

**Ligandgetriebener lichtinduzierter
Spin-Crossover in Einzelmolekülen
bei Raumtemperatur**



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

vorgelegt von

Claudia Bornholdt

Kiel

2008

Referent: Prof. Dr. R. Herges
Koreferent: Prof. Dr. F. Tuzek
Tag der mündlichen Prüfung: 5.12.2008
Zum Druck genehmigt: 5.12.2008

gez. Prof. Dr. L. Kipp, Dekan

Die vorliegende Arbeit wurde unter Anleitung von
Prof. Dr. Rainer Herges
in der Zeit von
Oktober 2005 bis Oktober 2008
am Otto-Diels-Institut für Organische Chemie
der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel
angefertigt.

Teile dieser Arbeit entstanden unter Kooperation im SFB 677
„Funktion durch Schalten“

Die Ergebnisse zweier Teilprojekte wurden veröffentlicht:

U. Jung, B. Baisch, D. Kaminski, K. Krug, A. Elsen, T. Weineisen, D. Raffa,
J. Stettner, C. Bornholdt, R. Herges, O. Magnussen,
J. Electroanalyt. Chem. **2008**, 619-620, 152.

Y. Wang, X. Ge, G. Schull, R. Berndt, C. Bornholdt, F. Koehler, R. Herges,
J. Am. Chem. Soc. **2008**, 130, 4218.

Hiermit erkläre ich, Claudia Bornholdt, an Eides statt, dass ich die vorliegende Doktorarbeit selbstständig und nur mit den angegebenen Quellen und Hilfsmitteln angefertigt habe. Die Dissertation wird ausschließlich an dieser Stelle zur Promotion vorgelegt.

Es wurde von mir noch kein früherer Promotionsversuch unternommen.

Kiel, d. 17.10.2008

Claudia Bornholdt

Für meine Eltern

„Das Geheimnis all derer,
die Erfindungen machen, ist,
nichts für unmöglich anzusehen.“

Justus von Liebig

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei vielen Personen bedanken, die auf die eine oder andere Weise zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Besonderer Dank gilt meinem Doktorvater Prof. Dr. Rainer Herges für die Bereitstellung des interessanten Themas, für immer neue Ideen und Denkanstöße, für seine Diskussionsbereitschaft, sein Interesse auch an kleinen Fortschritten und für die vielen durchgeführten Rechnungen.

Herrn Prof. Dr. Felix Tuzcek danke ich für die Unterstützung bei der Auswertung der Titrations und Evansmessungen und für die bereitwillige Beantwortung unzähliger „AC-Fragen“.

Für die Durchführung der aufwendigen Evansmessungen danke ich Dr. Peters. Ein großes Dankeschön geht auch an Dr. Wolff und Dr. Sönnichsen sowohl für hilfreiche Diskussionen und Messungen als auch für die gute und unkomplizierte Zusammenarbeit im Spektroskopiekurs.

Meinem Arbeitskreis danke ich für das nette Arbeitsklima und die Hilfsbereitschaft bei auftretenden Problemen.

Meinen Kommilitonen Catrin Goeschen, Britta Hartkopf, Kristina Klatt, Ole Sander und Ole Winkelmann danke ich für die gemeinsamen acht Jahre.

Ganz besonders danke ich Catrin für viele gemeinsame Praktika und drei gemeinsame Jahre mit vielen lustigen Momenten in unserem schönen Labor! Danke für die gegenseitige Motivation und für zahlreiche willkommene Ablenkungen (man denke nur an den Nikolaus, unsere Deko...)!

Britta danke ich für die vielen spontanen Kurzbesuche im Labor und die netten Gespräche! Ich habe Dich immer gerne besucht!

Ole und Kristina danke ich für den gemeinsamen, täglichen Gang in die Mensa, so dass wir uns fast jeden Tag gesehen haben!

Catrin und Jan Bornhöft danke ich für viele Kurzausflüge zur Campus Suite, die immer mit der Hoffnung auf einen Motivationsschub verbunden waren.

Für das Korrekturlesen danke ich neben Catrin, die tapfer alles von Anfang bis Ende durchgelesen hat, auch Felix Köhler, Jens Kubitschke und Torsten Winkler.

Dem technischen Personal danke ich für die Bereitstellung von Chemikalien und die Aufnahme unzähliger Spektren.

Teile dieser Arbeit wurden durch die Deutsche Forschungsgesellschaft (DFG) im Sonderforschungsbereich SFB 667 „Funktion durch Schalten“ gefördert.

Vielen Dank auch an den Fonds der chemischen Industrie für die Vergabe eines Doktorandenstipendiums.

Dipl. Ing. Christian Hanisch und Dipl. Phys. Ulrich Jung danke ich für die gute Kooperation und die schnelle Beantwortung von Fragen im Rahmen des SFBs.

Ich danke meinen OCF3-Praktikanten Anika Gehl, Joscha Kleber, Felix Niefind, Marscha Ried, Thore Wendler und Marta Ziemba.

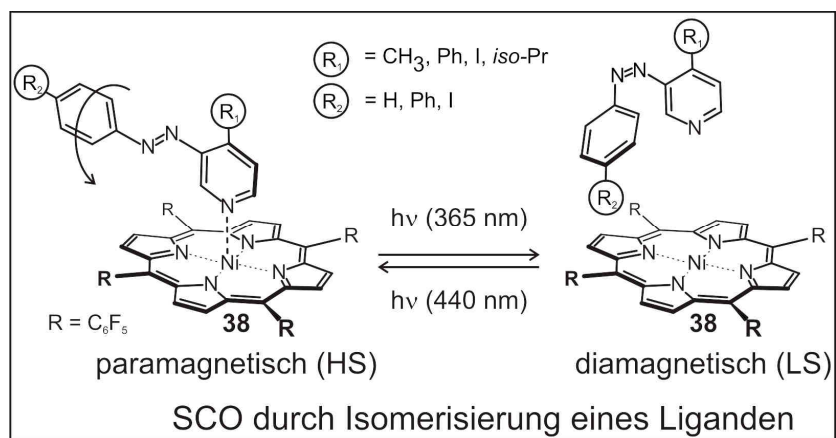
Meiner Familie danke ich für die langjährige Unterstützung und dafür, dass sie immer an mich geglaubt hat.

Meinem Freund Börni danke ich dafür, dass er immer für mich da ist, mich unterstützt und mir immer wieder zeigt, dass es wichtigere Dinge als die Chemie gibt!

Kurzdarstellung

Übergangsmetallkomplexe mit $3d^4$ - $3d^7$ -Konfiguration können in verschiedenen elektronischen Zuständen vorliegen, im high-Spin(HS)- und im low-Spin(LS)-Zustand, in Abhängigkeit vom Druck, der Temperatur und der Umgebung. Den Übergang zwischen beiden Zuständen bezeichnet man als Spin-Crossover (SCO).

Im Rahmen dieser Arbeit wurden photoschaltbare Liganden für Ni(II)porphyrine zum ligandgetriebenen lichtinduzierten SCO (LD-LISC) eingesetzt. Gegenüber dem thermischen SCO hat dieser Effekt den Vorteil, dass er photochemischer Natur ist und damit besser zeit- und raum aufgelöst adressiert werden kann. Im Gegensatz zum LIESST-Effekt (Light Induced Excited Spin State Trapping) sollte es sogar möglich sein, einen SCO sowohl in einem Einzelmolekül als auch bei Raumtemperatur zu erzeugen. Realisiert wurde die Idee an einem Ni(II)porphyrin, in dem Ni(II) quadratisch planar koordiniert ist und im LS-Zustand vorliegt. Für solche Komplexe ist bekannt, dass sie bei Addition axialer Liganden in den HS-Zustand übergehen. In der vorliegenden Arbeit wurde dieser SCO durch Zugabe von Pyridin bzw. Piperidin zunächst sorgfältig durch NMR-, UV- und Suszeptibilitätsmessungen untersucht. Um einen photochemischen SCO zu erreichen wurden die Phenylazopyridine **49**, **50**, **52**, **53**, **62**, **65**, **66**, **80**, **81** und **93** synthetisiert, die ähnlich wie die bekannteren Azobenzole eine photochemisch induzierte *cis-trans*-Isomerisierung eingehen. Durch geeignete Substitution wurde Sorge getragen, dass möglichst nur das *trans*-Isomer über den Pyridinstickstoff an Ni(II) binden und genau wie Pyridin den HS-Komplex bilden kann. Durch photochemische Isomerisierung zum *cis*-Isomer kommt es zur sterischen Hinderung, der Ligand dissoziiert ab, und es entsteht wieder der LS-Komplex. Als effizientester, schaltbarer Ligand hat sich **52** erwiesen. In ersten Vorversuchen konnte das Verhältnis von LS zu HS von 4:1 zu 8:1 geschaltet werden. Damit wurde der lichtinduzierte, reversible SCO in einem Einzelmolekül bei Raumtemperatur in Lösung im Prinzip demonstriert. Die Effizienz sollte sich durch Optimierung der schaltbaren Liganden weiter steigern lassen.



Abstract

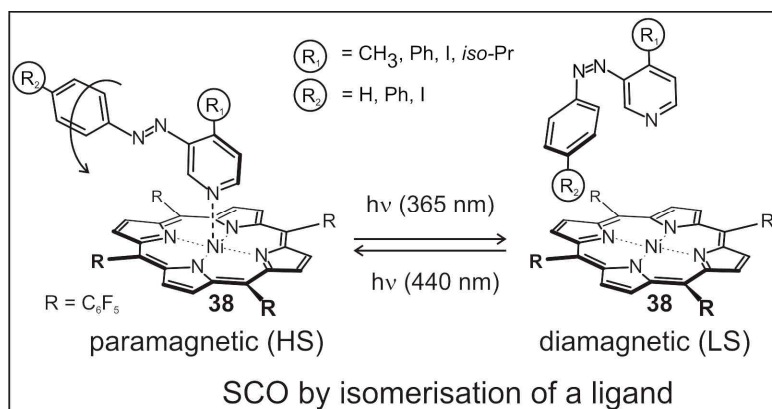
Transition metal complexes with $3d^4$ - $3d^7$ -configuration exist in different magnetic spin states, in the high spin (HS) and in the low spin (LS) state, depending on pressure, temperature and environment. Switching between these two states is referred to as spin crossover (SCO).

In this work photo switchable ligands for nickel(II)porphyrins were synthesised to establish the ligand driven light induced spin crossover (LD-LISC). The photochemical character of this effect can be considered as an advantage compared to the thermal SCO because the switching units can be addressed with time and space resolution. Contrary to the well known LIESST effect (Light Induced Excited Spin State Trapping) it is even possible to realize the SCO in a single molecule and at room temperature.

This idea was realized in a nickel(II)porphyrin where Ni(II) is in a quadratic-planar ligand field and exhibits a LS state. These complexes are known to undergo a SCO to the HS state upon addition of axially binding ligands.

In the present work first of all the SCO was induced by adding pyridine or piperidine and studied by UV-, NMR- and susceptibility measurements. To realize a photo-

chemically induced SCO the phenylazopyridines **49**, **50**, **52**, **53**, **62**, **65**, **66**, **80**, **81** and **93** were synthesised which undergo a photochemically induced *cis-trans*-isomerisation similar to the well known azo-



benzene. Substituents were introduced to the phenylazopyridine in such a way that preferably only the *trans*-isomer should be able to bind to Ni(II) and form (just like pyridine) the HS-complex. Photochemical isomerisation leads to the *cis*-isomer which is sterically hindered. The ligand dissociates and the LS-complex remains.

The phenylazopyridine **52** proved to be the most efficient photo switchable ligand. In first experiments the LS to HS ratio could be switched from 4:1 to 8:1.

Thus, the light induced reversible SCO in a single molecule at room temperature in solution was demonstrated. It should be possible to increase the efficiency through optimisation of the switchable ligands.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
1.1 Der thermische Spin-Crossover	3
1.2 Der LIESST-Effekt: Light Induced Excited Spin State Trapping	6
1.3 Der LD-LISC-Effekt: Ligand Driven Light Induced Spin-Crossover	8
2. Aufgabenstellung	11
3. Untersuchung von Nickel- und Zinkporphyrinen	
mit stickstoffhaltigen Liganden	15
3.1 Porphyrine	16
3.1.1 Historische Entwicklung.....	16
3.1.2 Durchgeführte Synthesen.....	20
3.1.3 Vergleich von Nickel- und Zinkporphyrinen hinsichtlich der Reaktivität und der Bindungsverhältnisse	22
3.2 Spinzustände von Nickelporphyrinen in Abhängigkeit der Koordinationszahl	24
3.3 Suszeptibilitätsmessung	27
3.3.1 Evans-Messung mit NiTPPF ₂₀ (38) in Pyridin-d ₅	28
3.3.2 Temperaturabhängige Evans-Messung mit NiTPPF ₂₀ (38)	30
3.4 Bestimmung der Assoziationskonstanten mittels UV-Spektroskopie	33
3.4.1 Nickelporphyrine.....	33
3.4.1.1 Komplexbildung von NiTPP (33) mit Pyridin (9)	33
3.4.1.2 Komplexbildung von NiTPP (33) mit Piperidin (10)	34
3.4.1.3 Vorgehensweise bei der UV-spektroskopischen Bestimmung der Assoziationskonstanten bei NiTPPF ₂₀ (38)	35
3.4.1.4 Komplexbildung von NiTPPF ₂₀ (38) mit Pyridin (9)	38
3.4.1.5 Komplexbildung von NiTPPF ₂₀ (38) mit Piperidin (10)	43
3.4.2 Zinkporphyrine.....	47
3.4.2.1 Vorgehensweise bei der UV-spektroskopischen Bestimmung der Assoziationskonstanten der Zinkporphyrine.....	47
3.4.2.2 Komplexbildung von ZnTPP (32) mit Pyridin (9)	48
3.4.2.3 Komplexbildung von ZnTPP (32) mit Piperidin (10)	50

3.4.2.4	Komplexbildung von ZnTPPF ₂₀ (37) mit Pyridin (9)	52
3.4.2.5	Komplexbildung von ZnTPPF ₂₀ (37) mit Piperidin (10)	53
3.4.3	Vergleich der Assoziationskonstanten.....	55
3.5	Bestimmung der Assoziationskonstanten mittels ¹H-NMR-Spektroskopie	56
3.5.1	Titration von NiTPPF ₂₀ (38) mit Pyridin (9)	59
3.5.2	Titration von NiTPPF ₂₀ (38) mit Piperidin (10)	63
3.6	Vergleich der Ergebnisse der UV- und NMR-Titration für NiTPPF₂₀ (38)..	68
4.	Freie Liganden auf Azopyridinbasis	71
4.1	Auswahl der Liganden.....	71
4.2	Synthesen.....	77
4.3	UV-Messungen	87
4.3.1	Bestimmung der Extinktionskoeffizienten	87
4.3.2	Bestimmung der thermischen Halbwertszeit der <i>cis</i> -Isomere.....	91
4.4	Belichtungsexperimente zum Spin-Crossover mittels ¹H-NMR-Spektroskopie	95
4.4.1	Spin-Crossover mit 3-(Phenylazo)pyridin (50) und substituierten 3-(Phenylazo)pyridinen.....	95
4.4.2	Spin-Crossover mit 2-(Phenylazo)pyridin (49).....	103
4.4.3	Interpretation der Ergebnisse	104
4.5	Belichtungsexperimente zum Spin-Crossover mittels UV-Spektroskopie	107
5.	„Henkelmoleküle“	109
5.1	Funktionalisierung von Porphyrinen.....	109
5.2	„Henkelmolekül“ mittels [2+3]-Cycloaddition	113
5.3	„Henkelmolekül“ mit dem Grundsystem Nickeloctaethylporphyrin.....	122
5.3.1	Verknüpfung über drei Atome mit einem 3-(Phenylazo)pyridin	122
5.3.2	Verknüpfung über sechs Atome mit einem 2-(Phenylazo)pyridin	126
5.4	„Henkelmolekül“ mit Esterfunktionalität.....	129
6.	Andere Anwendungsgebiete von schaltbaren Molekülen	131
6.1	Self-Assembly von Thiolen auf Gold.....	131
6.1.1	Motivation	131

6.1.2 Grundlagen.....	131
6.1.3 Durchgeführte Thiolsynthesen.....	133
6.1.4 Messergebnisse	135
6.2 Kombination von schaltbaren Molekülen und Nanokompositen nahe der Perkolationsschwelle	138
6.2.1 Motivation	138
6.2.2 Durchgeführte Synthesen.....	139
6.2.3 Messergebnisse	140
7. Zusammenfassung und Ausblick	143
8. Hinweise zum experimentellen Teil.....	161
8.1 Verwendete Chemikalien.....	161
8.2 Verwendete Lösungsmittel	163
8.3 Chromatographieadsorbien	164
8.4 Verwendete Geräte zur Analytik	164
8.4.1 Schmelzpunkte.....	164
8.4.2 IR-Spektren	164
8.4.3 NMR-Spektren.....	164
8.4.4 Massenspektren	165
8.4.5 Elementaranalysen.....	165
8.4.6 UV-Vis-Spektren.....	165
8.4.7 UV-Lampen	165
9. Untersuchung von Nickel- und Zinkporphyrinen mit stickstoffhaltigen Liganden.....	166
9.1 Durchgeführte Synthesen	166
9.1.1 Synthese von 5,10,15,20-Tetraphenylporphyrin (18).....	166
9.1.2 Synthese von 5,10,15,20-Tetraphenylzinkporphyrin (32)	167
9.1.3 Synthese von 5,10,15,20-Tetraphenylnickel(II)porphyrin (33).....	168
9.1.4 Synthese von 5,10,15,20-Tetrakis(pentafluorphenyl)porphyrin (35).....	169
9.1.5 Synthese von 5,10,15,20-Tetrakis(pentafluorphenyl)zinkporphyrin (37).	170
9.1.6 Synthese von 5,10,15,20-Tetrakis(pentafluorphenyl)nickel(II)- porphyrin (38)	171
10. Freie Liganden auf Azopyridinbasis	172

10.1 Durchgeführte Synthesen	172
10.1.1 Synthese von 3-(Phenylazo)pyridin (50).....	172
10.1.2 Synthese von 2-(Phenylazo)pyridin (49).....	173
10.1.3 Synthese von 4-Methyl-3-(phenylazo)pyridin (53)	174
10.1.4 Synthese von 1-Iod-4-nitrosobenzol (61).....	175
10.1.5 Synthese von 3-(4-Iod-phenylazo)-4-methylpyridin (62).....	176
10.1.6 Synthese von 2,2-Dimethyl-N-(3-pyridinyl)propanamid (68)	177
10.1.7 Synthese von 2,2-Dimethyl-N-(4-iod-3-pyridinyl)propanamid (69)	178
10.1.8 Synthese von 3-Amino-4-iodpyridin (70)	179
10.1.9 Synthese von 4-Iod-3-(phenylazo)pyridin (65).....	180
10.1.10 Synthese von 4-Iod-3-(4-iod-phenylazo)pyridin (66).....	181
10.1.11 Synthese von 2,2-Dimethyl-N-(4-(9-boran-bicyclo[3.3.1]nonan-9-yl)-3- pyridinyl)propanamid (76).....	182
10.1.12 Synthese von 2,2-Dimethyl-N-(4-phenyl-3-pyridinyl)propanamid (77).	183
10.1.13 Synthese von 3-Amino-4-phenylpyridin (78).....	184
10.1.14 Synthese von 4-Phenyl-3-(phenylazo)pyridin (80).....	185
10.1.15 Synthese von 4-Phenyl-3-(4-phenyl-phenylazo)pyridin (81).....	186
10.1.16 Synthese von 2,2-Dimethyl-N-(4-isopropyl-3-pyridinyl)propan- amid (91)	187
10.1.17 Synthese von 3-Amino-4-isopropylpyridin (92)	188
10.1.18 Synthese von 3-(4-Iod-phenylazo)-4-isopropylpyridin (93)	189
10.1.19 Synthese von Bis(4-methyl-pyridin-3-yl)diazen (52)	190
10.2 UV-Messungen	191
10.2.1 Bestimmung der Extinktionskoeffizienten	191
10.2.2 Bestimmung der thermischen Halbwertszeit der <i>cis</i> -Isomere.....	197
10.3 Belichtungsexperimente zum Spin-Crossover mittels ¹H-NMR- Spektroskopie	201
10.3.1 Belichtung von 3-(Phenylazo)pyridin (50).....	201
10.3.2 Belichtung von 4-Methyl-3-(phenylazo)pyridin (53)	202
10.3.3 Belichtung von 3-(4-Iod-phenylazo)-4-methylpyridin (62).....	202
10.3.4 Belichtung von 4-Iod-3-(phenylazo)pyridin (65).....	203
10.3.5 Belichtung von 4-Iod-3-(4-iod-phenylazo)pyridin (66).....	203
10.3.6 Belichtung von 4-Phenyl-3-(phenylazo)pyridin (80).....	204
10.3.7 Belichtung von 4-Phenyl-3-(4-phenyl-phenylazo)pyridin (81)	204

10.3.8 Belichtung von 3-(4-Iod-phenylazo)-4-isopropylpyridin (93)	205
10.3.9 Belichtung von Bis(4-methyl-pyridin-3-yl)diazen (52)	205
10.3.10 Belichtung von 2-(Phenylazo)pyridin (49)	206
11. „Henkelmolekül“	207
11.1 „Henkelmolekül“ mittels [2+3]-Cycloaddition	207
11.1.1 Synthese des Azomethinylidaddukts 99	207
11.1.2 Synthese von 1-Chlor-2-nitrosobenzol (108)	208
11.1.3 Synthese von 1-Brom-2-nitrosobenzol (109)	208
11.1.4 Synthese von 1-Iod-2-nitrosobenzol (110)	209
11.1.5 Synthese von 3-(2-Chlor-phenylazo)pyridin (111)	210
11.1.6 Synthese von 3-(2-Brom-phenylazo)pyridin (112)	211
11.1.7 Synthese von 3-(2-Iod-phenylazo)pyridin (113)	212
11.1.8 Synthese von 4-Nitro-2-nitroso-brombenzol (125)	213
11.1.9 Synthese von 3-(2-Brom-5-nitro-phenylazo)pyridin (126)	214
11.1.10 Synthese von 3-(5-Nitro-2-pyrrolidin-phenylazo)pyridin (127)	215
11.1.11 Synthese von [(2-Nitrophenyl)amino]essigsäure (130)	216
11.1.12 Synthese von [(2-Nitrophenyl)amino]essigsäuremethylester (133)	217
11.2 „Henkelmolekül“ mit dem Grundsystem Nickeloctaethylporphyrin.....	218
11.2.1 Verknüpfung über drei Atome mit einem 3-(Phenylazo)pyridin	218
11.2.1.1 Synthese von 5-Formyl-2,3,7,8,12,13,17,18-octaethylnickel(II)- porphyrin (141)	218
11.2.1.2 Synthese von 5-Hydroxymethyl-2,3,7,8,12,13,17,18-octaethyl- nickel(II)porphyrin (137)	219
11.2.1.3 Synthese von 2-(Hydroxylamino)benzylalkohol (147)	219
11.2.1.4 Synthese von 2-Nitrosotoluol (144)	220
11.2.1.5 Synthese von 3-(2-Methyl-phenylazo)pyridin (145)	221
11.2.2 Verknüpfung über sechs Atome mit einem 2-(Phenylazo)pyridin	222
11.2.2.1 Synthese von 5-Methyl-2-(phenylazo)pyridin (156)	222
11.2.2.2 Synthese von 5-Brommethyl-2-(phenylazo)pyridin (153)	223
12. Andere Anwendungsgebiete von schaltbaren Molekülen	224
12.1 Self-Assembly von Thiolen auf Gold	224
12.1.1 Synthese von 4-(4-Hexyl-phenylazo)phenol (165)	224
12.1.2 Synthese von 3-(4-(4-Hexyl-phenylazo)phenoxy)propyl-1-	

bromid (167)	225
12.1.3 Synthese von 3-(4-(4-Hexyl-phenylazo)phenoxy)propan-1-thiol (163) .	226
12.1.4 Synthese von 4-(4-Iod-phenylazo)benzoesäure (173).....	227
12.1.5 Synthese von N-(2-Mercaptoethyl)-4-(4-iod-phenylazo)benzamid (171).....	228
12.2 Kombination von schaltbaren Molekülen und Nanokompositen nahe der Perkultionsschwelle	229
12.2.1 Synthese von 4,4'-Azobenzoldicarbonsäure (181)	229
12.2.2 Synthese von 4,4'-Azobenzoldicarbonsäurechlorid (182).....	230
12.2.3 Synthese von 4,4'-Azobenzoldicarbonsäuredioctylester (179)	231
12.2.4 Synthese von 4-Hexyl-4'-octoxyazobenzol (186).....	232
12.3 UV-Messungen	234
13. Abkürzungsverzeichnis	235
14. Literaturverzeichnis.....	237

Theoretischer Teil

1. Einleitung

Wir leben in einem Zeitalter, in dem sich die Verwendung und Speicherung von elektronischen Daten in allen denkbaren Bereichen des Lebens unwiderruflich etabliert hat.

Trotz Verbesserungen sowohl der Speicherdichte als auch der Datenbeständigkeit und Lesegeschwindigkeit wird die Frage nach neuen Materialien laut, die das Potential haben, die Computertechnologie zu revolutionieren.^[1]

Im letzten Jahr haben Peter Grünberg und Albert Fert den Physiknobelpreis für die Entdeckung des Riesenmagnetowiderstand(GMR)-Effekts erhalten, der zu einer enormen Verbesserung der Speicherkapazität geführt hat.

Als fundamentales Konzept eines Speichermediums gilt die Bistabilität, d. h. die Fähigkeit eines Systems durch eine äußere Störung in zwei verschiedenen elektronischen Zuständen beobachtet werden zu können, wobei einer dieser beiden Zustände i. d. R. der Grundzustand und der andere ein metastabiler Zustand ist.^[1]

Entscheidend ist, dass die Bistabilität von einer Antwortfunktion (optisch oder magnetisch) begleitet wird, die den aktuellen Zustand des Systems anzeigt.^[1]

Molekulare Bistabilität existiert auch bei Einzelmolekülen, denen als kleinste Funktionseinheit ein großes Potential zugeschrieben wird.

Als eine der größten Herausforderungen gilt die Steuerung magnetischer Eigenschaften durch Licht.^{[2], [3]} Das Ziel ist die Entwicklung neuer Verbindungen, in denen photoschaltbare Eigenschaften und magnetisches Einzelmolekülverhalten kombiniert sind.^{[4], [5]}

Bei makroskopischen Magneten ist es nicht möglich, den Flächenbedarf eines einzelnen Speichersegments unter einige Nanometer zu reduzieren. In Einzelmolekülmagneten hingegen sind Speicherflächen dieser Größenordnungen zugänglich.^[4]

Seit den 80er Jahren stehen Spin-Crossover(SCO)-Materialien, ein Beispiel der molekularen Bistabilität, im Fokus des Interesses, da ihre potentielle Anwendung als Speichermedien schon früh erkannt wurde.^{[6], [7], [8], [9], [10]}

Übergangsmetallkomplexe mit $3d^4$ - $3d^7$ -Konfiguration können in zwei elektronischen Zuständen vorliegen, im high-Spin(HS)- und im low-Spin(LS)-Zustand. Welcher der beiden Zuständen der stabilere ist, hängt von zwei Parametern ab, der Ligandenfeldstärke (LFS) und der Spinpaarungsenergie (P).

1. Einleitung

Es können drei Fälle unterschieden werden:^[11]

- LFS > P: Ist die Ligandenfeldaufspaltung größer als die interelektronische Abstoßung, so ist die LS-Konfiguration am Stabilsten. Orbitale gleicher Energie werden erst doppelt besetzt, bevor energetisch höher liegende Orbitale besetzt werden.
- LFS < P: Im umgekehrten Fall werden die Elektronen gemäß der 1. Hund'schen Regel auf die Orbitale verteilt. Man spricht von der HS-Konfiguration, die die maximale Anzahl an ungepaarten Elektronen enthält.
- LFS ~ P: Liegen die Ligandenfeldaufspaltung und die Spinpaarungsenergie in der gleichen Größenordnung, so liegt die Energiedifferenz zwischen HS und LS im Bereich der thermischen Energie ($\Delta E \sim k_b \cdot T$). Diese Komplexe sind als SCO-Materialien interessant, da die Energiedifferenz so klein ist, dass sie mit Hilfe externer Stimuli überwunden werden kann.

Unter einem Spin-Crossover versteht man den Übergang $LS \rightarrow HS$ oder von $HS \rightarrow LS$ (inverser SCO)^[12], der bei geeigneten Komplexen durch verschiedene externe Stimuli induziert werden kann. Als Beispiele können hier genannt werden:^[4]

- Temperatur^{[13], [3], [14], [15], [16], [17]}
- Druck^[18]
- Licht^{[19], [20], [13]}
- Elektrochemische Redoxreaktionen oder chemische Reaktionen^{[21], [22], [23], [24]}

Abb. 1.1 zeigt diesen Sachverhalt schematisch für Fe^{2+} ($3d^6$) im oktaedrischen Ligandenfeld.

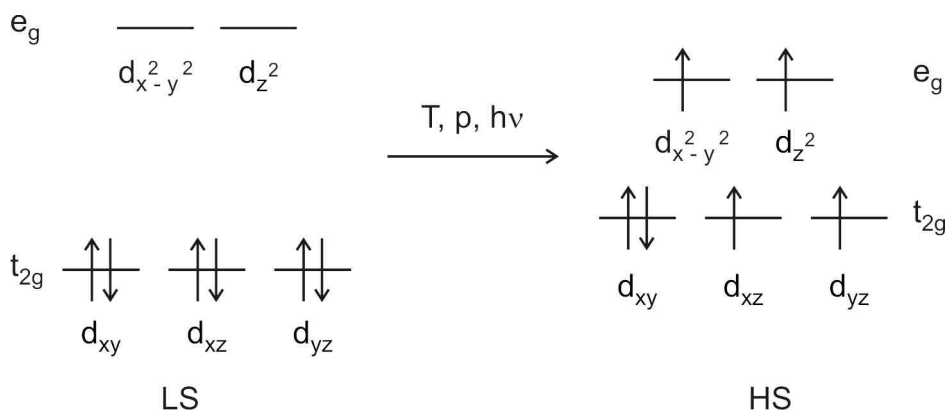


Abb. 1.1: Spin-Crossover von Fe^{2+} im oktaedrischen Ligandenfeld.

In der LS-Konfiguration sind lediglich die t_{2g} -Orbitale (d_{xy} , d_{xz} und d_{yz}) besetzt. Alle Elektronen sind gepaart, d. h. der Komplex ist diamagnetisch. Durch Einwirken eines äußeren Parameters (Temperatur, Druck oder Licht) verringert sich der Abstand zwischen den t_{2g} - und den e_g -Orbitalen ($d_{x^2-y^2}$ und d_{z^2}). Die HS-Konfiguration mit der maximalen Anzahl an ungepaarten Elektronen (in diesem Fall vier) ist nun stabiler. Der Komplex wird durch den Spin-Crossover paramagnetisch.

Den t_{2g} -Orbitalen wird ein bindender Charakter zugeschrieben; sie sind an der Rückbindung vom Metall in leere π^* -Orbitale des Liganden beteiligt. Im Gegensatz dazu besitzen die e_g -Orbitale einen antibindenden Charakter. Ihre Bevölkung geht einher mit einer Vergrößerung des Metall-Ligand-Abstandes, typischerweise um $\sim 0.2 \text{ \AA}$ bei Fe(II), $\sim 0.15 \text{ \AA}$ bei Fe(III) und $\sim 0.2 \text{ \AA}$ bei Co(II).^[14]

Das ist der Grund, weshalb ein SCO auch durch eine Veränderung des Drucks erzeugt werden kann.^[14]

Am Häufigsten werden oktaedrische Fe(II)- und Fe(III)-Komplexe als SCO-Materialien eingesetzt. Fast alle Beispiele sind oktaedrische Komplexe, da die Ligandenfeldaufspaltung im oktaedrischen Ligandenfeld stets größer als im tetraedrischen (nur HS-Komplexe) ist und je nach Art des Ligandes sowohl HS- als auch LS-Komplexe gebildet werden.

98 % der Fe(II)-Verbindungen sind entweder HS- oder LS-Komplexe, d. h. lediglich 2 % kommen als SCO-Materialien in Frage.

Als externe Parameter spielen Temperatur und Licht die wichtigste Rolle, um einen SCO zu erzielen. Im Folgenden soll auf beide Einflüsse eingegangen werden.

1.1 Der thermische Spin-Crossover

Bei einem thermischen Spin-Crossover liegt ein Komplex im LS-Zustand vor und geht ab einer bestimmten Temperatur in den HS-Zustand über. In Abb. 1.2 sind beide Zustände dargestellt.^[14]

Der Spin-Crossover ist ein molekulares Phänomen und kann thermodynamisch erklärt werden. Unter ihm versteht man einen Elektronentransfer begleitet von einem Spinflip.

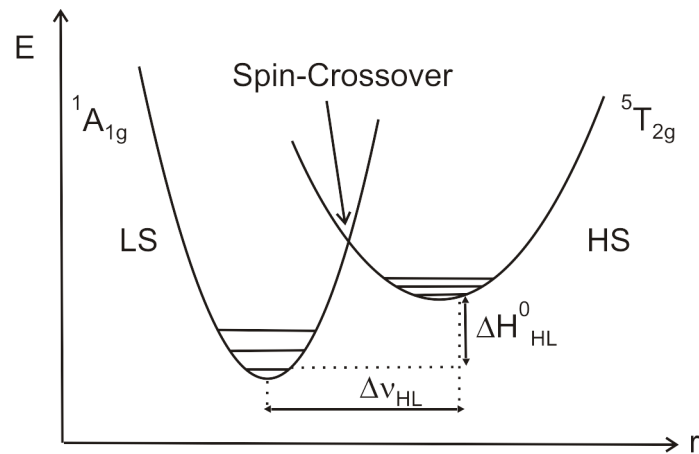


Abb. 1.2: LS und HS bei Fe(II) im oktaedrischen Ligandenfeld.

Voraussetzung für einen SCO ist, dass der LS-Zustand eine niedrigere Enthalpie besitzt als der HS-Zustand. Bei kleinen Temperaturen ist demzufolge der LS-Zustand stabiler, und der SCO ist ein endothermer Prozess.^[14]

$$\Delta H_{HL} = H_{HS} - H_{LS} > 0 \quad \text{Gl. 1}$$

Die Entropie des HS-Zustandes ist größer als die des LS-Zustands.

$$\Delta S_{HL} = S_{HS} - S_{LS} > 0 \quad \text{Gl. 2}$$

Ab einer bestimmten Temperatur ist die HS-Konfiguration thermodynamisch stabiler, da der Term $T \cdot \Delta S$ den Enthalpieverlust überwindet.^[14]

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad \text{Gl. 3}$$

Der Spin-Crossover ist demnach ein entropiegetriebener Prozess. Die Entropiezunahme beim Übergang von LS zu HS setzt sich aus zwei Anteilen zusammen. Der vibronische Anteil spielt eine größere Rolle. Er steigt an, da infolge der Vergrößerung des Metall-Ligand-Abstandes die Zustandsdichte der Schwingungsniveaus zunimmt. Der elektronische Anteil ist auf eine höhere Spin- und Bahnentartung zurückzuführen.

Es gibt viele Methoden, einen thermischen SCO nachzuweisen. Häufig angewendet werden temperaturabhängige Suszeptibilitätsmessungen oder UV-Vis-Messungen. Beide zeigen eine Änderung beim SCO, da sich sowohl die Anzahl der ungepaarten Elektronen als auch der Abstand zwischen den e_g - und den t_{2g} -Orbitalen (der Ligandenfeldparameter $10 Dq$) ändert. Andere Messmethoden sind die Mößbauer-spektroskopie, FTIR-Raman-Messungen oder Röntgenstreuung.

1. Einleitung

Erstmals wurde 1931 von L. Cambi und L. Szegő^[25] beobachtet, dass einige Übergangsmetallkomplexe in zwei verschiedenen Konfigurationen vorliegen können. Heutzutage ist eine Vielzahl von Komplexen bekannt, die einen thermischen SCO zeigen. Lange Zeit war es ein großes Problem, dass alle bekannten Komplexe nur bei sehr kleinen Temperaturen einen SCO eingingen. Erst durch die Entdeckung, dass sich vor allem durch die Wahl der Liganden die Übergangstemperatur beeinflussen lässt, war es möglich, Komplexe mit einem thermischen SCO bei Raumtemperatur (RT) zu synthetisieren.

O. Kahn und C. J. Martinez^[1] ist es gelungen, durch geeignete Wahl der Substituenten und Gegenionen und unter Verwendung einer Polymermatrix einen SCO bei RT mit dem Fe(II)-Komplex $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_{1.7}(\text{BF}_4)_{0.3}$ (**1**) (trz: Triazol) zu erzeugen.

In Abb. 1.3 ist die Transmission bei 520 nm in Abhängigkeit der Temperatur gezeigt. Die Veränderung des UV-Vis-Spektrums ist auf den Spin-Crossover von LS zu HS zurückzuführen.

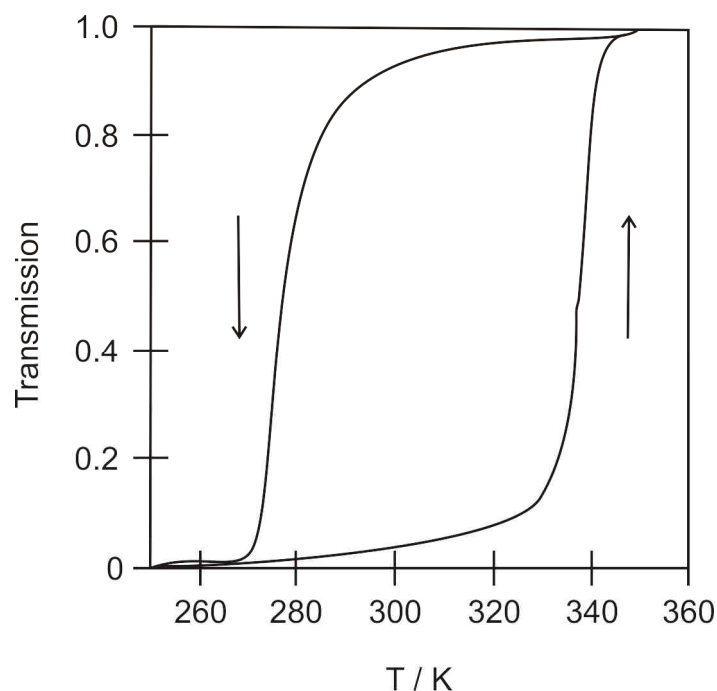


Abb. 1.3: Thermischer SCO von $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_{1.7}(\text{BF}_4)_{0.3}$ (**1**) in einer Polymermatrix mit Hysterese. Dargestellt ist die Transmission bei 520 nm in Abhängigkeit der Temperatur.^[1]

Es fällt auf, dass der SCO beim Aufheizprozess bei höherer Temperatur ($T_{c\uparrow} \sim 330$ K) erfolgt als beim Abkühlprozess ($T_{c\downarrow} \sim 280$ K). Die Übergangstemperatur T_c ist so definiert, dass bei dieser Temperatur 50 % LS und 50 % HS vorliegen.

Den Effekt, dass der thermische SCO beim Aufheizen und Abkühlen bei verschiedenen Temperaturen erfolgt, bezeichnet man als Hysterese ($T_{c\uparrow} \neq T_{c\downarrow}$). Der SCO ist zwar ein molekulares Phänomen, die Hysterese hingegen kommt durch kooperative Effekte (intermolekulare Wechselwirkungen über das Kristallgitter) zustande.^[8]

Gerade im Hinblick auf eine mögliche Anwendung als Speichermedium ist das Auftreten einer Hysterese wichtig, ja sogar entscheidend, da erst durch sie das Speichern von Informationen möglich ist. Zwischen den beiden Temperaturen, $T_{c\uparrow}$ und $T_{c\downarrow}$, hängt der Zustand des Systems von der gespeicherten Information ab.^[8]

Für die praktische Anwendung ist es unerlässlich, dass bei RT gearbeitet werden kann. Im Optimalfall, wie in Abb. 1.3, fällt 300 K in die Mitte der Hystereseschleife.

Weitere Anforderungen im Hinblick auf eine potentielle Anwendung sind neben der Hysterese, dass der Übergang abrupt erfolgt und die Hysterese eine Breite von mindestens 50 K zeigt.

Beide Zustände müssen gut voneinander unterscheidbar sein (optisch oder magnetisch). Der Komplex muss chemisch inert sein.^[8]

1.2 Der LIESST-Effekt: Light Induced Excited Spin State Trapping

Unter dem LIESST-Effekt versteht man das Phänomen, dass einige Übergangsmetallkomplexe durch optische Anregung der Metall-d-Orbitale einen SCO von LS \rightarrow HS bzw. von HS \rightarrow LS (inverser LIESST-Effekt) zeigen.

1985 haben S. Decurtins *et al.*^{[19], [26]} einen lichtinduzierten LS ($^1A_{1g}$) \rightarrow HS ($^5T_{2g}$)-Übergang bei 8 K bei den Fe(II)-Komplexen $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ (**2**)^{[27], [28]} (ptz: 1-Propyl-tetrazol) und $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$ (**3**)^{[29], [30]} (2-pic: 2-(Aminomethyl)pyridin) beobachtet und diese Entdeckung LIESST-Effekt genannt.

Es war bereits bekannt, dass **2** bei 130 K (mit Hysterese)^[28] und **3** bei 120 K (ohne Hysterese)^[30] einen thermischen SCO eingeht.

Die Belichtung des LS-Komplexes unterhalb von 50 K mit grünem Licht ($\lambda = 514.5 \text{ nm}$) hat zu einer Farbänderung der Probe von blau zu farblos geführt.^[14]

Durch das grüne Licht wird der spinerlaubte $^1A_{1g} \rightarrow ^1T_{1g}$ -Übergang angeregt (Abb. 1.4). Trotz der geringen Lebensdauer (9 ns) dieses angeregten Zustandes besteht eine, wenn auch geringe, Wahrscheinlichkeit, dass durch zweifaches Inter-system Crossing der $^3T_{1g}$ -Zustand erreicht wird, der entweder in den LS-Grundzustand oder aber in den $^5T_{2g}$ (HS)-Zustand übergehen kann. Der Übergang

1. Einleitung

${}^5T_{2g} \rightarrow {}^1A_{1g}$ ist verboten (k_{HL} ist sehr klein), so dass das System bei 50 K durch ständiges Einstrahlen von Licht nahezu quantitativ in den HS-Zustand überführt werden kann. Oberhalb von 50 K kommt es sofort zur thermischen Deaktivierung.

Bestrahlen des HS-Zustands mit rotem Licht ($\lambda = 820$ nm), inverser LIESST-Effekt, führt erneut nach zweifachem Intersystem Crossing zum ${}^3T_{1g}$ -Zustand, vom dem aus das System in den Grundzustand (LS) zurückkehren kann.

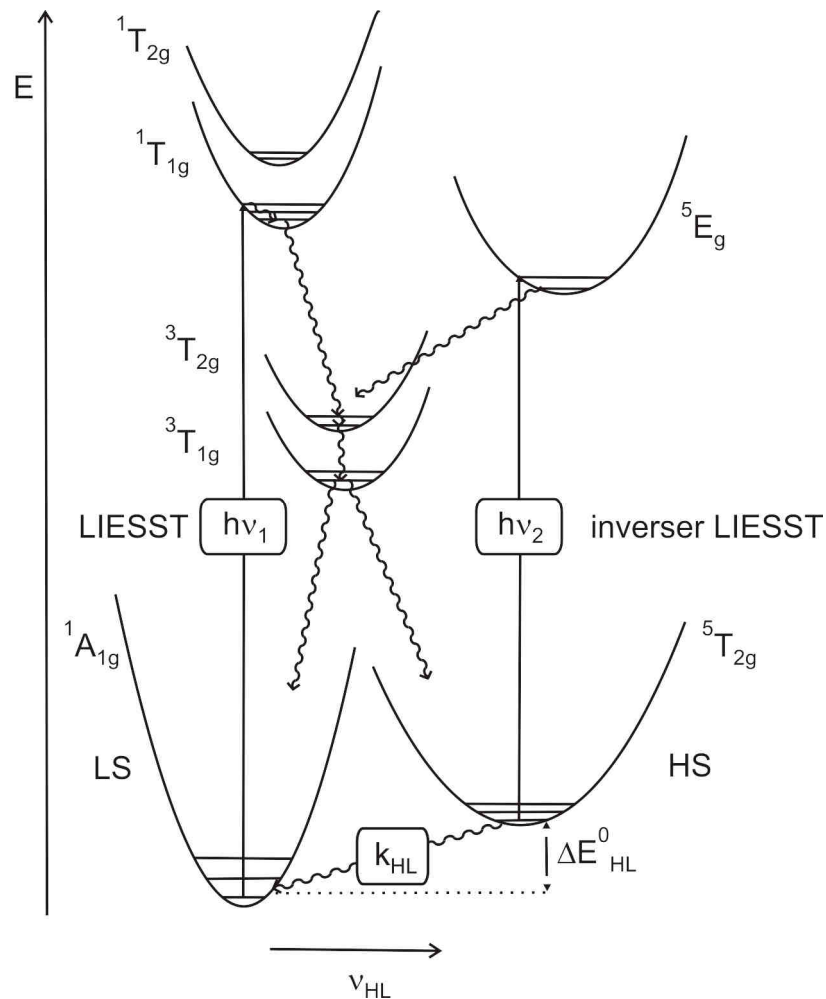


Abb. 1.4: Schematische Darstellung des LIESST-Effekts am Beispiel eines oktaedrischen Fe(II)-Komplexes.^[14]

Der LIESST-Effekt ist bis jetzt nur bei Fe(II)- und seit kürzerem auch bei Fe(III)-Komplexen^[31] bekannt. Es ist nach wie vor ein Problem, dass dieser Effekt nur bei sehr kleinen Temperaturen hervorgerufen werden kann.

Genau wie beim thermischen SCO ist es mittlerweile durch die Variation der Liganden gelungen, den LIESST-Effekt bei immer höheren Temperaturen durchzuführen. Die höchste Temperatur, die bisher erreicht wurde, beträgt 130 K.^{[32], [33]}

Die Anregung durch Licht hat gegenüber dem thermischen SCO mehrere Vorteile.^[34] Der SCO ist schneller und leichter zu erzeugen als durch thermische Anregung. Die Moleküle sind im festen Zustand individuell adressierbar.

Auch die kurze Ansprechzeit des Systems (Größenordnung von Pikosekunden), die Photostabilität über viele Zyklen und die hohe Speicherkapazität, da der LIESST-Effekt molekularer Natur ist, sind von Vorteil.^[35]

1.3 Der LD-LISC-Effekt: Ligand Driven Light Induced Spin-Crossover

Der LD-LISC kommt durch das Zusammenspiel eines SCO-Metallions und eines oder mehrerer photoaktiver Liganden zustande^[36] und wurde das erste Mal 1994 von C. Roux *et al.* bei 90 K und 1996 bei 140 K in einem Celluloseacetatpolymerfilm beobachtet.^{[37], [38]} Allerdings wurde der Effekt nicht quantifiziert und war sehr gering. Das optische Schalten des Liganden induziert hierbei eine Änderung in der elektronischen Umgebung des Metalls.^{[34], [39]} Im Gegensatz zum LIESST-Effekt kommt es nicht zu einer Anregung der Metall-d-Orbitale sondern zu einer Anregung des Liganden, die eine Änderung seiner Konfiguration bewirkt.

Bei einigen Übergangsmetallkomplexen existiert ein Temperaturbereich, in dem diese Konfigurationsänderung einen SCO induziert.^[36]

Ein geeigneter Ligand für den LD-LISC ist 4-Styrylpyridin (**4**).^{[37], [38], [40], [41]}

J. S. Kolb *et al.*^[36] haben den in Abb. 1.5 gezeigten Komplex $[\text{Fe}(\text{4-stpy})_4(\text{NCSe})_2]$ (**5**) (4-stpy: 4-Styrylpyridin (**4**)) synthetisiert.^[37]

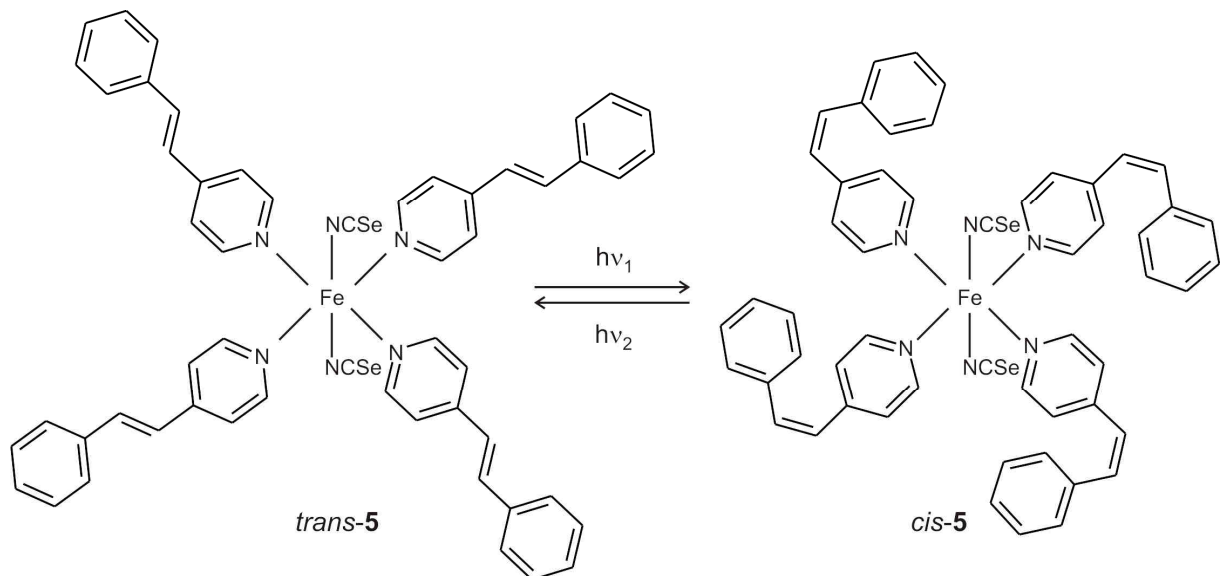


Abb. 1.5: SCO-Komplex mit photoschaltbaren Liganden.^[36]

Cis-5 liegt über den ganzen Temperaturbereich in der HS-Konfiguration vor. *Trans-5* jedoch zeigt bei 163 K einen thermischen SCO von LS \rightarrow HS. Grundsätzlich sollte einer der beiden isomeren Komplexe einen thermischen SCO eingehen.^[34]

Isomerisiert man demnach den Komplex unterhalb von 163 K, so sollte die Änderung in der Ligandkonfiguration von einem SCO begleitet werden.

In Abb. 1.6 ist die Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität der beiden Isomere gezeigt, die sich im Falle eines SCO stark ändert.

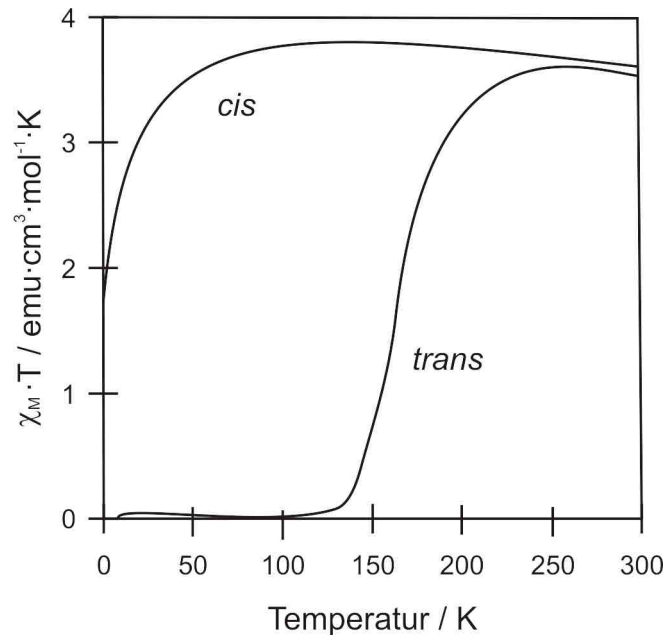


Abb. 1.6: Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität der beiden Isomere von **5**.^[36]

Ein ligandinduzierter SCO wurde auch bei Fe(III)-Komplexen gefunden.^[41]

Man kennt aber auch Systeme, die einen LD-LISC bei RT zeigen.^[40] Der Fe(II)-Komplex $[\text{Fe}(\textit{trans}\text{-msbpy})_2(\text{NCS})_2]$ (**6**) (*trans*-msbpy: 4-Methyl-4'-*trans*-styryl-2,2'-bipyridin) (Abb. 1.7) zeigt einen graduellen SCO zwischen 264 und 380 K. Bei RT (293 K) ist der Komplex nahezu diamagnetisch.

Die Erhöhung der Übergangstemperatur kommt durch eine stärkere Metall \rightarrow Ligand-Rückbindung zustande.

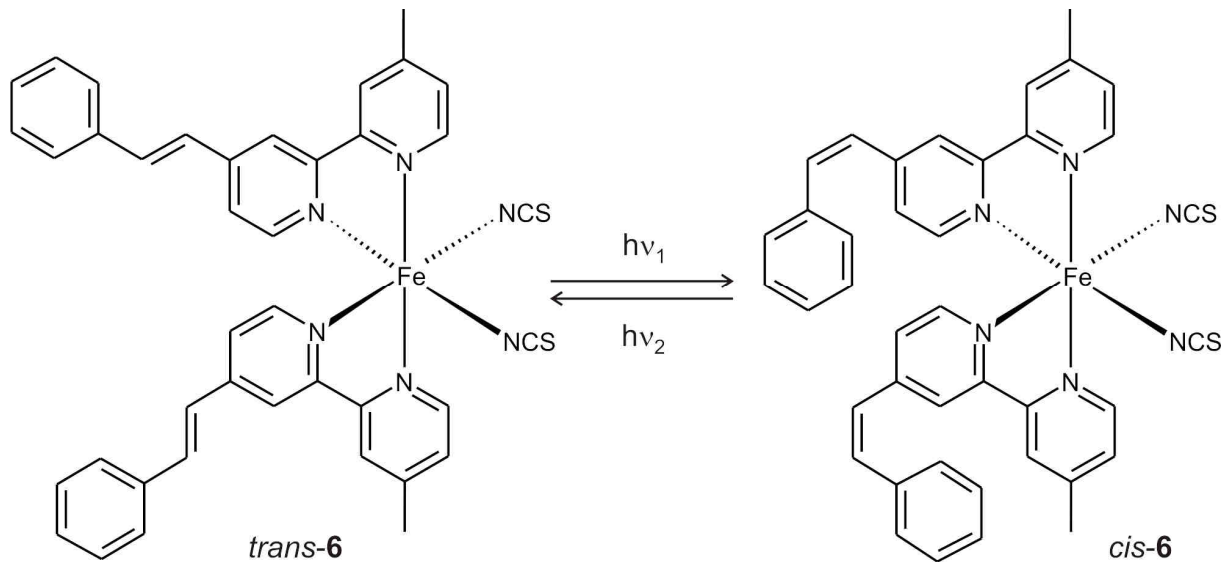


Abb. 1.7: Fe(II)-Komplex $[\text{Fe}(\textit{trans}\text{-msbpy})_2(\text{NCS})_2]$ (**6**) mit SCO bei RT.^[40]

Bei Belichtung einer Lösung des Komplexes in Acetonitril mit UV-Licht wird ein partieller Anstieg der Magnetisierung beobachtet, der auf die Bildung des paramagnetischen *cis*-Komplexes von **6** zurückzuführen ist und nicht quantifiziert wurde. Auch die Reversibilität dieses Effektes bleibt noch zu testen.

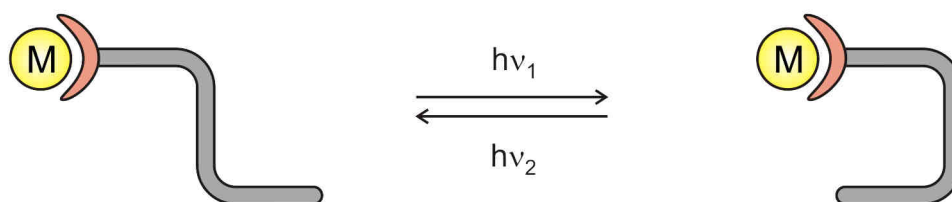
Der LD-LISC hat gegenüber dem LIESST-Effekt den entscheidenden Vorteil, dass die isomeren Spezies eine wesentlich höhere Lebenszeit haben und dass höhere Temperaturen erreicht werden können.^[34] Der intrinsische LIESST-Effekt kann nur quantitativ bei sehr kleinen Temperaturen beobachtet werden.^{[6], [13], [19]}

2. Aufgabenstellung

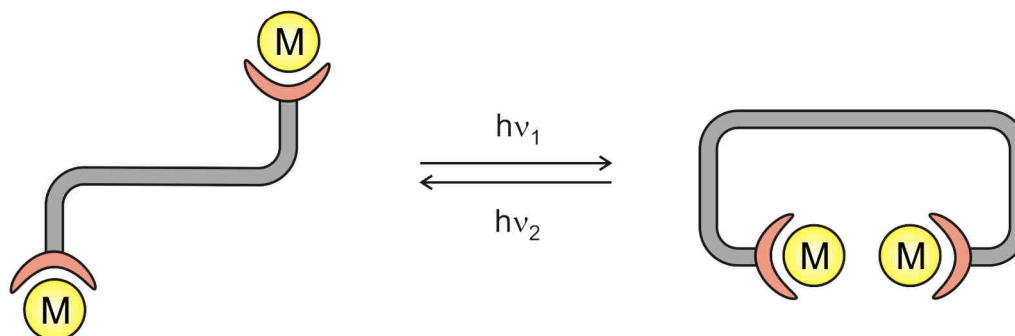
Im Rahmen dieser Arbeit sollte der ligandgetriebene lichtinduzierte Spin-Crossover (LD-LISC) in Einzelmolekülen bei Raumtemperatur mit Hilfe einer neuen Strategie realisiert werden.

Bei der Verwendung photoschaltbarer Liganden, die durch eine photochemische Reaktion den Spinzustand eines Übergangsmetalls verändern sollen, sind mehrere Ansätze denkbar (Abb. 2.1).

a) Schalten der Ligandenfeldstärke



b) Schalten der antiferromagnetischen Kopplung



c) Schalten der Koordinationszahl

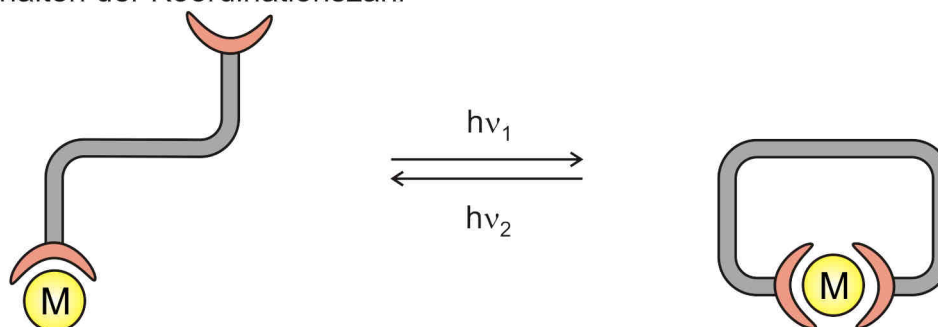


Abb. 2.1: Konzepte zur Realisierung des LD-LISC.

Bei Konzept a) werden z. B. mononukleare Eisenkomplexe eingesetzt, die sich an der Grenze zwischen high-Spin und low-Spin befinden. Durch Isomerisierung des Liganden wird das von ihm erzeugte Ligandenfeld derart verändert, dass sich der elektronische Grundzustand des Übergangsmetalls ändert und es zum Spin-

2. Aufgabenstellung

Crossover kommt.^{[36], [37], [38]} Alle literaturbekannten Systeme setzen voraus, dass eines der Isomere einen thermischen Spin-Crossover durchläuft.

Bei Ansatz b) soll der Abstand zweier Metallatome durch die Isomerisierung eines Brückenliganden verändert werden, so dass die magnetische Kopplung dieser Metallzentren beeinflusst werden kann.

Bei Ansatz c) soll eine Veränderung der Koordinationszahl zum Spin-Crossover führen, d. h. der Ligand besitzt in beiden Konfigurationen unterschiedliche Bindungsaffinitäten bzw. ändert seine Zähigkeit. Im Gegensatz zu Ansatz a) müssen die Isomere keinen thermischen Spin-Crossover zeigen, was die Anwendung bei RT erleichtert.

In dieser Arbeit soll Ansatz c) verfolgt werden, der bei der Verwendung von Nickel (II) als Zentralion vielversprechend erscheint, da bekannt ist, dass die Elektronenkonfiguration von Ni(II) von der Anzahl der Liganden abhängt (Abb. 2.2).^{[42], [43], [44]}

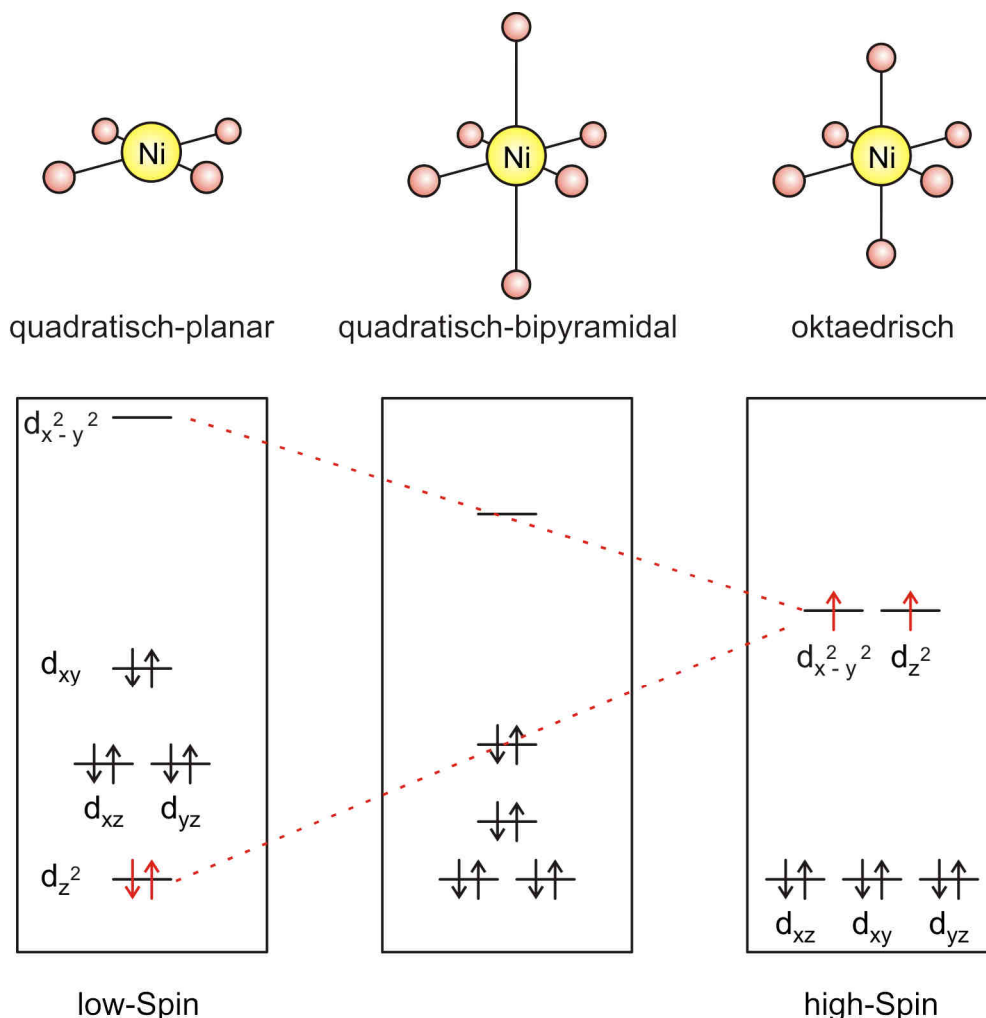


Abb. 2.2: Spinzustand von Ni(II) in Abhängigkeit der Koordinationszahl.

2. Aufgabenstellung

Befindet sich Nickel (II) in einem quadratisch-planaren Ligandenfeld, so ist die LS-Konfiguration mit der Spinquantenzahl $S = 0$ am Stabilsten und der Komplex ist diamagnetisch.

Bei Addition zweier Liganden in Richtung der z-Achse nimmt die Energie des d_{z^2} -Orbitals zu, die des $d_{x^2-y^2}$ -Orbitals ab.

Im oktaedrischen Ligandenfeld liegt Nickel in der HS-Konfiguration mit zwei ungepaarten Elektronen im $d_{x^2-y^2}$ - und d_{z^2} -Orbital ($S = 1$) vor. Oktaedrische Nickel(II)-komplexe sind demnach paramagnetisch.

Gelingt es, einen Liganden durch eine photochemische Isomerisierung so in seiner Bindungsfähigkeit zu beeinflussen, dass er nur in einer Konfiguration an Nickel(II) koordinieren kann, so sollte es möglich sein, die Koordinationszahl und damit den Spinzustand des Nickels photochemisch zu schalten.

In dieser Arbeit soll der SCO von Nickelkomplexen untersucht werden, auch wenn nahezu alle in der Literatur bekannten Beispiele auf Eisen(II)- bzw. Eisen(III)-komplexen basieren.

Der Vorteil von Nickel besteht darin, dass Nickel(II)komplexe sehr stabil sind und nicht durch Luftsauerstoff oxidiert werden.

Höhere Übergangsmetalle kommen als SCO-Materialien nicht in Frage, da bei ihnen die Ligandenfeldaufspaltung immer größer als die Spinpaarungsenergie ist, was ihre Tendenz zu LS-Komplexen erklärt.

Als Nickelkomplex sollen Nickel(II)porphyrine zum Einsatz kommen, in denen sich Nickel in einem quadratisch-planaren Ligandenfeld befindet.

Der Einsatz von Azopyridinen als photoschaltbare, axiale Liganden bietet sich an, da die Geometrie des Liganden durch die *cis-trans*-Isomerisierung verändert werden kann. Diese sollen nun so modifiziert werden, dass sie nur noch in einer Konfiguration als Ligand an das Nickelporphyrin binden können.

Zum ligandgetriebenen SCO wurden in der Literatur bisher hauptsächlich Pyridylstilbene^{[36], [37], [38], [40], [41]} eingesetzt. Azobenzole und ihre Derivate haben jedoch gegenüber Stilbenen mehrere Vorteile. Es kommt nicht zu photochemischen Nebenreaktionen wie der Umlagerung zum Phenanthren (**7**) und der [2+2]-Cycloaddition, wie sie von Stilben (**8**) bekannt sind.

2. Aufgabenstellung

Zunächst soll das Verhalten von Nickelporphyrinen gegenüber stickstoffhaltigen Liganden untersucht werden, bevor es zum Einsatz photoschaltbarer Liganden kommt. Hierbei sind besonders die Komplexbildung und der Nachweis der magnetischen Eigenschaften mittels Suszeptibilitätsmessungen von Interesse.

Zur Bestimmung der Assoziationskonstanten sollen UV- und NMR-Titrationsen durchgeführt werden und mit denen der Zinkporphyrine verglichen werden. Auch sollen die Stöchiometrie der Komplexe und die jeweiligen elektronischen Eigenschaften der Spezies untersucht werden.

Außerdem sollen zwei Ansätze verfolgt werden, um den LD-LISC mit Nickel(II)-porphyrinen zu realisieren. Beim ersten sollen Ligand und Porphyrin nicht miteinander verbunden werden (freie Liganden, Kap. 4), beim zweiten sollen beide über einen Linker kovalent verknüpft werden („Henkelmoleküle“, Kap. 5).

Geeignete Liganden und „Henkelmoleküle“ sollen synthetisiert, vollständig charakterisiert und hinsichtlich des Schaltverhaltens untersucht werden. Der Einfluss verschiedenster Substituenten auf die *cis-trans*-Isomerisierung und auf die Stabilität der *cis*-Isomere (auch in Anwesenheit des Porphyrins) bleibt zu testen. Die Koordinationsfähigkeit der beiden Isomere an das Nickelporphyrin und damit ihre Eignung als SCO-Liganden soll NMR-spektroskopisch untersucht werden.

3. Untersuchung von Nickel- und Zinkporphyrinen mit stickstoffhaltigen Liganden

Bevor die Komplexbildung von photoschaltbaren Azopyridinen mit Nickelporphyrinen betrachtet wird, soll zunächst das Verhalten verschiedener Porphyrine mit Pyridin (**9**) bzw. Piperidin (**10**) als Ligand untersucht werden.

Der Vorteil ist, dass beide Liganden als deuterierte Lösungsmittel erhältlich sind und nicht oberhalb von 300 nm absorbieren, d. h. sowohl in der NMR- als auch in der UV-Spektroskopie können beide in sehr großem Überschuss eingesetzt werden.

Dieses ist mit Azopyridinen aufgrund von Löslichkeitsproblemen bzw. Überlagerungen der Übergänge im UV-Spektrum nicht möglich.

Mit Pyridin (**9**) bzw. Piperidin (**10**) kann nur ein ligandgetriebener und kein licht-induzierter Spin-Crossover erreicht werden, dennoch eignet sich das System zur Bestimmung der magnetischen Eigenschaften und der Assoziationskonstanten.

Besonders die erhaltenen Konstanten für Pyridin (**9**) sollten sich nicht wesentlich von denen der Phenylazopyridine unterscheiden und sich daher zur Einschätzung der photoschaltbaren Liganden eignen.

Auch soll der Einfluss des Lösungsmittels und der Substituenten auf die Assoziationskonstanten untersucht werden, um für den Einsatz der photoschaltbaren Liganden die optimalen Versuchsbedingungen zu bestimmen.

Mit Zink als Zentralatom kann kein Spin-Crossover induziert werden, da es eine abgeschlossene Elektronenkonfiguration besitzt. Dennoch kann ein Vergleich der optischen Eigenschaften zur Überprüfung der Vorgehensweise bei der Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten hilfreich sein.

Auch lässt sich das Konzept des photoschaltbaren Liganden, der nur in einer Konfiguration ans Zentralion bindet, sowohl mit Nickel- als auch mit Zinkporphyrinen umsetzen. Bei beiden wird eine Änderung der optischen Eigenschaften erwartet, die im Falle des Nickels zusätzlich von einer Änderung der magnetischen Eigenschaften begleitet wird.

3.1 Porphyrine

3.1.1 Historische Entwicklung

Unter Porphyrinen versteht man 16-gliedrige, mesomeriestabilisierte Ringsysteme, die im einfachsten Fall, dem Porphyrin (**11**), aus vier Pyrrolringen bestehen, die über vier Methinbrücken zu einem Heteroannulen verknüpft sind (Abb. 3.1).^[45]

Von den 22 delokalisierten π -Elektronen sind 18 an dem Delokalisierungsweg gemäß der Hückelregel beteiligt.

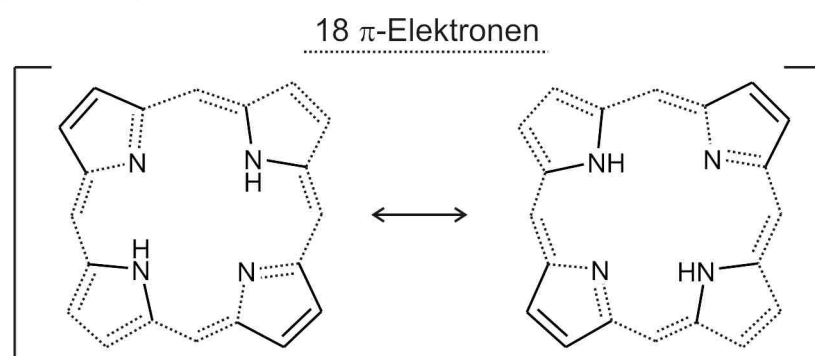


Abb. 3.1: Mesomere Grenzformeln von Porphyrin (**11**).

Bekannteste natürliche Vertreter sind das Hämoglobin (**12**), das zu 4 % aus dem β -substituierten Eisen(II)porphyrin Häm besteht, sowie das Magnesiumporphyrin Chlorophyll (**13**). Bei Vitamin B₁₂ (**14**) handelt es sich um ein Kobalt(III)chlorin, formal ein Reduktionsprodukt eines Porphyrins.

Je nach Position der Substituenten trifft man eine Einteilung in *meso*- und β -substituierte Porphyrine (Abb. 3.2).^[46]

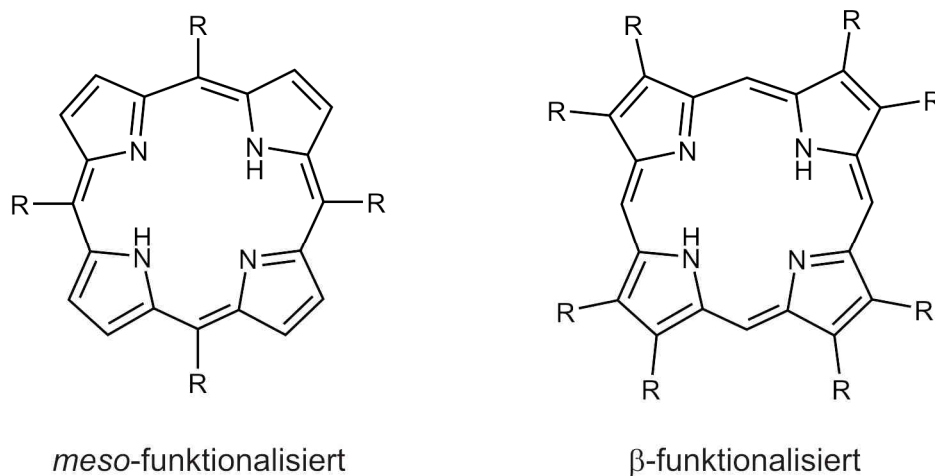


Abb. 3.2: Einteilung von Porphyrinen je nach Substitutionsmuster.

Alle natürlich vorkommenden Porphyrine sind β -funktionalisiert.

3. Untersuchung von Nickel- und Zinkporphyrinen mit stickstoffhaltigen Liganden

Meso-funktionalisierte Porphyrine haben jedoch den Vorteil, dass sie synthetisch viel leichter zugänglich sind und in einer Eintopf-Synthese aus Pyrrol (**15**) und einem funktionalisierten Aldehyd dargestellt werden können.

Auch die Variation des Restes R in Abb. 3.2 reicht von einem Alkyl- und Arylrest bis hin zu einem heterocyclischen oder metallorganischen Rest. Es können auch zwei Porphyrine über die *meso*-Position miteinander verknüpft werden.

Entwickelt wurde die synthetische Darstellung *meso*-funktionalisierter Porphyrine von P. Rothmund.^[47] Er konnte Porphyrin (**11**) in 0.9 % Ausbeute ausgehend von Formaldehyd (**16**) und Pyrrol (**15**) unter erhöhtem Druck darstellen (Abb. 3.3).^[48]

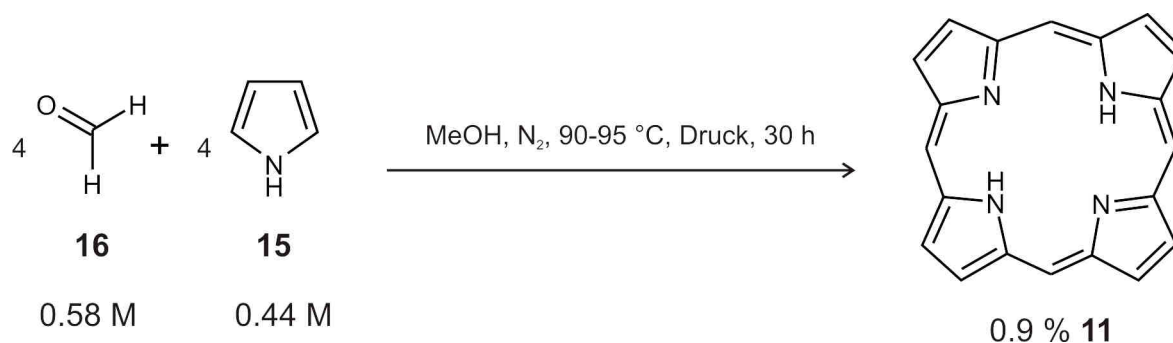


Abb. 3.3: Porphyrinsynthese nach Rothmund.

Bei dieser Reaktionsführung entsteht in 10-20 % Ausbeute ein weiteres Produkt, das später als Chlorin (**17**) identifiziert werden konnte^{[49], [50], [51]} und mittels Oxidation ins Porphyrin überführt werden kann (Abb. 3.4).^{[52], [53]}

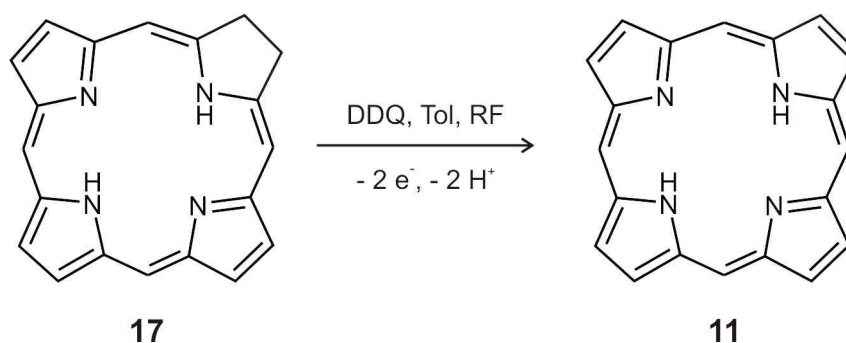


Abb. 3.4: Oxidation des Chlorins **17** zum Porphyrin **11**.

1941 verbesserte P. Rothmund die Ausbeute bei der Darstellung von 5,10,15,20-Tetraphenylporphyrin (**18**) durch Erhöhung der Konzentrationen und der Temperatur auf 7.5-10 % (Abb. 3.5).^[54]

3. Untersuchung von Nickel- und Zinkporphyrinen mit stickstoffhaltigen Liganden

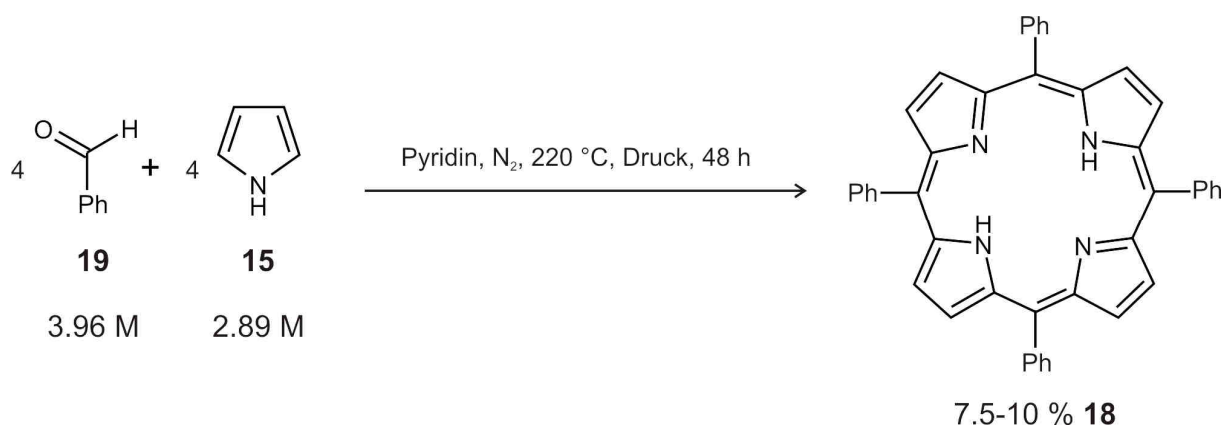


Abb. 3.5: Darstellung von **18** nach Rothmund.

Die Rothmund-Methode lässt sich zusammenfassend charakterisieren durch die Verwendung hoher Konzentrationen, die Durchführung bei hohen Temperaturen und hohem Druck und den Verzicht auf ein zusätzliches Oxidationsmittel.

Die Methode von A. D. Adler und F. R. Longo^[55] ist eine Modifizierung, die beinhaltet, dass die Kondensation in einem sauren Lösungsmittel unter Rückfluss aber bei Normaldruck durchgeführt wird. Durch Einsatz äquimolarer Mengen an Benzaldehyd (**19**) und Pyrrol (**15**) und beim Arbeiten unter Luft statt unter Stickstoffatmosphäre konnten sie die Ausbeute auf 35-40 % steigern (Abb. 3.6).^[56]

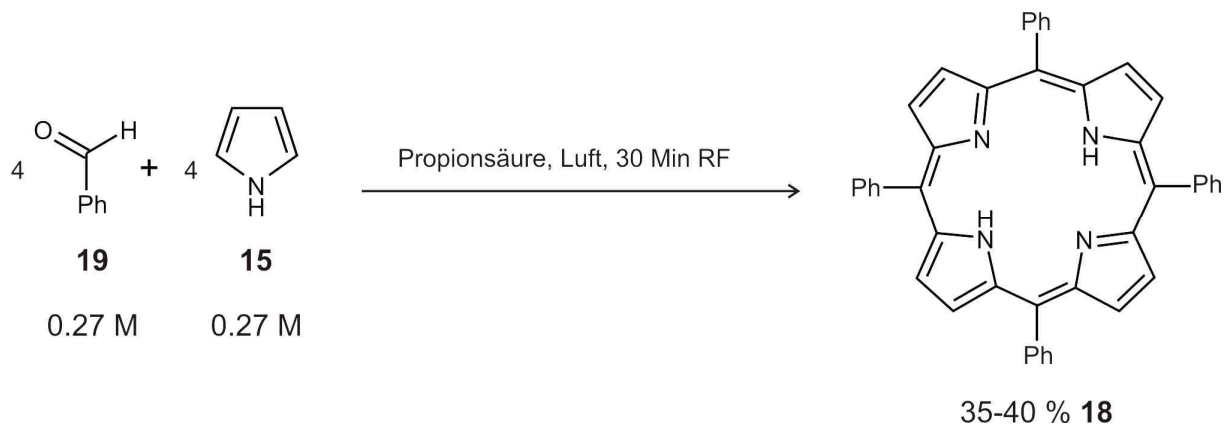


Abb. 3.6: Darstellung von **18** nach Adler und Longo.

Bei der optimierten Variante nach J. S. Lindsey^{[57], [58]} kann durch Zusatz einer Lewisäure bei RT gearbeitet werden (Abb. 3.7). Die optimale Konzentration ist hier wesentlich geringer als bei den anderen beiden Methoden.

3. Untersuchung von Nickel- und Zinkporphyrinen mit stickstoffhaltigen Liganden

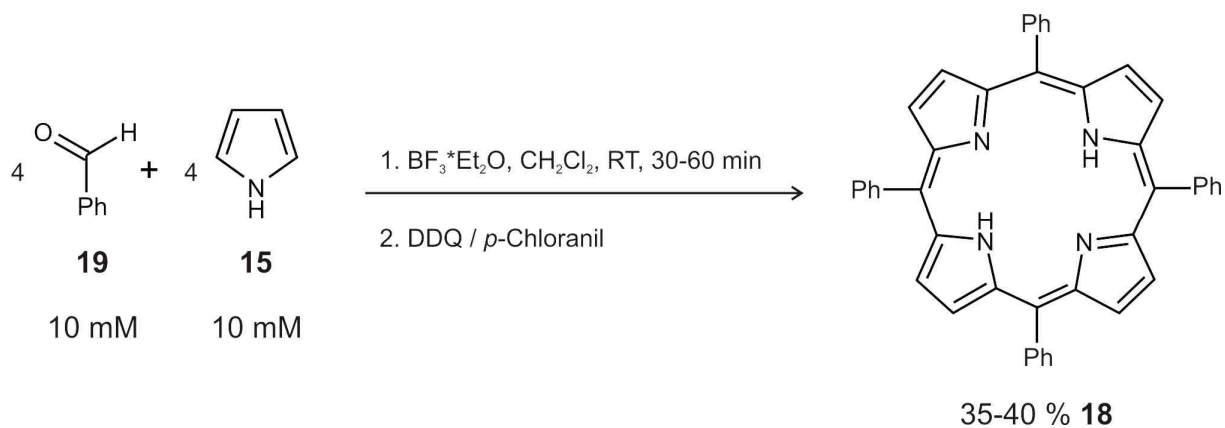


Abb. 3.7: Darstellung von **18** nach Lindsey.

Es handelt sich hierbei um eine zweistufige Synthese, bei der das im ersten Schritt entstandene Porphyrinogen durch Zusatz eines Oxidationsmittels, i. d. R. *p*-Chloranil (**20**) oder DDQ (**21**), zum Porphyrin oxidiert wird. Der Mechanismus lässt sich folgendermaßen beschreiben (Abb. 3.8):

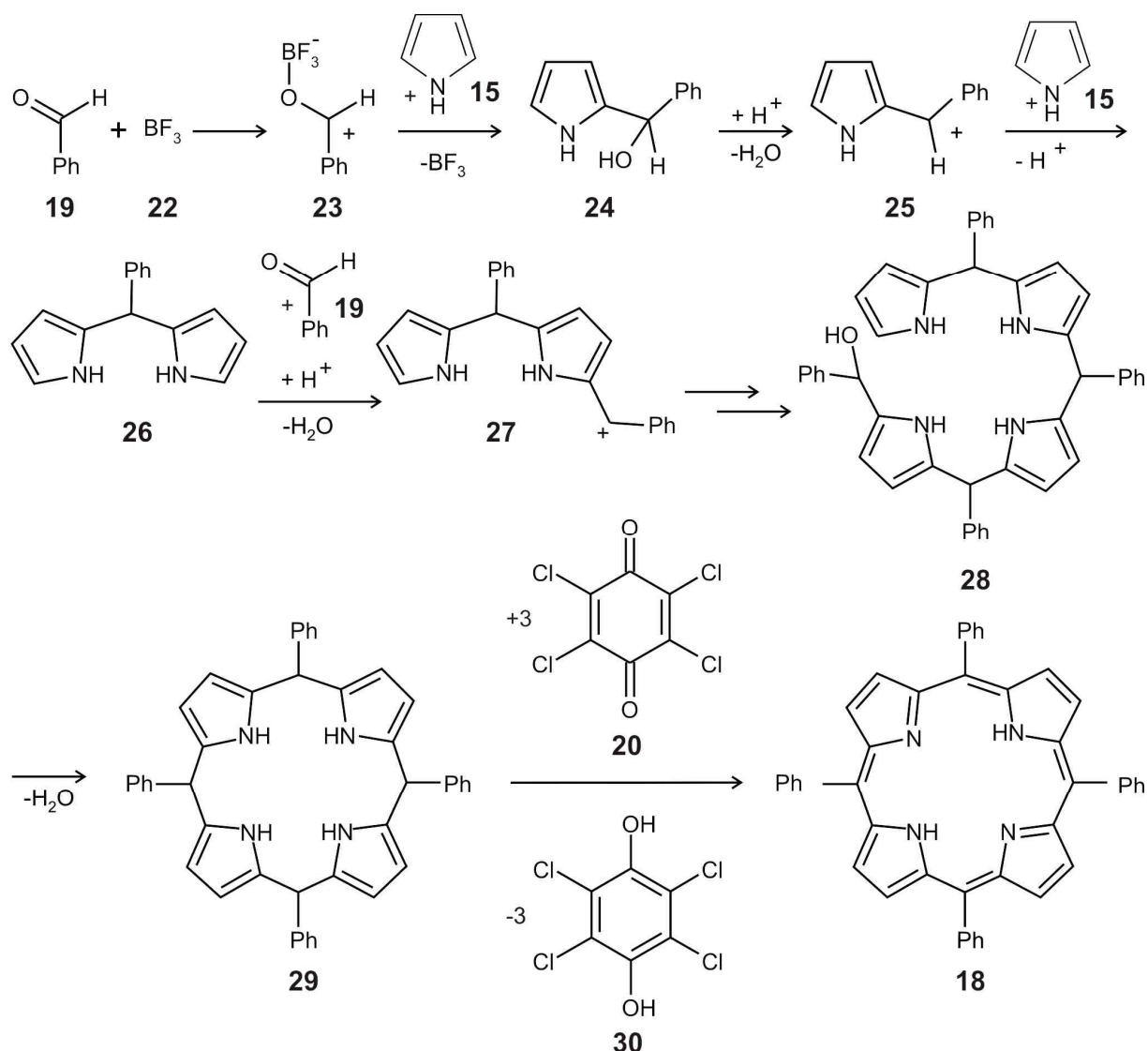


Abb. 3.8: Mechanismus der Porphyrinsynthese.

3. Untersuchung von Nickel- und Zinkporphyrinen mit stickstoffhaltigen Liganden

Der Aldehyd **19** wird durch die Lewisäure Bortrifluorid (**22**) aktiviert, so dass er von Pyrrol (**15**) nucleophil angegriffen werden kann.

Anschließende Protonierung und Dehydratisierung führt zum Carbeniumion **25**, das von einem weiteren Pyrrol (**15**) nucleophil angegriffen wird. Letztendlich kommt man nach Ringschluss von **28** zum Porphyrinogen **29**, welches anschließend mit *p*-Chloranil (**20**) zum Porphyrin **18** oxidiert werden kann.

3.1.2 Durchgeführte Synthesen

5,10,15,20-Tetraphenylporphyrin (**18**), abgekürzt TPP, wurde nach der Methode von A. D. Adler und F. R. Longo aus Pyrrol (**15**) und Benzaldehyd (**19**) in Eisessig mit Nitrobenzol als Oxidationsmittel in 21 % Ausbeute hergestellt (Abb. 3.9).^[59]

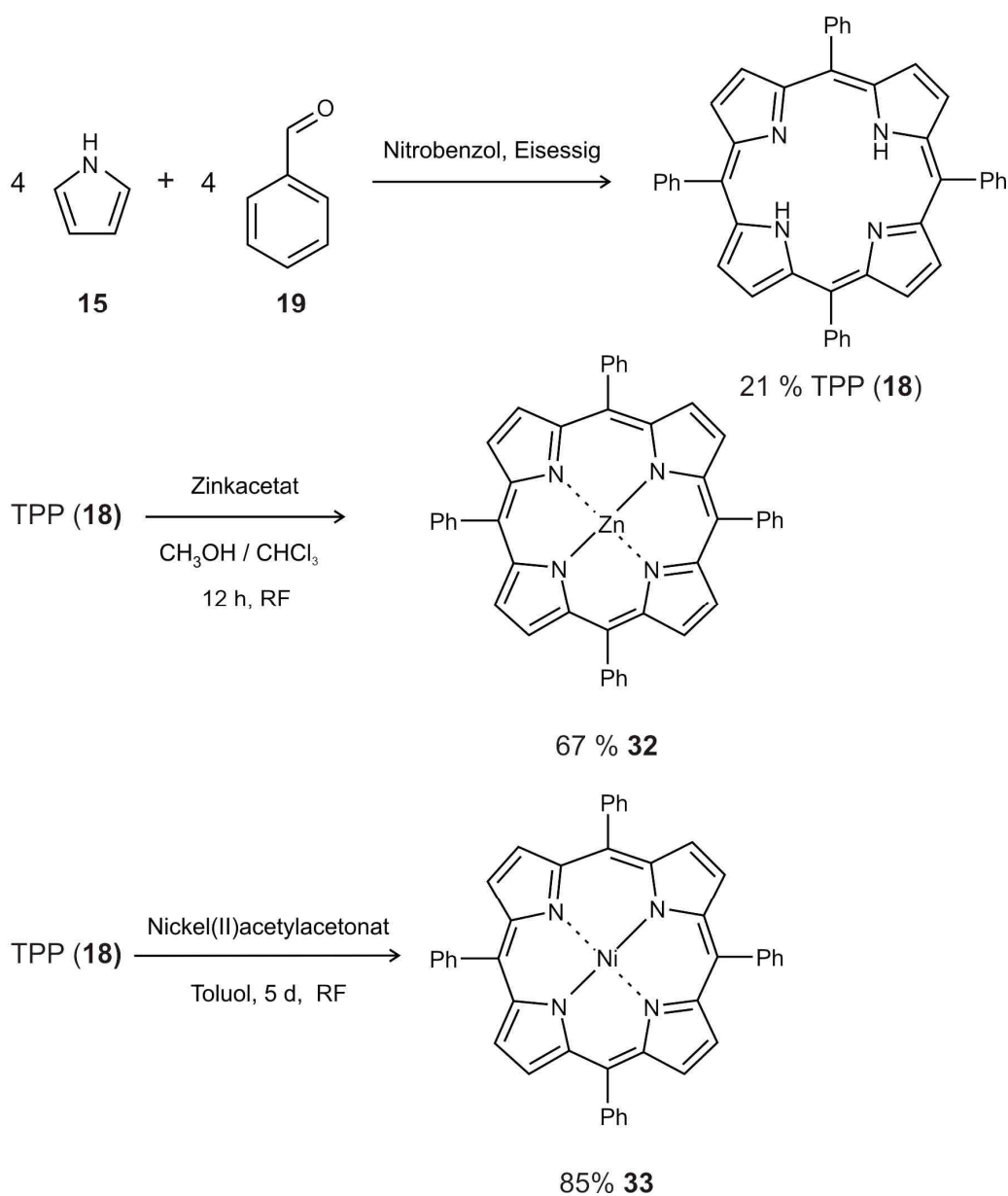


Abb. 3.9: Synthese von **32** und **33**.

3. Untersuchung von Nickel- und Zinkporphyrinen mit stickstoffhaltigen Liganden

Anschließende Umsetzung von **18** mit Zinkacetat (**31**) ergab das Zinkporphyrin **32**, abgekürzt ZnTPP, in 67 % Ausbeute.^[60]

Zur Darstellung des analogen Nickelporphyrins **33**, abgekürzt NiTPP, musste ein höher siedendes Lösungsmittel und Nickel(II)acetylacetonat (**34**) eingesetzt sowie die Reaktionszeit erhöht werden. **33** konnte in 85 % Ausbeute erhalten werden.

Zur Darstellung des elektronenärmeren, fluorierten Porphyrins **35**, abgekürzt TPPF₂₀, wurde die Methode von J. S. Lindsey gewählt (Abb. 3.10).

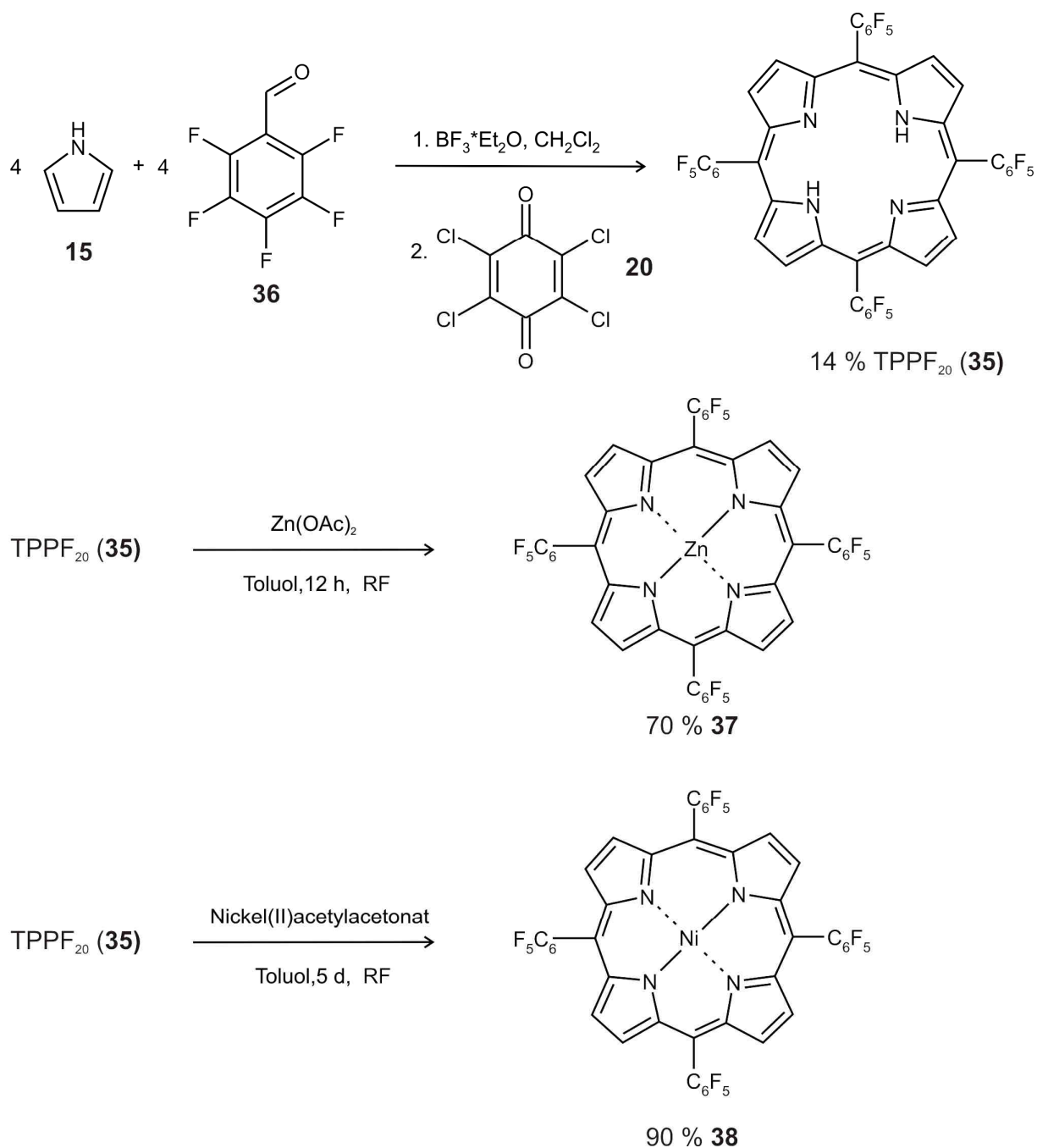


Abb. 3.10: Synthese von **37** und **38**.

3. Untersuchung von Nickel- und Zinkporphyrinen mit stickstoffhaltigen Liganden

Unter wesentlich milderer Bedingungen (Rückfluss in Dichlormethan) und unter Zusatz von Bortrifluorid (**22**) als Lewisäure konnte 5,10,15,20-Tetrakis(pentafluorphenyl)porphyrin (**35**) in 14 % Ausbeute dargestellt werden.^[61]

Anschließende Umsetzung mit den entsprechenden Metallsalzen ergab die Metallporphyrine **37** und **38** in 70 % bzw. 90 % Ausbeute.

Die fluorierten Porphyrine **37** und **38**, im Folgenden als ZnTPPF₂₀ (**37**) und NiTPPF₂₀ (**38**) abgekürzt, wurden hergestellt, da aufgrund des negativen induktiven Effektes der Fluoratome eine im Vergleich zu ZnTPP (**32**) und NiTPP (**33**) größere Assoziationskonstante mit stickstoffhaltigen Liganden zu erwarten war.

3.1.3 Vergleich von Nickel- und Zinkporphyrinen hinsichtlich der Reaktivität und der Bindungsverhältnisse

In Nickel(II)porphyrinen befindet sich Nickel als d⁸-Ion in einem quadratisch-planaren Ligandenfeld und liegt demnach im low-Spin-Zustand vor.

Zinkporphyrine sind, unabhängig vom Ligandenfeld, diamagnetisch, da Zink(II) als d¹⁰-Ion eine abgeschlossene Elektronenkonfiguration besitzt (Abb. 3.11).

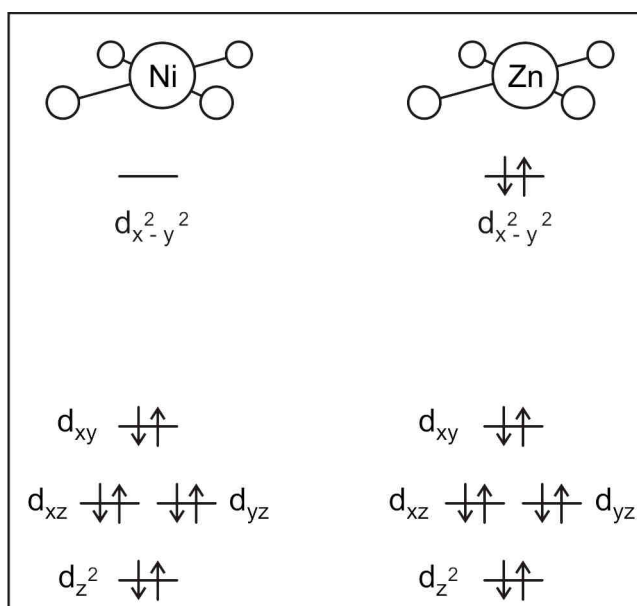


Abb. 3.11: Orbitalbesetzung im quadratisch-planaren Ligandenfeld.

Das Porphyrin wirkt hierbei als vierzähliger Chelatligand. Das Metall übt einen induktiven Effekt auf den Makrozyklus aus und bestimmt somit die chemische Reaktivität des Komplexes bzw. die biologische Funktion in den natürlich vorkommenden Porphyrinen.^[62]

Bei der Beschreibung der Metall-Ligand-Bindung werden verschiedene Grenzfälle diskutiert.^[63] Im einfachsten Fall kann die Bindung als Wechselwirkung zwischen

3. Untersuchung von Nickel- und Zinkporphyrinen mit stickstoffhaltigen Liganden

einer Lewissäure (Metallion) und einer Lewisbase (Ligand) beschrieben werden, jedoch kommt es zu solch einer reinen σ -Donor-Akzeptor-Bindung nur in den seltensten Fällen. Normalerweise spielen zusätzliche π -Wechselwirkungen eine entscheidende Rolle. Besonders elektronenarme Metalle in einer hohen Oxidationsstufe können ihre leeren d-Orbitale als π -Akzeptor zur Verfügung stellen, so dass der Ligand gleichzeitig σ - und π -Donor ist.

