7.092E-06	2.157E-04
1.63056	2.438E-07	6.288E-06	2.166E-04

**Tab. C.29:** Resultate der Pyridintitration von [Ni(salpnCF<sub>3</sub>)] **4** in Dichlormethan bei 300 K.

$c_{Pyridin}$ mol/L	$\epsilon$ / L/mol cm @ 410 nm	$x_{para,exp}$	$x_{para,EST}$
0.00000	4744.95	0.00	0.00
0.00021	4484.26	0.08	0.01
0.00041	4452.06	0.09	0.02
0.00083	4637.31	0.03	0.03
0.00124	4577.69	0.05	0.05
0.00166	4528.61	0.06	0.06
0.00207	4372.84	0.11	0.08
0.00331	4432.20	0.09	0.12
0.00455	4144.48	0.18	0.16
0.00579	4005.36	0.22	0.20
0.00662	4079.68	0.20	0.23
0.00910	3726.81	0.30	0.30
0.01117	3621.54	0.33	0.35
0.01696	3273.74	0.44	0.47
0.02234	2700.61	0.61	0.56
0.02814	2717.80	0.60	0.63
0.03352	2546.75	0.65	0.68
0.04552	2045.19	0.80	0.77
0.05627	1888.34	0.85	0.82
0.06745	1655.75	0.92	0.86
0.08979	1854.81	0.86	0.91
0.11213	1560.50	0.95	0.94
0.13489	1502.47	0.96	0.96
0.15724	1660.92	0.92	0.97
0.17958	1457.40	0.98	0.98
0.20192	1530.97	0.96	0.98
0.22468	1528.17	0.96	0.99
0.26937	1464.66	0.98	0.99
0.31447	1399.51	0.99	1.00
0.35916	1382.28	1.00	1.00
		MSE	0.0010



**Abb. C.14:** Konzentrationen der unterschiedlichen Spezies von  $[\text{Ni}(\text{salpnCF}_3)_3]$  **4** in Abhängigkeit der Pyridinkonzentration in Dichlormethan bei 300 K.

**Tab. C.30:** Konzentrationen der unterschiedlichen Spezies von  $[\text{Ni}(\text{salpnCF}_3)_3]$  **4** in Abhängigkeit der Pyridinkonzentration in Dichlormethan bei 300 K.

$c_{\text{Py}} / \text{mol/L}$	$c_{\text{Komplex}} / \text{mol/L}$	$c_{\text{Komp(py)}} / \text{mol/L}$	$c_{\text{Komp(py)}_2} / \text{mol/L}$
0.00000	2.288E-04	0.000E+00	0.000E+00
0.00021	2.269E-04	1.847E-06	6.684E-09
0.00041	2.251E-04	3.665E-06	2.652E-08
0.00083	2.215E-04	7.211E-06	1.044E-07
0.00124	2.179E-04	1.064E-05	2.311E-07
0.00166	2.144E-04	1.396E-05	4.043E-07
0.00207	2.110E-04	1.718E-05	6.216E-07
0.00331	2.011E-04	2.619E-05	1.517E-06
0.00455	1.917E-04	3.434E-05	2.734E-06
0.00579	1.828E-04	4.169E-05	4.226E-06
0.00662	1.772E-04	4.619E-05	5.350E-06
0.00910	1.616E-04	5.793E-05	9.228E-06
0.01117	1.499E-04	6.596E-05	1.290E-05
0.01696	1.225E-04	8.190E-05	2.433E-05
0.02234	1.028E-04	9.053E-05	3.544E-05
0.02814	8.610E-05	9.554E-05	4.712E-05
0.03352	7.381E-05	9.760E-05	5.736E-05
0.04552	5.405E-05	9.713E-05	7.759E-05
0.05627	4.220E-05	9.383E-05	9.273E-05
0.06745	3.352E-05	8.936E-05	1.059E-04
0.08979	2.252E-05	7.998E-05	1.263E-04
0.11213	1.612E-05	7.153E-05	1.411E-04
0.13489	1.203E-05	6.424E-05	1.525E-04

C.2 UV/vis-spektroskopische Experimente von [Ni(salpn)] **1**, [Ni(salpnSbenz)] **2**,  
[Ni(salpn*t*BuCF<sub>3</sub>)] **3** und [Ni(salpnCF<sub>3</sub>)] **4** bei Raumtemperatur

---

**Tab. C.30:** Konzentrationen der unterschiedlichen Spezies von [Ni(salpnCF<sub>3</sub>)] **4** in Abhängigkeit der Pyridinkonzentration in Dichlormethan bei 300 K.

$c_{Py} / \text{mol/L}$	$c_{Komplex} / \text{mol/L}$	$c_{Komp(py)} / \text{mol/L}$	$c_{Komp(py)_2} / \text{mol/L}$
0.15724	9.349E-06	5.823E-05	1.612E-04
0.17958	7.472E-06	5.316E-05	1.681E-04
0.20192	6.107E-06	4.887E-05	1.738E-04
0.22468	5.066E-06	4.512E-05	1.786E-04
0.26937	3.668E-06	3.917E-05	1.859E-04
0.31447	2.770E-06	3.454E-05	1.915E-04
0.35916	2.170E-06	3.091E-05	1.957E-04





# D Evans-NMR-spektroskopische Messungen der CISSS-Komplexe

## D.1 Bestimmung der Lösungsmittelkorrektur bei Pyridintitrationen

Um den Beitrag der Pyridinzugabe an der beobachteten Frequenzverschiebung in den Titrationen zu bestimmen, wurden Referenzmessungen von bestimmten Mengen an Pyridin in den Lösungsmitteln Chloroform und Toluol durchgeführt.

**Tab. D.1:** Frequenzverschiebungen durch bei der Zugabe von Pyridin in Toluol beziehungsweise Chloroform.

Lösungsmittel	$c_{Py}$ / mol/L	$\Delta\nu$ / Hz
Toluol	0.0248	0.67
	0.248	1.42
	2.48	4.03
Chloroform	2.48	-2.75

Damit führt Pyridin in Toluol zu einer paramagnetischen und in Chloroform zu einer diamagnetischen Verschiebung. Anhand der Messungen von Pyridin in Toluol kann abgeleitet werden, dass die Frequenzverschiebung linear mit der eingesetzten Konzentration an Pyridin zusammenhängt. Daher wurde für die Referenzierung der Messungen in Chloroform nur eine Messung durchgeführt. Entsprechend des linearen Verlaufs können die Beiträge der reinen Pyridinzugabe in den Messungen skaliert werden.

## D.2 Resultate der Verdünnungsreihe von $[\text{Ni}(\text{salpntBuCF}_3)] \mathbf{3}$ in Chloroform zur Bestimmung der Dimerisierungskonstante

**Tab. D.2:** Resultate der Verdünnungsreihe von  $[\text{Ni}(\text{salpntBuCF}_3)] \mathbf{3}$  in Chloroform bei 250 K.

$c_{\text{Komp,ges}}$ / mol/L	$\chi_g \cdot 10^{-6}$ / cm <sup>3</sup> /g	$c_M$ / mol/L	$c_D$ / mol/L	$c_{M^2}$ / mol/L
1.362E-02	2.86	3.197E-04	5.318E-04	1.022E-07
1.192E-02	2.94	5.709E-04	1.132E-03	3.260E-07
8.510E-03	2.87	7.041E-04	2.177E-03	4.958E-07
6.280E-03	3.18	1.761E-04	3.604E-03	3.102E-08
2.880E-03	2.27	7.103E-04	7.804E-03	5.045E-07
2.760E-03	1.47	8.408E-04	9.377E-03	7.070E-07

**Tab. D.2:** Resultate der Verdünnungsreihe von [Ni(salpntBuCF<sub>3</sub>)] **3** in Chloroform bei 250 K.

$c_{Komp,ges}$ / mol/L	$\chi_g \cdot 10^{-6}$ / cm <sup>3</sup> /g	$c_M$ / mol/L	$c_D$ / mol/L	$c_{M^2}$ / mol/L
1.700E-03	1.93	7.553E-04	1.117E-02	5.705E-07
8.515E-04	1.78	1.143E-03	1.248E-02	1.306E-06

**Tab. D.3:** Resultate der Verdünnungsreihe von [Ni(salpntBuCF<sub>3</sub>)] **3** in Chloroform bei 260 K.

$c_{Komp,ges}$ / mol/L	$\chi_g \cdot 10^{-6}$ / cm <sup>3</sup> /g	$c_M$ / mol/L	$c_D$ / mol/L	$c_{M^2}$ / mol/L
1.362E-02	2.74	3.716E-04	4.798E-04	1.381E-07
1.192E-02	2.82	6.256E-04	1.077E-03	3.914E-07
8.510E-03	2.75	9.366E-04	1.945E-03	8.772E-07
6.280E-03	3.02	2.810E-04	3.500E-03	7.897E-08
2.880E-03	1.97	9.728E-04	7.542E-03	9.464E-07
2.760E-03	1.31	1.248E-03	8.969E-03	1.558E-06
1.700E-03	1.81	1.146E-03	1.077E-02	1.314E-06
8.515E-04	1.55	1.589E-03	1.203E-02	2.524E-06

**Tab. D.4:** Resultate der Verdünnungsreihe von [Ni(salpntBuCF<sub>3</sub>)] **3** in Chloroform bei 270 K.

$c_{Komp,ges}$ / mol/L	$\chi_g \cdot 10^{-6}$ / cm <sup>3</sup> /g	$c_M$ / mol/L	$c_D$ / mol/L	$c_{M^2}$ / mol/L
1.362E-02	2.63	4.017E-04	4.498E-04	1.614E-07
1.192E-02	2.70	6.448E-04	1.058E-03	4.158E-07
8.510E-03	2.73	1.010E-03	1.871E-03	1.021E-06
6.280E-03	2.85	3.942E-04	3.386E-03	1.554E-07
2.880E-03	1.87	1.028E-03	7.487E-03	1.056E-06
2.760E-03	1.28	1.497E-03	8.720E-03	2.242E-06
1.700E-03	1.77	1.518E-03	1.040E-02	2.306E-06
8.515E-04	1.42	1.985E-03	1.164E-02	3.942E-06

**Tab. D.5:** Resultate der Verdünnungsreihe von [Ni(salpntBuCF<sub>3</sub>)] **3** in Chloroform bei 280 K.

$c_{Komp,ges}$ / mol/L	$\chi_g \cdot 10^{-6}$ / cm <sup>3</sup> /g	$c_M$ / mol/L	$c_D$ / mol/L	$c_{M^2}$ / mol/L
1.362E-02	2.53	4.154E-04	4.361E-04	1.726E-07
1.192E-02	2.57	6.968E-04	1.006E-03	4.855E-07
8.510E-03	2.54	1.205E-03	1.677E-03	1.451E-06
6.280E-03	2.74	4.632E-04	3.317E-03	2.145E-07
2.880E-03	1.62	1.446E-03	7.069E-03	2.091E-06
2.760E-03	1.18	1.760E-03	8.458E-03	3.097E-06
1.700E-03	1.66	1.929E-03	9.992E-03	3.720E-06
8.515E-04	1.36	2.363E-03	1.126E-02	5.583E-06

**Tab. D.6:** Resultate der Verdünnungsreihe von [Ni(salpntBuCF<sub>3</sub>)] **3** in Chloroform bei 290 K.

$c_{Komp,ges}$ / mol/L	$\chi_g \cdot 10^{-6}$ / cm <sup>3</sup> /g	$c_M$ / mol/L	$c_D$ / mol/L	$c_{M^2}$ / mol/L
1.362E-02	2.43	5.166E-04	3.349E-04	2.669E-07
1.192E-02	2.50	7.132E-04	9.898E-04	5.086E-07
8.510E-03	2.50	1.352E-03	1.529E-03	1.829E-06
6.280E-03	2.63	5.929E-04	3.188E-03	3.515E-07
2.880E-03	1.43	1.536E-03	6.978E-03	2.360E-06
2.760E-03	1.27	2.044E-03	8.173E-03	4.179E-06
1.700E-03	1.62	2.164E-03	9.757E-03	4.683E-06
8.515E-04	0.92	2.718E-03	1.091E-02	7.390E-06

**Tab. D.7:** Resultate der Verdünnungsreihe von [Ni(salpntBuCF<sub>3</sub>)] **3** in Chloroform bei 300 K.

$c_{Komp,ges}$ / mol/L	$\chi_g \cdot 10^{-6}$ / cm <sup>3</sup> /g	$c_M$ / mol/L	$c_D$ / mol/L	$c_{M^2} \cdot 10^{-7}$ / mol/L
1.362E-02	2.38	6.041E-04	2.473E-04	3.650E-07
1.192E-02	2.52	7.843E-04	9.187E-04	6.151E-07
8.510E-03	2.44	1.541E-03	1.340E-03	2.375E-06
6.280E-03	2.50	5.874E-04	3.193E-03	3.450E-07
2.880E-03	1.19	1.681E-03	6.833E-03	2.827E-06
2.760E-03	1.23	2.260E-03	7.957E-03	5.110E-06
1.700E-03	1.46	2.107E-03	9.814E-03	4.437E-06
8.515E-04	0.54	2.902E-03	1.072E-02	8.420E-06

### D.3 Evans-NMR Experimente von [Ni(salpn)] **1** in Chloroform mit Pyridin

**Tab. D.8:** Resultate der Pyridintitration von [Ni(salpn)] **1** in Chloroform bei 250 K.

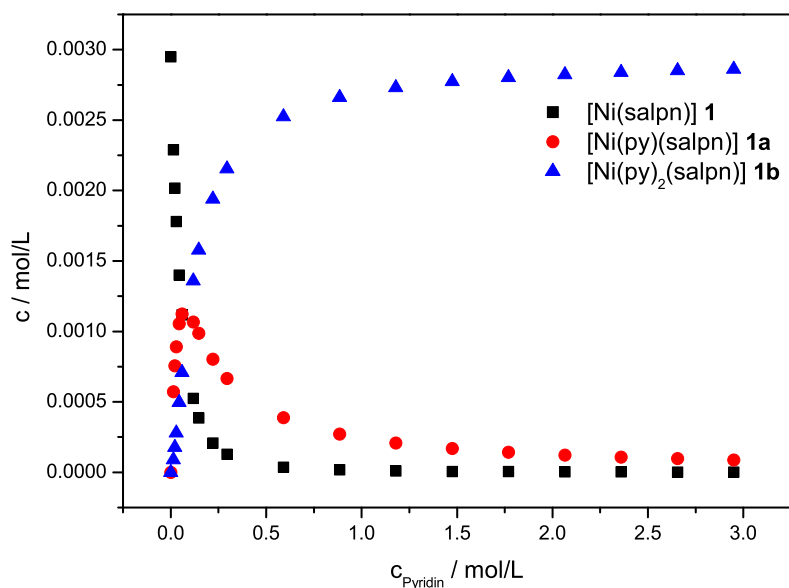
$c_{Py}$ / mol L <sup>-1</sup>	$\chi_{g,exp} \cdot 10^{-5}$ / cm <sup>3</sup> /g	$\chi_{M,exp}$ / cm <sup>3</sup> /mol	$x_{para,exp}$	$x_{para,EST}$
0.00	0.00	0.00E+00	0.00	0.00
0.01	0.31	1.04E-03	0.18	0.22
0.02	0.55	1.86E-03	0.33	0.32
0.03	0.50	1.71E-03	0.30	0.40
0.04	0.94	3.19E-03	0.56	0.53
0.06	1.26	4.29E-03	0.76	0.62
0.12	1.31	4.44E-03	0.78	0.82
0.15	1.43	4.84E-03	0.85	0.87
0.22	1.55	5.24E-03	0.93	0.93
0.29	1.28	4.34E-03	0.77	0.96
0.59	1.69	5.74E-03	1.01	0.99
0.88	1.70	5.75E-03	1.02	0.99
1.18	1.81	6.13E-03	1.08	1.00

**Tab. D.8:** Resultate der Pyridintitration von [Ni(salpn)] **1** in Chloroform bei 250 K.

$c_{Py} / \text{mol L}^{-1}$	$\chi_{g,exp} \cdot 10^{-5} / \text{cm}^3 / \text{g}$	$\chi_{M,exp} / \text{cm}^3 / \text{mol}$	$x_{para,exp}$	$x_{para,EST}$
1.47	1.82	6.18E-03	1.09	1.00
1.77	1.92	6.53E-03	1.15	1.00
2.06	1.82	6.16E-03	1.09	1.00
2.36	1.69	5.73E-03	1.01	1.00
2.65	1.66	5.62E-03	0.99	1.00
2.95	1.60	5.41E-03	0.96	1.00
			MSE	0.0063

**Tab. D.9:** Konzentrationen der unterschiedlichen Spezies von [Ni(salpn)] **1** in Abhängigkeit der Pyridinkonzentration bei 250 K.

$c_{Py} / \text{mol/L}$	$c_{Komplex} / \text{mol/L}$	$c_{Komp(Py)} / \text{mol/L}$	$c_{Komp(Py)_2} / \text{mol/L}$
0.00	2.950E-03	0.000E+00	0.000E+00
0.01	2.289E-03	5.715E-04	8.918E-05
0.02	2.017E-03	7.559E-04	1.770E-04
0.03	1.780E-03	8.908E-04	2.785E-04
0.04	1.400E-03	1.054E-03	4.957E-04
0.06	1.117E-03	1.125E-03	7.078E-04
0.12	5.239E-04	1.067E-03	1.359E-03
0.15	3.860E-04	9.869E-04	1.577E-03
0.22	2.079E-04	8.032E-04	1.939E-03
0.29	1.289E-04	6.665E-04	2.154E-03
0.59	3.717E-05	3.875E-04	2.525E-03
0.88	1.731E-05	2.715E-04	2.661E-03
1.18	9.963E-06	2.087E-04	2.731E-03
1.47	6.464E-06	1.694E-04	2.774E-03
1.77	4.530E-06	1.425E-04	2.803E-03
2.06	3.350E-06	1.230E-04	2.823E-03
2.36	2.577E-06	1.082E-04	2.839E-03
2.65	2.044E-06	9.656E-05	2.851E-03
2.95	1.660E-06	8.718E-05	2.861E-03



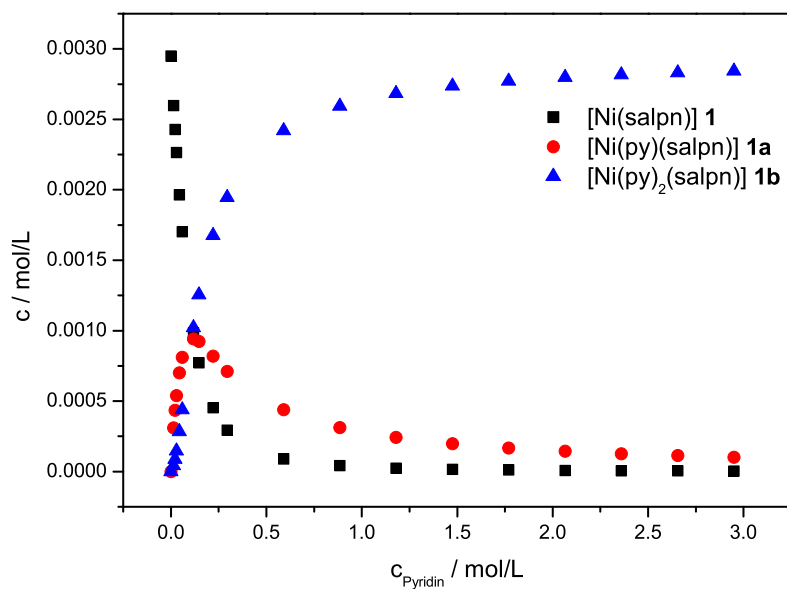
**Abb. D.1:** Konzentrationen der unterschiedlichen Spezies von  $[\text{Ni}(\text{salpn})]$  **1** in Abhängigkeit der Pyridinkonzentration bei 250 K.

**Tab. D.10:** Resultate der Pyridintitration von  $[\text{Ni}(\text{salpn})]$  **1** in Chloroform bei 260 K.

$c_{Py} / \text{mol L}^{-1}$	$\chi_{g,exp} \cdot 10^{-5} / \text{cm}^3 / \text{g}$	$\chi_{M,exp} / \text{cm}^3 / \text{mol}$	$x_{para,exp}$	$x_{para,EST}$
0.00	0.00	0.00E+00	0.00	0.00
0.01	0.16	5.27E-04	0.10	0.12
0.02	0.25	8.61E-04	0.16	0.18
0.03	0.18	6.03E-04	0.11	0.23
0.04	0.59	2.00E-03	0.37	0.33
0.06	0.86	2.91E-03	0.54	0.42
0.12	1.01	3.43E-03	0.64	0.67
0.15	1.17	3.98E-03	0.74	0.74
0.22	1.38	4.67E-03	0.87	0.85
0.29	1.18	3.99E-03	0.75	0.90
0.59	1.58	5.34E-03	1.00	0.97
0.88	1.60	5.43E-03	1.02	0.99
1.18	1.70	5.76E-03	1.08	0.99
1.47	1.73	5.85E-03	1.09	1.00
1.77	1.83	6.19E-03	1.16	1.00
2.06	1.71	5.81E-03	1.09	1.00
2.36	1.59	5.40E-03	1.01	1.00
2.65	1.57	5.31E-03	0.99	1.00
2.95	1.53	5.19E-03	0.97	1.00
			MSE	0.0058

**Tab. D.11:** Konzentrationen der unterschiedlichen Spezies von [Ni(salpn)] **1** in Abhängigkeit der Pyridinkonzentration bei 260 K.

$c_{Py} / \text{mol/L}$	$c_{Komplex} / \text{mol/L}$	$c_{Komp(Py)} / \text{mol/L}$	$c_{Komp(Py)_2} / \text{mol/L}$
0.00	2.950E-03	0.000E+00	0.000E+00
0.01	2.598E-03	3.099E-04	4.196E-05
0.02	2.428E-03	4.340E-04	8.806E-05
0.03	2.264E-03	5.395E-04	1.459E-04
0.04	1.964E-03	7.015E-04	2.843E-04
0.06	1.701E-03	8.103E-04	4.380E-04
0.12	9.857E-04	9.421E-04	1.022E-03
0.15	7.714E-04	9.236E-04	1.255E-03
0.22	4.540E-04	8.190E-04	1.677E-03
0.29	2.943E-04	7.103E-04	1.945E-03
0.59	9.034E-05	4.389E-04	2.420E-03
0.88	4.280E-05	3.128E-04	2.594E-03
1.18	2.482E-05	2.422E-04	2.683E-03
1.47	1.617E-05	1.975E-04	2.736E-03
1.77	1.136E-05	1.666E-04	2.772E-03
2.06	8.417E-06	1.440E-04	2.797E-03
2.36	6.484E-06	1.269E-04	2.816E-03
2.65	5.148E-06	1.133E-04	2.831E-03
2.95	4.185E-06	1.024E-04	2.843E-03


**Abb. D.2:** Konzentrationen der unterschiedlichen Spezies von [Ni(salpn)] **1** in Abhängigkeit der Pyridinkonzentration bei 260 K.

D.3 EVANS-NMR Experimente von [Ni(salpn)] **1** in Chloroform mit Pyridin

**Tab. D.12:** Resultate der Pyridintitration von [Ni(salpn)] **1** in Chloroform bei 270 K.

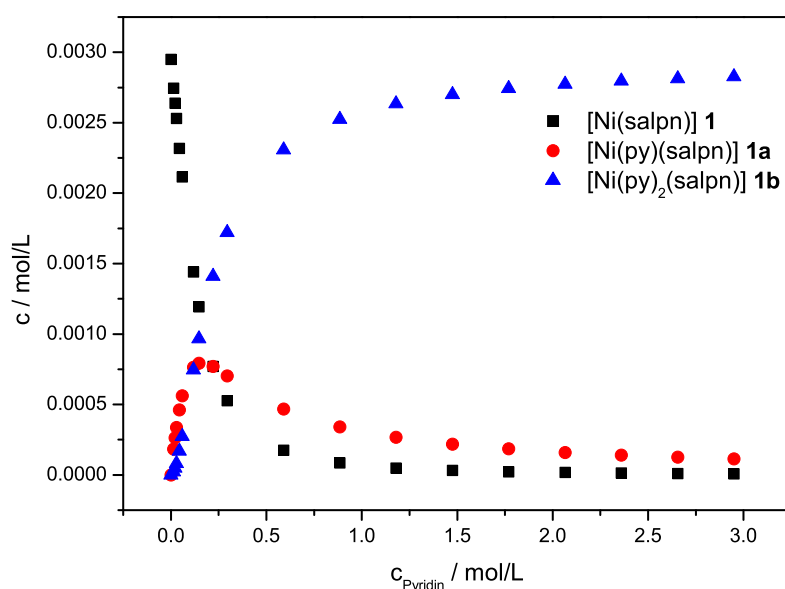
$c_{Py} / \text{mol L}^{-1}$	$\chi_{g,exp} \cdot 10^{-5} / \text{cm}^3 / \text{g}$	$\chi_{M,exp} / \text{cm}^3 / \text{mol}$	$x_{para,exp}$	$x_{para,EST}$
0.00	0.00	0.00E+00	0.00	0.00
0.01	0.10	3.51E-04	0.07	0.07
0.02	0.11	3.77E-04	0.07	0.11
0.03	0.08	2.86E-04	0.06	0.14
0.04	0.38	1.29E-03	0.25	0.21
0.06	0.57	1.92E-03	0.38	0.28
0.12	0.72	2.45E-03	0.48	0.51
0.15	0.89	3.02E-03	0.59	0.60
0.22	1.20	4.05E-03	0.79	0.74
0.29	1.03	3.50E-03	0.69	0.82
0.59	1.48	5.00E-03	0.98	0.94
0.88	1.53	5.20E-03	1.02	0.97
1.18	1.62	5.50E-03	1.08	0.99
1.47	1.66	5.64E-03	1.10	0.99
1.77	1.77	5.99E-03	1.17	1.00
2.06	1.65	5.61E-03	1.10	1.00
2.36	1.54	5.23E-03	1.02	1.00
2.65	1.52	5.16E-03	1.01	1.00
2.95	1.53	5.18E-03	1.02	1.00
			MSE	0.0058

**Tab. D.13:** Konzentrationen der unterschiedlichen Spezies von [Ni(salpn)] **1** in Abhängigkeit der Pyridinkonzentration bei 270 K.

$c_{Py} / \text{mol /L}$	$c_{Komplex} / \text{mol /L}$	$c_{Komp(Py)} / \text{mol /L}$	$c_{Komp(Py)_2} / \text{mol /L}$
0.00	2.950E-03	0.000E+00	0.000E+00
0.01	2.745E-03	1.828E-04	2.236E-05
0.02	2.638E-03	2.634E-04	4.827E-05
0.03	2.531E-03	3.366E-04	8.221E-05
0.04	2.319E-03	4.621E-04	1.691E-04
0.06	2.115E-03	5.615E-04	2.737E-04
0.12	1.440E-03	7.645E-04	7.452E-04
0.15	1.192E-03	7.918E-04	9.654E-04
0.22	7.705E-04	7.692E-04	1.410E-03
0.29	5.266E-04	7.025E-04	1.721E-03
0.59	1.746E-04	4.683E-04	2.307E-03
0.88	8.447E-05	3.408E-04	2.524E-03
1.18	4.944E-05	2.663E-04	2.634E-03
1.47	3.237E-05	2.181E-04	2.699E-03
1.77	2.281E-05	1.846E-04	2.742E-03
2.06	1.693E-05	1.599E-04	2.773E-03
2.36	1.306E-05	1.410E-04	2.796E-03
2.65	1.038E-05	1.261E-04	2.813E-03

**Tab. D.13:** Konzentrationen der unterschiedlichen Spezies von [Ni(salpn)] **1** in Abhängigkeit der Pyridinkonzentration bei 270 K.

$c_{Py} / \text{mol/L}$	$c_{Komplex} / \text{mol/L}$	$c_{Komp(Py)} / \text{mol/L}$	$c_{Komp(Py)_2} / \text{mol/L}$
2.95	8.444E-06	1.140E-04	2.827E-03


**Abb. D.3:** Konzentrationen der unterschiedlichen Spezies von [Ni(salpn)] **1** in Abhängigkeit der Pyridinkonzentration bei 270 K.

**Tab. D.14:** Resultate der Pyridintitration von [Ni(salpn)] **1** in Chloroform bei 280 K.

$c_{Py} / \text{molL}^{-1}$	$\chi_{g,exp} \cdot 10^{-5} / \text{cm}^3 / \text{g}$	$\chi_{M,exp} / \text{cm}^3 / \text{mol}$	$x_{para,exp}$	$x_{para,EST}$
0.00	0.00	0.00E+00	0.00	0.00
0.01	0.09	2.91E-04	0.06	0.04
0.02	0.05	1.55E-04	0.03	0.06
0.03	-0.07	-2.46E-04	-0.05	0.08
0.04	0.27	9.16E-04	0.18	0.12
0.06	0.39	1.31E-03	0.25	0.17
0.12	0.48	1.61E-03	0.31	0.35
0.15	0.68	2.29E-03	0.45	0.43
0.22	0.97	3.30E-03	0.64	0.59
0.29	0.86	2.90E-03	0.57	0.70
0.59	1.37	4.66E-03	0.91	0.89
0.88	1.46	4.94E-03	0.97	0.95
1.18	1.54	5.23E-03	1.02	0.97
1.47	1.62	5.48E-03	1.07	0.98
1.77	1.71	5.79E-03	1.13	0.99
2.06	1.60	5.43E-03	1.06	0.99
2.36	1.51	5.11E-03	1.00	1.00



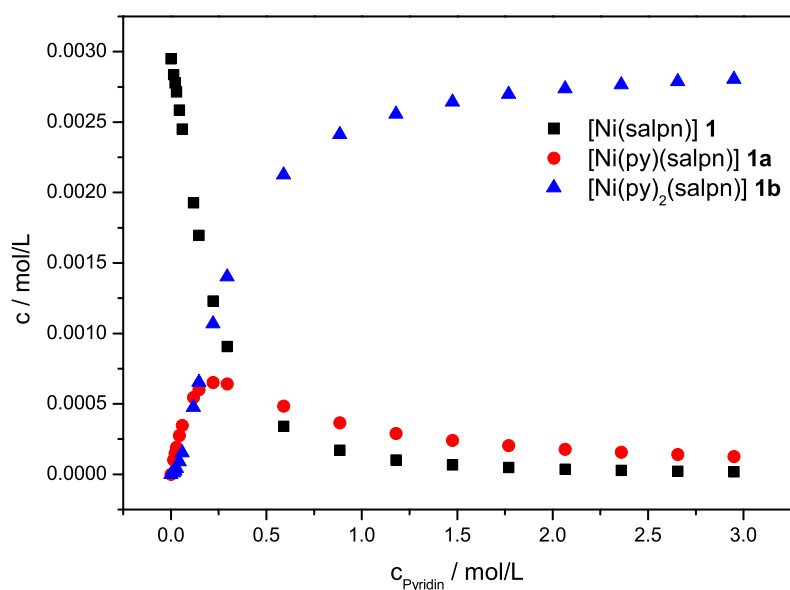
D.3 EVANS-NMR Experimente von [Ni(salpn)] **1** in Chloroform mit Pyridin

**Tab. D.14:** Resultate der Pyridintitration von [Ni(salpn)] **1** in Chloroform bei 280 K.

$c_{Py} / \text{mol L}^{-1}$	$\chi_{g,exp} \cdot 10^{-5} / \text{cm}^3 / \text{g}$	$\chi_{M,exp} / \text{cm}^3 / \text{mol}$	$x_{para,exp}$	$x_{para,EST}$
2.65	1.47	5.00E-03	0.98	1.00
2.95	1.47	4.97E-03	0.97	1.00
			MSE	0.0045

**Tab. D.15:** Konzentrationen der unterschiedlichen Spezies von [Ni(salpn)] **1** in Abhängigkeit der Pyridinkonzentration bei 280 K.

$c_{Py} / \text{mol /L}$	$c_{Komplex} / \text{mol /L}$	$c_{Komp(Py)} / \text{mol /L}$	$c_{Komp(Py)_2} / \text{mol /L}$
0.00	2.950E-03	0.000E+00	0.000E+00
0.01	2.838E-03	1.008E-04	1.105E-05
0.02	2.778E-03	1.479E-04	2.431E-05
0.03	2.715E-03	1.926E-04	4.220E-05
0.04	2.585E-03	2.748E-04	9.022E-05
0.06	2.451E-03	3.472E-04	1.519E-04
0.12	1.928E-03	5.453E-04	4.763E-04
0.15	1.696E-03	5.995E-04	6.543E-04
0.22	1.230E-03	6.521E-04	1.068E-03
0.29	9.063E-04	6.415E-04	1.402E-03
0.59	3.408E-04	4.842E-04	2.125E-03
0.88	1.713E-04	3.658E-04	2.413E-03
1.18	1.019E-04	2.904E-04	2.557E-03
1.47	6.724E-05	2.399E-04	2.643E-03
1.77	4.762E-05	2.040E-04	2.698E-03
2.06	3.546E-05	1.773E-04	2.737E-03
2.36	2.742E-05	1.567E-04	2.766E-03
2.65	2.182E-05	1.404E-04	2.788E-03
2.95	1.778E-05	1.271E-04	2.805E-03



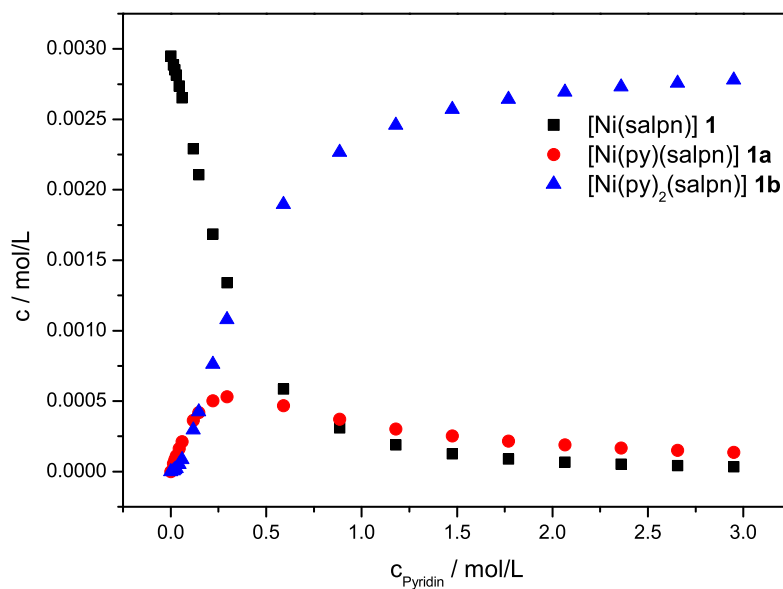
**Abb. D.4:** Konzentrationen der unterschiedlichen Spezies von [Ni(salpn)] **1** in Abhängigkeit der Pyridinkonzentration bei 280 K.

**Tab. D.16:** Resultate der Pyridintitration von [Ni(salpn)] **1** in Chloroform bei 290 K.

$c_{Py} / \text{mol L}^{-1}$	$\chi_{g,exp} \cdot 10^{-5} / \text{cm}^3 / \text{g}$	$\chi_{M,exp} / \text{cm}^3 / \text{mol}$	$x_{para,exp}$	$x_{para,EST}$
0.00	0.00	0.00E+00	0.00	0.00
0.01	0.06	2.06E-04	0.04	0.02
0.02	0.08	2.82E-04	0.06	0.03
0.03	-0.15	-5.03E-04	-0.10	0.05
0.04	0.18	6.02E-04	0.12	0.07
0.06	0.24	8.20E-04	0.16	0.10
0.12	0.28	9.49E-04	0.19	0.23
0.15	0.47	1.59E-03	0.32	0.29
0.22	0.72	2.45E-03	0.49	0.43
0.29	0.67	2.28E-03	0.46	0.55
0.59	1.19	4.03E-03	0.81	0.81
0.88	1.36	4.62E-03	0.93	0.91
1.18	1.40	4.75E-03	0.95	0.95
1.47	1.55	5.24E-03	1.05	0.97
1.77	1.60	5.42E-03	1.09	0.98
2.06	1.52	5.16E-03	1.03	0.99
2.36	1.42	4.81E-03	0.96	0.99
2.65	1.40	4.74E-03	0.95	1.00
2.95	1.28	4.32E-03	0.87	1.00
			MSE	0.0045

**Tab. D.17:** Konzentrationen der unterschiedlichen Spezies von [Ni(salpn)] **1** in Abhängigkeit der Pyridinkonzentration bei 290 K.

$c_{Py} / \text{mol/L}$	$c_{Komplex} / \text{mol/L}$	$c_{Komp(Py)} / \text{mol/L}$	$c_{Komp(Py)_2} / \text{mol/L}$
0.00	2.950E-03	0.000E+00	0.000E+00
0.01	2.886E-03	5.751E-05	5.858E-06
0.02	2.852E-03	8.520E-05	1.301E-05
0.03	2.815E-03	1.121E-04	2.282E-05
0.04	2.737E-03	1.634E-04	4.986E-05
0.06	2.653E-03	2.111E-04	8.584E-05
0.12	2.290E-03	3.639E-04	2.955E-04
0.15	2.107E-03	4.182E-04	4.243E-04
0.22	1.685E-03	5.015E-04	7.628E-04
0.29	1.340E-03	5.316E-04	1.078E-03
0.59	5.869E-04	4.666E-04	1.896E-03
0.88	3.109E-04	3.714E-04	2.268E-03
1.18	1.892E-04	3.017E-04	2.459E-03
1.47	1.264E-04	2.522E-04	2.571E-03
1.77	9.017E-05	2.159E-04	2.644E-03
2.06	6.745E-05	1.885E-04	2.694E-03
2.36	5.231E-05	1.671E-04	2.730E-03
2.65	4.173E-05	1.500E-04	2.758E-03
2.95	3.405E-05	1.361E-04	2.780E-03

**Abb. D.5:** Konzentrationen der unterschiedlichen Spezies von [Ni(salpn)] **1** in Abhängigkeit der Pyridinkonzentration bei 290 K.

**Tab. D.18:** Resultate der Pyridintitration von [Ni(salpn)] **1** in Chloroform bei 300 K.

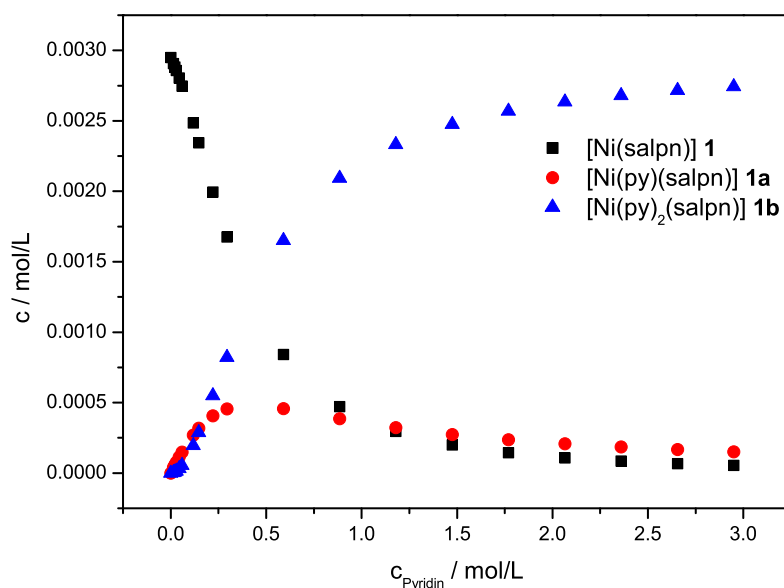
$c_{Py} / \text{mol L}^{-1}$	$\chi_{g,exp} \cdot 10^{-5} / \text{cm}^3 / \text{g}$	$\chi_{M,exp} / \text{cm}^3 / \text{mol}$	$x_{para,exp}$	$x_{para,EST}$
0.00	0.00	0.00E+00	0.00	0.00
0.01	0.18	6.27E-04	0.14	0.01
0.02	0.00	0.00E+00	0.00	0.02
0.03	-0.22	-7.61E-04	-0.17	0.03
0.04	0.06	1.98E-04	0.04	0.05
0.06	0.12	4.05E-04	0.09	0.07
0.12	0.10	3.46E-04	0.08	0.16
0.15	0.38	1.28E-03	0.29	0.21
0.22	0.51	1.72E-03	0.39	0.33
0.29	0.54	1.84E-03	0.41	0.44
0.59	0.97	3.27E-03	0.73	0.73
0.88	1.13	3.82E-03	0.86	0.86
1.18	1.16	3.93E-03	0.88	0.92
1.47	1.32	4.49E-03	1.01	0.95
1.77	1.36	4.60E-03	1.03	0.97
2.06	1.30	4.41E-03	0.99	0.98
2.36	1.14	3.87E-03	0.87	0.99
2.65	1.14	3.88E-03	0.87	1.00
2.95	1.13	3.83E-03	0.86	1.00
			MSE	0.0070

**Tab. D.19:** Konzentrationen der unterschiedlichen Spezies von [Ni(salpn)] **1** in Abhängigkeit der Pyridinkonzentration bei 300 K.

