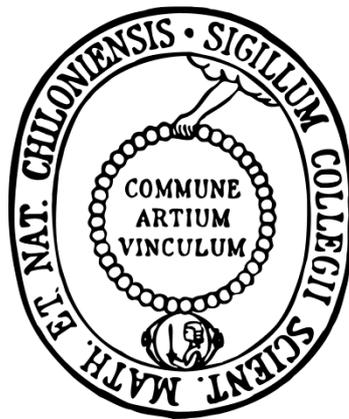


**Synthese und Untersuchungen photoschaltbarer
Liganden mit Skorpion-Geometrie für SCO-Komplexe**

und

**Oberflächenspektroskopische Untersuchungen
funktionalisierter Eisen-TMTAA-Komplexe**



Dissertation

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

vorgelegt von

Bettina Schwager

Institut für Anorganische Chemie

Kiel 2014

Referent: Prof. Dr. F. Tucek

Korreferent: Prof. Dr. N. Stock

Tag der mündlichen Prüfung: 27.10.2014

Zum Druck genehmigt: 06.11.2014

gez. Prof. Dr. W. J. Duschl, Dekan

Die vorliegende Arbeit wurde unter Anleitung von
Prof. Dr. Felix Tuczek
in der Zeit von
Februar 2010 bis September 2014
am Institut für Anorganische Chemie
der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel
im Rahmen des Sonderforschungsbereiches SFB 677
„Funktion durch Schalten“ angefertigt.

Kurzzusammenfassung

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Synthese und Charakterisierung neuer Spin-Crossover-Koordinationsverbindungen mit den Übergangsmetallen Eisen(II), Eisen(III) und Nickel(II) und photoschaltbaren Liganden. Die Systeme könnten in der medizinischen Diagnostik als mögliche photoschaltbare Kontrastmittel in der MRT Verwendung finden.

Im ersten Teil der Arbeit wird die Synthese von modifizierten photoschaltbaren Salpn-Liganden beschrieben und deren Umsetzung zum entsprechenden Nickel(II)-Komplex. Die modifizierten photoschaltbaren Nickel(II)-Salpn-Komplexe wurden daraufhin untersucht, ob durch *cis/trans*-Isomerisierung und Koordination an das Nickel(II) ein Spinwechsel hervorzurufen ist. Dieser Effekt wird Light-Driven Coordination Induced Spin State Switching (LD-CISSS) genannt. Das Schaltverhalten des Liganden in Lösung wurde mittels UV/Vis- und NMR-Spektroskopie untersucht. Des Weiteren diente die NMR-Spektroskopie mit Hilfe der Evans-Methode zur Analyse des magnetischen Momentes des Nickel(II)-Salapo-Ester-Komplexes in Lösung. Um die Koordinationsfähigkeit eines axialen Liganden zu untersuchen, wurden die Assoziationskonstanten von Pyridin am Nickel(II)-Salpn-Komplex bestimmt.

Der zweite Teil der Arbeit handelt von der Synthese von Eisen(II)- und Eisen(III)-TMTAA-Komplexen mit unterschiedlichen axialen Liganden (CO; CN; SCN und photoschaltbaren Liganden mit unterschiedlichen spektroskopischen Markergruppen). Sie wurden im Festkörper mittels Schwingungsspektroskopie und Mößbauerspektroskopie untersucht. Die Isomerisierung der koordinierenden photoschaltbaren Liganden konnte in Lösung mit UV/Vis-Spektroskopie verfolgt werden. Weiterhin wurden diese Komplexe auf eine Gold(111)-Oberfläche fixiert und mit Hilfe von IRRA-Spektroskopie untersucht. Das Schalten auf der Oberfläche sollte durch PM-IRRA-Spektroskopie untersucht werden. Ebenso wurden unterschiedliche Präparationsmethoden für die Oberflächenfixierung solcher Komplexe auf Gold(111) untersucht, welche ebenfalls mit IRRA-Spektroskopie geprüft wurden. Die Anordnung der Komplexe $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{TMTAA})]$ und $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{TMTAA})(\text{CO})]$ auf Gold(111) konnte per UHV-STM charakterisiert werden.

Abstract

The main goal of the present Thesis was the synthesis and characterization of new spin-crossover coordination compounds with the transition metals iron(II), iron(III) and nickel(II) and photo-switchable ligands. A potential application of these systems could be in the field of medical diagnostics as photo-switchable contrast agents in MRI.

In the first part of this Thesis, the synthesis of modified photo-switchable Salpn ligands and the respective nickel(II) complexes is described. The modified photo-switchable nickel(II)Salpn complexes were investigated to see whether the *cis/trans* isomerization and subsequent coordination to the nickel(II) induces a spin change from low to high spin. This effect is called Light-Driven Coordination Induced Spin-State Switching (LD-CISSS). The switching behavior of the ligand in solution was followed by UV/Vis and NMR spectroscopy. The NMR-Evans method was employed to measure the magnetic moment of the nickel(II) Salapo complex in solution. To investigate the coordination ability of an axial ligand, the association constants of the pyridine nickel(II) Salpn complex were determined.

The second part of the thesis deals with the synthesis of iron(II) and iron(III) TMTAA complexes with different axial ligands (CO, CN, SCN and photo-switchable ligands with different spectroscopic marker groups). The products were studied in the solid state by vibrational spectroscopy and Mössbauer spectroscopy. UV/Vis spectroscopy in solution provided insight into the switching process of the coordinated photo-switchable ligands. In addition, these complexes have been attached to a gold(111) surface and studied by IRRA spectroscopy. The switching on the surface was investigated via PM-IRRA spectroscopy. In this context, different methods of preparation for the fixation of such complexes on the gold(111) surface were tested and studied by IRRA spectroscopy. The formation of the complexes $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{TMTAA})]$ and $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{TMTAA})(\text{CO})]$ on gold(111) was characterized by UHV-STM.

Inhaltsverzeichnis

Kurzzusammenfassung	II
Abstract	IV
Inhaltsverzeichnis	VI
1 Einleitung	1
1.1 Spin-Crossover	1
1.1.1 Theoretische Betrachtung des Ligandenfeldes.....	1
1.2 Externe Stimuli	4
1.2.1 Der thermische Spin-Crossover	4
1.2.2 Untersuchungsmethoden für den thermischen SCO	7
1.2.3 Verhalten im Festkörper	7
1.3 Photoschaltbare Systeme	10
1.3.1 Azobenzole und Azobenzolderivate.....	10
1.3.2 Alternative Schalter	12
1.4 Lichtinduzierte SCO-Phänomene	14
1.4.1 LIESST-Effekt: Light Induced Excited Spin State Trapping ^[58, 59]	14
1.4.2 LD-LISC-Effekt: Ligand-Driven Light-Induced Spin Change	16
1.4.3 LD-CISSS-Effekt: Light-Driven Coordination-Induced Spin-State Switching	18
1.4.4 Magnetresonanztomographie (MRT)	21
1.4.5 Nickel vs. Eisen	25
2 Aufgabenstellung	31
3 Synthesestrategien	34
3.1 Synthesestrategie Salapa-Ester-Ligand	34
3.1.1 1. Syntheseweg zur Darstellung des Salapa-Ester-Liganden 3.....	34
3.2 Synthesestrategien Salapo(ether)-Ligand	36
3.2.1 1. Syntheseweg zur Darstellung des Salapo(ether)-Liganden 4a.....	36
3.2.2 2. Syntheseweg zur Darstellung des Salapo(ether)-Liganden 4b.....	38
3.3 Synthesestrategien für den Salapo-Ester-Liganden	40
3.3.1 1. Syntheseweg zur Darstellung des Salapo-Ester-Liganden 5a.....	40
3.3.2 2. Syntheseweg zur Darstellung des Salapo-Ester-Liganden 5b und seine Komplexierung.....	42
4 Ergebnisse und Diskussion des Salapo-Skorpions	44

4.1	UV/Vis-Spektroskopie und ¹H-NMR-Spektroskopie - allgemeine Bedingungen zum Schalten der hergestellten Verbindungen	44
4.2	Untersuchungen am Salapo-Skorpion	45
4.2.1	UV/Vis-Spektroskopie und ¹ H-NMR-Spektroskopie von 4-(3-Pyridylazo)benzoesäure (34)	45
4.2.2	UV/Vis-Spektroskopie und ¹ H-NMR-Spektroskopie von [1,3-Bis(<i>tert</i> -butoxycarbonylamino)propyl]-4-(3-pyridylazo)benzoat (36)	47
4.2.3	UV/Vis-Spektroskopie und ¹ H-NMR-Spektroskopie am Salapo-Ester-Liganden 5b.50	
4.2.4	UV/Vis-Spektroskopie und ¹ H-NMR-Spektroskopie am Nickel(II)-Salapo-Skorpion 5c	54
4.2.5	Vergleich des berechneten und des gemessenen Infrarot-Spektrums des Nickel(II)-Salapo-Komplex 5c	56
4.2.6	Evans-Messungen	59
4.2.7	Evans-Messung des Nickel(II)-Salapo-Komplexes (5c)	61
4.3	Untersuchungen an Vergleichskomplexen ohne Schaltarm	65
4.3.1	Nickel(II)- <i>N,N'</i> -Bis-salicyliden-1,3-propylendiamin (38)	65
4.3.2	Bestimmung der Assoziationskonstante mittels ¹ H-NMR-Spektroskopie (Evans-Messung)	65
4.3.3	Titration von Nickel(II)- <i>N,N'</i> -Bis-salicyliden-1,3-propylendiamin (38) mit Pyridin	68
5	Synthesestrategien des Cyclen-Skorpions	80
5.1	1. Syntheseweg zur Darstellung der Cyclen-Skorpione 6a, 6b	80
5.2	2. Syntheseweg zur Darstellung der Cyclen-Skorpione 6a, 6b	82
5.3	3. Syntheseweg zur Darstellung der Cyclen-Skorpione 6a, 6b	84
6	Ergebnisse und Diskussion des Cyclen-Skorpions	86
6.1.1	UV/Vis-Spektroskopie von 3-(3-Pyridylazo)benzoesäure (50)	86
6.1.2	UV/Vis-Spektroskopie und ¹ H-NMR-Spektroskopie von 3-(3-Pyridylazo)- <i>tert</i> -butylphenylcarbammat (51)	87
7	Zusammenfassung und Ausblick zu Teil I	89
7.1	Zusammenfassung	89
7.1.1	Cyclen-Ligand 6	89
7.1.2	Salapo-Skorpion 5c	90
7.2	Ausblick: Veränderungen des Ligandendesigns, um das Schaltverhalten des Salapo-Skorpions zu verbessern	91
8	Grundlagen Oberflächenmodifizierung	97

8.1	Selbstanordnende Monoschichten (SAMs)	97
8.1.1	Literaturbekannte SCO-Komplexe auf Oberflächen.....	99
9	Aufgabenstellung	101
9.1	Oberflächenmodifizierung mit dem System TMTAA	101
10	Synthesestrategien des TMTAA-Moleküls und dessen Komplexe ..	103
10.1	Syntheseweg zur Darstellung des [Ni ^{II} (TMTAA)]-Komplexes (55).....	103
10.2	Syntheseweg zur Darstellung des metallfreien TMTAA-Liganden (56)..	104
10.3	Syntheseweg zur Darstellung des [Fe ^{II} (TMTAA)]-Komplexes (57)	104
10.4	Darstellung von [Fe ^{II} (TMTAA)]-Komplexen (57) mit unterschiedlichen Liganden	105
10.5	Synthese des [Fe ^{III} (TMTAA)Cl] Komplexes (61).....	106
10.6	Schema der photoisomerisierbaren Liganden für den [Fe ^{III} (TMTAA)Cl]- Komplex (61).....	107
10.7	Synthesestrategie von [Fe ^{III} (TMTAA)Cl] (61) mit unterschiedlichen photoisomerisierbaren Liganden	108
11	Ergebnisse und Diskussion von [Fe(II)TMTAA] und [Fe(III)(TMTAA)Cl]	109
11.1	[Fe^{III}(TMTAA)Cl] (61) und Derivate	109
11.1.1	UV/Vis- und IRRA-spektroskopische Untersuchungen von unkoordinierten schaltbaren Liganden mit unterschiedlichen Markergruppen und koordinierten schaltbaren Liganden an [Fe ^{III} (TMTAA)Cl] (61)	110
11.2	[Fe^{II}TMTAA] (57) und Derivate	126
11.2.1	IRRA-spektroskopische Untersuchungen an K[Fe ^{II} (TMTAA)(NCS)] (58).....	126
11.2.2	Post-grafting von Thiocyanat an [Fe ^{II} TMTAA] (57)	129
11.2.3	IRRA-spektroskopische Untersuchungen an Bu ₄ N[Fe ^{II} (TMTAA)(CN)] (59)	130
11.2.4	IRRA-spektroskopische Untersuchungen an [Fe ^{II} (TMTAA)(CO)] (60) mittels der post-grafting-Methode	133
11.2.5	Post-grafting von Kohlenmonoxid an [Fe ^{II} TMTAA] (57).....	136
11.3	UHV-STM an [Ni^{II}TMTAA] (55), [Fe^{II}TMTAA] (57) und an [Fe^{II}(TMTAA)(CO)] (60)	137
11.3.1	STM-Daten von [Ni ^{II} TMTAA] (55), [Fe ^{II} TMTAA] (57) und [Fe ^{II} (TMTAA)(CO)] (60)..	137
12	Zusammenfassung und Ausblick zu Teil II	141

12.1	IRRA-Spektroskopie an [Fe ^{II} TMTAA] (57) und [Fe ^{III} (TMTAA)Cl] (61) mit unterschiedlichen Markergruppen	141
12.2	UHV-STM von [Ni ^{II} TMTAA] (55), [Fe ^{II} TMTAA] (57) und [Fe ^{II} (TMTAA)(CO)] (60)	143
13	Experimenteller Teil	145
13.1	Synthesen und Syntheseversuche zur Darstellung des Salapa-Skorpions	145
13.1.1	Synthese von 3-Nitrosophenol (12) ^[164]	145
13.1.2	Synthese von 3-4-(Pyridylazo)phenol (13)	146
13.1.3	Syntheseversuch von [1,3-Bis(<i>tert</i> -butoxycarbonylamino)propyl]-3-(4-pyridylazo)-phenoxymethyl (15) ^[97]	147
13.2	Synthesen und Syntheseversuche zur Darstellug des Salapo(ether)-Skorpions	148
13.2.1	Synthese von 1,3-Bis(<i>tert</i> -butoxycarbonylamino)propyl-2-methyl-hydroxid (18) ^[98]	148
13.2.2	Synthese von 1-Brom-3-nitrosobenzol (17) ^[99]	149
13.2.3	Synthese von 3-4-(Pyridylazo)brombenzol (19)	150
13.2.4	Syntheseversuch von [1,3-Bis(<i>tert</i> -butoxycarbonylamino)propyl]-3-(4-pyridylazo)-phenyloxymethyl (20) ^[100]	151
13.2.5	Synthese von 4-Nitrosobenzylbromid (22)	152
13.2.6	Syntheseversuch von 4-(3-Pyridylazo)benzylbromid (24)	153
13.3	Synthesen und Syntheseversuche zur Darstellung des Salapo-Skorpions 5a	155
13.3.1	Synthese von [1,3-Bis(<i>tert</i> -butoxycarbonylamino)propyl]-3-Nitro-benzoesäure 29) ^[102]	155
13.3.2	Synthese von [1,3-Bis(<i>tert</i> -butoxycarbonylamino)propyl]-3-Nitroso-benzoesäure(30)	156
13.3.3	Syntheseversuch von [1,3-Bis(<i>tert</i> -butoxycarbonylamino)propyl]-3-(4-pyridylazo)-benzoat (31)	157
13.3.4	Syntheseversuch von [1,3-Bis(<i>tert</i> -butoxycarbonylamino)propyl]-3-(4-pyridylazo)-benzoat (31) ^[104, 105]	159
13.4	Synthesen zur Darstellung des Salapo-Skorpions 5b.....	160
13.4.1	Synthese von 4-Nitrosobenzoesäure (33) ^[106]	160
13.4.2	Synthese von 4-(3-Pyridylazo)benzoesäure (34)	161
13.4.3	Synthese von 4-3-(Pyridylazo)benzoylchlorid (35)	162
13.4.4	Synthese von [1,3-Bis(<i>tert</i> -butoxycarbonylamino)propyl]-4-(3-pyridyl-azo)-benzoat (36)	163

13.4.5	Synthese von (1,3-Diaminopropyl)-4-(3-pyridylazo)benzoat (36a)	165
13.4.6	Synthese von [1,3-Bis(salicylidenimino)propyl]-4-(3-pyridylazo)-benzoat] Salapo-Ester-Ligand (5b)	166
13.4.7	Synthese von 1,3-Di- <i>tert</i> -butoxycarbonylaminopropanol (25) ^[101]	168
13.4.8	Syntheseversuche zur Herstellung des Salapo- Komplexes	169
13.5	Synthese und Syntheseversuche zur Darstellung des Cyclen-Skorpions ..	174
	
13.5.1	Synthese von <i>N,N</i> -Bis(3- <i>tert</i> -Butoxycarbonylaminopropyl)amin (41) ^[165]	174
13.5.2	Syntheseversuch von <i>N,N</i> -Bis(3- <i>tert</i> -Butoxycarbonylaminopropyl)-3-nitroanilin (42) ^[122]	175
13.5.3	Synthese von 3-(3-(Pyridylazo)brombenzol (45)	176
13.5.4	Syntheseversuch von <i>N,N</i> -Bis(3- <i>tert</i> -Butoxycarbonylaminopropyl)-3-(3-(Pyridylazo)anilin (6) ^[123]	177
13.5.5	Synthese von 1- <i>tert</i> -butoxycarbonylamino-3-chloropropan (47)	178
13.5.6	Synthese von 3-Nitrosobenzoesäure (49)	179
13.5.7	Synthese von 3-(3-Pyridylazo)benzoesäure (50)	180
13.5.8	Synthese von 3-(3-Pyridylazo)- <i>tert</i> -butylphenylcarbammat (51) ^[124]	181
13.5.9	Synthese von 3-(3'-Aminophenylazo)pyridin (52)	182
13.5.10	Syntheseversuch von <i>N,N</i> -Bis(3- <i>tert</i> -Butoxycarbonylaminopro-pyl)-3-(3-(Pyridylazo)anilin (6) ^[166, 167]	184
13.6	Durchgeführte Synthesen von 5,7,12,14-Tetramethyl-2,3,9,10-benzo₂-14-hexaenen (TMTAA)	186
13.6.1	Synthese von 5,7,12,14-Tetramethyl-2,3,9,10-benzo ₂ -14-hexaenato-(2)N ₄ -nickel(II) [Ni ^{II} (TMTAA)] (55) ^[168]	186
13.6.2	Synthese von 5,7,12,14-Tetramethyl-2,3,9,10-benzo ₂ -14-hexaenen (TMTAA) (56) ^[169]	187
13.6.3	Synthese von 5,7,12,14-Tetramethyl-2,3,9,10-benzo ₂ -14-hexaenato-(2)N ₄ -eisen(II) [Fe ^{II} (TMTAA)] (57) ^[160]	189
13.6.4	Synthese K[Fe ^{II} (TMTAA)(NCS)] (58)	190
13.6.5	Synthese von Bu ₄ N[Fe ^{II} (TMTAA)(CN)] (59) ^[170]	191
13.6.6	Synthese von [Fe ^{II} (TMTAA)(CO)] (60) ^[170]	192
13.6.7	Synthese von [Fe ^{III} (TMTAA)Cl] (61)	193
13.6.8	Synthese von [Fe ^{III} (TMTAA)Cl(3-Phenylazopyridin)] (66)	194
13.6.9	Synthese von [Fe ^{III} (TMTAA)Cl(4-(3-Pyridylazo)benzoesäuremethyl-ester)] (67)	195
13.6.10	Synthese von [Fe ^{III} (TMTAA)Cl(4-(3-Pyridylazo)benzoesäureethyl-ester)] (68)	196
13.6.11	Synthese von [Fe ^{III} (TMTAA)Cl(1-Methyl-5-(4'-methoxyphenyl-azo)-imidazol)] (69)	197
13.7	Durchgeführte Synthesen von schaltbaren Liganden	198

13.7.1	Synthese von 3-Phenylazopyridin (62) ^[67]	198
13.7.2	Synthese von 4-3-(Pyridylazo)benzoesäuremethylester (63)	199
13.7.3	Synthese von 4-3-(Pyridylazo)benzoesäureethylester (64)	200
13.8	Synthese von Nickel(II)Salpn Komplexen	201
13.8.1	Synthese von <i>N,N'</i> -Bis-salicyliden-1,3-propylendiamin (70)	201
13.8.2	Synthese von <i>N,N'</i> -Bis-salicyliden-1,3-propylen-2-hydroxydiamin (71)	202
13.8.3	Synthese von Bis-(Salicylaldehyd)-Nickel(II)-dihydrat (37) ^[107]	203
13.8.4	Synthese von Nickel(II)- <i>N,N'</i> -Bis-salicyliden-1,3-propylendiamin (38) ^[108]	204
13.8.5	Synthese von Nickel(II)- <i>N,N'</i> -Bis-salicyliden-1,3-propylen-2-hydroxy-diamin (72) ^[108]	205
14	Methoden	206
14.1	Verwendete Chemikalien.....	206
14.2	Chromatographie	206
14.3	NMR-Spektroskopie.....	206
14.4	MIR/FIR-Spektroskopie.....	207
14.5	UV/Vis-Spektroskopie.....	207
14.6	Elementaranalysen	207
14.7	Raman- und Resonanz-Raman-Spektren	207
14.8	STM-Bilder.....	208
14.9	Mößbauerspektroskopie.....	208
14.10	IRRAS	208
14.11	Quantenchemische Rechnungen.....	209
15	Anhang	210
15.1	Abkürzungsverzeichnis.....	210
15.2	Bestimmung der Extinktionskoeffizienten	212
15.3	Bestimmung der thermischen Halbwertszeit der <i>cis</i> -Isomere.....	214
15.3.1	Grafiken zur Bestimmung der thermischen Halbwertszeit der <i>cis</i> -Isomere	221
16	Literaturverzeichnis	224
	Danksagung	231
	Eidesstattliche Erklärung	235

1 Einleitung

1.1 Spin-Crossover

Ein interessantes Phänomen in der Übergangsmetallchemie ist der reversible Spinübergang, der durch äußere Einflüsse wie Temperatur^[1-5] und Druck^[6, 7] induziert werden kann, ebenso wie durch photo-^[3, 8] und elektrochemische^[9-11] Stimuli. Dieses Phänomen wird auch Spin-Crossover (SCO) genannt. Dieses tritt in der Komplexchemie der 3d-Elemente mit der Elektronenkonfiguration $3d^4-3d^7$ auf, da diese aufgrund der Aufspaltung der d-Orbitale im oktaedrischen Ligandenfeld in t_{2g} - und e_g - Orbitale im Low-Spin (LS)- oder im High-Spin (HS)-Zustand vorliegen können. CAMBI *et al.* entdeckten einen reversiblen Spinübergang schon 1931 an Eisen (III)-tris(dithiocarbamaten).^[12-15] Es vergingen mehr als dreißig Jahre, bis BAKER *et al.* 1964 das wohl bekannteste und meist untersuchte System synthetisierten und untersuchten.^[16] Hierbei handelt es sich um den Eisen(II)-Komplex $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ (phen = Phenanthrolin). Seitdem wurde intensiv an Spin-Übergängen geforscht. Dieses Phänomen kann auch bei Komplexverbindungen mit Cobalt(II), Cobalt(III), Nickel(II), Chrom(II) und Mangan(III) auftreten.^[17-19] Eisen(II)-Komplexe sind dabei die am stärksten untersuchten SCO-Verbindungen.

1.1.1 Theoretische Betrachtung des Ligandenfeldes

Im idealen oktaedrischen Ligandenfeld spalten die fünf d-Orbitale von Übergangsmetallionen in drei energetisch niedrig liegende t_{2g} -Orbitale (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}) mit σ -nichtbindendem Charakter und zwei energetisch höher liegende e_g -Orbitale ($d_{x^2-y^2}$, d_z^2) mit σ -antibindendem Charakter auf (siehe hierzu Abb. 1.1.1).

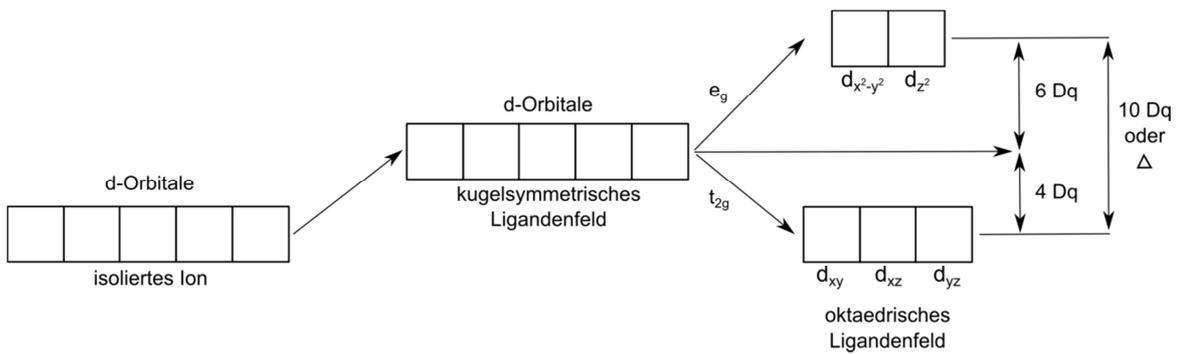


Abb. 1.1.1: Aufspaltungsmuster im idealen oktaedrischen Ligandenfeld.

Im Allgemeinen tritt das SCO-Phänomen nur in Übergangsmetallen bei vier bis sieben d-Elektronen auf, da diese Elektronenkonfigurationen in zwei möglichen Spinzuständen auftreten können, dem Low-Spin-(LS) und dem High-Spin-(HS) Zustand. Für Eisen^{II} mit der Elektronenkonfiguration d^6 sind die t_{2g} -Orbitale im diamagnetischen LS-Zustand vollständig besetzt und die Elektronen gepaart, während im paramagnetischen HS-Zustand vier ungepaarte Elektronen vorliegen (s. Abb. 1.1.2). Die Energiedifferenz zwischen den t_{2g} - und den e_g -Orbitalen wird durch die Einwirkung äußerer Parameter, wie z. B. einem stärkeren Ligandenfeld, verringert. Bei geeigneten Komplexen kann auf diese Weise ein SCO-Übergang von HS→LS induziert werden. Als inverser SCO wird der Übergang von LS→HS bezeichnet.

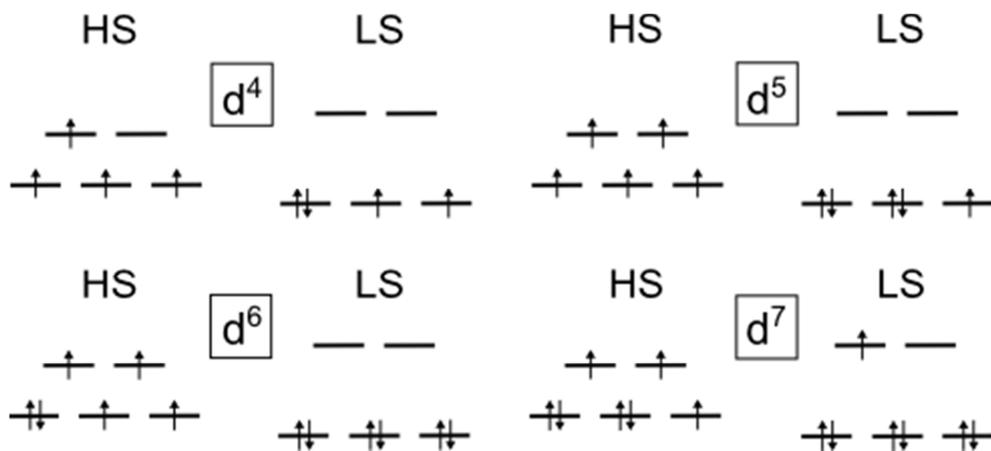
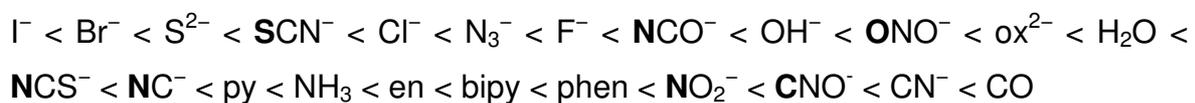


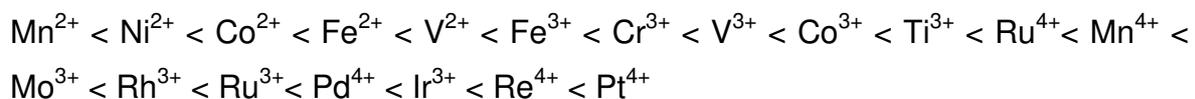
Abb. 1.1.2: Schematische Darstellung des Spin-Crossover-Phänomens der Elektronenkonfiguration $3d^4$ - $3d^7$.

Durch die Spinpaarungsenergie Δ und der Ligandenfeldaufspaltung $10Dq$ kann bestimmt werden, welcher der beiden Zustände vorliegt. Die Ligandenfeldaufspaltung $10Dq$ ist ein Maß dafür, ob ein High-Spin- oder ein Low-Spin-Komplex energetisch günstiger ist. Low-Spin-Komplexe werden bevorzugt von Liganden gebildet, die eine starke Ligandenfeldaufspaltung verursachen. Diese ist abhängig von der Art des Metallions, sowie von den Eigenschaften des Liganden.^[20] Die spektrochemische Reihe der Liganden beschreibt die Fähigkeit, die d-Orbitale energetisch aufzuspalten und lässt sich entsprechend ihrer Ligandenfeldstärke nach steigenden $10Dq$ ordnen:

Spektrochemische Reihe der Liganden:^[17, 21, 22]



Für die Metallionen resultiert eine entsprechende spektrochemische Reihe nach steigender Ligandenfeldaufspaltung $10Dq$:



Die Ligandenfeldaufspaltung nimmt von links nach rechts in beiden Reihen zu. Schwache Liganden stehen links und führen zu HS-Komplexen und starke Liganden stehen rechts und führen zu LS-Komplexen.

Es können nun drei Klassen zur Einteilung von Low-Spin- und High-Spin-Zuständen unterschieden werden:

- Ligandenfeldstärke $>$ Spinpaarungsenergie

Ist die Ligandenfeldaufspaltung größer als die Spinpaarungsenergie, so werden erst die t_{2g} -Orbitale doppelt besetzt, bevor die energetisch höher liegenden e_g -Orbitale besetzt werden, woraus eine LS-Konfiguration resultiert.

- Ligandenfeldstärke $<$ Spinpaarungsenergie

Ist die Spinpaarungsenergie größer als die Ligandenfeldaufspaltung, also im umgekehrten Fall, erfolgt die Besetzung nach der 1. Hund'schen Regel.

Dies bedeutet, dass zunächst alle Orbitale einfach besetzt werden. Dadurch wird eine HS-Konfiguration mit maximaler Anzahl ungepaarter Elektronen erhalten.

- Ligandenfeldstärke \sim Spinpaarungsenergie

Liegt die Energiedifferenz zwischen HS- und LS-Konfiguration im thermischen Bereich ($\Delta E \sim k_b T$), so sind diese Materialien besonders gut für einen SCO geeignet, da die geringe Energiedifferenz durch externe Stimuli überwunden werden kann.

1.2 Externe Stimuli

1.2.1 Der thermische Spin-Crossover

Aus dem Tanabe-Sugano-Diagramm geht hervor, ob unter Umständen ein thermischer SCO vorliegt. Dieses Diagramm beschreibt den Einfluss des Ligandenfeldes auf die Energieniveaus. Die Energien (E/B) sind gegen die Ligandenfeldstärke ($10 Dq/B$) aufgetragen. Ligandenfeldstärke und Termenergie sind in Einheiten des effektiven Racah-Parameters B angegeben. Ein Maß für den Einfluss der Liganden auf die d -Elektronen des Zentralions ist die Ligandenfeldstärke. Das Diagramm für ein d^6 -Ion mit entsprechendem Ligandenfeld, ausgehend von dem freien Ion, ist in Abb. 1.2.1 dargestellt. In dem Tanabe-Sugano-Diagramm wird deutlich, dass bei Komplexen mit schwachen Liganden der HS-Zustand (${}^5T_{2g}$) bis zu einer kritischen Ligandenfeldstärke der Grundzustand ist. Oberhalb des Kreuzungspunktes Δ_{crit} ist der LS-Zustand ${}^1A_{1g}$ der Grundzustand.

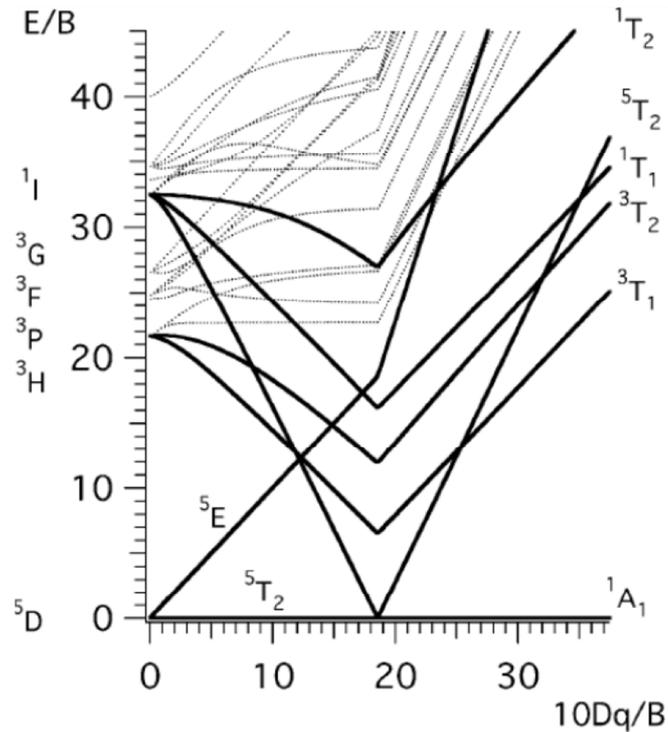


Abb. 1.2.1: Tanabe-Sugano-Diagramm für das d^6 -Übergangsmetallion Fe(II).^[3]

Um die Bedeutung des Kreuzungspunktes Δ_{crit} und das Phänomen des thermischen SCO zu verstehen, muss noch berücksichtigt werden, dass die Ligandenfeldstärke $10Dq$ nicht nur von den Liganden, sondern auch von der Metall-Ligand-Bindungslänge r abhängt; es gilt $10Dq \sim r^{-6}$. In HS-Komplexen sind die Bindungslängen größer, da das 5T_2 -Potentialminimum immer zu einem größeren Metall-Ligand-Abstand verschoben ist. Erklärt werden kann diese Ursache dadurch, dass der 5T_2 -Zustand der $(t_{2g}^4 e_g^2)$ Konfiguration entspricht. Folglich befinden sich zwei der sechs Elektronen in den antibindenden e_g -Orbitalen. Im 1A_1 -Zustand, dem LS-Zustand, sind alle sechs d-Elektronen in den nichtbindenden t_{2g} -Orbitalen, dies entspricht einer t_{2g}^6 -Konfiguration. Bei einem Übergang der Elektronen in die t_{2g} -Orbitale kommt es zu einer Zunahme der Metall-Ligand-Bindungsstärke und dadurch zu kürzeren Bindungslängen. Die Bindungslängen liegen in HS-Komplexen zwischen 2.16 Å und 2.20 Å und in LS-Komplexen zwischen 1.96 Å und 2.00 Å. In HS-Komplexen sind die Bindungslängen also um 0.2 Å länger.^[3, 20]

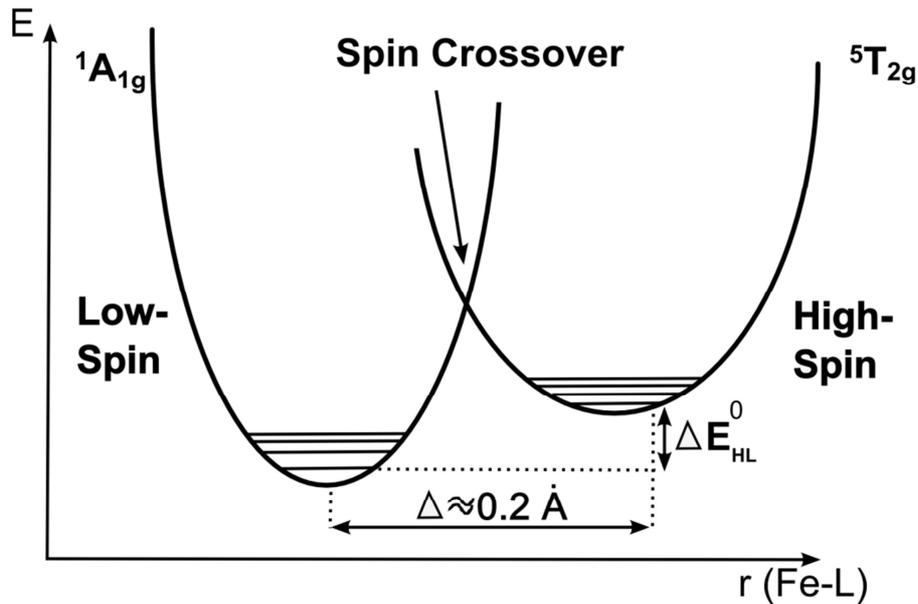


Abb. 1.2.2: Schematische Darstellung der Potentialtöpfe für einen Eisen(II)-SCO-Komplex.

Die elektronischen Zustände der beiden Spinzustände müssen unterschiedliche Energien aufweisen, da die Ligandenfeldstärke $10Dq$ abhängig von der Metall-Ligand-Bindungslänge r ist. In der Grafik (Abb. 1.2.2) wird deutlich, dass die Potentialkurven der Spinzustände horizontal und vertikal gegeneinander verschoben sind. In dieser Darstellung ist die potentielle Energie E gegen den Eisen-Ligand-Abstand r aufgetragen. Das Minimum des LS-Potentialtopfes befindet sich unter dem des HS-Potentialtopfes. Bei einem thermischen Spinübergang geht der LS-Zustand oberhalb einer bestimmten Temperatur in den HS-Zustand über. Der HS-Zustand wird bei höheren Temperaturen bevorzugt, da dieser Zustand der thermodynamisch günstigere ist.^[4] Erklären lässt sich dieses sowohl mit der vibronischen als auch der elektronischen Entropie S im HS-Zustand. Entsprechend der Gleichung $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ wächst der Entropieterm mit steigender Temperatur, bis bei einer bestimmten Temperatur die Freie Enthalpie G des HS-Zustandes größer wird als die des LS-Zustandes. Es gelten folgende Bedingungen: für einen thermischen SCO ist $\Delta E_{HL}^0 \sim k_B T$, und für Spin-Crossover-Verbindungen $10Dq^{HS} < \Delta_{crit} < 10Dq^{LS}$. Aus der Bedingung für den thermischen SCO ($\Delta E_{HL}^0 \sim k_B T$) können Bereiche für $10Dq^{LS}$ und $10Dq^{HS}$ angegeben werden, für die HS-, LS- und SCO-Komplexe zu erwarten sind.^[3, 20]

$10Dq^{HS} < 11000 \text{ cm}^{-1}$	HS-Komplex
$10Dq^{HS} \approx 11500-12500 \text{ cm}^{-1}$	Spin Crossover-Komplex
$10Dq^{LS} \approx 19000-21000 \text{ cm}^{-1}$	
$10Dq^{LS} > 21500 \text{ cm}^{-1}$	LS-Komplex

Spin-Crossover-Komplexe sind nur in einem sehr kleinen Bereich von $10Dq$ zu erwarten. Der thermische Spinübergang kann durch kleinste Änderungen an den Liganden unterdrückt oder zu anderen Temperaturen verschoben werden.

1.2.2 Untersuchungsmethoden für den thermischen SCO

Spin-Crossover-Verbindungen können durch verschiedene analytische Methoden untersucht werden. Es kann traditionell an Magnetwaagen nach Faraday, Gouy oder moderner an SQUID-(Superconducting Quantum Interference Device)-Magnetometern die magnetische Suszeptibilität (χ) bestimmt werden. Diese Verfahren geben Aufschluss über die temperaturabhängigen Anteile an HS-Molekülen in der untersuchten Probe. Durch die ^{57}Fe -Mössbauer-Spektroskopie können Informationen über den Oxidations-, Spin- und Symmetriezustand der Eisenionen erhalten werden.^[3] Um die Suszeptibilität in Lösung zu bestimmen wird die NMR-Evans-Methode (s. Abschnitt 4.2.6) verwendet. Durch die Änderung der Bindungslängen bei einem Spinübergang werden die Zentralatom-Ligand-Streckschwingungen deutlich verschoben. Diese Änderung kann mit FTIR-Raman-Messungen verfolgt werden. Zudem können durch eine temperaturabhängige Röntgenstrukturanalyse die Bindungslängen im HS- bzw. im LS-Komplex bestimmt werden.^[23-25]

1.2.3 Verhalten im Festkörper

Aufgrund weitreichender kooperativer Wechselwirkungen kann der Spinübergang im Festkörper unterschiedliche Verläufe annehmen, wohingegen der thermische Spinübergang in Lösung immer graduell verläuft und mit dem einfachen

Boltzmann-Gesetz beschrieben werden kann.^[3] Die wichtigsten Kurvenverläufe des Spinübergangs im Festkörper werden in Abb. 1.2.3 dargestellt.

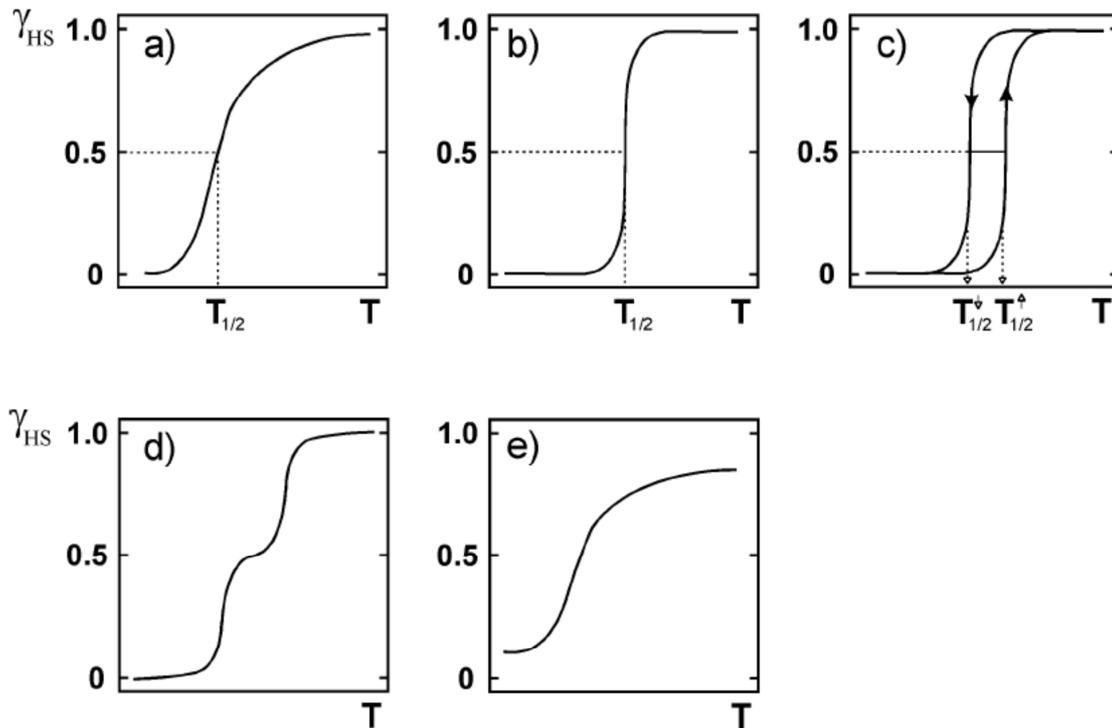


Abb. 1.2.3: Schematische Darstellung verschiedener Spinübergangstypen im Festkörper.^[3]

In Abb. 1.2.3 a) ist ein Spinübergang dargestellt, der sich über einen weiten Temperaturbereich erstreckt (bis zu mehreren hundert Kelvin). Diese Spinübergänge werden als graduell bezeichnet. In b) ist eine Spinübergangskurve gezeigt, die innerhalb weniger Kelvin ($\leq 10K$) von einer Phase zur anderen wechselt. Dieser Spinübergang wird steil oder auch abrupt genannt. In c) ist ein Übergang mit Auftreten einer Hystereseschleife abgebildet. In der Übergangskurve, die in der Grafik d) gezeigt wird, verläuft die Kurve in zwei Schritten (graduell oder steil), es kann auch ein Plateau in der Kurve erkannt werden. In der Grafik e) ist ein unvollständiger Spinübergang abgebildet. Ursache für den Verlauf, der in Bild e) gezeigt wird, sind häufig Defekte und Fehlstellen im Gitter.^[3]

Wenn von einem diskontinuierlichen Phasenübergang gesprochen wird, ist der Spinübergang mit Hysterese in Grafik c) gemeint. Es wird davon ausgegangen,

dass vorwiegend Domänen mit Komplexmolekülen des gleichen Spinzustandes zu dieser Bildung beitragen. Dies konnte durch Untersuchungen^[26, 27] mit den Theoremen von EVERETT *et al.*^[28-30] bestätigt werden. Die Hystereseschleife kann durch mechanisches Zerkleinern der zu untersuchenden Probe verändert werden, dadurch wird die Domänengröße deutlich reduziert.

In Grafik d) tritt ein stufenweiser Spin-Crossover auf. Die Ursache hierfür kann eine bevorzugte Anordnung von HS- und LS-Molekülen im Kristallgitter sein. Für die Stufe wird eine Art „antiferromagnetische Wechselwirkung“ zwischen den Komplexen im gemischten HS-LS-Zustand verantwortlich gemacht. Am zweikernigen Komplex $[(\text{Fe}(\text{bt})(\text{NCS})_2)_2]\text{bpym}$ (bt = 2,2'-Bis-2-thiazoline, bpym = 2,2'-Bipyrimidin) von REAL *et al.* wurde ein solcher stufenweiser Spinübergang beobachtet.^[31]

Für zukünftige Anwendungen als Speichermedium ist das Auftreten von Hysteresen und Stufen beim Spinübergang besonders interessant. Substanzen, die einen breiten Hysteresebereich bei Raumtemperatur aufzeigen, wären z.B. zur Anwendung in Display- und Speichermaterialien oder als Feuchtigkeitssensoren mit magnetischer Detektion geeignet.^[7]

1.3 Photoschaltbare Systeme

1.3.1 Azobenzole und Azobenzolderivate

Als molekulare Schalter wurden in den letzten Jahren Azobenzole und deren Derivate intensiv untersucht.^[32] Sie werden in vielen Bereichen eingesetzt, wie z.B. in der Farbstoffchemie^[33], als Flüssigkristalle^[34], als schaltbare Katalysatoren^[35] oder Biomoleküle^[36]. Azoverbindungen können durch Belichten mit Licht unterschiedlicher Wellenlänge (ca. 320 nm und 440nm) reversibel in ihre Isomere überführt werden. Durch Erhitzen des *cis*-Isomers wird das *trans*-Isomer erhalten, da es das thermodynamisch stabilere Isomer ist. Durch diese Überführung in die entsprechenden Isomere ändert sich die Geometrie, der Platzbedarf und das Dipolmoment^[37] (s. Abb. 1.3.1).

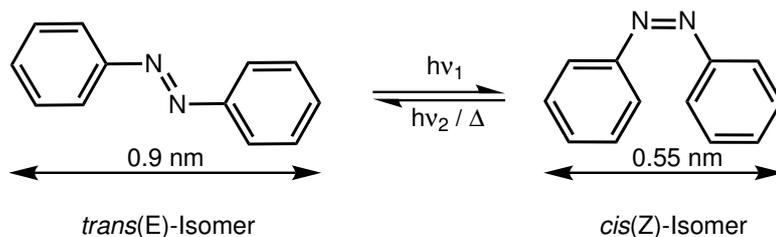


Abb. 1.3.1: *trans/cis*-Isomere von Azobenzol.

Der exakte Mechanismus der *trans/cis* Isomerisierung in Azobenzol und deren Derivate ist noch nicht vollständig geklärt. In der derzeitigen Forschung^[38, 39] ist es von großem Interesse diesen Mechanismus zu verstehen. Bisher werden vier Isomerisationsmechanismen diskutiert:

- Inversionsmechanismus^[40]
Dieser Mechanismus erfolgt über Inversion eines Phenylrings, welcher benachbart von einem Azo-Stickstoffatom liegt.
- Rotationsmechanismus^[41]
Hierbei erfolgt die Isomerisierung über eine Rotation der Phenylringe über die Stickstoffdoppelbindung. Bei diesem Mechanismus stehen die Phenylringe senkrecht zueinander.

- Konzentrierte Inversion ^[42, 43]

In diesem Mechanismus geschieht die Isomerisierung durch einen linearen Übergangszustand der beiden Stickstoffatome.

- Inversion mit Rotation ^[44]

Hierbei treten zwei Mechanismen gleichzeitig auf, zunächst eine große Veränderung des C-N=N-C-Winkels und eine kleinere aber signifikante des N=N-C-Winkels. Dieser Mechanismus wird auch als „Hula-Twist“ bezeichnet.

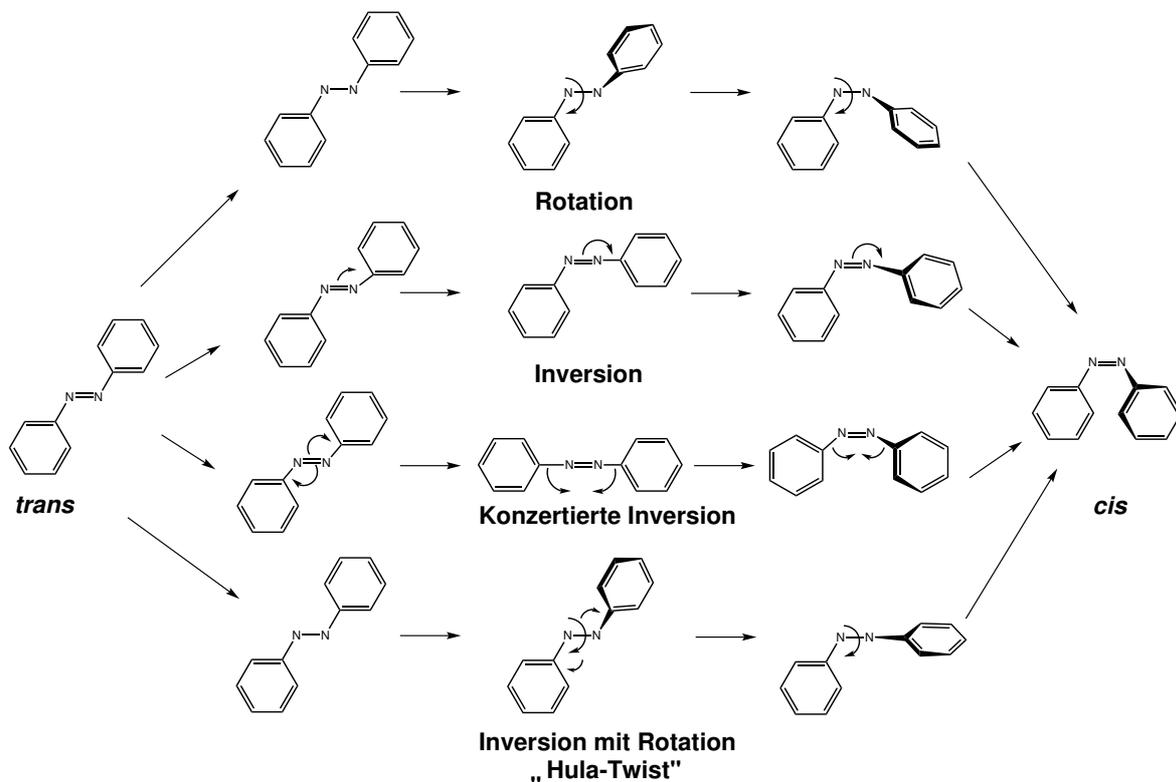


Abb. 1.3.2: Vorgeschlagene Mechanismen für die *cis-trans*-Isomerisierung. ^[44]

1.3.2 Alternative Schalter

In der derzeitigen Forschung gibt es noch weitere interessante, alternative Moleküle, die als molekulare Schalter verwendet werden können; diese können auch mittels Licht in ihre jeweiligen Isomere überführt werden. Zu den am meisten untersuchten Isomerisierungen zählen die electrocyclischen Reaktionen. Beispiele hierfür finden sich in der Gruppe der Diarylethene, Fulgide und Fulgimide, sowie der Spiropyranverbindungen.^[45, 46]

Die Diarylethene (s. Abb. 1.3.3) zeigen kaum Ermüdungserscheinungen beim Übergang in ihre Isomere auf; beide Isomere besitzen eine hohe thermische Stabilität und sie weisen sogar Photoaktivität im kristallinen Zustand auf.^[47-49] Sie werden auch als Liganden in Übergangsmetallkomplexen eingesetzt.^[50-53]

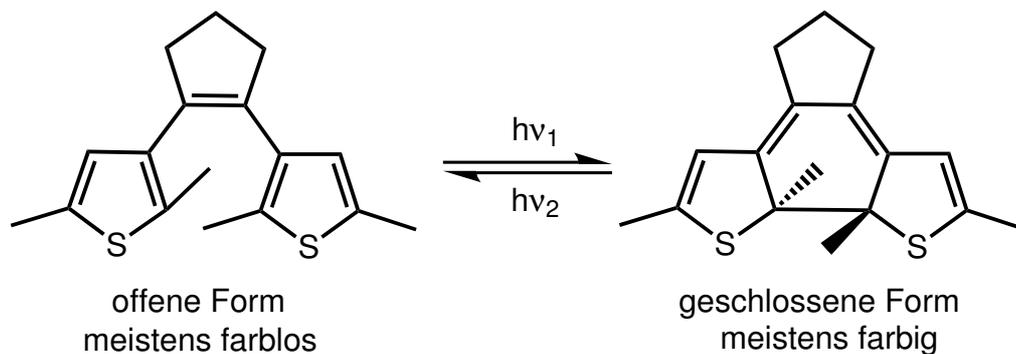


Abb. 1.3.3: Ringöffnung der Diarylethene.

Die photochromen Eigenschaften von Spiropyranen (s. Abb. 1.3.4) können gezielt verändert werden, da die Einführung geeigneter Substituenten leicht ist. Anwendung finden Spiropyranverbindungen z.B. in quasi-Flüssigkeitskristallen (QLCS) und photoschaltbarer Fluoreszenz.^[54-56]

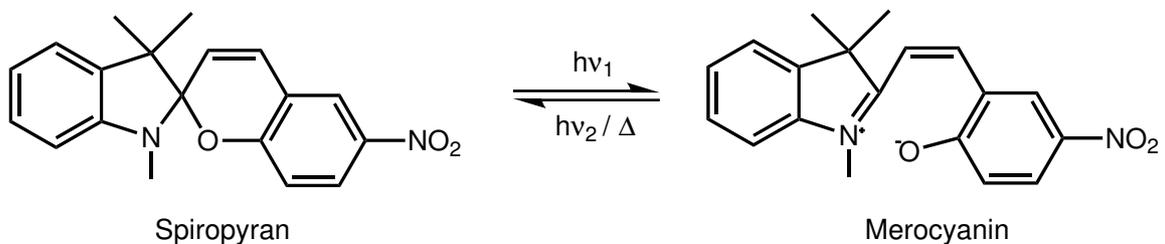


Abb. 1.3.4: Ringöffnung der Spiropyrane.

Furylfulgide (s. Abb. 1.3.5) photoisomerisieren zwischen zwei thermisch stabilen Isomeren durch reversible pericyclische Reaktion. In ihren Isomeren tritt ein beachtlicher Absorptionsschift von ca. 150 bis 200 nm auf. Der offene Ring absorbiert nur im UV-Bereich und der geschlossene Ring absorbiert im grünen Bereich. Diese Eigenschaft macht die Furylfulgide für die Anwendung interessant.^[57]

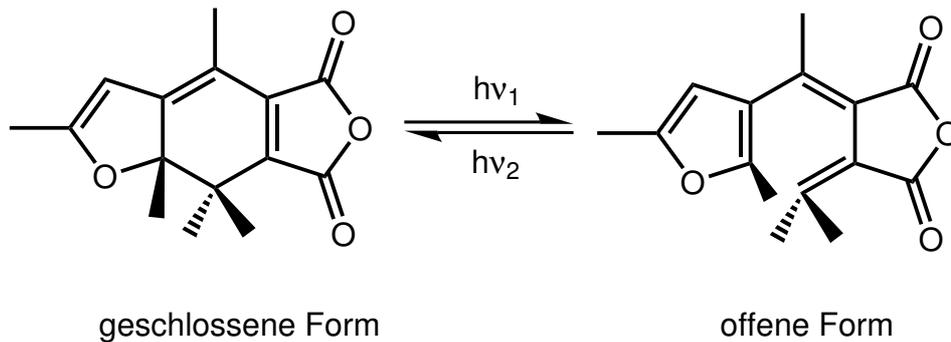


Abb. 1.3.5: Ringöffnung in Furylfulgide.

1.4 Lichtinduzierte SCO-Phänomene

1.4.1 LIESST-Effekt: Light Induced Excited Spin State Trapping^[58, 59]

Bei diesem SCO-Phänomen handelt es sich um einen Spinübergang, der durch Licht induziert wird. Der LIESST-Effekt wurde in den 80er Jahren von DECURTINS *et al.* bei der Untersuchung eines lichtinduzierten $^1A_{1g}(\text{LS}) \rightarrow ^5T_{2g}(\text{HS})$ -Übergangs der Eisen(II)-Komplexe $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ (ptz: 1-Propyltetrazol) und $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$ (2-pic: 2-(Aminomethyl)pyridin) bei 8 K erstmals entdeckt.^[8] Der Übergang findet hier vom LS-Zustand zum HS-Zustand statt. Als inverser LIESST-Effekt wird der Übergang vom HS-Zustand in den LS-Zustand bezeichnet.

Dieser Effekt wird am Beispiel des $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ -Komplex erläutert. Der farblose $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ -Komplex liegt bei Raumtemperatur im HS-Zustand vor und wandelt sich unterhalb einer Temperatur von 128 K in den LS-Komplex um, der nun eine dunkelrote Farbe aufweist. Bei einer Temperatur unterhalb von 50 K wird nun ein $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ -Kristall mit Licht der Wellenlänge 514 nm bestrahlt, dieser entfärbt sich und wandelt sich in den HS-Zustand um. Es erfolgt ein erlaubter Spinübergang von $^1A_1 \rightarrow ^1T_1$. Die Lebenszeit von 1T_1 beträgt nur wenige Nanosekunden. Ausschlaggebend für den LIESST-Effekt ist der 3T_1 -Zustand, aus dem das System sowohl durch schnelle Relaxation über zwei aufeinander folgende Intersystem Crossing (ISC)-Schritte, $^1T_1 \rightarrow ^3T_1 \rightarrow ^5T_2$, den 5T_2 (HS)-Zustand oder auch den 1A_1 -Grundzustand bevölkern. Dieser Mechanismus wurde von DECURTINS *et al.*^[8] postuliert und ist in Abb. 1.4.1 dargestellt.

Der inverse LIESST-Effekt tritt auf, wenn der farblose Kristall mit Licht der Wellenlänge 820 nm bestrahlt wird. Auf diese Weise erlangt er seine anfängliche Rotfärbung zurück. Bei dieser Rückumwandlung vom HS-Zustand in den LS-Zustand wird der 5T_2 -Zustand zum 5E -Zustand angeregt. Durch zwei aufeinander folgende ISC-Schritte, $^5E \rightarrow ^3T_1 \rightarrow ^1A_1$, wird der LS-Grundzustand erreicht.^[4]

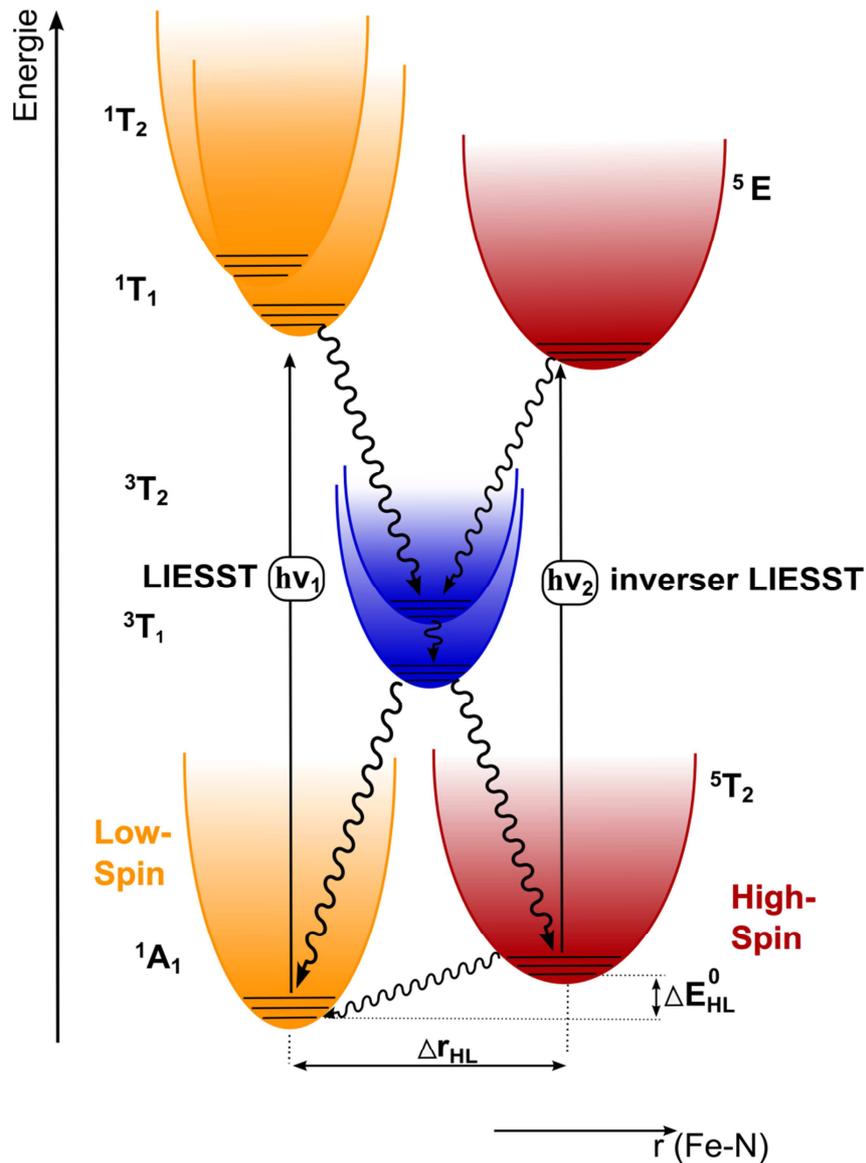


Abb. 1.4.1: Dargestellt ist der LIESST-Effekt am Beispiel eines oktaedrischen Fe(II)-SCO-Komplexes.

Seit langem war der LIESST-Effekt nur in Fe(II)-Komplexen bekannt, da angenommen wurde, dass die kleineren Veränderungen der Bindungslängen z.B. in Fe(III) Spin-Crossover-Verbindungen von den kleineren Energiebarrieren zwischen den beiden Zuständen abhängt. Dieses resultiert von den größeren Tunnelraten vom HS-Zustand in den LS-Zustand. Hypothetisch wurde angenommen, dass der metastabile HS-Zustand eine zu kleine Halbwertszeit besitzt, um diesen mit herkömmlichen Methoden detektieren zu können. SATO *et al.* konnten allerdings den LIESST-Effekt in Fe(III)-Komplexen nachweisen.^[60] Der Effekt kann nur bei sehr kleinen Temperaturen auftreten, da ansonsten die

Tunnelrate zu hoch wird. Durch Modifikation der Liganden gelang es wie beim thermischen SCO, den LIESST-Effekt bei höherer Temperatur (130 K) durchzuführen.^[61] Jedoch sind diese Temperaturen und Lebenszeiten der HS-Zustände immer noch zu gering, um diese Spin-Crossover-Verbindungen kommerziell zu verwenden.

Um Spin-Crossover Verbindungen für industrielle Anwendungen zu nutzen, müssen beide Spezies bei Raumtemperatur stabil sein.^[20]

1.4.2 LD-LISC-Effekt: Ligand-Driven Light-Induced Spin Change

Eine weitere Variante des lichtinduzierten Spinwechsels basiert auf der *cis-trans* Photoisomerisierung einer C=C-Einheit oder anderen isomerisierbaren Gruppen an einem koordinierten Liganden. Dieses Phänomen wurde erstmals von ROUX *et al.* an $[\text{Fe}(\text{stpy})_4(\text{NCS})_2]$ (stpy = 4-Styrylpyridin) beobachtet^[62] (s. Abb. 1.4.2). In diesem Molekül wurde als photoisomerisierbare Einheit Styrylpyridin verwendet. Durch *cis-trans* Photoisomerisierung des Liganden kommt es zu einer Änderung seiner Konfiguration. Mit Hilfe dieser Änderung wird die Ligandenfeldstärke am Metallzentrum geändert und folglich die Ligandenfeldaufspaltung der d-Orbitale; demzufolge kann im Idealfall ein Spinwechsel stattfinden. Jedoch wurden hier die *cis*- und die *trans*-Konfiguration des $[\text{Fe}(\text{stpy})_4(\text{NCS})_2]$ getrennt voneinander synthetisiert und untersucht.^[62] Es konnte keine *cis-trans* Photoisomerisierung des Liganden nachgewiesen werden. Somit wurde das Schalten ihrer magnetischen Eigenschaften nur indirekt gezeigt. Das *trans*-Isomer ist eine SCO-Verbindung, wohingegen das *cis*-Isomer eine reine HS-Verbindung über dem gesamten Temperaturbereich bleibt.

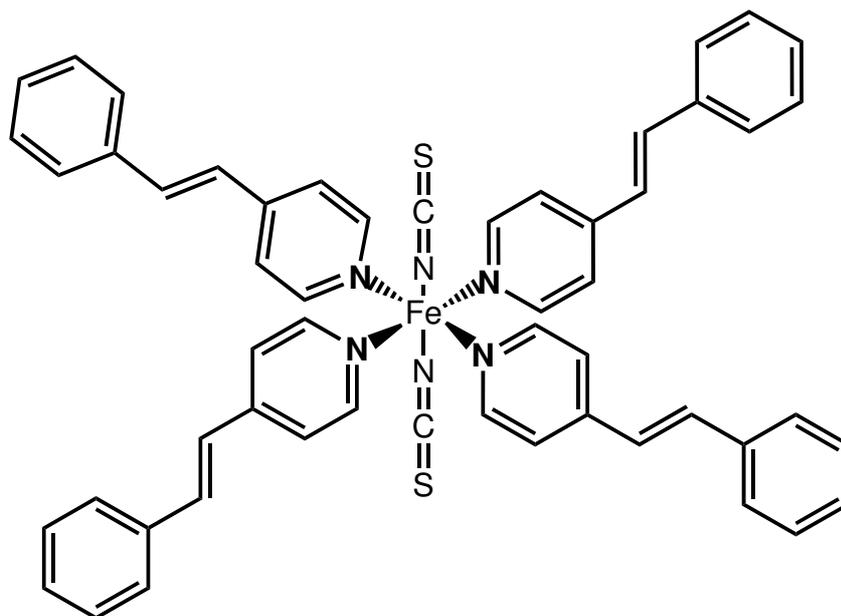


Abb. 1.4.2: $[\text{Fe}(\text{stpy})_4(\text{NCS})_2]$ -Komplex mit Styrylpyridin als photoschaltbarer Ligand.

Ein weiteres System, das einen LD-LISC-Effekt zeigt, ist $[\text{Fe}(\textit{trans}\text{-msbpy})_2(\text{NCS})_2]$ (*trans*-msbpy = 4-Methyl-4'-*trans*-styryl-2,2'-bipyridin), welches bei Raumtemperatur einen lichtinduzierten Spinwechsel zeigt.^[63] Jedoch weist dieser Komplex unterschiedliche Spinwechsel auf. In seiner *trans*-Spezies existiert ein thermischer Spin-Crossover, wohingegen die belichtete *cis*-Form überwiegend in der HS-Spezies vorliegt. Weitere Systeme sind bekannt, die dieses Schaltverhalten aufweisen.^[64, 65] Trotz allem sind die bekannten Systeme, die den LD-LISC-Effekt aufweisen, nicht effizient genug und sind nur über wenige Schaltzyklen stabil bevor Zersetzung auftritt.^[66]

Weitere photoschaltbare Systeme sind z. B. die Phenylazopyridine; in diesem System ist die Azoeinheit des Liganden die isomerisierbare Funktion. BANNWARTH *et al.* untersuchten diese Liganden an Eisen(III)-Salten-Komplexen. Hier wurde die Spinschaltung in Lösung und bei Raumtemperatur untersucht.^[67] Bei diesen Bedingungen liegen diese Verbindungen überwiegend in ihrem HS-Zustand vor und eine *cis-trans*-Isomerisierung beeinflusst den Magnetismus nur unwesentlich.

1.4.3 LD-CISSS-Effekt: Light-Driven Coordination-Induced Spin-State Switching

In diesem Prinzip wird eine reversible Spinschaltung durch Änderung der Koordinationszahl erreicht. Auch in dieser Methode wird mit photochromen Liganden gearbeitet, diese können durch *cis-trans*-Isomerisierung entweder an dem Metallzentrum koordinieren oder dekoordinieren. Die photochromen Liganden, die in dieser Methode verwendet werden, sind Azopyridine oder Azoimidazole.^[68] Es gibt zwei Möglichkeiten dieses Prinzip zu verwirklichen, zum einen die PDL-Strategie (PDL = photodissoziierbarer Ligand), zum anderen die direkte kovalente Verknüpfung eines schaltbaren Liganden mit einem geeigneten LD-CISSS Grundgerüst. Diese Möglichkeiten werden im nächsten Abschnitt genauer betrachtet.

- **LD-CISSS Strategie mit photodissoziierbaren Liganden**

In dieser Strategie soll die Spinschaltung erhalten werden, indem die Koordinationszahl des Metall-Komplexes reversibel verändert wird. Hier werden schaltbare Liganden verwendet, die in einer Konfiguration kovalent an den verwendeten Metall-Komplex binden und in der anderen dissoziieren. In dieser Strategie wurden von THIES *et al.* photodissoziierbare Liganden (PDL) auf ihre Assoziation an Nickel(II)Porphyrin untersucht.^[69-71] Die verwendeten PDLs binden in der *trans*-Konfiguration an das Nickel(II)Atom des Komplexes, der Komplex liegt dann im 5-fach-koordinierten HS-Zustand vor und besitzt eine Spinmultiplizität von $S = 1$. Liegt der PDL in der *cis*-Konfiguration vor, kann dieser durch sterische Effekte nicht mehr an dem Nickelzentrum koordinieren, es kommt zu einer Dekoordination des photodissoziierbaren Schalters und der Nickel(II)-Komplex liegt im 4-fach-koordinierten LS-Zustand mit einer Spinmultiplizität von $S = 0$ vor.

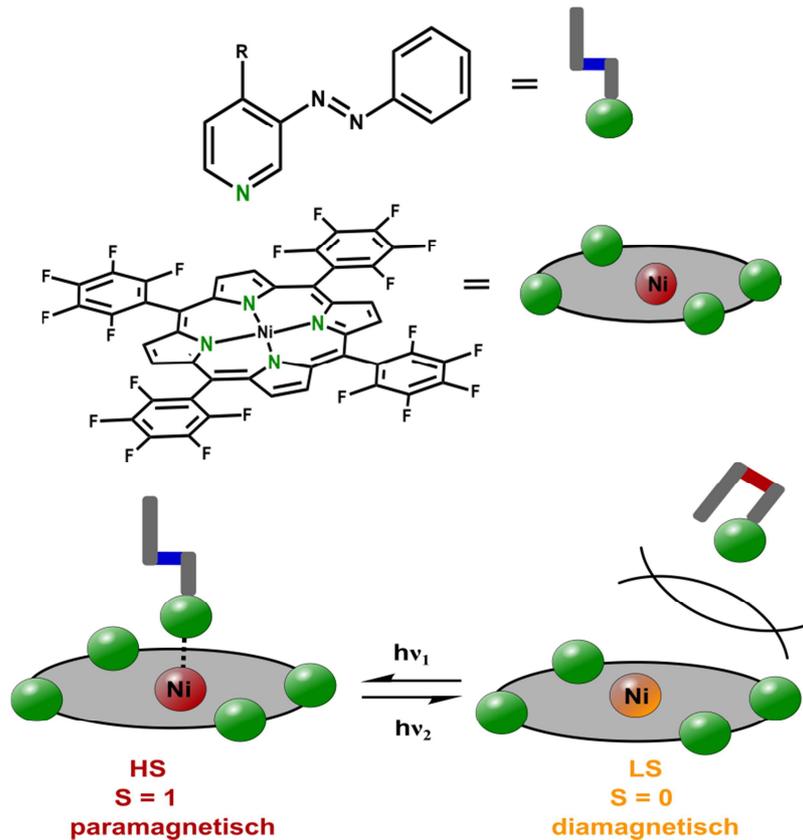


Abb. 1.4.3: LD-CISSS Effekt mit PDL.

- **LD-CISSS mit kovalent gebundenen schaltbaren Liganden**

Das bislang einzige System, das in Lösung bei Raumtemperatur eine reversible Spinschaltung erreicht, ist der sogenannte Plattenspieler von HERGES *et al.*^[72] Dieser besteht aus einem Nickel-Porphyrin-Komplex mit einem kovalent gebundenen Azopyridin-Liganden. Dieses kovalent gebundene Azopyridin ist der Schaltarm, das nicht gebundene Elektronenpaar des Pyridinstickstoffs fungiert als Nadel und das Nickel-Porphyrin-Gerüst ist die Schallplatte. Im 4-fach koordinierten Zustand ist der Schaltarm nicht an das Nickel(II)Atom des Komplexes koordiniert, da er in *trans*-Konfiguration vorliegt. Der Komplex ist in diesem LS-Zustand diamagnetisch und besitzt einen Gesamtspin von $S = 0$.

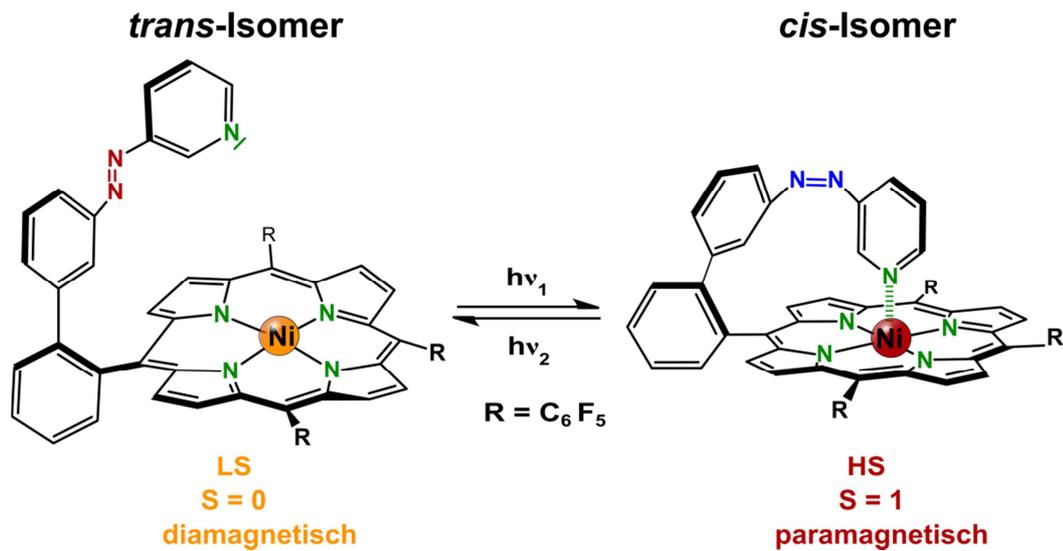


Abb. 1.4.4: Plattenspieler mit kovalent gebundenem photoschaltbarem Liganden für den LD-CISSS-Effekt.

Durch eine Belichtung mit Licht der Wellenlänge 514 nm wird der Schaltarm in die *cis*-Konfiguration überführt und das Stickstoffatom des Pyridins koordiniert an das Nickel(II)Atom des Komplexes. Der Komplex ist hier 5-fach-koordiniert und wird in den paramagnetischen HS-Zustand geschaltet, indem der Komplex einen Gesamtspin von $S = 1$ besitzt.

Durch geeignete Wellenlängen können beide Zustände ineinander überführt werden. Dieser Prozess ist komplett reversibel, auch nach mehreren 1000 Schaltzyklen tritt keine Zersetzung oder Ermüdung auf.

