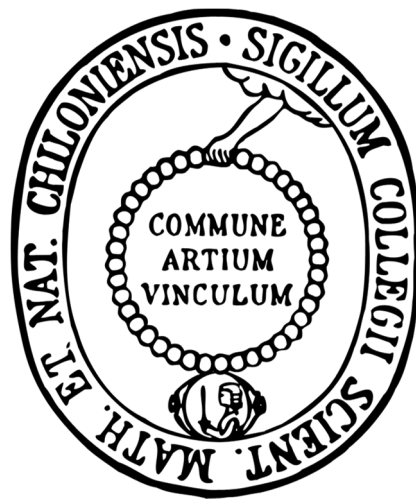


Nickelkomplexe mit Dipyridylmethandicarbonsäureliganden für die lichtgetriebene koordinationsinduzierte Spinschaltung



Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften

Doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

am Institut für Anorganische Chemie

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel

vorgelegt von

Michaela Klaß

Kiel, 2017

Erster Gutachter: Prof. Dr. Felix Tuczek

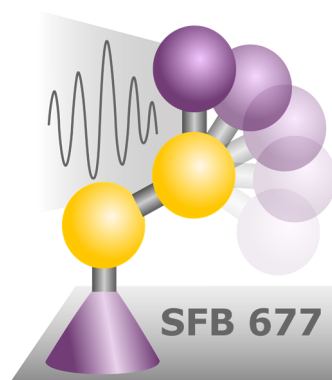
Zweiter Gutachter: Prof. Dr. Christian Näther

Tag der mündlichen Prüfung: 08. Dezember 2017

Zum Druck genehmigt: 08. Dezember 2017

gez. Prof. Dr. Natascha Oppelt, Dekanin

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



The mind is not a vessel to be filled but a fire to be kindled.

PLUTARCH

Kurzdarstellung

Bei einer Spinschaltung handelt es sich um den Übergang zwischen zwei magnetischen Zuständen, welcher mit einer Reihe von Übergangsmetallkomplexen durchgeführt werden kann. Die meisten Phänomene und ihre Schaltmechanismen sind dabei auf den Festkörper beschränkt, da sie auf die Kooperativität zwischen einer großen Anzahl an Spinzentren angewiesen sind. Um hingegen eine magnetische Bistabilität auf molekularer Ebene in Lösung zu erreichen, sind molekülinhärente Mechanismen notwendig. Bei Nickel(II) führt die Änderung von einer quadratisch planaren zu einer quadratisch pyramidalen Koordinationsumgebung zu einem Übergang vom diamagnetischen low spin- in den paramagnetischen high spin-Zustand (koordinationsinduzierte Spinschaltung, CISSS). Eine reversible Schaltung ist auf diese Art bereits an einem Azopyridin-funktionalisierten Nickel(II)-Porphyrin durch lichtinduzierte Isomerisierung der photoresponsiven Einheit des Liganden realisiert worden, welche nur in einer Konfiguration an das Nickelion binden kann (lichtgetriebene koordinationsinduzierte Spinschaltung, LD-CISSS). Solche Systeme finden potentiell zum Beispiel als photoschaltbare Kontrastmittel für die Magnetresonanztomographie Anwendung.

Mit dem Ziel ein neues, nicht-Porphyrin-basiertes LD-CISSS-System zu entwickeln, wurde zunächst für einen Nickel(II)-CISSS-Komplex mithilfe von DFT-Rechnungen eine Dipyridylmethandicarbonsäure als geeigneter Ligand ermittelt. Der entsprechende Nickel(II)-Komplex wurde in einer optimierten Syntheseroute hergestellt und der CISSS-Effekt kristallographisch und durch EVANS NMR-Suszeptibilitätsmessungen nachgewiesen. Im Festkörper ist der quadratisch planare Komplex diamagnetisch und das oktaedrische Bispyridinaddukt paramagnetisch. Weiterhin wurde ein Dimer mit drei zusätzlichen Ethanol-Liganden erhalten. In Lösung tritt eine solche Dimerbildung ebenfalls auf. Hier findet bei Zugabe von Pyridin ein kontinuierlicher Übergang von vorwiegend diamagnetischem zu paramagnetischem Verhalten statt. Die ermittelten Gleichgewichtskonstanten für die Koordination von Pyridin sowie die thermodynamischen Parameter weisen auf eine hohe Affinität zu diesem Liganden hin und beweisen die Eignung dieses Komplexes für ein LD-CISSS-System. In DFT-Rechnungen wurden ein Phenyl- sowie ein Naphthylazopyridin als geeignete kovalent verknüpfte photoisomerisierbare Liganden für die intramolekulare Spinschaltung ermittelt. Die Synthese dieser Schalteinheiten war jedoch nicht erfolgreich. Der intermolekulare LD-CISSS mit einem Azoimidazol-basierten photodissoziierbaren Liganden wurde durch DFT-Rechnungen als alternative Möglichkeit zur Spinschaltung des CISSS-Komplexes ausgeschlossen. Zuletzt wurde die Eignung Dipyridylamindicarbonsäure-basierter Nickel(II)-Komplexe für die koordinationsinduzierte Spinschaltung in DFT-Rechnungen verifiziert und es wurden geeignete photoschaltbare Einheiten identifiziert. Aufgrund von vermutlichen Löslichkeitsdefiziten wurden diese Systeme jedoch nicht weiter verfolgt.

Abstract

Spin state switching is associated with a transition between two magnetic states and can be performed with a range of transition metal complexes. Concerning well-defined magnetic bistability, the majority of the known spin transition phenomena and the corresponding switching mechanisms have been evidenced for the solid state as they depend on the cooperativity between a large number of spin centers. To achieve magnetic bistability on the molecular level in solution, the solid state cooperative effects have to be replaced by some kind of molecule inherent mechanism. For nickel(II), the change of a square planar to a square pyramidal coordination sphere leads to a transition from a diamagnetic low spin to a paramagnetic high spin state (Coordination-Induced Spin State Switching, CISSS). To enable reversible switching, a nickel porphyrin where the fifth donor is incorporated into a covalently attached photoswitchable azopyridine unit has been developed, of which only one isomer is able to bind to the nickel center (Light-Driven Coordination-Induced Spin State Switching). Photoresponsive spin switches potentially offer an application as, e.g., functional contrast agents for magnetic resonance imaging.

In order to develop a new non-porphyrin based system capable of performing LD-CISSS, a novel CISSS complex with a nickel(II) dipyridylmethane framework was rationally designed, synthesized, and investigated both experimentally and theoretically. In DFT calculations, a dipyridylmethane dicarboxylic acid ligand was determined to be most suitable for this purpose. The corresponding nickel(II) complex was synthesized by an optimized procedure, and the CISSS effect was evidenced by crystallography as well as EVANS NMR susceptibility measurements. In the solid state, the square planar nickel complex is diamagnetic and the octahedral bispyridine adduct is paramagnetic. Also, a dimer containing three ethanol ligands was obtained. Dimer formation occurs in solution as well. Upon addition of pyridine, a continuous transition from predominantly diamagnetic to paramagnetic behavior takes place. Equilibrium constants for the binding of pyridine as well as corresponding thermodynamic parameters indicate a high affinity for this ligand and show that the title system is a suitable candidate for LD-CISSS. In DFT calculations, a phenyl- and a naphthylazopyridine were determined as suitable covalently attached photoisomerizable ligands for intramolecular spin state switching. However, the synthesis of these switching units was not successful. The intermolecular LD-CISSS with an azoimidazole-based photodissociable ligand was ruled out in DFT calculations as an alternative approach for spin state switching of the CISSS complex. Last, DFT calculations confirmed nickel complexes with dipyridylamine dicarboxylic acid ligands to be suitable for CISSS and appropriate photoswitchable units for LD-CISSS were determined. However, due to presumable solubility problems these systems were not pursued further.

Inhaltsverzeichnis

1	EINLEITUNG	1
2	WISSENSCHAFTLICHER HINTERGRUND	3
2.1	Photochromie	3
2.1.1	<i>Allgemeines</i>	3
2.1.2	<i>Synthetische molekulare Photoschalter</i>	4
2.1.3	<i>Azoverbindungen</i>	8
2.2	Spinschaltung	10
2.2.1	<i>Thermischer Spin Crossover</i>	10
2.3	Lichtinduzierte Spinübergangspänomene	12
2.3.1	<i>Light-Induced Excited Spin State Trapping</i>	12
2.3.2	<i>Ligand-Driven Light-Induced Spin Change</i>	13
2.3.3	<i>Light-Driven Coordination-Induced Spin State Switching</i>	17
2.3.4	<i>Lichtgetriebene Spinschaltung an Cobaltkomplexen durch Valenztautomerie</i>	23
3	MOTIVATION UND ZIELSETZUNG	27
4	ERGEBNISSE UND DISKUSSION	33
4.1	DFT-gestütztes Design Dipyridylmethan-basierter CISSS-Komplexe	33
4.2	Synthese des Dipyridylmethan-basierten CISSS-Komplexes	38
4.3	Kristallstrukturen von Nickel-Dipyridylmethandicarboxylat-Komplexen	45
4.4	CISSS an einem Nickel-Dipyridylmethandicarboxylat-Komplex	49
4.4.1	<i>Experimentelle Studien</i>	49
4.4.2	<i>Theoretische Studien</i>	62
4.5	DFT-gestütztes Design geeigneter Photoschalter für Dipyridylmethan-basierte LD-CISSS-Komplexe	66
4.6	Synthese der Photoschalter für Dipyridylmethan-basierte LD-CISSS-Komplexe	72
4.6.1	<i>Synthese des Phenylazopyridins</i>	75
4.6.2	<i>Synthese des Naphthylazopyridins</i>	90
4.7	DFT-Studien zum LD-CISSS an Nickel-Dipyridylmethan-Komplexen mit photodissoziierbaren Liganden	93
4.8	DFT-gestütztes Design von Dipyridylamin-basierten CISSS- und LD-CISSS-Komplexen	95

4.9	Synthese des Dipyridylaminliganden für CISSS-Komplexe	96
5	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	101
6	EXPERIMENTELLER TEIL.....	107
6.1	Allgemeine Arbeitsvorschriften.....	107
6.1.1	Lösungsmittel und Reagenzien.....	107
6.1.2	Mikrowellensynthese	107
6.1.3	Ultraschallsynthese	108
6.1.4	Säulenchromatographie.....	108
6.2	Analytik.....	108
6.2.1	Dünnschichtchromatographie.....	108
6.2.2	Schmelzpunktbestimmung.....	108
6.2.3	NMR-Spektroskopie.....	109
6.2.4	Infrarot-Schwingungsspektroskopie.....	109
6.2.5	Elementaranalyse.....	109
6.2.6	Massenspektrometrie.....	109
6.3	Einkristallstrukturanalyse	110
6.4	Synthesen	111
6.4.1	Bis(2-(6-brompyridyl))keton (3).....	111
6.4.2	1,1-Bis(2-(6-brompyridyl))ethanol (4)	112
6.4.3	6,6'-(1-Methoxy-1,1-ethandiyl)bis(2-brompyridin) (5).....	113
6.4.4	1,1-Di(2-pyridyl)ethanol (8).....	114
6.4.5	2,2'-(1-Hydroxy-1,1-ethandiyl)bis(pyridin-1-oxid) (12)	115
6.4.6	6,6'-(1-Hydroxy-1,1-ethandiyl)dipyridin-2-carbonitril (13)	116
6.4.7	Allgemeine Vorschrift für die Ethersynthese 14	118
6.4.8	Allgemeine Vorschrift für die Nitrilhydrolyse zu Carbonsäuren 6	125
6.4.9	Allgemeine Vorschrift für die Synthese von Nickel(II)-Komplexen 1	129
6.4.10	2-(2-Bromethyl)anilin (21).....	133
6.4.11	2-(2-Nitrosophenyl)ethanol (24)	134
6.4.12	Essigsäure-2-(2-acetamidophenyl)ethylester (28)	135
6.4.13	1-(2-(Benzyloxy)ethyl)-2-nitrobenzol (32)	136
6.4.14	1-(2-(Benzyloxy)ethyl)-2-nitrosobenzol (33).....	137
6.4.15	2-(2-Nitrosophenylethoxy)tetrahydro-2H-pyran (35)	138
6.4.16	2-(2-Nitrophenyl)essigsäuremethylester (41)	139

6.4.17	2-(2-Aminophenyl)essigsäuremethylester (45).....	140
6.4.18	3-Hydroxylamino-4-methoxypyridin (52).....	141
6.4.19	1-Brom-2-nitrosobenzol (56).....	142
6.4.20	3-(2-Bromphenyl)azopyridin (57).....	143
6.4.21	3-(2-Bromphenyl)azo-4-chlorpyridin (58).....	144
6.4.22	3-(2-Bromphenyl)azo-4-methoxypyridin (59).....	145
6.4.23	3-[2-(Trimethylstannyl)phenyl]azopyridin (62).....	146
6.4.24	Kalium[2-(2-tetrahydro-2H-pyranloxy)ethyl]trifluoroborat (65).....	147
6.4.25	3-[2-[(Trimethylsilyl)ethinyl]phenyl]azopyridin (68).....	148
6.4.26	8-Amino-1-naphthoesäure (74) und Benzo[cd]indol-2(1H)-on (75).....	149
6.4.27	8-Nitro-1-naphthoesäure (78) und 5-Nitro-1-naphthoesäure (79).....	150
6.4.28	1-Amino-8-Bromnaphthalin (82).....	151
6.4.29	8-Brom-1-nitronaphthalin (85).....	153
6.4.30	Bis[2-(6-methylpyridyl)]amin (94).....	154
6.4.31	Acetylbis[2-(6-methylpyridyl)]amin (95).....	155
7	LITERATUR	157
8	ANHANG	165
8.1	DFT-Studien.....	165
8.1.1	Enthalpieberechnungen.....	165
8.1.2	Atomkoordination PBE/def2-SVP-optimierter Strukturen.....	179
8.2	Auswertungsdaten der NMR-Suszeptibilitätsmessungen nach EVANS.....	273
8.3	Kristallographische Daten.....	287
8.3.1	[6,6'-(1-Methoxy-1,1-ethandiyl)bis(pyridin-2-carboxylato-N,O)]nickel(II) (1a)....	288
8.3.2	[6,6'-(1-Methoxy-1,1-ethandiyl)bis(pyridin-2-carboxylato-N,O)]di(pyridin)nickel(II) (1a (py) ₂).....	289
8.3.3	(Di{ethanol}{6-[1-methoxy-1-(2-carboxylato-6-pyridyl-N,O)-1-ethyl][μ ² -2-pyridin-carboxylato-N,O,O']})nickel(II)(ethanol)[6,6'-(1-methoxy-1,1-ethandiyl)bis(2-pyridin-carboxylato-N,O)]nickel(II) (1a ₂ (EtOH) ₃).....	291
8.3.4	6-Methyl-2-[(6-methyl-2-pyridyl)amino]pyridiniumchlorid Chloroform-Monosolvat (94 ·HCl·CHCl ₃).....	293
8.4	Publikationen.....	295
8.5	Tagungsbeiträge.....	295

1 Einleitung

Eine besondere Faszination der Chemie besteht in der Möglichkeit, neue molekulare Systeme und Materialien mit außergewöhnlichen, nützlichen Eigenschaften zu erschaffen. Insbesondere die gezielte Schaltung der speziellen Eigenschaften funktioneller Moleküle steht dabei im Fokus vieler aktueller Forschungsarbeiten.

Schaltprozesse in makroskopischer Form sind seit langer Zeit in Maschinen, technischen Prozessen und der Informationstechnik allgegenwärtig. Dabei führt die immer weiter voranschreitende Miniaturisierung nicht nur zur Entwicklung leistungsfähigerer Computer, sondern eröffnet auch gänzlich neue Möglichkeiten in Bereichen wie der Medizin, Energiekonversion, Datenspeicherung, oder bei Transportprozessen.

Um einen Schaltprozess auf molekularer Ebene zu realisieren, können verschiedene Stimuli wie beispielsweise die Änderung von Temperatur, Druck oder pH-Wert sowie das Anlegen eines elektrischen Feldes verwendet werden.^[1] Der vielleicht vorteilhafteste Auslöser für einen Schaltprozess ist die Einstrahlung von Licht. Es ermöglicht eine hohe Zeit- und Ortsauflösung und aufgrund seines nichtinvasiven, rückstandslosen Charakters ist die Fernsteuerung des Schaltprozesses möglich. Die Selektion eines bestimmten Schaltvorgangs wird gegebenenfalls durch die Verwendung einer bestimmten Wellenlänge gewährt. Hierfür steht eine Vielzahl moderner Lichtquellen zur Verfügung.^[2]

Aus der Natur sind viele lichtgesteuerte Phänomene bekannt. Beispielsweise dient Licht als Energiequelle für die Photosynthese^[3], ermöglicht das Sehen^[4] und reguliert die circadiane Tag-Nacht-Rhythmik^[5].