Elektronenreiche, späte Übergangsmetalle hingegen können ihre besetzten d-Orbitale dem Liganden zur Verfügung stellen (Metall \rightarrow Ligand π -Rückbindung).

In diesem Zusammenhang spricht man vom σ -Donor- π -Akzeptor-Synergismus, denn die Rückbindung verstärkt gleichzeitig die σ -Donorfähigkeit des Liganden.

Vergleicht man Nickel- und Zinkporphyrine, so stellt man fest, dass Zinkporphyrine wesentlich instabiler sind. Besonders in saurer Lösung kommt es schnell zur Demetallierung, da das antibindende $d_{x^2-y^2}$ -Orbital besetzt ist (Abb. 3.11).

Zink(II) als d^{10} -Ion hat eine abgeschlossene d-Schale und ist infolgedessen nicht zur Metall \rightarrow Ligand $d\pi$ - π -Rückbindung in der Lage. Die Bindung kann in diesem Fall als reine Ligand \rightarrow Metall σ -Bindung betrachtet werden.^[64]

Metalle mit d^0 - oder d^{10} -Elektronenkonfiguration induzieren im Makrozyklus die höchste Elektronendichte, da das Porphyrin in diesem Fall als Dianion betrachtet werden kann, das eine ionische Bindung zum Metall ausbildet.

In Nickelporphyrinen ist das Metall fester gebunden, da zusätzlich zur σ -Bindung die Ausbildung einer Metall \rightarrow Ligand π -Rückbindung, an der besonders die d_{xz} - und d_{yz} -Orbitale beteiligt sind, möglich ist.^{[62], [64]}

Zink(II) kann, wenn es als Zinkporphyrin vorliegt, nur noch einen weiteren Liganden binden.^[65] Von Nickel(II) in Nickelporphyrinen ist die Bindung eines weiteren bzw. zweier weiterer Liganden bekannt.^{[64], [42], [66]}

Die Assoziationskonstanten von Zinkporphyrinen gegenüber einem weiteren Liganden sind wesentlich größer als die der entsprechenden Nickelverbindungen, da die effektive Kernladung von Ni(II) infolge der Metall \rightarrow Ligand π -Rückbindung geringer als die von Zn(II) ist.

In beiden Fällen sollte die Bindung von Piperidin (**10**) stärker als die von Pyridin (**9**) sein, da Piperidin (**10**) infolge der Hybridisierung (sp^3 gegenüber sp^2 bei Pyridin (**9**)) ein stärkerer σ -Donor ist. Dies gilt jedoch nur bei Annahme einer reinen Metall \rightarrow Ligand σ -Bindung.

3.2 Spinzustände von Nickelporphyrinen in Abhängigkeit der Koordinationszahl

Abb. 3.12 zeigt die möglichen Spinzustände von Nickelporphyrinen, mit Pyridin (9) als Beispiel, in Abhängigkeit der Koordinationszahl.^[67]

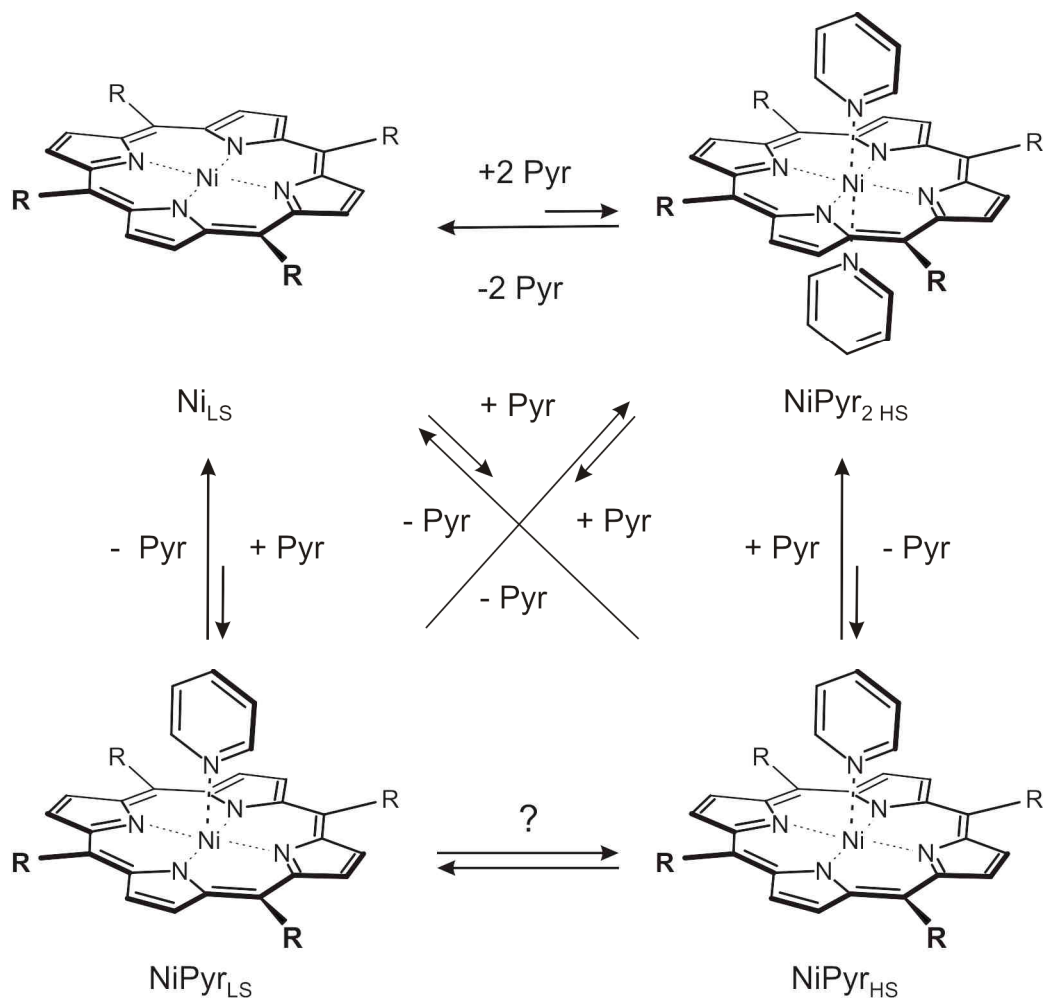


Abb. 3.12: Mögliche Gleichgewichte und Spinzustände von Nickel(II)porphyrinen mit axialen Liganden.

Nickel(II) in quadratisch-planarer Umgebung, d.h. ohne zusätzlichen Liganden, liegt als low-Spin-Komplex vor (Ni_{LS}). Bei Addition von zwei weiteren Liganden bildet sich der quadratisch-bipyramidale, bzw. in erster Näherung oktaedrische, high-Spin-Komplex (NiPyr_{2HS}).

Komplizierter wird die Situation beim quadratisch-pyramidalen Komplex, in dem fünf Koordinationsstellen des Nickels besetzt sind, denn sowohl die LS- (NiPyr_{LS}) als auch die HS-Konfiguration (NiPyr_{HS}) ist möglich. Auch ist unklar, ob NiPyr_{LS} und NiPyr_{HS} miteinander im Gleichgewicht stehen oder nur direkt aus Ni_{LS} gebildet werden können.

3. Untersuchung von Nickel- und Zinkporphyrinen mit stickstoffhaltigen Liganden

Folgende Abkürzungen für die Gleichgewichtskonstanten sind in der Literatur gebräuchlich (Abb. 3.13-3.16).

K_1 steht für die Bindung des ersten Liganden, K_2 für die des zweiten. Die Gleichgewichtskonstanten werden mit dem Zusatz „S“ versehen, wenn mit der Bindung eines Liganden ein Spin-Crossover verbunden ist. β_2 ist die Assoziationskonstante für die gleichzeitige Bindung zweier Liganden.

Abb.3.13 zeigt die direkte Bindung von zwei Liganden.

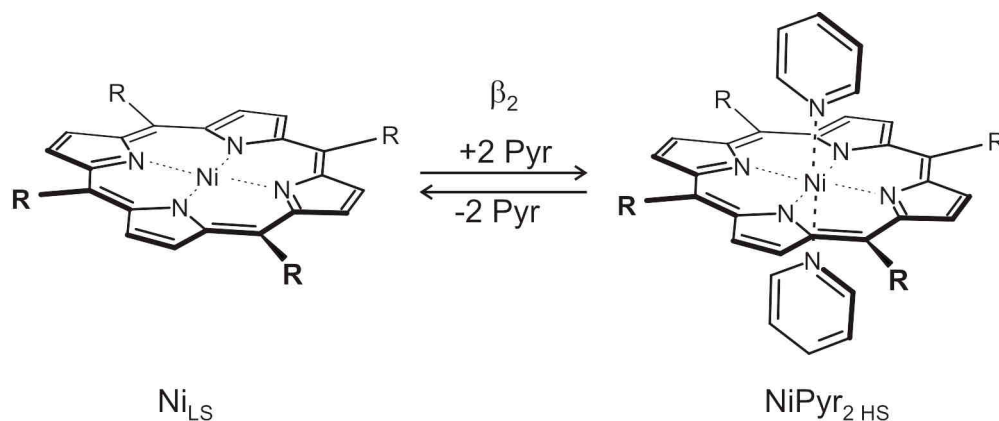


Abb. 3.13: Gleichgewichtskonstante für die direkte Bindung von zwei Liganden.

Wenn man davon ausgeht, dass der quadratisch-pyramidale Komplex diamagnetisch ist, erhält man folgende Gleichgewichtskonstanten (Abb. 3.14).

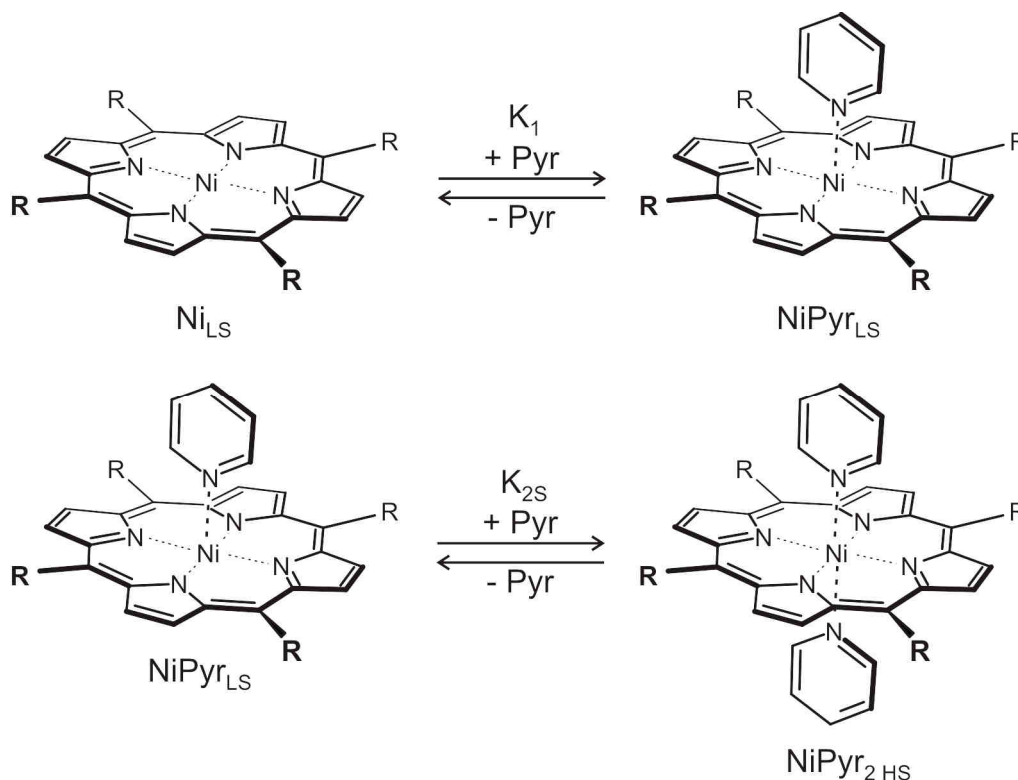


Abb. 3.14: Gleichgewichtskonstanten für den quadratisch-pyramidalen LS-Komplex.

3. Untersuchung von Nickel- und Zinkporphyrinen mit stickstoffhaltigen Liganden

Im Falle des paramagnetischen quadratisch-pyramidalen Komplexes müssen folgende Gleichgewichte betrachtet werden (Abb. 3.15).

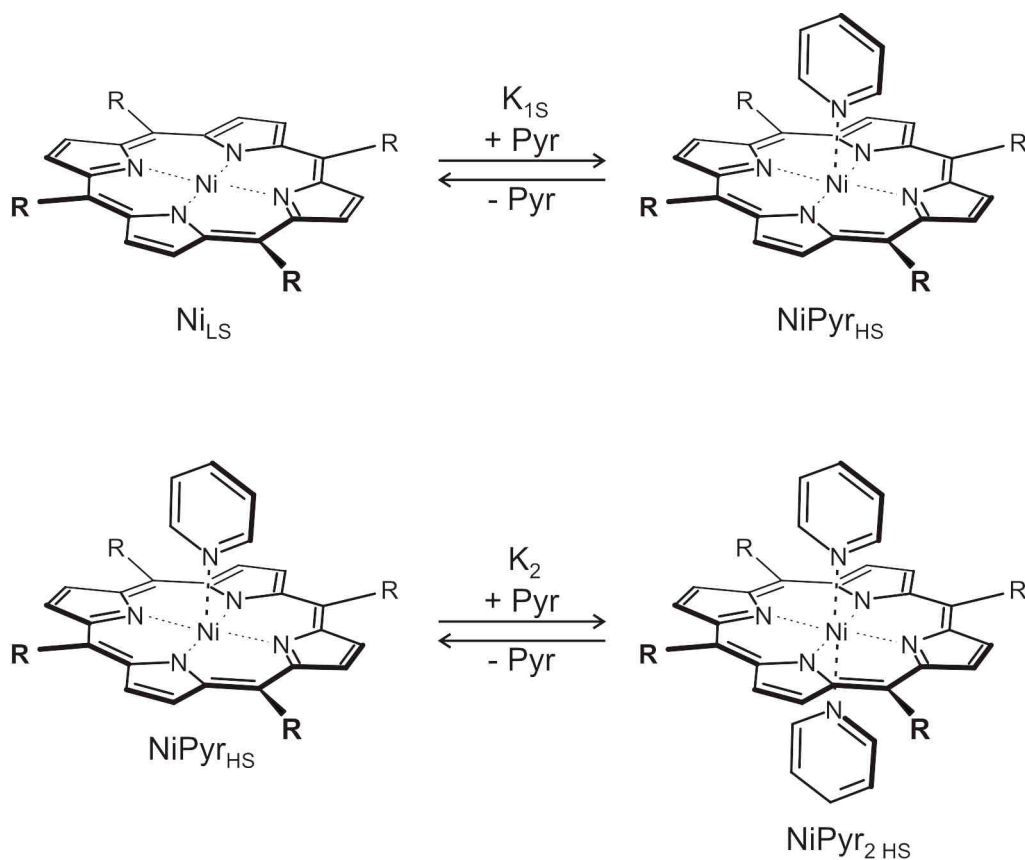


Abb. 3.15: Gleichgewichtskonstanten für den quadratisch-pyramidalen HS-Komplex.

Für den möglichen Spin-Crossover im quadratisch-pyramidalen Komplex wird eine weitere Konstante eingeführt (Abb. 3.16).

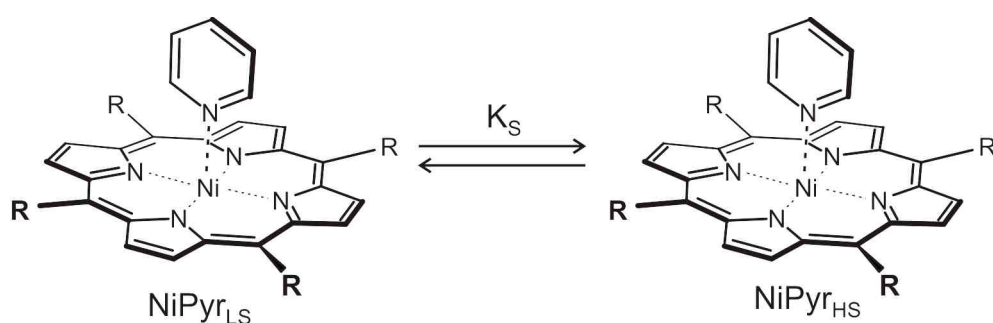


Abb. 3.16: Gleichgewichtskonstante für den Spin-Crossover in NiPyr.

Der Spinzustand des quadratisch-pyramidalen Komplexes hängt vom Abstand des Liganden zum Metallzentrum und der damit verbundenen Änderung des Ligandenfeldes ab.

Ein schwaches in-plane Ligandenfeld (schwache in-plane σ -Donoren, Absenkung des $d_{x^2-y^2}$ -Orbitals) und ein starkes axiales Ligandenfeld (starke axiale σ -Donoren,

3. Untersuchung von Nickel- und Zinkporphyrinen mit stickstoffhaltigen Liganden

Anhebung des d_{z^2} -Orbitals) begünstigen die HS-Konfiguration.^[67] Der gegenteilige Fall, bei dem es zu einer Anhebung des $d_{x^2-y^2}$ -Orbitals und einer Absenkung des d_{z^2} -Orbitals kommt, führt zur LS-Konfiguration.

Vergleicht man die beiden Nickelporphyrine NiTPP (**33**) und NiTPPF₂₀ (**38**) so stellt man fest, dass NiTPPF₂₀ (**38**) ein noch schwächeres in-plane Ligandenfeld erzeugt. D. h. bei NiTPPF₂₀ (**38**) sollte der quadratisch-pyramidale HS-Komplex stabiler als bei NiTPP (**33**) sein.

Beim Vergleich der Liganden Pyridin und Piperidin steht fest, dass Piperidin ein stärkeres axiales Ligandenfeld erzeugt (stärkerer σ -Donor) und daher die HS-Konfiguration des quadratisch-pyramidalen Komplexes stabilisieren sollte.

3.3 Suszeptibilitätsmessung

Um die magnetischen Eigenschaften NMR-spektroskopisch zu untersuchen, wurden Suszeptibilitätsmessungen mit Hilfe der „Evans-Methode“ durchgeführt.^{[68], [69], [70], [71]}

Bei dieser Methode verwendet man zwei ineinander befindliche NMR-Röhrchen (Abb. 3.17). In dem inneren befindet sich lediglich das Lösungsmittel und eine Referenz, meist *t*-Butanol oder TMS; das äußere enthält zusätzlich die paramagnetische Substanz.

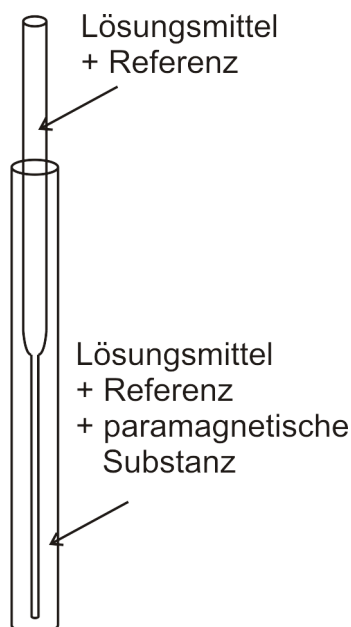


Abb. 3.17: Evans-Messung mit innerem und äußerem NMR-Röhrchen.

Aus dem Frequenzshift, den die Referenz im äußeren Röhrchen (paramagnetische Umgebung) im Vergleich zum inneren Röhrchen (diamagnetische Umgebung) erfährt, können die Suszeptibilität und das magnetische Moment der Substanz

3. Untersuchung von Nickel- und Zinkporphyrinen mit stickstoffhaltigen Liganden

berechnet werden. Wichtig ist in diesem Zusammenhang, dass der Frequenzshift ausschließlich durch Wechselwirkungen durch den Raum und nicht durch Kontaktshifts zustande kommt, d. h. die Referenz darf nicht mit der Probe, z. B. durch Komplexbildung, in Wechselwirkung treten.

3.3.1 Evans-Messung mit NiTPPF₂₀ (38) in Pyridin-d₅

Bei der durchgeführten Messung wurde eine definierte Menge NiTPPF₂₀ (38) in Pyridin-d₅ gelöst, mit zwei Volumenprozenten *t*-Butanol versetzt und ins äußere NMR-Röhrchen gefüllt. Das innere Röhrchen enthielt lediglich Pyridin-d₅ und *t*-Butanol. Aus dem Frequenzshift des *t*-Butanol-Signals wurde die molare Suszeptibilität und das magnetische Moment von NiTPPF₂₀Pyr₂ in der HS-Konfiguration berechnet. Um sicherzustellen, dass NiTPPF₂₀ (38) als paramagnetischer, oktaedrischer Komplex vorliegt, wurde Pyridin-d₅ als Lösungsmittel gewählt, da dieses in hinreichend großem Überschuss eingesetzt werden konnte.

Für die Massensuszeptibilität χ_g in $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ gilt (Gl. 4):

$$\chi_g = \frac{3 \cdot \Delta f}{4 \cdot \pi \cdot f \cdot m} + \chi_{g, \text{Pyr}} - \chi_{g, \text{Ni}} \quad \text{Gl. 4}$$

mit Δf : Frequenzshift von *tert*-Butanol / Hz

f : Frequenz des NMR-Gerätes / Hz

m : Einwaage von NiTPPF₂₀ (38) / $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$

$\chi_{g, \text{Pyr}}$: Massensuszeptibilität des Lösungsmittels / $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$

$\chi_{g, \text{Ni}}$: diamagnetische Korrektur von NiTPPF₂₀ (38) / $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$

Die Massensuszeptibilität von Pyridin-d₅ kann man berechnen, indem man die molare Suszeptibilität $\chi_{m, \text{Pyr}}$ [72] durch die molare Masse dividiert (Gl. 5).

$$\chi_{g, \text{Pyr}} = \frac{-48.3 \cdot 10^{-6} \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}}{84.11 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = -5.74 \cdot 10^{-7} \frac{\text{cm}^3}{\text{g}} \quad \text{Gl. 5}$$

Analog lässt sich der diamagnetische Korrekturterm für die molare Suszeptibilität und für die Massensuszeptibilität von NiTPPF₂₀ (38) (C₄₄H₈F₂₀N₄Ni) nach dem Inkrementensystem berechnen, wenn man die Werte für die einzelnen Atome kennt. [72]

3. Untersuchung von Nickel- und Zinkporphyrinen mit stickstoffhaltigen Liganden

$$\begin{aligned}\chi_{m, \text{Ni}} &= [44 \cdot (-6.0) + 8 \cdot (-2.9) + 20 \cdot (-6.3) + 4 \cdot (-4.6) + 1 \cdot (-10)] \cdot \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}} \\ &= -4.42 \cdot 10^{-4} \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}\end{aligned}\quad \text{Gl. 6}$$

$$\chi_{g, \text{Ni}} = \frac{\chi_{m, \text{Ni}}}{M} = \frac{-4.42 \cdot 10^{-4} \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}}{1031.3 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = -4.29 \cdot 10^{-7} \frac{\text{cm}^3}{\text{g}}\quad \text{Gl. 7}$$

Bei dem Experiment wurde ein Frequenzshift von 60.5 Hz gemessen. Zusammen mit der Einwaage von $0.0113 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ NiTPPF₂₀ (**38**) ergibt sich für die Massensuszeptibilität:

$$\begin{aligned}\chi_g &= \frac{3 \cdot 60.5 \text{ Hz}}{4 \cdot \pi \cdot 400.13263 \cdot 10^6 \text{ Hz} \cdot 11.3 \cdot 10^{-3} \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}} - 5.74 \cdot 10^{-7} \frac{\text{cm}^3}{\text{g}} \\ &+ 4.29 \cdot 10^{-7} \frac{\text{cm}^3}{\text{g}} = 3.04 \cdot 10^{-6} \frac{\text{cm}^3}{\text{g}}\end{aligned}\quad \text{Gl. 8}$$

Damit ist die molare Suszeptibilität:

$$\chi_m = \chi_g \cdot M = 3.04 \cdot 10^{-6} \frac{\text{cm}^3}{\text{g}} \cdot 1031.3 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 3.14 \cdot 10^{-3} \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}\quad \text{Gl. 9}$$

Das magnetische Moment μ in Bohrschen Magnetonen (B. M.) ist definiert als:

$$\mu = 2.828 \cdot \sqrt{\chi_m \cdot T} = 2.828 \cdot \sqrt{3.14 \cdot 10^{-3} \cdot 300} = 2.8 \text{ B. M.}\quad \text{Gl. 10}$$

mit T: Temperatur / K

Das magnetische Moment von 2.8 B. M. stimmt gut mit literaturbekannten Werten für zwei ungepaarte Elektronen im oktaedrischen Ligandenfeld überein, das je nach Größe des Bahnmomentbeitrages zwischen 2.8 und 3.5 B. M. liegen soll.^{[69], [73], [74]}

3.3.2 Temperaturabhängige Evans-Messung mit NiTPPF₂₀ (38)

Um die Temperaturabhängigkeit des Spinzustandes von NiTPPF₂₀ (38) zu untersuchen, wurde der Frequenzshift bei verschiedenen Temperaturen gemessen.

Da Pyridin-d₅ bereits bei -41 °C gefriert, wurde die Messung nicht in reinem Pyridin durchgeführt, sondern in einer 1:9-Mischung aus Pyridin-d₅ und Toluol-d₈ (Smp: -85 °C). Der Überschuss an Ligand sollte aber groß genug sein, damit ausschließlich der oktaedrische Komplex gebildet wird.

Die Einwaage dieser Messung betrug 0.0084 g·cm⁻³. Die Suszeptibilität der Lösungsmittelmischung muss neu berechnet werden (Gl. 11,12).

$$\chi_{g, \text{Tol}} = \frac{-65.9 \cdot 10^{-6} \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}}{92.15 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = -7.15 \cdot 10^{-7} \frac{\text{cm}^3}{\text{g}} \quad \text{Gl. 11}$$

$$\begin{aligned} \chi_{g, \text{Pyr} / \text{Tol}} &= -5.74 \cdot 10^{-7} \frac{\text{cm}^3}{\text{g}} \cdot 0.103 - 7.15 \cdot 10^{-7} \frac{\text{cm}^3}{\text{g}} \cdot 0.897 \\ &= -7.00 \cdot 10^{-7} \frac{\text{cm}^3}{\text{g}} \end{aligned} \quad \text{Gl. 12}$$

Damit ergibt sich für die Massensuszeptibilität (Gl. 13)

$$\begin{aligned} \chi_g &= \frac{3 \cdot \Delta f}{4 \cdot \pi \cdot f \cdot m} + \chi_{g, \text{Pyr} / \text{Tol}} - \chi_{g, \text{Ni}} \\ &= \frac{3 \cdot \Delta f}{4 \cdot \pi \cdot 400.13263 \cdot 10^6 \text{ Hz} \cdot 8.4 \cdot 10^{-3} \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}} \\ &\quad - 7.00 \cdot 10^{-7} \frac{\text{cm}^3}{\text{g}} + 4.29 \cdot 10^{-7} \frac{\text{cm}^3}{\text{g}} \end{aligned} \quad \text{Gl. 13}$$

Die molare Suszeptibilität und das magnetische Moment in Abhängigkeit von der jeweiligen Temperatur können genau wie in Gl. 9 und Gl. 10 berechnet werden.

Tabelle 3.1 enthält die Ergebnisse der temperaturabhängigen Messung.

3. Untersuchung von Nickel- und Zinkporphyrinen mit stickstoffhaltigen Liganden

Tabelle 3.1: Ergebnisse der temperaturabhängigen Evans-Messung.

T / K	Δf / Hz	$\chi_g / \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	$\chi_m / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	μ / B. M.
293	38.1	$2.44 \cdot 10^{-6}$	$2.51 \cdot 10^{-3}$	2.43
273	40.7	$2.62 \cdot 10^{-6}$	$2.70 \cdot 10^{-3}$	2.43
253	44.3	$2.88 \cdot 10^{-6}$	$2.97 \cdot 10^{-3}$	2.45
233	49.6	$3.25 \cdot 10^{-6}$	$3.35 \cdot 10^{-3}$	2.50
213	55.7	$3.69 \cdot 10^{-6}$	$3.80 \cdot 10^{-3}$	2.54
193	64.0	$4.27 \cdot 10^{-6}$	$4.41 \cdot 10^{-3}$	2.61
183	69.5	$4.67 \cdot 10^{-6}$	$4.81 \cdot 10^{-3}$	2.65
203	59.1	$3.93 \cdot 10^{-6}$	$4.05 \cdot 10^{-3}$	2.56
223	51.8	$3.41 \cdot 10^{-6}$	$3.51 \cdot 10^{-3}$	2.50
243	46.1	$3.00 \cdot 10^{-6}$	$3.10 \cdot 10^{-3}$	2.45
263	41.0	$2.64 \cdot 10^{-6}$	$2.72 \cdot 10^{-3}$	2.39
283	37.2	$2.37 \cdot 10^{-6}$	$2.45 \cdot 10^{-3}$	2.35

In Abb. 3.18 erkennt man, dass die Frequenzshifts beim Abkühl- und beim Aufheizprozess gut übereinstimmen; es wird also keine Hysterese beobachtet.

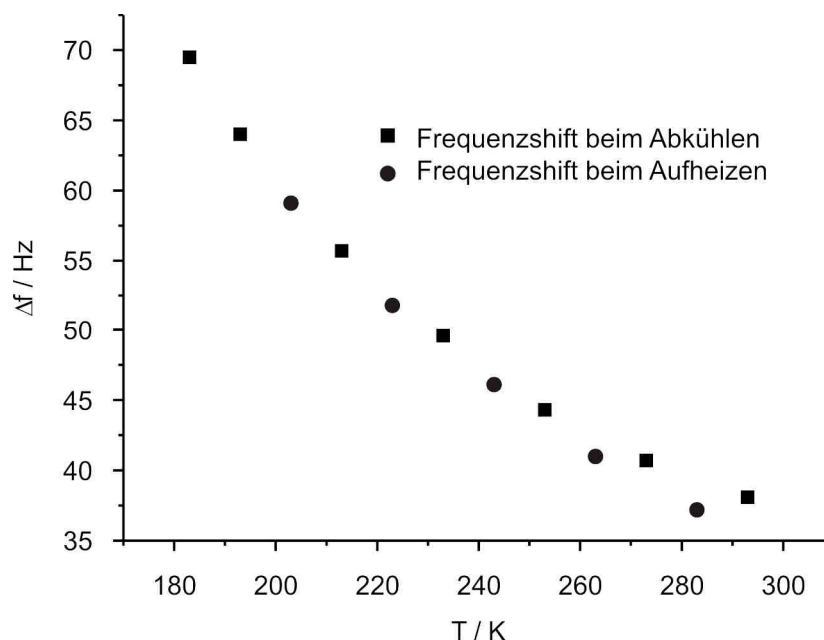


Abb. 3.18: Auftragung des beobachteten Frequenzshift gegen die Temperatur.

Die Auftragung von χ_m gegen $1/T$ sollte gemäß Gl. 14 eine Gerade ergeben, wenn die Anzahl der ungepaarten Elektronen temperaturunabhängig ist.^[75]

3. Untersuchung von Nickel- und Zinkporphyrinen mit stickstoffhaltigen Liganden

$$\chi_m = \frac{N \cdot \mu_B^2}{3 \cdot k} \cdot \mu_{\text{eff}}^2 \cdot \frac{1}{T} = \frac{N \cdot \mu_B^2}{3 \cdot k} \cdot g^2 \cdot S \cdot (S + 1) \cdot \frac{1}{T} \quad \text{Gl. 14}$$

mit: N: Avogadro-Konstante, $6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

μ_B : Bohrsches Magneton

μ_{eff} : effektives magnetisches Moment

k: Boltzmann-Konstante

g: Landé-Faktor, gyromagnetischer Faktor, $g = 2$

S: Spinquantenzahl, $S = 1$ für zwei ungepaarte Elektronen

T: Temperatur / K

Für zwei ungepaarte Elektronen sollte sich eine Gerade mit der Steigung 1 ergeben, wenn χ_m in der Einheit $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ angegeben wird.

Wie in Abb. 3.19 dargestellt ist das auch im Rahmen der Messgenauigkeit der Fall. Der angegebene Fehler bezieht sich lediglich auf die lineare Regression.

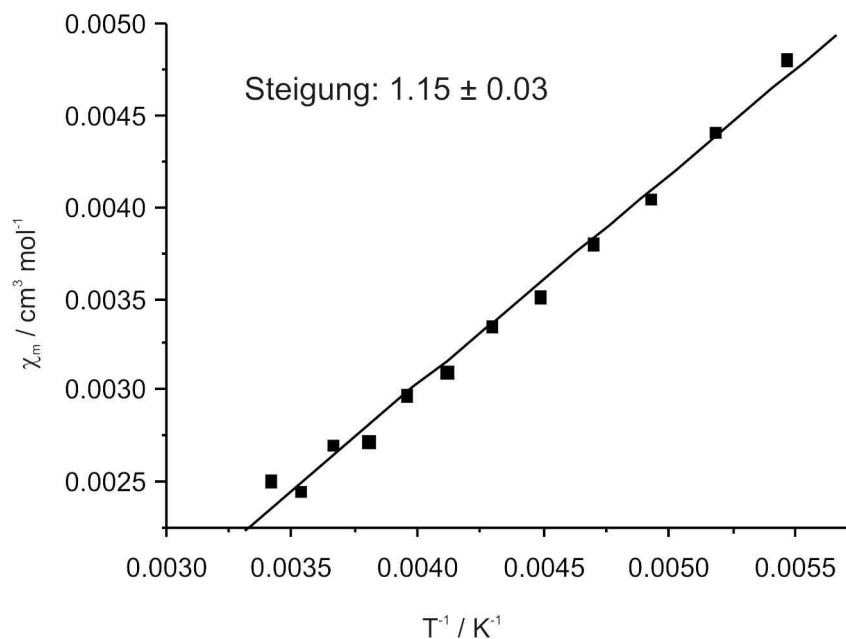


Abb. 3.19: Auftragung der molaren Suszeptibilität gegen die inverse Temperatur.

3.4 Bestimmung der Assoziationskonstanten mittels UV-Spektroskopie

3.4.1 Nickelporphyrine

3.4.1.1 Komplexbildung von NiTPP (**33**) mit Pyridin (**9**)

Vergleicht man das UV-Spektrum einer Lösung von NiTPP (**33**) in CHCl_3 und in Pyridin, so stellt man fest, dass das Spektrum in Pyridin eine zweite Soretbande enthält, die dem paramagnetischen Komplex zuzuordnen ist und zu höheren Wellenlängen verschoben ist (Abb. 3.20).

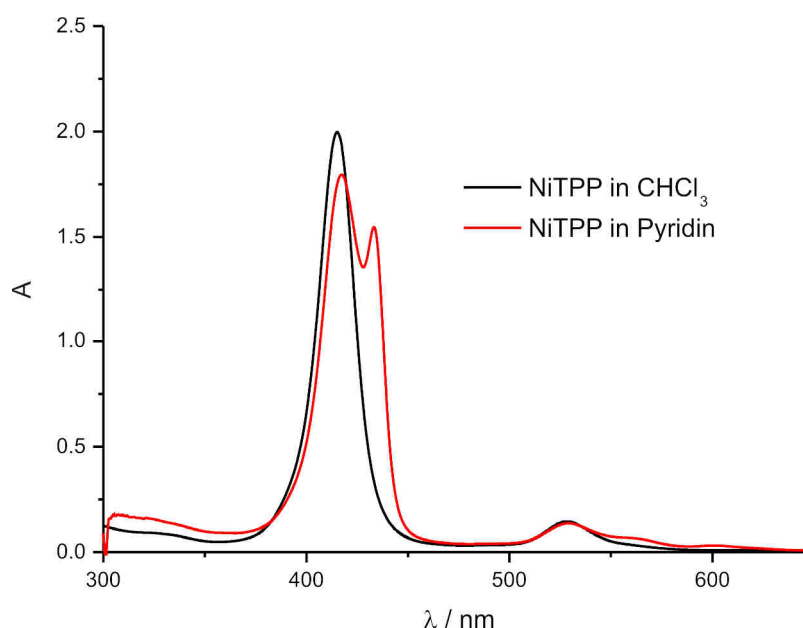


Abb. 3.20: UV-Vis-Spektrum von NiTPP (**33**) in verschiedenen Lösungsmitteln.

Auch im Bereich 500-600 nm kommt es zu einer Veränderung des Absorptionsspektrums, die jedoch nicht so charakteristisch wie die Verschiebung der Soretbande um 18 nm von 415 nm zu 433 nm ist.

Aus Abb. 3.20 ist jedoch auch abzulesen, dass selbst in reinem Pyridin NiTPP (**33**) nicht ausschließlich als paramagnetischer Komplex vorliegt, sondern im Gleichgewicht mit dem diamagnetischen quadratisch-planaren Komplex steht.^[42]

Die Assoziationskonstante muss demnach sehr gering sein.

In der Literatur geht man davon aus, dass mit Pyridin (**9**) hauptsächlich quadratisch-pyramidale und keine oktaedrischen Komplexe gebildet werden.^[76]

3.4.1.2 Komplexbildung von NiTPP (**33**) mit Piperidin (**10**)

Auch mit Piperidin als Ligand ist die Assoziation gering (Abb. 3.21).

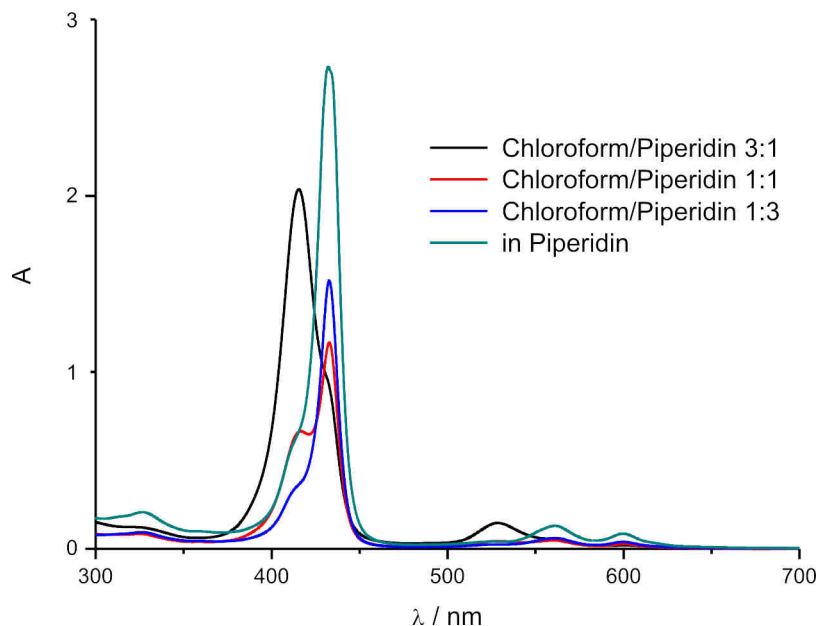


Abb. 3.21: UV-Vis-Spektrum von NiTPP (**33**) mit verschiedenen Lösungsmittelverhältnissen.

Allerdings ist in diesem Fall schon eine zweite Soretbande beim Verhältnis Piperidin/ CHCl_3 1:3 zu erkennen. In reinem Piperidin ist nur noch die Soretbande des paramagnetischen Komplexes zu erkennen.

In der Literatur wird für β_2 , d.h. für die direkte Bildung des oktaedrischen Komplexes, ein Wert von $0.43 \text{ L}^2 \cdot \text{mol}^{-2}$ in Toluol bei $22 \text{ }^\circ\text{C}$ angegeben.^[44]

Der Wert für K_{1S} kann nur grob auf $200 \pm 100 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ abgeschätzt werden, da bei der UV-Messung die Komplexe mit einem bzw. zwei Liganden nicht zu unterscheiden sind.

Dass NiTPPPip (**39**) überhaupt existiert wurde erst 2003 von S. G. Kruglik *et al.* mittels einer Resonanz Raman Studie nachgewiesen.^[77] In einer 1.2 M Lösung von Piperidin (**10**) in Benzol liegt demnach zu 68 % NiTPP (**33**), zu 2 % NiTPPPip (**39**) und zu 30 % NiTPPPip₂ (**40**) vor.

Für die Komplexbildung von NiTPP (**33**) und Pyrrolidin (**41**) in Dichlormethan findet man für $K_{1S} = 1.1 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ und $K_2 = 3.8 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$.^[78]

3. Untersuchung von Nickel- und Zinkporphyrinen mit stickstoffhaltigen Liganden

3.4.1.3 Vorgehensweise bei der UV-spektroskopischen Bestimmung der Assoziationskonstanten bei NiTPPF₂₀ (**38**)^[79]

Alle Gleichgewichtskonstanten, K_1 , K_{1S} , K_2 , K_{2S} und β_2 , können nicht mittels UV-Titration bestimmt werden, da man lediglich zwei Soretbanden erkennen kann.

Das Fehlen eines isobestischen Punktes deutet zwar auf die Tatsache hin, dass mehr als zwei Spezies miteinander im Gleichgewicht stehen, allerdings sind die Unterschiede im UV-Spektrum minimal.^[78]

Fest steht, dass die Soretbande von Ni_{LS} bei 406.79 nm und die von NiPyr_{2HS} bei 429.00 nm liegt.

Zur Vereinfachung wird nun angenommen, dass nur der quadratisch-pyramidale HS-Komplex NiPyr_{HS} (d. h. $K_1 = 0$) vorliegt und dass dieser das gleiche Absorptionsspektrum wie NiPyr_{2HS} zeigt (Abb. 3.22).

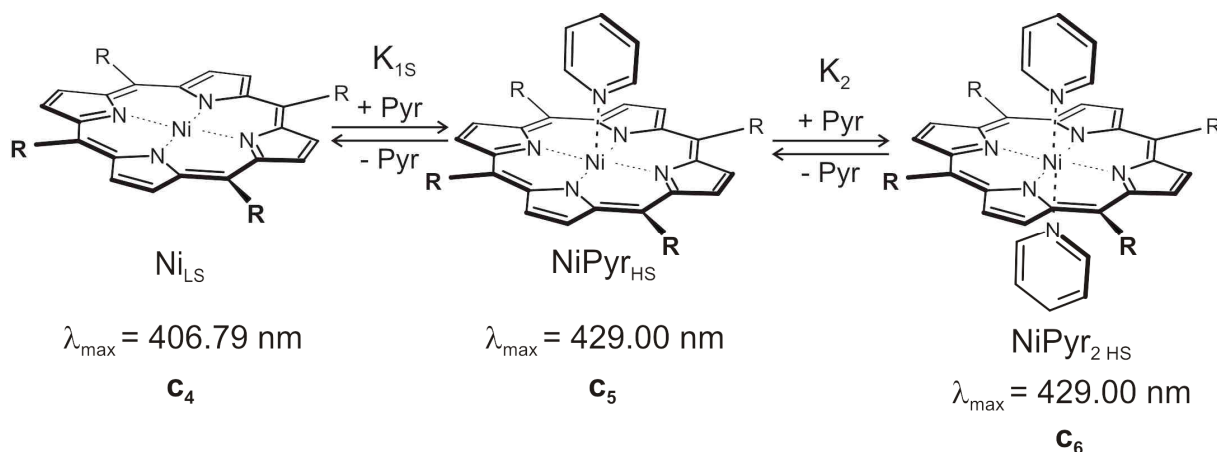


Abb. 3.22: Vereinfachungen zur Bestimmung der Assoziationskonstanten mittels UV-Titration.

Diese Annahme wird von Dichtefunktional-Rechnungen mit Gaussian 03^[80] unterstützt, die von Prof. Herges und Dr. Felix Köhler durchgeführt wurden.

Tabelle 3.2 zeigt die berechneten relativen Energien.

Tabelle 3.2: Berechnete relative Energien der Singulett- und Triplettzustände des Stammsystems (R = H) mit einem bzw. zwei Pyridinliganden (B3LYP/6-31G*).

	Ni	NiPyr	NiPyr ₂
E_{rel} (Singulett) / kcal·mol ⁻¹	0.0	9.4	15.1
E_{rel} (Triplett) / kcal·mol ⁻¹	30.7	0.0	0.0

Die Rechnungen wurden zur Vereinfachung mit Nickelporphyrin (**42**) (abgekürzt: Ni) durchgeführt, das keine Substituenten in *meso*-Position besitzt.

3. Untersuchung von Nickel- und Zinkporphyrinen mit stickstoffhaltigen Liganden

In Abb. 3.23 sind die berechneten Strukturen abgebildet.

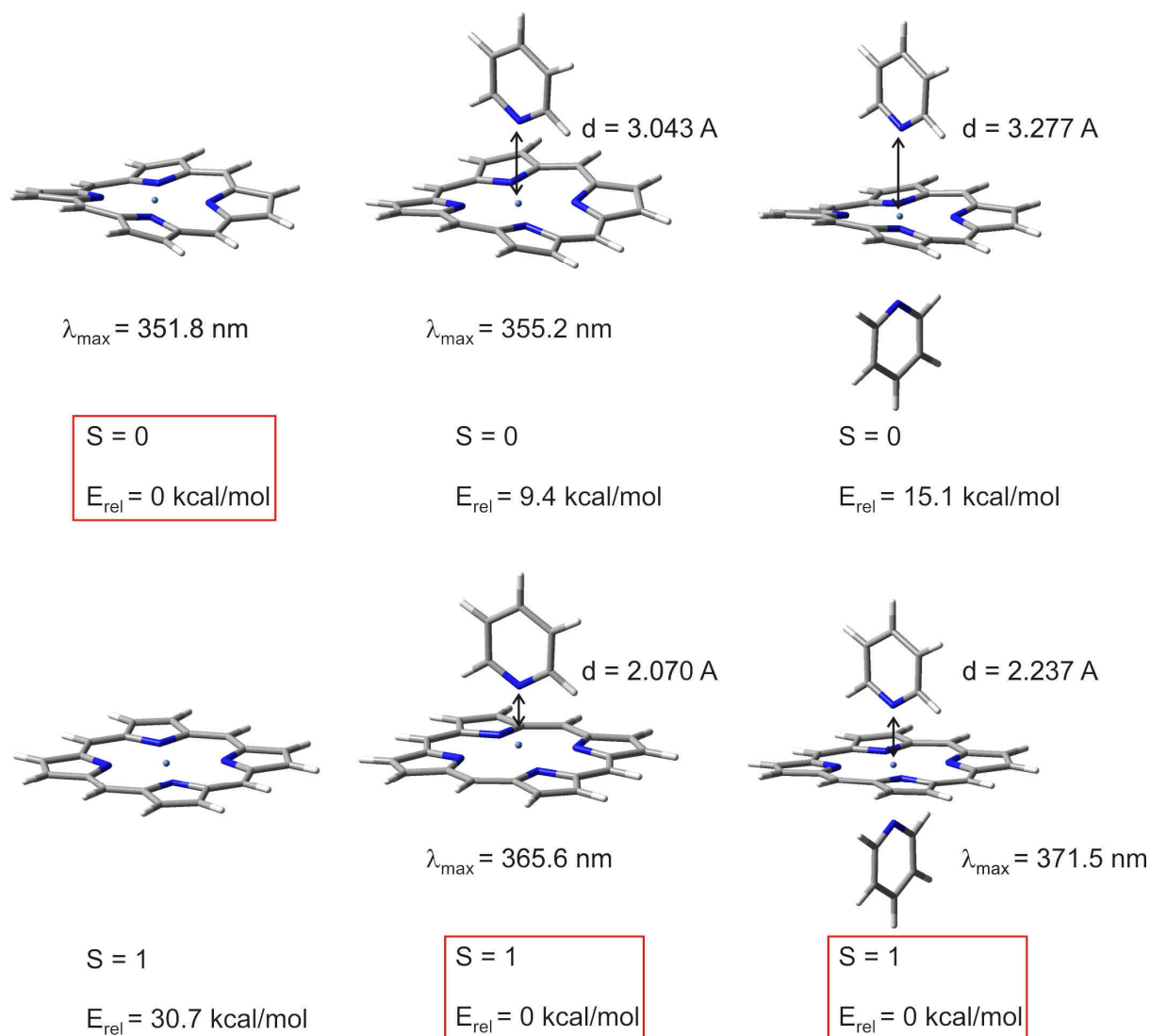


Abb. 3.23: Strukturen der berechneten Spinzustände, dazugehörige Metall-Ligand-Abstände und berechnete Übergänge für die entsprechenden Soretbanden (λ , TD-B3LYP/6-31G*).

Man erkennt, dass wie erwartet die Metall-Ligand-Abstände im HS-Zustand geringer als bei der LS-Konfiguration sind. Alle Singulettzustände zeigen leichte Abweichungen von der Planarität im Triplettzustand.

Ni_{LS} ist um $30.7 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ stabiler als Ni_{HS} . Bei $NiPyr$ und $NiPyr_2$ ist der Triplettzustand um $9.4 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ bzw. $15.1 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ stabiler als der Singulettzustand.

Die Lage der Soretbande von Ni_{LS} und $NiPyr_{LS}$ unterscheiden sich laut TD-DFT-Rechnung nur um 3.4 nm, d. h. weniger deutlich als die Halbwertsbreite der Bande. Das Absorptionsmaximum von $NiPyr_{HS}$ und $NiPyr_{2HS}$ unterscheidet sich um 5.9 nm.

3. Untersuchung von Nickel- und Zinkporphyrinen mit stickstoffhaltigen Liganden

Die Annahme, dass die Bande bei 429 nm den beiden paramagnetischen Komplexen NiPyr_{HS} und NiPyr_{2HS} zugeordnet werden kann, wird durch diesen Befund gestützt.

An dieser Stelle soll eine Formel hergeleitet werden, die die UV-spektroskopische Bestimmung von K_{1S} , K_2 und β_2 unter der zuvor beschriebenen Annahme $K_1 = 0$ erlaubt.

Die Konzentration von Ni_{LS} wird im Folgenden mit c_4 , die von NiPyr_{HS} mit c_5 und die von NiPyr_{2HS} mit c_6 abgekürzt.

Die beobachtete Absorption A bei einer Wellenlänge setzt sich zusammen aus:

$$A = \varepsilon_4 \cdot c_4 + \varepsilon_5 \cdot c_5 + \varepsilon_6 \cdot c_6 \quad \text{Gl. 15}$$

mit: ε : Extinktionskoeffizient der jeweiligen Spezies

Die Gesamtkonzentration c_0 ist definiert als:

$$c_0 = c_4 + c_5 + c_6 \quad \text{Gl. 16}$$

Die Gleichgewichtskonstanten K_{1S} und K_2 können mit folgenden Gleichungen ausgedrückt werden:

$$K_{1S} = \frac{c_5}{c_4 \cdot [\text{Pyr}]} \quad \text{Gl. 17}$$

$$K_2 = \frac{c_6}{c_5 \cdot [\text{Pyr}]} = \frac{c_6}{K_1 \cdot c_4 \cdot [\text{Pyr}]^2} \quad \text{Gl. 18}$$

Als Vereinfachung wird angenommen, dass NiPyr_{HS} und NiPyr_{2HS} den gleichen Extinktionskoeffizienten haben und zu einer Gesamtkonzentration c_{56} zusammengefasst werden können:

$$\varepsilon_5 = \varepsilon_6 = \varepsilon_{56} \quad \text{Gl. 19}$$

$$c_5 + c_6 = c_{56} \quad \text{Gl. 20}$$

Für die beobachtete Absorption bedeutet das:

$$A = \varepsilon_4 \cdot c_4 + \varepsilon_{56} \cdot c_{56} = \varepsilon_4 \cdot (c_0 - c_{56}) + \varepsilon_{56} \cdot c_{56} = \varepsilon_4 \cdot c_0 + c_{56} \cdot (\varepsilon_{56} - \varepsilon_4) \quad \text{Gl. 21}$$

Daraus lassen sich c_{56} und c_4 berechnen:

3. Untersuchung von Nickel- und Zinkporphyrinen mit stickstoffhaltigen Liganden

$$c_{56} = \frac{A - \varepsilon_4 \cdot c_0}{\varepsilon_{56} - \varepsilon_4} \quad \text{Gl. 22}$$

$$c_4 = c_0 - c_{56} \quad \text{Gl. 23}$$

Der Extinktionskoeffizient des Porphyrins ε_4 in Toluol wurde durch UV-Messung einer Konzentrationsreihe und anschließender Auftragung der Absorption beim jeweiligen Maximum gegen die Konzentration aus der Steigung der linearen Regression ermittelt.

ε_{56} wurde am Endpunkt der Titration bestimmt, wenn näherungsweise gilt $c_0 = c_{56}$.

Die Gesamtkonzentration muss nach jedem Titrationsschritt neu berechnet und die Absorption A gemessen werden.

Zur Herleitung einer Geradengleichung zur Bestimmung von K_{1S} und K_2 können Gl. 17 und Gl. 18 in den Ausdruck für c_{56} (Gl. 20) eingesetzt werden.

$$c_{56} = c_5 + c_6 = K_{1S} \cdot c_4 \cdot [\text{Pyr}] + K_{1S} \cdot K_2 \cdot c_4 \cdot [\text{Pyr}]^2 \quad \text{Gl. 24}$$

Nach Division durch $c_4 \cdot [\text{Pyr}]$ erhält man folgende Gleichung:

$$\frac{c_{56}}{c_4 \cdot [\text{Pyr}]} = K_{1S} + K_{1S} \cdot K_2 \cdot [\text{Pyr}] \quad \text{Gl. 25}$$

Bei der Auftragung von $\frac{c_{56}}{c_4 \cdot [\text{Pyr}]}$ gegen $[\text{Pyr}]$ erhält man die Gleichgewichtskonstanten K_{1S} und K_2 :

$$K_{1S} = \text{Ordinatenabschnitt}$$

$$K_2 = \text{Steigung} / K_{1S}$$

3.4.1.4 Komplexbildung von NiTPPF₂₀ (38) mit Pyridin (9)

Die Komplexbildung von NiTPPF₂₀ (38) ist nicht literaturbekannt. Aufgrund des negativen induktiven Effektes der Fluoratome ist jedoch zu erwarten, dass die Assoziationskonstante im Vergleich zu NiTPP (33) um Größenordnungen zunimmt.

Zur Bestimmung der Assoziationskonstante wurde stets Toluol als Lösungsmittel gewählt, da dieses im Gegensatz zu CHCl₃ nicht die effektive Konzentration des Liganden durch Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen verringert. ^{[81], [43]}

Bei Titration von 2.50 mL einer $7.48 \cdot 10^{-6}$ M Lösung von NiTPPF₂₀ (38) mit Pyridin (9) nimmt die Intensität der Soretbande bei 406.79 nm mit steigender Pyridinkonzentration ab und bei 429.00 nm im Verlauf der Titration zu (Abb. 3.24).

3. Untersuchung von Nickel- und Zinkporphyrinen mit stickstoffhaltigen Liganden

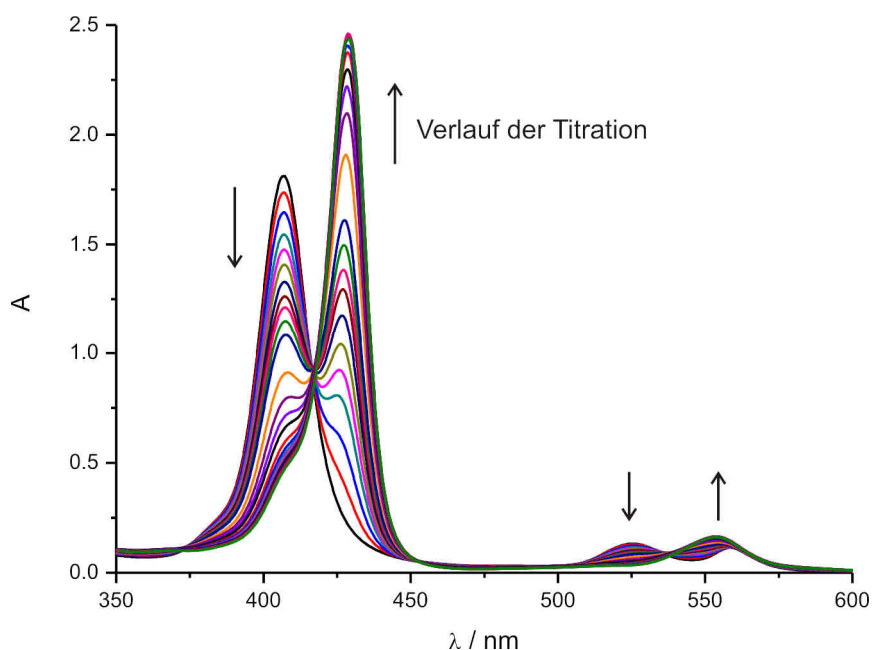


Abb. 3.24: UV-Vis-Spektren der Titration von NiTPPF₂₀ (38) mit Pyridin (9) in Toluol bei 22 °C.

Zur Auswertung wurde stets die Abnahme der Soretbande des diamagnetischen Komplexes betrachtet, da für die Zunahme der zweiten Bande zwei Spezies, der quadratisch-pyramidale und der oktaedrische Komplex, verantwortlich sind.

Bei einer Vergrößerung des Bereiches 380 bis 450 nm erkennt man, dass es keinen isosbestischen Punkt gibt, dass also mehr als zwei Spezies miteinander im Gleichgewicht stehen (Abb. 3.25).

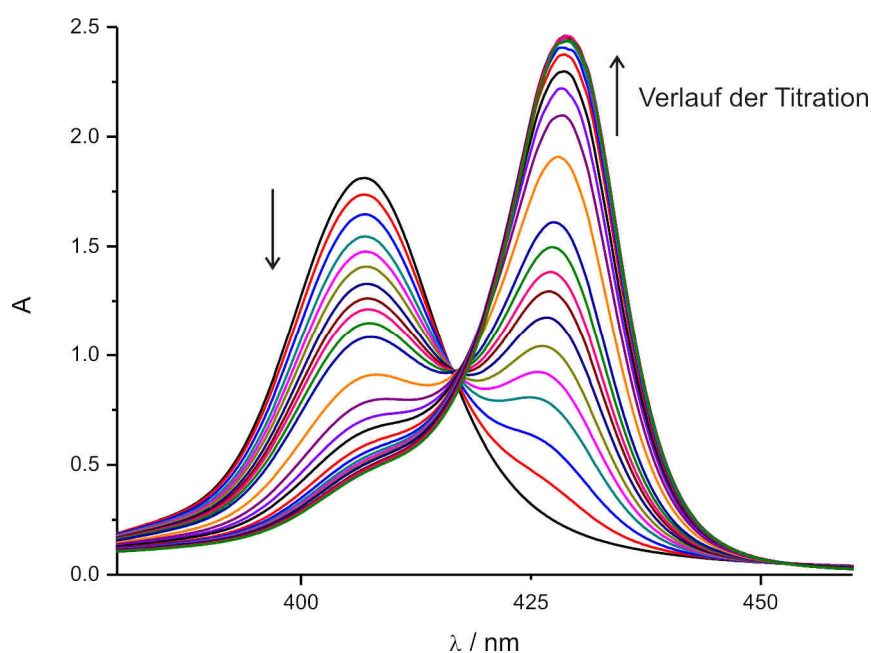


Abb. 3.25: Vergrößerung der Darstellung der Soretbanden aus Abb. 3.24.

3. Untersuchung von Nickel- und Zinkporphyrinen mit stickstoffhaltigen Liganden

Tabelle 3.3 gibt die Intensitätsabnahme der Soretbande mit steigender Pyridin-konzentration wieder:

Tabelle 3.3: Messwerte der Titration von NiTPPF₂₀ (**38**) mit Pyridin (**9**) in Toluol bei 22 °C.

zugewasenes V / µL	[Pyr] / mol·L ⁻¹	A (406.79 nm)
0	0	1.8112
1	4.96·10 ⁻³	1.7355
2	9.91·10 ⁻³	1.6455
3	1.49·10 ⁻²	1.5445
4	1.98·10 ⁻²	1.4750
5	2.48·10 ⁻²	1.4065
6	2.97·10 ⁻²	1.3278
7	3.46·10 ⁻²	1.2602
8	3.96·10 ⁻²	1.2096
9	4.45·10 ⁻²	1.1455
10	4.94·10 ⁻²	1.0795
15	7.40·10 ⁻²	0.90142
20	9.84·10 ⁻²	0.78186
25	0.123	0.70399
30	0.147	0.65093
40	0.195	0.58607
50	0.243	0.55290
60	0.291	0.53158
70	0.338	0.51749
80	0.385	0.50635
90	0.431	0.49943
120	0.568	0.48196
150	0.702	0.47107
180	0.833	0.46254

Die Gesamtkonzentration wurde nach jeder Addition von Pyridin (**9**) neu berechnet (Gl. 26).

$$c_0 = \frac{1.87 \cdot 10^{-8} \text{ mol}}{(0.0025 + V_{\text{Pyr}} \cdot 1 \cdot 10^{-6}) \text{ L}}$$

Gl. 26

3. Untersuchung von Nickel- und Zinkporphyrinen mit stickstoffhaltigen Liganden

ϵ_{56} wurde nach folgender Formel berechnet:

$$\begin{aligned} \epsilon_{56} &= \frac{A(\text{Endpunkt der Titration})}{c_{0, \text{Ende}}} = \frac{0.46254}{6.98 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}} \\ &= 66266 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \end{aligned} \quad \text{Gl. 27}$$

Damit gilt für c_{56} :

$$c_{56} = \frac{A - \epsilon_4 \cdot c_0}{\epsilon_{56} - \epsilon_4} = \frac{A - 242044 \cdot c_0}{66266 - 242044} \quad \text{Gl. 28}$$

Und für c_4 :

$$c_4 = c_0 - c_{56} \quad \text{Gl. 23}$$

Die Auftragung $c_{56} / (c_4 \cdot [\text{Pyr}])$ gegen $[\text{Pyr}]$ liefert eine Gerade, deren Ordinatenabschnitt K_{1S} entspricht. K_2 ergibt sich aus der Steigung dividiert durch K_1 .

Man erhält $K_{1S} = 10 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ und $K_2 = 30 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ (Abb. 3.26), gemessen bei 22 °C.

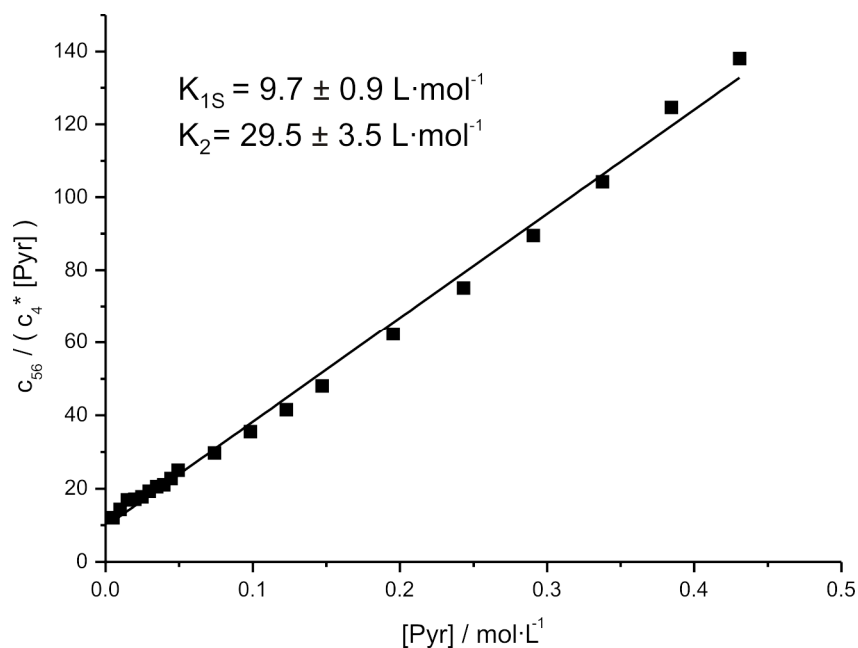


Abb. 3.26: Bestimmung der Assoziationskonstanten von NiTPPF₂₀ (**38**) mit Pyridin (**9**) in Toluol bei 22 °C.

Aus K_1 und K_2 wiederum lassen sich c_5 und c_6 berechnen:

$$K_{1S} = \frac{c_5}{c_4 \cdot [\text{Pyr}]} \quad \text{Gl. 29}$$

3. Untersuchung von Nickel- und Zinkporphyrinen mit stickstoffhaltigen Liganden

$$K_2 = \frac{c_6}{c_5 \cdot [\text{Pyr}]} \quad \text{Gl. 30}$$

$$c_5 = c_{56} - c_6 = c_{56} - K_2 \cdot c_5 \cdot [\text{Pyr}] \quad \text{Gl. 31}$$

Daraus lassen sich c_5 und c_6 in Abhängigkeit der Pyridinkonzentration berechnen:

$$c_5 = \frac{c_{56}}{1 + K_2 \cdot [\text{Pyr}]} \quad \text{Gl. 32}$$

$$c_6 = c_{56} - c_5 \quad \text{Gl. 33}$$

Abb. 3.27 zeigt den Konzentrationsverlauf von c_4 , c_5 und c_6 im Verlauf der Titration:

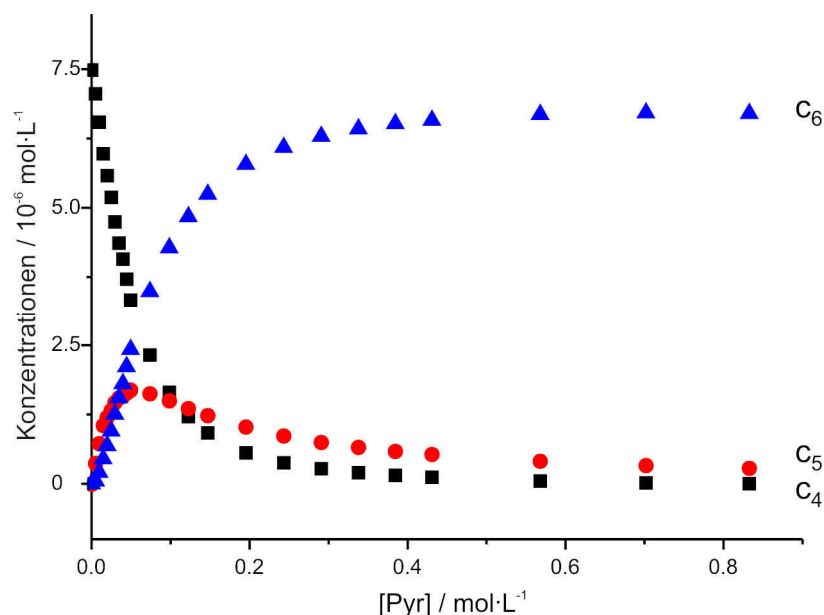


Abb. 3.27: Konzentrationen von c_4 , c_5 und c_6 im Verlauf der Titration von NiTPPF₂₀ (**38**) mit Pyridin (**9**) in Toluol bei 22 °C.

Der quadratisch-pyramidale Komplex NiTPPF₂₀Pyr (**43**) durchläuft ein Maximum, während c_4 (NiTPPF₂₀ (**38**)) stetig abnimmt sowie c_6 (NiTPPF₂₀Pyr₂ (**44**)) zunimmt.

Die Komplexbildung eines noch elektronenärmeren Porphyrins, Tetrakis(2, 3, 5, 6-tetrafluoro-N, N, N-trimethyl-4-aniliniumyl)nickel(II)porphyrin (**45**), mit Pyridin (**9**) bei 25 °C in Acetonitril ist literaturbekannt.^[82] T. La *et al.* konnten als Assoziationskonstanten $K_1 = 33 \pm 5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ und $K_2 = 50 \pm 10 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ erhalten.

3.4.1.5 Komplexbildung von NiTPPF₂₀ (**38**) mit Piperidin (**10**)

Der Verlauf der Titration von NiTPPF₂₀ (**38**) (2.50 mL einer $7.64 \cdot 10^{-6}$ M Lösung) mit Piperidin (**10**) verläuft qualitativ sehr ähnlich wie mit Pyridin (**9**) (Abb. 3.28).

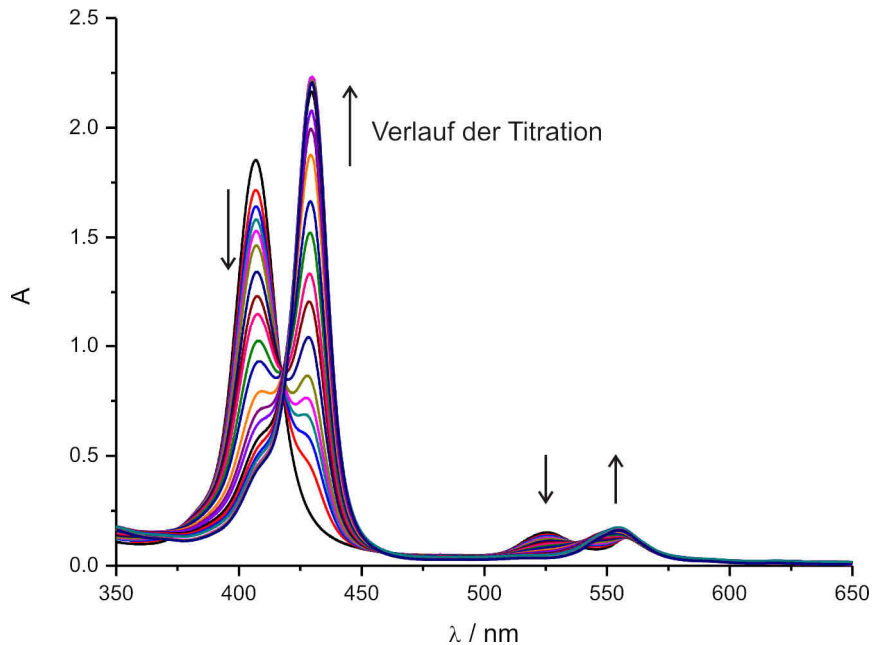


Abb. 3.28: UV-Vis-Spektren der Titration von NiTPPF₂₀ (**38**) mit Piperidin (**10**) in Toluol bei 22 °C.

Die Soretbande verschiebt sich hier ebenfalls von 406.79 nm zu 429.00 nm (Abb. 3.29). Die Lage des Maximums wird demnach unabhängig von der Art des Liganden und wird nur von der Elektronenkonfiguration des Nickels beeinflusst.

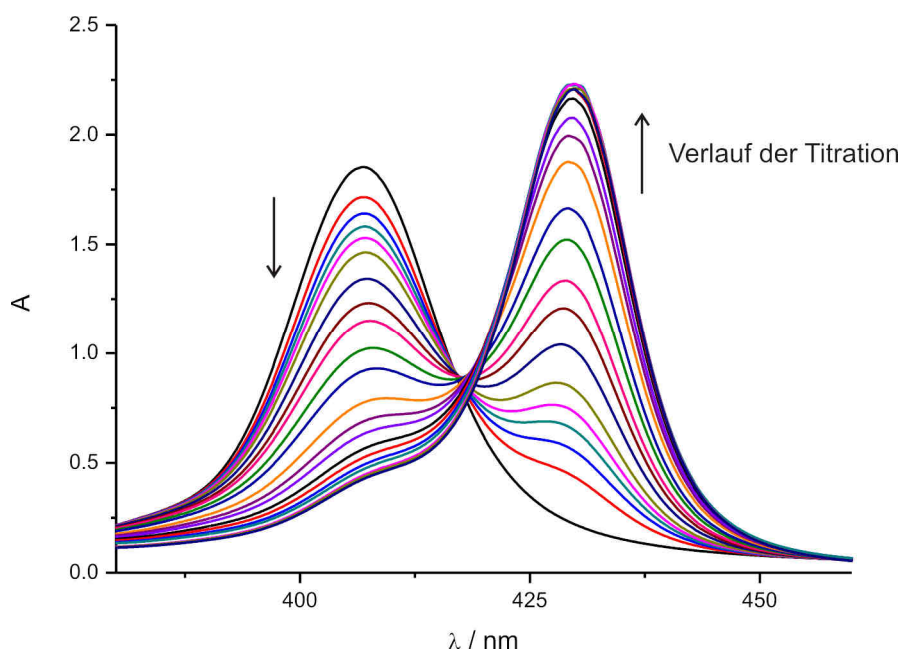


Abb. 3.29: Vergrößerung der Darstellung der Soretbanden aus Abb. 3.28.

3. Untersuchung von Nickel- und Zinkporphyrinen mit stickstoffhaltigen Liganden

Erneut wurden 2.5 mL einer Lösung von NiTPPF₂₀ (**38**) in Toluol vorgelegt und bei diesem Experiment mit einer 0.918 M Lösung von Piperidin (**10**) in Toluol titriert (Tabelle 3.4).

Tabelle 3.4: Messwerte der Titration von NiTPPF₂₀ (**38**) mit Piperidin (**10**) in Toluol bei 22 °C.

zugewetztes V / μL	[Pip] / $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	A (406.79 nm)
0	0	1.8524
1	$3.67\cdot 10^{-4}$	1.7152
2	$7.34\cdot 10^{-4}$	1.6403
3	$1.10\cdot 10^{-3}$	1.5803
4	$1.47\cdot 10^{-3}$	1.5283
5	$1.83\cdot 10^{-3}$	1.4619
8	$2.93\cdot 10^{-3}$	1.3403
11	$4.02\cdot 10^{-3}$	1.2272
14	$5.11\cdot 10^{-3}$	1.1447
19	$6.92\cdot 10^{-3}$	1.0157
24	$8.73\cdot 10^{-2}$	0.91874
34	$1.23\cdot 10^{-2}$	0.77334
44	$1.59\cdot 10^{-2}$	0.68729
54	$1.94\cdot 10^{-2}$	0.63000
74	$2.64\cdot 10^{-2}$	0.56189
94	$3.33\cdot 10^{-2}$	0.52265
124	$4.34\cdot 10^{-2}$	0.48930
154	$5.33\cdot 10^{-2}$	0.46927
184	$6.29\cdot 10^{-2}$	0.44245
214	$7.24\cdot 10^{-2}$	0.43421
244	$8.16\cdot 10^{-2}$	0.42445

Die Gesamtkonzentration c_0 und ϵ_{56} ergeben sich in diesem Fall aus (Gl. 34 und Gl. 35):

$$c_0 = \frac{1.91 \cdot 10^{-8} \text{ mol}}{(0.0025 + V_{\text{Pip}} \cdot 1 \cdot 10^{-6}) \text{ L}}$$

Gl. 34

3. Untersuchung von Nickel- und Zinkporphyrinen mit stickstoffhaltigen Liganden

$$\begin{aligned}\varepsilon_{56} &= \frac{A(\text{Endpunkt der Titration})}{c_{0, \text{Ende}}} = \frac{0.42445}{6.96 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}} \\ &= 60984 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}\end{aligned}\quad \text{Gl. 35}$$

Damit gilt für c_{56} und c_4 :

$$c_{56} = \frac{A - \varepsilon_4 \cdot c_0}{\varepsilon_{56} - \varepsilon_4} = \frac{A - 242044 \cdot c_0}{60984 - 242044} \quad \text{Gl. 36}$$

$$c_4 = c_0 - c_{56} \quad \text{Gl. 23}$$

Auftragung von $c_{56} / (c_4 \cdot [\text{Pip}])$ gegen $[\text{Pip}]$ ergibt eine Gerade (Abb. 3.30), aus der $K_{1S} = 122 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ und $K_2 = 99 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ (bei 22 °C) berechnet werden können.

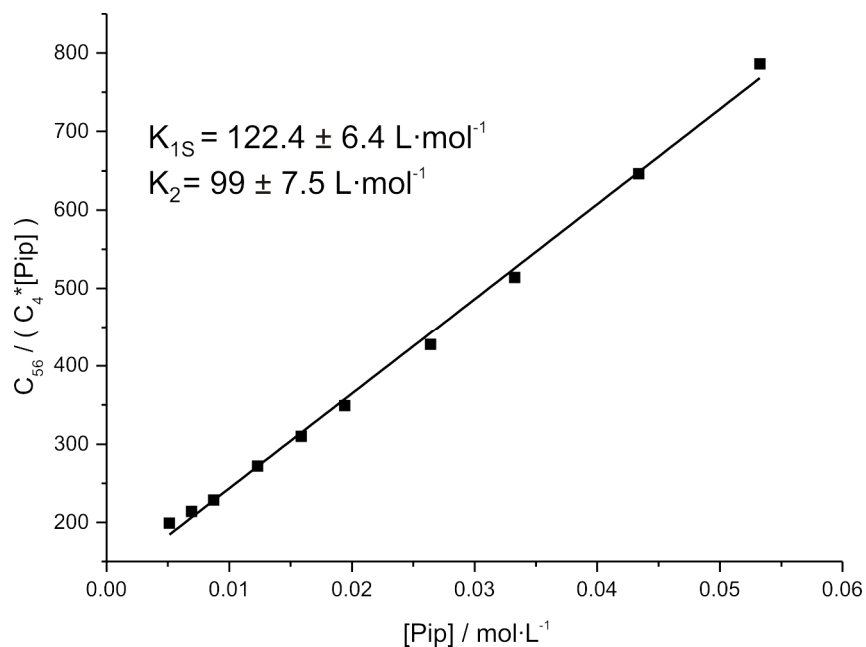


Abb. 3.30: Bestimmung der Assoziationskonstanten von NiTPPF₂₀ (**38**) mit Piperidin (**10**) in Toluol bei 22 °C.

K_{1S} ist in diesem Fall größer als K_2 (Abb. 3.31), da Piperidin (**10**) einen ausgeprägten *trans*-Effekt besitzt, der die Bindung des zweiten Piperidins (**10**) erschwert.

3. Untersuchung von Nickel- und Zinkporphyrinen mit stickstoffhaltigen Liganden

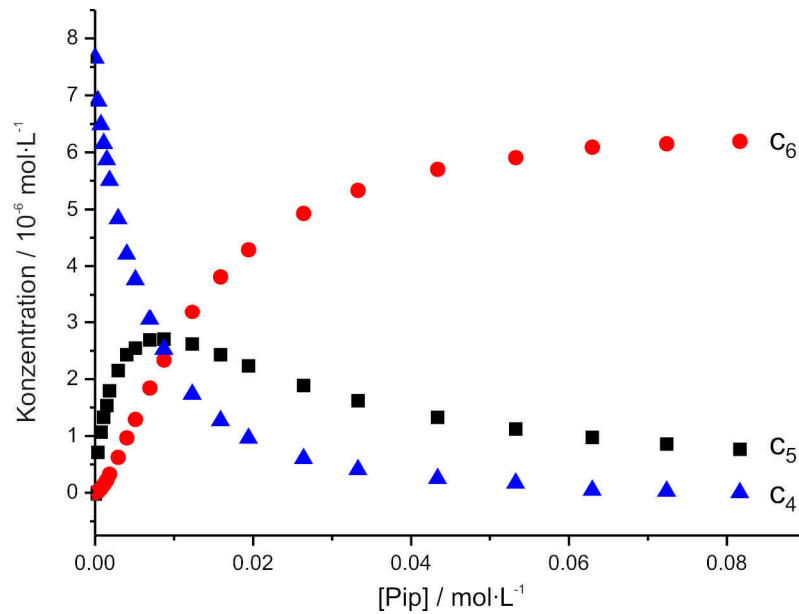


Abb. 3.31: Konzentrationen von c_4 , c_5 und c_6 im Verlauf der Titration von NiTPPF₂₀ (**38**) mit Piperidin (**10**) in Toluol bei 22 °C.

Der quadratisch-pyramidale Komplex NiTPPF₂₀Pip (**46**) (c_5) durchläuft ein Maximum und spielt zu Beginn der Titration eine größere Rolle als NiTPPF₂₀Pip₂ (**47**) (c_6).

3.4.2 Zinkporphyrine

3.4.2.1 Vorgehensweise bei der UV-spektroskopischen Bestimmung der Assoziationskonstanten der Zinkporphyrine^[83]

Von Zinkporphyrinen ist bekannt, dass sie nur noch einen weiteren Liganden binden können (Abb. 3.32).

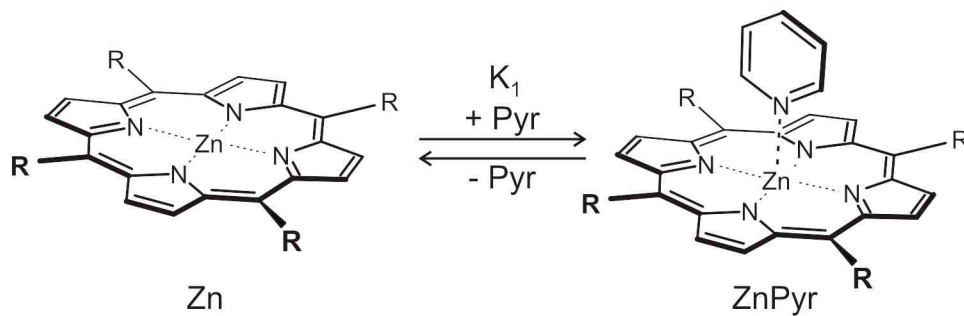


Abb. 3.32: Komplexbildung der Zinkporphyrine mit Pyridin (9).

Daher muss nur eine Gleichgewichtskonstante, K_1 , bei der UV-Titration ermittelt werden (Gl. 37).

$$K_1 = \frac{[\text{ZnPyr}]}{[\text{Zn}] \cdot [\text{Pyr}]} \quad \text{Gl. 37}$$

Die Absorption bei einer bestimmten Wellenlänge setzt sich zusammen aus:

$$A = \varepsilon_{\text{Zn}} \cdot [\text{Zn}]_0 + \Delta\varepsilon_{\text{ZnPyr}} \cdot [\text{ZnPyr}] = \varepsilon_{\text{Zn}} \cdot [\text{Zn}]_0 + \Delta\varepsilon_{\text{ZnPyr}} \cdot K_1 \cdot [\text{Zn}] \cdot [\text{Pyr}] \quad \text{Gl. 38}$$

mit $[\text{Zn}]_0$: Gesamtkonzentration der Zinkspezies

$$\Delta\varepsilon_{\text{ZnPyr}} = \varepsilon_{\text{ZnPyr}} - \varepsilon_{\text{Zn}}$$

Für die Differenz der Absorption gilt:

$$\Delta A = A - A_0 = \Delta\varepsilon_{\text{ZnPyr}} \cdot K_1 \cdot [\text{Zn}] \cdot [\text{Pyr}] \quad \text{Gl. 39}$$

mit A_0 : Absorption am Anfang der Titration bei $[\text{Pyr}] = 0$

Aus der Gesamtkonzentration $[\text{Zn}]_0$ (Gl. 40) kann ein Ausdruck für die Konzentration $[\text{Zn}]$ gewonnen werden (Gl. 41).

$$[\text{Zn}]_0 = [\text{Zn}] + [\text{ZnPyr}] = [\text{Zn}] + K_1 \cdot [\text{Zn}] \cdot [\text{Pyr}] \quad \text{Gl. 40}$$

$$[\text{Zn}] = \frac{[\text{Zn}]_0}{1 + K_1 \cdot [\text{Pyr}]} \quad \text{Gl. 41}$$

3. Untersuchung von Nickel- und Zinkporphyrinen mit stickstoffhaltigen Liganden

Einsetzen von Gl. 41 in Gl. 39 liefert folgenden Ausdruck:

$$\Delta A = \frac{\Delta \varepsilon_{\text{ZnPyr}} \cdot K_1 \cdot [\text{Zn}]_0 \cdot [\text{Pyr}]}{1 + K_1 \cdot [\text{Pyr}]} \quad \text{Gl. 42}$$

Bzw. reziprok ausgedrückt erhält man die Benesi-Hildebrand-Gleichung^[84]:

$$\frac{1}{\Delta A} = \frac{1}{\Delta \varepsilon_{\text{ZnPyr}} \cdot K_1 \cdot [\text{Zn}]_0} \cdot \frac{1}{[\text{Pyr}]} + \frac{1}{\Delta \varepsilon_{\text{ZnPyr}} \cdot [\text{Zn}]_0} \quad \text{Gl. 43}$$

Die Auftragung von $1/\Delta A$ gegen $1/[\text{Pyr}]$ ergibt demnach eine Gerade, aus der man K_1 bestimmen kann, indem man den y-Achsenabschnitt der Ausgleichsgeraden durch die Steigung dividiert.

3.4.2.2 Komplexbildung von ZnTPP (32) mit Pyridin (9)

Bei der Titration von ZnTPP (32) mit Pyridin (9) in Toluol ist, genau wie bei den Nickelporphyrinen, die Verschiebung der Soretbande am Stärksten ausgeprägt und soll im Folgenden ausschließlich betrachtet werden. Bei ZnTPP (32) kommt es zu einer Verschiebung der Soretbande von 422.54 nm zu 429.00 nm (Abb. 3.33).

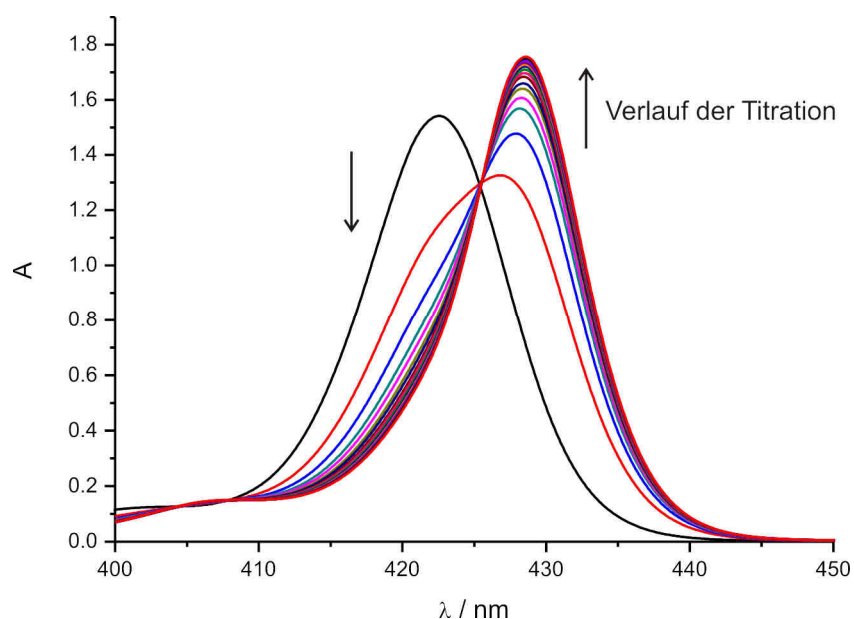


Abb. 3.33: UV-Vis-Spektren der Titration von ZnTPP (32) mit Pyridin (9) in Toluol bei 22 °C.

Auffällig ist, dass der Shift nicht so ausgeprägt ist wie bei den Nickelporphyrinen. Das Maximum des Pyridinkomplexes ist jedoch identisch.

Im Gegensatz zur Titration mit NiTPPF₂₀ wird ein isosbestischer Punkt beobachtet, d. h. lediglich zwei Spezies stehen miteinander im Gleichgewicht.

2.50 mL einer $3.27 \cdot 10^{-6}$ M Lösung von ZnTPP (32) in Toluol wurden vorgelegt und mit Pyridin (9) titriert (Tabelle 3.5).

3. Untersuchung von Nickel- und Zinkporphyrinen mit stickstoffhaltigen Liganden

Tabelle 3.5: Messwerte der Titration von ZnTPP (**32**) mit Pyridin (**9**) in Toluol bei 22 °C.

Zugesetztes V / μL	[Pyr] / $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	A (422.54 nm)
0	0	1.5418
0.5	$1.19\cdot 10^{-4}$	1.1475
1.0	$2.38\cdot 10^{-4}$	0.98170
1.5	$3.56\cdot 10^{-4}$	0.90049
2.0	$4.75\cdot 10^{-4}$	0.86442
2.5	$5.93\cdot 10^{-4}$	0.83092
3.0	$7.12\cdot 10^{-4}$	0.81246
3.5	$8.30\cdot 10^{-4}$	0.79159
4.0	$9.49\cdot 10^{-4}$	0.77861
4.5	$1.07\cdot 10^{-3}$	0.76691
5.0	$1.19\cdot 10^{-3}$	0.75775
5.5	$1.30\cdot 10^{-3}$	0.75001
6.0	$1.42\cdot 10^{-3}$	0.74492
6.5	$1.54\cdot 10^{-3}$	0.73974
7.0	$1.66\cdot 10^{-3}$	0.73518
7.5	$1.78\cdot 10^{-3}$	0.72906

Die Auftragung von $1/\Delta A$ gegen $1/[\text{Pyr}]$ gibt eine Gerade, aus der man $K_1 = 6934 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$ (bei 22 °C) erhält, indem man den y-Achsenabschnitt der Ausgleichsgeraden durch die Steigung dividiert (Abb. 3.34).

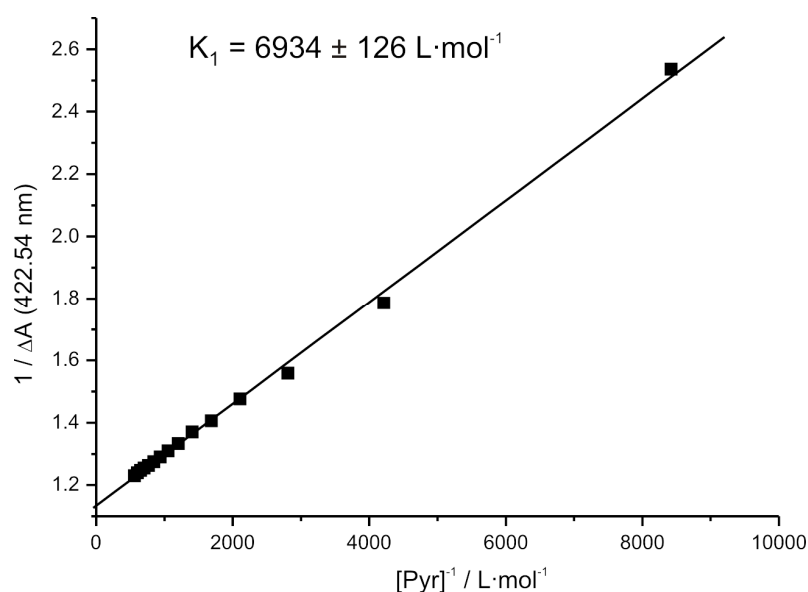


Abb. 3.34: Bestimmung der Assoziationskonstanten von ZnTPP (**32**) mit Pyridin (**9**) in Toluol bei 22 °C.

3. Untersuchung von Nickel- und Zinkporphyrinen mit stickstoffhaltigen Liganden

Für die Assoziationskonstante für ZnTPP (**32**) mit Pyridin (**9**) in Toluol als Lösungsmittel werden in der Literatur Werte von $6166 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$ bei $20 \text{ }^\circ\text{C}$ ^[76] und $6026 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$ bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ^[85] angegeben. Die gemessene Assoziationskonstante stimmt demnach gut mit den Literaturwerten überein.

3.4.2.3 Komplexbildung von ZnTPP (**32**) mit Piperidin (**10**)

Die Titrationskurve mit Piperidin (**10**) als Ligand sieht ähnlich aus; allerdings wird hier schneller der Sättigungswert erreicht (Abb. 3.35).

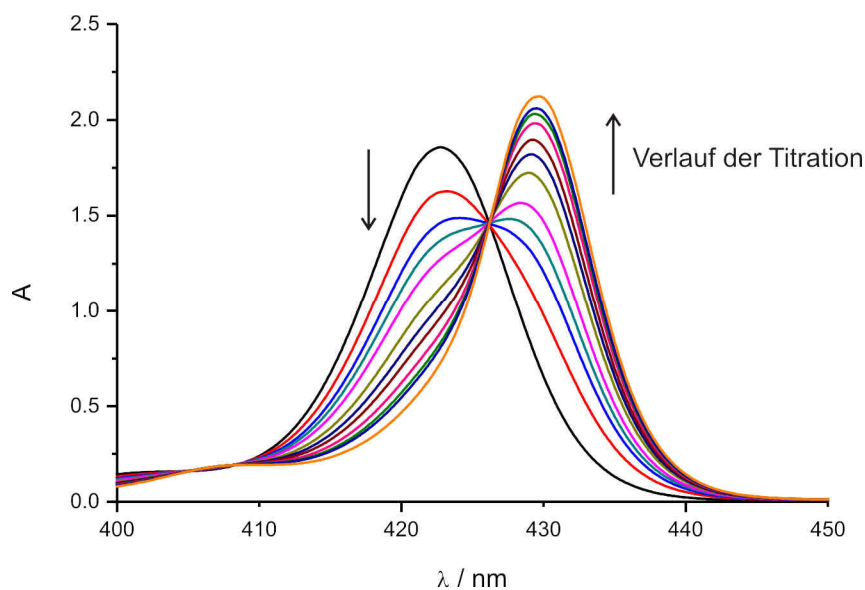


Abb. 3.35: UV-Vis-Spektren der Titration von ZnTPP (**32**) mit Piperidin (**10**) in Toluol bei $22 \text{ }^\circ\text{C}$.

2.50 mL einer $3.93 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ Lösung von ZnTPP (**32**) in Toluol wurden mit einer 20.2 M Lösung von Piperidin (**10**) in Toluol titriert (Tabelle 3.6).

3. Untersuchung von Nickel- und Zinkporphyrinen mit stickstoffhaltigen Liganden

Tabelle 3.6: Messwerte der Titration ZnTPP (**32**) mit Piperidin (**10**) in Toluol bei 22 °C.

zugeseztes V / μL	[Pip] / $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	A (422.54 nm)
0	0	1.8578
0.5	$4.04\cdot 10^{-6}$	1.6190
1.0	$8.08\cdot 10^{-5}$	1.4536
1.5	$1.21\cdot 10^{-5}$	1.3598
2.0	$1.61\cdot 10^{-5}$	1.2600
3.0	$2.42\cdot 10^{-5}$	1.1071
4.0	$3.23\cdot 10^{-5}$	1.0165
5.0	$4.03\cdot 10^{-5}$	0.9462
7.0	$5.64\cdot 10^{-5}$	0.86272
9.0	$7.25\cdot 10^{-5}$	0.80996
11.0	$8.85\cdot 10^{-5}$	0.78341
21.0	$1.68\cdot 10^{-4}$	0.70209

Die Assoziationskonstante K_1 betragt $56068 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$ (bei 22 °C) (Abb. 3.36).

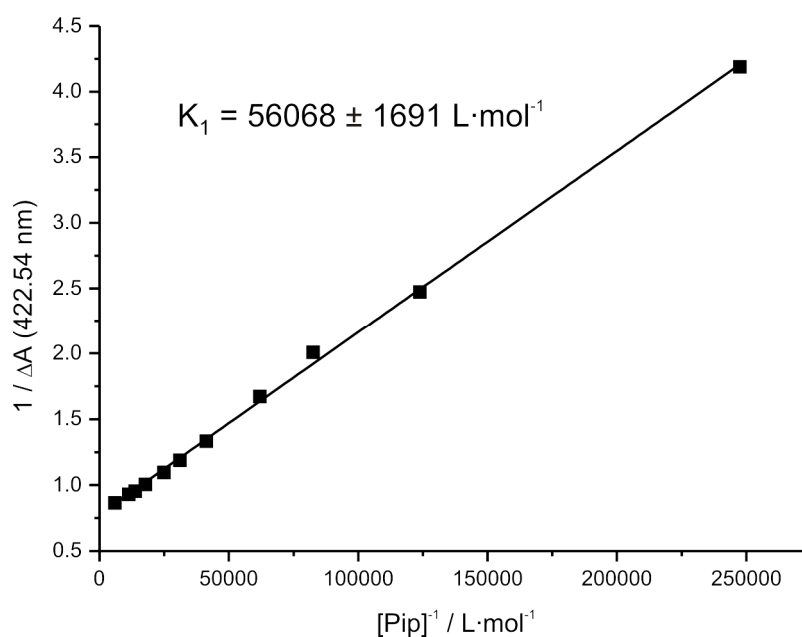


Abb. 3.36: Bestimmung der Assoziationskonstanten von ZnTPP (**32**) mit Piperidin (**10**) in Toluol bei 22 °C.

In der Literatur wird als Assoziationskonstante fur ZnTPP (**32**) mit Piperidin (**10**) in Toluol bei 25 °C ein Wert von $112202 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$ angegeben.^[85]

3.4.2.4 Komplexbildung von ZnTPPF₂₀ (37) mit Pyridin (9)

In Abb. 3.37 ist die Titrationskurve von ZnTPPF₂₀ (37) mit Pyridin (9) zu sehen. Das Maximum verschiebt sich hier von 420.91 nm auf 426.00 nm.

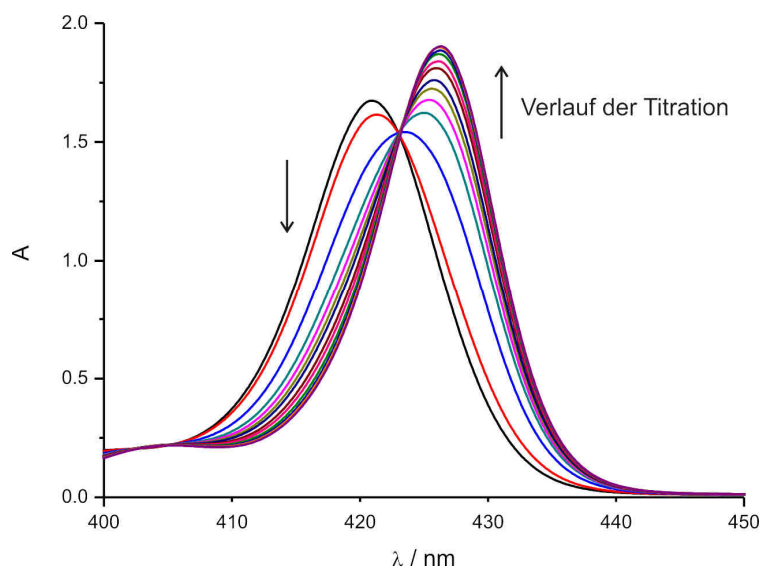


Abb. 3.37: UV-Vis-Spektren der Titration von ZnTPPF₂₀ (37) mit Pyridin (9) in Toluol bei 22 °C.

Die Titration wurde mit einer $24.8 \cdot 10^{-3}$ M Lösung von Pyridin (9) in Toluol und 2.50 mL einer $3.63 \cdot 10^{-6}$ M Lösung von ZnTPPF₂₀ durchgeführt (Tabelle 3.7).

Tabelle 3.7: Messwerte der Titration von ZnTPPF₂₀ (37) mit Pyridin (9) in Toluol bei 22 °C.

zugewasenes V / μL	[Pyr] / $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	A (420.91 nm)
0	0	1.6740
0.5	$4.96 \cdot 10^{-6}$	1.6107
3.0	$2.97 \cdot 10^{-5}$	1.4338
5.5	$5.44 \cdot 10^{-5}$	1.3180
8.0	$7.91 \cdot 10^{-5}$	1.2679
10.5	$1.04 \cdot 10^{-4}$	1.2307
13.0	$1.28 \cdot 10^{-4}$	1.2039
18.0	$1.77 \cdot 10^{-4}$	1.1598
23.0	$2.26 \cdot 10^{-4}$	1.1332
33.0	$3.23 \cdot 10^{-4}$	1.1045
43.0	$4.19 \cdot 10^{-4}$	1.0832
53.0	$5.15 \cdot 10^{-4}$	1.0695
63.0	$6.10 \cdot 10^{-4}$	1.0569

3. Untersuchung von Nickel- und Zinkporphyrinen mit stickstoffhaltigen Liganden

Die Assoziationskonstante beträgt $K_1 = 19327 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$ (bei $22 \text{ }^\circ\text{C}$) (Abb. 3.38).

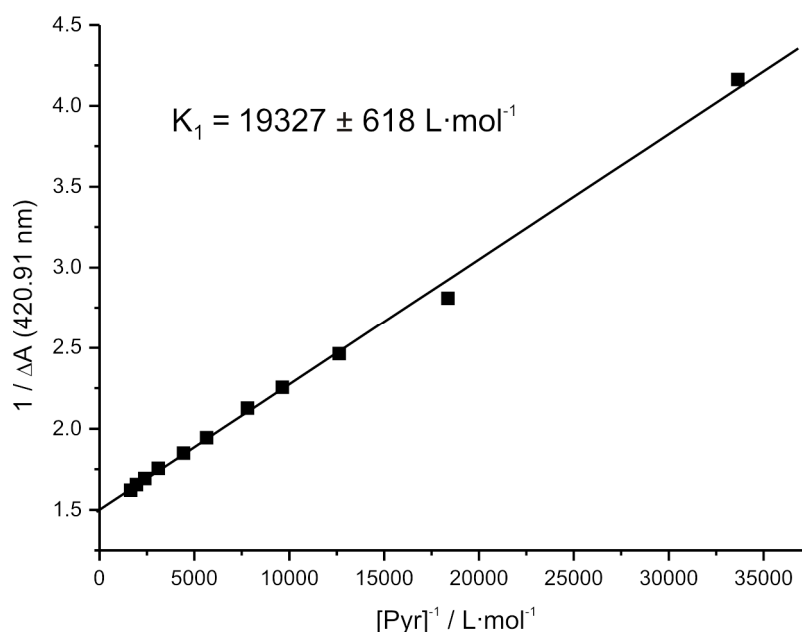


Abb. 3.38: Bestimmung der Assoziationskonstanten von ZnTPPF₂₀ (**37**) mit Pyridin (**9**) in Toluol bei $22 \text{ }^\circ\text{C}$.