Durch die neue Entwicklung des LD-CISSS-Effektes werden neue Chancen für die Anwendung möglich, wie z.B. die photoschaltbaren Kontrastmittel für die Magnetresonanztomographie.^[72]

1.4.4 Magnetresonanztomographie (MRT)

Das wichtigste bildgebende Verfahren in der medizinischen Diagnostik ist neben der Computertomographie (CT) die Magnetresonanztomographie (MRT). Beide Methoden ermöglichen einen dreidimensionalen Einblick in die Struktur der untersuchten Körperbereiche. Es handelt sich um ein Zweischichtaufnahmeverfahren, bei dem dicht nebeneinander liegende Ebenen von Knochen, Weichteilen und Organen aufgenommen und diese am Computer zu einem Bild zusammengefügt werden.^[73, 74] Röntgenstrahlung wird bei der Computertomographie verwendet, die sich zur Darstellung der verschiedenen Körpergewebe eignet, wohingegen die Magnetresonanztomographie ein nichtinvasives bildgebendes Verfahren ist und somit ohne schädliche ionisierende Strahlung auskommt.^[75] Hier werden mithilfe eines starken Magnetfeldes Schnittbilder vom Inneren des Körpers erstellt. Weichteilgewebe wie Gehirn oder innere Organe können mittels Magnetresonanztomographie besonders gut dargestellt werden. Es besteht auch die Möglichkeit dynamische Prozesse, wie etwa Stoffwechselfvorgänge im Gehirn, abzubilden.

Die Magnetresonanztomographie nutzt zur Bildgebung die magnetischen Eigenschaften der Protonen von Wasser. Diese sind ein elementarer Bestandteil in Körperflüssigkeiten und Fettgewebe. Beim Anlegen eines starken äußeren Magnetfeldes (etwa 20000-mal stärker als das Erdmagnetfeld) werden die Kernspins der Wasserstoffkerne in Richtung des angelegten Magnetfeldes ausgerichtet. Es wird hier von Längsmagnetisierung gesprochen. Wird nun kurzzeitig zusätzliche Energie in Form kurzer Hochfrequenzimpulse (Frequenzen von 50 MHz) senkrecht zur Richtung des Magnetfeldes zugeführt, kippen einige Spins in einen energiereicheren Zustand. Der Hochfrequenzimpuls (HF-Impuls) muss hierzu die Resonanzbedingung erfüllen: Die Schwingfrequenz des HF-Pulses muss mit der Larmorfrequenz der Spins übereinstimmen. Sobald das zusätzliche hochfrequente Feld abgeschaltet wird, richten sich die Kernspins unter Energieabgabe wieder entlang des äußeren Magnetfeldes aus. Die Zeit bis zum Einstellen des Ursprungszustands wird Relaxationszeit (T1) genannt, durch ein MR-Signal erzeugt wird. Dieses kann durch die chemische Umgebung der Protonen, beispielsweise Fett, Muskeln oder Blut, variieren und führt somit zu

unterschiedlichen Kontrasten im MR-Bild. Allgemein treten Substanzen mit schneller Relaxationszeit heller im MR-Bild auf (z.B. Fett), als solche mit langsamerer Relaxationszeit (z.B. Gehirn-Rückenmark-Flüssigkeit).^[76, 77]

Eine weitere Messgröße ist der Verlust der phasensynchronen Kreisbewegung der Atomkerne mit Ausschalten des Hochfrequenzimpulses. Der damit verbundene Rückgang der Transversalmagnetisierung wird als T2-Relaxation ausgedrückt. Gewebe, die diese relativ lange beibehalten können, erscheinen in T2-gewichteten MR-Bildern hell (z.B. Wasser).^[78, 79]

Um eine Erhöhung der diagnostischen Information zu erhalten, d. h. eine Kontrasterhöhung zwischen Organen und anderen Gewebe, werden gezielt Kontrastmittel eingesetzt. Im MRT wird nicht das Kontrastmittel selbst, sondern die Auswirkung dieses auf das umliegende Gewebe abgebildet. Dies vereinfacht die Lokalisierung von Tumoren und Zysten enorm. In Abb. 1.4.5 ist ein MR-Bild eines Gehirns mit einem Tumor mit und ohne Kontrastmittel gezeigt. Der Kontrastunterschied der beiden Bilder wird deutlich sichtbar. Im linken Bild ist der Gehirntumor nur schwach zu erkennen, wobei im rechten Bild der Kontrast deutlich höher ist. Die Kontrastverstärkung wird T1-gewichtet gemessen, so dass die Umgebung (z.B. Blut, Tumor) hell erscheint.

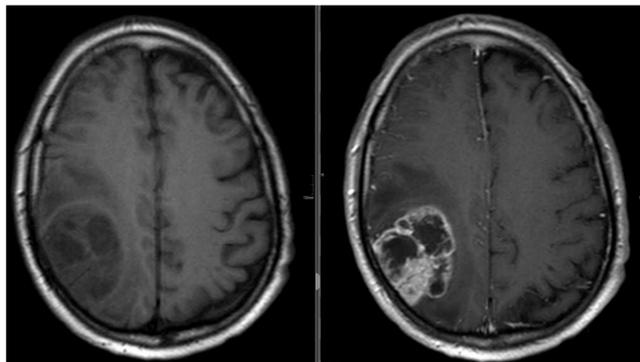


Abb. 1.4.5: MRT-Aufnahme eines Gehirns (links) ohne Kontrastmittel (rechts) mit Kontrastmittel.^[80]

Eingesetzte Kontrastmittel sind wasserlösliche Verbindungen, wobei die meisten zur Gruppe der Gadolinium(III)-Komplexe gehören. Die Relaxationsrate der umgebenden Protonen (Wasser) wird durch das verwendete Kontrastmittel erhöht und liefert somit ein hochaufgelöstes Bild der Blutgefäße (s. Abb. 1.4.6). Dies ist

auf das stark paramagnetische Gadolinium zurückzuführen, welches sieben ungepaarte Elektronen aufweist; alle f-Orbitale sind einfach besetzt ($S = 7/2$).^[81-83] Freies Gadolinium ist stark toxisch und muss somit in komplexierter Form verabreicht werden (z.B. GADOVIST®).^[81]



Abb. 1.4.6: Angiographie mit Gadovist®.^[84]

Von besonderem Interesse ist es, neue funktionelle Kontrastmittel zu entwickeln, bei denen der Spinzustand geschaltet werden kann. Dieses ermöglicht Messungen, bei denen mit und ohne Kontraständerung zeitnah gemessen werden kann, ohne dass erst auf das Ausscheiden des Kontrastmittels aus dem Körper gewartet werden muss.

Im Folgenden sind zwei Beispiele mit dem eben erläuterten Effekt genannt: Zum einen der Plattenspieler von HERGES *et al.*,^[72] in dem der Spinwechsel vom diamagnetischen Zustand (Kontrastmittel aus, 4-fach koordinierter Komplex) in den paramagnetischen Zustand (Kontrastmittel an, 5-fach koordinierter Komplex) durch Licht geeigneter Wellenlänge geschaltet werden kann. Diese Methode wurde in Kapitel 1.4.3 ausführlich besprochen und beruht auf dem sogenannten LD-CISSS Effekt. Durch diesen Effekt könnte auch das Signal-Rausch-Verhältnis in MR-Bildern verbessert werden.^[72]

Zum anderen ist es Hämoglobin, welches nicht durch Licht den Spinzustand wechselt, sondern durch Sauerstoffaufnahme bzw. -abgabe. Dieser Effekt wird in der funktionellen MRT schon genutzt, z.B. zur Darstellung der neuronalen Aktivität im Gehirn und wird als BOLD-Effekt (Blood-Oxygenation Level Dependent)

bezeichnet. Aktive Hirnzellen werden besser mit sauerstoffreichem Blut versorgt als nicht aktive. Dadurch wird eine Steigerung der Durchblutung erreicht und führt schließlich zu einer lokalen Änderung des Sauerstoffgehaltes im Blut.^[85] In Abb. 1.4.7 ist ein MR-Bild über viele aufsummierte Aufnahmen, im Ruhezustand und während gezielter Aktivierung von Hirnzentren, dargestellt.

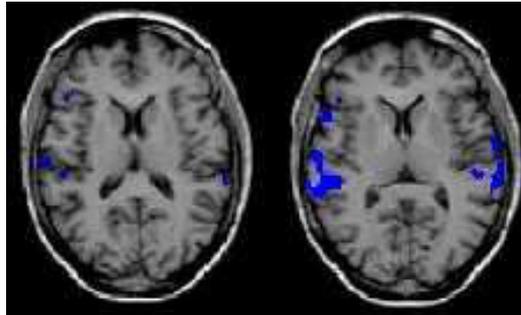


Abb. 1.4.7: MRT-Aufnahme eines Gehirns (links) im Ruhezustand, (rechts) im aktiven Zustand. Aktive Hirnregionen sind im MR-Bild blau gekennzeichnet.^[86]

In der oxygenierten Form besitzt das Eisen von Hämoglobin die Oxidationsstufe 3, liegt im LS-Zustand vor und ist diamagnetisch. Das Eisen-Atom vom desoxygenierten Hämoglobin besitzt die Oxidationsstufe 2, liegt im HS-Zustand vor und ist paramagnetisch, wodurch ein lokales Magnetfeld verstärkt wird.^[87-92]

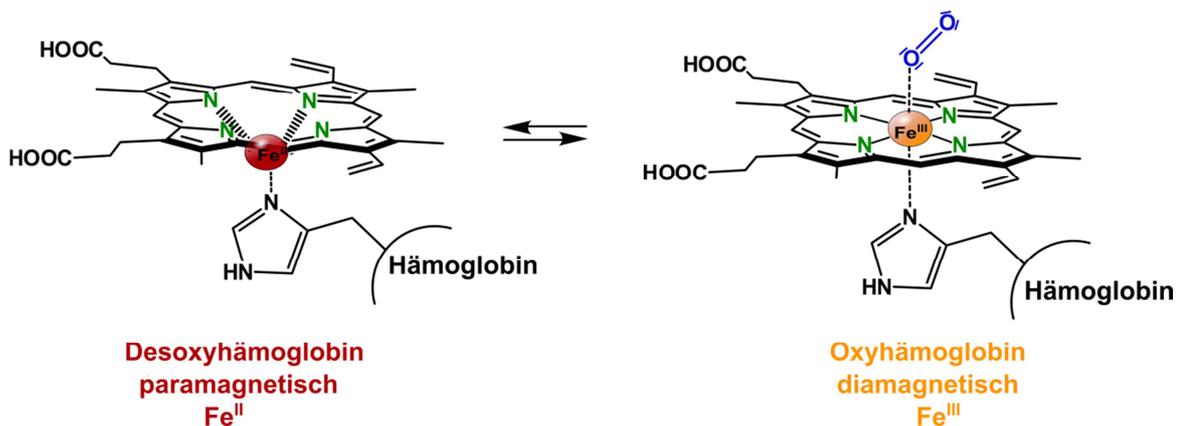


Abb. 1.4.8: Desoxyhämoglobin und Oxyhämoglobin.

Die Biokompatibilität der schaltbaren Kontrastmittel können durch Nickel- bzw. Eisen-Koordinationsverbindungen ermöglicht werden.^[93] Im kommenden Abschnitt sind die Vor- und Nachteile von Nickel(II)-und Eisen(II)-Systemen gegenübergestellt.

1.4.5 Nickel vs. Eisen

Nickel

Nickel steht im Periodensystem in der zehnten Gruppe (VIII Nebengruppe) und besitzt eine Elektronenkonfiguration von $[\text{Ar}] 3d^8 4s^2$. Es liegt meistens in der Oxidationsstufe +II, seltener in der Oxidationsstufe +III vor.

Nickel(II)Komplexe d^8

Nickel(II) kann im HS-Zustand und im LS-Zustand vorliegen, dies hängt von der Koordinationszahl ab.

Oktaedrische Nickel(II)Komplexe mit der KZ = 6 besitzen zwei ungepaarte Elektronen, sind paramagnetisch und liegen im HS-Zustand ($S = 1$) mit μ_{mag} 2.9 - 3.3 BM vor.

Quadratisch-planare Nickel(II)Komplexe mit der KZ = 4 tendieren dazu, im LS-Zustand vorzuliegen und sind somit diamagnetisch ($S = 0$).

Quadratisch-pyramidale Komplexe mit der KZ = 5 können entweder im HS- oder im LS-Zustand vorliegen; dies hängt von der Wahl des Liganden ab.^[94]

Vorteil

Nickel(II)Komplexe sind gegenüber Oxidation mit Sauerstoff stabil. Nickel(II)Salpn-Komplexe oder Nickel-tetrakis(pentafluorophenyl)porphyrin können mit Pyridin vom LS-Zustand ($S = 0$) in den HS-Zustand ($S = 1$) gebracht werden.^[71]

Nachteil

Nickel(II)Komplexe sind für die Anwendung als MRT-Kontrastmittel gut geeignet, besitzen jedoch zwei Nachteile. Zum einen sind sie für den menschlichen Körper toxisch und zum anderen beträgt die maximale Spinänderung $\Delta S = 1$.^[75]

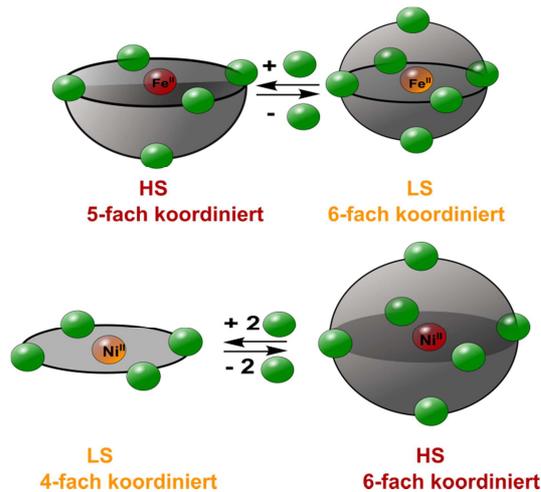


Abb. 1.4.9: Schematische Darstellung von Eisen(II) und Nickel(II)-Komplexen mit unterschiedlicher Anzahl von koordinierten Liganden.

Eisen

Eisen steht im Periodensystem in der achten Gruppe (bzw. in der ersten Spalte der VIII. Nebengruppe) und besitzt die Elektronenkonfiguration $[\text{Ar}] 3d^6 4s^2$. Es liegt in chemischen Verbindungen meistens in den Oxidationsstufen +II und +III vor. Seltener existieren Eisenverbindungen mit den Oxidationsstufen 0, +IV und +VI.^[94]

Eisen(II)Komplexe d^6

Oktaedrische Eisen(II)Komplexe mit der KZ = 6 können mit ausreichend starken Liganden wie z.B. Cyanid, o-Phenantrolin oder 2,2'-Bipyridin im LS-Zustand vorliegen. Sie haben keine ungepaarten Elektronen und sind somit diamagnetisch (s. auch Kapitel 1.1).

Quadratisch pyramidale Eisen(II)Komplexe mit der KZ = 5 liegen im HS-Zustand vor und sind somit paramagnetisch.

Vorteil

Eisen(II)Komplexe bieten folgende Vorteile: Zum einen ist Eisen nicht toxisch bzw. es ruft keine Allergien hervor und zum anderen ist die Spindifferenz zwischen dem LS- und der HS-Spinkonfiguration in Eisen(II)-Komplexen $\Delta S = 2$. Dies ist die maximale Spinänderung für Spin-Crossover Übergangsmetallkomplexe.

Nachteil

Eisen(II)Komplexe mit der KZ = 5 können mit Sauerstoff oder Wasser zu Eisen(III)Verbindungen oxidiert werden und sind somit für die Anwendung als MRT-Kontrastmittel schwierig zu handhaben. Es müssen geeignete photoschaltbare Ligandensysteme designt werden, um ein photoschaltbares Kontrastmittel mit Eisen als Zentralatom zu verwirklichen.

Teil I

Synthese und Untersuchungen photoschaltbarer Liganden mit Skorpion-Geometrie für SCO- Komplexe

2 Aufgabenstellung

In dieser Arbeit sollte ein alternatives Design zum Plattenspieler von HERGES *et al.*^[72] gefunden werden. Als äquatoriale Ligandenebene sollten nicht Porphyrine, sondern modifizierte Salpn-Liganden verwendet werden. Die Modifizierung eines Salpn-Grundgerüsts sollte zu einem in der äquatorialen Ebene offenen Design führen, dem sogenannten Skorpion-Design. Des Weiteren sollte auch versucht werden, die Azopyridineinheit direkt an einem koordinierten Stickstoffdonor der äquatorialen Ligandenebene zu fixieren (Kapitel 5). In folgender Abb. 1.4.1 sind der modifizierte Salpn-Skorpion mit einer Azopyridineinheit als Schaltarm und der Cyclen-Skorpion schematisch dargestellt.

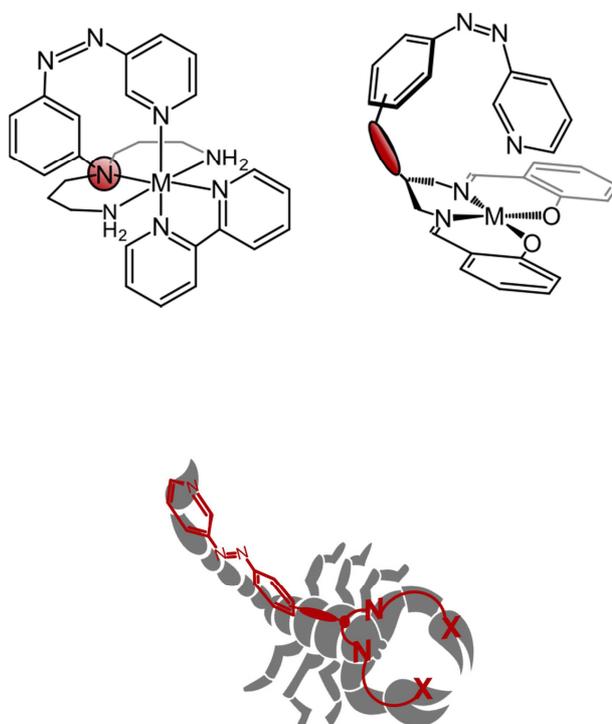


Abb. 1.4.1: Schematische Darstellung des Cyclen-Skorpions (links) und des modifizierten schaltbaren Salpn-Skorpions (rechts).

Zunächst wurde versucht, modifizierte Salpn-Liganden mit Azopyridinen als schaltbare Einheit in meta-para Stellung zu synthetisieren, da die mittels DFT-Rechnungen bestimmten Geometrien für das meta-para Design am vielversprechendsten aussahen. Meta-para oder auch para-meta gibt an, wie der Schaltarm an dem modifizierten Salpn-Liganden verknüpft wird (s. Abb. 1.4.2). Hierbei wurden verschiedene Verknüpfungsmethoden verwendet, um den Schaltarm an dem Liganden zu fixieren (s. Abb. 1.4.2). Daraus resultieren der Salapa-Ester- (**3**), der Salapo(ether)- (**4a**, **4b**) und der Salapo-Ester-Ligand (**5a**, **5b**). Der Name **Salapo** steht für *N,N'*-Bis-(2-hydroxybenzylidene)-1,3-diimino-2-propanol (**1**); bei diesem Molekül ist eine Hydroxyfunktion an der zweiten Position der Propylengruppe vorhanden. Der Name **Salapa** steht für *N,N'*-Bis-(2-hydroxybenzyliden)-3-imino-(2-iminomethyl)propionsäure (**2**). In dieser Verbindung befindet sich eine Carbonsäurefunktion an der zweiten Position der Propylenkomponente.

Beim Salapo-Ester- (**5a**) und bei dem Salapa-Ester-Ligand (**3**) tritt als Verknüpfungseinheit eine Ester-Funktion auf. Diese Verbindungen unterscheiden sich nur anhand der Substitutionsmuster. Im Salapo(ether)-Liganden (**4a**, **4b**) wird als verknüpfende Einheit eine Ether-Funktion verwendet (s. Abb. 1.4.2). Die Synthesewege sind in den Kapiteln 3.1, 3.2 und 3.3.1 dargestellt. Ein weiteres Molekül ist der para-meta Salapo-Ester-Ligand (**5b**), wobei die funktionelle Einheit auch eine Estergruppe darstellt, aber diese über eine Säurefunktion in para-Stellung an dem Azoschalter verknüpft wird. Die Synthese wird im Kapitel 3.3.2 vorgestellt und diskutiert. Die Synthesestrategien zu dem Cyclen-Liganden (**6**) ist in Kapitel 5 vorgestellt.

Aufgabenstellung

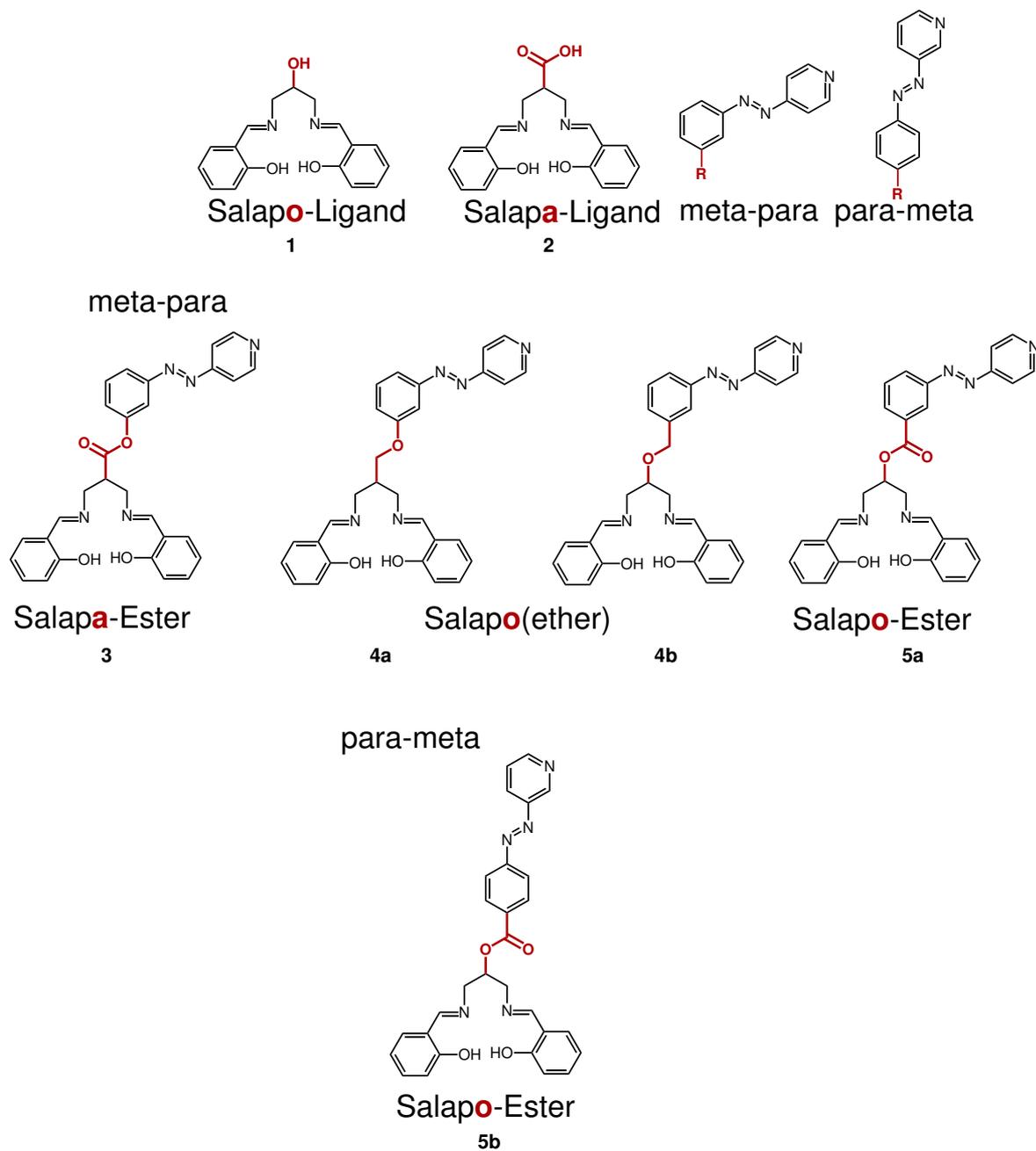


Abb. 1.4.2: Darstellung der in dieser Arbeit zu synthetisierenden Liganden.

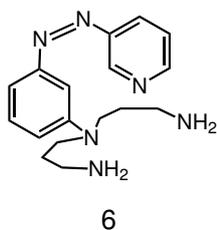


Abb. 1.4.3: Darstellung des zu synthetisierenden Cyclen-Liganden 6.

3 Synthesestrategien

3.1 Synthesestrategie Salapa-Ester-Ligand

3.1.1 1. Syntheseweg zur Darstellung des Salapa-Ester-Liganden 3

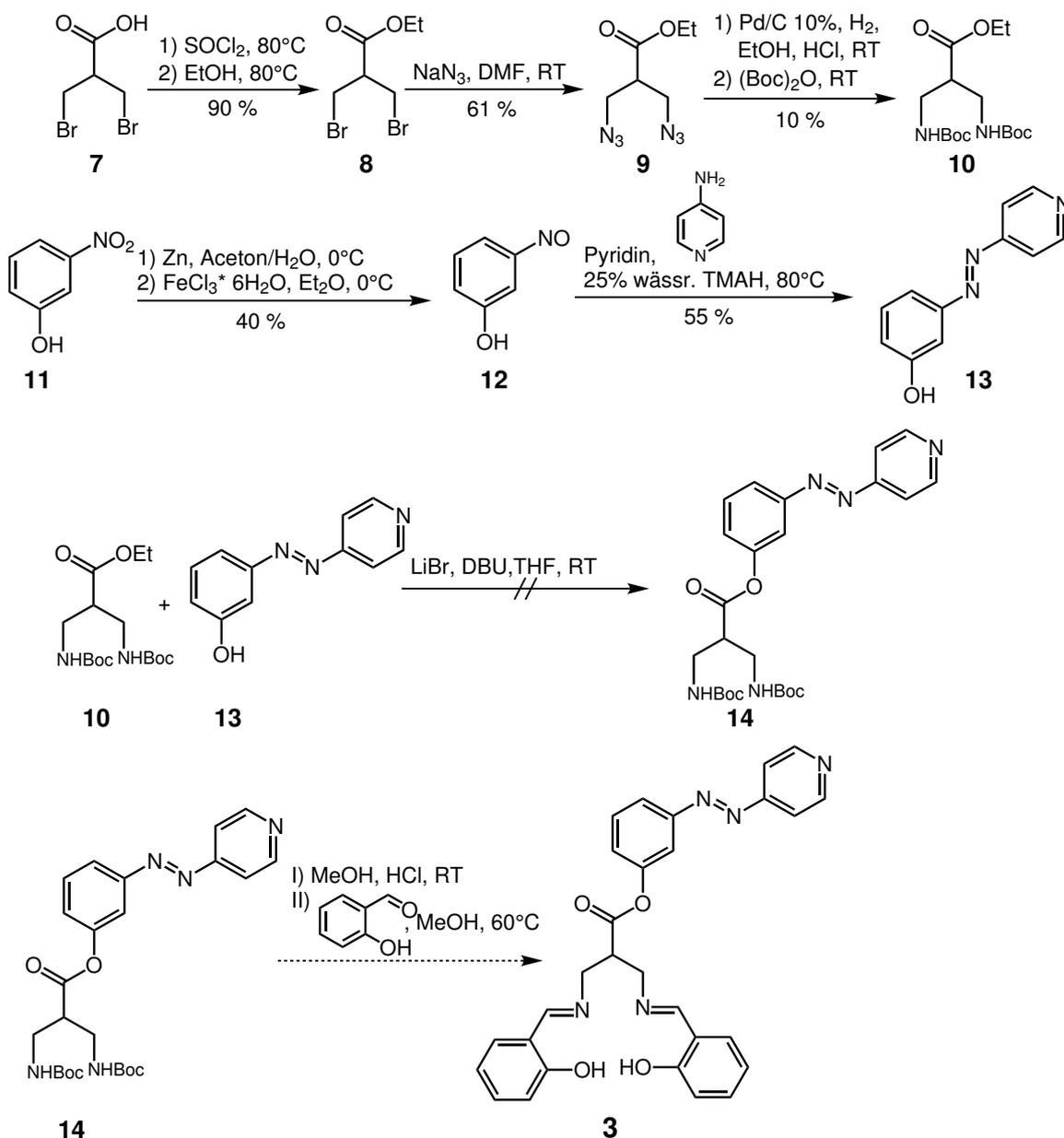


Abb. 3.1.1: Syntheseweg zur Darstellung des Salapa-Ester-Liganden 3.

In diesem Syntheschema (Abb. 3.1.1) ist der Syntheseweg zur Darstellung des Salapa-Ester-Liganden **3** gezeigt. Es sollte zuerst 1,3-Bis-*N-t*-butyloxycarbonyl-2-carboethoxypropan (**10**) hergestellt werden, indem zuerst der 3-Brom-2-(brommethyl)propionsäureethylester (**7**) zu Ethyl-3-brom-2-(brommethyl)propionat (**8**) über das entsprechende Säurechlorid durch Thionylchlorid verestert werden sollte. Der erhaltene Ester **8** sollte dann mit Natriumazid zu 3-Azido-2-(azidomethyl)propionsäure (**9**) umgesetzt werden. Danach erfolgte die Umsetzung zum 1,3-Bis-*N-t*-butyloxycarbonyl-2-carboethoxypropan (**10**); hierbei wurde zuerst mithilfe von Palladium das Azid **9** zum Amin hydriert. Das erhaltene Amin wurde direkt mit Di-*t*-butylcarbonat zum geschützten Amin **10** umgesetzt.^[95]

Die Azoverbindung **13**, die mit dem geschützten Amin **10** zur Vorstufe **14** des Salapa-Skorpions **3** hergestellt werden sollte, konnte erhalten werden, indem von 3-Nitrophenol (**11**) ausgegangen wurde. Die Nitro-Gruppe wurde mit Zink und Ammoniumchlorid in einem Aceton-Wassergemisch zum Hydroxylamin reduziert und im zweiten Schritt mit Eisen(III)chlorid-Hexahydrat zum 3-Nitrosophenol (**12**) oxidiert.^[96] Die Verbindung 4-(Pyridylazo)-3-phenol (**13**) wurde erhalten, indem die Nitrosoverbindung **12** mit 4-Aminopyridin in Pyridin und wässr. 25%iger Tetramethylammoniumhydroxid-Lösung umgesetzt wurde.

Die Umesterung mit Lithiumbromid und Diazabicycloundecen führte allerdings nicht zum gewünschten Produkt **14**.^[97] Im ¹H-NMR Spektrum des Rohproduktes konnten die erhaltenen Signale nur den Edukten zugeordnet werden. Der Syntheseweg wurde daher verworfen und es wurde ein alternativer Syntheseweg gesucht. Es wurde versucht, den Salapo(ether)-Skorpion mit einer Verknüpfung über einen Ether statt über eine Esterfunktion herzustellen, da die Etherfunktion eine bessere Verknüpfungseinheit darstellt und weniger Freiheitsgrade als die Esterfunktion besitzt. Die Synthesestrategien zu dem Salapo(ether)-Liganden (**4a**, **4b**) sind im Kapitel 3.2 dargestellt.

3.2 Synthesestrategien Salapo(ether)-Ligand

3.2.1 1. Syntheseweg zur Darstellung des Salapo(ether)-Liganden 4a

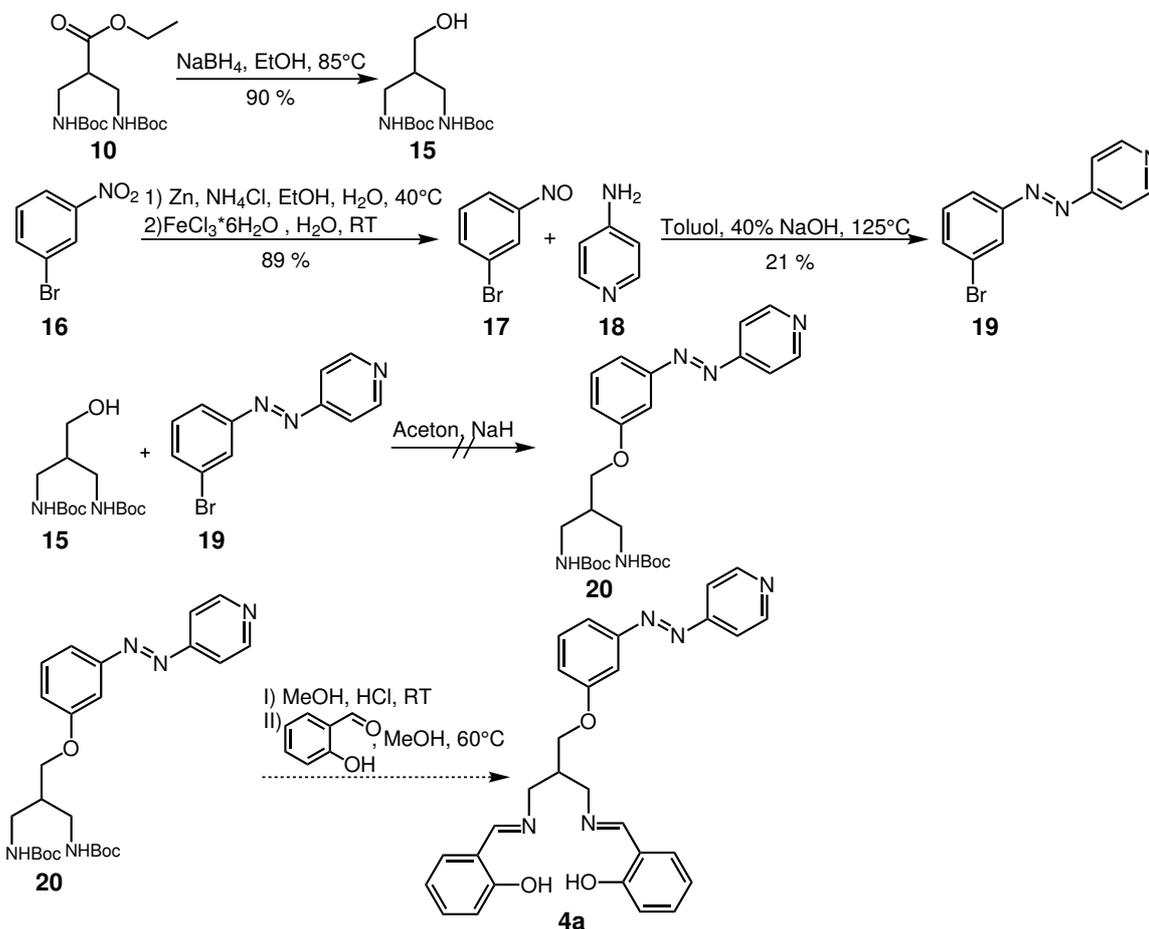


Abb. 3.2.1: 1. Syntheseweg zur Darstellung des Salapo(ether)-Liganden 4a.

In der Abb. 3.2.1 ist die Synthesestrategie zur Darstellung des Salapo(ether)-Liganden **4a** dargestellt. Es wurde zunächst das in Kapitel 3.1.1 geschützte Amin **10** nach dem vorgestellten Syntheseweg dargestellt.^[95] Dann wurde mithilfe von Natriumborhydrid die Esterfunktion zum Alkohol reduziert.^[98] Es wurde das 1,3-Bis(*tert*-butoxycarbonylamino)propyl-2-methylhydroxid (**15**) erhalten.

Im zweiten Schritt wurde von 1-Brom-3-nitrobenzol (**16**) ausgegangen, dieses wurde mithilfe von Zink und Ammoniumchlorid zum Hydroxylamin reduziert und mit Eisen(III)chlorid zum 1-Brom-3-nitrosobenzol (**17**) oxidiert,^[99] woraufhin das 3-4-(Pyridylazo)brombenzol (**19**) hergestellt wurde. Dazu wurde **17** mit 40%iger Natriumhydroxid-Lösung in Toluol und 4-Aminopyridin (**18**) umgesetzt.

Die Kupplung sollte dann mit dem Alkohol **15** und mit 3-4-(Pyridylazo)-brombenzol (**19**) mithilfe von Natriumhydrid durchgeführt werden.^[100] Das Produkt **20** konnte jedoch nicht erhalten werden. Brom ist elektronenziehend und besitzt einen starken negativen induktiven Effekt. Da in der hergestellten Verbindung noch Bromid nachgewiesen werden konnte, wird angenommen, dass die Synthese nicht zum gewünschten Produkt führte, da ein nucleophiler Angriff an der ortho-Position des Pyridins begünstigt wurde. Im Molekül **19** ist die ortho-Position des Pyridins am elektronenärmsten, jedoch nicht das C-Atom an dem sich der Bromrest befindet. Es wurde ein neuer Syntheseweg entworfen, der in Kapitel 3.2.2 dargestellt ist, bei dem noch eine CH₂-Gruppe in den Azoschalter mit eingebaut wurde, umso den induktiven Effekt zu verringern.

3.2.2 2. Syntheseweg zur Darstellung des Salapo(ether)-Liganden **4b**

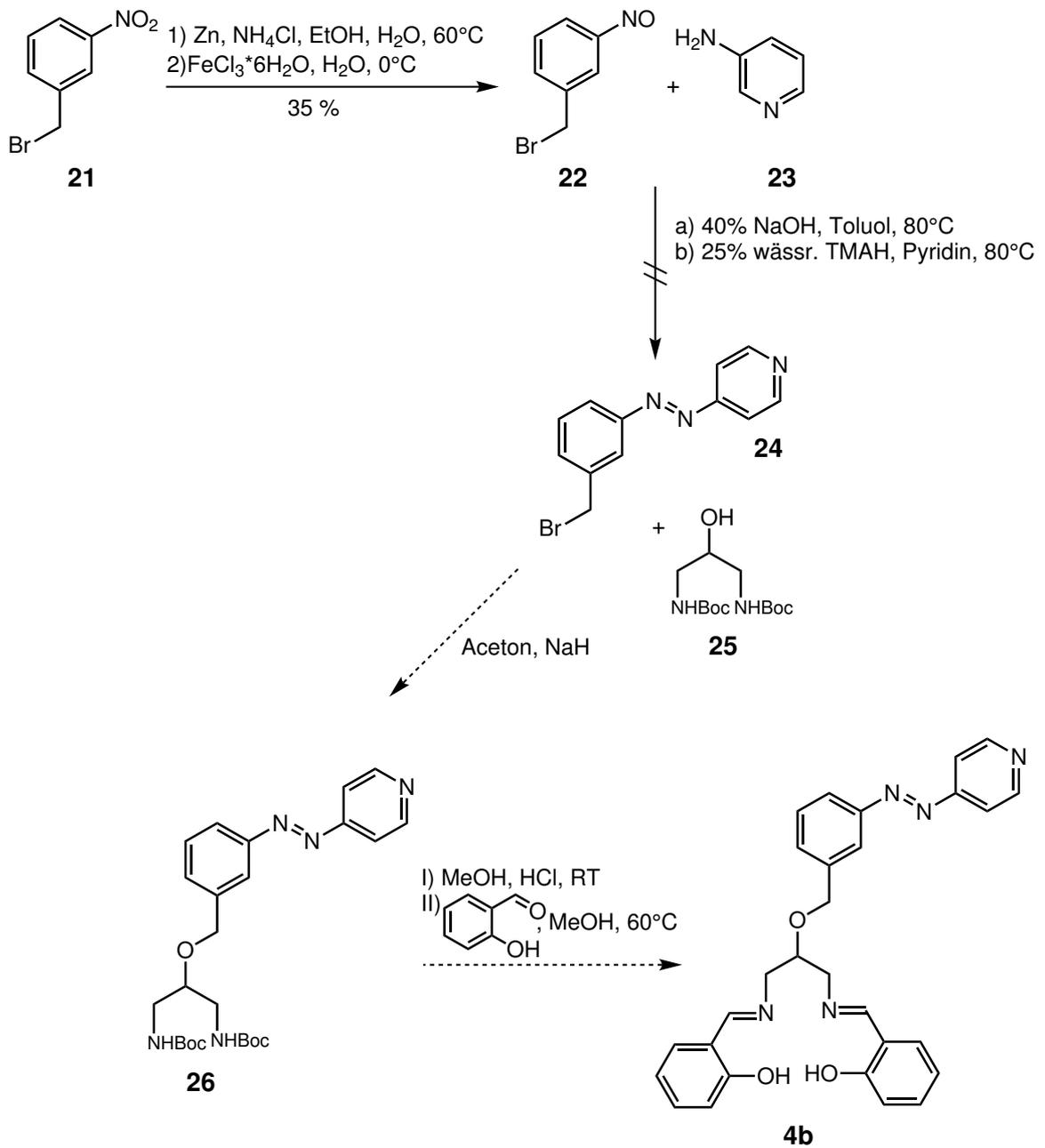


Abb. 3.2.2: 2. Syntheseweg zur Darstellung des Salapo(ether)-Liganden **4b**.

In Abb. 3.2.2 ist der 2. Syntheseweg zur Darstellung des Salapo(ether)Skorpions **4b** gezeigt. In diesem Syntheseweg sollte die Verknüpfung mit 1,3-Di-*tert*-butoxycarbonylaminopropanol (**25**)^[101] und dem Azoschalter **24** durch Umsetzung mit Natriumhydrid geschehen. Die CH₂-Gruppe befindet sich an dem Phenylring der Azoverbindung **24** und nicht wie im ersten Syntheseweg an dem 1,3-Bis(*tert*-butoxycarbonylamino)propyl-2-methylhydroxid (**15**).

Es wurde über 4-Nitrobenzylbromid (**21**) mit Zink und Ammoniumchlorid zum entsprechenden Hydroxylamin reduziert und mit Eisen(III)chlorid zu 4-Nitrosobenzylbromid (**22**) oxidiert.^[99] Die Azokupplung wurde einmal mit 40%iger Natriumhydroxid-Lösung durchgeführt, bzw. mit 25%iger wässr. Tetramethylammoniumhydroxid-Lösung. Beide Synthesewege führten nicht zur gewünschten Verbindung 4-(3-Pyridylazo)benzylbromid (**24**). Je elektronenreicher (nucleophiler) das Amin und je elektronenärmer (elektrophiler) die Nitrosoverbindung ist, desto besser sollte die Azokupplung verlaufen. 4-(3-Pyridylazo)benzylbromid (**24**) sollte zusätzlich eine CH₂-Gruppe besitzen, um den nachfolgenden Reaktionsschritt zu ermöglichen, da in der ersten Synthesestrategie (s. Abb. 3.2.1) dieser Schritt mit der Verbindung **19** nicht erfolgreich war. Die Einführung der CH₂-Gruppe führte nicht zur gewünschten Azokomponente **24**. Im weiteren Verlauf lag ein verstärktes Augenmerk auf der Synthese der stabileren Esterfunktion, auf die im folgenden Kapitel 3.3 detailliert eingegangen wird.

3.3 Synthesestrategien für den Salapo-Ester-Liganden

3.3.1 1. Syntheseweg zur Darstellung des Salapo-Ester-Liganden 5a

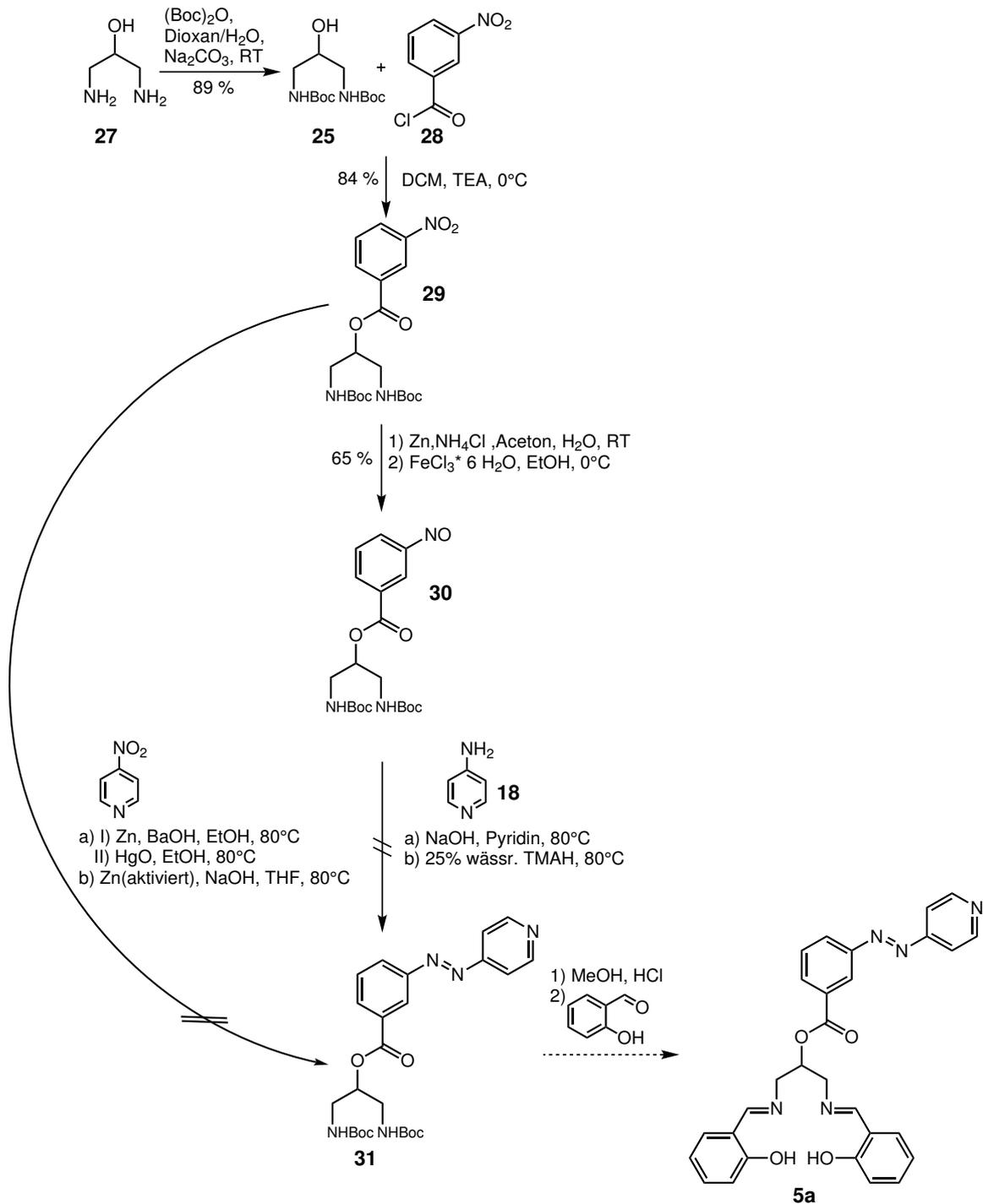


Abb. 3.3.1: 1. Syntheseweg zur Darstellung des Salapo-Ester-Liganden 5a.

In diesem Syntheschema (Abb. 3.3.1) ist der erste Syntheseweg zur Darstellung des Salapo-Ester-Liganden **5a** dargestellt.

In der ersten Reaktion wird das Amin **27** von der Verbindung 1,3-Diaminopropan-2-ol (**27**) mit Di-*tert*-butyldicarbonat^[101] geschützt, um es dann im zweiten Schritt mit 3-Nitrobenzoylchlorid (**28**) zum entsprechenden Nitroester **29** umzusetzen.^[102] Aus dieser Verbindung wurde dann die Nitroso-Komponente **30** hergestellt. Hierbei wurde zuerst die Nitro-Gruppe mit Zink und Ammoniumchlorid in einem Aceton-Wassergemisch zum Hydroxylamin reduziert und im zweiten Schritt mit Eisen(III)chlorid-Hexahydrat zu der entsprechenden Nitrosoverbindung **30** oxidiert.

In der vierten Stufe sollte dann die Nitrosoverbindung **30** mit 4-Aminopyridin (**18**) in stark alkalischer Lösung unter Wasserabspaltung zu der entsprechenden Azoverbindung **31** umgesetzt werden. Üblicherweise findet die Azokupplung unsymmetrischer Kupplungsreagenzien in leicht saurem Milieu statt.^[103] Wegen des basischen 4-Aminopyridins (**18**) ist dies in dieser Synthese nicht möglich. Die Synthese führte nicht zum gewünschten Produkt, da die Reaktion in basischer Umgebung durchgeführt wurde und dabei die Nitrosoverbindung **30** durch eine Esterspaltung zerstört wurde.

Ein anderer Weg, der verfolgt wurde, um die entsprechende Azoverbindung **31** zu erhalten, war eine reduktive Azokupplung.^[104, 105] Auch diese beiden Syntheseveruche führten nicht zu der gewünschten Verbindung **31**. Deswegen wurde ein neuer Syntheseweg erarbeitet, der im kommenden Abschnitt gezeigt ist.

3.3.2 2. Syntheseweg zur Darstellung des Salapo-Ester-Liganden **5b** und seine Komplexierung

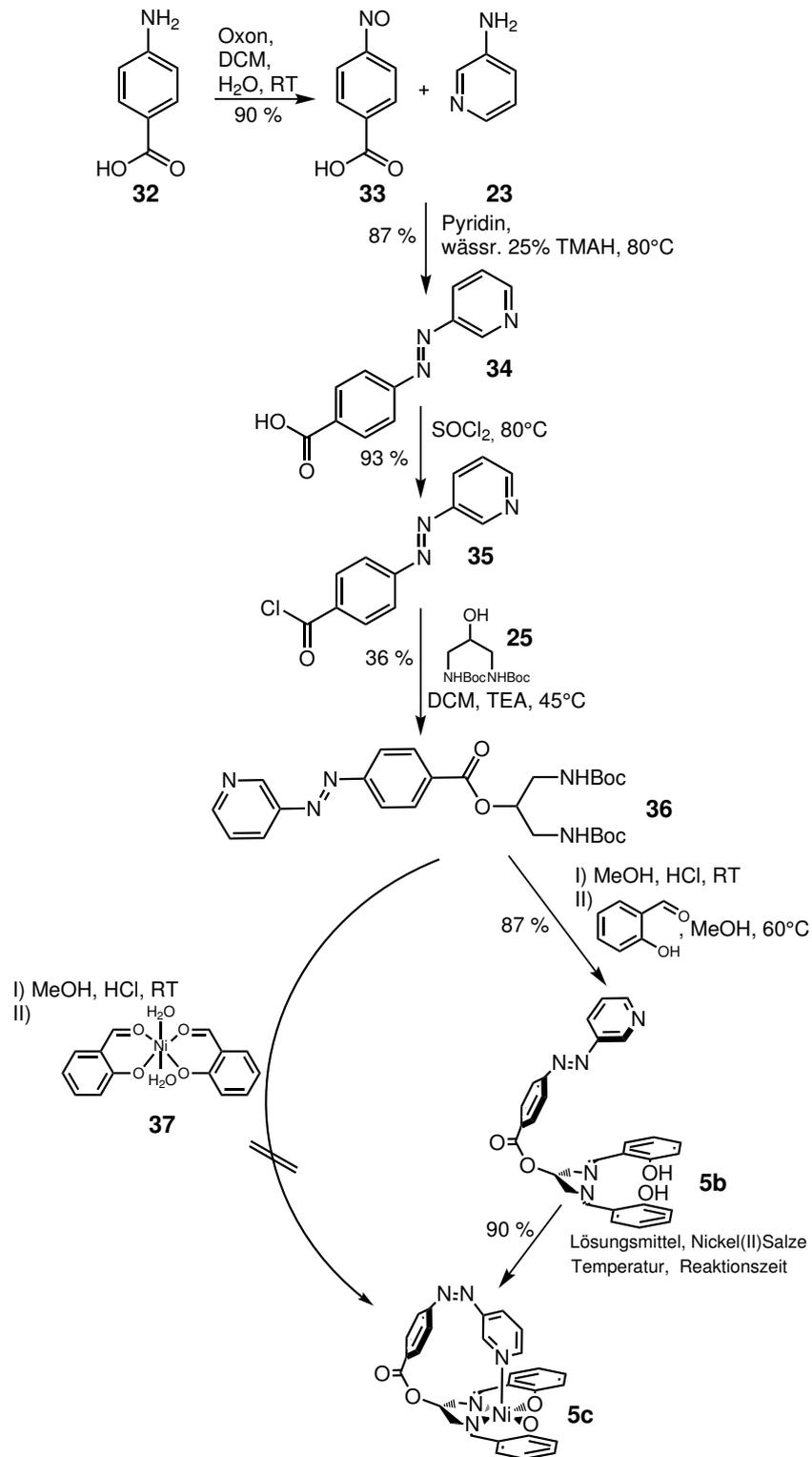


Abb. 3.3.2: 2. Syntheseweg zur Darstellung des Salapo-Ester-Liganden **5b**.

In diesem Syntheschema (Abb. 3.3.2) ist der zweite Syntheseweg zur Darstellung des Salapo-Ester-Liganden **5b** gezeigt.

Bei diesem Syntheschema wird von der 4-Aminobenzoessäure (**32**) ausgegangen, die mittels Oxon zu der 4-Nitrosobenzoessäure (**33**) oxidiert wurde.^[106] 4-Nitrosobenzoessäure (**33**) wurde mit 3-Aminopyridin (**23**) in stark alkalischem Pyridin und wässr. 25%iger Tetramethylammoniumhydroxid-Lösung unter Wasserabspaltung zu der 4-(3-Pyridylazo)benzoessäure (**34**) umgesetzt. Im nächsten Schritt wurde die Carbonsäure **34** mittels Thionylchlorid in ein Säurechlorid **35** überführt. Mit Hilfe des geschützten Amins **25** und mit dem Säurechlorid **35** wurde der Ester **36** erhalten. Die *tert*-Butyloxycarbonyl-Schutzgruppe von [1,3-Bis(*tert*-butoxycarbonylamino)-propyl]-4-(3-pyridylazo)benzoat (**36**) wurde in einem 2/1 Gemisch bestehend aus Methanol/ konz. Salzsäure entfernt. Im nächsten Schritt wurde Salicylaldehyd mit dem 1,3-Diaminopropyl-4-(3-pyridylazo)benzoat (**36a**) in einer Iminkondensation erfolgreich zum Salapo-Liganden **5b** umgesetzt.

Die Umsetzung zum entsprechenden Nickel-Salapo-Komplex **5c** wurde auf zwei Wegen versucht. Im ersten Versuch sollte 1,3-Diaminopropyl-4-(3-pyridylazo)benzoat (**36a**) mit Bis-(Salicylaldehyd)Nickel(II)dihydrat (**37**)^[107, 108] zum entsprechenden Nickel(II)Salapo-Komplex **5c** umgesetzt werden. Syntheseparameter wie Temperatur, Reaktionszeit und Lösungsmittel wurden variiert (Tab. 13.4.1 in Kapitel 13.4.8). Der gewünschte Nickel-Salapo-Komplex **5c** wurde verunreinigt mit dem Edukt **37** erhalten. Im zweiten Versuch wurde der Salapo-Ester-Ligand **5b** mit unterschiedlichen Nickel(II)Salzen wie z.B. Nickel(II)nitrat-Hexahydrat, Nickel(II)triflat, Nickel(II)perchlorat-Hexahydrat und Nickel(II)chlorid-Hexahydrat umgesetzt. Auch hier wurden die Syntheseparameter verändert, (s. Tab. 13.4.2 in Kapitel 13.4.8.2). Der Nickel(II)-Salapo-Komplex **5c** konnte erfolgreich, mit einer Ausbeute von 90 % mit Nickel(II)acetat-Tetrahydrat in Toluol erhalten werden.

4 Ergebnisse und Diskussion des Salapo-Skorpions

4.1 UV/Vis-Spektroskopie und ¹H-NMR-Spektroskopie - allgemeine Bedingungen zum Schalten der hergestellten Verbindungen

UV/Vis-Spektroskopie

Im folgenden Abschnitt sind die UV/Vis-Spektren der relevanten hergestellten Azoverbindungen zur Herstellung des Salapo-Liganden **5b** gezeigt. Im Allgemeinen wurden die hergestellten Verbindungen in kommerziellen Lösungsmitteln wie Methanol, Toluol, Chloroform, DMSO und Chlorbenzol gelöst. Generell sind drei Spektren (schwarz, rot, blau) im UV/Vis-Spektrum der synthetisierten Verbindungen gezeigt. Das schwarze Spektrum stellt die unbelichtete Verbindung dar. Das rote Spektrum zeigt die für 30 min mit einer Wellenlänge von 365 nm belichtete Verbindung, das blaue die zurück belichtete Verbindung. Hierbei wurde die Quarzküvette 30 min mit Licht der Wellenlänge von 440 nm belichtet.

¹H-NMR-Spektroskopie

Mittels der ¹H-NMR-Spektroskopie war es möglich, die Isomerisierung der Azoliganden zu verfolgen. Auch hier wurden insgesamt drei ¹H-NMR-Spektren aufgenommen. Das ¹H-NMR-Spektrum der unbelichteten Verbindung ist schwarz dargestellt, jenes, das überwiegend das *cis*-Isomer darstellt, ist rot abgebildet. Hier wurde die Verbindung im NMR-Röhrchen mit Licht der Wellenlänge von 365 nm belichtet. Das blaue Spektrum ist das ¹H-NMR-Spektrum, welches erhalten wurde, nachdem das *cis*-Isomer mit Licht der Wellenlänge von 440 nm in das *trans*-Isomer zurück überführt wurde. Die Belichtungsdauer ist in der ¹H-NMR-Spektroskopie länger als in der UV/Vis-Spektroskopie. Sie beträgt 60 min, da die Konzentration in der ¹H-NMR-Spektroskopie etwa um die Hälfte größer ist.

4.2 Untersuchungen am Salapo-Skorpion

4.2.1 UV/Vis-Spektroskopie und $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie von 4-(3-Pyridylazo)benzoesäure (**34**)

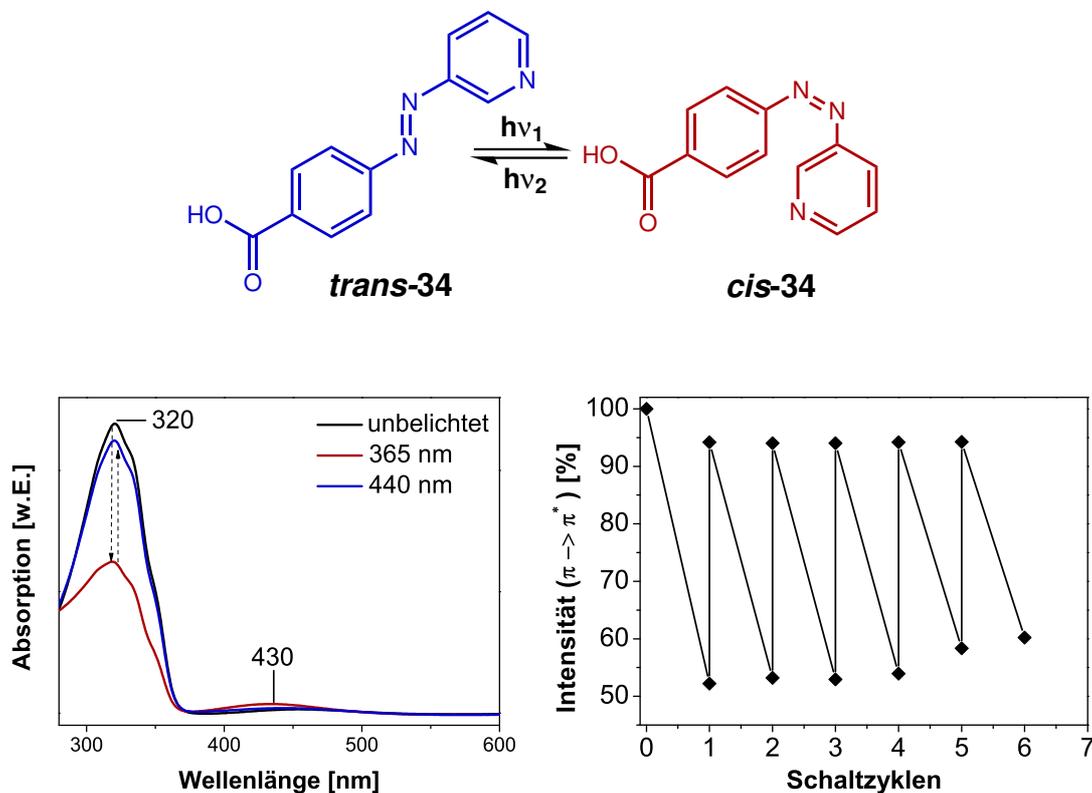


Abb. 4.2.1: UV/Vis-Spektren von 4-(3-Pyridylazo)benzoesäure (**34**) in Methanol aufgenommen (links), Schaltzyklus in Methanol von 4-(3-Pyridylazo)benzoesäure (**34**) (rechts).

In der Abb. 4.2.1 sind links die UV/Vis-Spektren der 4-(3-Pyridylazo)benzoesäure (**34**), aufgenommen in Methanol, gezeigt. In dem Spektrum ist deutlich die Abnahme und Zunahme des $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergangs bei 320 nm zu erkennen. Bei 430 nm ist der $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang dieser Verbindung zu sehen. Mit einer Wellenlänge von 365 nm erfolgt eine Zunahme, mit 440 nm eine Abnahme. Das beweist die reversible Schaltbarkeit von 4-(3-Pyridylazo)benzoesäure (**34**); unterstützt wird dies durch den Schaltzyklus in der Abbildung rechts.

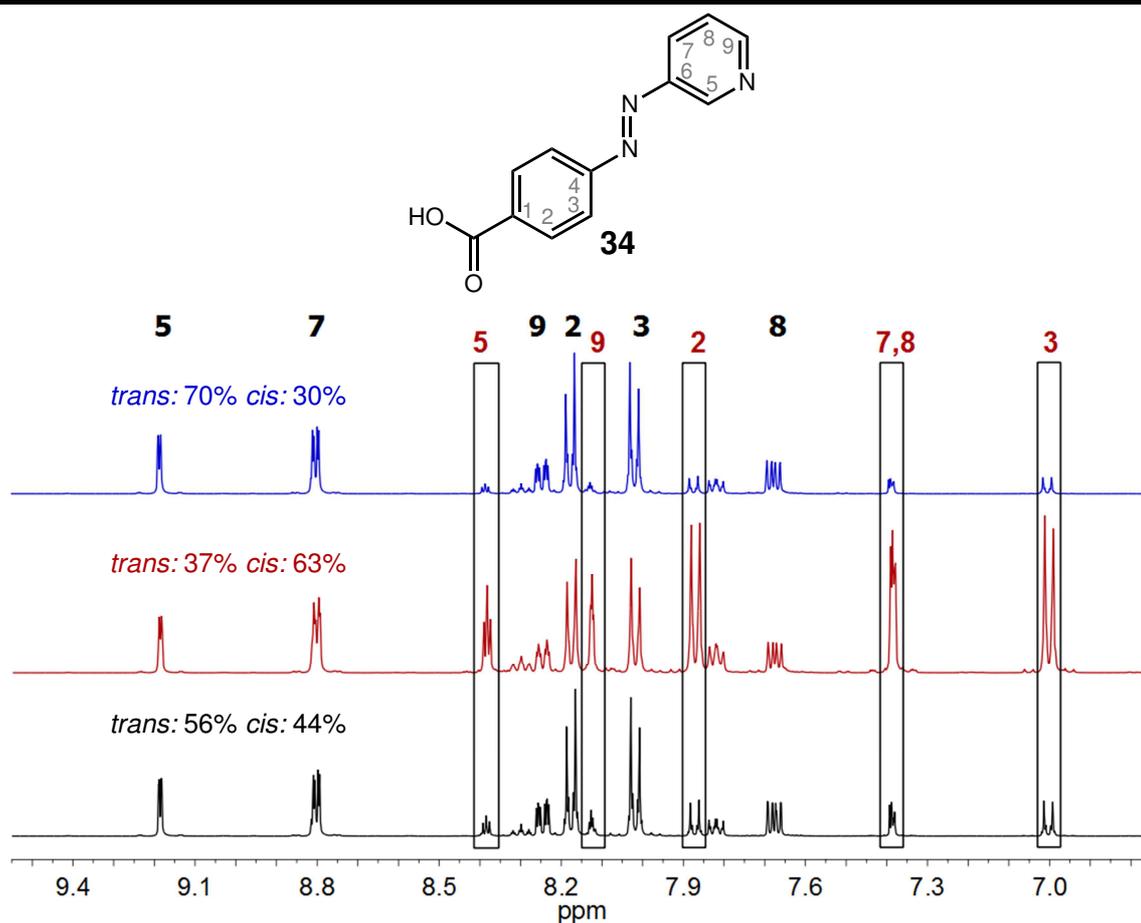


Abb. 4.2.2: ^1H -NMR-Spektren von 4-(3-Pyridylazo)benzoesäure (**34**) aufgenommen in $\text{DMSO-}d_6$; unten) schwarzes Spektrum unbelichtete Probe, mitte) rotes Spektrum mit 365 nm belichtet, oben) blaues Spektrum mit 440 nm belichtet. Schwarze Zahlen: Zuordnung der *trans*-Spezies, rote Zahlen: Zuordnung der *cis*-Spezies.

Im schwarzen Spektrum der Abb. 4.2.2 liegt ein *cis-trans*-Gemisch mit einem Verhältnis von *cis*: 44% zu *trans*: 56% vor. Nach Belichtung (60 min mit einer Wellenlänge von 365nm) wird ersichtlich, dass die Signale der *cis*-Spezies deutlich zunehmen und die Signale der *trans*-Spezies abnehmen (rotes Spektrum). Die Verbindung **34** kann mit der Wellenlänge von 365 nm in ein *cis*- zu *trans*-Verhältnis von 63%: 37% überführt werden. Wird das NMR-Röhrchen nun mit einer Wellenlänge von 440 nm für 60 min belichtet, so wird ein *trans*- zu *cis*-Verhältnis von 70%: 30% erhalten (blaues Spektrum). Die Signale der *trans*-Spezies nehmen wieder deutlich zu. Das Belichtungsexperiment mittels ^1H -NMR-Spektroskopie bestätigt, dass 4-(3-Pyridylazo)benzoesäure (**34**) reversibel geschaltet werden kann. Aufgrund der besseren Löslichkeit in $\text{DMSO-}d_6$ wurden

die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren in diesem Lösungsmittel aufgenommen. Somit wurde die reversible Schaltbarkeit von 4-(3-Pyridylazo)benzoesäure (**34**) mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie und UV/Vis-Spektroskopie bestätigt.

4.2.2 UV/Vis-Spektroskopie und $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie von [1,3-Bis(*tert*-butoxycarbonylamino)propyl]-4-(3-pyridylazo)benzoat (**36**)

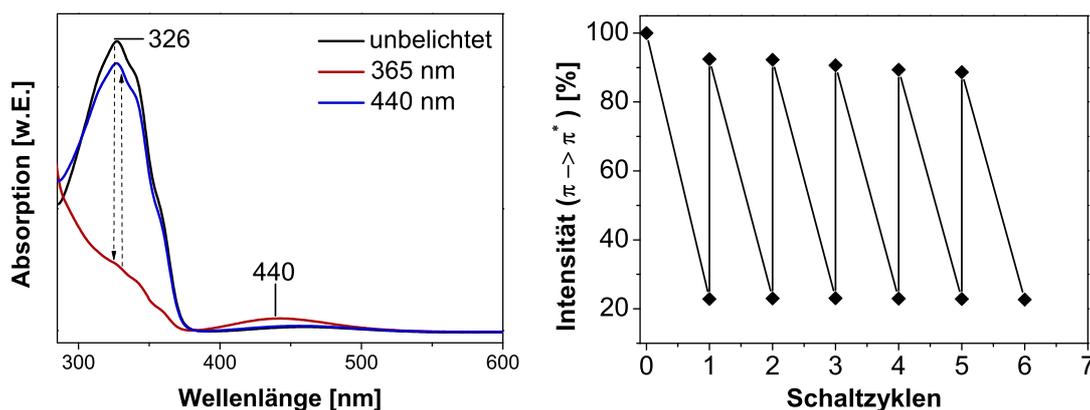
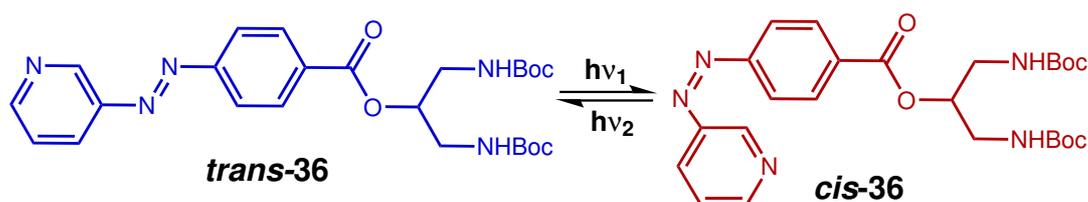


Abb. 4.2.3: UV/Vis-Spektren von [1,3-Bis(*tert*-butoxycarbonylamino)propyl]-4-(3-pyridylazo)-benzoat (**36**) in Toluol aufgenommen (links), Schaltzyklus in Toluol von [1,3-Bis(*tert*-butoxycarbonylamino)propyl]-4-(3-pyridylazo)-benzoat (**36**) (rechts).

In Abb. 4.2.3 sind rechts die UV/Vis-Spektren von [1,3-Bis(*tert*-butoxycarbonylamino)propyl]-4-(3-pyridylazo)-benzoat (**36**) dargestellt. Das schwarze Spektrum zeigt die unbelichtete Verbindung **36**. In dem roten Spektrum (belichtet mit 365 nm) ist die Abnahme des $\pi \rightarrow \pi^*$ -Überganges bei 326 nm sehr gut zu erkennen, sowie die Zunahme des $n \rightarrow \pi^*$ -Überganges bei 440 nm. Das blaue Spektrum zeigt das zurück belichtete Spektrum des *trans*-Isomers der Verbindung **36**. In diesem Spektrum nimmt der $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang zu und der $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang

wieder ab. In der linken Grafik ist ein Schaltzyklus von [1,3-Bis(*tert*-butoxycarbonylamino)propyl]-4-(3-pyridylazo)benzoat (**36**) dargestellt. Durch beide Grafiken wird deutlich, dass die synthetisierte Verbindung **36** durch Belichten der Wellenlängen 365 nm und 440 nm reversibel geschaltet werden kann.

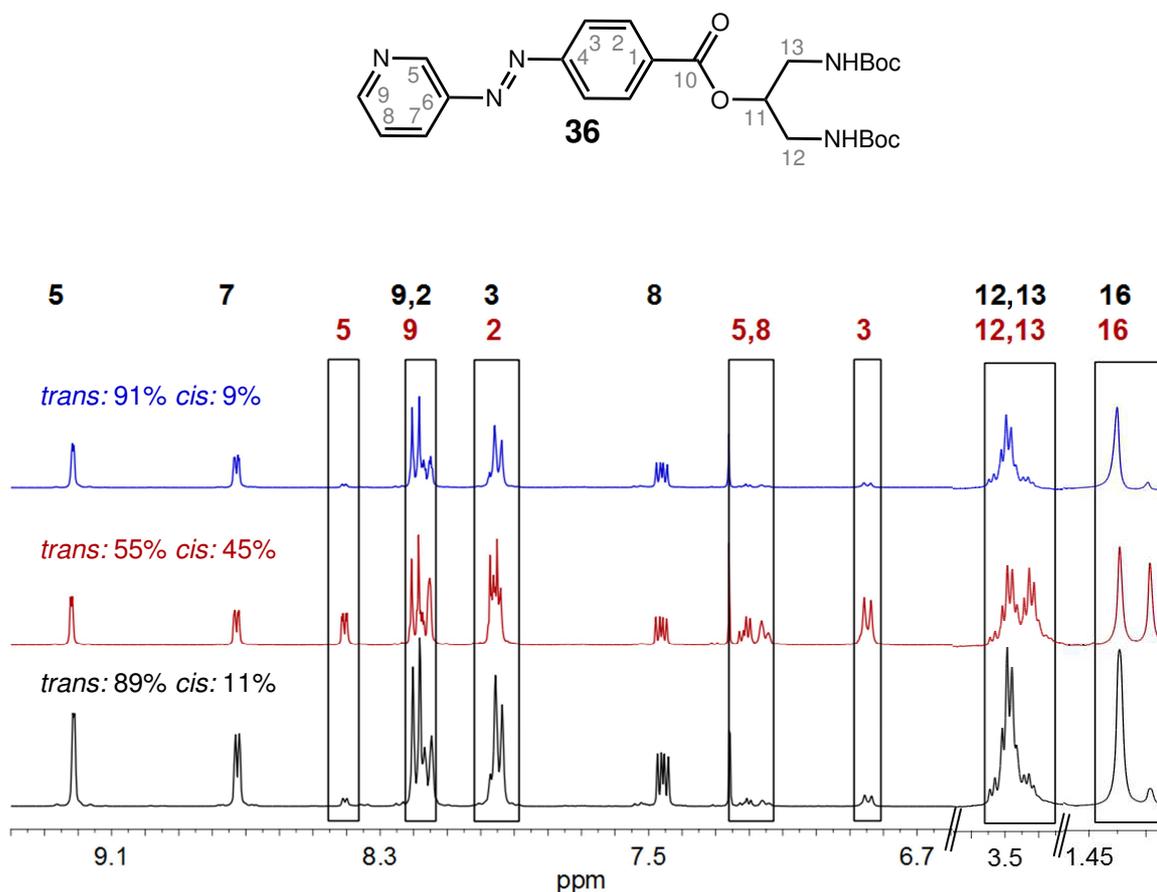


Abb. 4.2.4: ^1H -NMR-Spektren von [1,3-Bis(*tert*-butoxycarbonylamino)propyl]-4-(3-pyridylazo)benzoat (**36**) aufgenommen in CDCl_3 ; unten) schwarzes Spektrum unbelichtete Probe, mitte) rotes Spektrum mit 365 nm belichtet, oben) blaues Spektrum mit 440 nm belichtet. Schwarze Zahlen: Zuordnung der *trans*-Spezies, rote Zahlen: Zuordnung der *cis*-Spezies.

In der Abb. 4.2.4 sind die ^1H -NMR-Spektren der *trans*- und der *cis*-Spezies von [1,3-Bis(*tert*-butoxycarbonylamino)propyl]-4-(3-pyridylazo)benzoat (**36**) abgebildet. Die aufgenommenen ^1H -NMR-Spektren bestätigen die Ergebnisse der UV/Vis-Spektren, dass die Verbindung **36** mit unterschiedlichen Wellenlänge reversibel in die unterschiedlichen Isomere überführt werden kann. Das schwarze Spektrum zeigt die unbelichtete Probe. Es liegt ein *trans*- zu *cis*-Verhältnis von 89%: 11%

vor. Das rote Spektrum wurde aufgenommen, nachdem das NMR-Röhrchen mit einer Wellenlänge von 365 nm für 60 min belichtet wurde. Durch die Zunahme der Signale der *cis*-Verbindung im roten ^1H -NMR-Spektrum wird deutlich, dass die *trans*-Spezies in die *cis*-Spezies überführt wurde. Es liegt ein *trans-cis*-Verhältnis von 55%:45% vor. Die Verbindung **36** konnte nicht zu einem größeren Anteil in die *cis*-Spezies überführt werden. Dies liegt daran, dass hier als Lösungsmittel CDCl_3 verwendet wurde, damit die Signale, die im Aromatenbereich liegen, nicht vom Lösungsmittel Toluol- d_8 überdeckt werden. Im blauen ^1H -NMR-Spektrum wurde das NMR-Röhrchen mit einer Wellenlänge von 440 nm für 60 min belichtet. Auch hier wird deutlich, dass die *trans*-Signale zunehmen und die der *cis*-Spezies abnehmen. Hier liegt ein *trans*- zu *cis*-Verhältnis von 91%: 9% vor.