Die Aktivität mancher Enzyme kann lichtgesteuert beeinflusst werden, beispielsweise durch Induktion einer Konformationsänderung^[6] oder schaltbare Inhibitoren^[7]. In Richtung einer medizinischen Anwendung wurde die Kontrolle von biochemischen Prozessen mit photoschaltbaren Wirkstoffen untersucht. Ein beeindruckendes Beispiel ist dabei die reversible Paralyse von Muskelzellen in Kaulquappen mithilfe eines lichtgesteuerten Anästhetikums.^[8]

Dass die lichtinduzierte Schaltung auf molekularer Ebene die makroskopische Veränderung eines Materials bewirken kann, was einer Umwandlung von Lichtenergie in mechanische Energie entspricht, veranschaulichen sich reversibel biegende Polymerfolien auf Basis photoschaltbarer Verbindungen. Solche optomechanischen Systeme könnten zum Beispiel in künstlicher Muskulatur zum Einsatz kommen.^[9,10]

Durch eine optische Anregung können auch die elektronischen Eigenschaften eines Materials beeinflusst werden. So ist es gelungen, einen schnellen, flexiblen, persistenten optischen Datenspeicher herzustellen, der auf einem organischen Dünnschichttransistor mit photoschaltbaren Einheiten beruht.^[11,12]

Im Jahr 2016 erhielt FERINGA anteilig den Chemie-Nobelpreis^[13] für die Entwicklung eines lichtgetriebenen, unidirektional rotierenden molekularen Motors^[14]. Aus der Kombination vier dieser Motoren ist ein Nanoauto hervorgegangen, welches wie durch einen Vierradantrieb auf einer Oberfläche gerichtet fortbewegt werden kann.^[15]

Durch die Benennung des Jahres 2015 als „Internationales Jahr des Lichts“ von der UNESCO wird die wichtige Rolle des Lichts in heutigen und zukünftigen Forschungsarbeiten und Anwendungen verdeutlicht und die Relevanz lichtbasierter Technologien für eine nachhaltige Entwicklung und Lösung globaler Herausforderungen hervorgehoben.^[16]

Eine attraktive Eigenschaft spezieller Übergangsmetallkomplexe ist die Schaltbarkeit ihres Spinzustands durch die Bestrahlung mit Licht. Die potentiellen Anwendungsgebiete solcher Systeme reichen vom Festkörper als elektrooptisches Speichermedium über die lichtgesteuerte magnetische Levitation von Objekten in Lösung bis hin zu photoschaltbaren Kontrastmitteln für die Magnetresonanztomographie.

2 Wissenschaftlicher Hintergrund

2.1 Photochromie

2.1.1 Allgemeines

Als Photochromie wird die reversible lichtinduzierte Umwandlung zweier Spezies unter Änderung des Absorptionsspektrums und anderer physikalischen Eigenschaften bezeichnet. Dabei wird durch die Anregung mit elektromagnetischer Strahlung die thermodynamisch stabilere Spezies in eine weniger stabile Form überführt. Wird die Rückreaktion ebenfalls photochemisch induziert, handelt es sich um P-Typ-Photochromie. Kann die Relaxation zusätzlich thermisch ablaufen, wird dies als T-Typ-Photochromie bezeichnet.^[17]

Der Begriff Photochromie, zusammengesetzt aus den griechischen Wörtern für Licht (*phos*) und Farbe (*chroma*), suggeriert bereits, dass sich die Farbe der Verbindungen bei Lichteinstrahlung ändert. Häufig ist die thermodynamisch stabilere Form farblos oder nur schwach gefärbt, wohingegen das Isomer eine intensive Farbigkeit aufweist. Das Absorptionsmaximum der Ausgangsform X liegt also bei niedrigeren Wellenlängen als das des Isomers Y ($\lambda_{\max}(X) < \lambda_{\max}(Y)$), was als positive Photochromie bezeichnet wird (Abbildung 2.1). Im Gegensatz dazu liegt bei der negativen Photochromie das Absorptionsmaximum der weniger stabilen Form Y bei niedrigeren Wellenlängen ($\lambda_{\max}(X) > \lambda_{\max}(Y)$).^[17]

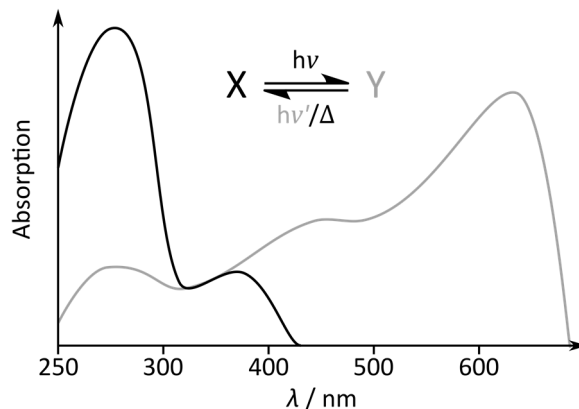


Abbildung 2.1. Schematisches Absorptionsspektrum einer photochromen Substanz (schwarz) und ihres Isomers (grau) bei positiver Photochromie.

Der Grad der Isomerisierung wird größtenteils durch die Lage der Absorptionsmaxima und die thermodynamische Stabilität bestimmt. Dabei gibt der photostationäre Zustand das Verhältnis der zwei Zustände nach Belichten mit einer bestimmten Wellenlänge an. Die Photoisomerisierung wird durch Einstrahlung in der Nähe des Absorptionsmaximums des zu schaltenden Isomers indu-

ziert. Eine Überlappung von Absorptionsbanden der beiden Isomere führt dabei zu einer unvollständigen Schaltung. Hingegen verläuft die thermische Relaxation vollständig. Die Reversibilität der Photoisomerisierung wird oft durch Ermüdung aufgrund von Photooxidation und -degradation sowie anderen Nebenreaktionen eingeschränkt.^[18]

Der wohl bekannteste natürliche Chromophor ist das Retinal, welches an das Transmembranprotein Opsin gebunden Rhodopsin bildet. Die lichtinduzierte Isomerisierung von der 11-*cis*- zu der all-*trans*-Konfiguration stellt den ersten Schritt des Sehprozesses bei Wirbeltieren bzw. der Lichtwahrnehmung bei manchen Wirbellosen dar.^[19]

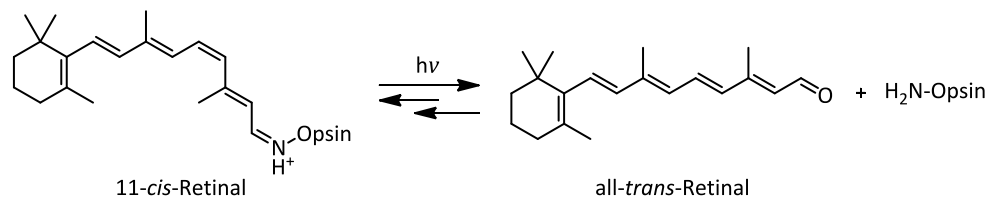


Abbildung 2.2. Die lichtinduzierte Isomerisierung des Retinals im Rhodopsin sowie die Abspaltung vom Opsin stellen den ersten Schritt der Signalkaskade des Sehprozesses dar. Die Rückbildung erfolgt über mehrere Stufen mithilfe der Retinal-Isomerase.

Das Retinal erfüllt im Enzym Bacteriorhodopsin, welches sich in der Purpurmembran von *Halobacterium halobium* befindet, eine vollkommen andere Funktion. Die Photoisomerisierung des all-*trans*- zum 13-*cis*-Retinal induziert eine konformationelle Änderung des Proteins, welches als Protonenpumpe wirkt. Dies führt zum Aufbau eines Protonengradienten, wodurch die ATP-Synthase angetrieben wird. Es handelt sich also um phototrophe Energiegewinnung.^[20] Das Bacteriorhodopsin ist ein Beispiel für einen sehr ermüdungsresistenten Photoschalter, der mehr als 100 000 Schaltzyklen ohne Zersetzung übersteht.^[21]

2.1.2 Synthetische molekulare Photoschalter

Obwohl der Begriff der Photochromie erst im Jahr 1950 geprägt wurde,^[22] beobachtete bereits FRITZSCHE 1867 dieses Phänomen durch die Entfärbung einer orangefarbenen Tetracen-Lösung im Sonnenlicht (durch die Bildung eines Endoperoxids mit Sauerstoff) und die Wiederkehr der Farbe bei Nacht.^[23,24] In der folgenden Zeit wurden photochrome Prozesse bei diversen Farbstoffklassen beobachtet, jedoch entwickelte sich das Feld der organischen Photochemie erst Mitte des 19. Jahrhunderts aufgrund der dann verfügbaren Lichtquellen und anderer Instrumente sowie der wachsenden Kenntnis über molekulare Spektroskopie. Durch militärisches und kommerzielles Interesse wurde die Forschung vorangetrieben. Potentielle Anwendungsgebiete der Photoschalter reichten von photographischen Systemen sowohl für die Luftüberwachung als auch für Schnell-druckverfahren über digitale Speichermedien bis hin zum Schutz von Menschen und optischer

Ausrüstung vor dem hellen Lichtblitz, der bei der Detonation einer Atombombe entsteht. Obwohl bereits viele photoschaltbare Chromophore bekannt waren, war der wirtschaftliche Erfolg gering, was größtenteils auf die hohen Ermüdungserscheinungen der Verbindungen zurückzuführen war. Daraus resultierte auch zunächst eine Stagnation der Forschung. Die Entwicklung von ermüdungsfreien Chromen- und Spirooxazinderivaten führte zu einem erneuten Aufschwung im Gebiet der Photochromie in den 1980er Jahren. Diese Photoschalter werden heutzutage in photochromen Brillengläsern eingesetzt, welche sich im Sonnenlicht verdunkeln.^[25]

Seither sind weitere photochrome Systeme entwickelt und auch die bereits bekannten Verbindungen optimiert worden. Es gibt eine Reihe von häufig verwendeten Strukturen, die sich durch bestimmte Eigenschaften von den jeweils anderen abheben. Es treten vor allem Unterschiede in der Quantenausbeute, Schalteffizienz, Ermüdungsresistenz, thermischen Stabilität der Isomere, Polarität und Löslichkeit auf, weshalb die einzelnen Photoschalter für verschiedene Anwendungen prädestiniert sind. Die häufig verwendeten Photoschalter weisen einen von zwei Isomerisierungsmechanismen auf (Abbildung 2.3).

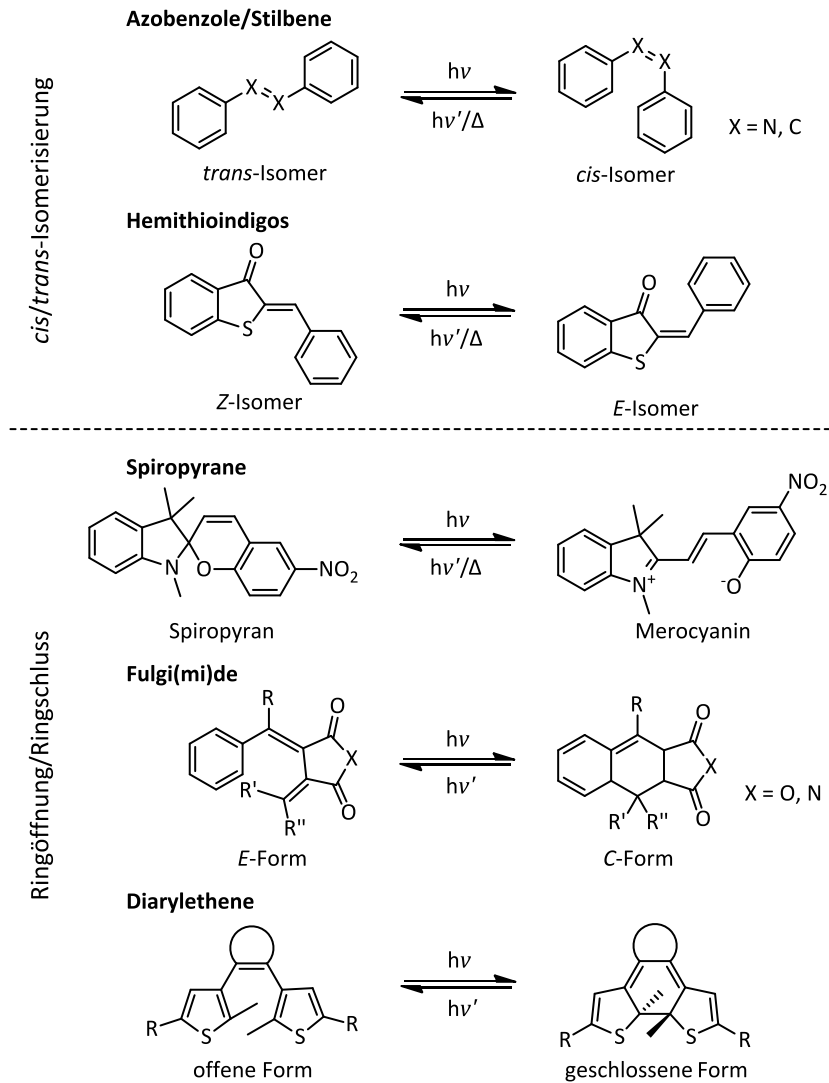


Abbildung 2.3. Überblick über einige häufige Photoschalter und ihre Isomerisierung. Durch *cis/trans*-Isomerisierung werden Azobenzole ($X = N$), Stilbene ($X = C$) und Hemithioindigos geschaltet. Die Isomerisierung bei Spiropyranen, Fulgiden ($X = O$) bzw. Fulgimiden ($X = N$) und Diarylethen verläuft über eine Ringöffnung bzw. einen Ringschluss.

Auf der einen Seite stehen Systeme wie Azobenzole, Stilbene und Hemithioindigos, deren Schaltung bei Bestrahlung mit Licht bestimmter Wellenlänge mittels *cis/trans*-Isomerisierung verläuft. Es tritt vor allem eine große räumliche Änderung der Struktur auf. Die Rückisomerisierung erfolgt in allen Fällen auch thermisch.

Die Azobenzole sind mit Abstand der bekannteste Vertreter dieser Gruppe von Photoschaltern (vgl. Kapitel 2.1.3). Gegenüber den isostrukturellen Stilbenen haben sie den Vorteil, dass keine Nebenreaktion durch Elektrocyclisierung des *cis*-Isomers und anschließende Oxidation auftritt.^[26]

Hemithioindigos sind bisher deutlich weniger weit verbreitet als Azoverbindungen. Eine Besonderheit dieser Photoschalter ist, dass die Wellenlänge sowohl für die Hin- als auch die Rückisomerisierung im sichtbaren Bereich liegt. Diese Strukturen sind ebenfalls ermüdungsresistent und gelten auch aufgrund ihrer erhöhten thermischen Stabilität als vielversprechend für Anwendungen.^[27]

Auf der anderen Seite gibt es photoschaltbare Verbindungen, die durch Ringöffnung bzw. Ringschluss isomerisieren wie Spiropyrane, Fulgi(mi)de und Diarylethene. Hierbei treten vor allem Änderungen in der elektronischen Struktur auf (Abbildung 2.3).