$c_{Py} / \text{mol /L}$	$c_{Komplex} / \text{mol /L}$	$c_{Komp(Py)} / \text{mol /L}$	$c_{Komp(Py)_2} / \text{mol /L}$
0.00	2.950E-03	0.000E+00	0.000E+00
0.01	2.907E-03	3.958E-05	3.589E-06
0.02	2.883E-03	5.887E-05	8.005E-06
0.03	2.858E-03	7.780E-05	1.410E-05
0.04	2.804E-03	1.145E-04	3.111E-05
0.06	2.746E-03	1.494E-04	5.412E-05
0.12	2.484E-03	2.700E-04	1.954E-04
0.15	2.344E-03	3.182E-04	2.877E-04
0.22	1.994E-03	4.058E-04	5.499E-04
0.29	1.675E-03	4.543E-04	8.206E-04
0.59	8.414E-04	4.568E-04	1.652E-03
0.88	4.725E-04	3.853E-04	2.092E-03
1.18	2.958E-04	3.218E-04	2.332E-03
1.47	2.007E-04	2.732E-04	2.476E-03
1.77	1.445E-04	2.361E-04	2.569E-03
2.06	1.087E-04	2.074E-04	2.634E-03
2.36	8.466E-05	1.846E-04	2.680E-03

**Tab. D.19:** Konzentrationen der unterschiedlichen Spezies von [Ni(salpn)] **1** in Abhängigkeit der Pyridinkonzentration bei 300 K.

$c_{Py} / \text{mol/L}$	$c_{Komplex} / \text{mol/L}$	$c_{Komp(Py)} / \text{mol/L}$	$c_{Komp(Py)_2} / \text{mol/L}$
2.65	6.774E-05	1.662E-04	2.716E-03
2.95	5.541E-05	1.511E-04	2.743E-03


**Abb. D.6:** Konzentrationen der unterschiedlichen Spezies von [Ni(salpn)] **1** in Abhängigkeit der Pyridinkonzentration bei 300 K.

## D.4 Evans-NMR Experimente von [Ni(salpnSbenz)] **2** in Chloroform mit Pyridin

**Tab. D.20:** Resultate der Pyridintitration von [Ni(salpnSbenz)] **2** in Chloroform bei 250 K.

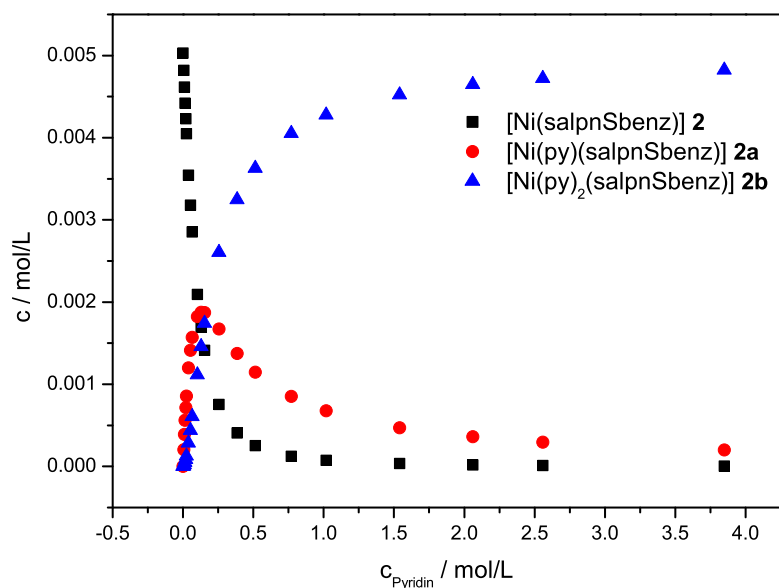
$c_{Py} / \text{mol L}^{-1}$	$\chi_{g,exp} \cdot 10^{-6} / \text{cm}^3 / \text{g}$	$\chi_{M,exp} / \text{cm}^3 / \text{mol}$	$x_{para,exp}$	$x_{para,EST}$
0.00	0.00	0.00E+00	0.00	0.00
0.00	1.46	6.71E-04	0.13	0.04
0.01	0.55	2.53E-04	0.05	0.08
0.01	1.18	5.46E-04	0.11	0.12
0.02	2.01	9.27E-04	0.18	0.16
0.02	1.74	8.01E-04	0.16	0.20
0.04	2.84	1.31E-03	0.26	0.30
0.05	3.64	1.68E-03	0.33	0.37
0.06	5.37	2.47E-03	0.49	0.43
0.10	7.79	3.59E-03	0.71	0.58
0.13	6.81	3.14E-03	0.62	0.66
0.15	7.06	3.25E-03	0.64	0.72

**Tab. D.20:** Resultate der Pyridintitration von [Ni(salpnSbenz)] **2** in Chloroform bei 250 K.

$c_{Py} / \text{mol L}^{-1}$	$\chi_{g,exp} \cdot 10^{-6} / \text{cm}^3 / \text{g}$	$\chi_{M,exp} / \text{cm}^3 / \text{mol}$	$x_{para,exp}$	$x_{para,EST}$
0.26	9.34	4.31E-03	0.85	0.85
0.38	10.78	4.97E-03	0.98	0.92
0.51	9.55	4.41E-03	0.87	0.95
0.77	10.33	4.77E-03	0.94	0.98
1.02	11.89	5.48E-03	1.08	0.99
1.54	10.29	4.75E-03	0.94	0.99
2.06	10.79	4.98E-03	0.98	1.00
2.56	13.24	6.11E-03	1.21	1.00
3.85	11.44	5.28E-03	1.04	1.00
			MSE	0.0052

**Tab. D.21:** Konzentrationen der unterschiedlichen Spezies von [Ni(salpnSbenz)] **2** in Abhängigkeit der Pyridinkonzentration bei 250 K.

$c_{Py} / \text{mol / L}$	$c_{Komplex} / \text{mol / L}$	$c_{Komp(Py)} / \text{mol / L}$	$c_{Komp(Py)_2} / \text{mol / L}$
0.00	5.031E-03	5.031E-03	5.031E-03
0.00	4.821E-03	4.821E-03	4.821E-03
0.01	4.617E-03	4.617E-03	4.617E-03
0.01	4.420E-03	4.420E-03	4.420E-03
0.02	4.230E-03	4.230E-03	4.230E-03
0.02	4.048E-03	4.048E-03	4.048E-03
0.04	3.546E-03	3.546E-03	3.546E-03
0.05	3.178E-03	3.178E-03	3.178E-03
0.06	2.853E-03	2.853E-03	2.853E-03
0.10	2.092E-03	2.092E-03	2.092E-03
0.13	1.694E-03	1.694E-03	1.694E-03
0.15	1.415E-03	1.415E-03	1.415E-03
0.26	7.538E-04	7.538E-04	7.538E-04
0.38	4.093E-04	4.093E-04	4.093E-04
0.51	2.545E-04	2.545E-04	2.545E-04
0.77	1.255E-04	1.255E-04	1.255E-04
1.02	7.534E-05	7.534E-05	7.534E-05
1.54	3.464E-05	3.464E-05	3.464E-05
2.06	1.980E-05	1.980E-05	1.980E-05
2.56	1.304E-05	1.304E-05	1.304E-05
3.85	5.867E-06	5.867E-06	5.867E-06



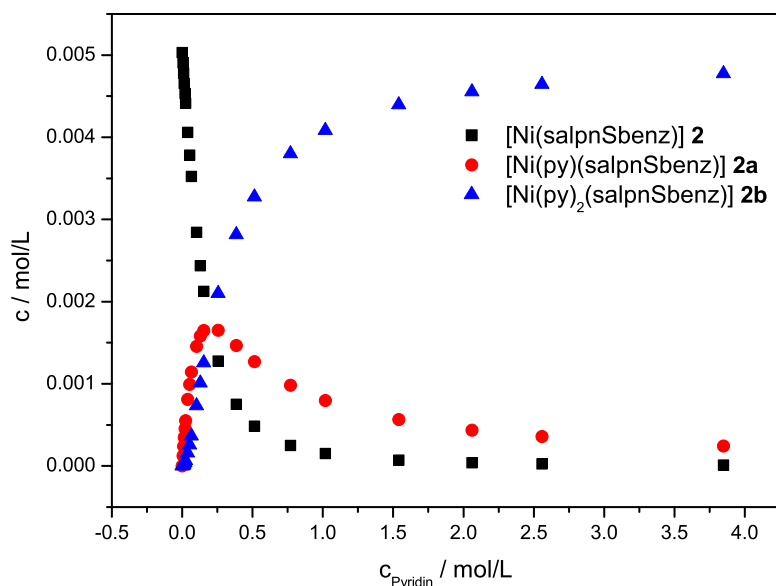
**Abb. D.7:** Konzentrationen der unterschiedlichen Spezies von  $[\text{Ni}(\text{salpnSbenz})]$  **2** in Abhängigkeit der Pyridinkonzentration bei 250 K.

**Tab. D.22:** Resultate der Pyridintitration von  $[\text{Ni}(\text{salpnSbenz})]$  **2** in Chloroform bei 260 K.

$c_{Py} / \text{mol L}^{-1}$	$\chi_{g,exp} \cdot 10^{-6} / \text{cm}^3 / \text{g}$	$\chi_{M,exp} / \text{cm}^3 / \text{mol}$	$x_{para,exp}$	$x_{para,EST}$
0.00	0.00	0.00E+00	0.00	0.00
0.00	1.18	5.46E-04	0.11	0.03
0.01	0.51	2.34E-04	0.05	0.05
0.01	0.51	2.35E-04	0.05	0.07
0.02	1.11	5.10E-04	0.10	0.10
0.02	0.87	4.03E-04	0.08	0.12
0.04	1.62	7.47E-04	0.15	0.19
0.05	2.36	1.09E-03	0.22	0.25
0.06	3.69	1.70E-03	0.35	0.30
0.10	5.83	2.69E-03	0.55	0.44
0.13	5.08	2.34E-03	0.48	0.52
0.15	5.29	2.44E-03	0.50	0.58
0.26	8.01	3.70E-03	0.76	0.75
0.38	9.78	4.51E-03	0.92	0.85
0.51	8.74	4.03E-03	0.83	0.91
0.77	9.55	4.41E-03	0.90	0.95
1.02	11.20	5.17E-03	1.06	0.97
1.54	9.75	4.50E-03	0.92	0.99
2.06	10.23	4.72E-03	0.97	0.99
2.56	12.58	5.80E-03	1.19	1.00
3.85	10.98	5.06E-03	1.04	1.00
			MSE	0.0048

**Tab. D.23:** Konzentrationen der unterschiedlichen Spezies von  $[\text{Ni}(\text{salpnSbenz})] \mathbf{2}$  in Abhängigkeit der Pyridinkonzentration bei 260 K.

$c_{\text{Py}} / \text{mol/L}$	$c_{\text{Komplex}} / \text{mol/L}$	$c_{\text{Komp(Py)}} / \text{mol/L}$	$c_{\text{Komp(Py)}_2} / \text{mol/L}$
0.00	5.031E-03	0.000E+00	0.000E+00
0.00	4.905E-03	1.227E-04	3.022E-06
0.01	4.780E-03	2.391E-04	1.177E-05
0.01	4.656E-03	3.492E-04	2.576E-05
0.02	4.533E-03	4.531E-04	4.456E-05
0.02	4.412E-03	5.510E-04	6.771E-05
0.04	4.061E-03	8.108E-04	1.593E-04
0.05	3.784E-03	9.913E-04	2.555E-04
0.06	3.524E-03	1.143E-03	3.645E-04
0.10	2.844E-03	1.455E-03	7.321E-04
0.13	2.437E-03	1.582E-03	1.011E-03
0.15	2.127E-03	1.648E-03	1.256E-03
0.26	1.278E-03	1.652E-03	2.101E-03
0.38	7.496E-04	1.465E-03	2.816E-03
0.51	4.854E-04	1.271E-03	3.274E-03
0.77	2.492E-04	9.811E-04	3.801E-03
1.02	1.523E-04	7.951E-04	4.083E-03
1.54	7.130E-05	5.644E-04	4.395E-03
2.06	4.110E-05	4.361E-04	4.553E-03
2.56	2.718E-05	3.582E-04	4.645E-03
3.85	1.230E-05	2.444E-04	4.774E-03


**Abb. D.8:** Konzentrationen der unterschiedlichen Spezies von  $[\text{Ni}(\text{salpnSbenz})] \mathbf{2}$  in Abhängigkeit der Pyridinkonzentration bei 260 K.



**Tab. D.24:** Resultate der Pyridintitration von [Ni(salpnSbenz)] **2** in Chloroform bei 270 K.

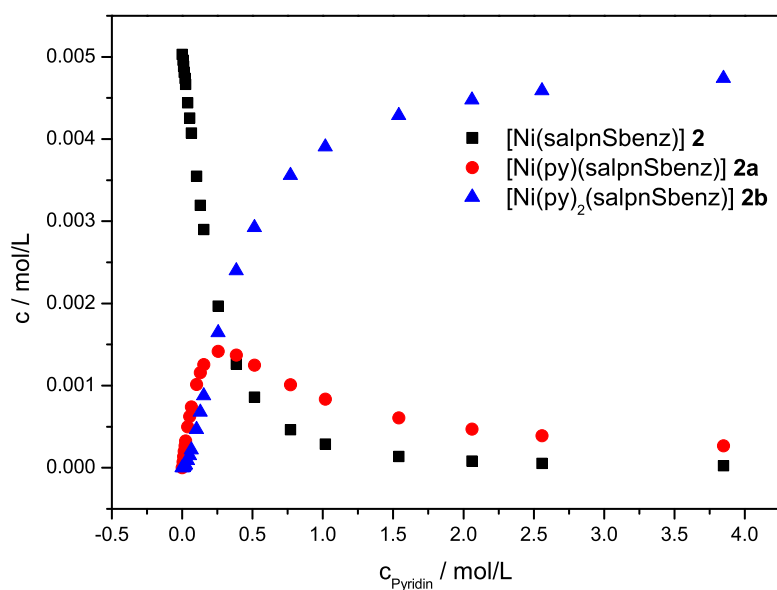
$c_{Py} / \text{mol L}^{-1}$	$\chi_{g,exp} \cdot 10^{-6} / \text{cm}^3 / \text{g}$	$\chi_{M,exp} / \text{cm}^3 / \text{mol}$	$x_{para,exp}$	$x_{para,EST}$
0.00	0.00	0.00E+00	0.00	0.00
0.00	0.93	4.28E-04	0.09	0.01
0.01	0.32	1.48E-04	0.03	0.03
0.01	0.02	8.77E-06	0.00	0.04
0.02	0.53	2.46E-04	0.05	0.06
0.02	0.29	1.32E-04	0.03	0.07
0.04	0.72	3.34E-04	0.07	0.12
0.05	1.46	6.73E-04	0.14	0.15
0.06	2.55	1.18E-03	0.25	0.19
0.10	4.07	1.87E-03	0.40	0.30
0.13	3.32	1.53E-03	0.33	0.37
0.15	3.47	1.60E-03	0.34	0.43
0.26	6.50	3.00E-03	0.64	0.61
0.38	8.42	3.88E-03	0.83	0.75
0.51	7.67	3.54E-03	0.76	0.83
0.77	8.69	4.01E-03	0.86	0.91
1.02	10.44	4.82E-03	1.03	0.95
1.54	9.13	4.21E-03	0.90	0.98
2.06	9.57	4.42E-03	0.94	0.99
2.56	11.87	5.47E-03	1.17	0.99
3.85	10.44	4.82E-03	1.03	1.00
			MSE	0.0046

**Tab. D.25:** Konzentrationen der unterschiedlichen Spezies von [Ni(salpnSbenz)] **2** in Abhängigkeit der Pyridinkonzentration bei 270 K.

$c_{Py} / \text{mol /L}$	$c_{Komplex} / \text{mol /L}$	$c_{Komp(Py)} / \text{mol /L}$	$c_{Komp(Py)_2} / \text{mol /L}$
0.00	5.031E-03	0.000E+00	0.000E+00
0.00	4.960E-03	6.960E-05	1.574E-06
0.01	4.887E-03	1.371E-04	6.200E-06
0.01	4.814E-03	2.025E-04	1.373E-05
0.02	4.741E-03	2.658E-04	2.402E-05
0.02	4.667E-03	3.270E-04	3.692E-05
0.04	4.443E-03	4.977E-04	8.982E-05
0.05	4.257E-03	6.254E-04	1.481E-04
0.06	4.073E-03	7.405E-04	2.169E-04
0.10	3.546E-03	1.016E-03	4.687E-04
0.13	3.193E-03	1.159E-03	6.784E-04
0.15	2.900E-03	1.255E-03	8.758E-04
0.26	1.969E-03	1.417E-03	1.645E-03
0.38	1.262E-03	1.370E-03	2.399E-03
0.51	8.585E-04	1.248E-03	2.924E-03

**Tab. D.25:** Konzentrationen der unterschiedlichen Spezies von  $[\text{Ni}(\text{salpnSbenz})]$  **2** in Abhängigkeit der Pyridinkonzentration bei 270 K.

$c_{\text{Py}} / \text{mol/L}$	$c_{\text{Komplex}} / \text{mol/L}$	$c_{\text{Komp(Py)}} / \text{mol/L}$	$c_{\text{Komp(Py)}_2} / \text{mol/L}$
0.77	4.627E-04	1.011E-03	3.557E-03
1.02	2.891E-04	8.370E-04	3.905E-03
1.54	1.381E-04	6.061E-04	4.287E-03
2.06	8.027E-05	4.723E-04	4.478E-03
2.56	5.331E-05	3.896E-04	4.588E-03
3.85	2.426E-05	2.671E-04	4.739E-03


**Abb. D.9:** Konzentrationen der unterschiedlichen Spezies von  $[\text{Ni}(\text{salpnSbenz})]$  **2** in Abhängigkeit der Pyridinkonzentration bei 270 K.

**Tab. D.26:** Resultate der Pyridintitration von  $[\text{Ni}(\text{salpnSbenz})]$  **2** in Chloroform bei 280 K.

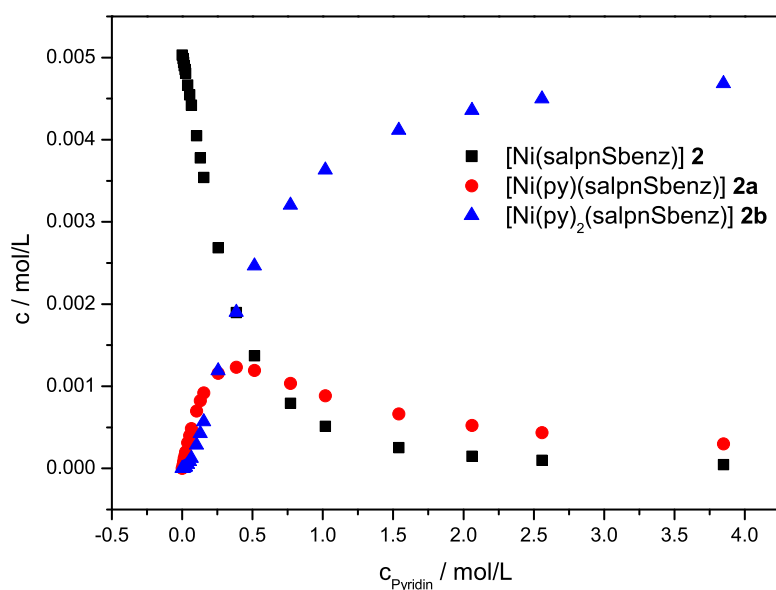
$c_{\text{Py}} / \text{mol L}^{-1}$	$\chi_{g,exp} \cdot 10^{-6} / \text{cm}^3 / \text{g}$	$\chi_{M,exp} / \text{cm}^3 / \text{mol}$	$x_{para,exp}$	$x_{para,EST}$
0.00	0.00	0.00E+00	0.00	0.00
0.00	0.77	3.57E-04	0.08	0.01
0.01	0.23	1.06E-04	0.02	0.02
0.01	-0.22	-1.00E-04	-0.02	0.03
0.02	0.17	7.93E-05	0.02	0.04
0.02	-0.03	-1.52E-05	0.00	0.04
0.04	0.16	7.50E-05	0.02	0.07
0.05	0.95	4.37E-04	0.10	0.10
0.06	1.87	8.64E-04	0.19	0.12
0.10	2.82	1.30E-03	0.29	0.20
0.13	1.97	9.11E-04	0.20	0.25
0.15	2.18	1.00E-03	0.22	0.30

**Tab. D.26:** Resultate der Pyridintitration von [Ni(salpnSbenz)] **2** in Chloroform bei 280 K.

$c_{Py} / \text{mol L}^{-1}$	$\chi_{g,exp} \cdot 10^{-6} / \text{cm}^3 / \text{g}$	$\chi_{M,exp} / \text{cm}^3 / \text{mol}$	$x_{para,exp}$	$x_{para,EST}$
0.26	5.00	2.30E-03	0.51	0.47
0.38	7.04	3.25E-03	0.71	0.63
0.51	6.57	3.03E-03	0.67	0.73
0.77	7.72	3.56E-03	0.78	0.85
1.02	9.81	4.52E-03	1.00	0.91
1.54	8.52	3.93E-03	0.86	0.96
2.06	9.02	4.16E-03	0.92	0.98
2.56	11.20	5.17E-03	1.14	0.99
3.85	9.95	4.59E-03	1.01	1.00
			MSE	0.0045

**Tab. D.27:** Konzentrationen der unterschiedlichen Spezies von [Ni(salpnSbenz)] **2** in Abhängigkeit der Pyridinkonzentration bei 280 K.

$c_{Py} / \text{mol /L}$	$c_{Komplex} / \text{mol /L}$	$c_{Komp(Py)} / \text{mol /L}$	$c_{Komp(Py)_2} / \text{mol /L}$
0.00	5.031E-03	0.000E+00	0.000E+00
0.00	4.988E-03	4.203E-05	8.406E-07
0.01	4.944E-03	8.331E-05	3.331E-06
0.01	4.900E-03	1.238E-04	7.423E-06
0.02	4.854E-03	1.635E-04	1.307E-05
0.02	4.808E-03	2.024E-04	2.022E-05
0.04	4.666E-03	3.141E-04	5.016E-05
0.05	4.545E-03	4.013E-04	8.409E-05
0.06	4.422E-03	4.832E-04	1.253E-04
0.10	4.049E-03	6.969E-04	2.847E-04
0.13	3.779E-03	8.246E-04	4.269E-04
0.15	3.542E-03	9.209E-04	5.683E-04
0.26	2.684E-03	1.159E-03	1.188E-03
0.38	1.896E-03	1.233E-03	1.902E-03
0.51	1.373E-03	1.194E-03	2.464E-03
0.77	7.927E-04	1.034E-03	3.204E-03
1.02	5.122E-04	8.855E-04	3.633E-03
1.54	2.526E-04	6.620E-04	4.116E-03
2.06	1.489E-04	5.230E-04	4.359E-03
2.56	9.958E-05	4.344E-04	4.497E-03
3.85	4.570E-05	3.004E-04	4.685E-03



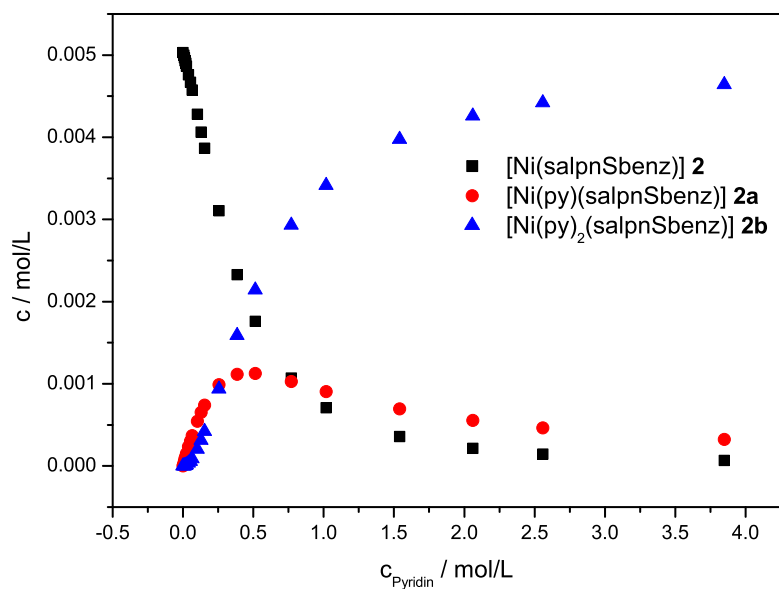
**Abb. D.10:** Konzentrationen der unterschiedlichen Spezies von  $[\text{Ni}(\text{salpnSbenz})]$  **2** in Abhängigkeit der Pyridinkonzentration bei 280 K.

**Tab. D.28:** Resultate der Pyridintitration von  $[\text{Ni}(\text{salpnSbenz})]$  **2** in Chloroform bei 290 K.

$c_{Py} / \text{mol L}^{-1}$	$\chi_{g,exp} \cdot 10^{-6} / \text{cm}^3 / \text{g}$	$\chi_{M,exp} / \text{cm}^3 / \text{mol}$	$x_{para,exp}$	$x_{para,EST}$
0.00	0.00	0.00E+00	0.00	0.00
0.00	0.63	2.91E-04	0.07	0.01
0.01	0.08	3.91E-05	0.01	0.01
0.01	-0.39	-1.79E-04	-0.04	0.02
0.02	-0.07	-3.19E-05	-0.01	0.03
0.02	-0.25	-1.17E-04	-0.03	0.03
0.04	-0.10	-4.43E-05	-0.01	0.05
0.05	0.58	2.68E-04	0.06	0.07
0.06	1.40	6.48E-04	0.15	0.09
0.10	1.96	9.03E-04	0.21	0.15
0.13	0.96	4.44E-04	0.10	0.19
0.15	1.13	5.19E-04	0.12	0.23
0.26	5.37	2.48E-03	0.57	0.39
0.38	6.13	2.83E-03	0.65	0.54
0.51	5.21	2.40E-03	0.55	0.66
0.77	6.70	3.09E-03	0.71	0.80
1.02	9.08	4.19E-03	0.96	0.87
1.54	7.83	3.61E-03	0.83	0.94
2.06	8.41	3.88E-03	0.89	0.97
2.56	10.56	4.87E-03	1.11	0.98
3.85	9.46	4.36E-03	1.00	1.00
			MSE	0.0072

**Tab. D.29:** Konzentrationen der unterschiedlichen Spezies von  $[\text{Ni}(\text{salpnSbenz})]$  **2** in Abhängigkeit der Pyridinkonzentration bei 290 K.

$c_{\text{Py}} / \text{mol/L}$	$c_{\text{Komplex}} / \text{mol/L}$	$c_{\text{Komp(Py)}} / \text{mol/L}$	$c_{\text{Komp(Py)}_2} / \text{mol/L}$
0.00	5.031E-03	0.000E+00	0.000E+00
0.00	4.999E-03	3.106E-05	5.730E-07
0.01	4.967E-03	6.170E-05	2.276E-06
0.01	4.934E-03	9.191E-05	5.085E-06
0.02	4.900E-03	1.217E-04	8.976E-06
0.02	4.866E-03	1.510E-04	1.392E-05
0.04	4.760E-03	2.363E-04	3.483E-05
0.05	4.668E-03	3.040E-04	5.879E-05
0.06	4.574E-03	3.686E-04	8.824E-05
0.10	4.282E-03	5.437E-04	2.050E-04
0.13	4.064E-03	6.541E-04	3.127E-04
0.15	3.866E-03	7.417E-04	4.226E-04
0.26	3.106E-03	9.891E-04	9.353E-04
0.38	2.328E-03	1.115E-03	1.587E-03
0.51	1.760E-03	1.127E-03	2.143E-03
0.77	1.070E-03	1.028E-03	2.932E-03
1.02	7.108E-04	9.042E-04	3.416E-03
1.54	3.603E-04	6.945E-04	3.976E-03
2.06	2.149E-04	5.553E-04	4.261E-03
2.56	1.446E-04	4.641E-04	4.422E-03
3.85	6.687E-05	3.233E-04	4.641E-03


**Abb. D.11:** Konzentrationen der unterschiedlichen Spezies von  $[\text{Ni}(\text{salpnSbenz})]$  **2** in Abhängigkeit der Pyridinkonzentration bei 290 K.

**Tab. D.30:** Resultate der Pyridintitration von [Ni(salpnSbenz)] **2** in Chloroform bei 300 K.

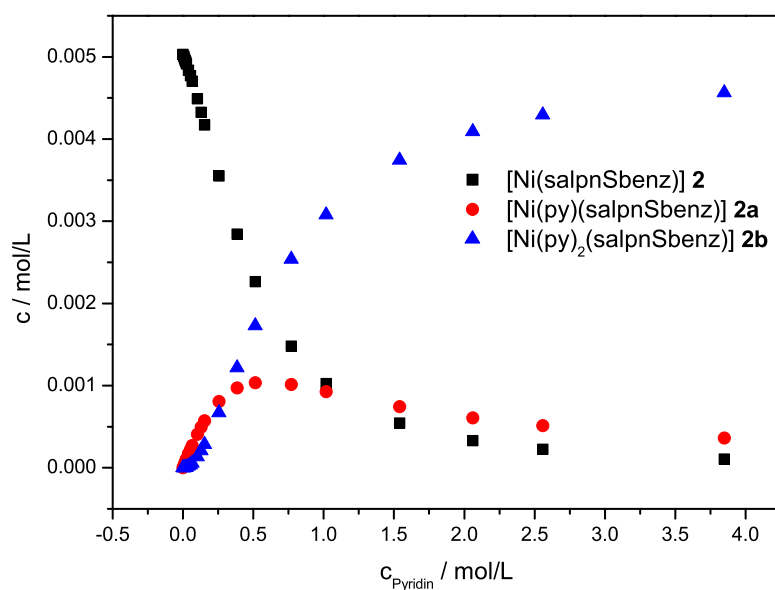
$c_{Py} / \text{mol L}^{-1}$	$\chi_{g,exp} \cdot 10^{-6} / \text{cm}^3 / \text{g}$	$\chi_{M,exp} / \text{cm}^3 / \text{mol}$	$x_{para,exp}$	$x_{para,EST}$
0.00	0.00	0.00E+00	0.00	0.00
0.00	0.57	2.63E-04	0.06	0.00
0.01	0.05	2.53E-05	0.01	0.01
0.01	-0.46	-2.13E-04	-0.05	0.01
0.02	-0.18	-8.12E-05	-0.02	0.02
0.02	-0.36	-1.64E-04	-0.04	0.02
0.04	-0.27	-1.25E-04	-0.03	0.04
0.05	0.44	2.03E-04	0.05	0.05
0.06	1.15	5.29E-04	0.13	0.07
0.10	1.42	6.54E-04	0.16	0.11
0.13	0.40	1.85E-04	0.04	0.14
0.15	0.53	2.44E-04	0.06	0.17
0.26	4.07	1.88E-03	0.45	0.30
0.38	4.99	2.30E-03	0.55	0.44
0.51	4.26	1.96E-03	0.47	0.56
0.77	5.62	2.59E-03	0.62	0.72
1.02	8.38	3.86E-03	0.93	0.81
1.54	7.18	3.31E-03	0.80	0.91
2.06	7.96	3.67E-03	0.88	0.95
2.56	9.98	4.60E-03	1.11	0.98
3.85	9.01	4.15E-03	1.00	1.00
			MSE	0.0071

**Tab. D.31:** Konzentrationen der unterschiedlichen Spezies von [Ni(salpnSbenz)] **2** in Abhängigkeit der Pyridinkonzentration bei 300 K.

$c_{Py} / \text{mol/L}$	$c_{Komplex} / \text{mol/L}$	$c_{Komp(Py)} / \text{mol/L}$	$c_{Komp(Py)_2} / \text{mol/L}$
0.00	5.031E-03	0.000E+00	0.000E+00
0.00	5.008E-03	2.217E-05	3.598E-07
0.01	4.985E-03	4.413E-05	1.432E-06
0.01	4.962E-03	6.588E-05	3.207E-06
0.02	4.938E-03	8.740E-05	5.672E-06
0.02	4.913E-03	1.087E-04	8.816E-06
0.04	4.837E-03	1.712E-04	2.221E-05
0.05	4.771E-03	2.216E-04	3.771E-05
0.06	4.703E-03	2.703E-04	5.695E-05
0.10	4.489E-03	4.066E-04	1.350E-04
0.13	4.325E-03	4.966E-04	2.090E-04
0.15	4.173E-03	5.711E-04	2.865E-04
0.26	3.552E-03	8.068E-04	6.717E-04
0.38	2.843E-03	9.713E-04	1.216E-03
0.51	2.267E-03	1.034E-03	1.730E-03

**Tab. D.31:** Konzentrationen der unterschiedlichen Spezies von  $[\text{Ni}(\text{salpnSbenz})] \mathbf{2}$  in Abhängigkeit der Pyridinkonzentration bei 300 K.

$c_{Py} / \text{mol/L}$	$c_{Komplex} / \text{mol/L}$	$c_{Komp(Py)} / \text{mol/L}$	$c_{Komp(Py)_2} / \text{mol/L}$
0.77	1.480E-03	1.012E-03	2.538E-03
1.02	1.025E-03	9.276E-04	3.079E-03
1.54	5.430E-04	7.446E-04	3.743E-03
2.06	3.305E-04	6.075E-04	4.093E-03
2.56	2.248E-04	5.131E-04	4.293E-03
3.85	1.053E-04	3.621E-04	4.563E-03


**Abb. D.12:** Konzentrationen der unterschiedlichen Spezies von  $[\text{Ni}(\text{salpnSbenz})] \mathbf{2}$  in Abhängigkeit der Pyridinkonzentration bei 300 K.

## D.5 Evans-NMR Experimente von $[\text{Ni}(\text{salpntBuCF}_3)] \mathbf{3}$ in Chloroform mit Pyridin

### D.5.1 Ergebnisse unter Ermittlung der Dimerisierungskonstante mit Hilfe des EST.

**Tab. D.32:** Resultate der Pyridintitration von  $[\text{Ni}(\text{salpntBuCF}_3)] \mathbf{3}$  in Chloroform bei 250 K (EST).

$c_{Py} / \text{mol L}^{-1}$	$\chi_{g,exp} \cdot 10^{-6} / \text{cm}^3 / \text{g}$	$\chi_{M,exp} / \text{cm}^3 / \text{mol}$	$x_{para,exp}$	$x_{para,EST}$
0.00	3.26	1.91E-03	0.40	0.36
0.01	3.13	1.84E-03	0.38	0.46
0.01	3.81	2.24E-03	0.47	0.48
0.03	5.10	2.99E-03	0.63	0.61
0.04	5.73	3.36E-03	0.70	0.66

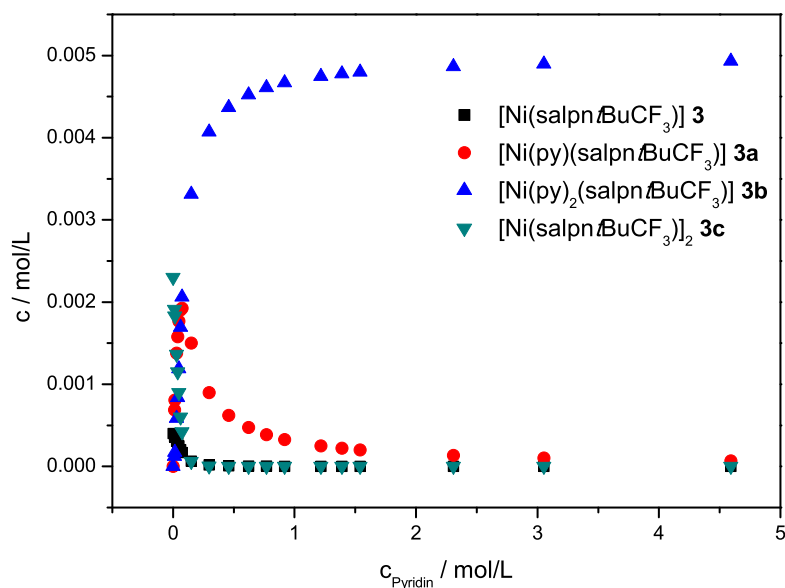
**Tab. D.32:** Resultate der Pyridintitration von  $[\text{Ni}(\text{salpntBuCF}_3)] \mathbf{3}$  in Chloroform bei 250 K (EST).

$c_{Py} / \text{mol L}^{-1}$	$\chi_{g,exp} \cdot 10^{-6} / \text{cm}^3 / \text{g}$	$\chi_{M,exp} / \text{cm}^3 / \text{mol}$	$x_{para,exp}$	$x_{para,EST}$
0.05	6.72	3.95E-03	0.82	0.73
0.06	5.35	3.14E-03	0.66	0.81
0.07	7.38	4.33E-03	0.91	0.86
0.15	7.97	4.68E-03	0.98	0.97
0.30	8.08	4.75E-03	0.99	0.99
0.46	8.17	4.80E-03	1.00	1.00
0.62	7.71	4.53E-03	0.95	1.00
0.77	8.47	4.97E-03	1.04	1.00
0.92	8.53	5.01E-03	1.05	1.00
1.22	9.25	5.43E-03	1.14	1.00
1.39	9.33	5.48E-03	1.15	1.00
1.54	7.52	4.41E-03	0.92	1.00
2.31	7.74	4.54E-03	0.95	1.00
3.05	7.22	4.24E-03	0.89	1.00
4.59	8.48	4.98E-03	1.04	1.00
			MSE	0.0057

**Tab. D.33:** Konzentrationen der unterschiedlichen Spezies von  $[\text{Ni}(\text{salpntBuCF}_3)] \mathbf{3}$  in Abhängigkeit der Pyridinkonzentration bei 250 K (EST).

$c_{Py} / \text{mol /L}$	$c_{Komp,M} / \text{mol /L}$	$c_{Komp(Py)} / \text{mol /L}$	$c_{Komp(Py)_2} / \text{mol /L}$	$c_{Komp,D} / \text{mol /L}$
0.00	3.990E-04	0.000E+00	0.000E+00	2.301E-03
0.01	3.638E-04	6.877E-04	1.236E-04	1.912E-03
0.01	3.561E-04	8.059E-04	1.734E-04	1.832E-03
0.03	3.072E-04	1.378E-03	5.877E-04	1.364E-03
0.04	2.820E-04	1.579E-03	8.399E-04	1.150E-03
0.05	2.492E-04	1.766E-03	1.190E-03	8.976E-04
0.06	2.037E-04	1.904E-03	1.693E-03	5.995E-04
0.07	1.707E-04	1.924E-03	2.062E-03	4.214E-04
0.15	6.475E-05	1.502E-03	3.312E-03	6.060E-05
0.30	1.892E-05	9.000E-04	4.071E-03	5.171E-06
0.46	8.369E-06	6.202E-04	4.369E-03	1.012E-06
0.62	4.695E-06	4.726E-04	4.522E-03	3.186E-07
0.77	3.094E-06	3.873E-04	4.609E-03	1.384E-07
0.92	2.192E-06	3.281E-04	4.670E-03	6.943E-08
1.22	1.264E-06	2.512E-04	4.747E-03	2.310E-08
1.39	9.721E-07	2.210E-04	4.778E-03	1.366E-08
1.54	7.955E-07	2.004E-04	4.799E-03	9.146E-09
2.31	3.569E-07	1.351E-04	4.865E-03	1.841E-09
3.05	2.050E-07	1.027E-04	4.897E-03	6.072E-10
4.59	9.104E-08	6.872E-05	4.931E-03	1.198E-10





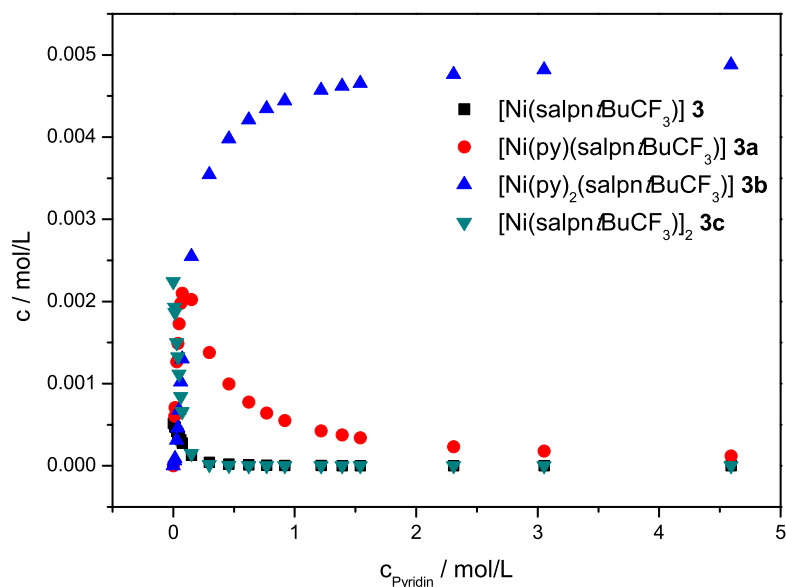
**Abb. D.13:** Konzentrationen der unterschiedlichen Spezies von  $[\text{Ni}(\text{salpntBuCF}_3)] \mathbf{3}$  in Abhängigkeit der Pyridinkonzentration bei 250 K (EST).