4.2.3 UV/Vis-Spektroskopie und $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie am Salapo-Ester-Liganden **5b**

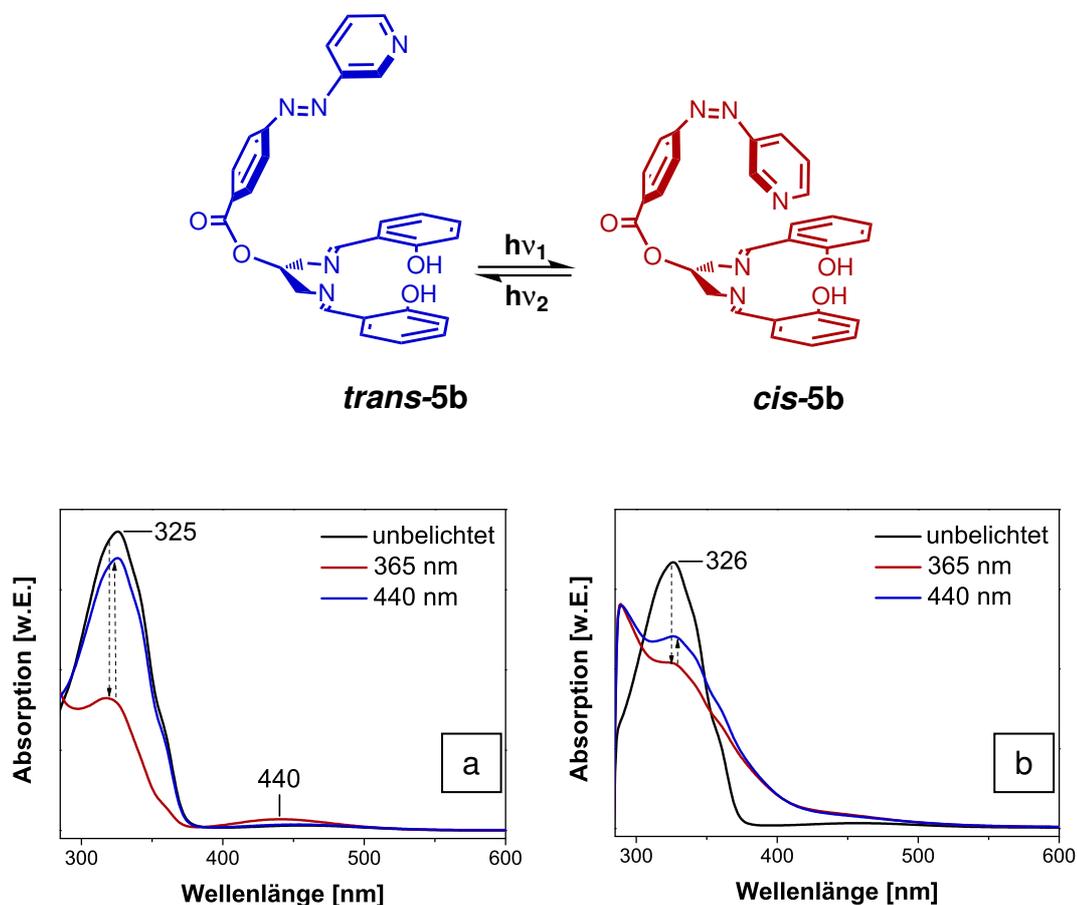


Abb. 4.2.5: UV/Vis-Spektren des Salapo-Liganden **5b** aufgenommen in a) Toluol, b) Chlorbenzol.

In Abb. 4.2.5 sind die UV/Vis-Spektren des Salapo-Ester-Liganden **5b** gezeigt. Das linke Spektrum a) wurde in Toluol aufgenommen, das rechte Spektrum b) in Chlorbenzol. Es wird deutlich sichtbar, dass der Ligand in Toluol besser reversibel geschaltet werden kann als in Chlorbenzol, da die Ab- und Zunahme sowohl des $\pi \rightarrow \pi^*$ -Überganges, als auch des $n \rightarrow \pi^*$ -Überganges wesentlich höher als in Chlorbenzol ist.

Des Weiteren können nicht so viele Schaltzyklen (Abb. 4.2.6) in b) Chlorbenzol wie in a) Toluol aufgenommen werden. Es ist anzunehmen, dass der Salapo-Ester-Ligand **5b** in Chlorbenzol nicht photostabil ist.

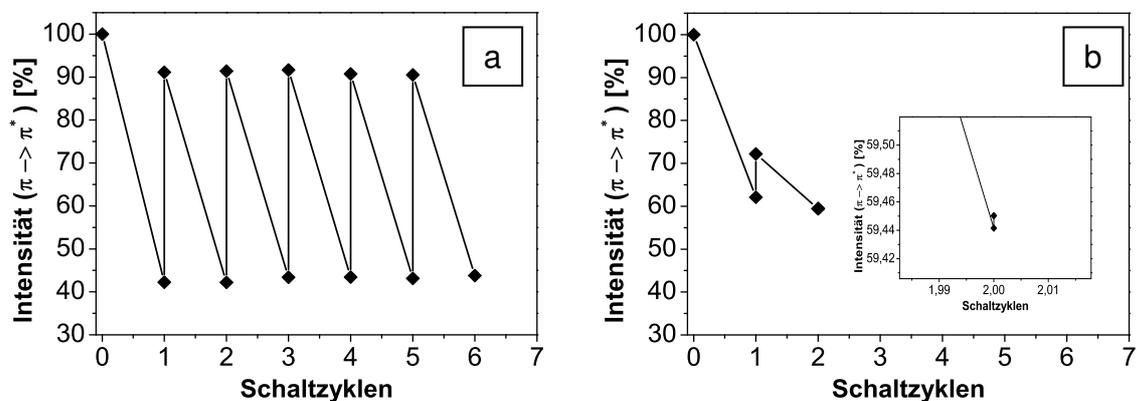


Abb. 4.2.6: Schaltzyklus des Salapo-Ester-Liganden **5b** in a) Toluol, b) Chlorbenzol.

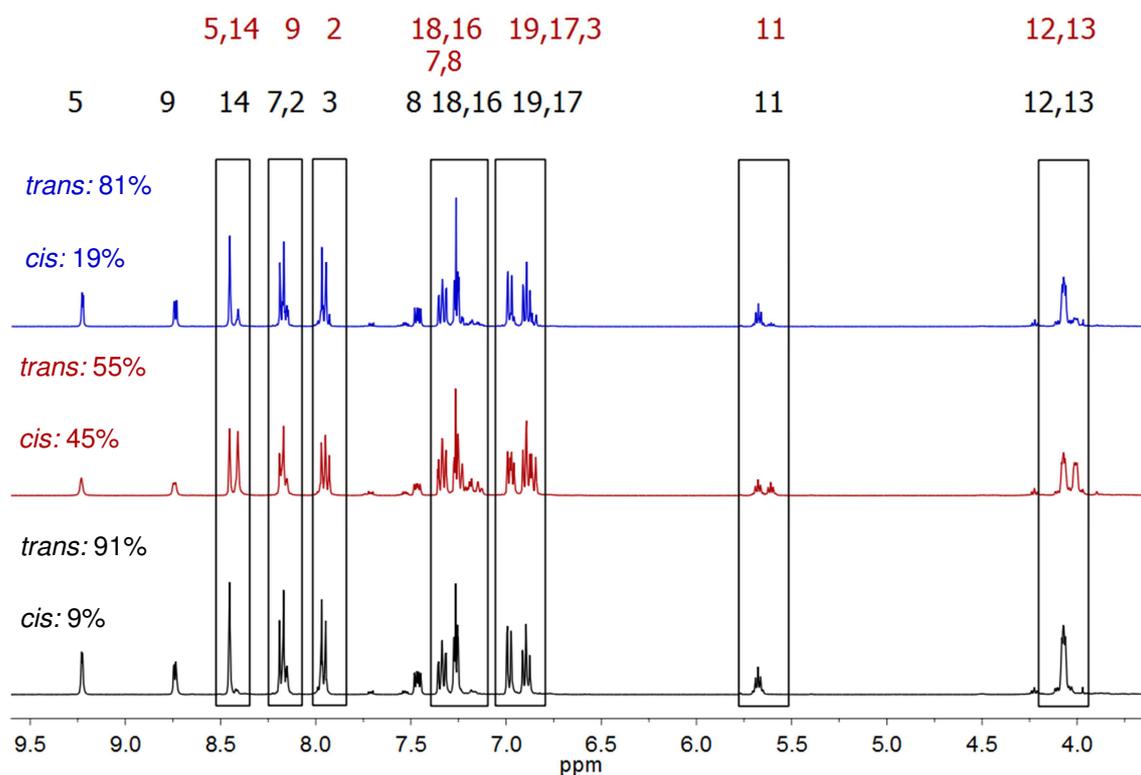
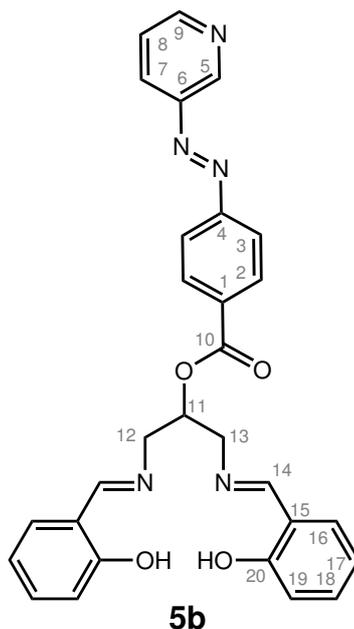


Abb. 4.2.7: $^1\text{H-NMR}$ -Spektren des Salapo-Liganden **5b** aufgenommen in CDCl_3 ; unten) schwarzes Spektrum unbelichtet, mitte) rotes Spektrum belichtet mit 365 nm, oben) blaues Spektrum belichtet mit 440 nm. Schwarze Zahlen: Zuordnung der *trans*-Spezies, rote Zahlen: Zuordnung der *cis*-Spezies.

In der Abb. 4.2.7 sind die ^1H -NMR-Spektren der *trans*- und der *cis*-Spezies des Salapo-Ester-Liganden **5b** gezeigt. Im schwarzen Spektrum ist die unbelichtete Verbindung dargestellt, hier liegt ein *trans*- zu *cis*-Verhältnis von 91%: 9% vor. Das rote Spektrum wurde aufgenommen, nachdem das NMR-Röhrchen mit einer Wellenlänge von 365 nm für 60 min belichtet wurde. Dort wird die *trans*-Spezies in die *cis*-Spezies überführt. Deutlich wird dies im roten ^1H -NMR-Spektrum, da hier die Signale der *cis*-Verbindung zunehmen. Es liegt ein *trans-cis*-Verhältnis von 55%:45% vor. Auch in diesem Belichtungsexperiment konnte die Verbindung **5b** nicht zu einem größeren Anteil in die *cis*-Spezies überführt werden. Das ist darauf zurückzuführen, dass in diesem Versuch CDCl_3 als Lösungsmittel verwendet wurde, um die Signale im Aromatenbereich nicht zu überdecken. Im blauen ^1H -NMR-Spektrum wurde das NMR-Röhrchen mit einer Wellenlänge von 440 nm für 60 min belichtet und auch hier wird deutlich, dass die *trans*-Signale zunehmen und die der *cis*-Spezies abnehmen. Hier liegt ein *trans*- zu *cis*-Verhältnis von 81%: 19% vor. Die zuvor in den UV/Vis-Spektren gesehene reversible Überführung der Verbindung **5b** in die jeweiligen Isomere wurde durch die ^1H -NMR-Spektren bestätigt.

4.2.4 UV/Vis-Spektroskopie und $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie am Nickel(II)-Salapo-Skorpion **5c**

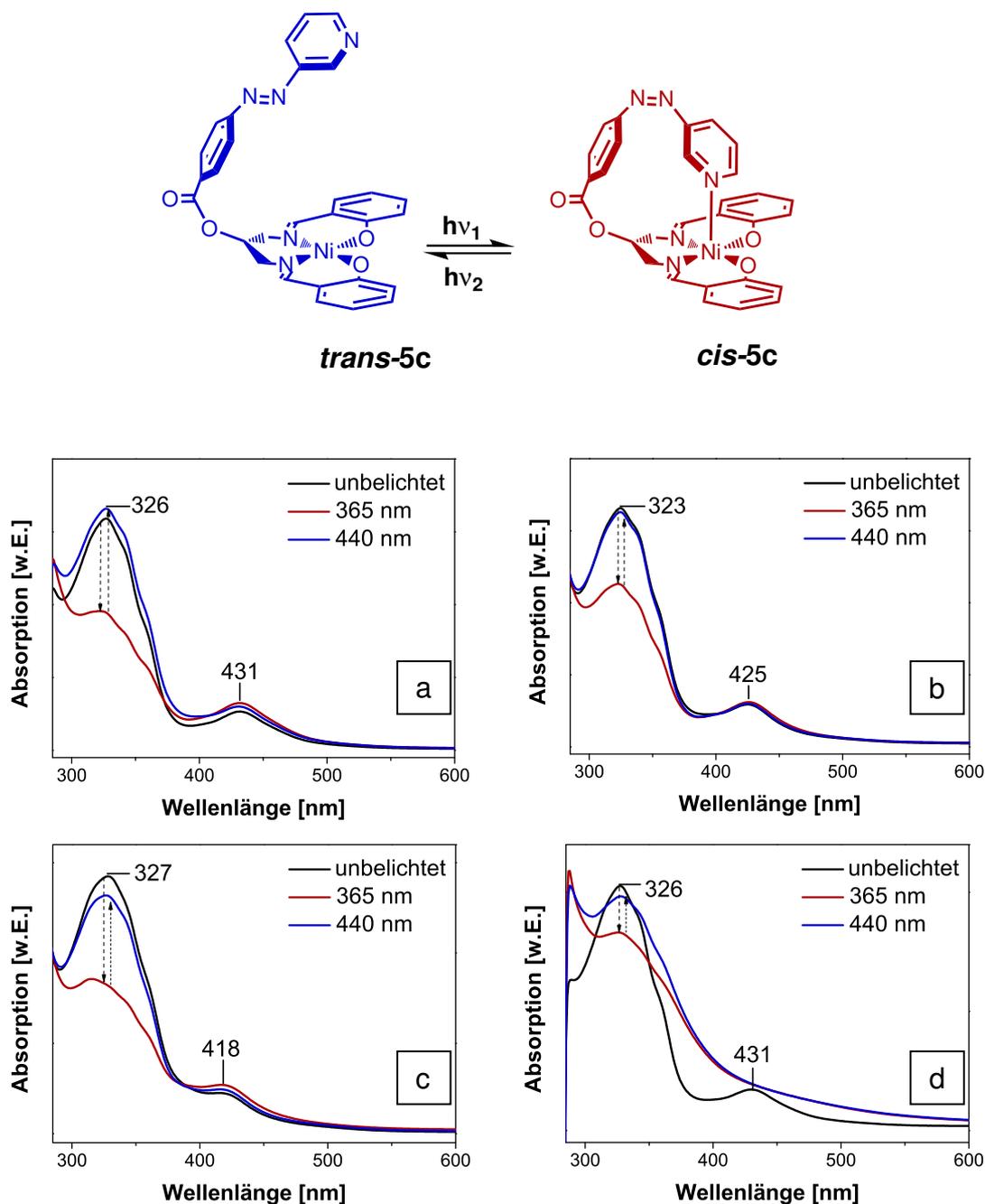


Abb. 4.2.8: UV/Vis-Spektren des Nickel(II)-Salapo-Skorpions **5c** in a) Toluol, b) Chloroform, c) DMSO, d) Chlorbenzol.

In der Abb. 4.2.8 sind die UV/Vis-Spektren des Nickel(II)-Salapo-Skorpions **5c** gezeigt, die in unterschiedlichen Lösungsmitteln aufgenommen wurden. Es wurde zuerst ein Spektrum des unbelichteten Komplexes **5c** aufgenommen. Die Lösung

wurde mit einer Wellenlänge von 365 nm belichtet und es wurde erneut ein UV/Vis-Spektrum aufgenommen. Der Komplex **5c** wurde in die *cis*-Konfiguration überführt; dies wird sichtbar, da der $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang abnimmt. Der Komplex **5c** wurde mit der Wellenlänge von 440 nm wieder in die *trans*-Konfiguration zurückgeführt, wodurch der $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang wieder zunahm. In dem UV/Vis-Spektrum, welches in Chlorbenzol aufgenommen wurde, wird sichtbar, dass Chlorbenzol nicht das geeignete Lösungsmittel ist, um den Komplex reversibel zu schalten. Der $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang nimmt nicht so stark ab wie in den gezeigten anderen Lösungsmitteln und der $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang (431 nm) ist nicht mehr vorhanden.

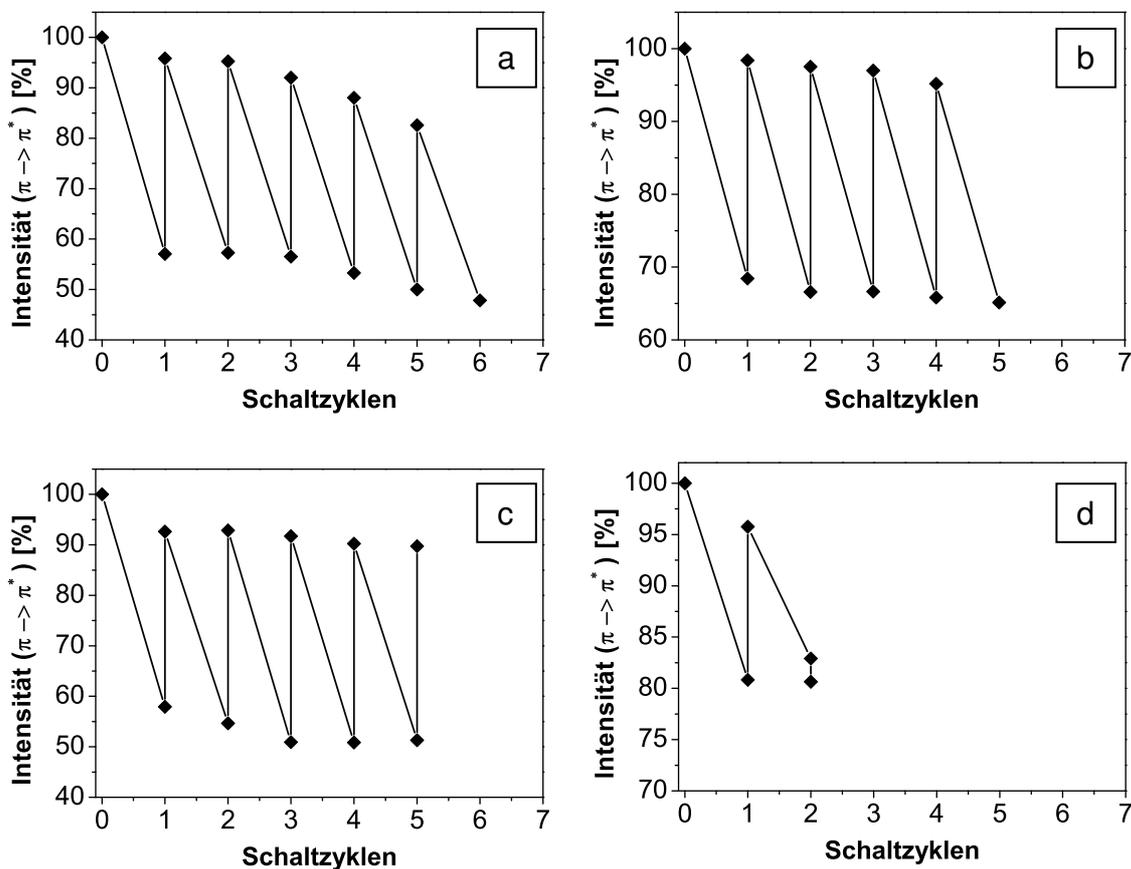


Abb. 4.2.9: Schaltzyklen des Nickel(II)-Salapo-Skorpions **5c** in a) Toluol, b) Chloroform, c) DMSO, d) Chlorbenzol.

In der obigen Abb. 4.2.9 sind die Schaltzyklen in den unterschiedlichen Lösungsmitteln gezeigt. Hier wird auch sehr deutlich, dass Chlorbenzol nicht das geeignete Lösungsmittel ist, um den Komplex zu schalten. Es konnten nur zwei

Zyklen durchlaufen werden, da danach keine deutlichen Veränderungen mehr erfasst werden konnten. Hier ist anzunehmen, dass der Nickel(II)-Salapo-Skorpion **5c** in Chlorbenzol nicht photostabil ist. Das Lösungsmittel Toluol ist zwar geeignet, jedoch wird deutlich, dass der Schaltvorgang kontinuierlich abnimmt.

Die Lösungsmittel, in denen die Evans-Messungen durchgeführt wurden, waren Chloroform- d_1 , Toluol- d_8 und DMSO- d_6 . Die Ergebnisse werden im Abschnitt 4.2.6 diskutiert.

4.2.5 Vergleich des berechneten und des gemessenen Infrarot-Spektrums des Nickel(II)-Salapo-Komplex 5c

In der Abb. 4.2.10 ist das gemessene Infrarot-Spektrum (rot) mit dem berechneten Spektrum (schwarz) dargestellt. Die signifikanten Schwingungen sind in Tab. 4.2.1 zusammengefasst. Beide Infrarot-Spektren stimmen sehr gut überein, nur im Bereich von 3050 bis 2910 Wellenzahlen sind sie etwas verschoben. Die Schwingung bei 3020 cm^{-1} ist der aromatischen CH-Valenzschwingung zuzuordnen und die bei 2913 cm^{-1} der aliphatischen CH-Valenzschwingung. Die charakteristische Schwingung der CO-Valenzschwingung befindet sich im gemessenen IR-Spektrum bei 1715 cm^{-1} . Des Weiteren ist die charakteristische Imin-Schwingung bei 1618 cm^{-1} vorzufinden.

In der Abb. 4.2.11 sind das Raman-Spektrum (schwarz) und das Infrarot-Spektrum (rot) abgebildet.

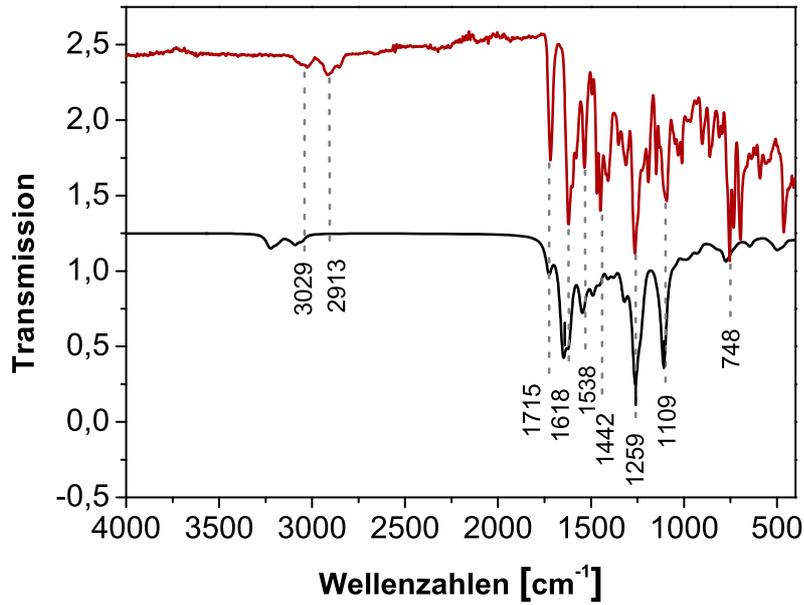


Abb. 4.2.10: Infrarot-Spektren des Nickel(II)-Salapo-Komplexes **5c**; gemessenes Spektrum (rot), berechnetes Spektrum (schwarz).

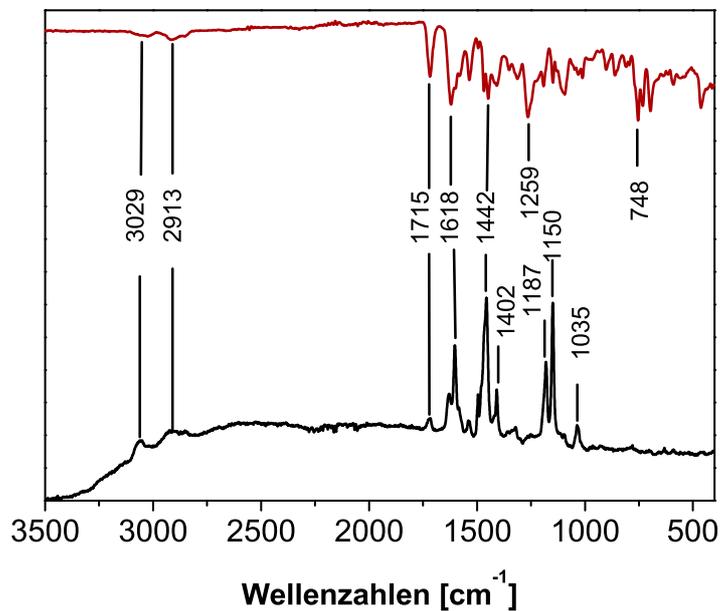


Abb. 4.2.11: Raman und Infrarot Spektrum des Nickel(II)-Salapo-Skorpions **5c**. Schwarz: Raman-Spektrum, rot: Infrarot-Spektrum.

Tab. 4.2.1: Zugeordnete Infrarot- und Raman-Schwingungen des Nickel(II)-Salapo-Skorpions **5c**.

	Infrarot	Raman
3029	arom. CH-Valenzschwingung	arom. CH-Valenzschwingung
2913	aliph. CH-Valenzschwingung	aliph. CH-Valenzschwingung
1715	-C=O-Valenzschwingung	-C=O-Valenzschwingung
1618	C-N-Valenzschwingung (Imin)	C-N-Valenzschwingung (Imin)
1538	N=N	N=N
1442	C=C- Valenzschwingung	C=C-Valenzschwingung
1259	C-O-Valenzschwingung	/
1187	/	arom. C=C- Biegeschwingung
1150	/	arom. C=C- Deformationsschwingung
1053	/	arom. C=C- Deformationsschwingung
748	1,2 Disubstitution	1,2 Disubstitution

4.2.6 Evans-Messungen

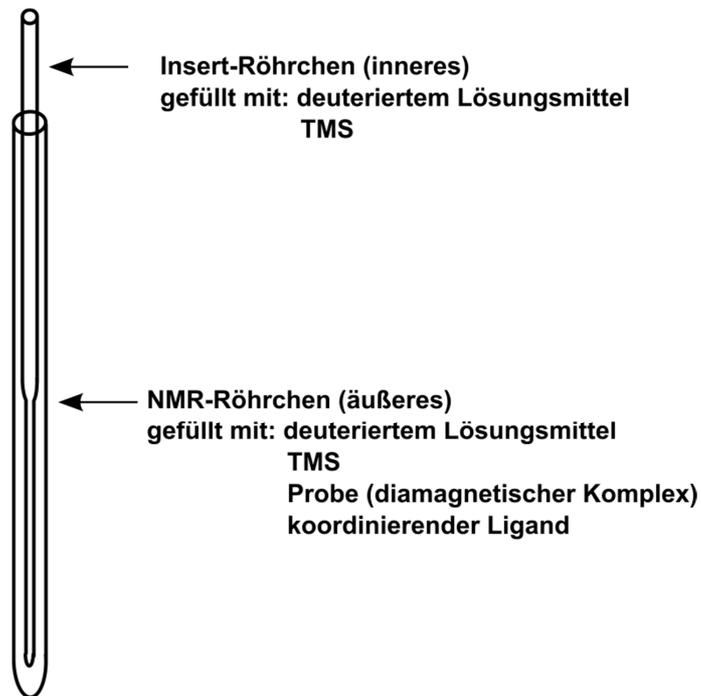


Abb. 4.2.12: Schematische Darstellung eines Evans-Röhrchens.

Um quantitativ den Magnetismus einer Substanz in Lösung zu untersuchen, kann der Protonen-Resonanz-Shift in paramagnetischer Umgebung herangezogen werden. Der Shift paramagnetischer Substanzen ist eine sehr sensitive und genaue spektroskopische Untersuchungsmethode. EVANS *et al.*^[109] entwickelten diese Methode 1959; hierbei werden zwei ineinander befindliche Röhrchen verwendet, einerseits das Insert-Röhrchen und andererseits ein NMR-Röhrchen. Im Insert-Röhrchen befindet sich eine Mischung aus Lösungsmittel und einer Referenz, z.B. *tert*-Butanol oder Tetramethylsilan. Die Referenz darf nicht mit der zu untersuchenden Probe wechselwirken. Im äußeren (NMR-Röhrchen) befindet sich die zu untersuchende Probe gelöst in derselben Lösungsmittel/Referenz-Mischung wie im Insert-Röhrchen. Aufgrund der paramagnetischen Probe weisen diese unterschiedliche magnetische Eigenschaften auf, d.h. die Referenz-Protonen-Signale shiften zu einer höheren Frequenz. Aus der Verschiebung der Referenz-Signale kann die magnetische Suszeptibilität (χ_g) nach Gl. 1 berechnet werden.^[110, 111]

$$x_g = \frac{3 * \Delta f}{4 * \pi * f * m} + x_{g,Lsgm.} - x_{g,diamagn.} \quad \text{Gl. 1}$$

mit: Δf : Frequenzshift der Referenzen/ Hz

f : Frequenz des NMR-Gerätes/ Hz

m : Masse der Probe/ g

$x_{g,Lsgm.}$: magnetische Suszeptibilität des Lösungsmittel/ cm^3g^{-1}

$x_{g,diamagn.}$: diamagnetische Korrektur des Komplexes/ cm^3g^{-1}

Aus der molaren Suszeptibilität kann das magnetische Moment (Gl. 2) berechnet werden.

$$\mu = 2.828 * \sqrt{x_m * T} \quad \text{Gl. 2}$$

mit: T : Temperatur/ K

Das Evans-Experiment ist eine gute Methode, um Spin-Crossover Verbindungen zu untersuchen, bei denen sich der Magnetismus von diamagnetisch zu paramagnetisch ändert. In dieser Arbeit wurde der Magnetismus von Nickel(II)-Salpn **38** mit Hilfe einer Pyridintitration (s. Kapitel 4.3.3) und von Nickel(II)-Salapo-Skorpion **5c** in unterschiedlichen Lösungsmitteln mit Hilfe der Evans-Methode untersucht.

4.2.7 Evans-Messung des Nickel(II)-Salapo-Komplexes (5c)

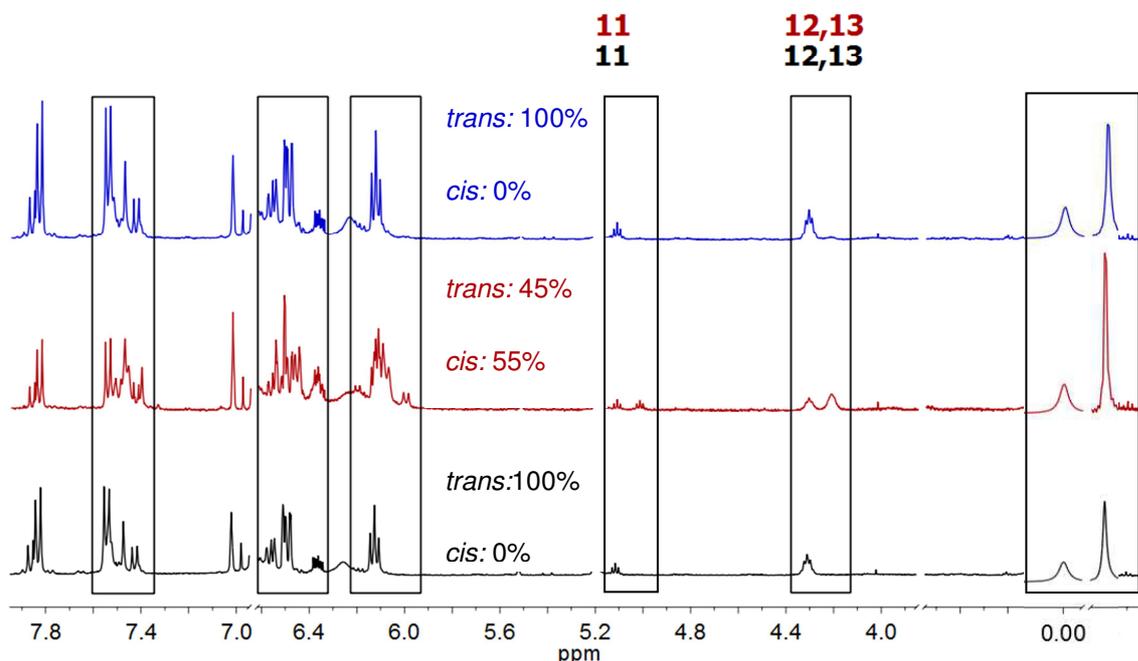


Abb. 4.2.13: ^1H -NMR-Spektren vom Nickel(II)-Salapo-Skorpion **5c** aufgenommen in Toluol- d_8 ; unten) schwarzes Spektrum unbelichtet, mitte) rotes Spektrum belichtet mit 365 nm, oben) blaues Spektrum belichtet mit 440 nm. Schwarze Zahlen: Zuordnung der *trans*-Spezies, rote Zahlen: Zuordnung der *cis*-Spezies.

In der Abb. 4.2.13 sind die ^1H -NMR-Spektren des Nickel(II)Salapo-Skorpions **5c** gezeigt. Es konnten nicht alle Signale der *trans*- bzw. der *cis*-Spezies zugeordnet werden, jedoch ist im roten Spektrum, welches für 60 min mit einer Wellenlänge von 365 nm belichtet wurde, die *cis*-Spezies zu erkennen. Es kommen Signale dazu, welche nach Belichtung mit einer Wellenlänge von 440 nm wieder verschwinden. Bei 0 ppm sind die Evans-Signale dargestellt; in diesem Experiment ist keine Verschiebung der Evans-Signale zu erkennen. Dies liegt daran, dass zu wenig Substanz für ein Evans-Experiment gelöst werden konnte. Jedoch wird deutlich, dass dieser Komplex reversibel geschaltet werden kann.

Es wurden zwei weitere Evans-Experimente in Chloroform und in DMSO durchgeführt, in denen eine paramagnetische Verschiebung des Probensignals zu beobachten war. Die Ergebnisse sind in den Tab. 4.2.2, Tab. 4.2.3 und Tab. 4.2.4 dargestellt.

Die Shifts der Evans-Signale fallen sehr klein aus; somit kann hier keine Aussage über die Zunahme der magnetischen Suszeptibilität getroffen werden.

Die geringen Shifts könnten dadurch erklärt werden, dass der Schaltarm nicht richtig an das Metallzentrum koordiniert. Dies könnte verschiedene Gründe haben. Zum einen besitzt der Schaltarm zu viele Freiheitsgrade und ist somit zu flexibel, und zum anderen können verschiedene Konformere des *cis*-Isomers vorliegen. Durch DFT-Rechnungen wurde bestätigt, dass das *cis*-Isomer, welches vom Metallzentrum abgewandt ist und im LS-Zustand (unkoordinierter Singulettzustand) vorliegt, um 16.28 kcal/mol begünstigt ist. (s. Abb. 4.2.14).^[112]

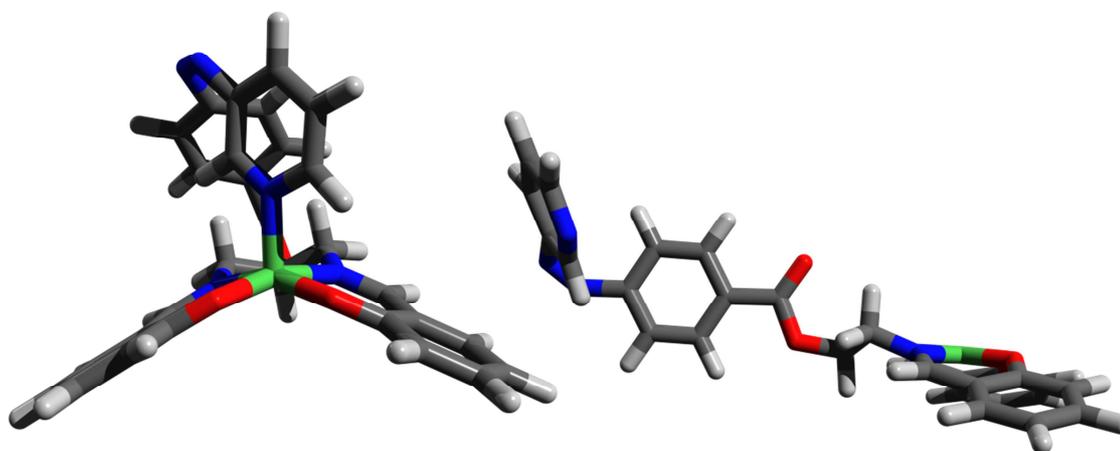


Abb. 4.2.14: DFT-Rechnung des Ni(II)-Salapo-Komplexes mit B3LYP/ TZVP. Grau: C, weiß: H, rot: O, blau: N, grün: Ni.

Zum anderen wurden an einem Modellkomplex, welcher im folgenden Kapitel 4.3 erläutert wird, relativ kleine Assoziationskonstanten ($k_{1s} = 1.12 \text{ L mol}^{-1}$ und $k_2 = 3.70 \text{ L mol}^{-1}$) erhalten. Dies deutet daraufhin, dass der Schaltarm nicht koordinieren würde und kein Übergang vom LS- in den HS-Zustand stattfinden kann. Dadurch, dass zwei Phenolatgruppen im Ligandendesign vorhanden sind, ist das Metallzentrum im Salapo-Ester-Skorpion **5b** elektronenreich. Somit ist es schwer, weitere Liganden an das System zu binden, was für die sehr geringen Assoziationskonstanten spricht. Um dieses zu verändern, wird im Abschnitt 7.2 erläutert, wie das Ligandendesign modifiziert werden kann, um das Schaltverhalten des Salapo-Ester-Skorpions **5b** zu verbessern.

Tab. 4.2.2: Evans-Ergebnisse in Toluol-d₈.

Toluol-d ₈	Δf / Hz	χ_M / cm ³ / mol	Magnetisches Moment/ B.M.
unbelichtet	keine Verschiebung	/	diamagnetisch
365 nm	keine Verschiebung	/	diamagnetisch
440 nm	keine Verschiebung	/	diamagnetisch

Tab. 4.2.3: Evans-Ergebnisse in CDCl₃.

CDCl ₃	Δf / Hz	χ_M / cm ³ / mol	Magnetisches Moment/ B.M.
unbelichtet	1.27	$2.66 \cdot 10^{-4}$	0.79
365 nm	0.7	$1.44 \cdot 10^{-4}$	0.59
440 nm	0.75	$1.60 \cdot 10^{-4}$	0.62

Tab. 4.2.4: Evans-Ergebnisse in DMSO-d₆.

DMSO-d ₆	Δf / Hz	χ_M / cm ³ / mol	Magnetisches Moment/ B.M.
unbelichtet	7.52	$7.62 \cdot 10^{-4}$	1.35
365 nm	8.81	$9.19 \cdot 10^{-4}$	1.48
440 nm	8.65	$8.99 \cdot 10^{-4}$	1.47
365 nm	9.02	$9.44 \cdot 10^{-4}$	1.51

4.3 Untersuchungen an Vergleichskomplexen ohne Schaltarm

4.3.1 Nickel(II)-*N,N'*-Bis-salicyliden-1,3-propylendiamin (**38**)

Der Komplex Nickel(II)-*N,N'*-Bis-salicyliden-1,3-propylendiamin (**38**) wurde als Vergleichs-Komplex verwendet. Die Assoziationskonstanten konnten an diesem Komplex **38** durch eine Pyridin-Titration erhalten werden. Die Assoziationskonstanten dienen dazu, Hinweise für eine Verbesserung des Schaltverhaltens des Nickel(II)-Salapo-Skorpions **5c** zu erhalten.

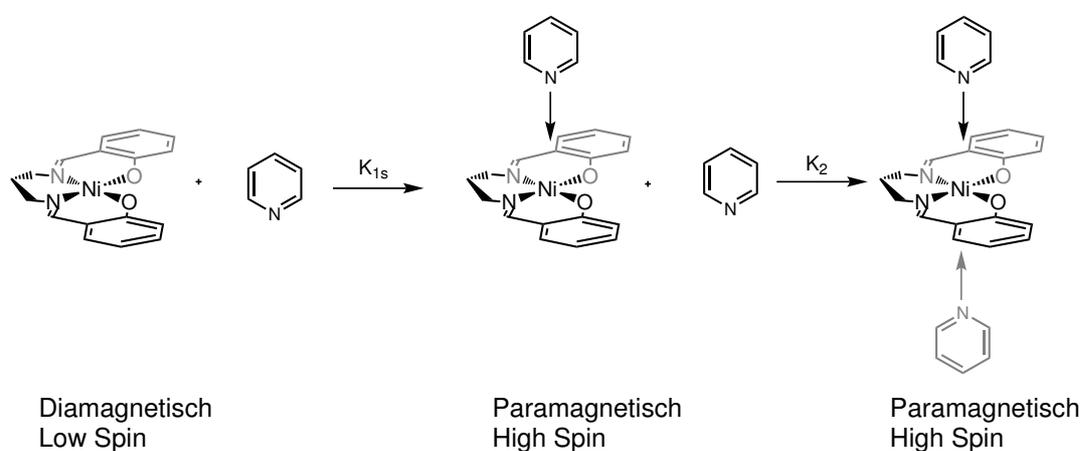


Abb. 4.3.1: Schema für die Bestimmung der Assoziationskonstanten für Salpn-Systeme mit axial gebundenen Pyridinen.

4.3.2 Bestimmung der Assoziationskonstante mittels ¹H-NMR-Spektroskopie (Evans-Messung)

Die Gleichung von G. N. La Mar und F. A. Walker, die das Verhältnis der paramagnetischen und diamagnetischen Spezies beschreibt,^[71, 113-115] kann herangezogen werden, um die Gleichgewichtskonstanten K_{1s} und K_2 zu berechnen. Im folgenden Abschnitt wird die Formel zur Berechnung der Gleichgewichtskonstanten K_{1s} und K_2 hergeleitet.

$$\frac{[para]}{[dia]} = \frac{\delta - \delta_0}{\delta_{max} - \delta} \quad \text{Gl. 3}$$

mit: δ_0 : chemische Verschiebung des TMS-Signals bei $[Pyr] = 0$ / Hz

δ : chemische Verschiebung in Abhängigkeit von der Pyridinkonzentration/ Hz

δ_{max} : maximale Verschiebung bei vollständiger Komplexbildung/ Hz

$$[para] = [Ni_{py}] + [Ni_{py_2}] \quad \text{mit } [dia] = [Ni] \quad \text{Gl. 4}$$



mit: $[Ni_{py}]$: Konzentration des paramagnetischen Komplexes mit einem Liganden

$[Ni_{py_2}]$: Konzentration des paramagnetischen Komplexes mit zwei Liganden

$[Ni]$: Konzentration des nicht umgesetzten Nickelkomplexes

Hieraus ergibt sich für die Gleichgewichtskonstante K_{1s} :

$$K_{1s} = \frac{[Ni_{py}]}{[Ni][Py]} \quad \text{Gl. 6}$$



Für die Gleichgewichtskonstante K_2 ergibt sich:

$$K_2 = \frac{[Ni_{py_2}]}{[Ni_{py}][Py]} \quad \text{Gl. 8}$$

Nach Einsetzen der entsprechenden Spezies wird folgende Gleichung erhalten:

$$\frac{[para]}{[dia]} = \frac{[Ni_{py}] + [Ni_{py_2}]}{[Ni]} \quad \text{Gl. 9}$$

Es wird die Annahme gemacht, dass der quadratisch-pyramidale Komplex nur als HS-Komplex vorliegt. Daraus folgt:

$$\frac{[para]}{[dia]} = \frac{(K_{1s}[Py] + K_{1s}k_2[Py]^2)}{[Ni]} \quad \text{Gl. 10}$$

$$\frac{[para]}{[dia]} = (K_{1s}[Py] + K_{1s}K_2[Py]^2) \quad \text{Gl. 11}$$

$$\frac{[para]}{[dia][Py]} = K_{1s} + K_{1s}K_2[Py] \quad \text{Gl. 12}$$

Bei der Auftragung von $\frac{[para]}{[dia]*[Py]}$ gegen $[Py]$ sollten die Gleichgewichtskonstanten K_{1s} und K_2 folgendermaßen erhalten werden:

K_{1s} = Ordinatenabschnitt

K_2 = Steigung/ K_{1s}

4.3.3 Titration von Nickel(II)-*N,N'*-Bis-salicyliden-1,3-propylendiamin (**38**) mit Pyridin

Für die NMR-Titration wurden 50 μL einer $57.05 \cdot 10^{-3}$ M Lösung von Ni(II)Salpn **38** in CDCl_3 mit 2% TMS eingesetzt.

Diese Lösung wurde in mehreren Schritten mit einer 0.58 M Lösung von Pyridin in CDCl_3 titriert. Anschließend wurde das NMR-Röhrchen mit CDCl_3 aufgefüllt, sodass ein Gesamtvolumen von 500 μL im NMR-Röhrchen enthalten war. Im Insert-Evans-Röhrchen waren 100 μL CDCl_3 mit 2% TMS.

Die chemische Verschiebung der TMS-Signale, die infolge des zunehmenden Paramagnetismus zu tieferem Feld verschoben werden, sind in folgender Tabelle dargestellt.

Tab. 4.3.1: Messwerte der Titration von Ni(II)Salpn **38** in CDCl_3 .

eq [Py]	Zugesetztes Volumen/ μL	[Py]/ mol/ L	Δf / Hz	χ_M / cm^3/mol	Magnetisches Moment/ B.M.
0	0	0	0	0	0
1	5	$5.70 \cdot 10^{-3}$	1.29	$1.35 \cdot 10^{-4}$	$5.70 \cdot 10^{-1}$
5	25	$2.85 \cdot 10^{-2}$	1.62	$1.70 \cdot 10^{-4}$	$6.38 \cdot 10^{-1}$
7.5	37.5	$4.28 \cdot 10^{-2}$	2.38	$2.49 \cdot 10^{-4}$	$5.70 \cdot 10^{-1}$
10	50	$5.70 \cdot 10^{-2}$	2.82	$2.96 \cdot 10^{-4}$	$6.38 \cdot 10^{-1}$
15	75	$8.55 \cdot 10^{-2}$	5.29	$5.55 \cdot 10^{-4}$	$7.74 \cdot 10^{-1}$
20	100	$1.14 \cdot 10^{-1}$	6.65	$6.97 \cdot 10^{-4}$	1.29
30	150	$1.71 \cdot 10^{-1}$	10.1	$1.06 \cdot 10^{-3}$	1.59
40	200	$2.28 \cdot 10^{-1}$	15.12	$1.59 \cdot 10^{-3}$	1.95

Ergebnisse und Diskussion des Salapo-Skorpions

50	250	$2.85 \cdot 10^{-1}$	17.23	$1.81 \cdot 10^{-3}$	2.08
75	375	$4.28 \cdot 10^{-1}$	24.3	$2.55 \cdot 10^{-3}$	2.47
100	23 (Zusatz von reinem Py)	$5.70 \cdot 10^{-1}$	28.97	$3.04 \cdot 10^{-3}$	2.70
150	34 (Zusatz von reinem Py)	$8.55 \cdot 10^{-1}$	34.27	$3.59 \cdot 10^{-3}$	2.94
200	47 (Zusatz von reinem Py)	1.14	39.56	$4.15 \cdot 10^{-3}$	3.15
400	93 (Zusatz von reinem Py)	2.28	44.28	$4.64 \cdot 10^{-3}$	3.34
600	138 (Zusatz von reinem Py)	3.42	44.35	$4.65 \cdot 10^{-3}$	3.34
800	184 (Zusatz von reinem Py)	4.56	44.41	$4.66 \cdot 10^{-3}$	3.34
1000	230 (Zusatz von reinem Py)	5.70	44.44	$4.66 \cdot 10^{-3}$	3.34

In Abb. 4.3.2 ist die chemische Verschiebung der TMS-Signale in Abhängigkeit von der Pyridinkonzentration graphisch dargestellt und die molare Suszeptibilität gegen die Äquivalente Pyridin aufgetragen.

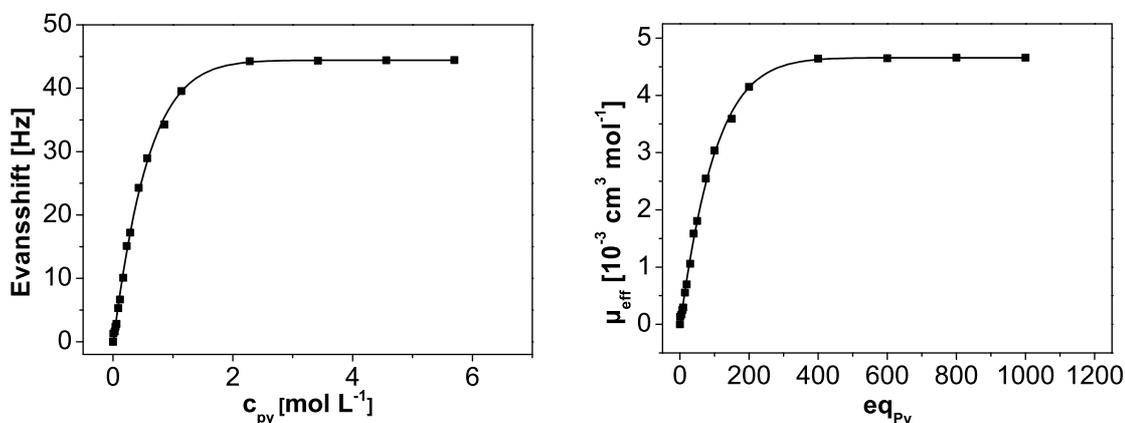


Abb. 4.3.2: Titrationskurven von Ni(II)Salpn **38** mit Pyridin in CDCl_3 .

Es wird deutlich, dass die chemische Verschiebung einem Sättigungswert entgegenstrebt, der bei 44.32 Hz liegt. Das magnetische Moment beträgt an diesem Sättigungspunkt 3.34 B.M.. Im oktaedrischen Ligandenfeld ergibt sich je nach Größe des Bahnmomentbeitrages ein Wert zwischen 2.9 B.M. und 3.3 B.M.,^[94, 116, 117] somit stimmt das magnetische Moment mit zwei ungepaarten Elektronen überein.

Wird nun $\frac{[para]}{[dia]*[Py]}$ gegen $[Py]$ aufgetragen, wie es nach der vereinfachten Formel ($K_1 = 0$) erforderlich ist, wird bis zur Sättigung ein linearer Zusammenhang im ersten Bereich der Kurve ($[Py] = 0 - 2.85 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L}$) erhalten.

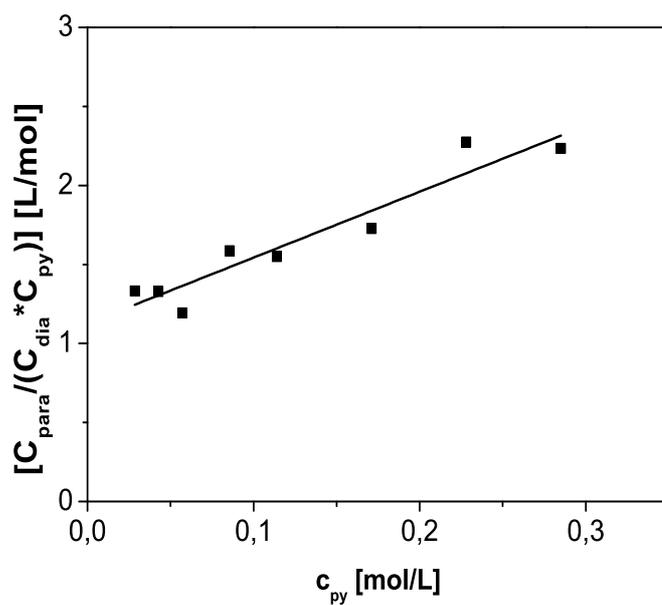


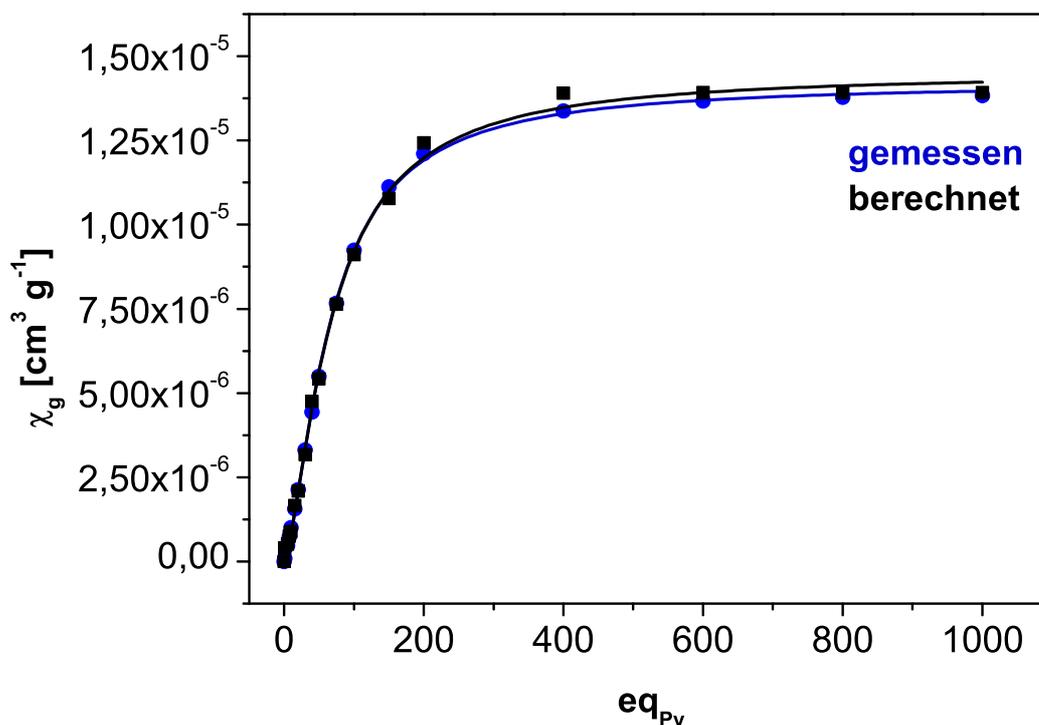
Abb. 4.3.3: Lineare Kurvenanpassung bei der Titration von Ni(II)salpn **38** mit Pyridin in $CDCl_3$ nach Gl. 12.

Für die Auftragung in Abb. 4.3.3 werden folgende Werte erhalten:

- $B = 4.17 \pm 0.55 \text{ L}^2/\text{mol}^2$
- $K_{1s} = 1.12 \pm 0,08 \text{ L/mol}$
- $K_2 = 3.70 \pm 0,63 \text{ L/mol}$

4.3.3.1 Auswertung der Assoziationskonstante mit der nicht linearen Methode^[a]

Bei der Auswertung mit der nicht linearen Methode wurden Suszeptibilitäten aus Tab. 4.2.1 gegen die zugegebenen Äquivalente Pyridin aufgetragen (s. Abb. 4.3.4). Es wurde zunächst das Bindungsmodell spezifiziert, indem die Art und Anzahl der vorhandenen Spezies (s. Gl. 5 und Gl. 7) und deren Beitrag zur Suszeptibilität der Lösung herangezogen wurden. Dem unkoordinierten Komplex wurde die kleinste Suszeptibilität zugeordnet. Beide Pyridinspezies des Komplexes (Ni_{py} , Ni_{py_2}) lieferten entsprechend ihrer Konzentrationen einen Beitrag zur maximalen paramagnetischen Suszeptibilität.^[118]



4.3.5: Magnetische Grammsuszeptibilität χ_g der Pyridintitration von Ni(II)salpn **38** in CDCl_3 aufgetragen gegen die zugegebenen Äquivalente Pyridin. Gezeigt sind die berechneten Werte (blau) und gemessenen Werte (schwarz).

Bei 1000 Äquivalenten Pyridin wurde die erhaltene Suszeptibilität als rein paramagnetische Spezies definiert. Dies bedeutet, dass nach Zugabe von 1000

Äquivalenten Pyridin keine diamagnetische Komplexspezies mehr in Lösung vorhanden ist.

Für die berechnete paramagnetische Grammsuszeptibilität wurde folgende Gleichung aufgestellt:

$$\chi_{g,ber.} = \left(\frac{[Ni_{Py}]}{[Ni]_0} + \frac{[Ni_{Py_2}]}{[Ni]_0} \right) \chi_{g,para}^{max} \quad \text{Gl. 13}$$

Nach Einsetzen der Gl. 6 und Gl. 8 und Umformen ergibt sich für die berechnete paramagnetische Grammsuszeptibilität folgende Gleichung:

$$\chi_{g,ber.} = \left[[Ni][Py]K_{1s} \left(\frac{1 + K_2[Py]}{[Ni]_0} \right) \right] \chi_{g,para}^{max} \quad \text{Gl. 14}$$

- mit: $\chi_{g,ber.}$: berechnete Grammsuszeptibilität
 $[Ni_{Py}]$: Konzentration des paramagnetischen Komplexes mit einem Liganden
 $[Ni_{Py_2}]$: Konzentration des paramagnetischen Komplexes mit zwei Liganden
 $[Ni]_0$: Anfangskonzentration des Nickelkomplexes
 $\chi_{g,para}^{max}$: maximale paramagnetische Grammsuszeptibilität
 $[Ni]$: Konzentration des Nickelkomplexes während der Titration

Es wurden die Massenssuszeptibilitäten der Spezies zur diamagnetischen Korrektur verwendet, weswegen der Massenanteil von Pyridin bzw. Chloroform zur Berechnung der Suszeptibilität des Lösungsmittelgemisches herangezogen werden musste. Der paramagnetische Anteil der Gesamtsuszeptibilität $\chi_{g,ber.}$ setzt sich aus je einem Anteil der fünffach und der sechsfach koordinierten Nickelspezies $[Ni_{Py}]$ bzw. $[Ni_{Py_2}]$ zusammen. Angenommen wurde, dass beide mit gleicher Gewichtung eingehen. Mit einem entwickelten Algorithmus von DEL PIERO *et al.*^[119] wurden die Assoziationskonstanten K_{1s} und K_2 so variiert, dass das durchschnittliche Fehlerquadrat zwischen der berechneten und der gemessenen paramagnetischen Suszeptibilität minimiert werden konnte (s. Gl. 14).^[118] In Tab. 4.3.2 sind die berechneten und die gemessenen paramagnetischen Suszeptibilitäten aufgeführt.

Ergebnisse und Diskussion des Salapo-Skorpions

Tab. 4.3.2: Werte der gemessenen, paramagnetischen und berechneten Grammsuszeptibilität der Pyridintitration. Die paramagnetische Suszeptibilität ergibt sich aus Gl. 1 (diamagnetische Korrekturterme wurden weggelassen). Durch Gl. 13 wurden die berechneten Werte erhalten.

eq [Py]	$\chi_{g,gem. para} / 10^{-6}$ cm ³ /g	$\chi_{g,ber.} / 10^{-6}$ cm ³ /g
0	0.00466	0
1	0.410	0.0906
5	0.514	0.476
7.5	0.753	0.734
10	0.891	1.00
15	1.66	1.56
20	2.09	2.14
30	3.18	3.31
40	4.76	4.44
50	5.41	5.49
75	7.64	7.67
100	9.10	9.24
150	10.77	11.12
200	12.42	12.10
400	13.91	13.37
600	13.92	13.67
800	13.93	13.77
1000	13.93	13.83

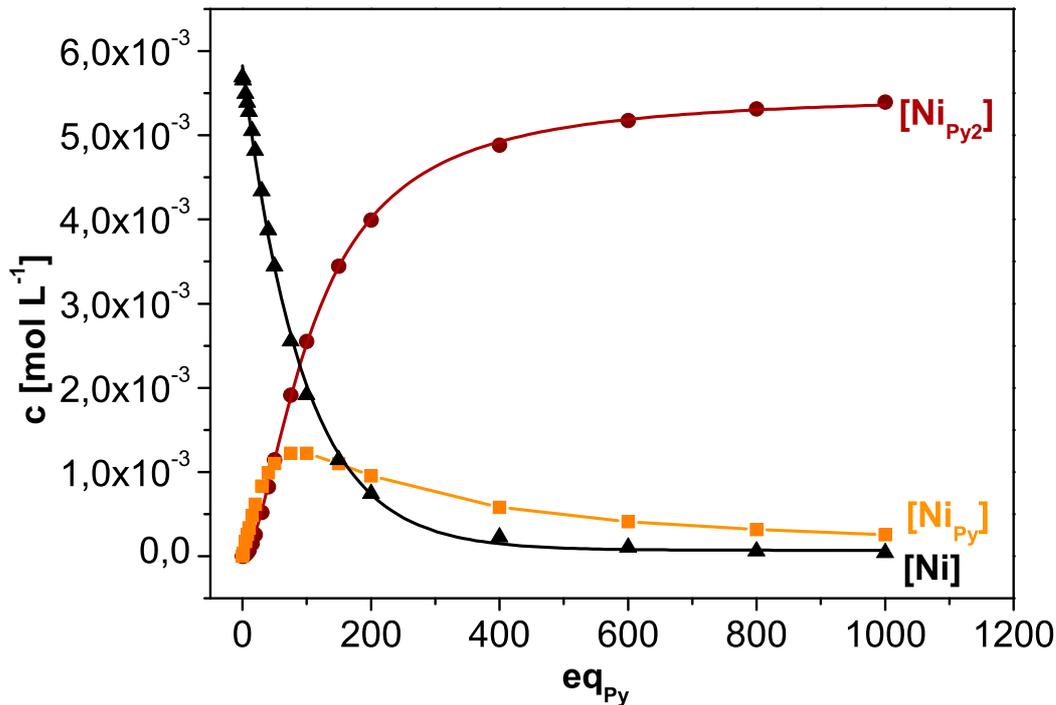


Abb. 4.3.6: Konzentration der an der Titration von Ni(II)salpn **38** beteiligten Spezies aufgetragen gegen die Äquivalente Pyridin.

Durch die bekannten Konzentrationen aus Tab. 4.3.1: Messwerte der Titration von Ni(II)Salpn **38** in CDCl₃. Tab. 4.3.1 konnten anhand der Gl. 6 und Gl. 8 die Assoziationskonstanten K_{1s} und K_2 bestimmt werden^[19]. Mit der Auswertung der nicht linearen Methode ergaben sich folgende Werte für die Assoziationskonstanten:

$$K_{1s} = 1.10 \text{ L/mol}$$

$$K_2 = 3.70 \text{ L/mol}$$

Die Ergebnisse zu den erhaltenen Assoziationskonstanten aus der linearen Methode ($K_{1s} = 1.12 \text{ L/mol}$, $K_2 = 3.7 \text{ L/mol}$) entsprechen den Werten der nicht linearen Methode. Somit konnten für beide Auswertungsmethoden die gleichen Assoziationskonstanten erhalten werden.

Ergebnisse und Diskussion des Salapo-Skorpions

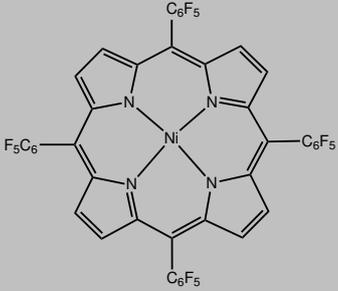
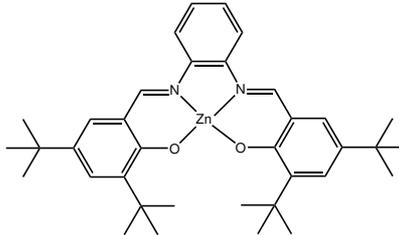
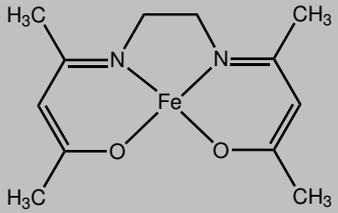
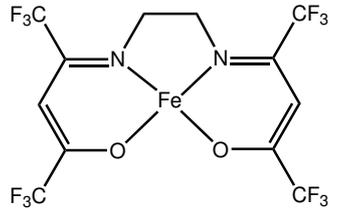
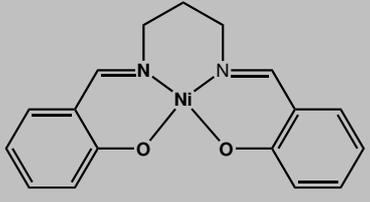
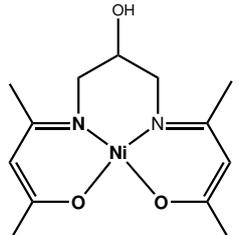
Tab. 4.3.3: Iterativ bestimmte Konzentrationen von Ni, Ni_{Py} und Ni_{Py₂} während der Pyridintitration.

eq [Py]	[Ni] / 10 ⁻³ mol/L	[Ni _{Py}]/ 10 ⁻³ mol/L	[Ni _{Py₂}]/10 ⁻³ mol/L
0	5.69	0	0
1	5.65	0.0363	0.000759
5	5.50	0.176	0.0184
7.5	5.39	0.259	0.0406
10	5.28	0.338	0.0707
15	5.05	0.485	0.152
20	4.82	0.616	0.257
30	4.34	0.832	0.520
40	3.88	0.990	0.825
50	3.45	1.10	1.15
75	2.56	1.22	1.91
100	1.92	1.23	2.55
150	1.45	1.10	3.45
200	0.745	0.954	3.99
400	0.226	0.582	4.88
600	0.106	0.410	5.17
800	0.0613	0.316	5.31
1000	0.0398	0.256	5.40

In Tab. 4.3.4 sind einige literaturbekannte Assoziationskonstanten dargestellt. Es wird deutlich, dass die Assoziationskonstanten viel größer als in dem hier beschriebenen Modellkomplex Ni(II)Salpn **38** sind ($K_{1s} = 1.12$ L/mol und $K_2 = 3.70$ L/mol). Die Assoziationskonstanten des Plattenspieler betragen für $K_{1s} = 8.2$ L/mol und für $K_2 = 22.4$ L/mol.^[71] Durch Einführung von Trifluorgruppen in acen-Gerüsten konnte HOLM *et al.*^[120] die Assoziationskonstante eines axialen Pyridins um den Faktor 1.4 vergrößern (siehe Tab. 4.3.4). Die Elektronendichte am Metallzentrum in acen-Derivaten ist im Gegensatz zu den Salpn-Derivaten herabgesetzt. Die unsubstituierten acen-Derivate weisen höhere Assoziationskonstanten auf. Somit könnte die Veränderung des Grundgerüsts des Salapo-Skorpions **5c** auf ein acen-Design eine vielversprechende Möglichkeit für weitere Untersuchungen darstellen.

Ergebnisse und Diskussion des Salapo-Skorpions

Tab. 4.3.4: Vergleich der literaturbekannten Assoziationskonstanten von Pyridin mit unterschiedlichen Komplexsystemen.^[71, 118, 120, 121]

Molekül	$K_{1s} / \text{L mol}^{-1}$	$K_2 / \text{L mol}^{-1}$	Lösungsmittel
	8.2	22.4	Toluol-d ₈ ^[71]
	$5.3 \cdot 10^5$		Toluol-d ₈ ^[121]
	330		Acetonitril-d ₃ ^[120]
	450	40	Acetonitril-d ₃ ^[120]
	1.12	3.70	Chloroform-d ₇
	8.51	1.16	Chloroform-d ₇ ^[118]

5 Synthesestrategien des Cyclen-Skorpions

5.1 1. Syntheseweg zur Darstellung der Cyclen-Skorpione 6a, 6b

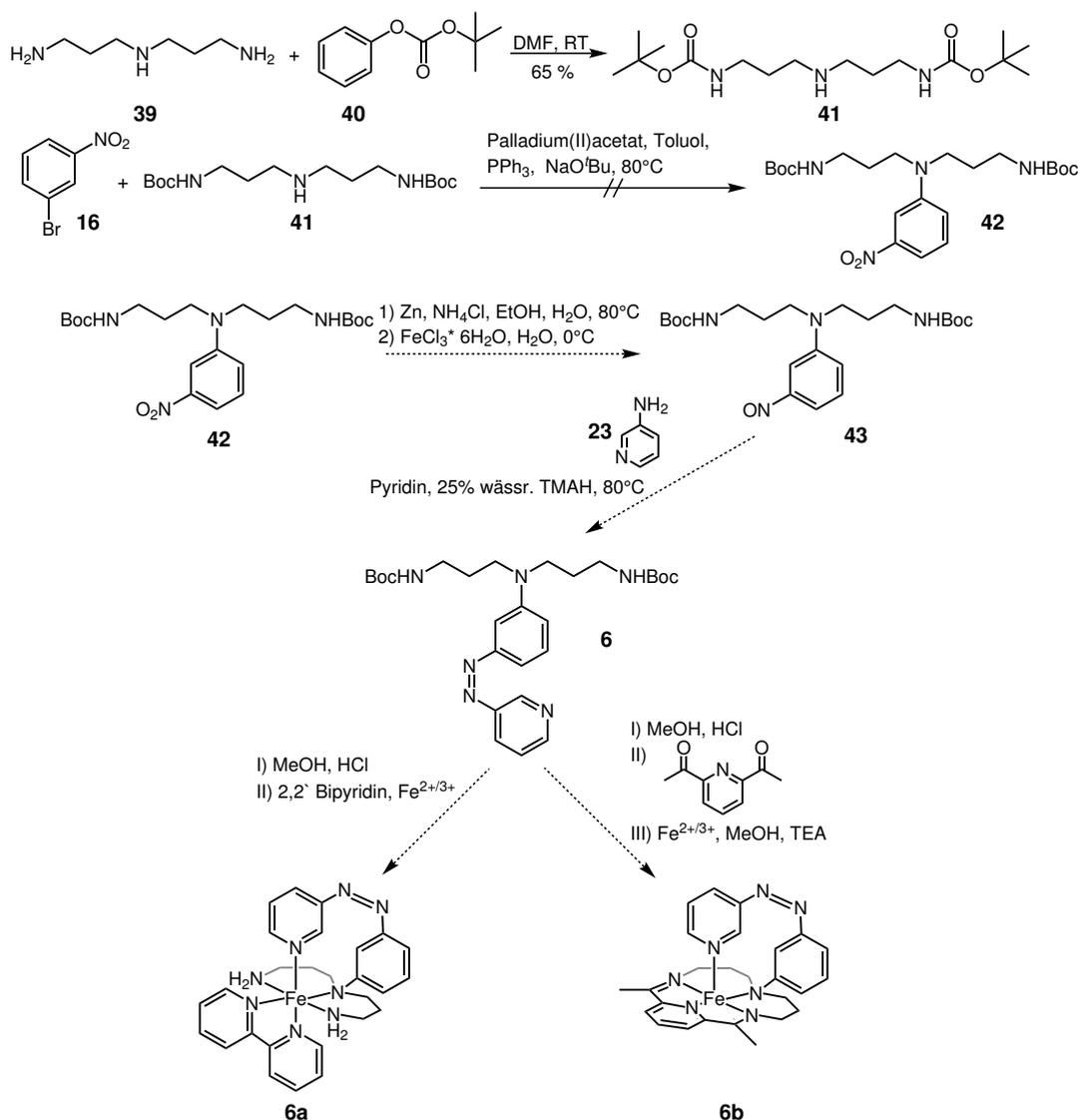


Abb. 5.1.1: 1. Syntheseweg zur Darstellung der Cyclen-Skorpione 6a, 6b.

In diesem Syntheschema (Abb. 5.1.1) ist der erste Syntheseweg zur Darstellung des Cyclen-Liganden **6** gezeigt. Die Zielverbindung **6** könnte mit 2,2'-Bipyridin oder mit Pyridindialdehyd zu zwei unterschiedlichen Cyclen-Skorpionen **6a**, **6b** umgesetzt werden. Beim Komplex **6a** ist die sechste Koordinationsstelle durch das eine Pyridin des 2,2'-Bipyridins abgesättigt.

Beim Komplex **6b** würde die sechste Koordinationsstelle offen bleiben. Diese könnte mit Pyridin abgesättigt werden, um eine Koordination vom Lösungsmittel oder eine Koordination mit einem weiteren Cyclen-Komplex zu vermeiden.

Im ersten Syntheseweg sollte zuerst die Nitroverbindung **16** direkt an das Gerüst des Liganden geknüpft werden. Die weiteren Synthesen sollten an diesem Ligandengerüst durchgeführt werden. Es wurden zunächst die primären Amine von Bis(3-aminopropyl)amin (**39**) mit *tert*-Butylphenylcarbonat (**40**) geschützt, um eventuelle Nebenreaktionen zu vermeiden. Mit dem erhaltenen Produkt *N,N*-Bis(3-*tert*-butoxycarbonylaminopropyl)amin (**41**) sollte dann *N,N*-Bis(3-*tert*-butoxycarbonylaminopropyl)-3-nitroanilin (**42**) hergestellt werden, indem man das 3-Nitrophenylbromid (**16**) mithilfe von Palladium(II)acetat, Triphenylphosphin und Natrium-*tert*-Butanol an das sekundäre Amin **41** kuppelt.^[122] Die Synthese führte jedoch nicht zum erwarteten Produkt **42**, da die Nitro-Gruppe des Eduktes **16** einen starken negativen Mesomeren Effekt aufweist und somit eine Substitution am Aromaten erschwert wird. Deswegen wurde ein alternativer Syntheseweg herausgearbeitet, dargestellt in Kapitel 5.2.

In diesem Abschnitt wird der zweite Syntheseweg zur Darstellung des Cyclen-Liganden **6** dargestellt (Abb. 5.2.1). Wie schon im Absatz 5.1 wurde zunächst das Bis(3-aminopropyl)amin (**39**) mittels *tert*-Butylphenylcarbonat (**40**) zum *N,N*-Bis(3-*tert*-butoxycarbonylaminopropyl)amin (**41**) geschützt. In diesem Syntheseweg sollte zunächst das 3-3-(Pyridylazo)phenylbromid (**45**) hergestellt werden, um dieses dann an das sekundäre Amin von Bis(3-*tert*-butoxycarbonylaminopropyl)amin (**41**) zu koppeln. Ausgehend von 1-Brom-3-nitrobenzol (**16**) wurde dieses mithilfe von Zink und Ammoniumchlorid zum Hydroxylamin reduziert und mit Eisen(III)chlorid zur 1-Brom-3-nitrosobenzol (**17**) oxidiert.^[99] Durch Umsetzung von **17** mit 3-Aminopyridin (**23**) entsteht 3-3-(Pyridylazo)brombenzol (**45**).

Die Kupplung des Azoschalters **45** an das sekundäre Amin **44** sollte mit Tris(dibenzylidenaceton)-dipalladium, Natrium-*tert*-butoxid und Tri-*tert*-butylphosphin durchgeführt werden.^[123] Es konnte jedoch nicht das gewünschte Produkt *N,N*-Bis(3-*tert*-butoxycarbonylaminopropyl)-3-3-3-(Pyridylazo)anilin (**6**) erhalten werden, da ein nucleophiler Angriff an der *ortho*-Position des Pyridins begünstigt wurde. Es wurde ein alternativer Weg herausgearbeitet, der in Abschnitt 5.3 dargestellt ist.

5.3 3. Syntheseweg zur Darstellung der Cyclen-Skorpione 6a, 6b

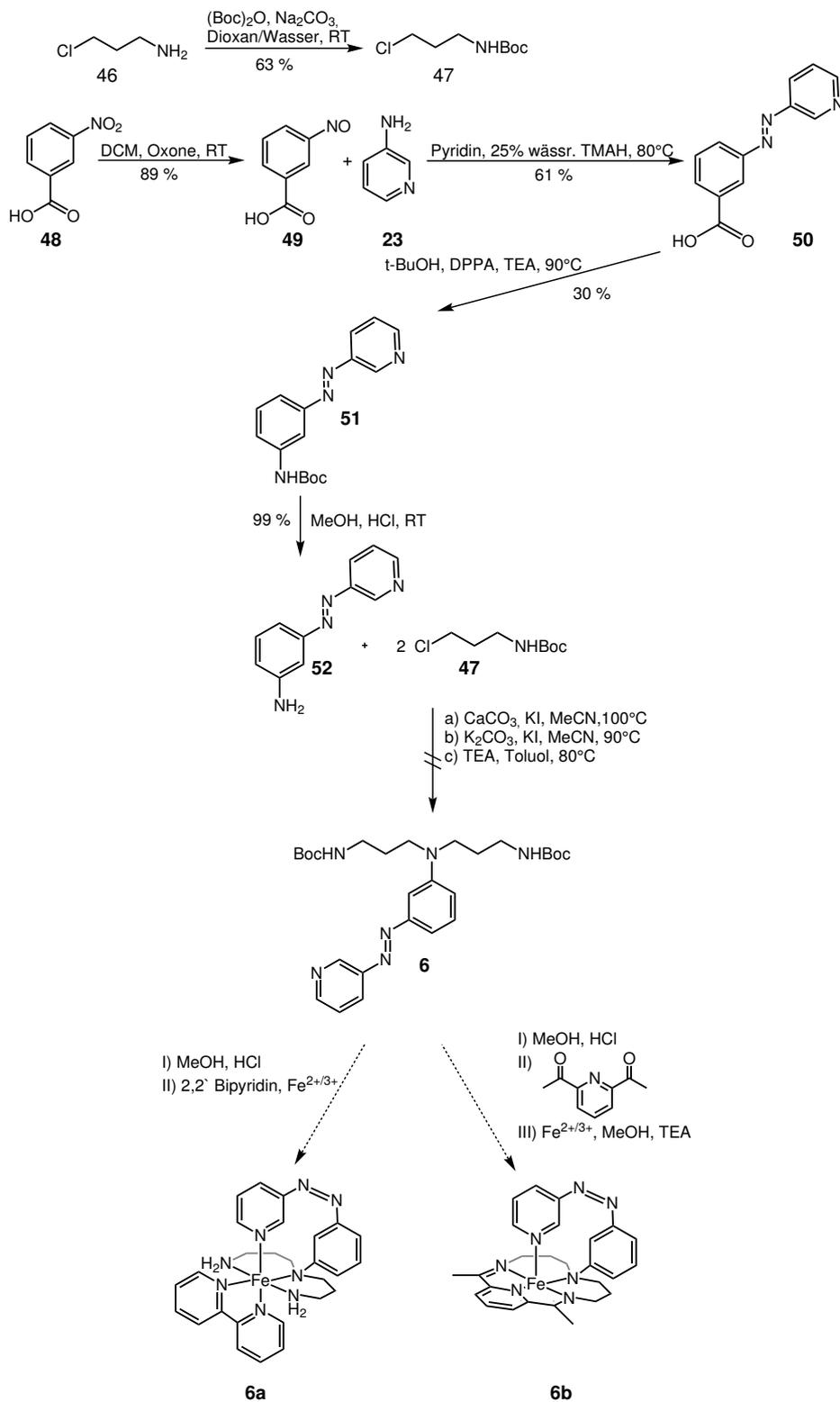


Abb. 5.3.1: 3. Syntheseweg zur Darstellung der Cyclen-Skorpione 6a, 6b.