3.4.2.5 Komplexbildung von ZnTPPF₂₀ (**37**) mit Piperidin (**10**)

Die Titration von ZnTPPF₂₀ (**37**) mit Piperidin (**10**) ist in Abb. 3.39 dargestellt.

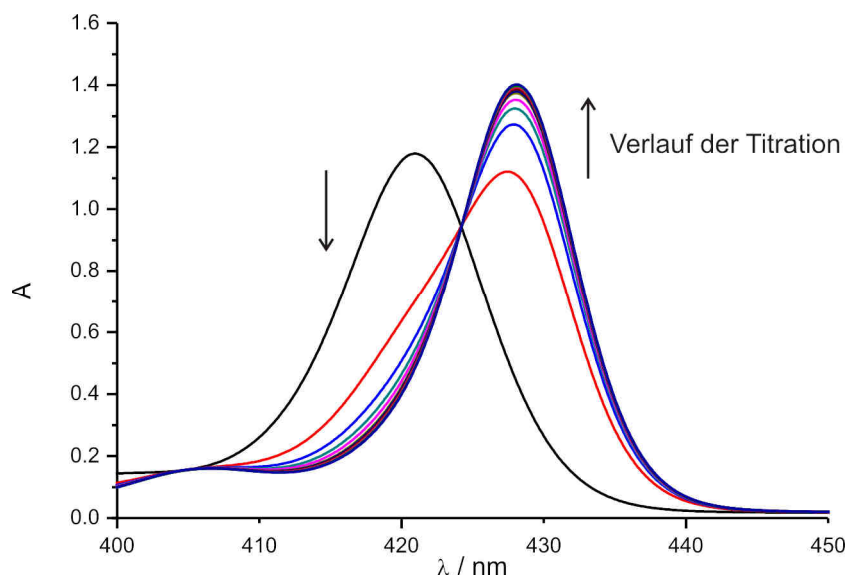


Abb. 3.39: UV-Vis-Spektren der Titration von ZnTPPF₂₀ (**37**) mit Piperidin (**10**) in Toluol bei $22 \text{ }^\circ\text{C}$.

Die Titration wurde mit einer 20.2 M Lösung von Piperidin (**10**) in Toluol und 2.50 mL einer $2.26 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ Lösung von ZnTPPF₂₀ durchgeführt (Tabelle 3.8).

3. Untersuchung von Nickel- und Zinkporphyrinen mit stickstoffhaltigen Liganden

Tabelle 3.8: Messwerte der Titration von ZnTPPF₂₀ (**37**) mit Piperidin (**10**) in Toluol bei 22 °C.

zugewetztes V / μL	[Pip] / $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	A (420.91 nm)
0	0	1.1790
0.5	$4.04\cdot 10^{-6}$	0.69973
1.0	$8.08\cdot 10^{-6}$	0.58041
1.5	$1.21\cdot 10^{-5}$	0.54031
2.0	$1.61\cdot 10^{-5}$	0.51918
2.5	$2.02\cdot 10^{-5}$	0.50024
3.0	$2.42\cdot 10^{-5}$	0.49751
3.5	$2.82\cdot 10^{-5}$	0.49173
4.0	$3.23\cdot 10^{-5}$	0.48637
4.5	$3.63\cdot 10^{-5}$	0.48237
5.0	$4.03\cdot 10^{-5}$	0.47957

Die Assoziationskonstante K_1 betragt fur die Bindung eines Piperidins (**10**) $562397 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$ bei 22 °C (Abb. 3.40).

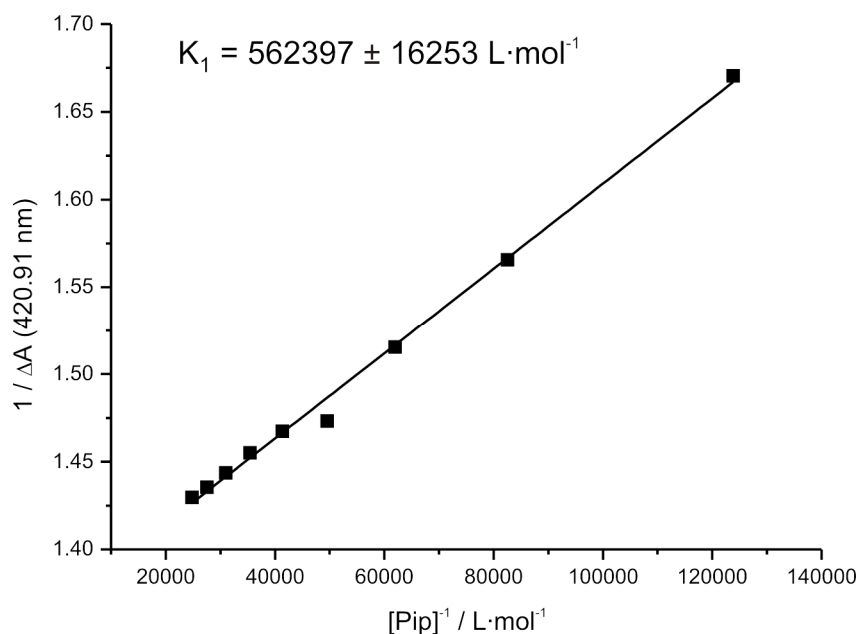


Abb. 3.40: Bestimmung der Assoziationskonstanten von ZnTPPF₂₀ (**37**) mit Piperidin (**10**) in Toluol bei 22 °C.

3. Untersuchung von Nickel- und Zinkporphyrinen mit stickstoffhaltigen Liganden

3.4.3 Vergleich der Assoziationskonstanten

In Tabelle 3.9 sind noch einmal alle gemessenen bzw. der Literatur entnommenen Assoziationskonstanten zusammengestellt.

Tabelle 3.9: Vergleich der Assoziationskonstanten bei der Titration verschiedener Porphyrine mit Pyridin (**9**) bzw. Piperidin (**10**) in Toluol bei 22 °C.

Porphyrin	$K_{1S}(\text{Pyr})/\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}$	$K_2(\text{Pyr})/\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}$	$K_{1S}(\text{Pip})/\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}$	$K_2(\text{Pip})/\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}$
NiTPP	$\ll 1$	$\ll 1$	$\beta_2=0.43 \text{ L}^2\text{mol}^{-2}$ [44]	
NiTPPF ₂₀	10	30	122	99
ZnTPP	6934	/	56068	/
ZnTPPF ₂₀	19327	/	562397	/

Man erkennt, dass die Assoziationskonstanten beim Übergang von den unfluorierten zu den fluorierten Porphyrinen stark ansteigen.

Des Weiteren steigen die Komplexbildungskonstanten der Zinkporphyrine um mehrere Größenordnungen im Vergleich zu den Nickelporphyrinen.

Die Komplexbildung von Zinkporphyrinen und stickstoffhaltigen Liganden konnte UV-Vis-spektroskopisch vollständig untersucht werden. Bei allen Titrationen wurde ein isosbestischer Punkt beobachtet, der darauf hinweist, dass lediglich zwei Spezies miteinander im Gleichgewicht stehen.

Bei den Nickelporphyrinen mussten jedoch mehrere Vereinfachungen getroffen werden, da sich die UV-Spektren der einzelnen Spezies zu stark ähneln, um alle Assoziationskonstanten bestimmen zu können.

Man bekommt einen Eindruck von der Größenordnung der Bindung des ersten und des zweiten Liganden. Die Annahme, dass der quadratisch-pyramidale Komplex paramagnetisch ist, stützt sich auf die Tatsache, dass bei Zugabe des Liganden sofort die um 30 nm rotverschobene Soretbande entsteht, die dem oktaedrischen Komplex zugeordnet werden kann.

Auch die Rechnungen (Kap. 3.4.1.3) sprechen für diesen Sachverhalt.

Um eine zuverlässigere Aussage über die Elektronenkonfiguration des quadratisch-pyramidalen Nickelkomplexes treffen zu können, sollte daher eine NMR-Titration mit NiTPPF₂₀ (**38**) und Pyridin (**9**) bzw. Piperidin (**10**) als Ligand durchgeführt werden, in

der die Hypothese enthalten ist, dass NiTPPF₂₀Pyr (**43**) bzw. NiTPPF₂₀Pip (**46**) sowohl als HS- als auch als LS-Komplex vorliegen kann.

Erst anhand einer nicht-linearen Kurvenanpassung sollte dann entschieden werden, auf welcher Seite das Gleichgewicht liegt bzw. ob überhaupt ein Gleichgewicht zwischen der HS- und der LS-Konfiguration besteht.

Um die Assoziationskonstanten besser vergleichen zu können, die UV- bzw. NMR-spektroskopisch erhalten wurden, sollte die gleiche Formel mit der Vereinfachung $K_1 = 0$ wie bei der UV-Titration auf die Ergebnisse der NMR-Titration angewendet werden.

3.5 Bestimmung der Assoziationskonstanten mittels ¹H-NMR-Spektroskopie^[67]

Es soll die Gleichung nach G. N. La Mar und F. A. Walker^[67] hergeleitet werden, die das Verhältnis der paramagnetischen und der diamagnetischen Spezies beschreibt.

$$\frac{[\text{para}]}{[\text{dia}]} = \frac{\delta - \delta_0}{\delta_{\text{max}} - \delta} \quad \text{Gl. 44}$$

mit: δ_0 : chemische Verschiebung der Pyrrol-*H* des Porphyrins bei $[\text{Pyr}] = 0$ / ppm

δ : chemische Verschiebung in Abhängigkeit der Pyridinkonzentration / ppm

δ_{max} : maximale chemische Verschiebung bei vollständiger Komplexierung / ppm

Nach Einsetzen der entsprechenden Spezies erhält man:

$$\frac{[\text{para}]}{[\text{dia}]} = \frac{[\text{NiPyr}_2] + [\text{NiPyr}_{\text{HS}}]}{[\text{Ni}] + [\text{NiPyr}_{\text{LS}}]} \quad \text{Gl. 45}$$

mit: $[\text{NiPyr}_2]$: Konzentration des paramagnetischen Komplexes mit zwei Liganden


$[\text{NiPyr}_{\text{HS}}]$: Konzentration des quadratisch-pyramidalen HS-Komplexes

$[\text{Ni}]$: Konzentration des unumgesetzten Nickelporphyrins

$[\text{NiPyr}_{\text{LS}}]$: Konzentration des quadratisch-pyramidalen LS-Komplexes

Nach Berücksichtigung aller Gleichgewichte und Einsetzen für die jeweiligen Konzentrationen in Gl. 45 kommt man zu folgendem Ausdruck:

$$\frac{\text{para}}{\text{dia}} = \frac{K_{1S} \cdot [\text{Pyr}] + \beta_2 \cdot [\text{Pyr}]^2}{1 + K_1 \cdot [\text{Pyr}]} + \frac{K_2 \cdot [\text{NiPyr}_{\text{HS}}] \cdot [\text{Pyr}] + K_{2S} \cdot [\text{NiPyr}_{\text{LS}}] \cdot [\text{Pyr}] + K_S \cdot [\text{PNiPyr}_{\text{LS}}]}{[\text{Ni}] + K_1 \cdot [\text{Ni}] \cdot [\text{Pyr}]}$$



→ 0, da $[\text{Ni}] \gg [\text{NiPyr}]$ Gl. 46

3. Untersuchung von Nickel- und Zinkporphyrinen mit stickstoffhaltigen Liganden

Nach Vereinfachung erhält man:

$$\frac{[\text{para}]}{[\text{dia}]} = \frac{\delta - \delta_0}{\delta_{\text{max}} - \delta} = \frac{K_{1S} \cdot [\text{Pyr}] + \beta_2 \cdot [\text{Pyr}]^2}{1 + K_1 \cdot [\text{Pyr}]} \quad \text{Gl. 47}$$

Eine Auftragung von $(\delta - \delta_0)/(\delta_{\text{max}} - \delta)$ gegen $[\text{Pyr}]$ und anschließende nicht-lineare Kurvenanpassung nach Gl. 47 sollte die gesuchten Werte für K_{1S} , K_1 und β_2 liefern, aus denen dann K_2 und K_{2S} berechnet werden können.

In dieser Formel werden zwar alle Gleichgewichtskonstanten berücksichtigt, allerdings ist in Gl. 45 die Annahme enthalten, dass Ni und NiPyr_{LS} sowie NiPyr_{HS} und NiPyr₂ die gleiche chemische Verschiebung aufweisen.

Bei NiPyr_{HS} und NiPyr₂ ist diese Annahme mit Sicherheit gerechtfertigt, da vor allem der Spinzustand des Nickels die chemische Verschiebung bestimmen sollte.

Bei Ni und NiPyr_{LS} muss dies nicht zwangsläufig der Fall sein, besonders nicht, wenn NiPyr_{LS} gegenüber Ni zu höherem Feld verschoben ist. Um sicherzugehen, ob diese Annahme gerechtfertigt ist, wurde die chemische Verschiebung der beiden LS-Komplexe (unsubstituiertes System ohne Fluoratome) im ¹H-NMR von Prof. Herges berechnet (Abb. 3.41). Der Hochfeldshift von NiPyr_{LS} ist minimal und kann vernachlässigt werden.

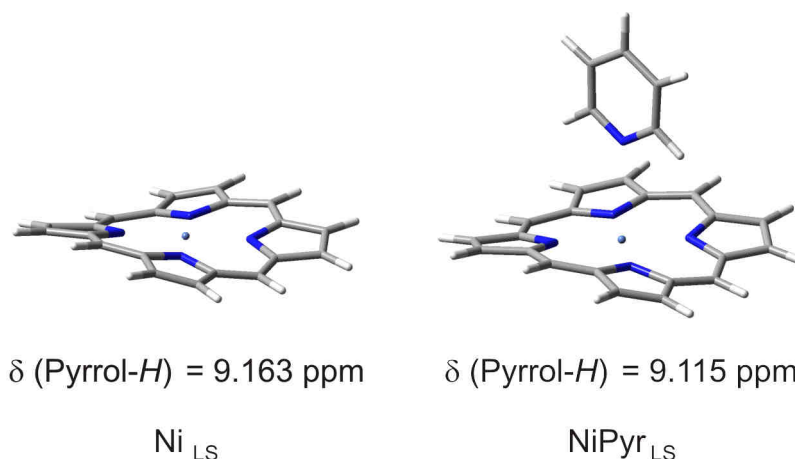


Abb. 3.41: Berechnete chemische Verschiebung der beiden LS-Komplexe Ni_{LS} und NiPyr_{LS} (GIAO, B3LYP/6-31G*).

3. Untersuchung von Nickel- und Zinkporphyrinen mit stickstoffhaltigen Liganden

Eine andere Möglichkeit der Auswertung ist es, genau wie bei der UV-Titration die Annahme zu treffen, dass der quadratisch-pyramidale Komplex nur als HS vorliegt.

Nach Einsetzen von $K_1 = 0$ in Gl. 47 erhält man:

$$\frac{\delta - \delta_0}{(\delta_{\max} - \delta) \cdot [\text{Pyr}]} = K_{1S} + K_{1S} \cdot K_2 \cdot [\text{Pyr}] \quad \text{Gl. 48}$$

Diese Vereinfachung entspricht genau der Formel, die für die UV-Titration unter derselben Annahme $K_1 = 0$ hergeleitet wurde (Gl. 25). Die Ergebnisse sollten also vergleichbar sein, da in beiden dieselbe Annahme enthalten ist.

$$\frac{c_{56}}{c_4 \cdot [\text{Pyr}]} = K_{1S} + K_{1S} \cdot K_2 \cdot [\text{Pyr}] \quad \text{Gl. 25}$$

Bei der Auftragung von $\frac{\delta - \delta_0}{(\delta_{\max} - \delta) \cdot [\text{Pyr}]}$ gegen $[\text{Pyr}]$ sollte man die Gleichgewichtskonstanten K_{1S} und K_2 folgendermaßen erhalten:

K_{1S} = Ordinatenabschnitt

K_2 = Steigung / K_{1S}

3.5.1 Titration von NiTPPF₂₀ (**38**) mit Pyridin (**9**)

Für die NMR-Titration wurden 0.570 mL einer $9.23 \cdot 10^{-3}$ M Lösung von NiTPPF₂₀ (**38**) in Toluol-d₈ eingesetzt. Die Temperatur betrug 27 °C.

Diese Lösung wurde in mehreren Schritten mit einer 0.557 M Lösung von Pyridin-d₅ in Toluol-d₈ titriert. Die chemische Verschiebung der Pyrrol-Protonen des Porphyrins, die infolge des zunehmenden Paramagnetismus zu tieferem Feld verschoben werden, wurde nach jeder Addition von Pyridin gemessen und notiert (Tabelle 3.10).

Tabelle 3.10: Messwerte der Titration von NiTPPF₂₀ (**38**) mit Pyridin (**9**) in Toluol-d₈ bei 27 °C.

zugewetztes V / μL	[Pyr] / $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	δ (Pyrrol-H) / ppm
0	0	8.58
5	$2.79 \cdot 10^{-6}$	9.85
10	$5.58 \cdot 10^{-6}$	11.24
15	$8.37 \cdot 10^{-6}$	12.99
20	$1.12 \cdot 10^{-5}$	14.45
25	$1.40 \cdot 10^{-5}$	15.89
30	$1.67 \cdot 10^{-5}$	17.58
40	$2.23 \cdot 10^{-5}$	20.53
50	$2.79 \cdot 10^{-5}$	23.57
60	$3.35 \cdot 10^{-5}$	26.24
70	$3.91 \cdot 10^{-5}$	28.80
80	$4.46 \cdot 10^{-5}$	30.96
90	$5.02 \cdot 10^{-5}$	32.69
100	$5.58 \cdot 10^{-5}$	34.24
110	$6.14 \cdot 10^{-5}$	35.58
120	$6.60 \cdot 10^{-5}$	36.79
130	$7.25 \cdot 10^{-5}$	37.83
140	$7.81 \cdot 10^{-5}$	38.78
150	$8.37 \cdot 10^{-5}$	39.64
160	$8.93 \cdot 10^{-5}$	40.46
180	$1.00 \cdot 10^{-4}$	41.88
200	$1.12 \cdot 10^{-4}$	42.97

3. Untersuchung von Nickel- und Zinkporphyrinen mit stickstoffhaltigen Liganden

220	$1.28 \cdot 10^{-4}$	43.84
270	$1.51 \cdot 10^{-4}$	45.45
320	$1.79 \cdot 10^{-4}$	46.55
370	$2.06 \cdot 10^{-4}$	47.31
420	$2.34 \cdot 10^{-4}$	47.85
470	$2.62 \cdot 10^{-4}$	48.27
490 (Zusatz von reinem Pyr-d ₅)	$5.10 \cdot 10^{-4}$	50.95
510 (Zusatz von reinem Pyr-d ₅)	$7.58 \cdot 10^{-4}$	51.66
530 (Zusatz von reinem Pyr-d ₅)	$1.01 \cdot 10^{-3}$	51.98
570 (Zusatz von reinem Pyr-d ₅)	$1.50 \cdot 10^{-3}$	52.26
620 (Zusatz von reinem Pyr-d ₅)	$2.12 \cdot 10^{-3}$	52.42

In Abb. 3.42 ist die chemische Verschiebung der Pyrrol-Protonen in Abhängigkeit der Pyridinkonzentration graphisch dargestellt.

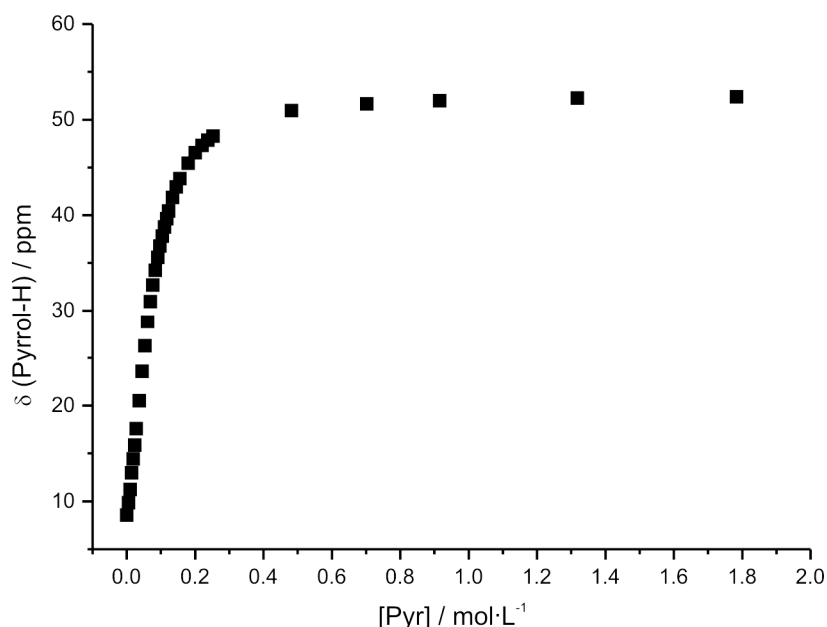


Abb. 3.42: Titrationskurve von NiTPPF₂₀ (**38**) mit Pyridin (**9**) in Toluol-d₈ bei 27 °C.

Man erkennt, dass die chemische Verschiebung einem Sättigungswert entgegen strebt, der bei 52.4 ppm liegt.

3. Untersuchung von Nickel- und Zinkporphyrinen mit stickstoffhaltigen Liganden

An diesem Endpunkt der Titration wurde eine Evans-Messung (Vgl. 3.3) durchgeführt, um durch Bestimmung der Suszeptibilität und des magnetischen Momentes nachzuweisen, dass der Endpunkt, an dem das Porphyrin vollständig komplexiert und damit paramagnetisch ist, erreicht ist.

Für die molare Suszeptibilität wurde ein Wert von $\chi_m = 3.66 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ und für das magnetische Moment ein Wert von $\mu = 2.95 \text{ B. M.}$ erhalten, die in guter Übereinstimmung mit der Theorie und vorherigen Messungen stehen.

Für die Auswertung der Messung nach der Gl. 44 wurde nur der steile Kurvenbereich ($[\text{Pyr}] = 0\text{-}0.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) betrachtet (Abb. 3.43).

$$\frac{[\text{para}]}{[\text{dia}]} = \frac{\delta - \delta_0}{\delta_{\text{max}} - \delta} = \frac{K_{1S} \cdot [\text{Pyr}] + \beta_2 \cdot [\text{Pyr}]^2}{1 + K_1 \cdot [\text{Pyr}]} \quad \text{Gl. 47}$$

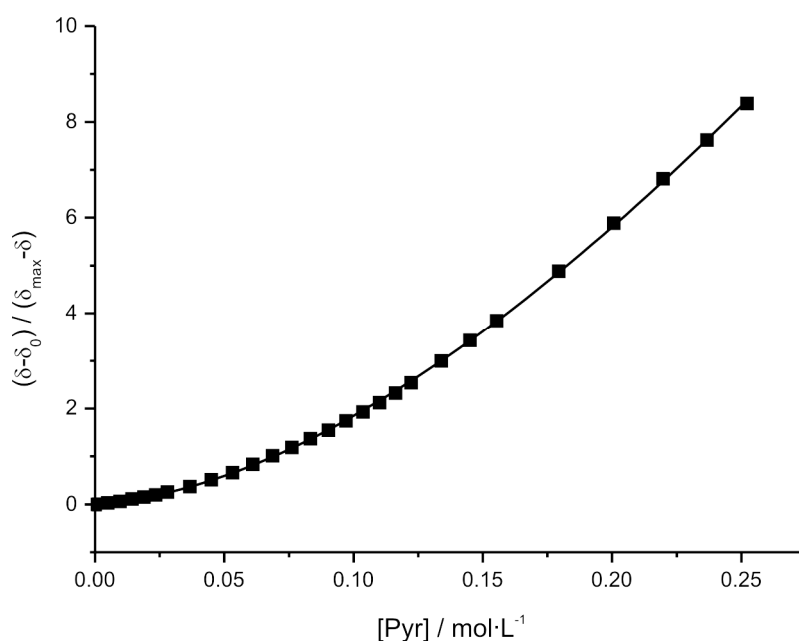


Abb. 3.43: Nicht-lineare Kurvenanpassung bei der Titration von NiTPPF₂₀ (38) mit Pyridin (9) in Toluol-d₈ bei 27 °C nach Gl. 47.

Am besten gelingt die nicht-lineare Kurvenanpassung, wenn man annimmt, dass sowohl NiTPPF₂₀Pyr_{LS} als auch NiTPPF₂₀Pyr_{HS} existieren und miteinander im Gleichgewicht stehen. Man erhält:

- $\beta_2 = K_1 \cdot K_{2S} = K_{1S} \cdot K_2 = 178 \pm 8 \text{ L}^2 \cdot \text{mol}^{-2}$

Daraus ergibt sich für den Fall NiTPPF₂₀Pyr_{LS}:

- $K_1 = 1.8 \pm 0.2 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$
- $K_{2S} = 99 \pm 17 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$

3. Untersuchung von Nickel- und Zinkporphyrinen mit stickstoffhaltigen Liganden

Und für den Fall NiTPPF₂₀Pyr_{HS}:

- $K_{1S} = 4 \pm 0.5 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$
- $K_2 = 44.5 \pm 8.5 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$

Das Gleichgewicht zwischen NiTPPF₂₀Pyr_{LS} und NiTPPF₂₀Pyr_{HS} liegt also auf Seiten des HS-Komplexes ($K_S = 2.2$).

Die Annahme bei der Auswertung der UV-Titration, dass NiTPPF₂₀Pyr (**43**) hauptsächlich in der HS-Konfiguration vorliegt, hat sich also als richtig erwiesen.

Trägt man $\frac{\delta - \delta_0}{(\delta_{\max} - \delta) \cdot [\text{Pyr}]}$ gegen $[\text{Pyr}]$ auf, wie es nach der vereinfachten Formel Gl. 48 ($K_1 = 0$) erforderlich ist, erhält man einen linearen Zusammenhang im ersten Bereich der Kurve ($[\text{Pyr}] = 0\text{-}0.16 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$), bis die Sättigung erreicht ist (Abb. 3.44).

$$\frac{\delta - \delta_0}{(\delta_{\max} - \delta) \cdot [\text{Pyr}]} = K_{1S} + \beta_2 \cdot [\text{Pyr}] = K_{1S} + K_{1S} \cdot K_2 \cdot [\text{Pyr}] \quad \text{Gl. 48}$$

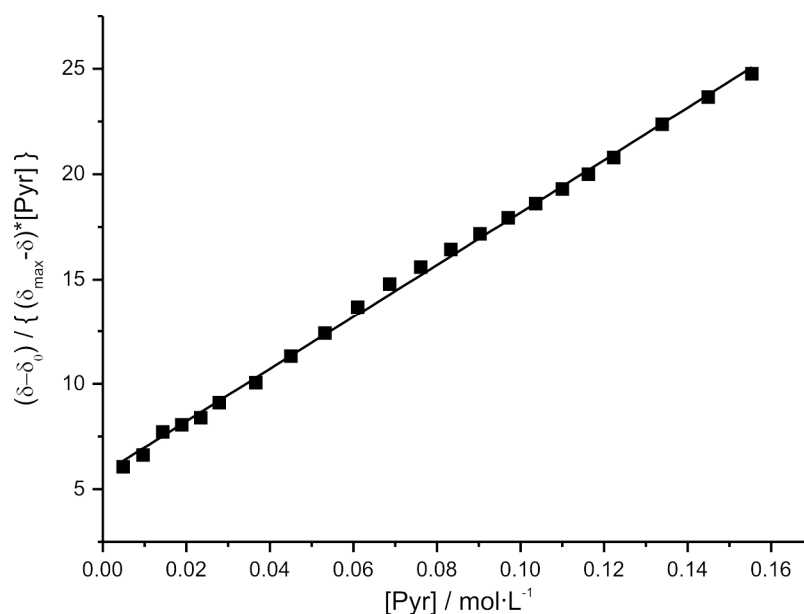


Abb. 3.44: Lineare Kurvenanpassung bei der Titration von NiTPPF₂₀ (**38**) mit Pyridin (**9**) in Toluol-d₈ bei 27 °C nach Gl. 45.

Man erhält:

- $\beta = 124 \pm 1 \text{ L}^2\cdot\text{mol}^{-2}$
- $K_{1S} = 5.7 \pm 0.1 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$
- $K_2 = 21.8 \pm 0.5 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$

3.5.2 Titration von NiTPPF₂₀ (**38**) mit Piperidin (**10**)

Für die NMR-Titration wurden 0.520 mL einer $9.23 \cdot 10^{-3}$ M Lösung von NiTPPF₂₀ (**38**) in Toluol-d₈ eingesetzt. Die Temperatur betrug 27 °C.

Diese Lösung wurde in mehreren Schritten mit einer $54.2 \cdot 10^{-3}$ M Lösung von Piperidin (**10**) in Toluol-d₈ titriert. Die chemische Verschiebung der Pyrrol-Protonen des Porphyrins wurde nach jeder Addition von Piperidin (**10**) gemessen und notiert (Tabelle 3.11).

Tabelle 3.11: Messwerte der 1. Titration von NiTPPF₂₀ (**38**) mit Piperidin (**10**) in Toluol-d₈ bei 27 °C.

Zugesetztes V / μL	[Pip] / $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	δ (Pyrrol-H) / ppm
0	0	8.58
1	$1.04 \cdot 10^{-4}$	8.99
2	$2.07 \cdot 10^{-4}$	9.48
7	$7.19 \cdot 10^{-4}$	11.59
12	$1.22 \cdot 10^{-3}$	13.58
17	$1.71 \cdot 10^{-3}$	15.50
22	$2.20 \cdot 10^{-3}$	17.29
27	$2.67 \cdot 10^{-3}$	19.05
37	$3.59 \cdot 10^{-3}$	22.30
57	$5.34 \cdot 10^{-3}$	27.90
77	$6.98 \cdot 10^{-3}$	32.47
97	$8.51 \cdot 10^{-3}$	35.88
117	$9.94 \cdot 10^{-3}$	38.66
137	$1.13 \cdot 10^{-2}$	40.75
167	$1.32 \cdot 10^{-2}$	43.27
197	$1.49 \cdot 10^{-2}$	44.75
+ 50 (Pip reinst)	0.671	52.36

3. Untersuchung von Nickel- und Zinkporphyrinen mit stickstoffhaltigen Liganden

Die Titrationskurve (Abb. 3.45) verläuft qualitativ analog der Titration mit Pyridin (9). Bei der letzten Messung wurde eine sehr große Menge reines Piperidin (10) hinzugegeben, um den Endpunkt der Titrationskurve zu kennen.

Die maximale chemische Verschiebung des Porphyrins liegt wieder bei 52.4 ppm und wird wesentlich schneller erreicht als bei der Titration mit Pyridin.

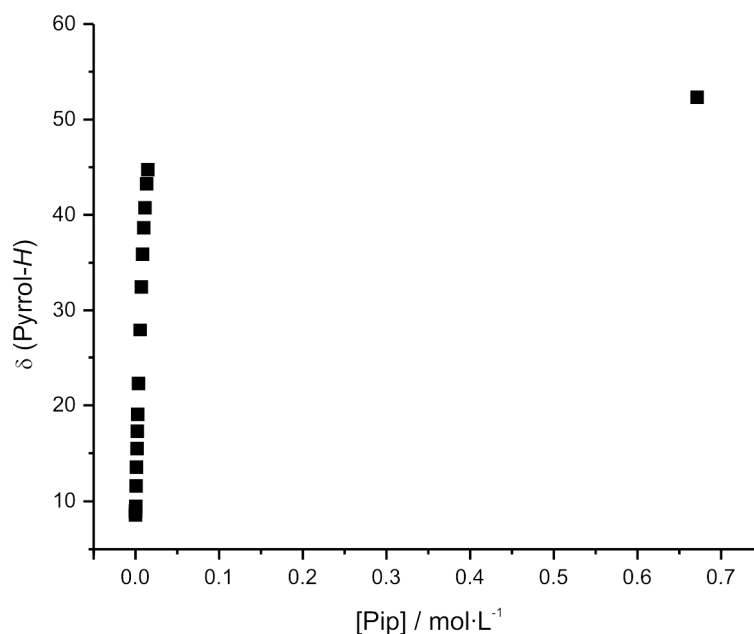


Abb. 3.45: 1. Titrationskurve von NiTPPF₂₀ (38) mit Piperidin (9) in Toluol-d₈ bei 27 °C.

Diese Messung wurde wiederholt, um dieses Mal mehr Messwerte im Sättigungsbereich der Kurve zu erhalten.

Für die 2. NMR-Titration wurden 0.400 mL einer $9.23 \cdot 10^{-3}$ M Lösung von NiTPPF₂₀ (38) in Toluol-d₈ eingesetzt. Die Temperatur betrug 25 °C (Abb. 3.46).

Die maximale chemische Verschiebung des Porphyrins ist doch höher als ursprünglich angenommen (1. Titration $\delta_{\max} = 52.4$ ppm) und beträgt 53.62 ppm.

Der ähnliche δ_{\max} -Wert (im Vergleich zu Pyridin) zeigt, dass die chemische Verschiebung in erster Linie nicht durch die Art des Liganden bestimmt wird, sondern durch das Ligandenfeld und die damit verbundene Änderung der Elektronenkonfiguration des Nickels.

Tabelle 3.12: Messwerte der 2. Titration NiTPPF₂₀ (**38**) mit Piperidin (**10**) in Toluol-d₈ bei 25 °C.

Zugesetztes V / μL	[Pip] / $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	δ (Pyrrol-H) / ppm
0	0	8.58
5	$6.69\cdot 10^{-4}$	11.58
10	$1.32\cdot 10^{-3}$	14.76
15	$1.96\cdot 10^{-3}$	17.65
25	$3.19\cdot 10^{-3}$	22.82
35	$4.36\cdot 10^{-3}$	27.20
45	$5.48\cdot 10^{-3}$	31.28
65	$7.58\cdot 10^{-3}$	37.40
85	$9.50\cdot 10^{-3}$	41.89
105	$1.13\cdot 10^{-2}$	44.75
+ 5 (Pip reinst)	$9.90\cdot 10^{-2}$	53.16
+ 10 (Pip reinst)	0.196	53.45
+ 15 (Pip reinst)	0.291	53.55
+ 25 (Pip reinst)	0.476	53.59
+ 35 (Pip reinst)	0.655	53.60
+ 55 (Pip reinst)	0.992	53.61
+ 95 (Pip reinst)	1.60	53.62

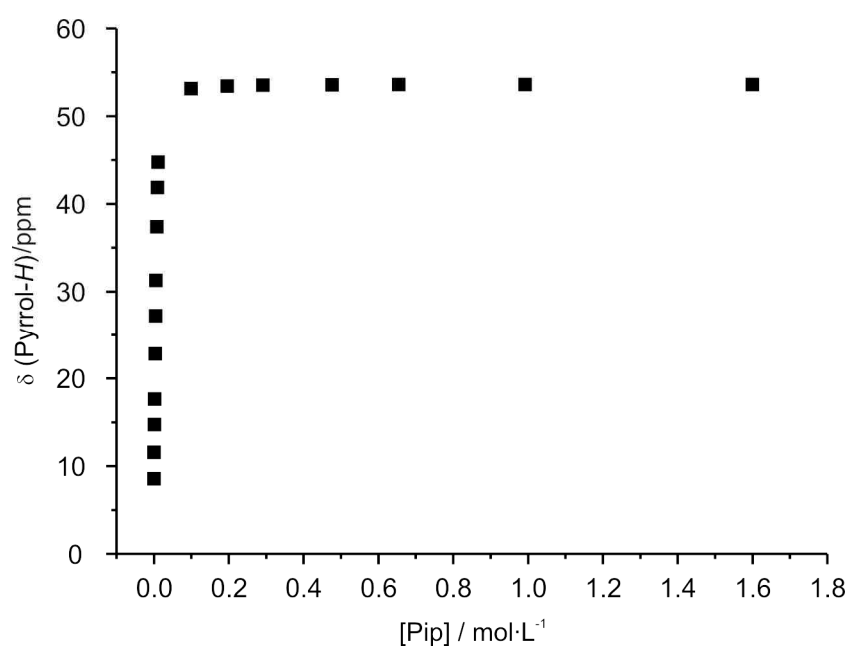


Abb. 3.46: 2. Titrationskurve von NiTPPF₂₀ (**38**) mit Piperidin (**10**) in Toluol-d₈ bei 25 °C.

3. Untersuchung von Nickel- und Zinkporphyrinen mit stickstoffhaltigen Liganden

Die nicht-lineare Kurvenanpassung nach Gl. 47

$$\frac{[\text{para}]}{[\text{dia}]} = \frac{\delta - \delta_0}{\delta_{\text{max}} - \delta} = \frac{K_{1S} \cdot [\text{Pip}] + \beta_2 \cdot [\text{Pip}]^2}{1 + K_1 \cdot [\text{Pip}]} \quad \text{Gl. 47}$$

hat zu keinem Ergebnis geführt. Man erhält einen negativen Wert für K_1 , was physikalisch keinen Sinn ergibt (Abb. 3.47).

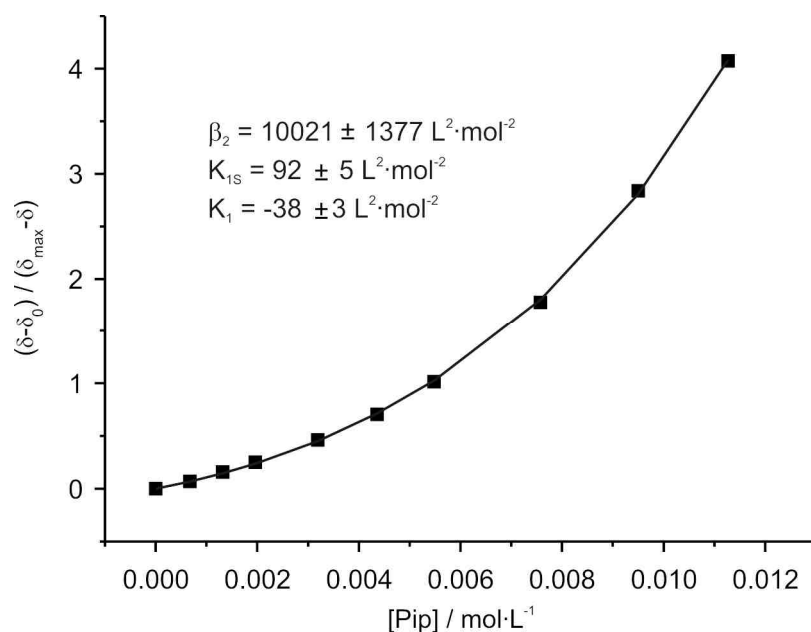


Abb. 3.47: Nicht-lineare Kurvenanpassung bei der Titration von NiTPPF₂₀ (**38**) mit Piperidin (**10**) in Toluol-d₈ bei 27 °C nach Gl. 47.

Wahrscheinlich erlaubt die Genauigkeit der Messwerte nicht die Bestimmung von so vielen Variablen, ausgehend von nur einer Observablen, der chemischen Verschiebung.

Trägt man $\frac{\delta - \delta_0}{(\delta_{\text{max}} - \delta) \cdot [\text{Pip}]}$ gegen $[\text{Pip}]$ auf, wie es nach der vereinfachten Formel Gl. 48 ($K_1 = 0$) erforderlich ist, sollte sich ein linearer Zusammenhang ergeben.

$$\frac{\delta - \delta_0}{(\delta_{\text{max}} - \delta) \cdot [\text{Pip}]} = K_{1S} + \beta_2 \cdot [\text{Pip}] = K_{1S} + K_{1S} \cdot K_2 \cdot [\text{Pip}] \quad \text{Gl. 48}$$

Ein linearer Zusammenhang ergibt sich wieder nur für geringe Piperidinkonzentrationen (Abb. 3.48).

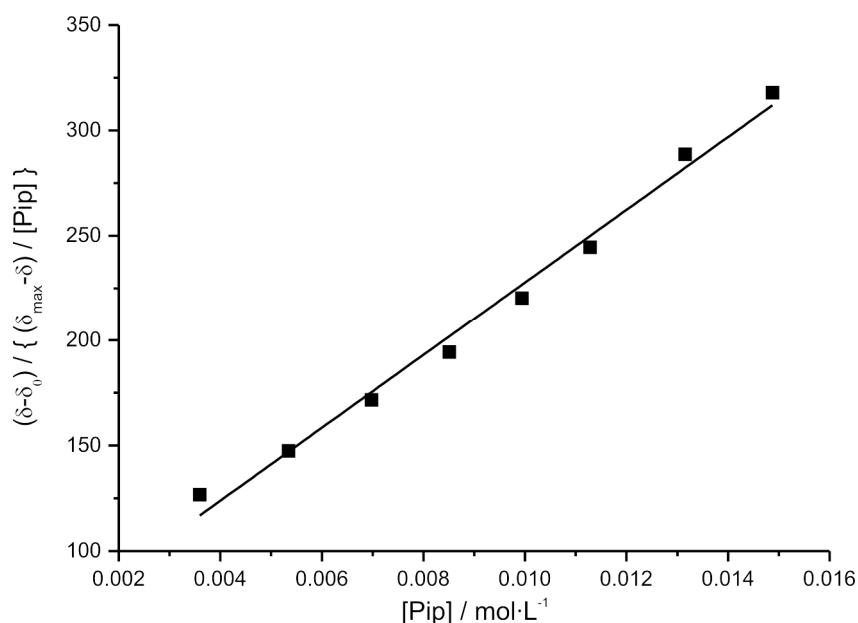


Abb. 3.48: Lineare Kurvenanpassung bei der Titration von NiTPPF₂₀ (**38**) mit Piperidin (**10**) in Toluol-d₈ bei 27 °C nach Gl. 48.

Man erhält:

- $\beta_2 = 13471 \pm 377 \text{ L}^2 \cdot \text{mol}^{-2}$
- $K_{1S} = 71 \pm 4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$
- $K_2 = 190 \pm 17 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$

Da aus der UV-Titration bekannt ist, dass $K_{1S} > K_2$ ist, spielt der quadratisch-pyramidale Komplex eine größere Rolle als bei der Titration mit Pyridin (**9**). Damit machen sich vielleicht auch die Ungenauigkeiten durch die getroffenen Vereinfachungen stärker bemerkbar. Aus der Auswertung der NMR-Titration ergibt sich der entgegengesetzte Trend ($K_{1S} < K_2$).

3.6 Vergleich der Ergebnisse der UV- und NMR-Titration für NiTPPF₂₀ (38)

Bei der UV-Titration von NiTPPF₂₀ wurde die Annahme getroffen, dass der quadratisch-pyramidale Komplex nur in der HS-Konfiguration vorliegt.

Diese Annahme stützt sich auf quantenmechanische Berechnungen und auf theoretische Überlegungen, dass ein schwaches in-plane Ligandenfeld, wie es von dem perfluorierten Porphyrin erzeugt wird, die HS-Konfiguration begünstigt.

Ein weiteres Indiz dafür ist, dass bei Zugabe eines Liganden sofort eine zweite Bande im UV-Spektrum erscheint, die dem paramagnetischen Komplex zugeordnet werden konnte.

Die Daten der NMR-Titration wurden auf zweierlei Weise ausgewertet.

Zum einen wurde die gleiche Vereinfachung wie bei der UV-Titration getroffen ($K_1 = K_{2S} = 0$). Die so erhaltenen Gleichgewichtskonstanten sollten am ehesten mit den Ergebnissen der UV-Titration vergleichbar sein, da die getroffenen Annahmen übereinstimmen.

Zum anderen wurde die NMR-Titration nach der Formel von La Mar^[67] ausgewertet, bei der beide Spinzustände für den quadratisch-pyramidalen Komplex zugelassen werden.

Die erhaltenen Gleichgewichtskonstanten für die Titrations von NiTPPF₂₀ (38) mit Pyridin (9) sind in Tabelle 3.13 aufgelistet.

Tabelle 3.13: Vergleich der mit verschiedenen Methoden und Annahmen erhaltenen Assoziationskonstanten von NiTPPF₂₀ (38) mit Pyridin (9) in Toluol.

Methode	$K_{1S} / \text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$	$K_2 / \text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$	$K_1 / \text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$	$K_{2S} / \text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\beta_2 / \text{L}^2 \cdot \text{mol}^{-2}$
UV (22 °C) Vereinfachung $K_1 = K_{2S} = 0$	10	30	/	/	286
NMR (27 °C) Vereinfachung $K_1 = K_{2S} = 0$	6	21	/	/	124
NMR (27 °C) Formel von La Mar	4	45	2	99	178

3. Untersuchung von Nickel- und Zinkporphyrinen mit stickstoffhaltigen Liganden

Die Werte für K_{1S} (UV: $10 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$, NMR: $6 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$) und K_2 (UV: $30 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$, NMR: $21 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$), die mit der gleichen Vereinfachung mittels UV bzw. NMR erhalten wurden, stimmen recht gut überein. Die Abweichungen sind vermutlich darauf zurückzuführen, dass die UV- und NMR-Titrations bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt wurden.

Die Abweichung für β_2 ist größer (UV: $286 \text{ L}^2\cdot\text{mol}^{-2}$, NMR: $124 \text{ L}^2\cdot\text{mol}^{-2}$), allerdings multiplizieren sich hier auch die Fehler für K_{1S} und K_2 .

Die nicht-lineare Kurvenanpassung nach La Mar hat ergeben, dass K_{1S} tatsächlich größer als K_1 ist ($K_{1S} = 4 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$, $K_1 = 2 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$). Die Vereinfachung ($K_1 = 0$) hat sich experimentell als gerechtfertigt erwiesen, besonders da die Gleichgewichtskonstante für die Bindung des ersten Liganden in beiden Fällen deutlich kleiner als die des zweiten Liganden ist.

Die Ergebnisse der Titrations mit Piperidin (**10**) stehen in Tabelle 3.14.

Tabelle 3.14: Vergleich der mit verschiedenen Methoden und Annahmen erhaltenen Assoziationskonstanten von NiTPPF₂₀ (**38**) mit Piperidin (**10**) in Toluol.

Methode	$K_{1S} / \text{L}\cdot\text{mol}^{-1}$	$K_2 / \text{L}\cdot\text{mol}^{-1}$	$K_1 / \text{L}\cdot\text{mol}^{-1}$	$K_{2S} / \text{L}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\beta_2 / \text{L}^2\cdot\text{mol}^{-2}$
UV (22 °C) Vereinfachung $K_1 = K_{2S} = 0$	122	99	/	/	12118
NMR (25 °C) Vereinfachung $K_1 = K_{2S} = 0$	71	190	/	/	13471

Bei den Titrations mit Piperidin (**10**) stimmen die Werte für β_2 sehr gut überein (UV: $12118 \text{ L}^2\cdot\text{mol}^{-2}$, NMR: $13471 \text{ L}^2\cdot\text{mol}^{-2}$).

Die UV-Titration hat, allerdings im Gegensatz zur NMR-Titration, ergeben, dass der erste Ligand besser als der zweite gebunden wird, was im Einklang mit der Theorie steht, da Piperidin einen wesentlich größeren *trans*-Effekt als Pyridin ausübt.

Die nicht-lineare Kurvenanpassung nach La Mar war bei dieser Titration nicht erfolgreich, da ein negativer Wert für eine Gleichgewichtskonstante erhalten wurde, der physikalisch unsinnig ist. Wahrscheinlich ist die Genauigkeit nicht groß genug, um ausgehend von nur einer messbaren Größe, der chemischen Verschiebung, alle Gleichgewichtskonstanten bestimmen zu können.

3. Untersuchung von Nickel- und Zinkporphyrinen mit stickstoffhaltigen Liganden

Man darf auch nicht vergessen, dass in der NMR-Auswertung, sowohl nach La Mar als auch mit der Vereinfachung ($[\text{NiPip}_{\text{LS}}] = 0$), die Annahme enthalten ist, dass beide para- und beide diamagnetischen Komplexe dieselbe chemische Verschiebung haben.

In der UV-Titration ist wiederum die Annahme enthalten, dass beide para- und beide diamagnetischen Komplexen denselben Extinktionskoeffizient und dasselbe Absorptionsmaximum haben.

Beide Annahmen sind natürlich nicht richtig, sondern erlauben nur eine Abschätzung der Gleichgewichtskonstanten.

Unter Berücksichtigungen dieser Annahmen und den Grenzen der Methoden stimmen die erhaltenen Ergebnisse gut überein.

4. Freie Liganden auf Azopyridinbasis

4.1 Auswahl der Liganden

Bei der Realisierung des ligandgetriebenen lichtinduzierten Spin-Crossovers (LD-LISC) mit freien Liganden sollen photoschaltbare Liganden zum Einsatz kommen, welche nur in einer ihrer Konfigurationen eine Bindung zum Nickelporphyrin eingehen können.

Als photoschaltbare Liganden wurden Phenylazopyridine gewählt, die strukturell mit den Azobenzolen verwandt sind. Genau wie Azobenzol (**48**) können diese als *trans*- und als *cis*-Isomer vorliegen (Abb. 4.1).

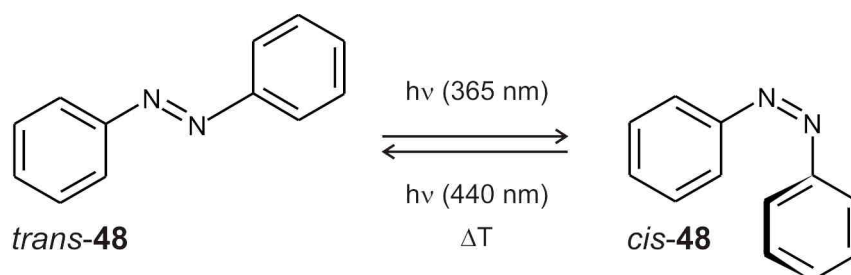


Abb. 4.1: Isomerisierung von Azobenzol (**48**).

Belichtung mit UV-Licht (365 nm bei Azobenzol) führt zur Anreicherung des *cis*-Isomers.

Die Rückisomerisierung zum thermodynamisch stabileren *trans*-Isomer ($\Delta E \sim 50$ kJ/mol)^{[86], [87]} ist mit sichtbarem Licht oder thermisch möglich.

Die Energiebarriere zum Erreichen des photo-angeregten Zustandes beträgt ca. 200 kJ/mol.^[88] Die photochemische Isomerisierung ist sehr schnell und verläuft auf der Zeitskala von Picosekunden.^{[89], [90]}

Bei der thermischen Isomerisierung beträgt die Energiebarriere ca. 90 kJ/mol.^{[91], [92]}

Die *trans-cis*-Isomerisierung ist begleitet von einer Veränderung des Abstandes der beiden *para*-ständigen C-Atome (*trans*-**48**: 0.99 nm, *cis*-**48**: 0.55 nm).^{[93], [94], [95]}

Neben einer Änderung des Dipolmoments (*trans*-**48**: 0 D, *cis*-**48**: 3 D)^[96] kommt es zu einer Änderung des freien Volumens.^[97]

Das photochemische Schalten zwischen beiden Isomeren wird überhaupt erst durch die unterschiedlichen UV-Spektren beider Verbindungen möglich. Aufgrund der Nichtplanarität der *cis*-Verbindung unterscheiden sich die Absorptionen wesentlich (Abb. 4.2).

4. Freie Liganden auf Azopyridinbasis

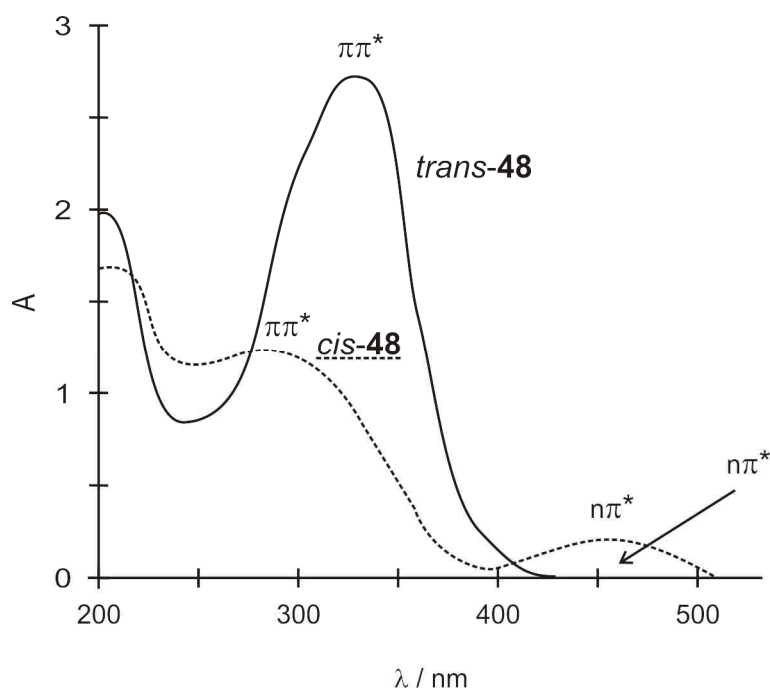


Abb. 4.2: UV-Vis-Spektrum von *trans*- und *cis*-Azobenzol (**48**).

Der symmetrieerlaubte $\pi\pi^*$ -Übergang des *trans*-Isomers liegt bei 314 nm ($\epsilon = 17000 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) und des *cis*-Isomers bei 280 nm ($\epsilon = 5100 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$).

Das *cis*-Isomer zeigt den im *trans*-Isomer verbotenen $n\pi^*$ -Übergang wegen der Abweichung von der Planarität intensiver und bei 430 nm ($\epsilon = 1500 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) im Vergleich zum *trans*-Isomer ($\lambda = 440 \text{ nm}$, $\epsilon = 500 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).^[98]

Diese Geometrieänderung bei der *cis-trans*-Isomerisierung soll nun ausgenutzt werden, um photochemisch die Koordinationszahl und damit das Ligandenfeld und den Spinzustand von NiTPPF₂₀ (**38**) zu schalten.

Aus den UV-Titrationen (Kap. 3.4) ist bekannt, dass NiTPP (**33**) aufgrund der geringen Assoziationskonstante nicht zur Komplexbildung mit Pyridinen geeignet ist. Zur Realisierung des LD-LISC sollen im Folgenden drei Möglichkeiten diskutiert werden, die von Phenylazopyridinen als schaltbare Liganden ausgehen (Abb. 4.3).

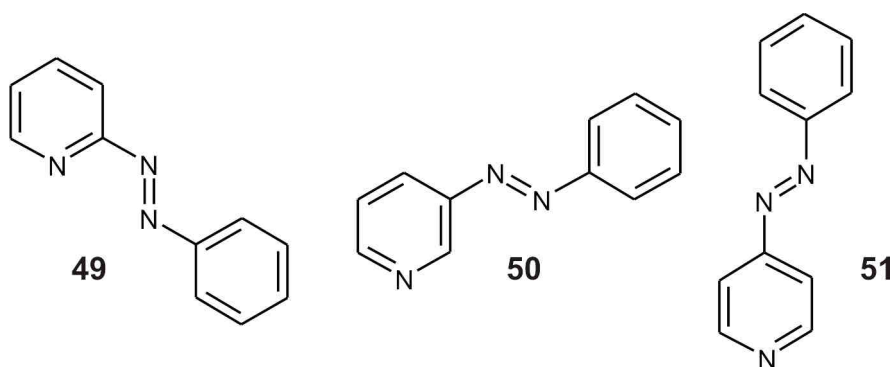


Abb. 4.3: Die drei isomeren Phenylazopyridine **49**, **50** und **51**.

4. Freie Liganden auf Azopyridinbasis

Es sind drei Konstitutionsisomere von Phenylazopyridin bekannt, 2- (**49**), 3- (**50**) und 4-Phenylazopyridin (**51**). Der Einsatz von 2-, 3- und 4-Phenylazopyridinen als Liganden wurde bereits von J. Otsuki *et al.*^[99] zur Modulation der Fluoreszenzintensität von Zinkporphyrinen demonstriert. Kommt es zu einer Koordination des stickstoffhaltigen Liganden an das Zinkporphyrin, so wird dessen Fluoreszenz gequencht. Durch elektrochemische Reduktion oder Protonierung des Pyridinstickstoffs kann die Koordination verhindert werden, so dass die Fluoreszenz des Porphyrins wieder beobachtet werden kann. Diese Modulation der Fluoreszenzintensität ist ihm auch photochemisch gelungen durch Verwendung substituierter Phenylazopyridine, die in beiden Konfigurationen (*trans* bzw. *cis*) unterschiedliche Assoziationskonstanten aufweisen. Dieser Ansatz soll für den ligandgetriebenen lichtinduzierten SCO ausgenutzt werden.

Die erste der drei Möglichkeiten geht von einem 3-Phenylazopyridin als photoschaltbarer Ligand aus. Das *trans*-Isomer von 3-(Phenylazo)pyridin (**50**) kann an NiTPPF₂₀ (**38**) koordinativ binden und bildet den paramagnetischen quadratisch-pyramidalen Komplex (Abb. 4.4).

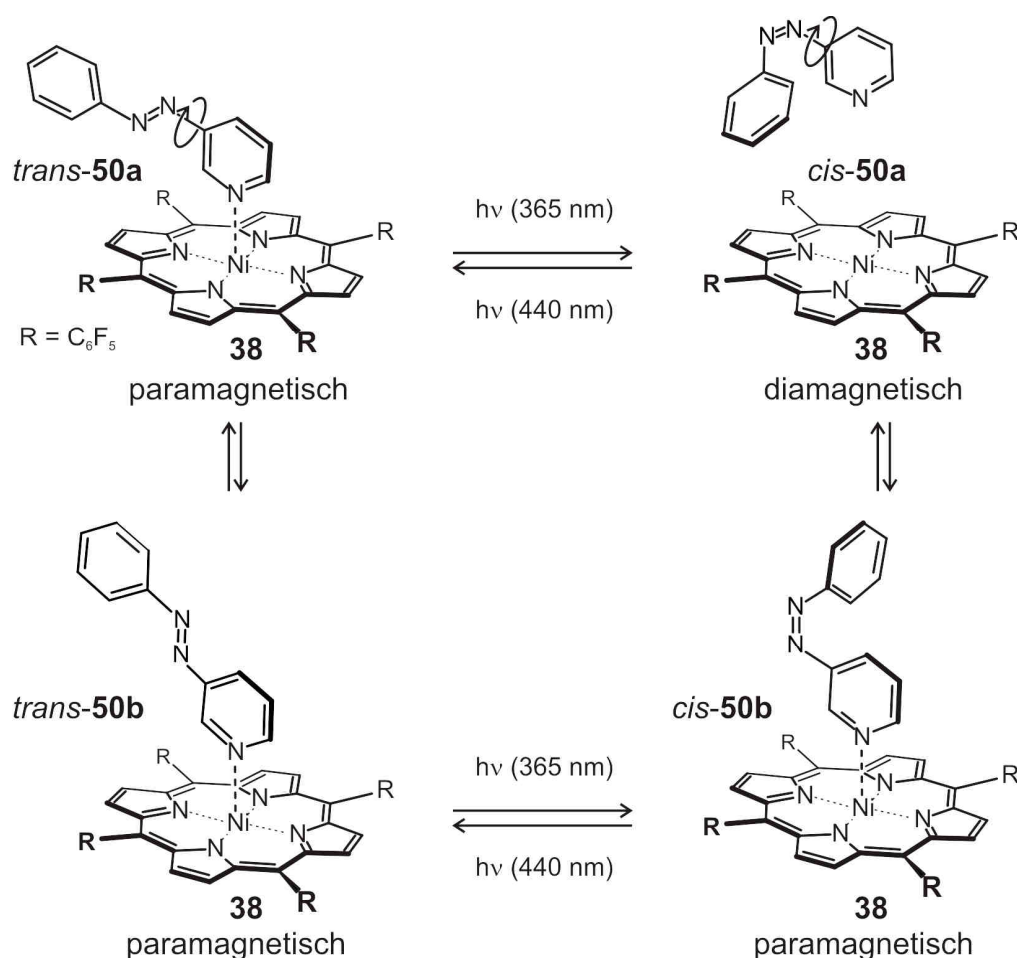


Abb. 4.4: Konzept des Spin-Crossovers mit 3-Phenylazopyridin (**50**) als freien Liganden.

4. Freie Liganden auf Azopyridinbasis

Belichtung mit 365 nm reichert das *cis*-Isomer *cis*-**50a** an, das aus sterischen Gründen nicht zur Komplexbildung in der Lage ist, da der Phenylring in Richtung des Porphyrins zeigt. Es kommt zum Spin-Crossover von high-Spin zu low-Spin, der durch die Isomerisierung des Liganden erzwungen wird.

Bei der photochemischen Rückisomerisierung mit sichtbarem Licht kommt es erneut zum Spin-Crossover, dieses Mal von low-Spin zu high-Spin.

Der Effekt verringert sich dadurch, dass es eine weitere Konformation *cis*-**50b** des *cis*-Isomers gibt, die ohne sterische Hinderung einen Komplex mit NiTPPF₂₀ (**38**) bilden kann. Diese Komplexbildung muss verhindert werden, d. h. man muss das Gleichgewicht der beiden *cis*-Konformere durch die Einführung eines geeigneten Substituenten beeinflussen (Abb. 4.5).

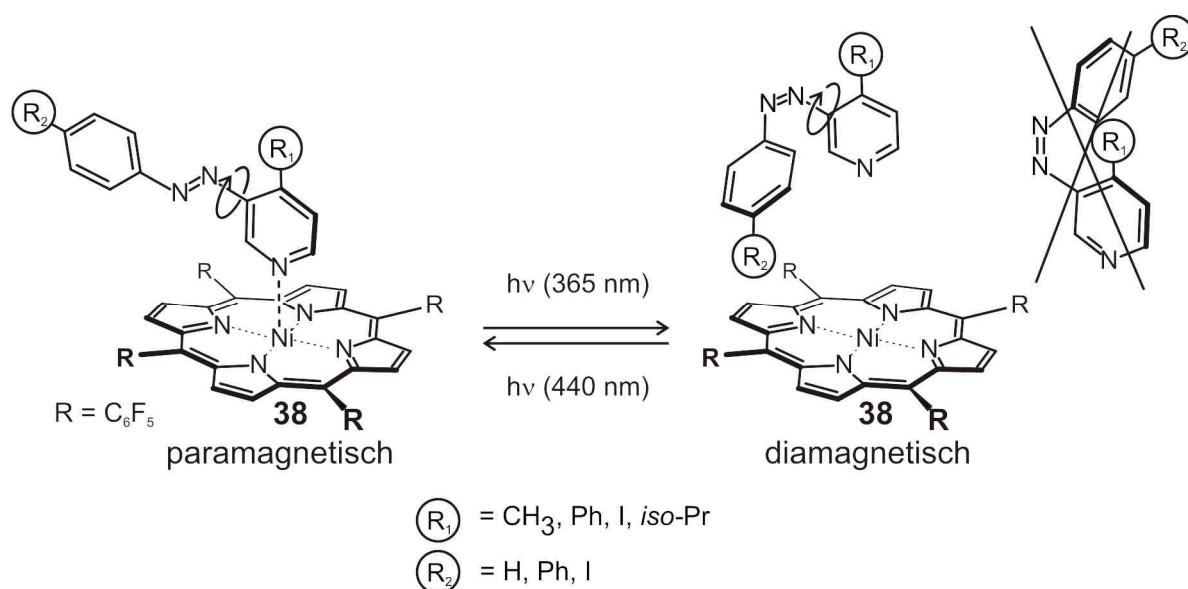


Abb. 4.5: Lösung des Konformerenproblems durch Einführung großer Substituenten.

In Abb. 4.5 sind die Moleküle zu sehen, die synthetisiert wurden, um die Koordinationszahl von NiTPPF₂₀ (**38**) photochemisch zu schalten. Durch die Einführung des Restes R₁ in Abb. 4.5 soll das Gleichgewicht der beiden *cis*-Konformere zu dem sterisch gehinderten verschoben werden. Der Rest R₂ soll die sterische Hinderung noch verstärken.

Die zweite Möglichkeit, die Koordinationszahl photochemisch zu schalten, ist die Verwendung eines Azopyridins als zweizähligen, verbrückenden Liganden (Abb. 4.6).

4. Freie Liganden auf Azopyridinbasis

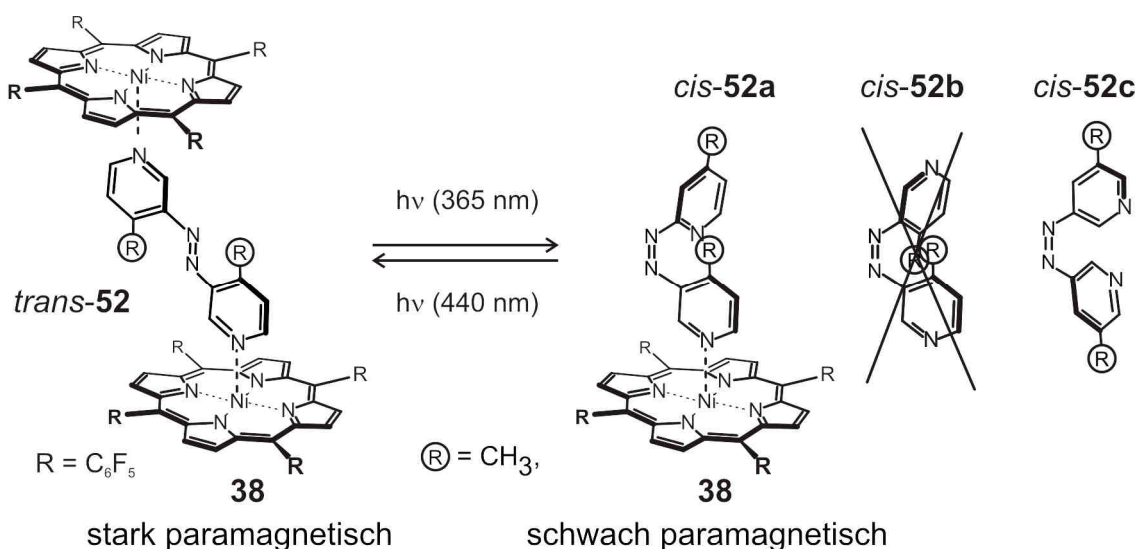


Abb. 4.6: Realisierung des Spin-Crossovers mit einem zweibindigen Liganden.

Bis(4-methyl-pyridin-3-yl)diazen (**52**) kann in der *trans*-Konfiguration an zwei Porphyrine gleichzeitig binden. Für die *cis*-Konfiguration von **52** sind drei verschiedene Konformationen denkbar. Die günstigste, sterisch am wenigsten gehinderte ist die Konformation *cis-52c*, die aber nicht an das Porphyrin koordinieren kann, da die beiden Pyridinstickstoffatome zueinander stehen. *Cis-52b* könnte zwar an zwei Komplexe binden, jedoch ist diese Konformation aufgrund der sterisch anspruchsvollen Reste, die sich gegenseitig behindern, ungünstig. In *cis-52a* kann ein freies Elektronenpaar des Pyridinstickstoffs zur Koordination genutzt werden.

Bei der Isomerisierung von *trans* zu *cis* sollte die Suszeptibilität der Lösung abnehmen, da effektiv weniger Bindestellen zur Verfügung stehen.

Die dritte Möglichkeit, den Spin-Crossover mit photoschaltbaren Liganden zu verwirklichen, ist der Einsatz von 2-(Phenylazo)pyridin (**49**) als Stammsystem (Abb. 4.7).

In diesem Fall sollte nur das *cis*-Konformer *cis-49a* zur Komplexbildung mit NiTPPF₂₀ in der Lage sein. Beide *trans*-Konformere können aus sterischen Gründen nicht an das Zentralatom koordinieren.

4. Freie Liganden auf Azopyridinbasis

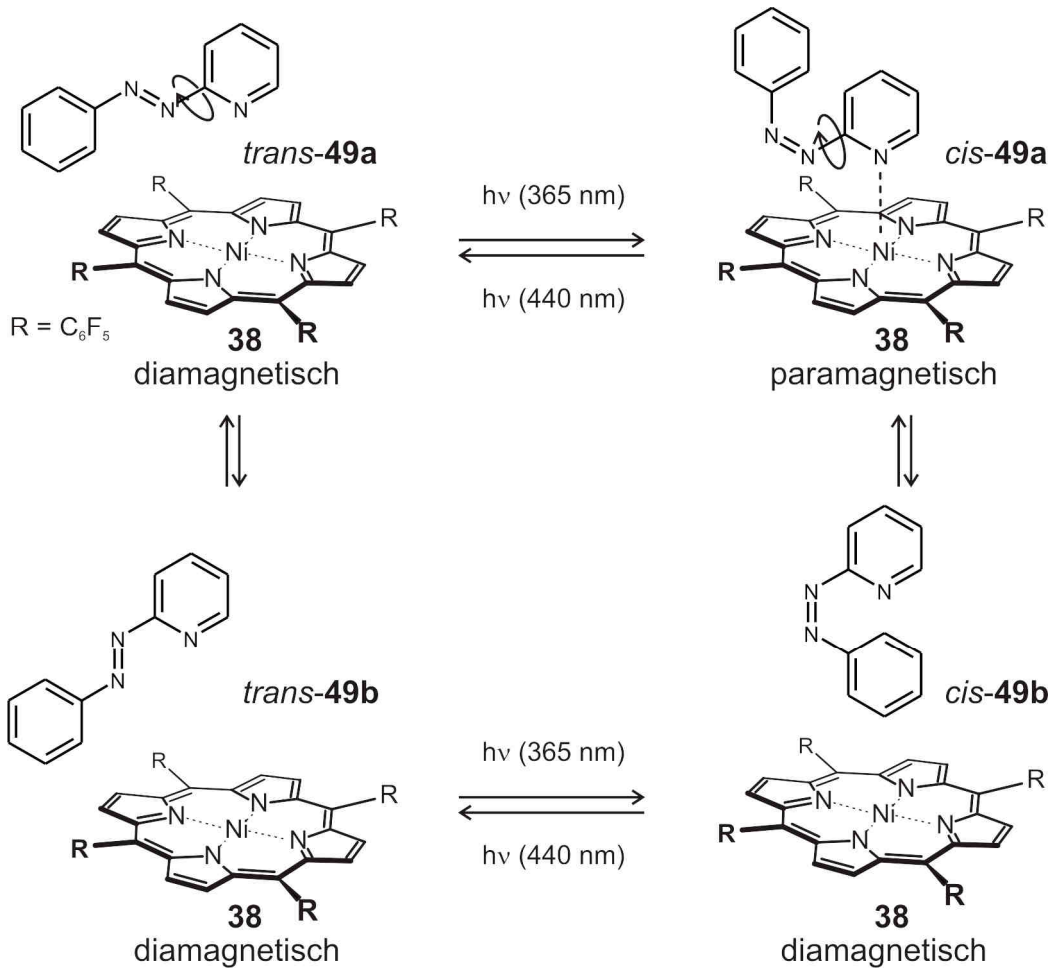


Abb. 4.7: Schalten der Koordinationszahl mit 2-(Phenylazo)pyridin (49).

In den folgenden Kapiteln werden die Synthesen der oben gezeigten Liganden vorgestellt und Versuche beschrieben, in denen ihre Eignung als Spin-Crossover-Liganden getestet wird.

4.2 Synthesen

Die unsubstituierten Azoverbindungen 3-(Phenylazo)pyridin (**50**) und 2-(Phenylazo)pyridin (**49**) wurden in 89 % und 47 % Ausbeute nach einer Vorschrift von K.-S. Cheon *et al.*^[100] dargestellt (Abb. 4.8).

Die Azoverbindung **53**, die in *para*-Position zum Pyridinstickstoff eine Methylgruppe besitzt, wurde analog dargestellt. Allerdings ist die Ausbeute mit 3 % wesentlich geringer, was der sterischen Hinderung durch den Substituenten zuzuschreiben ist.

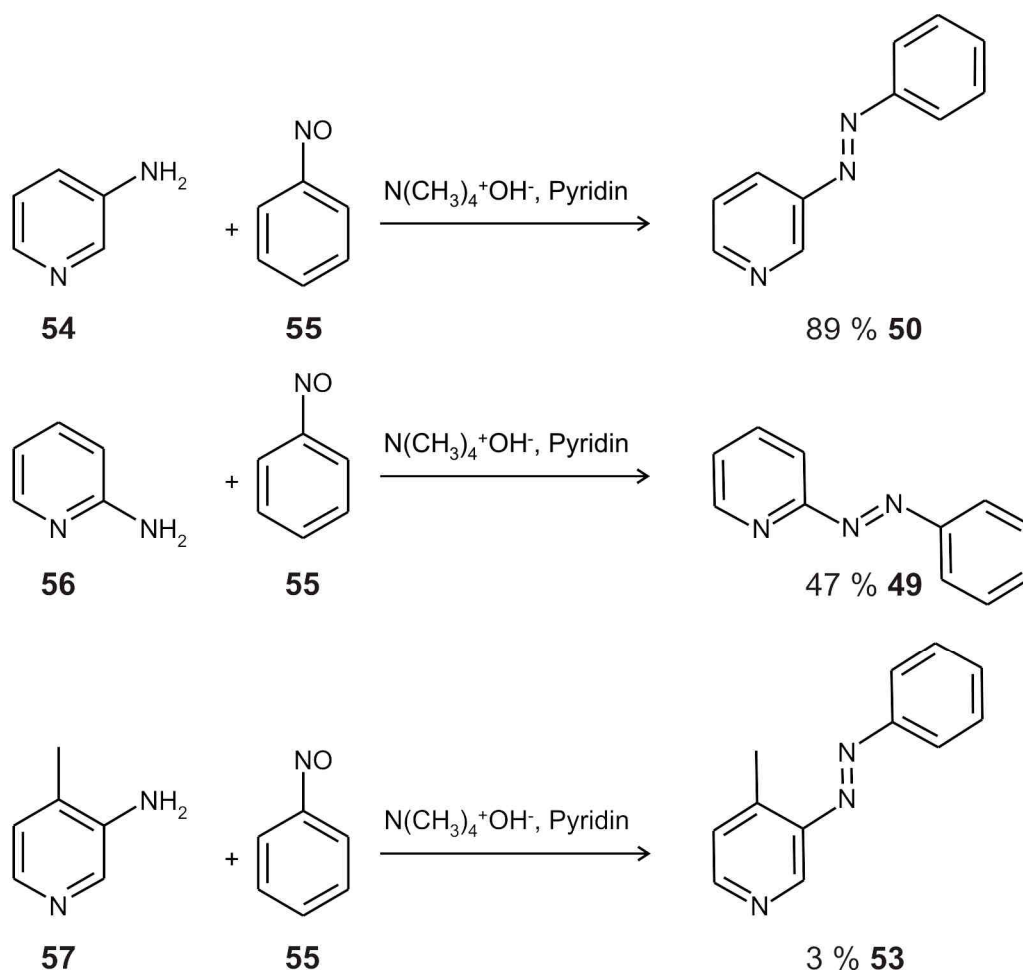


Abb. 4.8: Synthese der Phenylazopyridine **49**, **50** und **53** nach K.-S. Cheon *et al.*.

Nach dieser Vorschrift setzt man das Amin und die Nitroverbindung in stark alkalischer Lösung unter Wasserabspaltung zu der entsprechenden Azoverbindung um. Normalerweise werden unsymmetrische Azoverbindungen in leicht saurem Milieu dargestellt;^[101] dies ist jedoch in diesem Fall wegen des basischen Pyridins nicht möglich. Der Mechanismus ist in Abb. 4.9 dargestellt.

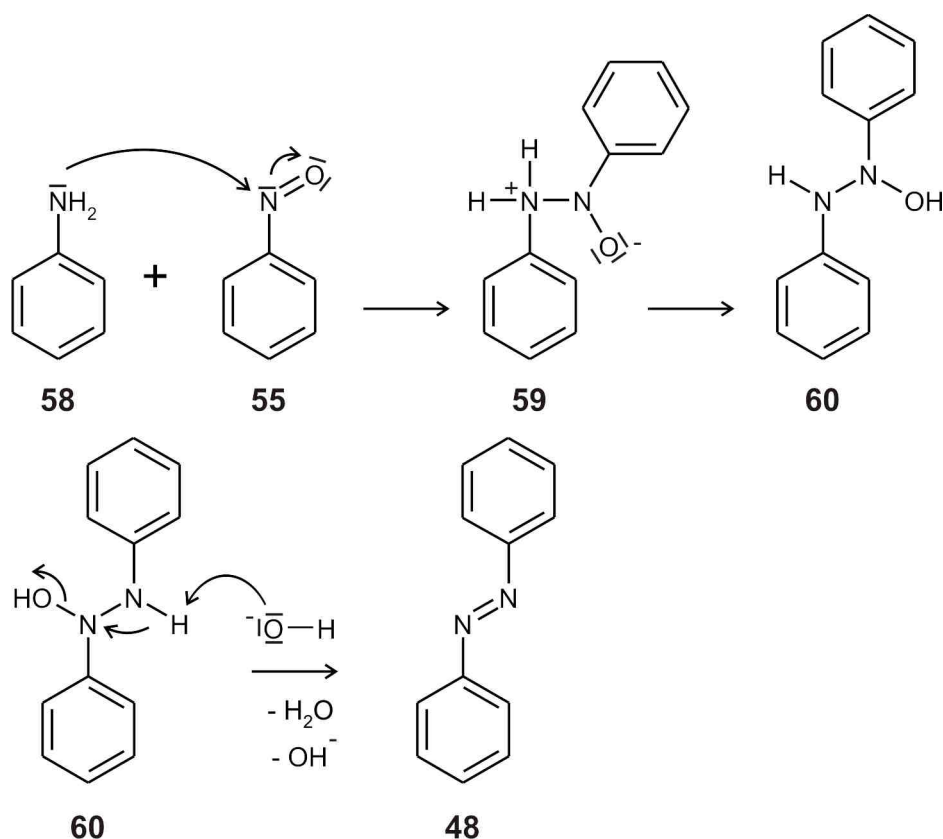


Abb. 4.9: Mechanismus der Azokupplung mit einem Amin **58** und einer Nitrosoverbindung **55** in alkalischer Lösung.

Das Amin **58** greift die Nitrosoverbindung **55** nucleophil an. Intramolekularer Ladungsausgleich führt zum substituierten Hydrazin **60**, aus dem unter Wasserabspaltung Azobenzol (**48**) gebildet wird.

Ohne Berücksichtigung von sterischen Effekten sollte die Azokupplung umso besser ablaufen, je elektronenreicher (nucleophiler) das Amin und je elektronenärmer (elektrophiler) die Nitrosoverbindung ist.

Zur Darstellung der Phenylazopyridine, die ein Iodat in *para*-Position zur Azo-Gruppe enthalten, war die Darstellung von 1-Iod-4-nitrosobenzol (**61**)^[102] erforderlich, das im nächsten Schritt mit 3-Amino-4-methylpyridin (**57**) mit 29 % Ausbeute zu **62** umgesetzt wurde (Abb. 4.10).

4. Freie Liganden auf Azopyridinbasis

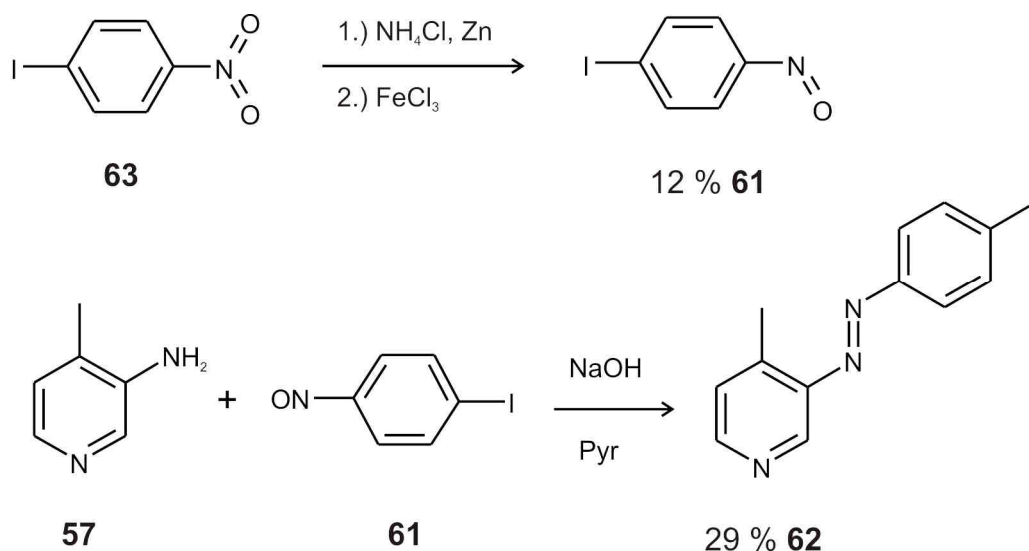


Abb. 4.10: Darstellung der Iodnitrosoverbindung **61** und anschließende Umsetzung zur Azoverbindung **62**.

Überraschend ist in diesem Zusammenhang, dass die Ausbeute (29 %) dieser Reaktion viel höher ist als bei der Darstellung von **53** (3 %). Der Grund könnte sein, dass die iodsubstituierte Nitrosoverbindung **61** elektrophiler und damit reaktiver ist. Die Darstellung einer Nitroso- aus einer Nitroverbindung erfolgt wie nachfolgend gezeigt (Abb. 4.11).

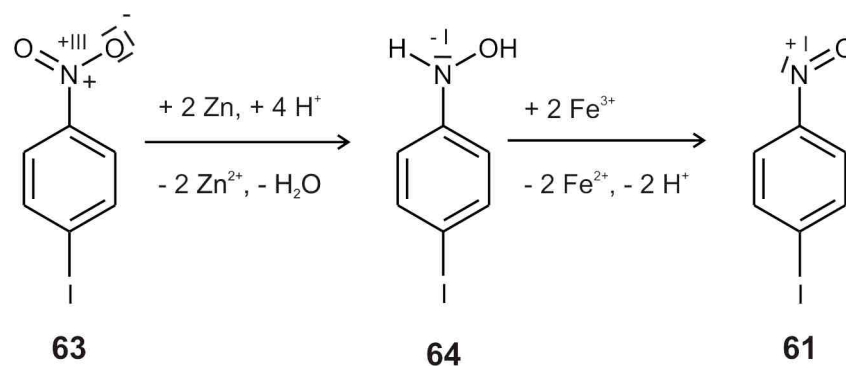


Abb. 4.11: Darstellung der Nitrosoverbindung (**61**) aus der Nitroverbindung (**63**).

1-Iod-4-nitrobenzol (**63**) wird durch Reduktion (Aufnahme von vier Elektronen) mit Zink in leicht saurer Lösung (Ammoniumchlorid) zum Hydroxylamin **64** reduziert. Anschließende Oxidation (Abgabe von zwei Elektronen) mit Eisen(III)chlorid ergibt die Nitrosoverbindung **61**.

4. Freie Liganden auf Azopyridinbasis

Das Syntheschema zur Darstellung der Iodazopyridine **65** und **66** ist in Abb. 4.12 dargestellt.

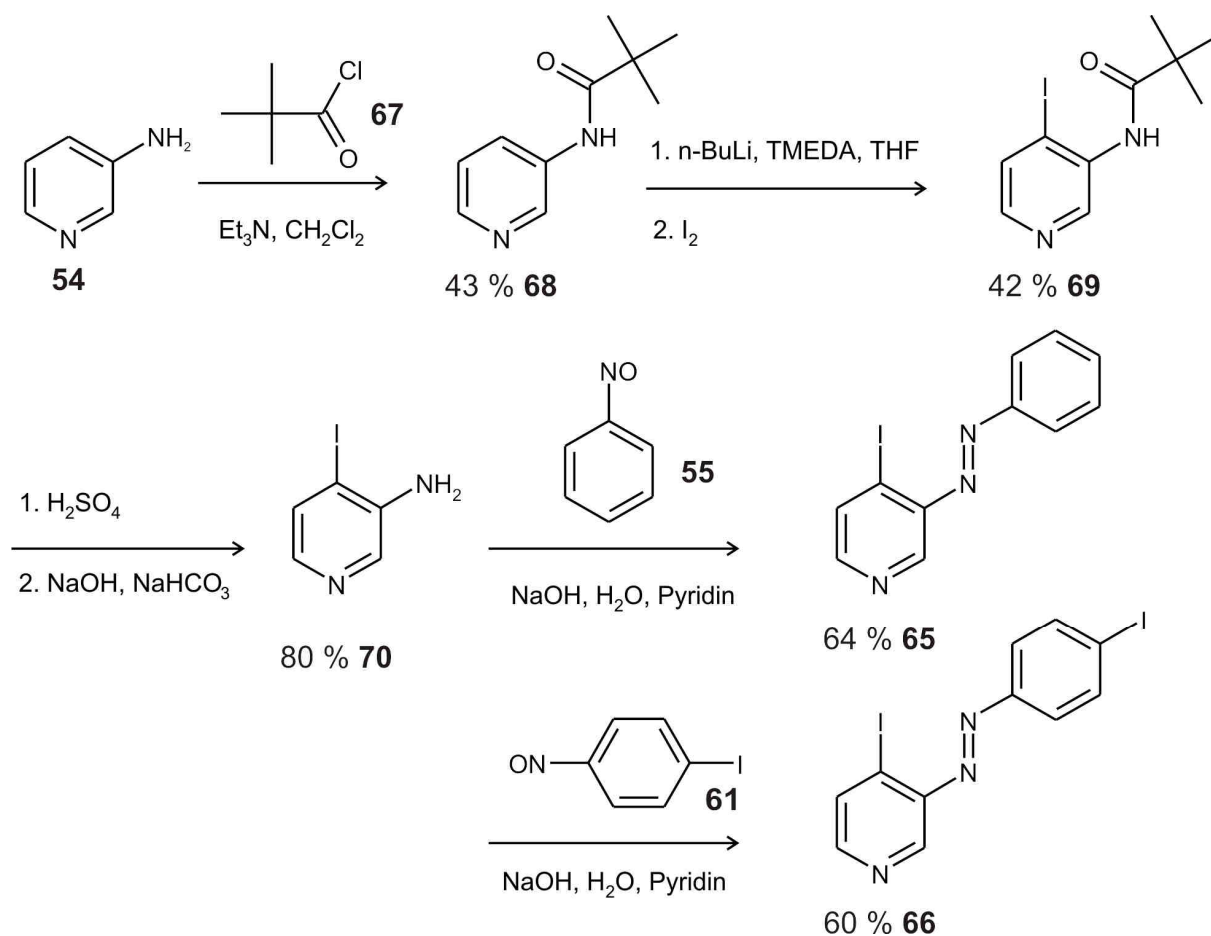


Abb. 4.12: *ortho*-Lithierung des geschütztenamins **68** und weitere Funktionalisierung zu den Azoverbindungen **65** und **66**.

3-Aminopyridin (**54**) wurde durch Umsetzung mit Pivalinsäurechlorid (**67**) in das geschützte Amin **68** überführt.^[103] Das Amid **68** ist beständig gegenüber starken Basen und erfüllt gleichzeitig die Funktion, dass es Elektrophile in einer Substitutionsreaktion in *ortho*-Position dirigiert.

Anschließende Deprotonierung mit *n*-Butyllithium (**71**) und Umsetzung mit Iod führte zum Substitutionsprodukt **69** in 42% Ausbeute.^[104]

Entschützung mit Schwefelsäure^[105] lieferte das freie Amin **70** in 80% Ausbeute, das mit Nitrosobenzol (**55**) bzw. 1-Iod-4-nitrosobenzol (**61**) zu den Phenylazopyridinen **65** und **66** in 64% bzw. 60% Ausbeute umgesetzt werden konnte.

4. Freie Liganden auf Azopyridinbasis

Der Mechanismus der *ortho*-Lithiierung und der anschließenden Umsetzung mit dem Elektrophil kann folgendermaßen beschrieben werden (Abb. 4.13).^[106]

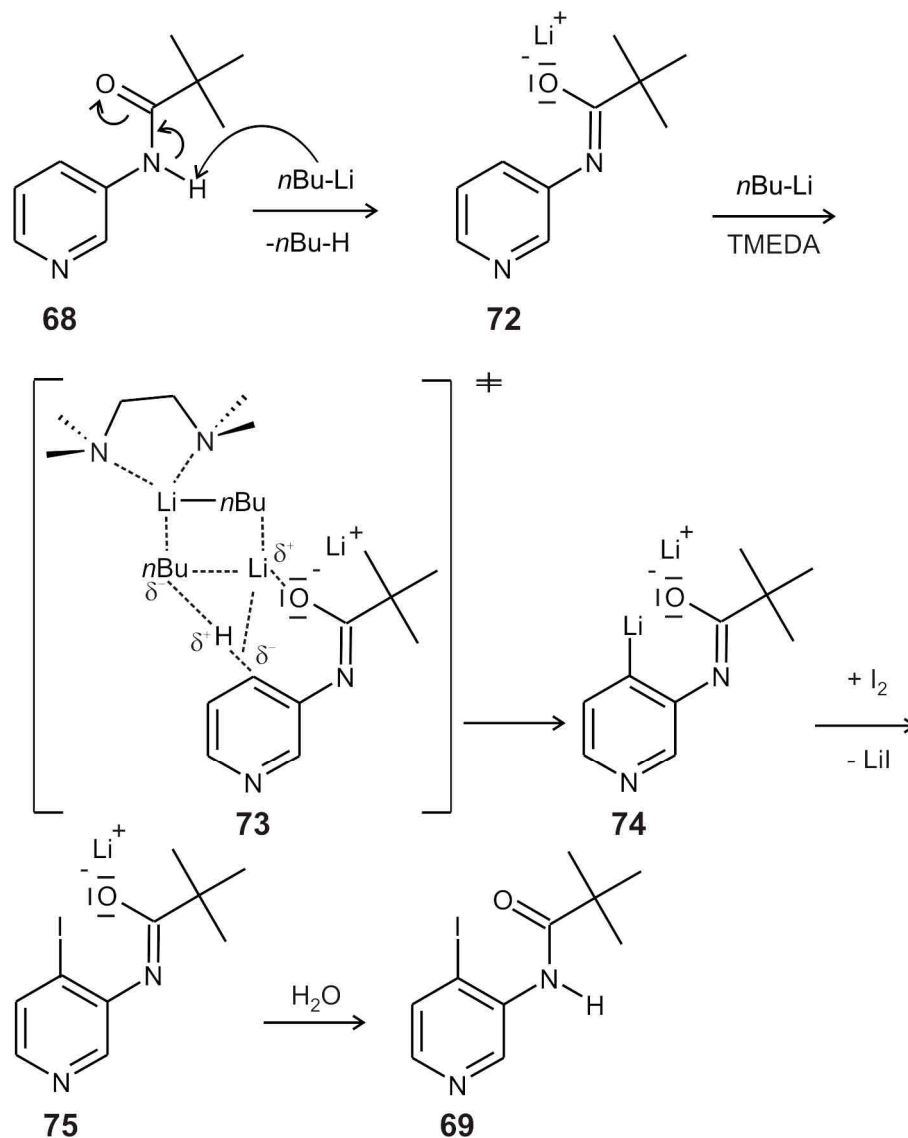


Abb. 4.13: Mechanismus der *ortho*-Lithiierung und der anschließenden Umsetzung mit Iod als Elektrophil.

Das geschützte Amin **68** wird von *n*-Butyllithium (**71**) zum Lithioamid **72** deprotoniert. Die Umsetzung mit einem weiteren Äquivalent *n*-Butyllithium (**71**) (über den Übergangszustand **73**) führt zum *ortho*-lithiierten Produkt **74**.

Die *ortho*-Lithiierung erfolgt regioselektiv, da das Lithioamid **72** die Funktion einer metallierungsdirigierenden Gruppe (MDG) ausübt.

Das Lithium des zweiten *n*-Butyllithiums (**71**) wird vom Sauerstoff der Amidgruppe in **73** lose gebunden, so dass es zum Wasserstoff-Lithium-Austausch in *ortho*-Position kommt.

4. Freie Liganden auf Azopyridinbasis

Im Übergangszustand **73** ist auch zu erkennen, dass *n*-Butyllithium (**71**) als Komplex mit einem weiteren Äquivalent *n*-Butyllithium (**71**) und TMEDA vorliegt.

TMEDA wird oftmals bei schwach metalldirigierenden Gruppen zugesetzt, um die Reaktivität der Organometallverbindung zu erhöhen.

Im Fall des *n*-Butyllithiums (**71**) wird der oktaedrische Komplex von **71** durch Zusatz von TMEDA in das 2:2-Addukt aus *n*-Butyllithium (**71**) und TMEDA überführt (Abb. 4.14).

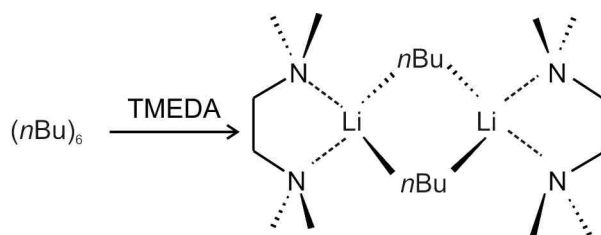


Abb. 4.14: Einfluss des TMEDA auf die Aggregation von *n*-Butyllithium (**71**).

Neben Iod ist z. B. auch die Reaktion des lithiierten Produkts mit einem Boran als Elektrophil möglich (Abb. 4.15).

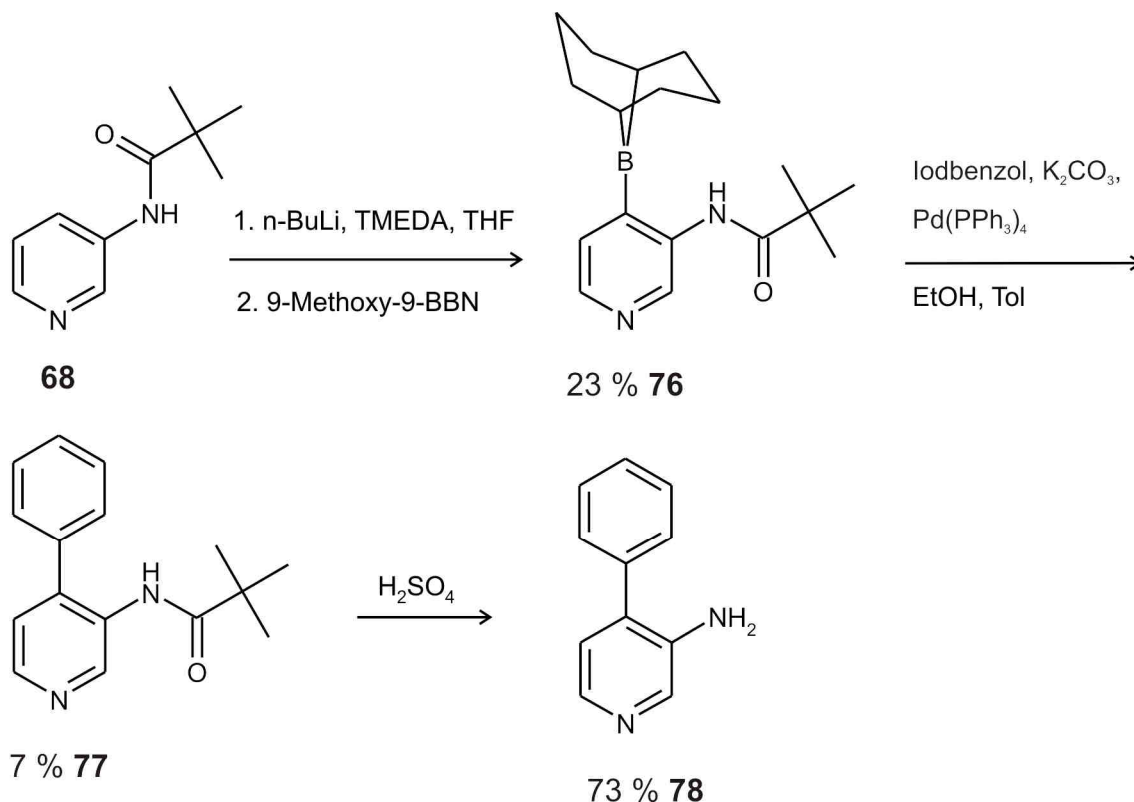


Abb. 4.15: Darstellung des Borans **76** durch *ortho*-Lithiierung und Suzuki-Kupplung zu **77**.

Deprotonierung von **68** mit *n*-Butyllithium (**70**) und Zugabe von 9-Methoxy-9-bora-[3.3.1]bicyclononan (**79**) ergab das Boran **76** in 23 % Ausbeute.^[107] Mittels einer

4. Freie Liganden auf Azopyridinbasis

Suzuki-Kupplung konnte nun ein Phenylrest eingeführt werden.^[107] Die Ausbeute an **77** betrug lediglich 7 %, da versehentlich das protonierte Pyridiniumsalz von **77** eingesetzt wurde.

Entschützung mit Schwefelsäure lieferte das freie Amin **78** in 73 % Ausbeute, das jedoch aufgrund der geringen Substanzmenge nicht weiter zu einer Azoverbindung umgesetzt wurde. Die Phenylazopyridine **80** und **81** mit einem Phenylrest in *para*-Position wurden über einen anderen Syntheseweg erhalten (Abb. 4.16).

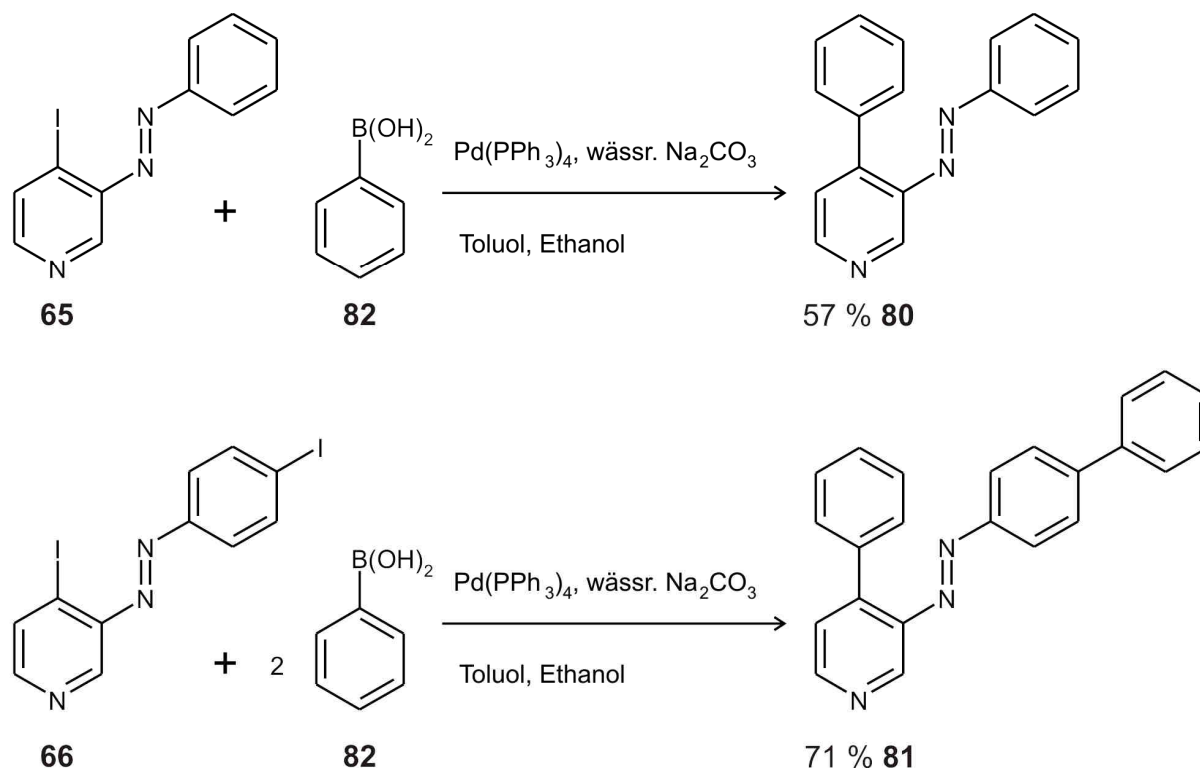


Abb. 4.16: Suzuki-Kupplung der Iodazopyridine **80** und **81**.

Analog der Vorschrift zur Darstellung von **77**^[107] wurden die Iodazopyridine **80** und **81** mit einem bzw. zwei Äquivalenten Phenylboronsäure (**82**) in einer Suzuki-Kupplung in 57 % bzw. 71 % Ausbeute umgesetzt. Dabei wurde das Iodatom durch einen Phenylrest substituiert.

Unter der Suzuki-Kupplung versteht man die Alkenylierung und Arylierung von Bororganen mit Aryltriflaten, -bromiden oder -iodiden in Anwesenheit katalytischer Mengen eines Palladium(0)komplexes.