**Tab. D.34:** Resultate der Pyridintitration von  $[\text{Ni}(\text{salpntBuCF}_3)] \mathbf{3}$  in Chloroform bei 260 K.

$c_{Py} / \text{mol L}^{-1}$	$\chi_{g,exp} \cdot 10^{-6} / \text{cm}^3 / \text{g}$	$\chi_{M,exp} / \text{cm}^3 / \text{mol}$	$x_{para,exp}$	$x_{para,EST}$
0.00	2.98	1.75E-03	0.39	0.35
0.01	2.60	1.53E-03	0.34	0.44
0.01	3.18	1.87E-03	0.42	0.45
0.03	5.10	2.99E-03	0.67	0.55
0.04	4.66	2.74E-03	0.61	0.60
0.05	5.73	3.36E-03	0.75	0.66
0.06	4.27	2.51E-03	0.56	0.73
0.07	6.27	3.68E-03	0.82	0.78
0.15	7.43	4.36E-03	0.97	0.94
0.30	7.63	4.48E-03	1.00	0.99
0.46	7.75	4.55E-03	1.01	1.00
0.62	7.29	4.28E-03	0.95	1.00
0.77	8.09	4.75E-03	1.06	1.00
0.92	8.09	4.75E-03	1.06	1.00
1.22	8.78	5.15E-03	1.15	1.00
1.39	8.89	5.22E-03	1.16	1.00
1.54	7.18	4.22E-03	0.94	1.00
2.31	7.37	4.33E-03	0.96	1.00
3.05	6.90	4.05E-03	0.90	1.00
4.59	8.21	4.82E-03	1.07	1.00
			MSE	0.0071

**Tab. D.35:** Konzentrationen der unterschiedlichen Spezies von  $[\text{Ni}(\text{salpn}t\text{BuCF}_3)]$  **3** in Abhängigkeit der Pyridinkonzentration bei 260 K.

$c_{\text{Py}} / \text{mol/L}$	$c_{\text{Komp},M} / \text{mol/L}$	$c_{\text{Komp}(\text{Py})} / \text{mol/L}$	$c_{\text{Komp}(\text{Py})_2} / \text{mol/L}$	$c_{\text{Komp},D} / \text{mol/L}$
0.00	5.157E-04	0.000E+00	0.000E+00	2.242E-03
0.01	4.782E-04	6.025E-04	6.249E-05	1.928E-03
0.01	4.704E-04	7.104E-04	8.833E-05	1.865E-03
0.03	4.216E-04	1.268E-03	3.139E-04	1.498E-03
0.04	3.967E-04	1.489E-03	4.605E-04	1.327E-03
0.05	3.637E-04	1.729E-03	6.766E-04	1.115E-03
0.06	3.162E-04	1.979E-03	1.019E-03	8.429E-04
0.07	2.794E-04	2.102E-03	1.302E-03	6.584E-04
0.15	1.324E-04	2.024E-03	2.548E-03	1.477E-04
0.30	4.420E-05	1.379E-03	3.544E-03	1.647E-05
0.46	2.049E-05	9.950E-04	3.977E-03	3.542E-06
0.62	1.177E-05	7.757E-04	4.210E-03	1.168E-06
0.77	7.859E-06	6.441E-04	4.347E-03	5.208E-07
0.92	5.618E-06	5.506E-04	4.443E-03	2.661E-07
1.22	3.278E-06	4.266E-04	4.570E-03	9.063E-08
1.39	2.533E-06	3.770E-04	4.620E-03	5.410E-08
1.54	2.079E-06	3.429E-04	4.655E-03	3.645E-08
2.31	9.422E-07	2.335E-04	4.766E-03	7.484E-09
3.05	5.438E-07	1.784E-04	4.821E-03	2.493E-09
4.59	2.428E-07	1.200E-04	4.880E-03	4.970E-10


**Abb. D.14:** Konzentrationen der unterschiedlichen Spezies von  $[\text{Ni}(\text{salpn}t\text{BuCF}_3)]$  **3** in Abhängigkeit der Pyridinkonzentration bei 260 K (EST).

**Tab. D.36:** Resultate der Pyridintitration von  $[\text{Ni}(\text{salpntBuCF}_3)] \mathbf{3}$  in Chloroform bei 270 K.

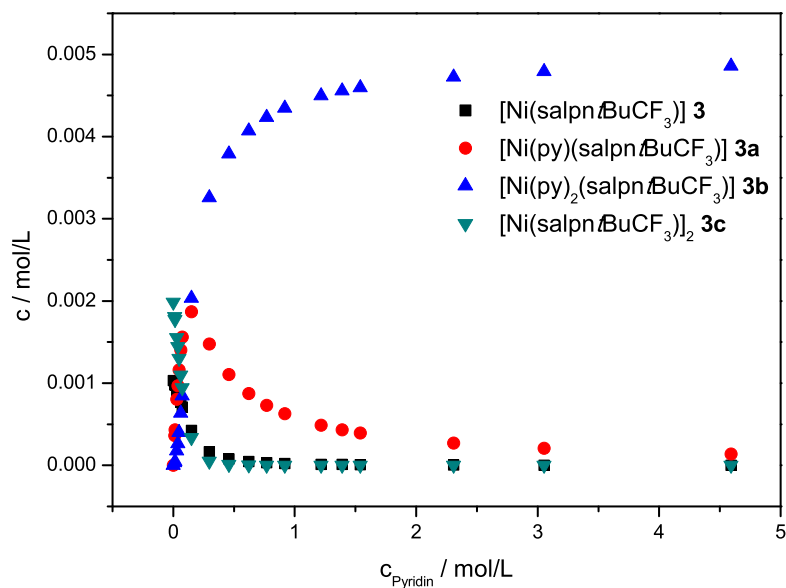
$c_{Py} / \text{mol L}^{-1}$	$\chi_{g,exp} \cdot 10^{-6} / \text{cm}^3 / \text{g}$	$\chi_{M,exp} / \text{cm}^3 / \text{mol}$	$x_{para,exp}$	$x_{para,EST}$
0.00	2.74	1.61E-03	0.35	0.30
0.01	2.24	1.32E-03	0.29	0.36
0.01	2.78	1.63E-03	0.36	0.37
0.03	3.62	2.12E-03	0.47	0.44
0.04	3.82	2.24E-03	0.49	0.47
0.05	4.64	2.73E-03	0.60	0.51
0.06	3.36	1.97E-03	0.43	0.58
0.07	5.09	2.99E-03	0.66	0.63
0.15	6.84	4.02E-03	0.88	0.83
0.30	7.18	4.22E-03	0.93	0.96
0.46	7.33	4.30E-03	0.95	0.98
0.62	6.92	4.07E-03	0.89	0.99
0.77	7.66	4.50E-03	0.99	0.99
0.92	7.69	4.52E-03	0.99	1.00
1.22	8.36	4.91E-03	1.08	1.00
1.39	8.41	4.94E-03	1.09	1.00
1.54	6.81	4.00E-03	0.88	1.00
2.31	7.12	4.18E-03	0.92	1.00
3.05	6.59	3.87E-03	0.85	1.00
4.59	7.90	4.64E-03	1.02	1.00
			MSE	0.0055

**Tab. D.37:** Konzentrationen der unterschiedlichen Spezies von  $[\text{Ni}(\text{salpntBuCF}_3)] \mathbf{3}$  in Abhängigkeit der Pyridinkonzentration bei 270 K.

$c_{Py} / \text{mol /L}$	$c_{Komp,M} / \text{mol /L}$	$c_{Komp(Py)} / \text{mol /L}$	$c_{Komp(Py)_2} / \text{mol /L}$	$c_{Komp,D} / \text{mol /L}$
0.00	8.467E-04	0.000E+00	0.000E+00	2.077E-03
0.01	8.083E-04	3.763E-04	2.940E-05	1.893E-03
0.01	8.003E-04	4.468E-04	4.186E-05	1.856E-03
0.03	7.500E-04	8.349E-04	1.560E-04	1.630E-03
0.04	7.238E-04	1.006E-03	2.347E-04	1.518E-03
0.05	6.882E-04	1.210E-03	3.571E-04	1.372E-03
0.06	6.343E-04	1.466E-03	5.685E-04	1.166E-03
0.07	5.897E-04	1.635E-03	7.604E-04	1.008E-03
0.15	3.609E-04	2.009E-03	1.876E-03	3.774E-04
0.30	1.452E-04	1.636E-03	3.096E-03	6.104E-05
0.46	7.100E-05	1.244E-03	3.656E-03	1.460E-05
0.62	4.171E-05	9.916E-04	3.957E-03	5.040E-06
0.77	2.820E-05	8.334E-04	4.134E-03	2.303E-06
0.92	2.032E-05	7.181E-04	4.259E-03	1.196E-06
1.22	1.198E-05	5.621E-04	4.425E-03	4.159E-07
1.39	9.294E-06	4.987E-04	4.491E-03	2.502E-07
1.54	7.650E-06	4.548E-04	4.537E-03	1.695E-07

**Tab. D.37:** Konzentrationen der unterschiedlichen Spezies von  $[\text{Ni}(\text{salpn}t\text{BuCF}_3)]$  **3** in Abhängigkeit der Pyridinkonzentration bei 270 K.

$c_{Py} / \text{mol/L}$	$c_{Komp,M} / \text{mol/L}$	$c_{Komp(Py)} / \text{mol/L}$	$c_{Komp(Py)_2} / \text{mol/L}$	$c_{Komp,D} / \text{mol/L}$
2.31	3.496E-06	3.124E-04	4.684E-03	3.540E-08
3.05	2.026E-06	2.397E-04	4.758E-03	1.189E-08
4.59	9.086E-07	1.618E-04	4.837E-03	2.392E-09


**Abb. D.15:** Konzentrationen der unterschiedlichen Spezies von  $[\text{Ni}(\text{salpn}t\text{BuCF}_3)]$  **3** in Abhängigkeit der Pyridinkonzentration bei 270 K (EST).

**Tab. D.38:** Resultate der Pyridintitration von  $[\text{Ni}(\text{salpn}t\text{BuCF}_3)]$  **3** in Chloroform bei 280 K.

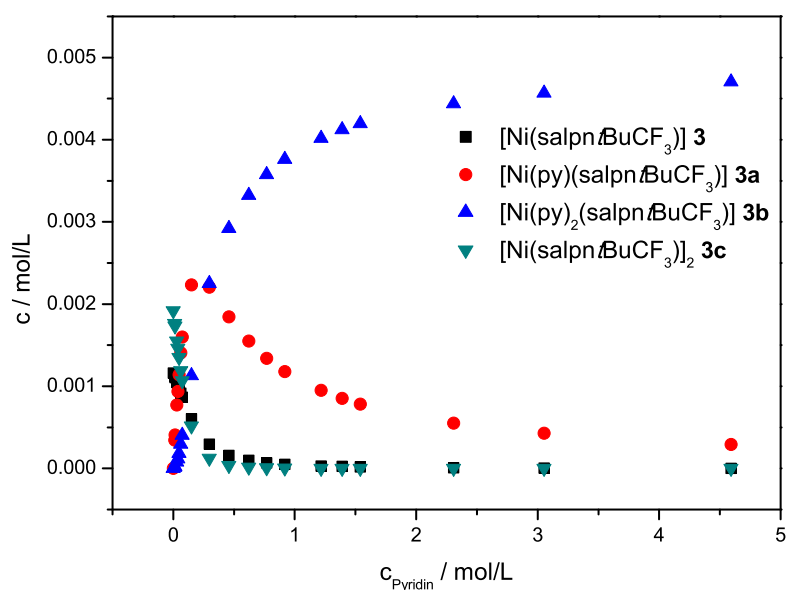
$c_{Py} / \text{mol L}^{-1}$	$\chi_{g,exp} \cdot 10^{-6} / \text{cm}^3 / \text{g}$	$\chi_{M,exp} / \text{cm}^3 / \text{mol}$	$x_{para,exp}$	$x_{para,EST}$
0.00	2.48	1.45E-03	0.33	0.28
0.01	2.02	1.18E-03	0.27	0.33
0.01	2.52	1.48E-03	0.34	0.34
0.03	3.36	1.97E-03	0.45	0.40
0.04	3.25	1.91E-03	0.44	0.43
0.05	3.65	2.14E-03	0.49	0.46
0.06	3.15	1.85E-03	0.42	0.52
0.07	3.99	2.34E-03	0.54	0.56
0.15	6.21	3.65E-03	0.84	0.75
0.30	6.70	3.93E-03	0.90	0.91
0.46	6.91	4.06E-03	0.93	0.96
0.62	6.48	3.80E-03	0.87	0.98
0.77	7.25	4.26E-03	0.97	0.99
0.92	7.31	4.29E-03	0.98	0.99
1.22	7.94	4.66E-03	1.07	0.99

**Tab. D.38:** Resultate der Pyridintitration von  $[\text{Ni}(\text{salpntBuCF}_3)] \mathbf{3}$  in Chloroform bei 280 K.

$c_{Py} / \text{mol L}^{-1}$	$\chi_{g,exp} \cdot 10^{-6} / \text{cm}^3 / \text{g}$	$\chi_{M,exp} / \text{cm}^3 / \text{mol}$	$x_{para,exp}$	$x_{para,EST}$
1.39	7.97	4.68E-03	1.07	1.00
1.54	6.49	3.81E-03	0.87	1.00
2.31	6.72	3.95E-03	0.90	1.00
3.05	6.34	3.72E-03	0.85	1.00
4.59	7.63	4.48E-03	1.03	1.00
			MSE	0.0048

**Tab. D.39:** Konzentrationen der unterschiedlichen Spezies von  $[\text{Ni}(\text{salpntBuCF}_3)] \mathbf{3}$  in Abhängigkeit der Pyridinkonzentration bei 280 K.

$c_{Py} / \text{mol /L}$	$c_{Komp,M} / \text{mol /L}$	$c_{Komp(Py)} / \text{mol /L}$	$c_{Komp(Py)_2} / \text{mol /L}$	$c_{Komp,D} / \text{mol /L}$
0.00	1.163E-03	0.000E+00	0.000E+00	1.919E-03
0.01	1.115E-03	3.436E-04	1.450E-05	1.764E-03
0.01	1.105E-03	4.087E-04	2.069E-05	1.733E-03
0.03	1.045E-03	7.727E-04	7.817E-05	1.552E-03
0.04	1.015E-03	9.378E-04	1.185E-04	1.464E-03
0.05	9.754E-04	1.141E-03	1.826E-04	1.351E-03
0.06	9.155E-04	1.408E-03	2.965E-04	1.190E-03
0.07	8.663E-04	1.599E-03	4.039E-04	1.065E-03
0.15	6.034E-04	2.232E-03	1.130E-03	5.170E-04
0.30	2.957E-04	2.205E-03	2.251E-03	1.242E-04
0.46	1.596E-04	1.846E-03	2.922E-03	3.618E-05
0.62	9.875E-05	1.549E-03	3.325E-03	1.385E-05
0.77	6.879E-05	1.341E-03	3.577E-03	6.719E-06
0.92	5.063E-05	1.180E-03	3.762E-03	3.640E-06
1.22	3.070E-05	9.492E-04	4.017E-03	1.338E-06
1.39	2.408E-05	8.516E-04	4.123E-03	8.231E-07
1.54	1.997E-05	7.825E-04	4.196E-03	5.663E-07
2.31	9.355E-06	5.508E-04	4.440E-03	1.243E-07
3.05	5.490E-06	4.280E-04	4.566E-03	4.280E-08
4.59	2.495E-06	2.929E-04	4.705E-03	8.841E-09



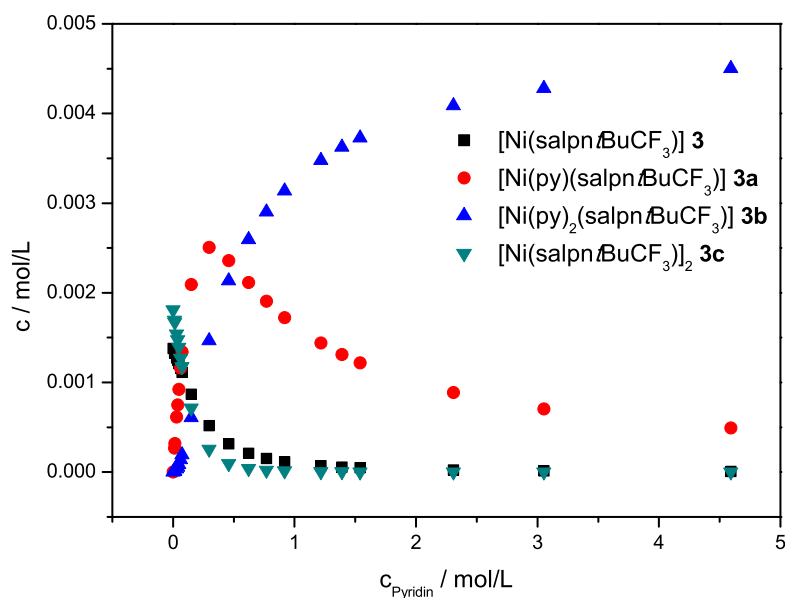
**Abb. D.16:** Konzentrationen der unterschiedlichen Spezies von  $[\text{Ni}(\text{salpn-tBuCF}_3)] \mathbf{3}$  in Abhängigkeit der Pyridinkonzentration bei 280 K (EST).

**Tab. D.40:** Resultate der Pyridintitration von  $[\text{Ni}(\text{salpn-tBuCF}_3)] \mathbf{3}$  in Chloroform bei 290 K.

$c_{\text{Py}} / \text{mol L}^{-1}$	$\chi_{g,\text{exp}} \cdot 10^{-6} / \text{cm}^3 / \text{g}$	$\chi_{M,\text{exp}} / \text{cm}^3 / \text{mol}$	$x_{\text{para},\text{exp}}$	$x_{\text{para},\text{EST}}$
0.00	2.27	1.33E-03	0.32	0.26
0.01	1.84	1.08E-03	0.26	0.30
0.01	2.33	1.37E-03	0.32	0.31
0.03	3.17	1.86E-03	0.44	0.35
0.04	2.84	1.67E-03	0.40	0.38
0.05	2.93	1.72E-03	0.41	0.40
0.06	2.03	1.19E-03	0.28	0.45
0.07	3.11	1.83E-03	0.43	0.48
0.15	5.52	3.24E-03	0.77	0.65
0.30	6.25	3.67E-03	0.87	0.83
0.46	6.46	3.79E-03	0.90	0.91
0.62	6.07	3.56E-03	0.84	0.95
0.77	6.87	4.04E-03	0.95	0.97
0.92	6.97	4.09E-03	0.97	0.98
1.22	7.57	4.44E-03	1.05	0.99
1.39	7.54	4.43E-03	1.05	0.99
1.54	6.17	3.63E-03	0.86	0.99
2.31	6.42	3.77E-03	0.89	1.00
3.05	6.08	3.57E-03	0.84	1.00
4.59	7.37	4.33E-03	1.02	1.00
			MSE	0.0065

**Tab. D.41:** Konzentrationen der unterschiedlichen Spezies von  $[\text{Ni}(\text{salpntBuCF}_3)]$  **3** in Abhängigkeit der Pyridinkonzentration bei 290 K.

$c_{Py} / \text{mol/L}$	$c_{Komp,M} / \text{mol/L}$	$c_{Komp(Py)} / \text{mol/L}$	$c_{Komp(Py)_2} / \text{mol/L}$	$c_{Komp,D} / \text{mol/L}$
0.00	1.381E-03	0.000E+00	0.000E+00	1.810E-03
0.01	1.336E-03	2.683E-04	6.505E-06	1.695E-03
0.01	1.327E-03	3.197E-04	9.303E-06	1.672E-03
0.03	1.273E-03	6.133E-04	3.568E-05	1.539E-03
0.04	1.246E-03	7.504E-04	5.456E-05	1.474E-03
0.05	1.210E-03	9.230E-04	8.500E-05	1.391E-03
0.06	1.157E-03	1.161E-03	1.407E-04	1.271E-03
0.07	1.113E-03	1.340E-03	1.948E-04	1.176E-03
0.15	8.680E-04	2.092E-03	6.091E-04	7.153E-04
0.30	5.179E-04	2.507E-03	1.466E-03	2.547E-04
0.46	3.151E-04	2.361E-03	2.136E-03	9.426E-05
0.62	2.084E-04	2.116E-03	2.593E-03	4.123E-05
0.77	1.511E-04	1.905E-03	2.901E-03	2.166E-05
0.92	1.144E-04	1.724E-03	3.137E-03	1.242E-05
1.22	7.204E-05	1.440E-03	3.478E-03	4.926E-06
1.39	5.739E-05	1.312E-03	3.624E-03	3.126E-06
1.54	4.812E-05	1.219E-03	3.729E-03	2.198E-06
2.31	2.336E-05	8.891E-04	4.087E-03	5.180E-07
3.05	1.397E-05	7.037E-04	4.282E-03	1.852E-07
4.59	6.479E-06	4.915E-04	4.502E-03	3.985E-08


**Abb. D.17:** Konzentrationen der unterschiedlichen Spezies von  $[\text{Ni}(\text{salpntBuCF}_3)]$  **3** in Abhängigkeit der Pyridinkonzentration bei 290 K (EST).

**Tab. D.42:** Resultate der Pyridintitration von  $[\text{Ni}(\text{salpntBuCF}_3)] \mathbf{3}$  in Chloroform bei 300 K (EST).

$c_{Py} / \text{mol L}^{-1}$	$\chi_{g,exp} \cdot 10^{-6} / \text{cm}^3 / \text{g}$	$\chi_{M,exp} / \text{cm}^3 / \text{mol}$	$x_{para,exp}$	$x_{para,EST}$
0.00	2.13	1.25E-03	0.31	0.25
0.01	1.78	1.04E-03	0.25	0.29
0.01	2.18	1.28E-03	0.31	0.29
0.03	3.06	1.80E-03	0.44	0.33
0.04	2.64	1.55E-03	0.38	0.35
0.05	2.37	1.39E-03	0.34	0.38
0.06	1.73	1.02E-03	0.25	0.41
0.07	2.54	1.49E-03	0.37	0.44
0.15	4.92	2.89E-03	0.71	0.59
0.30	5.81	3.41E-03	0.83	0.78
0.46	6.09	3.57E-03	0.87	0.87
0.62	5.69	3.34E-03	0.82	0.92
0.77	6.57	3.86E-03	0.94	0.94
0.92	6.71	3.94E-03	0.96	0.96
1.22	7.26	4.26E-03	1.04	0.98
1.39	7.23	4.25E-03	1.04	0.98
1.54	5.96	3.50E-03	0.86	0.98
2.31	6.19	3.63E-03	0.89	0.99
3.05	5.85	3.44E-03	0.84	1.00
4.59	7.18	4.21E-03	1.03	1.00
			MSE	0.0069

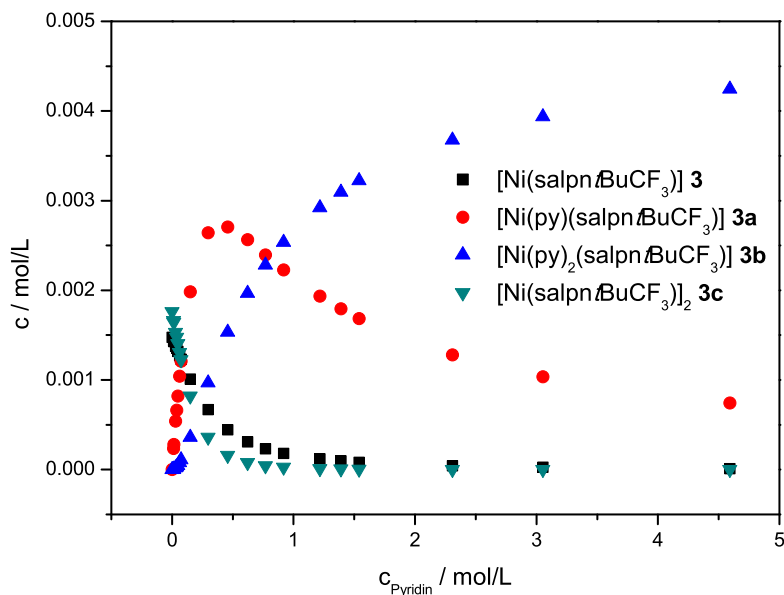
**Tab. D.43:** Konzentrationen der unterschiedlichen Spezies von  $[\text{Ni}(\text{salpntBuCF}_3)] \mathbf{3}$  in Abhängigkeit der Pyridinkonzentration bei 300 K (EST).

$c_{Py} / \text{mol /L}$	$c_{Komp,M} / \text{mol /L}$	$c_{Komp(Py)} / \text{mol /L}$	$c_{Komp(Py)_2} / \text{mol /L}$	$c_{Komp,D} / \text{mol /L}$
0.00	1.477E-03	0.000E+00	0.000E+00	1.762E-03
0.01	1.435E-03	2.350E-04	3.571E-06	1.663E-03
0.01	1.427E-03	2.803E-04	5.113E-06	1.644E-03
0.03	1.377E-03	5.410E-04	1.974E-05	1.531E-03
0.04	1.352E-03	6.642E-04	3.029E-05	1.477E-03
0.05	1.320E-03	8.210E-04	4.742E-05	1.406E-03
0.06	1.271E-03	1.041E-03	7.911E-05	1.305E-03
0.07	1.231E-03	1.210E-03	1.104E-04	1.224E-03
0.15	1.009E-03	1.985E-03	3.625E-04	8.219E-04
0.30	6.692E-04	2.640E-03	9.673E-04	3.616E-04
0.46	4.436E-04	2.706E-03	1.533E-03	1.589E-04
0.62	3.106E-04	2.566E-03	1.968E-03	7.789E-05
0.77	2.336E-04	2.396E-03	2.282E-03	4.405E-05
0.92	1.818E-04	2.229E-03	2.536E-03	2.669E-05
1.22	1.191E-04	1.936E-03	2.922E-03	1.145E-05
1.39	9.644E-05	1.793E-03	3.095E-03	7.510E-06
1.54	8.182E-05	1.685E-03	3.222E-03	5.406E-06



**Tab. D.43:** Konzentrationen der unterschiedlichen Spezies von  $[\text{Ni}(\text{salpntBuCF}_3)] \mathbf{3}$  in Abhängigkeit der Pyridinkonzentration bei 300 K (EST).

$c_{Py} / \text{mol/L}$	$c_{Komp,M} / \text{mol/L}$	$c_{Komp(Py)} / \text{mol/L}$	$c_{Komp(Py)_2} / \text{mol/L}$	$c_{Komp,D} / \text{mol/L}$
2.31	4.136E-05	1.280E-03	3.676E-03	1.381E-06
3.05	2.529E-05	1.036E-03	3.938E-03	5.164E-07
4.59	1.203E-05	7.417E-04	4.246E-03	1.169E-07


**Abb. D.18:** Konzentrationen der unterschiedlichen Spezies von  $[\text{Ni}(\text{salpntBuCF}_3)] \mathbf{3}$  in Abhängigkeit der Pyridinkonzentration bei 300 K (EST).

## D.5.2 Ergebnisse unter Ermittlung der Dimerisierungskonstante mit Hilfe der Verdünnungsreihe.

**Tab. D.44:** Resultate der Pyridintitration von  $[\text{Ni}(\text{salpntBuCF}_3)] \mathbf{3}$  in Chloroform bei 250 K (Verd).

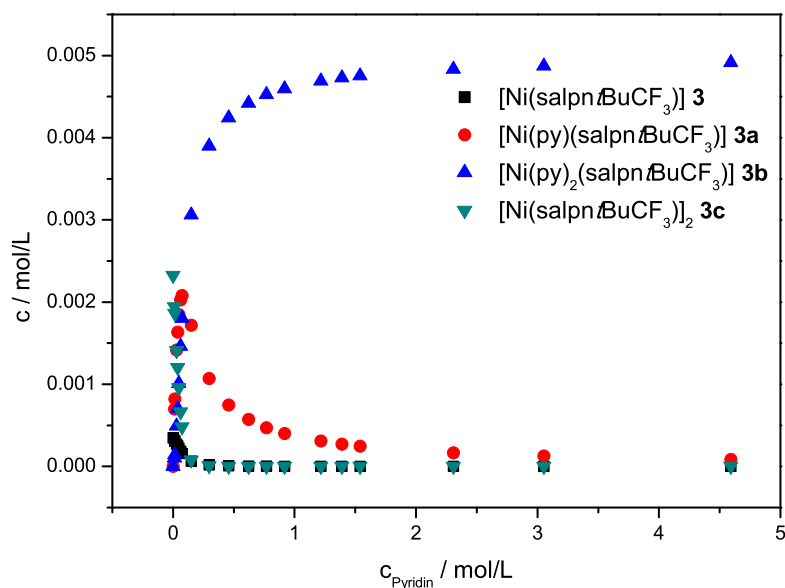
$c_{Py} / \text{mol L}^{-1}$	$\chi_{g,exp} \cdot 10^{-6} / \text{cm}^3 / \text{g}$	$\chi_{M,exp} / \text{cm}^3 / \text{mol}$	$x_{para,exp}$	$x_{para,EST}$
0.00	3.26	1.91E-03	0.39	0.35
0.01	3.13	1.84E-03	0.38	0.46
0.01	3.81	2.24E-03	0.46	0.48
0.03	5.10	2.99E-03	0.62	0.60
0.04	5.73	3.36E-03	0.69	0.65
0.05	6.72	3.95E-03	0.81	0.72
0.06	5.35	3.14E-03	0.65	0.80
0.07	7.38	4.33E-03	0.89	0.85
0.15	7.97	4.68E-03	0.97	0.97
0.30	8.08	4.75E-03	0.98	0.99
0.46	8.17	4.80E-03	0.99	1.00

**Tab. D.44:** Resultate der Pyridintitration von  $[\text{Ni}(\text{salpntBuCF}_3)] \mathbf{3}$  in Chloroform bei 250 K (Verd.).

$c_{Py} / \text{mol L}^{-1}$	$\chi_{g,exp} \cdot 10^{-6} / \text{cm}^3 / \text{g}$	$\chi_{M,exp} / \text{cm}^3 / \text{mol}$	$x_{para,exp}$	$x_{para,EST}$
0.62	7.71	4.53E-03	0.94	1.00
0.77	8.47	4.97E-03	1.03	1.00
0.92	8.53	5.01E-03	1.03	1.00
1.22	9.25	5.43E-03	1.12	1.00
1.39	9.33	5.48E-03	1.13	1.00
1.54	7.52	4.41E-03	0.91	1.00
2.31	7.74	4.54E-03	0.94	1.00
3.05	7.22	4.24E-03	0.87	1.00
4.59	8.48	4.98E-03	1.03	1.00
			MSE	0.00553

**Tab. D.45:** Konzentrationen der unterschiedlichen Spezies von  $[\text{Ni}(\text{salpntBuCF}_3)] \mathbf{3}$  in Abhängigkeit der Pyridinkonzentration bei 250 K (Verd.).

$c_{Py} / \text{mol /L}$	$c_{Komp,M} / \text{mol /L}$	$c_{Komp(Py)} / \text{mol /L}$	$c_{Komp(Py)_2} / \text{mol /L}$	$c_{Komp,D} / \text{mol /L}$
0.00	4.499E-04	0.000E+00	0.000E+00	2.275E-03
0.01	4.087E-04	7.374E-04	9.881E-05	1.878E-03
0.01	4.000E-04	8.647E-04	1.388E-04	1.798E-03
0.03	3.460E-04	1.488E-03	4.751E-04	1.346E-03
0.04	3.189E-04	1.712E-03	6.829E-04	1.143E-03
0.05	2.837E-04	1.931E-03	9.757E-04	9.049E-04
0.06	2.352E-04	2.112E-03	1.409E-03	6.218E-04
0.07	1.999E-04	2.163E-03	1.738E-03	4.492E-04
0.15	8.114E-05	1.801E-03	2.970E-03	7.401E-05
0.30	2.495E-05	1.134E-03	3.827E-03	6.996E-06
0.46	1.127E-05	7.971E-04	4.189E-03	1.427E-06
0.62	6.386E-06	6.136E-04	4.379E-03	4.584E-07
0.77	4.234E-06	5.059E-04	4.489E-03	2.015E-07
0.92	3.011E-06	4.303E-04	4.566E-03	1.019E-07
1.22	1.746E-06	3.312E-04	4.667E-03	3.427E-08
1.39	1.346E-06	2.920E-04	4.707E-03	2.035E-08
1.54	1.103E-06	2.651E-04	4.734E-03	1.367E-08
2.31	4.969E-07	1.796E-04	4.820E-03	2.776E-09
3.05	2.860E-07	1.368E-04	4.863E-03	9.195E-10
4.59	1.273E-07	9.173E-05	4.908E-03	1.823E-10



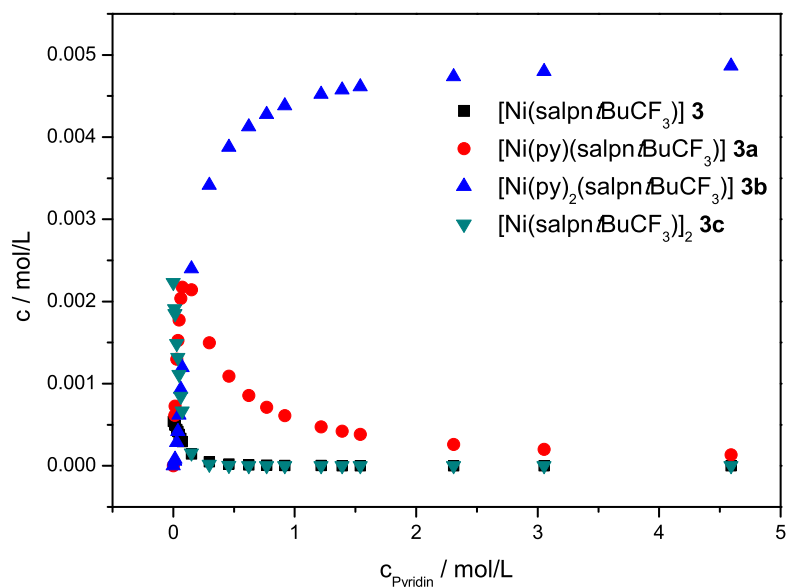
**Abb. D.19:** Konzentrationen der unterschiedlichen Spezies von  $[\text{Ni}(\text{salpntBuCF}_3)] \mathbf{3}$  in Abhängigkeit der Pyridinkonzentration bei 250 K (Verd.).

**Tab. D.46:** Resultate der Pyridintitration von  $[\text{Ni}(\text{salpntBuCF}_3)] \mathbf{3}$  in Chloroform bei 260 K (Verd.).

$c_{Py} / \text{mol L}^{-1}$	$\chi_{g,exp} \cdot 10^{-6} / \text{cm}^3 / \text{g}$	$\chi_{M,exp} / \text{cm}^3 / \text{mol}$	$x_{para,exp}$	$x_{para,EST}$
0.00	2.98	1.75E-03	0.39	0.34
0.01	2.60	1.53E-03	0.34	0.43
0.01	3.18	1.87E-03	0.41	0.45
0.03	5.10	2.99E-03	0.66	0.55
0.04	4.66	2.74E-03	0.60	0.60
0.05	5.73	3.36E-03	0.74	0.65
0.06	4.27	2.51E-03	0.55	0.73
0.07	6.27	3.68E-03	0.81	0.78
0.15	7.43	4.36E-03	0.96	0.93
0.30	7.63	4.48E-03	0.99	0.98
0.46	7.75	4.55E-03	1.01	0.99
0.62	7.29	4.28E-03	0.95	1.00
0.77	8.09	4.75E-03	1.05	1.00
0.92	8.09	4.75E-03	1.05	1.00
1.22	8.78	5.15E-03	1.14	1.00
1.39	8.89	5.22E-03	1.15	1.00
1.54	7.18	4.22E-03	0.93	1.00
2.31	7.37	4.33E-03	0.96	1.00
3.05	6.90	4.05E-03	0.90	1.00
4.59	8.21	4.82E-03	1.06	1.00
			MSE	0.00689

**Tab. D.47:** Konzentrationen der unterschiedlichen Spezies von  $[\text{Ni}(\text{salpn}t\text{BuCF}_3)]$  **3** in Abhängigkeit der Pyridinkonzentration bei 260 K (Verd.).

$c_{Py} / \text{mol/L}$	$c_{Komp,M} / \text{mol/L}$	$c_{Komp(Py)} / \text{mol/L}$	$c_{Komp(Py)_2} / \text{mol/L}$	$c_{Komp,D} / \text{mol/L}$
0.00	6.253E-04	0.000E+00	0.000E+00	2.187E-03
0.01	5.771E-04	6.395E-04	5.610E-05	1.864E-03
0.01	5.672E-04	7.537E-04	7.927E-05	1.800E-03
0.03	5.064E-04	1.342E-03	2.815E-04	1.435E-03
0.04	4.760E-04	1.576E-03	4.129E-04	1.268E-03
0.05	4.361E-04	1.829E-03	6.070E-04	1.064E-03
0.06	3.792E-04	2.095E-03	9.162E-04	8.047E-04
0.07	3.357E-04	2.230E-03	1.173E-03	6.307E-04
0.15	1.626E-04	2.195E-03	2.346E-03	1.480E-04
0.30	5.611E-05	1.544E-03	3.364E-03	1.761E-05
0.46	2.643E-05	1.132E-03	3.834E-03	3.909E-06
0.62	1.531E-05	8.896E-04	4.092E-03	1.311E-06
0.77	1.027E-05	7.424E-04	4.246E-03	5.907E-07
0.92	7.371E-06	6.368E-04	4.355E-03	3.039E-07
1.22	4.321E-06	4.956E-04	4.500E-03	1.045E-07
1.39	3.345E-06	4.389E-04	4.558E-03	6.259E-08
1.54	2.749E-06	3.996E-04	4.598E-03	4.228E-08
2.31	1.251E-06	2.733E-04	4.725E-03	8.752E-09
3.05	7.233E-07	2.092E-04	4.790E-03	2.927E-09
4.59	3.236E-07	1.409E-04	4.859E-03	5.860E-10


**Abb. D.20:** Konzentrationen der unterschiedlichen Spezies von  $[\text{Ni}(\text{salpn}t\text{BuCF}_3)]$  **3** in Abhängigkeit der Pyridinkonzentration bei 260 K (Verd.).

**Tab. D.48:** Resultate der Pyridintitration von  $[\text{Ni}(\text{salpntBuCF}_3)] \mathbf{3}$  in Chloroform bei 270 K (Verd.).