In Abb. 5.3.1 ist der dritte Syntheseweg zur Darstellung des Cyclen-Skorpions **44** abgebildet. Zunächst wurde das primäre Amin **46** mittels Di-*tert*-butylcarbonat geschützt und zu *tert*-Butoxycarbonylamino-3-chloropropan (**47**) umgesetzt, um Nebenreaktionen zu vermeiden und es besser aufarbeiten zu können.

Dann wurde aus der 3-Aminobenzoessäure (**48**) mittels Oxon die 3-Nitrosobenzoessäure (**49**) hergestellt, indem die Aminofunktion zur Nitrosoverbindung **49** oxidiert wurde. Es wurde hier die Aminofunktion verwendet und nicht die Nitrofunktion, da sonst die Carbonsäurefunktion mit dem Reduktionsmittel Zink mit reduziert würde. Die Azokupplung verläuft analog zur Synthese in Abschnitt 3.3.2. Die Carbonsäurefunktion von **50** wurde mittels DPPA und *tert*-Butanol zu 3-(3-Pyridylazo)-*tert*-butylphenylcarbammat (**51**) umgesetzt.^[124] Die geschützte Aminofunktion wurde dann mit Hilfe von konz. Salzsäure in Methanol zu 3-(3'-Aminophenylazo)pyridin (**52**) umgesetzt. Das entschützte Amin **52** sollte dann mit *tert*-Butoxycarbonylamino-3-chloropropan **47** verknüpft werden. Dieses wurde auf drei Arten versucht; mit Kaliumcarbonat/Calciumcarbonat jeweils mit KI in Acetonitril und Triethylamin in Toluol. Die drei Syntheseversuche führten nicht zum erwarteten Produkt, sondern lediglich zum einfach substituierten Produkt.

6 Ergebnisse und Diskussion des Cyclen-Skorpions

In diesem Kapitel sind die Untersuchungen zum Cyclen-Skorpion **44** zusammengefasst. Erfolgreich konnten 3-(3-Pyridylazo)benzoesäure (**50**) und 3-(3-Pyridylazo)-*tert*-butylphenylcarbammat (**51**) synthetisiert werden, die als Vorstufen des Cyclen-Liganden **6** dienen.

6.1.1 UV/Vis-Spektroskopie von 3-(3-Pyridylazo)benzoesäure (**50**)

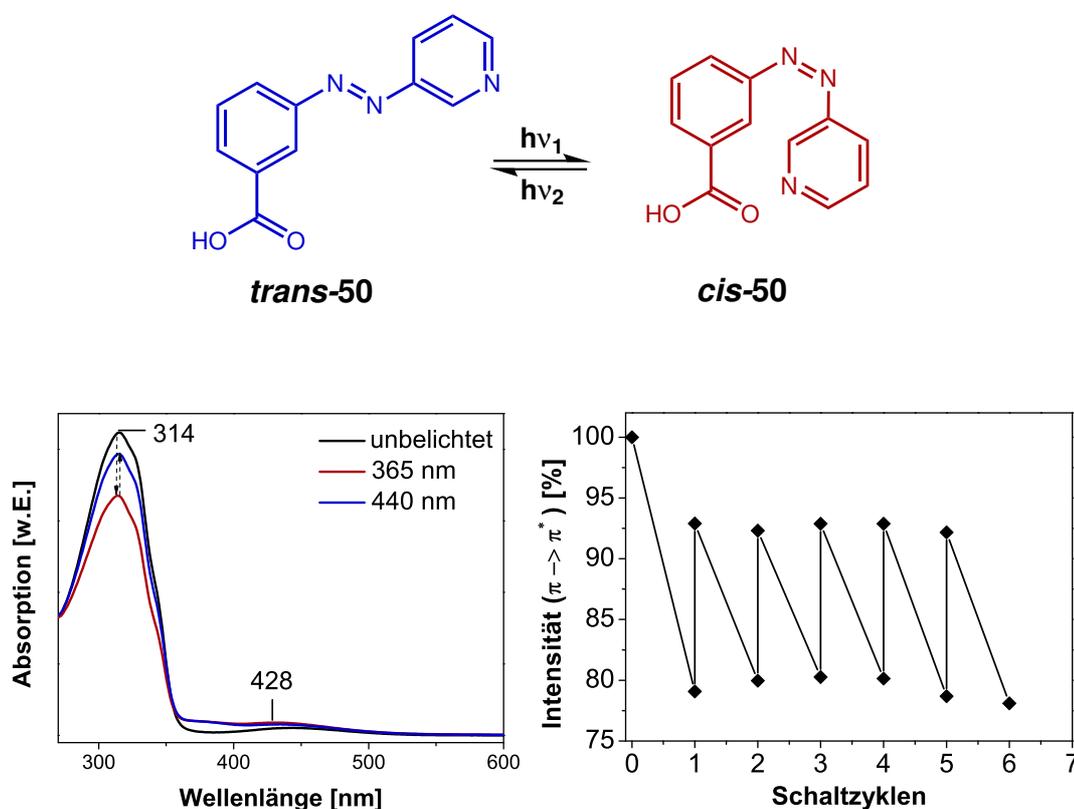


Abb. 5.3.1: UV/Vis-Spektren von 3-(3-Pyridylazo)benzoesäure (**50**) in Methanol aufgenommen (links), Schaltzyklus von 3-(3-Pyridylazo)benzoesäure (**50**) in Methanol (rechts).

In Abb. 5.3.1 sind die UV/Vis-Spektren und der Schaltzyklus der 3-(3-Pyridylazo)benzoesäure (**50**) abgebildet. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Verbindung **50** reversibel geschaltet werden kann. Der $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang befindet sich bei 314 nm und der $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang bei 426 nm. Die Verbindung **50** wurde auf ihre Schalteffizienz hin untersucht. Werden die UV/Vis-Spektren beider

Vorstufen zur Herstellung des Cyclen-Skorpions verglichen, wird deutlich, dass 3-(3-Pyridylazo)-*tert*-butylphenylcarbammat (**51**) (Abb. 5.3.2) besser reversibel geschaltet werden kann als Verbindung **50**. Dies liegt an dem push-pull Effekt der unterschiedlichen Substituenten. In der Verbindung **50** ist eine Carboxyl-Gruppe, welche elektronenziehend auf das aromatische System wirkt, wohingegen sich bei 3-(3-Pyridylazo)-*tert*-butylphenylcarbammat (**51**) eine BOC geschützte Aminogruppe in *meta*-Position befindet.

6.1.2 UV/Vis-Spektroskopie und $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie von 3-(3-Pyridylazo)-*tert*-butylphenylcarbammat (**51**)

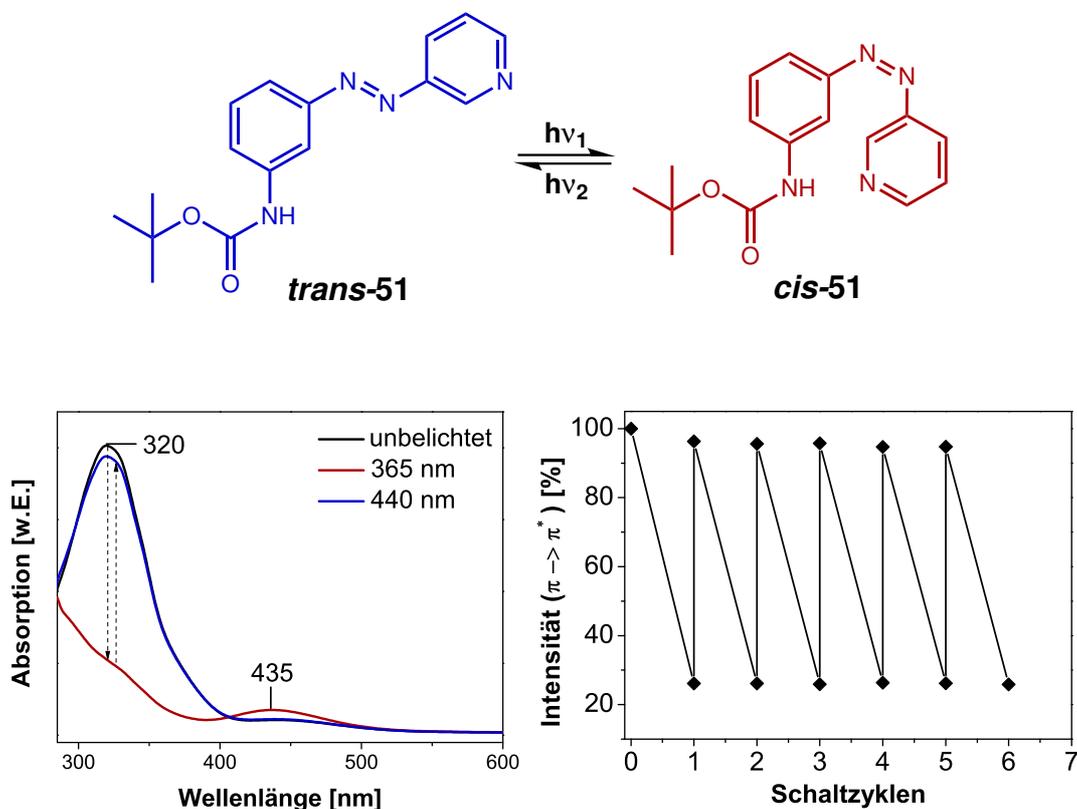


Abb. 5.3.2: UV/Vis-Spektren von 3-(3-Pyridylazo)-*tert*-butylphenylcarbammat (**51**) in Toluol aufgenommen (links), Schaltzyklus von 3-(3-Pyridylazo)-*tert*-butylphenylcarbammat (**51**) in Toluol aufgenommen (rechts).

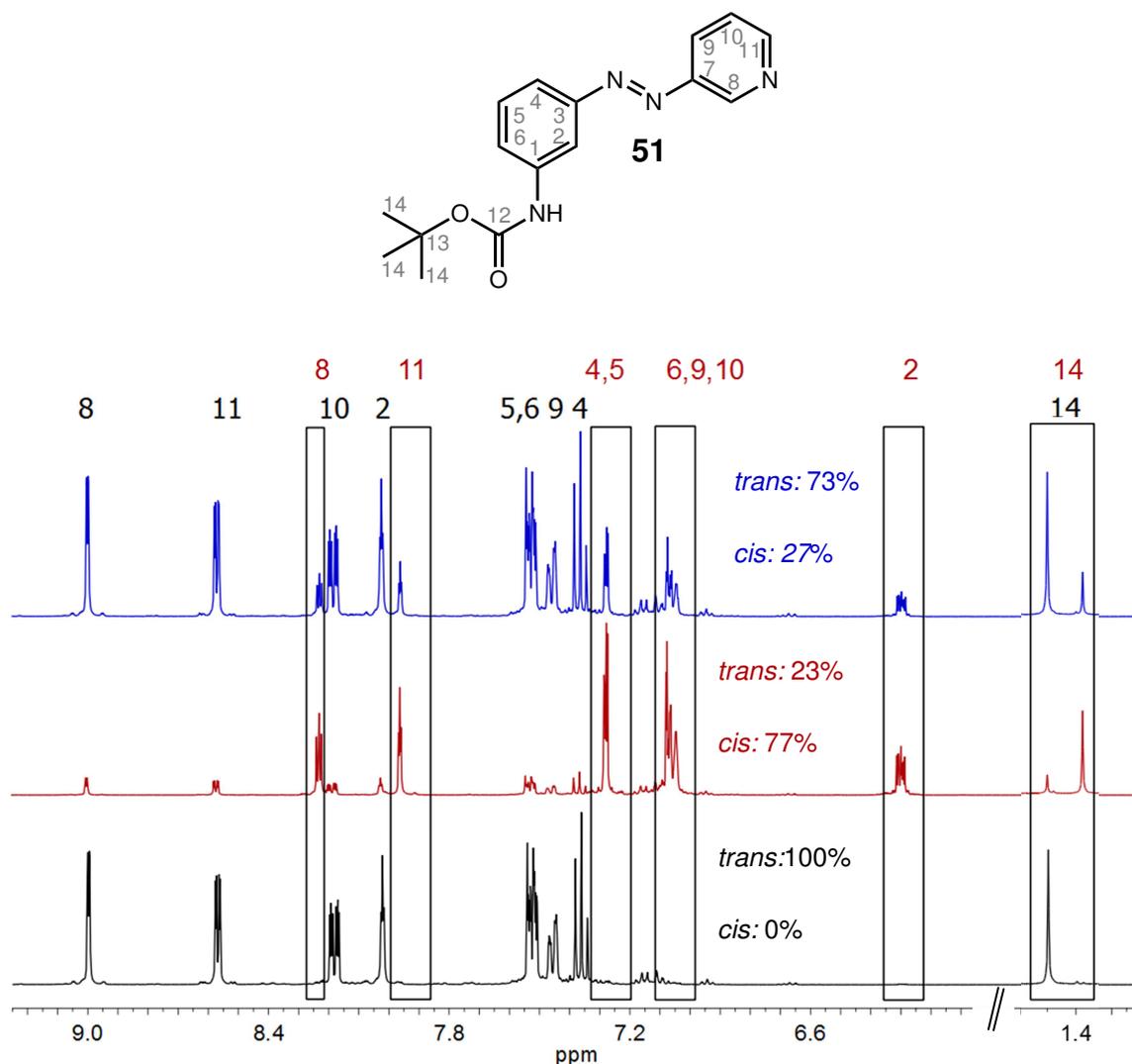


Abb. 5.3.3: ^1H -NMR-Spektren von 3-(3-Pyridylazo)-*tert*-butylphenylcarbamat (**58**), aufgenommen in Methanol- d_4 ; unten) schwarzes Spektrum unbelichtet, mitte) rotes Spektrum belichtet mit 365 nm, oben) blaues Spektrum belichtet mit 440 nm. Schwarze Zahlen: Zuordnung der *trans*-Spezies, rote Zahlen: Zuordnung der *cis*-Spezies.

In Abb. 5.3.3 sind die ^1H -NMR-Spektren für 3-(3-Pyridylazo)-*tert*-butylphenylcarbamat (**58**) dargestellt. Auch in diesen Spektren wird sichtbar, dass ein reversibles Schalten vom *trans*- in das *cis*-Isomer möglich ist. Die Verbindung **58** liegt im unbelichteten Spektrum zu 100% in der *trans*-Form vor (schwarzes Spektrum). Wird die Verbindung mit einer Wellenlänge von 365 nm für 60 min belichtet, so wird die *trans*-Spezies zu 77% in die *cis*-Form umgewandelt. Wird nun 60 min mit der Wellenlänge von 440 nm belichtet, geht die *cis*-Form wieder zu 77% in das *trans*-Isomer über.

7 Zusammenfassung und Ausblick zu Teil I

7.1 Zusammenfassung

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, modifizierte photoschaltbare Skorpion-Liganden in Form eines Cyclen-/ Salapo-Ester-Skorpions zur lichtinduzierten Spinschaltung von Übergangsmetallkomplexen darzustellen, welche auf dem LD-CISSS-Effekt (Light-Driven Coordination-Induced Spin State Switching) beruht. Als mögliche Anwendung könnten diese Moleküle als intelligentes schaltbares Kontrastmittel für die Magnetresonanztomographie (MRT) benutzt werden.

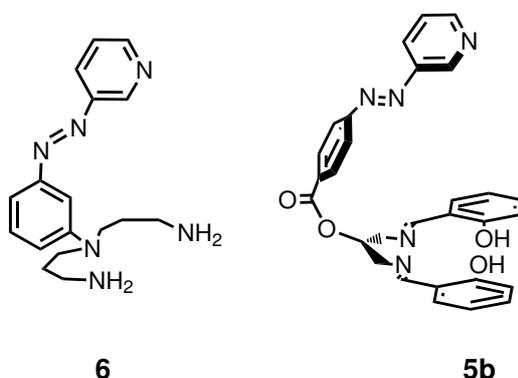


Abb. 7.1.1: Darstellung des Cyclen-Liganden **6** (links) und des Salapo-Ester-Liganden **5b** (rechts).

7.1.1 Cyclen-Ligand 6

Der Cyclen-Ligand **6** konnte nicht erfolgreich dargestellt werden, jedoch konnte für die Vorstufen **50** und **51** mittels UV/Vis- und $^1\text{H-NMR}$ - Spektroskopie reversibles Schalten erfolgreich nachgewiesen werden. Die dritte Synthesestrategie zur Darstellung des Cyclen-Skorpions war am vielversprechendsten; es konnte aber nur der einfach substituierte Cyclen-Ligand **6** erhalten werden. Des Weiteren wurde durch DFT-Rechnungen bestätigt, dass auch in diesem Skorpion-Liganden **6** der unkoordinierte LS-Zustand des *cis*-Isomers weggedreht vom Metallzentrum begünstigt ist.

7.1.2 Salapo-Skorpion 5c

In dieser Arbeit wurden unterschiedliche Synthesestrategien verfolgt, um die folgenden Skorpion-Liganden (**3**, **4a**, **4b**, **5a**, **5b**) erfolgreich darzustellen. Der Salapo-Ester-Ligand **5b** konnte erfolgreich dargestellt und zum Zielkomplex **5c** umgesetzt werden. Die Koordination des Skorpion-Liganden **5b** an dem Precursor **37** und an unterschiedlichen Nickel(II)Salzen wurde an verschiedenen Reaktionsbedingungen untersucht. Als erfolgreich erwies sich die Umsetzung des Salapo-Ester-Liganden **5b** mit Nickel(II)acetat Tetrahydrat zum Nickel(II)-Salapo-Komplex **5c**.

Die Vorstufen von **5b** und der Salapo-Ester-Ligand **5b** selbst wurden auf ihr Schaltverhalten in Lösung mittels UV/Vis- und ¹H-NMR-Spektroskopie untersucht. Bei allen Molekülen konnte ein reversibles photoschaltbares Verhalten festgestellt werden. Durch UV/Vis-spektroskopische Untersuchungen konnte auch im Nickel(II)-Salapo-Komplex **5c** ein reversibles Schalten nachgewiesen werden. Jedoch zeigten Evans-Messungen in unterschiedlichen Lösungsmitteln an diesem Komplex **5c**, dass keine Zunahme der magnetischen Suszeptibilität erfolgt. Durch DFT-Rechnungen wurde deutlich, dass der Komplex **5c** den Magnetismus nicht ändert, da der Schaltarm um 16.28 kcal/mol begünstigt im unkoordinierten Zustand des *cis*-Isomers vorliegt; dieser ist vom Metallzentrum weggedreht. Bei der Pyridintitration am Modellkomplex **38** konnten nur sehr kleine Assoziationskonstanten ($K_{1s} = 1.12 \text{ L/mol}$, $K_2 = 3.70 \text{ L/mol}$) erhalten werden. Die geringen Werte für die Assoziationskonstanten rühren daher, dass zwei Phenolatgruppen im Komplex **38** vorhanden sind und deshalb das Metallzentrum zu elektronenreich ist. Dadurch wird eine Koordination weiterer Liganden erschwert.

7.2 Ausblick: Veränderungen des Ligandendesigns, um das Schaltverhalten des Salapo-Skorpions zu verbessern

In aktuellen Arbeiten soll versucht werden, das Ligandensystem elektronenärmer zu gestalten, um somit eine Erhöhung der Assoziationskonstanten zu erreichen. Dies soll durch Substituenten wie Fluor, Chlor, Brom, Iod oder Nitro-Gruppen erfolgen. Des Weiteren könnte auch der Schaltarm modifiziert werden, z.B. durch eine Methoxygruppe in *para*-Stellung zum Stickstoffatom des Pyridins.^[93] Damit könnte die Schalteffizienz erhöht werden. Eine weitere Idee ist es, einen Freiheitsgrad aus dem Salapo-Skorpion zu entfernen, indem die Estergruppe in eine Ethergruppe überführt wird. Dies würde dazu dienen, dass das System starrer wird und somit eher an das Metallzentrum bindet, wodurch nicht das andere *cis*-Konformer bevorzugt würde. Synthesen zu dem Salapo(ether)-Liganden wurden in dieser Arbeit gezeigt, sie führten allerdings bislang nicht zum gewünschten Liganden (siehe Abschnitt 3.2).

In der Abb. 7.2.1 sind graphisch die verschiedenen Beispiele zur Veränderung des Designs des Salapo-Liganden gezeigt, um eine höhere Schalteffizienz zu erhalten.

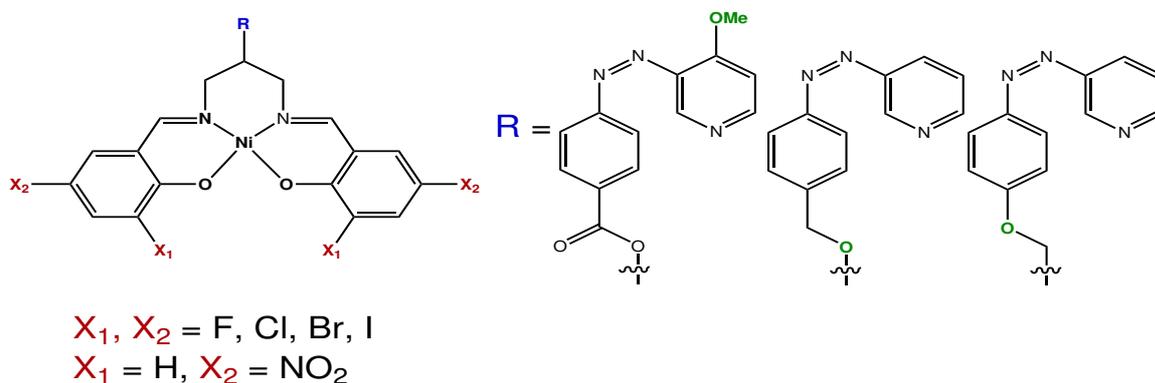


Abb. 7.2.1: Beispiele zur Veränderung des Designs vom Salapo-Skorpion.

In aktuellen Arbeiten von B. Flöser im Arbeitskreis von Prof. Dr. F. Tuczek am Institut für Anorganische Chemie an der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel wurden quantenchemische Rechnungen für neue Salapo-Designs durchgeführt.^[118] Es konnten zwei Strukturen gefunden werden, die eine koordinierte *cis*-Struktur gegenüber der unkoordinierten *cis*-Struktur bevorzugen (s. Abb. 7.2.2). Es handelt sich hierbei um Strukturen, die eine Etherverknüpfung wie der Salapo(ether)-Skorpion **4b** aufweisen, jedoch wurde der Sauerstoff durch Schwefel ausgetauscht. Schwefel besitzt andere Bindungswinkel und begünstigt somit diese Geometrie. Außerdem wurde das Substitutionsmuster des Schaltarms verändert. Der optimierte *meta*-Nickel(II)SalapoetherS (links) weist eine *meta-meta*-Substitution auf. Darüber hinaus wurde der *meta*-Nickel(II)acapoetherS Skorpion gefunden (rechts). In diesem Molekül besteht das Grundgerüst aus acpn. Am Nickel(II)acpnOH-Komplex sind die Assoziationskonstanten ($K_{1s} = 8.51$, $K_2 = 1.16$) größer als beim Vergleichs-Komplex **38**. Dies könnte ein Vorteil gegenüber dem *meta*-Nickel(II)SalapoetherS sein, weil eine Koordination des Pyridins bevorzugt wäre.

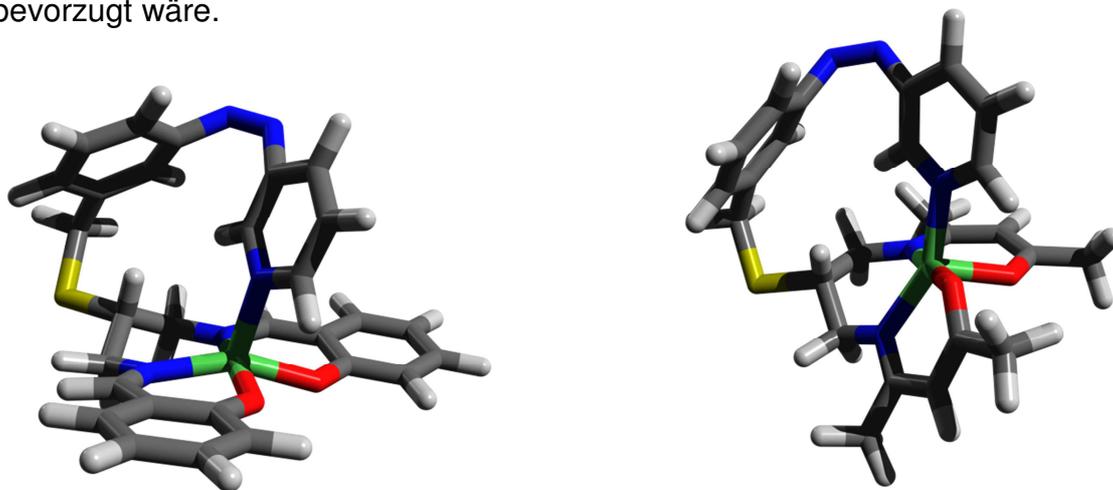


Abb. 7.2.2: Optimierte Strukturen der energetisch günstigsten Skorpione. Links: *meta*-Nickel(II)SalapoetherS, rechts: *meta*-Nickel(II)acapoetherS. Grau: C, weiß: H, rot: O, blau: N, gelb: S, grün: Ni.^[118]

Teil II

**Oberflächenspektroskopische Untersuchungen
von funktionalisierten Eisen-TMTAA Komplexen**

8 Grundlagen Oberflächenmodifizierung

Ein weiteres interessantes Thema der aktuellen Forschung ist die Verankerung von SCO-Verbindungen auf Oberflächen. Die resultierenden Systeme können eine breite Anwendung in der Industrie finden, wenn die SCO-Eigenschaften auf Oberflächen wie z.B. Gold(111), Silber oder Silizium übertragen werden. Die funktionalisierten Oberflächen könnten z.B. als Informationsträger, (Bio)Sensoren und molekulare Maschinen ihren Einsatz finden.^[125] Im kommenden Kapitel werden die selbstanordnenden Monoschichten (SAMs) vorgestellt und einige literaturbekannte Systeme diskutiert.

8.1 Selbstanordnende Monoschichten (SAMs)

Selbstanordnende Monoschichten (SAMs) sind Schichten auf Festkörperoberflächen.^[126] Diese funktionalisierten Oberflächen bilden sich durch Adsorption von oberflächenaktiven Substanzen. Die verwendeten Moleküle ordnen sich über intermolekulare, nichtkovalente Wechselwirkungen spontan und bilden monomolekulare Filme aus. Die Eigenschaften von SAMs werden durch die Funktion der adsorbierten Moleküle beeinflusst. Dadurch bieten diese Filme vielfältige Anwendungsmöglichkeiten. Zum einen kann die Monoschicht auf der Oberfläche als physikalische oder elektrostatische Barriere dienen und zum anderen als elektrisch isolierende Funktion verwendet werden oder vor Korrosion schützen.^[127]

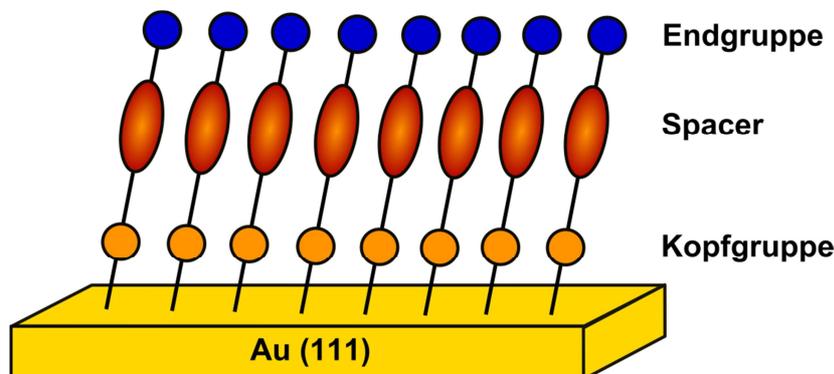


Abb. 8.1.1. Schematischer Aufbau eines SAMs.

In Abb. 8.1.1 wird schematisch die Darstellung der selbstanordnenden Monoschicht vorgestellt. Allgemein bestehen SAMs aus drei Einheiten: der Kopfgruppe, dem Spacer und der Endgruppe.

Um gezielt Moleküle auf Oberflächen zu verankern, werden diese mit der sogenannten **Kopfgruppe** funktionalisiert. Diese Gruppe wird auf die jeweiligen Substrate abgestimmt. Das am häufigstes verwendete Substrat ist Gold(111),^[128-132] aber auch Silber^[129, 133], Platin^[134], Palladium^[135, 136], Kupfer^[129] oder Silizium können als Substrate dienen.^[137] In der leichten Funktionalisierung, chemischen Inertheit und der Bildung wohldefinierter Oberfläche liegen die Vorteile von Gold(111). Als Kopfgruppe werden bei Goldsubstraten häufig Thiole verwendet. Jedoch kann eine Verankerung auch mit Disulfid, Cyano-Einheiten, Pyridin^[138] oder Isonitrilen^[139] erreicht werden.^[140, 141] Als **Spacer** wird das Rückgrat der Verbindung bezeichnet. Dieses kann eine Alkylkette oder ein Aromat sein. Van-der-Waals-Kräfte zwischen längeren Alkylketten (mehr als 10 Kohlenstoffatome) bzw. π - π -Wechselwirkungen zwischen aromatischen Ringsystemen sowie Wasserstoffbrückenbindungen führen zu einer hohen inneren Ordnung und darüber hinaus zu einer Stabilisierung der monomolekularen Filme. Die **Endgruppe** bestimmt die chemischen, elektronischen und physikalischen Eigenschaften der Oberfläche. Als funktionelle Endgruppen können z.B. Hydroxy-, Carboxy-, Amino-, Cyano-, Thiole- oder Thiocyanatgruppen dienen.^[127]

Eine weitere Methode SAMs zu funktionalisieren, ist die Fixierung weiterer funktioneller Gruppen, z.B. metallorganische Komplexe^[142] oder photoschaltbare Liganden.^[143-146]

Selbstanordnende Monoschichten können im Ultrahochvakuum oder aus Lösung hergestellt werden. In Lösung gibt es unterschiedliche Methoden um einen monomolekularen Film auf der Oberfläche zu deponieren, zum einen die Physisorption (direkte Deposition), zum anderen direktes grafting oder post-grafting.^[142] Diese unterschiedlichen Depositionsmethoden sind in Abb. 8.1.2 gezeigt. Bei der Physisorption (s. Abb. 8.1.2 a) wird die aufzubringende Verbindung direkt aus der Lösung auf dem Substrat deponiert. Beim direkten grafting (b) wird das Molekül über einen Linker (hier 4-Pyridinthiol) auf dem

Substrat positioniert. In Abb. 8.1.2 (c) ist die post-grafting-Methode dargestellt, hier wird zunächst das Molekül über eine Physisorption auf das Substrat direkt deponiert und danach erfolgt die Einbringung von unterschiedlichen Einheiten wie z. B. NCS, CN oder CO die als Markergruppe dienen.

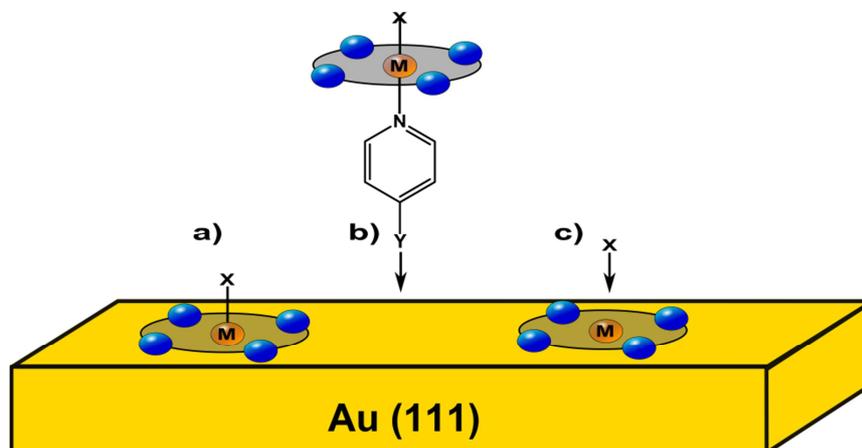


Abb. 8.1.2: Schematische Darstellung der unterschiedlichen Depositionsmethoden.

8.1.1 Literaturbekannte SCO-Komplexe auf Oberflächen

Es sind erst wenige Beispiele für SCO-Komplexe auf Goldoberflächen bekannt. Die erste SCO-Verbindung die auf einer Oberfläche deponiert wurde, sind Verbindungen des Hoffmann-Clathrat-Typs.^[147] Jedoch bilden diese keine Monolagen, sondern SCO-Polymere. Auch Langmuir-Blodgett-Filme bilden SCO-Polymere auf Goldoberflächen; die Fe(II)Komplexe enthalten dabei meistens 2,2-Bipyridin- oder Triazoliganden, jedoch sind diese nicht kovalent an die Oberfläche gebunden.^[148]

GOPAKUMAR *et al.* konnte anhand des Systems $[\text{Fe}(\text{bpz})_2(\text{phen})]$ ein elektroneninduziertes, reversibles Schalten einzelner Moleküle auf einer Goldoberfläche mittels Rastertunnelmikroskopie (STM) erreichen.^[149, 150] Die $[\text{Fe}(\text{bpz})_2(\text{phen})]$ Komplexe liegen in der ersten Monolage dissoziiert vor, d.h. als vierfach koordinierter $[\text{Fe}(\text{bpz})_2]$ -Komplex und Phenantrolin Moleküle. In der zweiten Monolage liegen die Komplexe intakt und in geordneten Monolagen vor.

Im Jahre 2013 präsentierte JACOB *et al.* die Systeme $[\text{Fe}(\text{salten})(\text{pyS})]_2(\text{BPh}_4)_2$ und $[\text{Fe}(\text{thiotolylsalten})(\text{NCS})]_2$.^[142] Von diesen Systemen wurden SAMs aus

homogener Lösung auf einer Gold(111)-Oberfläche abgeschieden und mittels Infrarot Reflektions Absorptions Spektroskopie (IRRAS), Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) und Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie (NEXAFS) untersucht. Durch diese spektroskopischen Methoden wurde gezeigt, wie die Systeme auf dem Substrat binden. Die Komplexe sind kovalent über die Thiolate der Disulfidgruppe gebunden, bei dem $[\text{Fe}(\text{salten})(\text{pyS})]_2(\text{BPh}_4)_2$ System dekoordiniert der Salten-Ligand, und ein Phenolatarm bindet an das Goldsubstrat. Das System $[\text{Fe}(\text{salten})(\text{pyS})]_2(\text{BPh}_4)_2$ wurde weiterhin auch durch Elektrospray-Ionisation (ESI) auf eine Gold(111)-Oberfläche gebracht und mittels STM untersucht. KARAN *et al.* zeigte ein kontrolliertes und reversibles Schalten in einem dinuclearen Komplex, welches durch einen Bailar twist in die entsprechenden Isomere ineinander überführt werden kann.^[151]

Ein weiteres Vorhaben ist es, photoschaltbare Moleküle in geordneten Lagen auf die Oberfläche zu binden. Dieses wird durch das sogenannte Plattformkonzept von KUBITSCHKE *et al.* verwirklicht.^[152] Als Plattform wird ein Triazatriangulenium-Derivat (TATA) verwendet. An dieser ist eine Ethinyleinheit, die als drehbarer Spacer verwendet wird, angebracht; als photoschaltbare Einheit werden hauptsächlich Azobenzole verwendet.^[153] Der Abstand der Plattformen zueinander auf dem Substrat kann durch Modifikation der Länge der Seitenketten eingestellt werden. Die monomolekularen Filme dieser TATA-Plattformen und deren funktionalisierten Derivate bilden homogene geordnete Monolagen auf Gold(111)-Oberflächen aus. Durch das Plattformkonzept können die photoschaltbaren Azobenzolverbindungen in die verschiedenen Isomere überführt werden, da die TATA-Plattformen ausreichend Abstand voneinander erhalten.^[154] Thiolbasierte Azobenzoleinheiten, die direkt an die Oberfläche gebunden sind, können aufgrund sterischer Hinderungen nicht in ihre Isomere überführt werden.^[155] Der Schaltprozess der Azo-TATA-Systeme konnte mittels Oberflächenplasmonenresonanz-Spektroskopie (SPR), Cyclovoltammetrie (CV) und Infrarot Reflektions Absorptions Spektroskopie (IRRAS) nachgewiesen werden.^[125, 156]

9 Aufgabenstellung

9.1 Oberflächenmodifizierung mit dem System TMTAA

In dieser Arbeit sollte der vierzählige macrocyclische Ligand 5,7,12,14-Tetramethyl-2,3,9,10-benzo₂-14-hexaenato(2)N₄ (**56**) (TMTAA) auf Oberflächen deponiert werden. Der vierzählige macrocyclische TMTAA-Ligand (**56**) besitzt vier Stickstoffatome in einer Ebene. Zwischen den 1,3-Diiminato-Resten befinden sich zwei konjugierte Systeme von Doppelbindungen. Die Komplexe des TMTAA-Moleküls sind nicht kovalent über eine „Kopfgruppe“ an die Oberfläche gebunden, sondern adsorbieren über Physisorption an das Substrat. Die TMTAA-Systeme besitzen eine nichtplanare Struktur; dies ist auf die sterischen Wechselwirkungen der Methylgruppen mit den Aromaten zurückzuführen. Die so erhaltene Struktur wird als „Sattelform“ bezeichnet. Das Metallatom liegt nicht in einer Ebene mit den vier Stickstoffatomen des TMTAA-Moleküls, da sie nur eine Ringgröße von 14 Atomen besitzt und somit die Größe des Durchmessers des Ringes kleiner ist.^[157] Durch diese Eigenschaften stellen die TMTAA-Komplexe gute Systeme für die Oberflächenfixierung dar. Die Komplexe werden durch ihre Sattelform nicht planar auf der Oberfläche liegen und können somit unter Umständen ihre elektronischen Eigenschaften beibehalten, da die Metallionen keinen direkten Kontakt zur Goldoberfläche besitzen.

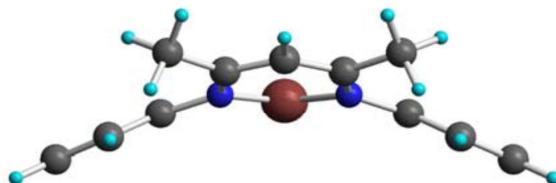


Abb. 9.1.1: Schematische Darstellung des TMTAA-Systems. Hellblau: H, grau: C, blau: N, rot: Fe.

Der [Ni^{II}(TMTAA)]-Komplex (**55**) wurde 2010 von GOPAKUMAR *et al.* mittels STM auf Gold(111) untersucht. Dieser Komplex **55** weist chirale Trimere auf; bei

größerer Bedeckung der Oberfläche bilden sie sich zu größeren Einheiten aus^[158]. In Abschnitt 11.3 sind die STM-Bilder des $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{TMTAA})]$ -Komplexes (**55**) gezeigt.

In dieser Arbeit sollten TMTAA-Komplexe hergestellt werden und mit unterschiedlichen anionischen oder neutralen Liganden funktionalisiert werden. Als Zentralatome sollten neben Nickel (II) ebenso Eisen (II) und Eisen (III) verwendet werden. Die hergestellten Komplexe sollten auf Gold(111) gebracht werden und mittels STM und IRRA-Spektroskopie untersucht werden. Als funktionelle Markergruppen sollten CO, SCN und CN an den $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{TMTAA})]$ -Komplex (**57**) mittels der post-grafting-Methode koordiniert werden. Dazu sollten auch die entsprechenden Eisen(II)-Komplexe hergestellt werden, um die erhaltenen IRRA-Spektren miteinander vergleichen zu können. Zudem sollten photoschaltbare neutrale Liganden mit funktionalisierten Markergruppen synthetisiert werden, die dann an den $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{TMTAA})\text{Cl}]$ -Komplex (**61**) über die Pyridineinheit koordiniert werden sollten, um wie bei dem Plattform-Konzept^[125] das reversible Schalten auf Oberflächen mittels IRRA-Spektroskopie untersuchen zu können.

10 Synthesestrategien des TMTAA-Moleküls und dessen Komplexe

10.1 Syntheseweg zur Darstellung des $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{TMTAA})]$ -Komplexes (55)

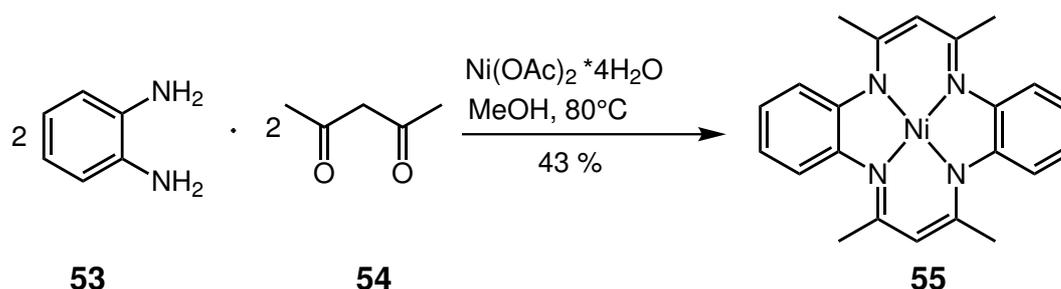


Abb. 10.1.1: Syntheschema zur Darstellung des $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{TMTAA})]$ -Komplexes (55).

Um den freien 5,7,12,14-Tetramethyl-2,3,9,10-benzo₂-14-hexaenen-Liganden (55), kurz TMTAA (56), herzustellen, muss zunächst der Nickel(II)TMTAA-Komplex (55) durch eine Metall-Templatsynthese synthetisiert werden. Als Edukte werden *o*-Phenyldiamin (53), Acetylaceton (54) und Nickel(II)acetat-Tetrahydrat verwendet. Die Synthese wird nach GOEDKEN *et al.*^[159] durchgeführt, das Nickel(II)ion dient in dieser Synthese als steuerndes Metallion.

10.2 Syntheseweg zur Darstellung des metallfreien TMTAA-Liganden (56)

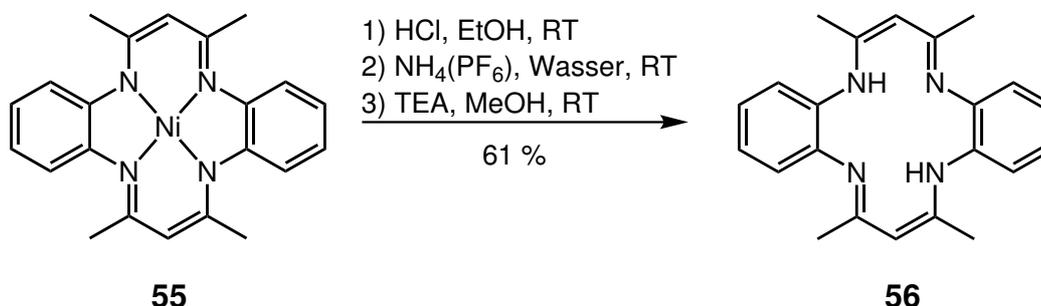


Abb. 10.2.1: Syntheschema zur Darstellung des metallfreien TMTAA-Liganden.

Der metallfreie TMTAA-Ligand (**56**) wird in drei Schritten durch Demetallisierung von **55** erhalten. Im ersten Schritt wird der Ligand durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff als Tetrachloridoniccolat(II)Salz isoliert. Danach wird der Ligand als Hexafluorophosphatsalz ausgefällt. Anschließend erfolgt die Neutralisation mit Triethylamin.^[160]

10.3 Syntheseweg zur Darstellung des [Fe^{II}(TMTAA)]-Komplexes (57)

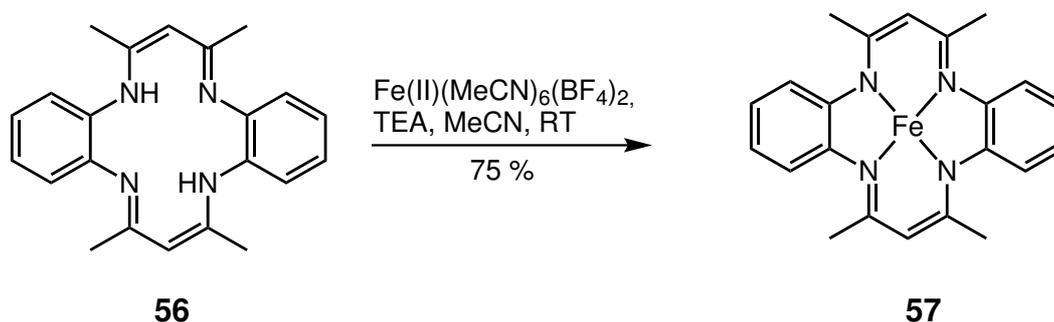


Abb. 10.3.1: Syntheschema zur Darstellung des [Fe^{II}(TMTAA)]-Komplexes.

Der Eisen(II)TMTAA-Komplex (**57**) wird erhalten, indem man den metallfreien TMTAA-Liganden (**56**) mit Eisen(II)-Hexakisacetonitril-di-tetrafluoroborat in heißem

Acetonitril zu einer heißen Lösung vom TMTAA-Liganden (**56**) in Acetonitril und Triethylamin gibt.

10.4 Darstellung von $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{TMTAA})]$ -Komplexen (**57**) mit unterschiedlichen Liganden

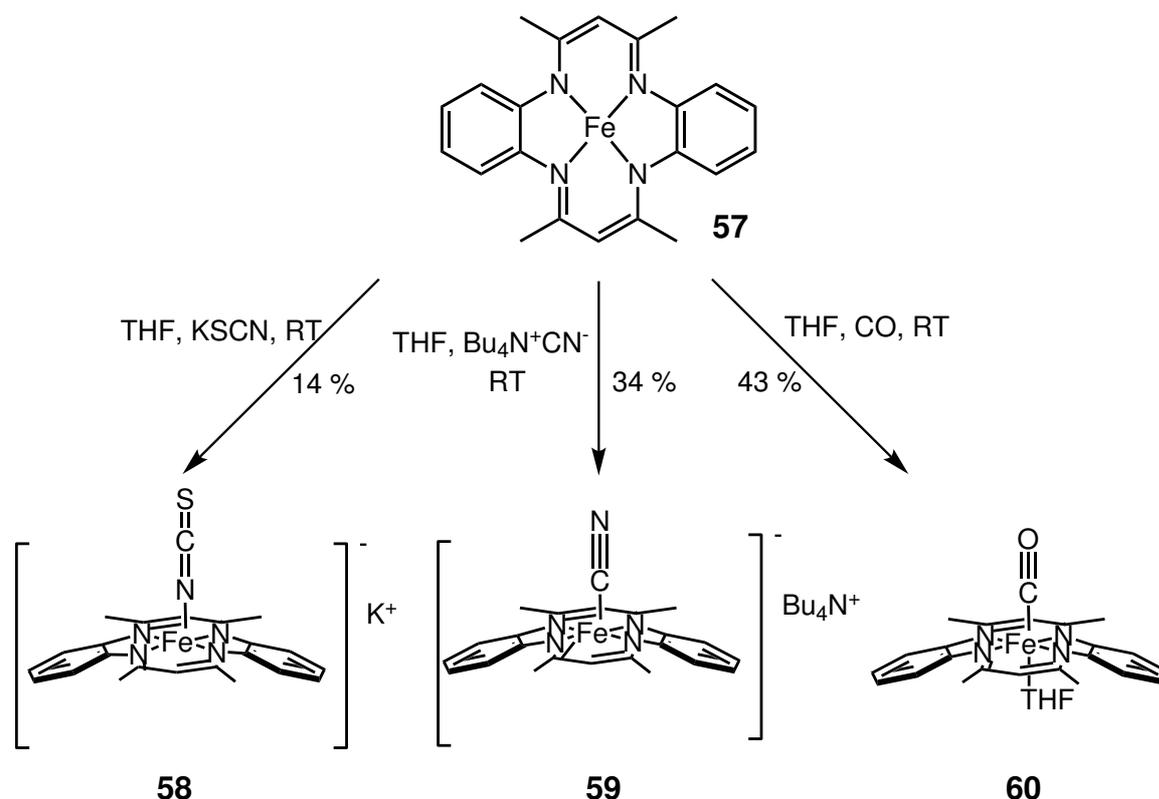


Abb. 10.4.1: Syntheschema zur Darstellung von Eisen(II)TMTAA-Komplexen mit unterschiedlichen Markergruppen für die Untersuchung auf Gold(111) mittels IRRA-Spektroskopie.

In Abb. 10.4.1 sind Eisen(II)TMTAA-Komplexe mit unterschiedlichen Liganden gezeigt. Es wurden folgende Liganden verwendet: Isothiocyanat, Cyanid und Kohlenmonoxid. Alle synthetisierten Komplexe wurden auf eine Gold(111)-Oberfläche aufgebracht, um sie mittels IRRA-Spektroskopie zu untersuchen. Die Ergebnisse und deren Diskussion sind in Kapitel 11.2 gezeigt. Der $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{TMTAA})(\text{CO})]$ -Komplex (**60**) wurde auch mittels Rastertunnelmikroskopie (STM) untersucht; siehe hierzu Kapitel 11.3.

10.5 Synthese des $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{TMTAA})\text{Cl}]$ Komplexes (**61**)

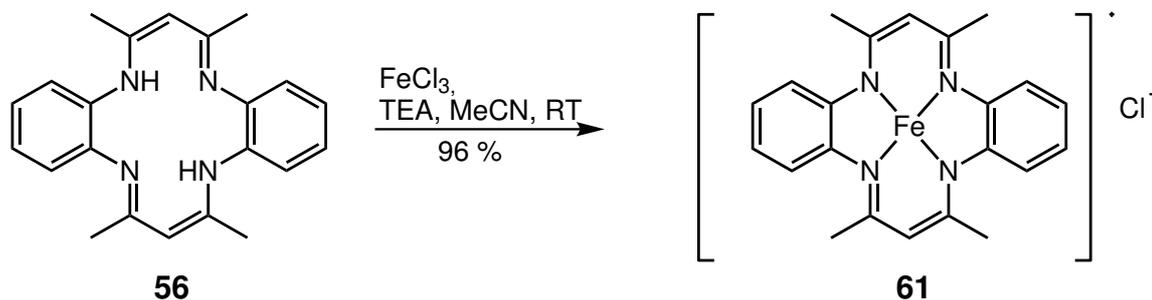


Abb. 10.5.1: Syntheschema zur Darstellung des $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{TMTAA})\text{Cl}]$ -Komplexes (**61**).

Der Eisen(III)TMTAA-Chlorido-Komplex (**61**) wird analog zum Eisen(II)TMTAA-Komplex (**56**) dargestellt. In dieser Synthese wird jedoch wasserfreies Eisen(III)chlorid als Präkursor verwendet.

10.6 Schema der photoisomerisierbaren Liganden für den $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{TMTAA})\text{Cl}]$ -Komplex (**61**)

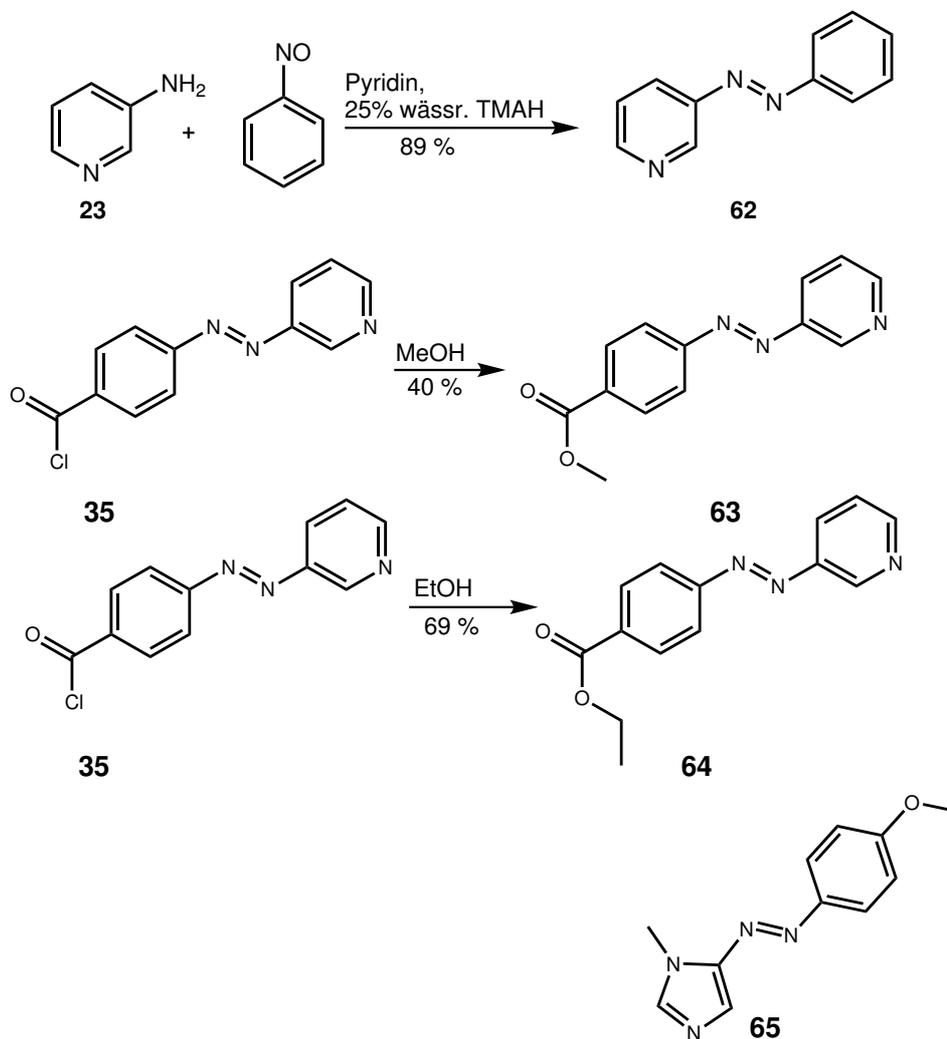


Abb. 10.6.1: Syntheschema der photoisomerisierbaren Liganden **62-65**.

Der photoisomerisierbare Ligand 3-Phenylazopyridin (**62**) wurde hergestellt, indem im basischen Milieu 3-Aminopyridin (**23**) mit Nitrosobenzol umgesetzt wurde. Aus der Vorstufe 4-(3-Pyridylazo)benzoylchlorid (**35**) konnte durch Umsetzung in Ethanol bzw. Methanol die entsprechenden Ester: 4-(3-Pyridylazo)benzoesäuremethylester (**63**) und 4-(3-Pyridylazo)benzoesäureethylester (**64**) erhalten werden. Die Verbindung **65** 1-Methyl-5-(4'-methoxyphenylazo)imidazol wurde von Dr. Thore Wendler aus dem Arbeitskreis HERGES am Otto-Diels-Institut für Organische Chemie der Christian-Albrechts-Universität zur Verfügung gestellt.^[161]

10.7 Synthesestrategie von $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{TMTAA})\text{Cl}]$ (**61**) mit unterschiedlichen photoisomerisierbaren Liganden

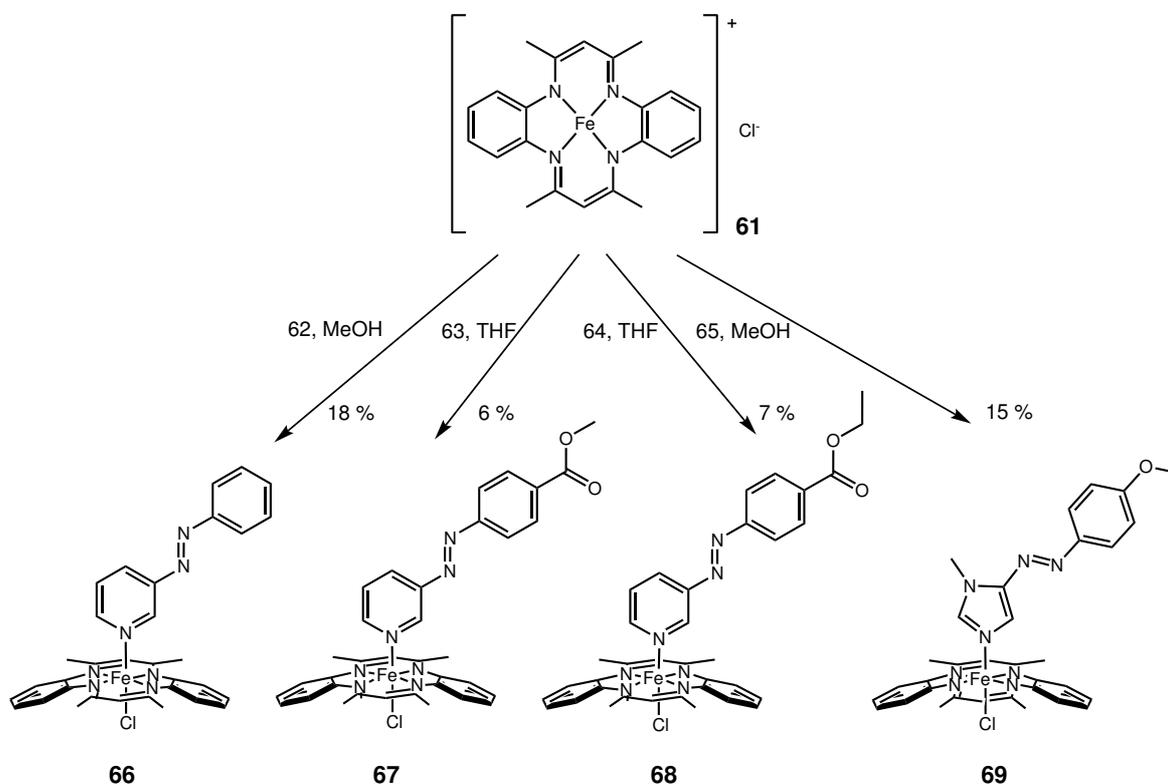


Abb. 10.7.1: Syntheschema zur Darstellung von $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{TMTAA})\text{Cl}]$ -Komplexen **62** - **65** mit photoisomerisierbaren Liganden. Unterschiedliche Markergruppen wurden verwendet, um das Schalten mittels IRRA-Spektroskopie auf einer Gold(111)-Oberfläche verfolgen zu können.

In dem Syntheschema, welches in Abb. 10.7.1 gezeigt ist, wurden an den $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{TMTAA})\text{Cl}]$ -Komplex (**61**) photoisomerisierbare Einheiten mit unterschiedlichen Markergruppen koordiniert. Mit diesen Komplexen sollten SAMs auf einer Gold(111)-Oberfläche hergestellt werden, welche mittels der IRRA-Spektroskopie untersucht werden sollten. Aufgrund der charakteristischen Schwingungen der unterschiedlichen Markergruppen der photoisomerisierbaren Einheiten erhofft man sich, das Schalten auf einer Gold(111)-Oberfläche mittels IRRA-Spektroskopie besser verfolgen zu können. Als photoisomerisierbare Einheiten wurden 3-Phenylazopyridin (**62**), 4-(3-Pyridylazo)benzoesäuremethylester (**63**), 4-(3-Pyridylazo)benzoesäureethylester (**64**) und 1-Methyl-5-(4'-methoxyphenylazo)-imidazol (**65**)^[161] verwendet. Die Ergebnisse sind in Abschnitt 11.1 dargestellt.

11 Ergebnisse und Diskussion von [Fe(II)TMTAA] und [Fe(III)(TMTAA)Cl]

11.1 [Fe^{III}(TMTAA)Cl] (61) und Derivate

Im folgenden Kapitel sind die Ergebnisse zu [Fe^{III}(TMTAA)Cl] (**61**) zusammengefasst. Es wurden UV/Vis-spektroskopische Untersuchungen an unkoordinierten schaltbaren Liganden und an [Fe^{III}(TMTAA)Cl] (**61**) mit den entsprechenden koordinierten schaltbaren Liganden durchgeführt. Die an [Fe^{III}(TMTAA)Cl] (**61**) koordinierten, schaltbaren Liganden wurden auf eine Gold(111)-Oberfläche gebracht. Hierfür wurde ein Goldsubstrat für zwei Tage in einer 0.5 mmol Lösung der jeweiligen Verbindung in Ethanol eingelegt. Diese Goldsubstrate wurden daraufhin mit Ethanol gewaschen und in einem Stickstoffstrom getrocknet. Die erhaltenen Substrate konnten dann mittels IRRA-Spektroskopie untersucht werden.

11.1.1 UV/Vis- und IRRA-spektroskopische Untersuchungen von unkoordinierten schaltbaren Liganden mit unterschiedlichen Markergruppen und koordinierten schaltbaren Liganden an [Fe^{III}(TMTAA)Cl] (61)

11.1.1.1 UV/Vis- und IRRA-spektroskopische Untersuchungen von 3-Phenylazopyridin (62) und [Fe^{III}(TMTAA)Cl(3-Phenylazopyridin)] (66)

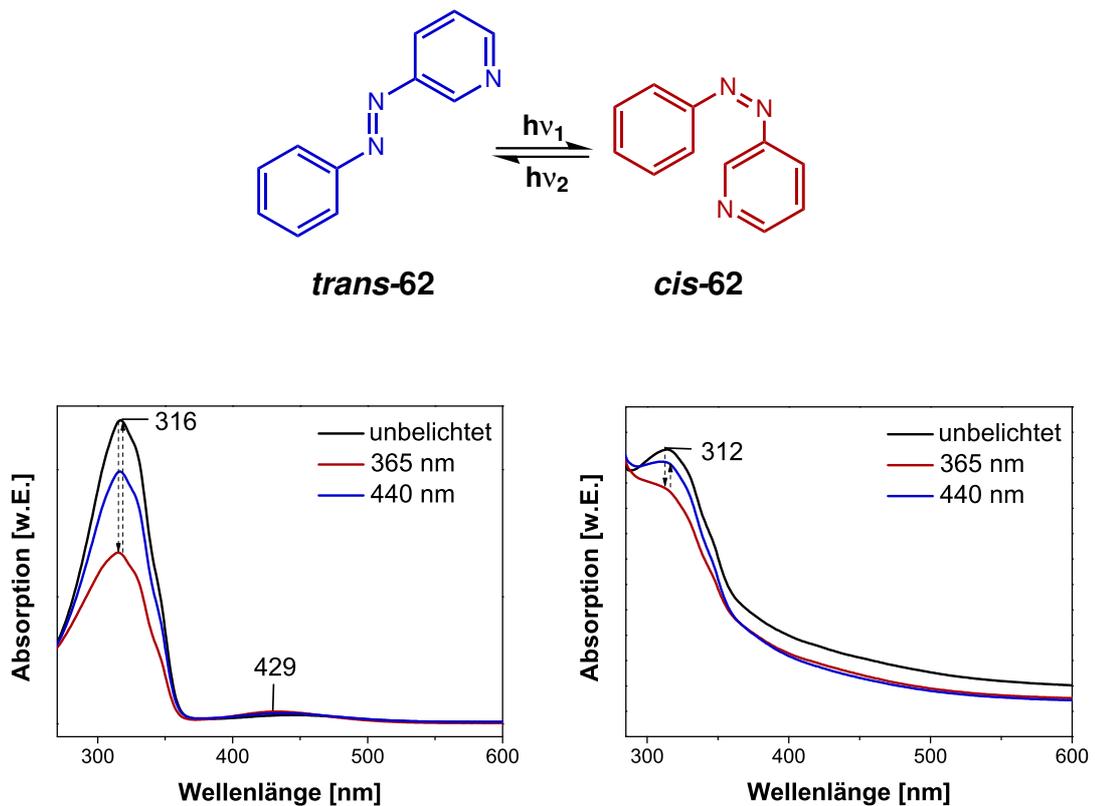


Abb. 11.1.1: UV/Vis-Spektren von 3-Phenylazopyridin (62) (links) und [Fe^{III}(TMTAA)Cl(3-Phenylazopyridin)] (66) (rechts) aufgenommen in Methanol.

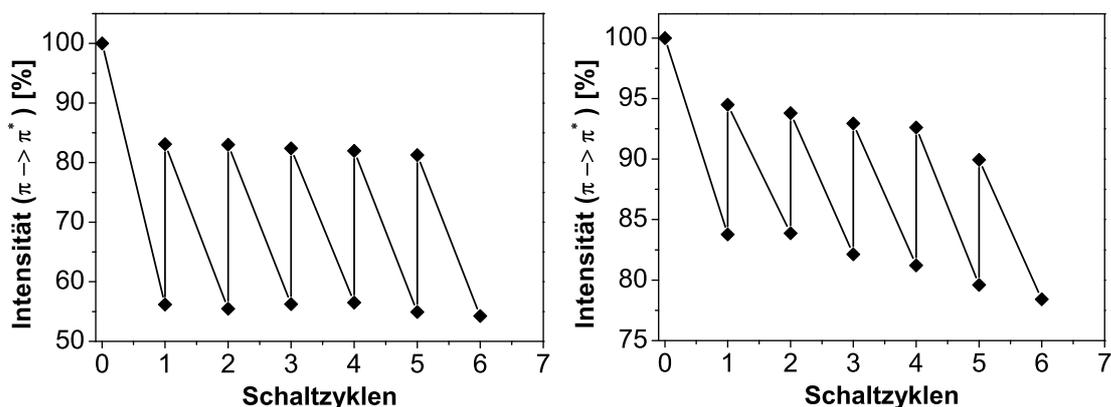


Abb. 11.1.2: Schaltzyklen von 3-Phenylazopyridin (**62**) (links) und [Fe^{III}(TMTAA)Cl(3-Phenylazopyridin)] (**66**) (rechts) aufgenommen in Methanol.

In der Abb. 11.1.1 sind die UV/Vis-Spektren von 3-Phenylazopyridin (**62**) (links) und [Fe^{III}(TMTAA)Cl(3-Phenylazopyridin)] (**66**) (rechts) gezeigt. Die UV/Vis-Spektren wurden in Methanol aufgenommen. Bei der Belichtung mit 365 nm für 30 min ist in beiden Spektren eine Abnahme des $\pi \rightarrow \pi^*$ -Überganges zu erkennen. Im Falle des unkoordinierten 3-Phenylazopyridin-Liganden (**62**) liegt der $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang bei 316 nm und der $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang bei 429 nm. Es ist ein reversibles Schalten über mehrere Zyklen möglich (s. Abb. 11.1.2 links). Bei [Fe^{III}(TMTAA)Cl(3-Phenylazopyridin)] (**66**) ist der $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang bei 312 nm. Reversibles Schalten ist möglich, jedoch ist es im koordinierten Liganden nicht sehr erfolgreich. Des Weiteren nimmt die Schalteffizienz kontinuierlich ab (s. Abb. 11.1.2 rechts).

In Abb. 11.1.3 ist das berechnete Infrarotspektrum, das Feststoff-Infrarotspektrum und das IRRA-Spektrum von [Fe^{III}(TMTAA)Cl(3-Phenylazopyridin)] (**66**) im Vergleich gezeigt. In Tab. 11.1.1 sind die wichtigsten Schwingungen dargestellt.

Es wurde erstmals versucht, das Schalten dieser Verbindung mittels IRRA-Spektroskopie zu verfolgen. Jedoch besitzt 3-Phenylazopyridin (**62**) keine signifikante Schwingung, die im IRRAS-Belichtungs-Experiment verfolgt werden konnte. Infolgedessen wurden schaltbare Liganden mit geeigneten Markergruppen verwendet, um eine Abnahme der entsprechenden Bande besser erkennen zu können. Diese werden in den folgenden Kapiteln vorgestellt.

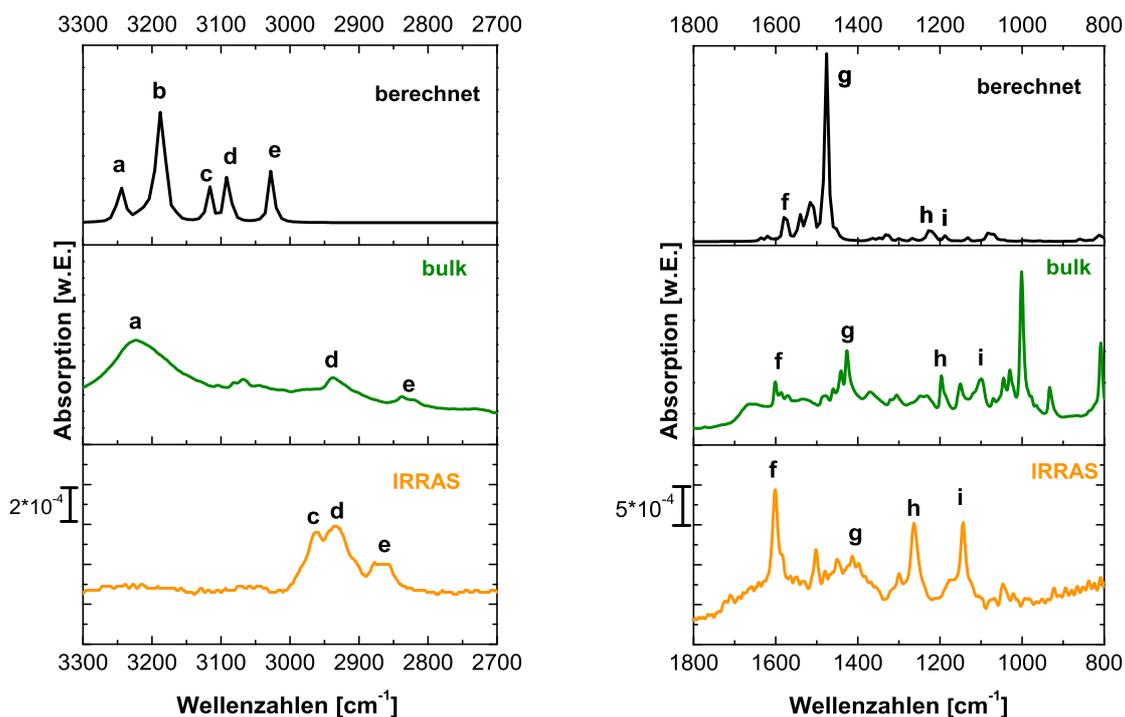


Abb. 11.1.3: Spektren von *trans*-[Fe^{III}(TMTAA)Cl(3-Phenylazopyridin)] (**66**) (3330-2700 cm⁻¹, links), (1800-800 cm⁻¹, rechts). Schwarz: berechnetes IR-Spektrum, grün: IR-Spektrum im Feststoff, orange: IRRAS-Spektrum auf Gold(111).

In der gezeigten Abb. 11.1.3 ist das berechnete IR-Spektrum (schwarz), das Feststoff-IR-Spektrum (grün) und das IRRAS-Spektrum (orange) von [Fe^{III}(TMTAA)Cl(3-Phenylazopyridin)] (**66**) links im Bereich von 3300 bis 2700 cm⁻¹ dargestellt. Die Banden mit den Bezeichnungen a, b im berechneten IR-Spektrum (schwarz) und im grünen Spektrum (Bulk) können den aromatischen CH-Schwingungen zugeordnet werden. Die Banden mit den Bezeichnungen c, d und e sind die symmetrische und asymmetrische Valenzschwingung der aliphatischen CH₃-Gruppen. In der rechten Grafik ist der Bereich von 1800 bis 800 cm⁻¹ dargestellt. Die Bande f wird der C=C-N-Streckschwingung zugeordnet. Die Banden g, h und i sind aromatische Biegeschwingungen.

Tab. 11.1.1: Vergleich der wichtigsten Infrarotschwingungen von [Fe^{III}(TMTAA)Cl(3-Phenylazopyridin)] (66).

Nr.	Mode	Berechnet $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$	Bulk $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$	IRRAS $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$	Zuordnung	TDM
a	209, 208	3241	3222	-	arom. CH- Streckschwingung	
b	202, 201	3188	-	-	arom. CH- Streckschwingung	/
c	194- 191	3117	-	2965	asym. CH ₃ - Streckschwingung	
d	190- 187	3090	2940	2930	asym. CH ₃ - Streckschwingung	⊥
e	186- 183	3026	2840	2870	sym. CH ₃ - Streckschwingung	
f	173	1577	1603	1598	sym. C=C-N- Streckschwingung	⊥
g	154	1471	1420	1410	-N=N- Streckschwingung arom. CH- Biegeschwingung	
h	131	1223	~1190	1260	arom. CH- Biegeschwingung	/
i	125	1186	~1105	1140	arom. CH- Biegeschwingung -CN- Streckschwingung	/

11.1.1.2 UV/Vis- und IRRA-spektroskopische Untersuchungen von 4-(3-Pyridylazo)benzoesäuremethylester (63) und [Fe^{III}(TMTAA)Cl(4-(3-Pyridylazo)benzoesäuremethylester)] (67)

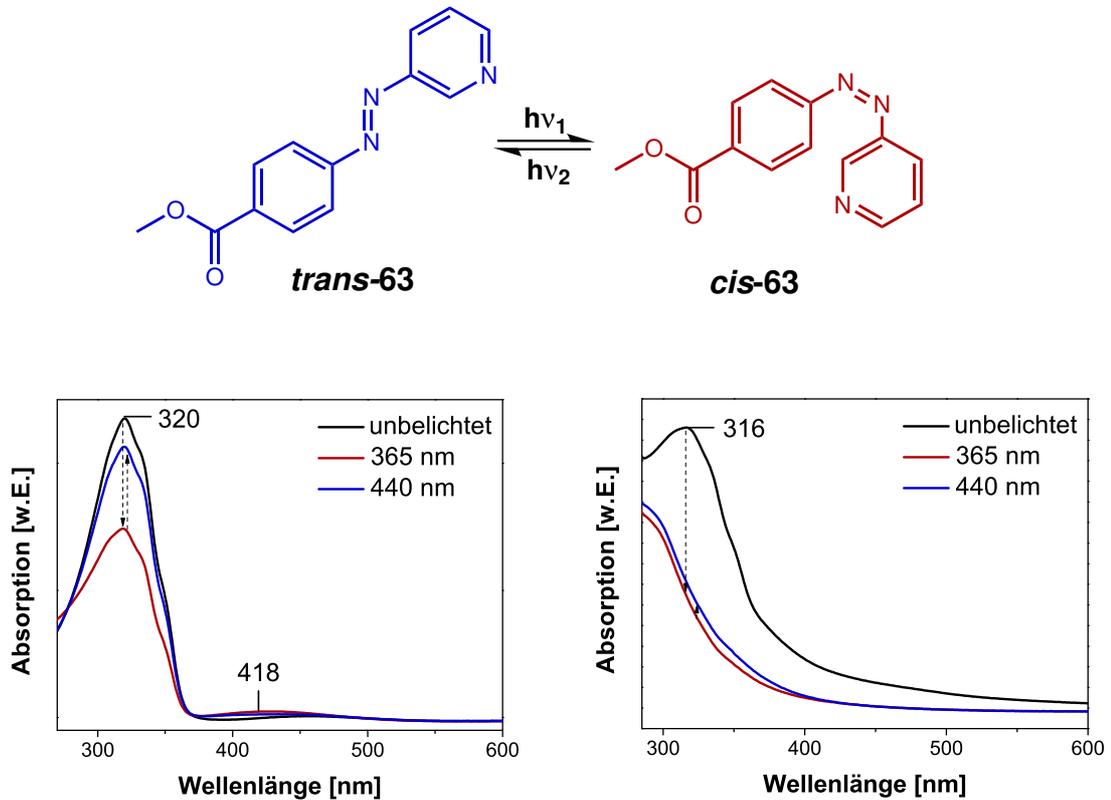


Abb. 11.1.4: UV/Vis-Spektren von 4-(3-Pyridylazo)benzoesäuremethylester (63) (links) und [Fe^{III}(TMTAA)Cl(4-(3-Pyridylazo)benzoesäuremethylester)] (67) (rechts) aufgenommen in Methanol.