4. Freie Liganden auf Azopyridinbasis

Der Mechanismus der Suzuki-Kupplung ist in Abb. 4.17 beschrieben.^[108]

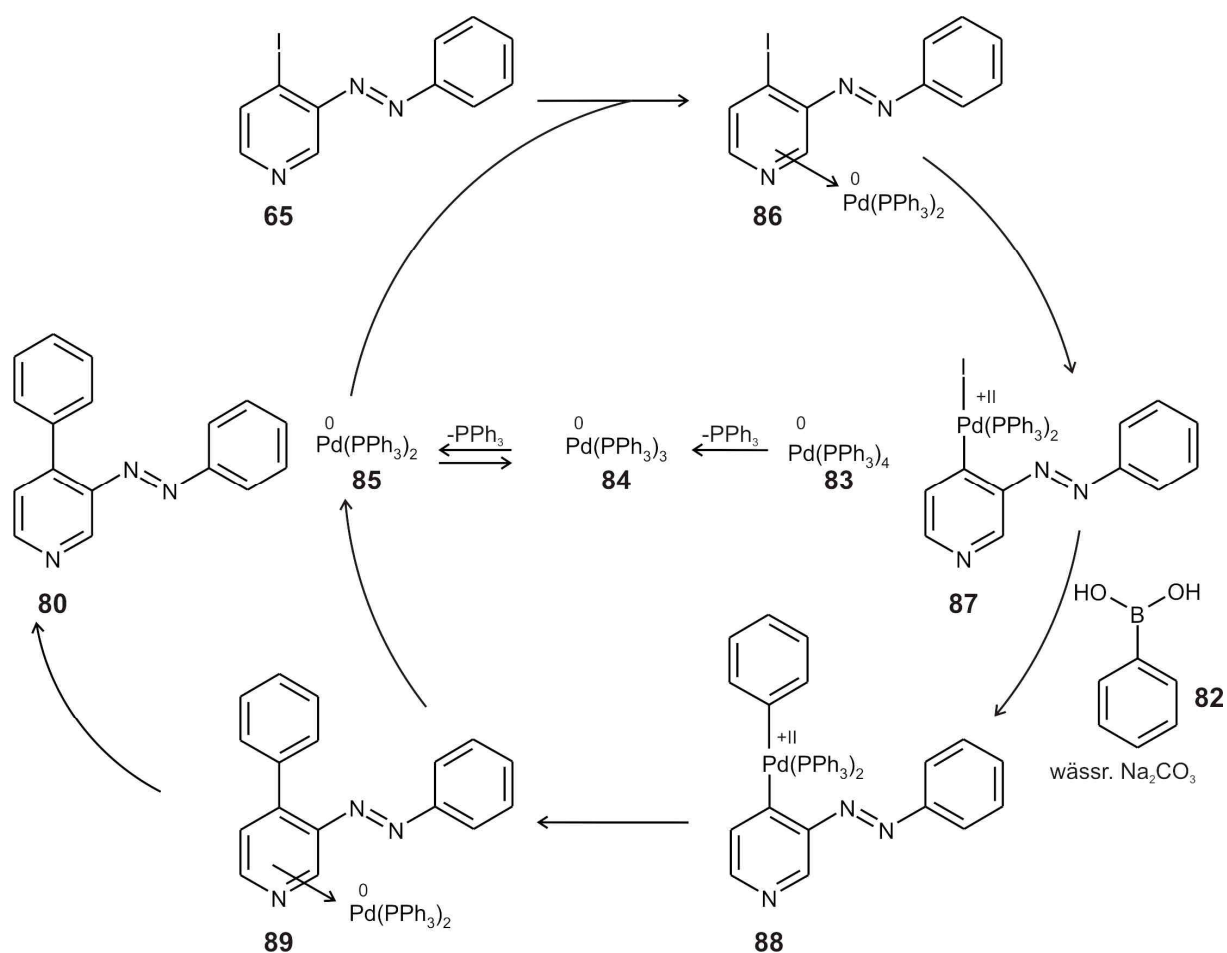


Abb. 4.17: Mechanismus der Suzuki-Kupplung am Beispiel von 4-Iod-3-(phenylazo)pyridin (**65**).

Häufige Anwendung findet Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) (**83**) als Metallkatalysator. Im ersten Schritt dissoziieren von diesem Komplex zwei Triphenylphosphinliganden, so dass der katalytisch aktive Bis(triphenylphosphin)palladium(0)-Komplex (**85**) gebildet wird.

Dieser kann mit dem Aryliodid **65** aufgrund seines Elektronendefizits einen π -Komplex **86** ausbilden. Die nachfolgende Insertion in die C_{sp^2} -I-Bindung zu **87** kann als oxidative Addition verstanden werden, bei der die Oxidationszahl des Palladiums von 0 auf +II erhöht wird.

Im nächsten Schritt, der Umsetzung mit Phenylboronsäure (**82**), kommt es zur Ummetallierung zu **88**, bei der eine C_{sp^2} -B-Bindung in eine C_{sp^2} -Pd-Bindung übergeht. Reduktive Eliminierung zu dem π -Komplex **89**, in dem der Palladiumkatalysator **85** nur noch lose gebunden ist, folgt als nächster Schritt.

4. Freie Liganden auf Azopyridinbasis

Nach Dissoziation des Palladiumkomplexes erhält man das Kupplungsprodukt **80**; der Katalysator **85** steht für einen weiteren Katalysezyklus zur Verfügung.

Die Azoverbindung mit einer *iso*-Propyl-Gruppe in *para*-Position wurde über eine Reaktion mit einem Grignardreagenz dargestellt (Abb. 4.18).^[109]

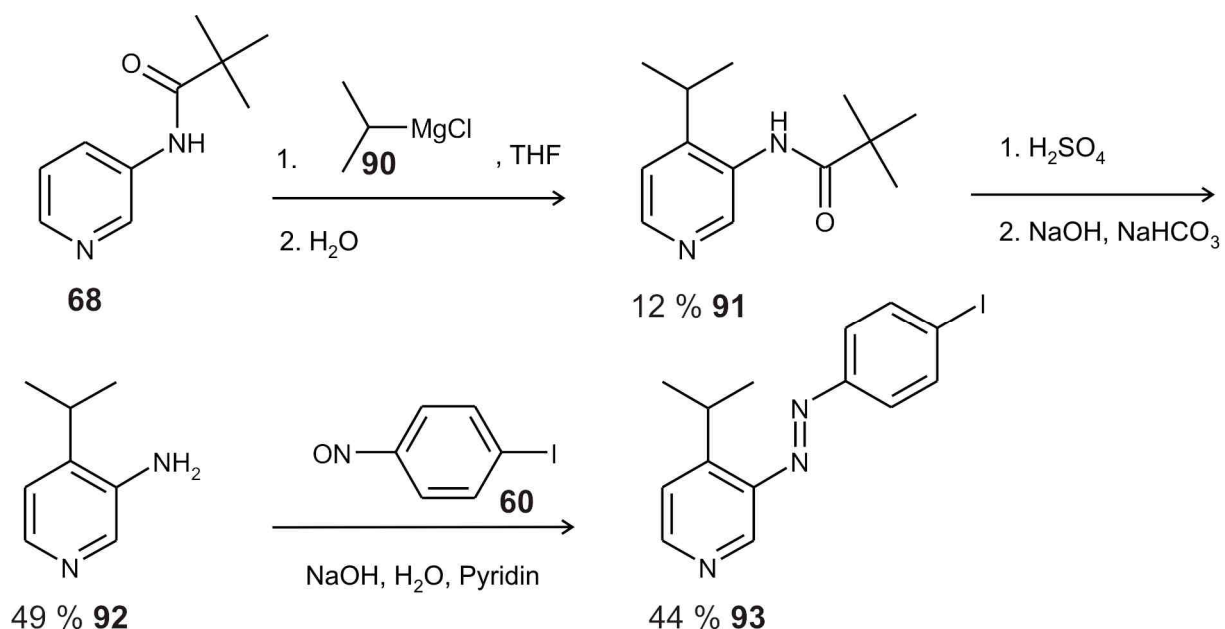


Abb. 4.18: Umsetzung des geschützten Amins **68** mit dem Grignardreagenz **90**.

2,2-Dimethyl-N-(3-pyridinyl)propanamid (**68**) reagierte mit zwei Äquivalenten Isopropylmagnesiumchlorid (**90**) in 12 % Ausbeute zu **91**. Entschützung (49 % **92**) und Umsetzung mit 1-Iod-4-nitrosobenzol (**60**) ergab die Azoverbindung **93** in 44 % Ausbeute.

4. Freie Liganden auf Azopyridinbasis

Der Mechanismus unterscheidet sich von dem der *ortho*-Lithiierung (Abb. 4.19).

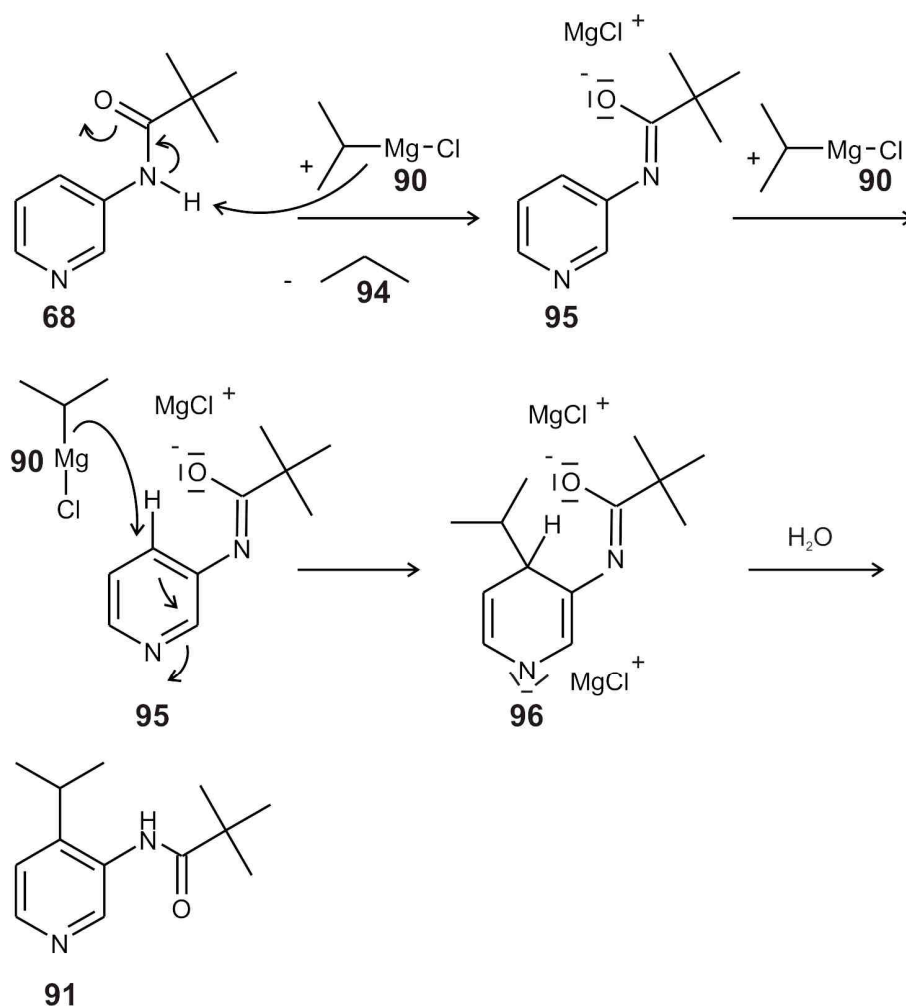


Abb. 4.19: Mechanismus der Umsetzung mit der Grignardverbindung **90**.

Während das erste Äquivalent Isopropylmagnesiumchlorid (**90**) die Amidgruppe deprotoniert (von **68** zu **95**) reagiert das zweite Äquivalent in einer 1,4-Addition mit dem Pyridin **95** zu **96**. Erst nach der Hydrolyse kommt es zur Rearomatisierung und man erhält das substituierte Pyridin **91**.

Die symmetrische Azoverbindung **52**, die zwei Bindungen zu einem Übergangsmetall eingehen kann, konnte lediglich in 0.3 % Ausbeute oxidativ aus **57** erhalten werden (Abb. 4.20).^[102]

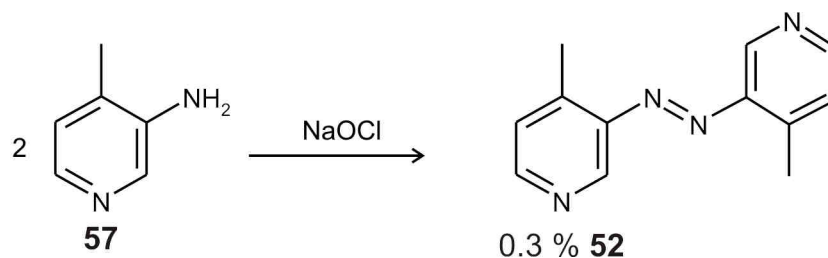


Abb. 4.20: Darstellung des Azopyridins **52** mit zwei Bindungsstellen.

4.3 UV-Messungen

4.3.1 Bestimmung der Extinktionskoeffizienten

Die Extinktionskoeffizienten der photoschaltbaren Liganden und der Porphyrine wurden bestimmt, indem eine Konzentrationsreihe der jeweiligen Verbindung in Toluol angefertigt und UV-spektroskopisch vermessen wurde.

Bei der Auftragung der maximalen Absorption gegen die Konzentration erhält man eine Gerade, deren Steigung nach dem Lambert-Beer'schen Gesetz dem Extinktionskoeffizienten des betrachteten Übergangs entspricht.

$$A = \varepsilon \cdot c \cdot d \qquad \text{Gl. 49}$$

mit: A: Absorption

ε : Extinktionskoeffizient / $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$

c: Konzentration / $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

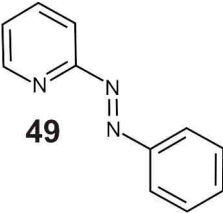
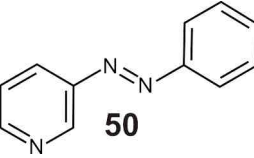
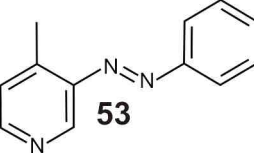
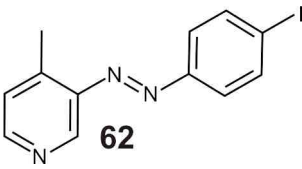
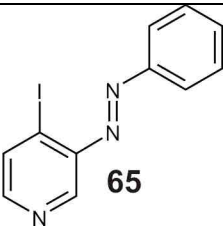
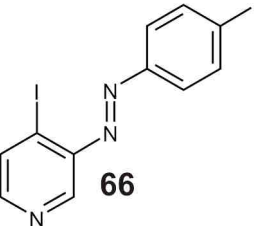
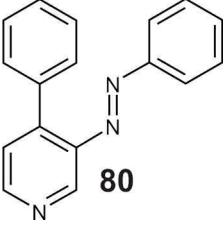
d: Schichtdicke der Küvette, $d = 1 \text{ cm}$

In den Tabellen 4.1 und 4.2 sind die Extinktionskoeffizienten für die Phenylazopyridine und die Porphyrine in Toluol zusammengestellt.

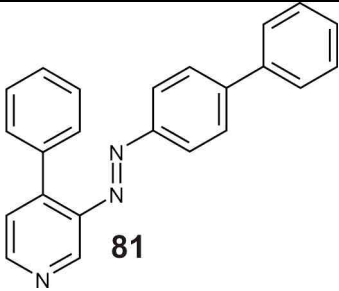
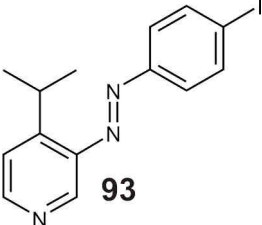
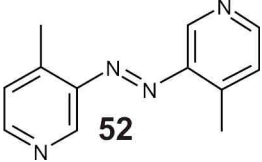
Die Graphen zur Bestimmung des Extinktionskoeffizienten sind in Kapitel 10.2.1 abgebildet. Die angegebenen Fehler beziehen sich nur auf die lineare Regression.

4. Freie Liganden auf Azopyridinbasis

Tabelle 4.1: Maxima und Extinktionskoeffizienten der Phenylazopyridine in Toluol.

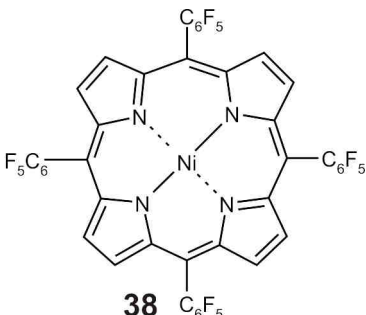
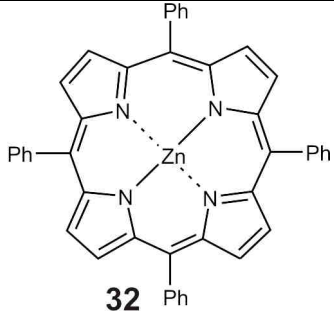
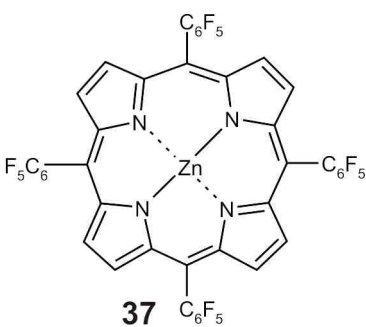
Substanz	$\pi\pi^*$ -Übergang		$n\pi^*$ -Übergang	
	λ / nm	ϵ / L·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹	λ / nm	ϵ / L·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹
 49	317	10336 ± 458	455	233 ± 2
 50	322	37246 ± 700	448	923 ± 49
 53	322	14151 ± 307	455	328 ± 22
 62	339	18553 ± 395	459	447 ± 19
 65	330	15184 ± 128	nicht linear	
 66	347	18897 ± 130	457	485 ± 2
 80	326	14540 ± 369	457	304 ± 11

4. Freie Liganden auf Azopyridinbasis

 <p>81</p>	354	24605 ± 237	455	563 ± 15
 <p>93</p>	339	25305 ± 1447	461	595 ± 21
 <p>52</p>	324	17270 ± 200	473	401 ± 13

4. Freie Liganden auf Azopyridinbasis

Tabelle 4.2: Maxima und Extinktionskoeffizienten der Porphyrine in Toluol.

Substanz	λ / nm	ϵ / L·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹
 <p>38</p>	407 526 559	242044 ± 10971 19032 ± 1055 16467 ± 109
 <p>32</p>	423 550 559	472184 ± 8176 21121 ± 221 3706 ± 137
 <p>37</p>	421 547 580 626	460842 ± 6323 25291 ± 570 5774 ± 63 2105 ± 86

4. Freie Liganden auf Azopyridinbasis

4.3.2 Bestimmung der thermischen Halbwertszeit der *cis*-Isomere

Es sollte die thermische Halbwertszeit der *cis*-Isomere bestimmt werden, um festzustellen, ob die Phenylazopyridine trotz der Substituenten stabil genug sind, um als photoschaltbare Liganden eingesetzt werden zu können.

Geht man von einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung für die thermische Rückisomerisierung aus, so gilt für die Abnahme der Konzentration des *cis*-Isomers:

$$[cis]_t = [cis]_{t=0} \cdot e^{-k \cdot t} \quad \text{Gl. 50}$$

mit: $[cis]_t$: Konzentration des *cis*-Isomers zum Zeitpunkt t / mol·L⁻¹

$[cis]_{t=0}$: Konzentration des *cis*-Isomers zum Zeitpunkt $t = 0$ / mol·L⁻¹

k : Ratenkonstante für die thermische Rückisomerisierung / min⁻¹

t : Zeitpunkt / min

Logarithmiert ergibt sich:

$$\ln \frac{[cis]_t}{[cis]_{t=0}} = -k \cdot t \quad \text{Gl. 51}$$

Trägt man dem nach den Logarithmus von $[cis]_t / [cis]_{t=0}$ gegen die Zeit t auf, so sollte sich eine Gerade ergeben, deren negative Steigung der Ratenkonstante k entspricht.

Die Halbwertszeit $\tau_{1/2}$ einer Reaktion erster Ordnung beträgt:

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad \text{Gl. 52}$$

Um die Halbwertszeit eines Liganden zu bestimmen, wurde zunächst ein UV-Spektrum der unbelichteten Probe aufgenommen, aus dem mit bekanntem Extinktionskoeffizienten die Gesamtkonzentration c_0 bestimmt wurde.

Im Anschluss wurde die Probe 30 Minuten mit Licht der Wellenlänge 365 nm (Bandpassfilter für 365 nm) in einer UV-Küvette belichtet und erneut ein UV-Spektrum aufgenommen. Dieser Zeitpunkt stellt den Zeitpunkt $t = 0$ dar.

Es wurden mehrere Spektren in bestimmten Zeitintervallen aufgenommen, um genügend Messwerte für die lineare Regression zu erhalten.

Die Konzentration des *trans*-Isomers zum Zeitpunkt t lässt sich aus der Absorption bei der Wellenlänge bestimmen, an dem die *trans*-Verbindung ihren $\pi\pi^*$ -Übergang hat.

4. Freie Liganden auf Azopyridinbasis

$$[trans]_t = \frac{A_t (\pi\pi^*\text{-Übergang } trans)}{\varepsilon (\pi\pi^*\text{-Übergang } trans)} \quad \text{Gl. 53}$$

mit $[trans]_t$: Konzentration des *trans*-Isomers zum Zeitpunkt t / mol·L⁻¹

A_t : Absorption bei λ_{\max} des $\pi\pi^*$ -Übergangs des *trans*-Isomers

ε : Extinktionskoeffizient des $\pi\pi^*$ -Übergangs des *trans*-Isomers / L·mol⁻¹·cm⁻¹

Diese Annahme ist nur eine Näherung, da sie voraussetzt, dass das *cis*-Isomer bei dieser Wellenlänge nicht absorbiert.

Damit ergibt sich für die Konzentration des *cis*-Isomers zum Zeitpunkt t :

$$[cis]_t = c_0 - [trans]_t \quad \text{Gl. 54}$$

mit c_0 : Gesamtkonzentration / mol·L⁻¹

In Abb. 4.21 ist der optische Verlauf der thermischen Rückisomerisierung am Beispiel von Bis(4-methyl-pyridin-3-yl)diazen (**52**) gezeigt.

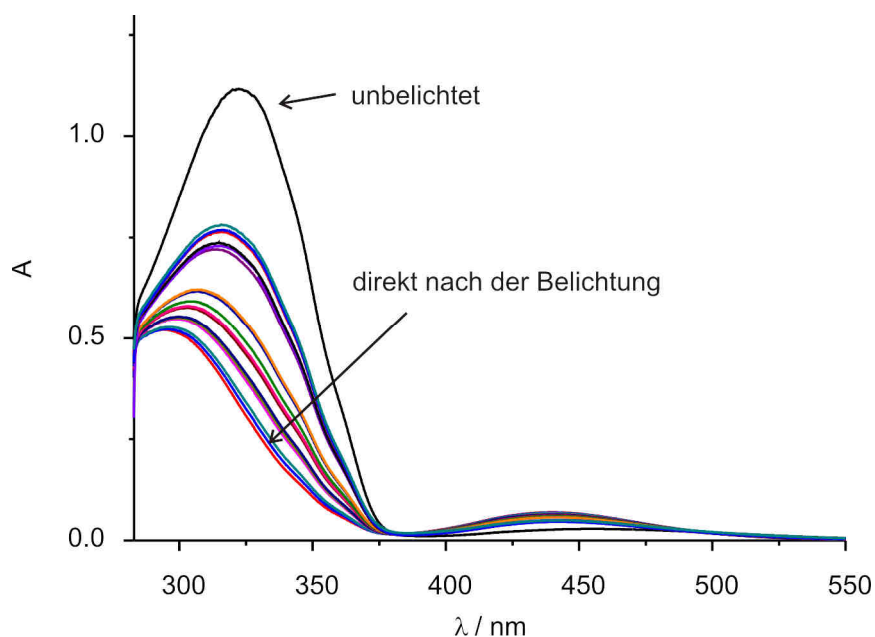


Abb. 4.21: UV-Spektrum zur Verfolgung der thermischen Rückisomerisierung von Bis(4-methyl-pyridin-3-yl)diazen (**52**).

Man erkennt, dass der $\pi\pi^*$ -Übergang nach der Belichtung an Intensität verloren hat und zu kürzeren Wellenlängen verschoben wurde. Im Verlauf der thermischen Rückisomerisierung verschiebt er sich wieder in Richtung des Übergangs des *trans*-Isomers. Der Bereich des UV-Spektrums, in dem der $\pi\pi^*$ -Übergang liegt, ist in Abb. 4.22 vergrößert dargestellt.

4. Freie Liganden auf Azopyridinbasis

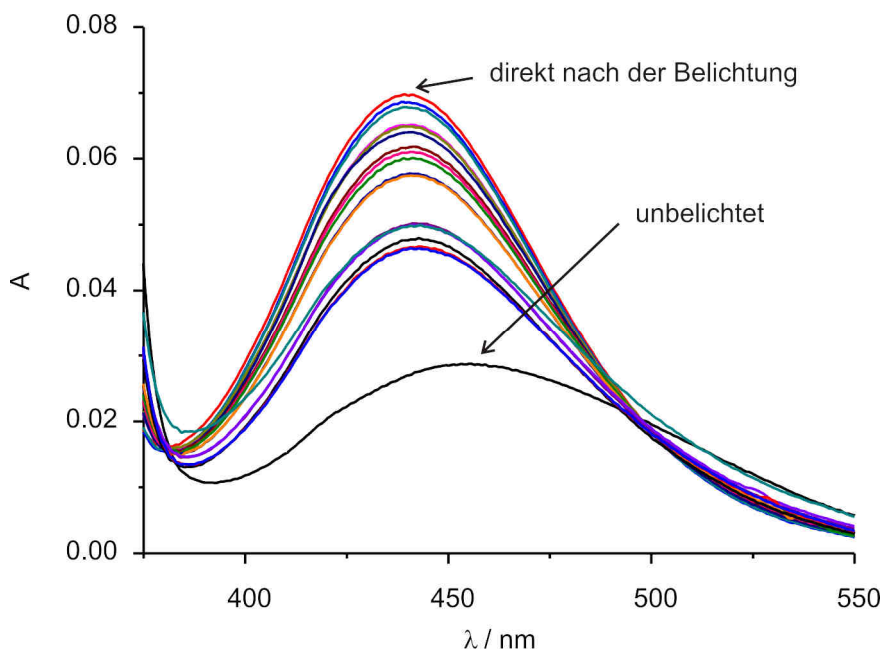


Abb. 4.22: Vergrößerung der Darstellung des $n\pi^*$ -Übergangs von **52** aus Abb. 4.21.

Der $n\pi^*$ -Übergang hat nach der Belichtung im Vergleich zum *trans*-Isomer an Intensität gewonnen und liegt bei kleineren Wellenlängen. Im Verlauf der Zeit ähnelt das Spektrum mehr und mehr dem der unbelichteten Probe.

Die Auftragung des natürlichen Logarithmus von $([cis]_t / [cis]_{t=0})$ gegen die Zeit ergibt in der Tat eine Gerade, deren negative Steigung der Ratenkonstante entspricht (Abb. 4.23). Für die thermische Halbwertszeit ergibt sich ein Wert von 156 Stunden (6.5 Tage).

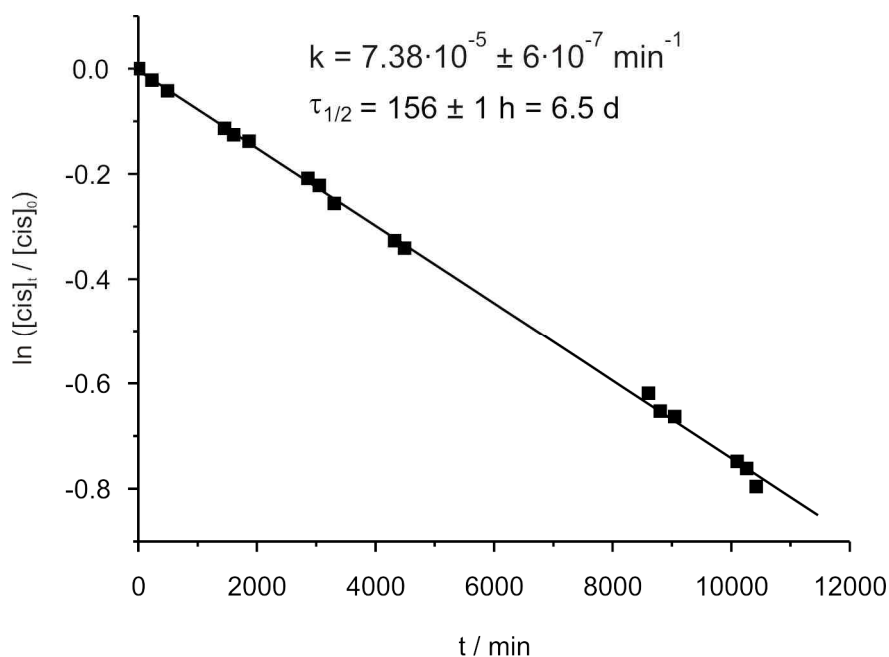
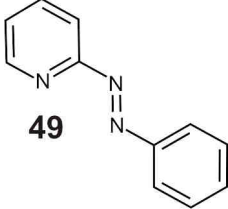
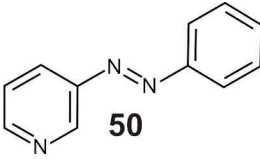
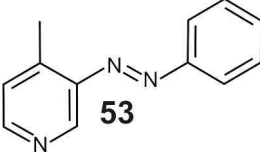
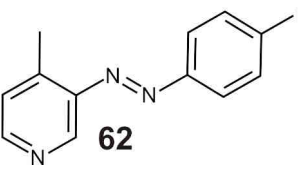
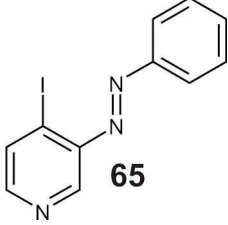
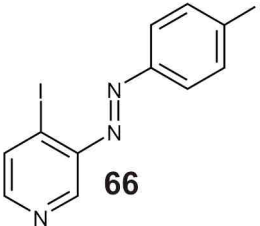
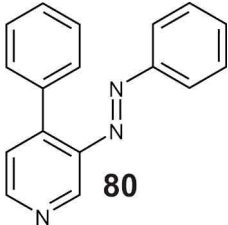


Abb. 4.23: Graphische Bestimmung der Halbwertszeit der thermischen Rückisomerisierung von **52**.

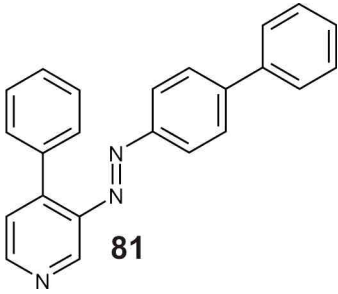
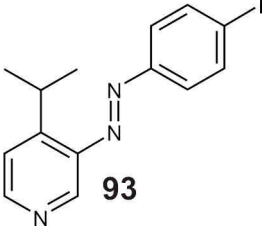
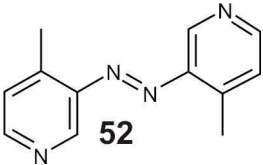
4. Freie Liganden auf Azopyridinbasis

In Tabelle 4.3 sind die gemessenen thermischen Halbwertzeiten aller Liganden in Toluol zusammengestellt.

Tabelle 4.3: Thermische Halbwertzeiten der Liganden in Toluol.

Substanz	$\tau_{1/2}$ / h in Toluol
 49	282
 50	228
 53	100
 62	94
 65	115
 66	58
 80	206

4. Freie Liganden auf Azopyridinbasis

 81	54 h
 93	101
 52	156

Alle Liganden besitzen eine hinreichend große Lebensdauer, so dass sie problemlos als Spin-Crossover-Liganden eingesetzt werden können.

Auffallend ist, dass ein Substituent am Phenylring in *para*-Position zur Azogruppe sich destabilisierend auf das *cis*-Isomer auswirkt.

4.4 Belichtungsexperimente zum Spin-Crossover mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie

4.4.1 Spin-Crossover mit 3-(Phenylazo)pyridin (**50**) und substituierten 3-(Phenylazo)pyridinen

Um die Eignung der Phenylazopyridine als Spin-Crossover-Liganden zu prüfen, wurden Belichtungsexperimente in Toluol- d_8 durchgeführt.

Zunächst wurde eine abgewogene Menge Ligand in dem deuterierten Lösungsmittel gelöst und 30 Min mit Licht der Wellenlänge 365 nm belichtet, um das *cis*-Isomer anzureichern. Von dieser Probe wurde ein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum aufgenommen, aus dem das genaue Verhältnis von *trans* und *cis* anhand des Integrals bestimmt werden kann (Experiment (a)).

Direkt nach der Messung wurde eine Spatelspitze von NiTPPF₂₀ (**38**) addiert und erneut ein Spektrum aufgenommen (Experiment (b)).

Man erwartet, dass alle Signale infolge des Paramagnetismus der Lösung verbreitert und zu tieferem Feld verschoben werden. Dies sollte besonders auf die Pyrrol-

4. Freie Liganden auf Azopyridinbasis

Protonen des Porphyrins zutreffen, da diese dem paramagnetischen Nickelatom am Nächsten sind.

Als letztes wurde die Lösung 30 Min mit 440 nm belichtet, um gebildete *cis*-Liganden in die entsprechenden *trans*-Verbindungen umzuwandeln (Experiment (c)).

Wenn die Bindungsaffinität der *cis*-Isomere tatsächlich geringer als die der *trans*-Isomere ist, sollte im letzten Schritt der Paramagnetismus weiter zunehmen und das Porphyrinsignal zu noch tieferem Feld verschoben werden.

Die *trans-cis*-Isomerisierung gelingt auch in Anwesenheit des Porphyrins, was in einem weiteren Experiment getestet wurde. Der obige Versuchsaufbau hat sich jedoch als geeigneter erwiesen, da auf diese Weise das *cis*-Isomer vollständig charakterisiert und besser angereichert werden kann.

Aus der Verschiebung der Pyrrol-Protonen von NiTPPF₂₀ (**38**) wurde analog zu Gl. 44 das Verhältnis der para- zu den diamagnetischen Nickelatomen abgeschätzt (Gl. 55).

$$\frac{\text{para}}{\text{dia}} = \frac{\delta - \delta_0}{\delta_{\text{max}} - \delta} = \frac{\delta - 8.6 \text{ ppm}}{52.4 \text{ ppm} - \delta} \quad \text{Gl. 55}$$

mit para: Anteil der paramagnetischen Nickelspezies

dia: Anteil der diamagnetischen Nickelspezies

δ_0 : chemische Verschiebung der Pyrrol-*H* des unkomplexierten Porphyrins / ppm

δ : gemessene chemische Verschiebung / ppm

δ_{max} : maximale chemische Verschiebung bei vollständiger Komplexierung / ppm

Aus den Titrationsexperimenten mit Pyridin (**9**) und Piperidin (**10**) ist bekannt, dass die maximale chemische Verschiebung bei 52.4 ppm bzw. 53.6 ppm liegt. Der Maximalwert für die Phenylazopyridine sollte sich nicht wesentlich von dem Messwert der Titration mit Pyridin unterscheiden, da diese beiden Stoffklassen sich stärker ähneln als Pyridin (**9**) und Piperidin (**10**).

4. Freie Liganden auf Azopyridinbasis

In Abb. 4.24 ist das zuvor beschriebene Experiment mit dem Stammsystem 3-(Phenylazo)pyridin (**50**) gezeigt.

Man erkennt, dass es bei der Verringerung des *cis*-Gehaltes von 66 % auf 25 % zu einem Tieffeldshift des Porphyrinsignals von 10.42 ppm auf 10.86 ppm kommt.

Die Bindungsaffinitäten der beiden Isomere unterscheiden sich demnach geringfügig.

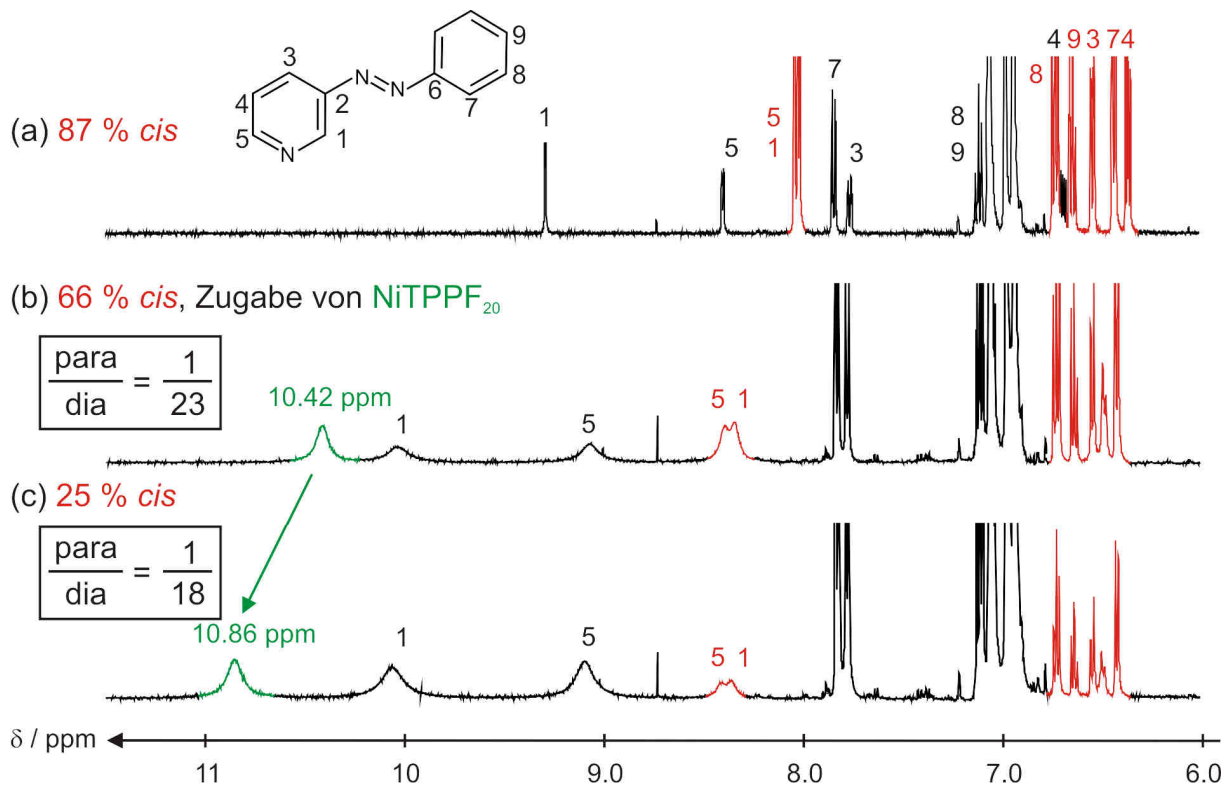


Abb. 4.24: ¹H-NMR-Spektren eines *cis-trans*-Gemisches von 3-(Phenylazo)pyridin (**50**) in Toluol-d₈; (a) mit UV-Licht belichtete Probe, (b) Spektrum nach Zugabe von NiTPPF₂₀, (c) Spektrum nach Belichtung mit sichtbarem Licht.

In Abb. 4.25 wurden die gleichen Experimente mit dem methylsubstituierten Phenylazopyridin **53** durchgeführt.

Dieses System sollte noch besser geeignet sein, da die Methylgruppe das bindende *cis*-Konformer (Vgl. 4.1, Abb. 4.4) destabilisiert.

Man erkennt einen deutlichen Shift der Pyrrol-Protonen von 11.91 ppm zu 13.41 ppm. Allerdings ist die Abnahme der Konzentration von *cis*-**53** auch deutlicher.

4. Freie Liganden auf Azopyridinbasis

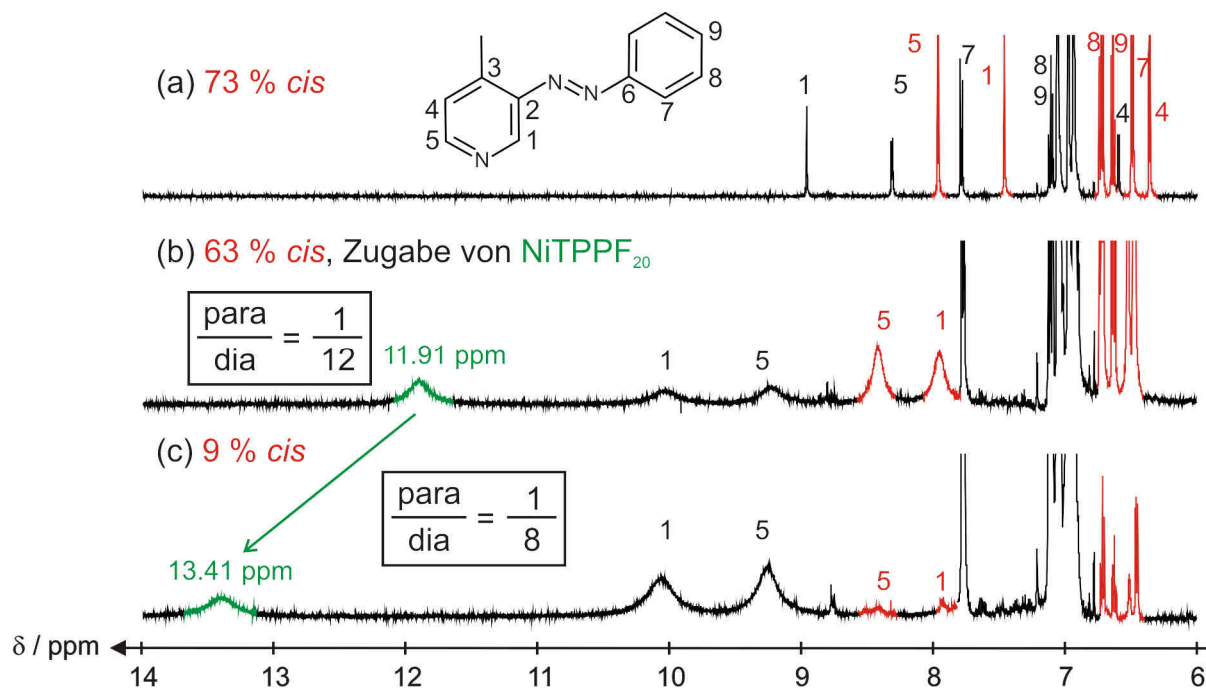


Abb. 4.25: ¹H-NMR-Spektren eines *cis-trans*-Gemisches von 4-Methyl-3-(phenylazo)pyridin (**53**) in Toluol-d₈; (a) mit UV-Licht belichtete Probe, (b) Spektrum nach Zugabe von NiTPPF₂₀, (c) Spektrum nach Belichtung mit sichtbarem Licht.

Die Einführung eines Iod-Substituenten in *para*-Position zur Azogruppe hat sich als nicht sinnvoll herausgestellt (Abb. 4.26).

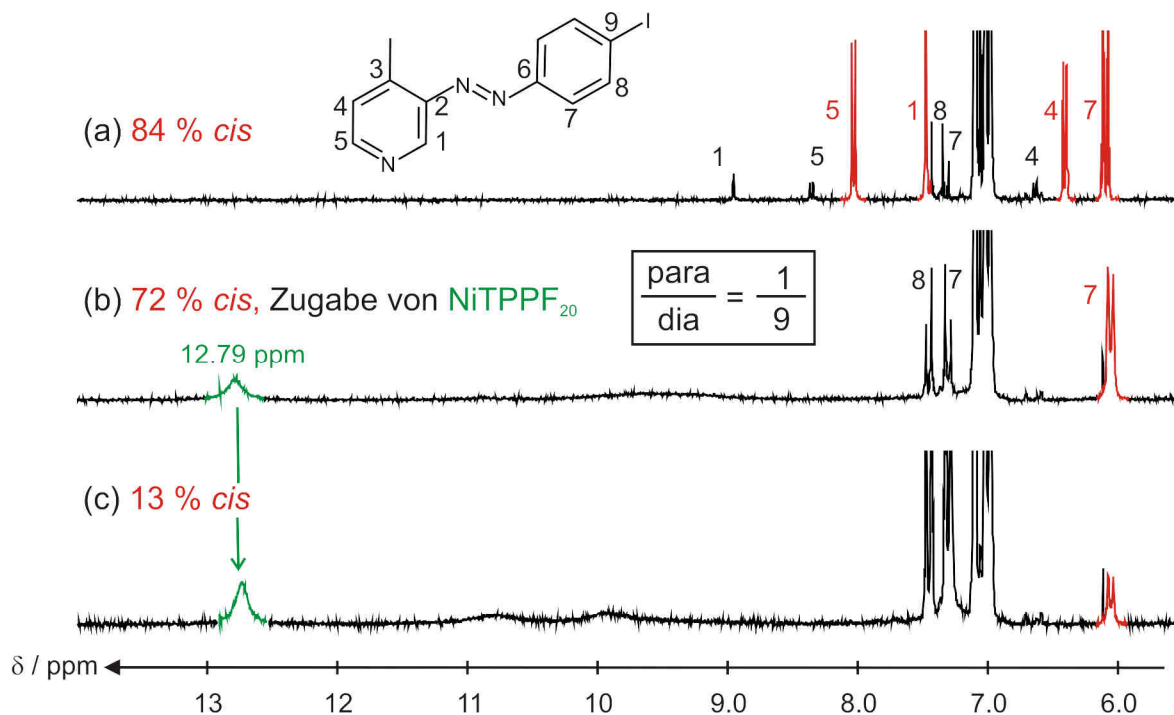


Abb. 4.26: ¹H-NMR-Spektren eines *cis-trans*-Gemisches von 3-(4-Iod-phenylazo)-4-methylpyridin (**62**) in Toluol-d₈; (a) mit UV-Licht belichtete Probe, (b) Spektrum nach Zugabe von NiTPPF₂₀, (c) Spektrum nach Belichtung mit sichtbarem Licht.

4. Freie Liganden auf Azopyridinbasis

Das Porphyrinsignal liegt auch nach Belichtung mit sichtbarem Licht unverändert bei 12.79 ppm, d. h. beide Isomere unterscheiden sich nicht in ihrer Assoziationskonstante zu NiTPPF₂₀ (**38**).

Als nächstes wurde dieses Experiment mit dem Liganden **65** durchgeführt, der in *para*-Position zum Pyridin ein Iodatom anstatt der Methylgruppe trägt (Abb. 4.27). Auch bei diesem Versuch kommt es zu einer deutlichen Verschiebung des Porphyrin-signals von 9.15 ppm bei 70 % *cis*-**65** zu 9.51 ppm bei 12 % *cis*-**65**.

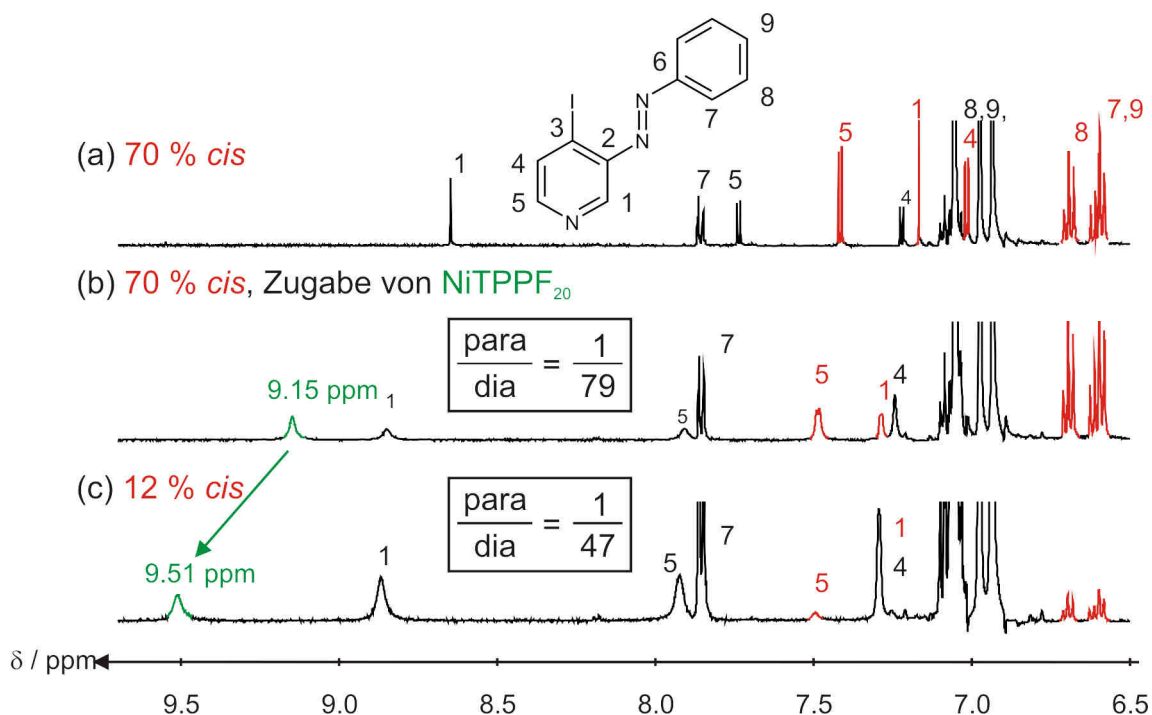


Abb. 4.27: ¹H-NMR-Spektren eines *cis-trans*-Gemisches von 4-Iod-3-(phenylazo)pyridin (**65**) in Toluol-d₈; (a) mit UV-Licht belichtete Probe, (b) Spektrum nach Zugabe von NiTPPF₂₀, (c) Spektrum nach Belichtung mit sichtbarem Licht.

Auch hier wirkt sich ein zweiter Substituent in *para*-Position zur Azogruppe nachteilig aus (Abb. 4.28). Es kommt zu einer vernachlässigbar geringen Signalverschiebung bei der Rückisomerisierung von **66**.

4. Freie Liganden auf Azopyridinbasis

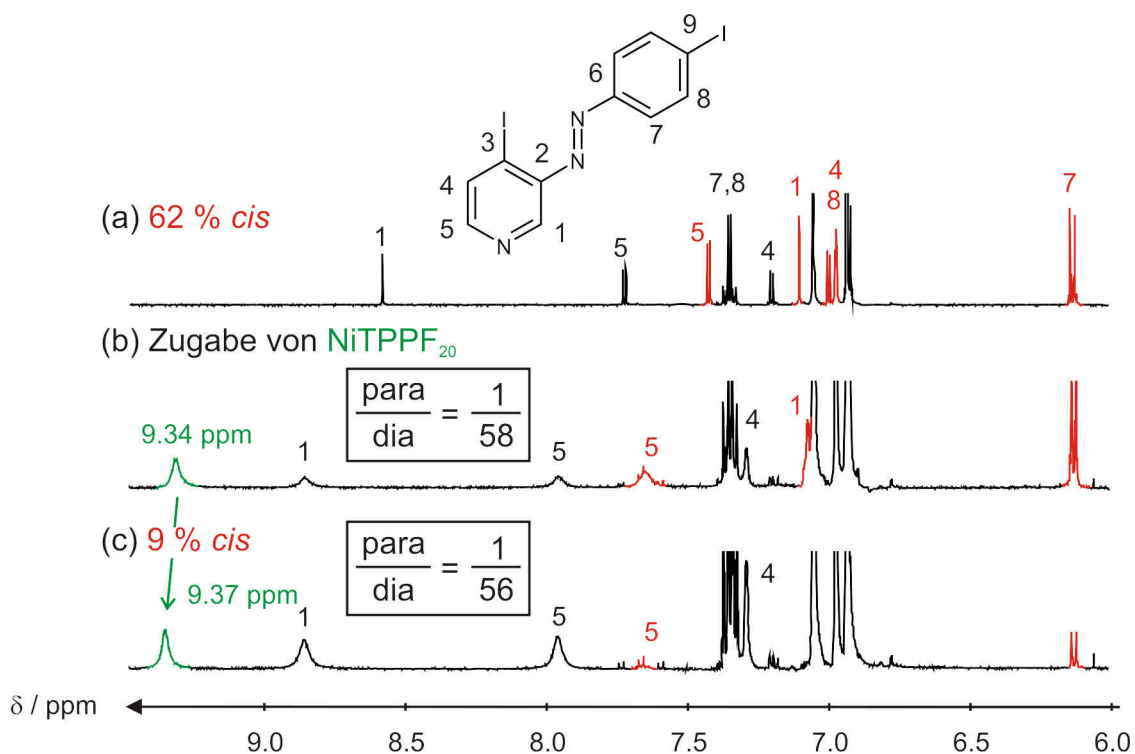


Abb. 4.28: ¹H-NMR-Spektren eines *cis-trans*-Gemisches von 4-Iodo-3-(4-Iod-phenylazo)-pyridin (**66**) in Toluol-d₈; (a) mit UV-Licht belichtete Probe, (b) Spektrum nach Zugabe von NiTPPF₂₀, (c) Spektrum nach Belichtung mit sichtbarem Licht.

Die Azoverbindung **80** besitzt einen Phenylring in *para*-Position (Abb. 4.29).

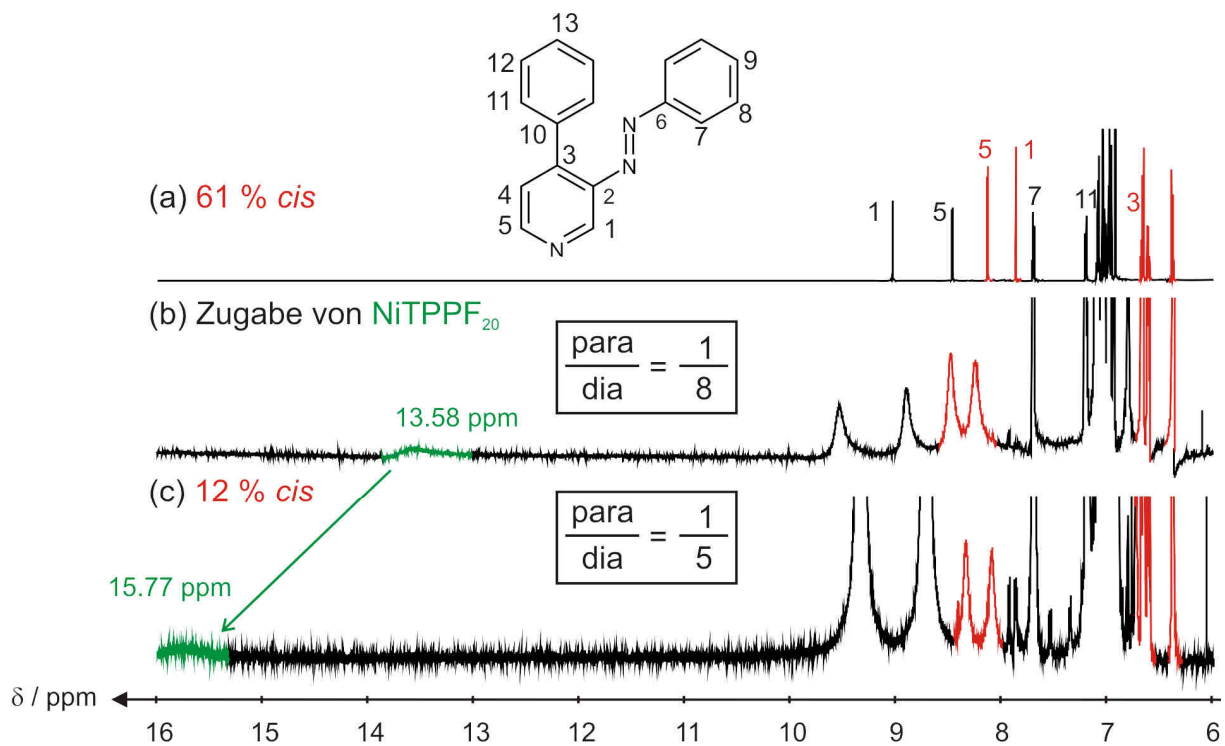


Abb. 4.29: ¹H-NMR-Spektren eines *cis-trans*-Gemisches von 4-Phenyl-3-(phenylazo)pyridin (**80**) in Toluol-d₈; (a) mit UV-Licht belichtete Probe, (b) Spektrum nach Zugabe von NiTPPF₂₀, (c) Spektrum nach Belichtung mit sichtbarem Licht.

4. Freie Liganden auf Azopyridinbasis

Der erwartete Tieffeldshift (von 13.58 ppm zu 15.77 ppm) tritt auch hier ein.

Der Ligand **81** unterscheidet sich von **80** lediglich durch einen zweiten Phenylring (Abb. 4.30). In diesem Beispiel kommt es zu einem Hochfeldshift des Porphyrin-signals nach der *cis* → *trans*-Rückisomerisierung, was bedeuten würde, dass *cis*-**81** eine höhere Assoziationskonstante als *trans*-**81** besitzt. Aufgrund der geometrischen Anordnung beider Isomere kann keine Erklärung für diesen Sachverhalt gefunden werden.

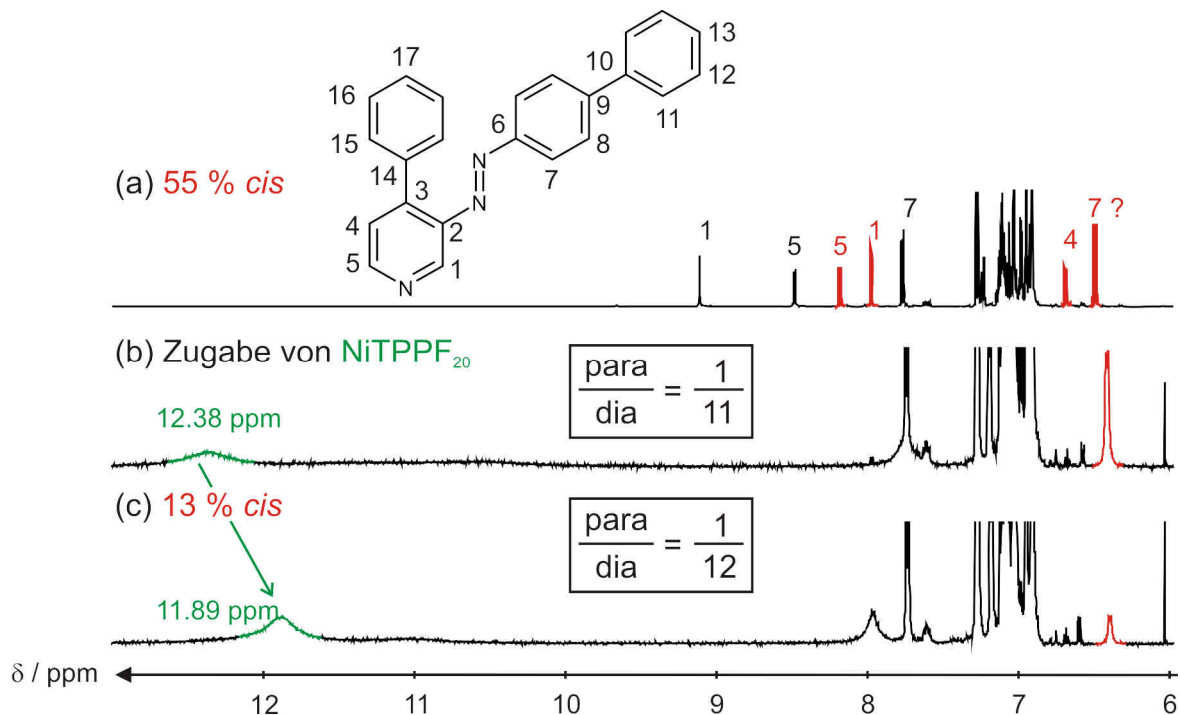


Abb. 4.30: ¹H-NMR-Spektren eines *cis-trans*-Gemisches von 4-Phenyl-3-(4-phenyl-phenyl-azo)pyridin (**81**) in Toluol-d₈; (a) mit UV-Licht belichtete Probe, (b) Spektrum nach Zugabe von NiTPPF₂₀, (c) Spektrum nach Belichtung mit sichtbarem Licht.

Der Ligand **93** mit einer Isopropylgruppe und einem Iodatom zeigt wiederum die erwartete Tendenz, dass *trans*-**93** besser an NiTPPF₂₀ (**38**) bindet als *cis*-**93** (Abb. 4.31).

4. Freie Liganden auf Azopyridinbasis

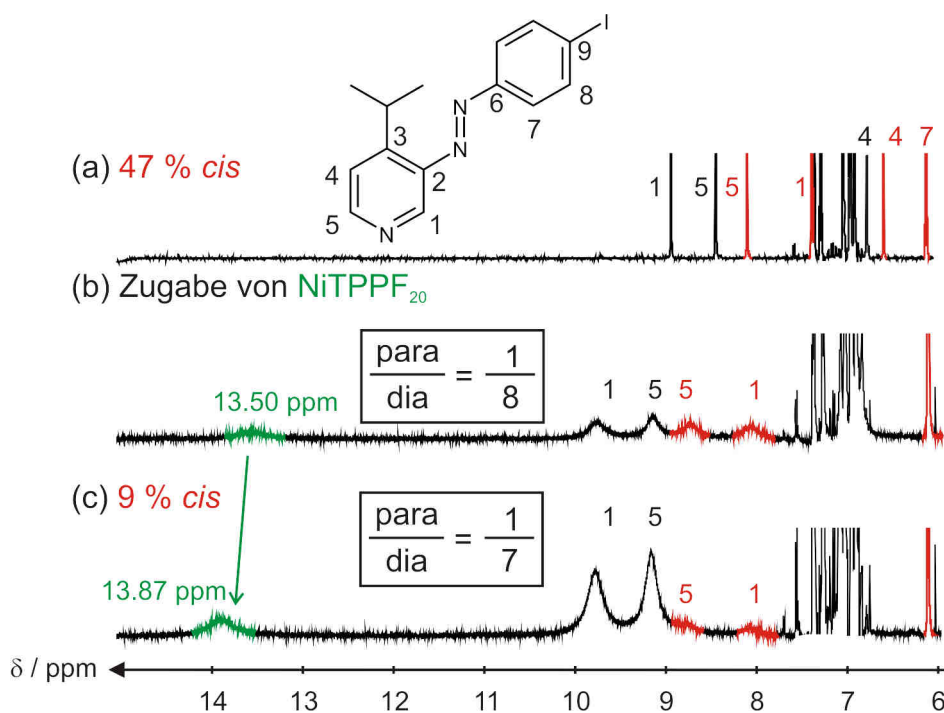


Abb. 4.31: ¹H-NMR-Spektren eines *cis-trans*-Gemisches von 3-(4-Iod-phenylazo)-4-isopropylpyridin (**93**) in Toluol-d₈; (a) mit UV-Licht belichtete Probe, (b) Spektrum nach Zugabe von NiTPPF₂₀, (c) Spektrum nach Belichtung mit sichtbarem Licht.

Das beste und eindeutigste Ergebnis wurde mit dem zweibindigen Liganden Bis(4-methyl-pyridin-3-yl)diazen (**52**) erzielt (Abb. 4.32). In diesem Fall kommt es zu einer Signalverschiebung von über 3 ppm (von 14.23 ppm bei 62 % *cis*-**52** zu 17.53 ppm bei 30 % *cis*-**52**).

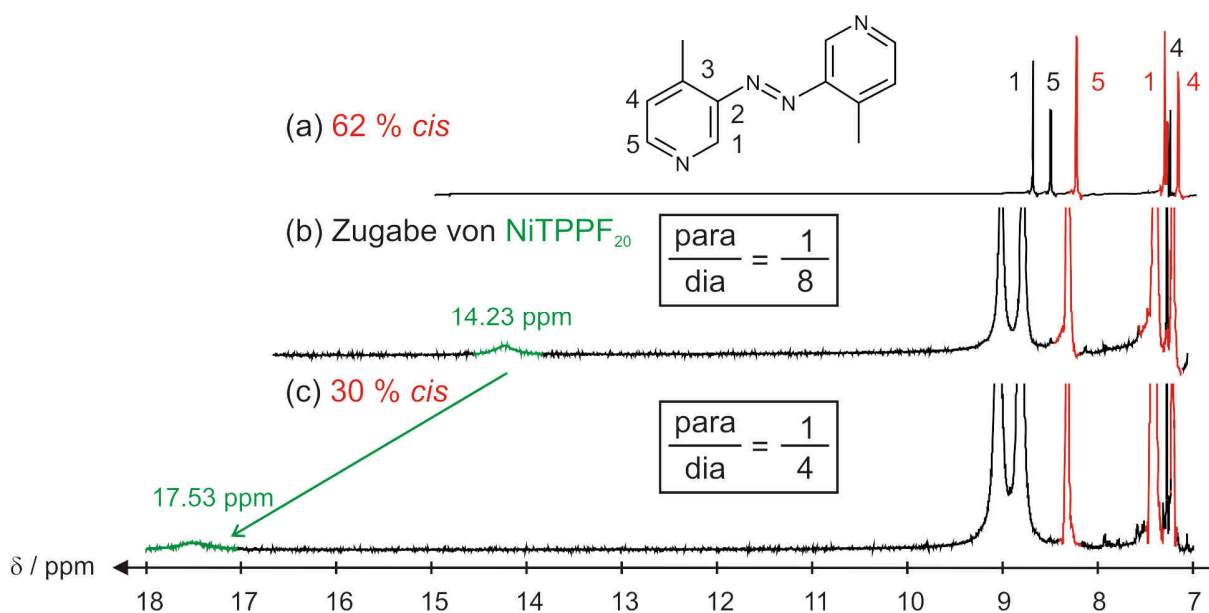


Abb. 4.32: ¹H-NMR-Spektren eines *cis-trans*-Gemisches von Bis(4-methyl-pyridin-3-yl)diazene (**52**) in Toluol-d₈; (a) mit UV-Licht belichtete Probe, (b) Spektrum nach Zugabe von NiTPPF₂₀, (c) Spektrum nach Belichtung mit sichtbarem Licht.

4. Freie Liganden auf Azopyridinbasis

4.4.2 Spin-Crossover mit 2-(Phenylazo)pyridin (**49**)

Um die Eignung von 2-(Phenylazo)pyridin (**49**) als Spin-Crossover-Liganden zu prüfen, wurde genauso vorgegangen wie bei den 3-(Phenylazo)pyridinen.

Der einzige Unterschied ist, dass die Lösung bei der Rückisomerisierung von *cis* zu *trans* weniger paramagnetisch werden sollte, da bei 2-(Phenylazo)pyridin (**49**) nur das *cis*-Isomer zur Komplexbindung in der Lage sein sollte. Das Porphyrinsignal sollte zu höherem Feld verschoben werden. In Abb. 4.33 sind die drei Spektren, nach der Belichtung, nach der Zugabe von NiTPPF₂₀ (**38**) und nach der Rückisomerisierung, zu sehen.

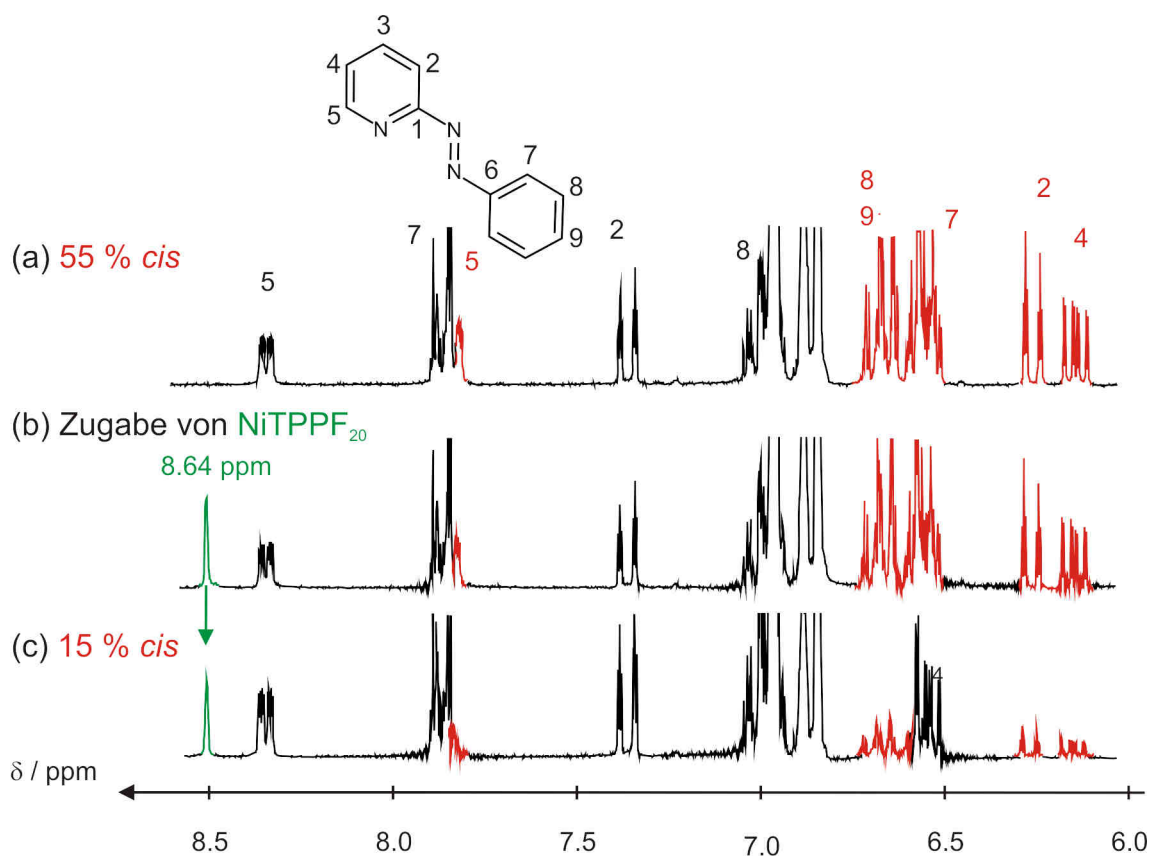


Abb. 4.33: ¹H-NMR-Spektren eines *cis-trans*-Gemisches von 2-(Phenylazo)pyridin (**49**) in Toluol-d₈; (a) mit UV-Licht belichtete Probe, (b) Spektrum nach Zugabe von NiTPPF₂₀, (c) Spektrum nach Belichtung mit sichtbarem Licht.

Man erkennt, dass in Spektrum (b) im Vergleich zu Spektrum (a) alle Signale ihre ursprüngliche Lage und Halbwertsbreite beibehalten haben. Auch das Porphyrinsignal hat mit 8.64 ppm die chemische Verschiebung, die es in Abwesenheit eines geeigneten Liganden hat. Auch nach Rückisomerisierung kommt es zu keiner Signalverschiebung. Offensichtlich bindet weder das *trans*- noch das *cis*-Isomer von 2-(Phenylazo)pyridin (**49**) an das Porphyrin.

4. Freie Liganden auf Azopyridinbasis

Diese Beobachtung haben auch J. Otsuki *et al.*^[99] bei der Komplexbildung von ZnTPP (**32**) und 2-(Phenylazo)pyridin (**49**) gemacht. Da es bei *cis*-2-Stibazol (**97**) jedoch zur Komplexbildung mit Zinkporphyrinen kommt,^[110] können sterische Wechselwirkungen als Ursache ausgeschlossen werden.

Vielmehr liegt diese Tatsache in dem kleineren pK_a -Wert von 2-(Phenylazo)pyridin (**49**) ($pK_a = 2.0$)^[111] im Vergleich zu 2-Stilbazol (**97**) ($pK_a = 5.0$)^[112] begründet.

4.4.3 Interpretation der Ergebnisse

Bei den Belichtungsexperimenten sollte überprüft werden, ob sich die beiden Isomere eines Liganden in ihrer Komplexbindung gegenüber NiTPPF₂₀ (**38**) unterscheiden.

Für die substituierten 3-Phenylazopyridine sowie für das Stammsystem wurde erwartet, dass das *cis*-Isomer aus sterischen Gründen nicht bzw. deutlich schlechter an den Nickelkomplex binden kann, d.h. es sollte gelten $K_{cis} < K_{trans}$.

Bemerkbar sollten sich die Unterschiede in der Assoziationskonstante darin machen, dass das Porphyrinsignal umso weiter zu Tieffeld verschoben wird, je höher der Anteil an dem *trans*-Isomer ist.

Beim 2-Phenylazopyridin (**49**) sollte wenn überhaupt nur das *cis*-Isomer an das Porphyrin koordinieren können ($K_{cis} > K_{trans}$).

Zur Übersicht sind in Tabelle 4.4 die Ergebnisse des Belichtungsexperiments noch einmal dargestellt.

2-Phenylazopyridin (**49**) kann weder in der *trans*- noch in der *cis*-Konfiguration an das Nickelporphyrin binden.

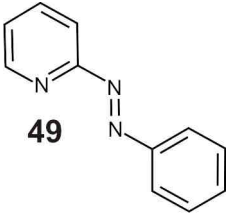
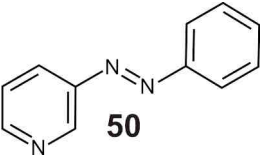
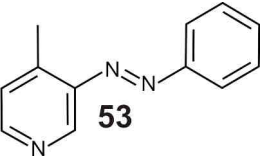
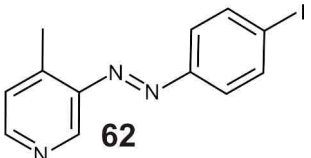
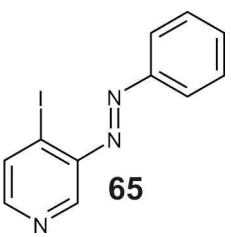
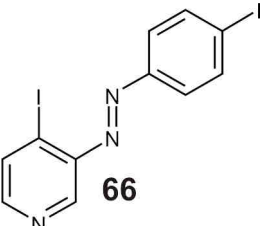
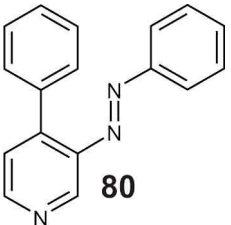
Von den 3-Phenylazopyridinen haben sich nur die Liganden als geeignet erwiesen, die am Phenylring keinen weiteren Substituenten tragen (**50**, **53**, **65**, **80** und **52**).

Ein weiterer Substituent wirkt sich also nicht nur nachteilig auf die Stabilität des *cis*-Isomers aus sondern auch auf die Komplexbildung.

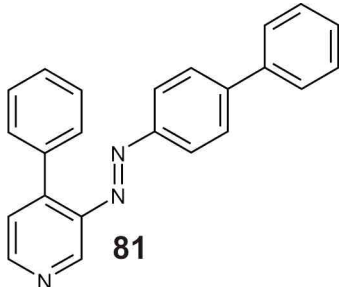
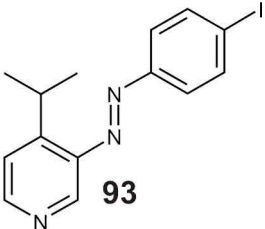
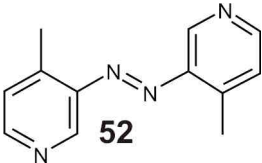
In einem Fall (bei **81**) galt sogar $K_{cis} > K_{trans}$.

4. Freie Liganden auf Azopyridinbasis

Tabelle 4.4: Vergleich der Azopyridine hinsichtlich ihrer Eignung als SCO-Liganden.

Ligand	$K_{cis} < K_{trans}$	$K_{cis} \sim K_{trans}$	$K_{cis} > K_{trans}$	Eignung als SCO-Ligand
 <p>49</p>		x beide 0		
 <p>50</p>	x			x
 <p>53</p>	x			x
 <p>62</p>		x		
 <p>65</p>	x			x
 <p>66</p>		x		
 <p>80</p>	x			x

4. Freie Liganden auf Azopyridinbasis

 <p>81</p>			x	
 <p>93</p>	x minimal			
 <p>52</p>	x $K_{cis} \ll$ K_{trans}			x

In weiteren Experimenten muss die Eignung als SCO-Liganden quantifiziert werden, um sagen zu können, wie sich die eingeführten Substituenten in *para*-Position zum Pyridinstickstoff auswirken, um ggf. noch bessere Substituenten zu finden. Um die Ergebnisse besser vergleichen zu können müssen identische Konzentrationen und Verhältnisse eingesetzt werden. Erst dann lässt sich beurteilen, welcher Ligand am Besten an das Porphyrin bindet, welcher am Effizientesten in Anwesenheit des Porphyrins isomerisiert werden kann und welcher den größten Unterschied bei den Assoziationskonstanten seiner Konfigurationsisomere besitzt.

Es ließ sich jedoch feststellen, dass der gewünschte Effekt bei Bis(4-methyl-pyridin-3-yl)diazen (**52**) am besten ausgeprägt war. Der Anteil der *para*- zu den diamagnetische Nickelatomen wurde von 1:8 (bei 62 % *cis*-**52**) zu 1:4 (bei 30 % *cis*-**52**) geschaltet.

Auch sollten die *cis*-Isomere der einzelnen Liganden chromatographisch isoliert werden, um in einem weiteren Experiment überprüfen zu können, ob die Koordination an NiTPPF₂₀ (**38**) tatsächlich unmöglich ist.

Um die Assoziationskonstanten zu bestimmen kann genauso wie bei der NMR-Titration mit Pyridin (**9**) bzw. Piperidin (**10**) verfahren werden.

4.5 Belichtungsexperimente zum Spin-Crossover mittels UV-Spektroskopie

Mit Nickelporphyrinen kann der SCO nicht UV-spektroskopisch untersucht werden, da die Assoziationskonstanten zu gering sind.

Es ist nicht möglich, zu einer Lösung von NiTPPF₂₀ (**38**) in Toluol ein Phenylazopyridin zuzugeben, bis das Auftreten einer zweiten Soretbande die Bildung des paramagnetischen Komplexes anzeigt, da die erforderliche Menge an Ligand so groß ist, dass es zu Löslichkeitsproblemen und Überlagerung der Übergänge (bis in die Sättigung) durch die Eigenabsorption des Liganden kommt.

Es sollte daher versucht werden, das Experiment mit dem entsprechenden Zinkporphyrin ZnTPPF₂₀ (**37**) durchzuführen. Von diesem ist aus den UV-Titrationen mit Pyridin (**9**) und Piperidin (**10**) bekannt, dass die Assoziationskonstanten viel höher als bei NiTPPF₂₀ (**38**) sind.

Auch wenn mit dem Zinkporphyrin kein SCO induziert werden kann, so sollte doch die Komplexbildung bzw. Dekomplexbildung photochemisch geschaltet werden können.

In Abb. 4.33 ist das entsprechende Experiment mit ZnTPPF₂₀ (**37**) in Toluol mit 4-Methyl-3-(phenylazo)pyridin (**53**) als Ligand dargestellt.

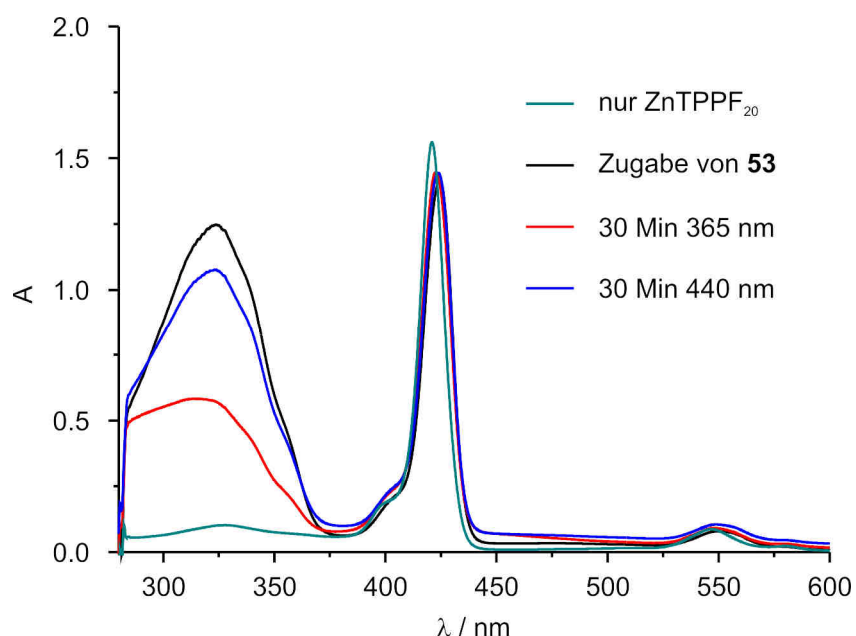


Abb. 4.33: UV-Spektren von ZnTPPF₂₀ (**37**) und 4-Methyl-3-(phenylazo)pyridin (**53**) vor und nach Belichtung in Toluol.

Man erkennt, dass die Soretbande bei Zugabe des Liganden leicht verschoben wird, genau wie das bei der Titration mit Pyridin (**9**) der Fall ist.

4. Freie Liganden auf Azopyridinbasis

Der $\pi\pi^*$ -Übergang des Phenylazopyridins ist gut zu erkennen. Der $n\pi^*$ -Übergang wird von der Soretbande des Porphyrins überlagert.

Wird diese Lösung mit UV-Licht belichtet, so kommt es wie erwartet zu einer Abnahme des $\pi\pi^*$ -Übergangs des Liganden infolge der Isomerisierung zum *cis*-Isomer. Belichtung mit sichtbarem Licht führt zur Rückisomerisierung und Intensitätszunahme dieser Bande.

Für die Soretbande des Porphyrins würde man erwarten, dass sie bei der Isomerisierung zum *cis*-Isomer wieder in ihre ursprüngliche Lage (Blaushift) übergeht.

In Abb. 4.34 ist dieser Bereich des Spektrums vergrößert dargestellt.

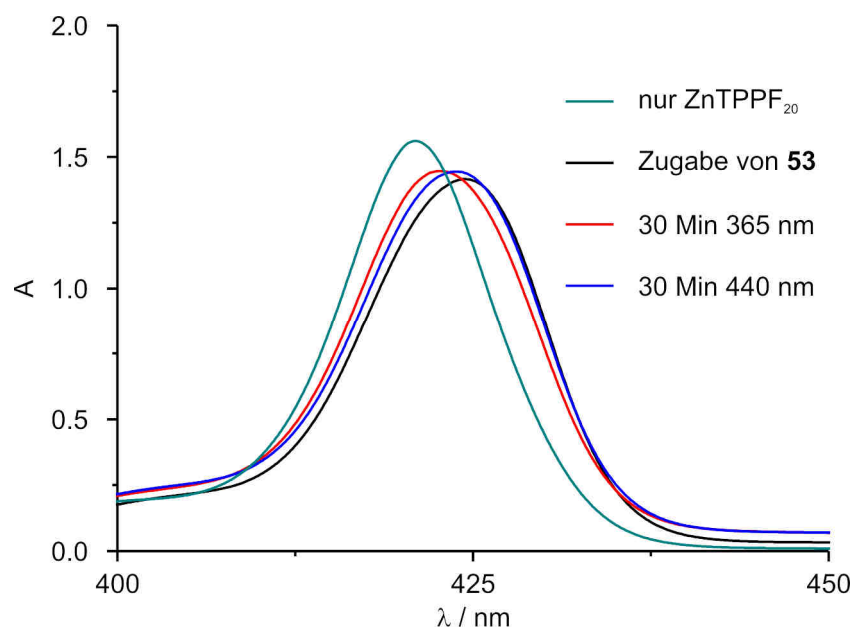


Abb. 4.34: Vergrößerung der Darstellung der Soretbande des Porphyrins aus Abb. 4.33.

Diese Tendenz ist jedoch nur minimal zu erkennen. Die UV-Vis-Spektroskopie scheint zur Untersuchung dieses Phänomens nicht geeignet zu sein, da der benötigte Überschuss an Ligand hierbei viel zu groß ist.

5. „Henkelmoleküle“

5.1 Funktionalisierung von Porphyrinen

Um die Effizienz des Schaltvorgangs weiter zu verbessern und eine Anwendung der Spin-Crossover-Komplexe als Speichereinheiten auf Oberflächen zu ermöglichen, muss der Ligand kovalent über einen Linker an das Porphyrin gebunden werden.

Bei den im letzten Kapitel gezeigten Beispielen wird es auch bei weiterer Optimierung der Liganden kaum möglich sein, alle in Lösung befindlichen Moleküle in die paramagnetische Form (high Spin) zu schalten, da auch bei sehr hoher Assoziationskonstante des Liganden in der bindenden Konfiguration (*trans*) dennoch ein kleiner Teil der Porphyrine ohne Ligand im Gleichgewicht vorliegt.

Sind Porphyrin und axialer Ligand kovalent miteinander verbunden, so erfolgt die Bindung intramolekular und ist daher effizienter. Bei entsprechender Wahl und Design der Komplexe kann man darüber hinaus erreichen, dass die *cis*-Konfiguration des Liganden gar nicht mehr bindet. Bei den im vorherigen Kapitel vorgestellten „freien“ Liganden konnte dieses auch durch Einführung sperriger Substituenten nicht vollständig erreicht werden.

Beim Einsatz auf Oberflächen verhindert der Linker, dass der Ligand, sobald er dissoziiert, nicht wegdiffundiert.

Will man Moleküle (im Folgenden „Henkelmoleküle“ genannt), in denen der photoschaltbare Ligand kovalent an das Porphyrin gebunden ist, zur Realisierung des ligandgetriebenen lichtinduzierten Spin-Crossovers einsetzen, so muss man sich über drei Grundbausteine Gedanken machen, über das Porphyrin, den photoschaltbaren Liganden und den Linker, der beide miteinander verbindet (Abb. 5.1).

Alle drei Bausteine müssen optimal aufeinander abgestimmt sein, damit der Ligand nur in einer Konfiguration (bei Azobenzolen *trans* oder *cis*) an das Metallzentrum binden kann.

Die Isomerisierung ist dann von einer Bewegung des Liganden hin zum Metallzentrum oder weg von diesem begleitet, die das Ligandenfeld derart ändert, dass ein Spin-Crossover erfolgt.

5. Henkelmoleküle

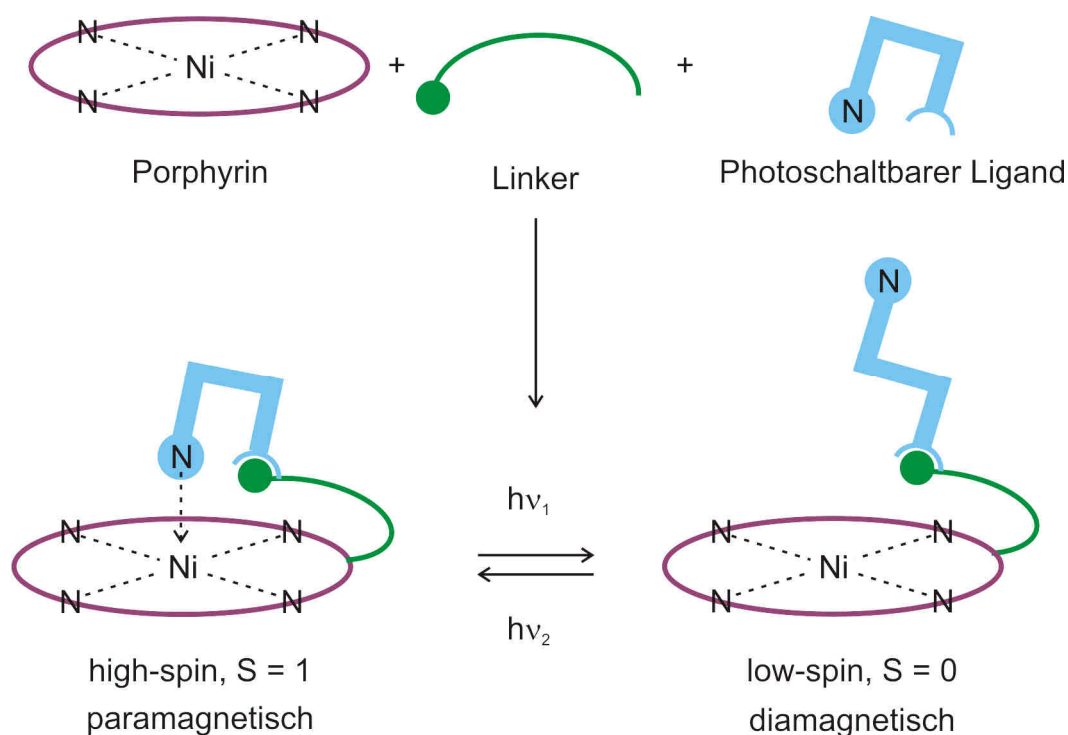


Abb. 5.1: Schematischer Aufbau des „Henkelmoleküls“ aus Porphyrin, Linker und photoschaltbarem Liganden.

Dieser Ansatz hat gegenüber den freien Liganden den entscheidenden Vorteil, dass Ligand und Metallzentrum über einen Linker in räumliche Nähe gebracht werden, so dass die Komplexbildung viel einfacher erfolgen kann und konzentrationsunabhängig ist.

Der Einsatz *meso*- oder β -funktionalisierter Porphyrine ist denkbar (Abb. 5.2).

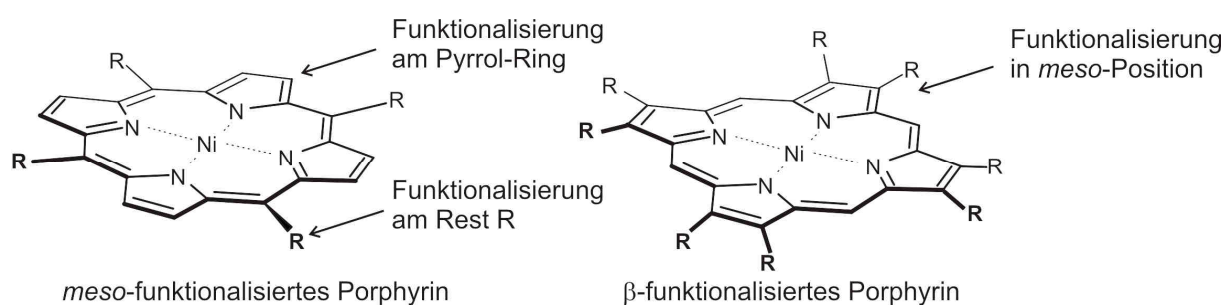


Abb. 5.2: Mögliche Fixierung des Linkers am Porphyrin.

Bei Verwendung eines *meso*-substituierten Porphyrins sind zwei Positionen zur Fixierung des Linkers möglich, am Pyrrol-Ring oder am Substituenten R. In dem β -funktionalisierten Porphyrin stehen nur die *meso*-Positionen für weitere Reaktionen zur Verfügung. Beide Ansätze wurden verfolgt und werden im Folgenden detaillierter beschrieben.

5. Henkelmoleküle

Neben dem Porphyrin muss man sich auch Gedanken über die Art des photoschaltbaren Liganden machen. Hier sollen genau wie im vorherigen Kapitel Phenylazopyridine eingesetzt werden. Man unterscheidet zwei Fälle.

In Abb. 5.3 ist ein „Henkelmolekül“ schematisch dargestellt, das ein 3-(Phenylazo)pyridin als schaltbare Einheit enthält und über den Phenylring mit dem Porphyrin verknüpft ist.

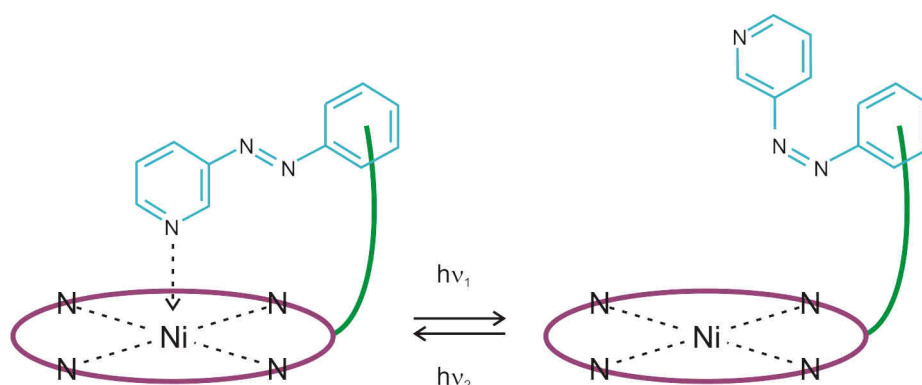


Abb. 5.3: Ein 3-(Phenylazo)pyridin als schaltbare Einheit, gebunden am Phenylring.

Das *trans*-Isomer ist so vororientiert, dass sich der Pyridinstickstoff in einer optimalen Position befindet, um eine koordinative Bindung zum Ni(II) auszubilden. Bei der Isomerisierung zum *cis*-Isomer dreht sich dieser von dem Metall weg, so dass eine intramolekulare Komplexbindung unmöglich wird.

Bei diesem Ansatz müssen neben der Art und der Länge des Linkers auch die Bindungsstellen betrachtet werden (am Phenylazopyridin und am Porphyrin), an denen der Linker gebunden ist.

D. h. sowohl das Porphyrin als auch das Phenylazopyridin müssen entsprechend funktionalisiert werden, um über einen geeigneten Linker verbunden werden zu können.

Das „Henkelmolekül“ aus Abb. 5.4 enthält ein 2-(Phenylazo)pyridin, das in der *cis*-Konfiguration an das Metall bindet. Das *trans*-Isomer ist aus sterischen Gründen nicht in der Lage, an das Nickel zu koordinieren.

Bei der Isomerisierung kommt es infolge der sterischen Wechselwirkung zu einer Bewegung der schaltbaren Einheit, bei der sich der Ligand von dem Metallzentrum entfernt. Genau wie in Abb. 5.3 ist hier die Art und Länge des Linkers sowie die Verknüpfung mit der schaltbaren Einheit und mit dem Porphyrin von großer Bedeutung.

5. Henkelmoleküle

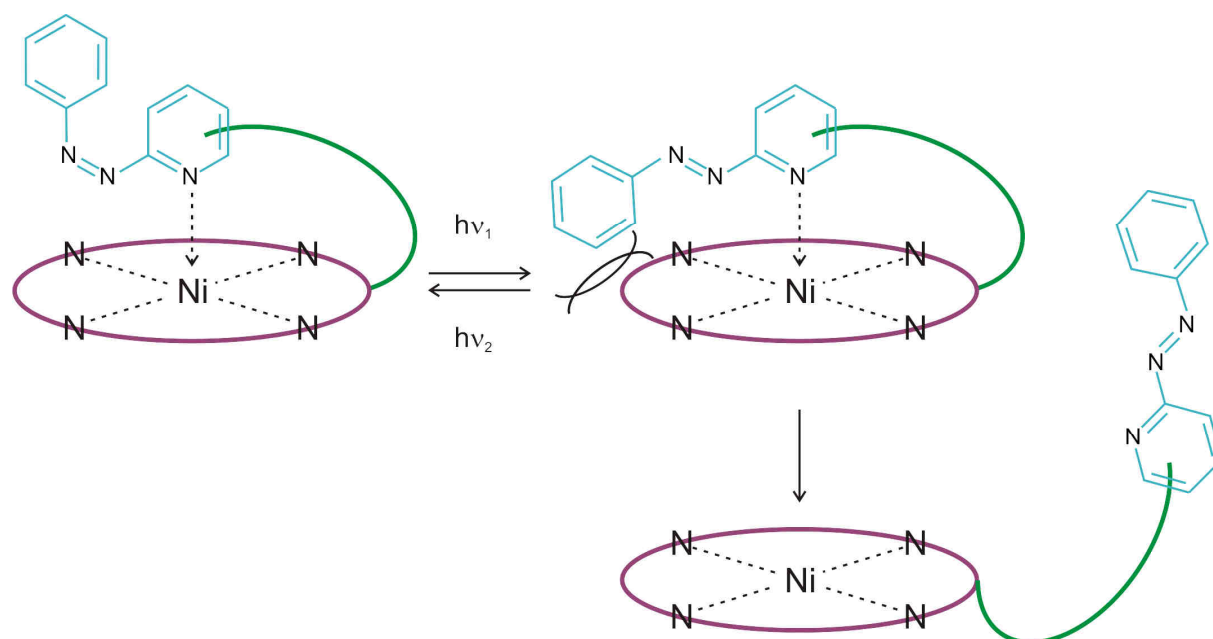


Abb. 5.4: Ein 2-(Phenylazo)pyridin als schaltbare Einheit, gebunden am Pyridinring.

5.2 „Henkelmolekül“ mittels [2+3]-Cycloaddition

Das „Henkelmolekül“ **98** ist aus einem *meso*-substituierten, elektronenarmen Porphyrin aufgebaut, das über einen senkrecht zur Chlorinebene stehenden Pyrrolidining kovalent an ein 3-(Phenylazo)pyridin gebunden ist (Abb. 5.5).

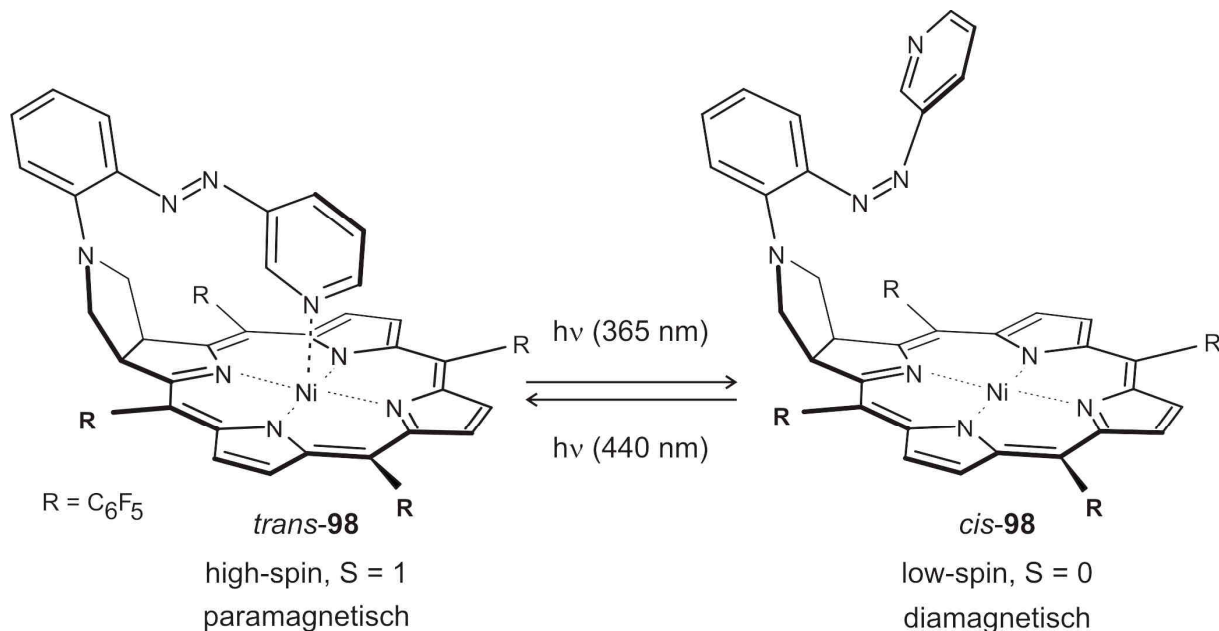


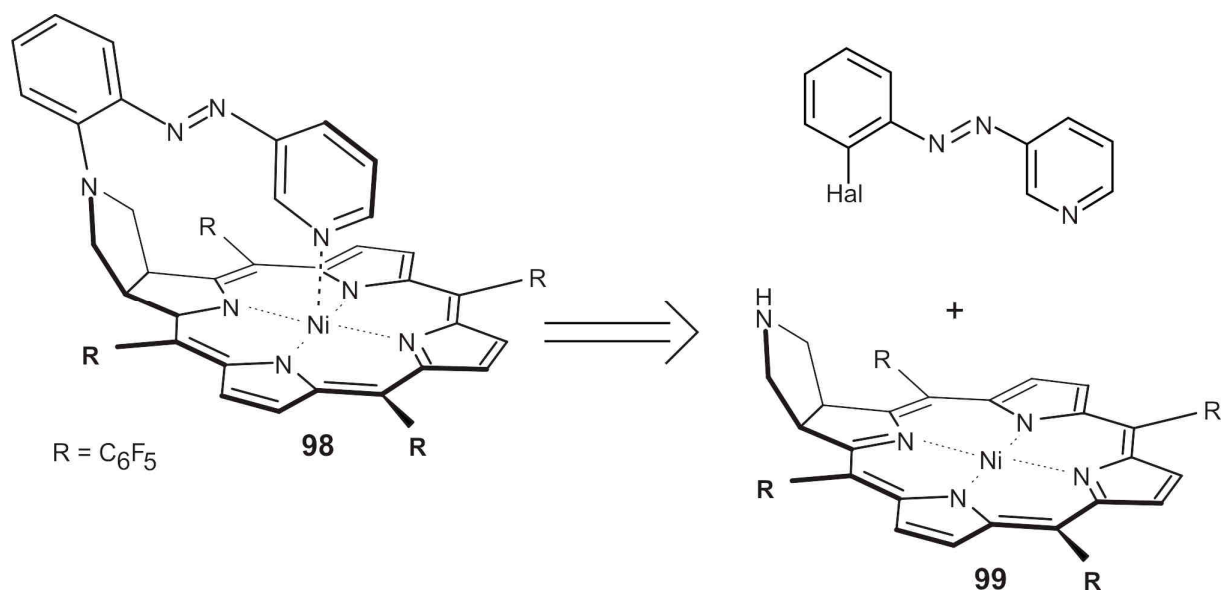
Abb. 5.5: „Henkelmolekül“ aus einem Chlorin und einem 3-(Phenylazo)pyridin.

Das Prinzip dieses Schalters besteht darin, dass die beiden Konfigurationsisomere des Phenylazopyridins unterschiedliche Bindungsaffinitäten gegenüber dem Zentralatom zeigen.