Bei Spiropyranen findet bei der Photoisomerisierung der Bindungsbruch am sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffatom statt. Das entstehende Merocyanin liegt häufig als Zwitterion vor und enthält ein ausgedehnteres, planares π -System, wodurch die Farbigkeit hervorgerufen wird. Die Relaxation kann auch thermisch erfolgen. Spiropyrane zeigen Ermüdungserscheinungen beispielsweise durch Oxidation. Durch die Einbettung in eine Polymermatrix, die Zugabe von Stabilisatoren oder den Schutz vor Sauerstoff und anderen Chemikalien kann diesen Prozessen entgegengewirkt werden.^[28]

Fulgide und Fulgimide sind schon sehr lange bekannt. Die Rückisomerisierung von der farbigen *C*-Form (colored) zur offenen *E*-Form verläuft nicht thermisch, sondern lediglich photochemisch. Es treten jedoch Ermüdungserscheinungen auf, was ihre Anwendbarkeit einschränkt.^[29]

Bei Diarylethenen wird sich die bereits erwähnte Nebenreaktion von Stilbenen, die Elektrocyclisierung des *cis*-Isomers, zunutze gemacht. Die *cis*-Konfiguration wird meist durch die Verwendung eines Perfluorocyclopentens fixiert, welches sich auch günstig auf die Quantenausbeute der Cyclisierung auswirkt und das Absorptionsmaximum der geschlossenen Form bathochrom (zu höheren Wellenlängen) verschiebt. Die thermische Stabilität der geschlossenen Form wird durch Verringerung der Aromatizität des Systems erhöht, indem üblicherweise Thiophen als Arylsubstituent verwendet wird. Somit ist die Schaltung wie bei den Fulgiden thermisch irreversibel. Durch *ortho*-Funktionalisierung mit Methylgruppen werden Oxidationsreaktionen verhindert, woraus eine hohe Ermüdungsresistenz resultiert. Die Isomerisierung der Diarylethene ist auch im Festkörper möglich, da sie nur mit einer geringen räumlichen Änderung verbunden ist.^[30]

Andere, jedoch weit weniger verbreitete Photoschalter zeigen Isomerisierungen durch intramolekularen Wasserstofftransfer, intramolekularen Gruppentransfer, Dissoziationsprozesse oder Elektronentransfer.^[17]

2.1.3 Azoverbindungen

Das Stammsystem der Azoverbindungen, das Azobenzol, ist ein zweifach Phenyl-substituiertes Diazen.^[31] Alle Vertreter dieser Klasse der Photoschalter werden häufig der Einfachheit halber als Azobenzole bezeichnet. Azobenzol wurde erstmals 1834 von MITSCHERLICH isoliert^[32] und die Photoisomerisierung 1937 von HARTLEY nachgewiesen^[33].

Neben der Bestrahlung mit Licht des ultravioletten oder sichtbaren Bereichs ist die *trans*-zu-*cis*-Isomerisierung auch durch mechanische Beanspruchung^[34] oder elektrostatische Anregung^[35] möglich. Die Rückisomerisierung von der *cis*- in die *trans*-Konfiguration kann lichtinduziert oder thermisch verlaufen, da in der Regel das *trans*-Isomer thermodynamisch stabiler ist. Das *trans*-Azobenzol ist im Mittel planar und weist kein permanentes Dipolmoment auf.^[36,37] Bei der *trans*-zu-*cis*-Isomerisierung tritt eine hohe Abstandsverringerng der *para*-Kohlenstoffatome von 9.0 Å auf 5.5 Å auf. Im *cis*-Azobenzol sind die Phenylringe jeweils um knapp 60° verdreht.^[38] Das Dipolmoment beträgt 3.2 Debye.^[37]

Die Quantenausbeute sowie die thermische Relaxationsrate hängen stark vom Isomerisierungsmechanismus ab, welcher wiederum durch Faktoren wie der Anregungswellenlänge, der Lösungsmittelpolarität und -viskosität, dem Druck sowie den Substituenten beeinflusst wird und sich für beide isomeren Formen und die Art der Anregung unterscheiden kann.^[31]

Vier Mechanismen sind für die Isomerisierung von Azobenzolen vorgeschlagen worden (Abbildung 2.4). Bei der Rotation wird die N=N- π -Bindung gebrochen, wodurch die Drehung um die N-N-Einfachbindung möglich ist.^[39] Beim Inversionspfad bleibt der Torsionswinkel bei 0° während sich ein N=N-C-Winkel intermediär auf 180° vergrößert.^[40] Bei der konzertierten Inversion bewegen sich die Phenylringe gleichzeitig aufeinander zu, so dass ein linearer Übergangszustand auftritt.^[41] Bei der inversionsassistierten Rotation findet eine Drehung um die N-N-Einfachbindung unter gleichzeitiger, weniger stark ausgeprägter Inversion statt.^[42,43]

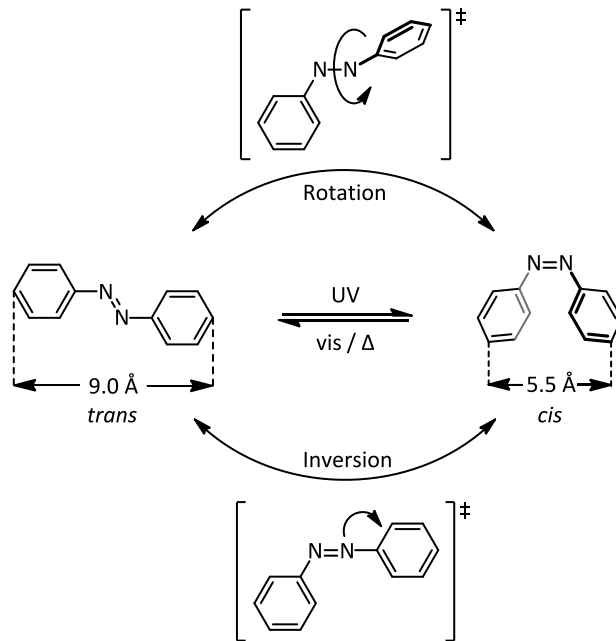


Abbildung 2.4. Die reversible Isomerisierung von Azobenzol nach den zwei Extremfällen der vorgeschlagenen Mechanismen Rotation und Inversion.

Das optische Absorptionsspektrum von Azobenzolen wird im Wesentlichen von zwei Banden bestimmt (Abbildung 2.5). Beim *trans*-Azobenzol befindet sich eine intensive Bande im UV-Bereich bei etwa 320 nm, welche durch den symmetrieerlaubten $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang hervorgerufen wird. Die deutlich schwächere Bande im sichtbaren Bereich bei etwa 450 nm tritt wegen eines symmetrieverbotenen $n \rightarrow \pi^*$ -Übergangs auf. Im *cis*-Azobenzol ist die Bande des $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergangs hypsochrom – also zu kleineren Wellenlängen – verschoben und weniger intensiv. Hingegen ist die Absorption durch den $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang stärker ausgeprägt, da das Symmetrieverbot aufgrund stärkerer Abweichung von der Planarität weniger streng gilt.^[44]

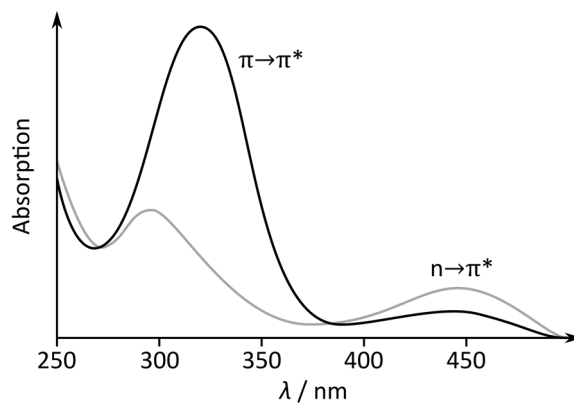


Abbildung 2.5. Schematisches UV/vis-Absorptionsspektrum von Azobenzol in der *trans*-Konfiguration (schwarz) und im photostationären Zustand mit überwiegend *cis*-Konfiguration (grau).

2.2 Spinschaltung

Spinschaltung im Allgemeinen ist der Übergang eines Komplexes zwischen zwei magnetischen Zuständen wie low spin mit der maximalen Anzahl an gepaarten Elektronen und high spin mit der maximalen Anzahl an ungepaarten Elektronen. Dieser kann durch verschiedene Stimuli induziert werden.

2.2.1 Thermischer Spin Crossover

Der thermische Spin Crossover (SCO), also ein Spinübergang bei Temperaturänderung, tritt bei oktaedrischen Komplexen der ersten Übergangsmetallreihe mit vier bis sieben 3d-Valenzelektronen auf. Die meisten SCO Komplexe enthalten als Zentralion Eisen(II), viele auch Eisen(III) oder Cobalt(II). Daneben sind auch vereinzelt Beispiele mit Mangan(II), Mangan(III), Chrom(II) und Cobalt(III) bekannt.^[45]

Im oktaedrischen Ligandenfeld sind die d-Orbitale in das energetisch günstigere t_{2g} -Set (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}) und das höher liegende e_g -Set ($d_{x^2-y^2}$, d_{z^2}) aufgespalten. Die Besetzung der Orbitale hängt grundsätzlich von der Ligandenfeldaufspaltung Δ ab, welche durch die Art und Oxidationsstufe des Metalls und die Art der Liganden beeinflusst wird. Bei geringer Aufspaltung liegt ein high spin-Komplex vor, bei dem die Elektronen unter Annahme des maximalen Gesamtspins auf die Orbitale verteilt sind, so dass im Fall von Eisen(II) ein paramagnetischer $S = 2$ -Zustand entsteht (${}^5T_{2g}$ -Grundzustand). Bei einer starken Aufspaltung liegt der Komplex im low spin-Zustand vor, so dass bei Eisen(II) die Elektronen vollständig in den t_{2g} -Orbitalen gepaart sind und Diamagnetismus resultiert ($S = 0$, ${}^1A_{1g}$ -Grundzustand). Die Bedingung für einen SCO ist eine geeignete mittelgroße Aufspaltung, damit der Spinzustand durch äußere Stimuli wie eine Temperaturänderung beeinflusst werden kann.^[46]

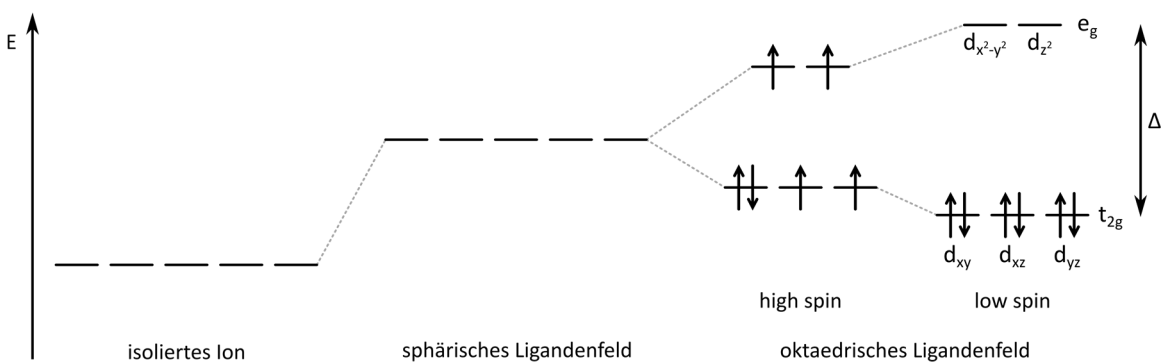


Abbildung 2.6. Orbitalenergiendiagramm eines Ions in isolierter Form sowie im sphärischen und oktaedrischen Ligandenfeld am Beispiel von Eisen(II). Bei geringer Ligandenfeldaufspaltung werden die e_g -Orbitale besetzt und der Komplex liegt im high spin-Zustand vor. Bei einer hohen Ligandenfeldaufspaltung liegen die Elektronen bevorzugt gepaart vor, was zum low spin-Zustand führt.

Bei tiefen Temperaturen ist der low spin-Zustand wegen seiner geringeren Enthalpie aufgrund stärkerer Metall-Ligand-Bindungen der Grundzustand. Bei höheren Temperaturen wird der high spin-Zustand besetzt, wenn die Differenz der Nullpunktenergien ΔE_0 im Bereich thermischer Energien $k_B T$ liegt (Abbildung 2.7). Dieser Zustand zeichnet sich durch eine höhere elektronische Entropie aufgrund 15-facher Entartung und höherer vibronischer Entropie aufgrund höherer Schwingungszustandsdichte aus und wird deshalb bei höheren Temperaturen zum thermodynamischen Grundzustand. Da hier auch die antibindenden e_g -Orbitale besetzt werden und weniger Elektronendichte in den t_{2g} -Orbitalen für die Rückbindung zum Liganden zur Verfügung steht, sind die Metall-Ligand-Bindungen im high spin-Zustand länger.^[47]

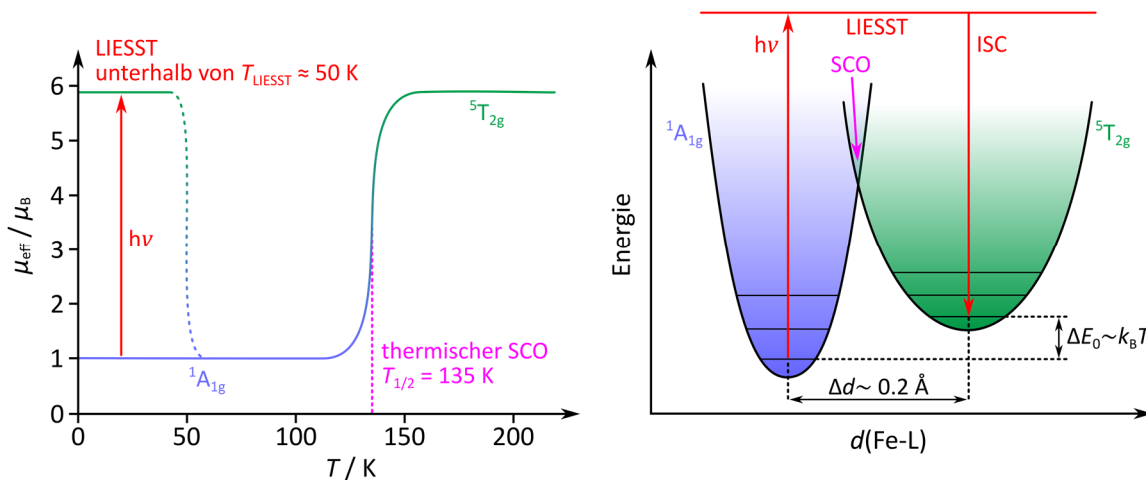


Abbildung 2.7. Typische Spinübergangskurve eines SCO-Komplexes am Beispiel von $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ ($\text{ptz} = 1$ -Propyltetrazol), bei der die Abhängigkeit des effektiven magnetischen Moments von der Temperatur dargestellt ist (links). Der abrupte Spinübergang findet bei einer Temperatur von $T_{1/2} = 135$ K statt. Der high spin-Zustand kann bei sehr tiefen Temperaturen auch durch Belichtung generiert werden (LIESST). Der Komplex relaxiert oberhalb von 50 K (T_{LIESST}) wieder in den low spin-Zustand. Das dazugehörige Energiediagramm mit den beteiligten Spinzustände verdeutlicht den großen Unterschied der Bindungslängen für high und low spin (rechts). LIESST findet durch photochemische Anregung in höhere elektronische Zustände und Relaxation über intersystem crossing (ISC) statt.

Bei Eisen(II)-Komplexen beträgt die Änderung der Bindungslängen zwischen Zentralion und Liganden beachtliche 10 %, was sich auf benachbarte Komplexe im Festkörper auswirkt. Diese kooperativen Wechselwirkungen beeinflussen den Mechanismus des Übergangs und sorgen dafür, dass sich dieser effizienter durch das Material verbreitet. Bei abrupten Übergängen – einem Spinübergang über nur wenige Kelvin – treten meist solche kooperativen Effekte auf (Abbildung 2.7). Diese sind häufig durch eine Hysterese begleitet, d. h. der Spinübergang findet beim Aufwärmen bei höheren Temperaturen als beim Abkühlen statt. Bei graduellen Übergängen – einem Spinübergang über einen breiten Temperaturbereich bis zu mehreren hundert Kelvin –, wie sie auch stets in Lösung zu beobachten sind, fehlen diese kooperativen Wechselwirkungen meist. Bei Eisen(III)- und Cobalt(II)-SCO-Komplexen fallen die Änderungen der Bindungslängen deutlich geringer aus

als bei Eisen(II), so dass hier in der Regel graduelle Übergänge ohne Hysterese beobachtet werden. Da der high spin-Zustand aufgrund seines größeren Volumens durch erhöhten Druck destabilisiert wird, kann ein Spinwechsel auch auf diese Weise induziert bzw. zu höheren Temperaturen verschoben werden.^[45]

Neben den großen strukturellen Änderungen treten bei Eisen(II)-SCO-Komplexen auch starke farbliche Änderungen auf. Diese sind auf unterschiedliche Ligandenfeldübergänge in den Spinzuständen oder veränderte MLCT-Übergänge zurückzuführen. Letztere sind im low spin- deutlich intensiver als im high spin-Zustand, da die Orbitale aufgrund der kürzeren Atomabstände stärker überlappen. So ist der high spin-Zustand oft farblos oder nur schwach gefärbt, wohingegen der low spin-Zustand eine intensive Färbung aufweist. Während sich bei Cobalt(II)- und Eisen(III)-Komplexen lediglich die Stärke des magnetischen Moments ändert, ist der low spin-Zustand von Eisen(II) diamagnetisch, so dass der Paramagnetismus durch den Spinübergang vollständig ausgeschaltet werden kann.^[45,47]

Die Voraussetzung für die Anwendung eines SCO-Komplexes ist eine Hysterese im Bereich von Raumtemperatur. Diese ist idealerweise möglichst breit und weist abrupte Übergänge auf. Auf diese Weise wird einem Material die Fähigkeit zur Speicherung von Informationen verliehen, da der Zustand des Systems innerhalb der Hystereseschleife von seiner Vorgeschichte abhängt. Materialien, die eine so erzeugte magnetische und farbliche Bistabilität zeigen, sind möglicherweise für die Anwendung in Displays oder Speichermedien geeignet.^[48] Bisher sind jedoch nur wenige Beispiele solcher Verbindungen bekannt.^[49–51]

Da der Spinübergang, wie bereits erwähnt, in Lösung stets graduell verläuft, kann eine Bistabilität mit SCO-Komplexen generell nur im Festkörper erzeugt werden.