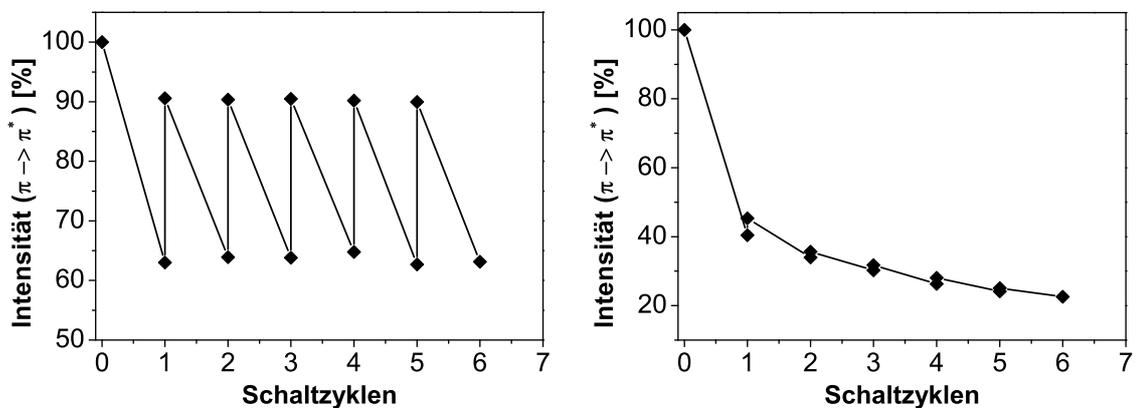


Abb. 11.1.5: Schaltzyklen von 4-(3-Pyridylazo)benzoesäuremethylester (63) (links) und [Fe^{III}(TMTAA)Cl(4-(3-Pyridylazo)benzoesäuremethylester)] (67) (rechts) aufgenommen in Methanol.

In der Abb. 11.1.4 sind die UV/Vis-Spektren von 4-(3-Pyridylazo)benzoesäuremethylester (**63**) (links) und [Fe^{III}(TMTAA)Cl(4-(3-Pyridylazo)benzoesäuremethylester)] (**67**) (rechts) gezeigt. Die UV/Vis-Spektren wurden in Methanol aufgenommen. Bei der Belichtung mit 365 nm für 30 min ist in beiden Spektren eine Abnahme des $\pi \rightarrow \pi^*$ -Überganges zu erkennen. Im Falle des unkoordinierten 4-(3-Pyridylazo)benzoesäuremethylester-Liganden (**63**) liegt der $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang bei 320 nm und der $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang bei 418 nm. Es ist ein reversibles Schalten über mehrere Zyklen möglich (s. Abb. 11.1.5 links). Bei [Fe^{III}(TMTAA)Cl(4-(3-Pyridylazo)benzoesäuremethylester)] (**67**) ist der $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang bei 316 nm. Reversibles Schalten lässt sich erkennen, jedoch ist es im koordinierten Liganden nicht äußerst effizient. Die Rückisomerisierung in das *trans*-Isomer via Belichtung mit Licht einer Wellenlänge von 440 nm ist minimal. Ein reversibles Schalten ist möglich, jedoch nimmt die Schalteffizienz kontinuierlich ab (s. Abb. 11.1.5 rechts). Die Verbindung **67** stellt nach UV/Vis-spektroskopischen Untersuchungen keine geeignete Substanz für die Schaltuntersuchungen mittels IRRA-Spektroskopie dar. Vom [Fe^{III}(TMTAA)Cl(4-(3-Pyridylazo)benzoesäuremethylester)]-Komplex (**67**) wurde trotzdem ein SAM auf Gold(111) präpariert und dieser mittels IRRA-Spektroskopie untersucht. In der Abb. 11.1.6 sind die berechneten Spektren, die Feststoff-Infrarotspektren und die IRRA-Spektren von [Fe^{III}(TMTAA)Cl(4-(3-Pyridylazo)benzoesäuremethylester)] (**67**) im Vergleich gezeigt. In Tab. 11.1.2 sind die wichtigsten Schwingungen dargestellt.

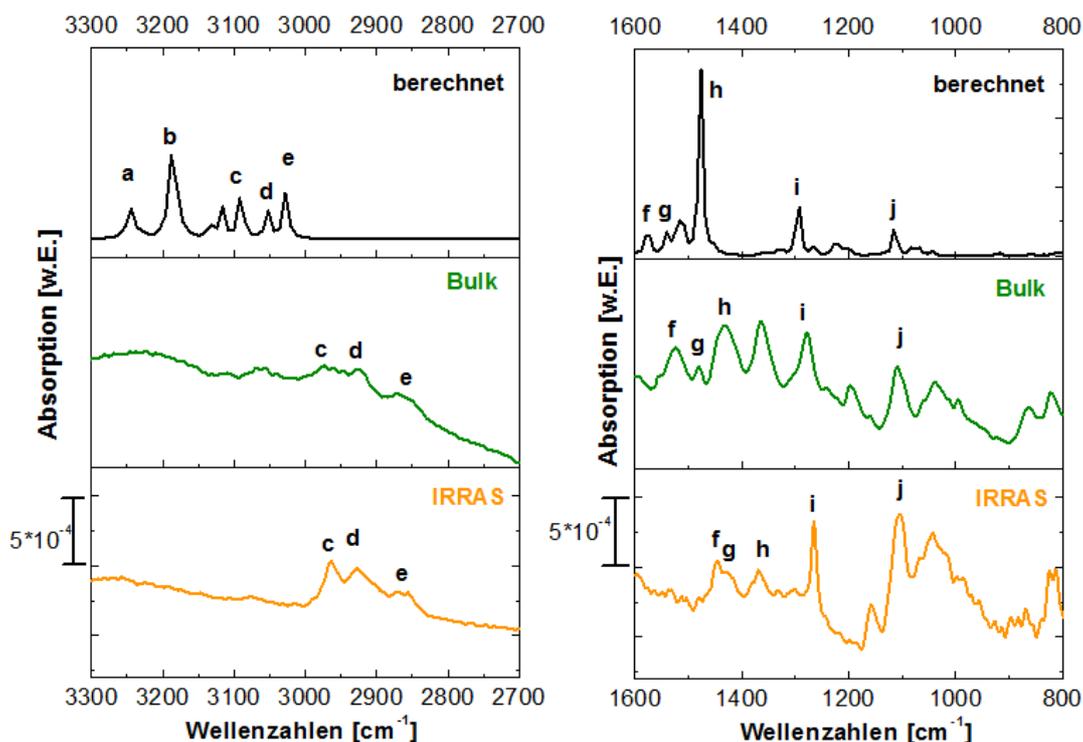


Abb. 11.1.6: Spektren von *trans*-[Fe^{III}(TMTAA)Cl(4-(3-Pyridylazo)benzoesäuremethylester)] (**67**) (3300-2700cm⁻¹, links), (1600-800 cm⁻¹, rechts). Schwarz: berechnetes Spektrum, grün: IR-Spektrum im Feststoff, orange: IRRAS-Spektrum auf Gold(111).

In der linken Gegenüberstellung des berechneten IR-Spektrums (schwarz), das Feststoff-IR-Spektrums (grün) und das IRRAS-Spektrums (orange) ist der Bereich der Verbindung [Fe^{III}(TMTAA)Cl(4-(3-Pyridylazo)benzoesäuremethylester)] (**67**) von 3300 bis 2700 cm⁻¹ dargestellt (Abb. 11.1.6). Die Banden mit den Bezeichnungen a und b im berechneten IR-Spektrum (schwarz) können den aromatischen CH-Schwingungen zugeordnet werden. Sie sind im IRRAS-Spektrum (orange) nicht vorhanden. Die Banden mit den Bezeichnungen c, d und e sind die symmetrische und asymmetrische Valenzschwingung der aliphatischen CH₃-Gruppen. In der rechten Abb. 11.1.6 ist der Bereich von 1600 bis 800 cm⁻¹ von der Verbindung [Fe^{III}(TMTAA)Cl(4-(3-Pyridylazo)benzoesäuremethylester)] (**67**) dargestellt. Die C=C-N-Schwingung lässt sich der Bande mit der Bezeichnung f zuordnen. Die Bande g kann der Biegeschwingung der CH₃-Gruppen zugeordnet werden. Eine Kombinationsschwingung aus N=N-Streckschwingung und aromatischer CH-Biegeschwingung ist h, wobei i und j Kombinationsschwingungen der aromatischen C=C- Deformationsschwingung und der CO-Streckschwingung sind.

Tab. 11.1.2: Vergleich der wichtigsten Infrarotschwingungen von [Fe^{III}(TMTAA)Cl(4-(3-Pyridylazo)benzoesäuremethylester)] (67).

Nr.	Mode	Berechnet $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$	Bulk $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$	IRRAS $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$	Zuordnung	TDM
a	229, 228	3245	-	-	arom. CH- Streckschwingung	
b	218, 218	3188	-	-	arom. CH- Streckschwingung	/
c	207- 204	3090	~2970	2960	asym. CH ₃ - Streckschwingung	⊥
d	203	3052	~2930	2920	sym. CH ₃ - Streckschwingung des Esters	/
e	202- 199	3027	~2870	2855	sym. CH ₃ - Streckschwingung	
f	187	1574	1520	1450	C=C-N- Streckschwingung	
g	185	1542	~1485	1420	CH ₃ - Biegeschwingung	
h	168- 167	1478	~1400	1365	N=N- Streckschwingung arom. CH- Biegeschwingung	
i	147	1294	1295	1270	arom. C=C- Deform., CO- Streckschwingung	/
j	130	1113	1115	1100	arom. C=C- Deform., CO- Streckschwingung	/

11.1.1.3 UV/Vis- und IRRA-spektroskopische Untersuchungen von 4-(3-Pyridylazo)-benzoesäureethylester (64) und [Fe^{III}(TMTAA)Cl(4-(3-Pyridylazo)benzoesäureethylester)] (68)

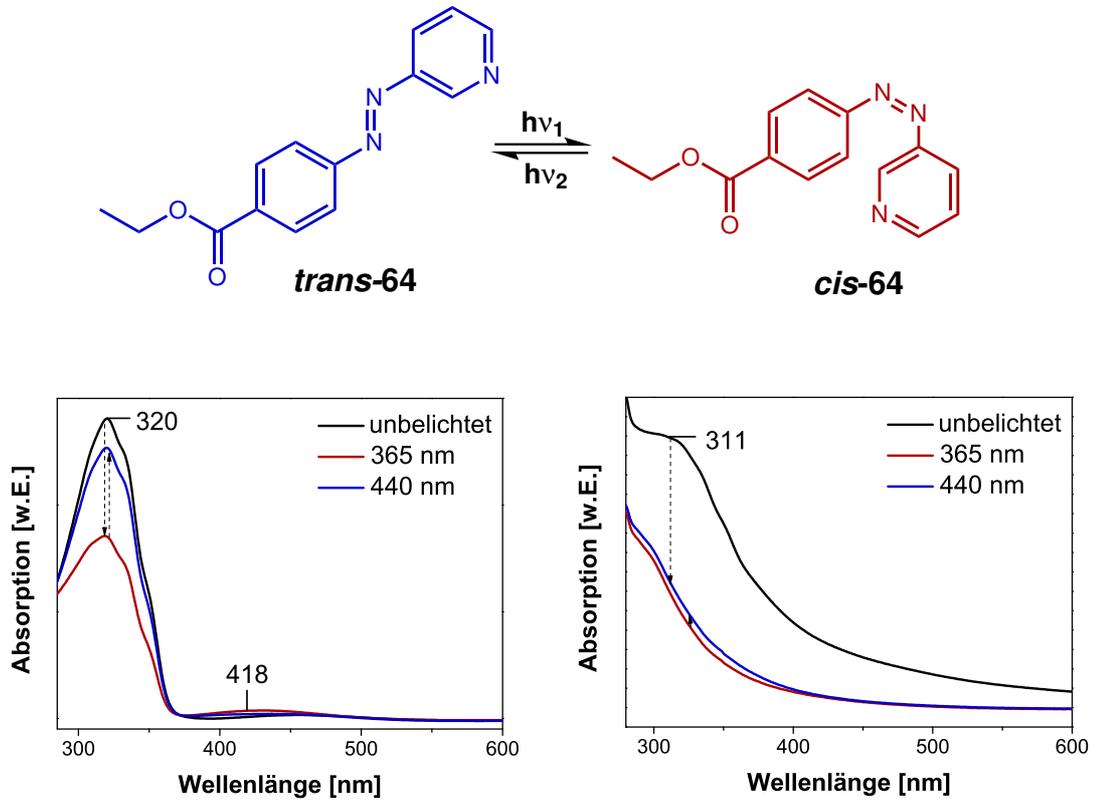


Abb. 11.1.7: UV/Vis-Spektren von 4-(3-Pyridylazo)benzoesäureethylester (64) (links) und [Fe^{III}(TMTAA)Cl(4-(3-Pyridylazo)benzoesäureethylester)] (68) aufgenommen in Methanol (rechts).

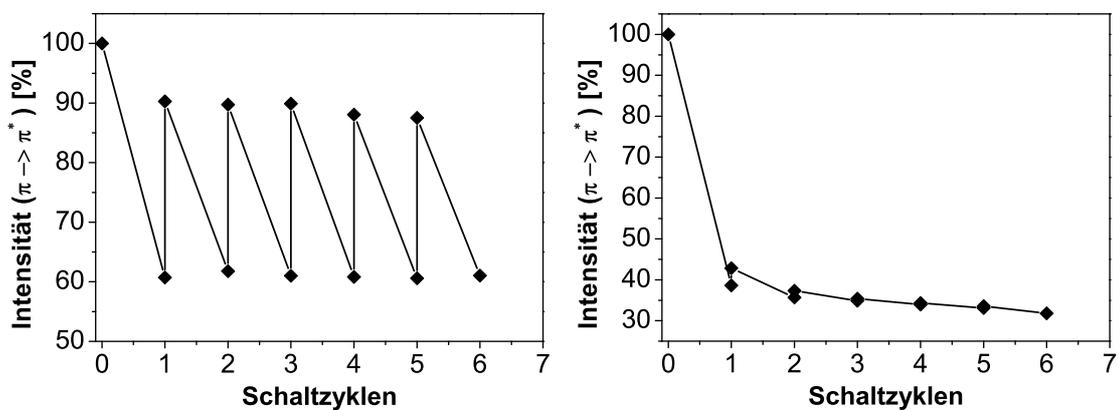


Abb. 11.1.8: Schaltzyklen von 4-(3-Pyridylazo)benzoesäureethylester (64) (links) und [Fe^{III}(TMTAA)Cl(4-(3-Pyridylazo)benzoesäureethylester)] (68) (rechts) aufgenommen in Methanol.

In der Abb. 11.1.7 sind die UV/Vis-Spektren von 4-(3-Pyridylazo)benzoesäureethylester (**64**) (links) und [Fe^{III}(TMTAA)Cl(4-(3-Pyridylazo)benzoesäureethylester)] (**68**) (rechts) gezeigt. Die UV/Vis-Spektren wurden in Methanol aufgenommen. Bei der Belichtung mit 365 nm für 30 min ist in beiden Spektren eine Abnahme des $\pi \rightarrow \pi^*$ -Überganges zu erkennen. Im Falle des unkoordinierten 4-(3-Pyridylazo)benzoesäureethylester-Liganden (**64**) liegt der $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang bei 320 nm und der $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang bei 418 nm. Der Ligand **64** lässt sich über mehrere Zyklen reversibel schalten (s. Abb. 11.1.8 links). Bei [Fe^{III}(TMTAA)Cl(4-(3-Pyridylazo)benzoesäureethylester)] (**68**) ist der $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang bei 311 nm. Reversibles Schalten lässt sich erkennen, jedoch ist es im koordinierten Liganden nicht erfolgreich. Die Rückisomerisierung in das *trans*-Isomer mit einer Wellenlänge von 440 nm ist minimal. Ein reversibles Schalten ist nicht effizient genug, da die Schalteffizienz kontinuierlich abnimmt (s. Abb. 11.1.8 rechts). Die Verbindung **68** stellt nach UV/Vis-spektroskopischen Untersuchungen keine geeignete Substanz für die Schaltuntersuchungen mittels IRRA-Spektroskopie dar. Vom [Fe^{III}(TMTAA)Cl(4-(3-Pyridylazo)benzoesäuremethylester)]-Komplex (**68**) wurde trotzdem ein SAM auf Gold(111) hergestellt und dieser mittels IRRA-Spektroskopie untersucht. In der Abb. 11.1.9 sind das berechnete Spektrum, das Feststoff-IR-Spektrum und das IRRA-Spektrum von [Fe^{III}(TMTAA)Cl(4-(3-Pyridylazo)benzoesäureethylester)] (**68**) im Vergleich dargestellt. Das Feststoff-Spektrum von Verbindung **68** ist nicht definiert genug. In dem gezeigten IRRA-Spektrum können jedoch die wichtigsten Schwingungen zugeordnet werden, die in Tab. 11.1.2 dargestellt sind.

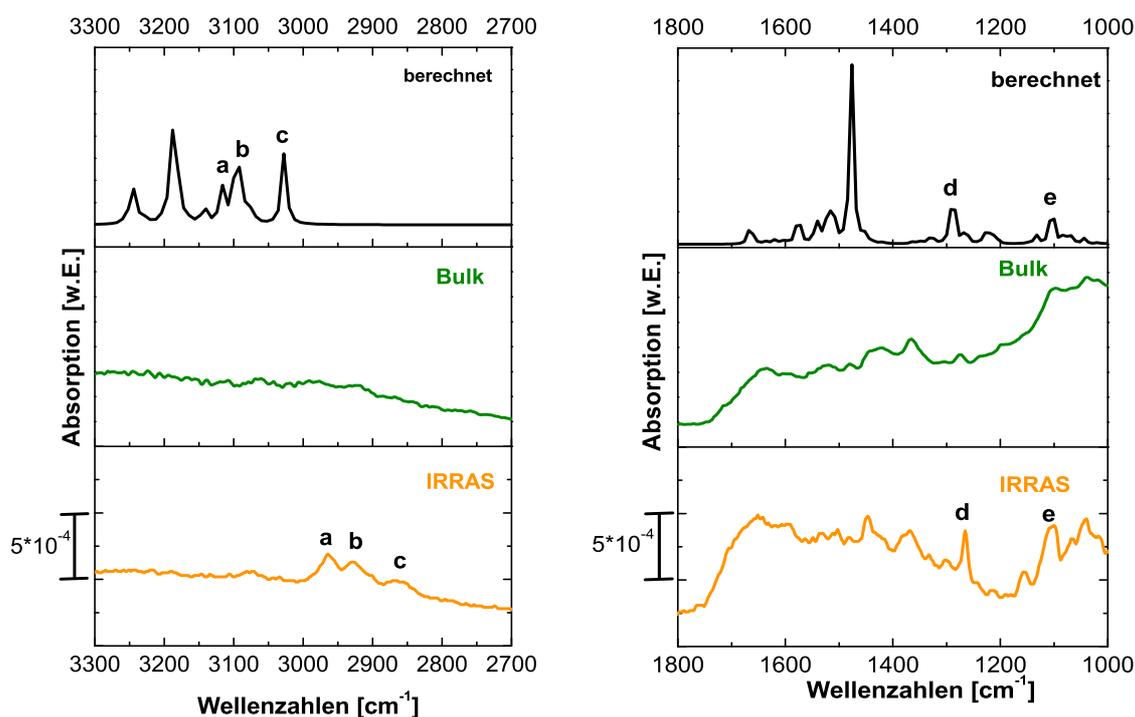


Abb. 11.1.9: Spektren von *trans*-[Fe^{III}(TMTAA)Cl(4-(3-Pyridylazo)benzoesäureethylester)] (**68**) (3330-2700cm⁻¹, links), (1800-1000cm⁻¹, rechts). Schwarz: berechnetes Spektrum, grün: IR-Spektrum im Feststoff, orange: IRRAS-Spektrum auf Gold(111).

In der linken Abb. 11.1.9 sind das berechnete IR-Spektrum (schwarz), das Feststoff-IR-Spektrum (grün) und das IRRAS-Spektrum (orange) der Verbindung [Fe^{III}(TMTAA)Cl(4-(3-Pyridylazo)benzoesäureethylester)] (**68**) von 3300 bis 2700 cm⁻¹ dargestellt. Die Banden mit den Bezeichnungen a, b und c können der symmetrischen und asymmetrischen Valenzschwingung der aliphatischen CH₃-Gruppen zugeordnet werden. Der Bereich von 1600 bis 800 cm⁻¹ des berechneten IR-Spektrums (schwarz), des Feststoff-IR-Spektrums (grün) und des IRRAS-Spektrums (orange) von [Fe^{III}(TMTAA)Cl(4-(3-Pyridylazo)benzoesäureethylester)] (**68**) ist in der rechten Abb. 11.1.9 dargestellt. Die Banden d und e sind die asymmetrische CO-Streckschwingung und symmetrische CO-Streckschwingung. Das Feststoffspektrum ist nicht definiert genug, um Banden zuordnen zu können.

Tab. 11.1.3: Vergleich der wichtigsten Infrarotschwingungen von [Fe^{III}(TMTAA)Cl(4-(3-Pyridylazo)benzoesäureethylester)] (**68**).

Nr.	Mode	Berechnet $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$	Bulk $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$	IRRAS $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$	Zuordnung	TDM
a	220	3117	-	2960	sym. CH ₃ - Streckschwingung	
b	216	3098	-	2930	asym. CH ₂ CH ₃ Streckschwingung des Esters	/
c	210	3028	-	2865	sym. CH ₃ Streckschwingung des Esters	/
d	151	1288	1275	1260	asym. CO- Streckschwingung	/
e	134	1103	-	1110	sym. CO- Streckschwingung	/

11.1.1.4 UV/Vis- und IRRA-spektroskopische Untersuchungen von 1-Methyl-5-(4'-methoxyphenylazo)-imidazol (**65**) und [Fe^{III}(TMTAA)Cl(1-Methyl-5-(4'-methoxyphenylazo)-imidazol)] (**69**)

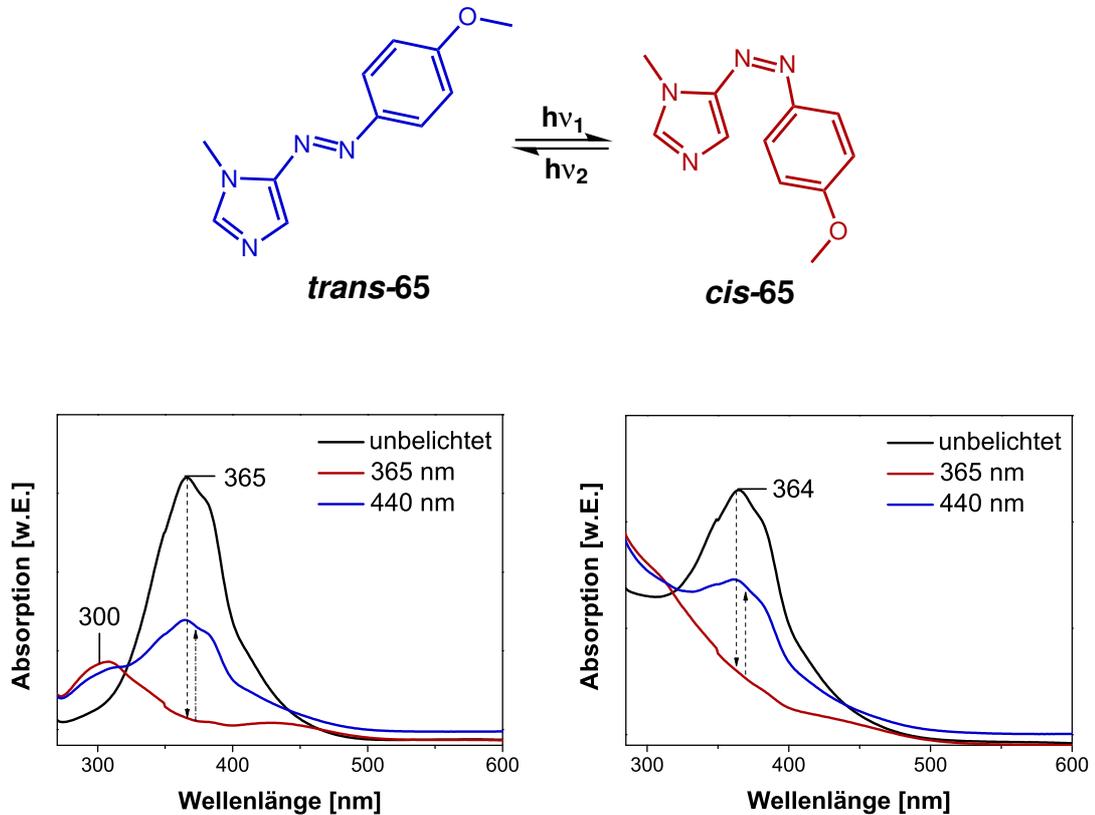


Abb. 11.1.10: UV/Vis-Spektren von 1-Methyl-5-(4'-methoxyphenylazo)imidazol (**65**) (links) und [Fe^{III}(TMTAA)Cl(1-Methyl-5-(4'-methoxyphenylazo)imidazol)] (**69**) (rechts) aufgenommen in Methanol.

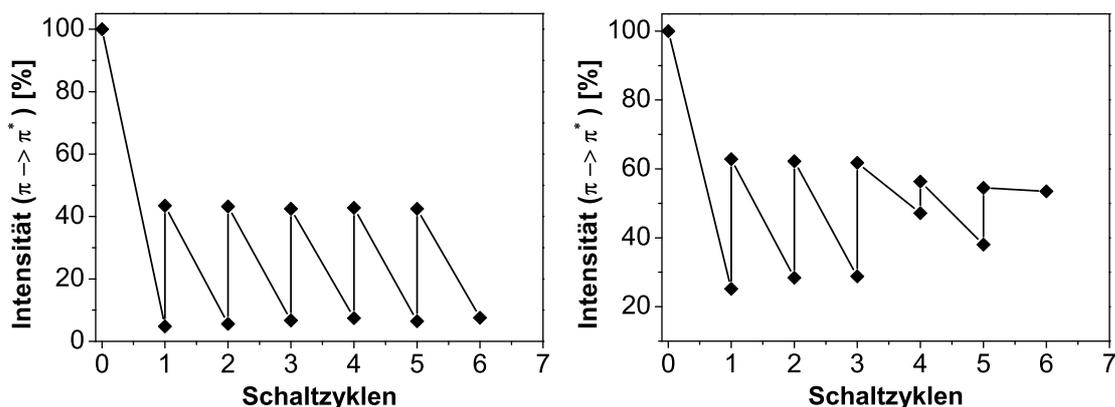


Abb. 11.1.11: Schaltzyklen von 1-Methyl-5-(4'-methoxyphenylazo)imidazol (**65**) (links) und [Fe^{III}(TMTAA)Cl(1-Methyl-5-(4'-methoxyphenylazo)imidazol)] (**69**) (rechts), aufgenommen in Methanol.

In der Abb. 11.1.7 sind die UV/Vis-Spektren von 1-Methyl-5-(4'-methoxyphenylazo)imidazol (**65**)^[161] (links) und [Fe^{III}(TMTAA)Cl(1-Methyl-5-(4'-methoxyphenylazo)imidazol)] (**69**) (rechts) gezeigt. Die UV/Vis-Spektren wurden in Methanol aufgenommen. Bei der Belichtung mit 365 nm für 30 min ist in beiden Spektren eine Abnahme des $\pi \rightarrow \pi^*$ -Überganges zu erkennen. Im Falle des unkoordinierten 1-Methyl-5-(4'-methoxyphenylazo)imidazol-Liganden (**65**) liegt der $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang bei 386 nm. Es ist ein reversibles Schalten über mehrere Zyklen möglich (s. Abb. 11.1.8 links). Bei [Fe^{III}(TMTAA)Cl(1-Methyl-5-(4'-methoxyphenylazo)imidazol)] (**69**) ist der $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang bei 364 nm. Reversibles Schalten ist möglich, jedoch ist es im koordinierten Liganden nicht effizient. Ein reversibles Schalten ist in dieser Verbindung **69** über mehrere Zyklen möglich. (s. Abb. 11.1.8 rechts). Da sich der $\pi \rightarrow \pi^*$ - und der $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang überlagern, ist es nicht möglich, zum Ausgangszustand zurück zu gelangen. Dies wird sehr gut aus den Schaltzyklen ersichtlich. Die Verbindung **69** stellt nach UV/Vis-spektroskopischen Untersuchungen eine geeignete Verbindung für die Schaltuntersuchungen mittels IRRA-Spektroskopie dar. Des Weiteren besitzt das 1-Methyl-5-(4'-methoxyphenylazo)imidazol (**65**) eine signifikante Markergruppe. In der Abb. 11.1.12 ist das berechnete Spektrum, das Feststoff-IR-Spektrum und das IRRA-Spektrums von [Fe^{III}(TMTAA)Cl(1-Methyl-5-(4'-methoxyphenylazo)imidazol)] (**69**) im Vergleich gezeigt. Die wichtigsten Schwingungen sind in Tab. 11.1.4 dargestellt.

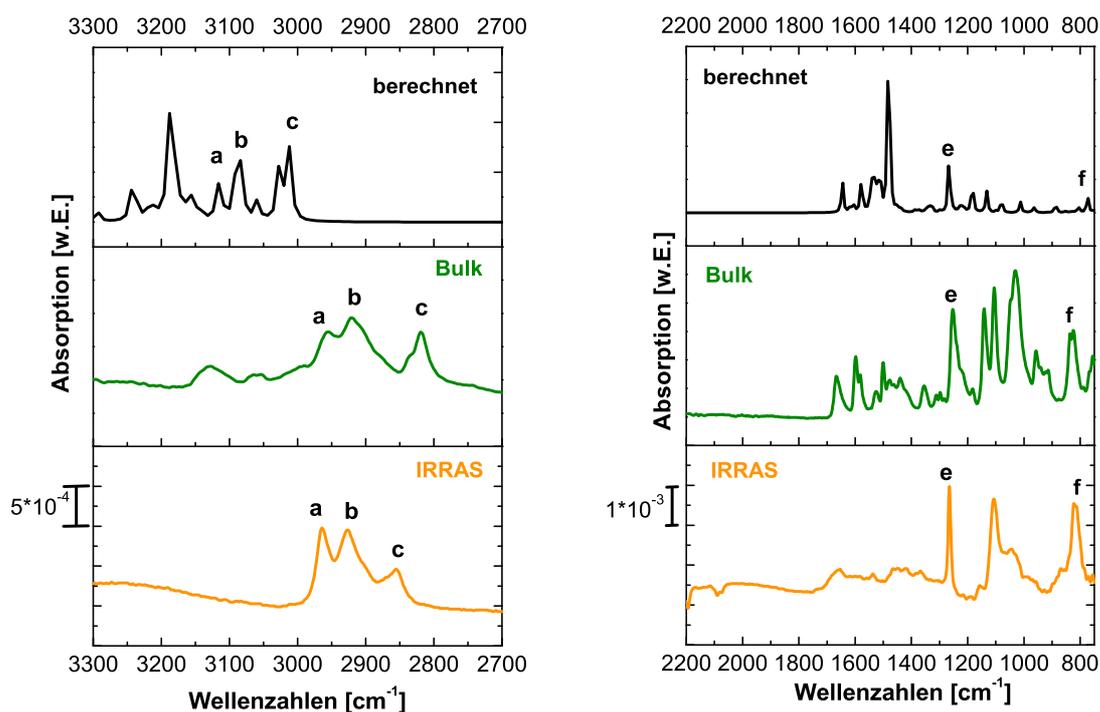


Abb. 11.1.12: Spektren von *trans*-[Fe^{III}(TMTAA)Cl(1-Methyl-5-(4'-methoxyphenylazo)-imidazol)] (**69**) (3330-2700cm⁻¹, links), (2200-800cm⁻¹, rechts). Schwarz: berechnetes Spektrum, grün: IR-Spektrum im Feststoff, orange: IRRAS-Spektrum auf Gold(111).

In der linken Gegenüberstellung des berechneten IR-Spektrums (schwarz), das Feststoff-IR-Spektrums (grün) und das IRRAS-Spektrums (orange) ist der Bereich von 3300 bis 2700 cm⁻¹ von [Fe^{III}(TMTAA)Cl(1-Methyl-5-(4'-methoxyphenylazo)-imidazol)] (**69**) dargestellt (Abb. 11.1.12). Die Banden mit den Bezeichnungen a, b und c sind asymmetrische und symmetrische CH₃-Streckschwingungen. Der Bereich von 2200 bis 800 cm⁻¹ ist in der rechten Grafik (Abb. 11.1.12) dargestellt. Die Bande e ist die asymmetrische -OCH₃-Streckschwingung der Methoxygruppe, Bande f ist die CH-Biegeschwingung des Komplexes.

Diese Verbindung ist mit Schliiffett verunreinigt, welches durch die signifikanten Banden im IRRAS-Spektrum bei 1102 und 1036 cm⁻¹ zu erkennen ist.

Tab. 11.1.4: Vergleich der wichtigsten Infrarotschwingungen von [Fe^{III}(TMTAA)Cl(1-Methyl-5-(4'-methoxyphenylazo)imidazol)] (**69**).

Nr.	Mode	Berechnet $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$	Bulk $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$	IRRAS $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$	Zuordnung	TDM
a	209, 208	3117	2960	2960	asym. CH ₃ - Streckschwingung	
b	201	3082	2930	2930	asym. CH ₃ - Streckschwingung des Methylethers	
c	198	3025	-	-	asym. CH ₃ - Streckschwingung	
d	195	3012	2820	2855	sym. CH ₃ - Streckschwingung des Methylethers	⊥
e	142	1266	1250	1265	asym. -OCH ₃ - Streckschwingung	⊥
f	88	808	830	810	CH- Biegeschwingung des Komplexes	⊥

11.2 [Fe^{II}TMTAA] (57) und Derivate

In diesem Abschnitt sind die Ergebnisse vom [Fe^{II}TMTAA] (57) zusammengefasst. [Fe^{II}TMTAA] (57) wurde mit unterschiedlichen Liganden wie CO, SCN, CN versehen. Diese weisen charakteristische Infrarotschwingungen auf. Von den synthetisierten Verbindungen wurden in der Glovebox Monolagen präpariert, indem eine 0.5 mmol Lösung der jeweiligen Verbindung in Toluol hergestellt wurde und ein Goldsubstrat für zwei Tage eingelegt wurde und dieses anschließend mit Toluol gewaschen wurde. Des Weiteren sollte versucht werden, die Liganden mittels der post-grafting-Methode an das [Fe^{II}TMTAA] (57) zu binden. Bei dieser Methode wird zuerst ein SAM in Lösung des reinen [Fe^{II}TMTAA]-Komplexes (57) ohne Markergruppe hergestellt und daraufhin versucht, die Markergruppe an das Metallzentrum des Komplexes zu binden. Dies kann in Lösung geschehen oder bei gasförmigen Liganden durch Begasen des Substrates mit den entsprechenden Liganden.

11.2.1 IRRA-spektroskopische Untersuchungen an K[Fe^{II}(TMTAA)(NCS)] (58)

In diesem Unterkapitel werden das berechnete IR-Spektrum, das Feststoff-IR-Spektrum und das IRRA-Spektrum des synthetisierten K[Fe^{II}(TMTAA)(NCS)]-Komplexes (58) diskutiert (Abb. 11.2.2). Die wichtigsten Schwingungen sind in Tab. 11.2.1 zusammengefasst. Des Weiteren wurde versucht, die Isothiocyanat-Markergruppe mittels der post-grafting-Methode an das Eisen(II) zu koordinieren, s. hierzu Abschnitt 11.2.2.

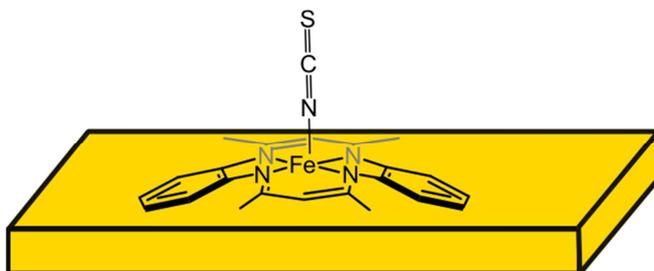


Abb. 11.2.1: K[Fe^{II}(TMTAA)(NCS)] (58) auf einer Gold(111)-Oberfläche.

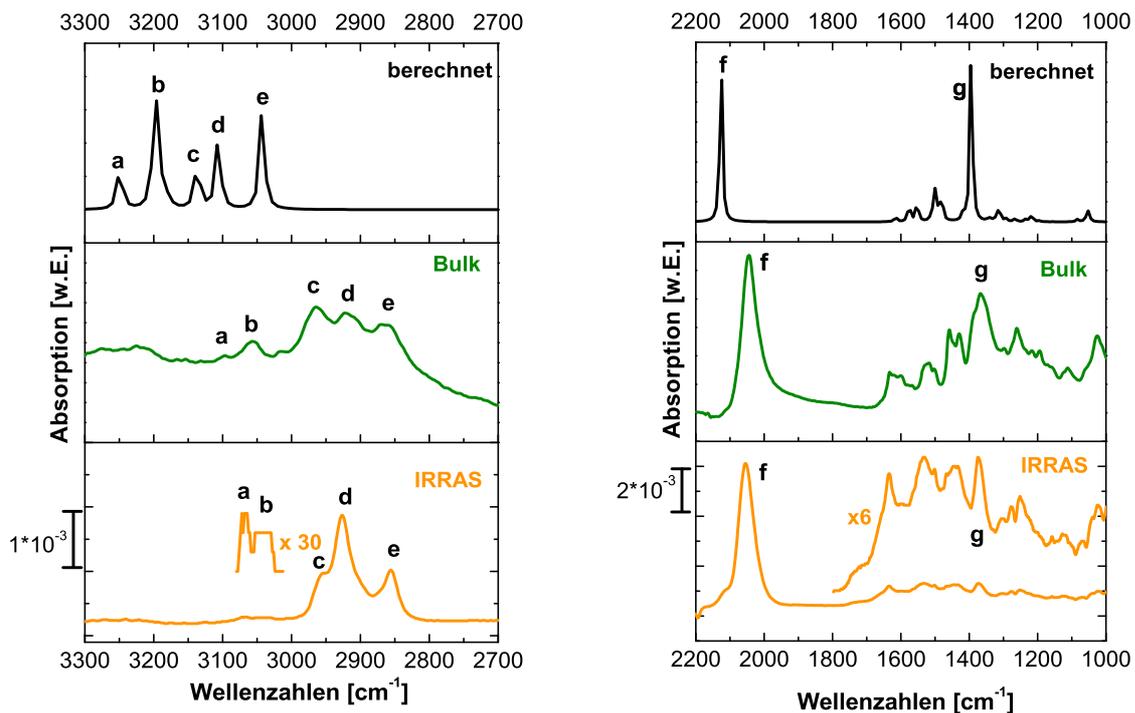


Abb. 11.2.2: Spektren von $K[Fe^{II}(TMTAA)(NCS)]$ (**58**) ($3300-2700\text{cm}^{-1}$, links), ($2200-1000\text{cm}^{-1}$, rechts). Schwarz: berechnetes IR-Spektrum, grün: IR-Spektrum im Feststoff, orange: IRRAS-Spektrum auf Gold(111).

In der links gezeigten Darstellung (Abb. 11.2.2) sind das berechnete IR-Spektrum (schwarz), das Feststoff-IR-Spektrum (grün) und das IRRAS-Spektrum der Verbindung $K[Fe^{II}(TMTAA)(NCS)]$ (**58**) im Bereich von $3300-2700\text{cm}^{-1}$ dargestellt. Aromatische CH-Streckschwingungen können den Banden a und b zugeordnet werden. Die Banden c, d und e sind die symmetrische und asymmetrische CH_3 -Streckschwingung. Der Bereich von $2200-1700\text{cm}^{-1}$ ist in der rechten Abb. 11.2.2 gezeigt. Die signifikante NCS-Schwingung kann Bande f zugeordnet werden. Sie ist in allen Spektren die intensivste Schwingung, auch im IRRAS-Spektrum ist sie die stärkste Bande.

Tab. 11.2.1: Vergleich der wichtigsten Infrarotschwingungen von $K[Fe^{\text{II}}(\text{TMTAA})(\text{NCS})]$ (**58**).

Nr.	Mode	Berechnet $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$	Bulk $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$	IRRAS $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$	Zuordnung	TDM
a	150	3250	3100	3065	arom. CH- Streckschwingung	/
b	144	3194	3055	3045	arom. CH- Streckschwingung	/
c	139	3136	2968	2985	asym. CH ₃ - Streckschwingung	
d	135	3106	2920	2925	sym. CH ₃ - Streckschwingung	⊥
e	131	3042	2865	2850	sym. CH ₃ - Streckschwingung	
f	128	2126	2050	2055	NCS- Streckschwingung	⊥
g	103	1394	1365	1370	C=C-N- Streckschwingung	

11.2.2 Post-grafting von Thiocyanat an $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{TMTAA}]$ (**57**)

In diesem Versuch sollte die Thiocyanatgruppe mittels der post-grafting-Methode an das Metallzentrum, hier Eisen (II), koordiniert werden. Zunächst wurde ein SAM aus dem reinen Eisen(II)-Komplex, dem $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{TMTAA}]$ (**57**) hergestellt, indem eine 0.5 mmol Lösung von $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{TMTAA}]$ (**57**) aus Toluol hergestellt wurde und das Substrat für zwei Tage darin eingelegt wurde. Danach wurde das Substrat mittels IRRA-Spektroskopie vermessen (schwarzes IRRA-Spektrum in Abb. 11.2.3). Das Substrat wurde dann wieder für zwei Tage in eine Lösung aus 0.5 mmol KSCN-Lösung in Ethanol eingelegt. Es wurde erneut ein IRRA-Spektrum aufgenommen (grünes IRRA-Spektrum in Abb. 11.2.3). Es ist deutlich zu erkennen, dass die signifikante Isothiocyanat-Schwingung bei 2055 cm^{-1} fehlt. Im orangefarbenen IRRA-Spektrum ist der synthetisierte $\text{K}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{TMTAA})(\text{NCS})]$ -Komplex (**58**) gezeigt. In diesem Spektrum ist deutlich die Isothiocyanat-Schwingung bei 2055 cm^{-1} zu erkennen. Es konnte somit mittels der post-grafting-Methode kein SCN auf dem vororientierten SAM koordiniert werden. Es könnten an den Präparationsparametern, wie z.B. Lösungsmittel, Konzentration und Temperatur, Veränderungen vorgenommen werden, um diese in nachfolgenden Arbeiten zu überprüfen und zu optimieren. Es wurde ein Blindversuch durchgeführt, indem ein Substrat für zwei Tage in eine Lösung aus 0.5 mmol KSCN-Lösung in Ethanol eingelegt wurde. Mittels IRRA-Spektroskopie wurde das Substrat des Blindversuchs untersucht, wobei die Anwesenheit von SCN nicht bestätigt werden konnte.

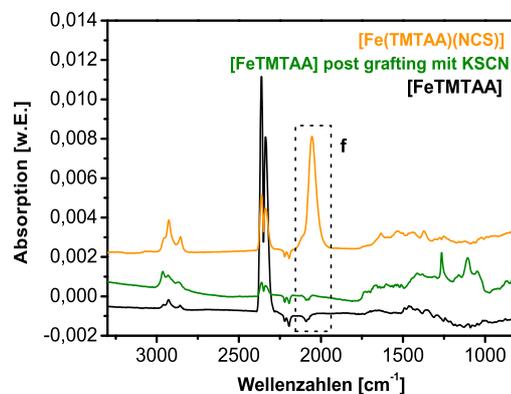


Abb. 11.2.3: IRRA-Spektren von $\text{K}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{TMTAA})(\text{NCS})]$ (**58**) orange, $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{TMTAA}]$ post-grafting mit KSCN grün und $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{TMTAA}]$ (**57**) schwarz.

11.2.3 IRRA-spektroskopische Untersuchungen an $\text{Bu}_4\text{N}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{TMTAA})(\text{CN})]$ (59)

In diesem Abschnitt sind die Ergebnisse des $\text{Bu}_4\text{N}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{TMTAA})(\text{CN})]$ (59) Komplexes dargestellt. In Abb. 11.2.4 ist schematisch der Komplex $\text{Bu}_4\text{N}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{TMTAA})(\text{CN})]$ (59) auf einer Gold(111)-Oberfläche abgebildet.

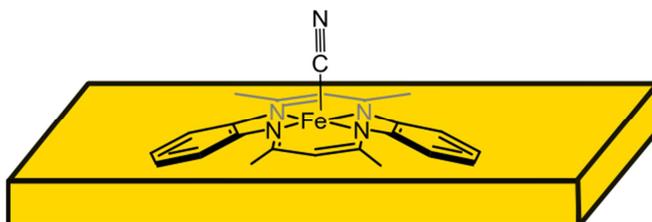


Abb. 11.2.4: $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{TMTAA})(\text{CN})]$ (59) auf einer Gold(111)-Oberfläche.

In der linken Abb. 11.2.5 sind das berechnete IR-Spektrum, das Feststoff-IR-Spektrum und das IRRA-Spektrum im Bereich von $3300\text{-}2700\text{ cm}^{-1}$ dargestellt. Die signifikanten Schwingungen sind in Tab. 11.2.2 zusammengefasst. Die Banden c, d, und e sind symmetrische und asymmetrische CH_3 -Streckschwingungen. Die Bande b ist eine aromatische CH-Streckschwingung, sie taucht jedoch im IRRA-Spektrum (orange) nicht auf.

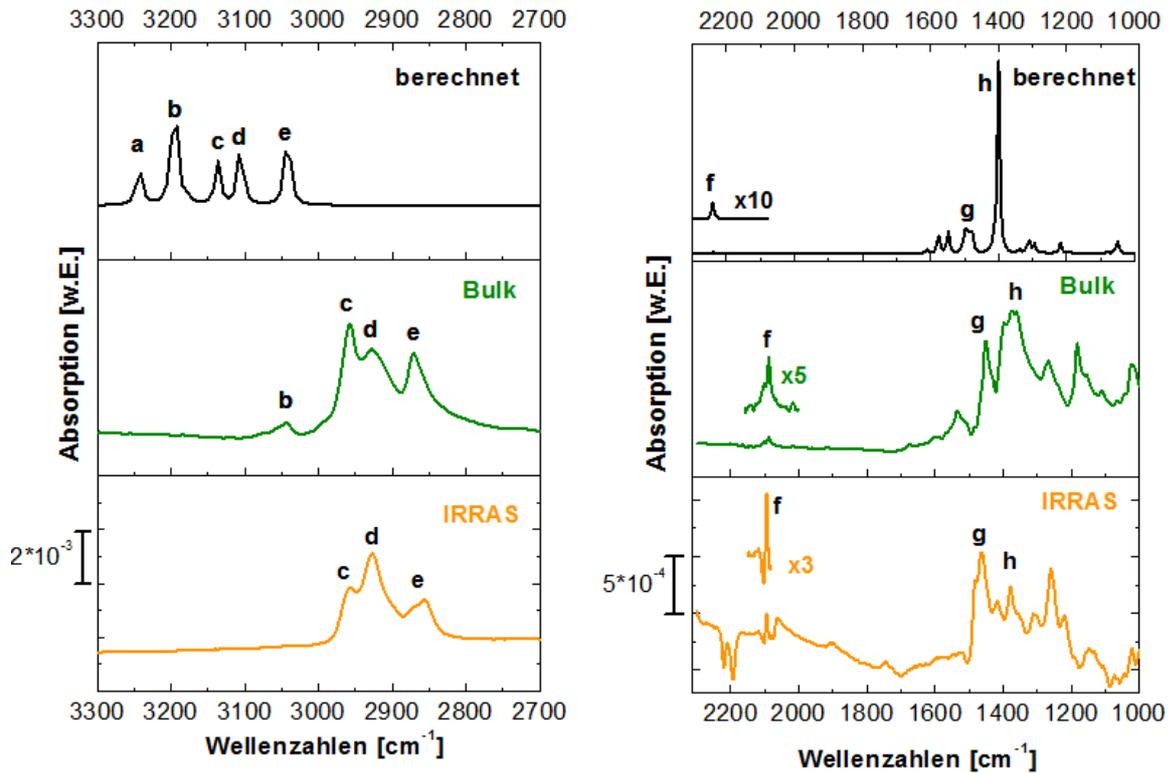


Abb. 11.2.5: Spektren von $\text{Bu}_4\text{N}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{TMTAA})(\text{CN})]$ (59) ($3330\text{-}2700\text{cm}^{-1}$, links), ($2200\text{-}1000\text{cm}^{-1}$, rechts). Schwarz: berechnetes IR-Spektrum, grün: IR-Spektrum im Feststoff, orange: IRRAS-Spektrum auf Gold(111).

Der Bereich von 2200 bis 1000 cm^{-1} des berechneten IR-Spektrums (schwarz), des Feststoff-IR-Spektrums (grün) und des IRRAS-Spektrums (orange) von $\text{Bu}_4\text{N}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{TMTAA})(\text{CN})]$ (59) ist in der rechten Grafik (Abb. 11.2.5) dargestellt. Die Bande f ist die CN-Streckschwingung. Die Bande g ist die CH_3 -Biegeschwingung und h ist die C=C-N- Streckschwingung. Die zwei Banden bei $\sim 2190\text{ cm}^{-1}$ sind Schwingungen des deuterierten Hintergrundes (deuteriertes Undecanthiol).

Tab. 11.2.2: Vergleich der wichtigsten Infrarotschwingungen von $\text{Bu}_4\text{N}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{TMTAA})(\text{CN})]$ (59).

Nr.	Mode	Berechnet $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$	Bulk $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$	IRRAS $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$	Zuordnung	TDM
a	146	3244	-	-	arom. CH- Streckschwingung	/
b	140	3193	3049	-	arom. CH- Streckschwingung	/
c	135	3136	2960	2956	asym. CH_3 - Streckschwingung	
d	132	3105	2923	2929	asym. CH_3 - Streckschwingung	\perp
e	128	3042	2869	2863	sym. CH_3 - Streckschwingung	
f	125	2240	2089	2096	CN- Streckschwingung	\perp
g	111	1495	1453	1465	- CH_3 - Biegeschwingung	/
h	100	1400	1380	1376	C=C-N- Streckschwingung	

11.2.4 IRRA-spektroskopische Untersuchungen an [Fe^{II}(TMTAA)(CO)] (**60**) mittels der post-grafting-Methode

In diesem Abschnitt wird der [Fe^{II}(TMTAA)(CO)]-Komplex (**60**) vorgestellt. Die CO-Markergruppe wurde mittels der post-grafting-Methode an das Eisen von [Fe^{II}(TMTAA)] (**57**) koordiniert, (s. auch Kapitel 11.2.5). Hierfür wurde [Fe^{II}(TMTAA)(CO)]-Komplex (**60**) nasschemisch synthetisiert, (s. Abb. 11.2.7) grünes Feststoff-IR-Spektrum. Die Abb. 11.2.6 stellt schematisch den [Fe^{II}(TMTAA)(CO)]-Komplex (**60**) auf einem Gold(111)-Substrat dar.

Der synthetisierte Komplex (**60**) sollte auf Gold(111) gebracht werden. Die Aufbringung des Komplexes (**60**) auf das Substrat konnte nicht erreicht werden, auch nach unterschiedlichen Präparationsmethoden konnte keine CO-Streckschwingung im IRRA-Spektrum gefunden werden. In der Abb. 11.2.7 ist das IRRA-Spektrum (orange) des [Fe^{II}(TMTAA)(CO)]-Komplexes (**60**) gezeigt, welches mittels der post-grafting-Methode aufgetragen wurde. Die wichtigsten Schwingungen sind in Tab. 11.2.3 zusammengefasst.

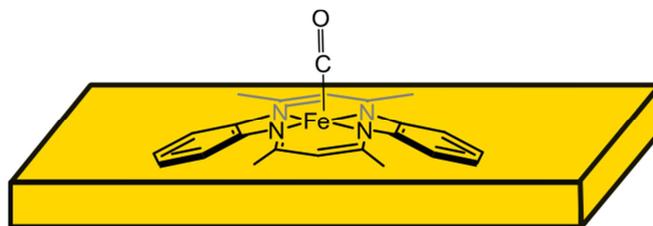


Abb. 11.2.6: [Fe^{II}(TMTAA)(CO)] (**60**) auf einer Gold(111)-Oberfläche.

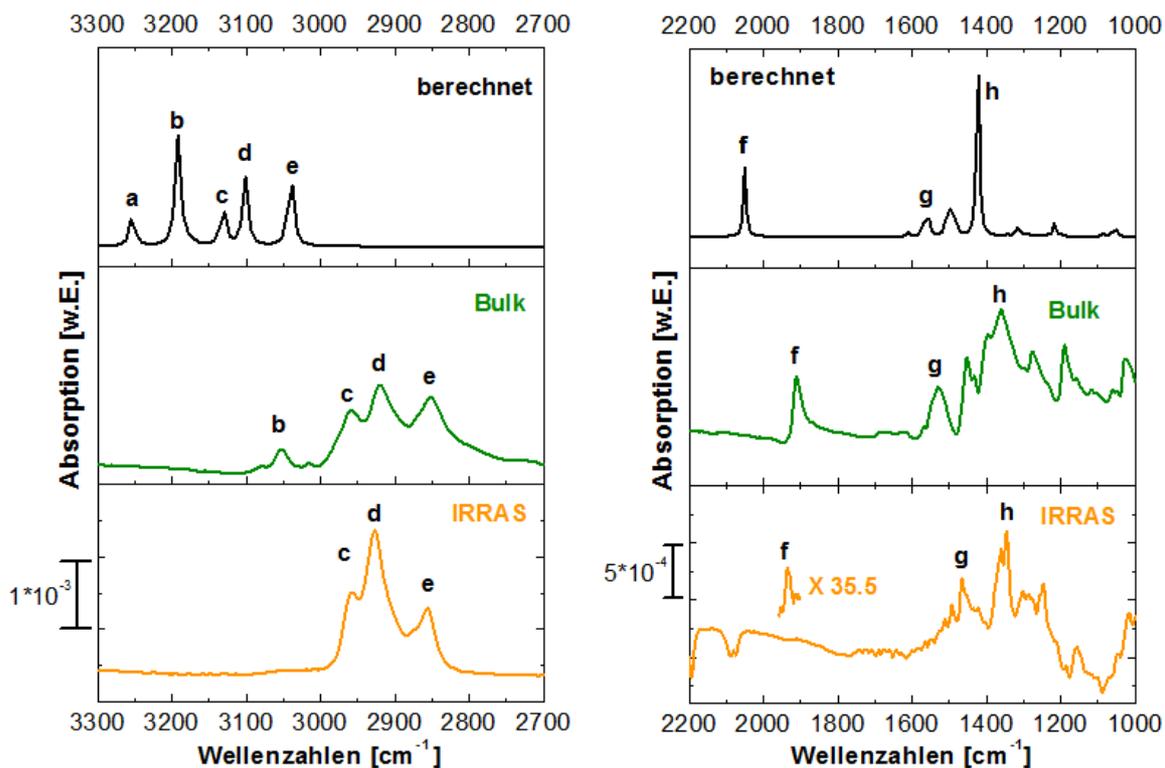


Abb. 11.2.7: Spektren von [Fe^{II}(TMTAA)(CO)] (**60**) (3300-2700cm⁻¹, links), (2200-1000cm⁻¹, rechts). Schwarz: berechnetes IR-Spektrum, grün: IR-Spektrum im Feststoff, orange: IRRAS-Spektrum auf Gold(111).

In der linken Abb. 11.2.7 sind das berechnete IR-Spektrum, das Feststoff-IR-Spektrum und das IRRAS-Spektrum im Bereich von 3300-2700 cm⁻¹ dargestellt. Die Banden c, d, und e sind symmetrische und asymmetrische CH₃-Streckschwingungen. Die Bande b ist eine aromatische CH-Streckschwingung, sie taucht jedoch im IRRAS-Spektrum (orange) nicht auf. Der Bereich von 2200 bis 1000 cm⁻¹ ist in der linken Grafik dargestellt. Die Bande f ist die charakteristische CO-Streckschwingung. Sie liegt im IR-Spektrum bei 1913 cm⁻¹ und im IRRAS-Spektrum ist sie um 20 Wellenzahlen verschoben (1936 cm⁻¹). Die Banden g und h sind die asymmetrische und die symmetrische Streckschwingung der C=C-N-Gruppe.

Tab. 11.2.3: Vergleich der wichtigsten Infrarotschwingungen von [Fe^{II}(TMTAA)(CO)] (**60**).

Nr.	Mode	Berechnet $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$	Bulk $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$	IRRAS $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$	Zuordnung	TDM
a	147	3255	-	-	arom. CH- Streckschwingung	/
b	140	3191	3053	-	arom. CH- Streckschwingung	/
c	134	3131	2958	2952	asym. CH ₃ - Streckschwingung	
d	131	3101	2924	2929	asym. CH ₃ - Streckschwingung	⊥
e	128	3040	2853	2856	sym. CH ₃ - Streckschwingung	
f	125	2050	1913	1936	CO- Streckschwingung	⊥
g	117	1552	1532	1494	sym. C=C-N	⊥
h	104	1423	1397	1387	asym. C=C-N-	

11.2.5 Post-grafting von Kohlenmonoxid an [Fe^{II}TMTAA] (57)

In diesem Versuch sollte die Kohlenmonoxid-Gruppe mittels der post-grafting-Methode an das Metallzentrum, hier Eisen (II), koordiniert werden. Zunächst wurde ein SAM aus dem reinen [Fe^{II}TMTAA]-Komplex (57) hergestellt. Hierfür wurde eine 0.5 mmol Lösung aus Toluol hergestellt und das Substrat für zwei Tage darin eingelegt. Danach wurde das Substrat mittels IRRA-Spektroskopie vermessen (s. schwarzes IRRA-Spektrum in Abb. 11.2.8). Die Kohlenmonoxid-Gruppe wurde aufgebracht, indem das Substrat in einem Kolben mit Kohlenmonoxid-Atmosphäre für zwei Tage gelagert wurde. Es wurde erneut ein IRRA-Spektrum aufgenommen (grünes IRRA-Spektrum in Abb. 11.2.8). Es ist deutlich zu erkennen, dass die signifikante CO-Streckschwingung bei 1936 cm^{-1} erscheint. Im orangefarbenen IRRA-Spektrum ist der [Fe^{II}(TMTAA)(CO)]-Komplex (60) gezeigt, nachdem das Substrat über Nacht bei $3 \cdot 10^{-5}$ mbar gelagert wurde.

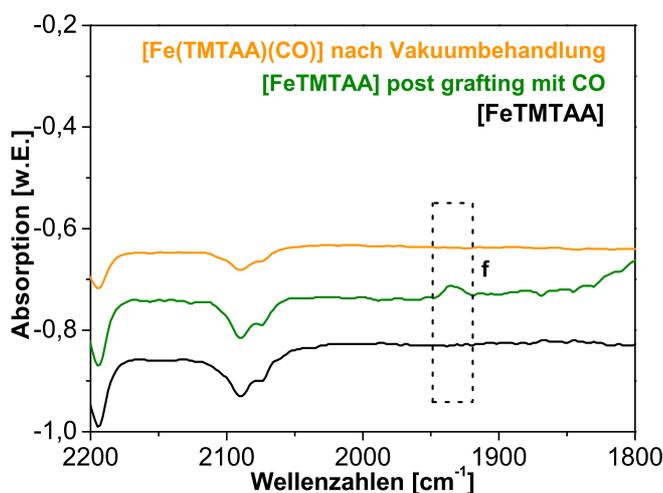


Abb. 11.2.8: IRRA-Spektren von [Fe^{II}(TMTAA)(CO)] (60) nach Vakuumbehandlung orange, [Fe^{II}TMTAA] post-grafting mit Kohlenmonoxid grün und [Fe^{II}TMTAA] (57) schwarz.

Es ist ersichtlich, dass in dem orangefarbenen IRRA-Spektrum die CO-Streckschwingung nicht mehr auftritt. Durch diesen Versuch konnte bewiesen werden, dass die CO-Gruppe mittels der post-grafting-Methode an das [Fe^{II}TMTAA] (57) koordiniert und auch wieder entfernt werden kann.

11.3 UHV-STM an [Ni^{II}TMTAA] (55), [Fe^{II}TMTAA] (57) und an [Fe^{II}(TMTAA)(CO)] (60)

UHV-STM wurden von KNAAK im Rahmen seiner Doktorarbeit und von GOPAKUMAR im Arbeitskreis von Prof. Dr. BERNDT am Institut für Experimentelle und Angewandte Physik der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel an [Ni^{II}TMTAA] (55)^[158], [Fe^{II}TMTAA] (57) und [Fe^{II}(TMTAA)(CO)] (60) auf Gold(111) durchgeführt. Die Experimente wurden mit einem STM (Eigenbau) durchgeführt, welches bei 5 K im Ultrahochvakuum mit einem Basisdruck von 10⁻¹⁰ mbar betrieben wird. Die Moleküle wurden durch eine Gradienten-Sublimation gereinigt und bei ca. 200°C aus einer Knudsen-Zelle sublimiert. Die Abscheiderate wurde durch eine Quarz-Mikrowaage kontrolliert und durch STM-Bilder kalibriert. Alle Abscheidungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. Die Oberfläche der Goldprobe wurde im Vakuum durch Beschuss mit Argonionen und Tempern präpariert.^[162]

11.3.1 STM-Daten von [Ni^{II}TMTAA] (55), [Fe^{II}TMTAA] (57) und [Fe^{II}(TMTAA)(CO)] (60)

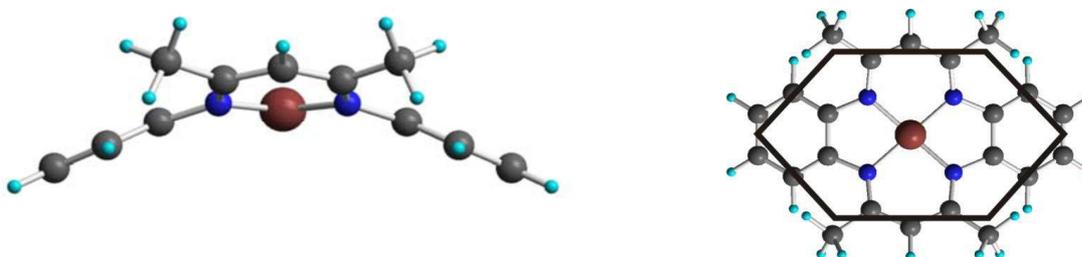


Abb. 11.3.1: DFT-Rechnungen von [Fe^{II}TMTAA] (58) mit B3LYP/3-21G. Seitenansicht (links) und Draufsicht (rechts). Hellblau: H, grau: C, blau: N, rot: Fe.^[162]

In der linken Abb. 11.3.1 ist die charakteristische Sattelstruktur des [M^{II}-TMTAA] Komplexes anhand des berechneten Moleküls (57) gezeigt. Weiterhin ist in der rechten Abb. 11.3.1 die Draufsicht des berechneten [Fe^{II}TMTAA] (57) gezeigt. Der Umriss dieses Komplexes (57) wird durch ein langgestrecktes Hexagon dargestellt. Dieser Umriss wird in den nachfolgenden Abbildungen benutzt, um die Orientierung der Moleküle auf dem Substrat zu kennzeichnen.

Die Komplexe [Ni^{II}TMTAA] (**55**) und [Fe^{II}TMTAA] (**57**) unterscheiden sich nur in ihrem Übergangsmetall. Beide adsorbieren mit den Benzolringen in Richtung des Substrats. Trotzdem sehen die STM-Bilder dieser Moleküle unterschiedlich aus und weisen ein anderes Verhalten auf der Oberfläche auf (s. Abb. 11.3.2). Im linken STM-Bild ist der [Ni^{II}TMTAA]-Komplex (**55**) abgebildet. Es ist deutlich zu erkennen, dass das Metallzentrum der Moleküle in der Topografie als Vertiefung erscheint. Im STM-Bild (Mitte) des [Fe^{II}TMTAA]-Komplexes (**57**) erscheint das Eisenzentrum bei vergleichbarer Spannung dagegen als eine Erhöhung. Der Unterschied in der scheinbaren Höhe der Metallzentren zwischen Eisen (II) und Nickel (II) kann durch unterschiedliche Besetzung der d-Orbitale erklärt werden, dieses wurde schon bei Eisen- und Nickel-Phthalocyaninen bestätigt.^[163]

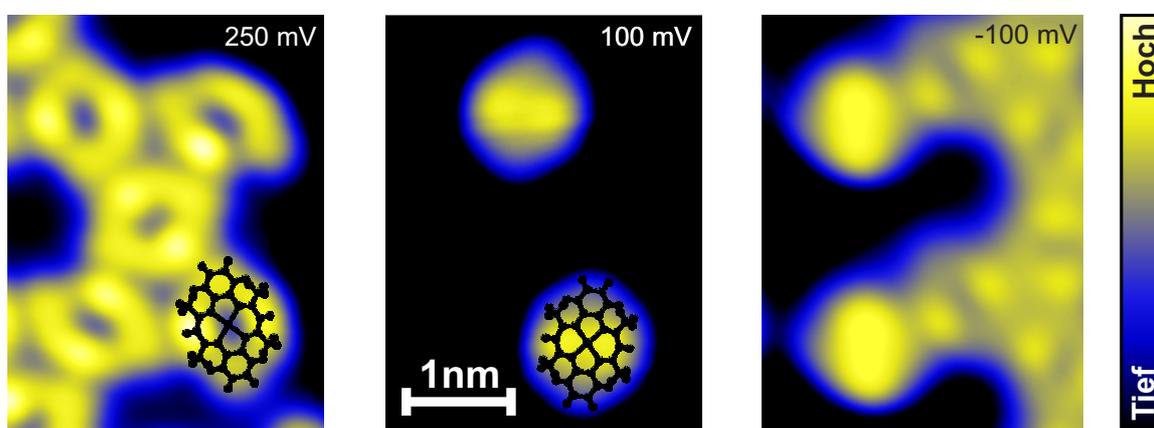


Abb. 11.3.2: STM Bilder von [Ni^{II}TMTAA] (**55**) auf Gold(111) (250 mV, 100 pA) links, [Fe^{II}TMTAA] (**57**) auf Gold(111) (100 mV, 50 pA) Mitte, [Fe^{II}(TMTAA)(CO)] (**60**) auf Gold(111) (-100 mV, 50 pA) Präparationsparameter: die Oberfläche (mit der Verbindung **57**) wurde 40 min einem CO-Partialdruck von $4 \cdot 10^{-5}$ mbar ausgesetzt.^[162]

In der Abb. 11.3.3 sind die STM-Bilder der [Ni^{II}TMTAA]- (**55**), [Fe^{II}TMTAA]- (**57**) und mit CO bedampften [Fe^{II}(TMTAA)]-Komplexe (**57**) gegenüber dargestellt. Um den [Fe^{II}(TMTAA)(CO)]-Komplex (**60**) zu bilden wurde die Probe wie folgt präpariert: [Fe^{II}TMTAA] (**57**) wurde nach dem Aufdampfen auf dem Gold(111)-Substrat mit Kohlenmonoxid bei Raumtemperatur ausgesetzt. Dazu wurde in der Präparationskammer über einen Zeitraum von 40 min ein CO-Partialdruck von $4 \cdot 10^{-5}$ mbar gehalten.

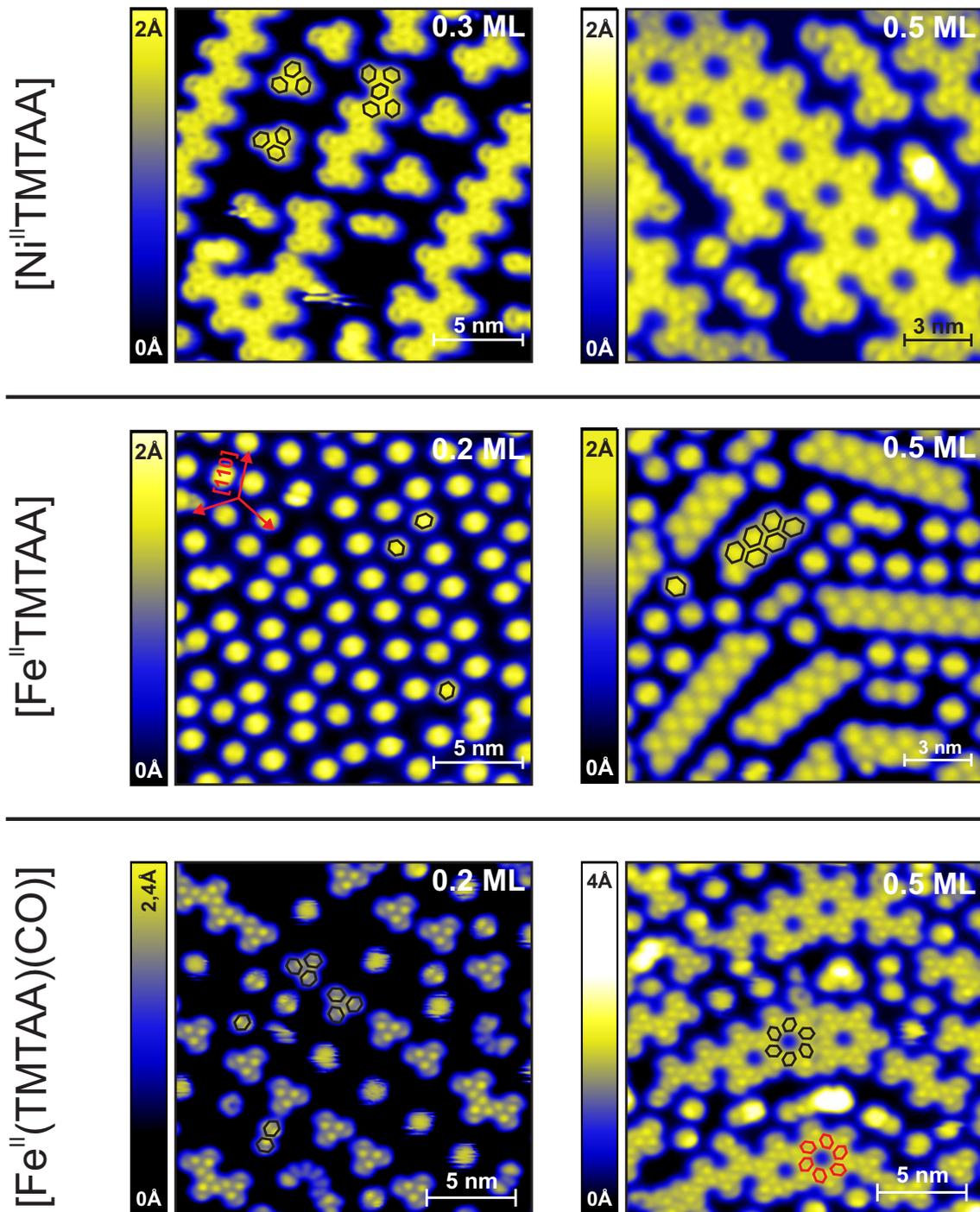


Abb. 11.3.3: STM-Aufnahmen von $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{TMTAA}]$ (**55**) links: 0.3 Monolagen (0.5 V, 100 pA), rechts: 0.5 Monolagen (0.5 V, 100 pA), $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{TMTAA}]$ (**57**), links: 0.2 Monolagen (100 mV, 50 pA) rechts: 0.5 Monolagen (-56 mV, 50 pA) und $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{TMTAA})(\text{CO})]$ (**60**) links: 0.2 Monolagen (-500 mV, 50 pA) rechts: 0.5 Monolagen (-300 mV, 50 pA).^[162]

In Abb. 11.3.3 (oben) sind die STM-Aufnahmen von [Ni^{II}TMTAA] (**55**) dargestellt. Bei einer Bedeckung von ungefähr 0.3 Monolagen sind chirale Trimere zu erkennen (links) und bei ca. 0.5 Monolagen, d.h. bei größerer Oberflächenbedeckung, bilden sie sich zu größeren Einheiten (rechts) (Hexagonalenporen) aus.^[158]

Die STM-Aufnahmen in der Mitte sind vom [Fe^{II}TMTAA] (**57**). Es ist deutlich zu erkennen, dass diese Komplexe bei einer Bedeckung von ca. 0.2 Monolagen isoliert auf der Oberfläche adsorbiert sind. Bei größerer Oberflächenbedeckung clustern diese in Doppelreihen und nicht in Trimeren zusammen.

Der [Fe^{II}(TMTAA)(CO)]-Komplex (**60**) ist in der Abb. 11.3.3 (unten) dargestellt. Die STM-Aufnahmen zeigen deutlich eine Veränderung der Moleküle auf dem Substrat. Die Moleküle liegen nicht mehr isoliert auf der Oberfläche vor, sondern weisen den gleichen chiralen Aufbau wie [Ni^{II}TMTAA] (**55**) auf. Des Weiteren ist in der rechten Abb. 11.3.2 deutlich zu erkennen, dass noch reine [Fe^{II}TMTAA] Moleküle (**57**) auf dem Substrat abgebildet sind und somit nicht alle Moleküle (**57**) mit Kohlenmonoxid reagiert haben.

Unterschiede in der Topografie und dem Adsorptionsverhalten auf der Oberfläche deuten daraufhin, dass Kohlenstoffmonoxid an Eisen gebunden ist. Jedoch ist es noch nicht geklärt, wie das CO an [Fe^{II}TMTAA] bindet. Hier werden noch Untersuchungen durchgeführt um eine Erklärung für dieses Verhalten auf dem Substrat zu finden.

12 Zusammenfassung und Ausblick zu Teil II

Ziel dieser Arbeit war es zum einen unterschiedliche Markergruppen an das $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{TMTAA}]$ -System (**57**) zu koordinieren und diese mittels direktem grafting und der post-grafting-Methode auf einer Gold(111)-Oberfläche zu deponieren. Die Komplexe wurden mittels IRRA-Spektroskopie untersucht. Zum anderen wurden an dem $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{TMTAA})\text{Cl}]$ -Komplex (**61**) photoschaltbare Liganden koordiniert um das Schalten auf Gold(111) mittels IRRA-Spektroskopie zu beobachten.

12.1 IRRA-Spektroskopie an $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{TMTAA}]$ (**57**) und $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{TMTAA})\text{Cl}]$ (**61**) mit unterschiedlichen Markergruppen

Die literaturbekannten Nickel(II)-, Eisen(II)- und Eisen(III)-TMTAA-Komplexe konnten erfolgreich dargestellt und die Markergruppen NCS, CN und CO erfolgreich an den $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{TMTAA}]$ -Komplex (**57**) koordiniert werden (s. Abb. 12.1.1).

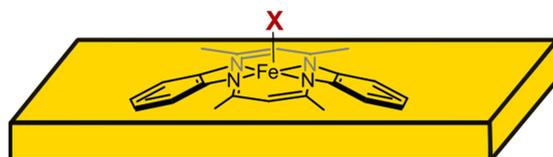


Abb. 12.1.1: Schematische Darstellung von $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{TMTAA}]$ (**57**) mit $\text{X} = \text{NCS}, \text{CN}$ und CO .

Die synthetisierten Eisen(II)-Komplexe $\text{K}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{TMTAA})(\text{NCS})]$ (**58**), $\text{Bu}_4\text{N}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{TMTAA})(\text{CN})]$ (**59**) und $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{TMTAA})(\text{CO})]$ (**60**) konnten mittels IRRA-Spektroskopie untersucht werden. Es war möglich, den $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{TMTAA})(\text{CO})]$ -Komplex (**60**) mittels der post-grafting-Methode auf Gold(111) aufzubringen, und Kohlenmonoxid i. Vak. bei $3 \cdot 10^{-5}$ mbar zu entfernen; dies konnte durch IRRA-Spektroskopie nachgewiesen werden. Der $\text{K}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{TMTAA})(\text{NCS})]$ -Komplex (**58**) konnte nicht mittels der post-grafting-Methode hergestellt werden, in nachfolgenden Arbeiten könnte an den Präparationsparametern, wie z.B.:

Lösungsmittel, Konzentration und Temperatur Veränderungen vorgenommen werden.

[Fe^{III}(TMTAA)Cl] (**61**) konnte mit unterschiedlichen photoschaltbaren Liganden mit funktionalisierten Markergruppen erfolgreich synthetisiert werden. Mittels UV/Vis-Spektroskopie wurde gezeigt, dass die photoschaltbaren Liganden 3-Phenylazopyridin (**67**), 4-(3-Pyridylazo)benzoesäuremethylester (**68**), 4-(3-Pyridylazo)benzoesäureethylester (**69**) und 1-Methyl-5-(4'-methoxyphenylazo)imidazol (**70**) reversibel geschaltet werden. In Abb. 12.1.2 sind schematisch die Komplexe mit den photoschaltbaren Liganden auf Gold(111) dargestellt.