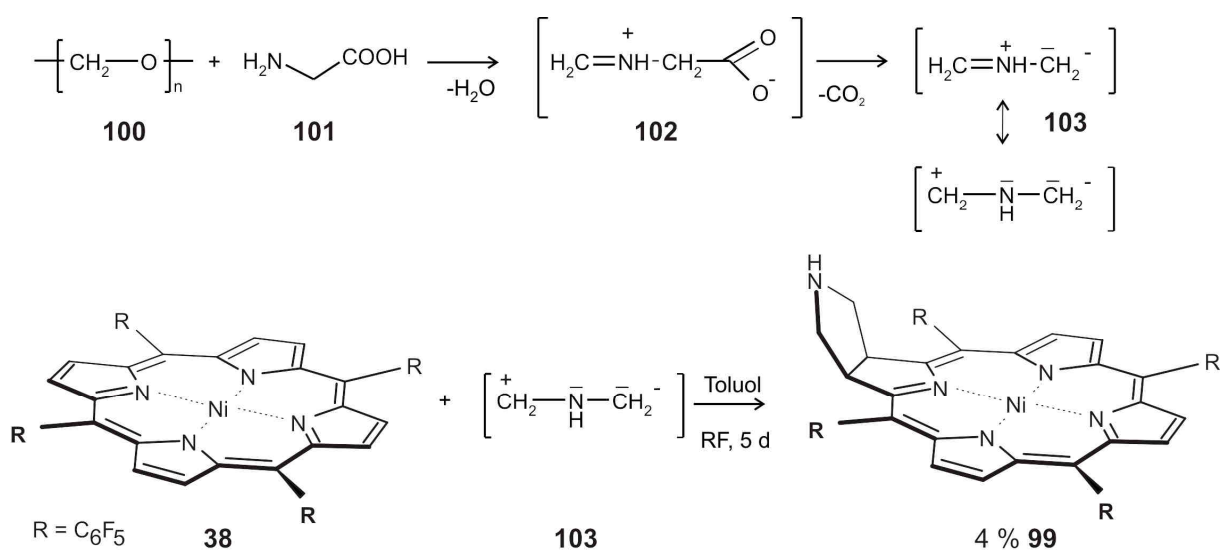
Das *trans*-Isomer ist aus sterischen Gründen in der Lage, über den Pyridinstickstoff an das Nickelatom zu koordinieren. Der gebildete quadratisch-pyramidale Komplex liegt als HS-Komplex mit zwei ungepaarten Elektronen vor und ist infolgedessen paramagnetisch.

Belichtung mit UV-Licht führt zum *cis*-Isomer, das aus sterischen Gründen keine intramolekulare Bindung zum Nickel eingehen kann, so dass Nickel nach der Isomerisierung im quadratisch-planaren Ligandenfeld als diamagnetischer LS-Komplex vorliegt.

Retrosynthetisch kann man sich das „Henkelporphyrin“ **98** aus einem Chlorin **99** und einem halogenierten Phenylazopyridin aufgebaut vorstellen, die über eine metallkatalysierte Kupplung miteinander verknüpft werden sollen (Abb. 5.6).



Die Funktionalisierung des Porphyrins zu **99** konnte in 4 % Ausbeute ausgehend von **38** in einer Eintopfsynthese erreicht werden (Abb. 5.7).^[113]



Paraformaldehyd (**100**) und Glycin (**101**) reagieren im ersten Schritt unter Wasserabspaltung zu dem Zwitterion **102**, das zum Azomethynylid **103** decarboxylieren kann. Das Azomethynylid **103** kann nun als 1,3-dipolare Verbindung mit dem Pyrrolring des Porphyrins reagieren, wobei das Porphyrin infolge der Reduktion eines Pyrrolringes zum Pyrrolinring in das Chlorin **99** übergeht.

Eventuell gebildete Dimere **104** werden durch Zusatz von TFA in das gewünschte Produkt **99** überführt (Abb. 5.8).

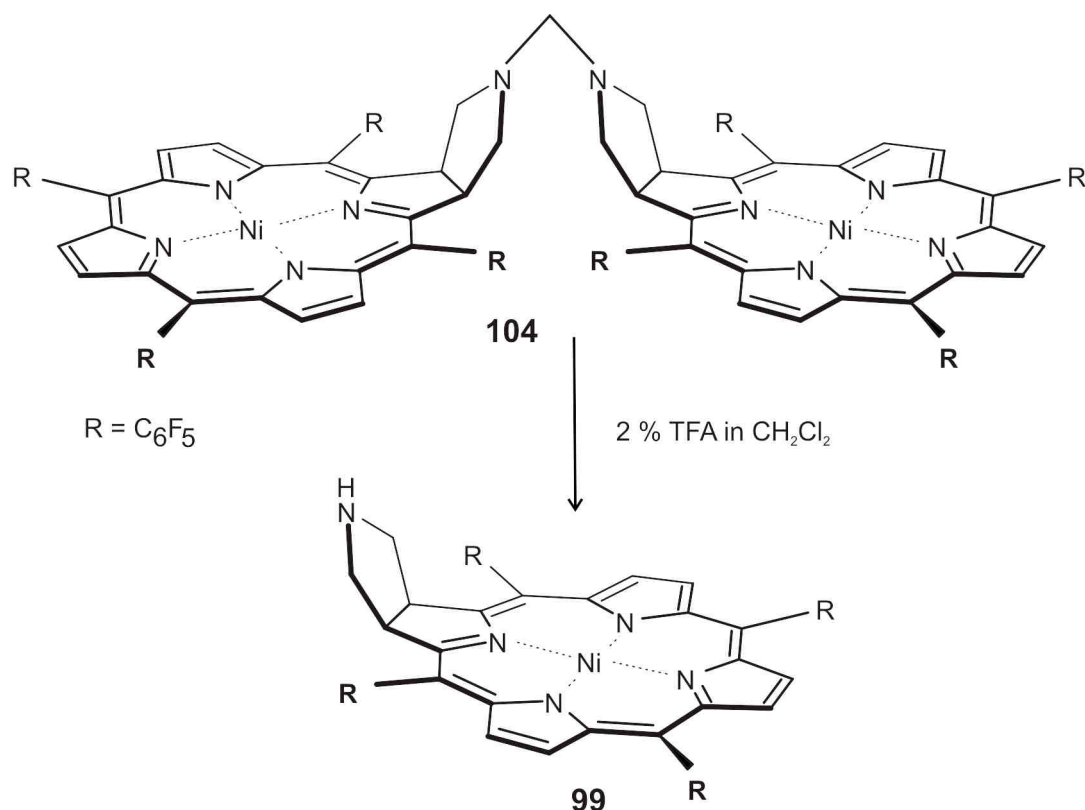


Abb. 5.8: Spaltung eventuell gebildeter Dimere **104** zum gewünschten Produkt **99**.

Optisch lässt sich die Reaktion gut anhand des Farbumschlages von rot nach grün verfolgen, der mit der Oxidation des Porphyrins einhergeht.

Da das in situ gebildete Azomethinylid **103** in großem Überschuss eingesetzt wird, kann es auch zur Mehrfachaddition kommen, die zur Ausbeuteverringering beiträgt und die die ohnehin aufwändige säulenchromatographische Reinigung erschwert.

Ein weiteres Problem bei dieser Synthese ist, dass das gebildete Chlorin **99** in Lösung Paramagnetismus zeigt, da das freie Elektronenpaar des sekundären Amins intermolekular an ein anderes Nickelatom koordinieren kann und einen paramagnetischen quadratisch-pyramidalen Komplex bzw. paramagnetische Koordinationspolyeder bilden kann.

Eine Produktanalyse mittels ¹H-NMR-Spektroskopie ist somit nahezu unmöglich.

Erst nach Zusatz einiger Tropfen TFA zwecks Protonierung des sekundären Amins konnten einige Signale im Aromatenbereich detektiert werden.

Die Halogenphenylazopyridine wurden wie in Abb. 5.9 gezeigt synthetisiert.^[114]

5. Henkelmoleküle

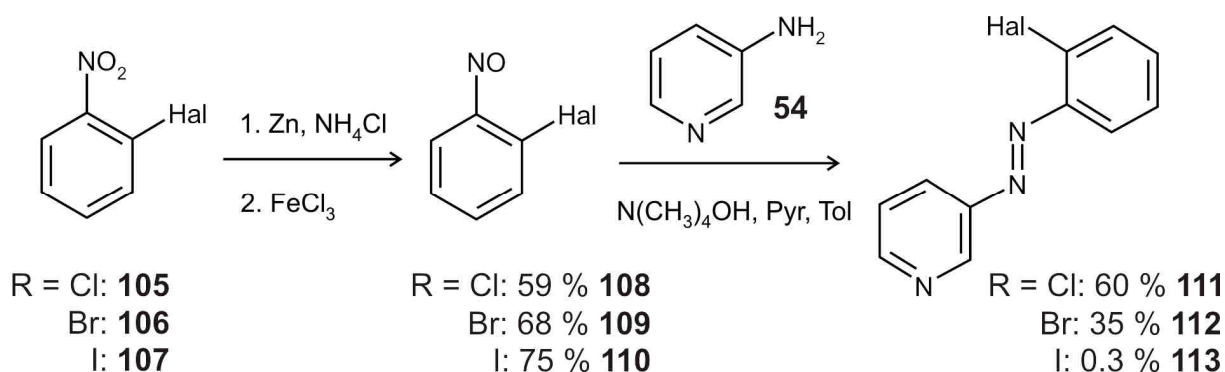


Abb. 5.9: Synthese der Halogenphenylazopyridine über die Nitrosoverbindungen.

Da zu diesem Zeitpunkt noch nicht abzuschätzen war, welches Halogen am besten für die geplante Kupplung geeignet ist, wurden sowohl die Chlor- als auch die Brom- und Iodphenylazopyridine synthetisiert.

In allen Fällen ging man von den Halogennitrobenzolen **105**, **106** und **107** aus, die mit Zink und Ammoniumchlorid in die entsprechenden Hydroxylamine überführt wurden, bevor sie mit Eisen(III)chlorid ohne vorherige Isolierung zu den Nitrosoverbindungen **108**, **109** und **110** oxidiert wurden. Anschließende Umsetzung mit 3-Aminopyridin (**54**) im alkalischen Milieu führte zu den Azoverbindungen **111**, **112** und **113**. Auffallend ist bei diesen Synthesen, dass die Umsetzung zur Nitrosoverbindung mit allen drei Halogenen gut gelingt (Chlor: 59 %, Brom 68 %, Iod 75 %), während die Ausbeute der Azokupplung mit zunehmender Größe des Halogens drastisch abnimmt (Chlor: 60 %, Brom 35 %, Iod 0.3 %).

Da das Chlorin **99** nur in sehr schlechter Ausbeute dargestellt werden konnte, sollte die Kupplungsreaktion zunächst an Pyrrolidin (**41**) als Modellsystem anstelle des Chlorins **99** getestet werden (Abb. 5.10).

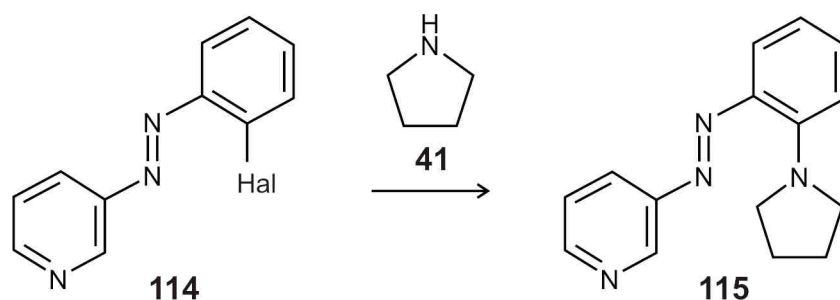


Abb. 5.10: Modellsystem zur Optimierung der Kupplungsreaktion.

In der Literatur ist eine Vielzahl an Kupplungsreaktionen zwischen sekundären Aminen, auch Pyrrolidin, und Halogenaromaten bekannt. Über die Umsetzung mit Azobenzolen oder Phenylazopyridinen wurde allerdings noch nicht berichtet.

In Tabelle 5.1 wird eine Übersicht über die durchgeführten Kupplungen gegeben.

5. Henkelmoleküle

Tabelle 5.1: Durchgeführte Kupplungen mit verschiedenen Halogeniden und Pyrrolidin (**41**).

Katalysator	Ligand	Base	LM	Hal	Produkt
5 mol% CuI	20 mol% 2,6-Dimethylphenol	2 äq. K ₃ PO ₄	Toluol 3 d	Br	114
1 äq. CuI	/	2.5 äq. CsOAc	DMF 3 h	Br	116
	/			Cl	117
	/			I	117
10 mol% CuI	20 mol% N-Methylglycin	2 äq. K ₂ CO ₃	DMSO 40 h	Br	116
5 mol% CuI	20 mol% 2-Acetylcyclohexanon	2 äq. Cs ₂ CO ₃	DMF 22 h	I	114
10 mol% CuI	20 mol% L-Prolin	2 äq. K ₂ CO ₃	DMSO 20 h	Br	116
			90 °C		
Li	/	/	THF 22 h	Br	119
			RT		
2 mol% PEPPSI	/	1.5 äq. Kalium-tert-butylat	THF 24 h	Br	118
			50 °C		
5 mol% FeCl ₃	10 mol% TMEDA	1.5 äq. K ₃ PO ₄	Toluol 24 h	Br	114
			90 °C		
5 mol % Fe ₂ O ₃	10 mol% TMEDA	1.5 äq. K ₃ PO ₄	Toluol 24 h	Br	114
			90 °C		

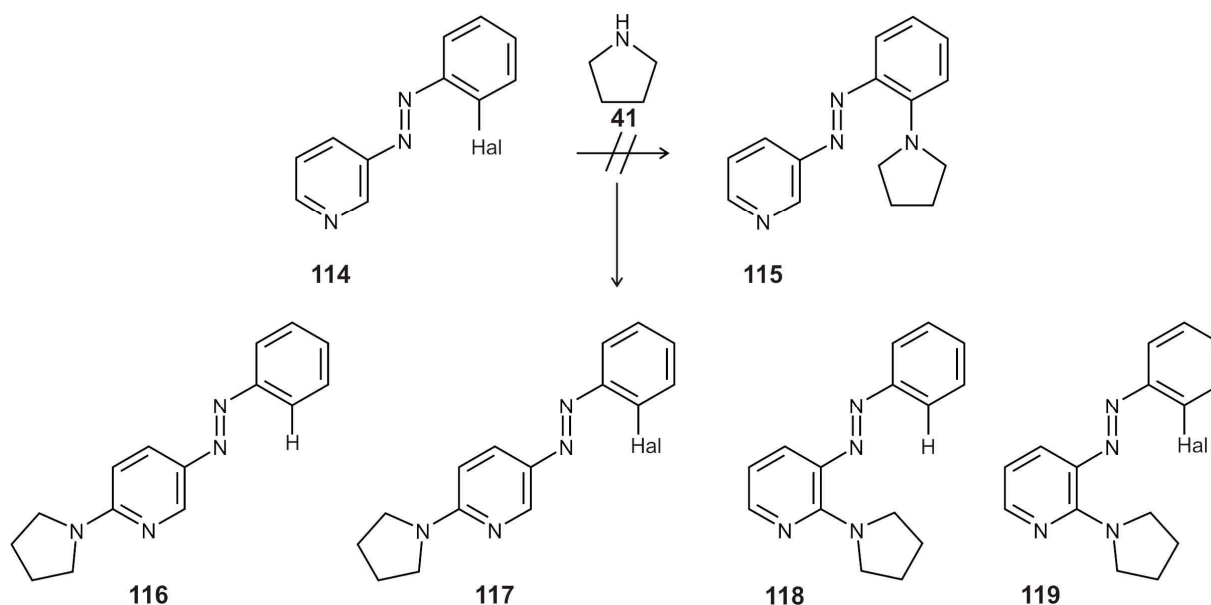


Abb. 5.11: Überblick über die gebildeten Substitutionsprodukte bei den metallkatalysierten Kupplungen.

5. Henkelmoleküle

Die Reaktionen führten jedoch nicht zum gewünschten Produkt **115**, da es in allen Fällen zu einer nucleophilen Substitution am Pyridinring (*ortho* zum Stickstoff) und nicht am Halogenaromaten gekommen ist (Abb. 5.11).

Die Ullmann-artigen Umsetzungen mit Kupferiodid als Katalysator und verschiedenen Liganden^{[115], [116], [117], [118], [119]} führten in den meisten Fällen zu einer Substitution in *para*-Stellung zur Azogruppe.

Die Reaktion mit elementarem Lithium^[120] lieferte das Substitutionsprodukt *ortho* zur Azogruppe.

Die Buchwald-Hartwig-Kupplung mit dem Palladiumkatalysator PEPPSI (**120**)^[121] ergab ebenfalls das *ortho*-Produkt, jedoch mit dem Unterschied, dass das Bromatom abgespalten wurde.

Beim Einsatz zweier Eisenkatalysatoren^[122], Eisen(III)chlorid und Eisen(III)oxid, wurde keine Umsetzung beobachtet.

Offensichtlich ist der Halogenaromat nicht elektronenarm genug, so dass die nucleophile Substitution ausschließlich am Pyridinring beobachtet werden kann.

Um das Problem zu beheben wurde das Phenylazopyridin dahingehend modifiziert, dass eine elektronenziehende Nitrogruppe in *para*-Stellung zum Halogenatom eingeführt wurde (Abb. 5.12).

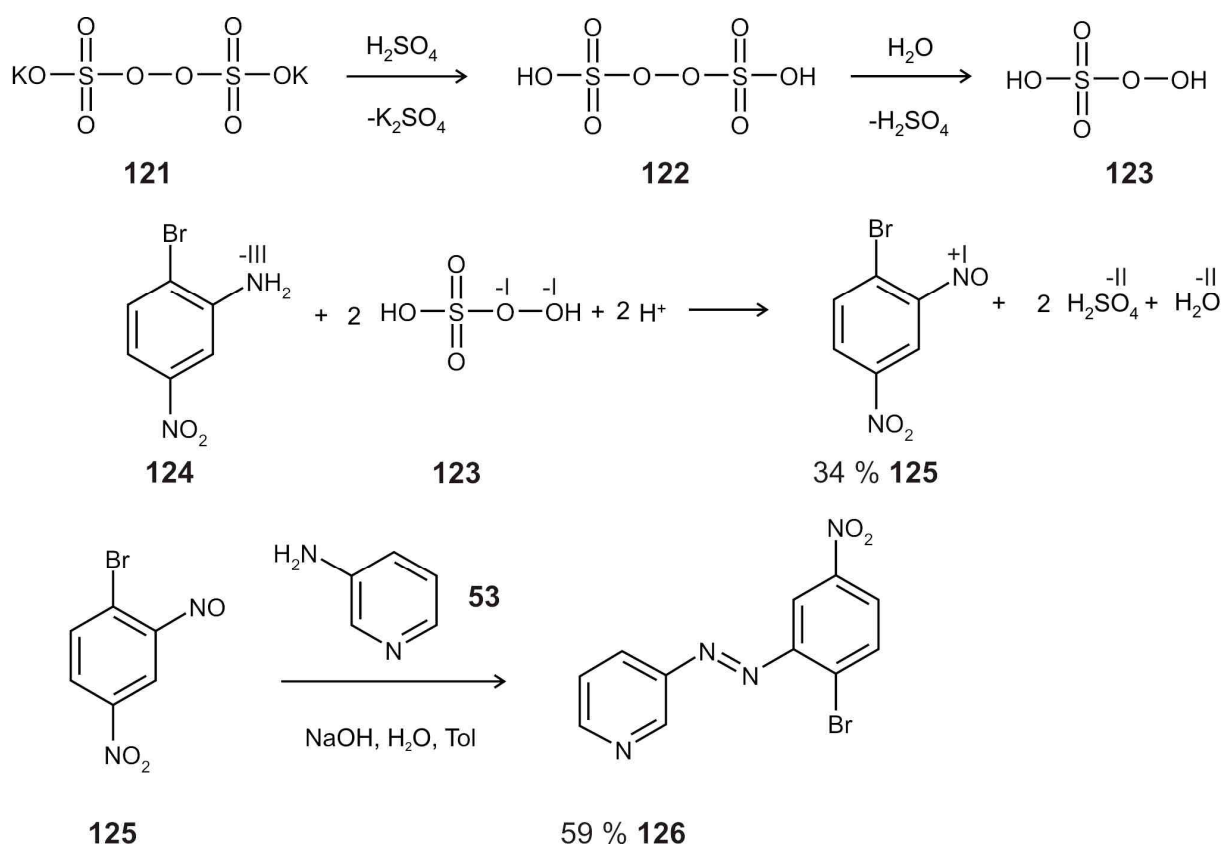


Abb. 5.12: Synthese der elektronenärmeren Nitrohalogenverbindung **126**.

5. Henkelmoleküle

Dafür war es erforderlich, die Nitrosoverbindung **125** durch Oxidation des Amins **124** darzustellen. Als Oxidationsmittel wurde Carosche Säure (Peroxomonoschwefelsäure) (**123**) gewählt, die aus Kaliumperoxodisulfat (**121**) durch Protonierung zu Peroxodischwefelsäure (**122**) und anschließender Dehydratisierung gebildet wird und das Amin **124** in 34 % Ausbeute zur gewünschten Nitrosoverbindung **125** oxidierte.^[123]

Die gewünschte Azoverbindung **126** konnte in 59 % Ausbeute aus 4-Nitro-2-nitrosobrombenzol (**125**) und 3-Aminopyridin (**54**) hergestellt werden.

Im Gegensatz zu allen bisher durchgeführten Azokupplungen musste bei dieser Reaktion Pyridin gegen Toluol als Lösungsmittel ersetzt werden, da es sonst zu einer sofortigen Zersetzung der Nitrosoverbindung **125** kam.

Die Kupplung des Nitrophenylazopyridins **126** mit Pyrrolidin (**41**) unter Ullmann-artigen Bedingungen^[118] ergab in 43 % Ausbeute das gewünschte Produkt **127** mit der Substitution am richtigen Aromaten (Abb. 5.13).

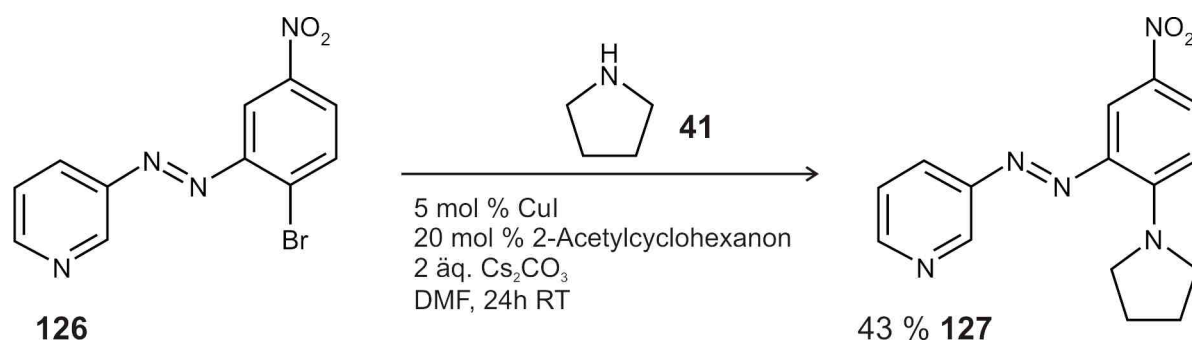


Abb. 5.13: Durchgeführte Kupplung mit Pyrrolidin (**41**) und der elektronenärmeren Nitrohalogenverbindung **126** zu **127**.

5. Henkelmoleküle

Im nächsten Schritt wurde versucht, das Nitrophenylazopyridin **127** unter den gleichen Bedingungen, die im Testsystem mit Pyrrolidin (**41**) zum Erfolg geführt hatten, mit dem Chlorin **99** umzusetzen (Abb. 5.14).

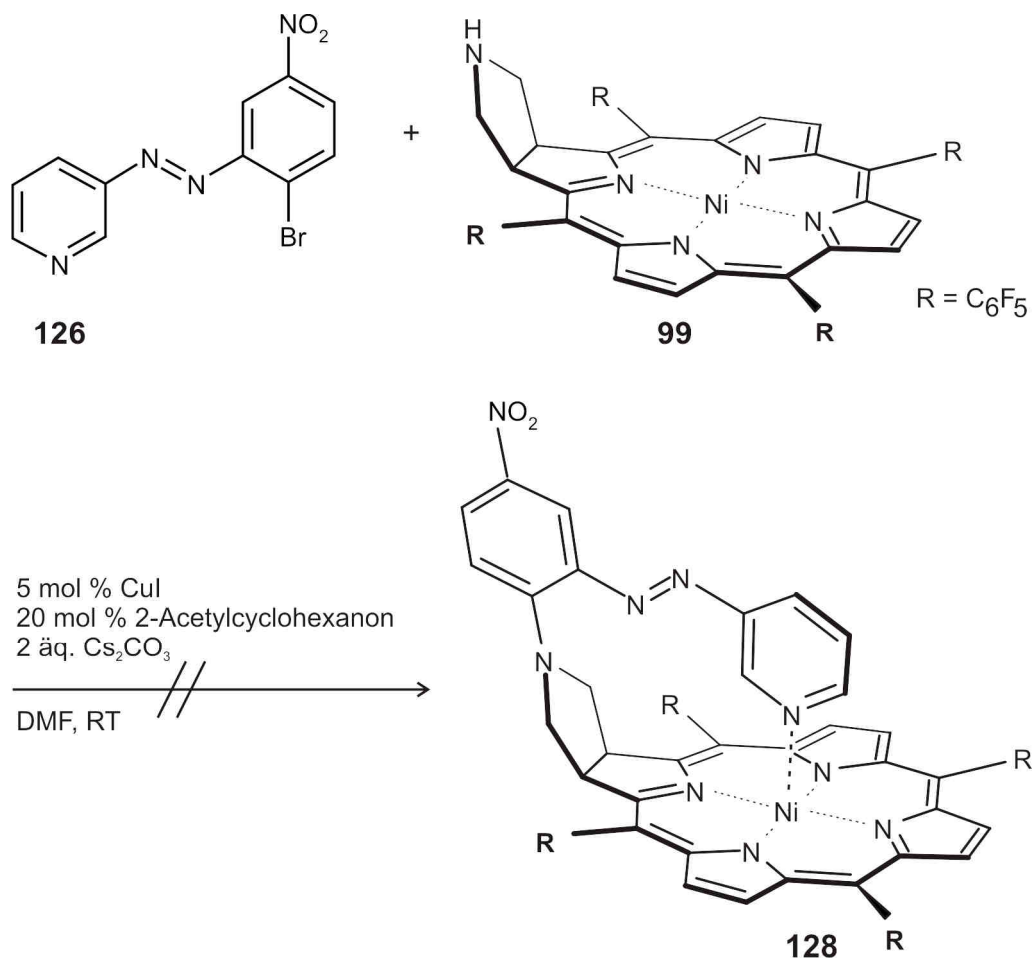


Abb. 5.14: Übertragung der Testreaktion auf das Chlorin **99**.

Allerdings konnte nicht das gewünschte „Henkelporphyrin“ **128** dargestellt werden. Stattdessen wurden hauptsächlich die Edukte in dem Reaktionsgemisch gefunden. Eine mögliche Erklärung für die nicht ablaufende Reaktion wäre, dass Nickel in dieser Übergangsmetallkatalysierten Kupplung einen störenden Einfluss ausübt. Eine andere Möglichkeit wäre demnach, das Nickel erst zuletzt in das Chlorin einzubringen. Allerdings ist hier zu erwarten, dass sich auch diese Umsetzung schwierig gestalten würde. Unter normalen Umständen lässt sich Nickel nur unter drastischen Bedingungen in das Porphyrinsystem einbinden; in diesem Fall käme noch die sterische Hinderung hinzu.

5. Henkelmoleküle

Aus diesem Grund wurde noch ein anderer Ansatz verfolgt, bei dem die [3+2]-Cycloaddition mit einem Phenylazopyridin und dem unsubstituierten Porphyrin **38** durchgeführt werden sollte (Abb. 5.15):

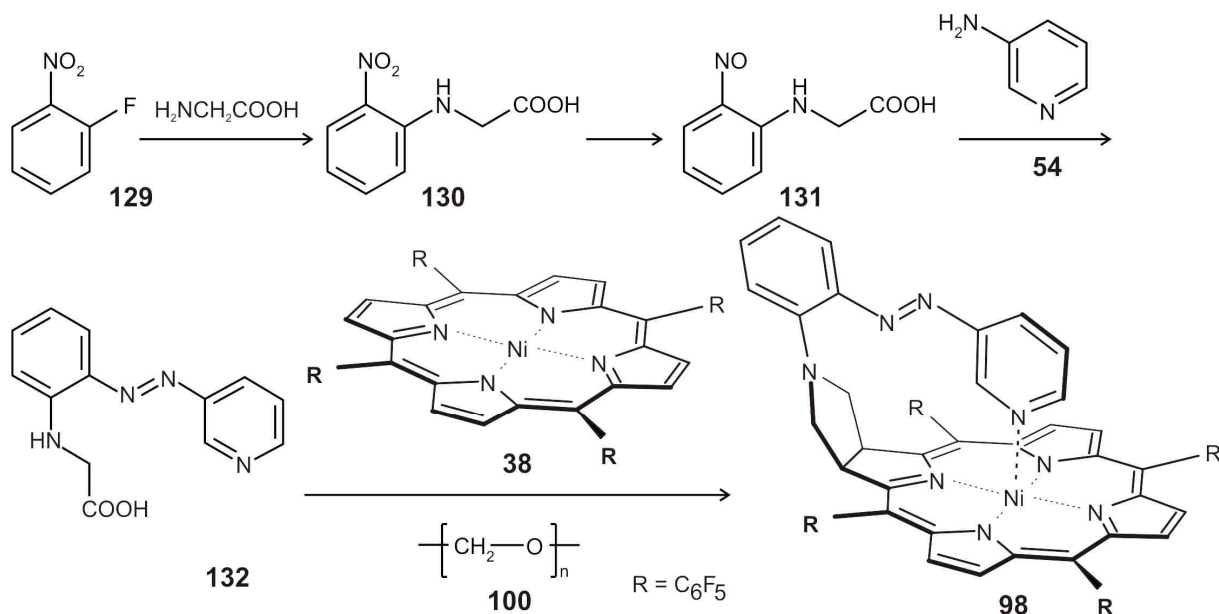


Abb. 5.15: Alternativer Syntheseweg zum „Henkelmolekül“ **98**.

Die Umsetzung von 1-Fluor-2-nitrobenzol (**129**) mit Glycin (**100**) in einer nucleophilen Aromatensubstitution gelang in 30 % Ausbeute.^[124]

Die im nächsten Schritt geplante, nicht literaturbekannte Reduktion der Nitrogruppe in **130** zur Nitrosoverbindung **131**^[125] war jedoch auch nach Überführung der freien Carbonsäure in den Methylester **133** nicht erfolgreich (Abb. 5.16).

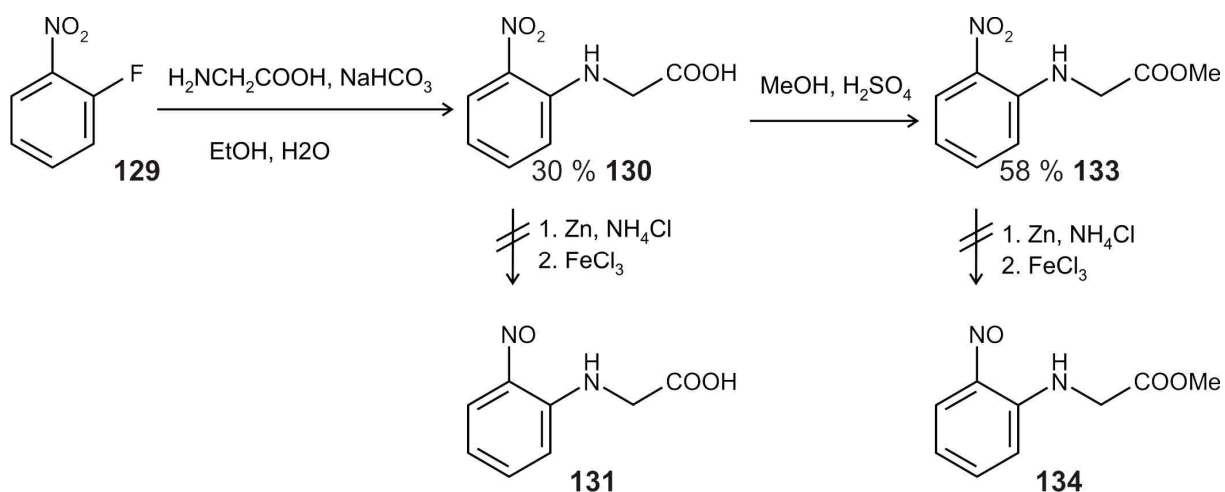


Abb. 5.16: Versuche zur Darstellung der Nitrosoverbindung **131** bzw. **134**.

5.3 „Henkelporphyrin“ mit dem Grundsystem Nickeloctaethylporphyrin

5.3.1 Verknüpfung über drei Atome mit einem 3-(Phenylazo)pyridin

Das „Henkelporphyrin“ **135** besteht aus einem β -funktionalisierten Porphyrin und aus einem 3-Phenylazopyridin, die über eine Etherbrücke verknüpft sind (Abb. 5.17).

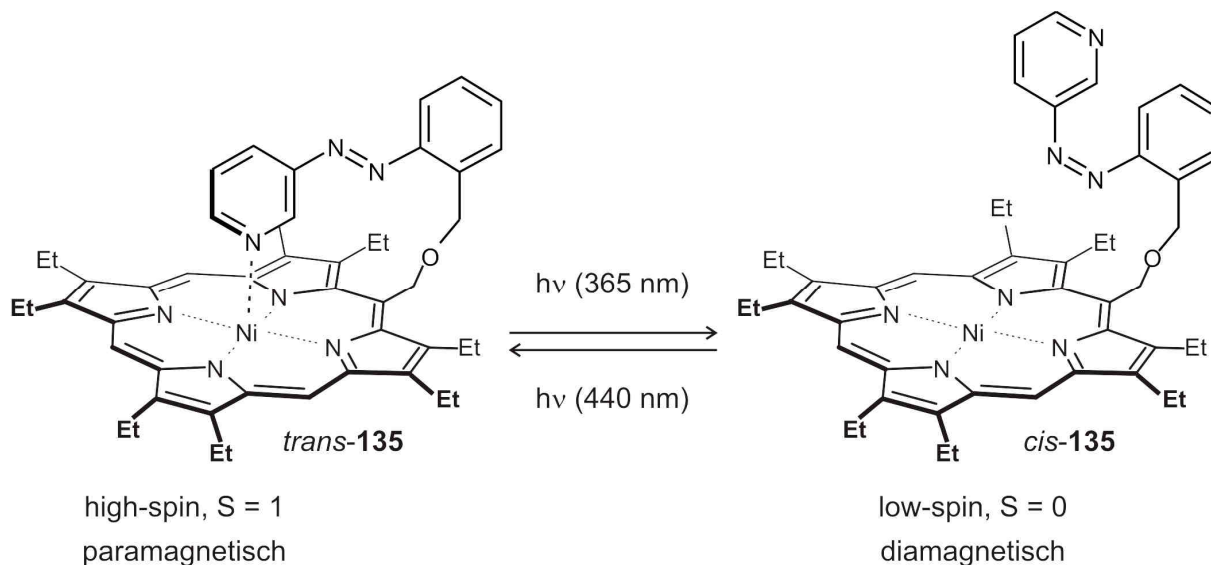


Abb. 5.17: „Henkelmolekül“ aus Nickeloctaethylporphyrin.

Genau wie das Zielmolekül **98**, das über eine [3+2]-Cycloaddition hergestellt werden sollte, wurde **135** bei der Syntheseplanung so optimiert, dass nur das *trans*-Isomer der photoschaltbaren Einheit eine koordinative Bindung zum Zentralatom eingehen kann. Der Spin-Crossover tritt bei der Isomerisierung des Azopyridins ein.

Die Retrosynthese führte zu der Überlegung, ein *meso*-Porphyrin mit einem in Benzylstellung funktionalisierten Phenylazopyridin umzusetzen (Abb. 5.18).

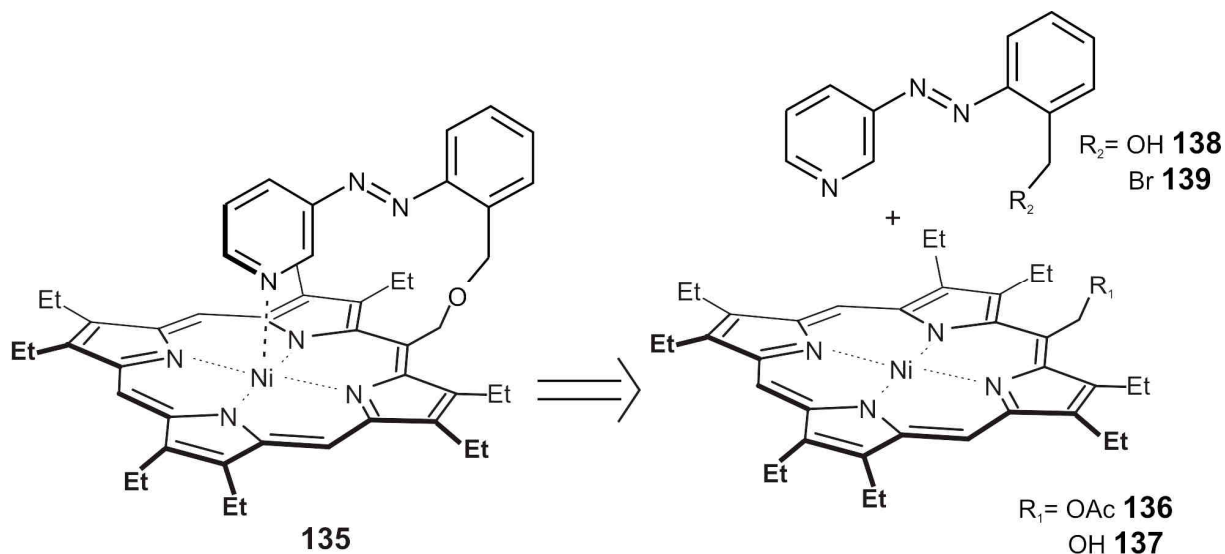


Abb. 5.18: Retrosynthese des „Henkelporphyrin“ **135**.

5. Henkelmoleküle

2,3,7,8,12,13,17,18-Octaethylnickel(II)porphyrin (**140**), welches kommerziell erworben wurde, wurde in einer Vilsmeierreaktion in *meso*-Position in 90 % Ausbeute formyliert (Abb. 5.19).^[126] Anschließende Reduktion des Aldehyds **141** mit Natriumborhydrid (**142**) ergab den entsprechenden Alkohol **137** in 67 % Ausbeute.^[127]

Die Überführung des Alkohols **137** in das Acetat **136** gelang nicht, da **137** sehr säurelabil ist und es schnell zur Dehydratisierung kommt.

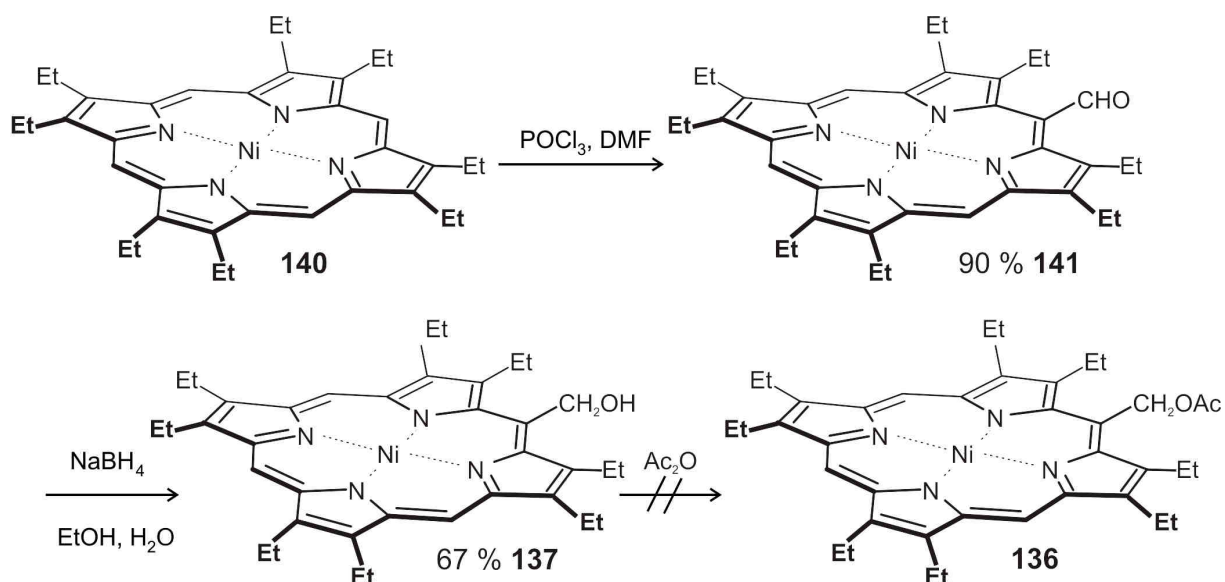


Abb. 5.19: Funktionalisierung des Porphyrins **140**.

Zur Funktionalisierung der schaltbaren Einheit wurden zwei Syntheserouten in Betracht gezogen (Abb. 5.20).

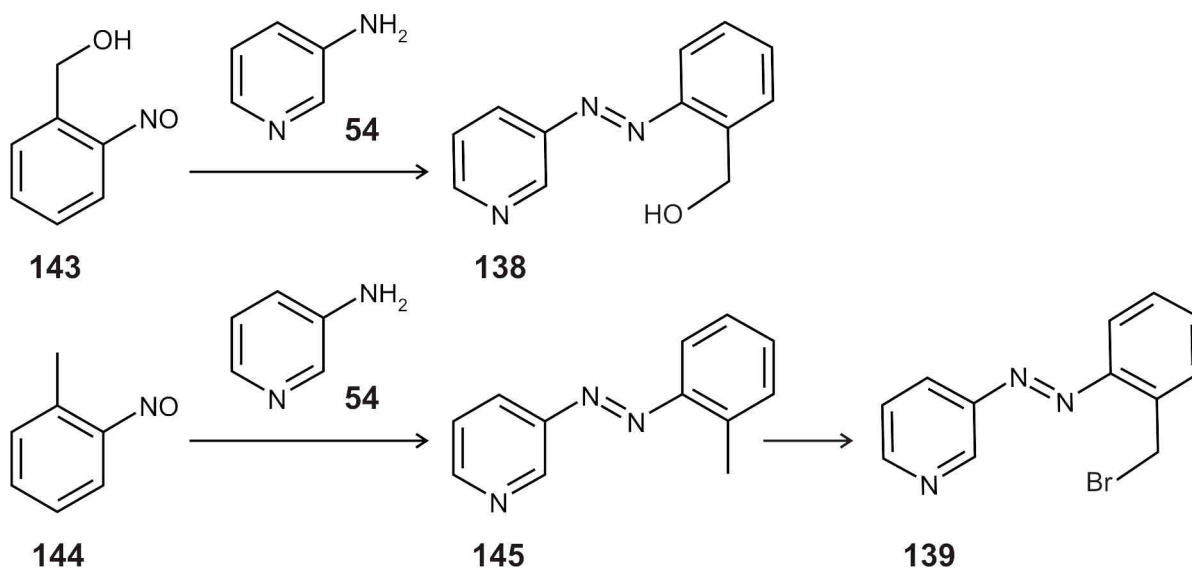


Abb. 5.20: Geplante Funktionalisierung des 3-(Phenylazo)pyridins.

5. Henkelmoleküle

Die erste geht von 2-Nitrosobenzylalkohol (**143**) aus, der mit 3-Aminopyridin (**54**) zur entsprechenden Azoverbindung **138** umgesetzt werden soll und in einer nucleophilen Substitutionsreaktion mit dem Porphyrin **136** reagieren soll.

Im zweiten Syntheseweg soll 2-Nitrosotoluol (**144**) in die Azoverbindung **145** überführt werden und dann zu **139** in der Seitenkette bromiert werden. Das Bromid **139** könnte dann in einer Substitutionsreaktion mit dem Hydroxyporphyrin **137** umgesetzt werden.

Bereits der erste Schritt, die Herstellung von 2-Nitrosobenzylalkohol (**143**), erwies sich als problematisch und konnte nicht mit Erfolg durchgeführt werden (Abb. 5.21).

Ausgehend von 2-Nitrobenzylalkohol (**146**) konnte 2-(Hydroxylamino)benzylalkohol (**147**) durch Reduktion mit Zink in einer stark exothermen Reaktion in 39 % Ausbeute hergestellt werden.^[128]

Bei der weiteren Umsetzung mit Eisen(III)chlorid^[128] wurde nicht das gewünschte Oxidationsprodukt **143** erhalten. Auch die Reaktion mit Caroscher Säure (**123**)^[128] ergab nicht **143** sondern die symmetrische Azoverbindung **148**, die durch Reaktion des Hydroxylamins **147** mit der Nitrosoverbindung **143** entstanden sein muss.

Auch eine Umkehrung der Reihenfolge, mit der die beiden Reagenzien zur Reaktion gebracht wurden, ergab nicht das gewünschte Resultat.

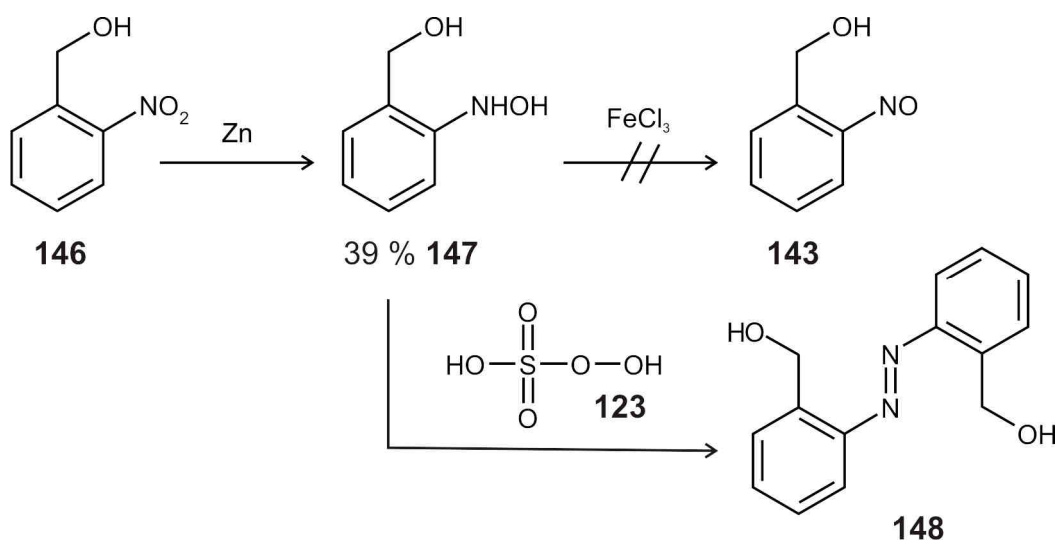


Abb. 5.21: Probleme bei der Herstellung von 2-Nitrosobenzylalkohol (**143**).

5. Henkelmoleküle

Die zweite Syntheseroute, die zum Benzylbromid **139** führen sollte, scheiterte im letzten Schritt (Abb. 5.22).

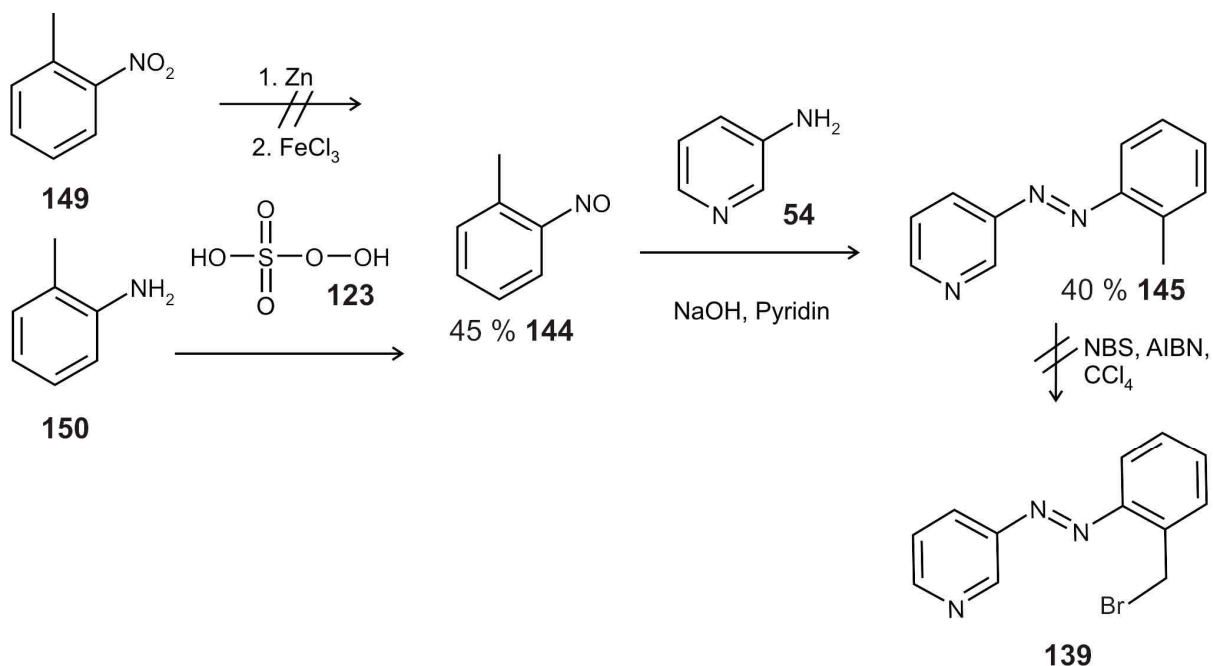


Abb. 5.22: Versuche zur Herstellung des Benzylbromids **139**.

2-Nitrosotoluol (**144**) konnte nicht durch Reduktion^[125] der entsprechenden Nitroverbindung **149** hergestellt werden, jedoch durch Oxidation des Amins **150** mit Caroscher Säure (**123**)^[123] in 45 % Ausbeute.

Die weitere Umsetzung mit 3-Aminopyridin (**54**) ergab 3-(2-Methyl-phenylazo)pyridin (**145**) in 40 % Ausbeute. Die Bromierung mit N-Bromsuccinimid (**151**)^[129] führe zu einer Vielzahl an Produkten (Mehrfachbromierung sowie zusätzliche Kernbromierung), die säulenchromatographisch nicht voneinander getrennt werden konnten.

5.3.2 Verknüpfung über sechs Atome mit einem 2-(Phenylazo)pyridin

Eine andere Möglichkeit, ein „Henkelmolekül“ ausgehend von Nickeloctaethylporphyrin (**152**) aufzubauen, ist die Verknüpfung über einen Linker, der an den Pyridinring des Phenylazopyridins gebunden ist (Abb. 5.23).

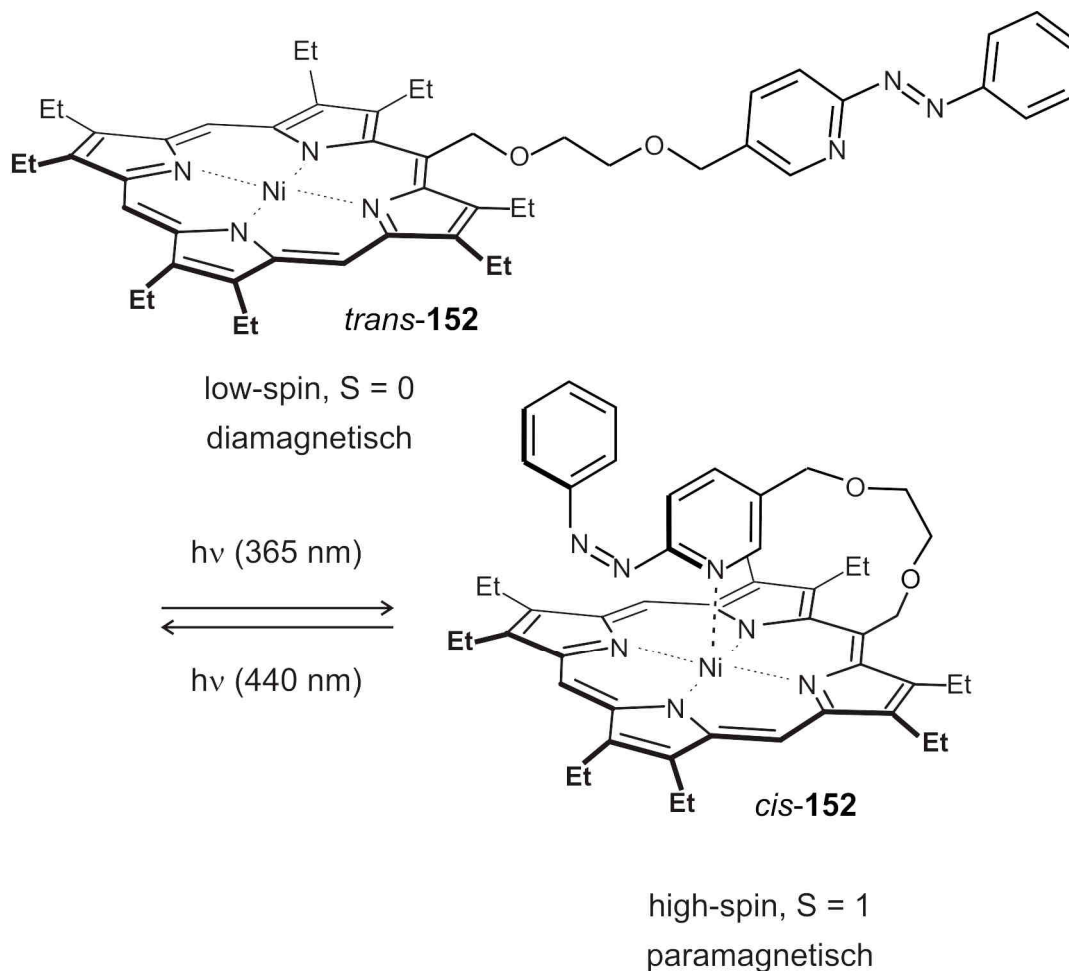
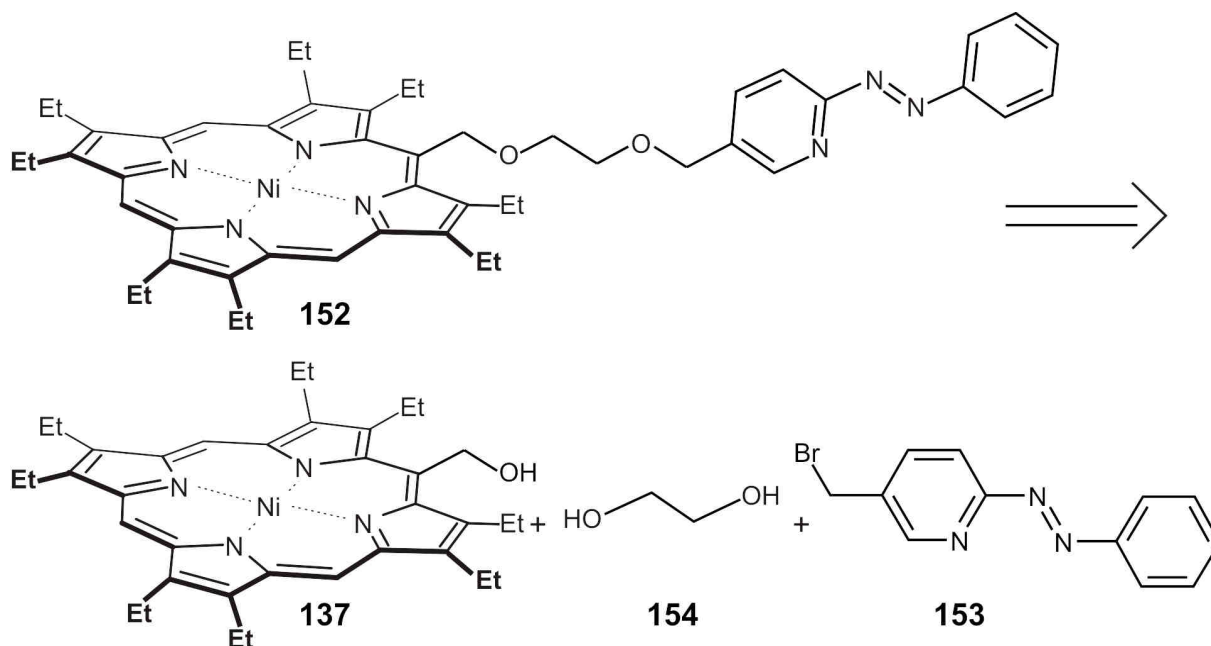


Abb. 5.23: „Henkelmolekül“ aus Nickeloctaethylporphyrin (**152**) und einem 2-Phenylazopyridin.

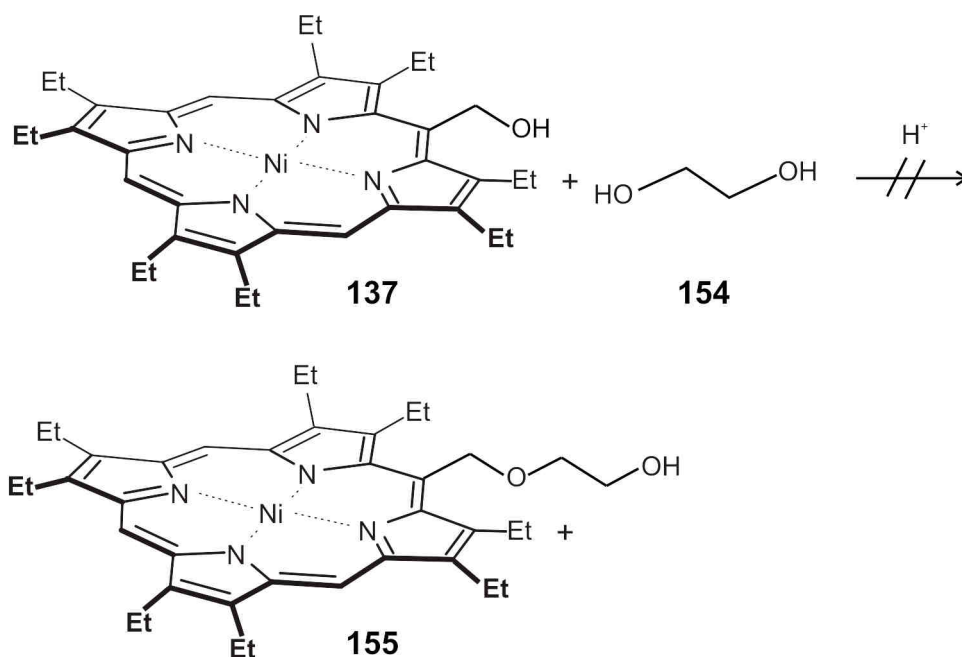
Wie aus Abb. 5.23 ersichtlich wird, ist der grundlegende Unterschied dieses „Henkelmoleküls“ im Vergleich zu **98** und **135**, dass ein 2-(Phenylazo)pyridin als schaltbare Einheit fungiert, das nur in der *cis*-Konfiguration an das Nickelatom binden kann.

Quantenmechanische Rechnungen ergaben, dass ein Linker von sechs Atomen benötigt wird.

Das Zielmolekül **152** soll aus drei Komponenten aufgebaut werden (Abb. 5.24), aus dem aus Kapitel 5.2 bekannten Hydroxyporphyrin **137**, dem bromierten 2-(Phenylazo)pyridin **153** und Ethylenglycol (**154**).

Abb. 5.24: Retrosynthese von **152**.

Das Hydroxyporphyrin **137** und Ethylenglycol (**154**) wurden unter wasserfreien Bedingungen in Toluol gelöst und mit geringen Mengen Eisessig versetzt (Abb. 5.25).

Abb. 5.25: Versuch der Veretherung von **137** und **154**.

Das Porphyrin **137** sollte nach erfolgter Protonierung an der OH-Gruppe und Wasserabspaltung zum mesomeriestabilisierten Kation von dem Diol **154** nucleophil angegriffen werden.

Die gewünschte Reaktion ist jedoch nicht eingetreten, stattdessen wurde das unfunktionalisierte Nickeloctaethylporphyrin **140** gefunden.

5. Henkelmoleküle

Das Azopyridin **156** wurde ausgehend von 2-Amino-5-methylpyridin (**157**) und Nitrosobenzol (**55**) in 20 % Ausbeute hergestellt (Abb. 5.26).^[130]

Das Bromierungsprodukt **153** konnte in 25 % Ausbeute erhalten werden.^[129]

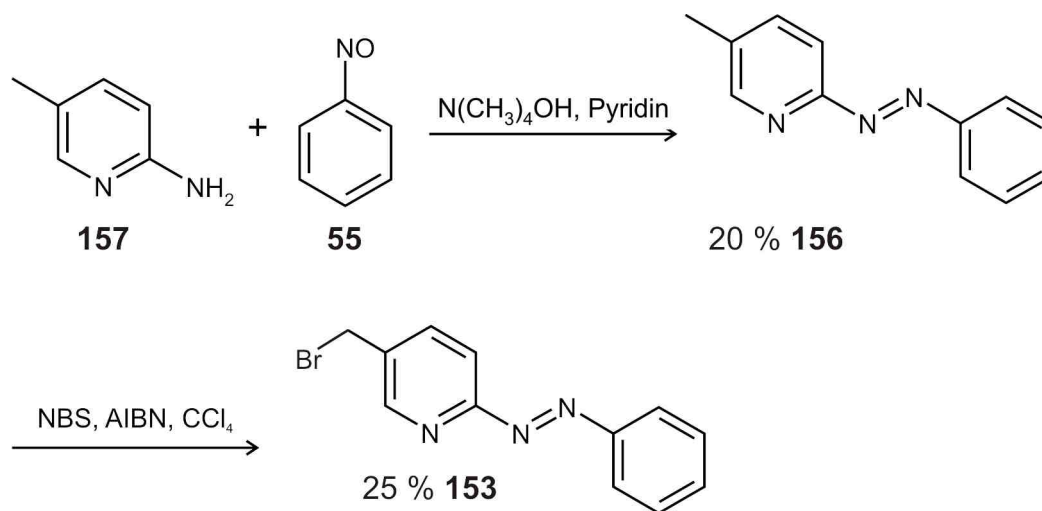


Abb. 5.26: Funktionalisierung des 2-Phenylazopyridins.

Da die säulenchromatographische Trennung von den zwei- bzw. dreifach bromierten Produkten nicht möglich war, wurde das Bromierungsreagenz im Unterschuss eingesetzt, so dass **153** nur von nicht umgesetztem Edukt **156** getrennt werden musste und auf diese Weise rein erhalten werden konnte.

5.4 „Henkelmolekül“ mit Esterfunktionalität

Im strukturoptimierten „Henkelmolekül“ **158** ist die photoschaltbare Einheit, genau wie in **152** ein 2-(Phenylazo)pyridin, welches über einen Phenylring eines *meso*-substituierten Porphyrins gebunden wird (Abb. 5.27).

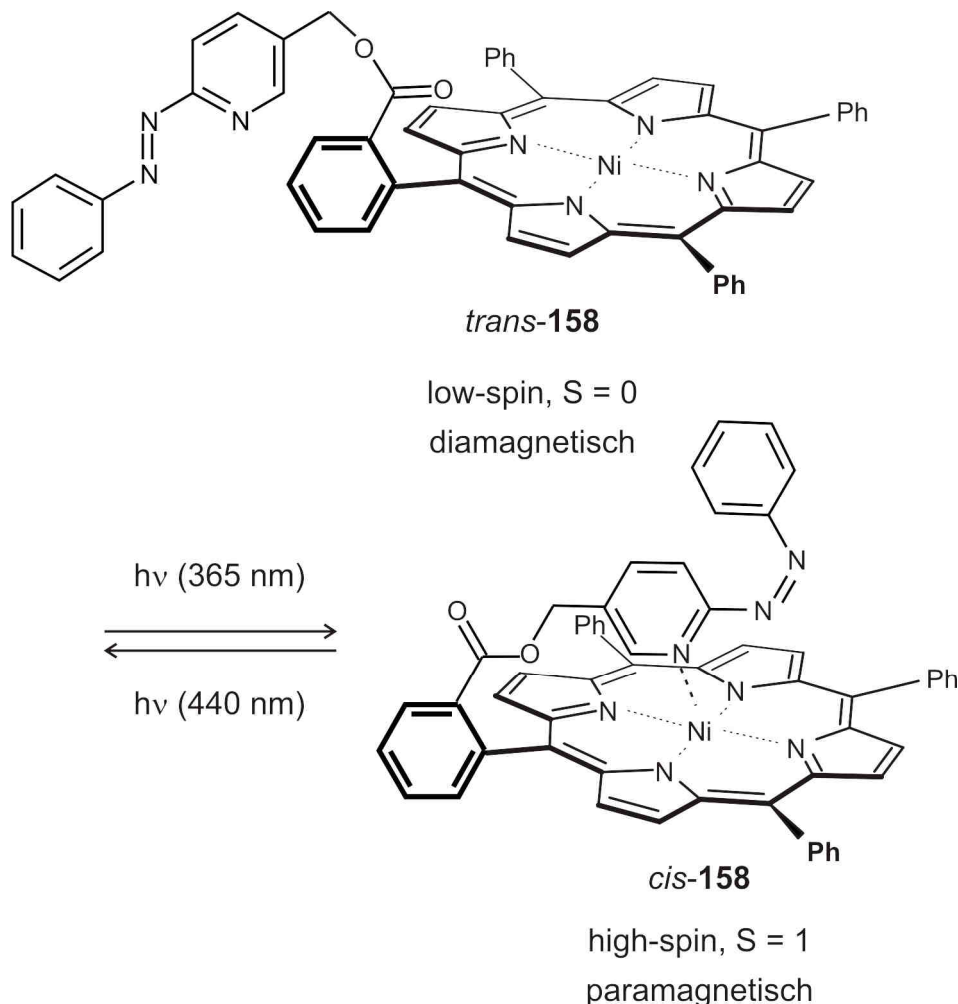


Abb. 5.27: „Henkelmolekül“ aus einem Nickeltetraphenylporphyrin und einem 2-Phenylazopyridin.

Genau wie bei **152** kann nur das *cis*-Isomer den paramagnetischen quadratisch-pyramidalen Komplex bilden. Geplant war der Aufbau durch Umsetzung des in Abb. 5.26 vorgestellten bromierten 2-(Phenylazo)pyridins **153** mit dem unsymmetrischen Porphyrin **159** (Abb. 5.28). Die Synthese wurde analog zu der Herstellung von 5,10,15,20-Tetraphenylporphyrin (**18**) in Eisessig mit Nitrobenzol als Oxidationsmittel durchgeführt.

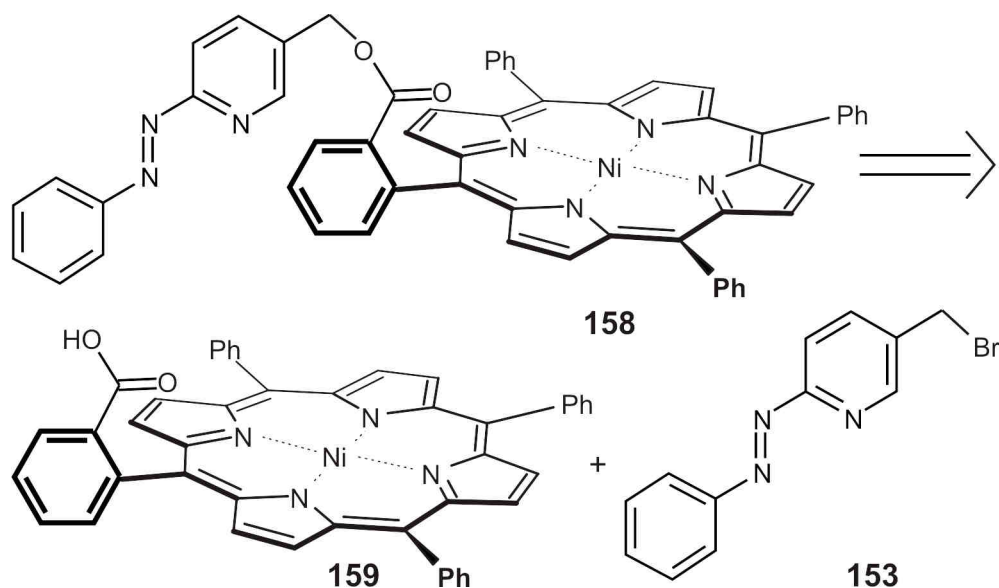


Abb. 5.28: Retrosynthese des „Henkelmoleküls“ **158**.

Benzaldehyd (**19**) und Phthalaldehydcarbonsäure (**160**) wurden im Verhältnis 3:1 eingesetzt, um das unsymmetrische Produkt **159** zu erhalten (Abb. 5.29).

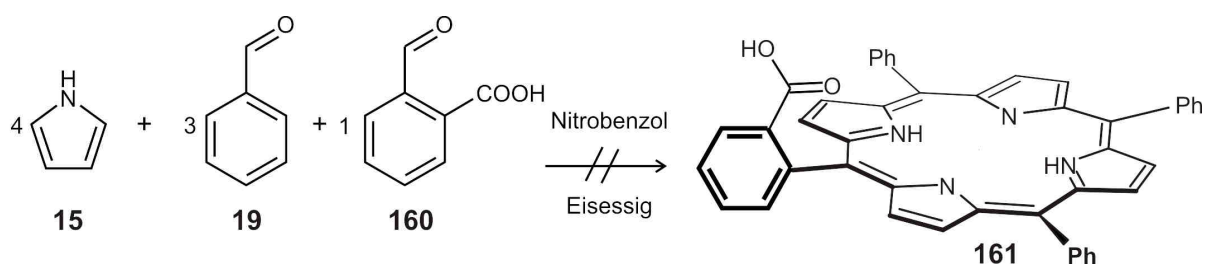


Abb. 5.29: Geplante Synthese des unsymmetrischen Porphyrins **161**.

Es wurde jedoch ausschließlich das symmetrische 5,10,15,20-Tetraphenylporphyrin (**18**) gebildet. Abgesehen davon, dass die Herstellung unsymmetrischer Porphyrine innerhalb einer Eintopfsynthese generell zu geringen Ausbeuten führt, kann ein Problem darin bestanden haben, dass Phthalaldehydcarbonsäure (**160**) intramolekular ein Halbacetal bilden kann und somit nicht oder nur in der jeweiligen Gleichgewichtskonzentration für die Reaktion zur Verfügung stand (Abb. 5.30).

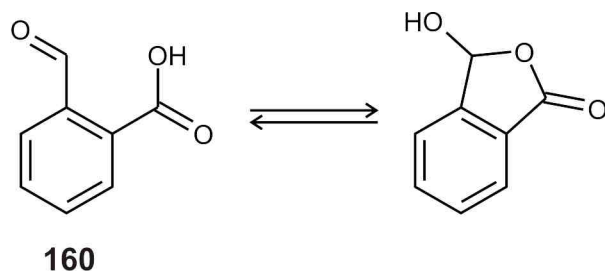


Abb. 5.30: Intramolekulare Halbacetalbildung des Aldehyds **160**.

6. Andere Anwendungsgebiete von schaltbaren Molekülen

6.1 Self-Assembly von Thiolen auf Gold

6.1.1 Motivation

Ziel dieses Kooperationsprojektes mit der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. O. Magnussen (Institut für Experimentelle und Angewandte Physik, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel) im Rahmen des Sonderforschungsbereichs 677 ist es, ein artifizielles Flimmerepithel auf eine Oberfläche zu bringen, das mit polarisiertem Licht angetrieben werden und später einmal den gerichteten Transport von Materie ermöglichen soll.^[131]

Die Bewegung soll durch die *cis-trans*-Isomerisierung von Azobenzol (**48**) in das System gebracht werden.

Im Rahmen dieser Arbeit soll nur auf einen Teilaspekt dieses Projektes eingegangen werden, in dem die Bildung von Self-Assembled-Monolayers (SAMs) azobenzolhaltiger Thiole auf Gold und der Nachweis der *cis-trans*-Isomerisierung mittels Cyclovoltammetrie untersucht wird.

Einige der dafür erforderlichen Synthesen wurden im Rahmen dieser Arbeit bzw. in der Diplomarbeit^[131] durchgeführt und werden im Folgenden beschrieben.

Die entsprechende Herstellung der Monolayer und die Messungen auf der Oberfläche wurden von Dipl. Phys. Ulrich Jung im Rahmen seiner Dissertation durchgeführt. Erste Ergebnisse wurden bereits veröffentlicht.^[132]

6.1.2 Grundlagen

Von *n*-Alkylthiolen ist schon lange bekannt, dass sie hoch geordnete SAMs auf Au(111)-Oberflächen bilden.^{[133], [134]}

Für die SAM-Bildung sind zwei Prozesse von entscheidender Bedeutung. Zunächst kommt es zur Physisorption als Folge von Van-der-Waals-Wechselwirkungen.^{[135], [136]} Als nächstes folgt die Bildung eines Monolayerfilms durch spontane chemische Adsorption (bei Thiolen zwischen Gold und Schwefel), an die sich ein zweiter Ordnungsprozess anschließt, der von sekundären Wechselwirkungen zwischen den Adsorbatmolekülen herrührt.^[137] Auch die Chemisorption von azobenzolhaltigen Thiolen ist bekannt.^{[137], [135], [138], [139], [140], [141], [142], [143]}

6. Andere Anwendungsgebiete von schaltbaren Molekülen

In Abb. 6.1 ist schematisch die SAM-Bildung von *N*-(2-Mercaptoethyl)-4-(phenylazo)-benzamid (**162**) gezeigt, das bereits im Rahmen meiner Diplomarbeit synthetisiert wurde. ^[131]

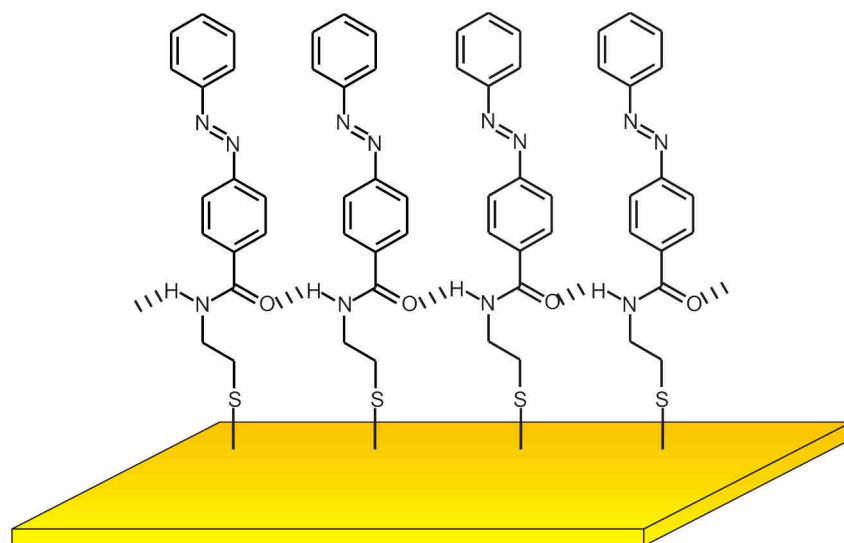


Abb. 6.1: Schematische Darstellung der SAM-Bildung von **162** auf Au (111).

Wie man in Abb. 6.1 erkennt, kann es bei diesen Thiolen zu intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen kommen, die sich nachteilig auf das Schaltverhalten auswirken, da nicht genügend Platz zwischen den einzelnen Molekülen vorhanden ist, um in die räumlich anspruchsvollere *cis*-Konfiguration zu isomerisieren.

Coadsorption mit einfachen Alkylthiolen erleichtert in vielen Fällen die Isomerisierung auf der Oberfläche, da so der Abstand zwischen den einzelnen Azobenzolen vergrößert wird (Abb. 6.2), die Schaltung erfolgen und elektrochemisch nachgewiesen werden kann. ^{[137], [144], [145]} Ansonsten kann es passieren, dass der Abstand zwischen den einzelnen photoschaltbaren Molekülen zu gering ist und das sterisch anspruchsvollere *cis*-Isomer nicht gebildet werden kann.

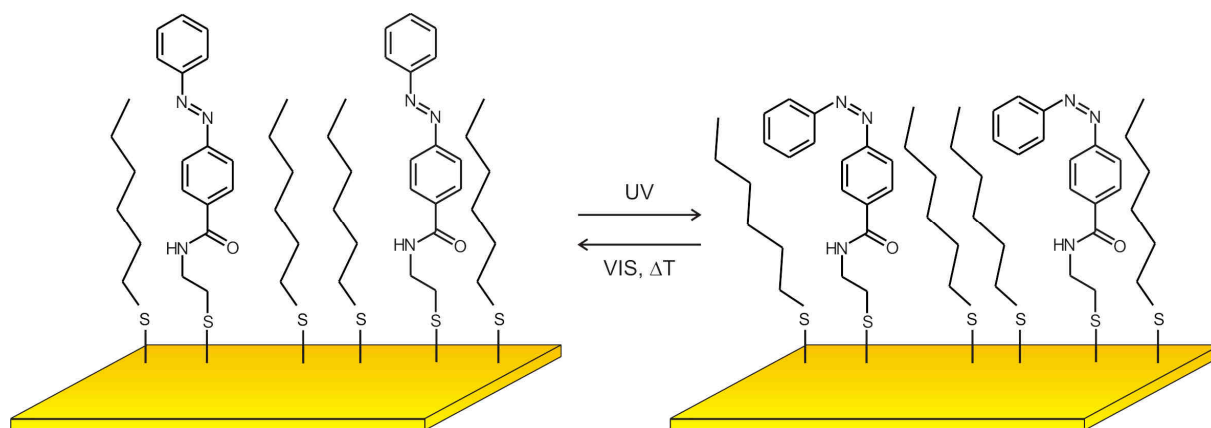


Abb. 6.2: Schematische Darstellung der Isomerisierung der gemischten Monolayer.

6.1.3 Durchgeführte Thiolsynthesen

Da vorherige Untersuchungen gezeigt hatten, dass sich eine Amidgruppe ungünstig auf das Schaltverhalten und die SAM-Bildung auf einer Oberfläche auswirkt (intermolekulare Wasserstoffbrückenbindung), sollten Thiole mit anderen funktionellen Gruppen hergestellt werden.

Als Testsystem wurde 3-(4-(4-Hexylphenylazo)phenoxy)propan-1-thiol (**163**) gewählt, um zu untersuchen, ob sich eine Etherfunktionalität besser für das Schaltverhalten auf der Oberfläche eignet. Der Ether **163** wurde in drei Stufen ausgehend von 4-Hexylanilin (**164**) dargestellt (Abb. 6.3).

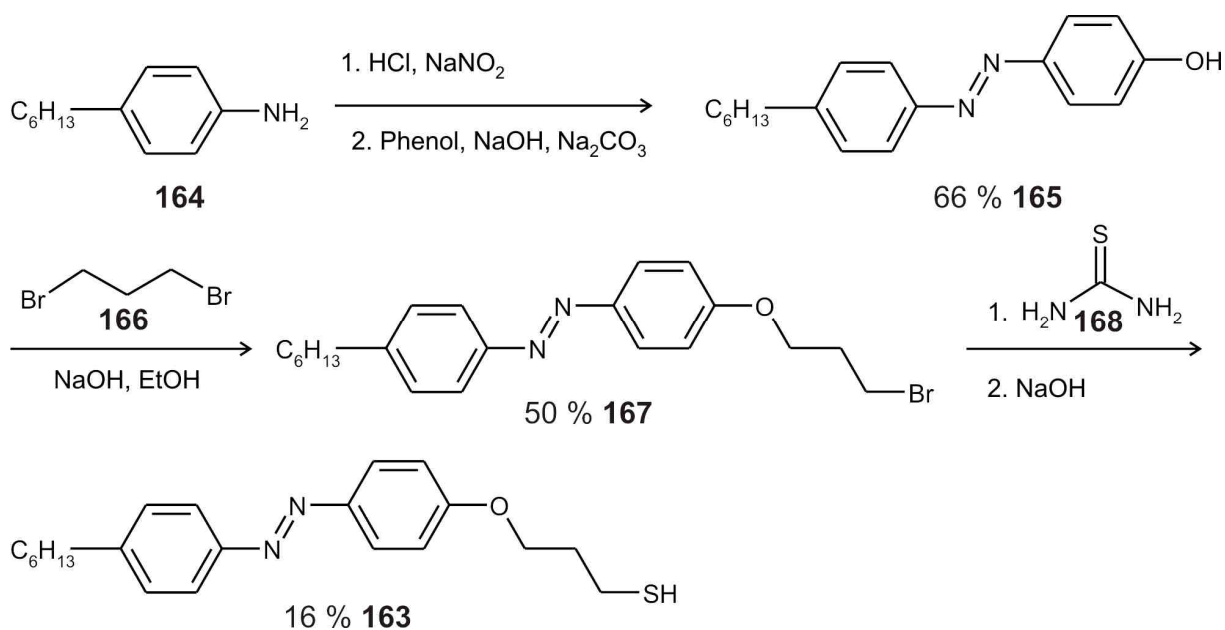


Abb. 6.3: Synthese des Ethers **163**.

4-Hexylanilin (**164**) wurde mit Natriumnitrit (**169**) in salzsaurer Lösung diazotiert und mit Phenol (**170**) in einer Azokupplung in 66 % Ausbeute zu **165** umgesetzt.^[146]

Anschließend wurde eine Williamson'sche Ethersynthese mit 1,3-Dibrompropan (**166**) durchgeführt, wobei **167** in 50 % Ausbeute erhalten wurde. Die Ausbeute betrug nur 50 % da in großer Verdünnung gearbeitet wurde, um eine weitere Umsetzung des Bromids **166** mit dem Edukt **165** zu vermeiden.^[143]

Der letzte Schritt verläuft über ein Thiuroniumsalz, das sich bei der Reaktion des Bromids **167** mit Thioharnstoff (**168**) bildet und in alkalischer Lösung zum Thiol **163** in 16 % Ausbeute zersetzt wird. Die letzte Stufe dieser Synthese ist die problematischste, da sich bei der Umsetzung mit Thioharnstoff (**168**) das Disulfid bzw. der Thioether bilden können, die beide säulenchromatographisch nur sehr schwer vom

6. Andere Anwendungsgebiete von schaltbaren Molekülen

Thiol **163** abzutrennen sind. Disulfide können analog zu Thiolen SAMs auf Gold ausbilden; Thioether hingegen sind dazu nicht in der Lage.

Das iodhaltige Amid **171** wurde in zwei Stufen hergestellt und für Röntgenreflektivitätsmessungen benötigt (Abb. 6.4).

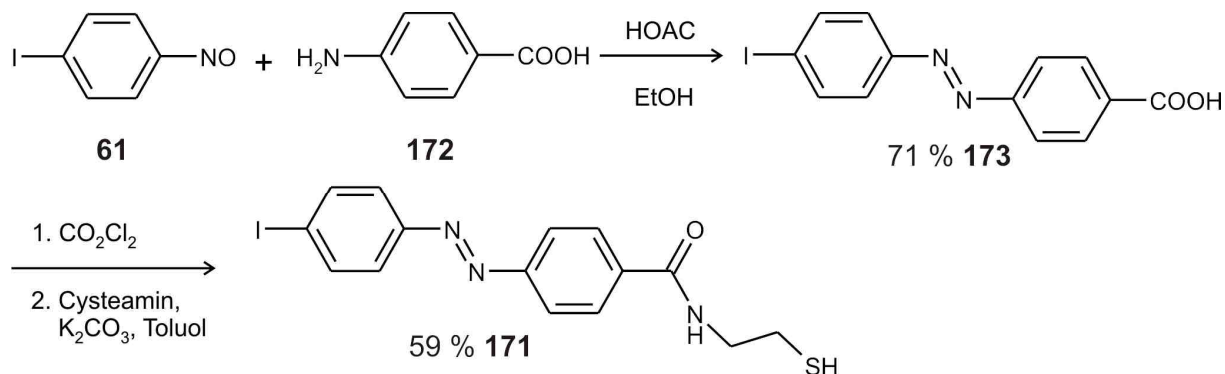


Abb. 6.4: Synthese des iodhaltigen Amids **171**.

Im ersten Schritt reagieren 1-Iod-4-nitrosobenzol (**61**) und 4-Aminobenzoesäure (**172**) in einer Kondensationsreaktion in saurer Lösung in 71 % Ausbeute zu der Azoverbindung **173**.^[147]

Anschließende Reaktion mit Oxalylchlorid (**174**) zum Säurechlorid (**175**)^[148] und Umsetzung mit Cysteamin (**176**) ergab das gewünschte Amid **171** in 59 % Ausbeute.

6.1.4 Messergebnisse

In Abb. 6.5 ist das UV-Vis-Spektrum von N-(2-Mercaptoethyl)-4-(phenylazo)benzamid (**162**) in Dichlormethan gezeigt, das von Ulrich Jung aufgenommen wurde.

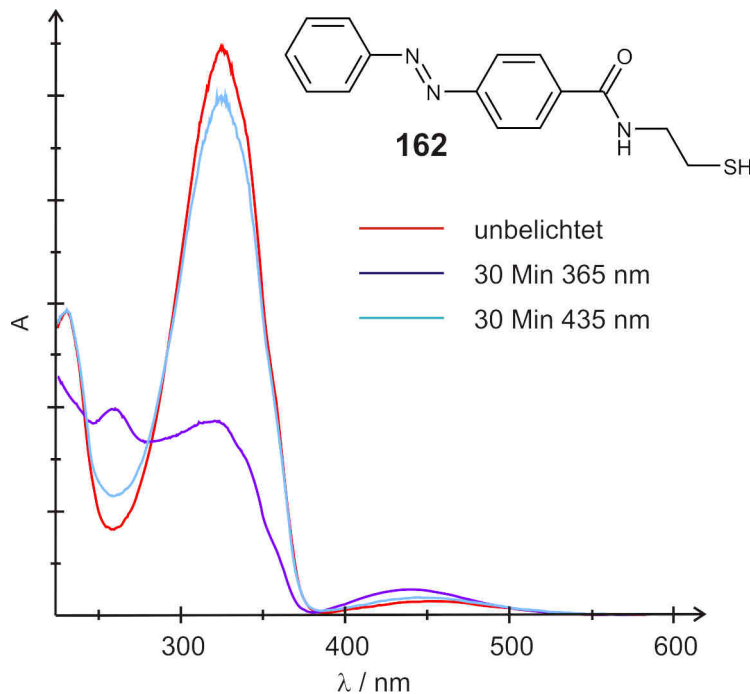


Abb. 6.5: UV-Vis-Spektrum von N-(2-Mercaptoethyl)-4-(phenylazo)benzamid (**162**) in CH₂Cl₂.

Belichtung mit 365 nm führt zur Bildung des *cis*-Isomers, erkennbar an der Intensitätsabnahme des $\pi\pi^*$ -Übergangs und an der Zunahme des im *trans*-Isomer verbotenen $n\pi^*$ -Übergangs.

Die Belichtung von N-(2-Mercaptoethyl)-4-(phenylazo)benzamid (**162**) auf Gold wurde in 0.1 M NaClO₄ bei pH = 7.03 mit Hilfe eines Britton-Robinson-Puffers bei einer Messgeschwindigkeit von 20 mV/s gemessen (Abb. 6.6).

Im Cyclovoltammogramm ist kaum eine Änderung nach der Belichtung mit UV-Licht zu erkennen. Wahrscheinlich gelingt die Isomerisierung aufgrund der Ausbildung von intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen nicht.

6. Andere Anwendungsgebiete von schaltbaren Molekülen

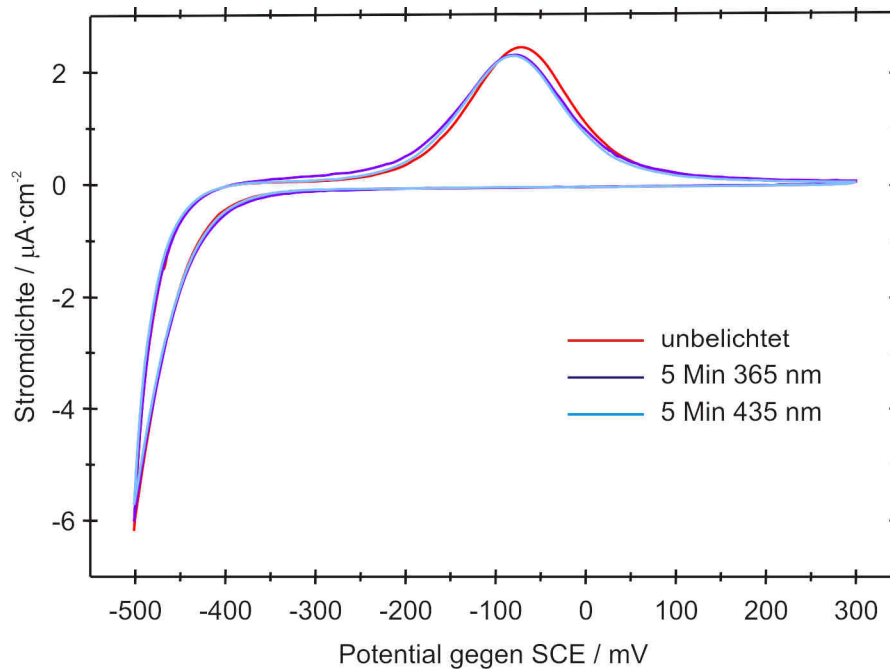


Abb. 6.6: Belichtung einer Monoschicht von **162**.

Auch bei der Belichtung von 3-(4-(4-Hexylphenylazo)phenoxy)propan-1-thiol (**163**) in Dichlormethan ist die Bildung des *cis*-Isomers zu erkennen (Abb. 6.7).

Bei Belichtung mit sichtbarem Licht tritt die Rückisomerisierung zu der *trans*-Verbindung ein.

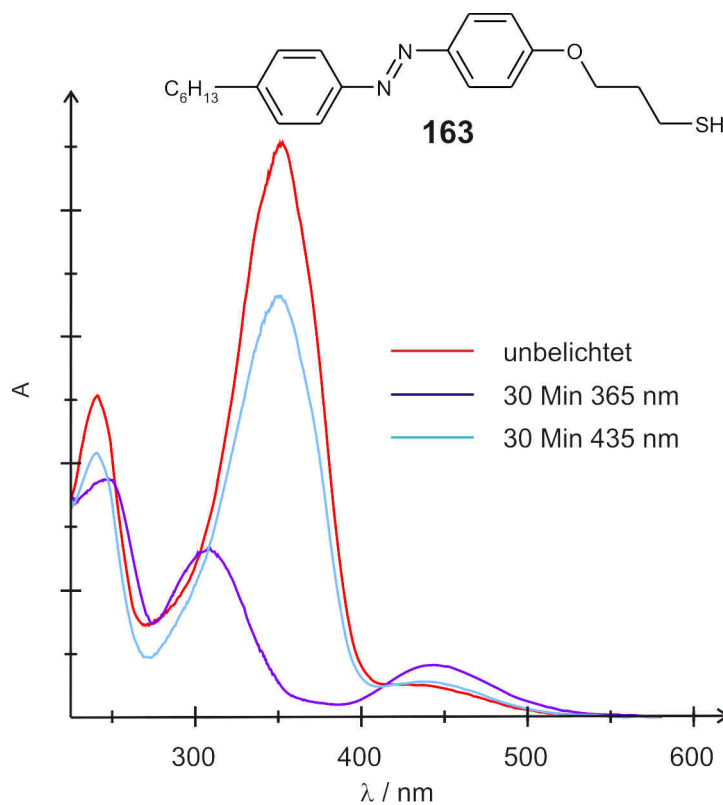


Abb. 6.7: UV-Vis-Spektrum des Thiols **163** in CH_2Cl_2 .

6. Andere Anwendungsgebiete von schaltbaren Molekülen

Im Gegensatz zu dem Amid **162** war die Isomerisierung von **163** auch auf der Oberfläche erfolgreich, wenn gemischte Monolayer mit *n*-Butanthiol (**177**) (0.8:0.2 mM) verwendet wurden, und konnte mittels Cyclovoltammetrie nachgewiesen werden (Abb. 6.8).

Die Messung wurde erneut in 0.1 M NaClO₄ mit einer Messgeschwindigkeit von 20 mV/s durchgeführt, jedoch dieses Mal bei pH = 5.03 (Britton-Robinson-Puffer).

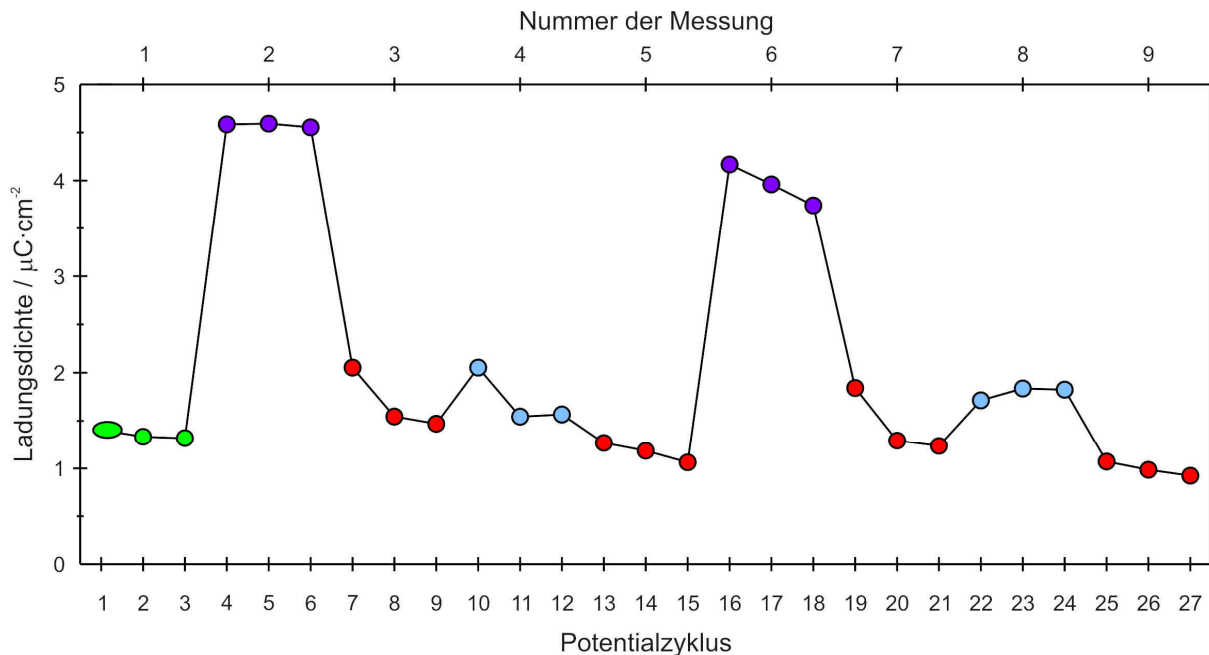


Abb. 6.8: Belichtung einer gemischten Monoschicht von **163** und **177**.

Dargestellt ist der anodische Peak.

grün: Anfangsprobe, violett: mit UV-Licht belichtet, rot: unbelichtet,

blau: mit sichtbarem Licht belichtet.

Während der Messungen wurde kontinuierlich Licht eingestrahlt.

Die scheinbare Zunahme bei Belichtung mit sichtbarem Licht kann nicht erklärt werden und kann wahrscheinlich auf stärkeres Rauschen während der Messung zurückgeführt werden.

6.2 Kombination von schaltbaren Molekülen und Nanokompositen nahe der Perkolationschwelle

6.2.1 Motivation

Im Rahmen dieses Kooperationsprojektes mit der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. F. Faupel (Institut für Materialwissenschaft, Technische Fakultät der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel) sollen der elektrische Widerstand, die optische Transmission und die Kapazität eines Kondensators durch Licht reversibel geschaltet werden.

Zur Realisierung dieses Projektes im Sonderforschungsbereich 677 sollen die Eigenschaften photoschaltbarer Moleküle mit denen von Polymer-Nanokompositen nahe der Perkolationschwelle kombiniert werden (Abb. 6.9).

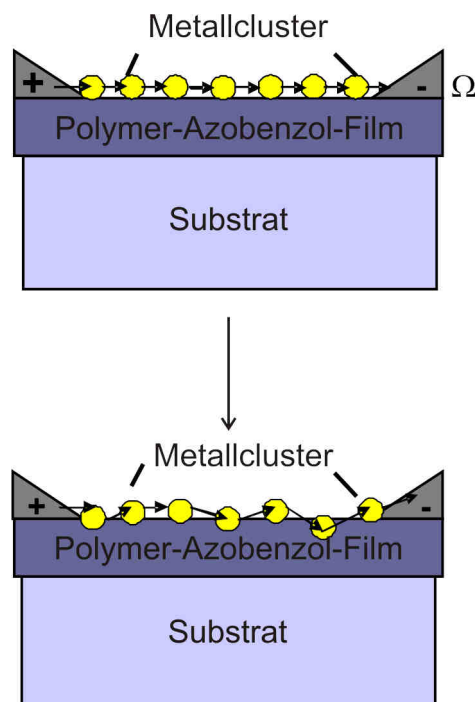


Abb. 6.9: Schematischer Aufbau der Komposite.

Die Komposite bestehen aus einem Polymer (in unserem Fall Polymethylmethacrylat (178), PMMA), in dem Azobenzole als photoschaltbare Einheiten gelöst sind, und aus Edelmetallclustern, in diesem Fall Gold. Befinden sich die Cluster in der Nähe der Perkolationschwelle, so ändert sich der elektrische Widerstand in einem sehr schmalen Konzentrationsbereich um mehrere Größenordnungen.^[149]

6. Andere Anwendungsgebiete von schaltbaren Molekülen

Die Idee dieses Projektes ist, dass sich die Abstände der Metallcluster und damit auch die Leitfähigkeit ändern, wenn es zur *cis-trans*-Isomerisierung im Polymer-Azobenzol-Film kommt, da in diesem Bereich Elektronen-Hopping-Prozesse zwischen den einzelnen Nanopartikeln dominieren, die empfindlich auf kleine Änderungen des Partikelabstandes reagieren.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei Azobenzole, deren Synthese im folgenden Kapitel beschrieben wird, hergestellt und UV-spektroskopisch untersucht.

Alle weiteren Messungen sowie der Einbau dieser schaltbarer Moleküle in den Polymerfilm wurden von Dipl. Ing. Christian Hanisch aus der Arbeitsgruppe von Prof. Faupel im Rahmen seiner Doktorarbeit durchgeführt.

6.2.2 Durchgeführte Synthesen

Die Synthese des Azobenzolesters **179** ist in Abb. 6.10 gezeigt.

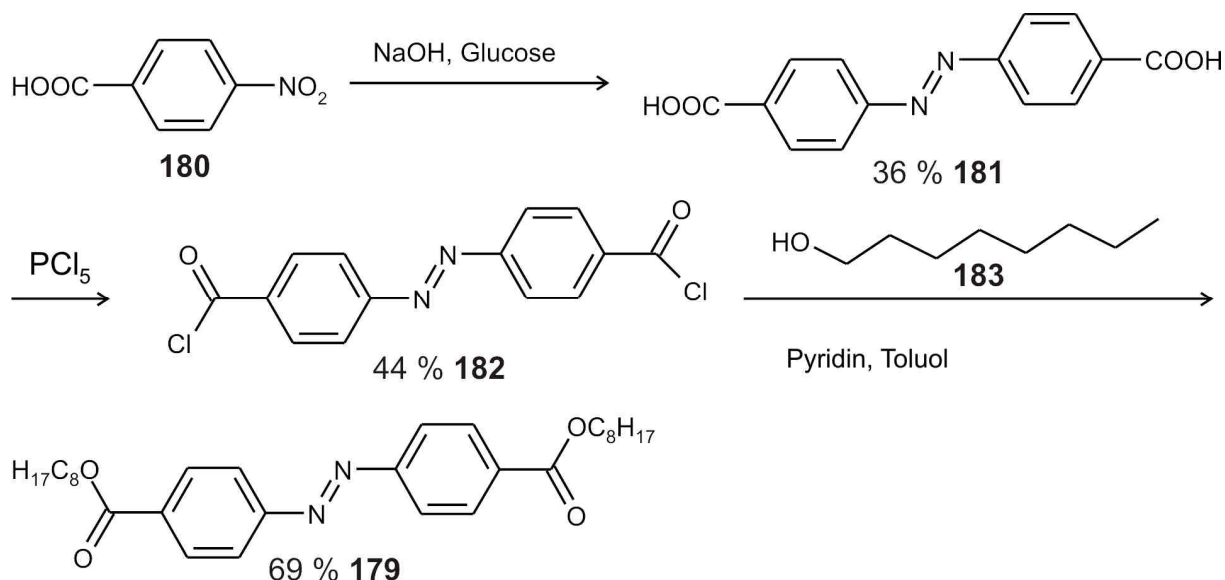


Abb. 6.10: Synthese des Esters **179**.

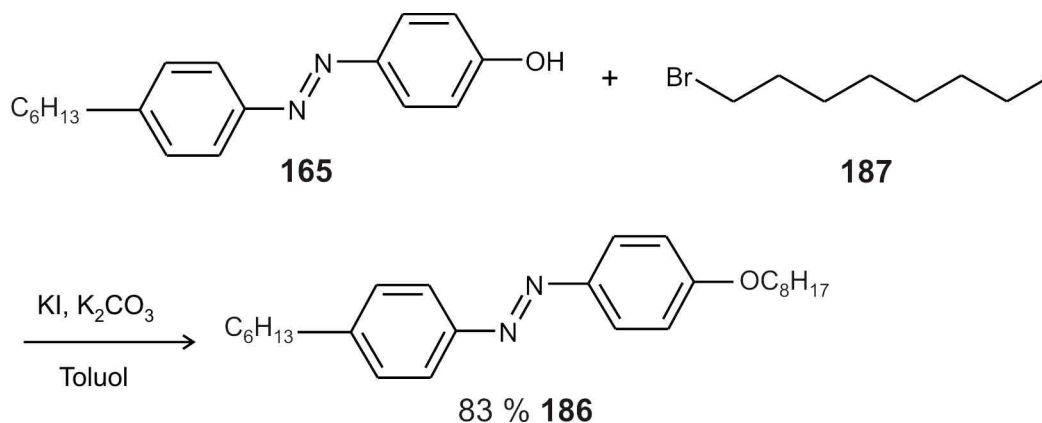
4-Nitrobenzoesäure (**180**) wurde in Natronlauge mit Glucose (**184**) und Luftsauerstoff zu der symmetrischen Azoverbindung **181** in 36 % Ausbeute umgesetzt.^[150]

Mit Phosphorpentachlorid (**185**) als Chlorierungsmittel konnte das Carbonsäuredichlorid **182** in 44 % Ausbeute dargestellt werden.^[150]

Umsetzung mit 1-Octanol (**183**) ergab den Octylester **179** in 69 % Ausbeute.