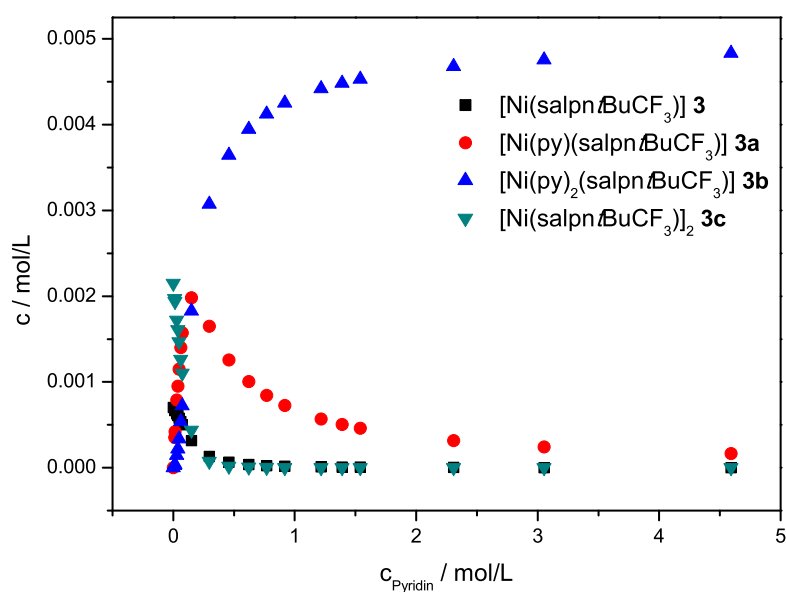
$c_{Py} / \text{mol L}^{-1}$	$\chi_{g,exp} \cdot 10^{-6} / \text{cm}^3 / \text{g}$	$\chi_{M,exp} / \text{cm}^3 / \text{mol}$	$x_{para,exp}$	$x_{para,EST}$
0.00	2.74	1.61E-03	0.35	0.31
0.01	2.24	1.32E-03	0.29	0.36
0.01	2.78	1.63E-03	0.36	0.37
0.03	3.62	2.12E-03	0.46	0.44
0.04	3.82	2.24E-03	0.49	0.47
0.05	4.64	2.73E-03	0.60	0.51
0.06	3.36	1.97E-03	0.43	0.57
0.07	5.09	2.99E-03	0.65	0.62
0.15	6.84	4.02E-03	0.88	0.82
0.30	7.18	4.22E-03	0.92	0.95
0.46	7.33	4.30E-03	0.94	0.98
0.62	6.92	4.07E-03	0.89	0.99
0.77	7.66	4.50E-03	0.98	0.99
0.92	7.69	4.52E-03	0.99	1.00
1.22	8.36	4.91E-03	1.07	1.00
1.39	8.41	4.94E-03	1.08	1.00
1.54	6.81	4.00E-03	0.87	1.00
2.31	7.12	4.18E-03	0.91	1.00
3.05	6.59	3.87E-03	0.84	1.00
4.59	7.90	4.64E-03	1.01	1.00
			MSE	0.00563

**Tab. D.49:** Konzentrationen der unterschiedlichen Spezies von  $[\text{Ni}(\text{salpntBuCF}_3)] \mathbf{3}$  in Abhängigkeit der Pyridinkonzentration bei 270 K (Verd.).

$c_{Py} / \text{mol / L}$	$c_{Komp,M} / \text{mol / L}$	$c_{Komp(Py)} / \text{mol / L}$	$c_{Komp(Py)_2} / \text{mol / L}$	$c_{Komp,D} / \text{mol / L}$
0.00	7.716E-04	0.000E+00	0.000E+00	2.114E-03
0.01	7.374E-04	3.755E-04	2.507E-05	1.931E-03
0.01	7.303E-04	4.460E-04	3.572E-05	1.894E-03
0.03	6.862E-04	8.362E-04	1.336E-04	1.672E-03
0.04	6.634E-04	1.010E-03	2.015E-04	1.563E-03
0.05	6.325E-04	1.218E-03	3.076E-04	1.421E-03
0.06	5.859E-04	1.483E-03	4.924E-04	1.219E-03
0.07	5.474E-04	1.662E-03	6.620E-04	1.064E-03
0.15	3.466E-04	2.112E-03	1.688E-03	4.266E-04
0.30	1.457E-04	1.797E-03	2.906E-03	7.543E-05
0.46	7.271E-05	1.393E-03	3.497E-03	1.877E-05
0.62	4.315E-05	1.121E-03	3.822E-03	6.611E-06
0.77	2.934E-05	9.481E-04	4.016E-03	3.057E-06
0.92	2.123E-05	8.203E-04	4.155E-03	1.601E-06
1.22	1.259E-05	6.456E-04	4.341E-03	5.629E-07
1.39	9.788E-06	5.741E-04	4.415E-03	3.402E-07

**Tab. D.49:** Konzentrationen der unterschiedlichen Spezies von  $[\text{Ni}(\text{salpn}t\text{BuCF}_3)] \mathbf{3}$  in Abhängigkeit der Pyridinkonzentration bei 270 K (Verd.).

$c_{Py} / \text{mol/L}$	$c_{Komp,M} / \text{mol/L}$	$c_{Komp(Py)} / \text{mol/L}$	$c_{Komp(Py)_2} / \text{mol/L}$	$c_{Komp,D} / \text{mol/L}$
1.54	8.068E-06	5.243E-04	4.467E-03	2.312E-07
2.31	3.705E-06	3.619E-04	4.634E-03	4.876E-08
3.05	2.153E-06	2.784E-04	4.719E-03	1.646E-08
4.59	9.680E-07	1.885E-04	4.811E-03	3.328E-09


**Abb. D.21:** Konzentrationen der unterschiedlichen Spezies von  $[\text{Ni}(\text{salpn}t\text{BuCF}_3)] \mathbf{3}$  in Abhängigkeit der Pyridinkonzentration bei 270 K (Verd.).

**Tab. D.50:** Resultate der Pyridintitration von  $[\text{Ni}(\text{salpn}t\text{BuCF}_3)] \mathbf{3}$  in Chloroform bei 280 K (Verd.).

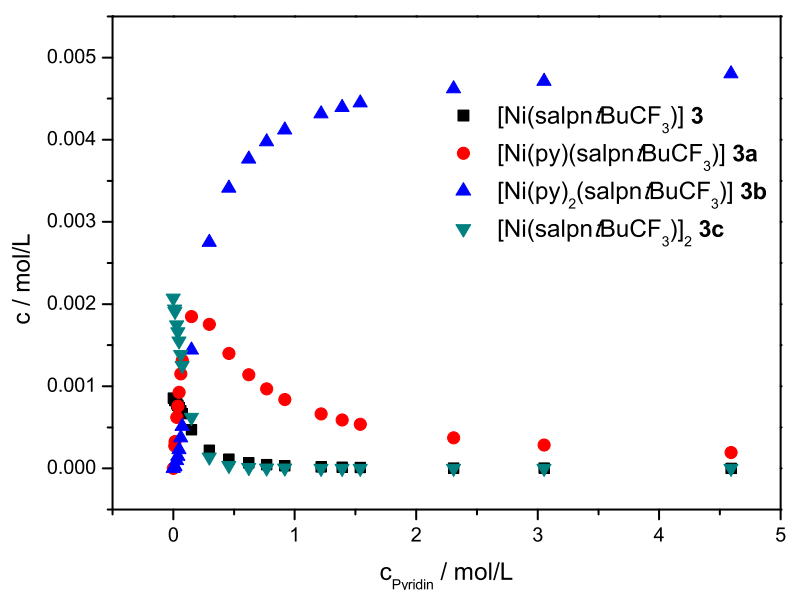
$c_{Py} / \text{mol L}^{-1}$	$\chi_{g,exp} \cdot 10^{-6} / \text{cm}^3 / \text{g}$	$\chi_{M,exp} / \text{cm}^3 / \text{mol}$	$x_{para,exp}$	$x_{para,EST}$
0.00	2.48	1.45E-03	0.33	0.30
0.01	2.02	1.18E-03	0.27	0.34
0.01	2.52	1.48E-03	0.34	0.35
0.03	3.36	1.97E-03	0.45	0.40
0.04	3.25	1.91E-03	0.44	0.43
0.05	3.65	2.14E-03	0.49	0.46
0.06	3.15	1.85E-03	0.42	0.51
0.07	3.99	2.34E-03	0.53	0.55
0.15	6.21	3.65E-03	0.83	0.74
0.30	6.70	3.93E-03	0.90	0.91
0.46	6.91	4.06E-03	0.93	0.96
0.62	6.48	3.80E-03	0.87	0.98
0.77	7.25	4.26E-03	0.97	0.99
0.92	7.31	4.29E-03	0.98	0.99

**Tab. D.50:** Resultate der Pyridintitration von  $[\text{Ni}(\text{salpntBuCF}_3)] \mathbf{3}$  in Chloroform bei 280 K (Verd.).

$c_{Py} / \text{mol L}^{-1}$	$\chi_{g,exp} \cdot 10^{-6} / \text{cm}^3 / \text{g}$	$\chi_{M,exp} / \text{cm}^3 / \text{mol}$	$x_{para,exp}$	$x_{para,EST}$
1.22	7.94	4.66E-03	1.06	1.00
1.39	7.97	4.68E-03	1.07	1.00
1.54	6.49	3.81E-03	0.87	1.00
2.31	6.72	3.95E-03	0.90	1.00
3.05	6.34	3.72E-03	0.85	1.00
4.59	7.63	4.48E-03	1.02	1.00
			MSE	0.00496

**Tab. D.51:** Konzentrationen der unterschiedlichen Spezies von  $[\text{Ni}(\text{salpntBuCF}_3)] \mathbf{3}$  in Abhängigkeit der Pyridinkonzentration bei 280 K (Verd.).

$c_{Py} / \text{mol /L}$	$c_{Komp,M} / \text{mol /L}$	$c_{Komp(Py)} / \text{mol /L}$	$c_{Komp(Py)_2} / \text{mol /L}$	$c_{Komp,D} / \text{mol /L}$
0.00	9.288E-04	0.000E+00	0.000E+00	2.036E-03
0.01	8.961E-04	2.987E-04	1.553E-05	1.895E-03
0.01	8.894E-04	3.556E-04	2.218E-05	1.866E-03
0.03	8.477E-04	6.768E-04	8.429E-05	1.696E-03
0.04	8.262E-04	8.240E-04	1.282E-04	1.611E-03
0.05	7.971E-04	1.006E-03	1.981E-04	1.499E-03
0.06	7.528E-04	1.249E-03	3.234E-04	1.337E-03
0.07	7.157E-04	1.425E-03	4.424E-04	1.209E-03
0.15	5.074E-04	2.021E-03	1.256E-03	6.076E-04
0.30	2.470E-04	1.983E-03	2.482E-03	1.440E-04
0.46	1.308E-04	1.628E-03	3.161E-03	4.034E-05
0.62	7.969E-05	1.346E-03	3.545E-03	1.499E-05
0.77	5.497E-05	1.154E-03	3.777E-03	7.131E-06
0.92	4.017E-05	1.008E-03	3.944E-03	3.807E-06
1.22	2.411E-05	8.028E-04	4.170E-03	1.371E-06
1.39	1.883E-05	7.173E-04	4.262E-03	8.368E-07
1.54	1.557E-05	6.572E-04	4.326E-03	5.724E-07
2.31	7.227E-06	4.583E-04	4.534E-03	1.232E-07
3.05	4.221E-06	3.544E-04	4.641E-03	4.204E-08
4.59	1.908E-06	2.412E-04	4.757E-03	8.593E-09



**Abb. D.22:** Konzentrationen der unterschiedlichen Spezies von  $[\text{Ni}(\text{salpn})\text{BuCF}_3]$  **3** in Abhängigkeit der Pyridinkonzentration bei 280 K (EST).

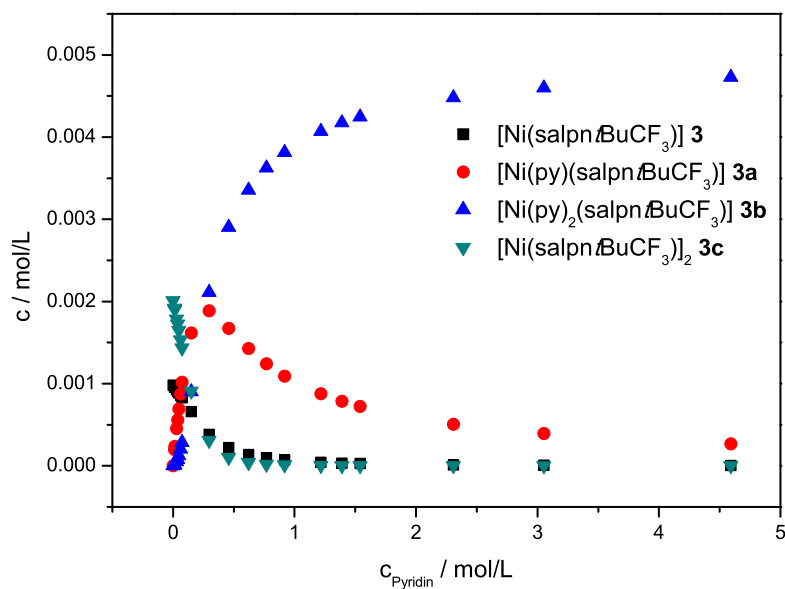
**Tab. D.52:** Resultate der Pyridintitration von  $[\text{Ni}(\text{salpn})\text{BuCF}_3]$  **3** in Chloroform bei 290 K (Verd.).

$c_{\text{Py}} / \text{mol L}^{-1}$	$\chi_{g,\text{exp}} \cdot 10^{-6} / \text{cm}^3 / \text{g}$	$\chi_{M,\text{exp}} / \text{cm}^3 / \text{mol}$	$x_{\text{para},\text{exp}}$	$x_{\text{para},\text{EST}}$
0.00	2.27	1.33E-03	0.31	0.29
0.01	1.84	1.08E-03	0.25	0.32
0.01	2.33	1.37E-03	0.32	0.32
0.03	3.17	1.86E-03	0.44	0.36
0.04	2.84	1.67E-03	0.39	0.38
0.05	2.93	1.72E-03	0.41	0.40
0.06	2.03	1.19E-03	0.28	0.44
0.07	3.11	1.83E-03	0.43	0.47
0.15	5.52	3.24E-03	0.76	0.64
0.30	6.25	3.67E-03	0.86	0.84
0.46	6.46	3.79E-03	0.89	0.92
0.62	6.07	3.56E-03	0.84	0.96
0.77	6.87	4.04E-03	0.95	0.97
0.92	6.97	4.09E-03	0.96	0.98
1.22	7.57	4.44E-03	1.05	0.99
1.39	7.54	4.43E-03	1.04	0.99
1.54	6.17	3.63E-03	0.85	0.99
2.31	6.42	3.77E-03	0.89	1.00
3.05	6.08	3.57E-03	0.84	1.00
4.59	7.37	4.33E-03	1.02	1.00
			MSE	0.00668



**Tab. D.53:** Konzentrationen der unterschiedlichen Spezies von  $[\text{Ni}(\text{salpntBuCF}_3)]$  **3** in Abhängigkeit der Pyridinkonzentration bei 290 K (Verd.).

$c_{Py} / \text{mol/L}$	$c_{Komp,M} / \text{mol/L}$	$c_{Komp(Py)} / \text{mol/L}$	$c_{Komp(Py)_2} / \text{mol/L}$	$c_{Komp,D} / \text{mol/L}$
0.00	1.057E-03	0.000E+00	0.000E+00	1.971E-03
0.01	1.030E-03	2.183E-04	7.657E-06	1.872E-03
0.01	1.025E-03	2.605E-04	1.096E-05	1.852E-03
0.03	9.910E-04	5.034E-04	4.234E-05	1.732E-03
0.04	9.737E-04	6.180E-04	6.495E-05	1.672E-03
0.05	9.503E-04	7.636E-04	1.016E-04	1.592E-03
0.06	9.146E-04	9.665E-04	1.691E-04	1.475E-03
0.07	8.845E-04	1.121E-03	2.354E-04	1.379E-03
0.15	7.057E-04	1.788E-03	7.501E-04	8.781E-04
0.30	4.221E-04	2.145E-03	1.805E-03	3.141E-04
0.46	2.501E-04	1.967E-03	2.562E-03	1.103E-04
0.62	1.611E-04	1.717E-03	3.031E-03	4.574E-05
0.77	1.144E-04	1.516E-03	3.324E-03	2.309E-05
0.92	8.529E-05	1.350E-03	3.539E-03	1.283E-05
1.22	5.249E-05	1.103E-03	3.835E-03	4.858E-06
1.39	4.141E-05	9.948E-04	3.958E-03	3.023E-06
1.54	3.447E-05	9.175E-04	4.044E-03	2.096E-06
2.31	1.634E-05	6.536E-04	4.329E-03	4.709E-07
3.05	9.649E-06	5.109E-04	4.479E-03	1.642E-07
4.59	4.413E-06	3.518E-04	4.644E-03	3.434E-08


**Abb. D.23:** Konzentrationen der unterschiedlichen Spezies von  $[\text{Ni}(\text{salpntBuCF}_3)]$  **3** in Abhängigkeit der Pyridinkonzentration bei 290 K (Verd.).

**Tab. D.54:** Resultate der Pyridintitration von  $[\text{Ni}(\text{salpntBuCF}_3)] \mathbf{3}$  in Chloroform bei 300 K (Verd.).

$c_{Py} / \text{mol L}^{-1}$	$\chi_{g,exp} \cdot 10^{-6} / \text{cm}^3 / \text{g}$	$\chi_{M,exp} / \text{cm}^3 / \text{mol}$	$x_{para,exp}$	$x_{para,EST}$
0.00	2.13	1.25E-03	0.31	0.28
0.01	1.78	1.04E-03	0.25	0.31
0.01	2.18	1.28E-03	0.31	0.31
0.03	3.06	1.80E-03	0.44	0.34
0.04	2.64	1.55E-03	0.38	0.36
0.05	2.37	1.39E-03	0.34	0.38
0.06	1.73	1.02E-03	0.25	0.41
0.07	2.54	1.49E-03	0.37	0.44
0.15	4.92	2.89E-03	0.71	0.58
0.30	5.81	3.41E-03	0.83	0.78
0.46	6.09	3.57E-03	0.87	0.88
0.62	5.69	3.34E-03	0.82	0.93
0.77	6.57	3.86E-03	0.94	0.96
0.92	6.71	3.94E-03	0.96	0.97
1.22	7.26	4.26E-03	1.04	0.98
1.39	7.23	4.25E-03	1.04	0.99
1.54	5.96	3.50E-03	0.86	0.99
2.31	6.19	3.63E-03	0.89	1.00
3.05	5.85	3.44E-03	0.84	1.00
4.59	7.18	4.21E-03	1.03	1.00
			MSE	0.00704

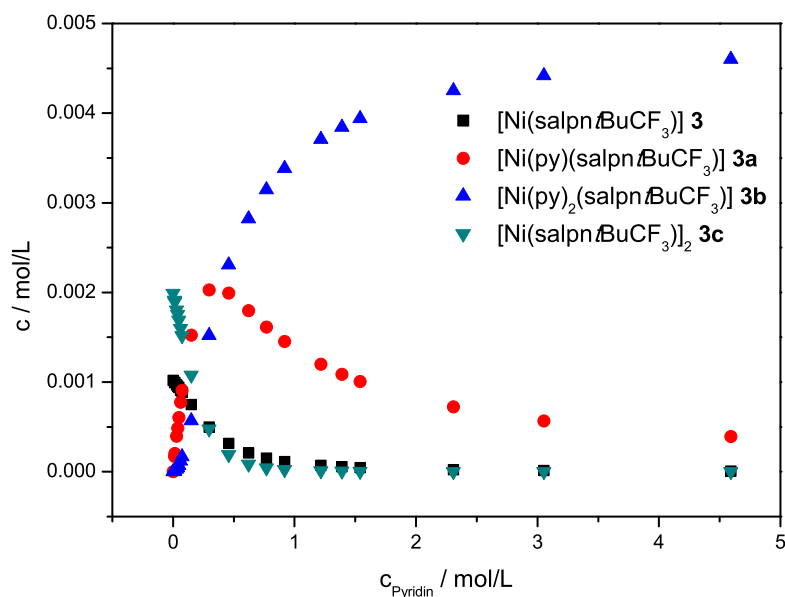
**Tab. D.55:** Konzentrationen der unterschiedlichen Spezies von  $[\text{Ni}(\text{salpntBuCF}_3)] \mathbf{3}$  in Abhängigkeit der Pyridinkonzentration bei 300 K.

$c_{Py} / \text{mol /L}$	$c_{Komp,M} / \text{mol /L}$	$c_{Komp(Py)} / \text{mol /L}$	$c_{Komp(Py)_2} / \text{mol /L}$	$c_{Komp,D} / \text{mol /L}$
0.00	1.124E-03	0.000E+00	0.000E+00	1.938E-03
0.01	1.100E-03	1.861E-04	4.787E-06	1.855E-03
0.01	1.095E-03	2.223E-04	6.861E-06	1.838E-03
0.03	1.065E-03	4.323E-04	2.666E-05	1.738E-03
0.04	1.049E-03	5.324E-04	4.105E-05	1.689E-03
0.05	1.029E-03	6.610E-04	6.453E-05	1.623E-03
0.06	9.974E-04	8.430E-04	1.083E-04	1.526E-03
0.07	9.711E-04	9.847E-04	1.517E-04	1.446E-03
0.15	8.135E-04	1.649E-03	5.077E-04	1.015E-03
0.30	5.420E-04	2.200E-03	1.357E-03	4.505E-04
0.46	3.490E-04	2.190E-03	2.088E-03	1.868E-04
0.62	2.359E-04	2.005E-03	2.589E-03	8.532E-05
0.77	1.723E-04	1.819E-03	2.918E-03	4.554E-05
0.92	1.309E-04	1.651E-03	3.165E-03	2.628E-05
1.22	8.258E-05	1.382E-03	3.514E-03	1.046E-05
1.39	6.578E-05	1.259E-03	3.662E-03	6.635E-06

D.6 EVANS-NMR Experimente von  $[\text{Ni}(\text{salpntBuCF}_3)]$  **3** in Toluol unter Berücksichtigung der Dimerisierung

**Tab. D.55:** Konzentrationen der unterschiedlichen Spezies von  $[\text{Ni}(\text{salpntBuCF}_3)]$  **3** in Abhängigkeit der Pyridinkonzentration bei 300 K.

$c_{Py} / \text{mol/L}$	$c_{Komp,M} / \text{mol/L}$	$c_{Komp(Py)} / \text{mol/L}$	$c_{Komp(Py)_2} / \text{mol/L}$	$c_{Komp,D} / \text{mol/L}$
1.54	5.514E-05	1.169E-03	3.766E-03	4.662E-06
2.31	2.671E-05	8.511E-04	4.120E-03	1.094E-06
3.05	1.595E-05	6.727E-04	4.311E-03	3.901E-07
4.59	7.384E-06	4.689E-04	4.524E-03	8.362E-08



**Abb. D.24:** Konzentrationen der unterschiedlichen Spezies von  $[\text{Ni}(\text{salpntBuCF}_3)]$  **3** in Abhängigkeit der Pyridinkonzentration bei 300 K (Verd.).

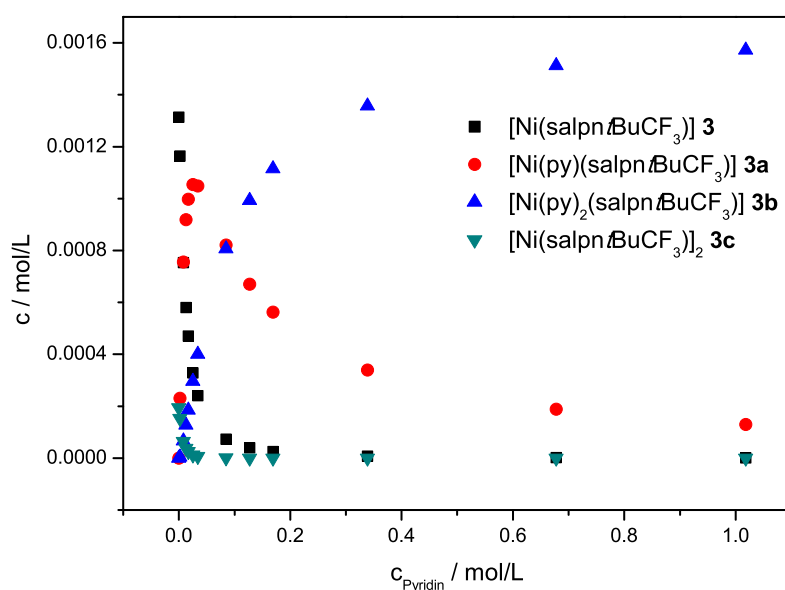
## D.6 Evans-NMR Experimente von $[\text{Ni}(\text{salpntBuCF}_3)]$ **3** in Toluol unter Berücksichtigung der Dimerisierung

**Tab. D.56:** Resultate der Pyridintitration von  $[\text{Ni}(\text{salpntBuCF}_3)]$  **3** in Toluol bei 250 K.

$c_{Py} / \text{mol L}^{-1}$	$\chi_{g,exp} \cdot 10^{-6} / \text{cm}^3 / \text{g}$	$\chi_{M,exp} / \text{cm}^3 / \text{mol}$	$x_{para,exp}$	$x_{para,EST}$
0.00	0.00	0.00E+00	0.00	0.00
0.00	0.22	1.29E-04	0.03	0.10
0.00	0.00	0.00E+00	0.00	0.20
0.01	3.36	1.97E-03	0.51	0.41
0.01	4.80	2.82E-03	0.72	0.55
0.02	3.75	2.20E-03	0.57	0.64
0.03	4.29	2.52E-03	0.65	0.76
0.03	6.07	3.56E-03	0.91	0.83
0.08	6.08	3.57E-03	0.92	0.95

**Tab. D.56:** Resultate der Pyridintitration von  $[\text{Ni}(\text{salpntBuCF}_3)] \mathbf{3}$  in Toluol bei 250 K.

$c_{\text{Py}} / \text{mol L}^{-1}$	$\chi_{g,\text{exp}} \cdot 10^{-6} / \text{cm}^3 / \text{g}$	$\chi_{M,\text{exp}} / \text{cm}^3 / \text{mol}$	$x_{\text{para,exp}}$	$x_{\text{para,EST}}$
0.13	6.19	3.63E-03	0.93	0.98
0.17	5.81	3.41E-03	0.88	0.98
0.34	8.75	5.14E-03	1.32	1.00
0.68	7.11	4.18E-03	1.07	1.00
1.02	5.88	3.45E-03	0.89	1.00
1.69	6.30	3.70E-03	0.95	1.00
			MSE	0.017


**Abb. D.25:** Konzentrationen der unterschiedlichen Spezies von  $[\text{Ni}(\text{salpntBuCF}_3)] \mathbf{3}$  in Abhängigkeit der Pyridinkonzentration bei 250 K.

**Tab. D.57:** Konzentrationen der unterschiedlichen Spezies von  $[\text{Ni}(\text{salpntBuCF}_3)] \mathbf{3}$  in Abhängigkeit der Pyridinkonzentration bei 250 K.

$c_{\text{Py}} / \text{mol / L}$	$c_{\text{Komp,M}} / \text{mol / L}$	$c_{\text{Komp(Py)}} / \text{mol / L}$	$c_{\text{Komp(Py)}_2} / \text{mol / L}$	$c_{\text{Komp,D}} / \text{mol / L}$
0.00	8.023E-04	0.000E+00	0.000E+00	4.503E-04
0.00	7.460E-04	1.760E-04	2.402E-06	3.893E-04
0.00	6.931E-04	3.286E-04	9.015E-06	3.361E-04
0.01	5.609E-04	6.572E-04	4.456E-05	2.201E-04
0.01	4.629E-04	8.498E-04	9.029E-05	1.499E-04
0.02	3.920E-04	9.598E-04	1.360E-04	1.075E-04
0.03	2.894E-04	1.068E-03	2.281E-04	5.861E-05
0.03	2.192E-04	1.098E-03	3.184E-04	3.361E-05
0.08	7.252E-05	9.311E-04	6.919E-04	3.679E-06
0.13	4.040E-05	7.827E-04	8.776E-04	1.142E-06
0.17	2.587E-05	6.705E-04	1.006E-03	4.682E-07

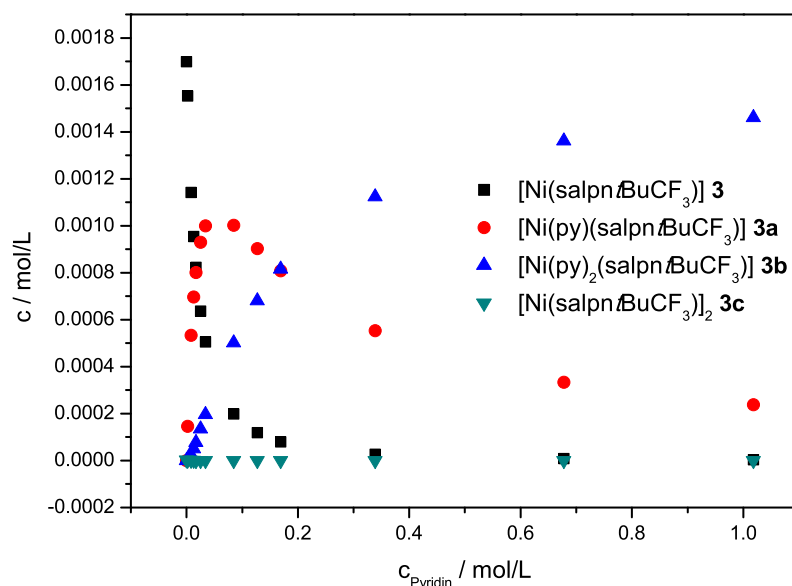
D.6 EVANS-NMR Experimente von  $[\text{Ni}(\text{salpntBuCF}_3)]$  **3** in Toluol unter Berücksichtigung der Dimerisierung

**Tab. D.57:** Konzentrationen der unterschiedlichen Spezies von  $[\text{Ni}(\text{salpntBuCF}_3)]$  **3** in Abhängigkeit der Pyridinkonzentration bei 250 K.

$c_{Py} / \text{mol/L}$	$c_{Komp,M} / \text{mol/L}$	$c_{Komp(Py)} / \text{mol/L}$	$c_{Komp(Py)_2} / \text{mol/L}$	$c_{Komp,D} / \text{mol/L}$
0.34	8.055E-06	4.210E-04	1.274E-03	4.539E-08
0.68	2.290E-06	2.404E-04	1.460E-03	3.667E-09
1.02	1.063E-06	1.679E-04	1.534E-03	7.908E-10
1.69	3.996E-07	1.050E-04	1.598E-03	1.117E-10

**Tab. D.58:** Resultate der Pyridintitration von  $[\text{Ni}(\text{salpntBuCF}_3)]$  **3** in Toluol bei 260 K.

$c_{Py} / \text{mol L}^{-1}$	$\chi_{g,exp} \cdot 10^{-6} / \text{cm}^3/\text{g}$	$\chi_{M,exp} / \text{cm}^3/\text{mol}$	$x_{para,exp}$	$x_{para,EST}$
0.00	0.00	0.00E+00	0.00	0.00
0.00	0.20	1.15E-04	0.03	0.09
0.01	1.82	1.07E-03	0.27	0.33
0.01	3.34	1.96E-03	0.49	0.44
0.02	3.07	1.80E-03	0.45	0.51
0.03	3.91	2.29E-03	0.58	0.62
0.03	5.90	3.46E-03	0.87	0.69
0.08	5.69	3.34E-03	0.84	0.87
0.13	5.83	3.42E-03	0.86	0.92
0.17	5.51	3.24E-03	0.81	0.94
0.34	7.87	4.62E-03	1.16	0.98
0.68	7.77	4.56E-03	1.14	0.99
1.02	5.72	3.36E-03	0.84	1.00
1.69	6.16	3.62E-03	0.91	1.00
			MSE	0.011



**Abb. D.26:** Konzentrationen der unterschiedlichen Spezies von  $[\text{Ni}(\text{salpn-tBuCF}_3)] \mathbf{3}$  in Abhängigkeit der Pyridinkonzentration bei 260 K.

**Tab. D.59:** Konzentrationen der unterschiedlichen Spezies von  $[\text{Ni}(\text{salpn-tBuCF}_3)] \mathbf{3}$  in Abhängigkeit der Pyridinkonzentration bei 260 K.

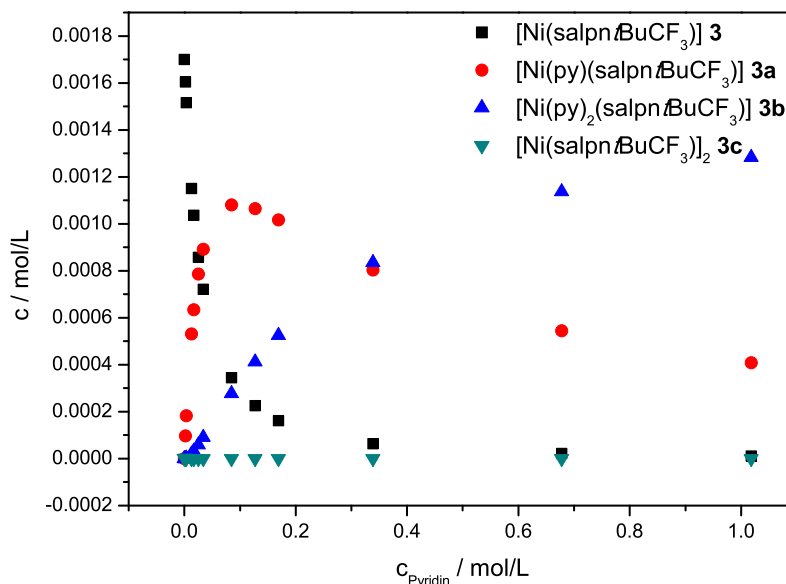
$c_{Py} / \text{mol/L}$	$c_{Komp,M} / \text{mol/L}$	$c_{Komp(Py)} / \text{mol/L}$	$c_{Komp(Py)_2} / \text{mol/L}$	$c_{Komp,D} / \text{mol/L}$
0.00	1.699E-03	0.000E+00	0.000E+00	1.990E-06
0.00	1.552E-03	1.473E-04	7.738E-07	1.659E-06
0.01	1.145E-03	5.415E-04	1.416E-05	9.044E-07
0.01	9.614E-04	7.112E-04	2.910E-05	6.371E-07
0.02	8.349E-04	8.223E-04	4.480E-05	4.805E-07
0.03	6.546E-04	9.685E-04	7.926E-05	2.954E-07
0.03	5.281E-04	1.057E-03	1.171E-04	1.922E-07
0.08	2.262E-04	1.152E-03	3.246E-04	3.526E-08
0.13	1.428E-04	1.095E-03	4.647E-04	1.406E-08
0.17	9.982E-05	1.023E-03	5.800E-04	6.869E-09
0.34	3.769E-05	7.776E-04	8.876E-04	9.790E-10
0.68	1.241E-05	5.138E-04	1.177E-03	1.061E-10
1.02	6.132E-06	3.818E-04	1.315E-03	2.592E-11
1.69	2.437E-06	2.526E-04	1.448E-03	4.094E-12

**Tab. D.60:** Resultate der Pyridintitration von  $[\text{Ni}(\text{salpn-tBuCF}_3)] \mathbf{3}$  in Toluol bei 270 K.

$c_{Py} / \text{mol L}^{-1}$	$\chi_{g,exp} \cdot 10^{-6} / \text{cm}^3 / \text{g}$	$\chi_{M,exp} / \text{cm}^3 / \text{mol}$	$x_{para,exp}$	$x_{para,EST}$
0.00	0.00	0.00E+00	0.00	0.00
0.00	0.11	6.21E-05	0.02	0.06
0.00	-0.01	-4.84E-06	0.00	0.11
0.01	1.73	1.02E-03	0.26	0.32

**Tab. D.60:** Resultate der Pyridintitration von  $[\text{Ni}(\text{salpntBuCF}_3)]$  **3** in Toluol bei 270 K.

$c_{Py} / \text{mol L}^{-1}$	$\chi_{g,exp} \cdot 10^{-6} / \text{cm}^3 / \text{g}$	$\chi_{M,exp} / \text{cm}^3 / \text{mol}$	$x_{para,exp}$	$x_{para,EST}$
0.02	1.91	1.12E-03	0.29	0.39
0.03	3.34	1.96E-03	0.50	0.50
0.03	5.69	3.34E-03	0.85	0.58
0.08	5.28	3.10E-03	0.79	0.80
0.13	5.50	3.23E-03	0.82	0.87
0.17	5.12	3.01E-03	0.76	0.91
0.34	7.49	4.40E-03	1.12	0.96
0.68	6.74	3.96E-03	1.00	0.99
1.02	5.60	3.29E-03	0.83	1.00
1.69	5.99	3.52E-03	0.89	1.00
			MSE	0.013



**Abb. D.27:** Konzentrationen der unterschiedlichen Spezies von  $[\text{Ni}(\text{salpntBuCF}_3)]$  **3** in Abhängigkeit der Pyridinkonzentration bei 270 K.

**Tab. D.61:** Konzentrationen der unterschiedlichen Spezies von  $[\text{Ni}(\text{salpntBuCF}_3)]$  **3** in Abhängigkeit der Pyridinkonzentration bei 270 K.

$c_{Py} / \text{mol /L}$	$c_{Komp,M} / \text{mol /L}$	$c_{Komp(Py)} / \text{mol /L}$	$c_{Komp(Py)_2} / \text{mol /L}$	$c_{Komp,D} / \text{mol /L}$
0.00	1.701E-03	0.000E+00	0.000E+00	1.218E-06
0.00	1.604E-03	9.641E-05	4.456E-07	1.083E-06
0.00	1.517E-03	1.828E-04	1.694E-06	9.684E-07
0.01	1.152E-03	5.309E-04	1.881E-05	5.589E-07
0.02	1.038E-03	6.346E-04	2.984E-05	4.533E-07
0.03	8.600E-04	7.869E-04	5.536E-05	3.114E-07
0.03	7.236E-04	8.940E-04	8.491E-05	2.205E-07

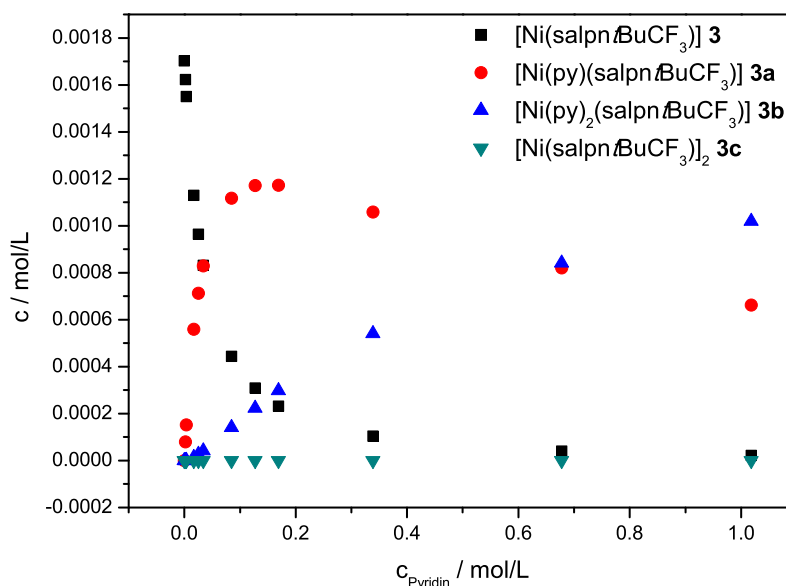
**Tab. D.61:** Konzentrationen der unterschiedlichen Spezies von  $[\text{Ni}(\text{salpntBuCF}_3)] \mathbf{3}$  in Abhängigkeit der Pyridinkonzentration bei 270 K.

$c_{Py} / \text{mol/L}$	$c_{Komp,M} / \text{mol/L}$	$c_{Komp(Py)} / \text{mol/L}$	$c_{Komp(Py)_2} / \text{mol/L}$	$c_{Komp,D} / \text{mol/L}$
0.08	3.490E-04	1.091E-03	2.624E-04	5.128E-08
0.13	2.299E-04	1.082E-03	3.913E-04	2.226E-08
0.17	1.650E-04	1.037E-03	5.010E-04	1.146E-08
0.34	6.564E-05	8.302E-04	8.071E-04	1.815E-09
0.68	2.245E-05	5.695E-04	1.111E-03	2.122E-10
1.02	1.127E-05	4.301E-04	1.262E-03	5.352E-11
1.69	4.548E-06	2.888E-04	1.410E-03	8.709E-12

**Tab. D.62:** Resultate der Pyridintitration von  $[\text{Ni}(\text{salpntBuCF}_3)] \mathbf{3}$  in Toluol bei 280 K.

$c_{Py} / \text{mol L}^{-1}$	$\chi_{g,exp} \cdot 10^{-6} / \text{cm}^3 / \text{g}$	$\chi_{M,exp} / \text{cm}^3 / \text{mol}$	$x_{para,exp}$	$x_{para,EST}$
0.00	0.00	0.00E+00	0.00	0.00
0.00	0.23	1.32E-04	0.04	0.05
0.00	0.00	0.00E+00	0.00	0.09
0.02	0.70	4.12E-04	0.11	0.34
0.03	2.48	1.46E-03	0.39	0.43
0.03	5.46	3.20E-03	0.85	0.51
0.08	4.80	2.82E-03	0.75	0.75
0.13	5.04	2.96E-03	0.78	0.83
0.17	4.81	2.83E-03	0.75	0.87
0.34	6.90	4.05E-03	1.07	0.95
0.68	6.54	3.84E-03	1.02	0.98
1.02	5.42	3.18E-03	0.84	0.99
1.69	5.97	3.51E-03	0.93	1.00
			MSE	0.018





**Abb. D.28:** Konzentrationen der unterschiedlichen Spezies von  $[\text{Ni}(\text{salpntBuCF}_3)]$  **3** in Abhängigkeit der Pyridinkonzentration bei 280 K.