2.3 Lichtinduzierte Spinübergangsphänomene

2.3.1 Light-Induced Excited Spin State Trapping

Der Spinübergang in manchen SCO-Komplexen kann auch durch Licht induziert werden. Dieses Light-Induced Excited Spin State Trapping (LIESST) wurde erstmals an dem Komplex $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ (ptz = 1-Propyltetrazol) nachgewiesen und ist vor allem für viele der Eisen(II)-SCO-Komplexe bekannt.^[52,53]

Bei tiefen Temperaturen (10 K) führt die Einstrahlung in die MLCT-Bande der low spin-Spezies mit grünem Licht (aber auch in andere andere Übergänge mit anderen Wellenlängen) und anschließendes *intersystem crossing* (ISC) zur Besetzung des high spin-Zustands (vgl. Abbildung 2.7). Der

Übergang zurück in den low spin-Zustand kann ebenfalls lichtinduziert als sog. reverse-LIESST mit infrarotem Licht erfolgen.^[54]

Die thermische Relaxation in den Grundzustand ist bei tiefen Temperaturen kinetisch gehemmt und auch quantenmechanisches Tunneln sehr langsam.^[55] So weist der metastabile high spin-Zustand eine sehr hohe Lebensdauer auf. Erst ab der kritischen Relaxationstemperatur (T_{LIESST}), welche sich oft unterhalb von 50 K befindet, wird die Aktivierungsbarriere für den Übergang in den low spin-Zustand überwunden.^[47] Die bisher höchsten Werte für T_{LIESST} betragen etwa 130 K,^[56,57] was jedoch noch deutlich zu gering ist, um diesen Effekt für eine Anwendung praktikabel zu machen.

Ein ähnliches Phänomen ist das Electron-Induced Excited Spin State Trapping (ELIESST), bei dem der Spinzustand einzelner Moleküle in einem Rastertunnelmikroskop mithilfe von Elektronen reversibel geschaltet werden kann. Dieses Prinzip wurde an einer Doppellage aus $[\text{Fe}(\text{bpz})_2(\text{phen})]$ (bpz = dihydrobis(pyrazolyl)borat) auf Gold gezeigt und hat hohes Potential für zukünftige Anwendungen.^[58]

2.3.2 Ligand-Driven Light-Induced Spin Change

Um die Anwendung eines durch Licht spinschaltbaren Komplexes bei Raumtemperatur möglich zu machen, muss die Energiebarriere zwischen dem Grund- und angeregten Zustand erhöht werden. Hierzu müssen bei der Schaltung im Komplex größere Änderungen des Ligandenfelds induziert werden als sie bei einer rein elektronischen Anregung auftreten. Bei organischen Photoschaltern wie Spiropyranen, Diarylethenen und Azobenzolen ist die Energiebarriere zwischen den Isomeren so groß, dass die Lebenszeit der metastabilen Form bei Raumtemperatur ausreichend hoch ist (vgl. Kapitel 2.1.2). Durch den Einsatz eines Photoschalters können so zwei (meta)stabile Zustände zugänglich gemacht werden, bei denen keine sofortige Relaxation in den thermodynamischen Grundzustand eintritt.

Das Prinzip des Ligand-Driven Light-Induced Spin Change (LD-LISC) beruht auf der Spinänderung mittels Variation der Ligandenfeldstärke eines oder mehrerer Liganden durch eine photochemische Reaktion.^[59] Durch die elektronischen Unterschiede der Ligandisomere sollen die entsprechenden Komplexe verschiedene Spinübergangstemperaturen aufweisen bzw. ein Isomer über den gesamten Temperaturbereich vollständig im low oder high spin-Zustand vorliegen. Ein Spinübergang durch Photoisomerisierung kann grundsätzlich in dem Temperaturbereich stattfinden, wo sich der Spinzustand der beiden Isomere unterscheidet (Abbildung 2.8).

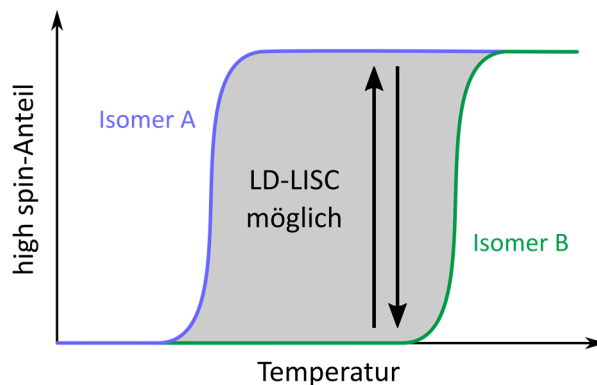


Abbildung 2.8. Prinzip der ligandgetriebenen lichtinduzierten Spinänderung (LD-LISC). Ein Spinübergang kann in dem Temperaturbereich stattfinden, wo sich der Spinzustand der beiden Isomere unterscheidet. Dabei müssen nicht beide Isomere Spin Crossover-Verbindungen sein, ein Isomer kann auch über den gesamten Temperaturbereich als high spin- oder low spin-Komplex vorliegen.

Dass der Spinzustand von der Isomerie des Liganden abhängen kann, bewies die Arbeitsgruppe um ZAREMBOWITCH. Sie verwendeten 4-Styrylpyridin (stypy) als photoschaltbaren Liganden, der einmal als *trans*- und einmal als *cis*-Isomer zu dem Komplex $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{stypy})_4]$ umgesetzt wurde (Abbildung 2.9, links oben). Das *trans*-Isomer ist aufgrund seiner Planarität ein stärkerer π -Akzeptor und induziert somit ein stärkeres Ligandenfeld. Dieser Komplex zeigt einen Spinübergang bei 108 K, während der Komplex mit dem *cis*-Isomer über den gesamten Temperaturbereich im high spin-Zustand vorliegt.^[60]

Da Photoisomerisierungen bei tiefen Temperaturen nicht effizient verlaufen, wurde die Spinübergangstemperatur des Komplexes mit *trans*-Isomer durch die Verwendung verschiedener Coliganden erhöht. Durch die Verwendung von NCBPh_3 anstelle von NCS wurde eine Spinübergangstemperatur von 190 K erreicht, so dass der LD-LISC-Effekt bei 140 K untersucht werden konnte (Abbildung 2.9, rechts oben). In einer Polymermatrix wurden beide Isomere photochemisch und magnetisch geschaltet, jedoch nur zu einem geringen, nicht quantifizierten Anteil. Die Reversibilität der Reaktion wurde nicht gezeigt.^[61]

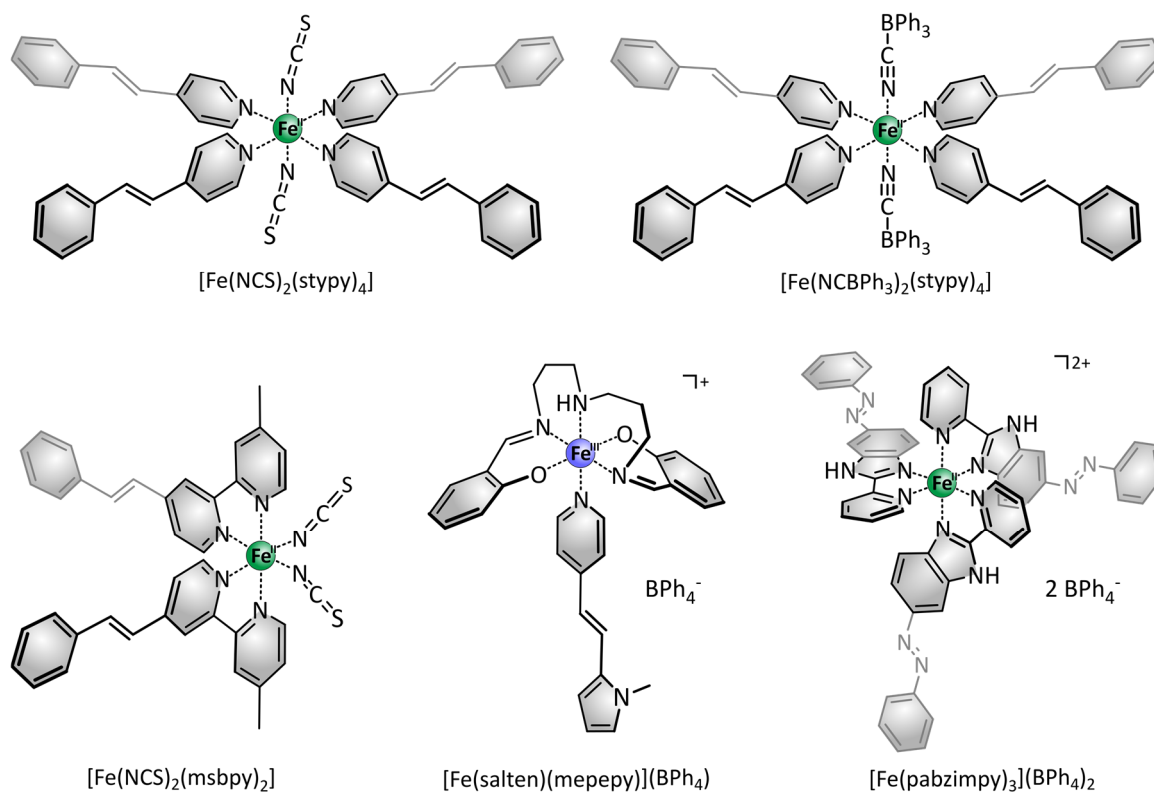


Abbildung 2.9. Entwicklungsstadien von LD-LISC-Systemen. An $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{styppy})_4]$ (links oben) wurde gezeigt, dass bei *cis*- und *trans*-Konfiguration des styppy-Liganden der Komplex in einem gewissen Temperaturbereich in verschiedenen Spinzuständen vorliegt. Dass mit der photochemischen Schaltung beider Isomere jeweils eine magnetische Schaltung einhergeht, wurde an $[\text{Fe}(\text{NCBPh}_3)_2(\text{styppy})_4]$ (rechts oben) nachgewiesen. Eine Schaltung bei Raumtemperatur und in Lösung war erstmals mit $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{trans-msbpy})_2]$ (links unten) möglich. Der erste LD-LISC-Komplex mit einem Eisen(III)-Zentrum war $[\text{Fe}(\text{salten})(\text{mepepy})](\text{BPh}_4^-)$ (Mitte unten). Der Komplex $[\text{Fe}(\text{pabzimpy})_3](\text{BPh}_4^-)_2$ war schließlich das erste reversibel schaltbare System.

Durch die Verwendung des photoschaltbaren Liganden *trans*-msbpy (4-Methyl-4'-*trans*-styryl-2,2'-bipyridin) im Komplex $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{trans-msbpy})_2]$, dessen Spinübergangstemperatur bei 264 K liegt, wurde der LD-LISC-Effekt erstmals bei Raumtemperatur in Lösung durch die *trans-cis*-Isomerisierung des Liganden nachgewiesen (Abbildung 2.9, links unten). Die Reversibilität der Reaktion wurde hier ebenfalls nicht gezeigt und auch hier die Schalteffizienz nicht quantifiziert.^[62]

Auch an einem Eisen(III)salten-Komplex wurde der LD-LISC-Effekt in Lösung und bei Raumtemperatur nachgewiesen. Als einzelner photoschaltbarer Ligand wurde mepepy (4-(2-(*N*-Methyl-2-pyrrolyl)vinyl)pyridin) verwendet (Abbildung 2.9, Mitte unten). Im Gegensatz zu den Styrylpyridinen ist das *trans*-Isomer aufgrund seines stärkeren π -Donorcharakters durch den elektronenschiebenden Methylpyrrolylsubstituenten der schwächere Ligand. Somit führt die Isomerisierung zum *cis*-Isomer zu einem höheren low spin-Anteil. Die Isomerisierung erfolgt mit sichtbarem Licht, die Schalteffizienz ist jedoch gering und die Reversibilität wurde nicht diskutiert.^[63]

Die bisherigen LD-LISC-Systeme basierten auf Stilbenderivaten als isomerisierbaren Liganden, bei denen die Reversibilität der Photoschaltung nicht nachgewiesen wurde. Die Arbeitsgruppe um NISHIHARA verwendete homoleptische Eisen(II)-Komplexe mit drei Phenylazo-substituierten Pyridylbenzimidazolen (pabzimpy) (Abbildung 2.9, rechts unten). Hier ist wieder das *trans*-Isomer wegen seiner besseren π -Akzeptoreigenschaft ein stärkerer Ligand als das *cis*-Isomer. Aufgrund seiner gegenüber Stilbenen überlegenen photophysikalischen Eigenschaften ist durch die Bestrahlung mit verschiedenen Wellenlängen ein reversibler Schaltprozess möglich. Die Bestrahlung führt zur Isomerisierung durchschnittlich eines Liganden pro Komplex, wodurch der high spin-Anteil erhöht wird. Der Effekt ist jedoch gering und der Prozess nicht vollständig reversibel, so dass die Suszeptibilität bei jedem Schaltzyklus insgesamt abnimmt.^[64]

Von den Arbeitsgruppen um OSHIO^[65] und KHUSNIYAROV^[66] wurde etwa zeitgleich ein LD-LISC-System auf Basis des bekannten SCO-Komplexes $[\text{Fe}(\text{bpz})_2(\text{phen})]$ vorgestellt (Abbildung 2.10). Durch die Vereinigung des Phenanthrolinliganden mit einem photoschaltbaren Diarylethen wird eine starke Veränderung der Ligandenfeldstärke bei der Isomerisierung hervorgerufen. Der Komplex mit dem offenen Diarylethen zeigt einen thermischen SCO bei 164 K in Lösung. In der geschlossenen Form ist der Ligand aufgrund des ausgedehnteren π -Elektronensystems ein stärkerer π -Akzeptor und somit ein stärkerer Ligand, so dass gegenüber der offenen Form der low spin-Zustand stabilisiert ist. Während OSHIO eine Spinschaltung in Butyronitril lediglich bei 173 K mit einer Effizienz von nur etwa 20 % erzielte, erreichte KHUSNIYAROV in Acetonitril bei Raumtemperatur die bisher effizienteste Schaltung eines LD-LISC Systems von 40 % für den high spin-low spin-Übergang. Von Nachteil an diesem System ist jedoch, dass extrem hohe Belichtungszeiten von 42 Stunden angewendet werden müssen um diese hohe Schalteffizienz zu erreichen, wobei allmähliche Zersetzungsprozesse auftreten. Die vollständige Wiederherstellung des high spin-Zustands wird aufgrund von unvollständiger Photocycloreversion zwar nicht erreicht, jedoch ist die Schaltung grundsätzlich mehrfach reversibel. An diesem System wurde erstmals auch die reversible Schaltung eines LD-LISC-Komplexes im Festkörper gezeigt.^[67]

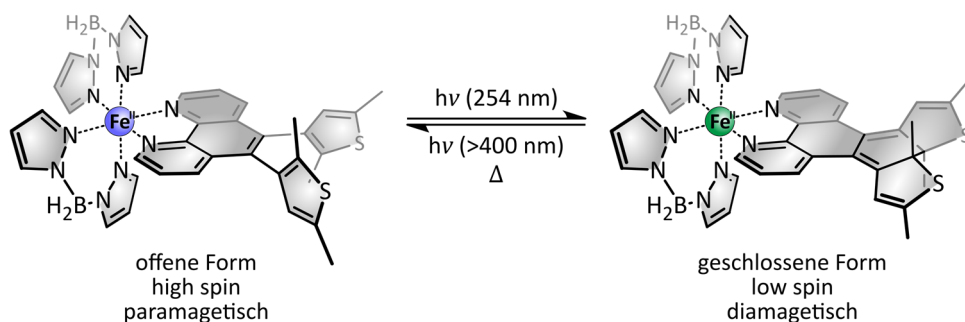


Abbildung 2.10. LD-LISC an einem Eisen(II)-Bispyrazolylborat-Komplex. Die reversible Photocyclisierung des Diarylethens, welches an den Phenanthrolinliganden gekoppelt ist, ermöglicht die Schaltung zwischen den Spinzuständen. Bei Raumtemperatur liegt der Komplex mit dem Diarylethen in der offenen Form im high spin-Zustand vor, die geschlossene Form führt zum low spin-Zustand.