6. Andere Anwendungsgebiete von schaltbaren Molekülen

Der unsymmetrische Azobenzolether **186** wurde in 83 % Ausbeute in einer Williamson'schen Ethersynthese von **165** und 1-Bromooctan (**187**) dargestellt (Abb. 6.11).



6.2.3 Messergebnisse

Der Octylester **179** isomerisiert nur in sehr schlechter Ausbeute zur *cis*-Verbindung und scheint daher nicht als photoschaltbare Komponente geeignet. Versuche zur Modulation des Widerstandes haben dies bestätigt.

Der Ether 4'-Hexyl-4-octoxyazobenzol (**186**) zeigt ein besseres Schaltverhalten.

In Abb. 6.12 ist das UV-Vis-Spektrum von **186** in Chloroform vor und nach der Belichtung mit 365 nm gezeigt.

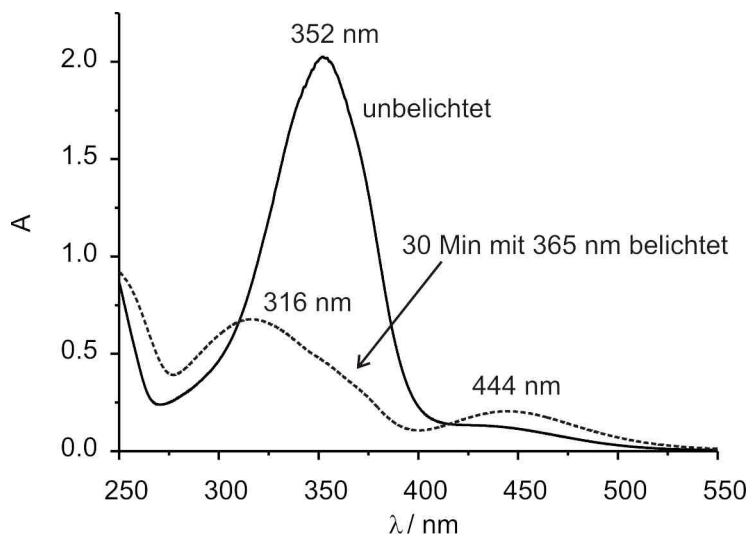


Abb. 6.12: Belichtung von 4'-Hexyl-4-octoxyazobenzol (**186**) in Chloroform.

Auffällig ist, dass beide $\pi\pi^*$ -Übergänge im Vergleich mit anderen Azobenzolen und Azopyridinen zu größeren Wellenlängen verschoben sind.

6. Andere Anwendungsgebiete von schaltbaren Molekülen

Im *trans*-Isomer ist das Maximum des $\pi\pi^*$ -Übergangs nicht sichtbar bzw. lediglich als Schulter des intensiven $\pi\pi^*$ -Übergangs zu erkennen.

Die Ursache für diese Eigenschaften ist, dass diese Azoverbindung einen +M-Substituenten (Ethergruppe) in *para*-Stellung zur Azogruppe trägt, der den Doppelbindungscharakter der Azogruppe reduziert.

Erwartungsgemäß kommt es bei solch einem Substitutionsmuster zu einer Verringerung der thermischen Halbwertszeit (Abb. 6.13). Die thermische Halbwertszeit von 4'-Hexyl-4-octoxyazobenzol (**186**) in Chloroform beträgt lediglich 34 Minuten.

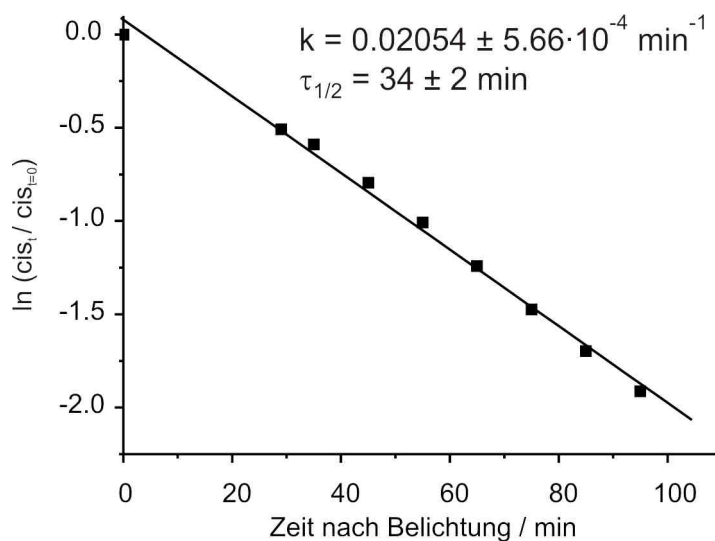


Abb. 6.13: Thermische Halbwertszeit von 4'-Hexyl-4-octoxyazobenzol (**186**) in Chloroform.

In Abb. 6.14 ist die zeitliche Veränderung des Stromflusses nach Belichtung mit UV- oder sichtbarem Licht gezeigt.

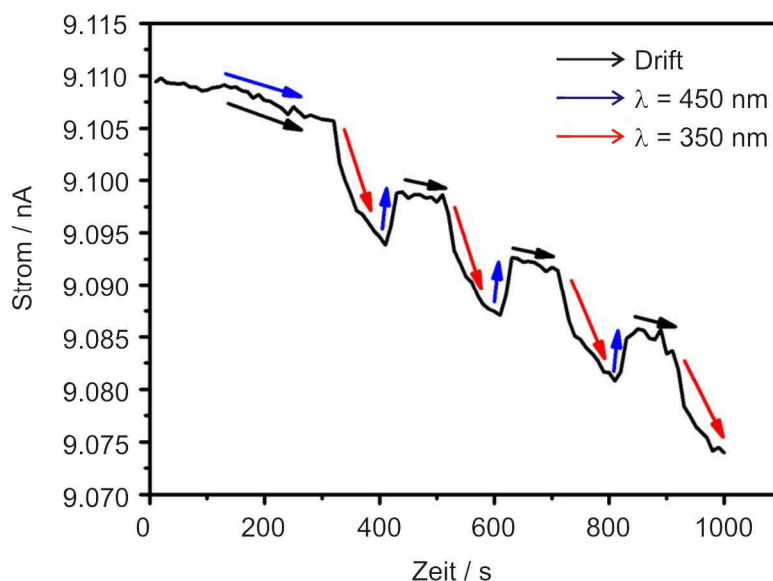


Abb. 6.14: Veränderung des Stroms nach Belichtung mit UV- oder sichtbarem Licht.

6. Andere Anwendungsgebiete von schaltbaren Molekülen

Bei der Belichtung mit UV-Licht, die eine *trans-cis*-Isomerisierung zur Folge hat, kommt es zu einer Verringerung des Stromflusses. Die Rückisomerisierung mit sichtbarem Licht ist von einer Zunahme des Stromflusses begleitet.

Eine reversible, photochemische Schaltung des Widerstandes in diesem Polymer-Nanokomposit mit **186** als photoschaltbare Einheit scheint demnach gelungen.

Allerdings muss der Drift des Signals (Abb. 6.14) noch erklärt werden.

7. Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit sollte bei einem Nickelkomplex durch Isomerisierung eines photoschaltbaren Liganden ein ligandgetriebener lichtinduzierter Spin-Crossover (LD-LISC) erzielt werden. In Abb. 7.1 ist dieses Konzept schematisch dargestellt.

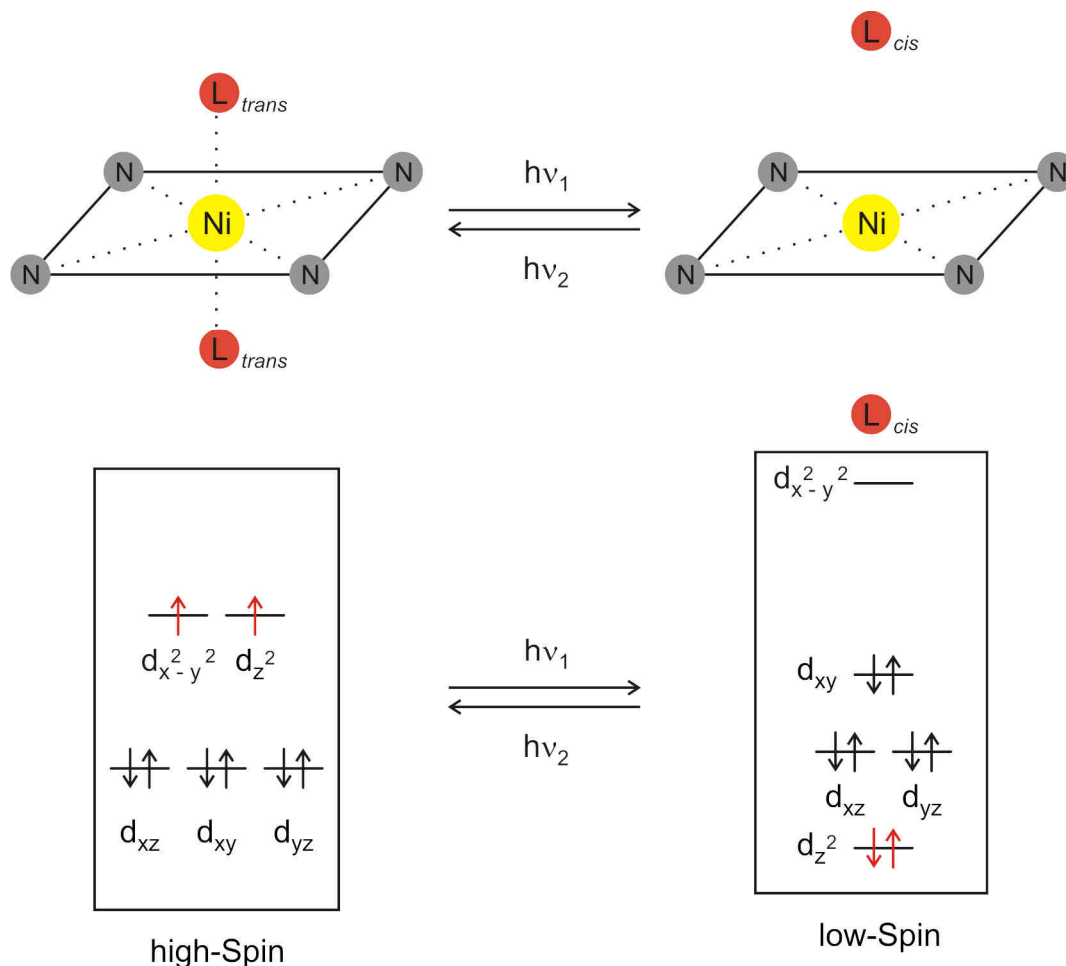


Abb. 7.1: Spin-Crossover bei Ni(II) durch Einführung axialer, photoschaltbarer Liganden in einen quadratisch-planaren Komplex, deren Assoziation / Dissoziation lichtinduziert gesteuert werden soll (Veränderung der Koordinationszahl von 4 auf 6).

Der photoschaltbare Ligand kann in der *trans*-Konfiguration (L_{trans}) an das Nickelporphyrin koordinieren. Jetzt ist Nickel(II) oktaedrisch von sechs stickstoffhaltigen Liganden umgeben (zwei Koordinationsstellen werden von dem photoschaltbaren Liganden L_{trans} besetzt, vier von dem vierzähligen Liganden N) und liegt in der paramagnetischen high-Spin-Konfiguration mit zwei ungepaarten Elektronen (\uparrow) vor. Durch Isomerisierung des Liganden ($\text{L}_{trans} \xrightarrow{hv_1} \text{L}_{cis}$) ändert sich die Anzahl der Liganden an Ni(II), da L_{cis} aus sterischen Gründen keine Bindung eingehen kann.

7. Zusammenfassung und Ausblick

Demzufolge kommt es zum Spin-Crossover, da Ni(II) in quadratisch-planarem Ligandenfeld (nur der vierzählige Ligand bindet) in der low-Spin-Konfiguration (diamagnetisch, keine ungepaarten Elektronen) am Stabilsten ist.

Unter Einwirkung von Licht ändern sich demnach die magnetischen Eigenschaften.

Als photoschaltbare Liganden sollten Phenylazopyridine eingesetzt werden, die genau wie das Stammsystem Azobenzol eine photochemische *cis-trans*-Isomerisierung zeigen und zusätzlich über den Pyridinstickstoff als Ligand an einen Übergangsmetallkomplex koordinieren können. Als Nickelkomplex wurden zwei verschiedene Nickelporphyrine eingesetzt, da das Porphyrin als vierzähliger Chelatligand wirkt und so ein quadratisch-planares Ligandenfeld realisiert werden kann (Abb. 7.2).

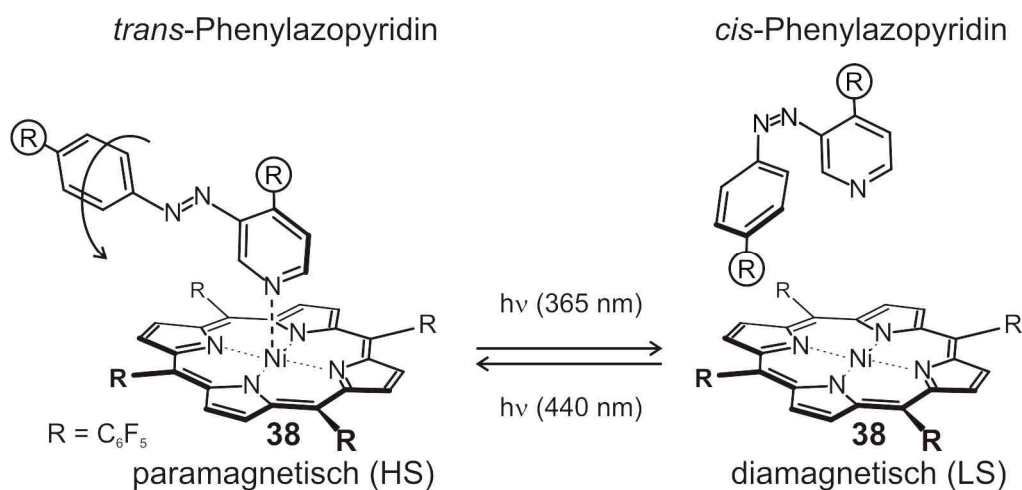


Abb. 7.2: Schalten der Koordinationszahl eines Nickelporphyrins durch sterische Wechselwirkung mit einem der beiden Konfigurationsisomere.

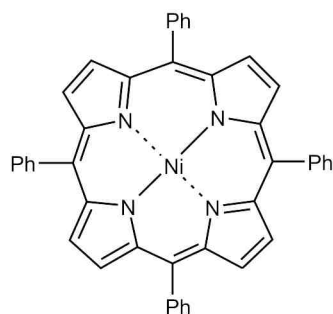
Gezeigt ist nur die Koordination eines Liganden pro Ni(II)komplex. Es können aber bis zu zwei Liganden an das Porphyrin binden.

Wie in Abb. 7.1 gezeigt kann das *trans*-Isomer aus Abb. 7.2 an Ni(II) koordinieren und den paramagnetischen HS-Komplex bilden. Nach Isomerisierung zum *cis*-Isomer dissoziiert der Ligand, da er aus sterischen Gründen nicht an Ni(II) binden kann. Zurück bleibt der diamagnetische LS-Komplex.

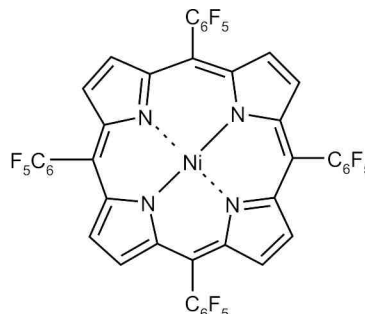
Mit Zinkporphyrinen kann kein LD-LISC realisiert werden, da Zink(II) eine abgeschlossene Elektronenkonfiguration besitzt. Dennoch lässt sich das Konzept des photoschaltbaren Liganden, der nur in einer Konfiguration ans Zentralion bindet, sowohl mit Nickel- als auch mit Zinkporphyrinen umsetzen. Bei beiden wird eine Änderung der optischen Eigenschaften erwartet, die im Falle des Nickels zusätzlich von einer Änderung der magnetischen Eigenschaften begleitet wird.

7. Zusammenfassung und Ausblick

Zunächst wurden die in Abb. 7.3 dargestellten Porphyrine synthetisiert und charakterisiert. Das Verhalten der erwähnten Porphyrine gegenüber Pyridin und Piperidin wurde UV- und NMR-spektroskopisch untersucht. Mit diesen Molekülen ist nur ein ligandgetriebener und kein lichtinduzierter Spin-Crossover möglich. Dennoch sind diese Modelle geeignet, um etwas über die elektronischen und magnetischen Eigenschaften der Porphyrine lernen zu können.



NiTPP (33)

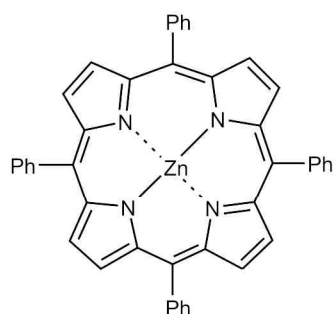


NiTPPF₂₀ (38)

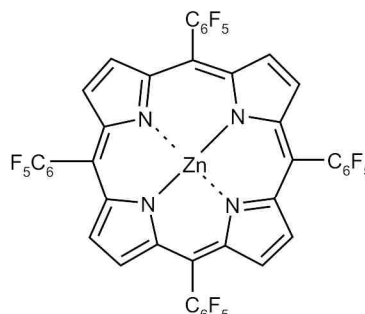
$$\lambda_{\max} = 407 \text{ nm}, \epsilon = 242044 \pm 10971 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$$

$$\lambda_{\max} = 526 \text{ nm}, \epsilon = 19032 \pm 1055 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$$

$$\lambda_{\max} = 559 \text{ nm}, \epsilon = 16467 \pm 109 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$$



ZnTPP (32)



ZnTPPF₂₀ (37)

$$\lambda_{\max} = 423 \text{ nm}, \epsilon = 472184 \pm 8176 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$$

$$\lambda_{\max} = 550 \text{ nm}, \epsilon = 21121 \pm 221 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$$

$$\lambda_{\max} = 559 \text{ nm}, \epsilon = 3706 \pm 137 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$$

$$\lambda_{\max} = 421 \text{ nm}, \epsilon = 460842 \pm 6323 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$$

$$\lambda_{\max} = 547 \text{ nm}, \epsilon = 25291 \pm 570 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$$

$$\lambda_{\max} = 580 \text{ nm}, \epsilon = 5774 \pm 63 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$$

$$\lambda_{\max} = 626 \text{ nm}, \epsilon = 2105 \pm 86 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$$

Abb. 7.3: Synthetisierte und untersuchte Nickel- und Zinkporphyrine und deren spektroskopische Daten.

Mit NiTPPF₂₀ wurde eine sogenannte Evans-Messung durchgeführt, bei der die Suszeptibilität und das magnetische Moment (in Einheiten des Bohrschen Magnetons) bestimmt werden können. Die Messung wurde in reinem Pyridin-d₅ durchgeführt, um zu gewährleisten, dass Nickel(II) möglichst vollständig als oktaedrischer Komplex mit zwei Pyridinliganden vorliegt und demzufolge paramagnetisch ist.

7. Zusammenfassung und Ausblick

Die Messung hat eine Suszeptibilität von $\chi_m = 3.14 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ und ein magnetisches Moment von $\mu = 2.8 \text{ B. M.}$ ergeben, was gut mit dem theoretischen Wert für zwei ungepaarte Elektronen im oktaedrischen Ligandenfeld übereinstimmt.

Zinkporphyrine können nur einen axialen Liganden binden, Nickelporphyrine hingegen bis zu zwei. Folgende Gleichgewichte müssen im Falle des Nickelporphyrins (abgekürzt mit Ni) bei der Komplexbildung mit Liganden (abgekürzt mit L) betrachtet werden (Abb. 7.4).

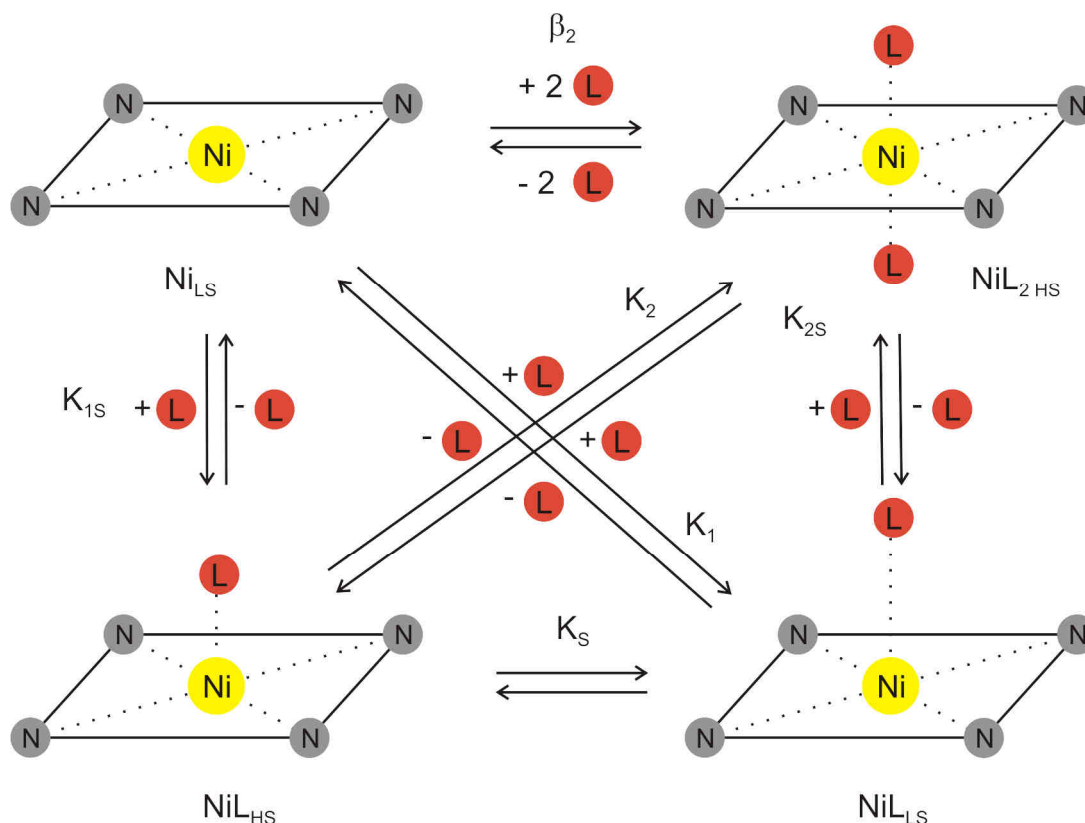


Abb. 7.4: Gleichgewichte bei der Komplexbildung mit Nickelporphyrinen.

In quadratisch-planarem Ligandenfeld liegt Nickel(II) als diamagnetischer LS-Komplex (Ni_{LS}) vor. Bei Addition eines axialen Liganden (L) kann sich der quadratisch-pyramidale HS- (NiL_{HS}) oder LS-Komplex (NiL_{LS}) bilden. Mit zwei axialen Liganden entsteht der oktaedrische HS-Komplex ($\text{NiL}_{2\text{HS}}$).

K_1 ist die Gleichgewichtskonstante für die Bindung des ersten, K_2 für die Bindung des zweiten axialen Liganden. Der Zusatz „S“ wird verwendet, um darauf hinzuweisen, dass es zu einem Spin-Crossover kommt. β_2 ist die Gleichgewichtskonstante für die gleichzeitige Koordination zweier Liganden an das Nickelporphyrin.

7. Zusammenfassung und Ausblick

Die Bestimmung der Assoziationskonstanten mittels UV-Spektroskopie wurde unter der Annahme durchgeführt, dass das quadratisch-pyramidale Nickelporphyrin (NiL) ausschließlich als HS-Komplex (NiL_{HS}) vorliegt ($K_1 = K_{2S} = 0$).

Diese Annahme stützt sich auf quantenmechanische Berechnungen und auf theoretische Überlegungen, dass ein schwaches in-plane Ligandenfeld, wie es von dem perfluorierten Porphyrin erzeugt wird, die HS-Konfiguration begünstigt.

Ein weiteres Indiz dafür ist, dass bei Zugabe eines Liganden sofort eine zweite Bande im UV-Spektrum erscheint, die dem paramagnetischen Komplex zugeordnet werden konnte.

In Abb. 7.5 ist exemplarisch die UV-Titration von NiTPPF₂₀ mit Pyridin in Toluol gezeigt. Man erkennt die Intensitätsabnahme der Soretbande bei 407 nm und die Intensitätszunahme einer neuen, rotverschobenen Soretbande im Verlauf der Titration.

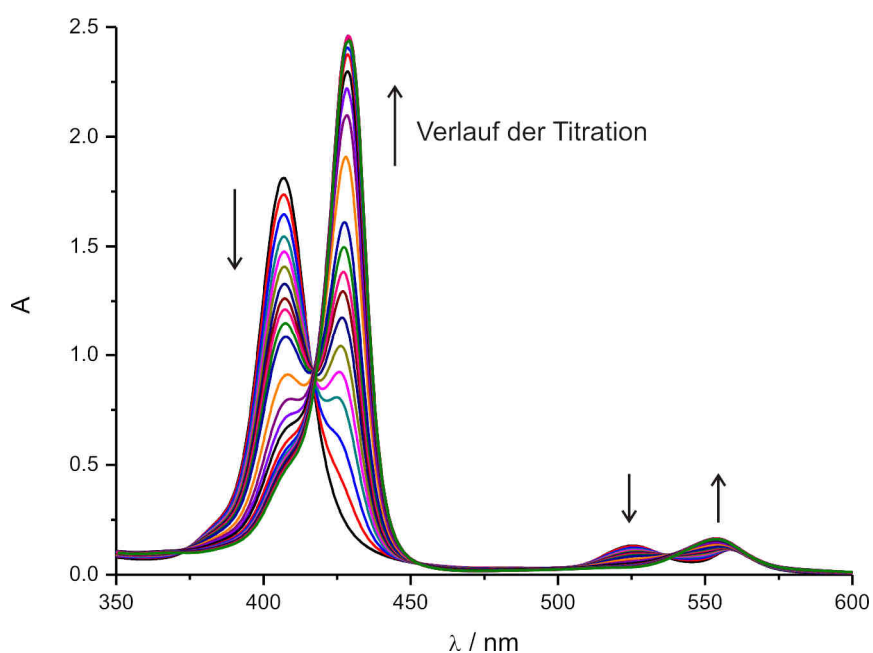


Abb. 7.5: UV-Vis-Spektren der Titration von NiTPPF₂₀ (**38**) mit Pyridin (**9**) in Toluol bei 22 °C.

In Tabelle 7.1 sind alle durch UV-Titrations erhaltenen Assoziationskonstanten mit verschiedenen Porphyrinen und verschiedenen Liganden gezeigt, die aus der Abnahme der Intensität der Soretbande in Abhängigkeit der zugegebenen Menge an Ligand bestimmt wurden.

7. Zusammenfassung und Ausblick

Tabelle 7.1: Vergleich der Assoziationskonstanten, die bei der UV-Titration verschiedener Porphyrine mit Pyridin (**9**) bzw. Piperidin (**10**) in Toluol bei 22 °C erhalten wurden.

Porphyrin	$K_{1S}(\text{Pyridin})$ /L·mol ⁻¹	$K_2(\text{Pyridin})$ /L·mol ⁻¹	$K_{1S}(\text{Piperidin})$ /L·mol ⁻¹	$K_2(\text{Piperidin})$ /L·mol ⁻¹
NiTPP	<< 1	<< 1	$\beta_2=0.43 \text{ L}^2\text{mol}^{-2}$ [44]	
NiTPPF ₂₀	10	30	122	99
ZnTPP	6934	/	56068	/
ZnTPPF ₂₀	19327	/	562397	/

Die Assoziationskonstante von NiTPP ist sowohl mit Pyridin als auch mit Piperidin sehr gering und kann UV-spektroskopisch nicht bestimmt werden. Die Gleichgewichtskonstante für Piperidin wurde der Literatur entnommen. NiTPP ist demnach nicht als SCO-Komplex geeignet.

Bei dem elektronenarmen NiTPPF₂₀ sind die Assoziationskonstanten deutlich größer. Für alle weiteren Versuche wird daher lediglich NiTPPF₂₀ eingesetzt. Beide Zinkporphyrine gehen eine wesentlich stärkere Bindung mit den stickstoffhaltigen Liganden ein. In allen Fällen ist die Komplexbindung mit Piperidin viel größer als mit Pyridin.

Die NMR-Titration wurde lediglich mit NiTPPF₂₀ und Pyridin und Piperidin als Ligand durchgeführt. Die Ergebnisse der Titration wurden auf zweierlei Weise ausgewertet. Zum einen wurde die gleiche Annahme wie bei den UV-Titrationsen getroffen ($K_1 = K_{2S} = 0$). Die so erhaltene Formel stimmt mit der Formel bei der UV-Titration überein, d. h. die Ergebnisse sollten vergleichbar sein.

Zum anderen wurden die Messpunkte nach einer Formel von La Mar^[67] ausgewertet, bei der alle Gleichgewichte berücksichtigt werden, d. h. bei der sowohl der quadratisch-pyramidale high-Spin (NiL_{HS})- als auch der low-Spin-Komplex (NiL_{LS}) betrachtet werden.

In Abb. 7.6 ist exemplarisch die ¹H-NMR-Titrationskurve von NiTPPF₂₀ mit Pyridin in Toluol-d₈ gezeigt.

Liegt Nickel im HS-Zustand vor, so übt es einen starken paramagnetischen Tieffeldshift auf alle benachbarten Kerne aus, der im Falle des NiTPPF₂₀ mit zwei axialen Liganden (Pyridin oder Piperidin) zu einem Tieffeldshift der Pyrrolprotonen des Porphyrins auf 53 ppm führt. Da der Ligandenaustausch schnell erfolgt, sieht man im

7. Zusammenfassung und Ausblick

^1H -NMR-Spektrum das zeitlich gemittelte Signal, aus dessen chemischer Verschiebung man das Verhältnis der para- zu den diamagnetischen Spezies berechnen kann.

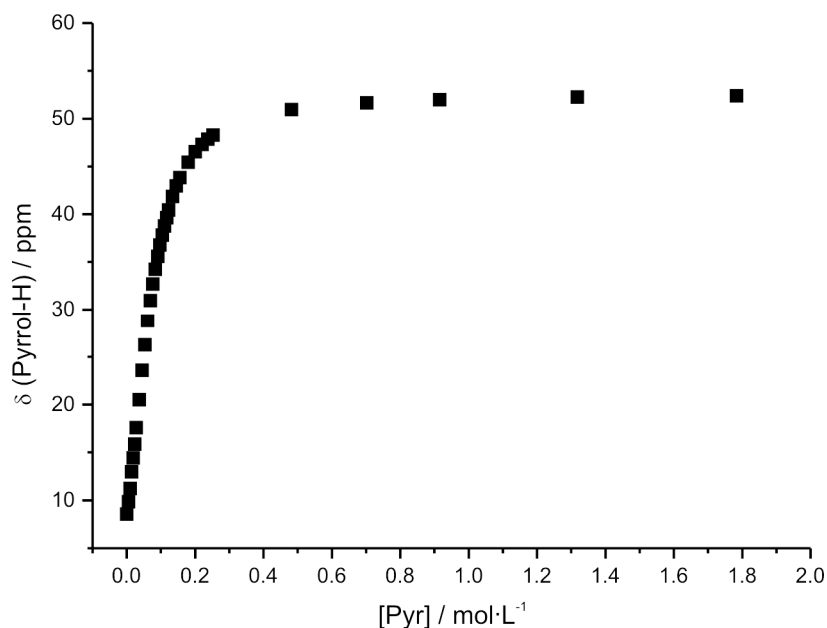


Abb. 7.6: Chemische Verschiebung der Pyrrolprotonen von NiTPPF₂₀ (Anfangskonzentration $9.23 \cdot 10^{-3}$ M) als Funktion der zugegebenen Menge an Pyridin.

In Tabelle 7.2 sind die Ergebnisse der Titrations mit Pyridin aufgelistet, die mittels UV- und NMR-Titration erhalten wurden.

Tabelle 7.2: Vergleich der mit verschiedenen Methoden und Annahmen erhaltenen Assoziationskonstanten von NiTPPF₂₀ (**38**) mit Pyridin (**9**) in Toluol.

Methode	$K_{1S} / \text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$	$K_2 / \text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$	$K_1 / \text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$	$K_{2S} / \text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\beta_2 / \text{L}^2 \cdot \text{mol}^{-2}$
UV (22 °C) Vereinfachung $K_1 = K_{2S} = 0$	10	30	/	/	286
NMR (27 °C) Vereinfachung $K_1 = K_{2S} = 0$	6	21	/	/	124
NMR (27 °C) Formel von La Mar	4	45	2	99	178

Die Ergebnisse, die unter der gleichen Annahme ($K_1 = K_{2S} = 0$) erhalten wurden, stimmen gut überein. Die Abweichungen für β_2 , d. h. für die gleichzeitige Addition zweier Liganden sind größer, allerdings multiplizieren sich dabei auch die Fehler für K_{1S} und K_2 . Die Gleichgewichtskonstanten, die mit der Formel von La Mar erhalten wurden, unterscheiden sich stärker, stimmen aber in der Größenordnung überein. Die Abweichungen sind vermutlich darauf zurückzuführen, dass die UV- und NMR-Titrationen bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt wurden.

Die anfangs eingeführte Vereinfachung zur Berechnung der Assoziationskonstanten, die Vernachlässigung der Bildung eines quadratisch-pyramidalen LS-Komplexes (allgemein NiL_{LS} , hier: $NiPyr_{LS}$), wird durch die Auswertung nach La Mar bestätigt. Das Gleichgewicht der beiden pentakoordinierten Komplexe $NiPyr_{HS}$ und $NiPyr_{LS}$ liegt bei 2:1 zugunsten des HS-Komplexes. Insgesamt ist die Konzentration des pentakoordinierten Komplexes gering gegenüber dem unkomplexierten Porphyrin und dem oktaedrischen Komplex mit zwei axialen Liganden.

Die Schlussfolgerung ist, dass es ausreichend ist, einen axialen Liganden zu assoziieren, um den Komplex von LS nach HS zu schalten und den LD-LISC zu realisieren. Für das Design eines Systems, bei dem der Ligand über einen Linker mit dem Porphyrin verbunden ist, bedeutet dies, dass man nur einen Liganden anbringen muss, was die Synthese und das Schalten vereinfacht.

Die Ergebnisse der UV- und NMR-Titration mit Piperidin sind in Tabelle 7.3 dargestellt.

Tabelle 7.3: Vergleich der mit verschiedenen Methoden und Annahmen erhaltenen Assoziationskonstanten von $NiTPPF_{20}$ (**38**) mit Piperidin (**10**) in Toluol.

Methode	$K_{1S} / L \cdot mol^{-1}$	$K_2 / L \cdot mol^{-1}$	$K_1 / L \cdot mol^{-1}$	$K_{2S} / L \cdot mol^{-1}$	$\beta_2 / L^2 \cdot mol^{-2}$
UV (22 °C) Vereinfachung $K_1 = K_{2S} = 0$	122	99	/	/	12118
NMR (25 °C) Vereinfachung $K_1 = K_{2S} = 0$	71	190	/	/	13471

Bei dieser Titration konnten die Ergebnisse nicht nach La Mar ausgewertet werden. Offensichtlich lassen die Messwerte die Bestimmung von so vielen Parametern nicht zu.

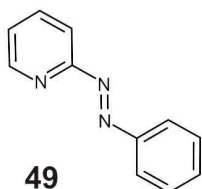
Die Werte für die Gleichgewichtskonstante β_2 , die bei der UV- und NMR-Titration erhalten wurden, stimmen sehr gut überein. Die Abweichungen für K_{1S} und K_2 sind größer.

Zur Realisierung des ligandgetriebenen lichtinduzierten Spin-Crossover wurden eine Reihe photoschaltbarer 3-Phenylazopyridine, ein 2-Phenylazopyridin und ein zwei-bindiges Azopyridin synthetisiert und vollständig charakterisiert (Abb. 7.7).

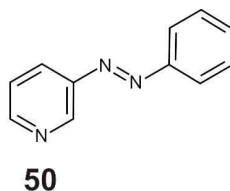
Die Liganden wurden UV-spektroskopisch untersucht, und ihre thermische Halbwertszeit (*cis-trans*-Isomerisierung) wurde in Toluol bestimmt, um zu überprüfen, ob sie trotz der Substituenten stabil genug sind.

Die Einführung verschiedener Substituenten war notwendig, um zu prüfen, welche Substituenten die Koordination der *cis*-Isomere an das Porphyrin verhindern.

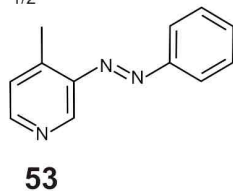
7. Zusammenfassung und Ausblick



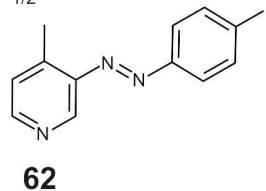
$\lambda_{\max} = 317 \text{ nm}$, $\epsilon = 10336 \pm 458 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$
 $\lambda_{\max} = 455 \text{ nm}$, $\epsilon = 233 \pm 2 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$
 $\tau_{1/2} = 282 \text{ h}$



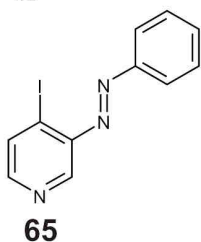
$\lambda_{\max} = 322 \text{ nm}$, $\epsilon = 37246 \pm 700 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$
 $\lambda_{\max} = 448 \text{ nm}$, $\epsilon = 923 \pm 49 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$
 $\tau_{1/2} = 228 \text{ h}$



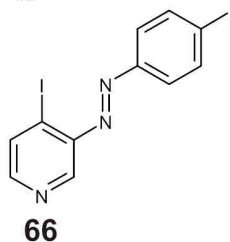
$\lambda_{\max} = 322 \text{ nm}$, $\epsilon = 14151 \pm 307 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$
 $\lambda_{\max} = 455 \text{ nm}$, $\epsilon = 328 \pm 22 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$
 $\tau_{1/2} = 100 \text{ h}$



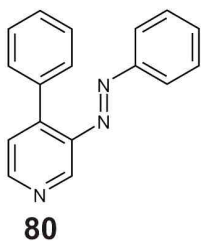
$\lambda_{\max} = 339 \text{ nm}$, $\epsilon = 18553 \pm 395 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$
 $\lambda_{\max} = 459 \text{ nm}$, $\epsilon = 447 \pm 19 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$
 $\tau_{1/2} = 94 \text{ h}$



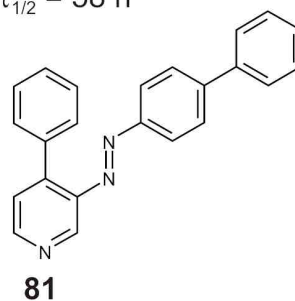
$\lambda_{\max} = 330 \text{ nm}$, $\epsilon = 15184 \pm 128 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$
 $\tau_{1/2} = 115 \text{ h}$



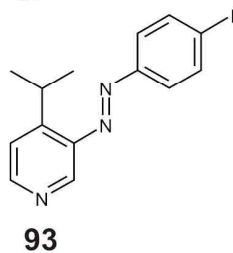
$\lambda_{\max} = 347 \text{ nm}$, $\epsilon = 18897 \pm 130 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$
 $\lambda_{\max} = 457 \text{ nm}$, $\epsilon = 485 \pm 2 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$
 $\tau_{1/2} = 58 \text{ h}$



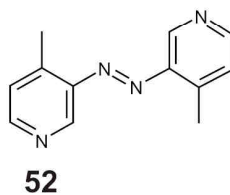
$\lambda_{\max} = 326 \text{ nm}$, $\epsilon = 14540 \pm 369 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$
 $\lambda_{\max} = 457 \text{ nm}$, $\epsilon = 304 \pm 11 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$
 $\tau_{1/2} = 206 \text{ h}$



$\lambda_{\max} = 354 \text{ nm}$, $\epsilon = 24605 \pm 237 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$
 $\lambda_{\max} = 455 \text{ nm}$, $\epsilon = 563 \pm 15 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$
 $\tau_{1/2} = 54 \text{ h}$



$\lambda_{\max} = 339 \text{ nm}$, $\epsilon = 25305 \pm 1447 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$
 $\lambda_{\max} = 461 \text{ nm}$, $\epsilon = 595 \pm 21 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$
 $\tau_{1/2} = 101 \text{ h}$



$\lambda_{\max} = 324 \text{ nm}$, $\epsilon = 17270 \pm 200 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$
 $\lambda_{\max} = 473 \text{ nm}$, $\epsilon = 401 \pm 13 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$
 $\tau_{1/2} = 156 \text{ h}$

Abb. 7.7: Photoschaltbare Liganden und ihre UV-spektroskopischen Daten.

In Abb. 7.8 sind exemplarisch die UV-Spektren vor und nach der Belichtung und im Verlauf der thermischen Rückisomerisierung am Beispiel von **52** gezeigt.

Direkt nach der Belichtung verliert der $\pi\pi^*$ -Übergang stark an Intensität durch Bildung des *cis*-Isomers. Je mehr Zeit nach der Belichtung vergangen ist, desto mehr ähnelt das UV-Spektrum wieder dem des *trans*-Isomers.

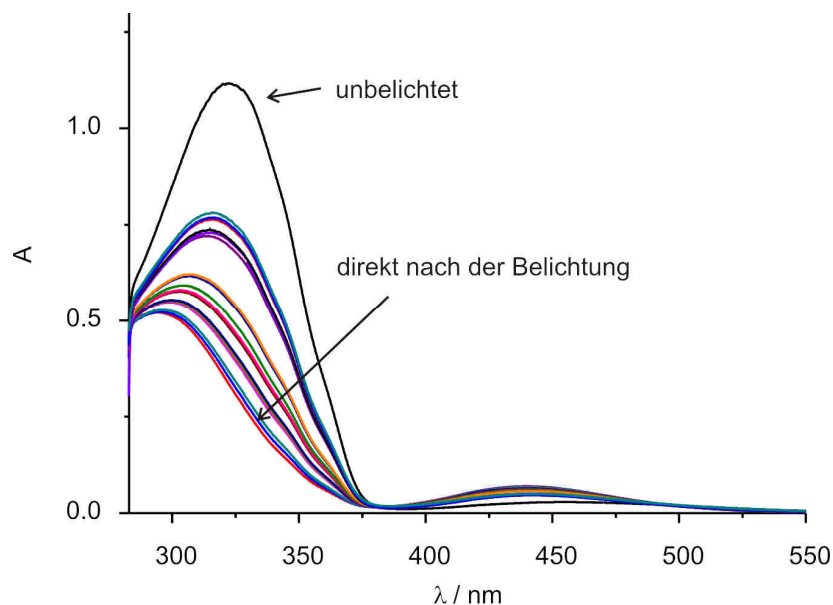


Abb. 7.8: UV-Spektren zur Verfolgung der thermischen Rückisomerisierung von Bis(4-methyl-pyridin-3-yl)diazon (**52**).

Bei einer vergrößerten Darstellung (Abb. 7.9) des $\pi\pi^*$ -Übergangs erkennt man den Anstieg direkt nach der Belichtung und die kontinuierliche Abnahme im Verlauf der thermischen Rückisomerisierung zum *trans*-Isomer.

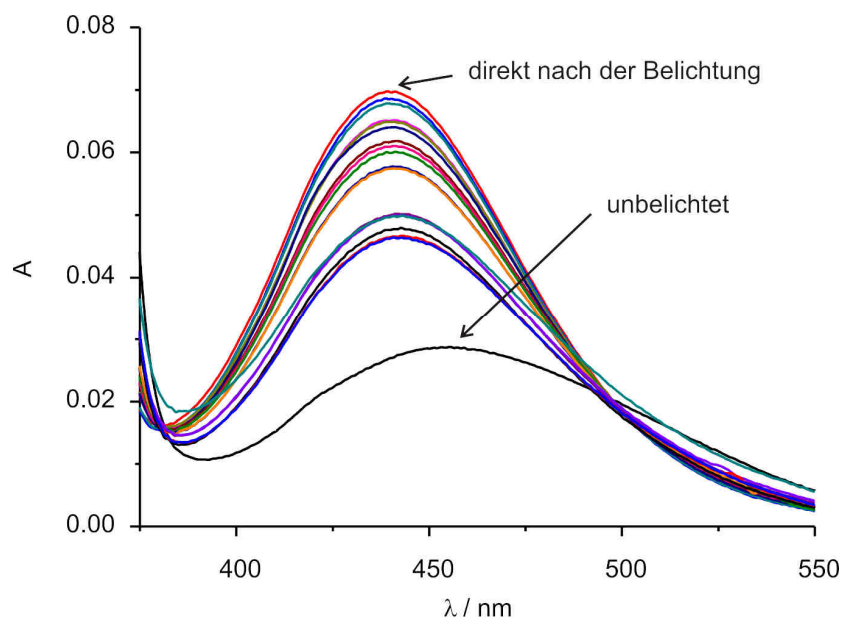


Abb. 7.9: Vergrößerung der Darstellung des $\pi\pi^*$ -Übergangs von **52** aus Abb. 7.8.

Mit allen in Abb. 7.7 gezeigten Liganden wurden NMR-Versuche zum SCO durchgeführt. Es sollte überprüft werden, ob beide Isomere jeweils unterschiedliche Bindungsaffinitäten gegenüber NiTPPF₂₀ zeigen und damit ein Schalten der magnetischen Eigenschaften ermöglichen.

Das beste Ergebnis wurde mit dem Liganden Bis(4-methyl-pyridin-3-yl)diazon (**52**) erzielt (Abb. 7.10). Das Porphyrinsignal ist grün dargestellt. Aus ihm lässt sich der Anteil der para- und der diamagnetischen Spezies bestimmen. Aufgrund seiner räumlichen Nähe zum paramagnetischen Nickelatom erfährt es den stärksten Tieffeldshift. Die Signale von *trans*-**52** sind in schwarz, die von *cis*-**52** in rot abgebildet.

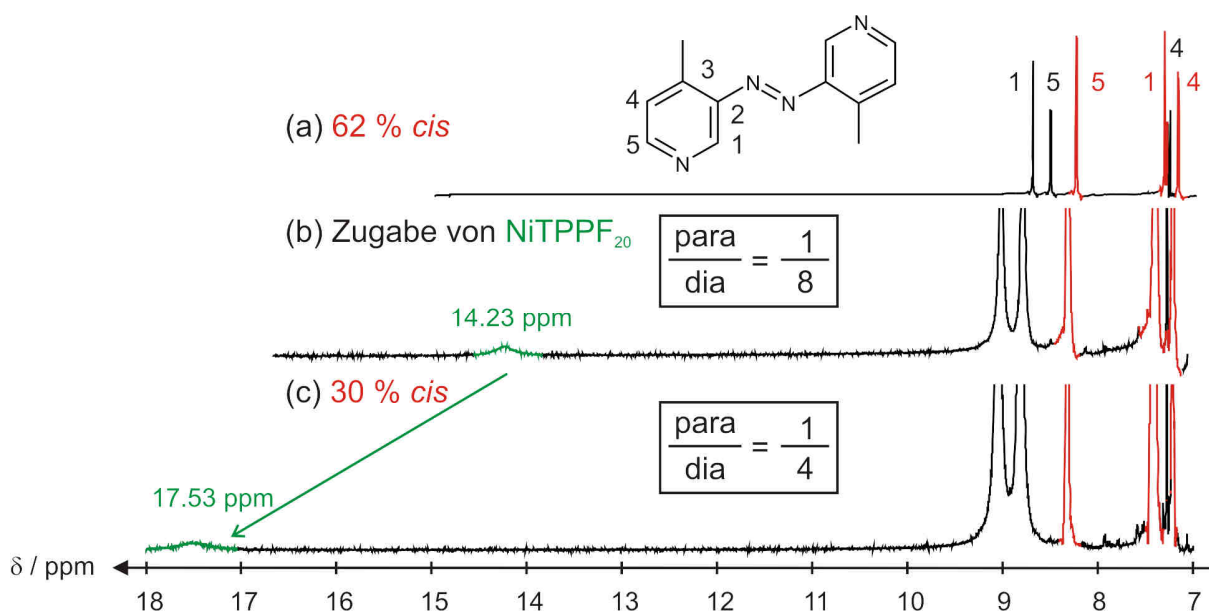


Abb. 7.10: ¹H-NMR-Spektren eines *cis-trans*-Gemisches von Bis(4-methyl-pyridin-3-yl)diazon (**52**) in Toluol-d₈, (a) mit UV-Licht belichtete Probe, (b) Spektrum nach Zugabe von NiTPPF₂₀ (**38**), (c) Spektrum nach Belichtung mit sichtbarem Licht.

Spektrum (a) zeigt ein *cis-trans*-Gemisch mit 62 % *cis*-**52** nach Belichtung mit UV-Licht. Nach Zugabe von NiTPPF₂₀ (**38**) (Spektrum (b)) werden alle Signale breit und verlieren ihre Multiplizität infolge des auftretenden Paramagnetismus. Das chemische Verschiebung der Pyrrol-Protonen des Porphyrins im ¹H-NMR-Spektrum ist am Stärksten davon betroffen und wird stark zu Tieffeld verschoben (14.23 ppm).

Nach Reduktion des *cis*-Anteils auf 30 % durch Belichtung mit sichtbarem Licht (Spektrum (c)) kommt es zu einem weiteren Tieffeldshift des Porphyrinsignals von über 3 ppm, der die Zunahme des Paramagnetismus der Lösung anzeigt.

Der Anteil der para- zu den diamagnetischen Nickelatomen wurde von 1:8 (bei 62 % *cis*-**52**) zu 1:4 (bei 30 % *cis*-**52**) geschaltet.

7. Zusammenfassung und Ausblick

Je höher der Anteil des *trans*-Isomers desto höher ist der Anteil der paramagnetischen Nickelatome, d. h. das *trans*-Isomer besitzt eine größere Assoziationskonstante als das *cis*-Isomer.

Wenn man bedenkt, dass bereits bei einer Verringerung des *cis*-Gehaltes um nur 30 % der Anteil der paramagnetischen Spezies verdoppelt wird, so sollte sich der beobachtete Effekt deutlich vergrößern lassen, wenn effizienter geschaltet werden kann. Eine generell größere Assoziationskonstante hätte den Vorteil, dass man den Anteil der paramagnetischen Komplexe steigern kann, auch wenn man mit diesem Ansatz nie erreichen wird, dass alle Nickelatome im HS-Zustand vorliegen.

Demnach ist es durch Verwendung photoschaltbarer Liganden mit verschiedenen Bindungsaffinitäten gelungen, photochemisch einen erheblichen Anteil der in Lösung befindlichen Nickelkomplexe von dia- nach paramagnetisch zu schalten. Das Prinzip dieses Ansatzes zur Realisierung des ligandgetriebenen lichtinduzierten Spin-Crossovers bei Raumtemperatur wurde also erfolgreich demonstriert.

In Abb. 7.11 ist noch einmal gezeigt, mit welchen Liganden der LD-LISC erfolgreich war und welche Liganden ungeeignet sind.

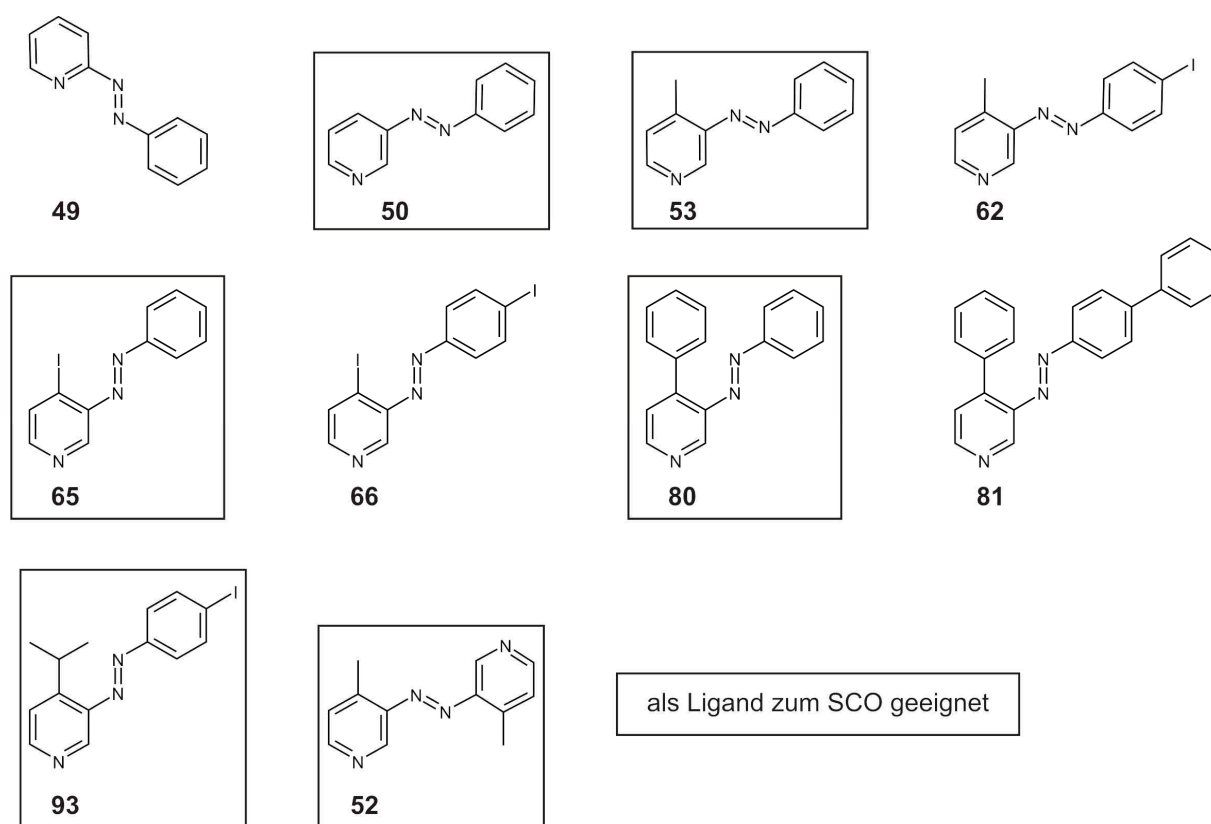


Abb. 7.11: Photoschaltbare Liganden und ihre Eignung als SCO-Liganden.

Man erkennt, dass sich die Einführung eines Substituenten in *para*-Position zum Pyridinstickstoff bei den 3-Phenylazopyridinen positiv auswirkt, um den gewünschten Effekt gegenüber dem Stammsystem 3-Phenylazopyridin (**50**) zu verstärken.

Ein weiterer Substituent am Phenylring in *para*-Position zur Azogruppe wirkt sich nachteilig aus.

2-Phenylazopyridin (**49**) hat sich als gänzlich ungeeignet erwiesen, da es weder in der *trans*- noch in der *cis*-Konfiguration eine Bindung zu NiTPPF₂₀ eingehen kann.

Der größte Effekt konnte mit dem zweibindigen Liganden Bis(4-methyl-pyridin-3-yl)-diazon (**52**) erzielt werden.

Um das System weiter zu verbessern, ist es sinnvoll, in Zukunft entweder noch elektronenärmere Porphyrine oder elektronreichere Liganden einzusetzen, da die Gleichgewichtskonstanten bisher nicht groß genug sind.

Der Vorteil der Verwendung freier Liganden zur Koordination an einen Metallkomplex anstelle eines kovalent gebundenen Liganden ist, dass durch eine kovalente Verknüpfung die photochrome Gruppe oftmals so gestört ist, dass keine photochemische Isomerisierung mehr beobachtet werden kann.^{[151], [152]}

Es wurde eine Vielzahl an Versuchen unternommen, ein „Henkelmolekül“ zu synthetisieren, in dem der Übergangsmetallkomplex und der photoschaltbare Ligand kovalent miteinander verknüpft sind, die leider alle nicht erfolgreich waren.

Dieser Ansatz ist nach wie vor vielversprechend, da durch die sterische Vororientierung die Bindung zu Nickel(II) vergrößert und damit die Effizienz des Systems gesteigert werden kann.

In Abb. 7.12 ist noch einmal das Grundkonzept dieses Ansatzes gezeigt.

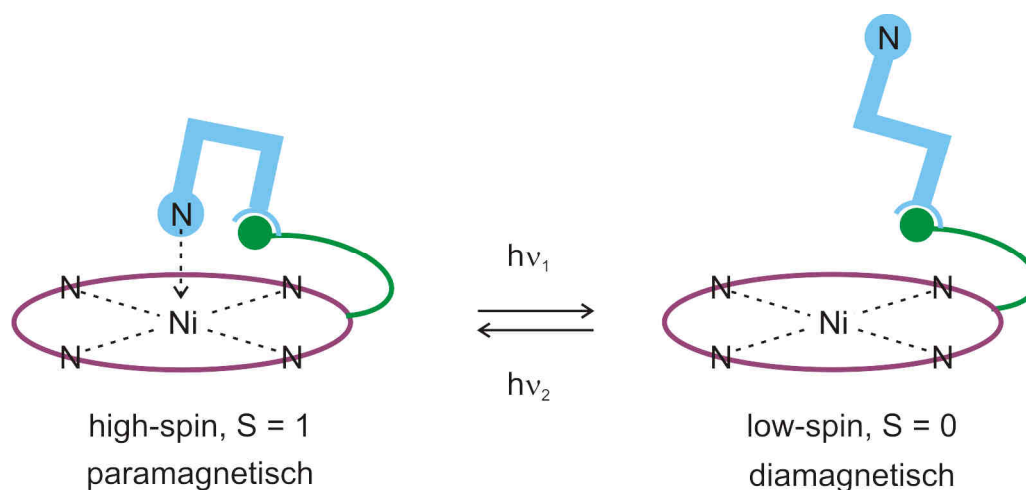


Abb. 7.12: Prinzip des Spin-Crossovers mit einem „Henkelmolekül“.

7. Zusammenfassung und Ausblick

Am Vielversprechensten scheint der Ansatz mit dem Chlorin **98**, bei dem lediglich der letzte Kupplungsschritt modifiziert werden muss (Abb. 7.13).

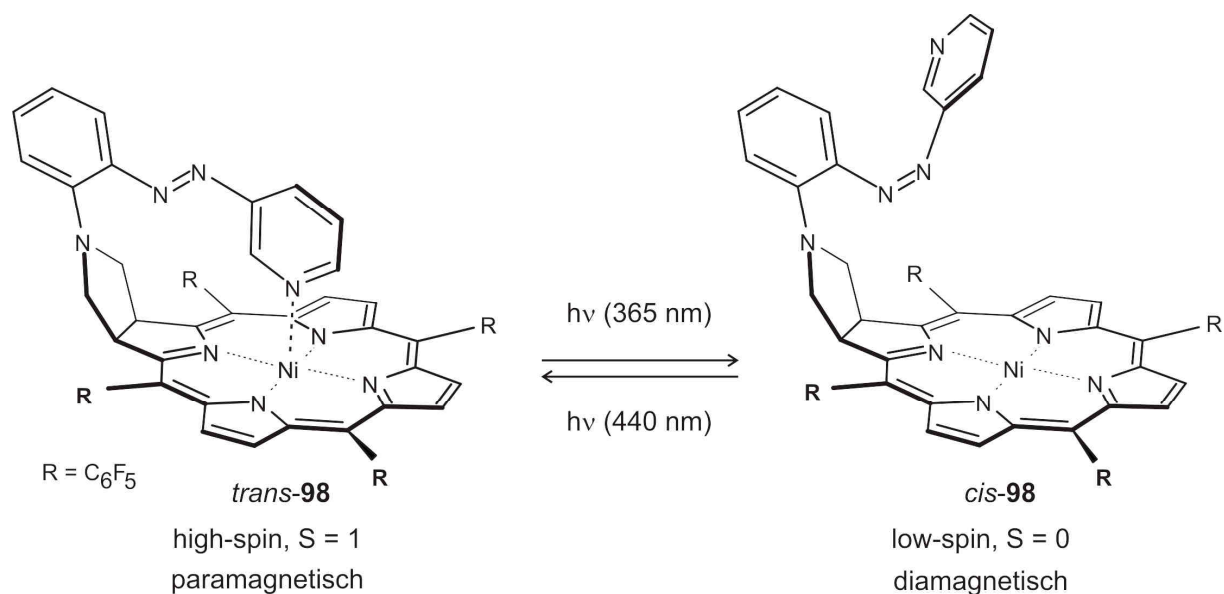


Abb. 7.13: SCO mit dem „Henkelmolekül“ **98**, das kovalent mit einem 3-Phenylazopyridin als schaltbarer Ligand verbunden ist.

Experimenteller Teil

8. Hinweise zum experimentellen Teil

8.1 Verwendete Chemikalien

Die verwendeten Chemikalien wurden kommerziell erworben und ohne weitere Reinigung eingesetzt.

2-Acetylcyclohexanon: Fa. Acros, 97 %
4-Aminobenzoessäure: Fa. Merck, 99 %
2-Aminopyridin: Fa. Merck, 96 %
3-Aminopyridin: Fa. Fluka, 98 %
4-Aminopyridin: Fa. Alfa-Aesar 98 %
3-Amino-4-methylpyridin: Fa. Alfa-Aesar
Ammoniak: Laborbestand
Ammoniumchlorid: Laborbestand
Azobisisobutyronitril: Laborbestand
Benzaldehyd: Fa. Merck, 99 %
Bortrifluoriddiethyletherat: Fa. ABCR
2-Brom-5-nitroanilin: Fa. Acros, 97 %
2-Bromnitrobenzol: Fa. Aldrich, 98 %
1-Bromoctan: Fa. Aldrich, 99.5 %
N-Bromsuccinimid: Fa. Merck, 99 %
n-Butyllithium: Fa. Acros, 1.6 M in *n*-Hexan
Cäsiumcarbonat: Laborbestand
Calciumchlorid: Laborbestand
p-Chloranil: Fa. Merck, 98 %
1-Chlor-2-nitrobenzol: Fa. Aldrich, 99 %
Cysteamin: Fa. Fluka, 98 %
1,3-Dibrompropan: Fa. Acros, 99 %
Eisen(III)chlorid: Fa. Fluka, wasserfrei ≥ 97 %
Eisessig: Fa. Merck, 100 %
4-Hexylanilin: Fa. Aldrich, 90 %
1-Fluor-2-nitrobenzol: Fa. Acros. 99 %
Glycin: Fa. Fluka, 98 %
Iod: Laborbestand

8. Hinweise zum experimentellen Teil

1-Iod-4-nitrobenzol: Fa. Aldrich, 98 %
1-Iod-2-nitrobenzol: Fa. Acros, 97 %
Isopropylmagnesiumchlorid: Fa. Acros, 2.0 M in Tetrahydrofuran
Kaliumcarbonat: Laborbestand
Kaliumiodid: Laborbestand
Kaliumperoxodisulfat: Fa. Merck, 98 %
Kaliumthiosulfat: Laborbestand
Kupferiodid: Laborbestand
Magnesiumsulfat: Laborbestand
9-Methoxy-9-borabicyclo[3.3.1]nonan: Fa. Aldrich, 1.0 M in *n*-Hexan
2-Methylanilin: Fa. Aldrich, 99 %
Natriumborhydrid: Fa. Aldrich, 99 %
Natriumcarbonat: Laborbestand
Natriumchlorid: Laborbestand
Natriumhydrogencarbonat: Laborbestand
Natriumhydroxid: Laborbestand
Natriumhypochlorit: Fa. Acros, 13 % wässr. Lösung
Natriumnitrit: Fa. Merck, 99 %
Natriumsulfat: Laborbestand
Nickel(II)acetylacetonat: Fa. Merck, 95 %
4-Nitrobenzoesäure: Fa. Fluka, 98 %
Nitrobenzol: Fa. Fluka, 99 %
2-Nitrobenzylalkohol: Fa. Aldrich, 97 %
Nitrosobenzol: Fa. Fluka, ≥ 98 %
2,3,7,8,12,13,17,18-Octaethylnickel(II)porphyrin: Fa. Aldrich, 97 %
1-Octanol: Fa. Merck, 99 %
Oxalylchlorid: Fa. Acros, 98 %
Paraformaldehyd: Fa. Fluka, 95 %
Pentafluorbenzaldehyd: Fa. Acros, 98 %
Phenylboronsäure: Fa. Aldrich, 95 %
Pivalinsäurechlorid: Fa. Merck, 98 %
Phosphorpentachlorid: Fa. Merck, 98 %
Phosphorylchlorid: Fa. Merck, 99 %
Pyrrol: Fa. Fluka, 97 %

8. Hinweise zum experimentellen Teil

Pyrrolidin: Fa. Acros, 99 %

Salzsäure: Fa. Merck, 32 %

Schwefelsäure: Laborbestand

Tetrakis(triphenylphosphin)palladium (0): Fa. Merck, 99 %

Tetramethylammoniumhydroxidlösung: Fa. Merck, 25 % wässr. Lösung

N, N, N', N'-Tetramethylethyldiamin: Fa. Merck, 99.5 %

Thioharnstoff: Laborbestand

Triethylamin: Laborbestand

Trifluormethansulfonsäure: Laborbestand

Zink: Fa. Acros, reinst

Zinkacetat: Laborbestand

8.2 Verwendete Lösungsmittel

Die Lösungsmittel wurden mit Ausnahme der deuterierten Lösungsmittel destillativ bei vermindertem Druck gereinigt.

Aceton: Laborbestand

1,2-Dichlorethan: Fa. Fluka, 99.8 %

Dichlormethan: Laborbestand

Diethylether: Laborbestand

Chloroform: Laborbestand

Cyclohexan: Laborbestand

N, N –Dimethylformamid: Fa. Fluka, 99.8 %

Essigester: Laborbestand

Ethanol: Laborbestand

n-Hexan: Laborbestand

Methanol: Laborbestand

Petrolether 30/60: Laborbestand

Piperidin: Fa. Acros, 99 %

Pyridin: Fa. Acros, 99 %

deut. Pyridin: Fa. Deutero, 99.5 %

Tetrachlorkohlenstoff: Fa. Normapur

Tetrahydrofuran: Fa. Acros

Toluol: Laborbestand

deut. Toluol: Fa. Deutero, 99 %

8. Hinweise zum experimentellen Teil

Folgende Lösungsmittel wurden bei Bedarf folgendermaßen getrocknet:

Dichlormethan: über Calciumhydrid zum Rückfluss erhitzt und destilliert

Tetrahydrofuran: über Natrium zum Rückfluss erhitzt und destilliert

Toluol: über Natrium zum Rückfluss erhitzt und destilliert

8.3 Chromatographieadsorbien

Für die Säulenchromatographie wurde Kieselgel der Fa. Merck (Korngröße 0.04-0.063 nm) eingesetzt.

Die DC-Aluminiumfolien (Kieselgel 60 F254) wurden von der Fa. Merck bezogen.

8.4 Verwendete Geräte zur Analytik

8.4.1 Schmelzpunkte

Die angegebenen Schmelzpunkte wurden mit dem Gerät Melting Point B-540 Fa. Büchi bestimmt und unkorrigiert übernommen.

8.4.2 IR-Spektren

Die IR-Spektren wurden mit dem 1600 Series FT-IR-Spektrometer der Fa. Perkin-Elmer unter Verwendung einer Golden-Gate-Diamond-ATR-Einheit A531-G aufgenommen.

Die Abkürzungen w, m und s stehen für die Signalintensität schwach, mittel und stark. Die Abkürzung b symbolisiert ein sehr breites Signal.

8.4.3 NMR-Spektren

Alle NMR-Spektren wurden bei 300 K mit Tetramethylsilan (TMS) als internen Standard gemessen. Bei den Messungen in deut. Toluol wurde das Toluolsignal bei 2.046 ppm ($-CH_3$) als interner Standard verwendet.

Die Abkürzungen s, d, t, q beziehen sich in den 1H -NMR-Spektren auf die Signalformen Singulett, Dublett, Triplett, Quartett und in den ^{13}C -NMR-Spektren auf den Bindungstyp des Kohlenstoffs (primäres, sekundäres, tertiäres, quartäres C-Atom).

¹H-NMR-Spektren:

Bruker AC 200 (200.1 MHz)
Bruker ARX 300 (300.1 MHz)
Bruker DRX 500 (500.1 MHz)
Bruker AV 600 (600.1 MHz)
Bruker Avance 400 (400.1 MHz)

¹³C-NMR-Spektren:

Bruker AC 200 (50.3 MHz)
Bruker ARX 300 (75.5 MHz)
Bruker DRX 500 (125.8 MHz)
Bruker AV 600 (150.9 MHz)

8.4.4 Massenspektren

Die EI- und CI-Massenspektren wurden am Massenspektrometer MAT 8230 (EI, 70 eV) bzw. MAT 8200 (CI, Isobutan) der Fa. Finnigan aufgenommen.

Die ESI-Massenspektren wurden am ESI-Massenspektrometer Esquire-LC der Fa. Bruker-Daltonics gemessen.

8.4.5 Elementaranalysen

Die Elemente Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Schwefel wurden quantitativ mit dem Gerät CHNS-O-Elementaranalysator Euro EA 3000 Series der Fa. Euro Vector am Institut für Anorganische Chemie der Christian-Albrechts-Universität bestimmt.

8.4.6 UV-Vis-Spektren

Die UV-Vis-Spektren wurden mit dem UV-Vis-Spektrometer Lambda 14 der Fa. Perkin-Elmer mit Temperiereinheit (25.0 ± 0.1 °C) der Fa. Büchi aufgenommen. Es wurden Quarzglas-Küvetten mit dem Durchmesser 1 cm verwendet.

8.4.7 UV-Lampen

Für die Belichtungsexperimente wurde eine Quecksilberhochdrucklampe UV-P 250 C der Fa. Panacol-Elosol verwendet. Die verwendeten Bandpassfilter wurden von der Fa. Laser Components kommerziell erworben.

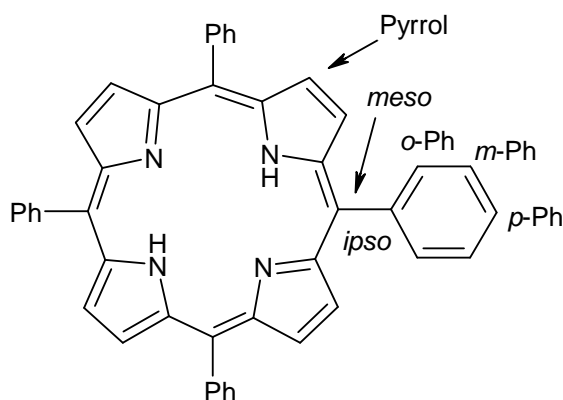
9. Untersuchung von Nickel- und Zinkporphyrinen mit stickstoffhaltigen Liganden

9.1 Durchgeführte Synthesen

9.1.1 Synthese von 5,10,15,20-Tetraphenylporphyrin (**18**)^[59]

150 mL Eisessig und 100 mL Nitrobenzol wurden auf 70 °C erhitzt, bevor 1.40 mL (20.2 mmol) Pyrrol (**15**) und 2.00 mL (19.8 mmol) Benzaldehyd (**19**) langsam addiert wurden.

Nach 3 h Erhitzen auf 130 °C und dreitägigem Stehen bei RT wurde der entstandene Feststoff abgesaugt. Es wurden 647 mg (1.05 mmol, 21 %, Lit^[59]: 20%) eines violetten Feststoffes erhalten.



¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 8.84 (s, 8H, Pyrrol-*H*), 8.22 (dd, J = 7.9 Hz, J = 1.6 Hz, 8H, *o*-Ph-*H*), 7.80-7.72 (m, 12H, *m*-Ph-*H*, *p*-Ph-*H*), -2.77 (s, 2H, *NH*) ppm.

¹³C-NMR (150.9 MHz, CDCl₃): δ = 142.2 (s, *C*-*ipso*), 134.6 (d, *C*-*o*-Ph), 127.8 (d, *C*-*p*-Ph), 126.7 (d, *C*-*m*-Ph), 120.2 (s, *C*-*meso*) ppm.

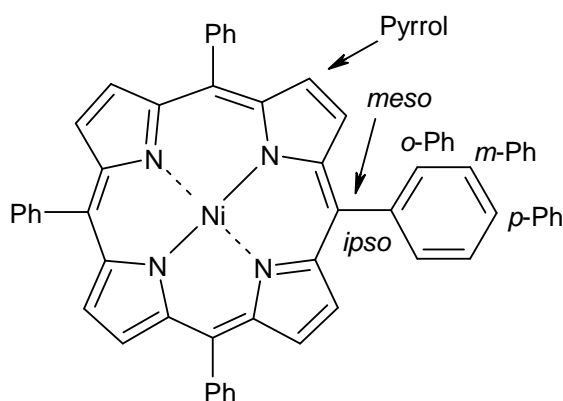
C-Pyrrol und C=N konnten nicht gefunden werden.

9.1.2 Synthese von 5,10,15,20-Tetraphenylzinkporphyrin (**32**)^[60]

645 mg (1.05 mmol) 5,10,15,20-Tetraphenylporphyrin (**18**) wurden in 80 mL Chloroform/Methanol 1:1 gelöst, mit 230 mg (1.05 mmol) Zinkacetat (**31**) versetzt und über Nacht unter Rückfluss erhitzt.

Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde der Rückstand in 80 mL Dichlormethan aufgenommen. Nach zweimaligem Waschen mit 50 mL dest. Wasser wurden die vereinigten wässr. Phasen zweimal mit jeweils 30 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet.

Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde das Rohprodukt aus Chloroform/Methanol 1:1 umkristallisiert und ergab 480 mg (0.708 mmol, 67 %) eines violetten Feststoffes.



IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3050 (w) (C-H-Val. arom.), 1571, 1483, 1438 (m) (C=C-Val.), 791, 694 (s) (C-H-Def.).

MS(EI): m/z (%) = 676 (100) [M]⁺, 598 (14), 338 (25).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 8.95 (s, 8H, Pyrrol-H), 8.22 (dd, J = 7.8 Hz, J = 1.6 Hz, 8H, o-Ph-H), 7.80-7.72 (m, 12H, m-Ph-H, p-Ph-H) ppm.

¹³C-NMR (125.8 MHz, CDCl₃): δ = 150.2 (s, C=N), 142.8 (s, C-*ipso*), 134.4 (d, C-*o-Ph*), 132.0 (d, C-Pyrrol), 127.5 (d, C-*p-Ph*), 126.6 (d, C-*m-Ph*), 121.2 (s, C-*meso*) ppm.

HR-MS: C₄₄H₂₈N₄Zn: gef. 676.16071, ber. 676.16052 (-0.3 ppm).

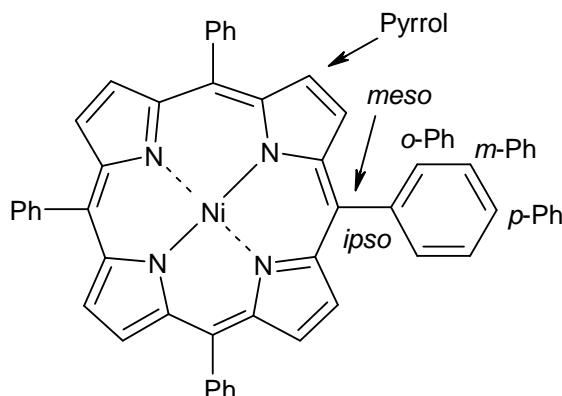
C₄₃¹³CH₂₈N₄Zn: gef. 677.16448, ber. 677.16388 (-0.9 ppm).

9.1.3 Synthese von 5,10,15,20-Tetraphenylnickel(II)porphyrin (**33**)

530 mg (0.860 mmol) 5,10,15,20-Tetraphenylporphyrin (**18**) wurden in 70 mL Toluol gelöst, mit 2.00 g (7.83 mmol) Nickel(II)acetylacetonat (**34**) versetzt und fünf Tage unter Rückfluss erhitzt.

Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde das Rohprodukt chromatographisch an Kieselgel (Chloroform, $R_f = 0.92$) gereinigt.

Man erhielt 490 mg (0.730 mmol, 85 %) eines violetten Feststoffes.



IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3038, 3019 (w) (C-H-Val. arom.), 1437 (w) (C=C-Val.), 789, 693 (s) (C-H-Def.).

MS(EI): m/z (%) = 670 (100) $[\text{M}]^+$, 335 (13), 125 (11), 97 (24).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ = 8.74 (s, 8H, Pyrrol-*H*), 8.03-8.00 (m, 8H, *o*-Ph-*H*), 7.72-7.66 (m, 12H, *m*-Ph-*H*, *p*-Ph-*H*) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (150.9 MHz, CDCl_3): δ = 142.6 (s, C-N), 140.9 (s, C-*ipso*), 133.7 (d, C-*o*-Ph), 132.2 (d, C-Pyrrol), 127.7 (d, C-*p*-Ph), 126.9 (d, C-*m*-Ph), 118.9 (s, C-*meso*) ppm.

Elementaranalyse: $\text{C}_{44}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{Ni}$ (670.17), ber. C 78.71, H 4.20, N 8.34, gef. C 78.31, H 4.27, N 8.31 %.

HR-MS: $\text{C}_{44}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{Ni}$: gef. 670.16807, ber. 670.16675 (-2.0 ppm)

$\text{C}_{43}^{13}\text{CH}_{28}\text{N}_4\text{Ni}$: gef. 671.16985, ber. 671.17010 (0.4 ppm).

9.1.4 Synthese von 5,10,15,20-Tetrakis(pentafluorphenyl)porphyrin (**35**)^[61]

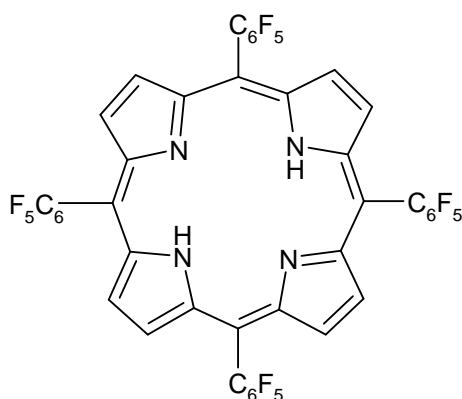
0.700 mL (10.1 mmol) Pyrrol (**15**) und 1.20 mL (9.72 mmol) Pentafluorbenzaldehyd (**36**) wurden in 400 mL trockenem Dichlormethan gelöst.

Nach Zugabe von 0.150 mL (1.19 mmol) Bortrifluorid-diethyletherat (**22**) wurde 40 h auf 37 °C erhitzt.

Nach Zugabe von 1.90 g (7.73 mmol) *p*-Chloranil (**20**) wurde erneut 3 h auf 37 °C erhitzt.

Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt, und der Rückstand wurde chromatographisch an Kieselgel (Chloroform/Hexan 2:3, $R_f = 0.47$) gereinigt.

Es wurden 343 mg (0.352 mmol, 14 %, Lit^[153]: 25 %) eines violetten Feststoffes erhalten.



IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3315 (w) (N-H-Val.), 3096 (w) (C-H-Val. arom.), 1481 (s) (C=C-Val.), 983, 916, 804, 753, 722 (s) (C-H-Def.).

MS (ESI): m/z (%) = 975 (100) [M+H]⁺.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 8.92 (s, 8H, Pyrrol-*H*), -2.92 (s, 2H, *NH*) ppm.

Im ¹³C-NMR konnten die Signale aufgrund der geringen Intensität und der Breite nicht gefunden und zugeordnet werden.

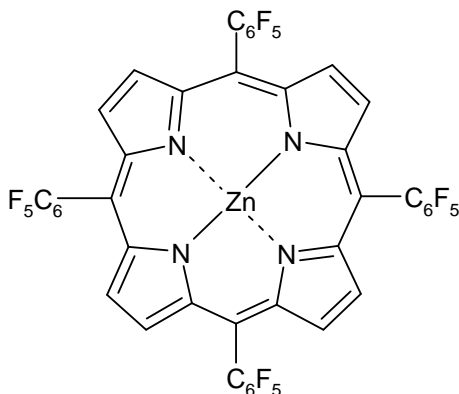
Elementaranalyse: C₄₄H₁₀F₂₀N₄ (974.58), ber. C 54.23, H 1.03, N 5.75, gef. C 53.89, H 1.24, N 5.58 %.

9.1.5 Synthese von 5,10,15,20-Tetrakis(pentafluorphenyl)zinkporphyrin (37)

120 mg ($1.23 \cdot 10^{-4}$ mol) 5,10,15,20-Tetrakis(pentafluorphenyl)porphyrin (35) wurden mit 205 mg ($9.34 \cdot 10^{-4}$ mol) Zinkacetatdihydrat (31) und 50 mL Toluol über Nacht unter Rückfluss erhitzt.

Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde der Rückstand chromatographisch an Kieselgel (Chloroform, $R_f = 0.91$) gereinigt.

Es wurden 90.0 mg ($8.67 \cdot 10^{-5}$ mol, 70 %) eines violetten Feststoffes erhalten.



IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3100 (w) (C-H-Val. arom.), 1648 (w), 1478 (s) (C=C-Val.), 981, 934, 756 (s) (C-H-Def.).

MS (EI): m/z (%) = 1038 (100) $[\text{M}]^+$, 519 (28) $[\text{M}]^{2+}$.

MS (CI): m/z (%) = 1039 (100) $[\text{M}+\text{H}]^+$, 270 (53), 201 (22), 113 (25).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.99$ (s, 8H, Pyrrol-*H*) ppm.

Im $^{13}\text{C-NMR}$ konnten die Signale aufgrund der geringen Intensität und der Breite nicht gefunden und zugeordnet werden.

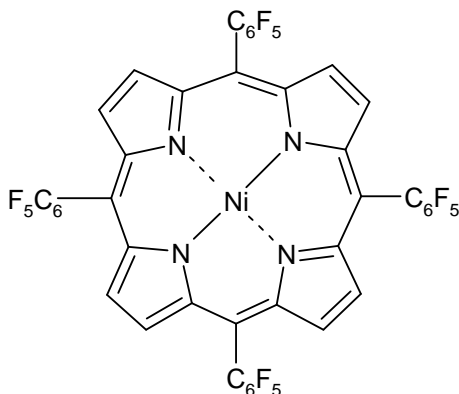
Elementaranalyse: $\text{C}_{44}\text{H}_8\text{F}_{20}\text{N}_4\text{Zn}$ (1037.97), ber. C 50.92, H 0.78, N 5.40, gef. C 50.98, H 1.08, N 5.26 %.

9.1.6 Synthese von 5,10,15,20-Tetrakis(pentafluorphenyl)nickel(II)porphyrin (**38**)

520 mg (0.536 mmol) 5,10,15,20-Tetrakis(pentafluorphenyl)porphyrin (**35**) wurden mit 3.50 g (13.7 mmol) Nickel(II)acetylacetonat (**34**) und 150 mL Toluol fünf Tage unter Rückfluss erhitzt.

Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde der Rückstand chromatographisch an Kieselgel (Dichlormethan, $R_f = 0.89$) gereinigt.

Es wurden 497 mg (0.482 mmol, 90 %) eines violetten Feststoffes erhalten.



IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 1649 (w), 1514, 1493 (s) (C=C-Val.), 1064 (m) (C-F-Val.), 991, 941 (s) (C-H-Def.).

MS (MALDI, CCA/Aceton, KP_0-2kDa.pa): $m/z = 1030 [M]^+$, 970, 877, 861, 758, 685.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.79$ (s, 8H, Pyrrol-*H*) ppm.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, Toluol- d_8): $\delta = 8.60$ (s, 8H, Pyrrol-*H*) ppm.

Im $^{13}\text{C-NMR}$ konnten die Signale aufgrund der geringen Intensität und der Breite nicht gefunden und zugeordnet werden.

Elementaranalyse: $\text{C}_{44}\text{H}_8\text{F}_{20}\text{N}_4\text{Ni}$ (1031.3), ber. C 51.25, H 0.78, N 5.43, gef. C 51.21, H 0.84, N 5.25 %.

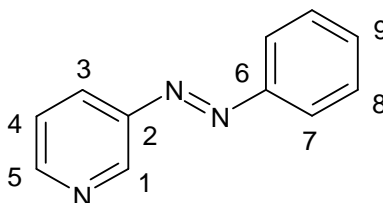
10. Freie Liganden auf Azopyridinbasis

10.1 Durchgeführte Synthesen

10.1.1 Synthese von 3-(Phenylazo)pyridin (**50**)^[100]

2.00 g (21.2 mmol) 3-Aminopyridin (**54**), 57.0 mL (156 mmol) einer 25 proz. wässr. Tetramethylammoniumhydroxidlösung und 25 mL Pyridin wurden auf 80 °C erhitzt. Innerhalb von 45 Min wurden 3.00 g (28.0 mmol) Nitrosobenzol (**55**), gelöst in 50 mL Pyridin, zugegeben. Nach 30 Min wurde die Lösung abgekühlt, einmal mit 100 mL und dreimal mit jeweils 50 mL Toluol extrahiert.

Die vereinigten org. Extrakte wurden über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt, und das Rohprodukt wurde chromatographisch an Kieselgel (Cyclohexan/Essigester 1:1, $R_f = 0.56$) gereinigt. Es wurden 3.44 g (18.8 mmol, 89 %, Lit.^[100] 50 %) eines orange farbigen Feststoffes erhalten.



Smp: 52.3 °C (Lit.^[100] 52-53 °C).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3058 (w) (C-H-Val. arom.), 1585 (m), 1566, 1458 (w), 1414 (m) (C=C-Val.), 812, 764, 687 (s) (C-H-Def.).

MS (EI): m/z (%) = 183 (50) [M]⁺, 105 (39) [M-Pyr]⁺, 77 (100) [Ph]⁺.

MS (CI): m/z (%) = 184 (100) [M+H]⁺.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 9.20 (d, $J = 2.2$ Hz, 1H, 1-*H*), 8.70 (dd, $J = 4.7$ Hz, $J = 1.6$ Hz, 1H, 5-*H*), 8.14 (ddd, $J = 8.1$ Hz, $J = 1.8$ Hz, $J = 2.0$ Hz, 1H, 3-*H*), 7.97-7.92 (m, 2H, 7-*H*), 7.57-7.48 (m, 3H, 8-*H*, 9-*H*), 7.44 (dd, $J = 8.1$ Hz, $J = 4.7$ Hz, 1H, 4-*H*) ppm.

¹³C-NMR (125.8 MHz, CDCl₃): δ = 152.5 (s, C-6), 151.7 (d, C-5), 147.8 (s, C-2), 147.4 (d, C-1), 131.7 (d, C-9), 129.2 (d, C-8), 126.9 (d, C-3), 123.9 (d, C-4), 123.1 (d, C-7) ppm.

10. Freie Liganden auf Azopyridinbasis

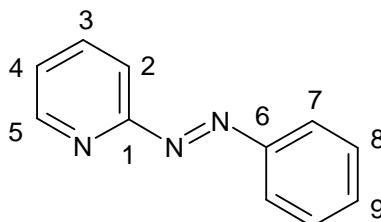
Elementaranalyse: C₁₁H₉N₃ (183.23), ber. C 72.11, H 4.95, N 22.95, gef. C 72.25, H 4.98, N 23.12 %.

10.1.2 Synthese von 2-(Phenylazo)pyridin (49)^[100]

2.00 g (21.2 mmol) 2-Aminopyridin (**56**), 57.0 mL (156 mmol) einer 25 proz. wässr. Tetramethylammoniumhydroxidlösung und 25 mL Pyridin wurden auf 80 °C erhitzt. Innerhalb von 45 Min wurden 3.00 g (28.0 mmol) Nitrosobenzol (**55**), gelöst in 50 mL Pyridin, zugetropft. Nach 30 Min wurde die Lösung abgekühlt, einmal mit 100 mL und dreimal mit 50 mL Toluol extrahiert.

Die vereinigten org. Extrakte wurden über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt, und das Rohprodukt wurde chromatographisch an Kieselgel (Cyclohexan/Essigester 2:1, R_f = 0.41) gereinigt.

Es wurden 1.82 g (9.93 mmol, 47 %, Lit.^[100] 38 %) eines roten Feststoffes erhalten.



Smp: 31.5 °C (Lit.^[100] 32-33 °C).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3048 (w) (C-H-Val. arom.), 1579 (m), 1491 (w), 1420 (m) (C=C-Val.), 790, 736, 686 (s) (C-H-Def.).

MS (EI): m/z (%) = 183 (3) [M]⁺, 155 (55) [M-N₂]⁺, 105 (20) [M-Pyr]⁺, 77 (100) [Ph]⁺.

MS (CI): m/z (%) = 184 (100) [M+H]⁺, 155 (5) [M-N₂]⁺.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 8.80 (ddd, *J* = 4.7 Hz, *J* = 1.9 Hz, *J* = 0.8 Hz, 1H, 5-*H*), 8.08-8.04 (m, 2H, 7-*H*), 7.90 (ddd, *J* = 7.9 Hz, *J* = 7.4 Hz, *J* = 1.8 Hz, 1H, 3-*H*), 7.8 (ddd, *J* = 7.9 Hz, *J* = 1.0 Hz, *J* = 1.0 Hz, 1H, 2-*H*), 7.56-7.50 (m, 3H, 8-*H*, 9-*H*), 7.40 (ddd, *J* = 7.3 Hz, *J* = 4.8 Hz, *J* = 1.2 Hz, 1H, 4-*H*) ppm.

¹³C-NMR (125.8 MHz, CDCl₃): δ = 162.9 (s, C-1), 152.4 (s, C-6), 149.5 (d, C-5), 138.3 (d, C-3), 132.1 (d, C-9), 129.1 (d, C-8), 125.2 (d, C-4), 123.6 (d, C-7), 115.6 (d, C-2) ppm.

10. Freie Liganden auf Azopyridinbasis

Elementaranalyse: C₁₁H₉N₃ (183.23), ber. C 72.11, H 4.95, N 22.95, gef. C 72.02, H 4.97, N 22.93 %.

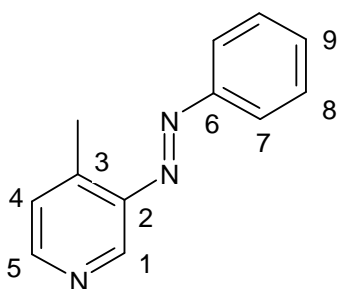
10.1.3 Synthese von 4-Methyl-3-(phenylazo)pyridin (53)

2.29 g (21.2 mmol) 3-Amino-4-methylpyridin (**57**), 57.0 mL (156 mmol) einer 25 proz. wässr. Tetramethylammoniumhydroxidlösung und 25 mL Pyridin wurden auf 80 °C erhitzt.

Innerhalb von 45 Min wurden 3.00 g (28.0 mmol) Nitrosobenzol (**55**), gelöst in 50 mL Pyridin, zugetropft. Nach 30 Min wurde die Lösung abgekühlt, einmal mit 100 mL und dreimal mit je 50 mL Toluol extrahiert.

Die vereinigten org. Extrakte wurden über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt, und das Rohprodukt wurde chromatographisch an Kieselgel (Cyclohexan/Essigester1:1, R_f = 0.58) gereinigt.

Es wurden 146 mg (0.740 mmol, 3 %) eines roten Feststoffes erhalten.



Smp: 62.8 °C.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3039 (w) (C-H-Val. arom.), 2960, 2921 (w) (C-H-Val. aliph.), 1593, 1466, 1441 (m) (C=C-Val.), 833, 769, 726, 688 (s) (C-H-Def.).

MS (EI): m/z (%) = 197 (49) [M]⁺, 120 (3) [M-Ph]⁺, 105 (25) [PhN₂]⁺, 92 (45) [M-PhN₂]⁺, 77 (100) [Ph]⁺.

MS (CI): m/z (%) = 198 (100) [M+H]⁺.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 8.73 (s, 1H, 1-H), 8.51 (d, *J* = 5.0 Hz, 1H, 5-H), 7.93 (dd, *J* = 8.2 Hz, *J* = 1.6 Hz, 2H, 7-H), 7.55-7.48 (m, 3H, 8-H, 9-H), 7.26 (d, *J* = 5.0 Hz, 1H, 4-H), 2.70 (s, 3H, CH₃) ppm.

10. Freie Liganden auf Azopyridinbasis

^{13}C -NMR (150.9 MHz, CDCl_3): $\delta = 152.8$ (s, C-6), 150.8 (d, C-5), 146.5 (s, C-2), 145.2 (s, C-3), 138.0 (d, C-1), 131.5 (d, C-9), 129.1 (d, C-8), 125.9 (d, C-4), 123.1 (d, C-7), 17.1 (q, CH_3) ppm.

Elementaranalyse: $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{N}_3$ (197.26), ber. C 73.07, H 5.62, N 21.30, gef. C 73.39, H 5.85, N 21.19 %.

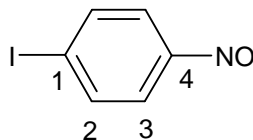
10.1.4 Synthese von 1-Iod-4-nitrosobenzol (61)^[102]

6.72 g (27.0 mmol) 1-Iod-4-nitrobenzol (**63**) und 2.00 g (37.4 mmol) Ammoniumchlorid wurden in 50 mL Aceton suspendiert.

Nach langsamer Zugabe von 5.00 g (7.65 mmol) Zink wurde die Mischung im Eis/Kochsalzbad abgekühlt, und 10 mL dest. Wasser wurden langsam addiert.

Nach beendeter Zugabe wurde die Mischung auf 150 mL Eiswasser gegeben und filtriert. Zum Filtrat wurden 3.00 g (18.5 mmol) Eisen(III)chlorid in 10 mL dest. Wasser unter Rühren addiert.

Nach 5 Min wurde der entstandene Niederschlag abfiltriert. Der Feststoff wurde getrocknet und chromatographisch an Kieselgel (Cyclohexan/Essigester 3:1, $R_f = 0.72$) gereinigt. Es wurden 733 mg (3.15 mmol, 12 %) eines grünen Feststoffes erhalten.



Smp: 101.5 °C (Lit: ^[102] 102-103 °C).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 1637, 1578 (m) (C=C-Val.), 1484 (s) (C=C-Val., N=O-Val.), 1115 (s) (C-I-Val.), 824 (s) (C-H-Def.).

MS (EI): m/z (%) = 233 (74) $[\text{M}]^+$, 203 (74) $[\text{M}-\text{NO}]^+$, 127 (13) $[\text{I}]^+$, 76 (100) $[\text{C}_6\text{H}_4]^+$.

MS (CI): m/z (%) = 234 (24) $[\text{M}+\text{H}]^+$, 220 (58), 135 (31), 69 (100).

^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.04$ (d, $J = 8.7$ Hz, 2H, 2-*H*), 7.60 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H, 3-*H*) ppm.

^{13}C -NMR (125.8 MHz, CDCl_3): $\delta = 164.2$ (s, C-4), 138.8 (d, C-2), 121.9 (d, C-3), 105.5 (s, C-4) ppm.

10. Freie Liganden auf Azopyridinbasis

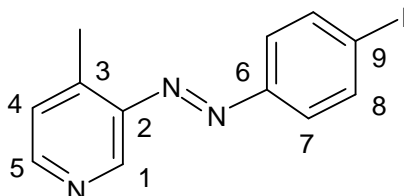
Elementaranalyse: C₆H₄INO (233.01), ber. C 30.93, H 1.73, N 6.01, gef. C 31.38, H 1.66, N 6.01 %.

10.1.5 Synthese von 3-(4-Iod-phenylazo)-4-methylpyridin (62)

250 mg (2.31 mmol) 3-Amino-4-methylpyridin (**57**), 550 mg (2.36 mmol) 1-Iod-4-nitrosobenzol (**61**), 40 mL Pyridin und 1.00 g (25.0 mmol) Natriumhydroxid in 5 mL Wasser wurden 6 h bei RT gerührt.

Nach Zusatz von 20 mL Wasser wurde viermal mit jeweils 20 mL Toluol extrahiert. Die vereinigten org. Extrakte wurden über Magnesiumsulfat getrocknet, und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt.

Das Rohprodukt wurde chromatographisch an Kieselgel (Cyclohexan/Essigester 1:1, R_f = 0.47) gereinigt. Es wurden 219 mg (0.678 mmol, 29 %) eines roten Feststoffes erhalten.



Smp: 121.2 °C.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3056, 3031 (w) (C-H-Val. arom.), 2963, 2926, 2852 (w) (C-H-Val. aliph.), 1592, 1578, 1560 (m) (C=C-Val.), 1052, 1006 (m) (C-I-Val.), 830 (s) (C-H-Def.).

MS (EI): m/z (%) = 323 (93) [M]⁺, 231 (67) [IPhN₂]⁺, 203 (100) [IPh]⁺, 196 (15) [M-I]⁺, 120 (13) [M-IPh]⁺, 92 (64) [M-IPhN₂]⁺.

MS (CI): m/z (%) = 324 (100) [M+H]⁺, 231 (4) [IPhN₂]⁺, 92 (3) [M-IPhN₂]⁺.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 8.73 (s, 1H, 1-H), 8.52 (d, J = 5.0 Hz, 1H, 5-H), 7.89 (d, J = 8.7 Hz, 2H, 8-H), 7.66 (d, J = 8.7 Hz, 2H, 7-H), 7.28 (d, J = 5.0 Hz, 1H, 4-H), 2.70 (s, 3H, CH₃) ppm.

¹³C-NMR (125.8 MHz, CDCl₃): δ = 152.1 (s, C-6), 151.0 (d, C-5), 146.3 (s, C-2), 145.6 (s, C-3), 138.5 (d, C-8), 137.9 (d, C-1), 126.1 (d, C-4), 124.7 (d, C-7), 98.5 (s, C-9), 17.2 (q, CH₃) ppm.

10. Freie Liganden auf Azopyridinbasis

HR-MS: C₁₂H₁₀IN₃: gef. 322.99195, ber. 322.99194 (0 ppm).

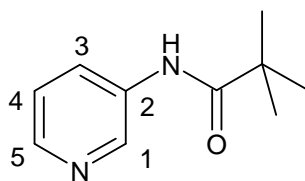
C₁₁¹³CH₁₀IN₃: gef. 323.99514, ber. 323.99530 (0.5 ppm).

10.1.6 Synthese von 2,2-Dimethyl-N-(3-pyridinyl)propanamid (68)^[103]

5.00 mL (40.6 mmol) Pivalinsäurechlorid (**67**) wurden in 8 mL Dichlormethan gelöst und unter Eiskühlung zu einer Lösung von 3.47 g (36.9 mmol) 3-Aminopyridin (**54**) und 5.80 mL (41.8 mmol) Triethylamin in 55 mL Dichlormethan tropfenweise addiert. Nach 15 min. Rühren im Eisbad wurde der Ansatz 2 h bei RT gerührt, bevor er auf 200 mL Eiswasser gegeben wurde.

Die org. Phase wurde mit 50 mL 2 N Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet.

Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde der Rückstand aus Essigester umkristallisiert und ergab 2.80 g (15.7 mmol, 43 %, Lit.^[103] 73 %) eines kristallinen, weißen Feststoffes.



Smp.: 129.6 °C (Lit.^[103] 128-131 °C).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3231, 3174 (m) (N-H-Val.), 3113, 3046 (m) (C-H-Val. arom.), 2970 (s) (C-H-Val. aliph.), 1679 (s) (C=O-Val.), 1585 (s) (N-H-Def.), 1540, 1476, 1422 (s) (C=C-Val.), 805, 705 (m) (C-H-Def.).

MS (EI): m/z (%) = 178 (100) [M]⁺, 163 (1) [M-CH₃]⁺, 121 (5) [M-tBu]⁺.

MS (CI): m/z (%) = 179 (100) [M+H]⁺.

¹H-NMR (600 MHz, DMSO-d₆): δ = 9.38 (s, 1H, NH), 8.80 (dd, *J* = 2.6 Hz, *J* = 0.8 Hz, 1H, 1-*H*), 8.25 (dd, *J* = 4.7 Hz, *J* = 1.5 Hz, 1H, 5-*H*), 8.05 (ddd, *J* = 8.3 Hz, *J* = 2.6 Hz, *J* = 1.5 Hz, 1H, 3-*H*), 7.32 (ddd, *J* = 8.3 Hz, *J* = 4.7 Hz, *J* = 0.8 Hz, 1H, 4-*H*), 1.24 (s, 9H, CH₃) ppm.

¹³C-NMR (150.9 MHz, DMSO-d₆): δ = 176.9 (s, C=O), 154.0 (d, C-5), 141.9 (d, C-1), 135.9 (s, C-2), 127.1 (d, C-3), 123.2 (d, C-4), 39.7 (s, C(CH₃)₃), 27.1 (q, CH₃) ppm.

10. Freie Liganden auf Azopyridinbasis

Elementaranalyse: C₁₀H₁₄N₂O (178.26), ber. C 67.39, H 7.92, N 15.72, gef. C 67.39, H 8.40, N 15.73 %.

10.1.7 Synthese von 2,2-Dimethyl-N-(4-iod-3-pyridinyl)propanamid (69)^[104]

4.00 g (22.5 mmol) 2,2-Dimethyl-N-(3-pyridinyl)propanamid (**68**) wurden in 140 mL trockenem Tetrahydrofuran und 8.40 mL (56.3 mmol) N, N, N', N'-Tetramethylethylen-diamin unter Stickstoffatmosphäre gelöst.