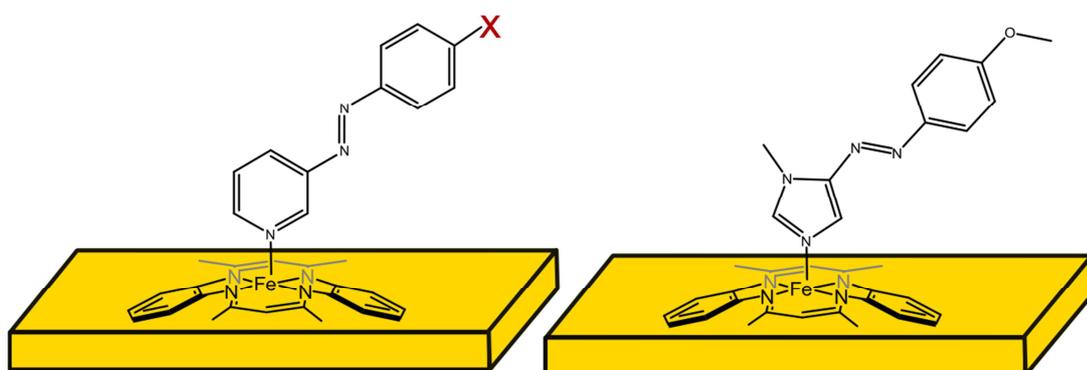


Abb. 12.1.2: Schematische Darstellung von [Fe^{III}(TMTAA)Cl] (**61**) mit unterschiedlichen photoschaltbaren Liganden. X = Methyllester, Etyhlester (links) und 1-Methyl-5-(4'-methoxyphenylazo)imidazol (**70**) (rechts).

Alle freien photoschaltbaren Liganden besitzen eine gute Schalteffizienz. Das Schaltverhalten der koordinierten photoschaltbaren Liganden an [Fe^{III}(TMTAA)Cl] (**61**) wurde mittels UV/Vis-Spektroskopie untersucht. Jeder Komplex konnte reversibel geschaltet werden, jedoch war die Schalteffizienz in allen Komplexen nicht sehr hoch. Der vielversprechendste photoschaltbare Komplex ist [Fe^{III}(TMTAA)Cl(1-Methyl-5-(4'-methoxyphenylazo)imidazol)] (**65**). Die Komplexe [Fe^{III}(TMTAA)Cl(3-Phenylazopyridin)] (**62**), [Fe^{III}(TMTAA)Cl(4-(3-Pyridylazo)benzoesäuremethylester)] (**63**), [Fe^{III}(TMTAA)Cl(4-(3-Pyridylazo)benzoesäureethylester)] (**64**), [Fe^{III}(TMTAA)Cl(1-Methyl-5-(4'-methoxyphenylazo)imidazol)] (**65**) konnten auf Gold(111) deponiert und mit IRRASpektroskopie

charakterisiert werden. In künftigen Arbeiten würde der Komplex (**65**) eine gute Wahl darstellen, um das Schalten mittels PM-IRRA-Spektroskopie zu untersuchen. Der photoschaltbare Ligand 1-Methyl-5-(4'-methoxyphenylazo)-imidazol (**70**) besitzt eine signifikante OCH₃-Streckschwingung der Methoxygruppe und stellt somit ein interessantes Molekül zur weiteren Untersuchung dar. Darüber hinaus könnten noch weitere photoschaltbare Liganden an den [Fe^{III}(TMTAA)Cl]-Komplex (**61**) koordiniert werden und auf ihr Schaltverhalten in Lösung und auf der Oberfläche untersucht werden.

12.2 UHV-STM von [Ni^{II}TMTAA] (**55**), [Fe^{II}TMTAA] (**57**) und [Fe^{II}(TMTAA)(CO)] (**60**)

Die Komplexe [Ni^{II}TMTAA] (**55**), [Fe^{II}TMTAA] (**57**) und [Fe^{II}(TMTAA)(CO)] (**60**) konnten mittels STM untersucht werden. Sie weisen unterschiedliche Topographien und Anordnungen auf dem Substrat auf. Der [Ni^{II}TMTAA]-Komplex (**55**) weist bei einer Bedeckung von ungefähr 0.3 Monolagen chirale Trimere auf und bei ungefähr 0.5 Monolagen, d.h. bei größerer Oberflächenbedeckung, bilden sie sich zu Hexagonalenporen aus.^[158] Des Weiteren erscheint das Nickel(II)atom im Komplex **55** als Vertiefung im STM-Bild, wohingegen der [Fe^{II}TMTAA]-Komplex (**57**) keine Vertiefung aufweist. Der Komplex **57** adsorbiert auf dem Substrat bei einer Bedeckung von ca. 0.2 Monolagen getrennt voneinander. Bei einer größeren Oberflächenbedeckung clustern diese zu größeren Einheiten. In Abb. 12.2.1 sind die STM-Aufnahmen der Komplexe **55**, **57** und **60** gezeigt.

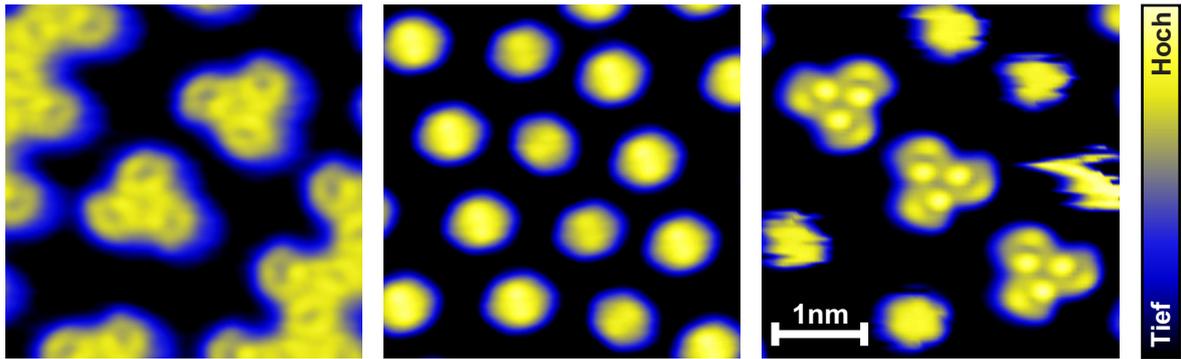


Abb. 12.2.1: STM-Aufnahmen von $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{TMTAA}]$ (**55**) (links), $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{TMTAA}]$ (**57**) (mitte) und $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{TMTAA})(\text{CO})]$ (**60**) (rechts).^[162]

$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{TMTAA})(\text{CO})]$ (**60**) wurde mittels der post-grafting-Methode hergestellt. Das Molekül **60** adsorbiert anders auf der Oberfläche als der reine $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{TMTAA}]$ -Komplex (**57**). Sie clustern im STM-Bild wie $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{TMTAA}]$ (**55**), als chirale Trimere. Eine Erklärung für die unterschiedliche Topographie und Anordnung auf der Oberfläche konnte noch nicht gefunden werden. Jedoch deuten die Ergebnisse darauf hin, dass CO am Komplex bindet. Die Bindung am Komplex ist Gegenstand aktueller Forschung. Mittels quantenchemische Rechnungen soll ermittelt werden, wie das Kohlenmonoxid am Komplex gebunden ist.

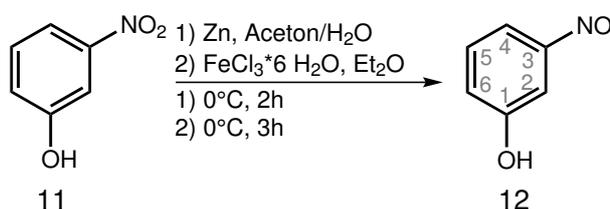
13 Experimenteller Teil

13.1 Synthesen und Syntheseversuche zur Darstellung des Salapa-Skorpions

13.1.1 Synthese von 3-Nitrosophenol (12)^[164]

Es wurden 5.00 g (35.9 mmol) 3-Nitrophenol (11) in 100 mL Aceton/H₂O (1:1) gelöst. Dazu wurden 1.60 g (29.9 mmol) Ammoniumchlorid gegeben. Diese Lösung wurde portionsweise mit 10.0 g (15.3 mmol) Zinkstaub versetzt. Die Reaktionslösung wurde 2 h bei 0°C gerührt. Die Lösung wurde vom Zink abfiltriert und mit 190 mL Diethylether und einer Lösung aus 60 mL Diethylether mit 25.0 g (92.5 mmol) Eisen(III)chlorid Hexahydrat versetzt. Diese Lösung wurde 3 h bei 0°C gerührt. Die Phasen wurden getrennt und die org. Phase wurde sechsmal mit jeweils 50 mL dest. Wasser gewaschen. Die org. Phase wurde über Calciumchlorid getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und in 75 mL Toluol aufgenommen. Die Lösung wurde zweimal mit 2.00 g (19.6 mmol) Aluminiumoxid behandelt. Die Lösung wurde über Nacht bei -18°C gelagert. Der entstandene gelbe Feststoff wurde abfiltriert und aus einem Gemisch aus Toluol/Hexan (1:1) umkristallisiert. Es wurde ein gelber Feststoff erhalten.

Ausbeute: 1.75 g (14.2 mmol, 40 %)



Elementaranalyse: C₆H₅NO₂

	C (%)	H (%)	N (%)
berechnet	58.54	4.09	11.38
gefunden	58.52	4.14	11.22

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, MeOD, 300 K): δ = 7.75 (ddd, 1H, *H*-4), 7.51 (t, 3J = 7.9 Hz, 1H, *H*-5), 7.18 (ddd, 1H, *H*-4), 6.82 (m, 1H, *H*-2) ppm.

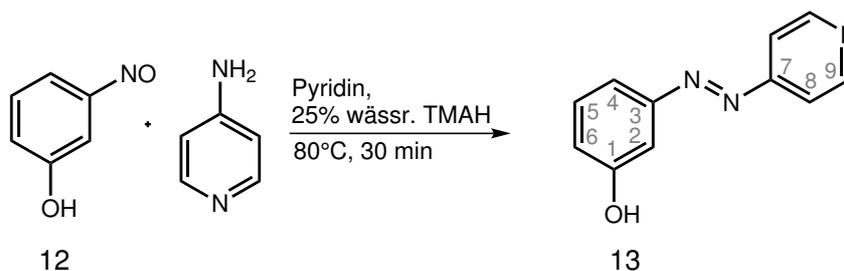
$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, MeOD, 300 K): δ = 167.4 (1C, *C*-3), 158.6 (1C, *C*-1), 130.3 (1C, *C*-5), 122.7 (1C, *C*-6), 116.3 (1C, *C*-4), 102.4 (1C, *C*-2) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3323 (br, O-H-Valenz.), 3062 (C-H-Valenz.), 1607 (s, N=O Valenz.), 779 (m, C-H-Deform.).

13.1.2 Synthese von 3-4-(Pyridylazo)phenol (**13**)

In einem 250 mL Dreihalskolben wurden 1.64 g (17.4 mmol) 4-Aminopyridin in 57 mL 25 proz. wässr. Tetramethylammoniumhydroxid-Lösung und 57 mL Pyridin vorgelegt und auf 80°C erwärmt. Dazu wurde eine Lösung aus 2.80 g (22.8 mmol) 3-Nitrosophenol (**12**) in 50 mL Pyridin über einen Zeitraum von 45 min über einen Tropftrichter zu der Reaktionslösung hinzugegeben. Die Lösung wurde für weitere 30 min bei 80°C gerührt. Nach Beenden der Reaktion wurde die wässr. Phase dreimal mit je 50 mL Toluol extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Es wurde ein orangefarbener Feststoff erhalten.

Ausbeute: 1.93 g (9.70 mmol, 55 %)



Elementaranalyse: $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{N}_3\text{O}$

	C (%)	H (%)	N (%)
berechnet	66.32	4.55	21.09
gefunden	64.36	6.52	28.43

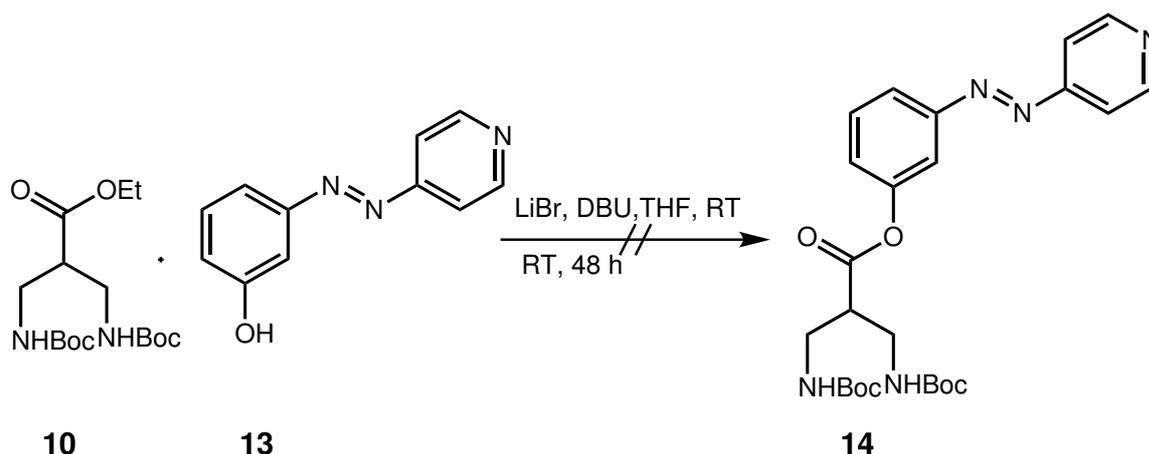
¹H-NMR (400 MHz, MeOD, 300 K): δ = 7.99 (m, 1H, *H*-4), 7.64-7.55 (m, 1H, *H*-5), 7.56 (t, 2H, *H*-8), 7.37 (t, 2H, *H*-9), 7.18 (ddd, 1H, *H*-4), 6.82 (m, 1H, *H*-2) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, MeOD, 300 K): δ = 158.2 (1C, *C*-7), 149.2 (1C, *C*-1), 139.5 (1C, *C*-5), 130.3 (2C, *C*-9), 127.5 (1C, *C*-3), 121.5 (1C, *C*-6), 113.6 (2C, *C*-8), 109.5 (1C, *C*-4), 108.5 (1C, *C*-2) ppm.

13.1.3 Syntheseversuch von [1,3-Bis(*tert*-butoxycarbonylamino)propyl]-3-(4-pyridylazo)-phenoxyethyl (**15**)^[97]

In einem 100 mL Schlenkkolben wurden 169 mg (1.95 mmol) Lithiumbromid und 78.0 mg (0.39 mmol) 3-(4-Pyridylazo)phenol (**13**) vorgelegt. Hierzu wurde eine Lösung aus 135 mg (390 μ mol) 1,3-Bis-*tert*-butyloxycarbonyl-2-carbomethoxypropan (**10**) in 12 mL Tetrahydrofuran und 5 mL Dichlormethan hinzugegeben. Danach wurden zu der Reaktionslösung 30.0 μ L (780 μ mol) DBU hinzugegeben. Die entstandene Lösung färbte sich dunkelorange. Die Lösung wurde für 48 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wurde die Lösung, um das entstandene Wasser zu entfernen, 2 h über Molsieb gekocht, die Lösung filtriert und das Filtrat i. Vak. eingengt.

Das gewünschte Produkt konnte nicht isoliert werden.

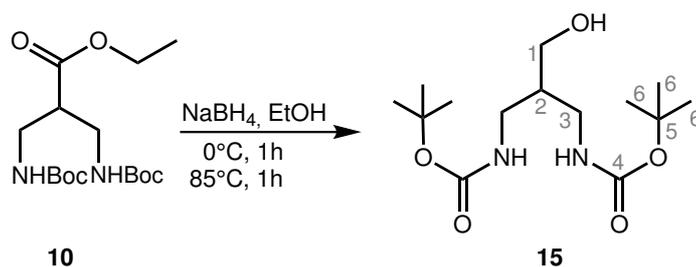


13.2 Synthesen und Syntheseversuche zur Darstellung des Salapo(ether)-Skorpions

13.2.1 Synthese von 1,3-Bis(*tert*-butoxycarbonylamino)propyl-2-methylhydroxid (**18**)^[98]

Es wurde 1.00 g (2.74 mmol) 1,3-Bis-*tert*-butyloxycarbonyl-2-carbomethoxypropan (**18**) in 25 mL Ethanol gelöst. Diese Lösung wurde auf 0°C gekühlt. Zu dieser Lösung wurden 510 mg (13.7 mmol) Natriumborhydrid in kleinen Portionen hinzugegeben. Die entstandene Reaktionslösung wurde für 1 h unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde die org. Phase dreimal mit je 50 mL dest. Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Es wurde ein farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 750 mg (2.47 mmol, 90 %)



Elementaranalyse: C₁₄H₂₈N₂O₅

	C (%)	H (%)	N (%)
berechnet	55.24	9.27	9.20
gefunden	55.64	9.45	9.50

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 3.38 (d, 2H, *H*-3), 3.27- 2.86 (m, 5H, *H*-1,2), 1.37 (s, 18H, *H*-6) ppm.

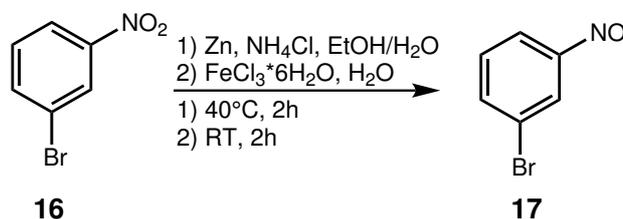
¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 157.8 (2C, *C*-4), 79.5 (2C, *C*-5), 60.7 (1C, *C*-1), 43.2 (1C, *C*-2), 38.3 (2C, *C*-3), 28.4 (6C, *C*-6) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3339 (br, O-H-Valenz.), 2974, 2920 (w, C-H-Valenz.), 1685 (s, C=O-Valenz.), 1509 (s, N-H-Deform.), 1356 (m, C-H-Deform. von C(CH₃)), 1250 (s, C-O-C-asym. Valenz.).

13.2.2 Synthese von 1-Brom-3-nitrosobenzol (**17**)^[99]

Es wurden 8.08 g (40.0 mmol) 1-Brom-3-nitrobenzol (**16**) in 150 mL Ethanol gelöst und eine Lösung aus 3.21 g (60.0 mmol) Ammoniumchlorid in 15 mL dest. Wasser hinzugegeben. Der Ansatz wurde 1 h bei 40 °C gerührt. Zu dieser Reaktionslösung wurden über einen Zeitraum von 20 min 6.45 g (98.6 mmol) Zinkpulver portionsweise hinzugegeben und weitere 2 h bei 40°C gerührt. Das Zinkpulver wurde abfiltriert und zum Filtrat wurde eine Lösung aus 27.8 g (103 mmol) Eisen(III)chlorid Hexahydrat in 200 mL Wasser hinzugegeben. Diese Lösung wurde 2 h bei Raumtemp. gerührt. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert und i. Vak. getrocknet. Es wurde ein gelber Feststoff erhalten.

Ausbeute: 6.55 g (35.4 mmol, 89 %)



Elementaranalyse: C₆H₄NOBr

	C (%)	H (%)	N (%)
berechnet	38.74	2.17	7.53
gefunden	36.26	1.97	8.48

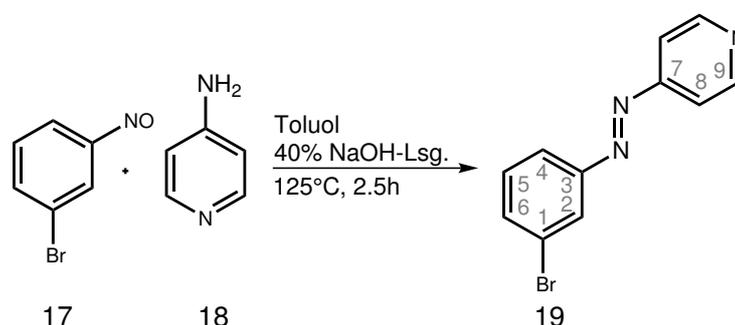
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3078 (C-H-Valenz.), 1533 (s, N=O Valenz.), 785 (m, C-H-Deform.).

13.2.3 Synthese von 3-4-(Pyridylazo)brombenzol (19)

In einem 250 mL Dreihalskoben wurden 3.22 g (34.2 mmol) 4-Aminopyridin (**18**) in 30 mL Toluol und 20 mL 40 proz. Natriumhydroxid-Lösung vorgelegt. Die entstandene Reaktionslösung wurde bei 80°C gerührt. Zu diesem Gemisch wurde eine Lösung aus 6.55 g (35.4 mmol) 1-Brom-3-nitrosobenzol (**17**) in 50 mL Toluol über einen Zeitraum von 45 min hinzugegeben. Nach beendeter Zugabe wurde die Reaktion für 2.5 h bei 125°C gerührt. Die Reaktionslösung wurde dreimal mit jeweils 50 mL Ethylacetat gewaschen. Die vereinigten org. Phasen wurden zweimal mit jeweils 50 mL Wasser gewaschen. Die org. Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel (Ethylacetat/Cyclohexan 3:7) gereinigt. Es wurde ein orangefarbener Feststoff erhalten.

Ausbeute: 1.93 g (7.39 mmol, 21 %)

DC (EE/Cy 3:7): $R_f = 0.6$



Elementaranalyse: C₁₁H₈BrN₃

	C (%)	H (%)	N (%)
berechnet	50.41	3.08	16.03
gefunden	51.83	3.16	17.03

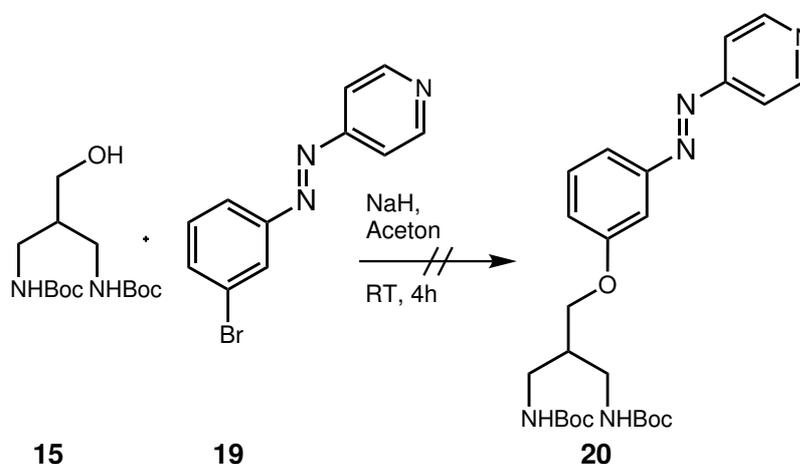
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 300 K): $\delta = 8.80$ (dd, $^3J = 4.7$ Hz, $^4J = 1.5$ Hz, 2H, H-9), 8.06 (t, $^4J = 1.9$ Hz, 1H, H-2), 7.90 (ddd, $^3J = 7.9$ Hz, $^4J = 1.8$ Hz, 1.0 Hz, 1H, H-4), 7.68 (dd, $^3J = 4.5$ Hz, $^4J = 1.6$ Hz, 2H, H-8), 7.64 (ddd, $^3J = 8.0$ Hz, $^4J = 2.0$ Hz, 1.0 Hz, 1H, H-6), 7.41 (t, $^3J = 7.9$ Hz, 1H, H-5) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 156.9 (1C, C-7), 153.1 (1C, C-3), 151.3 (2C, C-9), 135.0 (1C, C-6), 130.6 (1C, C-5), 125.1 (1C, C-2), 123.6 (1C, C-4), 123.3 (1C, C-1), 116.3 (2C, C-8) ppm.

13.2.4 Syntheseversuch von [1,3-Bis(*tert*-butoxycarbonylamino)propyl]-3-(4-pyridylazo)-phenyloxymethyl (**20**)^[100]

In einem 100 mL Schlenkcolben wurden 170 mg (7.09 mmol) Natriumhydrid vorgelegt, hierzu wurden 10 mL Aceton gegeben. Dann wurden 750 mg (2.47 mmol) 1,3-Bis(*tert*-butoxycarbonylamino)propyl-2-methylhydroxid (**15**) in 10 mL Aceton und 610 mg (2.35 mmol) 3-4-(Pyridylazo)brombenzol (**19**) in 20 mL Aceton vorsichtig hinzugegeben. Die entstandene Reaktionslösung färbte sich dunkelrot. Die Lösung wurde für 4 h bei Raumtemp. gerührt. Nach beendeter Reaktion wurde die Reaktionslösung filtriert. Das Filtrat wurde vom Lösungsmittel i. Vak. befreit. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel (Ethylacetat/Cyclohexan 1:1) gereinigt.

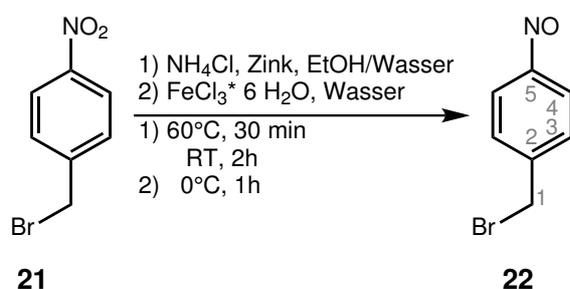
Das gewünschte Produkt konnte nicht erhalten werden.



13.2.5 Synthese von 4-Nitrosobenzylbromid (22)

Es wurden 8.00 g (37.0 mmol) 4-Nitrobenzylbromid (**21**) in 150 mL Ethanol gelöst. Zu dieser Lösung wurden 2.99 g (55.9 mmol) Ammoniumchlorid gelöst in 15 mL Wasser gegeben. Die entstandene Reaktionslösung wurde auf 60°C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurden zu der nun klaren Lösung 6.08 g (93.0 mmol) Zinkpulver gegeben, woraufhin 2 h bei Raumtemp. gerührt wurde. Nach Filtern des Reaktionsgemisches wurde das Filtrat unter starkem Rühren in eine eisgekühlte Lösung aus 16.7 g (61.2 mmol) Eisen(III)chlorid-Hexahydrat in 200 mL Wasser getropft. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und i. Vak. getrocknet. Es wurde ein gelber Feststoff erhalten.

Ausbeute: 2.58 g (12.9 mmol, 35 %)



Elementaranalyse: C₇H₆BrNO

	C (%)	H (%)	N (%)	Br (%)
berechnet	42.03	3.02	7.00	39.95
gefunden	42.53	3.12	7.04	36.71

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 7.75 (d, ³J = 8.4 Hz, 2H, H-3), 7.29 (d, ³J = 8.4 Hz, 2H, H-4), 3.04 (s, 2H, H-1) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3109, 3077, 3045 (w, C-H-arom.-Valenz.), 2935, 2861, 2843 (w, C-H-Valenz.), 1597 (s, N=O-Valenz.), 1507, 1455, 1413 (s, C=C-Valenz.), 845 (s, C-H-Deform.).

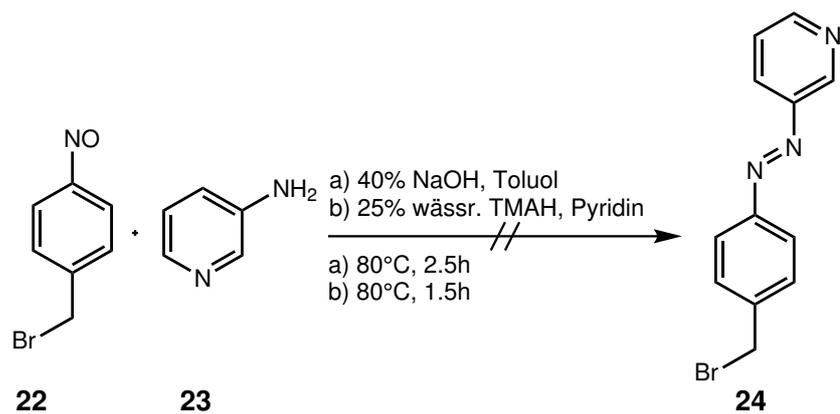
13.2.6 Syntheseversuch von 4-(3-Pyridylazo)benzylbromid (24)

a) Unter Schlenkbedingungen wurden 690 mg (7.34 mmol) 3-Aminopyridin (**23**) in einem Gemisch aus 3.5 mL 40 proz. Natronlauge und 10 mL Toluol vorgelegt. Unter Stickstoffatmosphäre wurden langsam 1.46 g (7.34 mmol) 4-Nitrosobenzylbromid (**22**) zugegeben. Der Reaktionsansatz wurde 3 h bei 80°C gerührt. Nach beendeter Reaktion wurde die Reaktionslösung dreimal mit je 50 mL Ethylacetat extrahiert. Die org. Phasen wurden zweimal mit Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel (Cyclohexan/Ethylacetat 1:1) gereinigt. Es wurde ein roter Feststoff erhalten.

Das gewünschte Produkt konnte nicht erhalten werden.

b) In einem 250 mL Dreihalskoben wurden 560 mg (5.90 mmol) 3-Aminopyridin (**23**) in 10 mL Pyridin und 20 mL einer 25 proz. wässr. Tetramethylammoniumhydroxid-Lösung vorgelegt. Die entstandene Reaktionslösung wurde bei 80°C gerührt. Zu dieser Lösung wurde eine Lösung aus 1.28 g (6.52 mmol) 4-Nitrosobenzylbromid (**22**) in 60 mL Pyridin über einen Zeitraum von 45 min hinzuge tropft. Nach Beenden der Zugabe wurde die Reaktion für 0.5 h bei 80°C gerührt. Die Reaktionslösung wurde dreimal mit jeweils 30 mL Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden zweimal mit jeweils 50 mL Wasser gewaschen. Die org. Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel (Ethylacetat/Cyclohexan 1:1) gereinigt. Es wurde ein orangefarbener Feststoff erhalten.

Das gewünschte Produkt konnte nicht erhalten werden.

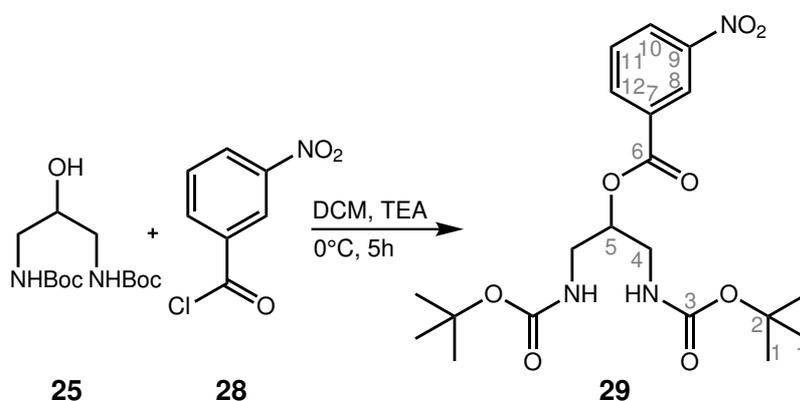


13.3 Synthesen und Syntheseversuche zur Darstellung des Salapo-Skorpions 5a

13.3.1 Synthese von [1,3-Bis(*tert*-butoxycarbonylamino)propyl]-3-Nitrobenzoessäure (29)^[102]

In einem 100 mL Schlenkkolben wurden 2.00 g (6.89 mmol) 1,3-Di-*tert*-butoxycarbonylaminopropanol (**25**) vorgelegt. Dazu wurden 40 mL Dichlormethan gegeben. Die Lösung wurde auf 0°C abgekühlt. Hierzu wurden 2.9 mL Triethylamin und 1.40 g (7.57 mmol) 3-Nitrobenzoylchlorid (**28**) gegeben. Die entstandene Reaktionslösung wurde für 5 h bei 0°C gerührt. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel (Ethylacetat/Cyclohexan 1:1) gereinigt. Es wurde ein farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 2.55 g (5.81 mmol, 84 %)



Elementaranalyse: C₂₀H₂₉N₃O₈

	C (%)	H (%)	N (%)
berechnet	54.66	6.65	9.56
gefunden	54.88	6.78	9.59

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₂, 300 K): δ = 8.82 - 8.78 (m, 1H, H-8), 8.43 - 8.34 (m, 2H, H-10,12), 7.65 (t, ³J = 8.0 Hz, 1H, H-11), 5.07 (s, 1H, H-5), 3.55 - 3.34 (m, 4H, H-4), 1.39 (s, 18H, H-1) ppm.

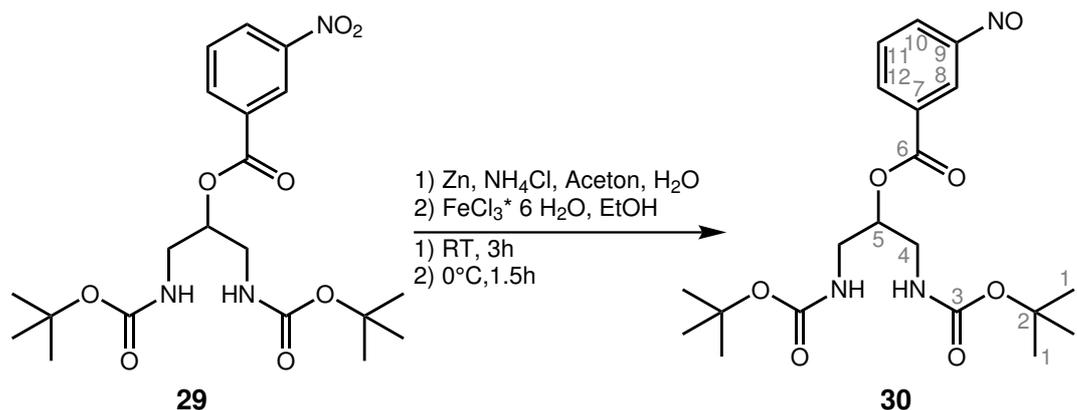
¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₂, 300 K): δ = 163.9 (1C, C-6), 156.2 (1C, C-3), 148.3 (1C, C-9), 135.5 (1C, C-12), 131.9 (1C, C-7), 129.7 (1C, C-11), 127.5 (1C, C-10), 124.5 (1C, C-8), 79.5 (1C, C-2), 73.7 (1C, C-5), 40.1 (2C, C-4), 28.0 (6C, C-1) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3367, 3309 (w, N-H-Valenz.), 3122, 3092 (C-H-Valenz.), 2971, 2928 (w, C-H-Valenz.), 1735 (s, C=O-Valenz.), 1531 (s, N=O asym. Valenz.), 1516 (s, N-H-Deform.), 1351 (m, C-H-Deform. von C(CH₃)), 1330 (m, N=O-Valenz.), 1253 (s, C-O-C-asym. Valenz.), 724 (m, C-H-Deform.).

13.3.2 Synthese von [1,3-Bis(*tert*-butoxycarbonylamino)propyl]-3-Nitrosobenzoessäure(30)

In einem 500 mL Einhalskolben wurden 2.40 g (5.46 mmol) [1,3-Bis(*tert*-butoxycarbonylamino)propyl]-3-Nitrobenzoessäure (**29**) in einem Gemisch bestehend aus 125 mL Aceton und 75 mL dest. Wasser gelöst. Zu dieser Lösung wurden 540 mg (9.72 mmol) Ammoniumchlorid zugegeben und 2.00 g (30.6 mmol) Zinkpulver. Nachdem der Ansatz für 3 h bei Raumtemp. gerührt wurde, wurde diese Reaktionslösung zu einer Lösung aus 100 mL Diethylether und 6.00 g (37.0 mmol) Eisen(III)chlorid bei einer Temperatur von 0°C zugetropft. Die entstandene Reaktionsmischung wurde für 1.5 h bei 0°C gerührt. Die Lösung wurde dreimal mit jeweils 50 mL Diethylether und dest. Wasser gewaschen. Die vereinigten org. Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Es wurde ein grüner Feststoff erhalten.

Ausbeute: 1.50 g (3.54 mmol, 65 %)



Elementaranalyse: C₂₀H₂₉N₃O₇

	C (%)	H (%)	N (%)
berechnet	56.73	6.90	9.92
gefunden	54.86	6.91	9.79

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3433, 3372 (w, N-H-Valenz.), 3117, 3093 (C-H-Valenz.), 2983, 2922 (w, C-H-Valenz.), 1728 (s, C=O-Valenz.), 1503 (s, N-H-Deform.), 1351 (m, C-H-Deform. von C(CH₃), 1248 (s, C-O-C-asym. Valenz.), 754 (m, C-H-Deform.).

13.3.3 Syntheseversuch von [1,3-Bis(*tert*-butoxycarbonylamino)propyl]-3-(4-pyridylazo)-benzoat (31)

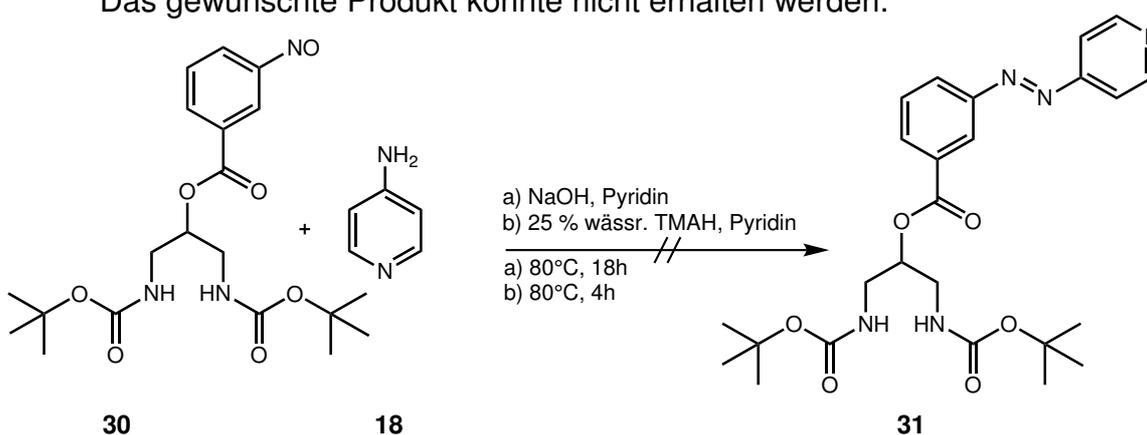
a) In einem 250 mL Dreihalskolben wurden 0.72 g (7.65 mmol) 4-Aminopyridin (**18**) in 20 mL Pyridin vorgelegt und eine Lösung bestehend aus 3.34 g (83.5 mmol) Natriumhydroxid in 16.7 mL dest. Wasser zugefügt. Diese Lösung wurde auf 80°C erwärmt und eine Lösung bestehend aus 3.72 g (8.79 mmol) [1,3-Bis(*tert*-butoxycarbonylamino)propyl]-3-Nitrosobenzoessäure (**30**) in 40 mL Pyridin über einen Zeitraum von 45 min hinzugegeben. Die entstandene Lösung wurde über Nacht bei 80°C gerührt. Die Reaktionslösung wurde dreimal mit je 50 mL Toluol extrahiert. Die

vereinigten org. Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel (Ethylacetat) gereinigt. Es wurde ein orangefarbener Feststoff erhalten.

Das gewünschte Produkt konnte nicht erhalten werden.

- b) In einem 250 mL Dreihalskolben wurden 400 mg (4.16 mmol) 4-Aminopyridin (**18**) in 20 mL Pyridin vorgelegt und 11 mL einer 25 proz. wässr. Tetramethylammoniumhydroxid-Lösung hinzugefügt. Diese Lösung wurde auf 80°C erwärmt und zu dieser Mischung eine Lösung aus 2.02 g (4.78 mmol) [1,3-Bis(*tert*-butoxycarbonylamino)propyl]-3-nitrosobenzoesäure (**30**) in 40 mL Pyridin über einen Zeitraum von 45 min hinzu getropft. Die entstandene Lösung wurde weitere 4 h bei 80°C gerührt. Die Reaktionslösung wurde dreimal mit je 50 mL Toluol extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel (Ethylacetat) gereinigt.

Das gewünschte Produkt konnte nicht erhalten werden.



13.3.4 Syntheseversuch von [1,3-Bis(*tert*-butoxycarbonylamino)propyl]-3-(4-pyridylazo)-benzoat (31)^[104, 105]

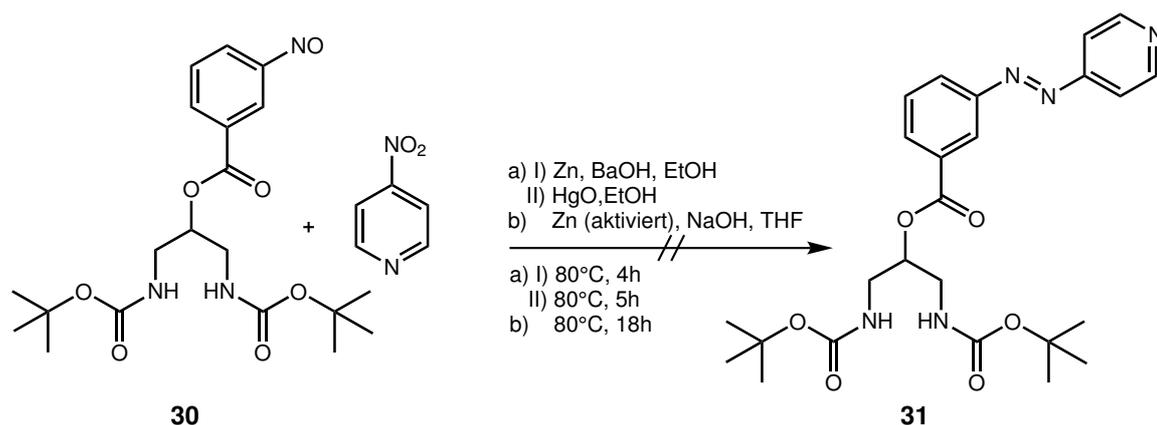
a) I) Es wurde eine Lösung aus 1.28 g (3.00 mmol) [1,3-Bis(*tert*-butoxycarbonylamino)propyl]-3-nitrosobenzoessäure (**30**) und 150 mg (1.00 mmol) 4-Nitropyridin in 45 mL Ethanol auf eine Temperatur von 80°C gebracht. Zu dieser Lösung wurden 2.42 g (14.1 mmol) Bariumhydroxid hinzugegeben. Über einen Zeitraum von 15 min wurden 2.31 g (35.5 mmol) Zink portionsweise hinzugegeben. Diese Reaktionslösung wurde 4 h bei 80°C gerührt. Nachdem die Reaktion abgekühlt war, wurde vorsichtig wenig Trockeneis hinzugegeben. Die Suspension wurde filtriert, die Phasen getrennt und dreimal mit je 50 mL Diethylether gewaschen. Die vereinigten org. Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet.

II) Es wurde frisch hergestelltes gelbes Quecksilberoxid in 40 mL Ethanol zur der org. Phase gegeben. Diese Reaktionsmischung wurde für 5 h bei 80°C gerührt. Nach Beenden der Reaktion wurde der Feststoff abfiltriert. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel (Ethylacetat:Cyclohexan 1:1) gereinigt.

Das gewünschte Produkt konnte nicht erhalten werden.

b) In 50 mL Tetrahydrofuran wurden 1.28 g (3.00 mmol) [1,3-Bis(*tert*-butoxycarbonylamino)propyl]-3-nitroso-benzoessäure (**30**) und 150 mg (1.00 mmol) 4-Nitropyridin gelöst. Dazu wurden 400 mg (6.12 mmol) aktiviertes Zink und 1.08 g (27.0 mmol) Natriumhydroxid in 2.50 mL dest. Wasser zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht bei 80°C gerührt. Der entstandene Feststoff wurde abfiltriert, mit zehnpromzentiger Salzsäure gewaschen und getrocknet. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel (Ethylacetat:Cyclohexan 1:1) gereinigt.

Das gewünschte Produkt konnte nicht erhalten werden.

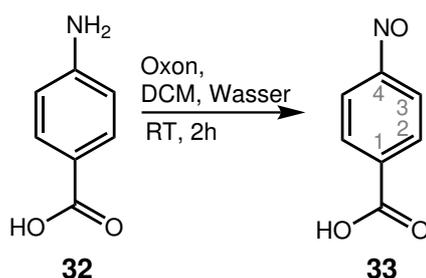


13.4 Synthesen zur Darstellung des Salapo-Skorpions 5b

13.4.1 Synthese von 4-Nitrosobenzoesäure (33)^[106]

Es wurden 9.99 g (72.8 mmol) 4-Aminobenzoesäure (32) in 112 mL Dichlormethan vorgelegt und mit 89.9 g (146 mmol) Oxon, gelöst in 450 mL dest. Wasser, versetzt. Die Reaktionslösung wurde unter Stickstoffatmosphäre 2 h bei Raumtemp. gerührt. Der entstandene Niederschlag wurde filtriert, mit dest. Wasser gewaschen und i. Vak. getrocknet. Es wurde ein gelber Feststoff erhalten.

Ausbeute: 11.5 g (65.5 mmol, 90 %)



Elementaranalyse: C₇H₅NO₃

	C (%)	H (%)	N (%)
berechnet	55.63	3.33	7.92
gefunden	54.63	3.12	7.53

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, DMSO- d_6 , 300 K): δ = 8.26 (d, $^3J_{2,3}$ = 8.4 Hz, 2H, H-2), 8.02 (d, $^3J_{3,2}$ = 8.4 Hz, 2H, H-3) ppm.

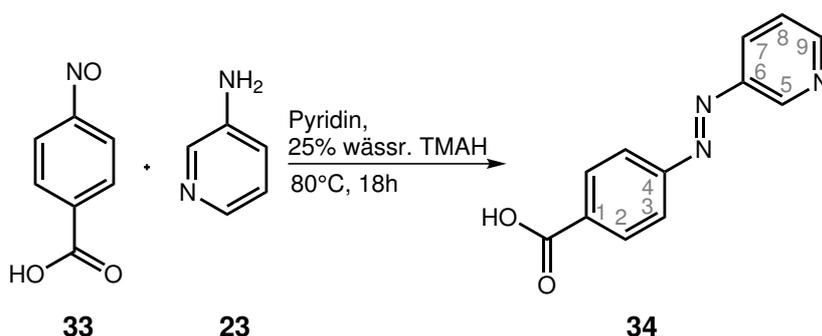
$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, DMSO- d_6 , 300 K): δ = 166,6 (1C, C=O), 165.5 (1C, C-4), 137.0 (1C, C-1), 131.5 (2C, C-2), 121.1 (2C, C-3) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3115 - 2550 (w, O-H-Valenz., w, C-H-Valenz.), 1687 (s, C=O-Valenz.), 1602, 1529 (m, C=C-Valenz.), 1426 (m, C=C-Valenz., N=O-Valenz.), 1260 (s, O-H-Deform.), 870 (m, C-H-Deform.).

13.4.2 Synthese von 4-(3-Pyridylazo)benzoesäure (**34**)

In einem 500 mL Dreihalskolben mit Tropftrichter wurden 2.37 g (25.2 mmol) 3-Aminopyridin (**23**) mit 88.0 mL (242 mmol) einer 25 proz. wässr. Tetramethylammoniumhydroxid-Lösung in 20 mL Pyridin vorgelegt und auf 80°C erhitzt. Zu dieser Reaktionslösung wurde eine Lösung aus 5.00 g (33.1 mmol) 4-Nitrosobenzoesäure (**33**) in 100 mL Pyridin über einen Zeitraum von 45 min zugegeben. Danach wurde die Reaktionslösung 18 h bei 80°C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wurden 50 mL konz. Salzsäure hinzugegeben. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert, mit dest. Wasser gewaschen und i. Vak. getrocknet. Es wurde ein orangefarbener Feststoff erhalten.

Ausbeute: 4.69 g (20.7 mmol, 87 %)



Elementaranalyse: C₁₂H₉N₃O₂

	C (%)	H (%)	N (%)
berechnet	63.43	3.99	18.49
gefunden	61.48	3.95	17.62

¹H-NMR (500 MHz, DMSO-d₆, 300 K): δ = 9.17 (dd, ⁴J_{5,9} = 2.4, ⁴J_{5,7} = 0.6 Hz, 1H, H-5), 8.79 (dd, ⁴J_{7,8} = 4.8 Hz, ⁴J_{7,5} = 1.6 Hz, 1H, H-7), 8.23 (m, 1H H-9), 8.17 (d, ³J_{2,3} = 8.7 Hz, 2H, H-2), 8.01 (d, ³J_{3,2} = 8.7 Hz, 2H, H-3), 7.66 (m, 1H, H-8) ppm.

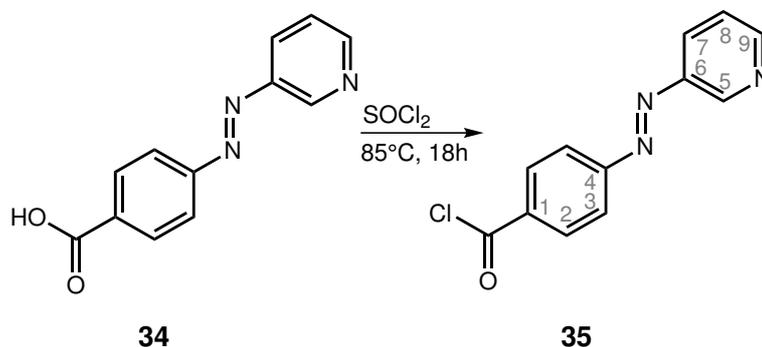
¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-d₆, 300 K): δ = 167.0 (1C, C=O), 154.8 (1C, C-4), 153.0 (1C, C-9), 147.7 (1C, C-5), 147.0 (1C, C-6), 133.7 (1C, C-1), 131.2 (2C, C-2), 127.7 (1C, C-7) 125.2 (1C, C-8), 123.1 (2C, C-3) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3364 - 3037 (br., O-H-Valenz., C-H-Valenz.), 1699 (s, C=O-Valenz.), 1584, 1493, 1426 (m, C=C-Valenz.), 1286 (s, O-H-Deform.).

13.4.3 Synthese von 4-3-(Pyridylazo)benzoylchlorid (35)

Es wurden 1.35 g (5.96 mmol) 4-3-(Pyridylazo)benzoesäure (**34**) in 20 mL Thionylchlorid gelöst und über Nacht bei 85°C gerührt. Das überschüssige Thionylchlorid wurde i. Vak. entfernt. Es wurde ein dunkelroter Feststoff erhalten.

Ausbeute: 1.36 g (5.54 mmol, 93 %)



Elementaranalyse: C₁₂H₈ClN₃O

	C (%)	H (%)	N (%)	Cl (%)	S(%)
berechnet	58.67	3.28	17.10	14.43	0
gefunden	38.17	3.08	9.0	30.00	6.28
berechnet mit (SOCl ₂)	39.53	2.21	11.52	29.17	8.78

¹H-NMR (400 MHz, MeOD-d₄, 300 K): δ = 9.54 (d, ⁴J_{5,9} = 2.0 Hz, 1H, H-5), 9.11 (d, ³J_{7,8} = 8.4 Hz, 1H, H-7), 9.08 (d, ³J_{9,8} = 5.6 Hz, 1H, H-9), 8.36 (dd, ³J_{8,9} = 8.4 Hz, ³J_{8,7} = 5.6 Hz, 1H H-8), 8.24 (d, ³J_{2,3} = 10.5 Hz, 2H, H-2), 8.13 (d, ³J_{3,2} = 8.8 Hz, 2H, H-3) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, MeOD-d₄, 300 K): δ = 166.2 (1C, C=O), 153.9 (1C, C-4), 149.7 (1C, C-6), 143.0 (1C, C-9), 138.5 (1C, C-5), 137.9 (1C, C-7), 134.0 (1C, C-1), 130.4 (2C, C-2), 128.4 (1C, C-8), 123.4 (2C, C-3) ppm.

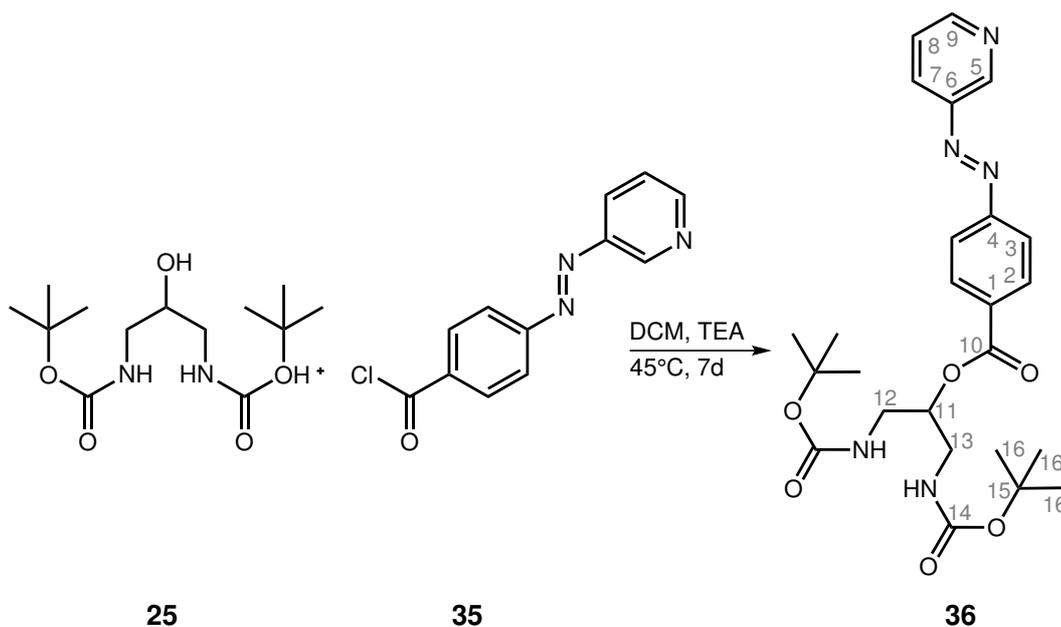
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3066, 3039 (C-H-Valenz.), 1766 (s, C=O-Valenz.), 1590, 1511 (m, C=C-Valenz.).

13.4.4 Synthese von [1,3-Bis(*tert*-butoxycarbonylamino)propyl]-4-(3-pyridyl-azo)-benzoat (36)

Es wurden 5.06 g (17.5 mmol) 1,3-Di-*tert*-butoxycarbonylaminopropanol (**25**) und 4.28 g (17.5 mmol) 4-(3-Pyridylazo)benzoylchlorid (**35**) mit 12.6 mL Triethylamin in 500 mL Dichlormethan vorgelegt. Diese Reaktionsmischung wurde für 7 d bei 40°C gerührt. Nach beendeter Reaktion wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an basischem Aluminiumoxid (Ethylacetat/Cyclohexan 1:1) gereinigt. Es wurde ein orangefarbener Feststoff erhalten.

Ausbeute: 3.15 g (6.31 mmol, 36 %)

DC (EE/Cy 1:1): R_f = 0.55


Elementaranalyse: C₂₅H₃₃N₅O₆

	C (%)	H (%)	N (%)
berechnet	60.11	6.66	14.02
gefunden	60.54	6.85	13.11

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 9.2 (d, ⁴J_{5,9} = 1.6 Hz, 1H, H-5), 8.72 (d, ³J_{7,8} = 4.6 Hz, 1H, H-7), 8.22 - 8.20 (m, 1H, H-9), 8.18 (d, ³J_{2,3} = 8.8 Hz, 2H, H-2), 7.93 (d, ³J_{3,2} = 8.5 Hz, 2H, H-3), 7.52 - 7.48 (m, 1H, H-8), 3.53 (m, 4H, H-12, H-13), 1.41 (s, 18H, H-16) ppm.

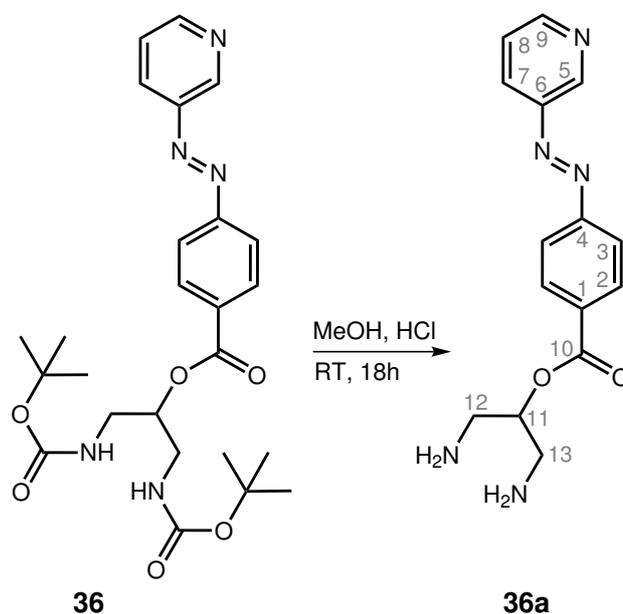
¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 165.4 (1C, C-10), 156.5 (2C, C-14), 155.0 (1C, C-4), 151.6 (1C, C-9), 148.1 (1C, C-6), 146.9 (1C, C-5), 132.6 (1C, C-1), 131.1 (2C, C-2), 128.1 (1C, C-7), 124.2 (1C, C-8), 123.1 (2C, C-3), 79.9 (2C, C-15), 73.4 (1C, C-11), 40.2 (2C, C-12,13), 28.5 (6C, C-16) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3419 (w, N-H-Valenz.), 2975, 2933 (w, C-H-Valenz.), 1709 (s, C=O-Valenz.), 1499 (s, N-H-Deform.), 1451, 1420 (m, C=C-Valenz.), 1365, 1329 (m, C-H-Deform. von C(CH₃)), 1268 (s, C-O-C-asym. Valenz.), 860 (m, C-H-Deform.).

13.4.5 Synthese von (1,3-Diaminopropyl)-4-(3-pyridylazo)benzoat (36a)

Es wurden 3.00 g (6.01 mmol) [1,3-Bis(*tert*-butoxycarbonylamino)propyl]-4-(3-pyridylazo)-benzoat (**36**) in 15 mL methanolischer Salzsäure gelöst und über Nacht bei Raumtemp. gerührt. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde in Chloroform aufgenommen und dreimal mit einer Natriumcarbonat-Lösung gewaschen. Die org. Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Es wurde ein orangefarbener Feststoff erhalten.

Ausbeute: 0.75 g (2.50 mmol, 40 %)



Elementaranalyse: C₁₅H₁₉N₅O₂

	C (%)	H (%)	N (%)
berechnet	60.19	5.72	23.4
gefunden	61.94	6.11	16.03

¹H-NMR (400 MHz, MeOD-d₄, 300 K): δ = 9.51 (d, ⁴J_{5,9} = 2.0 Hz, 1H, H-5), 9.08 - 9.04 (m, 1H, H-9), 9.03 (d, ³J_{7,8} = 5.1 Hz 1H, H-7), 8.43 (d, ³J_{2,3} = 8.8 Hz, 2H, H-2), 8.30 - 8.27 (m, 1H, H-8), 8.18 (d, ³J_{3,2} = 8.5 Hz, 2H, H-3), 5.70 - 5.64 (m, 1-H, H-11), 3.53 - 3.42 (m, 4H, H-12, H-13) ppm.

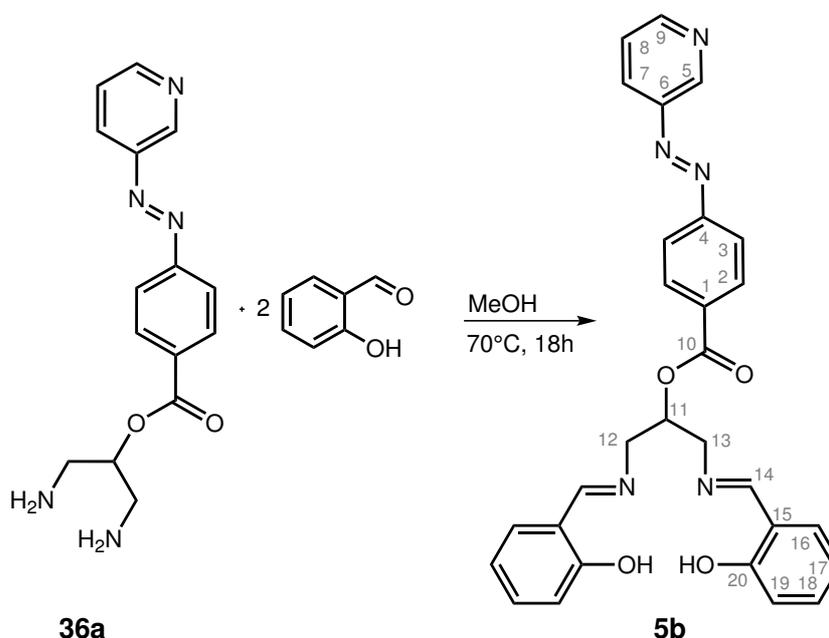
$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, MeOD- d_4 , 300 K): δ = 165.6 (1C, C-10), 154.9 (1C, C-4), 149.0 (1C, C-6), 143.9 (1C, C-9), 139.2 (1C, C-5), 137.1 (1C, C-7), 132.7 (1C, C-1), 131.2 (2C, C-2), 128.1 (1C, C-8), 123.6 (2C, C-3), 69.1 (1C, C-11), 40.5 (2C, C-12,13) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3413, 3033 (m, $-\text{NH}_3^+$), 2969, 2854 (m, aliph. C-H-Valenz.), 1712 (s, C=O-Valenz.), 1600 (m, N-H-Deform.), 1262 (s, C-O-C-asym. Valenz.), 685 (m, C-H-Deform.).

13.4.6 Synthese von [1,3-Bis(salicylidenimino)propyl]-4-(3-pyridylazo)-benzoat] Salapo-Ester-Ligand (**5b**)

Es wurden 2.46 g (6.61 mmol) (1,3-Diaminopropyl)-4-(3-pyridylazo)benzoat (**36a**) in 100 mL Methanol vorgelegt. Hierzu wurden 1.38 mL (13.2 mmol) Salicylaldehyd hinzugefügt. Die Reaktionslösung wurde über Nacht bei 70°C gerührt. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und der Rückstand wurde mit Dichlormethan gewaschen. Es wurde ein orangefarbener Feststoff erhalten.

Ausbeute: 2.93 g (5.77 mmol, 87 %)



Elementaranalyse: C₂₉H₂₅N₅O₄

	C (%)	H (%)	N (%)
berechnet	68.63	4.96	13.80
gefunden	69.07	5.50	13.08

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 9.23 (s, 1H, *H*-5), 8.74 (s, 1H, *H*-9), 8.45 (s, 2H, *H*-14), 8.19 - 8.14 (m, 3H, *H*-7,2), 7.99 - 7.95 (m, 2H, *H*-3), 7.48 - 7.45 (m, 1H, *H*-8), 7.34 (tdd, ³*J*_{18,17} = 8.4 Hz, ³*J*_{18,19} = 7.3 Hz ⁴*J*_{18,16} = 1.7 Hz, 2H, *H*-18), 7.26 (dd, ³*J*_{16,17} = 7.6 Hz, ⁴*J*_{16,18} = 1.6 Hz, 2H, *H*-16), 6.98 (d, ³*J*_{19,18} = 7.4 Hz, 2H, *H*-19), 6.89 (td, ³*J*_{17,18} = 7.5 Hz, ³*J*_{17,16} = 7.4 Hz, 2H, *H*-17), 5.68 (quin, ³*J* = 5.1 Hz 1-H, *H*-11), 4.12 - 4.02 (m, 4H, *H*-12, *H*-13) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 167.8 (3C, *C*-10,14), 165.2 (1C, *C*-6), 161.1 (2C, *C*-20), 155.2 (1C, *C*-4), 152.5 (1C, *C*-9), 147.9 (1C, *C*-5), 132.9 (2C, *C*-18), 132.1 (1C, *C*-1), 131.7 (2C, *C*-3), 130.9 (2C, *C*-16), 127.1 (1C, *C*-7), 124.2 (1C, *C*-8), 123.1 (2C, *C*-17), 119.0 (2C, *C*-2), 118.7 (2C, *C*-15), 117.2 (2C, *C*-19), 72.2 (1C, *C*-11), 59.9 (2C, *C*-12,13) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3051 (w, arom.-C-H-Valenz.), 2984, 2853 (w, aliph.-C-H-Valenz.), 1724 (m, C=O-Valenz.), 1657 (m, C-N-Valenz.), 1455 (m, C=C-Valenz.), 1357 (w, C-N), 1260 (s, C-O-Valenz.), 756 (s, 4-H, 1,2 Disubstitution).

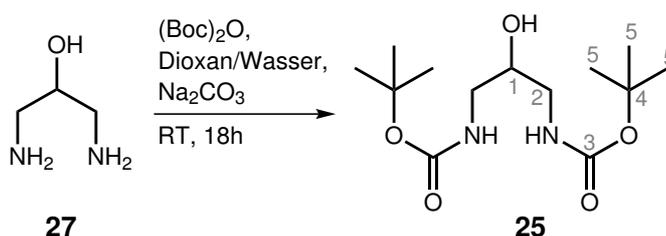
13.4.7 Synthese von 1,3-Di-*tert*-butoxycarbonylaminopropanol (**25**)^[101]

Unter Eiskühlung wurden 10.0 g (111 mmol) 1,3-Diaminopropanol (**27**) in 40 mL Dioxan/Wasser (7:3) in einem 250 mL Kolben vorgelegt. Zu der eisgekühlten Reaktionslösung wurde ein Gemisch bestehend aus 40.0 g (183 mmol) Di-*tert*-butyldicarbonat und 5.00 g (47.1 mmol) Natriumcarbonat in 60 mL Dioxan/Wasser (7:3) gegeben und über Nacht bei Raumtemp. gerührt. Die Reaktionslösung wurde i. Vak. auf ca. 30 mL eingengt, mit einer Kaliumhydrogensulfat-Lösung auf pH 4 gebracht und dreimal mit je 50 mL Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten org. Extrakte wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt.

Es wurde ein farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 28.5 g (98.3 mmol, 89 %)

''''



Elementaranalyse: C₁₃H₂₆N₂O₅

	C (%)	H (%)	N (%)
berechnet	53.78	9.03	9.65
gefunden	53.48	9.20	9.53

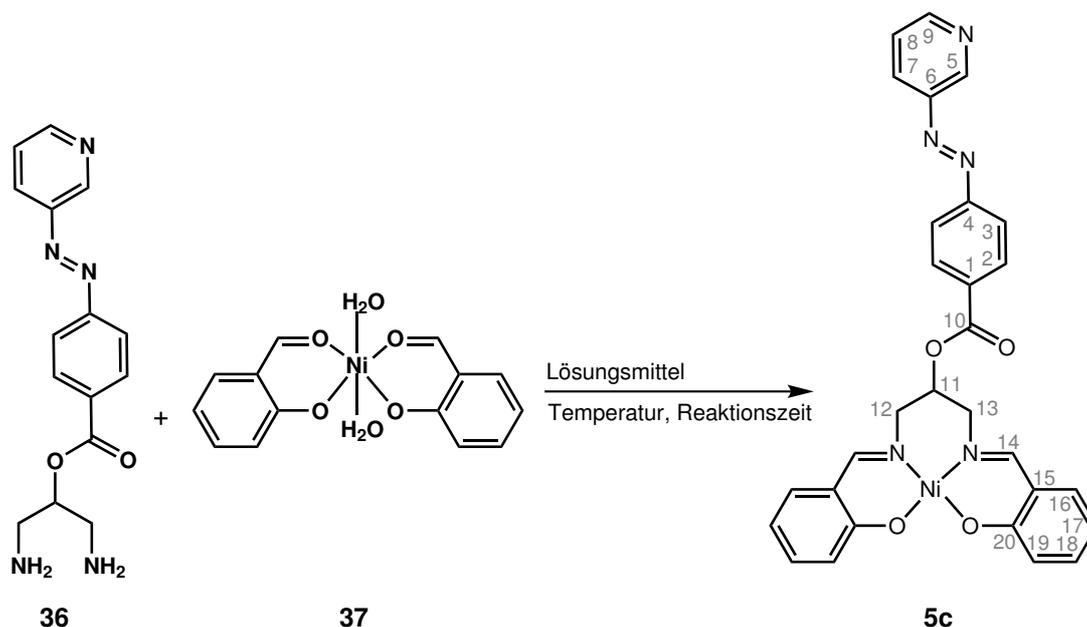
¹H-NMR (400 MHz, MeOD-d₄, 300 K): δ = 3.61 (q, ³J = 5.9 Hz, 1H, H-1), 3.05 (m, 4H, H-2), 1.41 (s, 18H, H-5) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, MeOD-d₄, 300 K): δ = 157.3 (2C, C=O), 78.8 (2C, C-4), 69.5 (1C, C-1), 43.4 (2C, C-2), 27.3 (6C, C-5) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3347 (w, O-H-Valenz.), 3367, 3309 (w, N-H-Valenz.), 2981, 2927 (w, C-H-Valenz.), 1681 (s, C=O-Valenz.), 1511 (s, N-H-Deform.), 1365 (m, C-H-Deform. von C(CH₃)), 1250 (s, C-O-C-asym. Valenz.).

13.4.8 Syntheseversuche zur Herstellung des Salapo- Komplexes

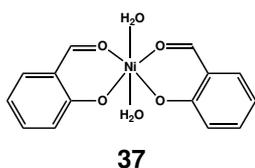
13.4.8.1 Syntheseversuche zur Herstellung des Nickel(II)-Salapo-Komplexes (5c) mit Bis-(Salicylaldehyd)Nickel(II)*2 H₂O (37)



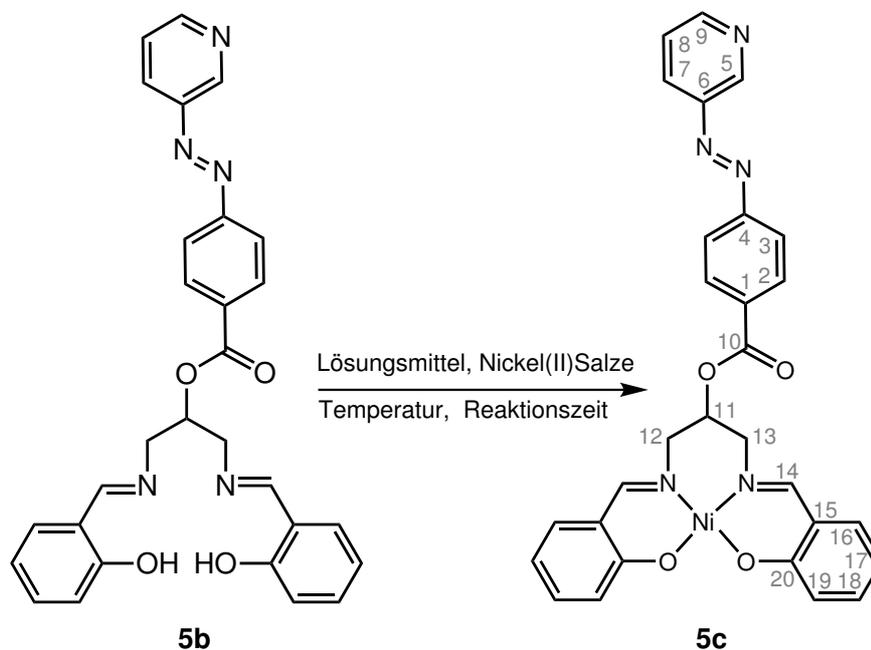
Die Tab. 13.4.1 zeigt die durchgeführten Synthesevariationen zur Darstellung des Nickel(II)Salapo-Komplexes (5c) durch Umsetzung von (1,3-Diaminopropyl)-4-(3-pyridylazo)benzoat (36a) mit Bis-(Salicylaldehyd)Nickel(II)dihydrat (37). Die Synthese sollte analog zur Darstellung des Nickel(II)-N,N'-Bis-salicyliden-1,3-propylendiamin (38)^[108] erfolgen. Die Synthese wurde in Ethanol durchgeführt; da dies bei der gewünschten Darstellung des Nickel(II)-Salapo-Komplexes nicht gelang, wurden die Reaktionszeiten und die Fällungslösungsmittel variiert. Dieses führte ebenfalls nicht zum gewünschten Produkt, sodass auch das Reaktionslösungsmittel variiert wurde. Leider wurde auch hier nicht das gewünschte Produkt erhalten. Alle erhaltenen Produkte waren in den entsprechenden ¹H-NMR-Spektren mit dem Edukt Bis-(Salicylaldehyd)Nickel(II)dihydrat (37) verunreinigt. Deswegen wurde die Synthese verworfen und ein alternativer Syntheseweg durchgeführt.

Tab. 13.4.1: Syntheseparameter zur Darstellung des Nickel(II)-Salapo-Komplexes.

Präkursor	Lösungsmittel	Temperatur Reaktionszeit	Elementaranalyse			
			C(%)	N(%)	H(%)	Cl(%)
	Ethanol	80°C 5 h	63.91	7.53	6.46	0.00
	Ethanol	80°C 4 h	57.94	9.56	5.54	0.00
	Ethanol	80°C 2 h	56.11	10.26	4.09	0.00
	Ethanol, mit <i>t</i> -Butylmethylether ausgefällt	80°C 2 h	57.42	9.22	5.64	0.00
	Ethanol, mit wenig Pentan ausgefällt	80°C 2 h	58.82	7.67	5.28	0.00
	Ethanol, mit viel Pentan ausgefällt	80°C 2 h	56.97	8.68	4.64	0.00
	Toluol, (Wasser- abscheider), mit Pentan ausgefällt	130°C 3 h	64.21	8.37	6.01	0.00
	Toluol, (Wasser- abscheider), mit Pentan ausgefällt	130°C 18 h	62.65	9.98	4.99	0.00
	Toluol, (Wasser- abscheider)	130°C 5 d	59.93	13.06	4.48	0.00



13.4.8.2 Syntheseversuche zur Herstellung des Nickel(II)-Salapo-Komplexes mit Nickel(II)salzen



Bei diesem alternativen Syntheseweg wurde versucht, den Nickel(II)-Salapo-Komplex **5c** aus dem Salapo-Liganden **5b** mit unterschiedlichen Nickel(II)Salzen herzustellen. Auch bei diesem alternativen Weg wurden die Parameter wie Lösungsmittel, Temperatur und Reaktionszeit variiert, welche in Tab. 13.4.2 gezeigt sind. Das gewünschte Produkt konnte erhalten werden, indem man Nickel(II)acetat-Tetrahydrat in Toluol 5 Tage bei einer Temperatur von 160°C gerührt hat. Die Synthesevorschrift wird in Kapitel 13.4.8.2.1 nochmals ausführlich vorgestellt.

Experimenteller Teil

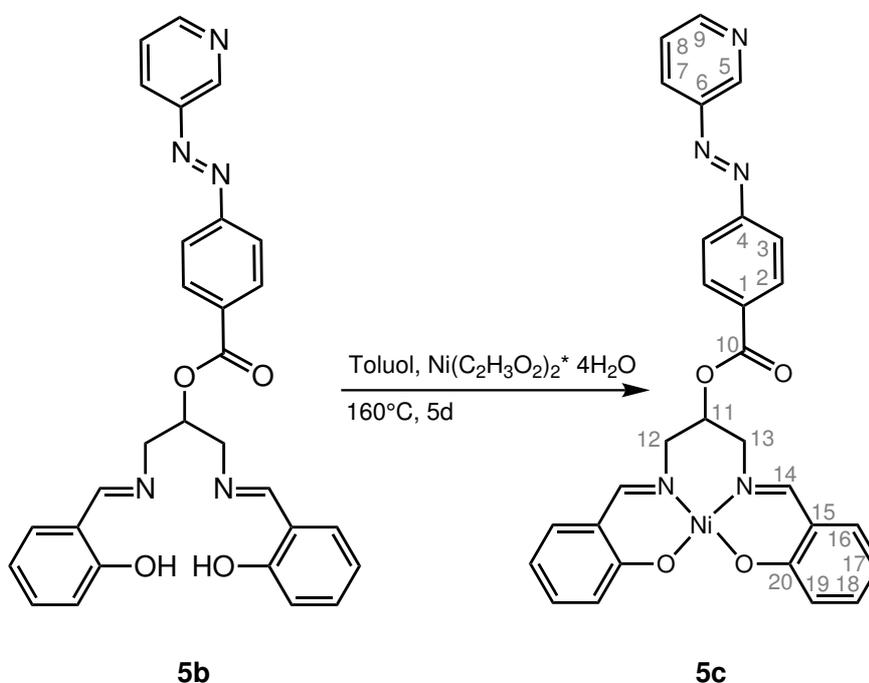
Tab. 13.4.2: Syntheseparameter zur Darstellung des Nickel(II)-Salapo-Komplexes.

Präkursor	Lösungsmittel	Temperatur Reaktionszeit	Elementaranalyse			
			C(%)	N(%)	H(%)	Cl(%)
			61.73	12.41	4.11	0.00
$\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	Methanol, Triethylamin	80°C 1 h	50.89	12.84	4.16	5.00
$\text{Ni}(\text{OTf})_2$	Acetonitril, Triethylamin	60°C 2d	22.95	5.37	1.82	0.00
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	Methanol	60°C 30 min	31.78	14.84	3.53	0.00
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	Methanol	60°C 3 h	35.16	17.03	3.88	0.00
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	Methanol	Raumtemp. 30 min	51.03	13.22	4.50	0.00
$\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	Wasser, Ethanol	110°C 8 h	12.5	2.31	1.93	4.30
$\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	Toluol (Wasserab- scheider)	160°C 5 d	8.13	1.68	3.14	5.00
$\text{Ni}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	Methanol	80°C 1 h	42.70	10.32	3,60	0.00
$\text{Ni}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	Methanol	80°C 1 h	53.59	11.55	4.12	0.00
$\text{Ni}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	Methanol, mit Diethylether ausgefällt	80°C 1 h	43.70	12.04	4.58	0.00
$\text{Ni}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	Toluol	160°C 5 d	59.93	9.62	4.79	0.00

13.4.8.2.1 Synthese von Nickel(II)[1,3-Bis(salicylidenimino)propyl]-4-(3-pyridylazo)-benzoat] (5c)

In einem 100 mL Schlenkcolben mit Wasserabscheider wurden 50.0 mg (99.0 μmol) [1,3-Bis(salicylidenimino)propyl]-4-(3-pyridylazo)-benzoat (**5b**) in 50 mL Toluol vorgelegt. Dazu wurde langsam eine Lösung bestehend aus 24.5 mg (99.0 μmol) Nickel(II)acetat-Tetrahydrat in 20 mL Toluol hinzugegeben. Die entstandene Reaktionslösung wurde für 5 d bei einer Temperatur von 160°C gerührt. Nach dem Abkühlen fiel ein orangefarbener Feststoff aus, der abfiltriert und i. Vak. getrocknet wurde.