Der LD-LISC-Effekt weist deutliche Verbesserungen gegenüber dem LIESST-Effekt auf. Da einzelne Moleküle geschaltet werden, ist der Mechanismus nicht von intermolekularer Kooperativität abhängig, so dass die Anwendung dieser Systeme auch nicht auf den Festkörper beschränkt ist. Bei einigen LD-LISC-Komplexen ist eine Schaltung bei Raumtemperatur möglich, jedoch ist diese im Bezug auf die Änderung der Suszeptibilität, die Reversibilität oder die Belichtungszeit sehr ineffizient.

2.3.3 Light-Driven Coordination-Induced Spin State Switching

Der LD-LISC-Effekt ist nur in einem bestimmten Temperaturbereich möglich, welcher von den Spinübergangstemperaturen der beiden isomeren Formen abhängig ist. Um eine vollständige Unabhängigkeit von der Temperatur bzw. Spin Crossover-Komplexen zu gewährleisten, müssen größere Änderungen im Komplex hervorgerufen werden, als es durch die bloße Variation der Ligandenfeldstärke möglich ist. Der Spinzustand mancher Übergangsmetallionen wie Eisen(II), Eisen(III), Mangan(II), Mangan(III), Cobalt(II) und Nickel(II) hängt von ihrer Koordinationszahl ab. Die Natur liefert dafür ein bekanntes Beispiel:

In Wirbeltieren ist Hämoglobin für den Sauerstofftransport und das verwandte Myoglobin für die Sauerstoffspeicherung in den Muskeln zuständig. Beide enthalten den Cofaktor Häm, ein Eisenporphyrin, an welches ein Histidin des Proteins Globin gebunden ist (Abbildung 2.11).^[68] Im Desoxyhämoglobin liegt das Eisen(II)-ion somit fünffach koordiniert und im high spin-Zustand ($S = 2$) vor. Wird die freie Koordinationsstelle durch Sauerstoff besetzt, geht der Komplex in den low spin-Zustand über. In der akkuratesten Beschreibung dieser Spezies ist die Koordination von der Oxidation des Eisens begleitet, so dass das Sauerstoffmolekül als Superoxid anion gebunden ist. Durch antiferromagnetische Kopplung der ungepaarten Elektronen des Eisen(III)-ions und des Superoxids resultiert eine diamagnetische Spezies ($S = 0$). Vor der Sauerstoffkoordination befindet sich

das Eisen(II)-ion wegen der Repulsion der e_g - und N-Donorelektronen und dem daraus resultierenden großen Ionenradius etwas außerhalb der Porphyrinebene. Durch die Verringerung des Ionenradius beim Spinübergang (und der Oxidation) liegt das Metallzentrum im Oxyhämoglobin in der Hämebene.^[69]

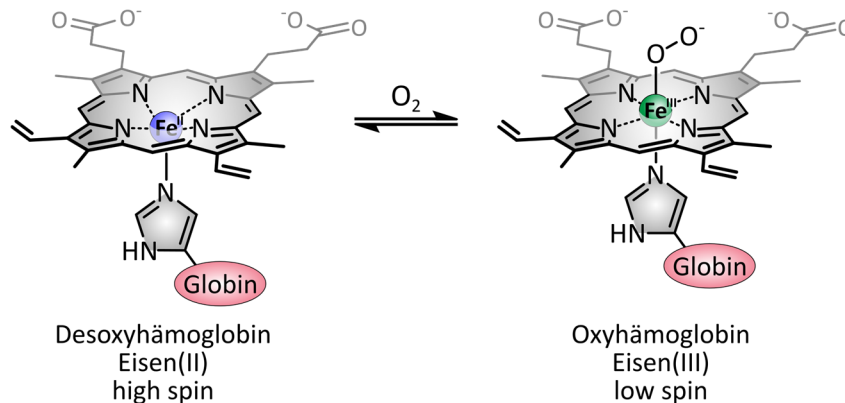


Abbildung 2.11. Reversible Sauerstoffaufnahme von Hämoglobin. Die Koordination des Sauerstoffmoleküls führt zum Übergang von high spin zu low spin und wird durch die Oxidation des Eisens begleitet.

Dieser Spinübergang durch Änderung der Koordinationszahl wird als Coordination-Induced Spin State Switching (CISSS) bezeichnet und tritt ebenfalls bei Nickel(II) auf, welches eine d^8 -Elektronenkonfiguration besitzt. In der quadratisch planaren Koordinationsgeometrie sind die Orbitale mit z-Anteil relativ zu den anderen Orbitalen energetisch abgesenkt, da keine Liganden auf der z-Achse für eine Interaktion zur Verfügung stehen. Somit ist das $d_{x^2-y^2}$ -Orbital das energetisch höchste und bleibt unbesetzt, während die Elektronen gepaart in den unteren vier Orbitalen vorliegen (Abbildung 2.12). Ein solcher Komplex besetzt somit einen diamagnetischen low spin-Zustand ($S = 0$). Durch die Addition eines axialen Liganden wird der Energieunterschied zwischen dem d_{z^2} - und $d_{x^2-y^2}$ -Orbital verringert und diese jeweils einfach besetzt. Somit wird der paramagnetische high spin-Zustand ($S = 1$) erhalten. Durch die Addition eines weiteren axialen Liganden wird der high spin-Zustand in der oktaedrischen Koordinationsgeometrie weiter stabilisiert.

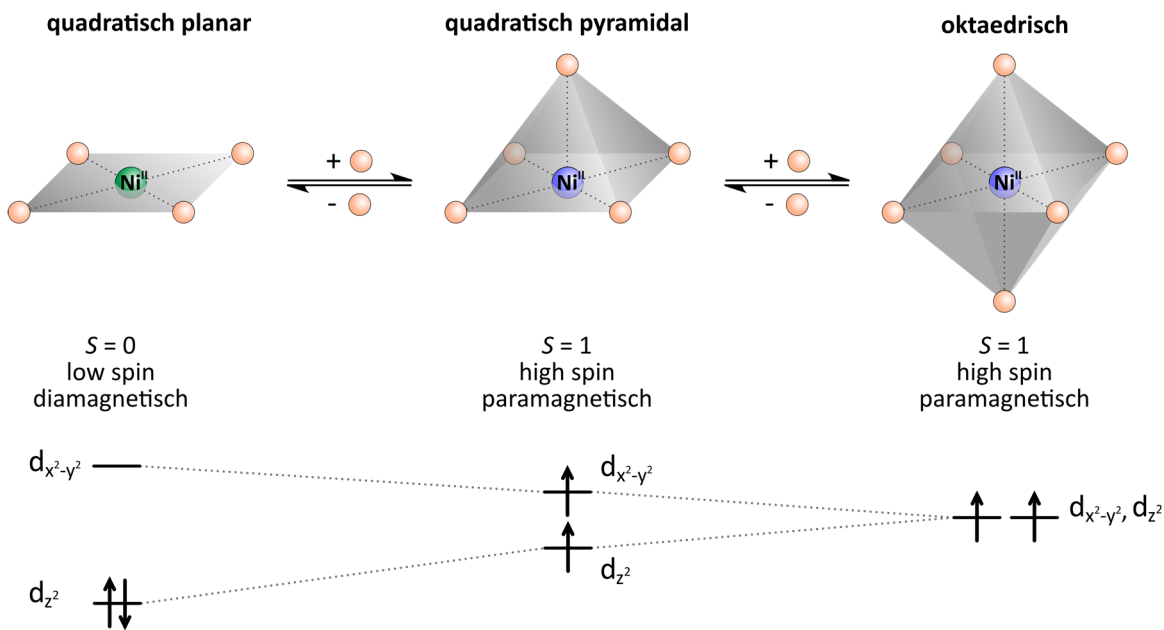


Abbildung 2.12. Prinzip der koordinationsinduzierten Spinschaltung (CISSS) und relevante Orbitale. Die Bindung eines fünften Liganden an einen quadratisch planaren Komplex führt zum Übergang vom low spin- in den high spin-Zustand. Die Koordination eines sechsten Liganden stabilisiert den high spin-Zustand.

Der CISSS-Effekt wurde eingehend an Nickel(II)-Porphyrinen mit Pyridin als axialem Liganden untersucht. Dabei führen elektronenziehende Gruppen am Porphyrin ebenso wie elektronenschiebende Substituenten in 4-Position des Pyridins zu einer stärkeren Bindung dieses Liganden an das Nickel(II)-ion.^[70]

Durch die kontinuierliche Zugabe eines Liganden ist zwar die Änderung des Spinzustands möglich, jedoch ist dieser Prozess nicht reversibel. Daher wurden photoschaltbare Liganden entwickelt, die lediglich in einer Konfiguration an das Nickelzentrum binden können, so dass die Photoisomerisierung des Liganden zu einer Schaltung des Spinzustands führt. Dieses Prinzip der Spinschaltung wird Light-Driven Coordination-Induced Spin State Switching (LD-CISSS) genannt. Es wurden zwei grundsätzliche Ansätze verfolgt, die jeweils auf dem Einsatz von Azopyridinen beruhen, welche die Photoschaltbarkeit der Azobenzole und die koordinierende Wirkung des Pyridins vereinen.

Die Funktionsweise der photodissoziierbaren Liganden (PDLs) beruht auf dem Prinzip, dass die intermolekulare Koordination des *cis*-Isomers an das Nickel(II)-Porphyrin aufgrund des hohen räumlichen Anspruchs der Substituenten am Phenylring des Azopyridins unterbunden wird.^[71,72] Durch Belichtung wird das *trans*-Isomer erzeugt, welches nun zur Koordination befähigt ist, da die sterisch anspruchsvollen Substituenten weit vom Porphyrin entfernt sind. Die optimierte Variante des PDLs beruht auf einem Azoimidazol (Abbildung 2.13).^[73]

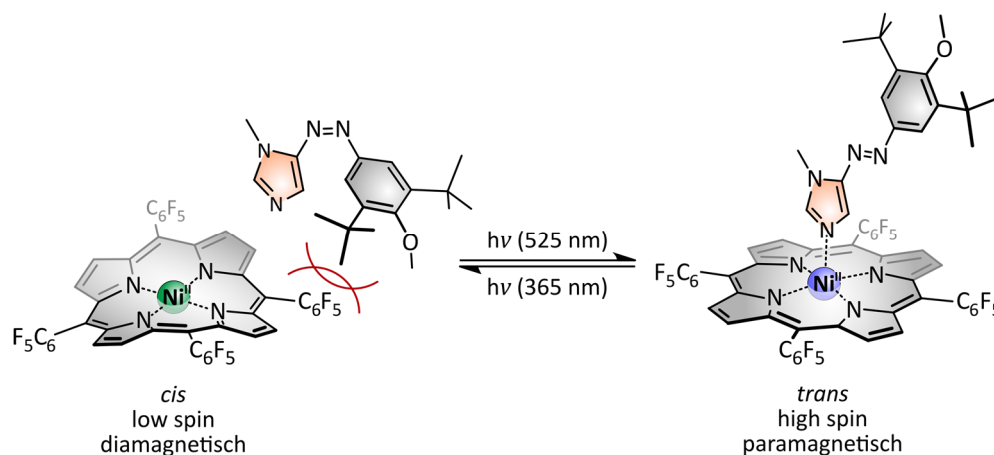


Abbildung 2.13. Lichtgetriebene koordinationsinduzierte Spinschaltung (LD-CISSS) an einem Nickel(II)-Porphyrin mit einem photodissoziierbaren Liganden. Das Azoimidazol kann reversibel zwischen der *cis*- und *trans*-Konfiguration geschaltet werden. Aufgrund der sterisch anspruchsvollen Gruppen kann lediglich das *trans*-Isomer an das Nickel koordinieren, welches dann im *high spin*-Zustand vorliegt. Somit führt die Photoisomerisierung des Azoimidazols zu einer reversiblen Schaltung des Spinzustands.

In diesem System ist es möglich, reversibel zwischen 2 % des *trans*-Isomers mit 20 % paramagnetischem Komplex und 52 % des *trans*-Isomers mit 90 % des paramagnetischen Komplexes zu schalten, was einer Schalteffizienz von beachtlichen 72 % entspricht. Jedoch wird diese maximale Schalteffizienz nur bei der optimalen Ligandkonzentration erreicht. Bei einer Anwendung, wo aufgrund von Diffusion die räumliche Nähe der Liganden zum Komplex nicht gewährleistet ist (wie bei MRT-Kontrastmitteln im menschlichen Körper, vgl. Kapitel 3), ist dieses System nicht praktikabel.

Um die räumliche Nähe des schaltbaren Liganden zum Komplex zu jeder Zeit zu gewährleisten und so eine irreversible Dekoordination und die Abhängigkeit von der Ligandkonzentration zu umgehen, wurde der Azoschalter kovalent mit dem Porphyringerüst verknüpft. Solche Nickelporphyrine werden als *Plattenspieler* bezeichnet, da das Azopyridin wie ein Tonarm fungiert, der mit seiner Nadel auf die Platte, das Nickelion, abgesenkt werden kann. In der *trans*-Konfiguration liegt das Azopyridin dekoordiniert vor und der quadratisch planare Komplex ist diamagnetisch. Durch Bestrahlung mit Licht geeigneter Wellenlänge wird das *cis*-Isomer erzeugt, welches aufgrund seiner optimierten Geometrie an das Nickel(II)-ion koordiniert und den paramagnetischen Zustand der quadratisch pyramidalen Koordination hervorruft (Abbildung 2.14).^[74]

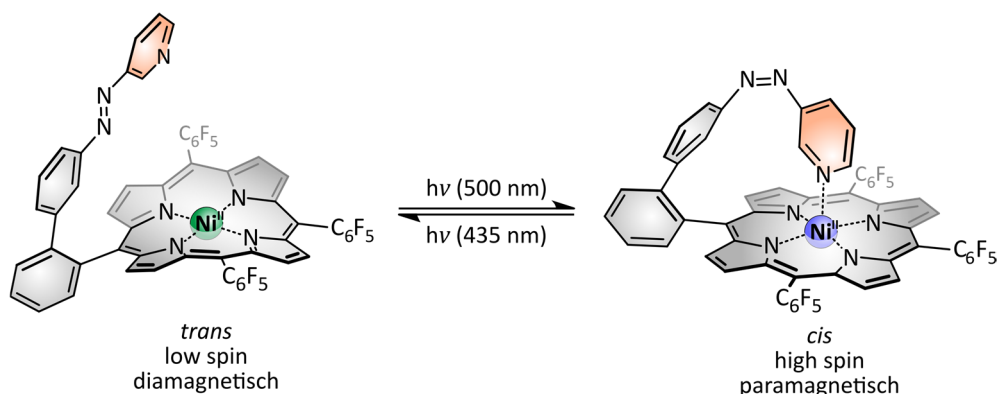


Abbildung 2.14. Lichtgetriebene koordinationsinduzierte Spinschaltung (LD-CISSS) an einem Azopyridin-funktionalisiertem Nickel(II)-Porphyrin, dem sog. Plattenspieler. Das Azopyridin kann reversibel zwischen dem *cis*- und *trans*-Isomer geschaltet werden. Da nur das *cis*-Isomer aufgrund seiner Geometrie zu binden vermag, führt die Photoisomerisierung zu einer reversiblen Koordination und somit zu einer Schaltung des Spinzustands.