Bei -78 °C wurde die Lösung langsam mit 35.0 mL (56.0 mmol) einer 1.6 M Lösung von *n*-Butyllithium (**71**) in *n*-Hexan versetzt und 15 Min gerührt.

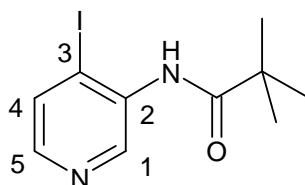
Nach 2 h Rühren bei -10 °C wurde erneut auf -78 °C gekühlt. Eine Lösung von 14.3 g (56.3 mmol) Iod in 45 mL trockenem Tetrahydrofuran wurde langsam addiert und für weitere 2 h bei -78 °C gerührt.

Der Ansatz wurde bei 0 °C vorsichtig hydrolysiert. Überschüssiges Iod wurde mit Natriumthiosulfat reduziert.

Nach Dekantieren wurde die Lösung viermal mit je 50 mL Chloroform extrahiert.

Die vereinigten org. Extrakte wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und i. Vak. vom Lösungsmittel befreit.

Der Rückstand wurde chromatographisch an Kieselgel (Essigester, R_f = 0.38) gereinigt und ergab 2.86 g (9.40 mmol, 42 %, Lit.^[104] 70 %) eines gelblichen Feststoffes.



Smp: 119.7 °C (Lit.^[104] 126-127 °C).

MS (EI): m/z (%) = 304 (100) [M]⁺, 247 (4) [M-*t*Bu]⁺, 220 (89) [M+H-CO*t*Bu]⁺, 177 (66) [M-I]⁺, 120 (3) [M-I-*t*Bu]⁺.

MS (CI): m/z (%) = 305 (100) [M+H]⁺, 220 (5) [M+H-CO*t*Bu]⁺, 177 (10) [M-I]⁺.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3441, 3264 (m) (N-H-Val.), 3064 (w) (C-H-Val. arom.), 2960 (m) (C-H-Val. aliph.), 1650 (s) (C=O-Val.), 1559 (m) (N-H-Def.), 1499, 1458 (s) (C=C-Val.), 1386 (m) (C-H-Def. von C(CH₃)₃), 1168 (m), 1057 (w) (C-I-Val. arom.), 820, 656 (w) (C-H-Def.).

10. Freie Liganden auf Azopyridinbasis

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 9.35$ (s, 1H, 1-*H*), 7.97 (d, $J = 5.1$ Hz, 1H, 5-*H*), 7.72 (d, $J = 5.1$, 1H, 4-*H*), 7.65 (s, 1H, *NH*), 1.39 (s, 9H, CH_3) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, CDCl_3): $\delta = 176.6$ (s, C=O), 145.4 (d, C-5), 143.3 (d, C-1), 135.9 (s, C-2), 133.5 (d, C-4), 101.0 (s, C-3), 40.1 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 27.6 (q, CH_3) ppm.

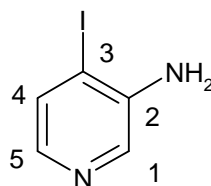
10.1.8 Synthese von 3-Amino-4-iodpyridin (**70**)^[105]

1.90 g (6.25 mmol) 2,2-Dimethyl-N-(4-iod-3-pyridinyl)propanamid (**69**) wurden mit 63 mL 24 proz. Schwefelsäure versetzt und 1 h unter Rückfluss erhitzt.

Nach Abkühlen auf RT wurde die Lösung mit 4 N Natronlauge und 4 N Natriumhydrogencarbonatlösung neutralisiert.

Die wässr. Lösung wurde dreimal mit je 30 mL Chloroform extrahiert. Die vereinigten org. Extrakte wurden über Natriumsulfat getrocknet und i. Vak. vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde chromatographisch an Kieselgel (Essigester, $R_f = 0.31$) gereinigt.

Es wurden 1.10 g (5.00 mmol, 80 %, Lit.^[105] 85 %) eines weißen Feststoffes erhalten.



Smp: 61.5 °C (Lit.^[105] 50-51 °C).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3400, 3267 (m) (N-H-Val.), 3133 (m) (C-H-Val. arom.), 1622, 1550 (s) (N-H-Def.), 1476, 1411 (s) (C=C-Val.), 1052 (w) (C-I-Val. arom.), 803, 658 (s) (C-H-Def.).

MS (EI): m/z (%) = 220 (100) $[\text{M}]^+$.

MS (CI): m/z (%) = 221 (100) $[\text{M}+\text{H}]^+$.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.03$ (s, 1H, 1-*H*), 7.60 (d, $J = 5.1$ Hz, 1H, 5-*H*), 7.56 (d, $J = 5.1$ Hz, 1H, 4-*H*), 4.12 (s, 2H, NH_2) ppm.

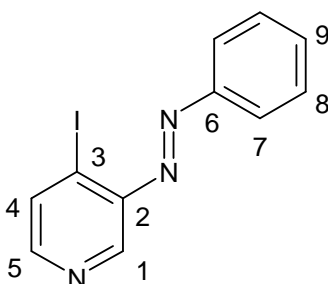
$^{13}\text{C-NMR}$ (150.9 MHz, CDCl_3): $\delta = 144.0$ (s, C-2), 139.8 (d, C-5), 136.1 (d, C-1), 133.4 (d, C-4), 93.3 (s, C-3) ppm.

10.1.9 Synthese von 4-Iod-3-(phenylazo)pyridin (**65**)

1.00 g (4.55 mmol) 3-Amino-4-iodpyridin (**70**) und 490 mg (4.55 mmol) Nitrosobenzol (**55**) wurden in 12 mL Pyridin und 8 mL 10 N Natronlauge gelöst und über Nacht bei RT gerührt.

Nach Zusatz von 30 mL Wasser wurde die Lösung viermal mit je 40 mL Toluol extrahiert. Die vereinigten org. Extrakte wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und i. Vak. vom Lösungsmittel befreit.

Der Rückstand wurde chromatographisch an Kieselgel (Essigester, $R_f = 0.59$) gereinigt. Es wurden 900 mg (2.92 mmol, 64 %) eines roten Feststoffes erhalten.



Smp: 86.1 °C.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3037 (m) (C-H-Val. arom.), 1544, 1411 (s) (C=C-Val.), 1051 (w) (C-I-Val. arom.), 818 (w), 770, 720, 682 (s) (C-H-Def.).

MS (EI): m/z (%) = 309 (88) [M]⁺, 204 (24) [M-PhN₂]⁺, 105 (100) [PhN₂]⁺.

MS (CI): m/z (%) = 310 (100) [M+H]⁺, 184 (3) [M-I+H]⁺, 105 (7) [PhN₂]⁺.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 8.65 (s, 1H, 1-H), 8.21 (d, $J = 5.2$ Hz, 1H, 5-H), 8.00 (dd, $J = 7.9$ Hz, $J = 1.8$ Hz, 2H, 7-H), 7.96 (d, $J = 5.2$ Hz, 1H, 4-H), 7.56-7.51 (m, 3H, 8-H, 9-H) ppm.

¹³C-NMR (150.9 MHz, CDCl₃): δ = 152.3 (s, C-2), 150.9 (d, C-5), 147.4 (s, C-6), 138.7 (d, C-1), 134.6 (d, C-4), 132.2 (d, C-9), 129.3 (d, C-8), 123.7 (d, C-7), 111.5 (s, C-3) ppm.

Elementaranalyse: C₁₁H₈IN₃ (309.12), ber. C 42.74, H 2.61, N 13.59, exp. C 43.08, H 2.62, N 13.87 %.

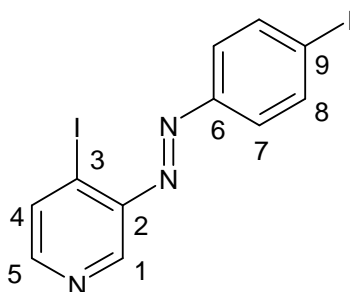
10. Freie Liganden auf Azopyridinbasis

10.1.10 Synthese von 4-Iod-3-(4-iod-phenylazo)pyridin (**66**)

614 mg (2.79 mmol) 3-Amino-4-iodpyridin (**70**) und 650 mg (2.79 mmol) 1-Iod-4-nitrosobenzol (**61**) wurden in 7 mL Pyridin und 5 mL 10 N Natronlauge gelöst und über Nacht bei RT gerührt.

Nach Zusatz von 20 mL Wasser wurde die Lösung dreimal mit je 20 mL Toluol extrahiert. Die vereinigten org. Extrakte wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und i. Vak. vom Lösungsmittel befreit.

Der Rückstand wurde chromatographisch an Kieselgel (Cyclohexan/Essigester 1:1, $R_f = 0.7$) gereinigt. Es wurden 730 mg (1.68 mmol, 60 %) eines roten Feststoffes erhalten.



Smp: 133.1 °C.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3067, 3037 (w) (C-H-Val.), 1547 (s), 1474, 1388 (m) (C=C-Val.), 1048, 997 (m) (C-I-Val.), 833 (s) (C-H-Def.).

MS (EI): m/z (%) = 435 (78) [M]⁺, 231 (90) [IPhN₂]⁺, 203 (100) [IPh]⁺.

MS (CI): m/z (%) = 436 (100) [M+H]⁺, 309 (18) [M+H-I]⁺.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 8.64 (d, $J = 0.5$ Hz, 1H, 1-*H*), 8.23 (d, $J = 5.2$ Hz, 1H, 5-*H*), 7.97 (dd, $J = 5.2$ Hz, $J = 0.6$ Hz, 1H, 4-*H*), 7.90 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H, 8-*H*), 7.71 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H, 7-*H*) ppm.

¹³C-NMR (150.9 MHz, CDCl₃): δ = 151.6 (s, C-6), 151.2 (d, C-5), 147.3 (s, C-2), 138.7 (d, C-8), 138.6 (d, C-1), 134.8 (d, C-4), 125.1 (d, C-7), 111.8 (s, C-3), 99.5 (s, C-9) ppm.

Elementaranalyse: C₁₁H₇I₂N₃ (435.01), ber. C 30.37, H 1.62, N 9.66, gef. C 30.55, H 1.55, N 9.61 %.

10. Freie Liganden auf Azopyridinbasis

10.1.11 Synthese von 2,2-Dimethyl-N-(4-(9-boran-bicyclo[3.3.1]nonan-9-yl)-3-pyridin-yl)-propanamid (**76**)^[107]

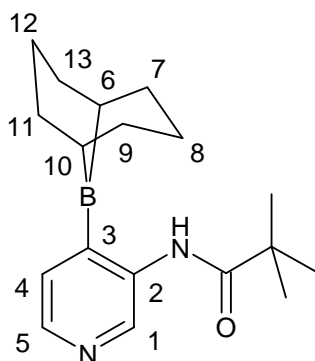
4.00 g (22.4 mmol) 2,2-Dimethyl-N-(3-pyridinyl)propanamid (**68**) wurden in 100 mL trockenem Diethylether und 8.10 mL (56.9 mmol) N, N, N', N'-Tetramethylethylendiamin unter Stickstoffatmosphäre gelöst und auf -78 °C abgekühlt.

33.7 ml (56.9 mmol) einer 1.6 M Lösung von *n*-Butyllithium (**71**) in *n*-Hexan wurden langsam addiert.

Nach 15 Min. Rühren bei -78 °C und wurde weitere 2 h bei -10 °C gerührt, bevor bei -78 °C 54.0 mL (53.9 mmol) einer 1.0 M Lösung von 9-Methoxy-9-BBN (**79**) in *n*-Hexan zugetropft wurden.

Es wurde 30 Min bei -78 °C und 1 h bei -10 °C gerührt, bevor der Ansatz bei 0 °C mit 6 M Salzsäure hydrolysiert und 1 h bei RT gerührt wurde.

Die wässr. Phase wurde abgetrennt und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Umkristallisieren aus Ethanol ergab 1.50 g (5.03 mmol, 23 %, Lit:^[107] 66-71 %) eines gelben Feststoffes.



Smp.: 248.7 °C (Lit:^[107] >260 °C).

MS (EI): m/z (%) = 298 (100) $[M]^+$, 213 (66) $[M-COtBu]^+$, 189 (48) $[M-C_8H_{13}]^+$.

MS (CI): m/z (%) = 189 (5) $[M-C_8H_{13}]^+$, 179 (7) $[M-BC_8H_{13}]^+$.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3422, 3196 (m) (N-H-Val.), 3153 (m) (C-H-Val. arom.), 2920, 2841 (s) (C-H-Val. aliph.), 1612 (m) (C=O-Val.), 1576 (m) (N-H-Def.), 1518, 1470 (m) (C=C-Val.), 960, 887, 826, 739 (w) (C-H-Def.).

¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 11.19 (s, 1H, NH), 8.29 (s, 1H, 1-*H*), 8.18 (d, J = 4.8 Hz, 1H, 5-*H*), 7.43 (d, J = 4.8 Hz, 1H, 4-*H*), 2.03-1.84 (m, 6H, CH₂), 1.70-1.49 (m, 6H, CH₂), 1.35 (s, 9H, CH₃), 0.71 (s, 2H, CH) ppm.

10. Freie Liganden auf Azopyridinbasis

^{13}C -NMR (150.9 MHz, DMSO- d_6): δ = 178.8 (s, C=O), 150.3 (s, C-3), 145.5 (d, C-5), 136.9 (d, C-1), 134.6 (s, C-2), 126.7 (d, C-4), 38.6 (s, C(CH $_3$) $_3$), 30.7 (t, C-7*, C-9*), 30.4 (t, C-11*, C-13*), 26.7 (q, CH $_3$), 25.1 (d, C-6, C-10), 24.4 (t, C-8**), 24.0 (t, C-12**) ppm.

* Diese C-Atome können vertauscht werden.

** Diese C-Atome können vertauscht werden.

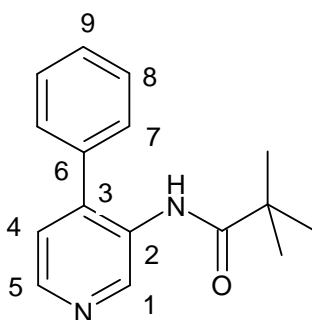
10.1.12 Synthese von 2,2-Dimethyl-N-(4-phenyl-3-pyridinyl)propanamid (**77**)^[107]

0.570 mL (5.03 mmol) Iodbenzol (**188**) wurden zu einer Mischung aus 10.0 mL 2 M Kaliumcarbonatlösung, 5.00 mL Ethanol und 50 mL Toluol unter Stickstoffatmosphäre addiert.

Nach 30 min. Rühren wurden 1.50 g (5.03 mmol) 2,2-Dimethyl-N-(4-(9-bora-bicyclo[3.3.1]nonan-9-yl)-3-pyridinyl)propanamid (**76**) und 174 mg (0.150 mmol) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) (**83**) addiert und 68 h unter Rückfluss erhitzt.

Nach dem Abkühlen wurde der entstandene Feststoff abfiltriert. Das Filtrat wurde dreimal mit je 30.0 mL Toluol extrahiert. Die vereinigten org. Extrakte wurden über Natriumsulfat getrocknet und i. Vak. vom Lösungsmittel befreit.

Das Rohprodukt wurde chromatographisch an Kieselgel (Essigester, R_f = 0.41) gereinigt und ergab 90.0 mg (0.350 mmol, 7 %, Lit.^[107] 99 %) eines gelblichen Feststoffes.



Smp.: 153.6 °C (Lit.^[107] 154 °C).

IR: $\tilde{\nu}$ (cm $^{-1}$) = 3447, 3145 (m) (N-H-Val.), 3091, 3040, 3018 (w) (C-H-Val. arom.), 2967 (s) (C-H-Val. aliph.), 1671 (s) (C=O-Val.), 1556, 1517 (m) (N-H-Def.), 1473, 1412 (s) (C=C-Val), 829, 656 (w), 771, 745, 701 (m) (C-H-Def.).

MS (EI): m/z (%) = 254 (100) [M] $^+$, 197 (7) [M-tBu] $^+$, 169 (85) [M-CO-tBu] $^+$.

MS (CI): m/z (%) = 255 (100) [M+H] $^+$, 169 (3) [M-CO-tBu] $^+$.

10. Freie Liganden auf Azopyridinbasis

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ = 9.51 (s, 1H, 1-*H*), 8.42 (d, J = 4.9 Hz, 1H, 5-*H*), 7.53 (dd, J = 7.3 Hz, J = 7.3 Hz, 2H, 8-*H*), 7.48 (t, J = 7.4 Hz, 1H, 9-*H*), 7.38-7.35 (m, 3H, 7-*H*, *NH*), 7.18 (d, J = 4.8 Hz, 1H, 4-*H*), 1.13 (s, 9H, CH_3) ppm.

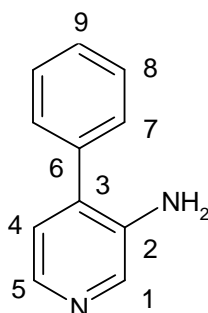
$^{13}\text{C-NMR}$ (150.9 MHz, CDCl_3): δ = 176.3 (s, C=O), 145.3 (d, C-5), 143.8 (d, C-1), 139.6 (s, C-3), 135.6 (s, C-2), 131.8 (s, C-6), 129.3 (d, C-7), 129.1 (d, C-9), 128.6 (d, C-8), 123.8 (d, C-4), 39.7 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 27.4 (q, CH_3) ppm.

10.1.13 Synthese von 3-Amino-4-phenylpyridin (**78**)^[107]

90.0 mg (0.35 mmol) 2,2-Dimethyl-N-(4-phenyl-3-pyridinyl)propanamid (**77**) wurden mit 5.00 mL 20 proz. Schwefelsäure versetzt und 1 h unter Rückfluss erhitzt.

Der Ansatz wurde auf eine Mischung aus Eis und konz. Ammoniak gegeben und dreimal mit je 10 mL Essigester extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und i. Vak. vom Lösungsmittel befreit.

Das Rohprodukt wurde chromatographisch an Kieselgel (Essigester, R_f = 0.37) gereinigt und ergab 44.0 mg (0.260 mmol, 73 %, Lit.^[107] 80 %) eines bräunlichen Feststoffes.



IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3430 (s) (N-H-Val.), 3156 (w) (C-H-Val. arom.), 2922, 2852 (s) (C-H-Val. aliph.), 1633, 1591 (m) (N-H-Def.), 1544, 1478, 1415 (s) (C=C-Val.), 826, 656, 771, 741, 701 (w), 696 (m) (C-H-Def.).

MS (EI): m/z (%) 170 (100) $[\text{M}]^+$.

MS (CI): m/z (%) = 171 (100) $[\text{M}+\text{H}]^+$.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ = 8.15 (s, 1H, 1-*H*), 8.06 (d, J = 4.9 Hz, 1H, 5-*H*), 7.50-7.44 (m, 4H, 7-*H*, 8-*H*), 7.42-7.38 (m, 1H, 9-*H*), 7.02 (d, J = 4.9 Hz, 1H, 4-*H*), 3.82 (s, 2H, NH_2) ppm.

10. Freie Liganden auf Azopyridinbasis

^{13}C -NMR (150.9 MHz, CDCl_3): δ = 140.2 (d, C-5), 139.8 (s, C-2), 138.1 (d, C-1), 136.9 (s, C-3), 133.7 (s, C-6), 129.1 (d, C-7), 128.4 (d, C-8), 128.3 (d, C-9), 124.1 (d, C-4) ppm.

10.1.14 Synthese von 4-Phenyl-3-(phenylazo)pyridin (**80**)^[107]

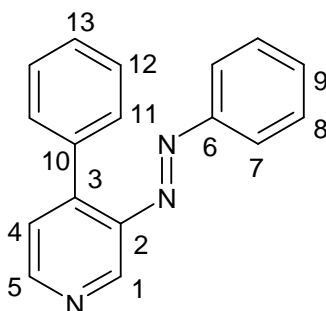
100 mg (0.323 mmol) 4-Iod-3-(phenylazo)pyridin (**65**) und 47.3 mmol (0.388 mmol) Phenylboronsäure (**82**) und wurden in 0.200 mL (0.400 mmol) einer wässr. 2 M Natriumcarbonatlösung, 0.1 mL Ethanol und 10 mL Toluol unter Stickstoffatmosphäre gelöst und 30 Min bei RT gerührt.

Nach Zusatz von 11.2 mg ($9.69 \cdot 10^{-6}$ mol) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) (**83**) wurde 48 h unter Rückfluss erhitzt.

Der Ansatz wurde filtriert, und das Filtrat wurde mit 10 mL Wasser versetzt. Nach Phasentrennung wurde die wässr. Phase mit 10 mL Toluol extrahiert.

Die vereinigten org. Extrakte wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und i. Vak. vom Lösungsmittel befreit.

Das Rohprodukt wurde chromatographisch an Kieselgel (Essigester, R_f = 0.63) gereinigt. Es wurden 48.0 mg (0.185 mmol, 57 %) eines roten Feststoffes erhalten.



IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3049 (w) (C-H-Val. arom.), 1580, 1540, 1468 (m) (C=C-Val.), 736, 685 (s) (C-H-Def.).

MS (EI): m/z (%) = 259 (100) $[\text{M}]^+$, 182 (3) $[\text{M-Ph}]^+$, 154 (69) $[\text{M-PhN}_2]^+$, 127 (50), 105 (36) $[\text{PhN}_2]^+$.

MS (CI): m/z (%) = 260 (100) $[\text{M+H}]^+$.

^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3): δ = 8.84 (d, J = 0.6 Hz, 1H, 1-*H*), 8.70 (d, J = 5.1 Hz, 1H, 5-*H*), 7.84-7.80 (m, 2H, 7-*H*), 7.52-7.43 (m, 9H, 4-*H*, 8-*H*, 9-*H*, 11-*H*, 12-*H*, 13-*H*) ppm.

10. Freie Liganden auf Azopyridinbasis

^{13}C -NMR (150.9 MHz, CDCl_3): δ = 152.7 (s, C-6), 151.0 (d, C-5), 146.6 (s, C-3), 144.9 (s, C-2), 138.5 (d, C-1), 136.1 (s, C-10), 131.5 (d, C-9), 130.5 (d, C-12*), 129.1 (d, C-8), 128.7 (d, C-13), 128.1 (d, C-11*), 124.4 (d, C-4), 123.4 (d, C-7) ppm.

* Diese C-Atome können vertauscht werden.

HR-MS: $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{N}_3$: gef. 259.11101, ber. 259.11096 (0 ppm).

$\text{C}_{16}^{13}\text{CH}_{13}\text{N}_3$: gef. 260.11438, ber. 260.11429 (-0.4 ppm).

10.1.15 Synthese von 4-Phenyl-3-(4-phenyl-phenylazo)pyridin (**81**)^[107]

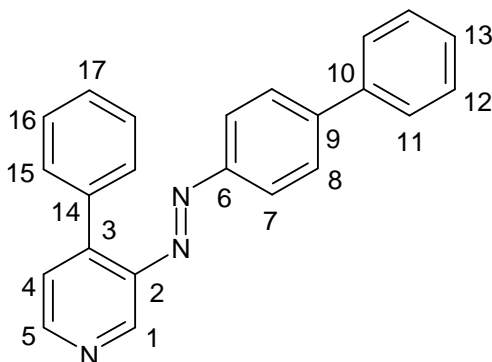
200 mg (0.460 mmol) 4-Iod-3-(4-iod-phenylazo)pyridin (**66**) und 70.0 mg (0.574 mmol) Phenylboronsäure (**82**) wurden in 0.600 mL (0.120 mmol) einer wässr. 2 M Natriumcarbonatlösung, 0.2 mL Ethanol und 20 mL Toluol unter Stickstoffatmosphäre gelöst und 30 Min bei RT gerührt.

Nach Zusatz von 40.0 mg ($3.46 \cdot 10^{-5}$ mol) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) (**83**) wurde 48 h unter Rückfluss erhitzt.

Der Ansatz wurde filtriert, und das Filtrat wurde mit 20 mL Wasser versetzt. Nach Phasentrennung wurde die wässr. Phase mit 20 mL Toluol extrahiert.

Die vereinigten org. Extrakte wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und i. Vak. vom Lösungsmittel befreit.

Das Rohprodukt wurde chromatographisch an Kieselgel (Chloroform, $R_f = 0.18$) gereinigt. Es wurden 109 mg (0.325 mmol, 71 %) eines roten Feststoffes erhalten.



Smp.: 114.9 °C.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3051, 3029 (w) (C-H-Val. arom.), 1583 (s), 1533, 1469 (w) (C=C-Val.), 845, 766, 744, 697 (s) (C-H-Def.).

10. Freie Liganden auf Azopyridinbasis

MS (EI): m/z (%) = 335 (54) $[M]^+$, 181 (9) $[NPhPh]^+$, 168 (9) $[M-NPhPh]^+$, 153 (100) $[PhPh]^+$.

1H -NMR (600 MHz, $CDCl_3$): δ = 8.87 (s, 1H, 1-*H*), 8.71 (d, J = 5.1 Hz, 1H, 5-*H*), 7.90 (d, J = 8.7 Hz, 2H, 7-*H*), 7.71 (d, J = 8.7 Hz, 2H, 8-*H*), 7.65-7.62 (m, 2H, 11-*H*), 7.54-7.51 (m, 3H, 4-*H*, 15-*H*), 7.50-7.44 (m, 5H, 12-*H*, 16-*H*, 17-*H*), 7.41-7.37 (m, 1H, 13-*H*) ppm.

^{13}C -NMR (150.9 MHz, $CDCl_3$): δ = 151.9 (s, C-6), 150.9 (d, C-5), 146.7 (s, C-3), 145.1 (s, C-2), 144.4 (s, C-9), 140.0 (s, C-10), 138.5 (d, C-1), 136.2 (s, C-14), 130.6 (d, C-15), 128.9 (d, C-16), 128.8 (d, C-17), 128.1 (d, C-12), 128.1 (d, C-13), 127.9 (d, C-8), 127.2 (d, C-11), 124.5 (d, C-4), 124.0 (d, C-7) ppm.

HR-MS: $C_{23}H_{17}N_3$: gef. 335.14225, ber. 335.14224 (0 ppm).

$C_{22}^{13}CH_{17}N_3$: gef. 336.14578, ber. 336.14560 (-0.5 ppm).

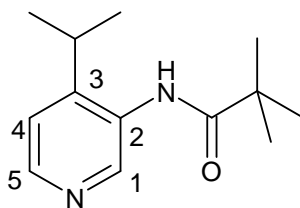
10.1.16 Synthese von 2,2-Dimethyl-N-(4-isopropyl-3-pyridinyl)propanamid (**90**)^[109]

4.00 g (22.4 mmol) 2,2-Dimethyl-N-(3-pyridinyl)propanamid (**68**) wurden in 70 mL trockenem Tetrahydrofuran unter Stickstoffatmosphäre gelöst.

Bei 0 °C wurde die Lösung langsam mit 23.0 mL (46.0 mmol) einer 2.0 M Lösung von Isopropylmagnesiumchlorid (**90**) in Tetrahydrofuran versetzt und 15 Min bei 0 °C gerührt.

Die Lösung wurde 2 h unter Rückfluss erhitzt und weitere 3 h bei RT gerührt, bevor mit 90 mL Wasser vorsichtig hydrolysiert wurde. Die wässr. Phase wurde dreimal mit je 50 mL Essigester extrahiert. Die vereinigten org. Extrakte wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und i. Vak. vom Lösungsmittel befreit.

Der Rückstand wurde chromatographisch an Kieselgel (Essigester/Petrolether 4:1, R_f = 0.35) gereinigt und ergab 593 mg (2.69 mmol, 12 %, Lit:^[109] 68 %) eines leicht bräunlichen Feststoffes.



10. Freie Liganden auf Azopyridinbasis

MS (EI): m/z (%) = 220 (100) $[M]^+$, 192 (13), 177 (9) $[M-iPr]^+$, 163 (20) $[M-tBu]^+$, 136 (45) $[M-COtBu]^+$, 121 (99) $[M-NHCOtBu]^+$.

MS (CI): m/z (%) = 221 (100) $[M+H]^+$.

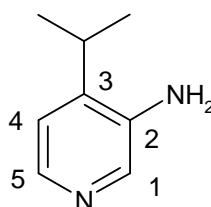
1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 8.80 (s, 1H, 1-*H*), 8.39 (d, J = 5.3 Hz, 1H, 5-*H*), 7.22 (s, 1H, *NH*), 7.20 (d, J = 5.1 Hz, 1H, 4-*H*), 2.95 (septett, J = 6.9 Hz, 1H, $CH(CH_3)_2$), 1.36 (s, 9H, CH_3), 1.26 (d, J = 6.9 Hz, 6H, $CH(CH_3)_2$) ppm.

^{13}C -NMR (150.9 MHz, $CDCl_3$): δ = 177.0 (s, CO), 149.8 (s, C-2), 147.3 (d, C-5), 146.8 (d, C-1), 131.3 (s, C-3), 120.3 (d, C-4), 39.6 (s, $C(CH_3)_3$), 28.0 (d, $CH(CH_3)_2$), 27.7 (q, $C(CH_3)_3$), 22.2 (q, $CH(CH_3)_2$) ppm.

10.1.17 Synthese von 3-Amino-4-isopropylpyridin (**92**)^[105]

500 mg (2.23 mmol) 2,2-Dimethyl-N-(4-isopropyl-3-pyridinyl)propanamid (**91**) wurden mit 25 mL 24 proz. Schwefelsäure versetzt und 1 h unter Rückfluss erhitzt.

Nach Neutralisation mit 4 N Natronlauge und 2 N Natriumhydrogencarbonatlösung wurde die Lösung dreimal mit je 50 mL Chloroform extrahiert. Die vereinigten org. Extrakte wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und i. Vak. vom Lösungsmittel befreit. Das Rohprodukt wurde chromatographisch an Kieselgel (Essigester, R_f = 0.15) gereinigt und ergab 150 mg (1.10 mmol, 49 %) eines gelben Öls.



MS (EI): m/z (%) = 136 (57) $[M]^+$, 121 (100) $[M-CH_3]^+$.

MS (CI): m/z (%) = 137 (100) $[M+H]^+$.

1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 8.03 (s, 1H, 1-*H*), 8.00 (d, J = 5.0 Hz, 1H, 5-*H*), 7.02 (d, J = 5.0 Hz, 1H, 4-*H*), 3.85 (s, 2H, NH_2), 2.88 (septett, J = 6.8 Hz, 1H, $CH(CH_3)_2$), 1.25 (d, J = 6.9 Hz, 6H, $CH(CH_3)_2$) ppm.

^{13}C -NMR (150.9 MHz, $CDCl_3$): δ = 140.5 (d, C-5), 140.4 (s, C-2)*, 139.9 (s, C-3)*, 137.6 (d, C-1), 119.9 (d, C-4), 29.6 (d, $CH(CH_3)_2$), 21.3 (q, $CH(CH_3)_2$) ppm.

* Diese C-Atome können vertauscht werden.

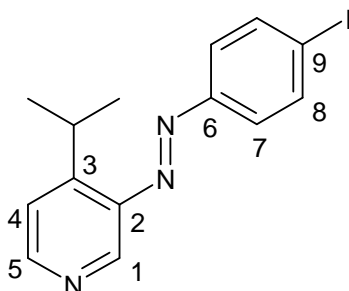
10. Freie Liganden auf Azopyridinbasis

10.1.18 Synthese von 3-(4-Iod-phenylazo)-4-isopropylpyridin (**93**)

150 mg (1.10 mmol) 3-Amino-4-isopropylpyridin (**92**) und 260 mg (1.12 mmol) 1-Iod-4-nitrosobenzol (**61**) wurden in 20 mL Pyridin gelöst und mit 500 mg (12.5 mmol) Natriumhydroxid in 2.5 mL Wasser versetzt.

Nach Rühren über Nacht bei RT wurden 10 mL Wasser addiert. Die Lösung wurde dreimal mit je 20 mL Toluol extrahiert. Die vereinigten org. Extrakte wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und i. Vak. vom Lösungsmittel befreit.

Die Chromatographie an Kieselgel (Chloroform, $R_f = 0.40$) ergab 170 mg (0.484 mmol, 44 %) eines roten Feststoffes.



Smp.: 45.7 °C.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3011 (w) (C-H-Val.), 2952, 2865 (m) (C-H-Val. aliph.), 1590, 1455 (m) (C=C-Val.), 1000 (m) (C-I-Val.), 844, 822 (s) (C-H-Val.).

MS (EI): m/z (%) = 351 (32) [M]⁺, 336 (100) [M-CH₃]⁺, 231 (4) [IPhN₂]⁺, 218 (12), 203 (41) [IPh]⁺, 133 (61) [M-IPh-CH₃]⁺.

MS (CI): m/z (%) = 352 (100) [M+H]⁺, 282 (19), 226 (74), 156 (79), 137 (89).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 8.70 (s, 1H, 1-H), 8.60 (d, $J = 5.2$ Hz, 1H, 5-H), 7.88 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H, 8-H), 7.65 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H, 7-H), 7.36 (d, $J = 5.2$ Hz, 1H, 4-H), 3.96 (septett, $J = 6.9$ Hz, 1H, CH(CH₃)₂), 1.34 (d, $J = 7.0$ Hz, 6H, CH(CH₃)₂) ppm.

¹³C-NMR (150.9 MHz, CDCl₃): δ = 154.1 (s, C-3), 151.0 (s, C-6), 150.7 (d, C-5), 144.0 (s, C-2), 138.5 (d, C-8), 136.5 (d, C-1), 123.6 (d, C-7), 120.1 (d, C-4), 97.4 (s, C-9), 26.7 (d, CH(CH₃)₂), 21.9 (q, CH(CH₃)₂) ppm.

Elementaranalyse: C₁₄H₁₄IN₃ (351.21), ber. C 47.88, H 4.02, N 11.97, gef. C 47.55, H 3.87, N 11.80 %.

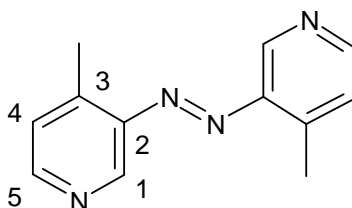
10. Freie Liganden auf Azopyridinbasis

10.1.19 Synthese von Bis(4-methyl-pyridin-3-yl)diazen (**52**)^[100]

1.00 g (9.25 mmol) 4-Amino-3-methylpyridin (**57**) wurden in 18 mL dest. Wasser gelöst und langsam unter Eiskühlung mit 40 mL einer 13 proz. Lösung von Natriumhypochlorit in Wasser versetzt.

Nach 45 Min Rühren bei 5-10 °C wurde die Lösung dreimal mit je 50 mL Essigester extrahiert. Die vereinigten org. Extrakte wurden über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittel i. Vak. wurde der Rückstand chromatographisch an Kieselgel (Essigester, $R_f = 0.22$) gereinigt.

Es wurden 6.80 mg ($3.20 \cdot 10^{-5}$ mol, 0.3 %) eines roten Feststoffes erhalten.



Smp: Zersetz. bei 123 °C.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 2358 (s) (C-H-Val. aliph.), 1637 (m), 1592 (s) (C=C-Val.), 855, 734 (s) (C-H-Def.).

MS (EI): m/z (%) = 212 (45) $[\text{M}]^+$, 120 (11) $[\text{M-PyrCH}_3]^+$, 92 (100) $[\text{PyrCH}_3]^+$, 65 (43).

MS (CI): m/z (%) = 213 (100) $[\text{M+H}]^+$, 69 (60).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 8.72 (s, 2H, 1-H), 8.53 (d, $J = 5.0$ Hz, 2H, 5-H), 7.31 (d, $J = 5.0$ Hz, 2H, 4-H), 2.74 (s, 6H, CH_3) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, CDCl_3): δ = 151.2 (d, C-1), 146.6 (s, C-2), 145.9 (s, C-3), 138.1 (d, C-5), 126.2 (d, C-4), 17.2 (q, CH_3) ppm.

HR-MS: $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_4$: gef. 212.10536, ber. 212.10620 (4 ppm).

$\text{C}_{11}^{13}\text{CH}_{12}\text{N}_4$: gef. 213.10917, ber. 213.10956 (1.8 ppm).

10.2 UV-Messungen

10.2.1 Bestimmung der Extinktionskoeffizienten

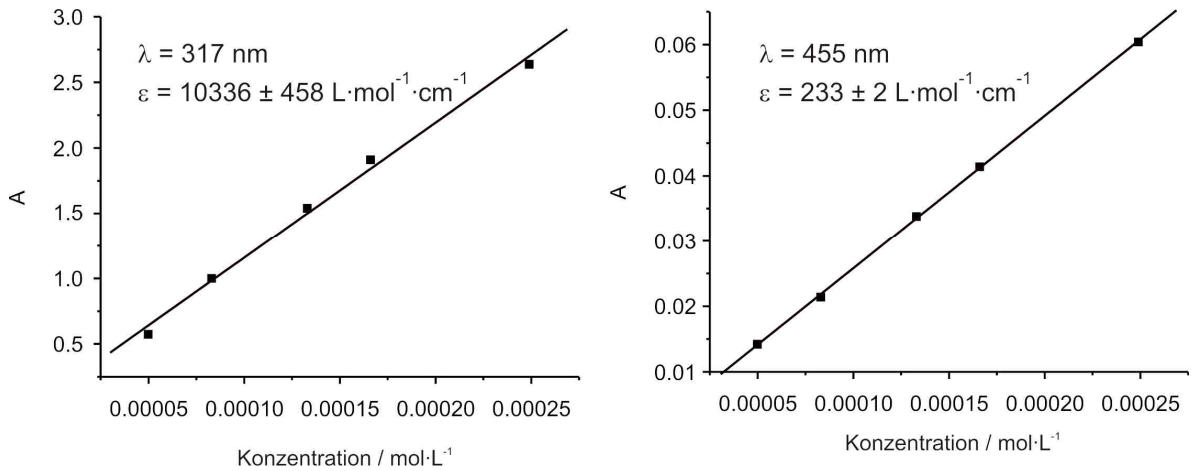


Abb. 10.1: Extinktionskoeffizienten von 2-(Phenylazo)pyridin (49).

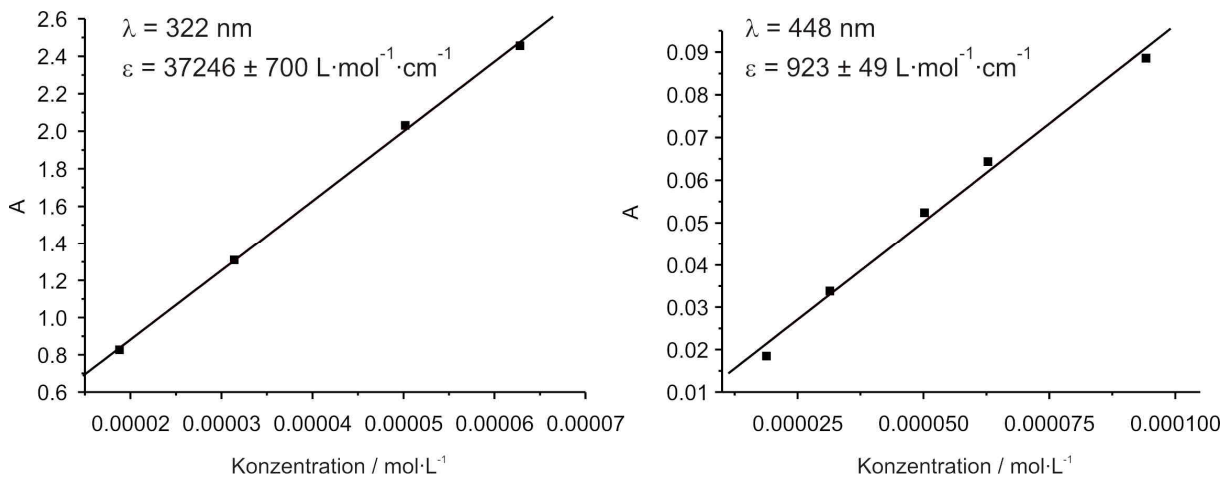


Abb. 10.2: Extinktionskoeffizienten von 3-(Phenylazo)pyridin (50).

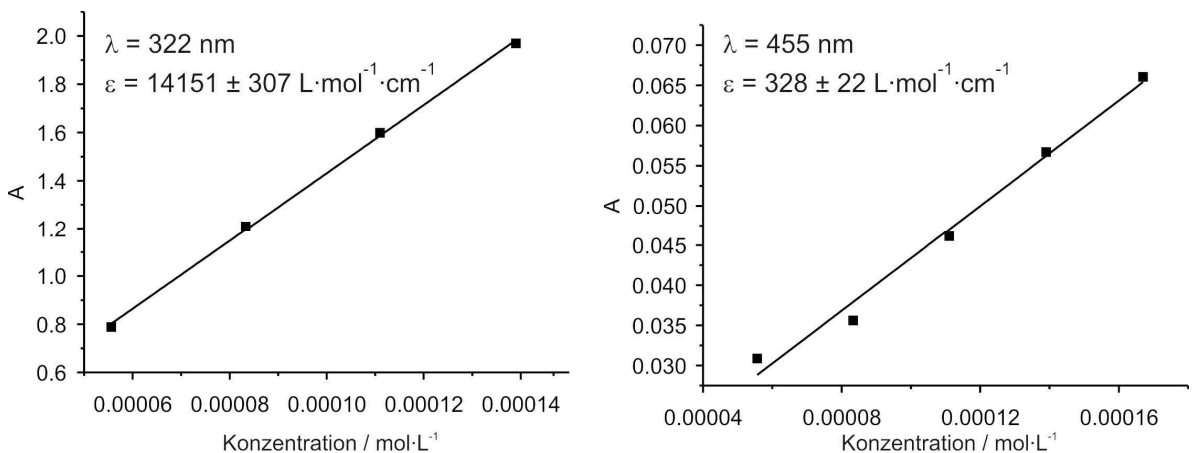


Abb. 10.3: Extinktionskoeffizienten von 4-Methyl-3-(phenylazo)pyridin (53).

10. Freie Liganden auf Azopyridinbasis

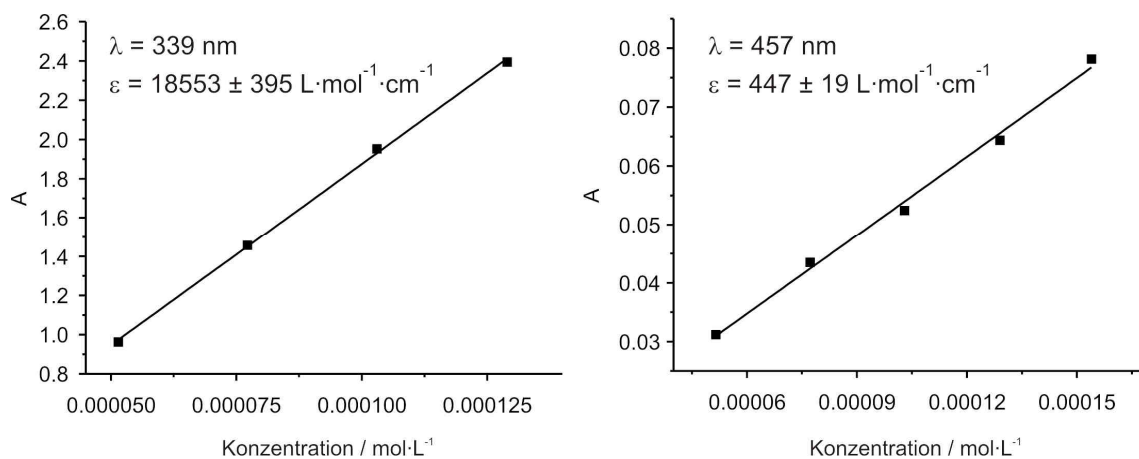


Abb. 10.4: Extinktionskoeffizienten von 3-(4-Iod-phenylazo)-4-methylpyridin (**62**).

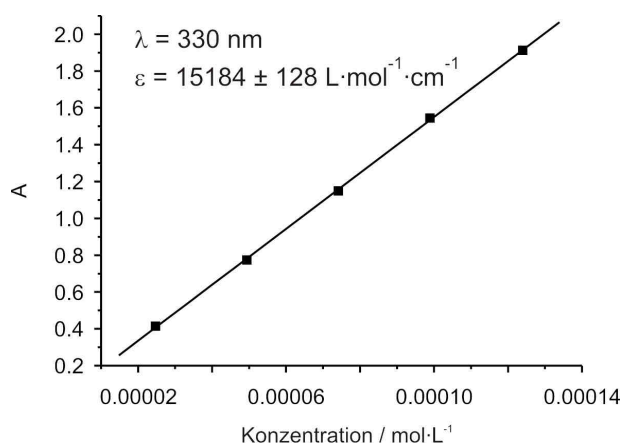


Abb. 10.5: Extinktionskoeffizienten von 4-Iod-3-(phenylazo)pyridin (**65**).

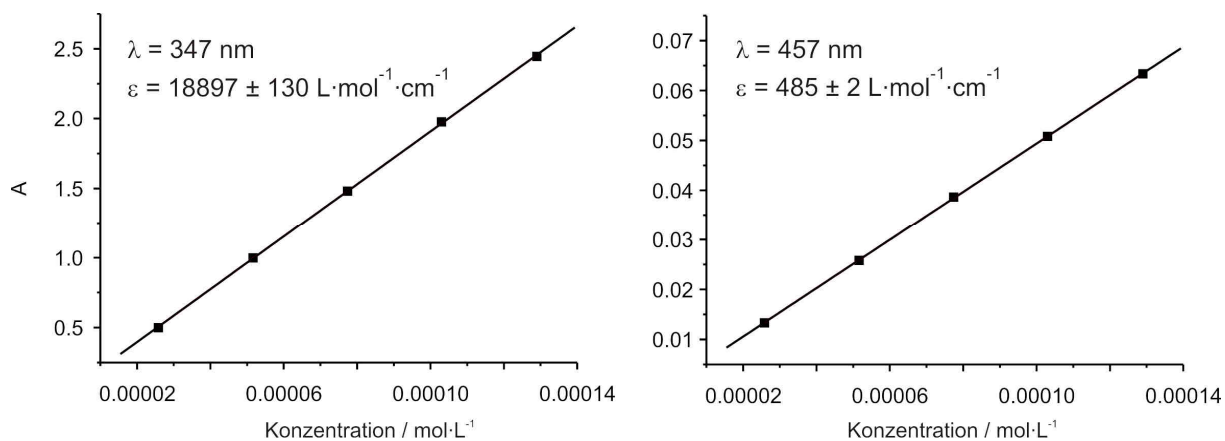


Abb. 10.6: Extinktionskoeffizienten von 4-Iod-3-(4-iod-phenylazo)pyridin (**66**).

10. Freie Liganden auf Azopyridinbasis

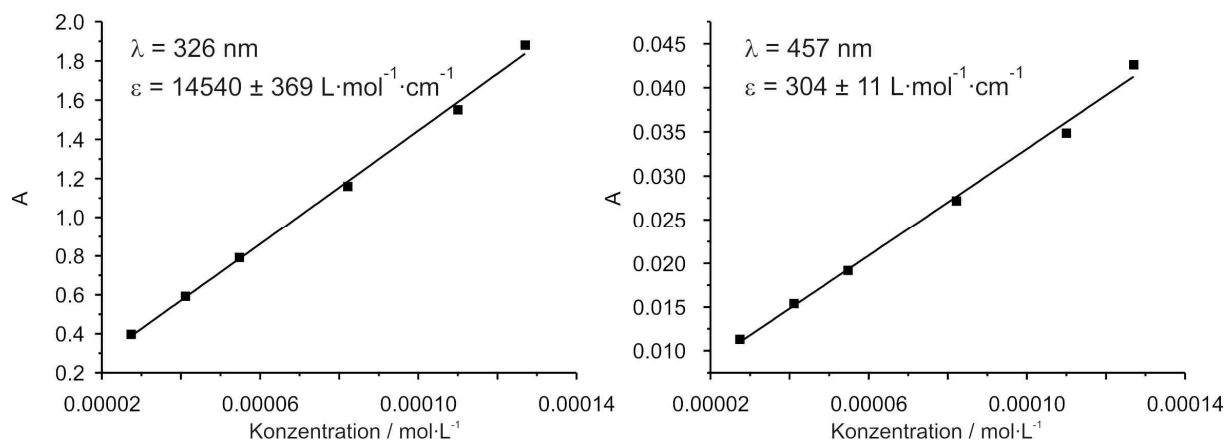


Abb. 10.7: Extinktionskoeffizienten von 4-Phenyl-3-(phenylazo)pyridin (**80**).

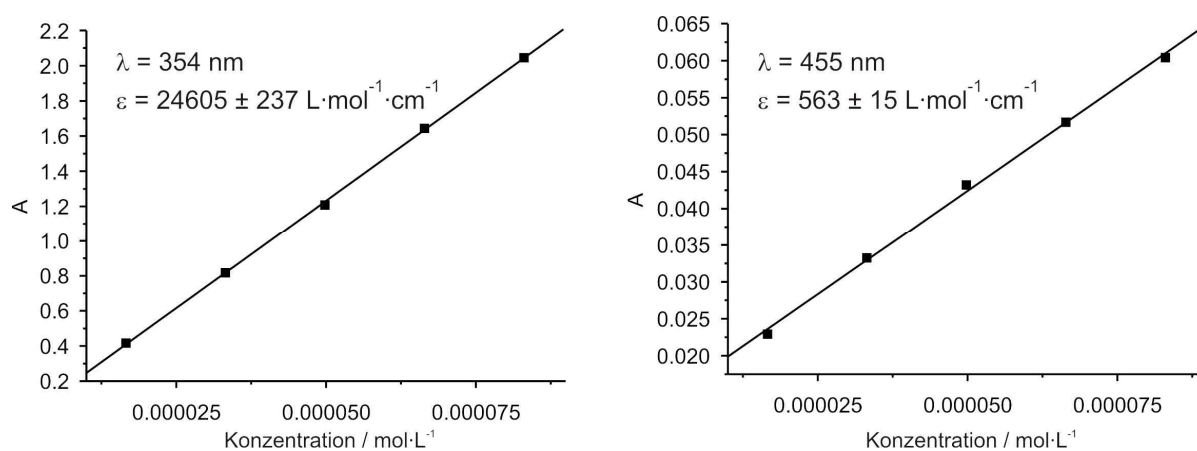


Abb. 10.8: Extinktionskoeffizienten von 4-Phenyl-3-(4-phenyl-phenylazo)pyridin (**81**).

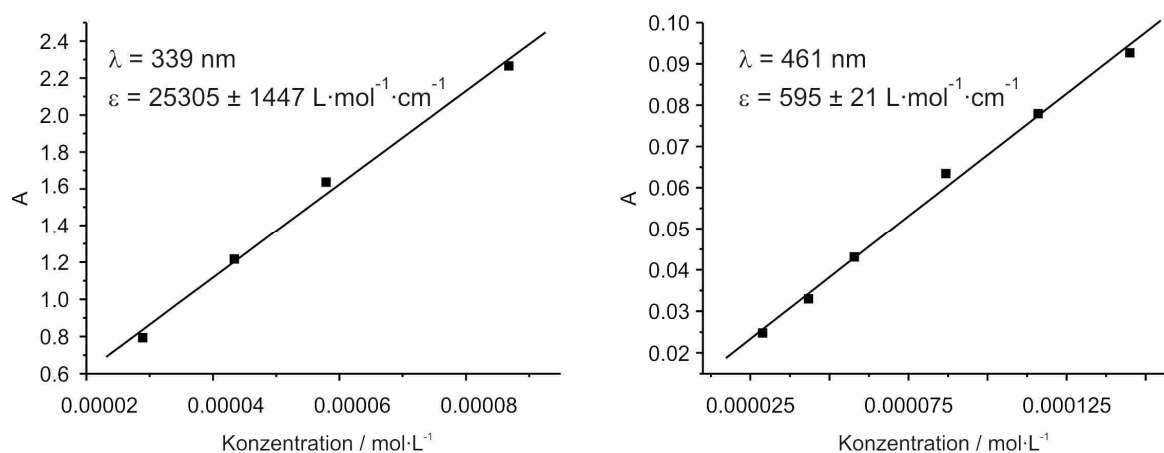


Abb. 10.9: Extinktionskoeffizienten von 3-(4-Iod-phenylazo)-4-isopropylpyridin (**93**).

10. Freie Liganden auf Azopyridinbasis

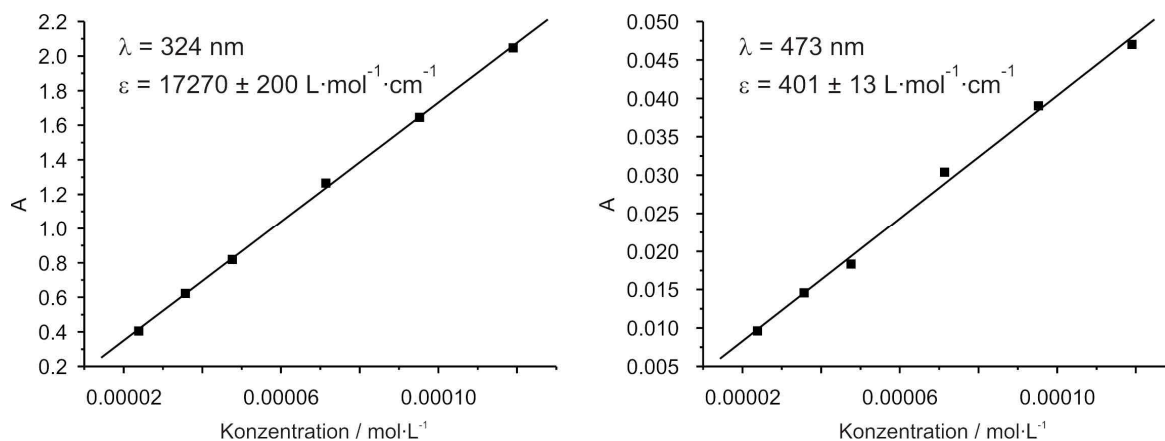


Abb. 10.10: Extinktionskoeffizienten von Bis(4-methyl-pyridin-3-yl)diazen (52).

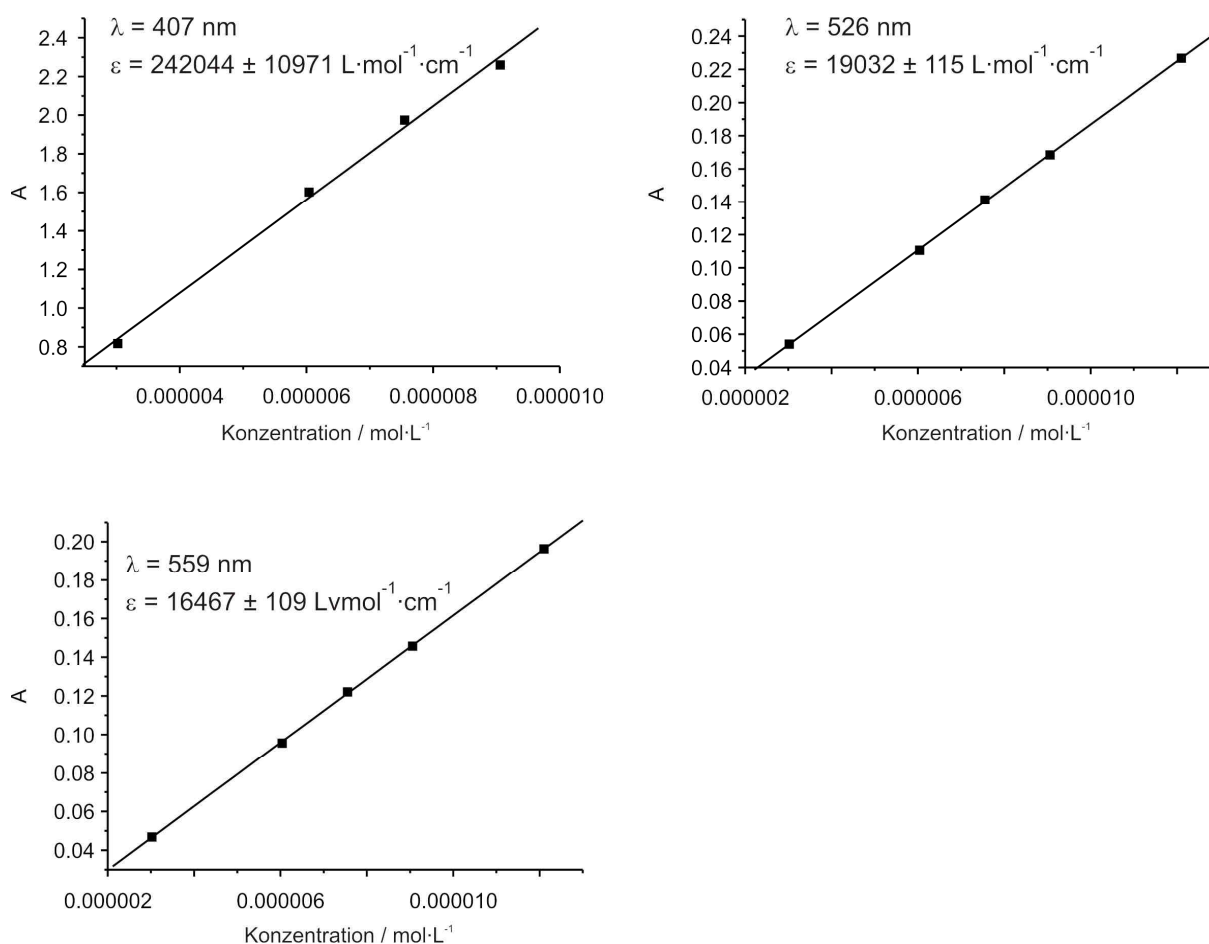


Abb. 10.11: Extinktionskoeffizienten von 5,10,15,20-Tetrakis(pentafluorphenyl)-nickel(II)porphyrin (38).

10. Freie Liganden auf Azopyridinbasis

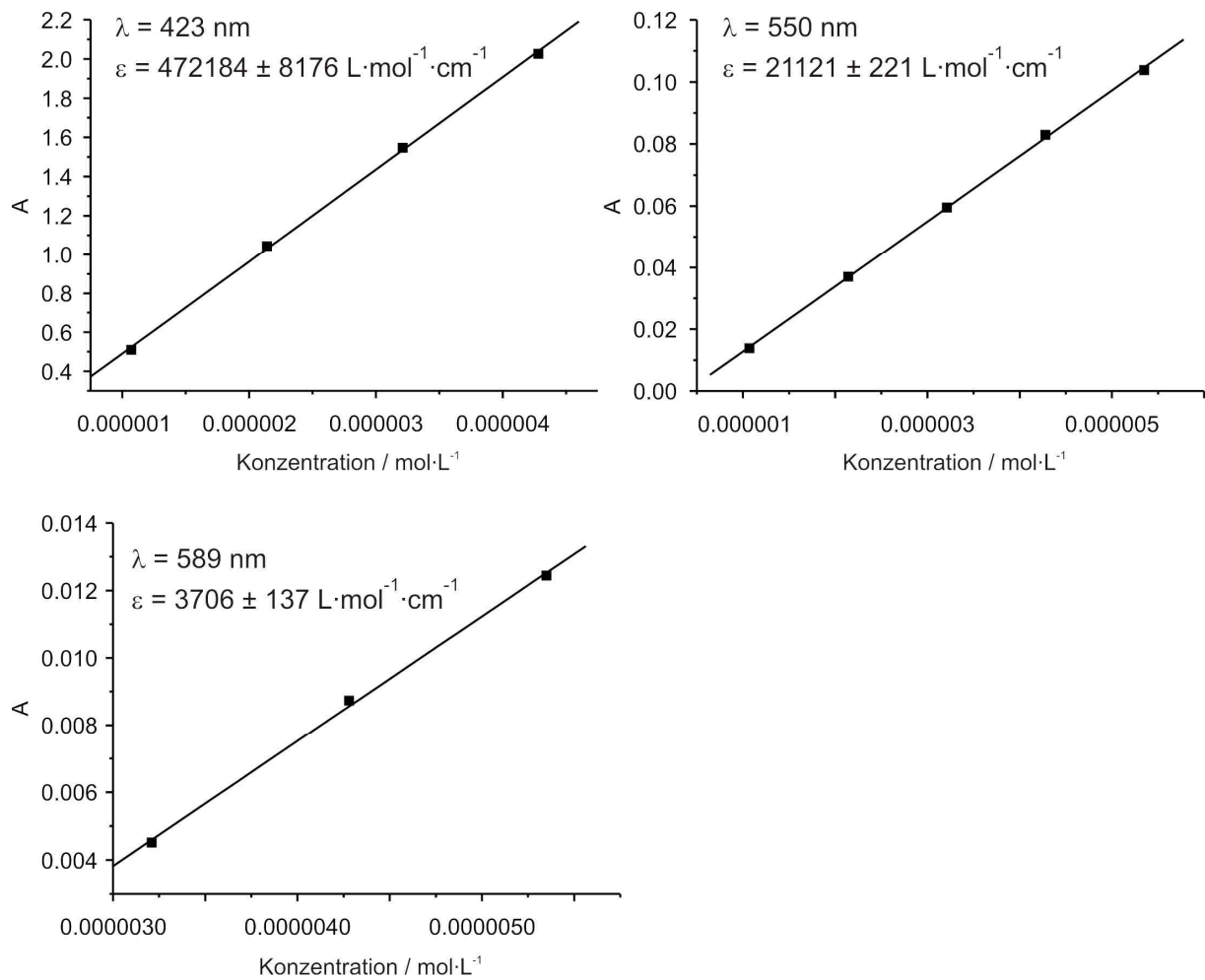


Abb. 10.12: Extinktionskoeffizienten von 5,10,15,20-Tetraphenylzinkporphyrin_(32).

10. Freie Liganden auf Azopyridinbasis

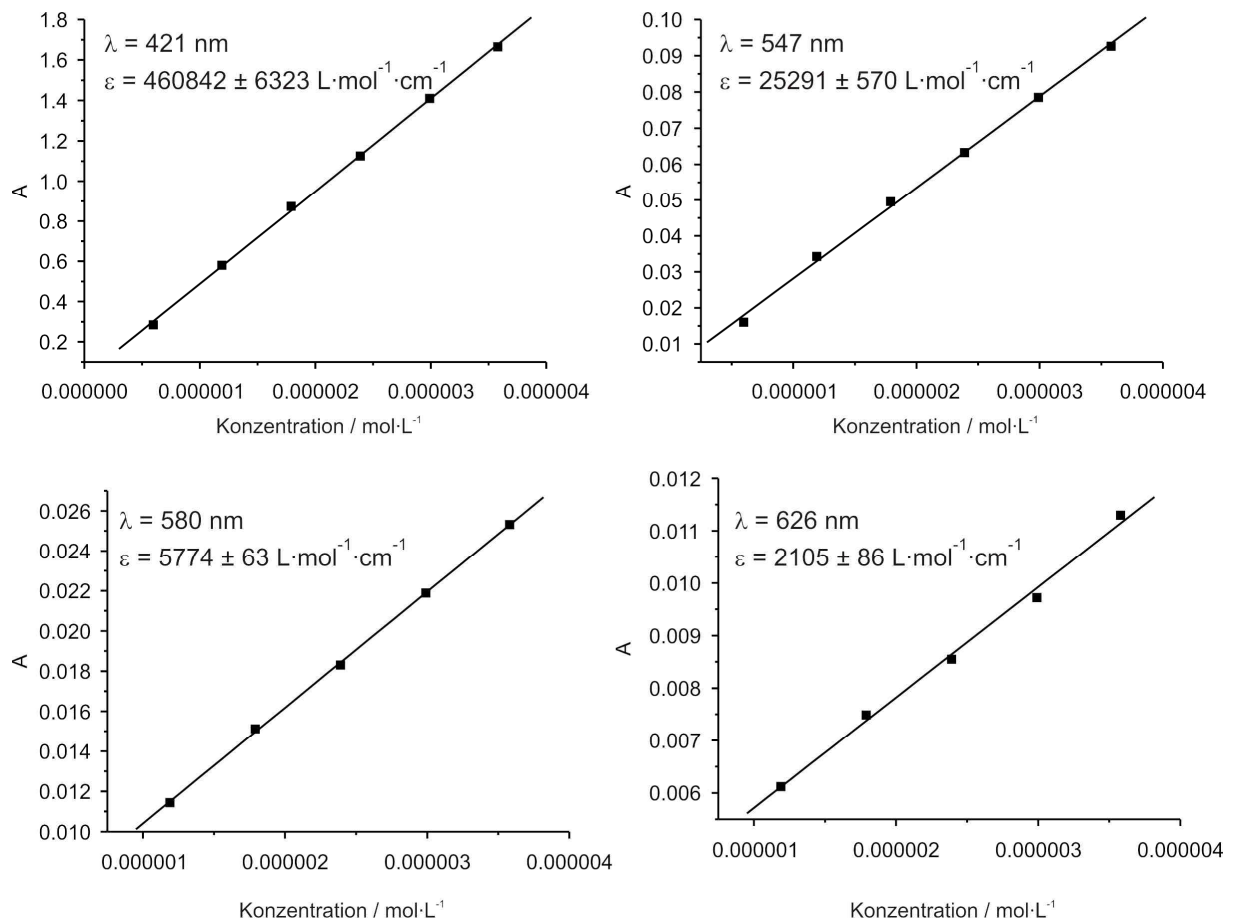


Abb. 10.13: Extinktionskoeffizienten von 5,10,15,20-Tetrakis(pentafluorphenyl)-zinkporphyrin (**37**).

10.2.2 Bestimmung der thermischen Halbwertszeit der *cis*-Isomere

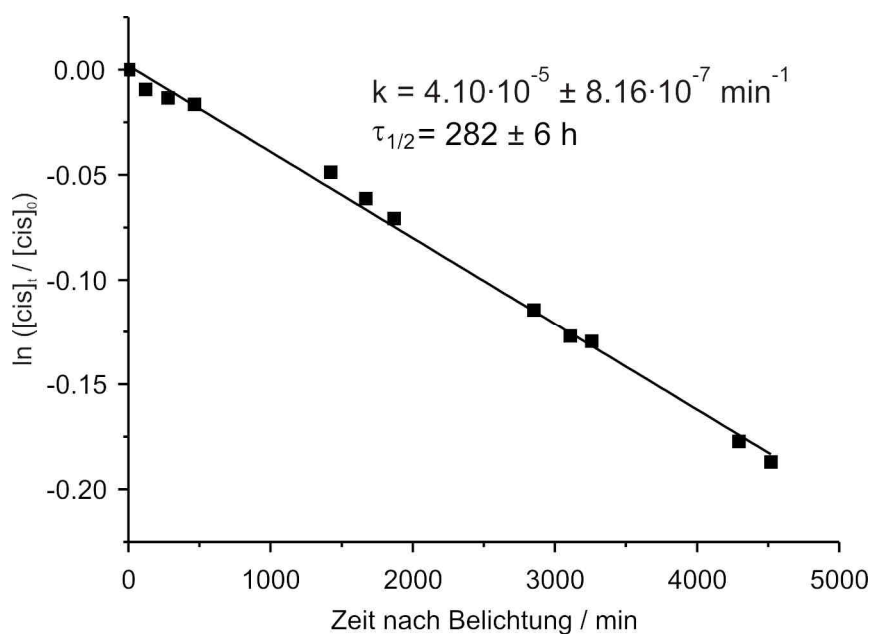


Abb. 10.14: Halbwertszeit der thermischen Rückisomerisierung von 2-(Phenylazo)pyridin (**49**).

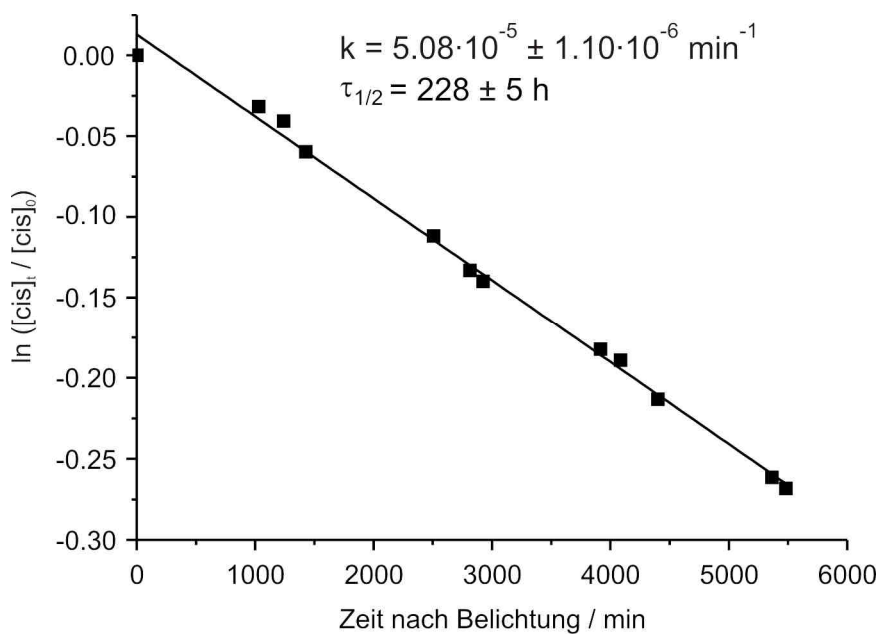


Abb. 10.15: Halbwertszeit der thermischen Rückisomerisierung von 3-(Phenylazo)pyridin (**50**).

10. Freie Liganden auf Azopyridinbasis

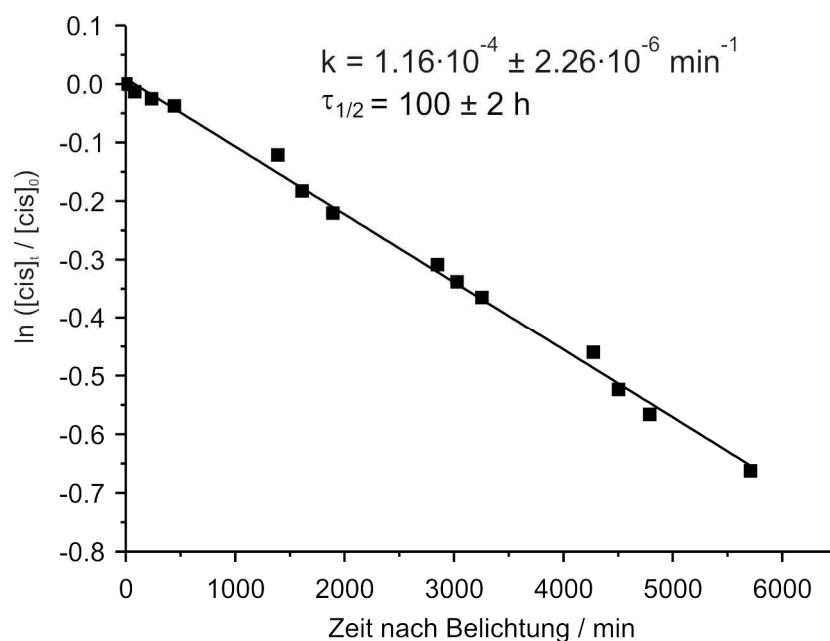


Abb. 10.16: Halbwertszeit der thermischen Rückisomerisierung von 4-Methyl-3-(phenylazo)pyridin (**53**).

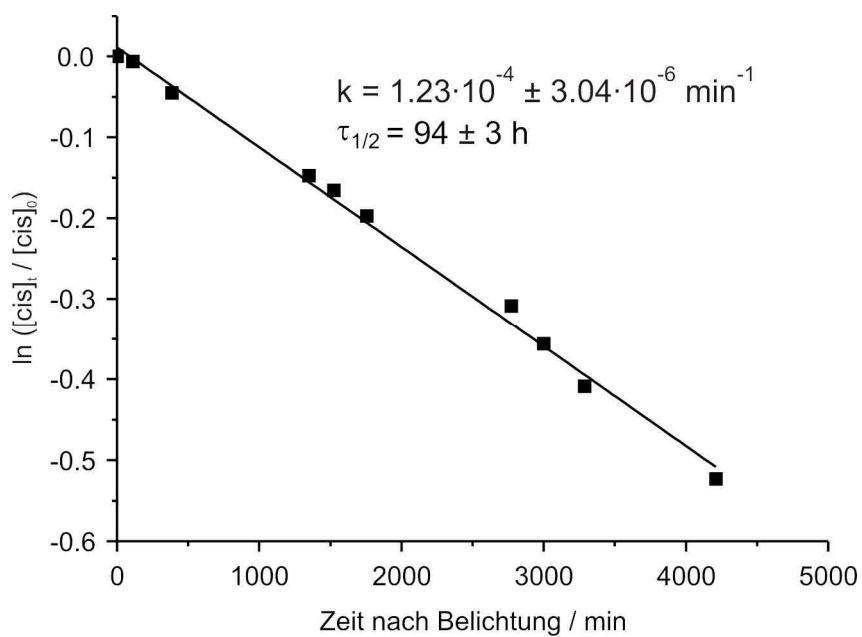


Abb. 10.17: Halbwertszeit der thermischen Rückisomerisierung von 3-(4-Iod-phenylazo)-4-methylpyridin (**62**).

10. Freie Liganden auf Azopyridinbasis

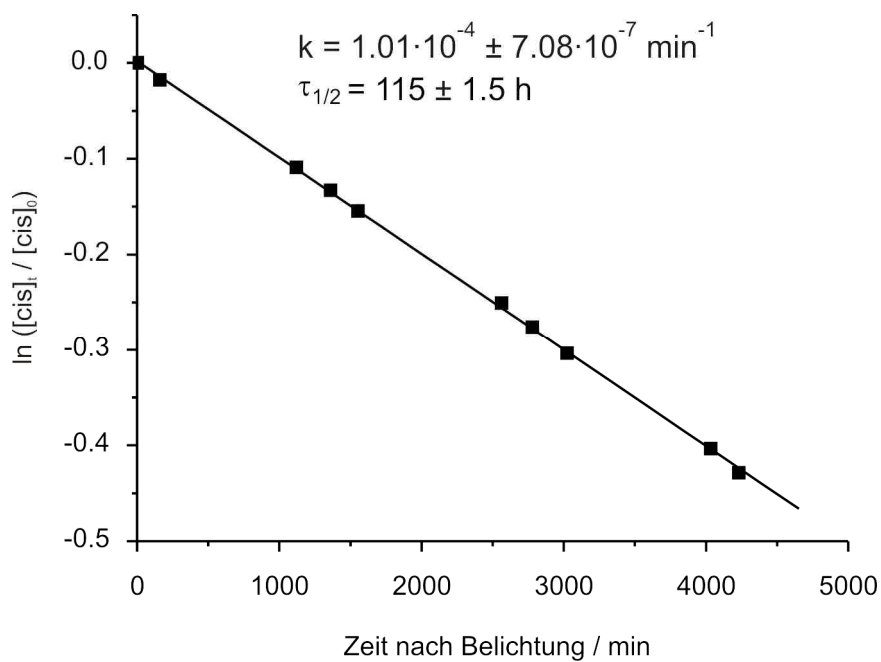


Abb. 10.18: Halbwertszeit der thermischen Rückisomerisierung von 4-Iod-3-(phenylazo)pyridin (**65**).

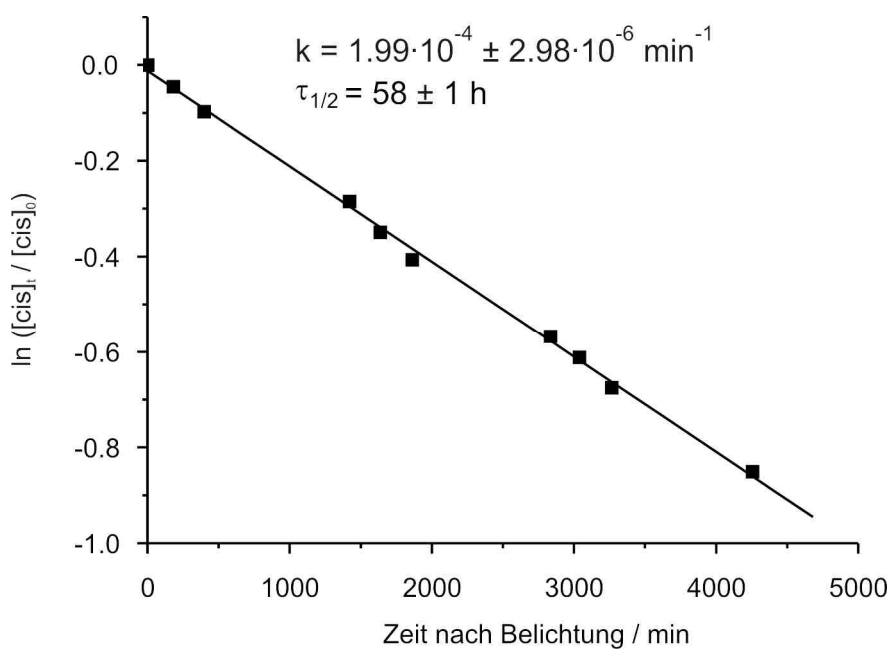


Abb. 10.19: Halbwertszeit der thermischen Rückisomerisierung von 4-Iod-3-(4-Iod-phenylazo)pyridin (**66**).

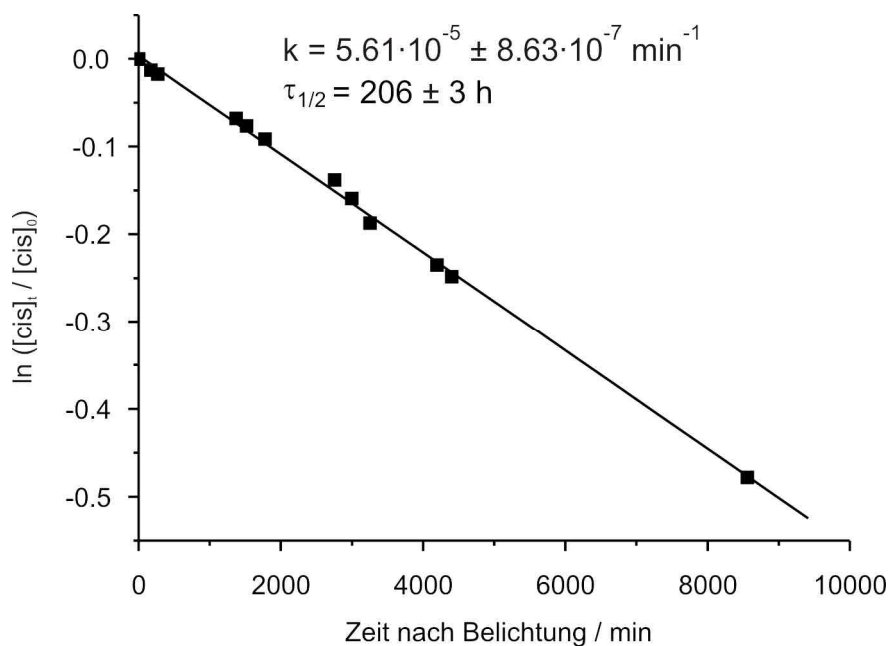


Abb. 10.20: Halbwertszeit der thermischen Rückisomerisierung von 4-Phenyl-3-(phenylazo)pyridin (**80**).

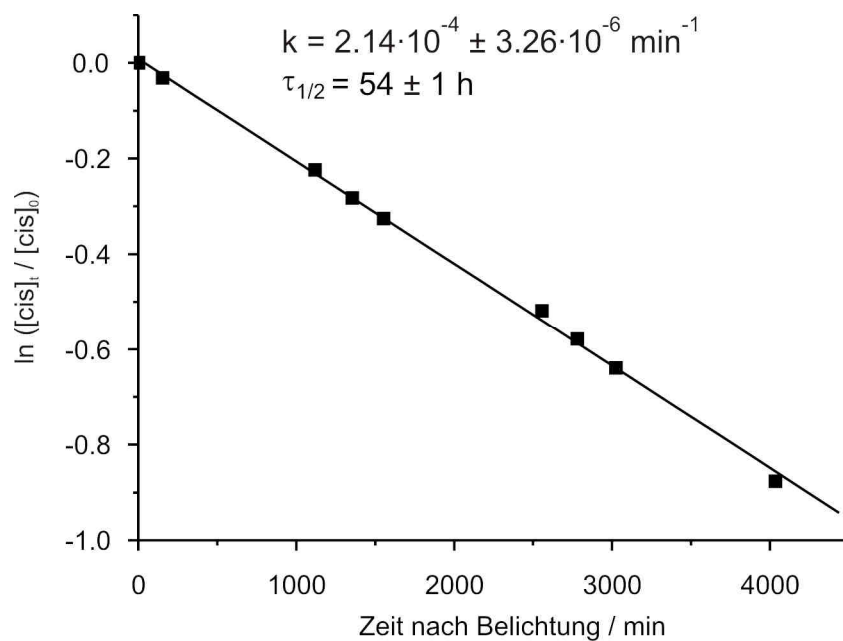


Abb. 10.21: Halbwertszeit der thermischen Rückisomerisierung von 4-Phenyl-3-(4-phenyl-phenylazo)pyridin (**81**).

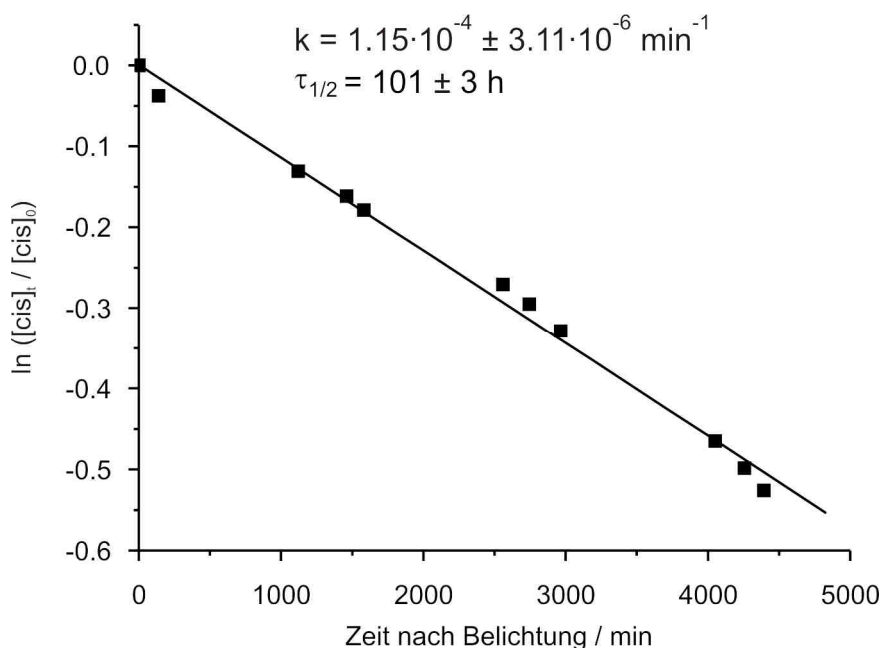
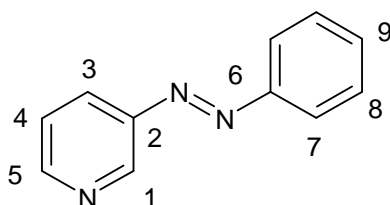


Abb. 10.22: Halbwertszeit der thermischen Rückisomerisierung von 3-(4-Iod-phenylazo)-4-isopropylpyridin (**93**).

10.3 Belichtungsexperimente zum Spin-Crossover mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie

10.3.1 Belichtung von 3-(Phenylazo)pyridin (**50**)



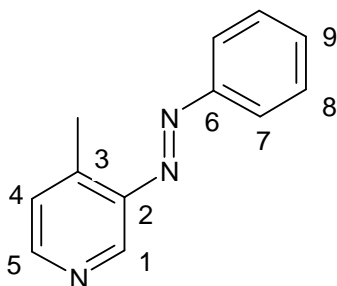
trans:

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, Toluol- d_8): $\delta = 9.29$ (d, $J = 2.4$ Hz, 1H, 1-*H*), 8.39 (dd, $J = 4.6$ Hz, $J = 1.4$ Hz, 1H, 5-*H*), 7.85-7.82 (m, 2H, 7-*H*), 7.76 (ddd, $J = 8.2$ Hz, $J = 2.4$ Hz, $J = 1.7$ Hz, 1H, 3-*H*), 7.13-7.08 (m, 3H, 8-*H*, 9-*H*), 6.68 (ddd, $J = 8.2$ Hz, $J = 4.7$ Hz, $J = 0.8$ Hz, 1H, 4-*H*);

cis:

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, Toluol- d_8): $\delta = 8.03$ (d, $J = 2.5$ Hz, 1H, 1-*H*), 8.01 (dd, $J = 4.8$ Hz, $J = 1.5$ Hz, 1H, 5-*H*), 6.74-6.70 (m, 2H, 8-*H*), 6.66-6.61 (m, 1H, 9-*H*), 6.54 (ddd, $J = 8.1$ Hz, $J = 2.5$ Hz, $J = 1.6$ Hz, 1H, 3-*H*), 6.44-6.41 (m, 2H, 7-*H*), 6.36 (ddd, $J = 8.0$ Hz, $J = 4.8$ Hz, $J = 0.8$ Hz, 1H, 4-*H*);

10.3.2 Belichtung von 4-Methyl-3-(phenylazo)pyridin (53)



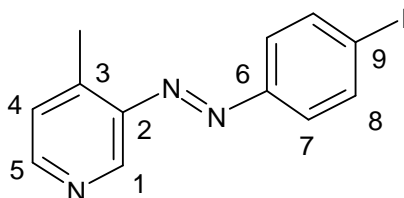
trans:

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, Toluol- d_8): δ = 8.96 (s, 1H, 1-*H*), 8.31 (d, J = 5.0 Hz, 1H, 5-*H*), 7.80-7.77 (m, 2H, 7-*H*), 7.13-7.08 (m, 3H, 8-*H*, 9-*H*), 6.59 (d, J = 5.0 Hz, 1H, 4-*H*), 2.28 (s, 3H, CH_3)

cis:

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, Toluol- d_8): δ = 7.96 (d, J = 5.0 Hz, 1H, 5-*H*), 7.46 (s, 1H, 1-*H*), 7.75-6.70 (m, 2H, 8-*H*), 6.66-6.61 (m, 1H, 9-*H*), 6.50-6.49 (m, 2H, 7-*H*), 6.36 (d, J = 5.0 Hz, 1H, 4-*H*), 1.84 (s, 3H, CH_3)

10.3.3 Belichtung von 3-(4-Iod-phenylazo)-4-methylpyridin (62)



trans:

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, Toluol- d_8): δ = 8.95 (s, 1H, 1-*H*), 8.36 (d, J = 5.0 Hz, 1H, 5-*H*), 7.45 (d, J = 8.8 Hz, 2H, 8-*H*), 7.32 (d, J = 8.8 Hz, 2H, 7-*H*), 6.63 (d, J = 5.0 Hz, 1H, 4-*H*), 2.30 (s, 3H, CH_3)

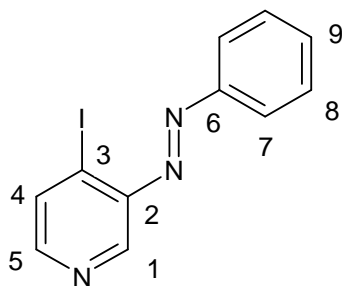
cis:

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, Toluol- d_8): δ = 8.03 (d, J = 4.9 Hz, 1H, 5-*H*), 7.47 (s, 1H, 1-*H*), 6.41 (d, J = 4.9 Hz, 2H, 4-*H*), 6.09 (d, J = 8.7 Hz, 2H, 7-*H*), 1.84 (s, 3H, CH_3)

8-*H* wurde von den Lösungsmittelsignalen überlagert.

10. Freie Liganden auf Azopyridinbasis

10.3.4 Belichtung von 4-Iod-3-(phenylazo)pyridin (**65**)



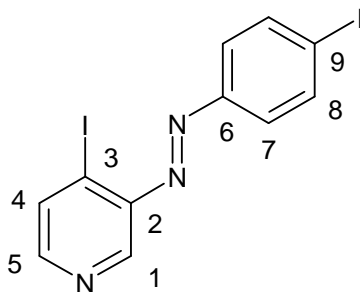
trans:

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, Toluol- d_8): δ = 8.64 (d, J = 0.5 Hz, 1H, 1-*H*), 7.87-7.84 (m, 2H, 7-*H*), 7.74 (d, J = 5.1 Hz, 1H, 5-*H*), 7.23 (dd, J = 5.2 Hz, J = 0.5 Hz, 1H, 4-*H*), 7.11-7.07 (m, 2H, 8-*H*), 7.05-7.02 (m, 1H, 9-*H*).

cis:

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, Toluol- d_8): δ = 7.42 (d, J = 5.2 Hz, 1H, 5-*H*), 7.17 (s, 1H, 1-*H*), 7.02 (d, J = 5.2 Hz, 1H, 4-*H*), 6.72-6.67 (m, 2H, 8-*H*), 6.63-6.61 (m, 1H, 9-*H*), 6.60-6.58 (m, 2H, 7-*H*).

10.3.5 Belichtung von 4-Iod-3-(4-iod-phenylazo)pyridin (**66**)



trans:

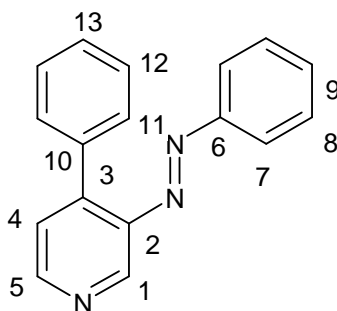
$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, Toluol- d_8): δ = 8.59 (s, 1H, 1-*H*), 7.73 (d, J = 5.1 Hz, 1H, 5-*H*), 7.38 (d, J = 8.7 Hz, 2H, 8-*H*), 7.34 (d, J = 8.7 Hz, 2H, 7-*H*), 7.22 (d, J = 5.1 Hz, 1H, 4-*H*)

cis:

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, Toluol- d_8): δ = 7.43 (d, J = 5.2 Hz, 1H, 5-*H*), 7.11 (s, 1H, 1-*H*), 7.00 (d, J = 5.2 Hz, 1H, 4-*H*), 6.13 (d, J = 8.7 Hz, 2H, 7-*H*)

8-*H* wurde von den Lösungsmittelsignalen überlagert.

10.3.6 Belichtung von 4-Phenyl-3-(phenylazo)pyridin (80)



trans:

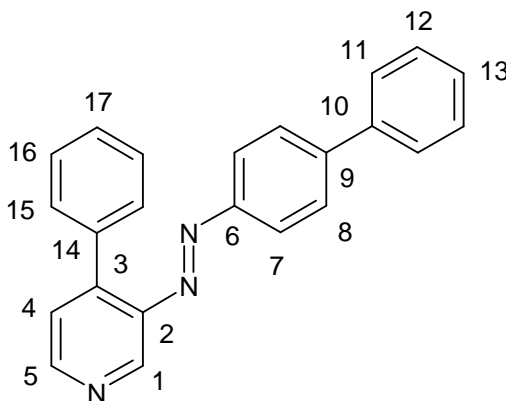
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, Toluol- d_8): $\delta = 9.05$ (d, $J = 0.5$ Hz, 1H, 1-*H*), 8.48 (d, $J = 5.0$ Hz, 1H, 5-*H*), 7.73-7.70 (m, 2H, 7-*H*), 7.22-7.18 (m, 2H, 11-*H*), 7.12-7.07 (m, 3H, 12-*H*, 13-*H*), 7.04-6.98 (m, 3H, 8-*H*, 9-*H*), 6.92 (dd, $J = 5.0$ Hz, $J = 0.6$ Hz, 1H, 4-*H*)

cis:

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, Toluol- d_8): $\delta = 8.14$ (d, $J = 5.1$ Hz, 1H, 5-*H*), 7.88 (d, $J = 0.6$ Hz, 1H, 1-*H*), 6.69-6.65 (m, 3H), 6.63-6.60 (m, 1H), 6.41-6.38 (m, 2H)

Die restlichen Signale wurden von dem Lösungsmittel bzw. dem *trans*-Isomer überlagert.

10.3.7 Belichtung von 4-Phenyl-3-(4-phenyl-phenylazo)pyridin (81)



trans:

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, Toluol- d_8): $\delta = 9.12$ (s, 1H, 1-*H*), 8.50 (d, $J = 5.0$ Hz, 1H, 5-*H*), 7.78 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H, 7-*H*), 7.32-7.28 (m, 4H, 8-*H*), 7.28-7.24 (m, 2H), 7.18-7.10 (m, 5H), 7.08 (d, $J = 7.3$ Hz, 1H), 7.00 (d, $J = 5.2$ Hz, 1H, 4-*H*)

Die Zuordnung von 11-*H*, 12-*H*, 13-*H*, 15-*H*, 16-*H* und 17-*H* war wegen Überlappung mit dem Lösungsmittel nicht möglich.

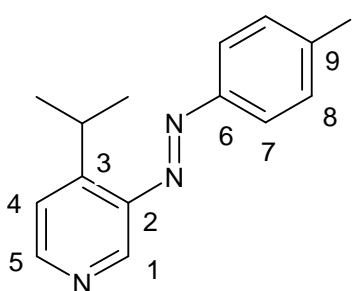
10. Freie Liganden auf Azopyridinbasis

cis:

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, Toluol- d_8): $\delta = 8.20$ (d, $J = 5.1$ Hz, 1H, 5-*H*), 8.10 (s, 1H, 1-*H*), 6.71 (dd, $J = 5.1$ Hz, $J = 0.4$ Hz, 1H, 4-*H*), 6.52 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H)

Die Zuordnung einiger Signale war wegen Überlappung mit dem Lösungsmittel nicht möglich.

10.3.8 Belichtung von 3-(4-Iod-phenylazo)-4-isopropylpyridin (93)



trans:

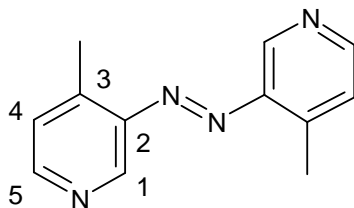
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, Toluol- d_8): $\delta = 8.92$ (s, 1H, 1-*H*), 8.44 (d, $J = 5.1$ Hz, 1H, 5-*H*), 7.39 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H, 8-*H*), 7.30 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H, 7-*H*), 6.80 (d, $J = 5.1$ Hz, 1H, 4-*H*), 3.78 (septett, $J = 7.0$ Hz, 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.07 (d, $J = 7.0$ Hz, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$)

cis:

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, Toluol- d_8): $\delta = 8.10$ (d, $J = 5.1$ Hz, 1H, 5-*H*), 7.36 (s, 1H, 1-*H*), 7.00-6.98 (m, 2H, 7-*H*)*, 6.62 (d, $J = 5.1$ Hz, 1H, 4-*H*), 6.15 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H, 8-*H*)*, 3.04 (septett, $J = 6.9$ Hz, 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 0.97 (d, $J = 6.9$ Hz, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$)

* Diese Signale können vertauscht werden

10.3.9 Belichtung von Bis(4-methyl-pyridin-3-yl)diazen (52)



trans:

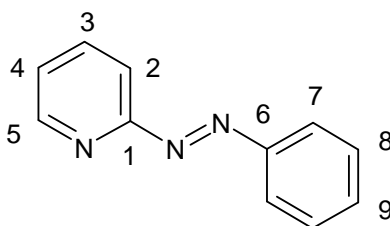
$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, Toluol- d_8): $\delta = 8.80$ (s, 2H, 1-*H*), 8.30 (d, $J = 4.9$ Hz, 2H, 5-*H*), 6.59 (d, $J = 4.9$ Hz, 2H, 4-*H*), 2.24 (s, 6H, CH_3)

cis:

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, Toluol- d_8): $\delta = 7.95$ (d, $J = 5.0$ Hz, 2H, 5-*H*), 7.27 (s, 2H, 1-*H*), 6.36 (d, $J = 5.0$ Hz, 2H, 4-*H*), 1.90 (s, 6H, CH_3)

10. Freie Liganden auf Azopyridinbasis

10.3.10 Belichtung von 2-(Phenylazo)pyridin (**49**)



trans:

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, Toluol- d_8): $\delta = 8.48$ (ddd, $J = 4.7$ Hz, $J = 1.9$ Hz, $J = 0.9$ Hz, 1H, 5-*H*), 8.04-8.00 (m, 2H, 7-*H*), 7.50 (ddd, $J = 8.1$ Hz, $J = 1.0$ Hz, $J = 1.0$ Hz, 1H, 2-*H*), 7.19-7.12 (m, 2H, 8-*H*), 6.68 (ddd, $J = 7.4$ Hz, $J = 4.8$ Hz, $J = 1.1$ Hz, 1H, 4-*H*)

3-*H* und 9-*H* wurden von den Lösungsmittelsignalen überlagert.

cis:

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, Toluol- d_8): $\delta = 6.87$ -6.76 (m, 3H, 8-*H*, 9-*H*), 6.75-6.63 (m, 2H, 7-*H*), 6.40 (ddd, $J = 8.0$ Hz, $J = 1.0$ Hz, $J = 1.0$ Hz, 1H, 2-*H*), 6.28 (ddd, $J = 7.5$ Hz, $J = 4.8$ Hz, $J = 1.1$ Hz, 1H, 4-*H*)

3-*H* und 5-*H* wurden von anderen Signalen überlagert.

11. „Henkelmoleküle“

11.1 „Henkelmolekül“ mittels [2+3]-Cycloaddition

11.1.1 Synthese des Azomethinylidaddukts **99**^[113]

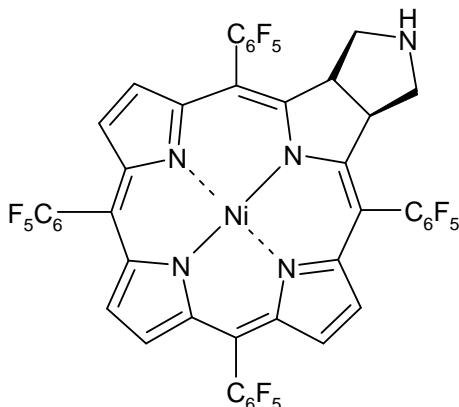
120 mg (0.116 mmol) 5,10,15,20-Tetrakis(pentafluorphenyl)nickel(II)porphyrin (**38**) wurden in 30 mL Toluol gelöst und insgesamt sechs Mal mit je 17.4 mg (0.232 mmol) Glycin (**101**) und 17.4 mg (0.580 mmol) Paraformaldehyd (**100**) versetzt und jeweils 5 h unter Rückfluss erhitzt.

Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde der Rückstand in 50 mL Dichlormethan gelöst, mit 20 mL einer 2 proz. wässr. Lösung von TFA versetzt und 2 h bei RT gerührt.

Nach Zusatz von 40 mL dest. Wasser wurde mit Natriumcarbonat entsäuert und zweimal mit je 20 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten org. Extrakte wurden über Natriumsulfat getrocknet und i. Vak. vom Lösungsmittel befreit.

Das Rohprodukt wurde chromatographisch erst mit Dichlormethan gereinigt, um das Edukt abzutrennen ($R_f = 0.91$), und dann mit Essigester eluiert ($R_f = 0.81$).

Es wurden 5.00 mg ($4.65 \cdot 10^{-6}$ mol, 4 %) eines grünen Feststoffes erhalten.



IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2960 (m) (C-H-Val. aliph.), 1581 (m), 1518, 1488 (m) (C=C-Val.), 1257 (s) (C-N-Val.), 1012, 983 (s) (C-N-Val.), 790 (s) (C-H-Def.).

MS (ESI): m/z (%) = 1074 [M]⁺, 685, 551, 495, 437.

Im ¹H- und ¹³C-NMR konnten keine Signale zugeordnet werden, da die Substanz paramagnetische Koordinationspolyeder ausbildet.

11. Henkelporphyrine

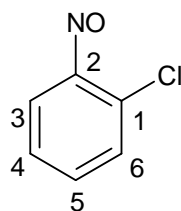
11.1.2 Synthese von 1-Chlor-2-nitrosobenzol (**108**)^[114]

3.00 g (19.0 mmol) 1-Chlor-2-nitrobenzol (**105**), 170 mg (1.53 mmol) Calciumchlorid, 4 mL Wasser und 16 mL Ethanol wurden langsam mit 3.30 g (50.5 mmol) Zink versetzt und 45 Min unter Rückfluss erhitzt.

Das Filtrat wurde unter Eiskühlung zu einer Lösung von 6.17 g (38.0 mmol) Eisen(III)chlorid in 150 mL Wasser getropft.

Das Rohprodukt wurde abfiltriert, getrocknet und chromatographisch an Kieselgel (Cyclohexan/Essigester 4:1, $R_f = 0.55$) gereinigt.

Es wurden 1.59 g (11.2 mmol, 59 %, Lit:^[114] 40 %) eines beige farbigen Feststoffes erhalten.



¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): $\delta = 7.77$ (dd, $J = 8.1$ Hz, $J = 1.1$ Hz, 1H, 3-*H*), 7.62 (ddd, $J = 8.1$ Hz, $J = 7.2$ Hz, $J = 1.6$ Hz, 1H, 4-*H*), 7.23 (ddd, $J = 8.2$ Hz, $J = 7.2$ Hz, $J = 1.2$ Hz, 1H, 5-*H*), 6.21 (dd, $J = 8.1$ Hz, $J = 1.6$ Hz, 1H, 6-*H*) ppm.

¹³C-NMR (150.9 MHz, CDCl₃): $\delta = 160.8$ (s, C-2), 142.4 (s, C-1), 136.6 (d, C-4), 132.1 (d, C-3), 126.6 (d, C-5), 108.6 (d, C-6) ppm.