**Tab. D.63:** Konzentrationen der unterschiedlichen Spezies von  $[\text{Ni}(\text{salpntBuCF}_3)]$  **3** in Abhängigkeit der Pyridinkonzentration bei 280 K.

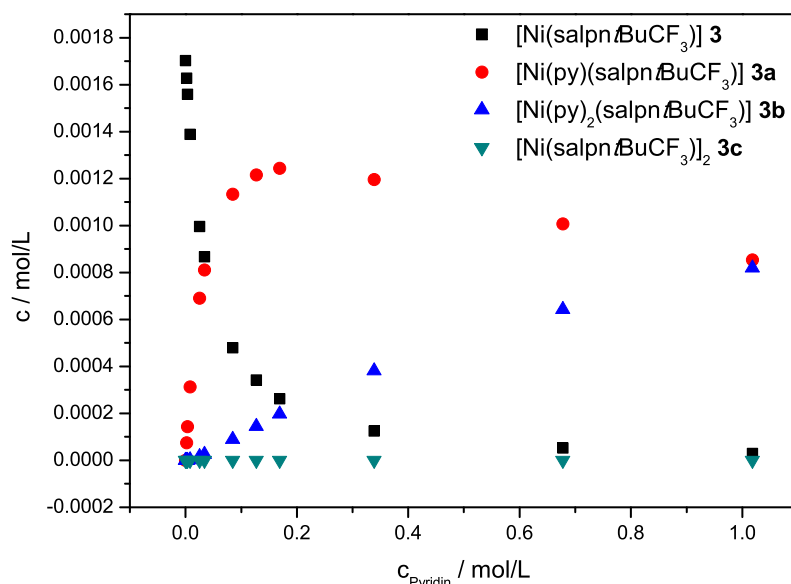
$c_{Py} / \text{mol/L}$	$c_{Komp,M} / \text{mol/L}$	$c_{Komp(Py)} / \text{mol/L}$	$c_{Komp(Py)_2} / \text{mol/L}$	$c_{Komp,D} / \text{mol/L}$
0.00	1.703E-03	0.000E+00	0.000E+00	2.920E-08
0.00	1.624E-03	7.818E-05	2.461E-07	2.657E-08
0.00	1.552E-03	1.497E-04	9.441E-07	2.426E-08
0.02	1.133E-03	5.521E-04	1.760E-05	1.293E-08
0.03	9.662E-04	7.033E-04	3.349E-05	9.398E-09
0.03	8.328E-04	8.176E-04	5.252E-05	6.982E-09
0.08	4.386E-04	1.088E-03	1.765E-04	1.937E-09
0.13	3.020E-04	1.126E-03	2.747E-04	9.184E-10
0.17	2.240E-04	1.116E-03	3.634E-04	5.053E-10
0.34	9.690E-05	9.703E-04	6.357E-04	9.453E-11
0.68	3.587E-05	7.205E-04	9.466E-04	1.296E-11
1.02	1.875E-05	5.660E-04	1.118E-03	3.538E-12
1.69	7.867E-06	3.953E-04	1.300E-03	6.231E-13

**Tab. D.64:** Resultate der Pyridintitration von  $[\text{Ni}(\text{salpntBuCF}_3)]$  **3** in Toluol bei 290 K.

$c_{Py} / \text{mol L}^{-1}$	$\chi_{g,exp} \cdot 10^{-6} / \text{cm}^3 / \text{g}$	$\chi_{M,exp} / \text{cm}^3 / \text{mol}$	$x_{para,exp}$	$x_{para,EST}$
0.00	0.00	0.00E+00	0.00	0.00
0.00	0.00	-9.68E-07	0.00	0.04
0.00	-2.46	-1.44E-03	-0.39	0.07
0.01	0.00	0.00E+00	0.00	0.16
0.03	1.58	9.27E-04	0.25	0.37

**Tab. D.64:** Resultate der Pyridintitration von  $[\text{Ni}(\text{salpntBuCF}_3)] \mathbf{3}$  in Toluol bei 290 K.

$c_{Py} / \text{mol L}^{-1}$	$\chi_{g,exp} \cdot 10^{-6} / \text{cm}^3 / \text{g}$	$\chi_{M,exp} / \text{cm}^3 / \text{mol}$	$x_{para,exp}$	$x_{para,EST}$
0.03	5.25	3.08E-03	0.84	0.45
0.08	4.31	2.53E-03	0.69	0.69
0.13	4.75	2.79E-03	0.76	0.78
0.17	4.46	2.62E-03	0.71	0.84
0.34	6.50	3.82E-03	1.04	0.93
0.68	6.30	3.70E-03	1.00	0.98
1.02	5.28	3.10E-03	0.84	0.99
1.69	5.77	3.39E-03	0.92	1.00
			MSE	0.035


**Abb. D.29:** Konzentrationen der unterschiedlichen Spezies von  $[\text{Ni}(\text{salpntBuCF}_3)] \mathbf{3}$  in Abhängigkeit der Pyridinkonzentration bei 290 K.

**Tab. D.65:** Konzentrationen der unterschiedlichen Spezies von  $[\text{Ni}(\text{salpntBuCF}_3)] \mathbf{3}$  in Abhängigkeit der Pyridinkonzentration bei 290 K.

$c_{Py} / \text{mol /L}$	$c_{Komp,M} / \text{mol /L}$	$c_{Komp(Py)} / \text{mol /L}$	$c_{Komp(Py)_2} / \text{mol /L}$	$c_{Komp,D} / \text{mol /L}$
0.00	1.703E-03	0.000E+00	0.000E+00	2.901E-09
0.00	1.642E-03	6.118E-05	1.703E-07	2.695E-09
0.00	1.584E-03	1.182E-04	6.589E-07	2.510E-09
0.01	1.437E-03	2.623E-04	3.576E-06	2.066E-09
0.03	1.075E-03	6.026E-04	2.523E-05	1.156E-09
0.03	9.472E-04	7.154E-04	4.036E-05	8.973E-10
0.08	5.364E-04	1.021E-03	1.452E-04	2.878E-10
0.13	3.808E-04	1.089E-03	2.328E-04	1.451E-10
0.17	2.883E-04	1.101E-03	3.140E-04	8.311E-11

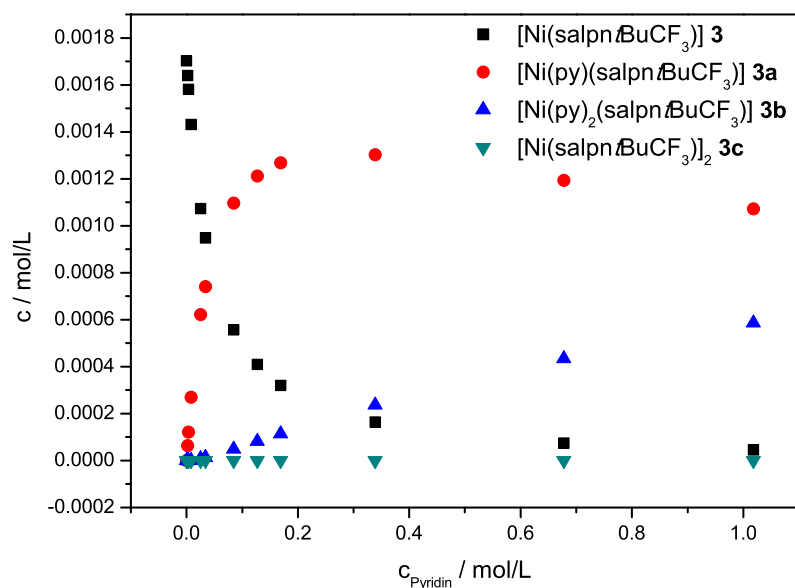
D.6 EVANS-NMR Experimente von  $[\text{Ni}(\text{salpntBuCF}_3)]$  **3** in Toluol unter Berücksichtigung der Dimerisierung

**Tab. D.65:** Konzentrationen der unterschiedlichen Spezies von  $[\text{Ni}(\text{salpntBuCF}_3)]$  **3** in Abhängigkeit der Pyridinkonzentration bei 290 K.

$c_{Py} / \text{mol/L}$	$c_{Komp,M} / \text{mol/L}$	$c_{Komp(Py)} / \text{mol/L}$	$c_{Komp(Py)_2} / \text{mol/L}$	$c_{Komp,D} / \text{mol/L}$
0.34	1.302E-04	9.996E-04	5.732E-04	1.696E-11
0.68	4.995E-05	7.689E-04	8.841E-04	2.496E-12
1.02	2.655E-05	6.144E-04	1.062E-03	7.049E-13
1.69	1.133E-05	4.363E-04	1.255E-03	1.284E-13

**Tab. D.66:** Resultate der Pyridintitration von  $[\text{Ni}(\text{salpntBuCF}_3)]$  **3** in Toluol bei 300 K.

$c_{Py} / \text{mol L}^{-1}$	$\chi_{g,exp} \cdot 10^{-6} / \text{cm}^3 / \text{g}$	$\chi_{M,exp} / \text{cm}^3 / \text{mol}$	$x_{para,exp}$	$x_{para,EST}$
0.00	0.00	0.00E+00	0.00	0.00
0.00	0.00	0.00E+00	0.00	0.03
0.00	-2.38	-1.40E-03	-0.40	0.06
0.01	0.00	0.00E+00	0.00	0.14
0.03	0.83	4.86E-04	0.14	0.33
0.03	5.01	2.94E-03	0.84	0.41
0.08	3.85	2.26E-03	0.64	0.65
0.13	4.41	2.59E-03	0.74	0.75
0.17	4.16	2.44E-03	0.69	0.81
0.34	5.78	3.39E-03	0.96	0.91
0.68	6.32	3.71E-03	1.06	0.97
1.02	5.21	3.06E-03	0.87	0.99
1.69	5.68	3.34E-03	0.95	1.00
			MSE	0.038



**Abb. D.30:** Konzentrationen der unterschiedlichen Spezies von [Ni(salpn)BuCF<sub>3</sub>] **3** in Abhängigkeit der Pyridinkonzentration bei 300 K.

**Tab. D.67:** Konzentrationen der unterschiedlichen Spezies von [Ni(salpn)BuCF<sub>3</sub>] **3** in Abhängigkeit der Pyridinkonzentration bei 300 K.

$c_{Py} / \text{mol/L}$	$c_{Komp,M} / \text{mol/L}$	$c_{Komp(Py)} / \text{mol/L}$	$c_{Komp(Py)_2} / \text{mol/L}$	$c_{Komp,D} / \text{mol/L}$
0.00	1.703E-03	0.000E+00	0.000E+00	1.832E-10
0.00	1.650E-03	5.272E-05	1.119E-07	1.720E-10
0.00	1.600E-03	1.023E-04	4.349E-07	1.617E-10
0.01	1.471E-03	2.299E-04	2.388E-06	1.366E-10
0.03	1.139E-03	5.462E-04	1.740E-05	8.199E-11
0.03	1.018E-03	6.571E-04	2.820E-05	6.540E-11
0.08	6.079E-04	9.883E-04	1.068E-04	2.334E-11
0.13	4.437E-04	1.083E-03	1.758E-04	1.244E-11
0.17	3.430E-04	1.118E-03	2.421E-04	7.431E-12
0.34	1.638E-04	1.072E-03	4.667E-04	1.694E-12
0.68	6.656E-05	8.739E-04	7.624E-04	2.798E-13
1.02	3.652E-05	7.209E-04	9.455E-04	8.426E-14
1.69	1.614E-05	5.300E-04	1.157E-03	1.645E-14

## E Ermittlung der Assoziationskonstanten von [Ni(salpn)] 1, [Ni(salpnSbenz)] 2, [Ni(salpntBuCF<sub>3</sub>)] 3 und [Ni(salpnCF<sub>3</sub>)] 4 mittels linearer Auswertung

Um zu einer linearisierten Auftragung zu gelangen, müssen zunächst die Gleichgewichtskonstanten gemäß des in Abbildung 3.1 gezeigten Reaktionsschemas aufgestellt werden. Dabei gilt (Gl. E.1):

$$K_{1s} = \frac{[NiPy]}{[Ni][Py]} \quad (\text{E.1})$$

sowie (Gl. E.2):

$$K_2 = \frac{[NiPy_2]}{[NiPy][Py]}. \quad (\text{E.2})$$

Aus dem Anteil der paramagnetischen Spezies  $x_{para}$  können die Konzentration der paramagnetischen Spezies  $c_{para}$  sowie der diamagnetischen Spezies  $c_{dia}$  bestimmt werden (Gl. E.3, E.4):

$$c_{para} = x_{para}c_0 \quad (\text{E.3})$$

$$c_{dia} = c_0 - c_{para}. \quad (\text{E.4})$$

Dabei ist  $c_0$  die gesamt Konzentration der Komplexe in Lösung. Mit Hilfe der erhaltenen Konzentrationen kann folgender Zusammenhang (Gl. E.5) hergestellt werden.

$$\frac{[para]}{[dia]} = \frac{[NiPy] + [NiPy_2]}{[Ni]} \quad (\text{E.5})$$

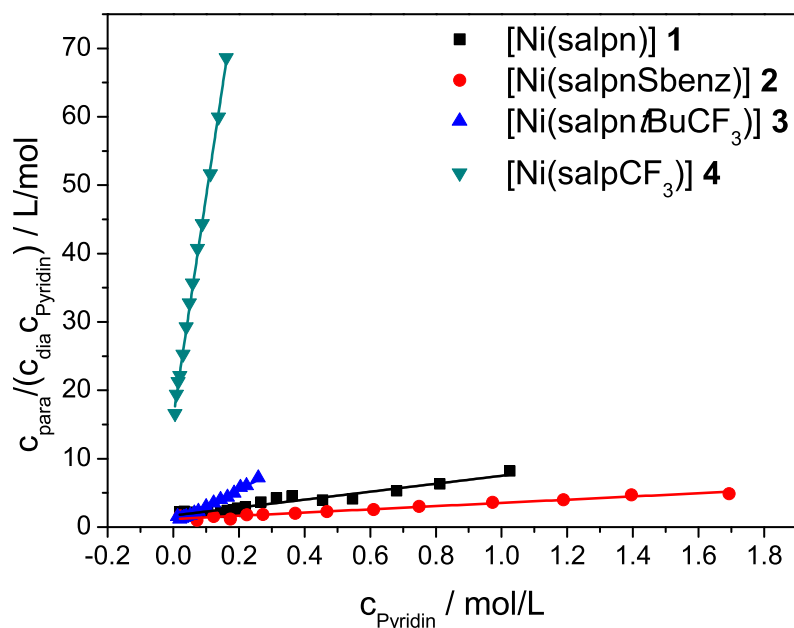
Unter der Annahme, dass der quadratisch-pyramidale Komplex ausschließlich im High-Spin-Zustand vorliegt, kann folgendermaßen umgeformt werden (Gl. E.6, E.7).

$$\frac{[para]}{[dia]} = K_{1s}[Py] + K_{1s}K_2[Py]^2 \quad (\text{E.6})$$

$$\frac{[para]}{[dia][Py]} = K_{1s} + K_{1s}K_2[Py] \quad (\text{E.7})$$

Durch die Auftragung von  $\frac{[para]}{[dia][Py]}$  gegen  $[Py]$  wird eine Gerade mit der Steigung  $\beta$  ( $K_{1s} \cdot K_2$ ) und dem Ordinatenabschnitt  $K_{1s}$  erhalten. Die Auftragung kann dabei jedoch nur angewendet werden, solange die Konzentration an Pyridin noch nicht um Größenordnungen höher ist als die Komplexkonzentration. Auf Grund dessen kann, hier jeweils nur der lineare erste Titrationskurvenabschnitt in die Auswertung eingehen, sodass die Auswertung mittels Linearisierung intrinsisch fehleranfälliger ist als die nicht-lineare Methode, in die alle Messwerte mit eingehen können.

## E.1 Linearisierte Auftragungen zur Bestimmung der Assoziationskonstanten aus UV/vis-spektroskopischen Untersuchungen



**Abb. E.1:** Linearisierte Auftragung zur Bestimmung der Assoziationskonstanten für die untersuchten Komplexe [Ni(salpn)] **1**, [Ni(salpnSbenz)] **2**, [Ni(salpn*t*BuCF<sub>3</sub>)] **3** und [Ni(salpnCF<sub>3</sub>)] **4** in Chloroform mit Pyridin.

Tab. E.1: Assoziationskonstanten der Komplexe **1**, **2**, **3** und **4** in Chloroform nach linearer Auswertung.

Komplex	$K_{1s}$ / L/mol	$K_2$ / L/mol	$\beta$ ( $K_{1s} \cdot K_2$ / L <sup>2</sup> /mol <sup>2</sup> )
[Ni(salpn)] <b>1</b>	1.69	3.45	5.82
[Ni(salpnSbenz)] <b>2</b>	1.18	1.99	2.35
[Ni(salpn <i>t</i> BuCF <sub>3</sub> )] <b>3</b>	0.646	37.5	24.2
[Ni(salpnCF <sub>3</sub> )] <b>4</b>	16.1	20.1	323

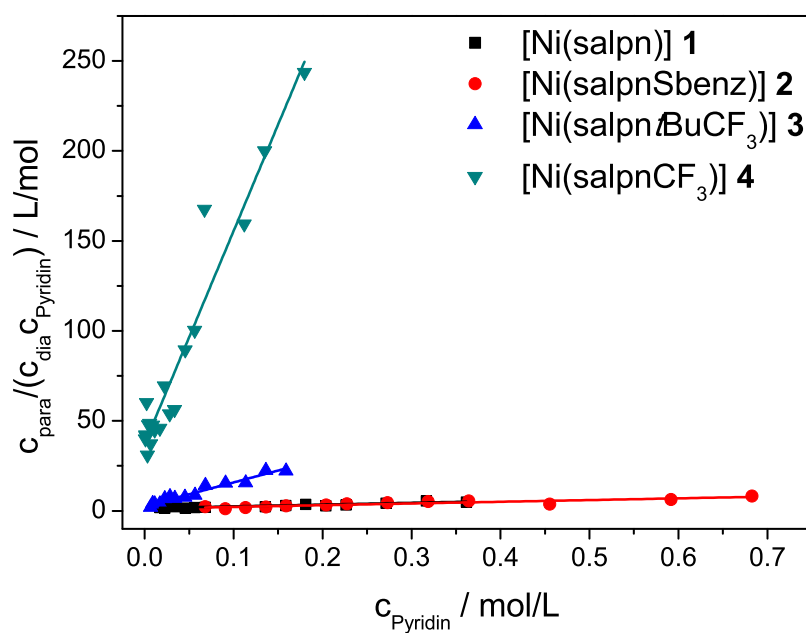
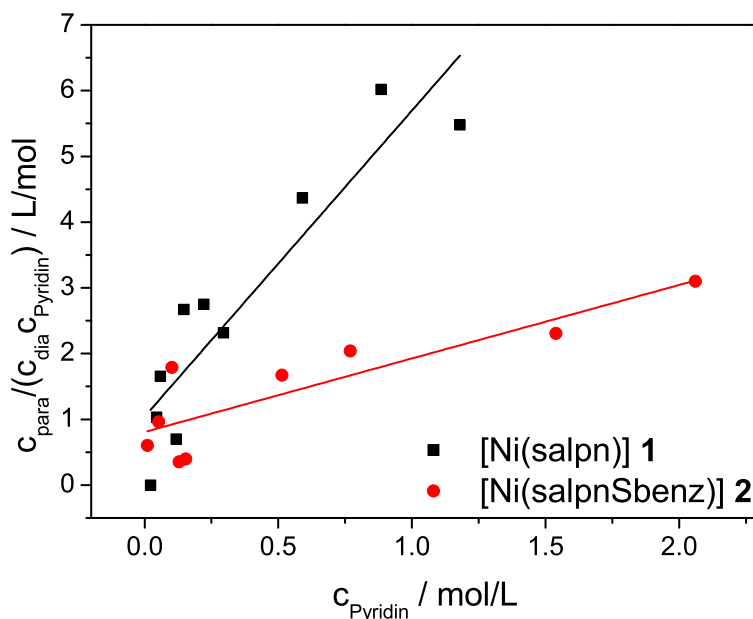


Abb. E.2: Linearisierte Auftragung zur Bestimmung der Assoziationskonstanten für die untersuchten Komplexe [Ni(salpn)] **1**, [Ni(salpnSbenz)] **2**, [Ni(salpn*t*BuCF<sub>3</sub>)] **3** und [Ni(salpnCF<sub>3</sub>)] **4** in Dichlormethan mit Pyridin.

## E.2 Linearisierte Auftragungen zu Bestimmung der Assoziationskonstanten aus Evans-NMR-spektroskopischen Untersuchungen

Es wurden lediglich die Titrationskurven der Komplexe [Ni(salpn)] **1** und [Ni(salpnSbenz)] nach der linearisierten Methode untersucht. Auf Grund des paramagnetischen Offsets der Messung von [Ni(salpn*t*BuCF<sub>3</sub>)] **3** konnte davon ausgegangen werden, dass sich das Koordinationsgeschehen bei diesem Komplex von **1** und **2** unterscheidet und eine Dimerisierung berücksichtigt werden muss. Dies ist mit Hilfe der linearisierten Methode nicht möglich.



**Abb. E.3:** Linearisierte Auftragung zur Bestimmung der Assoziationskonstanten für die untersuchten Komplexe [Ni(salpn)] **1** und [Ni(salpnSbenz)] **2** in Chloroform mit Pyridin.

**Tab. E.3:** Assoziationskonstanten der Komplexe **1** und **2** in Chloroform nach linearer Auswertung.

Komplex	$K_{1s} / \text{L/mol}$	$K_2 / \text{L/mol}$	$\beta (K_{1s} \cdot K_2 / \text{L}^2 / \text{mol}^2)$
[Ni(salpn)] <b>1</b>	1.04	4.47	4.65
[Ni(salpnSbenz)] <b>2</b>	0.808	1.38	1.12



# F $^{19}\text{F}$ -NMR-spektroskopische Untersuchungen der Komplexe $[\text{Ni}(\text{salpntBuCF}_3)]$ **3** und $[\text{Ni}(\text{salpnCF}_3)]$ **4**

## F.1 $^{19}\text{F}$ -NMR-spektroskopische Untersuchungen von $[\text{Ni}(\text{salpntBuCF}_3)]$ **3**

**Tab. F.1:** Resultate der Pyridintitration von  $[\text{Ni}(\text{salpntBuCF}_3)]$  **3** in Toluol bei unterschiedlichen Temperaturen (250, 260, 270, 280, 290 und 300 K).

$c_{\text{Pyridin}}$ / mol/L	$\Delta\nu$ / Hz @ 300 K	$\Delta\nu$ / Hz @ 290 K	$\Delta\nu$ / Hz @ 280 K	$\Delta\nu$ / Hz @ 270 K	$\Delta\nu$ / Hz @ 260 K	$\Delta\nu$ / Hz @ 250 K
0.00004	3.77	-8.74	-4.31	-20.57	-7.17	3.60
0.00012	-6.73	-17.62	-14.25	-31.23	-17.40	6.62
0.00017	-10.34	-16.24	-18.41	-21.45	-18.96	10.41
0.00029	-25.29	-22.60	-25.19	-23.17	4.69	118.53
0.00041	-30.03	-35.77	-34.53	-16.26	57.12	263.17
0.00058	-40.20	-43.23	-34.29	5.17	138.26	883.02
0.00087	-46.86	-50.48	-9.74	111.80	409.88	1074.57
0.00116	-91.71	-78.75	6.68	213.93	658.49	1462.68
0.00141	-95.63	-54.84	65.63	330.62	842.94	1568.60
0.00170	-85.10	-40.72	108.46	434.60	1024.05	1757.75
0.00228	-35.93	79.12	312.53	749.08	1386.97	1904.06
0.00286	-28.86	70.46	354.94	812.85	1449.27	1971.29
0.00422	226.10	446.51	956.97	1458.76	1892.49	2218.79
0.00567	411.60	753.14	1212.57	1617.84	1984.01	2265.64
0.00708	588.06	939.71	1392.83	1734.29	2038.11	2288.05
0.00869	594.83	917.85	1386.87	1726.02	2039.37	2289.19
0.01117	811.06	1198.66	1547.16	1817.67	2086.96	2300.46
0.01407	1104.93	1358.21	1644.33	1889.18	2117.08	2330.61
0.01696	1146.00	1442.70	1719.19	1915.59	2135.08	2321.06
0.02276	1374.73	1637.12	1778.70	2003.28	2145.48	2338.25
0.02855	1423.12	1642.37	1842.21	2014.10	2180.14	2359.24
0.03393	1458.92	1644.33	1831.81	2013.23	2179.55	2358.06
0.03972	1531.96	1707.17	1879.29	2025.68	2191.97	2358.94
0.04552	1554.71	1704.49	1875.26	2029.64	2190.94	2366.19
0.05131	1588.13	1739.42	1891.96	2045.84	2199.40	2366.78
0.05669	1599.04	1732.02	1885.86	2041.07	2198.63	2364.53

**Tab. F.1:** Resultate der Pyridintitration von [Ni(salpntBuCF<sub>3</sub>)] **3** in Toluol bei unterschiedlichen Temperaturen (250, 260, 270, 280, 290 und 300 K).

$c_{\text{Pyridin}}$ / mol/L	$\Delta\nu$ / Hz @ 300 K	$\Delta\nu$ / Hz @ 290 K	$\Delta\nu$ / Hz @ 280 K	$\Delta\nu$ / Hz @ 270 K	$\Delta\nu$ / Hz @ 260 K	$\Delta\nu$ / Hz @ 250 K
0.06827	1614.21	1761.57	1914.94	2054.96	2207.13	2365.48
0.07945	1645.05	1764.56	1907.97	2052.98	2206.12	2375.87
0.09062	1654.95	1785.43	1926.53	2062.31	2211.88	2378.08
0.10220	1664.00	1776.93	1917.77	2058.89	2209.71	2384.32
0.11379	1666.19	1791.04	1926.33	2069.29	2216.29	2382.81
0.14275	1690.98	1793.08	1928.94	2066.59	2209.60	2386.84
0.16965	1687.60	1806.51	1940.49	2072.65	2219.96	2385.48

**Tab. F.2:** Resultate der Pyridintitration von [Ni(salpntBuCF<sub>3</sub>)] **3** in Chloroform bei 300 K.

$c_{\text{Pyridin}}$ / mol/L	$\Delta\nu$ / Hz @ 300 K
0.00000	0.00
0.00025	-15.02
0.00050	-56.11
0.00099	-82.03
0.00124	-41.29
0.00149	-107.17
0.00173	-108.66
0.00223	-118.82
0.00297	-163.42
0.00347	-181.35
0.00446	-209.95
0.00545	-176.44
0.00694	-101.95
0.00943	-60.74
0.01140	96.91
0.05005	518.07
0.07830	1037.79
0.09217	1273.72
0.11398	1345.7
0.14222	1446.94

## F.2 $^{19}\text{F}$ -NMR-spektroskopische Untersuchungen von $[\text{Ni}(\text{salpnCF}_3)] \mathbf{4}$

**Tab. F.3:** Resultate der Pyridintitration von  $[\text{Ni}(\text{salpnCF}_3)] \mathbf{4}$  in Chloroform bei unterschiedlichen Temperaturen (250, 260, 270, 280, 290 und 300 K).

$c_{\text{Pyridin}}$ / mol/L	$\Delta\nu$ / Hz @ 300 K	$\Delta\nu$ / Hz @ 290 K	$\Delta\nu$ / Hz @ 280 K	$\Delta\nu$ / Hz @ 270 K	$\Delta\nu$ / Hz @ 260 K	$\Delta\nu$ / Hz @ 250 K
0.00008	-26.37	-33.95	-55.54	-91.98	-158.93	-264.49
0.00012	-36.78	-48.31	-79.46	-128.24	-210.64	-375.42
0.00021	-53.63	-67.18	-116.33	-185.54	-302.25	-447.72
0.00033	-111.21	-162.12	-249.28	-391.08	-596.49	-862.57
0.00054	-165.16	-236.03	-347.20	-527.78	-658.74	-858.36
0.00070	-231.39	-318.69	-449.74	-596.66	-726.23	-705.53
0.00103	-330.84	-440.95	-580.37	-703.09	-677.59	-473.36
0.00141	-430.80	-520.68	-642.12	-672.51	-550.73	-221.80
0.00174	-456.69	-566.43	-662.33	-642.67	-459.90	-148.16
0.00211	-528.84	-627.54	-663.42	-543.55	-275.25	79.92
0.00281	-599.10	-649.94	-608.29	-394.17	-86.21	251.13
0.00352	-636.53	-622.37	-501.81	-228.26	99.58	414.33
0.00526	-612.72	-484.95	-263.33	45.17	317.03	582.15
0.00703	-529.88	-341.56	-121.29	183.79	434.00	659.40
0.00877	-376.86	-157.92	82.74	331.61	546.25	736.08
0.01051	-313.05	-91.97	142.78	383.02	581.53	756.26
0.01403	-127.05	79.59	291.28	491.48	658.88	812.36
0.01738	-7.17	172.39	364.05	542.83	696.69	836.19
0.02110	37.34	225.62	392.72	563.48	707.43	838.96
0.02814	160.09	323.58	469.31	617.57	744.49	865.45
0.03517	250.25	375.68	514.00	648.59	768.92	885.69
0.04221	357.55	448.54	574.16	697.76	793.63	900.08
0.04924	330.84	447.56	563.42	682.38	789.21	895.86
0.05627	304.55	433.61	512.70	680.14	790.07	897.91
0.06331	388.73	499.83	600.57	711.57	807.12	911.63
0.07034	406.58	513.08	609.43	718.54	815.19	910.90
0.08441	422.37	530.43	623.08	725.09	818.14	914.89
0.09807	453.30	547.33	634.77	735.81	826.18	925.27
0.11213	460.86	552.50	641.56	739.92	829.66	924.78

### F.3 Magnetische Messungen von $[\text{Ni}(\text{salpntBuCF}_3)]$ **3** im Festkörper

Neben den magnetischen Messungen nach der EVANS-Methode zur Charakterisierung der magnetischen Eigenschaften in Lösung wurden magnetische Messungen am Festkörper durchgeführt. In Abbildung F.1 ist die molare Suszeptibilität in Abhängigkeit zur Temperatur dargestellt. Es wird dabei deutlich, dass sich der Komplex diamagnetisch verhält.

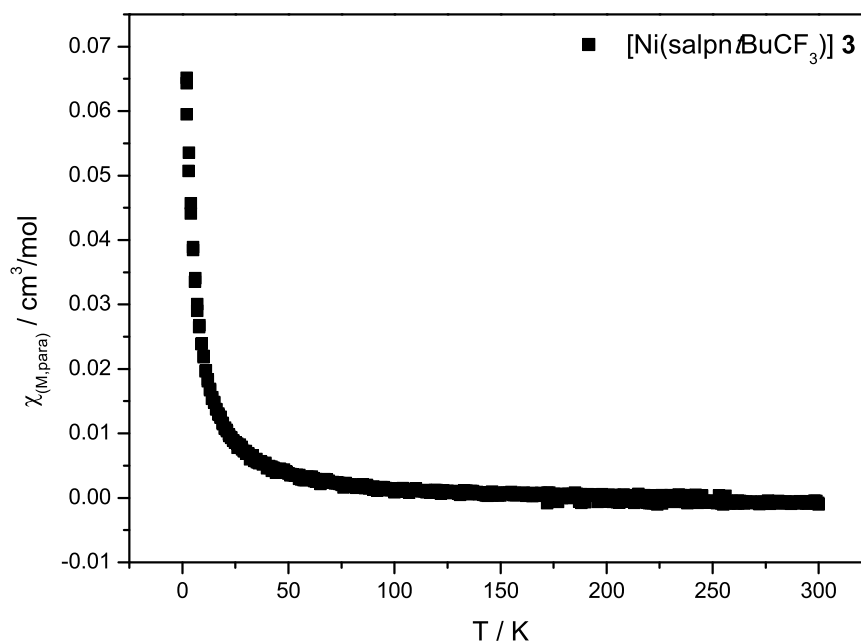


Abb. F.1: Molare Suszeptibilität von  $[\text{Ni}(\text{salpntBuCF}_3)]$  **3** in Abhängigkeit von der Temperatur.

# G Quantenchemische Berechnungen

Die Berechnungen wurden mit Hilfe von Gaussian09<sup>[278]</sup> durchgeführt. Dabei wurde jeweils für Geometrieoptimierungen und Frequenzrechnungen das GGA-Funktional PBE und der split-valence-Basissatz mit zusätzlichen Polarisationsfunktionen SVP beziehungsweise def2-SVP gewählt. Single-Point-Energien wurden mit den zuvor optimierten Strukturen mit dem Hybridfunktional B3LYP und dem triple-zeta Basissatz def2-TZVP berechnet.

## G.1 Quantenchemische Berechnungen zu den Komplexen [Ni(salpn)] **1**, [Ni(salpnSbenz)] **2**, [Ni(salpntBuCF<sub>3</sub>)] und [Ni(salpnCF<sub>3</sub>)] **4**

Die Bildungsenergien der fünf- bzw. sechsfachkoordinierten von **1**, **2**, **3** und **4** mit einem beziehungsweise zwei Pyridinliganden (Py) wurden so bestimmt, dass die Energien der quadratisch-planaren Komplexe in Kombination mit einem/zwei Pyridinliganden mit den berechneten Energien der fünf- und sechsfachkoordinierten Komplexe verglichen wurden.

**Tab. G.1:** Berechnete Energien (B3LYP/def2-TZVP//PBE/def-2SVP) der Bildung der fünf- und sechsfachkoordinierten Komplexe von **1**, **2**, **3** und **4** ( $\Delta E_f$ ).

#	$E_{abs}$ Py / a.u.	$E_{abs}$ Salpn-komplex (Singulett) Py / a.u.	$E_{abs}$ Salpn-komplex (Singulett) · 2 Py / a.u.	$\Delta E_f$ Salpn-komplex (Py) (Triplet) / kcal/mol	$\Delta E_f$ Salpn-komplex (Py) <sub>2</sub> (Triplet) / kcal/mol
<b>1</b>	-248.376866	-2674.58123	-2922.958097	-6.70	-12.3
<b>2</b>	-248.376866	-3343.25268	-3591.62955	-6.56	-10.9
<b>3</b>	-248.376866	-3663.58614	-3911.963003	-6.83	-12.1
<b>4</b>	-248.376866	-3348.82975	-3597.206619	-99.4	-105

**Tab. G.2:** Berechnete Energien (B3LYP/def2-TZVP//PBE/def-2SVP) der Bildung der sechsfachkoordinierten Komplexe von **1**, **2**, **3** und **4** mit Chloroform und Energien des Ligandenaustauschs von Chloroform durch Pyridin ( $\Delta E_f'$ ).

#	$E_{abs}$ CHCl <sub>3</sub> / a.u.	$E_{abs}$ Salpn- komplex (Singulett) Py·CHCl <sub>3</sub> / a.u.	$\Delta E_f$ Salpnkom- plex(CHCl <sub>3</sub> )(Py) (Triplet) / kcal/mol	$\Delta E_f'$ Salpnkom- plex(Py) (Triplet) / kcal/mol
<b>1</b>	- 1419.39208851	- 4093.97331953	-9.64	-2.66
<b>2</b>	- 1419.39208851	- 4762.64477259	-4.32	-6.58
<b>3</b>	- 1419.39208851	- 5082.97822576	-6.61	-5.49
<b>4</b>	- 1419.39208851	- 4768.22184193	-102	-3.40

## G.2 Koordinaten des PBE/def2-SVP optimierten Liganden Pyridin sowie der Komplexe

**Tab. G.3:** XYZ Koordinaten des PBE/def2-SVP optimierten Pyridins.

$E_{PBE/def2-SVP} = -247.790791090$			
$\nu_{Imag} = 0$			
C	-4.9355650000	3.0130760000	-0.0006270000
C	-4.8733720000	1.6088880000	-0.0026400000
C	-3.7321170000	3.7338010000	-0.0021940000
C	-2.5246290000	3.0198720000	-0.0056790000
C	-2.5789340000	1.6153450000	-0.0074500000
N	-3.7241900000	0.9140510000	-0.0059860000
H	-5.8052470000	1.0140340000	-0.0014660000
H	-3.7352260000	4.8350490000	-0.0007160000
H	-5.9088570000	3.5272220000	0.0021220000
H	-1.6437260000	1.0257500000	-0.0102190000
H	-1.5542460000	3.5394930000	-0.0070340000

**Tab. G.5:** XYZ Koordinaten des PBE/def2-SVP optimierten [Ni(salpn)] **1**.

$E_{PBE/def2-SVP} = -2423.62904581$			
$\nu_{Imag} = 0$			
C	-4.4778600000	-0.3623700000	0.8207730000
C	-5.0342570000	-1.6326380000	0.7559750000
C	-3.1666700000	-0.1093620000	0.3242870000
C	-4.2844380000	-2.6837070000	0.1628310000

**Tab. G.5:** XYZ Koordinaten des PBE/def2-SVP optimierten [Ni(salpn)] **1**.

C	-3.0079230000	-2.4694300000	-0.3414750000
C	-2.3933140000	-1.1774160000	-0.2586780000
H	-5.0482380000	0.4748900000	1.2558810000
H	-6.0438190000	-1.8234840000	1.1477430000
H	-4.7235210000	-3.6924370000	0.1010100000
H	-2.4213730000	-3.2778240000	-0.8013840000
O	-1.1982410000	-1.0068680000	-0.7235070000
C	-2.6494810000	1.2169640000	0.2877870000
N	-1.4395820000	1.6050580000	-0.0715770000
H	-3.3663670000	2.0207490000	0.5538320000
C	-1.2787280000	3.0514970000	-0.2325610000
C	-0.0232290000	3.5945850000	0.4295410000
H	-2.1778370000	3.5691980000	0.1675020000
H	-1.2416180000	3.2824100000	-1.3224290000
C	1.2374290000	3.0660110000	-0.2344080000
H	-0.0210540000	3.3461910000	1.5122370000
H	-0.0296310000	4.7015700000	0.3455040000
N	1.4146400000	1.6212450000	-0.0752650000
H	2.1312110000	3.5932380000	0.1651710000
H	1.1966200000	3.2976420000	-1.3239920000
Ni	-0.0061380000	0.4039610000	-0.4099630000
C	2.6298180000	1.2462630000	0.2803430000
C	3.1621380000	-0.0741850000	0.3129620000
H	3.3382150000	2.0576800000	0.5459500000
C	4.4773860000	-0.3133430000	0.8055530000
C	5.0481980000	-1.5769600000	0.7360470000
C	4.3091010000	-2.6350300000	0.1418910000
C	3.0289320000	-2.4341810000	-0.3586780000
C	2.3996470000	-1.1496080000	-0.2707940000
H	5.0392270000	0.5293220000	1.2413310000
H	6.0608590000	-1.7571940000	1.1248360000
H	4.7596530000	-3.6384520000	0.0762940000
H	2.4505900000	-3.2480750000	-0.8192800000
O	1.2015140000	-0.9916300000	-0.7321190000

**Tab. G.6:** XYZ Koordinaten des PBE/def2-SVP optimierten [Ni(Py)(salpn)] **1a**.

$E_{PBE/def2-SVP} = -2671.42667350$			
$\nu_{Imag} = 0$			
C	-4.6430690000	-1.3191490000	0.6927880000
C	-5.2634450000	-2.1396710000	-0.2387540000
C	-3.2932980000	-0.8870290000	0.5310820000
C	-4.5280010000	-2.5541100000	-1.3821050000
C	-3.2140650000	-2.1544230000	-1.5780880000

Tab. G.6: XYZ Koordinaten des PBE/def2-SVP optimierten [Ni(Py)(salpn)] **1a**.