Das diamagnetische *trans*-Isomer kann in DMSO durch Bestrahlung mit Licht einer Wellenlänge von 500 nm zu 75 % *cis*-Isomer geschaltet werden, in welchem zu 91 % das Azopyridin an das Nickel koordiniert und somit paramagnetisch ist. Dies entspricht einer magnetischen Schalteffizienz von 68 %. Das *cis*-Isomer wird durch die Koordination stabilisiert und zeigt eine hohe thermische Stabilität. Bei der Rückschaltung mit Licht einer Wellenlänge von 435 nm wird 97 % *trans*-Isomer erhalten. Damit war der Plattenspieler das erste magnetisch bistabile Molekül bei Raumtemperatur. Dieses zeigt auch nach 100 000 Schaltzyklen keine Ermüdungserscheinungen.^[75] Somit stellt der LD-CISSS-Effekt hinsichtlich Schalteffizienz und Reversibilität eine enorme Verbesserung zum LD-LISC-Effekt dar.

Um die Schalteffizienz durch eine stärkere intramolekulare Koordination des *cis*-Isomers zu erhöhen, wurden elektronendonierende Gruppen am Pyridin eingeführt. Diese wirken sich außerdem positiv auf die photophysikalischen Eigenschaften aus. Mit einem Methoxy-Substituenten in 4-Position wird in DMSO eine Schaltung zu 95 % *cis*-Isomer und 85 % Paramagnetismus erreicht. Die Rückschaltung verläuft quantitativ.^[75]

Die Verringerung der Elektronendichte des Porphyrins ist eine andere Möglichkeit, um den Anteil an koordinierendem *cis*-Isomer zu erhöhen. Hierzu wurde eine perfluorierte Phenylenverbrückung zwischen Porphyrin und Azopyridin verwendet. In Aceton wurde so der Anteil des paramagnetischen *cis*-Isomers um 15 % und die magnetische Schalteffizienz von 45 % auf 54 % gesteigert.^[76]

Um eine effiziente Schaltung auch im wässrigen Medium zu gewährleisten, muss der Ligand eine hohe Affinität zum Metall aufweisen. Bei Pyridinen führt die Einführung elektronendonierender Gruppen jedoch auch zur Erhöhung der Basizität, was eine vermehrte Protonierung zur Folge ha-

ben könnte, wodurch die Koordinationsfähigkeit verloren ginge. Daher wurden Plattenspieler hergestellt, die anstelle des Pyridins 1-Methylimidazol beinhalten, welches neben einer hohen Bindungsaffinität zu Nickel eine nur geringe Basizität besitzt. Da in diesen Systemen die Rückisomerisierung unvollständig verläuft, beträgt die bisher maximale Schalteffizienz 58 %.^[77,78]

Für eine Anwendung in wässrigem Medium ist es außerdem unabdingbar, dass der Komplex wasserlöslich ist. Dafür wurden am CISSS-Komplex die Fluoratome an den *para*-Positionen der Pentafluorphenylgruppen mit Glycerindendrimeren der zweiten Generation substituiert. Dadurch wurde nicht nur die Wasserlöslichkeit des Komplexes erreicht, sondern auch die Elektronendichte des Porphyrins soweit erhöht, dass der Komplex nicht durch Wassermoleküle koordiniert wird und seine quadratisch planare Geometrie erhalten bleibt. Der CISSS-Effekt wurde durch die Zugabe von Piperidin demonstriert.^[79]

Für eine medizinische Anwendung (vgl. Kapitel 3) ist es vorteilhaft, wenn die Schaltwellenlänge im biooptischen Fenster (650-950 nm) liegt, da in diesem Bereich durchblutetes Gewebe eine gewisse Eindringtiefe aufweist. Durch die Sättigung von ein bzw. zwei Doppelbindungen des Porphyrins wurden ein Nickel(II)-Chlorin und ein Nickel(II)-Isobakteriochlorin hergestellt. Diese CISSS-Komplexe zeigen im Gegensatz zum Stammsystem eine stärkere Koordination von axialen Liganden, wobei die Assoziationskonstanten mit Anzahl der gesättigten Doppelbindungen steigt. Beim Nickel(II)-Isobakteriochlorin ist das Absorptionsmaximum der Q-Bande bereits bathochrom in die Nähe des biooptischen Fensters zu 613 nm verschoben.^[80]

An mehreren der hier erwähnten Systeme wurde gezeigt, dass es möglich ist, mit ihnen den Kontrast in magnetresonanztomographischen (MRT) Messungen zu schalten. Dabei ist der diamagnetische Komplex MRT-inaktiv (Kontrast ausgeschaltet) und der paramagnetische Komplex MRT-aktiv (Kontrast angeschaltet).^[74,75,77,79]

Noch nicht abschließend geklärt ist jedoch das ungewöhnliche photophysikalische Schaltverhalten des Plattenspielers. Die *trans-cis*-Isomerisierung von Azobenzolen erfolgt normalerweise durch die Anregung des $\pi\text{-}\pi^*$ -Übergangs und die Rückisomerisierung durch die Anregung des $n\text{-}\pi^*$ -Übergangs. Die Schaltung des Plattenspielers mit Azopyridinen verläuft jedoch am effizientesten, wenn in die charakteristischen Absorptionsbanden des Porphyrins eingestrahlt wird; für die *trans-cis*-Isomerisierung erfolgt die Einstrahlung in die Q-Bande mit grünem Licht von 500 nm und für die Rückisomerisierung in die Soret-Bande mit blauem Licht von 435 nm. Der Mechanismus dieses Energietransfers vom Porphyrin auf das Azopyridin ist Gegenstand aktueller Forschung.^[81]

Insgesamt wurde durch die Entwicklung des Plattenspielers gezeigt, dass der LD-CISSS für die Spinschaltung in Lösung dem LD-LISC bisher in jeglicher Hinsicht überlegen ist. Bei Raumtemperatur

und in Lösung werden in verschiedenen Lösungsmitteln hohe Schalteffizienzen bei großer Ermüdungsresistenz erzielt.

2.3.4 Lichtgetriebene Spinschaltung an Cobaltkomplexen durch Valenztautomerie

Die Valenztautomerie (VT) an Übergangsmetallkomplexen ist ein reversibler intramolekularer Elektronentransfer, welcher zwei unterschiedliche elektronische Zustände, sog. Redoxisomere, zugänglich macht. Dieses Phänomen wird durch die Kombination geeigneter, jeweils redoxaktiver Metallionen und Liganden hervorgerufen und eine Schaltung kann durch Temperatur- oder Druckänderung, das Anlegen eines magnetischen Felds oder Bestrahlung erfolgen.^[82]

In Cobalt-Dihydroxybenzol-Komplexen wird die Valenztautomerie durch einen Spinübergang begleitet. Der Ligand diox kann in seiner vollständig reduzierten, diamagnetischen Form, dem dianionischen Catechol (cat) oder als radikalisches, monoanionisches Benzosemichinon (sq) vorliegen. Somit tritt ein thermisches Gleichgewicht zwischen Cobalt(III)-Catechol und Cobalt(II)-Semichinon auf (Abbildung 2.15). Cobalt(III) befindet sich im low spin-Zustand ($S = 0$) und Cobalt(II) im high spin-Zustand ($S = 3/2$), welches schwach mit dem ungepaarten Elektron des Semichinons ($S = 1/2$) koppelt.^[83]

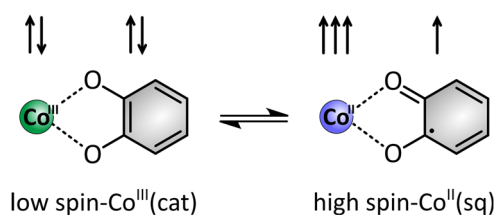


Abbildung 2.15. Prinzip der Valenztautomerie. Es besteht ein Redox-Gleichgewicht zwischen dem Cobalt(III)-Catechol-Komplex im low spin-Zustand und dem Cobalt(II)-Semichinon-Komplex im high spin-Zustand.

Üblicherweise enthalten Komplexe dieser Art zwei 3,5-Di-*tert*-butyl-funktionalisierte *ortho*-Dihydroxybenzole (tbdiol) sowie einen bidentaten N-Donorliganden wie Phenanthrolin. Durch den Einsatz eines Photoschalters sollten zwei Komplexisomere mit unterschiedlichen Spinübergangstemperaturen zugänglich gemacht werden, um ähnlich wie bei LD-LISC-Systemen im Bereich zwischen den Spinübergängen den Spinzustand schalten zu können (vgl. Kapitel 2.3.2). Hierzu wurde zunächst ein Spirooxazin-funktionalisiertes Phenanthrolin (Spiro[Indolin-Phenanthrolinoxazin], ipso) im Komplex $[\text{Co}(\text{tbdiol})_2(\text{ipso})]$ verwendet, dessen Photoisomerisierung jedoch kaum nachweisbar war (Abbildung 2.16, links).^[84]

Am ähnlichen Komplex $[\text{Co}(\text{tbdiol})_2(\text{apso})]$ (apso = [(Spiro[Azahomoadamantyl-phenanthrolinoxazin])]) wurde schließlich gezeigt, dass in Lösung sowie in dünnen Filmen die Valenztautomerie durch

den lichtinduzierten Ringschluss des Liganden erfolgt (Abbildung 2.16, Mitte). Dieser Photoisomerization-Induced Spin-Charge Excited State (PISCES) ist zwar nicht thermisch stabil, hat jedoch im Vergleich zum angeregten Zustand der Stammverbindung ohne photoschaltbaren Liganden eine deutlich verlängerte Lebenszeit von bis zu zehn Sekunden bei 300 K und kann als verbesserter LIESST-Effekt angesehen werden (vgl. Kapitel 2.3.1). Neben der thermischen Relaxation wurde die Rückreaktion auch durch UV-Licht induziert.^[85]

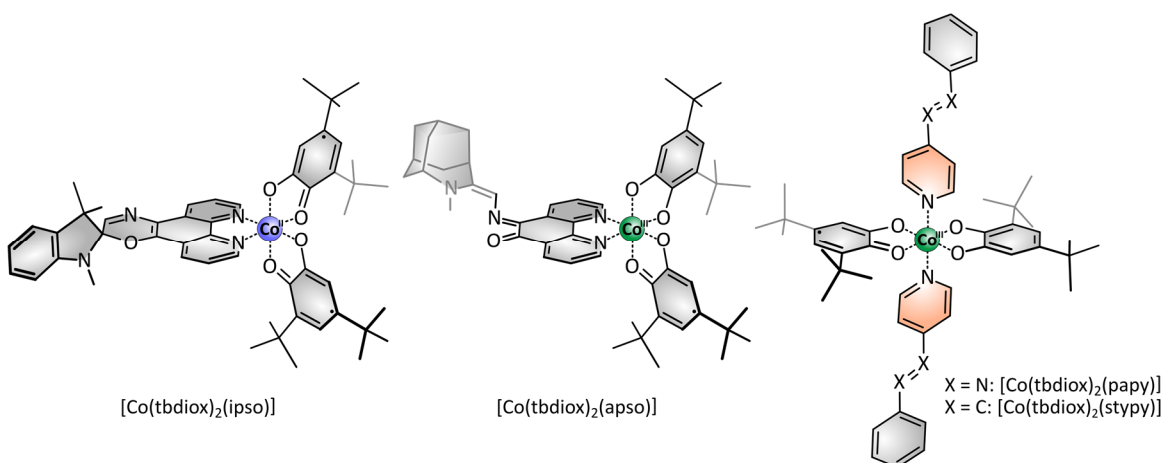


Abbildung 2.16. Erste Versuche zur lichtinduzierten Valenztautomerie mittels photoschaltbarer Liganden an Cobalt-bis(dihydroxybenzol)-Komplexen. Die Photoisomerisierung des Spirooxazin-funktionalisierten Liganden ipso im Komplex $[\text{Co}(\text{tbdiox})_2(\text{ipso})]$ (links) war nicht möglich. Durch die Verwendung des ähnlichen Liganden apso im Komplex $[\text{Co}(\text{tbdiox})_2(\text{apso})]$ (Mitte) wurde ein angeregter Spinzustand mit hoher Lebenszeit durch die Photoschaltung erhalten (PISCES). Die Valenztautomerie am Komplex $[\text{Co}(\text{tbdiox})_2(\text{papy})]$ (rechts) wurde durch Variation der papy-Konzentration erzielt (CIVT). Die Photoisomerisierung des styppy-Liganden in $[\text{Co}(\text{tbdiox})_2(\text{styppy})]$ führte zur Valenztautomerie durch De-koordination (LD-LIVT).

Alternativ wurde 4-Phenylazopyridin (papy) als photoschaltbarer Ligand in dem *trans*-konfigurierten Komplex $[\text{Co}(\text{tbdiox})_2(\text{papy})_2]$ verwendet (Abbildung 2.16, rechts). Der Komplex zeichnet sich durch eine hohe Spinübergangstemperatur von 396 K aus und liegt somit bei Raumtemperatur vollständig als Cobalt(III) im low spin-Zustand vor. Da dieser Komplex in Lösung durch Dissoziation eines Azopyridins im Gleichgewicht mit seiner quadratisch pyramidalen Form vorliegt, in welcher wegen der geringeren Ligandenfeldaufspaltung der Cobalt(II)-high spin-Zustand stabilisiert ist, kann durch Variation der papy-Konzentration ein Spinübergang hervorgerufen werden, was als Coordination-Induced Valence Tautomerism (CIVT) bezeichnet wurde und dem CISSS-Effekt ähnelt (vgl. Kapitel 2.3.3).^[86]

Aufgrund der geringen thermischen Stabilität des *cis*-papys war eine Untersuchung der Photoschaltbarkeit des Prozesses nicht möglich. Daher wurde das analoge Styrylpyridin (styppy) verwendet, dessen *cis*-Isomer eine hohe thermische Halbwertszeit aufweist. Durch die Isomerisierung zum *cis*-Isomer kann der Cobalt(II)-high spin-Anteil um 28 % erhöht werden. Die Rückschaltung ist prinzipiell auch, jedoch nur in geringem Maße möglich. Der Schaltmechanismus beruht hier nicht

wie geplant auf der Änderung der Ligandenfeldstärke des Styrylpyridins, sondern ebenfalls auf der Verschiebung des Gleichgewichts zum pentakoordinierten Komplexes, da das *cis*-Isomer eine geringere Assoziationskonstante besitzt. Dieses Phänomen wurde als Ligand-Driven Light-Induced Valence Tautomerism (LD-LIVT) bezeichnet und ähnelt dem LD-CISSS-Effekt mit PDLs (vgl. Kapitel 2.3.3).^[87]

Lichtinduzierte Valenztautomeriephänomene auf Basis photoschaltbarer Liganden sind bisher noch eine Seltenheit in der Literatur. Zwar fällt im Gegensatz zu Nickel(II) die Änderung des magnetischen Moments deutlich größer als $\Delta S = 1$ aus, wird jedoch durch das Auftreten von ferro- oder antiferromagnetischen Kopplungen verkompliziert. Aufgrund ihrer Oxidationsempfindlichkeit müssen diese Komplexe streng unter inerten Bedingungen gehandhabt werden. Vor allem bezüglich der Schalteffizienz und der thermischen Stabilität des angeregten Zustands sind die VT-Komplexe den bekannten LD-CISSS-Systemen unterlegen.