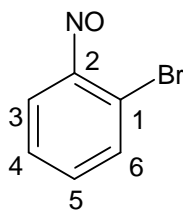
11.1.3 Synthese von 1-Brom-2-nitrosobenzol (**109**)^[114]

3.83 g (19.0 mmol) 1-Brom-2-nitrobenzol (**106**), 170 mg (1.53 mmol) Calciumchlorid, 5 mL Wasser und 33 mL Ethanol wurden langsam mit 3.30 g (50.5 mmol) Zink versetzt und 45 Min unter Rückfluss erhitzt.

Das Filtrat wurde unter Eiskühlung zu einer Lösung von 6.17 g (38.0 mmol) Eisen(III)chlorid in 150 mL Wasser getropft.

Das Rohprodukt wurde abfiltriert, getrocknet und chromatographisch an Kieselgel (Cyclohexan/Essigester 3:1, $R_f = 0.8$) gereinigt.

Es wurden 2.40 g (12.9 mmol, 68 %, Lit:^[114] 35 %) eines hellgrünen Feststoffes erhalten.



Smp: 96 °C (Lit ^[154]: 97.5-98 °C).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 8.00 (dd, *J* = 8.1 Hz, *J* = 1.1 Hz, 1H, 3-*H*), 7.54 (ddd, *J* = 8.0 Hz, *J* = 7.2 Hz, *J* = 1.7 Hz, 1H, 4-*H*), 7.28 (ddd, *J* = 8.0 Hz, *J* = 7.2 Hz, *J* = 1.2 Hz, 1H, 5-*H*), 6.22 (dd, *J* = 8.0 Hz, *J* = 1.7 Hz, 1H, 6-*H*) ppm.

¹³C-NMR (150.9 MHz, CDCl₃): δ = 161.3 (s, C-2), 136.6 (d, C-4), 135.3 (d, C-3), 133.1 (s, C-1), 127.3 (d, C-5), 109.1 (d, C-6) ppm.

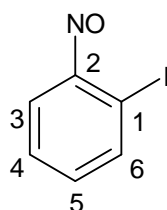
11.1.4 Synthese von 1-Iod-2-nitrosobenzol (**110**)^[114]

5.00 g (20.1 mmol) 1-Iod-2-nitrobenzol (**107**), 172 mg (1.55 mmol) Calciumchlorid, 5 mL Wasser und 68 mL Ethanol wurden langsam mit 3.45 g (52.8 mmol) Zink versetzt und 30 Min unter Rückfluss erhitzt.

Das Filtrat wurde mit 35 mL Ethanol verdünnt und unter Eiskühlung zu einer Lösung aus 6.38 g (39.3 mmol) Eisen(III)chlorid in 200 mL Wasser getropft.

Das Rohprodukt wurde abfiltriert, getrocknet und chromatographisch an Kieselgel (Cyclohexan/Essigester 4:1, *R_f* = 0.58) gereinigt.

Es wurden 3.52 g (15.1 mmol, 75 %) eines beige farbigen Feststoffes erhalten.



¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 8.01 (dd, *J* = 7.9 Hz, *J* = 1.3 Hz, 1H, 3-*H*), 7.83 (dd, *J* = 8.1 Hz, *J* = 1.6 Hz, 1H, 6-*H*), 7.50 (ddd, *J* = 8.1 Hz, *J* = 7.4 Hz, *J* = 1.3 Hz, 1H, 5-*H*), 7.28 (ddd, *J* = 7.9 Hz, *J* = 7.5 Hz, *J* = 1.6 Hz, 1H, 4-*H*) ppm.

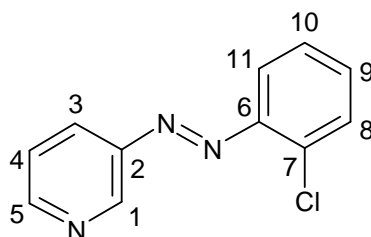
¹³C-NMR (125.8 MHz, CDCl₃): δ = 152.6 (s, C-2), 141.6 (d, C-3), 133.3 (d, C-4), 129.0 (d, C-5), 125.2 (d, C-6), 86.0 (s, C-1) ppm.

11.1.5 Synthese von 3-(2-Chlor-phenylazo)pyridin (111)

212 mg (2.23 mmol) 3-Aminopyridin (**54**), 316 mg (2.23 mmol) 1-Chlor-2-nitrosobenzol (**108**), 40 mL Pyridin und 1.00 g (250 mmol) Natriumhydroxid in 5 mL Wasser wurden über Nacht bei RT gerührt.

Nach Zusatz von 20 mL Wasser wurde viermal mit je 20 mL Toluol extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte wurden über Magnesiumsulfat getrocknet, und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde chromatographisch an Kieselgel (Cyclohexan/Essigester 1:1, $R_f = 0.68$) gereinigt.

Es wurden 291 mg (1.34 mmol, 60 %) eines roten Feststoffes erhalten.



Smp: 60.7 °C (Lit^[155]: 60 °C).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3064 (w) (C-H-Val. arom.), 1581 (m), 1457, 1424 (s) (C=C-Val.), 1055 (m) (C-Cl-Val.), 815, 765, 718, 698 (s) (C-H-Def.).

MS (EI): m/z (%) = 217 (64) [M]⁺, 139 (65) [M-Pyr]⁺, 111 (100) [M-N₂Pyr]⁺, 78 (66) [Pyr]⁺.

MS (CI): m/z (%) = 218 (100) [M+H]⁺.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 9.24 (dd, $J = 2.4$ Hz, $J = 0.7$ Hz, 1H, 1-*H*), 8.72 (dd, $J = 4.7$ Hz, $J = 1.6$ Hz, 1H, 5-*H*), 8.17 (ddd, $J = 8.2$ Hz, $J = 2.4$ Hz, $J = 1.6$ Hz, 1H, 3-*H*), 7.72 (dd, $J = 8.0$ Hz, $J = 1.7$ Hz, 1H, 11-*H*), 7.56 (dd, $J = 8.0$ Hz, $J = 1.4$ Hz, 1H, 8-*H*), 7.44 (ddd, $J = 8.2$ Hz, $J = 4.7$ Hz, $J = 0.8$ Hz, 1H, 4-*H*), 7.41 (ddd, $J = 8.0$ Hz, $J = 7.3$ Hz, $J = 1.7$ Hz, 1H, 9-*H*), 7.34 (ddd, $J = 8.0$ Hz, $J = 7.3$ Hz, $J = 1.4$ Hz, 1H, 10-*H*) ppm.

¹³C-NMR (150.9 MHz, CDCl₃): δ = 152.2 (d, C-5), 148.5 (s, C-6), 148.0 (d, C-1), 148.0 (s, C-2), 135.9 (s, C-7), 132.4 (d, C-9), 130.8 (d, C-8), 127.3 (d, C-10), 126.9 (d, C-3), 124.0 (d, C-4), 117.4 (d, C-11) ppm.

11. Henkelporphyrine

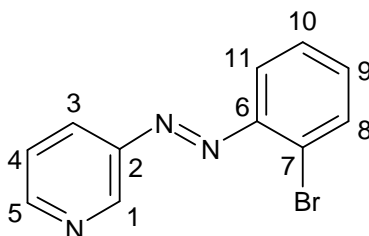
Elementaranalyse: C₁₁H₈ClN₃ (217.67), ber. C 60.70, H 3.70, N 19.31, gef. C 60.77, H 3.83, N 19.32 %.

11.1.6 Synthese von 3-(2-Brom-phenylazo)pyridin (112)

65.0 mg (0.691 mmol) 3-Aminopyridin (**54**), 128 mg (0.688 mmol) 1-Brom-2-nitrosobenzol (**109**), 25 mL Pyridin und 300 mg (0.075 mmol) Natriumhydroxid in 3 mL Wasser wurden über Nacht bei RT gerührt.

Nach Zusatz von 25 mL Wasser wurde dreimal mit je 25 mL Toluol extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte wurden über Magnesiumsulfat getrocknet, und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde chromatographisch an Kieselgel (Cyclohexan/Essigester 1:1, R_f = 0.57) gereinigt.

Es wurden 70.0 mg (0.267 mmol, 35 %) eines roten Feststoffes erhalten.



Smp: 76.5 °C.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3061 (w) (C-H-Val. arom.), 1564 (m), 1455, 1422 (s) (C=C-Val.), 1020 (s) (C-Br-Val.), 814, 765 (s) (C-H-Def.).

MS (EI): m/z (%) = 261 (69) [M]⁺, 183 (66) [M-Pyr]⁺, 155 (89) [M-N₂Pyr]⁺, 106 (19) [PyrN₂]⁺, 78 (100) [Pyr]⁺.

MS (CI): m/z (%) = 262 (100) [M+H]⁺.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 9.25 (d, *J* = 1.9 Hz, 1H, 1-*H*), 6.28 (dd, *J* = 4.7 Hz, *J* = 1.6 Hz, 1H, 5-*H*), 8.19 (ddd, *J* = 8.2 Hz, *J* = 2.4 Hz, *J* = 1.6 Hz, 1H, 3-*H*), 7.70 (ddd, *J* = 8.0 Hz, *J* = 1.5 Hz, *J* = 0.4 Hz, 1H, 8-*H*), 7.71 (ddd, *J* = 8.0 Hz, *J* = 1.8 Hz, *J* = 0.4 Hz, 1H, 11-*H*), 7.46 (ddd, *J* = 8.2 Hz, *J* = 4.7 Hz, *J* = 0.7 Hz, 1H, 4-*H*), 7.40 (ddd, *J* = 8.0 Hz, *J* = 7.3 Hz, *J* = 1.4 Hz, 1H, 10-*H*), 7.35 (ddd, *J* = 7.9 Hz, *J* = 7.3 Hz, *J* = 1.8 Hz, 1H, 9-*H*) ppm.

11. Henkelporphyrine

^{13}C -NMR (125.8 MHz, CDCl_3): δ = 152.2 (d, C-5), 149.4 (s, C-6), 148.1 (d, C-1), 147.9 (s, C-2), 133.9 (d, C-8), 132.6 (d, C-9), 128.0 (d, C-10), 127.0 (d, C-3), 126.4 (s, C-7), 124.1 (d, C-4), 117.6 (d, C-11) ppm.

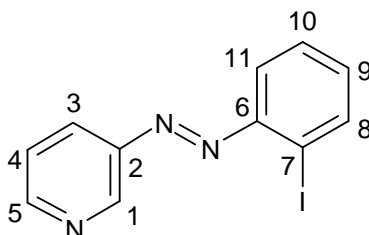
Elementaranalyse: $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{BrN}_3$ (262.12), ber. C 50.41, H 3.08, N 16.03, gef. C 50.41, H 3.10, N 15.75 %.

11.1.7 Synthese von 3-(2-Iod-phenylazo)pyridin (113)

1.42 g (15.1 mmol) 3-Aminopyridin (**54**), 3.52 g (15.1 mmol) 1-Iod-2-nitrosobenzol (**110**), 50 mL Pyridin und 6.00 g (150 mmol) Natriumhydroxid in 20 mL Wasser wurden über Nacht bei RT gerührt.

Nach Zusatz von 50 mL Wasser wurde viermal mit je 50 mL Toluol extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte wurden über Magnesiumsulfat getrocknet, und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde chromatographisch an Kieselgel (Cyclohexan/Essigester 1:1, R_f = 0.4) gereinigt.

Es wurden 14.3 mg ($4.63 \cdot 10^{-5}$ mol, 0.3 %) eines roten Feststoffes erhalten.



Smp.: 73.9 °C.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3057 (w) (C-H-Val. arom.), 1561, 1450, 1419 (m) (C=C-Val.), 1014 (s) (C-I-Val.), 812, 764, 694 (s) (C-H-Def.).

MS (EI): m/z (%) = 309 (100) $[\text{M}]^+$, 231 (27) $[\text{M-Pyr}]^+$, 203 (43) $[\text{M-N}_2\text{Pyr}]^+$, 127 (5) $[\text{I}]^+$.
MS (CI): m/z (%) = 310 (100) $[\text{M+H}]^+$, 184 (47).

^1H -NMR (600 MHz, CDCl_3): δ = 9.26 (d, J = 2.2 Hz, 1H, 1-*H*), 8.73 (dd, J = 4.7 Hz, J = 1.5 Hz, 1H, 5-*H*), 8.22 (ddd, J = 8.2 Hz, J = 2.4 Hz, J = 1.6 Hz, 1H, 3-*H*), 8.05 (dd, J = 7.9 Hz, J = 1.3 Hz, 1H, 8-*H*), 7.67 (dd, J = 8.0 Hz, J = 1.6 Hz, 1H, 11-*H*), 7.47 (dd, J = 8.4 Hz, J = 4.7 Hz, 1H, 4-*H*), 7.44 (ddd, J = 8.4 Hz, J = 7.2 Hz, J = 1.4 Hz, 1H, 10-*H*), 7.20 (ddd, J = 7.9 Hz, J = 7.2 Hz, J = 1.6 Hz, 1H, 9-*H*) ppm.

11. Henkelporphyrine

^{13}C -NMR (150.9 MHz, CDCl_3): δ = 152.2 (d, C-5), 151.2 (s, C-6), 148.1 (d, C-1), 147.6 (s, C-2), 140.1 (d, C-8), 132.9 (d, C-9), 129.0 (d, C-10), 127.3 (d, C-3), 124.1 (d, C-4), 117.3 (d, C-11), 103.1 (s, C-7) ppm.

Elementaranalyse: $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{IN}_3$ (309.12), ber. C 42.74, H 2.61, N 13.59, gef. C 42.89, H 2.68, N 13.59 %.

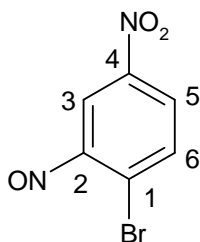
11.1.8 Synthese von 4-Nitro-2-nitroso-brombenzol (**125**)^[123]

6.94 g (25.7 mmol) Kaliumperoxodisulfat (**121**) wurden unter Rühren zu 2 mL konz. Schwefelsäure gegeben und 1 h bei RT gerührt, bevor die Mischung auf 14 g Eis gegeben wurde. 2.00 g (9.22 mmol) 2-Brom-5-nitroanilin (**124**) wurden in 2.4 mL konz. Schwefelsäure unter Eiskühlung suspendiert und 1 h gerührt.

Bei 0 °C wurde die Carosche Säure (**123**) addiert und über Nacht bei RT gerührt.

Der entstandene gelbe Feststoff wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen, getrocknet und chromatographisch an Kieselgel (Chloroform, R_f = 0.8) gereinigt.

Es wurden 723 mg (3.13 mmol, 34 %) eines beige farbigen Feststoffes erhalten.



Smp: 105 °C.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3091 (w) (C-H-Val. arom.), 1595 (m), 1526 (s), 1460 (m) (C=C-Val.), 1285 (s) (N=O-Val.), 1038 (m) (C-Br-Val.), 902, 821, 724 (s) (C-H-Def.).

MS (EI): m/z (%) = 232 (100) $[\text{M}]^+$.

MS(Cl): m/z (%) = 233 (100) $[\text{M}+\text{H}]^+$.

^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3): δ = 8.40 (dd, J = 8.7 Hz, J = 2.7 Hz, 1H, 5-H), 8.22 (d, J = 8.7 Hz, 1H, 6-H), 7.00 (d, J = 2.7 Hz, 1H, 3-H) ppm.

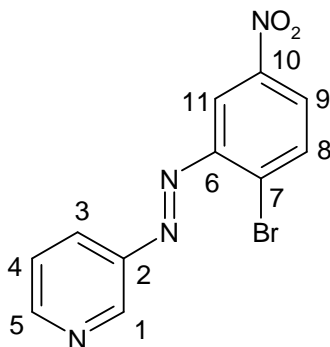
^{13}C -NMR (125.8 MHz, CDCl_3): δ = 158.8 (s, C-4), 147.3 (s, C-2), 138.2 (s, C-1), 136.7 (d, C-6), 128.8 (d, C-5), 104.4 (d, C-3) ppm.

11.1.9 Synthese von 3-(2-Brom-5-nitro-phenylazo)pyridin (126)

321 mg (3.41 mmol) 3-Aminopyridin (**54**) und 787 mg (3.41 mmol) 4-Nitro-2-nitroso-brombenzol (**125**) wurden in 50 mL Toluol und 15 mL 10 N Natronlauge gelöst und über Nacht bei RT gerührt.

Nach Zusatz von 15 mL Wasser wurde die Lösung zweimal mit je 20 mL Toluol extrahiert. Die vereinigten org. Extrakte wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und i. Vak. vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde chromatographisch an Kieselgel (Chloroform, $R_f = 0.41$) gereinigt.

Es wurden 597 mg (1.94 mmol, 57 %) eines roten Feststoffes erhalten.



Smp.: 165.1 °C.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3083, 3035, 3002, 2960 (w) (C-H-Val. arom.), 1567 (w), 1516 (m) (C=C-Val., N=O-Val.), 1348 (m) (N=O-Val.), 1257 (m) (N-O-Val.), 1083 (m) (C-Br-Val.), 1018 (s) (N-O-Val.), 798 (s) (C-H-Val.).

MS (EI): m/z (%) = 306 (67) [M]⁺, 228 (27) [M-Pyr]⁺, 200 (41) [M-Pyr-N₂]⁺, 106 (100) [PyrN₂]⁺.

MS (CI): m/z (%) = 307 (100) [M+H]⁺.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 9.32 (d, $J = 2.0$ Hz, 1H, 1-H), 8.80 (dd, $J = 4.7$ Hz, $J = 1.3$ Hz, 1H, 5-H), 8.53 (d, $J = 2.7$ Hz, 1H, 11-H), 8.25 (ddd, $J = 8.2$ Hz, $J = 2.4$ Hz, $J = 1.6$ Hz, 1H, 3-H), 8.21 (dd, $J = 8.7$ Hz, $J = 2.7$ Hz, 1H, 9-H), 7.97 (d, $J = 8.7$ Hz, 1H, 8-H), 7.51 (dd, $J = 8.2$ Hz, $J = 4.7$ Hz, 1H, 4-H) ppm.

¹³C-NMR (150.9 MHz, CDCl₃): δ = 153.3 (d, C-5), 149.8 (s, C-6)*, 148.1 (d, C-1), 147.9 (s, C-2)*, 147.6 (s, C-10)*, 134.9 (d, C-8), 132.6 (d, C-7), 127.7 (d, C-3), 125.8 (d, C-9), 124.2 (d, C-4), 112.8 (d, C-11) ppm.

11. Henkelporphyrine

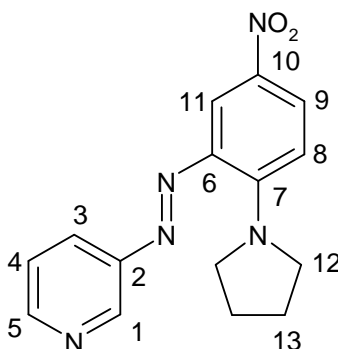
* Diese C-Atome können vertauscht werden.

Elementaranalyse: C₁₁H₇BrN₄O₂ (307.12), ber. C 43.02, H 2.30, N 18.24, gef. C 43.00, H 2.32, N 18.84 %.

11.1.10 Synthese von 3-(5-Nitro-2-pyrrolidin-phenylazo)pyridin (**127**)^[118]

45.0 mg (0.147 mmol) 3-(2-Brom-5-nitro-phenylazo)pyridin (**126**), 95.4 mg (0.293 mmol) Cäsiumcarbonat und eine Spatelspitze Kupferiodid wurden unter Stickstoffatmosphäre mit 0.1 mL DMF, 3.90 μ L ($2.93 \cdot 10^{-5}$ mol) 2-Acetylcyclohexanon (**189**) und 18.0 μ L (0.218 mmol) Pyrrolidin (**41**) versetzt und 24 h bei RT gerührt.

Das Rohprodukt wurde chromatographisch an Kieselgel (Essigester, $R_f = 0.65$) gereinigt und ergab 18.9 mg ($6.32 \cdot 10^{-5}$ mol, 43 %) eines roten Feststoffes.



Smp.: 140.8 °C.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2959 (w) (C-H-Val.arom.), 2855 (w) (C-H-Val. aliph.), 1594 (m) (C=C-Val., N=O-Val.), 1562, 1489 (m) (C=C-Val.), 1293, 1256 (m) (N=O-Val.), 1256 (m) (N-O-Val.), 1060, 1011 (s) (N-O-Val.), 792 (s) (C-H-Val.).

MS (EI): m/z (%) = 297 (38) [M]⁺, 204 (100), 158 (84).

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 9.11 (s, 1H, 1-H), 8.68 (d, $J = 4.6$ Hz, 1H, 5-H), 8.67 (d, $J = 2.8$ Hz, 1H, 11-H), 8.11 (dd, $J = 9.5$ Hz, $J = 2.8$ Hz, 1H, 9-H), 8.03 (ddd, $J = 8.1$ Hz, $J = 2.3$ Hz, $J = 1.6$ Hz, 1H, 3-H), 7.46 (dd, $J = 8.1$ Hz, $J = 4.7$ Hz, 1H, 4-H), 6.81 (d, $J = 9.5$ Hz, 1H, 8-H), 3.79 (t, $J = 6.6$ Hz, 4H, 12-H), 2.10-2.07 (m, 4H, 13-H) ppm.

11. Henkelporphyrine

^{13}C -NMR (150.9 MHz, CDCl_3): δ = 150.0 (d, C-5), 149.2 (s, C-7), 147.0 (s, C-2), 144.5 (d, C-1), 136.9 (s, C-6)*, 136.3 (s, C-10)*, 127.6 (d, C-3), 126.1 (d, C-9), 123.1 (d, C-4), 114.7 (d, C-8), 112.7 (d, C-11), 51.9 (t, C-12), 24.8 (t, C-13) ppm.

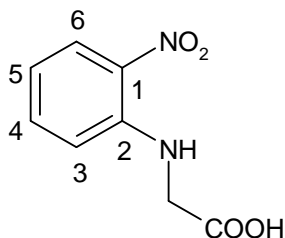
* Diese C-Atome können vertauscht werden.

11.1.11 Synthese von [(2-Nitrophenyl)amino]essigsäure (**130**)^[124]

1.69 g (22.5 mmol) Glycin (**101**), 9.50 g (113 mmol) Natriumhydrogencarbonat und 2.60 mL (24.5 mmol) 1-Fluor-2-nitrobenzol (**129**) wurden in 50 mL Wasser und 90 mL Ethanol gelöst und 8 h auf 80 °C erhitzt.

Die Lösung wurde auf ca. 40 mL konzentriert und mit 50 mL Diethylether gewaschen, um nicht umgesetztes 1-Fluor-2-nitrobenzol (**129**) zu entfernen.

Nach Ansäuern auf pH 1 wurde der entstandene Feststoff abfiltriert und getrocknet. Es wurden 1.32 g (6.73 mmol, 30 %) eines orange farbigen Feststoffes erhalten.



Smp: 195.1 °C (Lit^[156]: 199 °C).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3375 (s) (N-H-Val.), 3100-2500 (br) (O-H-Val.), 3093, 3034 (w) (C-H-Val. arom.), 2982, 2912, 2764, 2658 (w) (C-H-Val. aliph.), 1717 (s) (C=O-Val.), 1618, 1569, 1505, 1429 (s) (C=C-Val., N-O-Val., N-H-Def., O-H-Def.), 1356, 1319, 1261, 1224, 1159 (s) (N-O-Val., N-H-Def., O-H-Def.), 755 (m) (C-H-Def.).

MS (EI): m/z (%) = 196 (31) $[\text{M}]^+$, 151 (100) $[\text{M}-\text{COOH}]^+$.

MS (CI): m/z (%) = 197 (36) $[\text{M}+\text{H}]^+$, 137 (13) $[\text{M}-\text{CH}_2\text{COOH}]^+$, 119 (100).

^1H -NMR (500 MHz, $\text{DMSO}-d_6$): δ = 8.38 (t, J = 5.2 Hz, 1H, NH), 8.09 (dd, J = 8.6 Hz, J = 1.6 Hz, 1H, 6-H), 7.54 (ddd, J = 8.7 Hz, J = 7.0 Hz, J = 1.7 Hz, 1H, 4-H), 6.91 (dd, J = 8.7 Hz, J = 1.2 Hz, 1H, 3-H), 6.73 (ddd, J = 8.4 Hz, J = 7.0 Hz, J = 1.2 Hz, 1H, 5-H), 4.41 (d, J = 5.4 Hz, 2H, CH_2) ppm.

^{13}C -NMR (125.8 MHz, $\text{DMSO}-d_6$): δ = 171.1 (s, C=O), 144.5 (s, C-2), 136.6 (d, C-4), 131.3 (s, C-1), 126.1 (d, C-6), 115.8 (d, C-5), 115.0 (d, C-3), 44.4 (t, CH_2) ppm.

11. Henkelporphyrine

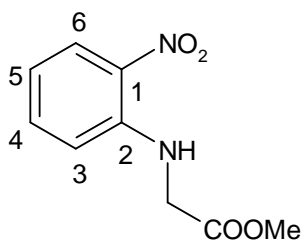
11.1.12 Synthese von [(2-Nitrophenyl)amino]essigsäuremethylester (**133**)

706 mg (3.60 mmol) [(2-Nitrophenyl)amino]essigsäure (**130**) wurden in 60 mL Methanol gelöst. Nach Zugabe von 0.4 mL konz. Schwefelsäure wurde 4 h unter Rückfluss erhitzt.

Die Lösung wurde auf 50 mL Eiswasser gegeben und viermal mit je 40 mL Dichlormethan extrahiert.

Die vereinigten org. Extrakte wurden über Magnesiumsulfat getrocknet.

Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurden 436 mg (2.07 mmol, 58 %) eines hellgelben Feststoffes erhalten.



Smp: 89.2 °C.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3359 (m) (N-H-Val.), 3107, 3088, 3048, 3009 (w) (C-H-Val. arom.), 2958, 2909, 2845 (w) (C-H-Val. aliph.), 1739 (s) (C=O-Val.), 1618, 1567, 1510, 1434, 1414 (s) (C=C-Val., N-O-Val., N-H-Def., O-H-Def.), 1353, 1315, 1236, 1163 (s) (N-O-Val., N-H-Def., O-H-Def.), 743 (m) (C-H-Def.).

MS (EI): m/z (%) = 210 (27) [M]⁺, 151 (100) [M-COOMe]⁺.

MS (CI): m/z (%) = 211 (100) [M+H]⁺, 181 (3) [M-COOMe]⁺.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 8.37 (s, 1H, NH), 8.21 (ddd, *J* = 8.6 Hz, *J* = 1.6 Hz, *J* = 0.2 Hz, 1H, 6-*H*), 7.47 (ddd, *J* = 8.6 Hz, *J* = 7.0 Hz, *J* = 1.6 Hz, 1H, 4-*H*), 6.74 (ddd, *J* = 8.3 Hz, *J* = 7.0 Hz, *J* = 1.2 Hz, 1H, 5-*H*), 6.69 (ddd, *J* = 8.6 Hz, *J* = 1.2 Hz, *J* = 0.3 Hz, 1H, 3-*H*), 4.11 (d, *J* = 5.4 Hz, 2H, CH₂), 3.82 (s, 3H, CH₃) ppm.

¹³C-NMR (150.9 MHz, CDCl₃): δ = 169.7 (s, C=O), 144.1 (s, C-2), 136.2 (d, C-4), 132.8 (s, C-1), 127.0 (d, C-6), 116.3 (d, C-5), 113.6 (d, C-3), 52.6 (q, CH₃), 44.7 (t, CH₂) ppm.

11.2 „Henkelmolekül“ mit dem Grundsystem Nickeloctaethylporphyrin

11.2.1 Verknüpfung über drei Atome mit einem 3-(Phenylazo)pyridin

11.2.1.1 Synthese von 5-Formyl-2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18 -octaethylnickel(II)porphyrin (**141**)^[126]

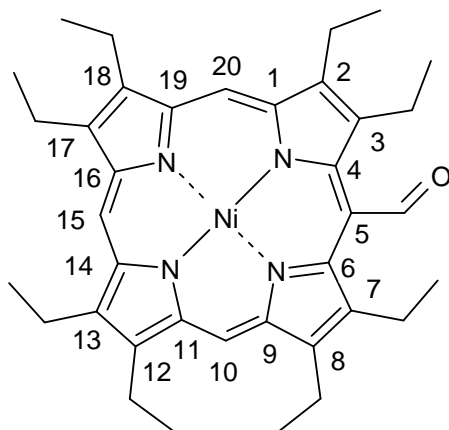
0.200 mL (2.18 mmol) Phosphorylchlorid (**190**) wurden tropfenweise zu 0.200 mL (2.57 mmol) DMF (**191**) in 4 mL 1,2-Dichlorethan addiert.

Nach 20 Min wurden 100 mg ($16.9 \cdot 10^{-5}$ mol) 2,3,7,8,12,13,17,18-Octaethylnickel(II)porphyrin (**140**) in 35 mL 1,2-Dichlorethan addiert.

Nach Rühren über Nacht bei RT wurde für 3 h auf 50 °C erhitzt. Nach zwei weiteren Tagen Rühren bei RT wurde mit 20 mL einer wässr. ges. Natriumcarbonatlösung hydrolysiert und 1 h bei RT gerührt.

Nach Phasentrennung wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand an Kieselgel (Dichlormethan/*n*-Hexan 1:1, $R_f = 0.35$) chromatographiert.

Es wurden 98 mg (0.158 mmol, 93 %, Lit:^[126] 69 %) eines rot-violetten Feststoffes erhalten.



¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 11.93 (s, 1H, CHO), 9.36 (s, 1H, 15-H), 9.33 (s, 2H, 10-H, 20-H), 3.81 (q, $J = 7.6$ Hz, 4H, CH₂), 3.78-3.71 (m, 12H, CH₂), 1.80 (t, $J = 7.5$ Hz, 6H, CH₃), 1.75 (t, $J = 7.7$ Hz, 12H, CH₃), 1.71 (t, $J = 7.7$ Hz, 6H, CH₃) ppm.

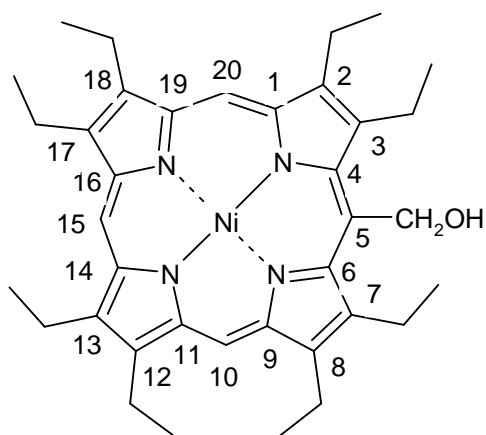
¹³C-NMR (150.9 MHz, CDCl₃): δ = 189.6 (s, C=O), 147.6 (s), 144.7 (s), 144.2 (s), 142.7 (s), 141.3 (s), 141.2 (s), 139.8 (s), 138.8 (s), 105.8 (s, C-5), 100.1 (d, C-15), 99.1 (d, C-10, C-20), 21.8 (t, CH₂), 19.8 (t, CH₂), 19.6 (t, CH₂), 19.5 (t, CH₂), 18.3 (q, CH₃), 18.2 (q, CH₃), 18.1 (q, CH₃), 17.8 (q, CH₃) ppm.

11. Henkelporphyrine

11.2.1.2 Synthese von 5-Hydroxymethyl-2,3,7,8,12,13,17,18-octaethylnickel(II)porphyrin (**137**)^[127]

98.0 mg (0.158 mmol) 5-Formyl-2,3,7,8,12,13,17,18-octaethylnickel(II)porphyrin (**141**) wurden in 45 mL Chloroform gelöst und langsam mit 32.0 mg (0.846 mmol) Natriumborhydrid (**142**) in 55 mL wässr. Ethanol (Ethanol/Wasser 6:1) versetzt.

Das Einsetzen der Reaktion war am Farbumschlag von grün nach rot zu erkennen. Nach Rühren über Nacht bei RT wurden 45 mL dest. Wasser addiert. Die organische Phase wurde abgetrennt, und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Es wurden 66.0 mg (0.106 mmol, 67 %, Lit.^[127] 70 %) eines roten Feststoffes erhalten.



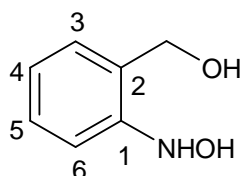
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 9.39 (s, 3H, 10-H, 15-H, 20-H), 6.36 (s, 2H, CH₂OH), 3.91 (q, J = 7.6 Hz, 4H, CH₂), 3.83-3.75 (m, 12H, CH₂), 1.78-1.72 (m, 18H, CH₃), 1.70 (t, J = 7.7 Hz, 6H, CH₃) ppm.

¹³C-NMR (150.9 MHz, CDCl₃): δ = 146.2 (s), 144.1 (s), 143.4 (s), 143.0 (s), 140.3 (s), 139.8 (s), 139.4 (s), 138.3 (s), 110.9 (s), 96.9 (d), 96.5 (d), 61.4 (t, CH₂OH), 21.6 (t, CH₂), 19.6 (t, CH₂), 19.5 (t, CH₂), 19.5 (t, CH₂), 18.2 (q, CH₃), 18.1 (q, CH₃), 18.1 (q, CH₃) ppm.

11.2.1.3 Synthese von 2-(Hydroxylamino)benzylalkohol (**147**)^[128]

5.00 g (32.6 mmol) 2-Nitrobenzylalkohol (**146**) wurden mit 10 mL Ethanol, 15 mL Wasser und 5 mL einer 2 N Ammoniumchloridlösung versetzt und sehr langsam mit 8.00 g (122 mmol) Zink versetzt, so dass die Temperatur nicht über 65 °C stieg. Das Reaktionsgemisch wurde heiß filtriert.

Beim Abkühlen des Filtrats schieden sich 1.76 g (12.6 mmol, 39 %, Lit.^[128] 66 %) weiß glänzende Plättchen ab.



Smp: 109 °C (Lit: ^[128] 104.2-104.7 °C).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3653-3051 (s, br) (N-H-Val., O-H-Val.), 3053 (w) (C-H-Val. arom.), 2934, 2854, 2776 (w) (C-H-Val. aliph.), 1608, 1587, 1476 (m) (C=C-Val., N-H-Def.), 1411 (m) (O-H-Def.), 991 (s) (C-O-Val.), 751 (s), 673 (m) (C-H-Def.).

MS (EI): m/z (%) = 139 (24) [M]⁺, 121 (100) [M-H₂O]⁺, 104 (43) [M-H₂O-OH]⁺.

MS (CI): m/z (%) = 122 (100) [M-OH]⁺, 106 (89) .

¹H-NMR (500 MHz, DMSO-d₆): δ = 8.25 (d, *J* = 2.2 Hz, 1H, NHOH), 7.85 (d, *J* = 2.3 Hz, 1H, NHOH), 7.19-7.08 (m, 3H, 3-H, 5-H, 6-H), 6.76 (ddd, *J* = 7.3 Hz, *J* = 7.3 Hz, *J* = 1.6 Hz, 1H, 4-H), 5.10 (t, *J* = 5.5 Hz, 1H, CH₂OH), 4.40 (d, *J* = 5.4 Hz, 2H, CH₂) ppm.

¹³C-NMR (125.8 MHz, DMSO-d₆): δ = 149.9 (s, C-1), 127.3 (d, C-5), 126.3 (d, C-3), 126.3 (s, C-2), 118.9 (d, C-4), 112.2 (d, C-6), 60.0 (t, CH₂) ppm.

11.2.1.4 Synthese von 2-Nitrosotoluol (**144**)^[123]

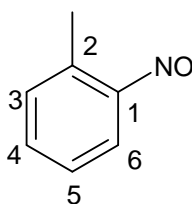
20.0 g (74.0 mmol) Kaliumperoxodisulfat (**121**) wurden unter Rühren langsam zu 22.0 mL konz. Schwefelsäure gegeben.

Nach 1 h Rühren bei RT wurde die Mischung auf 300 g Eis gegeben, mit Kaliumcarbonat neutralisiert und anschließend mit Essigsäure schwach angesäuert.

Die frisch hergestellte Caro'sche Säure (**123**) wurde langsam unter Eiskühlung zu 2.30 mL (21.5 mmol) 2-Methylanilin (**150**) in 250 mL Wasser getropft.

Der entstandene weiße Feststoff wurde abfiltriert und getrocknet.

Es wurden 1.18 g (9.74 mmol, 45 %, Lit:^[123] 20 %) der Nitrosoverbindung erhalten.



11. Henkelporphyrine

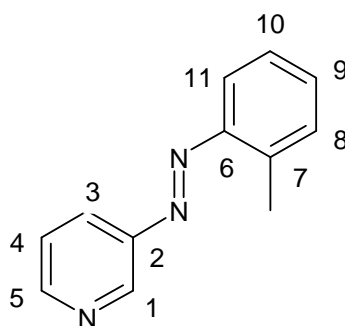
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.60$ (ddd, $J = 7.6$ Hz, $J = 7.6$ Hz, $J = 1.4$ Hz, 1H, 4-*H*), 7.57-7.55 (m, 1H, 3-*H*), 7.19-7.16 (m, 1H, 5-*H*), 6.30 (dd, $J = 8.1$ Hz, $J = 1.4$ Hz, 1H, 6-*H*), 3.36 (s, 3H, CH_3) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (150.9 MHz, CDCl_3): $\delta = 165.0$ (s, C-1), 142.2 (s, C-2), 136.2 (d, C-4), 132.9 (d, C-3), 125.7 (d, C-5), 107.4 (d, C-6), 17.2 (q, CH_3) ppm.

11.2.1.5 Synthese von 3-(2-Methyl-phenylazo)pyridin (**145**)

1.18 g (9.72 mmol) 2-Nitrosotoluol (**144**) und 915 mg (9.72 mmol) 3-Aminopyridin (**54**) wurden in 25 mL Pyridin gelöst und mit 4.00 g (100 mmol) Natriumhydroxid in 20 mL Wasser versetzt. Nach 24 h Rühren bei RT wurden 25 mL Wasser addiert.

Die wässr. Phase wurde viermal mit je 25 mL Toluol extrahiert. Die vereinigten org. Extrakte wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und i. Vak. vom Lösungsmittel befreit. Das Rohprodukt wurde chromatographisch an Kieselgel (Essigester, $R_f = 0.7$) gereinigt und ergab 776 mg (3.93 mmol, 40 %) eines roten Öls.



MS (EI): m/z (%) = 197 (100) $[\text{M}]^+$, 119 (52) $[\text{M-Pyr}]^+$, 106 (13) $[\text{M-PhCH}_3]^+$.

MS (CI): m/z (%) = 198 (100) $[\text{M+H}]^+$.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 9.19$ (dd, $J = 2.3$ Hz, $J = 0.7$ Hz, 1H, 1-*H*), 8.69 (dd, $J = 4.7$ Hz, $J = 1.6$ Hz, 1H, 5-*H*), 8.12 (ddd, $J = 8.2$ Hz, $J = 2.4$ Hz, $J = 1.6$ Hz, 1H, 3-*H*), 7.66 (dd, $J = 8.1$ Hz, $J = 1.3$ Hz, 1H, 11-*H*), 7.44 (dd, $J = 8.1$ Hz, $J = 4.7$ Hz, 1H, 4-*H*), 7.40 (ddd, $J = 7.5$ Hz, $J = 7.5$ Hz, $J = 1.5$ Hz, 1H, 9-*H*), 7.36 (ddd, $J = 7.6$ Hz, $J = 1.7$ Hz, $J = 0.7$ Hz, 1H, 8-*H*), 7.29-7.25 (m, 1H, 10-*H*), 2.73 (s, 3H, CH_3) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, CDCl_3): $\delta = 151.6$ (d, C-5), 150.6 (s, C-6), 148.2 (s, C-2), 147.2 (d, C-1), 138.8 (s, C-7), 131.7 (d, C-9)*, 131.4 (d, C-8)*, 127.2 (d, C-3), 126.5 (d, C-10), 123.9 (d, C-4), 115.4 (d, C-11), 17.5 (q, CH_3) ppm.

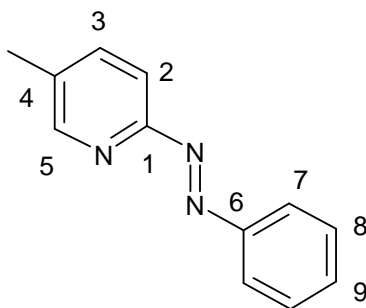
* Diese C-Atome können vertauscht werden.

11. Henkelporphyrine

11.2.2 Verknüpfung über sechs Atome mit einem 2-(Phenylazo)pyridin

11.2.2.1 Synthese von 5-Methyl-2-(phenylazo)pyridin (**156**)^[100]

48.0 mL einer 25 proz. wässr. Tetramethylammoniumhydroxidlösung, 21 mL Pyridin und 2.00 g (18.0 mmol) 2-Amino-5-methylpyridin (**157**) wurden auf 80 °C erhitzt. Innerhalb von 45 Min wurden 2.40 g (22.0 mmol) Nitrosobenzol (**55**) in 40 mL Pyridin zugetropft und weitere 30 Min erhitzt. Die wässr. Lösung wurde zweimal mit je 50 mL Toluol extrahiert. Die vereinigten org. Extrakte wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und i. Vak. vom Lösungsmittel befreit. Das Rohprodukt wurde chromatographisch an Kieselgel (Cyclohexan/Essigester 1:3, $R_f = 0.6$) gereinigt. Es wurden 540 mg (4.30 mmol, 20 %) eines roten Feststoffes erhalten.



Smp: 77.4 °C.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3056, 3023 (w) (C-H-Val. arom.), 2999, 2919 (w) (C-H-Val. aliph.), 1572, 1475, 1442 (m) (C=C-Val.), 842 (m), 769, 688 (s) (C-H-Def.).

MS (EI): m/z (%) = 197 (2) [M]⁺, 169 (100) [M-N₂]⁺, 105 (31) [PhN₂]⁺.

MS (CI): m/z (%) = 198 (100) [M+H]⁺, 169 (10) [M-N₂]⁺.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 8.56 (d, $J = 2.4$ Hz, 1H, 5-H), 8.06-8.02 (m, 2H, 7-H), 7.76 (d, $J = 8.1$ Hz, 1H, 2-H), 7.70 (dd, $J = 8.2$ Hz, $J = 2.5$ Hz, 1H, 3-H), 7.56-7.48 (m, 3H, 8-H, 9-H), 2.44 (s, 2H, CH₃) ppm.

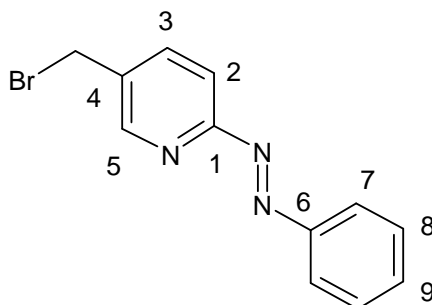
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 161.2 (s, C-1), 152.5 (s, C-6), 149.9 (d, C-5), 138.7 (d, C-3), 135.5 (s, C-4), 131.8 (d, C-9), 129.1 (d, C-8), 123.5 (d, C-7), 115.2 (d, C-2), 18.4 (q, CH₃) ppm.

Elementaranalyse: C₁₂H₁₁N₃ (197.26), ber. C 73.07, H 5.62, N 21.30, gef. C 73.06, H 5.80, N 21.72 %.

11. Henkelporphyrine

11.2.2.2 Synthese von 5-Brommethyl-2-(phenylazo)pyridin (**153**)^[157]

510 mg (4.10 mmol) 5-Methyl-2-(phenylazo)pyridin (**156**) wurden in 60 mL Tetrachlorkohlenstoff gelöst, mit 462 mg (2.59 mmol) N-Bromsuccinimid (**151**) und einer Spatelspitze Azobisisobutyronitril (**192**) versetzt und über Nacht unter Rückfluss erhitzt. Das entstandene Succinimid wurde abfiltriert und mit 10 mL Tetrachlorkohlenstoff gewaschen. Die org. Phasen wurden vereinigt und i. Vak. vom Lösungsmittel befreit. Das Rohprodukt wurde chromatographisch an Kieselgel (Cyclohexan/Essigester 1: 3, $R_f = 0.7$) gereinigt. Es wurden 210 mg (1.00 mmol, 25 %) eines roten Feststoffes erhalten.



Smp: 115.4 °C.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3046 (w) (C-H-Val. arom.), 2360, 2340 (m) (C-H-Val. aliph.), 1566, 1440, 1384 (m) (C=C-Val.), 776, 684 (s) (C-H-Def.), 612 (s) (C-Br-Val.).

MS (EI): m/z (%) = 247 (71) [M-N₂]⁺, 196 (15) [M-Br]⁺, 168 (98) [M-Br-N₂]⁺, 105 (100) [PhN₂]⁺, 91 (56) [PhCH₂]⁺.

MS (CI): m/z (%) = 276 (99) [M+H]⁺, 198 (68).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 8.75 (dd, $J = 2.4$ Hz, $J = 0.6$ Hz, 1H, 5-*H*), 8.08-8.01 (m, 2H, 7-*H*), 7.96 (dd, $J = 8.2$ Hz, $J = 2.4$ Hz, 1H, 3-*H*), 7.84 (dd, $J = 8.2$ Hz, $J = 0.7$ Hz, 1H, 2-*H*), 7.57-7.53 (m, 3H, 8-*H*, 9-*H*), 4.57 (s, 2H, CH₂) ppm.

¹³C-NMR (125.8 MHz, CDCl₃): δ = 162.4 (s, C-1), 152.4 (s, C-6), 149.5 (d, C-5), 139.3 (d, C-3), 135.5 (s, C-4), 132.5 (d, C-9), 129.2 (d, C-8), 123.7 (d, C-7), 115.4 (d, C-2), 28.9 (t, CH₂) ppm.

Elementaranalyse: C₁₂H₁₀BrN₃ (276.15), ber. C 52.20, H 3.65, N 15.22, gef. C 52.16, H 3.71, N 15.27 %.

12. Andere Anwendungsgebiete von schaltbaren Molekülen

12.1 Self-Assembly von Thiolen auf Gold

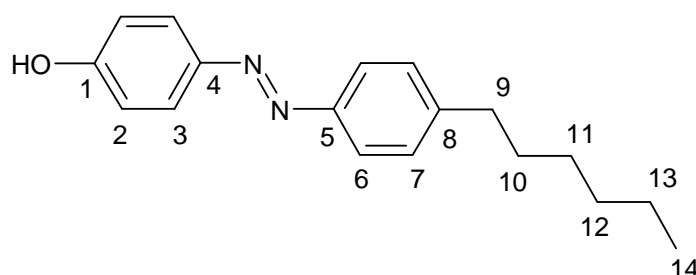
12.1.1 Synthese von 4-(4-Hexyl-phenylazo)phenol (**165**)^[146]

1.10 mL (5.65 mmol) 4-Hexylanilin (**164**) wurden in einer Mischung aus 2.4 mL konz. Salzsäure, 2 mL Aceton und 4 mL dest. Wasser suspendiert.

Die Mischung wurde im Eisbad gekühlt und langsam mit 560 mg (8.12 mmol) Natriumnitrit (**169**) in 1 mL dest. Wasser versetzt.

Nach 5 Min wurde eine Lösung aus 640 mg (6.80 mmol) Phenol (**170**), 224 mg (5.60 mmol) Natriumhydroxid und 2.80 g (26.5 mmol) Natriumcarbonat in 16 mL dest. Wasser langsam unter starkem Rühren zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht bei RT gerührt.

Nach Ansäuern mit 2 N Salzsäure wurde der entstandene Feststoff abfiltriert, getrocknet und an Kieselgel (Cyclohexan/Essigester 4:1, $R_f = 0.37$) chromatografiert. Es wurden 1.06 g (3.73 mmol, 66 %, Lit.^[147] 30 %) eines orangefarbenen Feststoffes erhalten.



Smp: 73.2 °C (Lit.^[158]: 74 °C).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3029 (w) (C-H-Val. arom.), 2923, 2852 (m) (C-H-Val. aliph.), 1592 (s), 1498 (m) (C=C-Val.), 1256 (s) (O-H-Def.), 1142 (m) (C-O-Val.), 840 (s) (C-H-Def.).

MS (EI): m/z (%) = 282 (100) [M]⁺, 267 (<1) [M-CH₃]⁺, 225 (<1) [M-(CH₂)₃CH₃]⁺, 211 (12) [M-(CH₂)₄CH₃]⁺, 161 (67) [Ph-Hex]⁺, 121 (77) [HO-Ph-N=N]⁺, 93 (100) [HO-Ph]⁺, 91 (57) [C₇H₇]⁺.

MS (CI): m/z (%) = 283 (100) [M+H]⁺, 211 (3) [M-(CH₂)₄CH₃]⁺, 161 (4) [Ph-Hex]⁺, 121 (30) [HO-Ph-N=N]⁺, 91 (12) [C₇H₇]⁺.

12. Andere Anwendungsgebiete von schaltbaren Molekülen

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.86$ (d, $J = 8.4$ Hz, 2H, 3-*H*), 7.79 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H, 6-*H*), 7.30 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H, 7-*H*), 6.93 (d, $J = 8.5$ Hz, 2H, 2-*H*), 5.14 (s, 1H, *OH*), 2.67 (t, $J = 7.8$ Hz, 2H, 9-*H*), 1.65 (quintett, $J = 7.4$ Hz, 2H, 10-*H*), 1.33 (m, 6H, 11-*H*, 12-*H*, 13-*H*), 0.89 (t, $J = 6.6$ Hz, 3H, 14-*H*) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, CDCl_3): $\delta = 157.9$ (s, C-1), 150.9 (s, C-5), 147.2 (s, C-4), 146.0 (s, C-8), 129.1 (d, C-7), 124.8 (d, C-3), 122.5 (d, C-6), 115.7 (d, C-2), 35.9 (t, C-9), 31.7 (t, C-11)*, 31.3 (t, C-10), 29.0 (t, C-12)*, 22.6 (t, C-13)*, 14.1 (q, C-14) ppm.

* Diese C-Atome können vertauscht werden.

12.1.2 Synthese von 3-(4-(4-Hexyl-phenylazo)phenoxy)propyl-1-bromid (**167**)^[143]

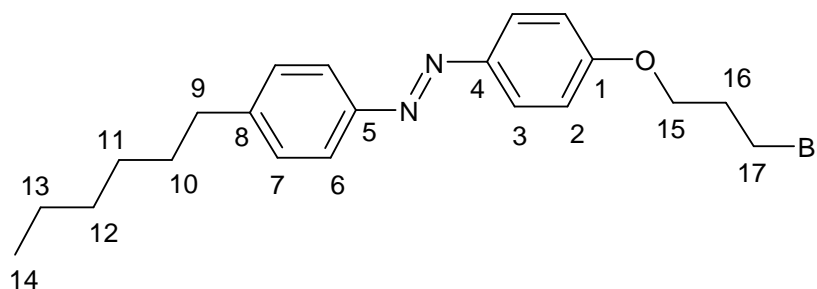
1.20 g (4.25 mmol) 4-(4-Hexyl-phenylazo)phenol (**165**), 170 mg (4.25 mmol) Natriumhydroxid, 60 mL Ethanol und 1.50 mL (14.7 mmol) 1,3-Dibrompropan (**166**) wurden über Nacht unter Rückfluss erhitzt.

Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde der Rückstand in 50 mL Essigester und 50 mL dest. Wasser gelöst. Nach Phasentrennung wurde die wässr. zweimal mit je 50 mL Essigester extrahiert.

Die vereinigten org. Extrakte wurden mit 50 mL Brine und 50 mL dest. Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet.

Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde der Rückstand chromatographisch an Kieselgel (Chloroform, $R_f = 0.86$) gereinigt und aus Ethanol umkristallisiert.

Es wurden 828 mg (2.14 mmol, 50 %) eines orange farbenen Feststoffes erhalten.



Smp: 58.9 °C.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3040 (w) (C-H-Val. arom.), 2926, 2840 (m) (C-H-Val. aliph.), 1603, 1584, 1498, 1466 (m) (C=C-Val.), 1249 (s) (C-O-Val.), 839 (s) (C-H-Def.).

12. Andere Anwendungsgebiete von schaltbaren Molekülen

MS (EI): m/z (%) = 402 (94) $[M]^+$, 322 (7) $[M-Br]^+$, 281 (6) $[M-BrC_3H_6]^+$, 241 (36) $[M-C_6H_{13}PhN]^+$, 231 (90) $[M-C_6H_{13}PhN_2]^+$, 189 (2) $[C_6H_{13}PhN_2]^+$, 161 (94) $[C_6H_{13}Ph]^+$, 91 (80) $[PhCH_2]^+$.

1H -NMR (600 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.89 (d, J = 9.0 Hz, 2H, 3-*H*), 7.80 (d, J = 8.4 Hz, 2H, 6-*H*), 7.30 (d, J = 8.5 Hz, 2H, 7-*H*), 7.01 (d, J = 9.0 Hz, 2H, 2-*H*), 4.19 (t, J = 5.8 Hz, 2H, 15-*H*), 3.62 (t, J = 6.4 Hz, 2H, 17-*H*), 2.67 (t, J = 7.7 Hz, 2H, 9-*H*), 2.36 (quintett, J = 6.1 Hz, 2H, 16-*H*), 1.65 (quintett, J = 7.5 Hz, 2H, 10-*H*), 1.36-1.29 (m, 6H, 11-*H*, 12-*H*, 13-*H*), 0.89 (t, J = 7.0 Hz, 3H, 14-*H*) ppm.

^{13}C -NMR (150.9 MHz, $CDCl_3$): δ = 160.9 (s, C-1), 151.0 (s, C-5), 147.3 (s, C-4), 145.9 (s, C-8), 129.1 (d, C-7), 124.6 (d, C-3), 122.6 (d, C-6), 114.7 (d, C-2), 65.7 (t, C-15), 35.9 (t, C-9), 32.3 (t, C-16), 31.7 (t, C-11)*, 31.3 (t, C-10), 29.8 (t, C-17), 29.0 (t, C-12)*, 22.6 (t, C-13)*, 14.1 (q, C-14) ppm.

* Diese C-Atome können vertauscht werden.

Elementaranalyse: $C_{21}H_{27}BrN_2O$ (403.4), ber. C 62.53, H 6.75, N 6.95, gef. C 62.60, H 7.02, N 7.31 %.

12.1.3 Synthese von 3-(4-(4-Hexyl-phenylazo)phenoxy)propan-1-thiol (**163**)^[146]

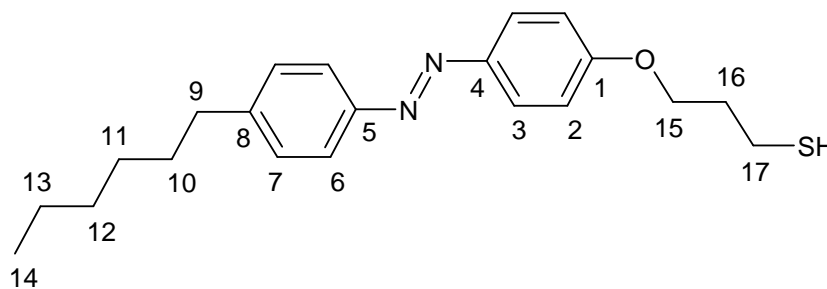
539 mg (1.34 mmol) 3-(4-(4-Hexyl-phenylazo)phenoxy)propyl-1-bromid (**167**) und 200 mg (1.46 mmol) Thioharnstoff (**168**) wurden in 60 mL entgastem Ethanol gelöst und über Nacht unter Rückfluss erhitzt.

Die Lösung wurde tropfenweise mit 126 mg (3.14 mmol) Natriumhydroxid in 18 mL dest. Wasser versetzt und 3 h unter Rückfluss erhitzt.

Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde der Rückstand in 80 mL Essigester gelöst, zweimal mit je 40 mL dest. Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet.

Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde das Rohprodukt chromatographisch an Kieselgel (Chlorform, R_f = 0.75) gereinigt.

Es wurden 75.0 mg (0.210 mmol, 16 %) eines roten Feststoffes isoliert.



IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3099 (w) (C-H-Val. arom.), 2954 (w), 2925 (s), 2854 (m) (C-H-Val. aliph.), 1598 (s), 1579 (m), 1498 (s), 1466 (m) (C=C-Val.), 1250 (s) (C-O-Val.), 839 (s) (C-H-Def.).

MS (EI): m/z (%) = 355 (2) [M]⁺, 322 (84) [M-SH]⁺, 281 (27) [M-C₃H₆SH]⁺, 161 (100) [C₆H₁₃Ph]⁺, 133 (89), 84 (85).

MS (CI): m/z (%) = 365 (9) [M+H]⁺, 323 (100) [M-SH+H]⁺.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 7.88 (d, *J* = 8.9 Hz, 2H, 3-*H*), 7.79 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H, 6-*H*), 7.29 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H, 7-*H*), 6.99 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H, 2-*H*), 4.14 (t, *J* = 6.0 Hz, 2H, 15-*H*), 2.91 (t, *J* = 7.1 Hz, 2H, 17-*H*), 2.67 (t, *J* = 7.6 Hz, 2H, 9-*H*), 2.22 (quintett, *J* = 6.6 Hz, 2H, 16-*H*), 1.65 (quintett, *J* = 7.7 Hz, 2H, 10-*H*), 1.36-1.29 (m, 6H, 11-*H*, 12-*H*, 13-*H*), 0.89 (t, *J* = 7.1 Hz, 3H, 14-*H*) ppm.

¹³C-NMR (150.9 MHz, CDCl₃): δ = 161.1 (s, C-1), 151.1 (s, C-5), 147.2 (s, C-4), 145.9 (s, C-8), 129.1 (d, C-7), 124.6 (d, C-3), 122.6 (d, C-6), 114.8 (d, C-2), 66.2 (t, C-15), 35.9 (t, C-9), 35.1 (t, C-17), 31.7 (t, C-11)*, 31.3 (t, C-10), 29.0 (t, C-12)*, 28.8 (t, C-16)*, 22.6 (t, C-13)*, 14.1 (q, C-14) ppm.

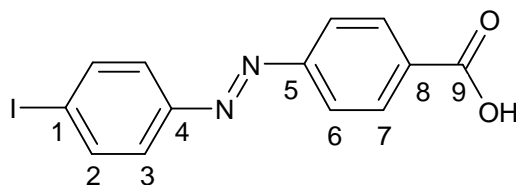
* Diese C-Atome können vertauscht werden.

12.1.4 Synthese von 4-(4-Iod-phenylazo)benzoesäure (**173**)^[147]

158 mg (1.15 mmol) 4-Aminobenzoesäure (**172**) wurden mit 2.30 mL Ethanol versetzt und erhitzt, bis alles gelöst war.

Nach dem Abkühlen wurden 0.3 mL Eisessig und 300 mg (1.29 mmol) 1-Iod-4-nitrosobenzol (**61**) addiert. Nach drei Tage Stehen bei RT wurde der entstandene Niederschlag abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet.

Es wurden 286 mg (0.814 mmol, 71 %, Lit.^[147] 70 %) eines orangefarbenen Feststoffes erhalten.



IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3076-2547 (m) (O-H-Val., C-H-Val. Arom.), 1680 (s) (C=O-Val.), 1603, 1580, 1498 (w) (C=C-Val.), 1292 (m) (O-H-Def.), 1004 (m) (C-I-Val.).

MS (EI): m/z = 352 (5) $[\text{M}]^+$, 203 (7) $[\text{I-Ph}]^+$, 149 (100) $[\text{M-PhI}]^+$, 127 (10) $[\text{M}]^+$.

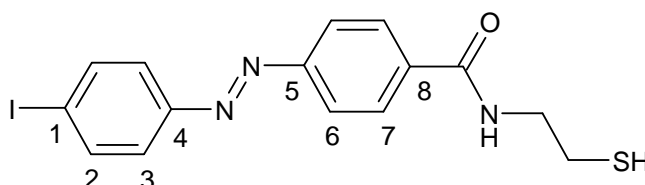
$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, DMSO-d_6): δ = 13.33 (s, 1H, COOH), 8.15 (d, J = 8.5 Hz, 2H, 7-*H*), 8.02 (d, J = 8.6 Hz, 2H, 2-*H*), 7.98 (d, J = 8.5 Hz, 2H, 6-*H*), 7.72 (d, J = 8.6 Hz, 2H, 3-*H*) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (150.9 MHz, DMSO-d_6): δ = 166.7 (s, C-9), 154.1 (s, C-5), 151.2 (s, C-4), 138.6 (d, C-2), 133.3 (s, C-8), 130.7 (d, C-7), 124.6 (d, C-3), 122.7 (d, C-6), 100.2 (s, C-1) ppm.

12.1.5 Synthese von N-(2-Mercaptoethyl)-4-(4-iod-phenylazo)benzamid (**171**)

415 mg (1.18 mmol) 4-(4-Iod-phenylazo)benzoesäure (**173**) wurden in 10 mL trockenem THF gelöst und mit einem Tropfen DMF (**191**) und 0.2 mL (2.33 mmol) Oxalylchlorid (**174**) versetzt. Nach 30 min. Rühren bei RT wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde mit 150 mg (1.94 mmol) Cysteamin (**176**), 180 mg (1.30 mmol) Kaliumcarbonat und 50 mL Toluol versetzt und 2.5 h bei RT gerührt. Die Mischung wurde auf 50 mL Eiswasser gegeben, und der entstandene Niederschlag wurde abgetrennt und getrocknet.

Das Rohprodukt wurde durch mehrmaliges Waschen mit heißem Methanol gereinigt. Es wurden 285 mg (0.693 mmol, 59 %) eines orange farbigen Feststoffes erhalten.



IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3267 (m) (N-H-Val.), 3068 (w) (C-H-Val. arom.), 2926, 2852 (w) (C-H-Val. aliph.), 1631 (s) (C=O-Val.), 1543 (s) (N-H-Def.), 1474 (m) (C=C-Val.), 1004 (m) (C-I-Val.), 829 (m) (C-H-Def.).

12. Andere Anwendungsgebiete von schaltbaren Molekülen

MS (EI): m/z (%) = 411 (90) $[M]^+$, 335 (84) $[M-NH(CH_2)_2SH]^+$, 231 (58) $[IPhN_2]^+$, 203 (100) $[IPh]^+$, 76 (69) $[NH(CH_2)_2SH]^+$.

MS (CI): m/z (%) = 412 (100) $[M+H]^+$.

1H -NMR (600 MHz, $CDCl_3$): δ = 8.80 (t, J = 5.6 Hz, 1H, NH), 8.06 (d, J = 8.7 Hz, 2H, 7-H), 8.01 (d, J = 8.7 Hz, 2H, 2-H), 7.97 (d, J = 8.7 Hz, 2H, 6-H), 7.71 (d, J = 8.7 Hz, 2H, 3-H), 3.46 (m, 2H, $NHCH_2$), 2.69 (q, J = 7.7 Hz, 2H, CH_2SH), 2.46 (t, J = 8.2 Hz, 1H, SH) ppm.

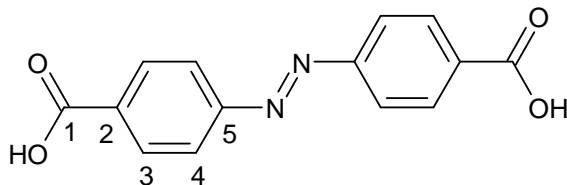
^{13}C -NMR (150.9 MHz, $CDCl_3$): δ = 165.4 (s, C=O), 153.1 (s, C-5), 151.2 (s, C-4), 138.5 (d, C-2), 136.7 (s, C-8), 128.5 (d, C-7), 124.5 (d, C-3), 122.4 (d, C-6), 99.6 (s, C-1), 42.8 (t, $NHCH_2$), 32.2 (t, CH_2SH) ppm.

12.2 Kombination von schaltbaren Molekülen und Nanokompositen nahe der Perkultionsschwelle

12.2.1 Synthese von 4,4'-Azobenzoldicarbonsäure (**181**)^[150]

10.0 g (59.8 mmol) 4-Nitrobenzoesäure (**180**) wurden mit 150 mL dest. Wasser versetzt. Nach Zugabe von 33.0 g (825 mmol) Natriumhydroxid unter Rühren wurde die Mischung erhitzt, bis alles gelöst war.

74.0 g (373 mmol) Glucosemonohydrat (**184**) wurden im 90 mL dest. Wasser erhitzt. Die heiße Glucoselösung wurde bei 50 °C langsam zu der 4-Nitrobenzoesäure (**180**) addiert. Nach Abkühlen auf RT wurde Luft in die Mischung geblasen und über Nacht bei RT gerührt. Der abfiltrierte Niederschlag wurde in 600 mL dest. Wasser gelöst und mit 20 mL Eisessig angesäuert. Der entstandene rosafarbene Niederschlag wurde abfiltriert, mit 200 mL Wasser gewaschen und getrocknet. Es wurden 5.84 g (21.6 mmol, 36 %, Lit.^[150] 37 %) eines orange farbigen Feststoffes erhalten.



Smp: 295 °C (Lit: 289-291 °C).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3070-2548 (O-H-Val., C-H-Val. arom.), 1686 (s, C=O-Val.), 1603, 1580, 1496 (w) (C=C-Val.), 872, 782, 698 (m) (C-H-Def.).

12. Andere Anwendungsgebiete von schaltbaren Molekülen

MS (EI): m/z (%) = 270 (24) $[M]^+$, 149 (15) $[M-\text{PhCOOH}]$, 121 (76) $[M-\text{NNPhCOOH}]$, 65 (100) $[\text{C}_2\text{H}_5]^+$.

MS (CI): m/z (%) = 271 (100) $[M+\text{H}]^+$.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO): δ = 8.17, (dd, 3J = 8.7 Hz, 5J = 1.9 Hz, 4H, 3-*H*), 8.02 (dd, 3J = 8.7 Hz, 5J = 2.0 Hz, 4H, 4-*H*) ppm.

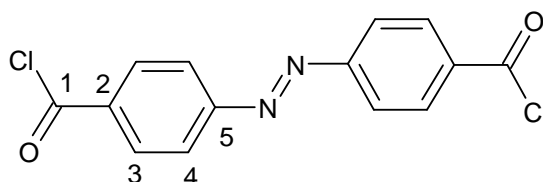
$^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, DMSO): δ = 166.6 (s, C-1), 154.1 (s, C-5), 133.5 (s, C-2), 130.7 (d, C-3), 122.8 (d, C-4) ppm.

Elementaranalyse: $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_4$ (270.26), ber. C 62.22, H 3.73, N 10.37, gef. C 62.01, H 3.80, N 10.35 %.

12.2.2 Synthese von 4,4'-Azobenzoldicarbonylchlorid (**182**)^[150]

5.84 g (21.6 mmol) 4,4'-Azobenzoldicarbonylchlorid (**181**) wurden in 75 mL 1,2-Dichloroethan gelöst. Bei 0 °C wurden 11.0 g (52.8 mmol) Phosphorpentachlorid (**185**) in kleinen Portionen addiert und anschließend 2 h unter Rückfluss erhitzt.

Nach Abkühlen auf RT wurde der rote Feststoff abfiltriert, aus Toluol umkristallisiert und getrocknet. Es wurden 2.93 g (9.54 mmol, 44 %, Lit:^[150] 87 %) eines roten Feststoffes erhalten.



Smp: 164.9 °C (Lit:^[159] 164 °C).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3088 (w) (C-H-Val. arom.), 1777 (s) (C=O-Val.), 1596 (m) (C=C-Val.).

MS (EI): m/z (%) = 306 (42) $[M]^+$, 271 (60) $[M-\text{Cl}]^+$, 167 (38) $[M-\text{PhCOCl}]^+$, 139 (100) $[M-\text{N}_2\text{PhCOCl}]^+$.

MS (CI): m/z (%) = 307 (31) $[M+\text{H}]^+$, 271 (100) $[M-\text{Cl}]^+$.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 8.24 (d, J = 8.9 Hz, 2H, 3-*H*), 7.99 (d, J = 8.9 Hz, 2H, 4-*H*) ppm.

12. Andere Anwendungsgebiete von schaltbaren Molekülen

^{13}C -NMR (150.9 MHz, CDCl_3): $\delta = 167.8$ (s, C-1), 155.7 (s, C-5), 135.4 (s, C-2), 132.6 (d, C-3), 123.5 (d, C-4) ppm.

Elementaranalyse: $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_4$ (307.12), ber. C 54.75, H 2.63, N 9.12, gef. C 54.60, H 2.53, N 9.15 %.

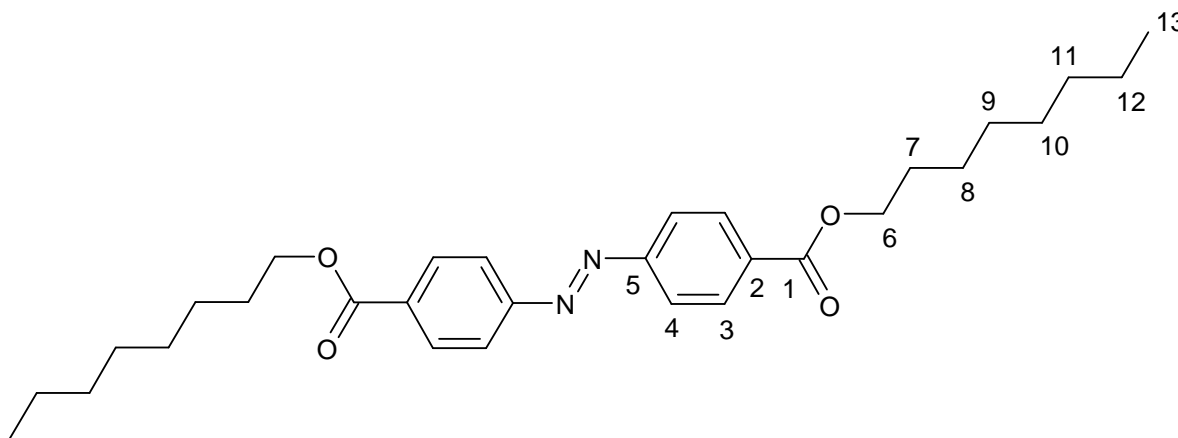
12.2.3 Synthese von 4,4'-Azobenzoldicarbonsäuredioctylester (**179**)

500 mg (1.63 mmol) 4,4'-Azobenzoldicarbonsäurechlorid (**182**) wurden in 20 mL Toluol gelöst, mit 0.600 mL (3.82 mmol) 1-Octanol (**183**) und 0.500 mL (6.19 mmol) Pyridin versetzt und 5 h unter Rückfluss erhitzt.

Nach Abkühlen auf RT wurde die Lösung auf 100 g Eis gegeben. Nach Phasentrennung wurde die org. Phase dreimal mit je 30 mL Toluol extrahiert. Die vereinigten org. Extrakte wurden einmal mit 30 mL 2 N Salzsäure und zweimal mit je 30 mL Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet.

Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde der Rückstand an Kieselgel (Cyclohexan/Essigester 4:1, $R_f = 0.8$) chromatographiert.

Es wurden 560 mg (1.13 mmol, 69 %) eines orange farbigen Feststoffes erhalten.



Smp: 107.3 °C.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 2952, 2920, 2850 (m) (C-H-Val. aliph.), 1714 (s) (C=O-Val.), 1274 (s), 1100 (m) (C-O-C-Val.), 869, 779, 699 (m) (C-H-Def.).

MS (EI): m/z (%) = 494 (100) $[\text{M}]^+$, 365 (21) $[\text{M}-\text{OC}_8\text{H}_{17}]^+$, 69 (39) $[\text{C}_5\text{H}_9]^+$.

MS (CI): m/z (%) = 495 (100) $[\text{M}+\text{H}]^+$, 365 (6) $[\text{M}-\text{OC}_8\text{H}_{17}]^+$, 69 (44) $[\text{C}_5\text{H}_9]^+$.

12. Andere Anwendungsgebiete von schaltbaren Molekülen

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 8.21 (d, J = 8.8 Hz, 4H, 3-*H*), 7.99 (d, J = 8.8 Hz, 4H, 4-*H*), 4.36 (t, J = 6.7 Hz, 4H, 6-*H*), 1.80 (quintett, J = 6.7 Hz, 4H, 7-*H*), 1.50-1.42 (m, 4H, 8-*H*), 1.41-1.25 (m, 16H, 9-*H*, 10-*H*, 11-*H*, 12-*H*), 0.89 (t, J = 7.0 Hz, 6H, 13-*H*) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, CDCl_3): δ = 166.0 (s, C-1), 154.9 (s, C-5), 132.8 (s, C-2), 130.63 (d, C-3), 129.9 (d, C-4), 65.6 (t, C-6), 31.8 (t, C-9)*, 29.3 (t, C-10)*, 29.2 (t, C-11)*, 28.7 (t, C-7), 26.1 (t, C-8), 22.7 (t, C-12)*, 14.1 (t, C-13) ppm.

* Diese C-Atome können vertauscht werden.

Elementaranalyse: $\text{C}_{30}\text{H}_{42}\text{N}_2\text{O}_4$ (494.74), ber. C 72.84, H 8.56, N 5.66, gef. C 72.96, H 8.66, N 5.73 %.

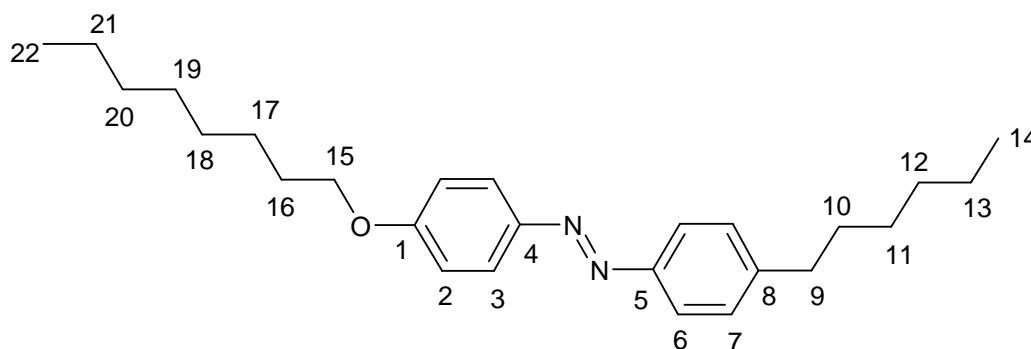
UV (CHCl_3) : λ / nm (ϵ / $\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) = 333 (17641 ± 955), 464 (357 ± 32).

12.2.4 Synthese von 4'-Hexyl-4'-octoxyazobenzol (**186**)

500 mg (1.77 mmol) 4-(4-Hexyl-phenylazo)phenol (**165**), 400 mg (2.89 mmol) Kaliumcarbonat und eine Spatelspitze Kaliumiodid wurden in 50 mL Aceton suspendiert, mit 0.500 mL (2.89 mmol) 1-Bromooctan (**187**) versetzt und 5 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde der Rückstand in 40 mL Wasser und 40 mL Essigester gelöst.

Die wässr. Phase wurde dreimal mit je 40 mL Essigester extrahiert. Die vereinigten org. Extrakte wurden mit 40 mL Brine und dest. Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet.

Das Rohprodukt wurde chromatographisch an Kieselgel (Essigester, R_f = 0.86) gereinigt. Es wurden 580 mg (1.47 mmol, 83 %) eines roten Feststoffes erhalten.



Smp: 53.4 °C.

12. Andere Anwendungsgebiete von schaltbaren Molekülen

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3036 (w) (C-H-Val. arom.), 2953, 2923, 2851 (m) (C-H-Val. aliph.), 1602, 1584, 1504 (s) (C=C-Val.), 1257 (s) (C-O-Val.), 846 (m) (C-H-Def.).

MS (EI): m/z (%) = 394 (100) $[\text{M}]^+$, 323 (<1) $[\text{M}-(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3]^+$, 233 (10) $[\text{M}-\text{PhC}_6\text{H}_{13}]^+$, 161 (27) $[\text{M}-\text{PhOC}_8\text{H}_{17}]^+$, 107 (36), 69 (37) $[\text{C}_5\text{H}_9]^+$.

MS (CI): m/z (%) = 395 (100) $[\text{M}+\text{H}]^+$, 233 (7) $[\text{M}-\text{PhC}_6\text{H}_{13}]^+$, 222 (49), 179 (98), 107 (60), 69 (72) $[\text{C}_5\text{H}_9]^+$.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ = 7.89 (d, J = 8.9 Hz, 2H, 3-*H*), 7.80 (d, J = 8.2 Hz, 2H, 6-*H*), 7.30 (d, J = 8.2 Hz, 2H, 7-*H*), 7.00 (d, J = 8.9 Hz, 2H, 2-*H*), 4.00 (t, J = 6.6 Hz, 2H, 15-*H*), 2.67 (t, J = 7.8 Hz, 2H, 9-*H*), 1.82 (quintett, J = 6.9 Hz, 2H, 16-*H*), 1.65 (quintett, J = 7.5 Hz, 2H, 10-*H*), 1.48 (quintett, J = 7.6 Hz, 2H, 17-*H*), 1.40-1.23 (m, 14H, 11-*H*, 12-*H*, 13-*H*, 18-*H*, 19-*H*, 20-*H*, 21-*H*), 0.92-0.85 (m, 6H, 14-*H*, 22-*H*) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (150.9 MHz, CDCl_3): δ = 161.5 (s, C-1), 151.0 (s, C-7), 146.9 (s, C-2), 145.8 (s, C-8), 129.1 (d, C-7), 124.6 (d, C-3), 122.5 (d, C-6), 114.7 (d, C-2), 68.4 (t, C-15), 35.9 (t, C-9), 31.8 (t, C-16)*, 31.8 (t, C-18)*, 31.7 (t, C-19)*, 31.3 (t, C-10), 29.3 (t, C-20)*, 29.3 (t, C-21)*, 29.3 (t, C-11)*, 29.1 (t, C-12)*, 29.0 (t, C-13)*, 26.1 (t, C-17), 14.1 (q, C-14), 14.1 (q, C-22) ppm.

* Diese C-Atome können vertauscht werden.

Elementaranalyse: $\text{C}_{26}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{O}$ (394.64), ber. C 79.14, H 9.71, N 7.10, gef. C 78.82, H 9.90, N 6.96 %.

UV (CHCl_3) : λ / nm (ϵ / $\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) = 352 (22612 \pm 254).

12.3 UV-Messungen

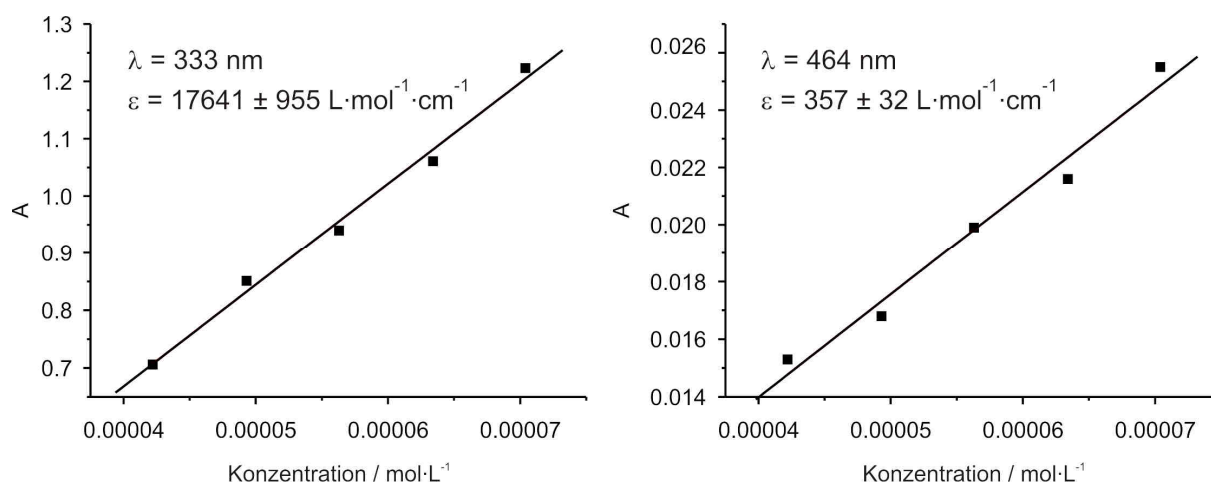


Abb. 12.1: Extinktionskoeffizienzen von 4,4'-Azobenzoldicarbonsäuredioctylester (179) in Chloroform.

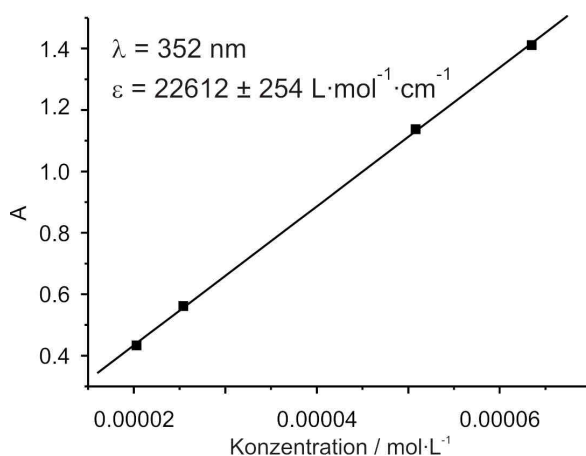


Abb. 12.2: Extinktionskoeffizient von 4'-Hexyl-4'-octoxyazobenzol (186) in Chloroform.

13. Abkürzungsverzeichnis

- AIBN: Azobisisobutyronitril
9-BBN: 9-Bora[3.3.1]bicyclononan
Brine: ges. wässr. Natriumchloridlösung
B. M.: Bohrsches Magneton
d: Tag
deut.: deuteriert
DC: Dünnschichtchromatographie
DDQ: 2,3-Dichlor-5,6-dicyano-*p*-benzochinon
DMF: N, N-Dimethylformamid
DMSO: Dimethylsulfoxid
ges.: gesättigt
h: Stunde
Hal: Halogen
HS. high-Spin
i. Vak.: im Vakuum
k: Ratenkonstante
LD-LISC: Ligand driven light induced spin crossover
LFS: Ligandenfeldstärke
LIESST: Light Induced Excited Spin State Trapping
LS: low-Spin
Min: Minuten
NBS: N-Bromsuccinimid
NiTPP: 5, 10, 15, 20-Tetraphenylnickel(II)porphyrin
NiTPPF₂₀: 5,10,15,20-Tetrakis(pentafluorphenyl)nickel(II)porphyrin
org.: organisch
P: Spinpaarungsenergie
PEPPSI:[1,3-Bis(2,6-Diisopropylphenyl)imidazol-2-yliden](3-chloropyridyl)palladium-(II)dichlorid
2-Pic: 2-(Aminomethyl)-pyridin
Pip: Piperidin
Ptz: 1-Propyltetrazol
Pyr: Pyridin
Pyr-d₅: deut. Pyridin

13. Abkürzungsverzeichnis

R_f: Retentionsfaktor

RF: Rückfluss

RT: Raumtemperatur

SAM: Self-Assembled Monolayer

SCO: Spin-Crossover

4-Stpy: 4-Styrylpyridin

$\tau_{1/2}$: thermische Halbwertszeit

TFA: Trifluoressigsäure

THF: Tetrahydrofuran

TMEDA: N, N, N', N'-Tetramethylethylendiamin

TMS: Tetramethylsilan

Tol: Toluol

Tol-d₈: deut. Toluol

TPP: 5, 10, 15, 20-Tetraphenylporphyrin

TPPF₂₀: 5,10,15,20-Tetrakis(pentafluorphenyl)porphyrin

trans-msbpy: 4-Methyl-4'-*trans*-styryl-2,2'-bipyridin

Trz: Triazol

wässr.: wässrig

ZnTPP: 5, 10, 15, 20-Tetraphenylzinkporphyrin

ZnTPPF₂₀: 5,10,15,20-Tetrakis(pentafluorphenyl)zinkporphyrin

14. Literaturverzeichnis

- [1] O. Kahn, C. J. Martinez, *Science* **1998**, 279, 44.
- [2] R. W. Teale, D. W. Temple, *Phys. Rev. Lett.* **1967**, 19, 904.
- [3] P. Gütlich, Y. Garcia, T. Woike, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, 219, 839.
- [4] O. Sato, Y.-Z. Zhang, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 2200; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2007**, 46, 2152.
- [5] S. Karasawa, G. Zhov, H. Morikawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 13676.
- [6] P. Gütlich, A. Hauser, *Coord. Chem. Rev.* **1990**, 97, 1.
- [7] J. Zarembovitch, O. Kahn, *New. J. Chem.* **1991**, 15, 181.
- [8] O. Kahn, J. Kröber, C. Jay, *Adv. Mater.* **1992**, 4, 718.
- [9] P. Gütlich, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Chem. B* **1993**, 76, 387.
- [10] A. Hauser, H. Spiering, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 2024.
- [11] F. Renz *et al.*, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 3832; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 3699.
- [12] S. Hayami *et al.*, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 4977; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 4899.
- [13] P. Gütlich, A. Hauser, H. Spiering, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 2109; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 2024.
- [14] J. A. Real, A. B. Gaspar, M. C. Munoz, *Dalton Trans* **2005**, 2062.
- [15] O. Kahn, *Molecular Magnetism*, VCH, New York, **1993**.
- [16] P. Gütlich, Y. Garcia, H. A. Goodwin, *Chem. Soc. Rev.* **2000**, 29, 419.
- [17] J. A. Real *et al.*, *Coord. Chem. Rev.* **2003**, 236, 121.
- [18] T. Granier *et al.*, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 5305.
- [19] S. Decurtins *et al.*, *Chem. Phys. Lett.* **1984**, 105, 1.
- [20] S. Decurtins, P. Gütlich, H. A. Goodwin, *Top. Curr. Chem.* **2004**, 234, 155.
- [21] D. Dolphin *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 5288.
- [22] J. Seth, V. Palaniappan, D. F. Bocian, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 2201.
- [23] C. P. Berlinguette *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 6222.
- [24] C. P. Berlinguette *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 6766.
- [25] L. Cambi, L. Szegö, *Ber. Dt. Chem. Ges.* **1931**, 10, 2591.
- [26] S. Decurtins *et al.*, *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 2174.
- [27] P. L. Franke *et al.*, *Inorg. Chim. Acta* **1982**, 59, 5.
- [28] E. W. Müller, *Inorg. Chem.* **1983**, 22, 2074.

- [29] G. A. Renovitch, W. A. Baker, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 6377.
- [30] M. Sorai, J. Ensling, P. Gülich, *Chem. Phys.* **1976**, 18, 199.
- [31] S. Hayami *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 7126.
- [32] S. Hayami *et al.*, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 3240.
- [33] J. S. Costa, *J. Phys. Conf. Ser.* **2005**, 21, 67.
- [34] M.-L. Boillot, Z. Zarembowitch, A. Sour, in: P. Gülich, H. A. Goodwin, *Spin Crossover in Transition Metal Compounds, Top. Curr. Chem.* **2004**, Springer, 234, 261.
- [35] S. Bonhommeau *et al.*, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 1655 ; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 1625.
- [36] J. S. Kolb *et al.*, *C. R. Chimie* **2007**, 10, 125.
- [37] C. Roux *et al.*, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 2273.
- [38] M.-L. Boillot *et al.*, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 3975.
- [39] B.-L. Boillot *et al.*, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, 190/192, 47.
- [40] M.-L. Boillot *et al.*, *New. J. Chem.* **1999**, 23, 179.
- [41] A. Sour *et al.*, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 2117.
- [42] B. D. Mc Lees, W. S. Caughey, *Biochem.* **1968**, 7, 642.
- [43] R. C. Abraham, P. F. Swinton, *J. Chem. Soc. B* **1969**, 903.
- [44] F. A. Walker, E. Hui, J. M. Walker, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 2390.
- [45] W. Walther, W. Francke, *Lehrbuch der Organischen Chemie*, 24. Auflage, S. Hirzel Verlag, Stuttgart, Leipzig **2005**, 760.
- [46] K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard, *The Porphyrin Handbook*, Academic Press, Vol 1, Kap 2, J. S. Lindsey.
- [47] P. Rothmund, *J. Am. Chem. Soc.* **1935**, 57, 2010; P. Rothmund, A. R. Menotti, *J. Am. Chem. Soc.* **1941**, 63, 267.
- [48] P. Rothmund, *J. Am. Chem. Soc.* **1936**, 58, 625.
- [49] S. Aronoff, M. Calvic, *J. Org. Chem.* **1943**, 8, 205.
- [50] M. Calvin, R. H. Ball, S. Aronoff, *J. Am. Chem. Soc.* **1943**, 65, 2259.
- [51] H. Ball, G. D. Dorough, M. Calvin, *J. Am. Chem. Soc.* **1946**, 68, 2278.
- [52] G. H. Barnell, M. F. Hudson, K. M. Smith, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 2887.
- [53] K. Rousseau, D. Dolphin, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 4251.
- [54] P. Rothmund, A. R. Menotti, *J. Am. Chem. Soc.* **1941**, 63, 267.
- [55] A. D. Adler, F. R. Longo, W. Shergalis, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 86, 3145.

- [56] A. D. Adler, F. R. Longo, J. D. Finarelli, J. Goldmacher, J. Assour, L. Korksakoff, *J. Org. Chem.* **1967**, *32*, 476.
- [57] J. S. Lindsey, H. C. Hsu, I. C. Schreimann, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 4969.
- [58] J. S. Lindsey, H. C. Hsu, I. C. Schreimann, P. C. Kearney, A. M. Marguerettaz, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 827.
- [59] R. A. W. Johnstone, M. L. P. G. Nunes, M. M. Pereira, A. M. d`A. R. Gonsalves, A. C. Serra, *Heterocycles* **1996**, *43*, 7, 1423.
- [60] K. W. Pollak, E. M. Sanford, J. M. J. Fréchet, *J. Mater. Chem.* **1998**, *3*, 519.
- [61] K. Lida *et al.*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1995**, *68*, 1959.
- [62] K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard, *The Porphyrin Handbook*, Academic Press, Vol 1, Kap 4, M. da Graga, H. Vicente.
- [63] L. H. Gade, *Koordinationschemie*, 1. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, New York, Chichester, Brisbane, Singapore, Toronto **1998**.
- [64] K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard, *The Porphyrin Handbook*, Academic Press, Vol 3, Kap 15, J. K. M. Sanders *et al.*, 25.
- [65] K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard, *The Porphyrin Handbook*, Academic Press, Vol 3, Kap 15, J. K. M. Sanders *et al.*, 30.
- [66] W. S. Caughey, W. Y. Fujimoto, B. P. Johnson, *Biochem.* **1966**, *5*, 3830.
- [67] D. Dolphin, *The porphyrins*, Vol 4, Phys. Chem. Part B, Kap 2, G. N. La Mar, F. A. Walker, Academic Press, New York, San Francisco, London **1979**, 128.
- [68] D. F. Evans, *J. Chem. Soc.* **1959**, 2003.
- [69] T. H. Crawford, J. Swanson, *J. Chem. Ed.* **1971**, *48*, 6, 382.
- [70] C. Piguet, *J. Chem. Ed.* **1997**, *74*, 7, 815.
- [71] M. L. Naklicki *et al.*, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 1880.
- [72] O. Kahn, *Molecular Magnetism*, Wiley-VCH, Weinheim **1993**, 1.
- [73] R. F. Pasternack, E. G. Spiro, M. Teach, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1974**, *36*, 599.
- [74] L. H. Gade, *Koordinationschemie*, 1. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, New York, Chichester, Brisbane, Singapore, Toronto **1998**, 313.
- [75] L. H. Gade, *Koordinationschemie*, 1. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, New York, Chichester, Brisbane, Singapore, Toronto **1998**, 306, 313.
- [76] S. J. Cole, G. C. Curthoys, E. A. Magnussen, J. N. Phillips, *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 1024.

- [77] S. G. Kruglik, U. V. Ermolenkov, V. A. Orlovich, P.-Y. Turpin, *Chem. Phys.* **2003**, 286, 97.
- [78] S.-L. Jia, W. Jentzen, M. Shang, X.-Z. Song, J.-G. Ma, W. R. Scheidt, J. A. Shelnut, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 4402.
- [79] Prof. Dr. Felix Tuczek, *persönliche Mitteilung*, Institut für Anorganische Chemie, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, **2008**.
- [80] Gaussian 03, Revision B.04, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, **2003**.
- [81] W. S. Caughey, R. M. Deal, B. D. Mc Lees, J. O. Albes, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, 83, 1735.
- [82] T. La *et al.*, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 5632.
- [83] J.-M. Lehn, J. L. Atwood, *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, Vol 8, *Physical methods in supramolecular chemistry*, **1996**, Oxford, 1. Auflage, 439.
- [84] H. A. Benesi, J. H. Hildebrand, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 3910.
- [85] P. Bhyrappa, V. Krishnan, M. Nethaji, *J. Chem. Soc. Dalton Trans* **1993**, 1901.
- [86] F. W. Schulze, H. J. Petrick, H. K. Cammenga, H. Klinge, *Z. Phys. Chem.* **1977**, 107, 1.
- [87] I. Mita, K. Horie, K. Hirao, *Macromolecules* **1989**, 22, 558.
- [88] S. Monti, G. Orlandi, P. Palmieri, *Chem. Phys.* **1982**, 71, 87.
- [89] T. Kobayaski, E. O. Degenkolb, P. M. Rentzepis, *J. Phys. Chem.* **1979**, 83, 2431.

- [90] I. K. Lednev, T.-Q. Ye, R. E. Hester, J. N. Moore, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 13338.
- [91] E. V. Brown, G. R. Granneman, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 621.
- [92] P. Haberfield, P. M. Block, M. S. Lux, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 5804.
- [93] J. J. de Lange, J. M. Robertson, I. Woodward, *Proc. Roy. Soc.* **1939**, *A171*, 398.
- [94] G. C. Hampson, J. M. Robertson, *J. Chem. Soc. Abst.* **1941**, 409.
- [95] C. J. Brown, *Acta Crystallogr.* **1966**, *21*, 146.
- [96] G. S. Hartley, *Nature* **1937**, *140*, 281.
- [97] T. Naito, K. Horie, I. Mita, *Polymer* **1993**, *34*, 4140.
- [98] B. H. Griffiths, *Chem. Soc. Rev.* **1992**, *1*, 481.
- [99] J. Otsuki, K. Narutaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2004**, *77*, 1537.
- [100] K.-S. Cheon, R. A. Cox, S.-R. Keum, E. Buncl, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, **1998**, 1231.
- [101] R. Stroh, *Stickstoffverbindungen I*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart **1965**, Kap. IV, K. H. Schündehütte, 332.
- [102] D. A. Fletcher, B. G. Gowenlock, K. G. Ortell, *J. Chem. Soc. Perkin Trans 2* **1997**, 2201.
- [103] J. A. Turner, *J. Org. Chem.* **1983**, *43*, 3401.
- [104] L. Estel, F. Marsais, G. Quéguiner, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 2740.
- [105] J. Malm, B. Rehn, A.-B. Hörnfeldt, S: Gronowitz, *J. Heterocyclic Chem.* **1994**, *31*, 11.
- [106] R. Brückner, *Reaktionsmechanismen*, 2. Aufl., Spektrum, Heidelberg, Berlin **2003**, 236.
- [107] R. Rocca, F. Marsais, A. Godard, G. Quéguiner, *Tetrahedron* **1993**, *49*, 49.
- [108] R. Brückner, *Reaktionsmechanismen*, 2. Aufl., Spektrum, Heidelberg, Berlin **2003**, 701.
- [109] V. Bonnet *et al.*, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **2000**, 4245.
- [110] Y. Iseki, E. Watonabe, A. Morri, S. Inove, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 7313.
- [111] A. Foffani, M. R. Foffani, *Atti Accad. Naz. Lincei, Cl. Sci., Fis., Mat. Nat., Rend.* **1957**, *23*, 60.
- [112] G. Cauzzo, G. Galiazzo, U. Mazzucato, N. Mongiat, *Tetrahedron* **1966**, *22*, 589.
- [113] A. M. Silva *et al.*, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 2306.
- [114] R. E. Lutz, M. R. Lytton, *J. Org. Chem.* **1937**, *2*, 68.

- [115] F. Y. Kwong, A. Klapars, S. L. Buchwald, *Org. Lett.* **2002**, 4, 4, 581.
- [116] K. Okano, H. Tokuyama, T. A. Fukuyama, *Org. Lett.* **2003**, 5, 26, 4987.
- [117] D. Ma, Q. Cai, H. Zhang, *Org. Lett.* **2003**, 5, 14, 2453.
- [118] A. Shafir, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 8742.
- [119] H. Zhang, Q. Cai, D. Ma, *J. Org. Chem.* **2005**, 70, 5164.
- [120] J. V. B. Kanth, M. Periasamy, *J. Org. Chem.* **1993**, 58, 3156.
- [121] Aldrich, Instruction for Use PEPPSI
- [122] A. Correa, C. Bolm, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 9018; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 8862.
- [123] W. Seidenfaden, *Methoden zur Herstellung und Umwandlung aromatischer und heteroaromatischer Nitrosoverbindungen*, 1074.
- [124] R. S. Goudie, P. N. Preston, *J. Chem. Soc. (C)* **1971**, 1139.
- [125] D. A. Fletcher, B. G. Gowenlock, K. G. Ortell, *J. Chem. Soc. Perkin Trans II* **1997**, 2201.
- [126] R. N. S. van der Haas, *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, 4024.
- [127] A. W. Johnson, *J. Chem. Soc. (C)* **1966**, 794.
- [128] E. Bamberger, *Chem. Ber.* **1903**, 36, 836.
- [129] H. G. O. Becker *et al.*, *Organikum*, 22. Aufl., WILEY-VCH, Weinheim **2004**, 205.
- [130] K.-S. Cheon, R. A. Cox, S.-R. Keum, E. Buncl, *J. Chem. Soc. Perkin Trans 2* **1998**, 5, 1231.
- [131] C. Bornholdt, *Diplomarbeit*, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, **2005**.
- [132] U. Jung *et al.*, *J. Electroanalyt. Chem.* **2008**, 619-620, 152.
- [133] W. B. Caldwell *et al.*, *Langmuir* **1994**, 122, 4109.
- [134] H. Z. Yu *et al.*, *Electroanalytical Chemistry* **1997**, 438, 221.
- [135] K. Tamada *et al.*, *Langmuir* **1998**, 14, 3264.
- [136] L. Xing, W. L. Mattice, *Langmuir* **1996**, 12, 3024.
- [137] W. B. Caldwell *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 6071.
- [138] H.-Z. Yu *et al.*, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1995**, 395, 327.
- [139] H. Wolf *et al.*, *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 7102.
- [140] H.-Z. Yu *et al.*, *Langmuir* **1996**, 12, 2843.
- [141] R. Wang *et al.*, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1997**, 438, 213.
- [142] H.-Z. Yu *et al.*, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **1997**, 101, 2, 257.

- [143] R. Wang *et al.*, *Langmuir* **1997**, *13*, 4644.
- [144] S. D. Evans *et al.*, *Langmuir* **1998**, *14*, 6436.
- [145] S. Yasuda *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 16430.
- [146] T. Seki, M. Sakuragi, Y. Kawanishi, Y. Suzuki, T. Tamaki, *Langm.* **1993**, *9*, 211.
- [147] G. H. Coleman, C. M. Mc Closkey, *J. Am. Chem. Soc.* **1943**, *65*, 1588.
- [148] H. G. O. Becker *et al.*, *Organikum*, 22. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim **2004**, 498.
- [149] J. Perrin, B. Despax, V. Hanchett, E. Kay, *J. Vac., Sci. Technol. A* **1985**, *4*, 46.
- [150] S. Ameerunisha, P. A. Zacharias, *J. Chem. Soc. Perkin Trans 2* **1995**, 1679.
- [151] A. J. Myles, N. R. Branda, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 177.
- [152] C. A. Hunter, L. D. Sarson, *Tetr. Lett.* **1996**, *37*, 699.
- [153] J. S. Lindsey, R. W. Wagner, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 828.
- [154] Bamberger, Buesdorfer, Sand, *Chem. Ber.* **1898**, *31*, 1521.
- [155] N. Campbell *et al.*, *J. Chem. Soc.* **1953**, 1281.
- [156] C.-L. King, *J. Chem. Soc.* **1951**, 3077.
- [157] H. G. O. Becker *et al.*, *Organikum*, 22. Auflage, WILEY-VCH, Weinheim **2004**, 205.
- [158] T. Saji, K. Ebata, K. Sugawera, S. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *EN*, *116*, *13*, 6053.
- [159] Tomlinson, *J. Chem. Soc.* **1946**, 756.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Claudia Bornholdt

Eltern: Manfred Bornholdt, geb. 6.08.1949

Helga Bornholdt, geb. Petersdorf, 1.01.1953

Geburtstag: 27.08.1980

Geburtsort: Pinneberg

Staatsangehörigkeit: deutsch

Privatanschrift: Hansastr. 5, 24118 Kiel

Telefonnummer: 0431/2214530

E-Mail-Adresse: cbornholdt@oc.uni-kiel.de

Schulbildung

08/1987-07/1991: Grundschule Seester

08/1991-06/2000: Bismarckschule Elmshorn

06/2000: Abitur an der Bismarckschule Elmshorn

Studium

10/2000: Beginn des Chemiestudiums an der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel

10/2002: Vordiplom in Chemie

10/2004: Hauptdiplom in Chemie

02/2005-08/2005: Diplomarbeit bei Prof. Dr. Rainer Herges mit dem Titel „Untersuchung zur Entwicklung von lichtgetriebenen Flimmerhärchen auf der Basis von Azobenzol“

Promotion

10/2005: Beginn der Promotion bei Prof. Dr. Rainer Herges mit dem Titel „Ligandgetriebener lichtinduzierter Spin-Crossover an Einzelmolekülen bei Raumtemperatur“

02/2006-02/2008: Doktorandenstipendium des Fonds der Chemischen Industrie

12/2008: Abschluss der Promotion mit der Disputationsprüfung