---

C	-2.5315020000	-1.3085050000	-0.6332340000
H	-5.1942810000	-0.9818880000	1.5872240000
H	-6.3045860000	-2.4642590000	-0.0971330000
H	-5.0105230000	-3.2063280000	-2.1283480000
H	-2.6383780000	-2.4733180000	-2.4597300000
O	-1.3113060000	-0.9647140000	-0.8502370000
C	-2.7357340000	-0.0216550000	1.5253360000
N	-1.5243640000	0.4837400000	1.5828560000
C	-1.2835340000	1.4393990000	2.6575850000
C	-0.0024590000	1.1725300000	3.4467690000
H	-2.1543620000	1.4582310000	3.3545900000
H	-1.2161960000	2.4622360000	2.2153010000
C	1.2817740000	1.4347940000	2.6612520000
H	-0.0049880000	0.1305980000	3.8330660000
H	-0.0024270000	1.8439980000	4.3317030000
N	1.5216150000	0.4795200000	1.5859100000
H	2.1508430000	1.4493000000	3.3605380000
H	1.2197460000	2.4584290000	2.2199740000
Ni	-0.0007100000	0.0292780000	0.2853460000
C	2.7326250000	-0.0268140000	1.5283670000
C	3.2904210000	-0.8913600000	0.5335190000
C	4.6403110000	-1.3232240000	0.6950300000
C	5.2609780000	-2.1428150000	-0.2371310000
C	4.5256610000	-2.5568220000	-1.3807390000
C	3.2115520000	-2.1575640000	-1.5764230000
C	2.5288330000	-1.3123020000	-0.6311040000
H	5.1914050000	-0.9864050000	1.5897020000
H	6.3022480000	-2.4671150000	-0.0958010000
H	5.0084450000	-3.2083970000	-2.1273770000
H	2.6359250000	-2.4761260000	-2.4582220000
O	1.3085600000	-0.9687680000	-0.8478960000
H	3.4377270000	0.2589300000	2.3438080000
H	-3.4410680000	0.2655510000	2.3400500000
N	0.0028480000	1.7032410000	-0.8406810000
C	1.1676380000	2.2166020000	-1.2895220000
C	-1.1596500000	2.2177070000	-1.2942250000
C	1.2127340000	3.2799490000	-2.1988920000
C	-1.2000320000	3.2810300000	-2.2038290000
C	0.0075470000	3.8263180000	-2.6651280000
H	2.1853830000	3.6654660000	-2.5377900000
H	0.0093890000	4.6606800000	-3.3829420000
H	-2.0781060000	1.7450620000	-0.9133890000
H	-2.1709270000	3.6674560000	-2.5466960000
H	2.0841760000	1.7431340000	-0.9050620000

---



**Tab. G.4:** XYZ Koordinaten des PBE/def2-SVP optimierten Chloroforms.

---

	$E_{PBE/def2-SVP} = -1418.21330640$		
	$\nu_{Imag} = 0$		
C	3.1716090000	1.4372670000	2.1823100000
Cl	4.9552160000	1.4317960000	2.1220920000
H	2.8040270000	1.3450480000	1.1462220000
Cl	2.5483580000	2.9753420000	2.8383350000
Cl	2.5485890000	0.0401170000	3.1012810000

---

**Tab. G.7:** XYZ Koordinaten des PBE/def2-SVP optimierten  $[\text{Ni}(\text{Py})_2(\text{salpn})]$  **1b**.

---

	$E_{PBE/def2-SVP} = -2919.24115417$		
	$\nu_{Imag} = 0$		
C	-4.5550050000	-1.0780570000	0.2692030000
C	-5.2004290000	-1.6085450000	-0.8402410000
C	-3.2619740000	-0.4841420000	0.1808270000
C	-4.5533330000	-1.5349980000	-2.1015830000
C	-3.2990210000	-0.9545850000	-2.2341720000
C	-2.5829040000	-0.4143170000	-1.1068590000
H	-5.0458250000	-1.1059950000	1.2572700000
H	-6.1957940000	-2.0669100000	-0.7472270000
H	-5.0563160000	-1.9431390000	-2.9937640000
H	-2.7974250000	-0.8907410000	-3.2117900000
O	-1.4200360000	0.1127890000	-1.2807660000
C	-2.7192490000	0.1090610000	1.3721030000
N	-1.5298610000	0.6284880000	1.5461600000
C	-1.3012140000	1.3461080000	2.7911460000
C	0.0014540000	0.9826800000	3.5079950000
H	-2.1612240000	1.1945510000	3.4874000000
H	-1.2739520000	2.4390310000	2.5648960000
C	1.2816960000	1.3927250000	2.7752630000
H	0.0233300000	-0.1050830000	3.7364100000
H	-0.0023380000	1.5034930000	4.4893580000
N	1.5258930000	0.6726100000	1.5351990000
H	2.1538390000	1.2821160000	3.4640800000
H	1.2074570000	2.4811890000	2.5383150000
Ni	-0.0030220000	0.4112660000	0.1652060000
C	2.7234340000	0.1716100000	1.3643730000
C	3.2714020000	-0.4233480000	0.1763320000
C	4.5704490000	-1.0033430000	0.2653860000
C	5.2181860000	-1.5352630000	-0.8421940000
C	4.5674410000	-1.4765620000	-2.1023330000
C	3.3074840000	-0.9085830000	-2.2356290000
C	2.5888990000	-0.3683630000	-1.1100170000
H	5.0636670000	-1.0202550000	1.2525110000

---

**Tab. G.7:** XYZ Koordinaten des PBE/def2-SVP optimierten [Ni(Py)<sub>2</sub>(salpn)] **1b**.

H	6.2181440000	-1.9833760000	-0.7485110000
H	5.0720700000	-1.8858410000	-2.9930450000
H	2.8028060000	-0.8557560000	-3.2123530000
O	1.4203010000	0.1465000000	-1.2835720000
N	-0.0270220000	2.4701210000	-0.3531090000
C	1.1252930000	3.1155440000	-0.6185490000
C	-1.1934500000	3.0992710000	-0.5948390000
C	1.1574140000	4.4224640000	-1.1234090000
C	-1.2542510000	4.4055080000	-1.0984160000
C	-0.0557660000	5.0829340000	-1.3674620000
H	2.1239830000	4.9066910000	-1.3263210000
H	-0.0672260000	6.1085010000	-1.7676430000
H	-2.1043760000	2.5179220000	-0.3847550000
H	-2.2314780000	4.8761990000	-1.2812070000
H	2.0475140000	2.5458770000	-0.4270620000
N	0.0231470000	-1.7386790000	0.3732770000
C	0.0293070000	-2.4075220000	1.5399570000
C	0.0292650000	-2.4445300000	-0.7765020000
C	0.0418020000	-3.8454610000	-0.7953640000
C	0.0481240000	-4.5421540000	0.4212140000
C	0.0415840000	-3.8063550000	1.6151090000
H	0.0231090000	-1.8390600000	-1.6957920000
H	0.0458660000	-4.3042340000	2.5959660000
H	0.0231480000	-1.7898220000	2.4517710000
H	0.0461370000	-4.3765070000	-1.7583810000
H	0.0577270000	-5.6429090000	0.4396510000
H	-3.4269150000	0.1522620000	2.2348790000
H	3.4316330000	0.2335830000	2.2255400000

**Tab. G.8:** XYZ Koordinaten des PBE/def2-SVP optimierten [Ni(CHCl<sub>3</sub>)(Py)(salpn)] **1c**.

$E_{PBE/def2-SVP} = -4089.65506069$			
$\nu_{Imag} = 0$			
C	-4.9917520000	2.7218470000	-0.1746750000
C	-5.5446460000	1.4583370000	-0.0202670000
C	-4.6944160000	0.3811940000	0.3452690000
C	-3.3346260000	0.5731880000	0.5452270000
C	-2.7234780000	1.8658410000	0.3923000000
C	-3.6008410000	2.9634590000	0.0305460000
H	-5.6318220000	3.5744430000	-0.4586340000
H	-6.6198850000	1.2918390000	-0.1797890000
H	-5.1207380000	-0.6275030000	0.4699960000
H	-2.6705370000	-0.2601480000	0.8179710000
C	-3.1227250000	4.3048830000	-0.1290030000

Tab. G.8: XYZ Koordinaten des PBE/def2-SVP optimierten  $[\text{Ni}(\text{CHCl}_3)(\text{Py})(\text{salpn})]$  **1c**.

N	-1.9115170000	4.7734300000	0.0577340000
H	-3.9071170000	5.0400780000	-0.4245880000
C	-1.7695470000	6.2205970000	-0.0644640000
C	-0.5280230000	6.6570980000	-0.8393630000
H	-1.7110370000	6.6590610000	0.9607540000
H	-2.6816010000	6.6540640000	-0.5374930000
C	0.7803540000	6.4252380000	-0.0870110000
H	-0.6172160000	7.7462760000	-1.0373180000
H	-0.4955450000	6.1509650000	-1.8277430000
N	1.1549090000	5.0189980000	0.0266320000
H	0.6706670000	6.8481390000	0.9405920000
H	1.6026620000	6.9997390000	-0.5738940000
C	2.4251630000	4.7546760000	-0.1663290000
C	3.1141260000	3.5056770000	-0.0244510000
H	3.0795580000	5.6098860000	-0.4553490000
C	2.4235100000	2.2756470000	0.3141360000
C	3.2315900000	1.0930470000	0.4375900000
C	4.6041730000	1.1239340000	0.2339840000
C	5.2716960000	2.3301750000	-0.1066730000
C	4.5249230000	3.4931730000	-0.2339970000
H	2.7093920000	0.1589290000	0.6917990000
H	5.1857500000	0.1933480000	0.3364250000
H	6.3593030000	2.3399130000	-0.2689030000
H	5.0200080000	4.4425430000	-0.4998990000
O	1.1472140000	2.2040290000	0.4994030000
O	-1.4521420000	1.9993000000	0.5741120000
Ni	-0.2727010000	3.6268290000	0.5193150000
C	-1.4527120000	3.9143510000	4.6227200000
C	-1.4217590000	3.8590580000	3.2241240000
N	-0.2672720000	3.9124260000	2.5269330000
C	0.8998690000	4.0051490000	3.1982750000
C	0.9547490000	4.0646260000	4.5960420000
C	-0.2429340000	4.0202980000	5.3250100000
H	1.8137060000	4.0267810000	2.5844130000
H	1.9297410000	4.1388600000	5.0993330000
H	-0.2333730000	4.0622250000	6.4248260000
H	-2.4179270000	3.8672480000	5.1476690000
H	-2.3439640000	3.7635310000	2.6302170000
Cl	-0.3938040000	2.6422070000	-2.6681060000
C	-0.1107970000	0.9632430000	-2.0775190000
Cl	1.4412370000	0.3380120000	-2.6933070000
Cl	-1.4623380000	-0.1004600000	-2.5452440000
H	-0.0630780000	1.0287380000	-0.9720890000

**Tab. G.9:** XYZ Koordinaten des PBE/def2-SVP optimierten[Ni(salpnSbenz)] **2**.

$E_{PBE/def2-SVP} = -3091.34343092$			
$\nu_{Imag} = 0$			
C	-6.0002130000	1.2819810000	-0.5304900000
C	-4.0231040000	2.7216690000	-0.3905160000
C	-3.2771020000	1.6804780000	0.2792350000
C	-3.9650950000	0.4535400000	0.5565430000
C	-5.2786280000	0.2630750000	0.1484100000
H	-5.7711060000	-0.7000510000	0.3580330000
H	-7.0412220000	1.1123600000	-0.8412320000
H	-5.9224500000	3.3110820000	-1.2816790000
H	-3.4014500000	-0.3300010000	1.0833010000
C	-3.4407940000	4.0139010000	-0.5244920000
N	-2.1857120000	4.3520640000	-0.2902730000
H	-4.1342900000	4.8363420000	-0.7980190000
O	-2.0466250000	1.8177730000	0.6552320000
C	-1.9589860000	5.8037400000	-0.1903640000
C	-0.5168450000	6.2344420000	-0.4723910000
H	-2.2562330000	6.1558530000	0.8206620000
H	-2.6333340000	6.3178080000	-0.9147120000
C	0.1262700000	5.3192590000	-1.5175940000
N	0.5085890000	4.0606790000	-0.8792620000
H	1.0194090000	5.8081670000	-1.9602110000
H	-0.5939350000	5.1341090000	-2.3441610000
C	1.7777250000	3.7115650000	-0.9855760000
C	2.4135950000	2.5753500000	-0.4094540000
H	2.4247160000	4.3757680000	-1.5940040000
C	1.6483140000	1.6567710000	0.3982060000
C	2.3423510000	0.5385780000	0.9654100000
C	3.7003600000	0.3529530000	0.7417520000
C	4.4495020000	1.2576530000	-0.0576000000
C	3.8054950000	2.3501500000	-0.6210480000
H	4.3657640000	3.0668560000	-1.2440030000
H	1.7545360000	-0.1583160000	1.5801530000
H	4.2051700000	-0.5164510000	1.1926200000
H	5.5234020000	1.0918120000	-0.2260360000
O	0.3820380000	1.7982880000	0.6290610000
Ni	-0.8154980000	3.0890460000	0.0240060000
S	-0.5907100000	7.9943200000	-1.0030450000
H	0.0929390000	6.1837690000	0.4547910000
C	1.1158270000	8.5517160000	-0.5677140000
C	1.2720470000	10.0018750000	-0.9505980000
H	1.8536040000	7.9228870000	-1.1076440000
H	1.2632770000	8.4082510000	0.5227720000
C	1.7592080000	10.3621190000	-2.2238010000

**Tab. G.9:** XYZ Koordinaten des PBE/def2-SVP optimierten [Ni(salpnSbenz)] **2**.

C	1.8836570000	11.7112700000	-2.5872550000
C	1.5146510000	12.7208580000	-1.6837060000
C	1.0199010000	12.3735980000	-0.4161680000
C	0.8964500000	11.0240070000	-0.0543830000
H	2.0462080000	9.5724260000	-2.9364970000
H	2.2722510000	11.9761350000	-3.5826010000
H	1.6137440000	13.7798090000	-1.9674260000
H	0.7290970000	13.1598960000	0.2972920000
H	0.5046810000	10.7546590000	0.9394310000

**Tab. G.10:** XYZ Koordinaten des PBE/def2-SVP optimierten [Ni(Py)(salpnSbenz)] **2a**.

$E_{PBE/def2-SVP} = -3339.14041245$			
$\nu_{Imag} = 0$			
C	-5.5433760000	3.1336200000	0.4249390000
C	-6.2330310000	2.0570730000	0.9649630000
C	-4.1784510000	3.0262890000	0.0244670000
C	-3.4756540000	1.7661980000	0.1845530000
C	-4.2252840000	0.6746340000	0.7480750000
C	-5.5534980000	0.8193640000	1.1225900000
H	-6.0902870000	-0.0420260000	1.5524910000
H	-7.2857040000	2.1581050000	1.2666110000
H	-6.0497430000	4.1049140000	0.2931110000
H	-3.6914830000	-0.2790450000	0.8753710000
C	-3.5470130000	4.1861120000	-0.5253240000
N	-2.3213580000	4.3229340000	-0.9824830000
H	-4.2011310000	5.0873130000	-0.5665740000
O	-2.2396890000	1.5972960000	-0.1323490000
C	-2.0182170000	5.6398040000	-1.5332610000
C	-0.6408430000	6.1710600000	-1.1181350000
H	-2.7953380000	6.3781210000	-1.2304020000
H	-2.0481540000	5.5925590000	-2.6486330000
C	0.5153480000	5.4133880000	-1.7808460000
N	0.6973250000	4.0557330000	-1.2780170000
H	1.4581070000	5.9956250000	-1.6615150000
H	0.3106850000	5.3873220000	-2.8774030000
C	1.9456390000	3.7059630000	-1.0572080000
C	2.4645090000	2.4442410000	-0.6286420000
H	2.7224950000	4.4873040000	-1.2281920000
C	1.6007300000	1.3134620000	-0.3376180000
C	2.2477740000	0.0954910000	0.0746810000
C	3.6272950000	0.0070320000	0.1927070000
C	4.4646950000	1.1197490000	-0.0900980000
C	3.8783340000	2.3116630000	-0.4916460000

**Tab. G.10:** XYZ Koordinaten des PBE/def2-SVP optimierten [Ni(Py)(salpnSbenz)] **2a**.

H	4.5078790000	3.1890150000	-0.7180760000
H	1.5940560000	-0.7604950000	0.2994850000
H	4.0817770000	-0.9444210000	0.5138740000
H	5.5567480000	1.0354300000	0.0081270000
O	0.3176850000	1.3611550000	-0.4160640000
Ni	-0.9177220000	2.8286610000	-0.9993030000
S	-0.5841240000	7.9554040000	-1.5970730000
H	-0.5500920000	6.1153010000	-0.0112380000
C	0.7066300000	8.5644430000	-0.4250180000
C	0.9603750000	10.0279330000	-0.6837790000
H	1.6346670000	7.9733050000	-0.5708900000
H	0.3460290000	8.3993640000	0.6111010000
C	1.9144090000	10.4343370000	-1.6396840000
C	2.1360540000	11.7952950000	-1.8962400000
C	1.4003920000	12.7715110000	-1.2045910000
C	0.4419160000	12.3784110000	-0.2568550000
C	0.2215600000	11.0165020000	-0.0017960000
H	2.4900300000	9.6707330000	-2.1868670000
H	2.8894780000	12.0962060000	-2.6404080000
H	1.5753550000	13.8399180000	-1.4037480000
H	-0.1382900000	13.1379790000	0.2893770000
H	-0.5332370000	10.7114690000	0.7404610000
C	-1.3675280000	2.0099880000	-5.2306760000
C	-1.1929210000	2.6594950000	-4.0030580000
N	-1.1751840000	1.9976610000	-2.8289700000
C	-1.3295230000	0.6538090000	-2.8287430000
C	-1.5093750000	-0.0689020000	-4.0148260000
C	-1.5297920000	0.6161710000	-5.2382670000
H	-1.3749430000	2.5940860000	-6.1624920000
H	-1.0605900000	3.7516900000	-3.9523760000
H	-1.3034890000	0.1805750000	-1.8350150000
H	-1.6315360000	-1.1609600000	-3.9698000000
H	-1.6694560000	0.0729240000	-6.1853340000

**Tab. G.11:** XYZ Koordinaten des PBE/def2-SVP optimierten [Ni(Py)<sub>2</sub>(salpnSbenz)] **2b**.

$E_{PBE/def2-SVP} = -3586.95207750$			
$\nu_{Imag} = 0$			
C	-5.5632250000	2.7351930000	-0.5993540000
C	-6.2457540000	1.5745170000	-0.2625340000
C	-4.1815560000	2.9184630000	-0.2922550000
C	-3.4510310000	1.8662340000	0.4045840000
C	-4.2034650000	0.6872930000	0.7512010000
C	-5.5446650000	0.5473310000	0.4237890000

**Tab. G.11:** XYZ Koordinaten des PBE/def2-SVP optimierten  $[\text{Ni}(\text{Py})_2(\text{salpnSbenz})]$  **2b**.

H	-6.0755640000	-0.3773200000	0.7041610000
H	-7.3097390000	1.4543500000	-0.5134860000
H	-6.0914480000	3.5535220000	-1.1182530000
H	-3.6571110000	-0.1039250000	1.2866180000
C	-3.5917320000	4.1848100000	-0.6226920000
N	-2.3390930000	4.5587650000	-0.5018720000
H	-4.3200530000	4.9397470000	-1.0041370000
O	-2.2099790000	1.9517640000	0.7345520000
C	-2.0957420000	5.9812990000	-0.7606340000
C	-0.6187980000	6.3911440000	-0.7299930000
H	-2.6340780000	6.6031520000	-0.0108770000
H	-2.5159690000	6.2694650000	-1.7564030000
C	0.2783280000	5.5535120000	-1.6552770000
N	0.6420500000	4.2759550000	-1.0605720000
H	1.1928750000	6.1348220000	-1.9176410000
H	-0.2672230000	5.3926590000	-2.6152420000
C	1.8883130000	3.8969300000	-1.1915630000
C	2.5109570000	2.6916290000	-0.7171700000
H	2.5760540000	4.5888590000	-1.7338480000
C	1.7893380000	1.6660720000	0.0252430000
C	2.5537550000	0.5126480000	0.4275620000
C	3.9020470000	0.3801000000	0.1269130000
C	4.5967050000	1.3856780000	-0.5959830000
C	3.8977780000	2.5142770000	-1.0021100000
H	4.4153120000	3.3082990000	-1.5674120000
H	2.0133470000	-0.2618070000	0.9927640000
H	4.4426930000	-0.5220120000	0.4574420000
H	5.6651000000	1.2706670000	-0.8297670000
O	0.5442390000	1.7449070000	0.3436790000
Ni	-0.8250080000	3.1819140000	-0.1294380000
S	-0.5802570000	8.1745960000	-1.2086370000
H	-0.2309750000	6.3188840000	0.3077390000
C	0.9754680000	8.6942110000	-0.3610600000
C	1.2707150000	10.1347420000	-0.6938440000
H	1.8027680000	8.0364910000	-0.7006210000
H	0.8454540000	8.5554570000	0.7321540000
C	1.9918140000	10.4692510000	-1.8590010000
C	2.2500760000	11.8094020000	-2.1817050000
C	1.7840350000	12.8376850000	-1.3461630000
C	1.0573170000	12.5172030000	-0.1884120000
C	0.7997990000	11.1756380000	0.1323120000
H	2.3545520000	9.6650390000	-2.5188900000
H	2.8203200000	12.0531380000	-3.0913600000
H	1.9881290000	13.8898020000	-1.5975950000
H	0.6880530000	13.3178480000	0.4708590000

**Tab. G.11:** XYZ Koordinaten des PBE/def2-SVP optimierten [Ni(Py)<sub>2</sub>(salpnSbenz)] **2b**.

H	0.2262800000	10.9274910000	1.0396720000
C	-1.8457060000	1.8514330000	-4.2572330000
C	-1.5927770000	2.6176630000	-3.1117850000
N	-1.2312500000	2.0742600000	-1.9356090000
C	-1.1178100000	0.7331050000	-1.8483500000
C	-1.3549040000	-0.1097690000	-2.9427910000
C	-1.7233030000	0.4567770000	-4.1712680000
H	-2.1375700000	2.3450220000	-5.1959120000
H	-1.6909200000	3.7149000000	-3.1297930000
H	-0.8202480000	0.3541260000	-0.8580150000
H	-1.2502290000	-1.1982170000	-2.8243570000
H	-1.9158510000	-0.1789180000	-5.0492670000
C	1.0291630000	4.4622760000	3.6498470000
C	0.7749950000	4.1149450000	2.3159920000
N	-0.4732070000	3.9906480000	1.8235600000
C	-1.5173550000	4.1992080000	2.6496010000
C	-1.3551700000	4.5497290000	3.9966480000
C	-0.0567060000	4.6849060000	4.5091890000
H	2.0671860000	4.5478460000	4.0033450000
H	1.5985330000	3.9202170000	1.6117290000
H	-2.5148740000	4.0651160000	2.2047790000
H	-2.2402760000	4.7071640000	4.6304460000
H	0.1067020000	4.9548300000	5.5639360000

**Tab. G.12:** XYZ Koordinaten des PBE/def2-SVP optimierten [Ni(CHCl<sub>3</sub>)(Py)(salpnSbenz)] **2c**.

$E_{PBE/def2-SVP} = -4757.36434844$			
$\nu_{Imag} = 0$			
C	-4.0502300000	4.1495480000	0.9892610000
C	-4.7639410000	3.1838590000	1.6851180000
C	-4.0565350000	2.1005680000	2.2725070000
C	-2.6769570000	1.9995180000	2.1661040000
C	-1.8962910000	2.9864520000	1.4665780000
C	-2.6307900000	4.0887360000	0.8620860000
H	-4.5797820000	4.9918890000	0.5127010000
H	-5.8581380000	3.2492670000	1.7737850000
H	-4.6139660000	1.3241090000	2.8214000000
H	-2.1234720000	1.1614170000	2.6150820000
C	-1.9775140000	5.1000900000	0.0836730000
N	-0.6883750000	5.2544160000	-0.1035940000
H	-2.6574840000	5.8251930000	-0.4201000000
C	-0.2668730000	6.3319550000	-0.9885770000
C	0.8162750000	7.1859970000	-0.3054980000
H	-1.1339710000	6.9750120000	-1.2648750000



**Tab. G.12:** XYZ Koordinaten des PBE/def2-SVP optimierten  $[\text{Ni}(\text{CHCl}_3)(\text{Py})(\text{salpnSbenz})]$  **2c**.

H	0.1361150000	5.8939420000	-1.9300170000
C	2.2214750000	6.5759530000	-0.4391860000
N	2.2566760000	5.1256710000	-0.2636730000
H	2.8852960000	7.0447920000	0.3231370000
H	2.6330440000	6.8586200000	-1.4370010000
C	3.1774360000	4.4881880000	-0.9454850000
C	3.5139550000	3.0956720000	-0.8649080000
H	3.7863490000	5.0799060000	-1.6677180000
C	2.9342660000	2.2221200000	0.1452670000
C	3.3968480000	0.8584950000	0.1542060000
C	4.3253810000	0.3935900000	-0.7670840000
C	4.8763240000	1.2514520000	-1.7572890000
C	4.4752010000	2.5816050000	-1.7854410000
H	2.9645710000	0.1969140000	0.9195840000
H	4.6396260000	-0.6622450000	-0.7304160000
H	5.6139520000	0.8709230000	-2.4787160000
H	4.8968450000	3.2708850000	-2.5366670000
O	2.0623410000	2.6098710000	1.0108510000
O	-0.6171220000	2.8523320000	1.3962280000
Ni	0.7640690000	4.1246540000	0.7411750000
C	0.1955960000	5.7530100000	4.6582080000
C	0.0373030000	5.3616700000	3.3234520000
N	1.0703910000	4.9208110000	2.5760040000
C	2.2986280000	4.8447520000	3.1306390000
C	2.5394700000	5.2147970000	4.4589910000
C	1.4696840000	5.6777880000	5.2398950000
H	3.0905060000	4.4491590000	2.4768700000
H	3.5552760000	5.1293160000	4.8719680000
H	1.6260250000	5.9711200000	6.2893180000
H	-0.6757040000	6.1070420000	5.2276890000
H	-0.9464510000	5.3911570000	2.8289600000
Cl	-0.0041770000	2.5324630000	-2.0848980000
C	1.2164530000	2.3104570000	-3.3681090000
Cl	1.6194170000	3.8754430000	-4.1514620000
Cl	0.6815040000	1.1155290000	-4.5755000000
H	2.1411880000	1.9390220000	-2.8906640000
S	0.7580260000	8.8755500000	-1.0397240000
H	0.5347960000	7.2933160000	0.7634350000
C	1.7599540000	9.8371350000	0.1701930000
C	1.2338630000	9.8194710000	1.5861230000
H	1.7282490000	10.8636820000	-0.2524040000
H	2.8190710000	9.5100150000	0.1368020000
C	-0.0695890000	10.2747840000	1.8805820000
C	2.0396450000	9.3532010000	2.6440880000
C	1.5633870000	9.3526970000	3.9661470000

**Tab. G.12:** XYZ Koordinaten des PBE/def2-SVP optimierten [Ni(CHCl<sub>3</sub>)(Py)(salpnSbenz)] **2c**.

C	0.2708220000	9.8183020000	4.2473660000
C	-0.5452580000	10.2783580000	3.1984270000
H	-1.5617520000	10.6439680000	3.4114390000
H	-0.7157480000	10.6162390000	1.0565460000
H	2.2092310000	8.9860680000	4.7786820000
H	-0.1039380000	9.8234200000	5.2825410000
H	3.0597990000	8.9946480000	2.4297110000

**Tab. G.13:** XYZ Koordinaten des PBE/def2-SVP optimierten [Ni(salpn<sup>t</sup>BuCF<sub>3</sub>)] **3**.

$E_{PBE/def2-SVP} = -3410.42727923$			
$\nu_{Imag} = 0$			
Ni	-2.2168040000	11.7863440000	6.9209780000
O	-1.0353160000	13.1657410000	6.4440000000
O	-3.3810720000	13.1754610000	7.4116960000
N	-1.2990340000	10.5044710000	5.9272250000
N	-3.1505250000	10.5058200000	7.9015700000
C	0.1732900000	13.0767770000	5.9720380000
C	-4.5904040000	13.0968500000	7.8836030000
C	-0.1374220000	10.6803280000	5.3401260000
C	-2.0417530000	9.2728230000	5.6482730000
C	-4.3097180000	10.6902750000	8.4908360000
C	-2.4238260000	9.2615980000	8.1668380000
C	1.0463600000	14.2404540000	5.9904710000
C	0.6821410000	11.8492100000	5.4006050000
C	-5.4485970000	14.2716800000	7.8779040000
C	-5.1143790000	11.8700460000	8.4428370000
H	0.2422530000	9.8441950000	4.7182070000
H	-1.5266800000	8.6885370000	4.8560790000
H	-3.0317510000	9.5637940000	5.2395110000
C	-2.2385930000	8.4097570000	6.9028740000
H	-4.6999380000	9.8525460000	9.1040220000
H	-1.4300360000	9.5352050000	8.5783520000
H	-2.9462940000	8.6754930000	8.9528280000
C	2.3180690000	14.1077730000	5.4360960000
C	0.5766540000	15.5704250000	6.6108430000
C	1.9806930000	11.7891270000	4.8312370000
C	-6.7215030000	14.1496050000	8.4319470000
C	-4.9620840000	15.6020700000	7.2714990000
C	-6.4133020000	11.8206810000	9.0124350000
H	-1.3653970000	7.7428810000	7.0568880000
H	-3.1205700000	7.7562940000	6.7416320000
H	2.9952130000	14.9725000000	5.4434590000
C	2.7986140000	12.9062050000	4.8496220000

**Tab. G.13:** XYZ Koordinaten des PBE/def2-SVP optimierten [Ni(salpntBuCF<sub>3</sub>)] **3**.

C	0.1856060000	15.3467100000	8.0930500000
C	-0.6317460000	16.1100480000	5.8072120000
C	1.6827460000	16.6432500000	6.5765770000
H	2.3349560000	10.8487030000	4.3833640000
H	-7.3871610000	15.0232470000	8.4347110000
C	-7.2169570000	12.9482160000	9.0062190000
C	-4.5746180000	15.3892440000	5.7867160000
C	-3.7466160000	16.1174180000	8.0802280000
C	-6.0541990000	16.6886890000	7.3181180000
H	-6.7792430000	10.8803640000	9.4510610000
F	5.1326970000	13.1265450000	5.2151720000
C	4.1857570000	12.8801980000	4.2704120000
H	-0.6247540000	14.6016170000	8.1895760000
H	-0.1636260000	16.3000080000	8.5408960000
H	1.0598940000	14.9968620000	8.6799780000
H	-1.4756180000	15.3973710000	5.8202860000
H	-0.3460940000	16.3000430000	4.7521210000
H	-0.9815120000	17.0693430000	6.2425670000
H	1.3018540000	17.5741190000	7.0428460000
H	1.9926450000	16.8973950000	5.5422120000
H	2.5847150000	16.3348680000	7.1442030000
F	4.4858310000	11.6844900000	3.7051270000
F	-9.5489900000	13.1901550000	8.6403190000
C	-8.6045280000	12.9333120000	9.5848070000
H	-3.7744890000	14.6343110000	5.6816000000
H	-4.2127330000	16.3425800000	5.3491190000
H	-5.4537360000	15.0576000000	5.1964410000
H	-2.9124550000	15.3935440000	8.0600560000
H	-4.0298050000	16.3008370000	9.1371480000
H	-3.3836880000	17.0761210000	7.6543860000
H	-5.6617600000	17.6193360000	6.8610910000
H	-6.3593580000	16.9360200000	8.3555500000
H	-6.9608170000	16.3980580000	6.7485330000
F	-8.9155210000	11.7389890000	10.1471470000
F	4.3480680000	13.8314080000	3.3128020000
F	-8.7586360000	13.8838090000	10.5444230000

**Tab. G.14:** Koordinaten des PBE/def2-SVP optimierten [Ni(Py)(salpntBuCF<sub>3</sub>)] **3a**.

$E_{PBE/def2-SVP} = -3658.22206251$			
$\nu_{Imag} = 0$			
C	-1.1340470000	2.0696730000	0.0590320000
C	-1.7753230000	0.8877410000	-0.4342030000
C	-3.1273690000	1.0321400000	-0.8448530000

**Tab. G.14:** Koordinaten des PBE/def2-SVP optimierten [Ni(Py)(salpn*t*BuCF<sub>3</sub>)]**3a**.

C	-1.1222950000	-0.4116700000	-0.4423400000
C	-1.9507420000	-1.5753200000	-0.7647160000
C	-3.2730200000	-1.3616200000	-1.1429260000
C	-3.8732380000	-0.0748470000	-1.2113410000
H	-3.5860540000	2.0329890000	-0.8487780000
H	-3.9046660000	-2.2241750000	-1.3950740000
N	0.0683580000	2.2214560000	0.5632050000
H	-1.7896170000	2.9704210000	0.0556640000
C	0.3081050000	3.5189180000	1.1945420000
C	1.6770550000	4.1243130000	0.9060130000
H	0.2146500000	3.3889430000	2.2995040000
H	-0.4917210000	4.2369850000	0.8992450000
C	2.8290940000	3.3359520000	1.5230620000
H	1.6898550000	5.1484630000	1.3348970000
H	1.8325750000	4.2317280000	-0.1888090000
N	3.0863980000	2.0705040000	0.8437020000
H	2.5802180000	3.1237670000	2.5899370000
H	3.7538560000	3.9579410000	1.5335280000
C	4.3435650000	1.8171790000	0.5804040000
C	4.9265380000	0.6457480000	-0.0065820000
H	5.0833790000	2.6030730000	0.8568150000
C	4.1257410000	-0.4740100000	-0.4718090000
C	4.8349410000	-1.6006500000	-1.0774380000
C	6.2239090000	-1.5457980000	-1.1550070000
C	6.9936240000	-0.4477830000	-0.6848920000
C	6.3413760000	0.6374830000	-0.1247430000
H	6.9176410000	1.5042950000	0.2338490000
H	6.7681670000	-2.3852880000	-1.6086420000
O	2.8393640000	-0.4756480000	-0.3643640000
O	0.1294360000	-0.5367350000	-0.1649470000
Ni	1.5269460000	0.7873780000	0.5023910000
C	-1.3664240000	-2.9994770000	-0.7028970000
C	-0.2589500000	-3.1296440000	-1.7732520000
H	-0.6758020000	-2.9719040000	-2.7892980000
H	0.1898990000	-4.1445700000	-1.7427740000
H	0.5411260000	-2.3888640000	-1.6028440000
C	-0.7832280000	-3.2697790000	0.7060170000
H	0.0028890000	-2.5346280000	0.9571610000
H	-0.3387150000	-4.2860970000	0.7456310000
H	-1.5800820000	-3.2181810000	1.4773130000
C	-2.4304550000	-4.0783350000	-0.9833180000
H	-2.8551740000	-3.9951560000	-2.0044460000
H	-3.2670140000	-4.0429770000	-0.2552750000
H	-1.9629220000	-5.0806900000	-0.9045630000
C	4.0570750000	-2.8072490000	-1.6335050000

**Tab. G.14:** Koordinaten des PBE/def2-SVP optimierten  $[\text{Ni}(\text{Py})(\text{salpntBuCF}_3)]\mathbf{3a}$ .

C	4.9930980000	-3.8907220000	-2.2031550000
H	5.6054670000	-3.5162100000	-3.0488270000
H	4.3834110000	-4.7334020000	-2.5871130000
H	5.6780870000	-4.3022590000	-1.4334440000
C	3.2248950000	-3.4556360000	-0.4999270000
H	3.8917260000	-3.8226650000	0.3081770000
H	2.6590970000	-4.3262260000	-0.8912640000
H	2.5055320000	-2.7365690000	-0.0682670000
C	3.1446070000	-2.3211220000	-2.7865900000
H	2.5488250000	-3.1655720000	-3.1901510000
H	3.7571310000	-1.9100200000	-3.6153500000
H	2.4472180000	-1.5353470000	-2.4435540000
C	-5.2929210000	0.0514850000	-1.6840350000
F	-6.1149680000	-0.8350670000	-1.0590510000
F	-5.4118750000	-0.1982650000	-3.0166240000
F	-5.7998670000	1.2920380000	-1.4686130000
C	8.4910750000	-0.5033030000	-0.7870270000
F	8.9010740000	-0.8190390000	-2.0443270000
F	9.0214740000	-1.4530080000	0.0328840000
F	9.0754400000	0.6756100000	-0.4556230000
N	1.4583970000	0.0288910000	2.3793190000
C	0.2783640000	-0.1237300000	3.0173250000
C	0.1800220000	-0.7493520000	4.2656160000
C	1.3454430000	-1.2428700000	4.8709710000
C	2.5679300000	-1.0890930000	4.2005270000
C	2.5822080000	-0.4482230000	2.9557600000
H	-0.6091780000	0.2667930000	2.4958850000
H	-0.8032370000	-0.8506050000	4.7475200000
H	1.3006810000	-1.7445490000	5.8495190000
H	3.5168620000	-0.3115400000	2.3898030000
H	3.5083080000	-1.4650490000	4.6290160000

**Tab. G.15:** XYZ Koordinaten des PBE/def2-SVP optimierten  $[\text{Ni}(\text{Py})_2(\text{salpntBuCF}_3)]\mathbf{3b}$ .

$E_{\text{PBE/def2-SVP}} = -3906.03442147$			
$\nu_{\text{Imag}} = 0$			
C	-1.1142120000	2.0945080000	-0.1426990000
C	-1.7292500000	0.9493310000	-0.7617740000
C	-3.0085600000	1.1536770000	-1.3392680000
C	-1.1521920000	-0.3852560000	-0.6798910000
C	-2.0039170000	-1.5088870000	-1.0714280000
C	-3.2459520000	-1.2334690000	-1.6381180000
C	-3.7546620000	0.0822520000	-1.8065570000
H	-3.4161550000	2.1749510000	-1.3979290000

**Tab. G.15:** XYZ Koordinaten des PBE/def2-SVP optimierten [Ni(Py)<sub>2</sub>(salpntBuCF<sub>3</sub>)] **3b**.

---

H	-3.8881350000	-2.0652810000	-1.9579160000
N	0.0627310000	2.1886650000	0.4188160000
H	-1.7740420000	2.9928410000	-0.0930800000
C	0.3091960000	3.3932220000	1.2001670000
C	1.6487430000	4.0750990000	0.9232820000
H	0.2836650000	3.1143880000	2.2808270000
H	-0.5196830000	4.1253210000	1.0493460000
C	2.8751740000	3.2609690000	1.3359440000
H	1.6651950000	5.0217910000	1.5039560000
H	1.7164250000	4.3677890000	-0.1464380000
N	3.1136790000	2.0698190000	0.5290870000
H	2.7359900000	2.9419140000	2.3963340000
H	3.7791430000	3.9153360000	1.3261620000
C	4.3521630000	1.8548200000	0.1677750000
C	4.9338740000	0.6941160000	-0.4516790000
H	5.0912810000	2.6569950000	0.4020780000
C	4.2050710000	-0.5516140000	-0.6692430000
C	4.9804790000	-1.7028650000	-1.1439820000
C	6.3330870000	-1.5283940000	-1.4204260000
C	7.0169860000	-0.2944180000	-1.2510880000
C	6.3171570000	0.7934550000	-0.7579940000
H	6.8373060000	1.7483450000	-0.5851250000
H	6.9206660000	-2.3823510000	-1.7837270000
O	2.9453040000	-0.6573530000	-0.4260880000
O	0.0467800000	-0.5819510000	-0.2505400000
Ni	1.5619720000	0.7967880000	0.0793850000
C	-1.5381230000	-2.9622690000	-0.8424000000
C	-0.2456820000	-3.2444740000	-1.6426170000
H	-0.4087630000	-3.0886950000	-2.7295540000
H	0.0737270000	-4.2980140000	-1.4982790000
H	0.5749430000	-2.5874570000	-1.3044780000
C	-1.2679100000	-3.1800820000	0.6673380000
H	-0.4795770000	-2.4948080000	1.0304100000
H	-0.9335390000	-4.2231000000	0.8491680000
H	-2.1899080000	-3.0104010000	1.2612350000
C	-2.6027330000	-3.9857590000	-1.2832770000
H	-2.8232780000	-3.9209300000	-2.3685680000
H	-3.5560560000	-3.8654900000	-0.7289670000
H	-2.2305040000	-5.0111630000	-1.0841770000
C	4.3065500000	-3.0733760000	-1.3631070000
C	5.3259920000	-4.1696870000	-1.7342810000
H	5.8462780000	-3.9604680000	-2.6913230000
H	4.7946500000	-5.1352960000	-1.8570130000
H	6.0942590000	-4.3110330000	-0.9463690000
C	3.5805760000	-3.5344780000	-0.0753630000

---

**Tab. G.15:** XYZ Koordinaten des PBE/def2-SVP optimierten  $[\text{Ni}(\text{Py})_2(\text{salpn}t\text{BuCF}_3)]$  **3b**.