3 Motivation und Zielsetzung

Die Kernspintomographie (Magnetresonanztomographie, MRT) ist neben der Computertomographie (CT) das wichtigste bildgebende Verfahren in der medizinischen Diagnostik. Beide Methoden sind nichtinvasiv und liefern dreidimensionale Bilder. Ein großer Vorteil der MRT ist, dass im Gegensatz zur CT keine schädigende Röntgenstrahlung verwendet wird. Sie ist für die Untersuchung von weichem Gewebe und vor allem für die Detektion von Tumoren oder Entzündungen geeignet. Dabei ist häufig die Verwendung eines Kontrastmittels unerlässlich.^[88]

Bei der MRT werden in einem starken Magnetfeld Kerne mit einem Spin von ungleich null mit Radiowellen angeregt. Im Gegensatz zur methodisch eng verwandten NMR-Spektroskopie, bei der mithilfe der Larmorfrequenzen dieser Kerne Molekülstrukturen aufgeklärt werden, dienen bei der MRT speziell die Relaxationszeiten der angeregten Wasserprotonen zur Erstellung der tomographischen Bilder.^[89] Die Relaxationszeiten unterscheiden sich je nach Umgebung, was zu Kontrastunterschieden zwischen verschiedenen Geweben führt.^[90] Da die Relaxationszeiten durch das hohe magnetische Moment ungepaarter Elektronen stark verkürzt werden, woraus eine Kontrastverstärkung resultiert, werden paramagnetische Substanzen als Kontrastmittel verwendet, um die Aussagekraft des MRT-Bildes zu erhöhen.^[91] So heben sich in der Angiographie beispielsweise Blutgefäße vom umliegenden Gewebe ab, da sich überwiegend dort das Kontrastmittel verteilt.^[92]

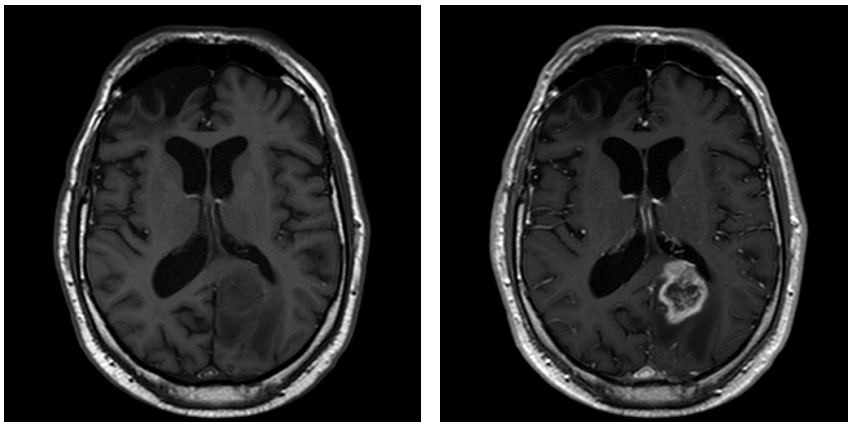


Abbildung 3.1. MRT-Schnittbilder eines menschlichen Gehirns mit Glioblastom vor (links) und nach Zugabe eines Kontrastmittels (rechts). Das Bildmaterial wurde freundlicherweise von Monika Huhndorf der Klinik für Radiologie und Neuroradiologie des Universitätsklinikums Schleswig-Holstein zur Verfügung gestellt.

Am häufigsten werden Gadolinium(III)-Verbindungen als Kontrastmittel eingesetzt. Durch seine sieben ungepaarten Elektronen weist das Metallion einen sehr hohen Gesamtspin von $S = 7/2$ auf, so dass selbst bei geringen Konzentrationen des Kontrastmittels die Relaxationszeiten erheblich

beeinflusst werden. Da freies Gadolinium(III) sehr toxisch wirkt, werden stark chelatisierende hepta- oder octadentate Liganden verwendet, um die Freisetzung des Metallions zu vermeiden.^[93]

Neben der einfachen Darstellung anatomischer Details werden speziellere Anwendungen durch den Einsatz funktioneller Kontrastmittel ermöglicht. Diese auch als intelligent oder responsiv bezeichneten Kontrastmittel variieren den Kontrast durch die Reaktion auf physiologische Parameter wie den pH-Wert, die Temperatur oder biochemische Marker. Hiermit könnten Krankheitsherde deutlich spezifischer sichtbar gemacht oder auch die Kartierung biochemischer Prozesse ermöglicht werden.^[94] Bisher sind jedoch noch keine synthetischen intelligenten Kontrastmittel für die klinische Anwendung zugelassen.

Ein Beispiel für ein natürliches und routinemäßig verwendetes funktionelles Kontrastmittel ist der Blutbestandteil Hämoglobin. Desoxyhämoglobin ist paramagnetisch und somit als Kontrastmittel aktiv. In seiner oxygenierten Form ist es diamagnetisch und somit als Kontrastmittel inaktiv (vgl. Kapitel 2.3.3). Auf diese Weise wird im BOLD-Verfahren (blood oxygen level dependent) Hirnaktivität sichtbar gemacht, da in aktiven Regionen die Oxyhämoglobinkonzentration aufgrund von Überkompensation des Sauerstoffverbrauchs steigt und folglich die Konzentration des MRT-inaktiven Kontrastmittels Desoxyhämoglobin sinkt.^[95]

Erstrebenswert ist ein intelligentes Kontrastmittel, dessen gezielte Aktivierung bzw. Desaktivierung zum Beispiel über lichtinduzierte Spinschaltung möglich ist. Solch ein Kontrastmittel könnte in der interventionellen Radiologie Anwendung finden, wo beispielsweise in minimalinvasiven, katheterbasierten Operationen bei der Behandlung von Aneurismen der Fortschritt des Eingriffs und der Blutfluss regelmäßig durch bildgebende Verfahren kontrolliert wird.^[96] Hierfür muss bei jeder Messung erneut Kontrastmittel injiziert werden, wobei aufgrund seiner Akkumulation der Kontrast sukzessiv schwächer wird und die damit verbundenen gesundheitlichen Risiken steigen. Mit photoresponsiven Spinschaltern wäre nur eine einmalige Gabe des Kontrastmittels nötig, welches dann je nach Bedarf an- und ausgeschaltet werden könnte. Die Verwendung von Licht als Stimulus für einen Schaltprozess birgt die Vorteile, dass er nichtinvasiv und rückstandlos ist sowie eine hohe Zeit- und Ortsauflösung erreicht werden kann.

Ein weiterer Vorzug solcher photoschaltbaren Kontrastmittel ist, dass sie eine elegante Lösung für ein Problem bieten, das bei künstlichen funktionellen Kontrastmitteln auftritt. Der Kontrast ist nicht nur vom untersuchten physiologischen Parameter, sondern auch von der lokalen Konzentration des Kontrastmittels abhängig, welche jedoch nicht bekannt ist. Mit einer photoschaltbaren Verbindung ist die separate Bestimmung der Konzentration überflüssig, da die thermische Relaxation des Chromophors nach einer Kinetik erster Ordnung konzentrationsunabhängig ist und somit direkt Rückschluss auf den interessierenden Parameter gezogen werden kann.^[97]

Die ligandgetriebene, koordinationsinduzierte Spinschaltung (Light-Driven Coordination-Induced Spin State Switching, LD-CISSS) ist ein noch relativ neues Prinzip des lichtinduzierten Übergangs zwischen zwei magnetischen Zuständen. Hierbei wird durch Photoisomerisierung eines Liganden die Bindung an einen Komplex ermöglicht, woraus ein Spinübergang resultiert. Die Entwicklung des ersten LD-CISSS-Systems, dem Nickelporphyrin-basierten Plattenspieler (vgl. Kapitel 2.3.3), war ein Durchbruch auf dem Gebiet der Spinschaltung, da vorher eine magnetische Bistabilität ausschließlich als Festkörpereigenschaft angesehen wurde und auch eine Schaltung zwischen diesen Zuständen bei Raumtemperatur nicht möglich war.^[74]

Da die Beeinflussung des Kontrasts durch die Spinschaltung des Plattenspielers bereits demonstriert wurde, gelten LD-CISSS-Komplexe als geeignete Kandidaten für responsive MRT-Kontrastmittel.^[75,77,79,97-99] Außerdem ist die Anwendung als schaltbares Spinlabel für NMR-Spektroskopie denkbar.^[100,101] Darüber hinaus kann die mit der Spinschaltung einhergehende Veränderung der magnetischen Suszeptibilität einer homogenen Lösung für die lichtkontrollierte magnetische Levitation, also ein gezieltes Auf- und Abbewegen, von Objekten verwendet werden.^[102,103]

Zwar sind bereits viele Anstrengungen unternommen worden die Eigenschaften des Plattenspielers zu optimieren,^[75-78] jedoch ist bislang noch kein weiteres System hergestellt worden, das einen LD-CISSS ausführen kann. Ein Nachteil der Plattenspielmoleküle ist, dass in Porphyrinsynthesen üblicherweise nur geringe Ausbeuten erzielt werden. Außerdem besitzen Nickelporphyrine viele angeregte Zustände, wodurch die Aufklärung des Schaltmechanismus erschwert wird. Aus diesen Gründen war das Ziel dieser Arbeit die Entwicklung eines LD-CISSS Komplexes mit nicht-Porphyrin-basierten Liganden.

Obwohl bei Eisen(II) mit $\Delta S = 2$ eine größere Änderung des Gesamtspins auftritt und es eine höhere Biokompatibilität aufweist, wurde Nickel(II) als Zentralion für den neuen spinschaltbaren Komplex gewählt. Zum einen ist Nickel(II) im Gegensatz zu Eisen(II) an Luft oxidationsstabil. Zum anderen sind quantenchemische Rechnungen einfacher durchzuführen, da die Konvergenz der Wellenfunktion zum elektronischen Grundzustand verlässlicher verläuft. Des Weiteren tritt bei Eisen(II) eine Spinschaltung erst ein, wenn ein sechster Ligand zu einer quadratisch pyramidalen Koordinationssphäre hinzugefügt wird. Hingegen findet der Spinwechsel bei Nickel(II) bereits bei der Änderung des Ligandenfelds von quadratisch planar zu quadratisch pyramidal statt, so dass für das Grundgerüst lediglich ein tetradentater Ligand benötigt wird, was das Ligandendesign und die -synthese vereinfacht.

Um in nicht-koordinierenden, unpolaren Lösungsmitteln eine gute Löslichkeit erreichen und von dem Einfluss eines Gegenions unabhängig zu sein, sollte ein solcher tetradentater Ligand für einen

quadratisch planaren Komplex zweifach negativ geladen sein, so dass mit Nickel(II) einen neutralen Komplex gebildet wird. Vorzugsweise wirkt der Ligand außerdem elektronenziehend, da durch eine verringerte Elektronendichte am Zentralion die Bindung eines zusätzlichen Liganden verstärkt wird.^[70] Weiterhin sollte der Ligand leicht funktionalisierbar sein, um später eine photoschaltbare Einheit kovalent anknüpfen zu können.

Dipyridylmethane sind vielversprechende Kandidaten für solch ein Ligandensystem, da sie die hier genannten Bedingungen erfüllen. Durch die Funktionalisierbarkeit mit verschiedenen deprotonierbaren Substituenten stellen sie elektronisch präzise einstellbare tetradentate Liganden dar (Abbildung 3.2).

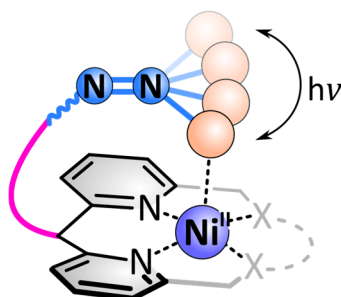


Abbildung 3.2. Allgemeine Zielstruktur eines Nickel(II)-Dipyridylmethan-LD-CISSS-Komplexes, für dessen Realisierung die Ermittlung geeigneter anionischer, koordinierender Substituenten (grau) und eines kovalent verknüpften photoschaltbaren Liganden notwendig ist.

Bei der Entwicklung eines LD-CISSS-Komplexes ist eine systematische Vorgehensweise von höchster Bedeutung. Die elektronischen Eigenschaften von Komplex und Ligand sowie deren Geometrie müssen genau aufeinander abgestimmt werden, um die Funktionsfähigkeit des Systems zu gewährleisten.

Im ersten Schritt findet das computergestützte Design eines Komplexes, der noch keinen schaltbaren Liganden enthält, statt. Hierbei ist die Enthalpie der Bindung eines axialen Liganden an den Komplex der entscheidende Parameter zur Auswahl eines geeigneten Substituenten für den Dipyridylmethanliganden. Nach der Synthese des ausgewählten Komplexes erfolgen Bindungsstudien durch Zugabe eines Liganden, um den Komplex auf den CISSS-Effekt zu untersuchen und zu bestimmen, ob die elektronischen Voraussetzungen für einen Spinwechsel durch Koordination eines axialen Liganden gegeben sind. Dabei werden die Bindungskonstanten sowie die durch temperaturabhängige Messungen ermittelten Bindungsenthalpien und -entropien zur Beurteilung herangezogen.

Im Anschluss wird für den funktionierenden CISSS-Komplex ein geeigneter, kovalent verknüpfter Azo-Photoschalter über DFT-Rechnungen ermittelt. Dabei darf nur eins seiner Isomere zur intramolekularen Koordination befähigt sein, um eine magnetische Schaltung zu ermöglichen. Da

bei Koordination die Entropie abnimmt, muss für eine exergone Reaktion die Bindungsenthalpie der Entropie ausreichend stark entgegenwirken. Ein aus den Rechnungen als vielversprechend hervorgehender Photoschalter soll synthetisiert, mit dem CISSS-Komplex zum LD-CISSS-Komplex verknüpft und die Spinschaltung untersucht werden.

Zu guter Letzt wird die Möglichkeit berücksichtigt, mithilfe von photodissoziierbaren Liganden eine Schaltung hervorzurufen, und außerdem werden alternative Ligandensysteme in Betracht gezogen.

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 DFT-gestütztes Design Dipyridylmethan-basierter CISSS-Komplexe

Der erste Schritt bei der Entwicklung eines LD-CISSS-Systems ist die Konzeption eines CISSS-Komplexes, welche zur Optimierung der elektronischen Eigenschaften des Systems dient.

Für die Basis des Liganden wurde ein Dipyridylmethan gewählt, welches durch die Funktionalisierung der freien α -Positionen mit zwei deprotonierbaren Substituenten einen tetradentaten, dianionischen Liganden darstellt, der mit Nickel(II) neutrale, quadratisch planare Komplexe bilden kann (Abbildung 4.1).^[104,105] Am verbrückenden Alkylkohlenstoffatom besitzt der Ligand aus synthetischen Gründen eine Hydroxyfunktion, welche im CISSS-Komplex zunächst durch eine Methylgruppe geschützt sein würde. Auch das zentrale Kohlenstoffatom ist methyloxyfunktionalisiert, da der tertiäre Alkohol im Gegensatz zu einem sekundären auf diese Weise während der Syntheseroute stabil gegenüber Oxidation ist und keine saure, doppelt heterobenzyliche Position vorliegt, die möglicherweise aufgrund ihrer Reaktivität Probleme bereiten könnte. Beide Positionen eröffnen die Möglichkeit für die spätere Anbindung des photoschaltbaren Liganden.^[106]

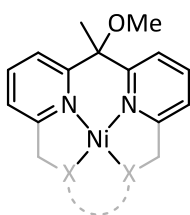


Abbildung 4.1. Allgemeine Struktur eines Nickel(II)-Dipyridylmethan-CISSS-Komplexes, für den verschiedene anionische, koordinierende Substituenten (grau) evaluiert wurden.

Um die Funktionsfähigkeit eines LD-CISSS-Komplexes zu gewährleisten, ist es unerlässlich, dass axiale Liganden effizient an den CISSS-Komplex binden. Die Optimierung der elektronischen Eigenschaften des Komplexes erfolgte dabei zunächst durch die Evaluation geeigneter, koordinationsfähiger Substituenten der Pyridinringe des Dipyridylmethans in dichtefunktionaltheoretischen (DFT-)Studien. Wie für Porphyrin-basierte CISSS-Komplexe bereits gezeigt wurde, verbessern dabei elektronenziehende Substituenten am Ligandengrundgerüst die Bindungsenthalpie zwischen dem Metallzentrum und dem axialen Liganden.^[70,81] Für das Dipyridylmethan wurden Substituenten gewählt, die aus synthetischen Gesichtspunkten sinnvoll erschienen. Als axialer Ligand wurde ein Pyridinmolekül verwendet, da dieses auch in der experimentellen Evaluation eingesetzt werden würde und um den späteren Photoschalter, der höchstwahrscheinlich ein Azopyridin sein würde, angemessen zu imitieren.