Ausbeute: 50.4 mg (88.8 μmol , 90 %)



Elementaranalyse: $\text{C}_{29}\text{H}_{23}\text{N}_5\text{NiO}_4$

	C (%)	H (%)	N (%)
berechnet	61.73	4.11	12.41
gefunden	59.93	4.79	9.62

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3029 (w, arom.-C-H-Valenz.), 2913, 2846 (w, aliph.-C-H-Valenz.), 1715 (m, C=O-Valenz.), 1618 (m, C-N-Valenz.), 1442 (m, C=C-Valenz.), 1259 (s, C-O-Valenz.), 748 (s, 4-H, 1,2 Disubstitution).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 8.20 – 8.03 (m, 2H, *H*-2), 7.90 (dd, J = 22.7, 7.6 Hz, 2H, *H*-3), 7.53 – 7.32 (m, 1H, *H*-9), 7.32 – 7.22 (m, 1H, *H*-7), 7.17 (s, 2H, *H*-14), 7.10 (d, J = 7.5 Hz, 4H, *H*-16,19), 7.08 – 6.79 (m, 5H, *H*-8,17,18), 6.48 (t, J = 7.2 Hz, 1H, *H*-5), 5.28 (s, 1H, *H*-11), 4.01 - 3.77 (m, 4H, *H*-12,13) ppm.

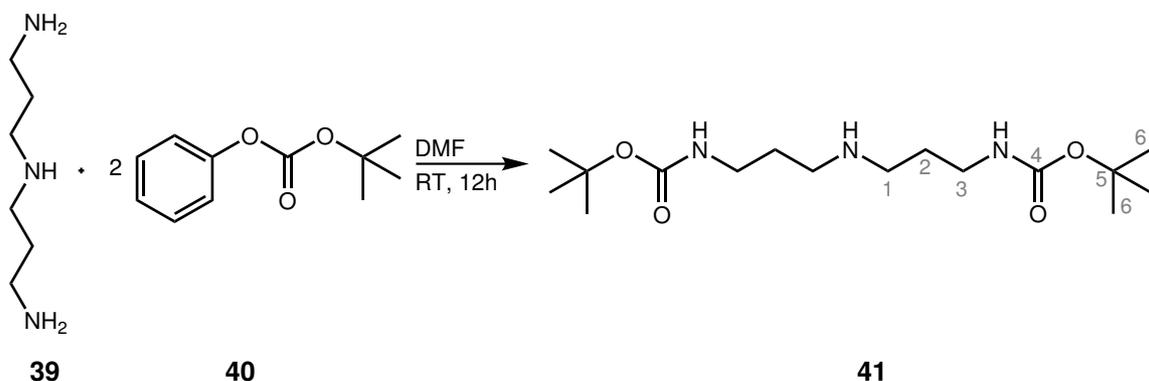
13.5 Synthese und Syntheseversuche zur Darstellung des Cyclen-Skorpions

13.5.1 Synthese von *N,N*-Bis(3-*tert*-Butoxycarbonylaminopropyl)amin (41)^[165]

Zu einer Lösung bestehend aus 3.25 g (24.8 mmol) Bis(3-aminopropyl)amin (**39**) in 25 mL Dimethylformamid wurden 10.2 mL (55.0 mmol) *tert*-Butylphenylcarbonat (**40**) hinzugegeben. Die Reaktionslösung wurde über Nacht bei Raumtemp. gerührt und dann zu 1 L Phosphatpuffer [1.49 g (12.5 mmol) Natriumdihydrogenphosphat und 2.17 g (12.5 mmol) Dikaliumhydrogenphosphat] hinzugegeben. Mit 2 M Schwefelsäure wurde die Reaktionslösung auf pH 3 gebracht und zweimal mit je 125 mL Dichlormethan extrahiert. Die wässr. Phase wurde mit konz. Natronlauge stark alkalisch gemacht und dreimal mit je 125 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten org. Extrakte wurden über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel (Ethylacetat/Hexan 1:1) gereinigt. Es wurde ein farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 4.93 g (14.9 mmol, 65 %)

DC (EE/He 1:1): R_f = 0.61



Elementaranalyse: C₁₆H₁₃N₃O₄

	C (%)	H (%)	N (%)
berechnet	57.98	10.04	12.68
gefunden	58.10	9.58	9.97

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 5.1 (br, s, 2H, NH), 3.18 (q, 4H, H-3), 2.65 (t, 4H, H-1), 1.69 (quin, 4H, H-2), 1.44 (s, 18H, H-6) ppm.

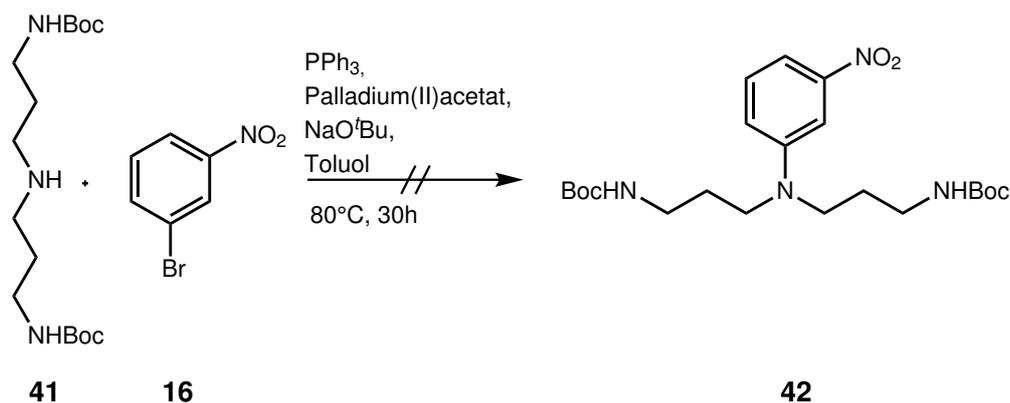
¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 156.7 (2C, C-4), 79.4 (2C, C-5), 46.5 (2C, C-1), 38.2 (1C, C-3), 29.2 (2C, C-2), 28.4 (6C, C-6) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3346 (br, N-H-Valenz.), 2947, 2926 (w, C-H-Valenz.), 1679 (s, C=O-Valenz.), 1503 (s, N-H-Deform.), 1369 (m, C-H-Deform. von C(CH₃)), 1223 (s, C-O-C-asym. Valenz.).

13.5.2 Syntheseversuch von *N,N*-Bis(3-*tert*-Butoxycarbonylaminopropyl)-3-nitroanilin (42)^[122]

Unter Stickstoffatmosphäre wurden 18.0 mg (83.0 μ mol) Palladiumacetat, 34.0 mg (130 μ mol) Triphenylphosphin und 18.0 mg (190 μ mol) Natrium-*tert*-butylat vorgelegt. Zu diesen Edukten wurden im Stickstoffgegenstrom 331 mg (1.65 mmol) 1-Brom-3-nitrobenzol zugesetzt. Eine Lösung bestehend aus 500 mg (1.50 mmol) *N,N*-Bis(3-*tert*-Butoxycarbonylaminopropyl)amin (**41**) in 10 mL trockenem Toluol wurde hinzugegeben. Der Reaktionsansatz wurde 30 h bei 80°C gerührt. Nach Beenden der Reaktion wurde das Reaktionsgemisch mit 100 mL Dichlormethan versetzt und über Celite filtriert. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel (Petrolether/Ethylacetat 4:1) gereinigt.

Das gewünschte Produkt wurde nicht erhalten.

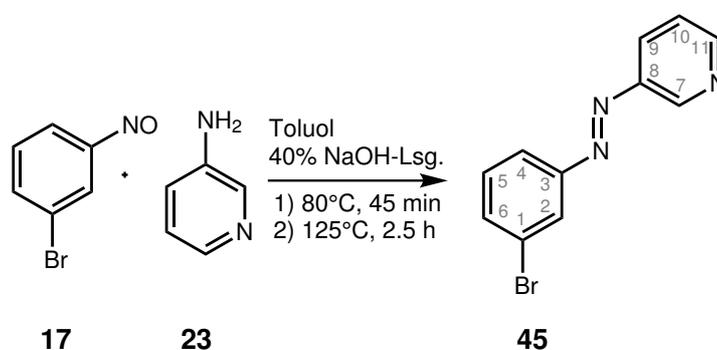


13.5.3 Synthese von 3-3-(Pyridylazo)brombenzol (45)

In einem 250 mL Dreihalskolben wurden 3.22 g (34.2 mmol) 3-Aminopyridin (**23**) in 30 mL Toluol und 20 mL 40 proz. Natriumhydroxid-Lösung vorgelegt. Die entstandene Reaktionslösung wurde bei 80°C gerührt. Zu diesem Gemisch wurde eine Lösung aus 6.84 g (37.3 mmol) 1-Brom-3-nitrosobenzol (**17**) in 50 mL Toluol über einen Zeitraum von 45 min hinzuge tropft. Nach beendeter Zugabe wurde die Reaktion für 2.5 h bei 125°C gerührt. Die Reaktionslösung wurde dreimal mit jeweils 50 mL Ethylacetat gewaschen. Die vereinigten org. Phasen wurden zweimal mit jeweils 50 mL Wasser gewaschen. Die org. Phase wurde über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel (Ethylacetat/ Cyclohexan 1:1) gereinigt. Es wurde ein orangefarbener Feststoff erhalten.

Ausbeute: 1.38 g (5.28 mmol, 15 %)

DC (EE/Cy 1:1): $R_f = 0.52$



Elementaranalyse: C₁₁H₈BrN₃

	C (%)	H (%)	N (%)
berechnet	50.41	3.08	16.03,
gefunden	49.7	3.08	16.83

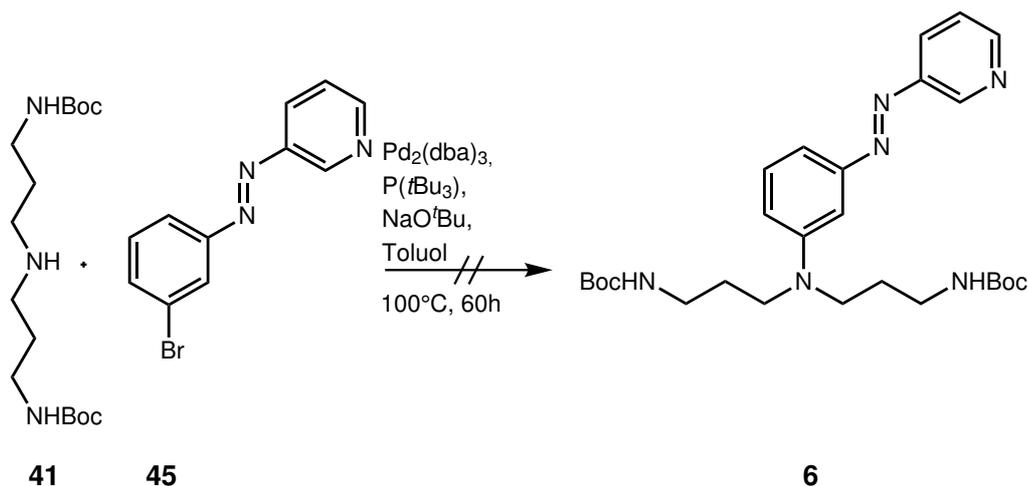
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 9.17 (s, 1H, *H*-7), 8.71 - 8.69 (m, 1H, *H*-11), 8.11 (m, 1H, *H*-9), 8.05 (t, ⁴*J* = 1.8 Hz, 1H, *H*-2), 7.87 (ddd, ³*J* = 7.9 Hz, ⁴*J* = 1.8 Hz, 1.0 Hz, 1H, *H*-4), 7.60 (ddd, ³*J* = 7.9 Hz, ⁴*J* = 2.0 Hz, 1.0 Hz, 1H, *H*-6), 7.45 – 7.37 (m, 2H, *H*-5,10) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 153.3 (1C, *C*-3), 152.1 (1C, *C*-11), 147.6 (1C, *C*-8), 147.4 (1C, *C*-7), 134.4 (1C, *C*-6), 130.6 (1C, *C*-5), 127.2 (1C, *C*-9), 124.9 (1C, *C*-2), 124.1 (1C, *C*-10), 123.3 (1C, *C*-1), 123.1 (1C, *C*-4) ppm.

13.5.4 Syntheseversuch von *N,N*-Bis(3-*tert*-Butoxycarbonylaminopropyl)-3-3-3-(Pyridylazo)anilin (6)^[123]

Unter Stickstoffatmosphäre wurden 662 mg (2.00 mmol) *N,N*-Bis(3-*tert*-Butoxycarbonylaminopropyl)amin (**41**) und 520 mg (2.00 mmol) 3-3-(Pyridylazo)phenylbromid (**45**) in 40 mL Toluol vorgelegt. Unter Stickstoffgegenstrom wurden 24.0 mg (26.0 μ mol) Tris(dibenzylideneacetone)-dipalladium und 290 mg (3.00 mmol) Natrium-*tert*-butoxid hinzugegeben. Danach wurden 30.0 mg (75.0 μ mol) Tri-*tert*-butylphosphin hinzugespritzt. Der Reaktionsansatz wurde 60 h bei 100°C gerührt. Nach Beenden der Reaktion wurde das Reaktionsgemisch dreimal mit je 50 mL Chloroform extrahiert und dreimal mit je 50 mL Wasser gewaschen. Die org. Extrakte wurden über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel (Cyclohexan/Ethylacetat 1:1) gereinigt.

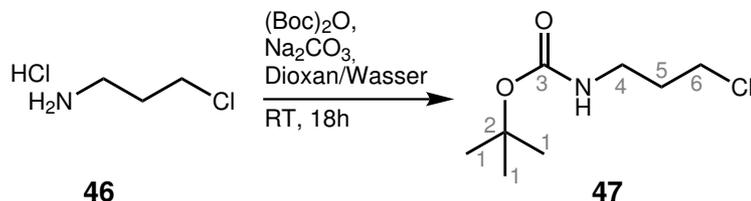
Das gewünschte Produkt konnte nicht erhalten werden.



13.5.5 Synthese von 1-*tert*-butoxycarbonylamino-3-chloropropan (**47**)

In einem 250 mL Einhalskolben wurden 7.00 g (54.3 mmol) 3-Chlorpropylamin Hydrochlorid (**46**) vorgelegt. Hierzu wurde ein Gemisch aus 16.0 g (73.3 mmol) Di-*tert*-butyldicarbonat in 100 mL Dioxan/Wasser (7:3) gegeben. Zu diesem Reaktionsgemisch wurden 4.20 g (39.6 mmol) wasserfreies Natriumcarbonat gegeben. Die Reaktionslösung wurde über Nacht bei Raumtemp. gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde um 70 % eingeeengt. Danach wurde die restliche Lösung mit einer Kaliumhydrogensulfat-Lösung auf pH 4 gebracht. Es wurde dreimal mit je 50 mL Ethylacetat gewaschen. Die org. Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Es wurde ein gelbliches Öl erhalten.

Ausbeute: 9.20 g (47.7 mmol, 63 %)



Elementaranalyse: C₈H₁₆ClNO₂

	C (%)	H (%)	N (%)
berechnet	49.61	8.33	7.23
gefunden	42.96	7.09	4.60

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 4.63$ (br, 1H, N-H), 3.52 (t, 2H, H-6), 3.22 (q, 2H, H-4), 1.90 (quin, 2H, H-5), 1.37 (s, 9H, H-1) ppm.

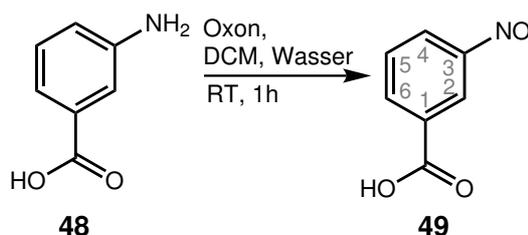
$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 155.1$ (s, 1C, C-3), 79.4 (s, 1C, C-2), 42.3 (s, 1C, C-6), 37.9 (s, 1C, C-4), 32.6 (s, 1C, C-5), 27.4 (s, 3C, C-1) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3352 (N-H Valenz.), 2987, 2926 (w, aliph. C-H-Valenz.), 1697 (m, C=O-Valenz.), 1515 (m, C-N-Valenz.), 1460 (w, C=C-Valenz.), 1247 (s, C-O-Valenz.).

13.5.6 Synthese von 3-Nitrosobenzoesäure (49)

Es wurden 5.00 g (36.4 mmol) 3-Aminobenzoesäure (**48**) in 55 mL Dichlormethan vorgelegt und mit 45.0 g (73.1 mmol) Oxon, gelöst in 225 mL dest. Wasser, versetzt. Die Reaktionslösung wurde unter Stickstoffatmosphäre 1 h bei Raumtemp. gerührt. Der entstandene Niederschlag wurde mit dest. Wasser gewaschen, filtriert und i. Vak. getrocknet. Es wurde ein hellgelber Feststoff erhalten.

Aubeute: 5.40 g (35.7 mmol, 98 %)



Elementaranalyse: $\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}_3$

	C (%)	H (%)	N (%)
berechnet	55.63	3.33	9.27
gefunden	53.12	3.14	9.65

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO-d_6 , 300 K): $\delta = 8.42 - 8.32$ (m, 2H, H-2,6), 8.20 – 8.13 (m, 1H, H-4), 7.87 (t, $^3J = 7.7$ Hz, 1H, H-5) ppm.

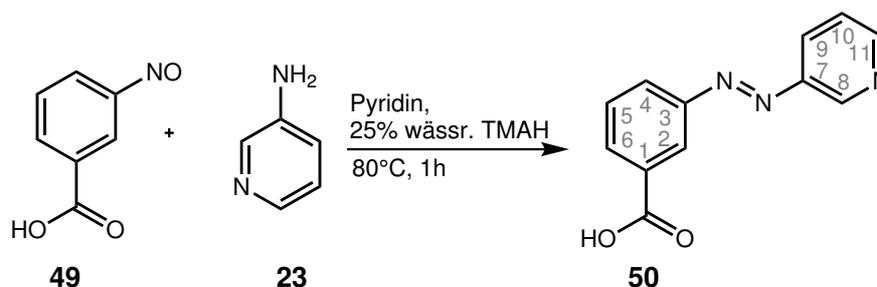
¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-d₆, 300 K): δ = 166.4 (1C, C=O), 165.7 (1C, C-3), 136.6 (1C, C-2), 132.9 (1C, C-1), 130.8 (1C, C-6), 124.7 (1C, C-5), 121,4 (1C, C-4) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3115-2550 (w, O-H-Valenz., w, C-H-Valenz.), 1681 (s, C=O-Valenz.), 1578 (m, C=C-Valenz.), 1451 (m, C=C-Valenz., N=O-Valenz.), 1254 (s, O-H-Deform.), 821 (m, C-H-Deform.).

13.5.7 Synthese von 3-(3-Pyridylazo)benzoesäure (50)

Es wurden 2.37 g (25.2 mmol) 3-Aminopyridin (**23**) mit 88.0 mL (242 mmol) einer 25 proz. wässr. Tetramethylammoniumhydroxid-Lösung in 20 mL Pyridin vorgelegt und auf 80°C erhitzt. Zu dieser Reaktionslösung wurde eine Lösung aus 5.00 g (33.1 mmol) 3-Nitrosobenzoesäure (**49**) in 80 mL Pyridin über einen Zeitraum von 3 h zugetropft. Danach wurde die Reaktionslösung 1 h bei 80°C gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemp. wurden 50 mL konz. Salzsäure hinzugegeben. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert, mit dest. Wasser gewaschen und i. Vak. getrocknet. Es wurde ein orangefarbener Feststoff erhalten.

Ausbeute: 3.50 g (15.4 mmol, 61 %)



Elementaranalyse: C₁₂H₉N₃O₂

	C (%)	H (%)	N (%)
berechnet	63.43	3.99	18.49
gefunden	59.85	3.95	16.93

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO- d_6 , 300 K): δ = 9.18 (d, $^4J_{8,11}$ = 2.4 Hz, 1H, *H*-8), 8.80 - 8.76 (m, 1H, *H*-9), 8.41 (t, $^3J_{11,10}$ = 3.3 Hz, 1H, *H*-11), 8.25 - 8.23 (m, 1H, *H*-10), 8.20 - 8.13 (m, 2H, *H*-2,6), 7.71 - 7.63 (m, 2H, *H*-4,5) ppm.

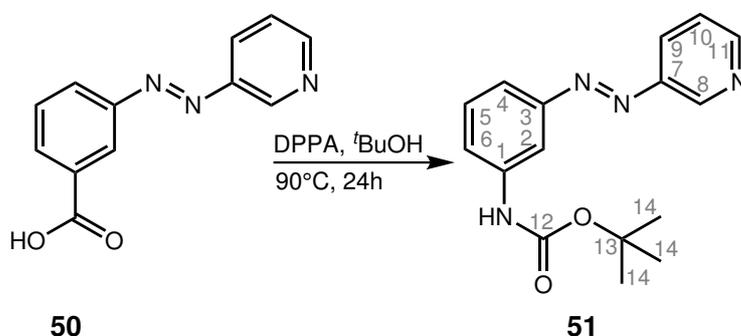
$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, DMSO- d_6 , 300 K): δ = 167.4 (1C, C=O), 153.0 (1C, C-11), 152.2 (1C, C-3), 147.8 (1C, C-8), 146.6 (1C, C-7), 140.8 (1C, C-1), 132.9 (1C, C-6), 132.6 (1C, C-5), 130.6 (1C, C-4), 128.1 (1C, C-9), 127.6 (1C, C-3), 125.2 (1C, C-2) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3364 - 3037 (br, O-H-Valenz., C-H-Valenz.), 1687 (s, C=O-Valenz.), 1602, 1475, 1402 (m, C=C-Valenz.), 1299 (s, O-H-Deform.).

13.5.8 Synthese von 3-(3-Pyridylazo)-*tert*-butylphenylcarbamat (**51**)^[124]

Es wurde eine Reaktionslösung aus 12.0 g (52.8 mmol) 3-(3-Pyridylazo)benzoesäure (**50**) in 100 mL *tert*-Butanol hergestellt. Zu dieser Lösung wurden 11.4 mL (52.8 mmol) Diphenylphosphorylazid und 7.32 mL (52.8 mmol) Triethylamin gegeben. Die entstandene Reaktionslösung wurde für 24 h bei 90°C gerührt. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde in Chloroform aufgenommen, mit einer Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und anschließend wurde i. Vak. das Lösungsmittel entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel (Ethylacetat/Cyclohexan 1:2) gereinigt. Es wurde ein orangefarbener Feststoff erhalten.

Ausbeute: 2.49 g (8.34 mmol, 30 %)



Elementaranalyse: C₁₆H₁₈N₄O₂

	C (%)	H (%)	N (%)
berechnet	64.41	6.08	18.78
gefunden	64.16	6.00	18.42

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 9.18 (d, $^4J_{8,11}$ = 1.6 Hz, 1H, *H*-8), 8.65 (dd, $^3J_{10,11}$ = 4.7 Hz, $^4J_{11,8}$ = 1.6 Hz, 1H, *H*-11), 8.10 - 8.04 (m, 1H, *H*-10) 7.91 (t, 1H, *H*-2), 7.60 - 7.51 (m, 2H, *H*-5,6), 7.43 - 7.33 (m, 2H, *H*-9,4), 7.05 (s, 1H, -NH), 1.48 (s, 9H, *H*-14) ppm.

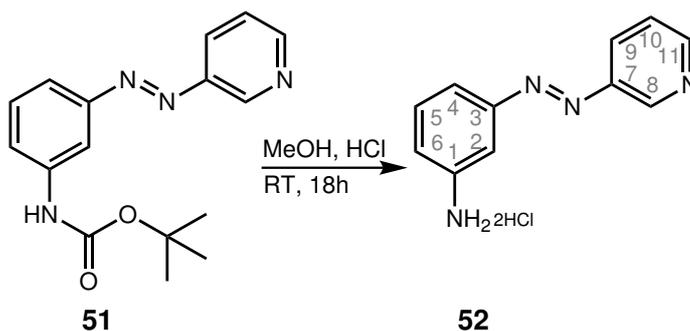
¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 153.0 (1C, *C*-11), 152.7 (1C, *C*-12), 151.7 (1C, *C*-3), 147.8 (1C, *C*-7), 147.6 (1C, *C*-8), 139.5 (1C, *C*-1), 129.7 (1C, *C*-5), 126.8 (1C, *C*-9), 124.0 (1C, *C*-6), 121.6 (1C, *C*-10), 119.0 (1C, *C*-4), 111.6 (1C, *C*-2), 81.1 (1C, *C*-13), 28.3 (3C, *C*-14) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3245, 3309 (w, N-H-Valenz.), 3044 (w, arom. C-H-Valenz), 2981, 2927 (w, C-H-Valenz.), 1717 (s, C=O-Valenz.), 1607, 1442, 1400 (m, C=C-Valenz.), 1546 (s, N-H-Deform.), 1369 (m, C-H-Deform. von C(CH₃)), 1241 (s, C-O-C-asym. Valenz.).

13.5.9 Synthese von 3-(3'-Aminophenylazo)pyridin (52)

Es wurden 2.00 g (6.70 mmol) 3-(3-Pyridylazo)-*tert*-butylphenylcarbammat (**51**) in 20 mL Methanol und 10 mL konz. Salzsäure über Nacht bei Raumtemp. gerührt. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Es wurde ein dunkelorange-farbener Feststoff erhalten.

Ausbeute: 1.95 g (6.63 mmol, 99 %)



Elementaranalyse: C₁₁H₁₂N₄Cl₂

	C (%)	H (%)	N (%)	Cl (%)
berechnet	48.73	4.46	20.66	26.15
gefunden	45.72	4.53	18.39	25.91

¹H-NMR (200 MHz, MeOD-d₄, 300 K): δ = 9.45 (d, ⁴J_{8,11} = 2.8 Hz, 1H, H-8), 9.01-8.96 (m, 2H, H-9,11), 8.29 - 8.22 (m, 1H, H-10), 8.15 - 8.05 (m, 2H, H-2,4), 7.79 - 7.61 (m, 2H, H-5,6) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, MeOD-d₄, 300 K): δ = 154.2 (1C, C-3), 150.8 (1C, C-1), 145.2 (1C, C-11), 140.5 (1C, C-8), 138.7 (1C, C-5), 133.8 (1C, C-7), 132.7 (1C, C-6), 129.5 (1C, C-9), 128.7 (1C, C-10), 126.0 (1C, C-4), 118.6 (1C, C-2) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3429 (br, -NH₃⁺), 3055 (br, arom. C-H-Valenz.), 2764 (br, C-H-Valenz.), 1603, 1467 (m, C=C-Valenz.), 1523 (s, N-H-Deform.).

13.5.10 Syntheseversuch von N,N-Bis(3-*tert*-Butoxycarbonylamino-propyl)-3-3-3-(Pyridylazo)anilin (6)^[166, 167]

a) Es wurden 630 mg (3.18 mmol) 3-(3'-Aminophenylazo)pyridin (**52**) in 30 mL Acetonitril vorgelegt. 2.95 g (15.3 mmol) 1-*tert*-butoxycarbonylamino-3-chloropropan (**47**) und 430 mg (4.30 mmol) Calciumcarbonat wurde hinzugegeben, ebenso wie zwei Spatelspitzen Kaliumiodid. Die Reaktion wurde 20 h bei 100°C gerührt. Nach Beenden der Reaktionszeit wurde das Reaktionsgemisch abgekühlt und mit Ethylacetat extrahiert. Die org. Phasen wurden vereinigt, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und i. Vak. vom Lösungsmittel befreit. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel (Ethylacetat:Cyclohexan 1:1) gereinigt.

Das gewünschte Produkt konnte nicht erhalten werden.

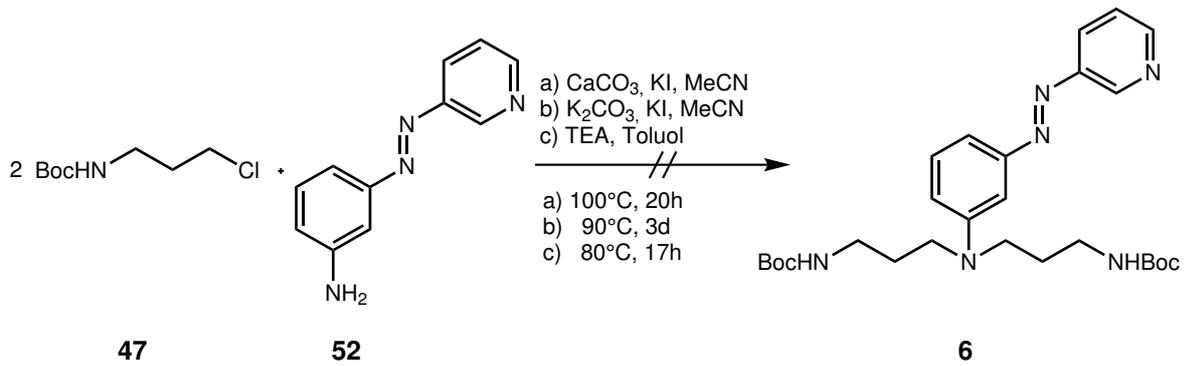
b) Es wurde 1.00 g (3.70 mmol) 3-(3'-Aminophenylazo)pyridin (**52**) in 40 mL Acetonitril vorgelegt. Hierzu wurden 2.15 g (11.1 mmol) 1-*tert*-butoxycarbonylamino-3-chloropropan (**47**) und 720 mg (5.23 mmol) Kaliumcarbonat gegeben. Zu dieser Reaktionslösung wurden zwei Spatelspitzen Kaliumiodid gegeben. Die Reaktion wurde 3 d bei 90°C gerührt. Nach Beenden der Reaktionszeit wurde das Reaktionsgemisch abgekühlt und mit Ethylacetat extrahiert. Die org. Phasen wurden vereinigt, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und i. Vak. vom Lösungsmittel befreit. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an basischem Aluminiumoxid (Ethylacetat:Cyclohexan 1:2) gereinigt.

Das gewünschte Produkt konnte nicht erhalten werden.

c) Es wurden 891 mg (3.29 mmol) 3-(3'-Aminophenylazo)pyridin (**52**) in 10 mL Toluol vorgelegt. Hierzu wurden 1.35 g (7.00 mmol) 1-*tert*-butoxycarbonylamino-3-chloropropan (**47**) und 2.00 mL Triethylamin gegeben. Die Reaktion wurde 17 h bei 80°C gerührt. Nach Beenden der Reaktionszeit wurde das Reaktionsgemisch abgekühlt und in Diethylether aufgenommen. Die org. Phase wurde zweimal mit je 50 mL einer Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen und zweimal mit je 50 mL einer

Natriumchlorid-Lösung. Die org. Phasen wurden vereinigt, über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und i. Vak. vom Lösungsmittel befreit. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel (Ethylacetat) gereinigt.

Das gewünschte Produkt konnte nicht erhalten werden.

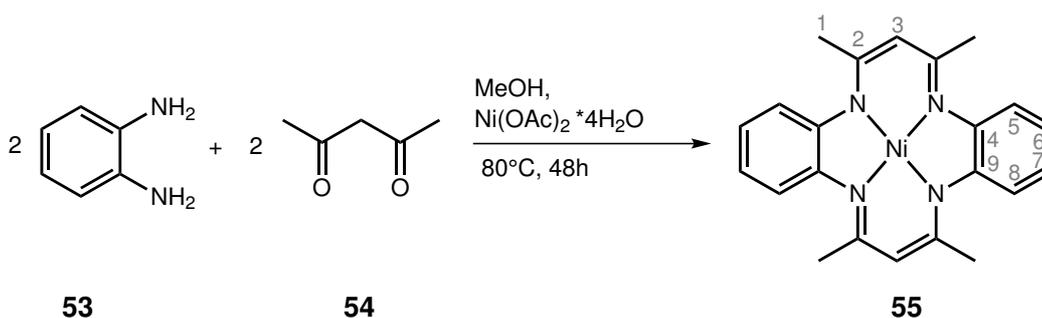


13.6 Durchgeführte Synthesen von 5,7,12,14-Tetramethyl-2,3,9,10-benzo₂-14-hexaenen (TMTAA)

13.6.1 Synthese von 5,7,12,14-Tetramethyl-2,3,9,10-benzo₂-14-hexaenato-(2)N₄-nickel(II) [Ni^{II}(TMTAA)] (55)^[168]

Es wurden 10.0 g (40.2 mmol) Nickel(II)acetat-Tetrahydrat und 8.70 g (80.4 mmol) *o*-Phenylendiamin in 100 mL wasserfreiem Methanol gelöst und 8.22 mL (80.0 mmol) Acetylaceton hinzugegeben. Die Reaktionslösung wurde unter Schutzgasatmosphäre 48 h bei 80°C gerührt. Innerhalb der ersten Stunde entstand eine violette Lösung, nach fortgeschrittener Reaktionszeit verfärbte sie sich dunkelgrün. Die Reaktionslösung wurde über Nacht bei -18°C gelagert. Das ausgefallene Produkt wurde filtriert, mit Methanol gewaschen und i. Vak. getrocknet. Zur Reinigung wurden 7.00 g des Komplexes in 75 mL Toluol umkristallisiert. Nach dem Erkalten wurden 50 mL wasserfreies Methanol hinzugegeben und bei 5°C gelagert. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert, mit Methanol gewaschen und i. Vak. getrocknet. Es wurden dunkelblaue Kristalle erhalten.

Ausbeute: 6.91 g (17.3 mmol, 43 %)



Elementaranalyse: C₂₂H₂₂N₄Ni

	C (%)	H (%)	N (%)
berechnet	65.87	5.53	13.97
gefunden	66.43	5.96	14.02

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 6.66 - 6.51 (m, 8H, H-5, 6, 7, 8), 4.82 (s, 2H, H-3), 2.05 (s, 12H, H-1) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ = 155.5 (s, 4C, C-2), 147.4 (s, 4C, C-4,9), 121.9 (s, 4C, C-6,7), 120.9 (s, 4C, C-5,8), 111.2 (s, 2C, C-3), 22.03 (s, 4C, C-1) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3088 (w, arom. C-H-Valenz.), 2961, 2909 (w, C-H-Valenz.), 1636 (w, C=N-Valenz.), 1544 (m, C=N-Deform.), 1466 (s, aliph. C-H-Deform.), 1396 (s, CH₃-Deform.), 1274 (m), 1204 (m), 1012 (m), 748 (s, arom. Deform.).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 400 [M]⁺, 385 [M-CH₃]⁺, 304 [M-C₆H₄N]⁺, 229 [M-C₆H₃]⁺, 200 (15) [M-N₂]⁺, 130 (20) [M-NiC]⁺.

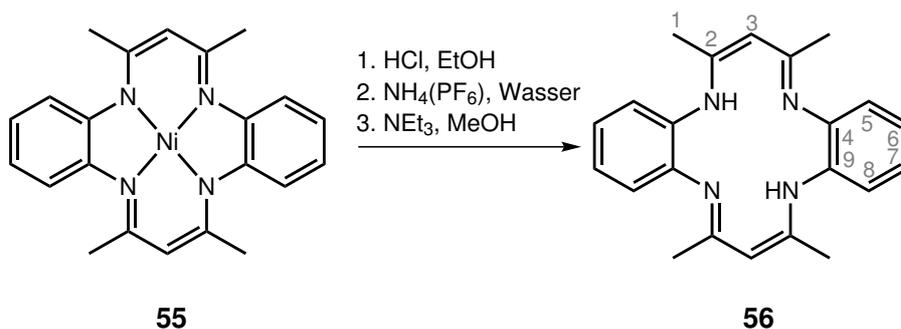
13.6.2 Synthese von 5,7,12,14-Tetramethyl-2,3,9,10-benzo₂-14-hexaenen (TMTAA) (56)^[169]

Es wurden 4.00 g (9.97 mmol) [Ni^{II}(TMTAA)] (55) in 150 mL absolutem Ethanol suspendiert. In diese Reaktionslösung wurde über 2 d (ges. 13.5 h) wasserfreies HCl eingeleitet. Während der Reaktion fanden mehrere Farbumschläge statt. Zunächst färbte sich die Reaktionslösung von dunkelgrün zu hellgrün, dann über braun zurück nach grün. Währenddessen konnten weiße Schlieren beobachtet werden. Nach Beenden der Reaktion wurde der Kolben über Nacht bei -40°C gelagert. Der ausgefallene türkisfarbene Feststoff wurde von einer braunvioletten Lösung abfiltriert, mit Ethanol gewaschen und i. Vak. getrocknet. Es wurden 4.80 g (C₂₂H₂₆N₄)[NiCl₄] erhalten.

Das entstandene Tetrachloronickolat-Salz des Liganden wurde in 120 mL Wasser gelöst. Dazu wurde eine Lösung aus 4.50 g (27.6 mmol) Ammoniumhexafluorophosphat in 5 mL Wasser gegeben. Der entstandene gelbliche Feststoff wurde von der grünen Lösung abfiltriert, mit Wasser gewaschen und i. Vak. getrocknet.

Der freie Ligand TMTAA (C₂₂H₂₄N₄) wurde erhalten, indem 3 mL Triethylamin langsam zu einer Suspension aus (C₂₂H₂₆N₄)(PF₆)₂ in wasserfreiem Methanol zugetropft wurde. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert, mit Methanol gewaschen und i. Vak. getrocknet. Es wurden goldgelbe Kristalle erhalten.

Ausbeute: 2.11 g (6.13 mmol, 61 %)



Elementaranalyse: C₂₂H₂₄N₄

	C (%)	H (%)	N (%)
berechnet	76.71	7.02	16.27
gefunden	76.59	7.43	16.8

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 12.58 (breit, 2H, N-H), 6.99 (m, 8H, H-5,6,7,8), 4.88 (s, 2H, H-3), 2.14 (s, 12H, H-1) ppm.

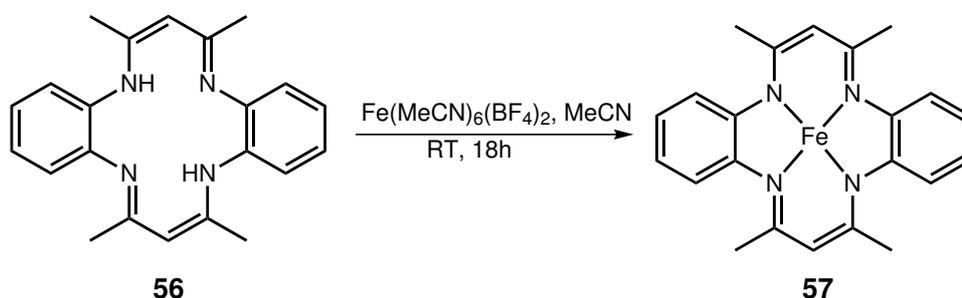
¹³C-NMR (100MHz, CDCl₃): δ = 158.9 (4C, C-2), 138.5 (4C, C-4,9), 123.1 (s, 4C, C-6,7), 122.9 (s, 4C, C-5,8), 98.0 (s, 2C, C-3), 20.9 (s, 4C, C-1) ppm.

IR (ATR), $\tilde{\nu}$: (cm⁻¹) = 3437 (br, N-H-Valenz.), 3050 (w, arom. C-H-Valenz.), 2974, 2890 (w, C-H-Valenz.), 1616 (w, C=N-Valenz.), 1552 (m, C=N-Deform.), 1462 (s, aliph. C-H-Deform.), 1401 (s, CH₃-Deform.), 1274 (m), 1186 (m), 1026 (m), 734 (s, arom. Deform.).

13.6.3 Synthese von 5,7,12,14-Tetramethyl-2,3,9,10-benzo₂-14-hexaenato-(2)N₄-eisen(II) [Fe^{II}(TMTAA)] (57)^[160]

Unter Schlenkbedingung wurde zu einer heißen Lösung aus 300 mg (870 μ mol) TMTAA (56) in 15 mL Acetonitril eine heiße Lösung aus 414 mg (870 μ mol) Fe(MeCN)₆(BF₄)₂ in 15 mL Acetonitril gegeben. Danach wurden 240 μ L Triethylamin zugefügt. Die Reaktionslösung wurde über Nacht bei Raumtemp. gelagert. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert und mit Acetonitril gewaschen. Der erhaltene schwarze Feststoff wurde i. Vak. getrocknet.

Ausbeute: 274 mg (680 μ mol, 75 %)



Elementaranalyse: C₂₂H₂₂N₄Fe

	C (%)	H (%)	N (%)
berechnet	66.34	5.57	14.07
gefunden	64.92	5.93	14.17

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3062 (w, arom. C-H-Valenz.), 2995, 2890 (w, C-H-Valenz.), 1623 (w, C=N-Valenz.), 1532 (m, C=N-Deform.), 1459 (s, aliph. C-H-Deform.), 1401 (s, -CH₃-Deform.), 1278 (m), 1194 (m), 1026 (m), 748 (s, arom. Deform.).

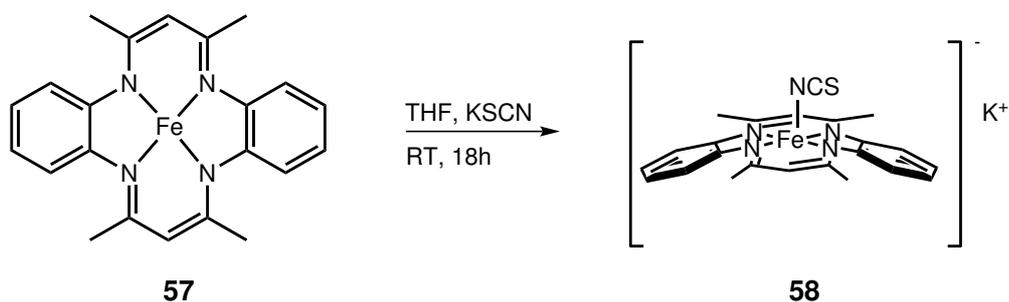
Mößbauerspektroskopie:

Temperatur	Quadrupolaufspaltung	Isomerieverschiebung
	ΔE_Q / mm/s	δ / mm/s
80 K	0.85	0.46
300 K	0.79	0.35

13.6.4 Synthese $\text{K}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{TMTAA})(\text{NCS})]$ (**58**)

Es wurden 200 mg (500 μmol) $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{TMTAA})]$ (**57**) und 48.0 mg (500 μmol) Kaliumthiocyanat in 10 mL Tetrahydrofuran gelöst und über Nacht bei Raumtemp. gerührt. Der entstandene Feststoff wurde abfiltriert und i. Vak. getrocknet. Es wurde ein schwarzer Feststoff erhalten.

Ausbeute: 100 mg (201 μmol , 40 %)



Elementaranalyse: $\text{C}_{23}\text{H}_{23}\text{N}_5\text{KFeS}$

	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)
berechnet	55.64	4.67	14.11	6.46
gefunden	56.51	4.90	14.56	8.02

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3060 (w, arom. C-H-Valenz.), 2971, 2860 (w, C-H-Valenz.), 2044 (s, -NCS-Valenz.), 1633 (w, C=N-Valenz.), 1526 (m, C=N-Deform.), 1462 (s, aliph. C-H-Deform.), 1429 (s, CH_3 -Deform.), 1260 (m), 1200 (m), 1026 (m), 746 (s, arom. Deform.).

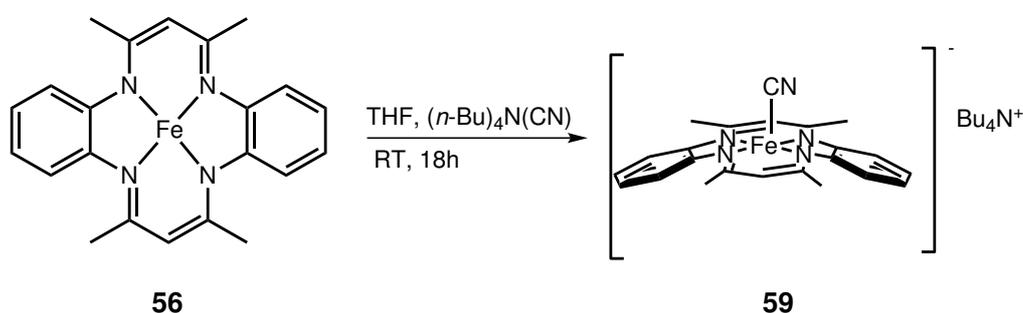
Mößbauerspektroskopie:

Temperatur	Quadrupolaufspaltung	Isomerieverschiebung
	$\Delta E_Q / \text{mm/s}$	$\delta / \text{mm/s}$
80 K	0.80	0.44
300 K	0.76	0.28

13.6.5 Synthese von $\text{Bu}_4\text{N}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{TMTAA})(\text{CN})]$ (**59**)^[170]

Es wurden 200 mg (500 μmol) $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{TMTAA})]$ (**57**) in 5 mL Tetrahydrofuran gelöst. Dazu wurde eine Lösung bestehend aus 134 mg (500 μmol) Tetrabutylammoniumcyanid in 5 mL Tetrahydrofuran gegeben. Die violette Lösung färbte sich rot. Die Reaktionslösung wurde über Nacht bei Raumtemp. gerührt. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert und i. Vak. getrocknet. Es wurde ein dunkelroter Feststoff erhalten.

Ausbeute: 115 mg (172 μmol , 34 %)



Elementaranalyse: $\text{C}_{39}\text{H}_{59}\text{N}_6\text{Fe}$

	C (%)	H (%)	N (%)
berechnet	70.15	8.91	12.59
gefunden	60.31	7.6	11.05

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3055 (w, arom. C-H-Valenz.), 2958, 2873 (w, C-H-Valenz.), 2094 (w, -CN-Valenz.), 1640 (w, C=N-Valenz.), 1540 (m, C=N-Deform.), 1454 (s, aliph. C-H-Deform.), 1405 (s, CH_3 -Deform.), 1181 (m), 1022 (m), 1026 (m), 736 (s, arom. Deform.).

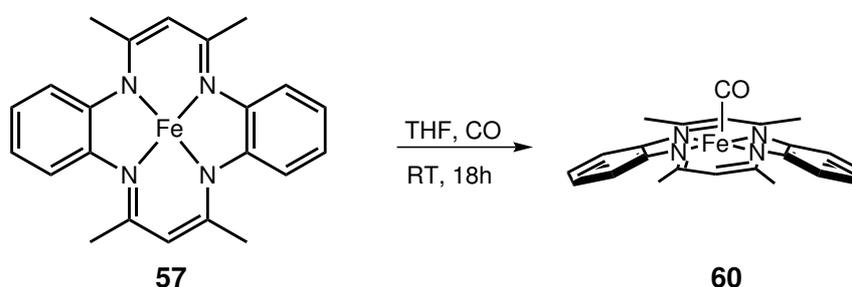
Mößbauerspektroskopie:

Temperatur	Quadrupolaufspaltung	Isomerieverschiebung
	$\Delta E_Q / \text{mm/s}$	$\delta / \text{mm/s}$
80 K	0.89	0.45
300 K	0.86	0.30

13.6.6 Synthese von $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{TMTAA})(\text{CO})]$ (**60**)^[170]

In eine Lösung, bestehend aus 15 mL Tetrahydrofuran und 200 mg (510 μmol) $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{TMTAA})]$ (**57**), wurden für 20 min, Kohlenstoffmonoxid bei Raumtemp. eingeleitet. Die Reaktionslösung wurde über Nacht stehen gelassen. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert, mit 5 mL Tetrahydrofuran gewaschen und i. Vak. getrocknet. Es wurde ein roter Feststoff erhalten.

Ausbeute: 95 mg (222 μmol , 43 %)



Elementaranalyse: $\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{FeO}$

	C (%)	H (%)	N (%)
berechnet	64.65	5.43	13.11
gefunden	60.81	5.79	11.17

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3055 (w, arom. C-H-Valenz.), 2964, 2922 (w, C-H-Valenz.), 1918 (s, -CO), 1619 (w, C=N-Valenz.), 1527 (m, C=N-Deform.), 1454 (s, aliph. C-H-Deform.), 1400 (s, CH_3 -Deform.), 1278 (m), 1186 (m), 1028 (m), 736 (s, arom. Deform.).

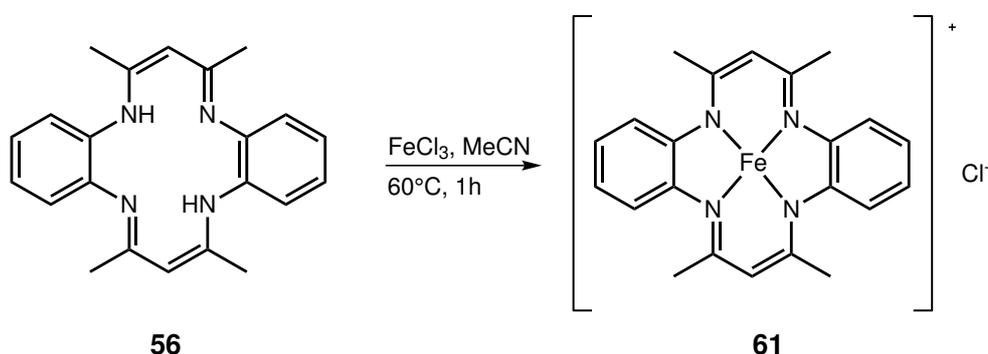
Mößbauerspektroskopie:

Temperatur	Quadrupolaufspaltung	Isomerieverschiebung
	$\Delta E_Q / \text{mm/s}$	$\delta / \text{mm/s}$
80 K	1.20	0.43
300 K	0.84	0.32

13.6.7 Synthese von $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{TMTAA})\text{Cl}]$ (**61**)

Zu einer heißen Lösung aus 1.00 g (2.90 mmol) TMTAA (**56**) in 50 mL Acetonitril wurde eine heiße Lösung aus 490 mg (2.90 mmol) FeCl_3 in 10 mL Acetonitril gegeben. Danach wurden 800 μL Triethylamin zugefügt. Die Reaktionslösung wurde über Nacht bei Raumtemp. gelagert. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert und mit Acetonitril gewaschen. Der erhaltene rote Feststoff wurde i. Vak. getrocknet.

Ausbeute: 1.29 g (2.80 mmol, 96 %)



Elementaranalyse: $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{FeCl}$

	C (%)	H (%)	N (%)	Cl (%)
berechnet	60.92	5.11	12.92	8.00
gefunden	58.16	5.12	13.78	6.90

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3068 (w, arom. C-H-Valenz.), 2971, 2928 (w, C-H-Valenz.), 1661 (w, C=N-Valenz.), 1517 (m, C=N-Deform.), 1454 (s, aliph. C-H-Deform.), 1427 (s, CH_3 -Deform.), 1268 (m), 1178 (m), 1028 (m), 752 (s, arom. Deform.).

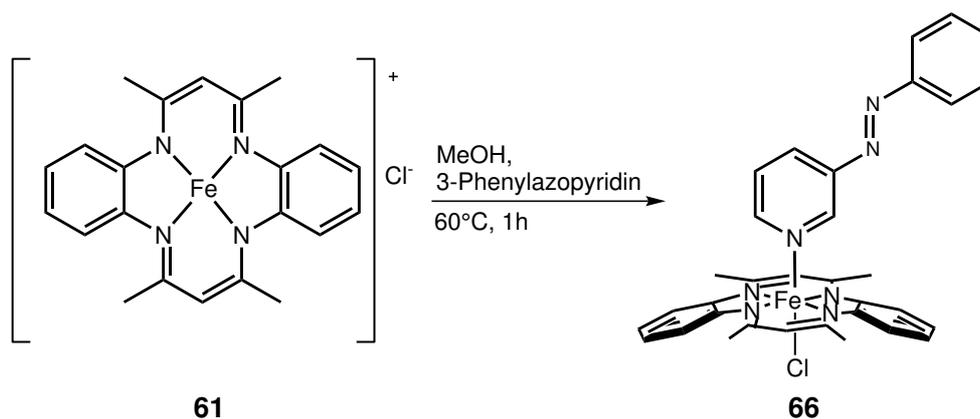
Mößbauerspektroskopie:

Temperatur	Quadrupolaufspaltung	Isomerieverschiebung
	$\Delta E_Q / \text{mm/s}$	$\delta / \text{mm/s}$
80 K	0.76	0.46
300 K	0.73	0.36

13.6.8 Synthese von $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{TMTAA})\text{Cl}(\text{3-Phenylazopyridin})]$ (**66**)

Es wurden 500 mg (1.15 mmol) $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{TMTAA})\text{Cl}]$ (**61**) und 270 mg (1.50 mmol) 3-Phenylazopyridin (**62**) in 20 mL Methanol gelöst. Die Reaktionslösung wurde für 1 h bei 60°C gerührt. Danach wurde der Kolben für 5 d bei -18°C gelagert. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert und i. Vak. getrocknet.

Ausbeute: 130 mg (210 μmol , 18 %)



Elementaranalyse: $\text{C}_{33}\text{H}_{32}\text{N}_7\text{FeCl}$

	C (%)	H (%)	N (%)	Cl (%)
berechnet	64.14	5.22	15.87	5.74
gefunden	50.94	4.79	13.84	8.79

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3222 (w, arom. CH-Valenz.), 2940 (w, asym. - CH_3 -Valenz.), 2840 (w, sym. - CH_3 -Valenz.), 1603 (w, sym. C=C-N-Streck.), 1420 (w, arom. CH-Deform.), 1190 (w, arom. CH-Deform.), 1105 (w, arom. Deform., CN-Valenz.).

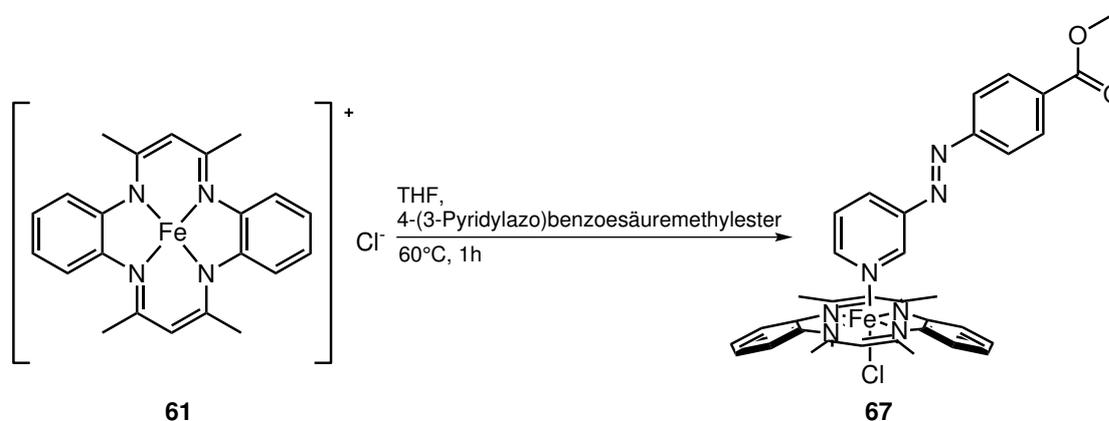
Mößbauerspektroskopie:

Temperatur	Quadrupolaufspaltung	Isomerieverschiebung
	$\Delta E_Q / \text{mm/s}$	$\delta / \text{mm/s}$
80 K	0.82	0.45
300 K	0.78	0,35

13.6.9 Synthese von $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{TMTAA})\text{Cl}(4\text{-(3-Pyridylazo)benzoesäuremethylester})]$ (**67**)

Es wurden 100 mg (1.15 mmol) $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{TMTAA})\text{Cl}]$ (**61**) und 80.0 mg (1.50 mmol) 4-(3-Pyridylazo)benzoesäuremethylester (**63**) in 10 mL Tetrahydrofuran gelöst. Diese Reaktionslösung wurde für 3 h bei 60°C gerührt. Danach wurde der Kolben für 5 d bei -18°C gelagert. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert und i. Vak. getrocknet.

Ausbeute: 50.0 mg (73.9 μmol , 6 %)



Elementaranalyse: $\text{C}_{35}\text{H}_{34}\text{N}_7\text{O}_2\text{FeCl}$

	C (%)	H (%)	N (%)	Cl (%)
berechnet	62.19	5.07	14.50	5.24
gefunden	44.16	6.10	10.90	7.8

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 2970, (w, asym. $-\text{CH}_3$ -Valenz.), 2930 (w, sym. CH_3 -Valenz. des Esters), 2870 (w, sym. CH_3 -Valenz.), 1520 (m, C=C-N-Biege.), 1485 (m, aliph. CH_3 -Biege.), 1400 (s, arom. $-\text{CH}$ -Biege.), 1295 (m, arom. C=C-Deform., CO-Streck.), 1115 (m, CO-Streck., arom. Deform.).

Mößbauerspektroskopie:

Temperatur	Quadrupolaufspaltung	Isomerieverschiebung
	$\Delta E_Q / \text{mm/s}$	$\delta / \text{mm/s}$
80 K	0.85	0.42
300 K	0.83	0.33

13.6.10 Synthese von $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{TMTAA})\text{Cl}(4\text{-}(3\text{-Pyridylazo)benzoesäureethylester})]$ (**68**)

Es wurden 100 mg (1.15 mmol) $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{TMTAA})\text{Cl}]$ (**61**) und 80.0 mg (1.50 mmol) 4-(3-Pyridylazo)benzoesäureethylester (**64**) in 10 mL Tetrahydrofuran gelöst. Die Reaktionslösung wurde für 1 h bei 60°C gerührt. Danach wurde der Kolben für 5 d bei -18°C gelagert. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert und i. Vak. getrocknet. Es wurde ein dunkelbrauner Feststoff erhalten.

Ausbeute: 55.0 mg (79.7 μmol , 7 %)



Elementaranalyse: $\text{C}_{36}\text{H}_{36}\text{N}_7\text{O}_2\text{FeCl}$

	C (%)	H (%)	N (%)	Cl (%)
berechnet	62.66	5.26	14.21	5.14
gefunden	49.19	6.76	12.07	5.00

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 1275 (asym. CO-Streck.). Das Infrarotspektrum ist nicht definiert genug, um Banden zuordnen zu können (s. Abb. 11.1.9).

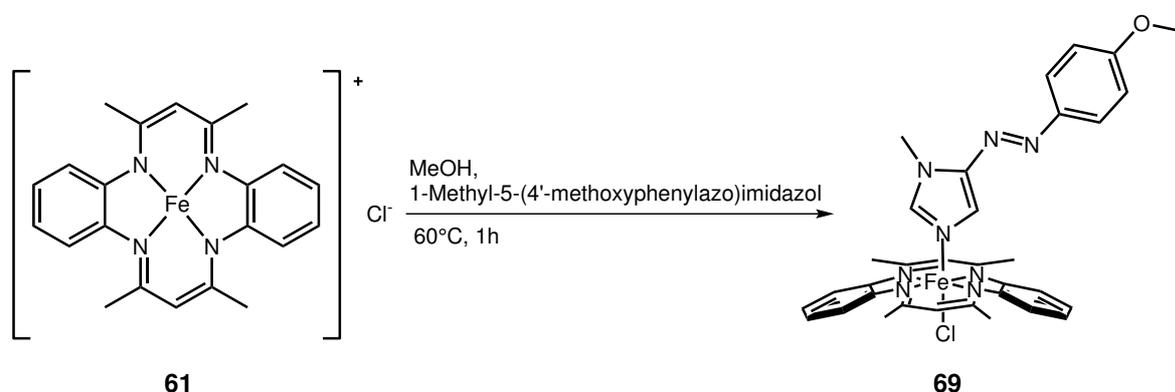
Mößbauerspektroskopie:

Temperatur	Quadrupolaufspaltung	Isomerieverschiebung
	$\Delta E_Q / \text{mm/s}$	$\delta / \text{mm/s}$
80 K	0.83	0.43
300 K	0.83	0.31

13.6.11 Synthese von $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{TMTAA})\text{Cl}(1\text{-Methyl-5-(4'-methoxyphenylazo)imidazol})]$ (**69**)

Es wurden 150 mg (460 μmol) $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{TMTAA})\text{Cl}]$ (**61**) und 100 mg (460 μmol) 1-Methyl-5-(4'-methoxyphenylazo)imidazol (**65**) in 20 mL Methanol gelöst. Diese Reaktionslösung wurde für 1 h bei 60°C gerührt. Danach wurde der Kolben für 5 d bei -18°C gelagert. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert und i. Vak. getrocknet. Es wurde ein brauner Feststoff erhalten.

Ausbeute: 45.0 mg (67.5 μmol , 15 %)



Elementaranalyse: $\text{C}_{34}\text{H}_{38}\text{N}_8\text{O}_2\text{FeCl}$

	C (%)	H (%)	N (%)	Cl (%)
berechnet	60.89	5.42	17.21	5.42
gefunden	48.00	4.64	13.95	5.00

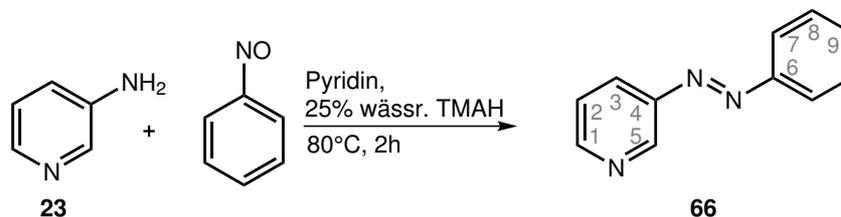
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 2960 (w, asym. CH_3 -Valenz.), 2930 (w, asym. CH_3 -Streck. des Methylesters), 2820 (w, sym. CH_3 -Streck. des Methylesters), 1250 (s, asym. OCH_3 -Streck.).

13.7 Durchgeführte Synthesen von schaltbaren Liganden

13.7.1 Synthese von 3-Phenylazopyridin (**62**)^[67]

In einem 250 mL Dreihalskolben wurden 2.00 g (21.2 mmol) 3-Aminopyridin (**23**) in 25 mL Pyridin und 25 mL einer 25 proz. wässr. Tetramethylammoniumhydroxidlösung vorgelegt. Zu dieser Reaktionslösung wurde eine Lösung aus 3.00 g (28.0 mmol) Nitrosobenzol und 50 mL Pyridin innerhalb von 45 min bei einer Temperatur von 80°C zugetropft. Danach wurde das Reaktionsgemisch für weitere 2 h bei 80°C gerührt. Nach Beenden der Reaktion wurde die Lösung abgekühlt und dreimal mit 50 mL Toluol extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel (Ethylacetat/Cyclohexan 1:2) gereinigt. Es wurde ein orangefarbener Feststoff erhalten.

Ausbeute: 3.46 g (18.9 mmol, 89 %)



Elementaranalyse: C₁₁H₉N₃

	C (%)	H (%)	N (%)
berechnet	72.11	4.95	22.94
gefunden	71.53	4.98	22.91

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 9.20 (d, ⁴J_{5,1} = 2.4 Hz, 1H, *H*-5), 8.80 (dd, ³J_{1,2} = 4.7 Hz, ³J_{2,3} = 1.6 Hz; 1H, *H*-2), 8.14 (dd, ³J_{1,2} = 1.6 Hz, ⁴J_{1,5} = 2.4 Hz, 1H, *H*-1), 7.96 - 7.93 (m, 2H, *H*-7), 7.56 - 7.5 (m, 3H, *H*-8,9), 7.44 (m, 1H; *H*-3) ppm.

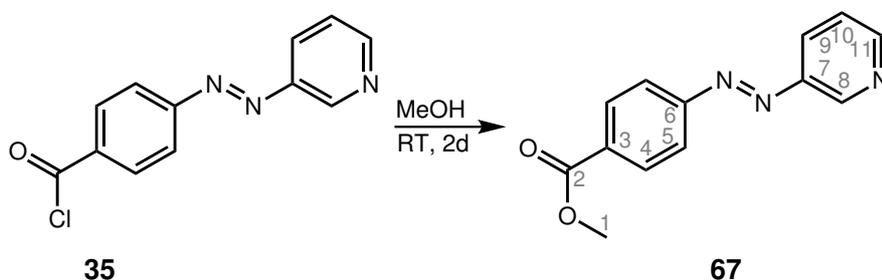
¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 152.5 (2C, *C*-6), 151.7 (2C, *C*-1), 147.8 (1C, *C*-4), 147.4 (1C, *C*-5), 131.7 (1C, *C*-9), 129.2 (2C, *C*-8), 126.9 (1C, *C*-3), 123.9 (1C, *C*-2), 123.1 (2C, *C*-7) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3060 (w) (arom. C-H-Valenz.), 1585 (m), 1409 (m) (C=C-Valenz.), 837(m), 778 (m), 687 (m) (C-H-Deform.).

13.7.2 Synthese von 4-3-(Pyridylazo)benzoesäuremethylester (63)

Es wurde 1.00 g (4.08 mmol) 4-(3-Pyridylazo)benzoylchlorid (**35**) in 20 mL Methanol gelöst. Die entstandene Lösung wurde für 2 d bei Raumtemp. gerührt. Das überschüssige Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Es wurde ein orangefarbener Feststoff erhalten.

Ausbeute: 0.38 g (1.61 mmol, 40 %)



Elementaranalyse: C₁₃H₁₁N₃O₂

	C (%)	H (%)	N (%)
berechnet	64.72	4.60	17.42
gefunden	63.54	4.49	16.57

¹H-NMR (400 MHz, MeOD-d₄, 300 K): δ = 9.17 (d, ⁴J = 2.0 Hz, 1H, H-8), 8.73 (d, ³J = 5.2 Hz, 1H, H-11), 8.34 (dd, ³J = 8.4 Hz, ³J = 5.2 Hz, 1H, H-9), 8.24 (d, ³J = 8.8 Hz, 2H, H-4), 8.06 (d, ³J = 8.8 Hz, 2H, H-5), 7.67 (d, ³J = 8.8 Hz, 2H, H-10), 3.97 (s, 3H, H-1) ppm.

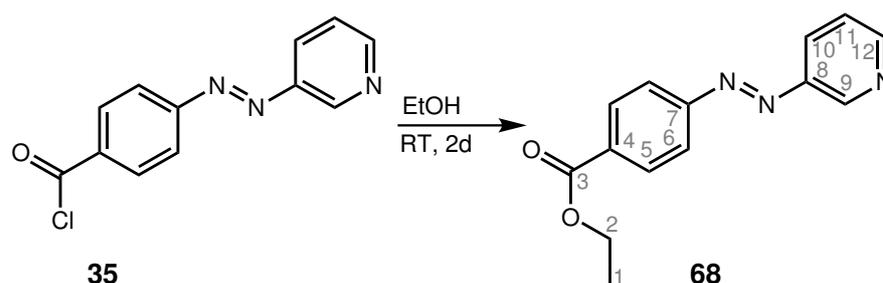
¹³C-NMR (100 MHz, MeOD-d₄, 300 K): δ = 166.0 (1C, C-2), 154.4 (1C, C-6), 149.5 (1C, C-7), 143.0 (1C, C-11), 138.7 (1C, C-8), 134.0 (1C, C-3), 130.5 (2C, C-4), 128.3 (1C, C-10), 127.5 (1C, C-9), 123.4 (2C, C-5), 54.5 (1C, C-1) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3062, 3038 (C-H-Valenz.), 2985 (w, aliph. C-H-Valenz.), 1722 (s, C=O-Valenz.), 1594, 1509 (m, C=C-Valenz.), 1266 (s, C-O-C-asym, Valenz.), 669 (m, C-H-Deform.).

13.7.3 Synthese von 4-3-(Pyridylazo)benzoesäureethylester (64)

Es wurde 1.00 g (4.08 mmol) 4-(3-Pyridylazo)benzoylchlorid (**35**) in 20 mL Ethanol gelöst. Die entstandene Lösung wurde für 2 d bei Raumtemp. gerührt. Das überschüssige Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Es wurde ein orangefarbener Feststoff erhalten.

Ausbeute: 720 mg (2.82 mmol, 69 %)



Elementaranalyse: C₁₄H₁₃N₃O₂

	C (%)	H (%)	N (%)
berechnet	65.87	5.13	16.46
gefunden	68.52	5.17	16.92

¹H-NMR (400 MHz, MeOD-d₄, 300 K): δ = 9.53 (d, ⁴J = 2.1 Hz, 1H, H-8), 8.92 (d, ³J = 6.5 Hz, 1H, H-9), 8.73 - 8.69 (m, 1H, H-11), 8.34 (dd, ³J = 8.4 Hz, ³J = 5.7 Hz, 1H, H-10), 8.25 (d, ³J = 8.8 Hz, 2H, H-4), 8.14 (d, ³J = 8.8 Hz, 2H, H-5), 4.42 (q, ³J = 7.1 Hz, 2H, H-2), 1.42 (t, ³J = 7.1 Hz, 3H, H-1) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, MeOD-d₄, 300 K): δ = 165.5 (1C, C-2), 154.3 (1C, C-6), 149.6 (1C, C-7), 143.3 (1C, C-11), 138.7 (1C, C-8), 134.3 (1C, C-3), 130.4 (2C, C-4), 128.3 (1C, C-10), 127.5 (1C, C-9), 123.4 (2C, C-5), 61.3 (1C, C-2), 13.3 (1C, C-1) ppm.

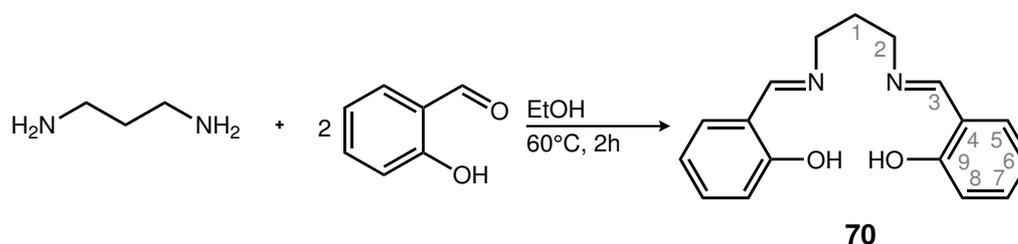
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3078, 3059 (C-H-Valenz.), 2994, 2974 (w, aliph. C-H-Valenz.), 1710 (s, C=O-Valenz.), 1253 (s, C-O-C-asym. Valenz.), 675 (m, C-H-Deform.).

13.8 Synthese von Nickel(II)Salpn Komplexen

13.8.1 Synthese von *N,N'*-Bis-salicyliden-1,3-propylendiamin (70)

Es wurden 2.80 mL (26.8 mmol) Salicylaldehyd in 10 mL Ethanol gelöst. Zu dieser Lösung wurde eine Lösung bestehend aus 10 mL Ethanol und 1.12 mL (13.4 mmol) 1,3-Diaminopropan hinzugegeben. Die entstandene Reaktionslösung wurde für 2 h bei 60°C gerührt. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Es wurde ein gelber Feststoff erhalten.

Ausbeute: 3.65 g (12.8 mmol, 95 %)



Elementaranalyse: C₁₇H₁₈N₂O₂

	C (%)	H (%)	N (%)
berechnet	72.32	6.43	9.92
gefunden	72.69	6.36	10.38

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 8.37 (s, 2H, *H*-3), 7.34 - 7.23 (m, 4H, *H*-5,7), 6.99 - 6.87 (m, 4H, *H*-6,8), 3.72 (td, ³*J* = 6.6 Hz, 1.0 Hz, 4H, *H*-2), 2.12 (q, ³*J* = 6.7 Hz, 1H, *H*-1) ppm.

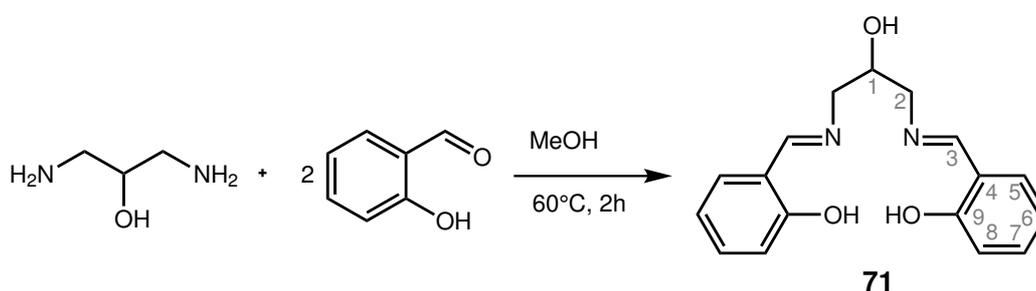
¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 165.5 (1C, *C*-3), 161.2 (1C, *C*-9), 132.3 (1C, *C*-7), 131.3 (1C, *C*-5), 118.8 (1C, *C*-4), 118.7 (1C, *C*-6), 117.0 (1C, *C*-8), 56.8 (1C, *C*-2), 31.7 (1C, *C*-1) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3055 (w, arom. C-H-Valenz.), 2940, 2861 (w, aliph. C-H-Valenz.), 1634 (m, C-N-Valenz.), 1460 (m, C=C-Valenz.), 1357 (w, C-N), 1274 (s, -OH-Deform.), 750 (s, 4-H, 1,2 Disubstitution).

13.8.2 Synthese von *N,N'*-Bis-salicyliden-1,3-propylen-2-hydroxydiamin (71)

Es wurden 2.30 mL (22.0 mmol) Salicylaldehyd in 10 mL Methanol gelöst. Zu dieser Lösung wurde eine Lösung bestehend aus 10 mL Methanol und 1.00 g (11.0 mmol) 1,3-Diaminpropanol hinzugegeben. Die entstandene Reaktionslösung wurde für 2 h bei 60°C gerührt. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Es wurde ein gelber Feststoff erhalten.

Ausbeute: 3.29 g (10.7 mmol, 97 %)



Elementaranalyse: C₁₇H₁₈N₂O₃

	C (%)	H (%)	N (%)
berechnet	68.44	6.08	9.39
gefunden	68.08	6.06	9.35

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 8.39 (s, 2H, *H*-3), 7.36 - 7.24 (m, 4H, *H*-5,7), 6.99 - 6.84 (m, 4H, *H*-6,8), 4.25 (q, ³*J* = 6.7 Hz, 1H, *H*-1), 3.86 (dd, 2H, *H*-2), 3.71 (dd, 2H, *H*-2') ppm.

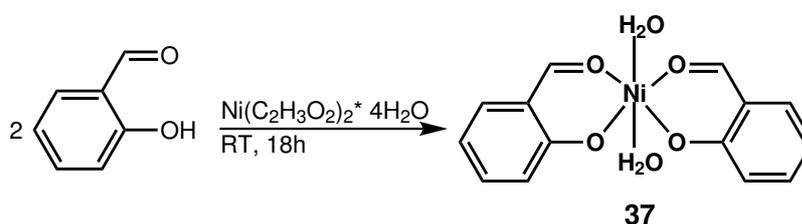
¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 167.4 (1C, *C*-3), 161.1 (1C, *C*-9), 132.9 (1C, *C*-7), 131.6 (1C, *C*-5), 118.8 (1C, *C*-4), 118.7 (1C, *C*-6), 117.0 (1C, *C*-8), 70.5 (1C, *C*-1), 63.2 (1C, *C*-2) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3366 (br, OH), 3062 (w, arom. C-H-Valenz.), 2891, 2855 (w, aliph. C-H-Valenz.), 1629 (m, C-N-Valenz.), 1458 (m, C=C-Valenz.), 1357 (w, C-N), 1273 (s, OH-Deform.), 743 (s, 4-H, 1,2 Disubstitution).

13.8.3 Synthese von Bis-(Salicylaldehyd)-Nickel(II)-dihydrat (37) ^[107]

Es wurden 8.54 mL (81.8 mmol) Salicylaldehyd mit 10.1 g (40.9 mmol) Nickel(II)acetat-Tetrahydrat mit einem Gemisch aus 70 mL dest. Wasser und 70 mL Ethanol versetzt. Das entstandene Reaktionsgemisch wurde über Nacht bei Raumtemp. gerührt. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert und mit dest. Wasser, Ethanol und Diethylether gewaschen. Der Feststoff wurde i. Vak. getrocknet. Es wurde ein hellgrüner Feststoff erhalten.