H	4.3024210000	-3.6451890000	0.7607790000
H	3.1045480000	-4.5233910000	-0.2422630000
H	2.7999440000	-2.8130600000	0.2259670000
C	3.3028760000	-2.9523480000	-2.5343230000
H	2.7755050000	-3.9155950000	-2.6963880000
H	3.8299640000	-2.6860220000	-3.4735070000
H	2.5466230000	-2.1756100000	-2.3260640000
C	-5.0801770000	0.2805560000	-2.4809780000
F	-5.0054980000	0.0902320000	-3.8287400000
F	-5.5756630000	1.5305790000	-2.2913900000
F	-6.0162100000	-0.5982240000	-2.0295420000
C	8.4743500000	-0.2095080000	-1.5962670000
F	8.6994780000	-0.4254140000	-2.9222810000
F	9.2095590000	-1.1463510000	-0.9352280000
F	9.0081460000	1.0020860000	-1.2965020000
N	1.5541400000	0.0827860000	2.0940750000
C	0.3942330000	-0.0744570000	2.7624130000
C	0.3296530000	-0.6535630000	4.0367320000
C	1.5168780000	-1.0943880000	4.6397990000
C	2.7226990000	-0.9343880000	3.9418510000
C	2.6953540000	-0.3413390000	2.6722640000
H	-0.5111680000	0.2725720000	2.2412550000
H	-0.6425350000	-0.7604420000	4.5398290000
H	1.5018790000	-1.5592100000	5.6375410000
H	3.6163290000	-0.2040240000	2.0854270000
H	3.6801650000	-1.2683600000	4.3676620000
N	1.5999130000	1.2757300000	-2.0376120000
C	1.2145130000	0.3169110000	-2.9042860000
C	1.2570370000	0.4918010000	-4.2941250000
C	1.7219860000	1.7084180000	-4.8116980000
C	2.1292370000	2.7038480000	-3.9119350000
C	2.0507130000	2.4418880000	-2.5380340000
H	2.5089160000	3.6743670000	-4.2636490000
H	2.3707230000	3.1944220000	-1.8012530000
H	1.7692920000	1.8780050000	-5.8983000000
H	0.9273710000	-0.3239200000	-4.9537990000
H	0.8593560000	-0.6193080000	-2.4511580000

**Tab. G.16:** XYZ Koordinaten des PBE/def2-SVP optimierten  $[\text{Ni}(\text{Py})_2(\text{salpn}t\text{BuCF}_3)]$  **3c**.

$E_{PBE/def2-SVP} = -5076.44725092$			
$\nu_{Imag} = 0$			
C	-1.8605000000	0.6686300000	-0.3381430000
C	-2.6564510000	-0.3707430000	0.1191710000

**Tab. G.16:** XYZ Koordinaten des PBE/def2-SVP optimierten  $[\text{Ni}(\text{Py})_2(\text{salpntBuCF}_3)]$  **3c**.

---

C	-2.0549490000	-1.4613160000	0.7981770000
C	-0.6827030000	-1.5527840000	1.0326980000
C	0.1680600000	-0.4832280000	0.5353850000
C	-0.4558010000	0.6384680000	-0.1453870000
H	-2.3165370000	1.5277530000	-0.8527100000
H	-2.7140920000	-2.2664730000	1.1492270000
C	0.2936900000	1.7858190000	-0.5920640000
N	1.5892900000	1.9374610000	-0.5245230000
H	-0.3078750000	2.6210900000	-1.0139960000
C	2.2049620000	3.2065680000	-0.8904850000
C	2.7312930000	3.9782500000	0.3404730000
H	1.4926070000	3.8515670000	-1.4532160000
H	3.0539910000	2.9818750000	-1.5698790000
C	3.3977840000	3.1023300000	1.4301620000
H	1.8969810000	4.5306140000	0.8200420000
H	3.4509940000	4.7381130000	-0.0295190000
N	4.0673250000	1.9329140000	0.8743530000
H	2.6200620000	2.7404660000	2.1341650000
H	4.1066820000	3.7238880000	2.0228550000
C	5.3723420000	1.8557930000	0.8684220000
C	6.1659360000	0.8169200000	0.2649060000
H	5.9429410000	2.6720310000	1.3648820000
C	5.5777870000	-0.2697030000	-0.4960810000
C	6.4602640000	-1.2462130000	-1.1112760000
C	7.8338660000	-1.0961010000	-0.9244530000
C	8.4045010000	-0.0323040000	-0.1781280000
C	7.5741370000	0.9128130000	0.4043730000
H	8.5198760000	-1.8290080000	-1.3702020000
H	8.0047450000	1.7457660000	0.9803640000
O	4.2895820000	-0.3855030000	-0.6393820000
O	1.4542280000	-0.5391820000	0.7276780000
Ni	2.8551840000	0.6107470000	0.1192570000
C	-0.0740100000	-2.7462570000	1.7977120000
C	-4.1517680000	-0.3495360000	-0.0526280000
F	-4.5613300000	0.6627490000	-0.8556670000
F	-4.7933580000	-0.2013500000	1.1369580000
F	-4.6100430000	-1.5086060000	-0.5924770000
C	9.9016900000	0.0533420000	-0.0549220000
F	10.4964520000	0.2374600000	-1.2638830000
F	10.4297770000	-1.0881700000	0.4595920000
F	10.2941710000	1.0760720000	0.7439750000
C	5.8798980000	-2.4152710000	-1.9343490000
C	5.0839910000	-1.8580380000	-3.1412710000
H	4.2516350000	-1.2109870000	-2.8095140000
H	4.6604990000	-2.6955070000	-3.7341500000

---



**Tab. G.16:** XYZ Koordinaten des PBE/def2-SVP optimierten  $[\text{Ni}(\text{Py})_2(\text{salpn}t\text{BuCF}_3)]$  **3c**.

H	5.7442580000	-1.2690440000	-3.8107090000
C	4.9542660000	-3.2785190000	-1.0408430000
H	4.1132590000	-2.6841520000	-0.6388560000
H	5.5193730000	-3.7095640000	-0.1890750000
H	4.5364910000	-4.1200910000	-1.6316850000
C	6.9894030000	-3.3317610000	-2.4857020000
H	7.6826760000	-2.7918420000	-3.1626450000
H	6.5282080000	-4.1517950000	-3.0721590000
H	7.5865770000	-3.8002360000	-1.6768180000
C	-1.1513400000	-3.7665410000	2.2152050000
H	-1.9117990000	-3.3236070000	2.8906210000
H	-0.6713040000	-4.6012070000	2.7646250000
H	-1.6757040000	-4.2052810000	1.3417570000
C	0.9524350000	-3.4833470000	0.9013960000
H	0.4661730000	-3.8694680000	-0.0178880000
H	1.3775430000	-4.3499220000	1.4491300000
H	1.7834240000	-2.8179250000	0.6039610000
C	0.6145330000	-2.2334050000	3.0874150000
H	-0.1208680000	-1.7458160000	3.7606190000
H	1.4171680000	-1.5090300000	2.8568110000
H	1.0643350000	-3.0835930000	3.6412010000
Cl	1.2252520000	1.5105940000	4.3437570000
C	-0.3375480000	1.5553190000	3.4740050000
Cl	-0.6262190000	3.1735180000	2.7588190000
Cl	-1.6784190000	1.0665500000	4.5323730000
H	-0.2790470000	0.8321240000	2.6419340000

**Tab. G.17:** XYZ Koordinaten des PBE/def2-SVP optimierten  $[\text{Ni}(\text{salpnCF}_3)]$  **4**.

$E_{PBE/def2-SVP} = -3096.59476573$			
$\nu_{Imag} = 0$			
C	-2.7366250000	2.2389740000	-0.4992460000
C	-3.4193230000	1.0291550000	-0.4483910000
C	-1.4104550000	2.3489030000	-0.0041940000
C	-0.7484260000	1.2007630000	0.5621840000
C	-1.4927110000	-0.0236090000	0.6335950000
C	-2.7816400000	-0.1042850000	0.1330050000
C	-0.7662470000	3.6198980000	0.0542160000
N	0.4742250000	3.8791030000	0.4197790000
C	0.7764890000	5.3007600000	0.6098800000
C	2.0830850000	5.7311690000	-0.0348240000
H	0.8285590000	5.5022840000	1.7045560000
H	-0.0653580000	5.9113040000	0.2173660000
C	3.2802170000	5.0636590000	0.6209700000

**Tab. G.17:** XYZ Koordinaten des PBE/def2-SVP optimierten [Ni(salpnCF<sub>3</sub>)] **4**.

H	2.1862440000	6.8304890000	0.0783300000
H	2.0677690000	5.5133890000	-1.1238980000
N	3.3167460000	3.6124070000	0.4210750000
H	3.2529730000	5.2645440000	1.7166640000
H	4.2246200000	5.5109820000	0.2421340000
C	4.4875290000	3.1313340000	0.0508620000
C	4.8844130000	1.7637720000	-0.0233240000
H	5.2747140000	3.8744390000	-0.1895460000
C	4.0174090000	0.7505120000	0.5226370000
C	4.5173750000	-0.5938080000	0.5683950000
C	5.7689470000	-0.9055950000	0.0647660000
C	6.6111090000	0.0992580000	-0.4935630000
C	6.1683270000	1.4161590000	-0.5211260000
H	6.8200090000	2.2036160000	-0.9293180000
H	3.8609740000	-1.3624690000	1.0004070000
H	6.1218150000	-1.9481630000	0.0934300000
H	-0.9943370000	-0.8921980000	1.0869490000
C	4.8040790000	-0.8918650000	-1.0186980000
F	-5.6277420000	0.2119280000	-0.1793980000
F	-4.8036860000	0.2057440000	-2.1932070000
F	-5.3784820000	2.0961050000	-1.2653380000
H	-3.2315300000	3.1278600000	-0.9191950000
Ni	1.7819350000	2.5342080000	0.7244560000
O	2.8401870000	1.0091520000	0.9840280000
O	0.4561010000	1.2436920000	1.0233760000
C	7.9652390000	-0.2873310000	-1.0206350000
F	8.7562010000	-0.8075980000	-0.0444030000
F	8.6303390000	0.7659160000	-1.5562990000
F	7.8745560000	-1.2408330000	-1.9850180000
H	-1.4018780000	4.4936070000	-0.1952000000
H	-3.3287770000	-1.0579310000	0.1890990000

**Tab. G.18:** XYZ Koordinaten des PBE/def2-SVP optimierten [Ni(Py)(salpnCF<sub>3</sub>)] **4a**.

$E_{PBE/def2-SVP} = -3344.39464052$			
$\nu_{Imag} = 0$			
C	-3.0751450000	2.3311740000	-0.2965600000
C	-3.8462350000	1.1756080000	-0.3278390000
C	-1.6704820000	2.2851440000	-0.0844630000
C	-1.0063010000	1.0075870000	0.0970870000
C	-1.8406590000	-0.1671320000	0.0521190000
C	-3.2063550000	-0.0853180000	-0.1505550000
C	-0.9572810000	3.5279790000	-0.0665200000
N	0.3198360000	3.7421010000	0.1462620000

**Tab. G.18:** XYZ Koordinaten des PBE/def2-SVP optimierten [Ni(Py)(salpnCF<sub>3</sub>)] **4a**.

C	0.7201370000	5.1479150000	0.1521340000
C	2.0529250000	5.4146200000	-0.5426530000
H	0.8023790000	5.4945770000	1.2107160000
H	-0.0772710000	5.7730000000	-0.3119570000
C	3.2643620000	4.8700460000	0.2113990000
H	2.1736730000	6.5147580000	-0.6330130000
H	2.0337110000	5.0078690000	-1.5763990000
N	3.3671090000	3.4132550000	0.1805160000
H	3.1961110000	5.2043880000	1.2749520000
H	4.1967170000	5.3267420000	-0.1940450000
C	4.5713410000	2.9401480000	-0.0361310000
C	5.0053480000	1.5748220000	-0.0796320000
H	5.3817760000	3.6845890000	-0.2109150000
C	4.0860050000	0.4650210000	0.0906170000
C	4.6512100000	-0.8590360000	0.0203970000
C	6.0018080000	-1.0655720000	-0.1950360000
C	6.8942910000	0.0331010000	-0.3586250000
C	6.3866310000	1.3256250000	-0.3018940000
H	7.0676910000	2.1814770000	-0.4303700000
H	3.9554240000	-1.7026110000	0.1391640000
H	6.3970750000	-2.0922980000	-0.2449590000
H	-1.3385500000	-1.1369800000	0.1828920000
C	-5.3306100000	1.2247710000	-0.5494520000
F	-5.6980940000	0.5540450000	-1.6748160000
F	-5.7946210000	2.4939080000	-0.6713540000
F	-6.0140740000	0.6445280000	0.4748450000
H	-3.5612470000	3.3095190000	-0.4354980000
Ni	1.7008020000	2.2620230000	0.4984130000
O	2.8245610000	0.6110190000	0.2800800000
O	0.2589050000	0.8844470000	0.2741380000
C	8.3573300000	-0.2307130000	-0.5703770000
F	8.5750120000	-1.0541810000	-1.6309710000
F	8.9228420000	-0.8446730000	0.5056500000
F	9.0618380000	0.9068010000	-0.7934360000
H	-1.5930020000	4.4224810000	-0.2597240000
H	-3.8113380000	-1.0052550000	-0.1771050000
C	1.6639910000	2.9424710000	4.7759490000
C	1.7078770000	3.1285720000	3.3894620000
C	1.5657490000	1.6358030000	5.2776820000
C	1.5148110000	0.5694130000	4.3685440000
C	1.5638110000	0.8387980000	2.9951000000
N	1.6600860000	2.1008510000	2.5183570000
H	1.7821040000	4.1376360000	2.9546600000
H	1.5287930000	1.4528730000	6.3623750000
H	1.7059230000	3.8131050000	5.4465050000

**Tab. G.18:** XYZ Koordinaten des PBE/def2-SVP optimierten [Ni(Py)(salpnCF<sub>3</sub>)] **4a**.

H	1.5281960000	0.0495870000	2.2284700000
H	1.4370480000	-0.4719150000	4.7134540000

**Tab. G.19:** XYZ Koordinaten des PBE/def2-SVP optimierten [Ni(Py)<sub>2</sub>(salpnCF<sub>3</sub>)] **4b**.

$E_{PBE/def2-SVP} = -3592.20784642$			
$\nu_{Imag} = 0$			
C	-3.1300090000	2.2066490000	0.2379600000
C	-3.9300190000	1.0779730000	0.3744730000
C	-1.7290280000	2.1147530000	0.0156610000
C	-1.0966220000	0.8071540000	-0.0885660000
C	-1.9654950000	-0.3370690000	0.0544100000
C	-3.3237950000	-0.2079480000	0.2797680000
C	-1.0048700000	3.3506250000	-0.1207550000
N	0.2805410000	3.5361360000	-0.2807920000
C	0.7027340000	4.9340260000	-0.3911370000
C	2.0230450000	5.1305490000	-1.1336080000
H	0.8138960000	5.3642030000	0.6342190000
H	-0.0954290000	5.5341590000	-0.8857020000
C	3.2519420000	4.6547520000	-0.3610520000
H	2.1432710000	6.2190630000	-1.3170900000
H	1.9826790000	4.6419350000	-2.1294380000
N	3.3703100000	3.1989550000	-0.2698380000
H	3.1988850000	5.0823160000	0.6703340000
H	4.1724540000	5.0843170000	-0.8196240000
C	4.5859890000	2.7413890000	-0.1133990000
C	5.0263340000	1.3780900000	0.0210670000
H	5.4135660000	3.4888030000	-0.0840060000
C	4.1260300000	0.2376800000	-0.0809400000
C	4.7272090000	-1.0668350000	0.0656130000
C	6.0808790000	-1.2331590000	0.2937080000
C	6.9505760000	-0.1084590000	0.3874480000
C	6.4137900000	1.1660600000	0.2461790000
H	7.0784460000	2.0417500000	0.3140890000
H	4.0518800000	-1.9315060000	-0.0154510000
H	6.4975770000	-2.2469910000	0.4019070000
H	-1.4928130000	-1.3271090000	-0.0280120000
C	-5.4078520000	1.1822990000	0.6101950000
F	-6.1249300000	0.5881970000	-0.3838960000
F	-5.8319060000	2.4690950000	0.6914890000
F	-5.7843460000	0.5636540000	1.7633830000
H	-3.5906640000	3.2047690000	0.3071250000
Ni	1.6751360000	1.9966390000	-0.3015570000
O	2.8684370000	0.3342260000	-0.3125150000

**Tab. G.19:** XYZ Koordinaten des PBE/def2-SVP optimierten  $[\text{Ni}(\text{Py})_2(\text{salpnCF}_3)]$  **4b**.

O	0.152400000	0.630644000	-0.319618000
C	8.414050000	-0.326689000	0.634183000
F	8.986294000	-1.088103000	-0.339538000
F	8.640260000	-0.985478000	1.804521000
F	9.111023000	0.836435000	0.691289000
H	-1.653017000	4.258125000	-0.094824000
H	-3.949135000	-1.108621000	0.384803000
C	1.773344000	2.646671000	4.091998000
C	1.785143000	2.822234000	2.702310000
C	1.618420000	1.349452000	4.602995000
C	1.482394000	0.285100000	3.700527000
C	1.505421000	0.552012000	2.324698000
N	1.654172000	1.800773000	1.836138000
H	1.904944000	3.824661000	2.260987000
H	1.604252000	1.171919000	5.689316000
H	1.884060000	3.515591000	4.757240000
H	1.403792000	-0.237883000	1.564649000
H	1.358827000	-0.749545000	4.052406000
C	0.502055000	1.854343000	-3.123905000
N	1.667456000	1.866763000	-2.447177000
C	2.804759000	1.602559000	-3.120256000
C	1.611583000	1.316551000	-5.198893000
C	2.823682000	1.325309000	-4.493780000
C	0.427845000	1.587125000	-4.497424000
H	-0.404918000	2.061793000	-2.536368000
H	-0.549888000	1.586947000	-5.001120000
H	1.589380000	1.097965000	-6.277576000
H	3.779929000	1.114187000	-4.994465000
H	3.733526000	1.609702000	-2.530005000

**Tab. G.20:** XYZ Koordinaten des PBE/def2-SVP optimierten  $[\text{Ni}(\text{Py})_2(\text{salpnCF}_3)]$  **4b**.

$E_{PBE/def2-SVP} = -3592.20784642$			
$\nu_{Imag} = 0$			
C	-2.432957000	1.304657000	-0.146984000
C	-3.007550000	0.040394000	-0.188375000
C	-2.187047000	-1.097545000	0.059205000
C	-0.839379000	-0.955943000	0.336499000
C	-0.205408000	0.336383000	0.387605000
C	-1.053183000	1.487681000	0.141937000
H	-3.058756000	2.190635000	-0.336733000
H	-2.635997000	-2.102604000	0.026658000
C	-0.556671000	2.833365000	0.187007000
N	0.652768000	3.250104000	0.470681000

**Tab. G.20:** XYZ Koordinaten des PBE/def2-SVP optimierten  $[\text{Ni}(\text{Py})_2(\text{salpnCF}_3)]$  **4b**.

H	-1.3238860000	3.6135940000	-0.0240150000
C	0.8198240000	4.6981040000	0.5548580000
C	2.0739140000	5.2173980000	-0.1455540000
H	0.8770890000	4.9846050000	1.6321340000
H	-0.0810600000	5.2095510000	0.1432980000
C	3.3748240000	4.8541370000	0.5668810000
H	2.0064450000	6.3251720000	-0.1815970000
H	2.1012300000	4.8634600000	-1.1982840000
N	3.7223120000	3.4383750000	0.4797790000
H	3.2699020000	5.1239020000	1.6447720000
H	4.2100360000	5.4757360000	0.1688150000
C	4.9811220000	3.1772080000	0.2292420000
C	5.6423040000	1.9029660000	0.1981060000
H	5.6515960000	4.0474620000	0.0421730000
C	4.9344620000	0.6543660000	0.4055730000
C	5.7232470000	-0.5498330000	0.3748570000
C	7.0878940000	-0.5231330000	0.1489450000
C	7.7703690000	0.7086230000	-0.0640270000
C	7.0435300000	1.8926260000	-0.0403340000
H	7.5633190000	2.8496170000	-0.2030710000
H	7.6578700000	-1.4652940000	0.1335390000
O	3.6642980000	0.5818150000	0.6101440000
O	1.0540870000	0.4198710000	0.6409160000
Ni	2.2657600000	2.0220210000	0.7846460000
C	-4.4681490000	-0.1525190000	-0.4799680000
F	-5.1124910000	1.0214980000	-0.6961290000
F	-5.1087530000	-0.7774220000	0.5462660000
C	9.2515780000	0.6993440000	-0.3137170000
F	9.9290320000	0.0913670000	0.6982440000
F	9.7621300000	1.9497330000	-0.4429450000
F	9.5713450000	0.0167320000	-1.4456370000
F	-4.6685750000	-0.9291410000	-1.5782160000
C	1.0775840000	1.8112240000	4.8963700000
C	1.1124860000	1.9325970000	3.5020700000
N	2.2697410000	2.0510310000	2.8176560000
C	3.4358490000	2.0370710000	3.4970640000
C	3.4873400000	1.9186880000	4.8911550000
C	2.2866860000	1.8050960000	5.6074270000
H	0.1098570000	1.7167530000	5.4100640000
H	2.2934170000	1.7076860000	6.7036830000
H	0.1897360000	1.9307960000	2.9018650000
H	4.3528930000	2.1189350000	2.8936470000
H	4.4618370000	1.9106940000	5.4006390000
C	2.4358820000	-0.2177500000	-2.1397300000
Cl	1.0943550000	-1.1993630000	-2.7743610000

**Tab. G.20:** XYZ Koordinaten des PBE/def2-SVP optimierten  $[\text{Ni}(\text{Py})_2(\text{salpnCF}_3)]$  **4b**.

Cl	3.9848600000	-0.6680660000	-2.8942550000
H	2.5112020000	-0.3636510000	-1.0440970000
Cl	2.1041890000	1.5409200000	-2.3825690000
H	-0.1989480000	-1.8308100000	0.5195230000
H	5.1901220000	-1.4982790000	0.5348970000

### G.3 Quantenchemische Berechnungen zu neuen Trident-LD-CISS-Systemen

Die Bildungsenergien der fünffachkoordinierten High-Spin-Komplexe wurden so bestimmt, dass die Energien der quadratisch-planaren Komplexe mit den berechneten Energien der fünffachkoordinierten Komplexe verglichen wurden. Dabei befand sich die photochrome Einheit jeweils in der selben Konfiguration.

**Tab. G.21:** Berechnete Energien (B3LYP/def2-TZVP//PBE/SVP) der Bildung der High-Spin-Komplexe ( $\Delta E_f$ ).

#	$E_{abs}$ HS / a.u.	$E_{abs}$ LS / a.u.	$\Delta E_f$ HS / kcal/mol
<b>95</b>	-4255.521492	-4255.557471	22.6
<b>96</b>	-3232.5182789	-3232.556079	23.7
<b>97</b>	-3092.393436	-3092.432365	24.4
<b>111</b>	-2979.233741	-2979.238486	2.98
<b>98</b>	-3737.469477	-3737.525984	35.5
<b>93</b>	-3229.878592	-3229.869766	-5.54
<b>94</b>	-3062.772344	-3062.765299	-4.42

### G.4 XYZ-Koordinaten der PBE/SVP optimierten Strukturen für neue Trident-LD-CISS-Systeme

**Tab. G.22:** XYZ Koordinaten des PBE/SVP optimierten Designs 1 im High-Spin-Zustand **95a**.

$E_{PBE/SVP} = -10871.8241054$			
$\nu_{Imag} = 0$			
N	-0.0127320000	-0.0478230000	-2.3688560000
C	-1.3365420000	-0.4691630000	-2.9208990000
C	-2.5507900000	0.0533530000	-2.1539810000
H	-1.3464840000	-1.5777770000	-2.9014690000
H	-1.4010200000	-0.1656420000	-3.9923420000
C	1.0111260000	-0.9878490000	-2.9246480000
C	2.4280580000	-0.7757140000	-2.3914820000

**Tab. G.22:** XYZ Koordinaten des PBE/SVP optimierten Designs 1 im High-Spin-Zustand **95a**.

H	1.0180420000	-0.9109710000	-4.0374570000
H	0.6697260000	-2.0062800000	-2.6559040000
P	-2.4402990000	-0.4362750000	-0.3699750000
H	-3.4800360000	-0.3148040000	-2.6322130000
H	-2.5934120000	1.1568500000	-2.1840090000
P	2.4586660000	-0.3415470000	-0.5658020000
H	2.9529370000	0.0340820000	-2.9336800000
H	3.0166510000	-1.6970920000	-2.5672530000
C	-3.5115100000	0.7724130000	0.5345830000
C	-3.3924500000	-2.0011020000	-0.1720000000
C	3.6083440000	-1.5377890000	0.2431680000
C	3.5230110000	1.1887930000	-0.5509050000
C	3.2854960000	2.2041130000	0.3981980000
C	4.1073550000	3.3422440000	0.4610620000
C	5.1848520000	3.4781630000	-0.4256680000
C	5.4449640000	2.4650440000	-1.3638390000
C	4.6266430000	1.3275160000	-1.4232830000
H	4.8743720000	0.5346230000	-2.1457460000
H	2.4593980000	2.1031270000	1.1158280000
H	3.9001940000	4.1245090000	1.2071800000
H	5.8286010000	4.3695230000	-0.3821860000
H	6.3005960000	2.5551860000	-2.0502350000
C	4.3074340000	-1.1200350000	1.3984720000
C	5.1563830000	-2.0080080000	2.0755520000
C	5.3251860000	-3.3203710000	1.6062690000
C	4.6377390000	-3.7407280000	0.4576050000
C	3.7774380000	-2.8608380000	-0.2168680000
H	3.2294240000	-3.2233480000	-1.0980380000
H	4.2077850000	-0.0865770000	1.7643660000
H	5.6992400000	-1.6661240000	2.9698640000
H	5.9964200000	-4.0145520000	2.1339060000
H	4.7646080000	-4.7669930000	0.0813340000
C	-3.1738670000	-2.7694170000	0.9925260000
C	-3.9409200000	-3.9170970000	1.2376340000
C	-4.9177800000	-4.3231780000	0.3151030000
C	-5.1315420000	-3.5717330000	-0.8505370000
C	-4.3781990000	-2.4120840000	-1.0920440000
H	-2.3802780000	-2.4862350000	1.6998100000
H	-3.7607930000	-4.5070850000	2.1487650000
H	-5.5120590000	-5.2301420000	0.5026890000
H	-5.8952320000	-3.8840310000	-1.5787460000
H	-4.5822640000	-1.8326910000	-2.0047140000
C	-4.1374230000	1.8810670000	-0.0745900000
C	-3.6892370000	0.5714580000	1.9246070000
C	-4.4753980000	1.4521260000	2.6792910000



**Tab. G.22:** XYZ Koordinaten des PBE/SVP optimierten Designs 1 im High-Spin-Zustand **95a**.

C	-5.0954090000	2.5521410000	2.0629940000
C	-4.9244060000	2.7615010000	0.6869630000
H	-5.4144500000	3.6142190000	0.1927040000
H	-4.0330690000	2.0707400000	-1.1522970000
H	-3.2167970000	-0.2882370000	2.4240790000
H	-4.6075260000	1.2755560000	3.7574600000
H	-5.7142630000	3.2425730000	2.6553760000
Ni	-0.0312330000	-0.3961580000	-0.1824100000
C	0.3598320000	1.3598650000	-2.7656350000
C	-0.3839440000	2.5112400000	-2.1119560000
H	0.2618460000	1.4367630000	-3.8728100000
H	1.4350880000	1.4807330000	-2.5320270000
C	-1.4131250000	3.1976670000	-2.7991500000
C	-2.0850220000	4.2670590000	-2.1894790000
C	-1.7512970000	4.6567440000	-0.8858980000
C	-0.7405880000	3.9764080000	-0.1675190000
C	-0.0242810000	2.9399530000	-0.8215890000
H	0.8419080000	2.4722650000	-0.3353970000
H	-1.6709750000	2.9043380000	-3.8292980000
H	-2.8636100000	4.8147000000	-2.7414170000
H	-2.2492050000	5.5035770000	-0.3915810000
N	-0.5024500000	4.5490470000	1.1226670000
N	-0.0884150000	4.0091950000	2.1802640000
C	0.1729310000	2.6223460000	2.3749030000
C	-0.4279390000	1.5590110000	1.6734340000
C	1.0837520000	2.2853880000	3.4005840000
C	1.4479830000	0.9411760000	3.5811210000
C	0.9563720000	-0.0216000000	2.6897520000
N	0.0335640000	0.2977070000	1.7497650000
H	2.1510890000	0.6463480000	4.3734110000
I	0.1959940000	-3.0098550000	-0.0245630000
H	1.3052390000	-1.0669410000	2.6879340000
H	-1.2725930000	1.7355360000	0.9951840000
H	1.5030540000	3.0950160000	4.0168970000

**Tab. G.23:** XYZ Koordinaten des PBE/SVP optimierten Designs **95** im Low-Spin-Zustand **95b**.

$E_{PBE/SVP} = -10871.8632396$			
$\nu_{Imag} = 0$			
N	0.3389570000	-0.8048980000	-1.5627330000
C	1.4654340000	0.1070560000	-1.9921980000
C	2.0957850000	0.8765440000	-0.8385100000
H	1.0302790000	0.8277530000	-2.7133210000
H	2.2275120000	-0.4889640000	-2.5413330000

**Tab. G.23:** XYZ Koordinaten des PBE/SVP optimierten Designs **95** im Low-Spin-Zustand **95b**.

---

P	0.6983830000	1.5833000000	0.1526680000
H	2.8047080000	1.6434900000	-1.2120840000
H	2.6713350000	0.2029070000	-0.1785430000
C	-0.5547740000	-1.0195920000	-2.7574940000
C	-1.7974320000	-1.8439050000	-2.4348850000
H	0.0399330000	-1.4950130000	-3.5712970000
H	-0.8467300000	-0.0105450000	-3.1102720000
P	-2.4849820000	-1.2387480000	-0.7957320000
H	-1.5785470000	-2.9252020000	-2.3353020000
H	-2.5467830000	-1.7453800000	-3.2452080000
Ni	-0.7750120000	-0.0526790000	-0.0599150000
C	0.1123620000	3.0407510000	-0.8036410000
C	1.0192270000	4.0572510000	-1.1792660000
C	0.5697820000	5.1540510000	-1.9281540000
C	-0.7821940000	5.2484520000	-2.3026220000
C	-1.6871740000	4.2453600000	-1.9239830000
C	-1.2442500000	3.1419560000	-1.1764670000
H	-1.9587940000	2.3672190000	-0.8562200000
H	2.0770900000	4.0036140000	-0.8764470000
H	1.2789890000	5.9450420000	-2.2154580000
H	-1.1307410000	6.1141340000	-2.8861020000
H	-2.7491360000	4.3209000000	-2.2032120000
C	1.4140510000	2.2591720000	1.6918630000
C	2.6172500000	1.7621130000	2.2376600000
C	0.7142630000	3.2824790000	2.3711070000
C	1.2195490000	3.8034400000	3.5702820000
C	2.4206640000	3.3103260000	4.1051500000
C	3.1173460000	2.2912420000	3.4370080000
H	4.0618820000	1.9051870000	3.8491980000
H	3.1780910000	0.9621150000	1.7341800000
H	-0.2262420000	3.6768870000	1.9588490000
H	0.6693830000	4.6023430000	4.0896760000
H	2.8166120000	3.7234280000	5.0451510000
C	-3.1057890000	-2.7496160000	0.0353390000
C	-2.5762910000	-3.1479790000	1.2794730000
C	-3.0142610000	-4.3400780000	1.8787870000
C	-3.9779750000	-5.1363400000	1.2416870000
C	-4.5133740000	-4.7390670000	0.0040070000
C	-4.0839630000	-3.5488980000	-0.5992190000
H	-1.8385390000	-2.5124950000	1.7923310000
H	-2.6021730000	-4.6432830000	2.8529510000
H	-4.3201650000	-6.0697800000	1.7136270000
H	-5.2750800000	-5.3585510000	-0.4931060000
H	-4.5200190000	-3.2384020000	-1.5619270000
C	-3.9747760000	-0.2569380000	-1.2235200000

---

**Tab. G.23:** XYZ Koordinaten des PBE/SVP optimierten Designs **95** im Low-Spin-Zustand **95b**.

C	-4.025380000	0.510124000	-2.407902000
C	-5.053108000	-0.199510000	-0.314043000
C	-6.171684000	0.596317000	-0.600536000
C	-6.222453000	1.348777000	-1.785058000
C	-5.147690000	1.304987000	-2.687516000
H	-5.183076000	1.888896000	-3.619762000
H	-3.193971000	0.495176000	-3.129610000
H	-5.019290000	-0.781737000	0.618496000
H	-7.011252000	0.627220000	0.110079000
H	-7.103360000	1.969802000	-2.006853000
C	0.860247000	-2.152284000	-1.112471000
C	1.806728000	-2.147560000	0.064654000
H	1.353517000	-2.629945000	-1.989233000
H	-0.023391000	-2.769203000	-0.856420000
C	1.341161000	-1.804935000	1.352973000
C	2.215555000	-1.818630000	2.450856000
C	3.556264000	-2.185895000	2.279226000
C	4.044935000	-2.494228000	0.990166000
C	3.156773000	-2.494951000	-0.111633000
H	3.525785000	-2.783325000	-1.107485000
H	0.279248000	-1.537303000	1.498969000
H	1.839371000	-1.557852000	3.451274000
H	4.250267000	-2.244261000	3.130830000
N	5.389374000	-2.959671000	0.915077000
N	6.194901000	-2.676726000	-0.003078000
C	5.989806000	-1.665506000	-0.974617000
C	5.575764000	-0.347585000	-0.649352000
C	6.409013000	-1.916310000	-2.299616000
C	6.307532000	-0.887990000	-3.241312000
C	5.817817000	0.364217000	-2.826568000
N	5.479777000	0.633392000	-1.552192000
H	5.348503000	-0.090230000	0.400460000
H	6.799594000	-2.911347000	-2.560895000
H	6.612615000	-1.047909000	-4.286240000
H	5.706889000	1.190165000	-3.550603000
I	-2.080274000	0.726332000	1.937491000

**Tab. G.24:** XYZ Koordinaten des PBE/SVP optimierten Designs **96** im High-Spin-Zustand **96a**.

$E_{PBE/SVP} = -9850.25376674$			
$\nu_{Imag} = 0$			
C	1.688565000	0.652026000	-2.519520000
C	0.319008000	0.678525000	-2.235715000
C	2.432152000	-0.526049000	-2.266197000

**Tab. G.24:** XYZ Koordinaten des PBE/SVP optimierten Designs **96** im High-Spin-Zustand **96a**.

---

C	1.6895790000	-1.7082910000	-2.0592850000
C	0.3219300000	-1.6141170000	-1.7605010000
N	-0.3023360000	-0.4118780000	-1.7124190000
C	-0.4838510000	-2.8166590000	-1.3276190000
C	-0.5193710000	-2.9923740000	0.1742690000
H	-0.0840660000	-3.7319140000	-1.8023040000
H	-1.5331930000	-2.6766450000	-1.6719330000
N	-0.8106920000	-1.8905680000	0.9032760000
C	-0.3014870000	-4.2369300000	0.7901100000
C	-0.3993730000	-4.3421040000	2.1832050000
C	-0.7054390000	-3.1935190000	2.9284500000
C	-0.9021200000	-1.9897930000	2.2469650000
H	-1.1498750000	-1.0636260000	2.7883880000
H	-0.0676070000	-5.1160840000	0.1719050000
H	-0.2403840000	-5.3100710000	2.6817760000
H	-0.7956020000	-3.2255980000	4.0234700000
C	-0.5292320000	1.8913970000	-2.5389790000
C	-1.3100020000	2.5821920000	-1.4369480000
H	-1.2848930000	1.5593920000	-3.2894500000
H	0.0942250000	2.6449390000	-3.0558070000
C	-1.5658040000	3.9644080000	-1.5466920000
C	-2.3942970000	4.5982570000	-0.6145290000
C	-2.9608560000	3.8294570000	0.4130960000
C	-2.6576120000	2.4669640000	0.4670180000
N	-1.8396610000	1.8573210000	-0.4251220000
H	-3.6386850000	4.2700830000	1.1581110000
H	-3.1020900000	1.8102940000	1.2322980000
H	-1.1244350000	4.5312740000	-2.3797580000
H	-2.6057270000	5.6750330000	-0.6973340000
H	2.1976000000	1.5756000000	-2.8340540000
H	2.2003350000	-2.6760480000	-1.9415660000
Ni	-1.3425510000	-0.0890990000	0.0203730000
C	3.8333830000	-0.4874870000	-1.7719800000
C	4.0028790000	0.4840500000	-0.7668520000
C	4.9251920000	0.2917240000	0.2720350000
C	5.8895390000	-0.7334960000	0.1535170000
C	5.8285830000	-1.6143740000	-0.9403540000
C	4.7786370000	-1.5358800000	-1.8704420000
H	4.6823400000	-2.2965570000	-2.6602650000
H	3.2885680000	1.3116580000	-0.6978860000
H	6.6481380000	-0.8438910000	0.9421290000
H	6.5834820000	-2.4088410000	-1.0383400000
N	4.9348860000	1.0967620000	1.4437540000
N	3.8912570000	1.5722810000	1.9769240000
C	2.5421220000	1.3548590000	1.6689020000

---

**Tab. G.24:** XYZ Koordinaten des PBE/SVP optimierten Designs **96** im High-Spin-Zustand **96a**.

N	1.6688810000	2.3173710000	2.2035190000
C	0.4071860000	1.9563120000	1.8797680000
N	0.3794720000	0.7935490000	1.2063360000
C	1.6837200000	0.4010730000	1.0827530000
H	1.9522430000	-0.5364970000	0.5870540000
C	2.0776450000	3.5111670000	2.9364870000
H	2.9556040000	3.2584610000	3.5583190000
H	1.2390880000	3.8513000000	3.5705770000
H	2.3676970000	4.3221030000	2.2395150000
H	-0.4672970000	2.5695420000	2.1289070000
I	-3.8135990000	-0.8975670000	-0.0755440000

**Tab. G.25:** XYZ Koordinaten des PBE/SVP optimierten Designs **96** im Low-Spin-Zustand **96b**.

$E_{PBE/SVP} = -9850.29495542$			
$\nu_{Imag} = 0$			
C	0.5354350000	-1.6437300000	1.2167770000
C	-0.8043750000	-1.2998220000	1.0240560000
C	1.5629070000	-0.9358490000	0.5472380000
C	1.1562530000	0.1207230000	-0.3033440000
C	-0.1979500000	0.4278340000	-0.4552280000
N	-1.1510790000	-0.2794150000	0.2007440000
H	0.7798220000	-2.4908540000	1.8725960000
H	1.9038630000	0.7264250000	-0.8342150000
C	-0.7134180000	1.5801360000	-1.2882200000
C	-1.4950720000	2.5274630000	-0.4054020000
H	-1.3694630000	1.1888500000	-2.0977420000
H	0.1242750000	2.1138020000	-1.7722080000
N	-2.5469430000	2.0027770000	0.2805720000
C	-1.1207100000	3.8698420000	-0.2391250000
C	-1.8202080000	4.6791910000	0.6652990000
C	-2.8730780000	4.1140990000	1.3965760000
C	-3.2135840000	2.7779020000	1.1734060000
H	-0.2777260000	4.2689390000	-0.8212950000
H	-3.4440630000	4.6986890000	2.1316050000
H	-1.5390410000	5.7339080000	0.8031500000
C	-1.9642160000	-2.0485730000	1.6413420000
C	-2.8458590000	-2.5972090000	0.5416060000
H	-2.5516220000	-1.3580070000	2.2869500000
H	-1.5985750000	-2.8702490000	2.2831300000
N	-3.3535600000	-1.6971520000	-0.3438540000
C	-4.0580460000	-2.1406240000	-1.4159480000
C	-4.3032010000	-3.4986110000	-1.6325070000
C	-3.8224290000	-4.4330900000	-0.7058780000

**Tab. G.25:** XYZ Koordinaten des PBE/SVP optimierten Designs **96** im Low-Spin-Zustand **96b**.

C	-3.0789710000	-3.9726160000	0.3884130000
H	-4.8779290000	-3.8067420000	-2.5172620000
H	-2.6705510000	-4.6733150000	1.1306770000
H	-4.0149840000	-5.5083800000	-0.8368340000
Ni	-2.9989690000	0.1634560000	-0.0358100000
C	2.9881160000	-1.2877350000	0.7250620000
C	3.9051000000	-1.1012520000	-0.3336810000
C	5.2658410000	-1.4305000000	-0.1779130000
C	5.7139590000	-1.9758470000	1.0498900000
C	4.8050820000	-2.1729070000	2.0964500000
C	3.4530170000	-1.8323130000	1.9467250000
H	2.7644630000	-1.9641970000	2.7940370000
H	3.5715090000	-0.7414180000	-1.3182150000
H	5.1588460000	-2.5928560000	3.0501420000
H	6.7718460000	-2.2542470000	1.1655000000
N	6.1114820000	-1.3933250000	-1.3134700000
N	7.1204430000	-0.6380560000	-1.4186710000
C	7.4569180000	0.3687040000	-0.5414210000
N	8.6641160000	1.0395330000	-0.7950250000
C	6.8731480000	1.0890190000	0.5316250000
N	7.6674650000	2.1197050000	0.9020990000
C	8.7367820000	2.0556040000	0.0990010000
H	5.9088000000	0.9005110000	1.0171420000
H	9.5979970000	2.7369860000	0.1389440000
C	9.6495350000	0.6659660000	-1.7999040000
H	10.4234960000	0.0004270000	-1.3670980000
H	10.1337100000	1.5761650000	-2.1994290000
H	9.1307030000	0.1225430000	-2.6101820000
H	-4.0551870000	2.3055310000	1.6976640000
H	-4.4496370000	-1.3706700000	-2.0942400000
I	-5.4297880000	0.7390210000	-0.3387980000

**Tab. G.26:** XYZ Koordinaten des PBE/SVP optimierten Designs **97** im High-Spin-Zustand **97a**.

$E_{PBE/SVP} = -9710.49143952$			
$\nu_{Imag} = 0$			
C	-1.8162830000	-0.8725580000	-2.2415280000
C	-0.4423880000	-0.7022600000	-2.0242080000
C	-2.6551100000	0.2195860000	-1.9203660000
C	-2.0833300000	1.4889460000	-1.6488110000
C	-0.7071360000	1.5251120000	-1.4061150000
N	0.0740220000	0.4438160000	-1.5526480000
N	0.5221560000	-1.7294540000	-2.0692100000
N	-0.0304960000	2.5812460000	-0.7591970000

**Tab. G.26:** XYZ Koordinaten des PBE/SVP optimierten Designs **97** im High-Spin-Zustand **97a**.

C	0.5866080000	-2.8990480000	-2.7857520000
C	1.7991040000	-3.4942810000	-2.4672460000
C	2.4170260000	-2.6140600000	-1.5386770000
N	1.6396990000	-1.5537310000	-1.3007060000
C	-0.2761070000	3.9295170000	-0.6871240000
C	0.7042310000	4.4699900000	0.1336800000
C	1.5128470000	3.3716950000	0.5295270000
N	1.0634110000	2.2344490000	-0.0099010000
H	2.4011910000	3.3441080000	1.1736440000
H	-1.0956590000	4.3953010000	-1.2456830000
H	0.8300940000	5.5235390000	0.4040570000
H	3.3871160000	-2.6915740000	-1.0301470000
H	-0.2059360000	-3.1896900000	-3.4843680000
H	2.1965890000	-4.4340420000	-2.8645980000
Ni	1.5566140000	0.2246540000	-0.1561680000
H	-2.2414310000	-1.8664480000	-2.4387260000
H	-2.7268060000	2.3341970000	-1.3675150000
C	-3.9660040000	-0.0083550000	-1.2267620000
C	-3.6890780000	-0.5155780000	0.0597350000
C	-5.2444190000	0.5150880000	-1.4984870000
C	-6.2065300000	0.5506190000	-0.4684900000
C	-5.8655790000	0.2001470000	0.8476330000
C	-4.5736050000	-0.3022700000	1.1289380000
H	-5.4838400000	0.9199470000	-2.4934380000
H	-7.2155460000	0.9318950000	-0.6848830000
H	-6.5605130000	0.3561410000	1.6862150000
H	-2.7002290000	-0.9391330000	0.2496070000
N	-4.2102920000	-0.3360660000	2.5126440000
N	-3.0807970000	-0.5998250000	2.9784810000
C	-1.8628120000	-1.0416890000	2.3955290000
C	-1.4087630000	-2.3249630000	2.7886140000
C	-0.1265160000	-2.7363390000	2.4241280000
C	0.6861400000	-1.8826260000	1.6671870000
N	0.2644060000	-0.6581030000	1.2753030000
C	-0.9569900000	-0.2256370000	1.6604050000
H	1.7029710000	-2.1710890000	1.3648480000
H	-2.0676060000	-2.9660180000	3.3929060000
H	0.2542450000	-3.7221160000	2.7282980000
H	-1.2399430000	0.7970750000	1.3668630000
I	3.9345950000	0.2736800000	0.7124800000

**Tab. G.27:** XYZ Koordinaten des PBE/SVP optimierten Designs **97** im Low-Spin-Zustand **97b**.

$$E_{PBE/SVP} = -9710.53105282$$

Tab. G.27: XYZ Koordinaten des PBE/SVP optimierten Designs **97** im Low-Spin-Zustand **97b**.

	$\nu_{Imag} = 0$		
C	0.7620640000	-0.5382220000	-0.2377160000
C	-0.6098050000	-0.7718490000	-0.1631960000
C	1.2237750000	0.8073750000	-0.2153260000
C	0.2701030000	1.8585370000	-0.1167240000
C	-1.0810280000	1.5252870000	-0.0438840000
N	-1.4942890000	0.2417500000	-0.0677280000
H	1.4741640000	-1.3718750000	-0.2821350000
H	0.5919330000	2.9074420000	-0.1302760000
N	-1.2930390000	-1.9962580000	-0.1585170000
N	-2.6698650000	-1.9109410000	-0.0637810000
C	-3.1228320000	-3.1728450000	-0.0748020000
C	-2.0412110000	-4.0826190000	-0.1769010000
C	-0.8928920000	-3.3048510000	-0.2283560000
H	-4.2023800000	-3.3580860000	-0.0090540000
H	-2.0979430000	-5.1754930000	-0.2090110000
H	0.1650490000	-3.5776210000	-0.3081380000
N	-2.1910990000	2.3766930000	0.0508390000
N	-3.4214070000	1.7483920000	0.1068570000
C	-4.3348200000	2.7251950000	0.2006020000
C	-3.7007770000	3.9924350000	0.2046840000
C	-2.3398490000	3.7375160000	0.1086650000
H	-4.1839660000	4.9726920000	0.2697590000
Ni	-3.2951100000	-0.1326910000	0.0339420000
C	2.6696040000	1.1073880000	-0.2954290000
C	3.5364350000	0.2514900000	-1.0076350000
C	3.2088240000	2.2655000000	0.3193330000
C	4.5785080000	2.5446150000	0.2196650000
C	5.4401620000	1.6767270000	-0.4632000000
C	4.9199080000	0.5093130000	-1.0713190000
H	4.9855640000	3.4485700000	0.6969210000
H	2.5638710000	2.9383690000	0.9032100000
H	6.5125190000	1.9059000000	-0.5421580000
H	3.1568550000	-0.6148090000	-1.5697020000
N	5.6844740000	-0.3180700000	-1.9441040000
N	6.8352700000	-0.7483570000	-1.6927110000
C	7.4293850000	-0.7209190000	-0.4095410000
C	8.8148780000	-0.4651550000	-0.3125390000
C	6.7465080000	-1.1435300000	0.7620610000
N	7.3353900000	-1.2379280000	1.9546160000
C	9.4212120000	-0.5452090000	0.9438440000
C	8.6368230000	-0.9167300000	2.0522050000
H	10.4928690000	-0.3297960000	1.0679010000
H	9.3796610000	-0.1990630000	-1.2186090000
H	5.6909040000	-1.4618740000	0.6946410000



**Tab. G.27:** XYZ Koordinaten des PBE/SVP optimierten Designs **97** im Low-Spin-Zustand **97b**.

H	9.0815760000	-0.9673990000	3.0613030000
H	-5.3980180000	2.4613610000	0.2616100000
H	-1.4762260000	4.4106070000	0.0761110000
I	-5.7204010000	-0.6301370000	0.1702270000

**Tab. G.28:** XYZ Koordinaten des PBE/SVP optimierten Designs **92** im High-Spin-Zustand **92a**.

$E_{PBE/SVP} = -9597.56750333$			
$\nu_{Imag} = 0$			
N	1.0366120000	1.1809030000	1.6507920000
C	0.7278690000	0.3726510000	2.8105070000
N	0.1689950000	-0.9557290000	2.4962380000
H	-0.0107630000	0.9170080000	3.4360080000
H	1.6281550000	0.1838120000	3.4314160000
N	-0.7669530000	-1.1193410000	1.5249570000
C	0.3558600000	2.4659170000	1.5478030000
N	0.0975060000	2.8368360000	0.1594540000
H	0.9152070000	3.3174110000	1.9953450000
H	-0.6090500000	2.3778940000	2.0894850000
N	-0.4790380000	1.9519160000	-0.6929290000
C	-1.2897240000	-2.3457250000	1.7148460000
C	-0.6957330000	-2.9757340000	2.8283570000
C	0.2270770000	-2.0512870000	3.3097710000
C	-0.6926900000	2.6175620000	-1.8422310000
C	0.2459850000	4.0581700000	-0.4321990000
C	-0.2521050000	3.9531290000	-1.7281710000
H	-1.1671070000	2.1023530000	-2.6860120000
H	0.6863630000	4.9043120000	0.1080920000
H	-0.2886320000	4.7389720000	-2.4891540000
H	-2.0783490000	-2.7067480000	1.0437930000
H	-0.9082950000	-3.9716010000	3.2299750000
H	0.9070350000	-2.0856520000	4.1694580000
Ni	-0.9306510000	0.1329620000	-0.0518560000
C	2.3220820000	1.0424230000	1.0259000000
C	2.7584180000	-0.2394630000	0.6411850000
C	3.8490560000	-0.3657240000	-0.2427810000
C	4.6409460000	0.7549540000	-0.5664360000
C	4.2604580000	2.0162140000	-0.0924050000
C	3.0962520000	2.1722010000	0.6738420000
H	2.8078680000	3.1803080000	0.9990220000
H	2.1711860000	-1.1265550000	0.9116020000
H	5.5182180000	0.6174740000	-1.2141840000
H	4.8695230000	2.8989800000	-0.3372740000
N	4.2230190000	-1.5805450000	-0.8908710000

**Tab. G.28:** XYZ Koordinaten des PBE/SVP optimierten Designs **92** im High-Spin-Zustand **92a**.

N	3.4498830000	-2.3543740000	-1.5038880000
C	2.0242950000	-2.2088520000	-1.6567540000
C	1.3679890000	-3.4259230000	-1.9375480000
C	-0.0322120000	-3.4645800000	-1.9956800000
C	-0.7484690000	-2.3072730000	-1.6782550000
N	-0.1215140000	-1.1270720000	-1.4370130000
C	1.2190330000	-1.0486820000	-1.5403850000
H	1.6455390000	-0.0404140000	-1.4842250000
H	-1.8471290000	-2.2896340000	-1.6005890000
H	1.9881980000	-4.3229260000	-2.0853360000
H	-0.5675300000	-4.3938160000	-2.2383500000
I	-3.4560020000	0.1137330000	-0.3775560000

**Tab. G.29:** XYZ Koordinaten des PBE/SVP optimierten Designs **92** im Low-Spin-Zustand **92b**.

$E_{PBE/SVP} = -9597.98902143$			
$\nu_{Imag} = 0$			
N	-0.9647260000	1.5839560000	0.6933680000
C	-1.0045560000	1.6864680000	2.2217880000
N	-2.1310190000	0.8522750000	2.6058850000
H	-1.1425380000	2.7256050000	2.5590320000
H	-0.0508240000	1.2734840000	2.5889180000
N	-2.3129150000	-0.2677330000	1.7298900000
C	-3.1379540000	-1.1155460000	2.4084720000
C	-3.4684330000	-0.5784860000	3.6763530000
C	-2.8086170000	0.6450890000	3.7883690000
H	-2.7863120000	1.3665070000	4.5991350000
H	-4.1216610000	-1.0279050000	4.4152470000
H	-3.4542720000	-2.0445030000	1.9457530000
C	-1.8277270000	2.6717510000	0.0455260000
N	-1.8825480000	2.2580240000	-1.3416810000
N	-1.8983540000	0.8382820000	-1.4843400000
C	-2.0389180000	2.8666000000	-2.5623190000
C	-2.1348480000	1.8486250000	-3.5155100000
C	-2.0364180000	0.6196780000	-2.8223550000
H	-2.0538460000	-0.3961250000	-3.2033630000
H	-2.2585530000	1.9790360000	-4.5842330000
H	-2.0832040000	3.9455650000	-2.6699580000
Ni	-1.7164750000	0.0160350000	0.0860070000
C	0.4590820000	1.6731150000	0.2219700000
C	0.9814930000	0.5421720000	-0.4024640000
C	2.3279500000	0.5474260000	-0.8120720000
C	3.1129080000	1.7069500000	-0.6201080000
C	2.5580830000	2.8378100000	-0.0085880000

**Tab. G.29:** XYZ Koordinaten des PBE/SVP optimierten Designs **92** im Low-Spin-Zustand **92b**.

C	1.2220340000	2.8295040000	0.4337430000
H	0.8027290000	3.7126780000	0.9227560000
H	0.3737510000	-0.3478060000	-0.5920830000
H	3.1679520000	3.7323380000	0.1343610000
H	4.1494900000	1.7181080000	-0.9601030000
N	2.7509850000	-0.5690020000	-1.6369130000
N	3.9163840000	-1.1170190000	-1.5463890000
C	4.7777200000	-0.8979890000	-0.4199630000
C	6.1713010000	-0.9097500000	-0.6420860000
C	4.3133230000	-0.8531320000	0.9182440000
N	5.1373390000	-0.7375050000	1.9792110000
C	6.4782400000	-0.6705640000	1.7411340000
C	7.0320620000	-0.7838690000	0.4540750000
H	7.1198470000	-0.5334210000	2.6147360000
H	8.1146900000	-0.7736860000	0.3170370000
H	6.5463610000	-1.0124430000	-1.6620020000
H	3.2457870000	-0.9711930000	1.1240820000
H	-1.3742540000	3.6691180000	0.1317520000
H	-2.8185840000	2.6234380000	0.5330700000
I	-2.0279550000	-2.4145630000	-0.7969960000

**Tab. G.30:** XYZ Koordinaten des PBE/SVP optimierten Designs **98** im High-Spin-Zustand **98a**.

$E_{PBE/SVP} = -10354.9550506$			
$\nu_{Imag} = 0$			
C	-2.0599340000	1.9118650000	-0.0571920000
C	-0.6157340000	2.0448790000	-0.5293150000
N	0.0846880000	1.3721440000	0.5874410000
C	-0.6310900000	1.6399160000	1.8614140000
C	-1.9923420000	2.2621600000	1.4241250000
C	-3.4199990000	2.4897040000	-0.4381420000
H	-2.2133540000	0.8111830000	-0.1136730000
N	-4.2560470000	1.8801050000	0.6523970000
H	-3.8139760000	2.1777760000	-1.4236170000
H	-3.4525290000	3.6004370000	-0.3782000000
C	-3.4195410000	1.8814630000	1.8935950000
H	-3.4697800000	0.8956060000	2.3959030000
H	-3.8305800000	2.6236980000	2.6102370000
H	-1.8938300000	3.3672180000	1.5081750000
C	-0.0016070000	3.4243230000	-0.8442760000
H	-0.4850310000	1.4268060000	-1.4457880000
C	1.2314960000	3.2431820000	-1.7487610000
H	0.2688130000	3.9441260000	0.0988480000
H	-0.7404640000	4.0738570000	-1.3641450000

**Tab. G.30:** XYZ Koordinaten des PBE/SVP optimierten Designs **98** im High-Spin-Zustand **98a**.

P	2.3591260000	1.8041090000	-1.2907340000
H	1.8320850000	4.1750390000	-1.8271360000
H	0.8851130000	3.0066150000	-2.7786290000
C	-0.7206850000	0.4284510000	2.8066720000
H	-0.0688720000	2.4201820000	2.4341950000
C	0.6179740000	0.0431380000	3.4513380000
H	-1.1617970000	-0.4381720000	2.2679950000
H	-1.4343070000	0.6851010000	3.6196900000
P	1.8699370000	-0.6152680000	2.2234440000
Ni	1.4272730000	0.1233470000	0.1091260000
C	-4.8132570000	0.6320150000	0.2339790000
C	-4.1685140000	-0.6055490000	0.4485410000
C	-6.0042300000	0.6363240000	-0.5303190000
C	-6.5259740000	-0.5598840000	-1.0494990000
C	-4.6718270000	-1.8008350000	-0.1082860000
C	-5.8860180000	-1.7872800000	-0.8277530000
H	-3.2505590000	-0.6640550000	1.0470410000
H	-6.5183330000	1.5951650000	-0.6924700000
H	-7.4626810000	-0.5345940000	-1.6277260000
H	-6.2948050000	-2.7315090000	-1.2156070000
N	-4.0275410000	-3.0363720000	0.1718880000
N	-2.7876090000	-3.2042500000	0.0092180000
C	-1.9522180000	-2.3541280000	-0.7591740000
C	-2.1910070000	-2.0880440000	-2.1296510000
C	-0.7226910000	-1.9192370000	-0.2118250000
N	0.2031800000	-1.2396330000	-0.9119590000
C	0.0037350000	-1.0658530000	-2.2396500000
C	-1.1803400000	-1.4704260000	-2.8747170000
H	0.8373190000	-0.6055140000	-2.7916740000
H	-1.3062620000	-1.2974000000	-3.9539630000
H	-3.1334590000	-2.4077880000	-2.5975880000
I	3.7718530000	-1.3666250000	-0.6122260000
H	0.4684970000	-0.7006580000	4.2630170000
H	1.0640440000	0.9435440000	3.9272690000
C	1.8766250000	-2.4313690000	2.5827890000
H	0.8786420000	-2.8701020000	2.3847190000
H	2.1524800000	-2.6305090000	3.6389350000
H	2.6085640000	-2.9103820000	1.9023480000
C	3.4657650000	-0.0934180000	2.9968820000
H	3.5284880000	-0.4184690000	4.0562220000
H	3.5601400000	1.0092160000	2.9437070000
H	4.2910830000	-0.5441030000	2.4110700000
C	3.6447070000	2.6136080000	-0.2354860000
H	4.1395340000	3.4577580000	-0.7590280000
H	4.3959650000	1.8434130000	0.0310200000

**Tab. G.30:** XYZ Koordinaten des PBE/SVP optimierten Designs **98** im High-Spin-Zustand **98a**.

H	3.1696590000	2.9837590000	0.6941800000
C	3.2682090000	1.5888060000	-2.8884840000
H	4.0559110000	0.8247900000	-2.7380200000
H	3.7172710000	2.5435680000	-3.2324740000
H	2.5708910000	1.2170980000	-3.6659790000
H	-0.5074360000	-2.1147500000	0.8492250000

**Tab. G.31:** XYZ Koordinaten des PBE/SVP optimierten Designs **98** im Low-Spin-Zustand **98b**.

$E_{PBE/SVP} = -10355.0016505$			
$\nu_{Imag} = 0$			
C	0.7306870000	-1.1346330000	-0.8763620000
C	-0.7802730000	-1.4078060000	-0.9622150000
N	-1.3118660000	-0.4055650000	-0.0248950000
C	-0.2747780000	0.2047560000	0.8213060000
C	0.9027910000	-0.7606480000	0.5993320000
C	1.9006130000	-2.0905800000	-1.1063540000
H	0.9368520000	-0.2227170000	-1.4795870000
N	2.9385860000	-1.4918750000	-0.2481520000
H	2.2356700000	-2.1185140000	-2.1653220000
H	1.6683670000	-3.1384930000	-0.8003030000
C	2.4031900000	-0.4871440000	0.6865760000
H	2.6731290000	0.5488820000	0.3698410000
H	2.8160250000	-0.6415660000	1.7068690000
H	0.7020960000	-1.6724460000	1.2047300000
C	-1.1421640000	-2.8713650000	-0.6213210000
H	-1.1528380000	-1.2175440000	-2.0009670000
C	-2.6456720000	-3.1238070000	-0.4911300000
H	-0.6403110000	-3.1645300000	0.3262270000
H	-0.7360440000	-3.5430490000	-1.4115740000
P	-3.5037470000	-1.9693950000	0.6807620000
H	-2.8506320000	-4.1696430000	-0.1737890000
H	-3.1541590000	-2.9795520000	-1.4701560000
C	0.0852200000	1.6689110000	0.4773690000
H	-0.5890790000	0.1960280000	1.8961860000
C	-1.1144490000	2.6177070000	0.4652970000
H	0.5869360000	1.7061310000	-0.5138890000
H	0.8290070000	2.0439310000	1.2166390000
P	-2.5024370000	2.0571930000	-0.6287600000
Ni	-3.1629750000	0.0838130000	0.0210620000
C	4.2824410000	-1.7644650000	-0.3729850000
C	5.2491140000	-1.0283460000	0.3632660000
C	4.7521100000	-2.7882360000	-1.2489660000
C	6.1203040000	-3.0663270000	-1.3575670000

**Tab. G.31:** XYZ Koordinaten des PBE/SVP optimierten Designs **98** im Low-Spin-Zustand **98b**.

C	6.6227680000	-1.3177270000	0.2351450000
C	7.0675400000	-2.3640690000	-0.6026150000
H	4.9323020000	-0.2315040000	1.0464710000
H	4.0355080000	-3.3880400000	-1.8261740000
H	6.4486440000	-3.8716510000	-2.0327890000
H	8.1412990000	-2.5934510000	-0.6440220000
N	7.6334210000	-0.6897250000	1.0211210000
N	7.6262280000	0.5244650000	1.3425630000
C	6.7875470000	1.5167430000	0.7785080000
C	6.1772240000	2.4647170000	1.6273070000
C	6.7195040000	1.7442420000	-0.6232190000
N	6.0657600000	2.7736320000	-1.1668140000
C	5.4351900000	3.6349500000	-0.3498330000
C	5.4727870000	3.5275020000	1.0518110000
H	4.8805160000	4.4582280000	-0.8342940000
H	4.9660270000	4.2743960000	1.6819590000
H	6.2609220000	2.3438140000	2.7181180000
I	-5.6097960000	0.6994180000	0.0464200000
H	-0.8108960000	3.6419150000	0.1568400000
H	-1.5572750000	2.7066500000	1.4821500000
C	-1.8123950000	2.0763580000	-2.3397450000
H	-1.0983340000	1.2405870000	-2.4615130000
H	-1.3052420000	3.0379670000	-2.5606700000
H	-2.6450090000	1.9326550000	-3.0565570000
C	-3.5913660000	3.5448170000	-0.6326620000
H	-3.0268060000	4.4406810000	-0.9641320000
H	-3.9929260000	3.7068290000	0.3862990000
H	-4.4553960000	3.3664600000	-1.3008490000
C	-2.7757710000	-2.3256470000	2.3372540000
H	-2.7891320000	-3.4115690000	2.5631950000
H	-3.3645490000	-1.7873470000	3.1061860000
H	-1.7361520000	-1.9495610000	2.3629250000
C	-5.1714350000	-2.7448510000	0.8084750000
H	-5.7839040000	-2.1826360000	1.5391500000
H	-5.0858920000	-3.8074960000	1.1165810000
H	-5.6828850000	-2.6745030000	-0.1708220000
H	7.2501660000	1.0609430000	-1.3097550000

**Tab. G.32:** XYZ Koordinaten des PBE/SVP optimierten Designs **93** im High-Spin-Zustand **93a**.

$E_{PBE/SVP} = -9847.64462864$			
$\nu_{Imag} = 0$			
C	2.3474300000	1.0760970000	-1.4297010000
C	1.0425960000	1.0895880000	-1.9387360000

**Tab. G.32:** XYZ Koordinaten des PBE/SVP optimierten Designs **93** im High-Spin-Zustand **93a**.

C	2.9546710000	-0.1302220000	-0.9977550000
C	2.2438740000	-1.3425150000	-1.2061350000
C	0.9493820000	-1.3555760000	-1.7283550000
C	0.2832350000	-0.1216340000	-2.0108280000
C	0.2816490000	2.3251050000	-2.3397550000
N	-0.5831280000	2.8854170000	-1.2809320000
H	-0.3704420000	2.0771540000	-3.2023240000
H	0.9654470000	3.1473450000	-2.6230630000
C	0.1496820000	-2.5990130000	-1.9987250000
N	-0.8302890000	-2.9961250000	-0.9684760000
H	0.8145840000	-3.4756410000	-2.1168430000
H	-0.4185190000	-2.4492430000	-2.9408210000
O	-0.9957480000	-0.1001250000	-2.2668780000
N	-1.7918700000	-2.1768570000	-0.4710350000
C	-1.0237590000	-4.2828890000	-0.5621410000
C	-2.1585530000	-4.3063740000	0.2439050000
C	-2.5982230000	-2.9669070000	0.2670150000
N	-1.5055390000	2.1692520000	-0.5791200000
C	-2.1196570000	3.0603470000	0.2252890000
C	-1.6022570000	4.3577270000	0.0400240000
C	-0.6196350000	4.2029350000	-0.9335240000
H	-2.9139730000	2.7048480000	0.8944620000
H	-1.9018920000	5.2803670000	0.5464090000
H	0.0509800000	4.9255530000	-1.4122900000
Ni	-1.7759480000	0.0028830000	-0.3883340000
H	-3.4486870000	-2.5054040000	0.7865620000
H	-2.6069480000	-5.1707710000	0.7435840000
H	-0.3507150000	-5.0814630000	-0.8947680000
H	2.9021450000	2.0238820000	-1.3290130000
H	2.7127270000	-2.2934870000	-0.9031630000
C	4.2767030000	-0.1789930000	-0.3265190000
C	5.2151480000	-1.1593460000	-0.7343910000
C	6.4796310000	-1.2885720000	-0.1489570000
C	6.8774940000	-0.3937470000	0.8595800000
C	5.9966720000	0.6125770000	1.2594380000
C	4.6852440000	0.7001140000	0.7294080000
H	4.9351890000	-1.8244480000	-1.5657000000
H	7.8787200000	-0.4631530000	1.3105580000
H	7.1702440000	-2.0676730000	-0.5060880000
H	6.2842840000	1.3568640000	2.0171730000
N	3.9650590000	1.8101740000	1.2728180000
N	2.7764060000	1.8169720000	1.6680070000
C	1.9214900000	0.6897760000	1.7422690000
C	2.1592970000	-0.4802810000	2.4866890000
C	0.6645760000	0.8546040000	1.1247450000

**Tab. G.32:** XYZ Koordinaten des PBE/SVP optimierten Designs **93** im High-Spin-Zustand **93a**.

N	-0.2669160000	-0.1099260000	1.0823070000
C	-0.0560770000	-1.2224030000	1.8293360000
C	1.1214460000	-1.4212770000	2.5606700000
H	1.2312320000	-2.3344130000	3.1638320000
H	3.1162030000	-0.6339040000	3.0065770000
H	0.4488450000	1.8002500000	0.6169200000
H	-0.8628350000	-1.9681880000	1.8340130000
I	-4.0966510000	0.1804670000	0.8384960000

**Tab. G.33:** XYZ Koordinaten des PBE/SVP optimierten Designs **93** im Low-Spin-Zustand **93b**.

$E_{PBE/SVP} = -9847.64477754$			
$\nu_{Imag} = 0$			
C	1.4675510000	0.9494760000	0.4606650000
C	0.4115330000	1.3041720000	-0.3838020000
C	1.9688760000	-0.3752540000	0.5048940000
C	1.3638930000	-1.3470140000	-0.3309130000
C	0.3003820000	-1.0192110000	-1.1761790000
C	-0.2121590000	0.3153810000	-1.2061650000
C	-0.0934810000	2.7065230000	-0.5515840000
N	-1.4547440000	2.9620180000	-0.0343190000
H	-0.1116710000	2.9507480000	-1.6353750000
H	0.5658250000	3.4290760000	-0.0341380000
C	-0.3430970000	-1.9865880000	-2.1252040000
N	-1.7304620000	-2.3771600000	-1.7953510000
H	0.2311120000	-2.9309650000	-2.1766610000
H	-0.3707760000	-1.5281210000	-3.1368330000
O	-1.2218310000	0.6362600000	-2.0071730000
N	-2.6509470000	-1.5520890000	-1.2430050000
C	-2.3096710000	-3.5457210000	-2.1883350000
C	-3.6640080000	-3.4797840000	-1.8712130000
C	-3.8268310000	-2.2154090000	-1.2751780000
N	-2.4668190000	2.0638430000	-0.0626060000
C	-3.5791720000	2.7291320000	0.3160220000
C	-3.2815090000	4.0796400000	0.5771100000
C	-1.9130680000	4.1882210000	0.3431680000
H	-4.5239950000	2.1856180000	0.4171480000
H	-3.9666860000	4.8646360000	0.9110930000
H	-1.2279140000	5.0403730000	0.4117430000
Ni	-2.3814910000	0.2086030000	-0.5326150000
H	-4.7150530000	-1.7577900000	-0.8278660000
H	-4.4255350000	-4.2493120000	-2.0296850000
H	-1.7105870000	-4.3296450000	-2.6646210000
H	1.9487050000	1.7230160000	1.0809950000



**Tab. G.33:** XYZ Koordinaten des PBE/SVP optimierten Designs **93** im Low-Spin-Zustand **93b**.

H	1.7359880000	-2.3835620000	-0.3071020000
C	3.0679340000	-0.7312230000	1.4363960000
C	3.0148150000	-0.2928260000	2.7800030000
C	3.9925300000	-0.6452780000	3.7189060000
C	5.0464490000	-1.4970600000	3.3453950000
C	5.1155050000	-1.9709120000	2.0319550000
C	4.1761020000	-1.5522780000	1.0640580000
H	2.1536390000	0.3168080000	3.0944140000
H	5.8050730000	-1.8037320000	4.0812160000
H	3.9115500000	-0.2826740000	4.7546950000
H	5.9187670000	-2.6508900000	1.7106450000
N	4.3571490000	-2.1092510000	-0.2391200000
N	4.4058020000	-1.4294520000	-1.2936430000
C	4.4734410000	-0.0132310000	-1.3287060000
C	3.7301650000	0.6625930000	-2.3192000000
C	5.4027510000	0.7420320000	-0.5663290000
N	5.5653590000	2.0612340000	-0.7108230000
C	4.8076520000	2.7021130000	-1.6164120000
C	3.8868640000	2.0448620000	-2.4518470000
H	3.3101880000	2.6086760000	-3.2008540000
H	6.0601540000	0.2329350000	0.1593260000
H	4.9479700000	3.7956150000	-1.6888600000
I	-3.4399070000	-0.4547160000	1.6892670000
H	3.0367190000	0.0900350000	-2.9528240000

**Tab. G.34:** XYZ Koordinaten des PBE/SVP optimierten Designs **94** im High-Spin-Zustand **94a**.

$E_{PBE/SVP} = -9680.87091602$			
$\nu_{Imag} = 0$			
N	-0.3788390000	0.4545370000	2.0161850000
C	-0.3310270000	1.9172270000	2.1066170000
C	0.8271470000	2.5769720000	1.3938780000
H	-0.3566600000	2.2655260000	3.1680720000
H	-1.2649740000	2.2962110000	1.6366130000
N	1.3587650000	1.9607790000	0.3067600000
C	2.3287450000	2.5969180000	-0.3949340000
C	2.7982150000	3.8681800000	-0.0538900000
C	2.2688060000	4.5014620000	1.0796850000
C	1.2777710000	3.8404490000	1.8147440000
H	0.8426350000	4.3003100000	2.7145690000
H	2.7545720000	2.0285030000	-1.2393910000
H	2.6276310000	5.4935930000	1.3924110000
H	3.5820810000	4.3393470000	-0.6639160000
C	0.7059540000	-0.2181790000	2.7663180000

**Tab. G.34:** XYZ Koordinaten des PBE/SVP optimierten Designs **94** im High-Spin-Zustand **94a**.

C	0.8428570000	-1.6516210000	2.2909060000
N	0.7970380000	-1.8125160000	0.9427650000
C	1.0284780000	-2.7411470000	3.1532770000
C	1.1565010000	-4.0277840000	2.6071860000
C	1.0937680000	-4.1853690000	1.2152900000
C	0.9251060000	-3.0486800000	0.4154930000
H	0.9232800000	-3.1104310000	-0.6843160000
H	1.0698210000	-2.5797160000	4.2406320000
H	1.1867040000	-5.1747980000	0.7453320000
H	1.3003890000	-4.8985270000	3.2643270000
Ni	0.8513170000	-0.0051190000	-0.0256870000
C	-1.6929560000	-0.0496680000	2.5452040000
C	-2.9018320000	0.2148150000	1.6766230000
H	-1.8450050000	0.3835330000	3.5628820000
H	-1.5823270000	-1.1435750000	2.6783310000
C	-3.2584730000	-0.7484570000	0.7173290000
C	-4.2658090000	-0.4865980000	-0.2291340000
C	-5.0439180000	0.6819450000	-0.1196660000
C	-4.7468920000	1.6081170000	0.8908110000
C	-3.6723190000	1.3932100000	1.7703970000
H	-2.7393780000	-1.7162170000	0.6994930000
H	-5.8646910000	0.8580660000	-0.8300400000
H	-3.4523630000	2.1368300000	2.5523150000
H	-5.3591380000	2.5173240000	0.9866310000
N	-4.5332500000	-1.4121440000	-1.2943200000
N	-3.7642540000	-1.4699940000	-2.2880590000
C	-2.6175140000	-0.6202330000	-2.3838340000
C	-2.5657690000	0.3706090000	-3.3821700000
C	-1.5045780000	-0.7645940000	-1.5318770000
N	-0.4766390000	0.1003540000	-1.5340430000
C	-0.4435650000	1.0843960000	-2.4611900000
C	-1.4546410000	1.2234140000	-3.4191530000
H	-1.4336560000	-1.6077780000	-0.8365060000
H	0.4228690000	1.7602180000	-2.4338820000
H	-1.3778810000	2.0136590000	-4.1796890000
H	-3.3979670000	0.4731510000	-4.0942570000
H	0.5394140000	-0.1836420000	3.8689270000
H	1.6601350000	0.3216660000	2.5738440000
I	2.8751610000	-0.7431950000	-1.5142570000

**Tab. G.35:** XYZ Koordinaten des PBE/SVP optimierten Designs **94** im Low-Spin-Zustand **94b**.

$$E_{PBE/SVP} = -9680.87351322$$
$$\nu_{Imag} = 0$$

**Tab. G.35:** XYZ Koordinaten des PBE/SVP optimierten Designs **94** im Low-Spin-Zustand **94b**.

N	-0.3976750000	0.2112510000	1.5331860000
C	-0.1720790000	-1.1271150000	2.1381380000
C	-1.3101000000	-2.0562510000	1.8328160000
H	0.0281360000	-1.0473720000	3.2280760000
H	0.7430300000	-1.5518980000	1.6715090000
N	-2.0567340000	-1.7347810000	0.7321550000
C	-3.0003260000	-2.6207380000	0.3176260000
C	-3.2417280000	-3.8263180000	0.9807100000
C	-2.5041740000	-4.1393130000	2.1300940000
C	-1.5227430000	-3.2357540000	2.5573830000
H	-0.9059410000	-3.4448500000	3.4437810000
H	-4.0163710000	-4.5026280000	0.5921580000
H	-2.6851960000	-5.0725320000	2.6836890000
C	-1.0329070000	1.1748080000	2.4759340000
C	-1.5368720000	2.3407120000	1.6669330000
H	-0.3209350000	1.5024160000	3.2673330000
H	-1.8772660000	0.6558260000	2.9793100000
N	-1.9195920000	2.0054340000	0.3965760000
C	-1.6069810000	3.6542440000	2.1400790000
C	-2.0779240000	4.6630340000	1.2855790000
C	-2.4380180000	4.3197440000	-0.0242110000
C	-2.3461720000	2.9860820000	-0.4363780000
H	-1.2892090000	3.8812030000	3.1681710000
H	-2.1478540000	5.7035020000	1.6358690000
H	-2.7940850000	5.0760390000	-0.7382070000
Ni	-1.8404590000	0.0962630000	0.1796500000
C	0.8894410000	0.7765570000	0.9803600000
C	1.4990790000	-0.0730240000	-0.1087060000
H	1.5996440000	0.8938690000	1.8294580000
H	0.6618930000	1.7916490000	0.6014300000
C	0.8257060000	-0.2437070000	-1.3377500000
C	1.3670500000	-1.0789820000	-2.3276650000
C	2.5816250000	-1.7401100000	-2.1116560000
C	3.2989730000	-1.5224200000	-0.9147950000
C	2.7414330000	-0.7010650000	0.0935960000
H	3.2883210000	-0.5628000000	1.0395710000
H	-0.1299250000	0.2748220000	-1.5270040000
H	0.8274770000	-1.2190410000	-3.2763460000
H	3.0042580000	-2.4204310000	-2.8658020000
N	4.4616410000	-2.3080950000	-0.6837030000
N	5.5508380000	-1.8677700000	-0.2462870000
C	5.8796420000	-0.4916710000	-0.1729630000
C	5.6243940000	0.4312810000	-1.2225140000
N	6.0464230000	1.6970380000	-1.1958220000
C	6.7473790000	2.1162530000	-0.1287190000

**Tab. G.35:** XYZ Koordinaten des PBE/SVP optimierten Designs **94** im Low-Spin-Zustand **94b**.

C	7.1073920000	1.2693530000	0.9364600000
C	6.6837430000	-0.0618940000	0.9056480000
H	6.9541790000	-0.7809590000	1.6936090000
H	5.0982630000	0.0969620000	-2.1338310000
H	7.0506790000	3.1780040000	-0.1265210000
H	7.7209400000	1.6487380000	1.7672240000
I	-3.3886420000	0.0370160000	-1.8043270000
H	-3.5727840000	-2.3286480000	-0.5745130000
H	-2.6356940000	2.6671450000	-1.4485190000

# H Publikationen, Tagungsbeiträge und Lebenslauf

## H.1 Publikationen

- S. O. Schmidt, H. Naggert, A. Buchholz, H. Brandenburg, A. Bannwarth, W. Plass, F. Tuczek  
*„Thermal and Light-Induced Spin Transitions of Fe(II) Complexes with 4- and 5-(Phenylazo)-2,2'-bipyridine Ligands: Intra- vs. Intermolecular Effects“*  
*Eur. J. Inorg.Chem.*, 2016 **2016**, 2175–2186.
- H. Brandenburg, J. Krahrmer, K. Fischer, B. Schwager, B. Flöser, C. Näther and F. Tuczek,  
*„Coordination-Induced Spin State Switching with Ni(II) salpn complexes: electronic vs. steric effects and influence of intermolecular interactions“*  
*Eur. J. Inorg. Chem.*, in Bearbeitung.

## H.2 Tagungsbeiträge

- *Sonderforschungsbereich 677–Summer School*, Vortrag, Mölln **2014**.
- *Sonderforschungsbereich 677–Winter Meeting*, Posterbeitrag, Kiel, **2014**.
- *Sonderforschungsbereich 677–Summer School*, Posterbeitrag, Schleswig, **2015**.
- *Sonderforschungsbereich 677–Winter Meeting*, Posterbeitrag, Kiel, **2016**.
- *Sonderforschungsbereich 677–Summer School*, Posterbeitrag, Ahrensburg, **2016**.
- *19. Norddeutsches Doktoranden Kolloquium*, Vortrag, Hamburg, **2016**.
- *Sonderforschungsbereich 677–Project Meeting*, Vortrag, Ascheffel, **2016**.

## H.3 Lebenslauf

### Persönliche Daten

---

Name: Hannah Dorothea Brandenburg  
Geburtsdatum: 24.12.1988  
Geburtsort: Bonn  
Nationalität: Deutsch

### Schulausbildung

---

08/1995–07/1999 Grundschole Niederkassel-Rheidt  
08/1999–07/2002 Kopernikus Gymnasium Niederkassel-Lülsdorf  
08/2002–06/2008 Friedrich-Paulsen-Schule Niebüll, Abitur 06/2008

### Hochschulausbildung

---

10/2008–11/2011 Bachelorstudiengang der Chemie an der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel mit Abschluss B. Sc. Chemie  
Bachelorarbeit im Rahmen des SFB 677 „Funktion durch Schalten“ zum Thema „Synthese und Charakterisierung von Eisenkomplexen für die Spinschaltung“

10/2011–10/2013 Masterstudiengang der Chemie an der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel mit Abschluss M. Sc. Chemie  
Masterarbeit zum Thema „Eisenkomplexe mit PNP-Liganden für die Stickstoffixierung“

### Promotion

---

11/2013–2017 Promotion in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Felix Tuczek am Institut für Anorganische Chemie der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel im Rahmen des SFB 677 „Funktion durch Schalten“ zum Thema „Entwicklung spinschaltbarer Übergangsmetallkomplexe für funktionale MRT-Kontrastmittel“