Ausbeute: 9.35 g (27.8 mmol, 68 %)



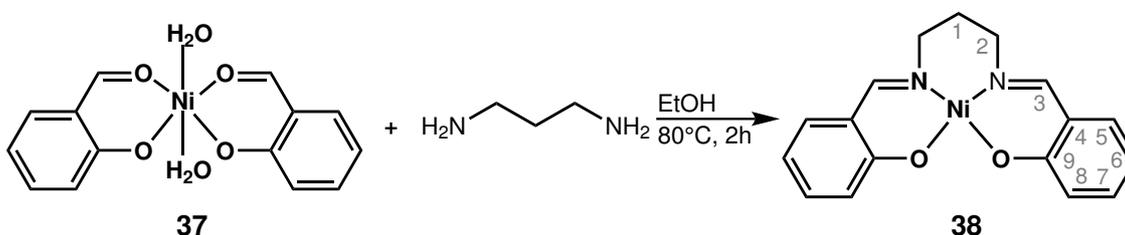
Elementaranalyse: C₁₄H₁₄NiO₆

	C (%)	H (%)
berechnet	49.90	4.17
gefunden	49.87	4.13

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3330 (br, OH), 3068, 3020 (w, arom. C-H-Valenz.), 2873, 2782 (w, aliph. C-H-Valenz.), 1655 (s, C=O-Valenz.), 1460 (m, C=C-Valenz.), 730 (s, 4-H, 1,2 Disubstitution).

13.8.4 Synthese von Nickel(II)-*N,N'*-Bis-salicyliden-1,3-propylendiamin (38)^[108]

Es wurden 2.00 g (6.00 mmol) Bis-(Salicylaldehyd)Nickel(II)dihydrat (**37**) und 15 mL Ethanol in einem 250 mL Einhalskolben vorgelegt. Zu dieser Suspension wurden 600 mg (8.00 mmol) 1,3-Diaminopropan zugegeben. Die entstandene Reaktionsmischung wurde für 2 h unter Rückfluss gerührt. Danach wurden 100 mL Ethanol hinzugegeben; diese Suspension wurde für weitere 15 min gerührt. Es wurde heiß abfiltriert und das Filtrat über Nacht bei -18°C gelagert. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert, mit Diethylether gewaschen und i. Vak. getrocknet. Es wurden braune Nadeln erhalten.



Ausbeute: 157 mg (460 μ mol, 6 %)

Elementaranalyse: C₁₇H₁₆N₂NiO₂

	C (%)	H (%)	N (%)
berechnet	60.23	4.76	8.26
gefunden	60.25	4.80	8.22

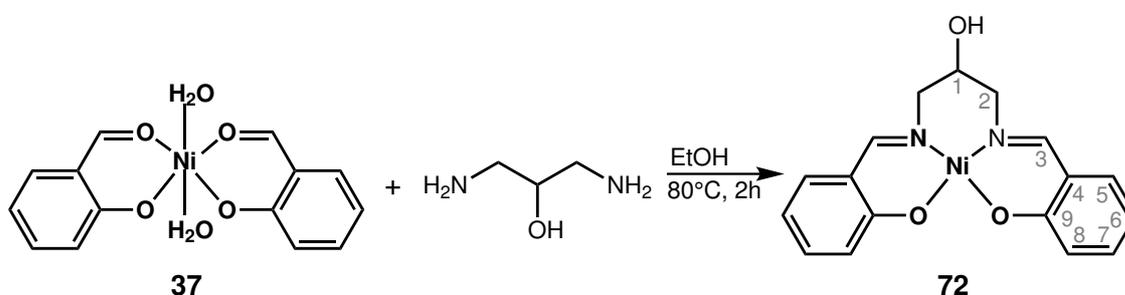
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 7.18 - 7.14 (m, 2H, *H*-8), 7.04 - 6.99 (m, 4H, *H*-5,7), 6.53 - 6.49 (m, 2H, *H*-6), 3.54 (t, 4H, *H*-2), 1.91 (qui, 2H, *H*-1) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 164.3 (2C, *C*-3,9), 134.2 (1C, *C*-7), 131.2 (1C, *C*-5), 121.5 (1C, *C*-6), 119.9 (1C, *C*-4), 114.9 (1C, *C*-8), 55.8 (1C, *C*-2), 26.0 (1C, *C*-1) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3055, 3031 (w, arom. C-H-Valenz.), 2942, 2919 (w, aliph. C-H-Valenz.), 1605 (m, C-N-Valenz.), 1447 (m, C=C-Valenz.), 1354 (w, C-N), 742 (s, 4-H, 1,2 Disubstitution).

13.8.5 Synthese von Nickel(II)-*N,N'*-Bis-salicyliden-1,3-propylen-2-hydroxydamin (72)^[108]

Es wurden 1.00 g (3.00 mmol) Bis-(Salicylaldehyd)Nickel(II)dihydrat (**37**) und 7.5 mL Ethanol in einem 100 mL Einhalskolben vorgelegt. Zu dieser Suspension wurden 360 mg (4.00 mmol) 1,3-Diaminopropan-2-ol zugegeben. Die entstandene Reaktionsmischung wurde für 2 h unter Rückfluss gerührt. Danach wurden 50 mL Ethanol hinzugegeben und die Suspension wurde für weitere 15 min gerührt. Es wurde heiß abfiltriert und das Filtrat über Nacht bei -18°C gelagert. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert, mit Diethylether gewaschen und i. Vak. getrocknet. Es wurde ein dunkelbrauner Feststoff erhalten.



Ausbeute: 85.0 mg (240 μmol , 6 %)

Elementaranalyse: $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{NiO}_3$

	C (%)	H (%)	N (%)
berechnet	57.51	4.54	7.89
gefunden	57.54	4.56	7.96

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 7.44 (s, 1H, *H*-3), 7.15 (s, 1H, *H*-3), 7.14 - 7.04 (m, 2H, *H*-5), 6.99 - 6.94 (m, 4H, *H*-6,7), 6.48 - 6.44 (m, 2H, *H*-8), 4.04 (m, 1H, *H*-1), 3.78 (dd, 2H, *H*-2), 3.43 (dd, 2H, *H*-2').

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3288 (br, OH), 3046, 3015 (w, arom. C-H-Valenz.), 2916, 2895 (w, aliph. C-H-Valenz.), 1610 (m, C-N-Valenz.), 1459 (m, C=C-Valenz.), 1345 (w, C-N), 750 (s, 4-H, 1,2 Disubstitution).

14 Methoden

14.1 Verwendete Chemikalien

Alle Synthesen wurden, soweit nicht anders vermerkt, unter Schlenkbedingungen durchgeführt. Empfindliche Substanzen wurden in einer Glovebox (Labmaster 130 der Fa. M. Braun) gehandhabt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden vor Gebrauch frisch unter Argon über folgende Reagenzien destilliert:

- Diethylether und Tetrahydrofuran über Lithiumaluminiumhydrid
- *n*-Hexan, Toluol, *n*-Pentan, Dichlormethan, Acetonitril, Benzol, Triethylamin, Pyridin über Calciumhydrid
- Ethanol über Natriumethanolat
- Methanol über Magnesiummethanolat

Alle anderen Chemikalien wurden ohne weitere Vorbehandlung in handelsüblicher Qualität verwendet.

14.2 Chromatographie

Die Säulenchromatographie wurde mit Kieselgel der Fa. Merck mit einer Korngröße von 0.04 - 0.063 mm und mit basischem Aluminiumoxid (pH = 9.5) der Fa. Macherey - Nagel mit einer Korngröße von 0.0 - 0.15 mm durchgeführt. Die Dünnschichtchromatographie-Folien wurden von der Fa. Macherey - Nagel bezogen und verwendet.

14.3 NMR-Spektroskopie

Alle NMR-Spektren wurden an einem Bruker Avance 400 Puls FT Spektrometer bei 300 K aufgenommen. ¹H-Spektren wurden bei 400.13 MHz und ¹³C-Spektren bei 100.61 MHz gemessen. Die Referenzierung erfolgte durch substitutive Standards bzw. auf das deuterierte Lösungsmittel: TMS (δ ¹H = 0 ppm, δ ¹³C = 0 ppm).

14.4 MIR/FIR-Spektroskopie

MIR-Spektren wurden in abgeschwächter Totalreflexion an einem Alpha-P FT-IR-Spektrometer der Fa. Bruker aufgenommen.

FIR-Spektren wurden an einem IFS 66 FT-IR-Spektrometer der Fa. Bruker in einem Bereich von $650 - 200 \text{ cm}^{-1}$ entweder als PE Pressling oder als Apiezon-Verreibung aufgenommen.

14.5 UV/Vis-Spektroskopie

Die UV/Vis-Spektren wurden mit dem UV/Vis-Spektrometer Cary 5000 der Fa. Varian in einem Bereich von 175 cm^{-1} bis 3300 cm^{-1} aufgenommen. Die Proben wurden in Lösung in eine Quarzküvette gefüllt und anschließend vermessen.

14.6 Elementaranalysen

Elementaranalysen der Elemente Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Schwefel wurden mit dem Gerät CHNS-O-Elementaranalysator Euro EA 3000 Series der Fa. Euro Vector bestimmt. Die Proben wurden in versiegelten Zinntöpfen im Sauerstoffstrom verbrannt. Halogenidanalysen erfolgten nach dem Veraschen der Substanz durch Titration gegen Silbernitrat mit potentiometrischer Endpunktbestimmung.

14.7 Raman- und Resonanz-Raman-Spektren

Raman-Spektren wurden mit einem IFS 66 FT-IR-Spektrometer mit Vorsatz FRAU 106 der Fa. Bruker im Bereich $3300 - 20 \text{ cm}^{-1}$ mit einer Auflösung von 2 cm^{-1} aufgenommen. Als Strahlungsquelle für die Anregung wurde ein 350 mW Nd:YAG Laser mit einer Wellenlänge von 1064 nm benutzt.

Resonanz-Raman-Spektren wurden mit einem XY-Vielkanal-Raman-Spektrometer mit Dreifachmonochromator und CCD-Detektor der Fa. DILOR aufgenommen als

Strahlungsquelle für die Anregung wurde ein Ar/Kr-Laser mit Wellenlänge zwischen 454.5 und 647.1 nm verwendet.

14.8 STM-Bilder

Die STM-Bilder wurden mit einem selbstgebauten UHV-LT-STM bei einer Temperatur von 6 K aufgenommen. Die Aufnahmen erfolgten am Institut für Angewandte und Experimentelle Physik der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel.

14.9 Mößbauerspektroskopie

Die Mößbauerspektren wurden auf einem selbst konstruierten Spektrometer^[171] in linearer Transmissionsgeometrie aufgenommen. Als Antrieb diente das „Mößbauer Drive System MR260A“ und der „Mößbauer Velocity Transducer MVT-1000“ der Wissenschaftliche Elektronik GmbH, Starnberg. Als Quelle wurde ⁵⁷Co in einer Rhodiummatrix mit einer Anfangsaktivität von 25 mCi verwendet. Zur Kontrolle der Temperatur wurde ein „ITC502 Temperature Controller“ mit einem „Continous flow cryostat CF506“ der Firma Oxford Instruments eingesetzt. Alle Verschiebungen sind relativ zu α -Eisen angegeben. Die Spektren wurden mit der Software „Environment for Fitting“^[172] gefittet. Die Linienbreiten der Signale wurden mit dem Programm „Peak Fot V4“ ermittelt.

14.10 IRRAS

IRRA-Spektren wurden mit einem Bruker Vertex 70 FT-IR Spektrometer der Fa. Bruker aufgenommen. Es wurde mit einem mit Flüssigstickstoff gekühlten MCT-Detektor in einem streifenden Einfall von 80° zur Oberflächennormalen gemessen. Die Auflösung betrug 4 cm⁻¹. Während der Messung wurde die Probenkammer mit Stickstoff gespült. Für die Hintergrundmessung wurde ein deuteriertes Hexadecanithiol verwendet.

14.11 Quantenchemische Rechnungen

DFT-Rechnungen wurden mit dem Programmpaket Gaussian 09 durchgeführt.^[173] Für Geometrieoptimierung wurde das Funktional PBE; als Basissatz SVP verwendet. Die Frequenzrechnungen und Single-Point-Energien erfolgten mit B3LYP als Funktional und als Basissatz wurde TZVP oder def2TZVP verwendet.

15 Anhang

15.1 Abkürzungsverzeichnis

Die folgenden Abkürzungen wurden in dieser Arbeit verwendet:

Abb.	Abbildung
arom.	aromatische
Ausb.	Ausbeute
BOC	<i>tert</i> -Butoxycarbonyl
bzw.	beziehungsweise
Deform.	Deformationsschwingung
DFT	Dichtefunktionaltheorie
diamagn.	diamagnetisch
d.h.	das heißt
DMSO	Dimethylsulfoxid
DMF	N,N-Dimethylformamid
et al.	et alii
Fa.	Firma
h	Stunden
HS	high-Spin
i. Vak.	im Vakuum
IR	Infrarotspektroskopie
IRRAS	Infrarot-Reflexions-Absorptions-Spektroskopie
ISC	Intersystem-Crossing
isol.	isoliert
k. A.	keine Angabe
konz.	konzentriert
Lit.	Literatur
LS	low-Spin
min	Minuten
MRT	Magnetresonanztomographie
MS	Massenspektrometrie

NMR	Nuclear magnetic resonance
NEXAFS	Röntgen-Nahkant-Absorptions-Spektroskopie (englisch <i>near-edge-x-ray-absorption fine structure</i>)
org.	organische
paramagn.	paramagnetisch
Py	Pyridin
Raumtemp.	Raumtemperatur
R_f	Retentionsfaktor
s.	siehe
SCO	Spin-Crossover
Salen	<i>N,N'</i> -Bis(salicyliden)ethyldiamine
Saldpa	<i>N,N'</i> -Bis-(2-hydroxybenzyliden)propionsäure-2,3-diimin
Salapo	<i>N,N'</i> -Bis-(2-hydroxybenzyliden)-1,3-diimino-2-propanol
Salpn	<i>N,N'</i> -Bis-salicyliden-1,3-propylendiamin
Salapa	<i>N,N'</i> -Bis-(2-hydroxybenzyliden)-3-imino-2-iminomethyl)propionicsäure
Salapo(ether)	<i>N,N'</i> -Bis-(2-hydroxybenzyliden)-1,3-diimino-2-propylether
STM	Rastertunnelmikroskopie (englisch <i>scanning tunneling microscopy</i> , STM)
Tab.	Tabelle
TMS	Tetramethylsilan
THF	Tetrahydrofuran
TMTAA	Dibenzotetramethyltetraaza[14]annulen
Valenz.	Valenzschwingung
UV/Vis	Ultraviolett/ visible
wässr.	wässrige
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie (englisch <i>X-ray photoelectron spectroscopy</i> , XPS)
z. B.	zum Beispiel

15.2 Bestimmung der Extinktionskoeffizienten

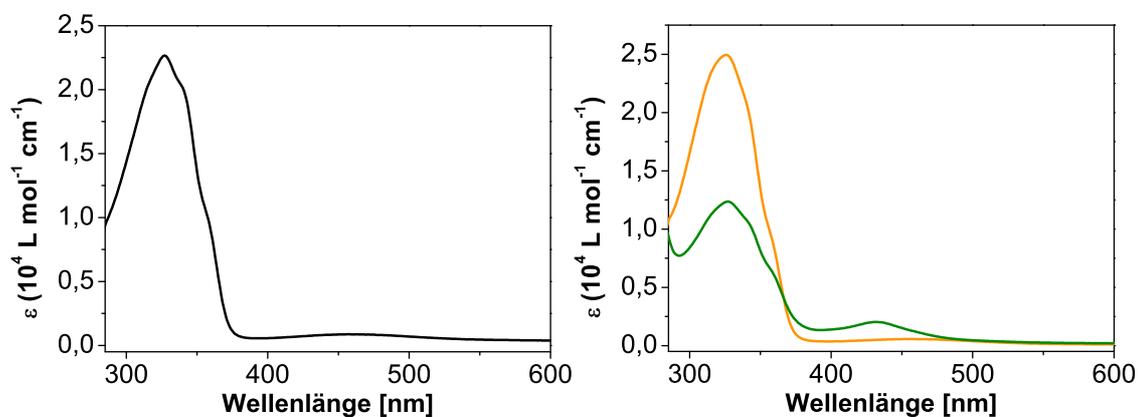


Abb. 15.2.1: UV/Vis-Absorptionsspektren von: links [1,3-Bis(*tert*-butoxycarbonylamino)propyl]-4-(3-pyridylazo)-benzoat (**36**), rechts Salapo-Ester-Ligand (**5b**) (orange) und Nickel(II)-Salapo-Ester-Skorpion (**5c**) (grün) in Toluol.

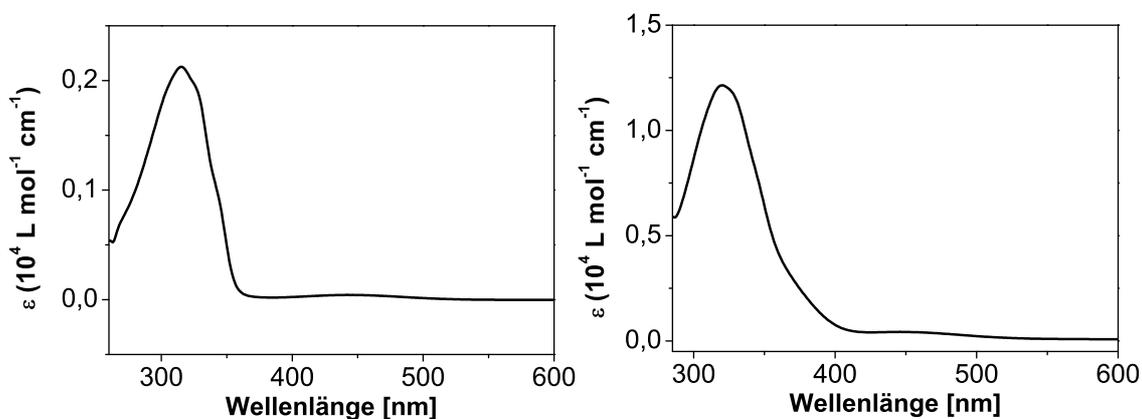


Abb. 15.2.2: UV/Vis-Absorptionsspektren von: rechts 3-(3-Pyridylazo)benzoesäure (**50**) in Methanol und rechts 3-(3-Pyridylazo)-*tert*-butylphenylcarbammat (**51**) in Toluol.

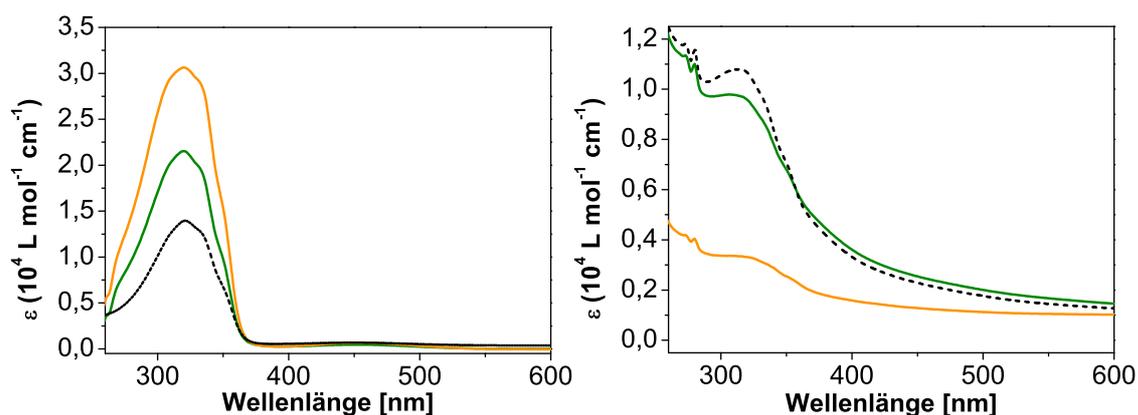


Abb. 15.2.3: UV/Vis-Absorptionsspektren von: links: 4-(3-Pyridylazo)benzoesäure (**35**) (orange), in Methanol, 4-(3-Pyridylazo)benzoesäuremethylester (**63**) (grün) und 4-(3-Pyridylazo)benzoesäureethylester (**64**) (schwarz); rechts: $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{TMTAA})\text{Cl}-(4-(3\text{-Pyridylazo})\text{benzoesäure})]$ (orange), $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{TMTAA})\text{Cl}-(4-(3\text{-Pyridylazo})\text{benzoesäuremethylester})]$ (**67**) (grün) und $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{TMTAA})\text{Cl}-(4-(3\text{-Pyridylazo})\text{benzoesäureethylester})]$ (**68**) (schwarz) in Methanol.

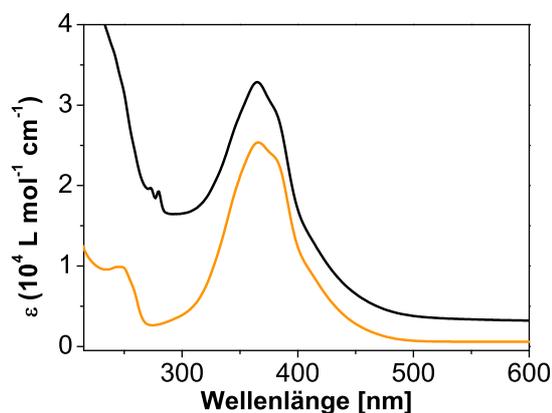


Abb. 15.2.4: UV/Vis-Absorptionsspektren von 1-Methyl-5-(4-methoxyphenylazo)imidazol (**65**) (orange) und $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{TMTAA})\text{Cl}-(1\text{-Methyl-5-(4-methoxyphenylazo)imidazol})]$ (**69**) (schwarz) in Methanol.

15.3 Bestimmung der thermischen Halbwertszeit der *cis*-Isomere

Zur Bestimmung der thermischen Halbwertszeit des *cis*-Isomers, wurde zunächst ein UV/Vis-Spektrum der unbelichteten Probe aufgenommen. Im Anschluss wurde die Probe in einer UV-Küvette 30 min mit 365 nm belichtet und erneut ein UV-Spektrum aufgenommen. Es wurden mehrere Spektren nach bestimmten Zeitabständen aufgenommen, um genügend Messwerte für die lineare Regression zu erhalten.^[115] In diesem Kapitel wird es anhand von 4-(3-Pyridylazo)-benzoesäure (**34**) erläutert.

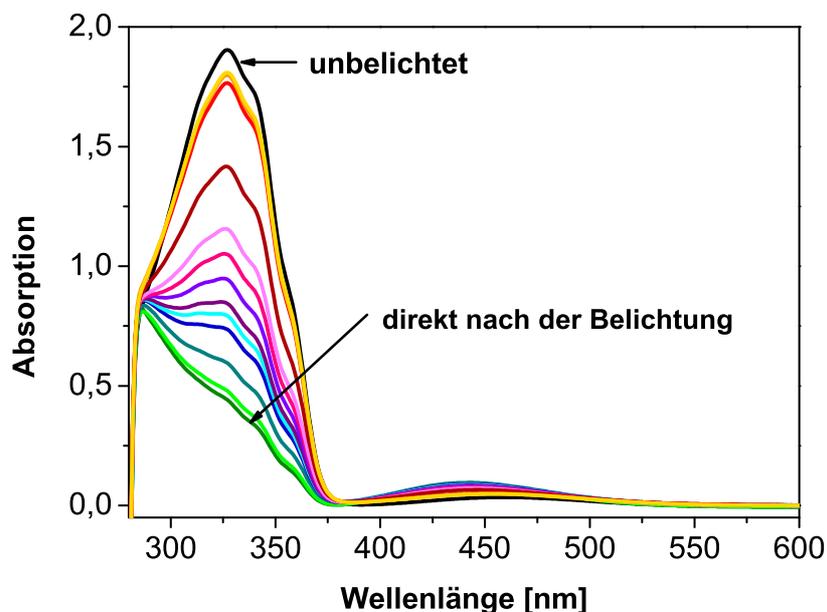


Abb. 15.3.1: UV/Vis-Spektrum von 4-(3-Pyridylazo)benzoesäure (**34**) in Methanol zur Bestimmung der thermischen Halbwertszeit.

Die Abb. 15.3.1 zeigt den optischen Verlauf der thermischen Rückisomerisierung am Beispiel von 4-(3-Pyridylazo)benzoesäure (**34**). Die $\pi \rightarrow \pi^*$ -Bande bei 320 nm nimmt nach Belichtung an Intensität ab. Im Verlauf der thermischen Rückisomerisierung ist zu erkennen, dass die $\pi \rightarrow \pi^*$ -Bande im Laufe der Zeit an Intensität zunimmt und sich dem Verlauf der Kurve des *trans*-Isomers annähert. Mit Hilfe dieser Bande ist es möglich die thermische Halbwertszeit zu ermitteln.

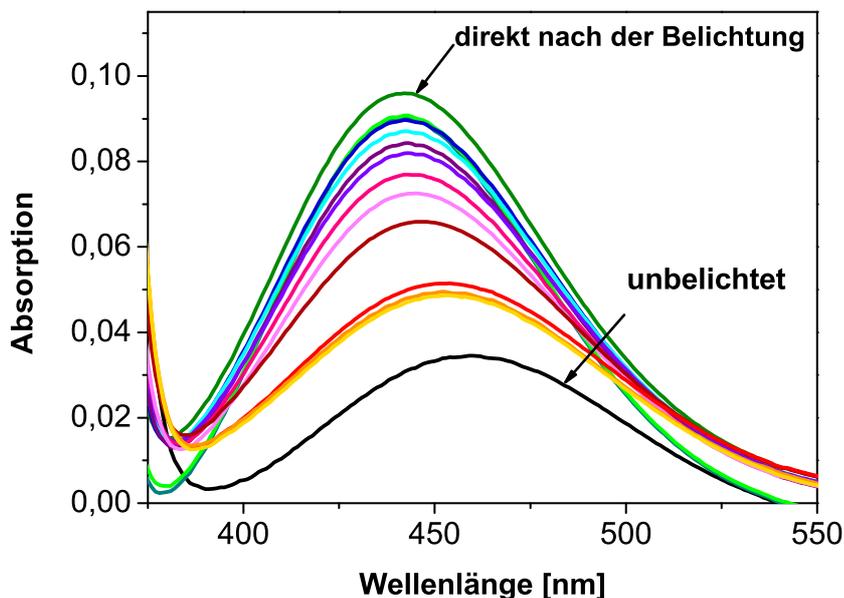


Abb. 15.3.2: Vergrößerung des UV/Vis-Spektrums von 4-(3-Pyridylazo)benzoesäure (**34**) zur besseren Darstellung des $n \rightarrow \pi^*$ -Überganges.

In der Abb. 15.3.2 ist der $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang der Verbindung **34** dargestellt. Der Übergang liegt bei 450 nm und nimmt nach Belichten im Vergleich zum *trans*-Isomer an Intensität zu und verschiebt sich zu kleineren Wellenlängen.

Die thermische Halbwertszeit des *cis*-Isomers kann durch das Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung berechnet werden. Für die Abnahme der Konzentration des *cis*-Isomers gilt:

$$[cis]_t = [cis]_0 * e^{-kt} \quad \text{Gl. 15}$$

Mit: $[cis]_t$: Konzentration des *cis*-Isomers zum Zeitpunkt t,

$[cis]_0$: Anfangskonzentration des *cis*-Isomers

k: Geschwindigkeitskonstante

Durch folgenden Zusammenhang

$$[cis]_t = c_0 - [trans]_t \quad \text{Gl. 16}$$

und logarithmieren erhält man:

$$\ln\left(\frac{[cis]_t}{[cis]_0}\right) = \ln\left(\frac{c_0 - [trans]_t}{[cis]_0}\right) = -kt \quad \text{Gl. 17}$$

Dabei ist c_0 die Gesamtkonzentration.

Mit Hilfe des Lambert-Beer'schen Gesetzes

$$A = \varepsilon \cdot c \cdot d \leftrightarrow \varepsilon = \frac{A}{c \cdot d} \quad \text{Gl. 18}$$

und einer Vereinfachung ergibt sich:

$$\ln\left(\frac{A_{trans} - A_t}{A_{cis}}\right) = -kt \quad \text{Gl. 19}$$

Mit: A_{trans} : Absorption bei λ_{max} des $\pi \rightarrow \pi^*$ -Überganges des *trans*-Isomers zum Zeitpunkt Null

A_t : Absorption bei λ_{max} des $\pi \rightarrow \pi^*$ -Überganges des Isomerengemisches zum Zeitpunkt t

A_{cis} : Absorption bei λ_{max} des $\pi \rightarrow \pi^*$ -Überganges des *cis*-Isomers

In Abb. 15.3.3 wurde der natürliche Logarithmus von $([cis]_t / [cis]_0)$ gegen die Zeit aufgetragen. Der lineare Fit ergab eine negative Steigung, aus dessen Betrag sich die Geschwindigkeitskonstante k berechnen lässt.

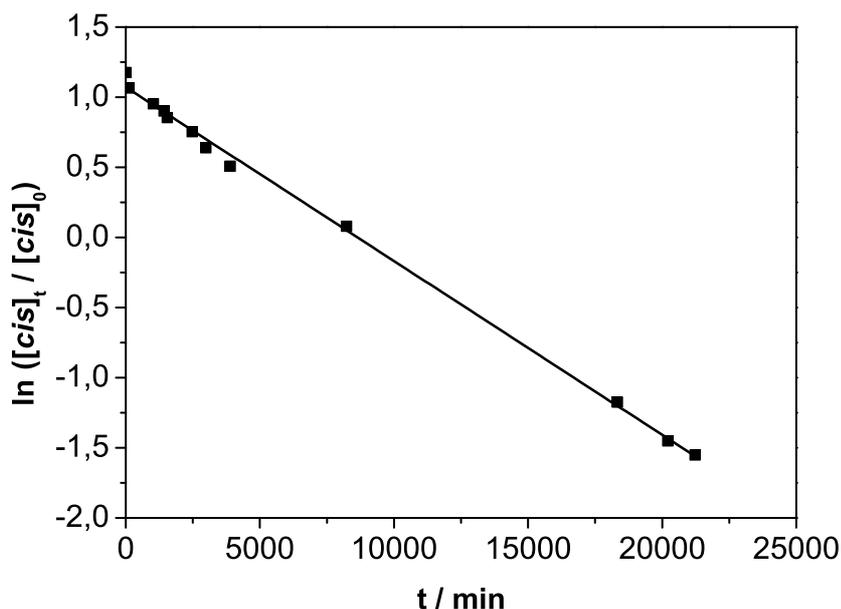


Abb. 15.3.3: Graphische Bestimmung der thermischen Halbwertszeit von 4-(3-Pyridylazo)benzoesäure (**34**) in Methanol.

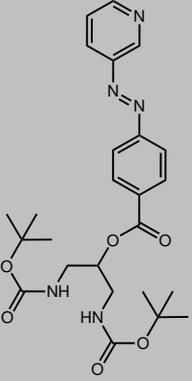
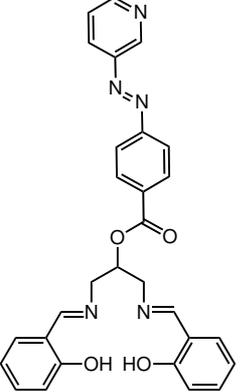
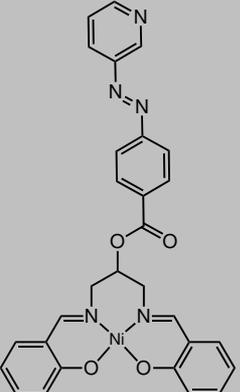
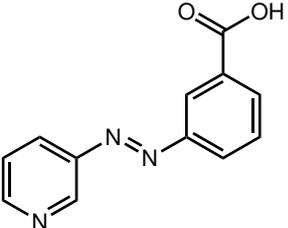
Daraus ergibt sich eine Geschwindigkeitskonstante von $k = -1.24 \cdot 10^{-5} \text{ min}^{-1} \pm 1.80 \cdot 10^{-6} \text{ min}^{-1}$. Mit der Geschwindigkeitskonstante k lässt sich nun wie folgt die thermische Halbwertszeit des *cis*-Isomers berechnen.

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k} \quad \text{Gl. 20}$$

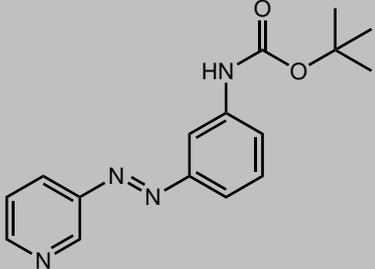
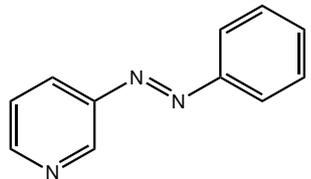
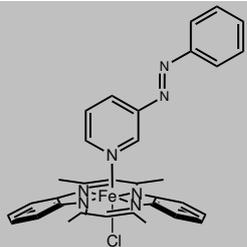
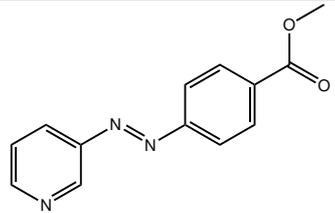
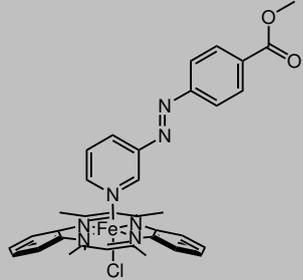
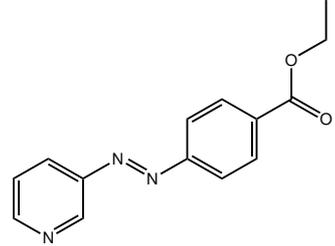
Daraus ergibt sich eine thermische Halbwertszeit der *cis*-4-(3-Pyridylazo)benzoesäure (**34**) von $\tau_{1/2} = 93 \text{ h} \pm 1 \text{ h}$.

In der folgenden Tab. 15.3.1 sind die gemessenen thermischen Halbwertszeiten aller Liganden und Komplexe dargestellt. Die Graphen zur Bestimmung der thermischen Halbwertszeit sind in Kapitel 15.3 abgebildet.

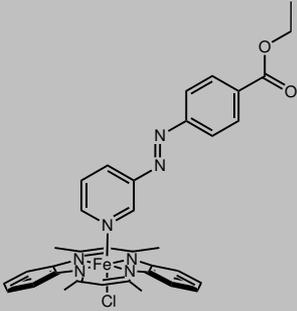
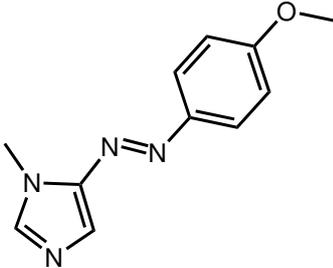
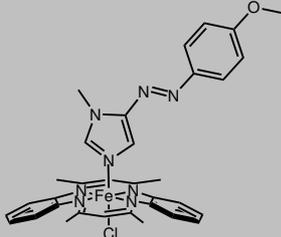
Tab. 15.3.1: Thermische Halbwertszeit der Liganden und Komplexe.

Substanz	Thermische Halbwertszeit $\tau_{1/2}$ / h	Lösungsmittel
	93	Methanol
	132	Toluol
	51	Toluol
	57	Methanol

Anhang

	169.5	Toluol
	345	Methanol
	38	Methanol
	196	Methanol
	24	Methanol
	182	Methanol

Anhang

	39	Methanol
	25	Methanol
	29	Methanol

15.3.1 Grafiken zur Bestimmung der thermischen Halbwertszeit der *cis*-Isomere

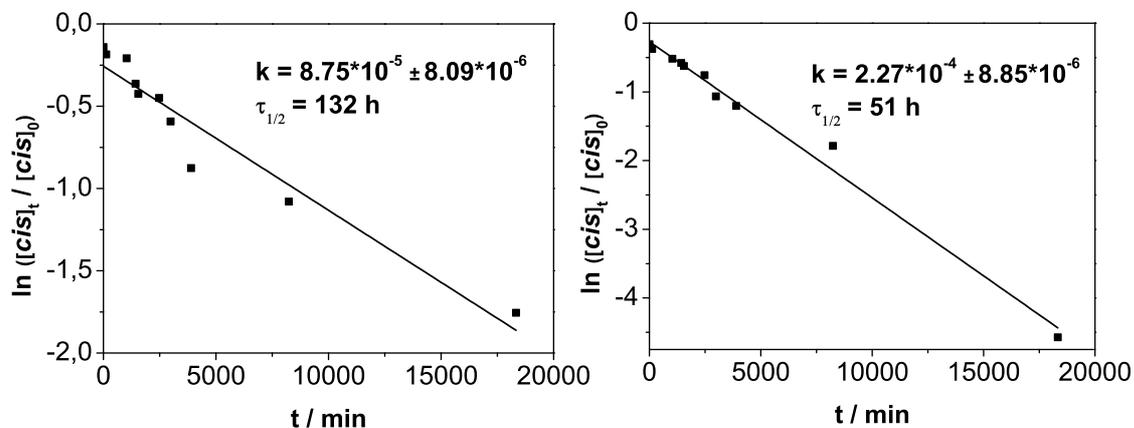


Abb. 15.3.4: Graphische Bestimmung der thermischen Halbwertszeit vom Salapo-Ester-Liganden (5b) (links) und Nickel(II)-Salapo-Ester-Skorpion (5c) (rechts) in Toluol.

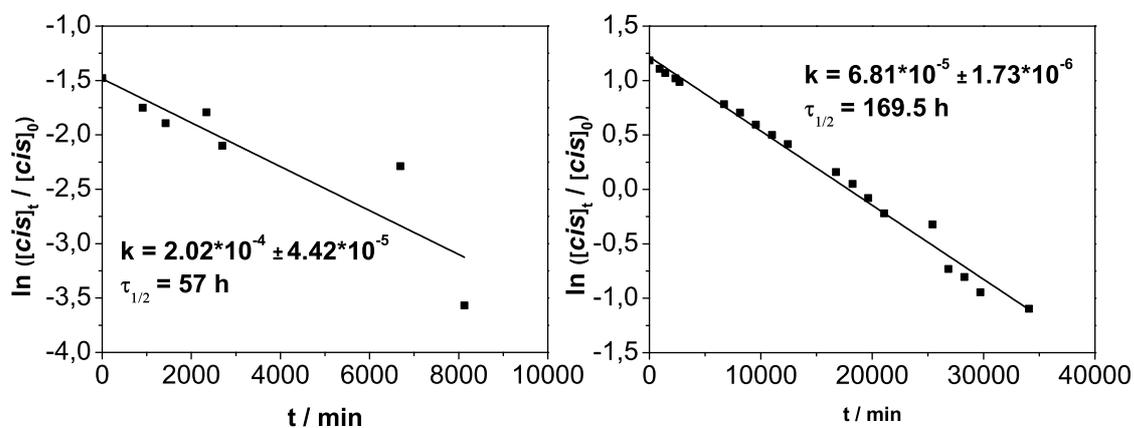


Abb. 15.3.5: Graphische Bestimmung der thermischen Halbwertszeit von 3-(3-Pyridylazo)benzoesäure (50) (links) in Methanol und 3-(3-Pyridylazo)-*tert*-butylphenylcarbamate (51) (rechts) in Toluol.

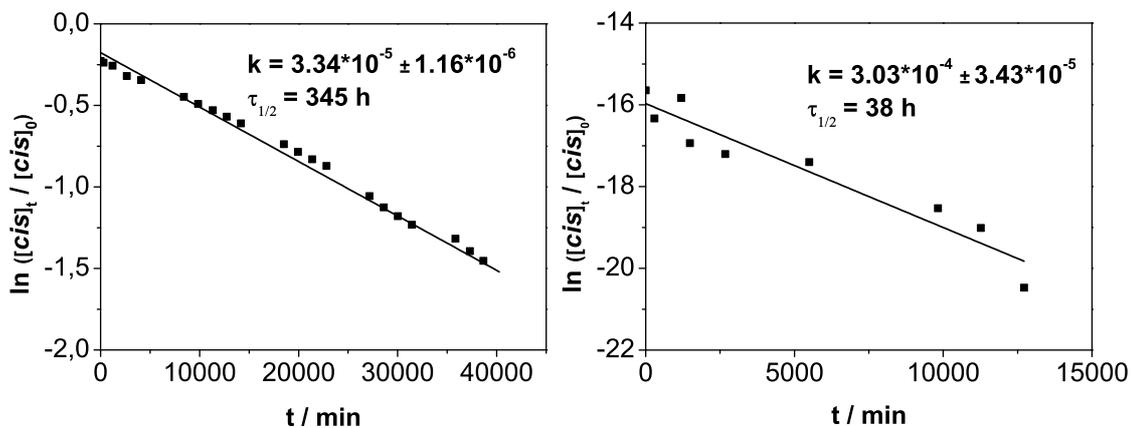


Abb. 15.3.6: Graphische Bestimmung der thermischen Halbwertszeit von 3-Phenylazopyridin (**62**) (links) und $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{TMTAA})\text{Cl}-(3\text{-Phenylazopyridin})]$ (**66**) (rechts) in Methanol.

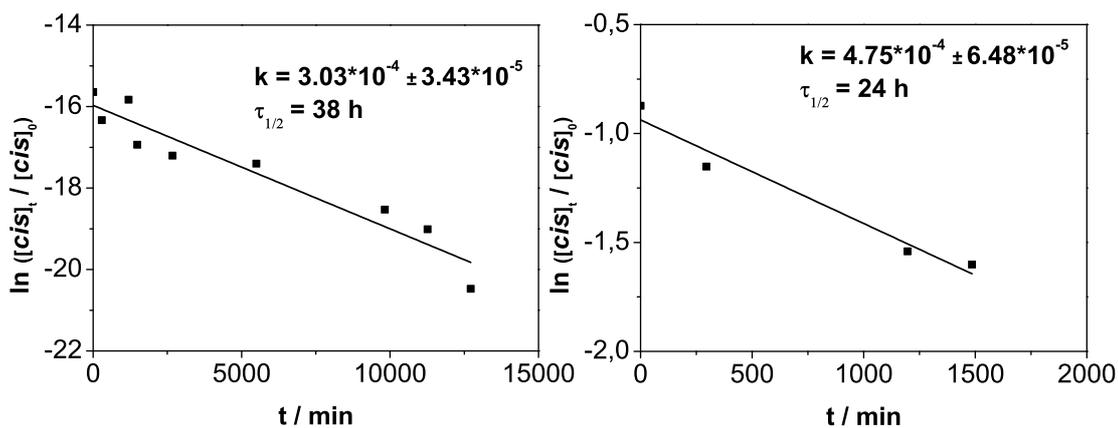


Abb. 15.3.7: Graphische Bestimmung der thermischen Halbwertszeit von 4-(3-Pyridylazo)benzoesäuremethylester (**63**) (links) und $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{TMTAA})\text{Cl}-(4-(3\text{-Pyridylazo)benzoesäuremethylester})]$ (**67**) (rechts) in Methanol.

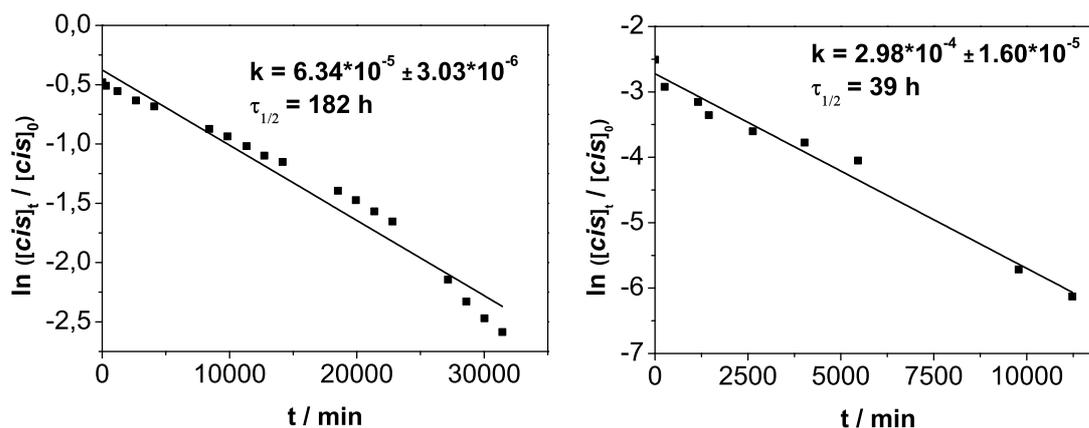


Abb. 15.3.8: Graphische Bestimmung der thermischen Halbwertszeit von 4-(3-Pyridylazo)benzoesäureethylester (**64**) (links) und $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{TMTAA})\text{Cl}-(4-(3\text{-Pyridylazo)benzoesäureethylester})]$ (**68**) (rechts) in Methanol.

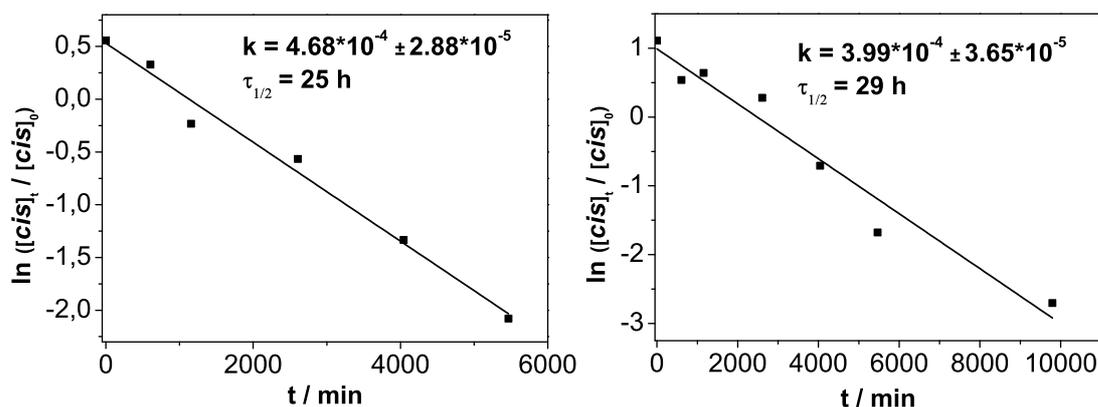


Abb. 15.3.9: Graphische Bestimmung der thermischen Halbwertszeit von 1-Methyl-5-(4-methoxyphenylazo)imidazol (**65**) (links) und $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{TMTAA})\text{Cl}-(1\text{-Methyl-5-(4-methoxyphenylazo)imidazol})]$ (**69**) (rechts) in Methanol.

16 Literaturverzeichnis

1. Real, J. A.; Gaspar, A. B.; Munoz, M. C., *Dalton Transactions* **2005**, 2062-2079.
2. Gutlich, P.; Garcia, Y.; Woike, T., *Coordination Chemistry Reviews* **2001**, *219*, 839-879.
3. Gutlich, P.; Hauser, A.; Spiering, H., *Angewandte Chemie-International Edition in English* **1994**, *33*, 2024-2054.
4. Gutlich, P.; Garcia, Y.; Goodwin, H. A., *Chemical Society Reviews* **2000**, *29*, 419-427.
5. Real, J. A.; Gaspar, A. B.; Niel, V.; Munoz, M. C., *Coordination Chemistry Reviews* **2003**, *236*, 121-141.
6. Granier, T.; Gallois, B.; Gaultier, J.; Real, J. A.; Zarembowitch, J., *Inorganic Chemistry* **1993**, *32*, 5305-5312.
7. Drickame.Hg, *Chemistry in Britain* **1973**, *9*, 353-359.
8. Decurtins, S.; Gutlich, P.; Kohler, C. P.; Spiering, H.; Hauser, A., *Chemical Physics Letters* **1984**, *105*, 1-4.
9. Dolphin, D.; Niem, T.; Felton, R. H.; Fujita, I., *Journal of the American Chemical Society* **1975**, *97*, 5288-5290.
10. Berlinguette, C. P.; Dragulescu-Andrasi, A.; Sieber, A.; Galan-Mascaros, J. R.; Gudel, H. U.; Achim, C.; Dunbar, K. R., *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*, 6222-6223.
11. Berlinguette, C. P.; Dragulescu-Andrasi, A.; Sieber, A.; Gudel, H. U.; Achim, C.; Dunbar, K. R., *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 6766-6779.
12. Cambi, L.; Cagnasso, A., *Atti Accad. Naz. Lincei* **1931**, *13*, 809.
13. Cambi, L.; Szego, L., *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1931**, *64*, 259.
14. Cambi, L.; Szego, L.; Cagnasso, A., *Atti Accad. Naz. Lincei* **1932 a**, *15*, 266.
15. Cambi, L.; Malatesta, L., *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1937**, *70*, 2067.
16. Baker, W. A.; Bobonich, H. M., *Inorg. Chem.* **1964**, *3*, 1184.
17. Sacconi, L., *Abstracts of Papers of the American Chemical Society* **1971**, 95-98.
18. Sato, Y.; Ohkoshi, S.; Arai, K.; Tozawa, M.; Hashimoto, K., *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125*, 14590-14595.
19. Bodenthin, Y.; Pietsch, U.; Mohwald, H.; Kurth, D. G., *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 3110-3114.
20. Schwager, B. *Diplomarbeit*, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, **2009**.
21. Jorgensen, C. K., *Discussions of the Faraday Society* **1958**, 110-115.
22. Shimura, Y.; Tsuchida, R., *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **1956**, *29*, 311-316.
23. Takemoto, J. H.; Hutchins.B, *Inorganic Chemistry* **1973**, *12*, 705-708.
24. Takemoto, J. H.; Streusan.B; Hutchins.B, *Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **1974**, *A 30*, 827-834.
25. König, E., *Struct. Bonding.* (Berlin), **1991**; Vol. 76, 51.
26. König, E.; Schnakig, R.; Ritter, G.; Irlner, W.; Kanellakopulos, B.; Powietzka, B., *Inorganica Chimica Acta* **1979**, *35*, 239-248.
27. Müller, E. W.; Spiering, H.; Gutlich, P., *Journal of Chemical Physics* **1983**, *79*, 1439-1443.

28. Everett, D. H.; Young, D. M., *Transactions of the Faraday Society* **1952**, *48*, 1164-1170.
29. Everett, D. H., *Transactions of the Faraday Society* **1954**, *50*, 1077-1096.
30. Everett, D. H.; Smith, F. W., *Transactions of the Faraday Society* **1954**, *50*, 187-197.
31. Real, J. A.; Bolvin, H.; Bousseksou, A.; Dworkin, A.; Kahn, O.; Varret, F.; Zarembowitch, J., *Journal of the American Chemical Society* **1992**, *114*, 4650-4658.
32. Wegner, H. A., *Angewandte Chemie-International Edition* **2012**, *51*, 4787-4788.
33. H. Dürr, H. B.-L., *Photochromism*. 1 Aufl., Elsevier, Amsterdam **1990**.
34. Yu, H. F.; Ikeda, T., *Advanced Materials* **2011**, *23*, 2149-2180.
35. Stoll, R. S.; Hecht, S., *Angewandte Chemie-International Edition* **2010**, *49*, 5054-5075.
36. Beharry, A. A.; Woolley, G. A., *Chemical Society Reviews* **2011**, *40*, 4422-4437.
37. Modrow, A. *Dissertation*, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, **2012**.
38. Schultz, T.; Quenneville, J.; Levine, B.; Toniolo, A.; Martinez, T. J.; Lochbrunner, S.; Schmitt, M.; Shaffer, J. P.; Zgierski, M. Z.; Stolow, A., *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125*, 8098-8099.
39. Cembran, A.; Bernardi, F.; Garavelli, M.; Gagliardi, L.; Orlandi, G., *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*, 3234-3243.
40. Curtin, D. Y.; Grubbs, E. J.; Mccarty, C. G., *Journal of the American Chemical Society* **1966**, *88*, 2775-2779.
41. J. L. Magee, W. S., Jr. and H. Eyring, *J. Am. Chem. Soc.* **1941**, *63*, 677-688.
42. Bandara, H. M. D.; Friss, T. R.; Enriquez, M. M.; Isley, W.; Incarvito, C.; Frank, H. A.; Gascon, J.; Burdette, S. C., *Journal of Organic Chemistry* **2010**, *75*, 4817-4827.
43. Bandara, H. M. D.; Friss, T. R.; Isley, C.; Incarvito, C. D.; Gascon, J. A.; Burdette, S. C., *Abstracts of Papers of the American Chemical Society* **2010**, *239*.
44. Bandara, H. M. D.; Burdette, S. C., *Chemical Society Reviews* **2012**, *41*, 1809-1825.
45. Bannwarth, A. *Dissertation*, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, **2011**.
46. Thies, S. *Diplomarbeit*, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, **2008**.
47. Kobatake, S.; Uchida, K.; Tsuchida, E.; Irie, M., *Chemical Communications* **2002**, 2804-2805.
48. Irie, M., *Chemical Reviews* **2000**, *100*, 1685-1716.
49. Sakiyama, S.; Yamazoe, S.; Uyama, A.; Morimoto, M.; Yokojima, S.; Kojima, Y.; Nakamura, S.; Uchida, K., *Crystal Growth & Design* **2012**, *12*, 1464-1468.
50. Tasic, O.; Altenhoner, K.; Mattay, J., *Photochemical & Photobiological Sciences* **2010**, *9*, 128-130.
51. Guerchais, V.; Ordroneau, L.; Le Bozec, H., *Coordination Chemistry Reviews* **2010**, *254*, 2533-2545.
52. Xia, C. J.; Fang, C. F.; Zhao, P.; Liu, H. C., *European Physical Journal D* **2010**, *59*, 375-378.
53. Morimoto, M.; Irie, M., *Journal of the American Chemical Society* **2010**, *132*, 14172-14178.

54. Minkin, V. I., *Chemical Reviews* **2004**, *104*, 2751-2776.
55. Morgunov, R. B.; Mushenok, F. B.; Aldoshin, S. M.; Sanina, N. A.; Yur'eva, E. A.; Shilov, G. V.; Tkachev, V. V., *New Journal of Chemistry* **2009**, *33*, 1374-1379.
56. Torres, S.; Vazquez, A. L.; Gonzalez, E. A., *Synthetic Communications* **1995**, *25*, 105-110.
57. Bossi, M. L.; Rodriguez, J. B.; Aramendia, P. F., *Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry* **2006**, *179*, 35-41.
58. Decurtins, S.; Gutlich, P.; Hasselbach, K. M.; Hauser, A.; Spiering, H., *Inorganic Chemistry* **1985**, *24*, 2174-2178.
59. Hauser, A., *Chemical Physics Letters* **1986**, *124*, 543-548.
60. Hayami, S.; Gu, Z. Z.; Shiro, M.; Einaga, Y.; Fujishima, A.; Sato, O., *Journal of the American Chemical Society* **2000**, *122*, 11569-11569.
61. Hayami, S.; Gu, Z.; Einaga, Y.; Kobayasi, Y.; Ishikawa, Y.; Yamada, Y.; Fujishima, A.; Sato, O., *Inorganic Chemistry* **2001**, *40*, 3240-3247.
62. Roux, C.; Zarembowitch, J.; Gallois, B.; Granier, T.; Claude, R., *Inorganic Chemistry* **1994**, *33*, 2273-2279.
63. Boillot, M. L.; Chantraine, S.; Zarembowitch, J.; Lallemand, J. Y.; Prunet, J., *New Journal of Chemistry* **1999**, *23*, 179-183.
64. Boillot, M. L.; Sour, A.; Delhaes, P.; Mingotaud, C.; Soyer, H., *Coordination Chemistry Reviews* **1999**, *192*, 47-59.
65. Sour, A.; Boillot, M. L.; Riviere, E.; Lesot, P., *European Journal of Inorganic Chemistry* **1999**, 2117-2119.
66. Hasegawa, Y.; Kume, S.; Nishihara, H., *Dalton Transactions* **2009**, 280-284.
67. Bannwarth, A.; Schmidt, S. O.; Peters, G.; Sonnichsen, F. D.; Thimm, W.; Herges, R.; Tuczek, F., *European Journal of Inorganic Chemistry* **2012**, 2776-2783.
68. Wendler, T.; Schutt, C.; Nather, C.; Herges, R., *Journal of Organic Chemistry* **2012**, *77*, 3284-3287.
69. Thies, S.; Sell, H.; Schutt, C.; Bornholdt, C.; Nather, C.; Tuczek, F.; Herges, R., *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133*, 16243-16250.
70. Thies, S.; Sell, H.; Bornholdt, C.; Schutt, C.; Kohler, F.; Tuczek, F.; Herges, R., *Chemistry-a European Journal* **2012**, *18*, 16358-16368.
71. Thies, S.; Bornholdt, C.; Kohler, F.; Sonnichsen, F. D.; Nather, C.; Tuczek, F.; Herges, R., *Chemistry-a European Journal* **2010**, *16*, 10074-10083.
72. Venkataramani, S.; Jana, U.; Dommaschk, M.; Sonnichsen, F. D.; Tuczek, F.; Herges, R., *Science* **2011**, *331*, 445-448.
73. Lauterbur, P. C., *Nature* **1973**, *242*, 190-191.
74. Fry, C. G., *Journal of Chemical Education* **2004**, *81*, 922-925.
75. Thies, S. *Dissertation*, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, **2012**.
76. Oppelt, A.; Grandke, T., *Superconductor Science & Technology* **1993**, *6*, 381-395.
77. Maniam, S.; Szklaruk, J., *World J Radiol* **2010**, *2*, 309-22.
78. Hines, C. D.; Yu, H.; Shimakawa, A.; McKenzie, C. A.; Warner, T. F.; Brittain, J. H.; Reeder, S. B., *Radiology* **2010**, *254*, 119-128.
79. Li, T.; Mirowitz, S. A., *Magn Reson Imaging* **2003**, *21*, 745-753.
80. Riedel, C., Aktuelle Arbeiten. In Institut für Neuroradiologie Uniklinikum Kiel, 2012.

81. Kraatz, H. B., *Concepts and Models in Bioinorganic Chemistry*. Wiley-VCH, Weinheim: **2006**; p 38-39.
82. Wedeking, P.; Sotak, C. H.; Telser, J.; Kumar, K.; Chang, C. A.; Tweedle, M. F., *Magnetic Resonance Imaging* **1992**, *10*, 97-108.
83. Aime, S.; Botta, M.; Fasano, M.; Terreno, E., *Accounts of Chemical Research* **1999**, *32*, 941-949.
84. http://www.idir.uniklinikum-jena.de/mrt_kontrastmittel.html
85. Prasad, P. V., *Nephron Clin Pract* **2006**, *103*, c58-65.
86. <http://www.ruhr-uni-bochum.de/radio-nuk-kkh/Institut/mr/MR.html>
87. Thulborn, K. R.; Waterton, J. C.; Matthews, P. M.; Radda, G. K., *Biochimica Et Biophysica Acta* **1982**, *714*, 265-270.
88. Ogawa, S.; Lee, T. M., *Magnetic Resonance in Medicine* **1990**, *16*, 9-18.
89. Ogawa, S.; Lee, T. M.; Nayak, A. S.; Glynn, P., *Magnetic Resonance in Medicine* **1990**, *14*, 68-78.
90. Ogawa, S.; Lee, T. M.; Kay, A. R.; Tank, D. W., *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **1990**, *87*, 9868-9872.
91. Tasaki, A., *Journal of Applied Physics* **1970**, *41*, 1000-&.
92. Thulborn, K. R.; Waterton, J. C.; Matthews, P. M.; Radda, G. K., *Biochim Biophys Acta* **1982**, *714*, 265-270.
93. Herges, R. *aktuelle Arbeiten*, Otto Diels- Institut für Organische Chemie der Christian-Albrechts Universität, Kiel, **2014**.
94. Holleman, W., *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. 101 Aufl. Walter de Gruyter & Co, Berlin: **1995**.
95. Nanjappan, P.; Raju, N.; Ramalingam, K.; Nowotnik, D. P., *Abstracts of Papers of the American Chemical Society* **1994**, *207*, 118-123.
96. L. Alfonso, D. N. K., *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1968**, *179*, 333-336.
97. Seebach, D.; Thaler, A.; Blaser, D.; Ko, S. Y., *Helvetica Chimica Acta* **1991**, *74*, 1102-1118.
98. Hou, D. R.; Reibenspies, J. H.; Burgess, K., *Journal of Organic Chemistry* **2001**, *66*, 206-215.
99. Fletcher, D. A.; Gowenlock, B. G.; Orrell, K. G., *Journal of the Chemical Society-Perkin Transactions 2* **1997**, 2201-2205.
100. Booker, J. E. M.; Boto, A.; Churchill, G. H.; Green, C. P.; Ling, M.; Meek, G.; Prabhakaran, J.; Sinclair, D.; Blake, A. J.; Pattenden, G., *Organic & Biomolecular Chemistry* **2006**, *4*, 4193-4205.
101. Ramalingam, K.; Raju, N.; Nanjappan, P.; Nowotnik, D. P., *Tetrahedron* **1995**, *51*, 2875-2894.
102. Farhanullah, R.; Kang, T.; Yoon, E. J.; Choi, E. C.; Kim, S.; Lee, J., *European Journal of Medicinal Chemistry* **2009**, *44*, 239-250.
103. Stroh, R., *Stickstoffverbindungen I*. Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1965; p 332.
104. Bonardi, F.; London, G.; Nouwen, N.; Feringa, B.; Driessen, A. J. M., *Angewandte Chemie-International Edition* **2010**, *49*, 7234-7238.
105. Samanta, S.; Qin, C. G.; Lough, A. J.; Woolley, G. A., *Angewandte Chemie-International Edition* **2012**, *51*, 6452-6455.
106. Priewisch, B.; Ruck-Braun, K., *Journal of Organic Chemistry* **2005**, *70*, 2350-2352.
107. G. N. Tyson, S. C. A., *Journal of the American Chemical Society* **1940**, *62*, 1228-1229.

108. Holm, R. H., *Journal of the American Chemical Society* **1960**, *82*, 5632-5636.
109. Evans, D. F., *Journal of the Chemical Society* **1959**, 2003-2005.
110. Bain, G. A.; Berry, J. F., *Journal of Chemical Education* **2008**, *85*, 532-536.
111. Naklicki, M. L.; White, C. A.; Plante, L. L.; Evans, C. E. B.; Crutchley, R. J., *Inorganic Chemistry* **1998**, *37*, 1880-1885.
112. Schütt, C. aktuelle Arbeiten, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, **2014**.
113. Tuzcek, F. Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, **2014**.
114. Jia, S. L.; Jentzen, W.; Shang, M.; Song, X. Z.; Ma, J. G.; Scheidt, W. R.; Shelnutz, J. A., *Inorganic Chemistry* **1998**, *37*, 4402-4412.
115. Bornholdt, C. *Dissertation*, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, **2008**.
116. Crawford, T. H.; Swanson, J., *Journal of Chemical Education* **1971**, *48*, 382-387.
117. Pasterna, Rf; Spiro, E. G.; Teach, M., *Journal of Inorganic & Nuclear Chemistry* **1974**, *36*, 599-606.
118. Flöser, B. *aktuelle Arbeiten*, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel **2014**.
119. del Piero, S.; Melchior, A.; Polese, P.; Portanova, R.; Tolazzi, M., *Annali Di Chimica* **2006**, *96*, 29-49.
120. Liu, H. Y.; Scharbert, B.; Holm, R. H., *Journal of the American Chemical Society* **1991**, *113*, 9529-9539.
121. Escudero-Adan, E. C.; Benet-Buchholz, J.; Kleij, A. W., *European Journal of Inorganic Chemistry* **2009**, 3562-3568.
122. Subat, M.; Konig, B., *Synthesis-Stuttgart* **2001**, 1818-1825.
123. Sakano, T.; Horie, M.; Osakada, K.; Nakao, H., *European Journal of Inorganic Chemistry* **2005**, 644-652.
124. Shioiri, T.; Yamada, S.; Ninomiya, K., *Journal of the American Chemical Society* **1972**, *94*, 6203-6208.
125. Jung, U.; Schutt, C.; Filinova, O.; Kubitschke, J.; Herges, R.; Magnussen, O., *Journal of Physical Chemistry C* **2012**, *116*, 25943-25948.
126. Schreiber, F., *Progress in Surface Science* **2000**, *65*, 151-256.
127. Love, J. C.; Estroff, L. A.; Kriebel, J. K.; Nuzzo, R. G.; Whitesides, G. M., *Chemical Reviews* **2005**, *105*, 1103-1169.
128. Dubois, L. H.; Zegarski, B. R.; Nuzzo, R. G., *Journal of Chemical Physics* **1993**, *98*, 678-688.
129. Laibinis, P. E.; Whitesides, G. M.; Allara, D. L.; Tao, Y. T.; Parikh, A. N.; Nuzzo, R. G., *Journal of the American Chemical Society* **1991**, *113*, 7152-7167.
130. Bain, C. D.; Evall, J.; Whitesides, G. M., *Journal of the American Chemical Society* **1989**, *111*, 7155-7164.
131. Bain, C. D.; Troughton, E. B.; Tao, Y. T.; Evall, J.; Whitesides, G. M.; Nuzzo, R. G., *Journal of the American Chemical Society* **1989**, *111*, 321-335.
132. Poirier, G. E.; Pylant, E. D., *Science* **1996**, *272*, 1145-1148.
133. Walczak, M. M.; Chung, C. K.; Stole, S. M.; Widrig, C. A.; Porter, M. D., *Journal of the American Chemical Society* **1991**, *113*, 2370-2378.
134. Li, Z. Y.; Chang, S. C.; Williams, R. S., *Langmuir* **2003**, *19*, 6744-6749.
135. Carvalho, A.; Geissler, M.; Schmid, H.; Michel, B.; Delamarche, E., *Langmuir* **2002**, *18*, 2406-2412.

136. Love, J. C.; Wolfe, D. B.; Haasch, R.; Chabinyk, M. L.; Paul, K. E.; Whitesides, G. M.; Nuzzo, R. G., *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125*, 2597-2609.
137. Ulman, A., *Chemical Reviews* **1996**, *96*, 1533-1554.
138. Jurkiewicz-Herbich, M.; Slojkowska, R.; Zawada, K.; Bukowska, J., *Electrochimica Acta* **2002**, *47*, 2429-2434.
139. Fan, F. R. F.; Yang, J. P.; Cai, L. T.; Price, D. W.; Dirk, S. M.; Kosynkin, D. V.; Yao, Y. X.; Rawlett, A. M.; Tour, J. M.; Bard, A. J., *Journal of the American Chemical Society* **2002**, *124*, 5550-5560.
140. Schafer, A. H.; Seidel, C.; Chi, L. F.; Fuchs, H., *Advanced Materials* **1998**, *10*, 839-842.
141. Liu, J. X.; Schupbach, B.; Bashir, A.; Shekhah, O.; Nefedov, A.; Kind, M.; Terfort, A.; Woll, C., *Physical Chemistry Chemical Physics* **2010**, *12*, 4459-4472.
142. Jacob, H.; Kathirvel, K.; Petersen, F.; Strunskus, T.; Bannwarth, A.; Meyer, S.; Tuczek, F., *Langmuir* **2013**, *29*, 8534-8543.
143. Maurer, R. J.; Reuter, K., *Angewandte Chemie-International Edition* **2012**, *51*, 12009-12011.
144. Comstock, M. J.; Levy, N.; Kirakosian, A.; Cho, J.; Lauterwasser, F.; Harvey, J. H.; Strubbe, D. A.; Frechet, J. M. J.; Trauner, D.; Louie, S. G.; Crommie, M. F., *Physical Review Letters* **2007**, *99*.
145. Bronner, C.; Schulze, G.; Franke, K. J.; Pascual, J. I.; Tegeder, P., *Journal of Physics-Condensed Matter* **2011**, *23*.
146. Tegeder, P., *Journal of Physics-Condensed Matter* **2012**, *24*.
147. Cobo, S.; Molnar, G.; Real, J. A.; Bousseksou, A., *Angewandte Chemie-International Edition* **2006**, *45*, 5786-5789.
148. Roubeau, O.; Natividad, E.; Agricole, B.; Ravaine, S., *Langmuir* **2007**, *23*, 3110-3117.
149. Gopakumar, T. G.; Bernien, M.; Naggert, H.; Matino, F.; Hermanns, C. F.; Bannwarth, A.; Muhlenberend, S.; Kruger, A.; Kruger, D.; Nickel, F.; Walter, W.; Berndt, R.; Kuch, W.; Tuczek, F., *Chemistry-a European Journal* **2013**, *19*, 15702-15709.
150. Gopakumar, T. G.; Matino, F.; Naggert, H.; Bannwarth, A.; Tuczek, F.; Berndt, R., *Angewandte Chemie-International Edition* **2012**, *51*, 6262-6266.
151. Karan, S.; Gopakumar, T. G.; Jacob, H.; Meyer, S.; Tuczek, F.; Berndt, R., *Journal of the American Chemical Society* **2014**, *136*, 6163-6166.
152. Baisch, B.; Raffa, D.; Jung, U.; Magnussen, O. M.; Nicolas, C.; Lacour, J.; Kubitschke, J.; Herges, R., *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 442-446.
153. Kubitschke, J.; Nather, C.; Herges, R., *European Journal of Organic Chemistry* **2010**, 5041-5055.
154. Kuhn, S.; Baisch, B.; Jung, U.; Johannsen, T.; Kubitschke, J.; Herges, R.; Magnussen, O., *Physical Chemistry Chemical Physics* **2010**, *12*, 4481-4487.
155. Weidner, T.; Bretthauer, F.; Ballav, N.; Motschmann, H.; Orendi, H.; Bruhn, C.; Siemeling, U.; Zharnikov, M., *Langmuir* **2008**, *24*, 11691-11700.
156. H. Jacob, S. U., U. Jung, S. Kuhn, T. Rusch, C. Schütt, F. Petersen, T. Strunskus, O. Magnussen, R. Herges, F. Tuczek, **2014**, *submitted*.
157. Mountford, P., *Chemical Society Reviews* **1998**, *27*, 105-115.

-
158. Gopakumar, T. G.; Matino, F.; Schwager, B.; Bannwarth, A.; Tuczek, F.; Kroger, J.; Berndt, R., *Journal of Physical Chemistry C* **2010**, *114*, 18247-18251.
159. Goedken, V. L.; Molin-Case, J.; Whang, Y.-A., *Chem. Commun.* **1973**, 337-338.
160. Woodruff, W. H.; Pastor, R. W.; Dabrowiak, J. C., *Journal of the American Chemical Society* **1976**, *98*, 7999-8006.
161. Wendler, T. *Dissertation*, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, **2013**.
162. Knaak, T. *aktuelle Arbeiten*, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, **2014**.
163. Lu, X.; Hips, K. W., *Journal of Physical Chemistry B* **1997**, *101*, 5391-5396.
164. Alfonso, L.; Kravstov, D. N., *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1968**, *179*, 333-336.
165. Pittelkow, M.; Lewinsky, R.; Christensen, J. B., *Synthesis-Stuttgart* **2002**, 2195-2202.
166. Palmer, B. D.; Wilson, W. R.; Pullen, S. M.; Denny, W. A., *Journal of Medicinal Chemistry* **1990**, *33*, 112-121.
167. Maruyama, T.; Fujie, Y.; Oya, N.; Hosaka, E.; Kanazawa, A.; Tanaka, D.; Hattori, Y.; Motoyoshiya, J., *Tetrahedron* **2011**, *67*, 6927-6933.
168. Goedken, V. L.; Molin-Case, J.; Whang, Y.-A., *Chem. Commun.* **1973**, 337-338.
169. Darensbourg, D. J.; Fitch, S. B., *Inorganic Chemistry* **2008**, *47*, 11868-11878.
170. Klose, A.; Hesschenbrouck, J.; Solari, E.; Latronico, M.; Floriani, C.; Re, N.; Chiesi-Villa, A.; Rizzoli, C., *Journal of Organometallic Chemistry* **1999**, *591*, 45-62.
171. Warratz, R. *Diplomarbeit*, Christian-Albrechts-Universität, Kiel, **2002**.
172. Spiering, H.; Deak, L.; Bottyan, L., *Hyperfine Interactions* **2000**, *125*, 197-204.
173. G. W. T. M. J. Frisch, H. B. S., G. E. Scuseria, M. A.; Robb, J. R. C., G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci,; G. A. Petersson, H. N., M. Caricato, X. Li, H. P.; Hratchian, A. F. I., J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg,; M. E. M. Hada, K. T., R. Fukuda, J. Hase gawa,; M. Ishida, T. N., Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T.; Vreven, J. J. A. M., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark,; J. J. Heyd, E. B., K. N. Kudin, V. N. Staroverov,; R. Kobayashi, J. N., K. Raghavachari, A. Rendell, J. C.; Burant, S. S. I., J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, N. J. Millam,; M. Klene, J. E. K., J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo,; J. Jaramillo, R. G., R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J.; Austin, R. C., C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin,; K. Morokuma, V. G. Z., G. A. Voth, P. Salvador, J. J.; Dannenberg, S. D., A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman,; J. V. Ortiz, J. C., D. J. Fox, *Gaussian 09*. rev. A. 1, Gaussiann, Inc., Wallingford CT: **2009**.

Danksagung

Herrn Prof. Dr. F. Tuczec danke ich für die Vergabe des spannenden und interessanten Promotionsthemas, sowie die hilfreiche Unterstützung, Anregung und Motivation im Laufe meiner Arbeit.

Bei Dr. Jan Kraemer möchte ich mich für das unzählige Aufnehmen von NMR-Spektren und für die Geduld bei den Evans-Messungen bedanken.

Weiterhin bedanke ich mich bei Dr. Thiruvancheril Gopakumar und Thomas Knaak aus dem Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr. R. Berndt für die Aufnahmen der STM-Bilder und für ihre Ratschläge und Diskussionen.

Ich möchte mich ganz herzlich bei Ursula Cornelissen, Stephanie Pehlke und Jaqueline Pick für das Messen der Elementar und Halogenidanalysen, für das Aufnehmen von UV/Vis-, IR- und Ramanspektren und bei der Hilfe bei spektroskopischen Fragen bedanken.

Bei Frau Ofterdinger, Herrn Kleinert und Herrn Slifirski bedanke ich mich für ihre Hilfe bei Problemen und Fragen.

Ein großer Dank geht an Hanne Jacob für die Aufnahmen der IRRS-Spektren, das Auswerten und natürlich für die gemeinsame Zeit im Labor die stetige Motivation, falls etwas nicht auf Anhieb funktionierte und für ihre Freundschaft.

Meinem Laborpartner Sven-Olaf Schmidt, danke ich für die Diskussion und Hilfestellung während der letzten Jahre, sowie die angenehme Arbeitsatmosphäre und das Korrekturlesen meiner Arbeit.

Darüber hinaus möchte ich allen ehemaligen und aktuellen Mitgliedern im Arbeitskreis Tuczec für die schöne Arbeitsatmosphäre danken, insbesondere Henning, Christian, Finn, Wiebke, Ann-Christin und Julia für die gemeinsame Zeit. Danke für die gegenseitige Motivation und für viele schöne Erinnerungen.

Mareike Schleupner, Nadja Stucke und Jan Schürmann danke ich für die großartige Atmosphäre in unserem Büro, für ihre Hilfe und Motivation.

Bei Dagmar Preugschat und Wiebke von Osten möchte ich mich fürs sorgfältige Korrekturlesen bedanken.

Ein großer Dank gilt, Julia Bahrenburg, Sonja Buske, Zuzanna Chomicz, Heike Holz, Stefanie Johannsen, Anja Miesel, Franziska Otte, Katharina Röttger und Franziska Wendt für die Ausdauer, Ruhe und Geduld, mit der sie mir immer stets zur Seite gestanden haben und für ihre Freundschaft in den letzten Jahren.

Meiner Familie danke ich für die Unterstützung und dafür, dass sie immer an mich glauben und für mich da sind.

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit nur unter Verwendung der angegebenen Quellen und Hilfsmittel sowie unter Einhaltung der Regeln guter wissenschaftlicher Praxis der Deutschen Forschungsgemeinschaft erstellt habe. Ich habe keine vorangegangenen Promotionsversuche unternommen, und diese Arbeit wurde an keiner anderen Stelle im Rahmen eines Promotionsverfahrens eingereicht.

Kiel, den

Dipl.-Chem. Bettina Schwager

Lebenslauf

Persönliche Daten

Dipl.-Chem. Bettina Schwager

geboren am 04.01.1985 in Lüneburg

Staatsangehörigkeit: deutsch

Schulbildung

08/1991 - 06/1995 Grundschule Matthias-Claudius-Schule, Reinfeld

08/1995 - 07/2004 Gymnasium Theodor-Mommsen-Schule,
Bad Oldesloe

Hochschulstudium

10/2004 - 12/2009 Studium der Diplom Chemie an der Christian-
Albrechts-Universität zu Kiel

07/2006 Diplom-Vorprüfung im Fach Chemie

05/2009 Diplom-Hauptprüfung im Fach Chemie

06/2009 - 12/2009 Diplomarbeit: „Modifizierte Salen-Komplexe von
Eisen und Nickel für die Oberflächenfixierung“ im
Arbeitskreis von Prof. Dr. F. Tuczek am Institut
für Anorganische Chemie, Christian-Albrechts-
Universität zu Kiel

Promotion

02/2010 - 09/2014 Promotion: „Synthese und Untersuchungen
photoschaltbarer Liganden mit Skorpion-
Geometrie für SCO-Komplexe und Oberflächen-
spektroskopische Untersuchungen funktion-
alisierter Eisen-TMTAA-Komplexe“ im Arbeits-
kreis von Prof. Dr. F. Tuczek am Institut für
Anorganische Chemie, Christian-Albrechts-
Universität zu Kiel