Alle DFT-Rechnungen dieser Arbeit wurden mit Gaussian 09, Revision D.01 durchgeführt.^[107] Für die Geometrieoptimierungen wurden das GGA-Funktional PBE^[108,109] und der Basissatz def2-SVP^[110,111] verwendet. Dass dieses Niveau für die Geometrieoptimierung ausreichend ist, zeigt der Vergleich berechneter Strukturen mit Einkristallmolekülstrukturen (s. Kapitel 0). Frequenzrechnungen wurden auf demselben Niveau ausgeführt, um zu bestätigen, dass ein energetisches Minimum erreicht wurde, und um thermodynamische Daten zu erhalten. Single Point Energien (E_{elec}) wurden für die optimierte Geometrie unter Verwendung des Hybridfunktionals B3LYP^[112] und des Basissatzes def2-TZVP^[110,111] bestimmt. Diese Methoden wurden gewählt, da sie die besten Ergebnisse bei der Vorhersage experimenteller Daten für Porphyrin-basierte CISSS-Systeme geliefert hatten.^[81]

Da bei der Koordination eines axialen Liganden an einen quadratisch planaren Nickel(II)-Komplex der Spinübergang von low spin zu high spin stattfindet, wurde diese Reaktion untersucht. Die Bindungsenthalpie von Pyridin an die Nickelkomplexe ($\Delta H_{\text{Ni-Py}}$) gibt Auskunft darüber, ob die Koordination aus rein energetischen Gesichtspunkten erfolgen kann. Dazu wurden die Enthalpien (H) aus der elektronischen Energie (E_{elec}) durch Addition der Nullpunktenergie und der thermischen Korrektur (zusammen H_{corr} , in Gaussian *thermal correction to enthalpy*) ermittelt.

$$H = E_{\text{elec}} + H_{\text{corr}} \quad (1)$$

Um die Bindungsenthalpie $\Delta H_{\text{Ni-Py}}$ zu bestimmen wurde die Differenz der Enthalpie des fünffach koordinierten Komplexes im Triplettzustand (H_{NiPy}) und der Summe der Enthalpien des vierfach koordinierten Komplexes im Singulettzustand (H_{Ni}) und des nichtgebundenen Pyridins (H_{Py}) berechnet.

$$\Delta H_{\text{Ni-Py}} = H_{\text{NiPy}} - (H_{\text{Ni}} + H_{\text{Py}}) \quad (2)$$

Bei einer negativen Bindungsenthalpie $\Delta H_{\text{Ni-Py}}$ handelt es sich um eine exotherme Reaktion und die Bindung von Pyridin ist begünstigt (Tabelle 8.1).

Da die zwei Seiten des quadratisch planaren Komplexes diastereotop sind, existieren zwei Möglichkeiten für die Koordination eines Pyridinliganden. Den Rechnungen zufolge ist die Koordination auf der Seite der Methylgruppe um 0.2 bis 2.6 kcal·mol⁻¹ für die relevanten Komplexe mit negativen Bindungsenthalpien begünstigt (Tabelle 8.2). Nichtsdestotrotz wurde für die Klassifikation der anionischen Substituenten das Isomer, bei dem das Pyridin von der Methoxyseite bindet, verwendet, da in LD-CISSS-Komplexen das Azopyridin ebenfalls von dieser Seite koordinieren würde (vgl. Kapitel 4.5).

Als Substituenten des Dipyridylmethans wurden verschiedene Amide,^[105,113] fünfgliedrige stickstoffhaltige Heteroaromaten (Azole)^[114,115] und Carboxylgruppen^[104] gewählt sowie anstelle von Pyridinen Chinolinole^[116,117] verwendet. Generell nimmt innerhalb der verschiedenen Klassen die

Affinität zu Pyridin mit der Einführung elektronenziehender Gruppen zu (Abbildung 4.2, Tabelle 8.1). Alle Diamide (C_2 -verbrückt, rot; C_3 -verbrückt, orange; offenkettig, gelb) weisen eine positive Bindungsenthalpie ΔH_{Ni-Py} bezüglich Pyridin auf, womit hier die Koordination des fünften Liganden energetisch ungünstig ist. Das Chinolinol (lila) zeigt bereits eine negative Bindungsenthalpie, jedoch ist die Carbonsäure (pink) diesbezüglich noch besser. Die Bindungsenthalpien von Azolen (grün) liegen ebenfalls überwiegend in einem geeigneten Bereich und verbessern sich mit zunehmender Anzahl an Stickstoffatomen und der Einführung elektronenziehender Trifluormethylgruppen.

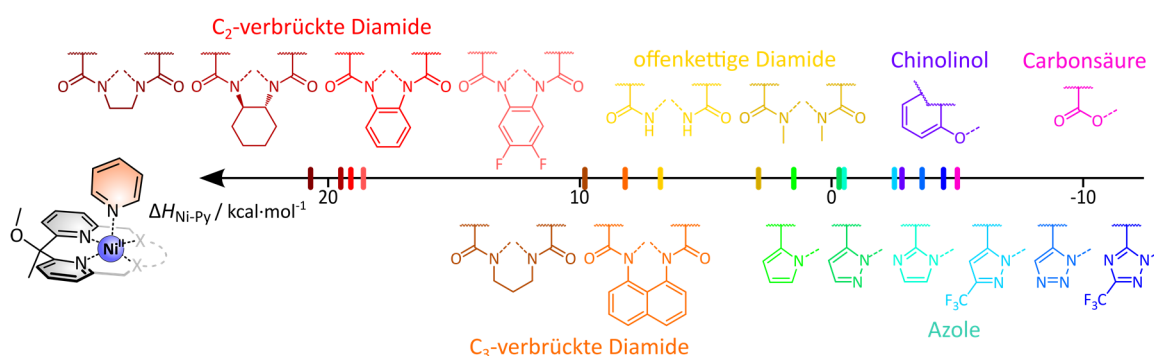


Abbildung 4.2. Berechnete Bindungsenthalpien ΔH_{Ni-Py} von Pyridin an Nickel(II)-Dipyridylmethan-Komplexe mit verschiedenen anionischen Substituenten (B3LYP/def2-TZVP//PBE/def2-SVP).

In der Literatur werden diese Prognosen bestätigt. Ein Nickel(II)-Dipyridylmethandicarboxylat-Komplex mit Ethyl- statt Methylfunktionalisierung am verbrückenden Kohlenstoffatom wurde als blauer, oktaedrischer Diaquakomplex isoliert, aus welchem beim Trocknen im Vakuum der gelbe, quadratisch planare Komplex erhalten wurde. Gleichmaßen wies ein UV/vis-Absorptionsspektrum des Komplexes in Ethanol durch $d \rightarrow d$ -Absorptionsbanden bei 740 nm ($\epsilon = 20 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) und 812 nm ($\epsilon = 24 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) auf das Vorliegen des oktaedrischen Komplexes hin. Im nicht-kordinierenden Lösungsmittel Chloroform ging der Komplex in seine quadratisch planare Geometrie über. Das Absorptionsspektrum zeigt hier eine Bande bei 460 nm, wo entsprechende $d \rightarrow d$ -Übergänge vermutlich durch eine intensivere Charge-Transfer-Bande überdeckt sind.^[104] Im Gegensatz dazu wurden mit einem Propylen- und verschiedenen C_2 -verbrückten makrocyclischen Diamiden mit Ethyl- statt Methylfunktionalisierung am verbrückenden Kohlenstoffatom bei der Komplexsynthese in Ethanol direkt der gelbe, quadratisch planare Nickel(II)-Komplex erhalten. Auch hier verdeckt im UV/vis-Spektrum vermutlich eine Charge-Transfer-Bande bei 412 nm ($\epsilon \approx 2500 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) einen schwächeren $d \rightarrow d$ -Übergang. Wenn das stärker koordinierende DMSO als Lösungsmittel verwendet oder Pyridin als Ligand zugegeben wurde, wurden nur geringe Verschiebungen der Absorptionsbanden beobachtet, was darauf hinweist, dass der oktaedrische Komplex nicht gebildet wurde.^[105,113]

Schließlich wurden Carboxylgruppen (pink) als Substituenten für das Dipyridylmethanrückgrat gewählt, da die entsprechenden Komplexe die höchste prognostizierte Affinität zu Pyridin aufweisen und ihre Synthese weniger Stufen umfasst als die der ähnlich guten Azole (dunkel- bis mittelblau, Abbildung 4.2). Die Bindungsenthalpie ist mit $-5.0 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ nur wenig geringer als der Wert des dem Plattenspieler zugrundeliegenden CISSS-Komplexes Nickel(II)-Tetrakis(pentafluorphenyl)porphyrin von $-6.1 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ (Tabelle 8.3). Dies ist ein weiterer Hinweis darauf, dass der gewünschte Komplex von elektronischen Gesichtspunkten her ein gut funktionierender CISSS-Komplex ist.

Um zu zeigen, dass der Spinübergang wie angenommen bei der Koordination des fünften Liganden an den quadratisch planaren Nickel(II)-Dipyridylmethandicarboxylat-Komplex **1a** stattfindet, wurden die Singulett- und Triplettzustände der auftretenden Komplexe strukturell und energetisch verglichen. Dafür wurden vollständig relaxierte Strukturen für die verschiedenen Spezies in beiden Spinzuständen ermittelt (Abbildung 4.3). Die Abstände zwischen dem Nickelion und dem Pyridinstickstoffatom in den Singulettzuständen sind zu groß für echte koordinative Bindungen. Das Pyridin interagiert nur schwach mit dem Nickelion.

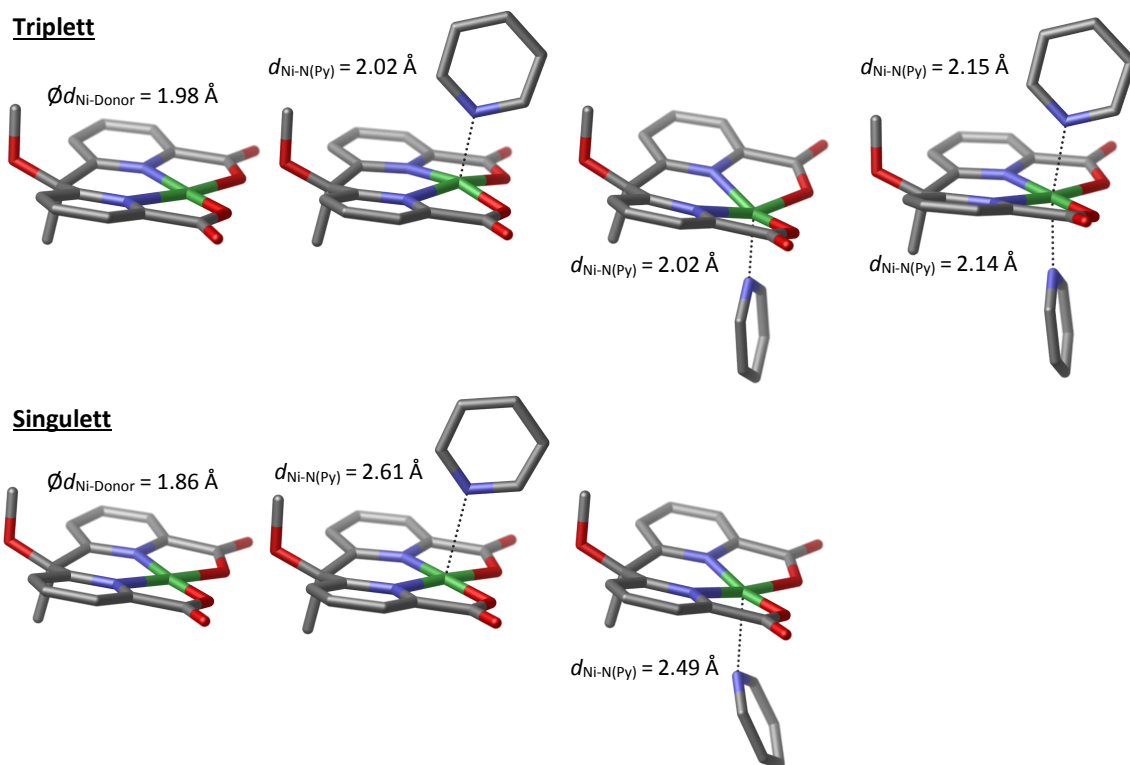


Abbildung 4.3. Optimierte Strukturen für Komplex **1a** in seiner quadratisch planaren, quadratisch pyramidalen und oktaedrischen Form mit ausgewählten Bindungslängen (PBE/def2-SVP). Triplettzustände sind oben und Singulettzustände unten abgebildet. Das Vorliegen des oktaedrischen Komplexes im Singulettzustand ist nicht sinnvoll, da die Geometrieoptimierung nicht konvergierte und daher keine Struktur erhalten wurde.

Die Bindungsenthalpien demonstrieren, dass bei der quadratisch planaren Koordinationsgeometrie der Singulettzustand und bei der Koordination von Pyridin der Triplettzustand energetisch günstiger ist (Abbildung 4.4, Tabelle 8.4). Dies spiegelt wider, dass der Spinübergang bei der Bildung eines quadratisch pyramidalen Komplexes stattfindet. Die Bindungsenthalpien von Pyridin in den zwei unterschiedlichen quadratisch pyramidalen Komplexen betragen in der Summe $\Sigma\Delta H_{\text{Ni-Py}} = -10.8 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$. Da die Bindungsenthalpie von zwei Pyridinen im oktaedrischen Komplex $\Delta H_{\text{Ni-2Py}} = -13.0 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ beträgt, ist die Koordination des zweiten Pyridinliganden durch einen kooperativen Effekt um $2.2 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ begünstigt.

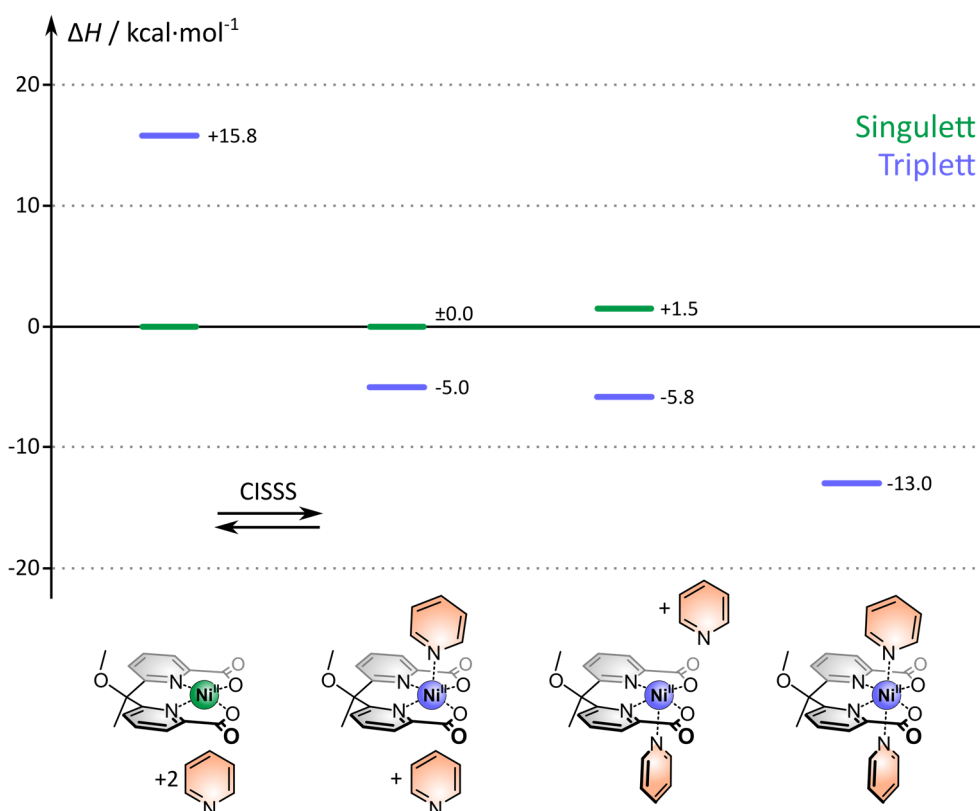


Abbildung 4.4. Berechnete Enthalpien verschiedener Pyridinaddukte an den Nickelkomplex **1a** relativ zu dem quadratisch planaren Komplex im Singulettzustand und zwei freien Pyridinmolekülen. Der Spinübergang findet bei der Koordination des ersten Pyridins statt (B3LYP/def2-TZVP//PBE/def2-SVP).

Da sich im experimentellen Verlauf herausstellte, dass der Komplex **1a** keine ausreichende Löslichkeit in nicht-kordinierenden Lösungsmitteln zeigte (s. Seite 44), war es notwendig die Löslichkeit zu erhöhen. Die Hydroxylgruppe bietet sich für die Einführung unpolarer Gruppen an, da ihre Funktionalisierung spät im Syntheseweg erfolgt. Verschiedenen Benzylgruppen wurde hierfür ausgewählt. Ebenfalls möglich ist die Verwendung einer Octyl- statt einer Methylgruppe am zentralen Kohlenstoffatom, welche jedoch bereits im ersten Syntheseschritt eingeführt werden müsste.

Laut den Rechnungen ist der Einfluss der Substitution auf die Bindungsenthalpien vernachlässigbar (Abbildung 4.5, Tabelle 8.5).

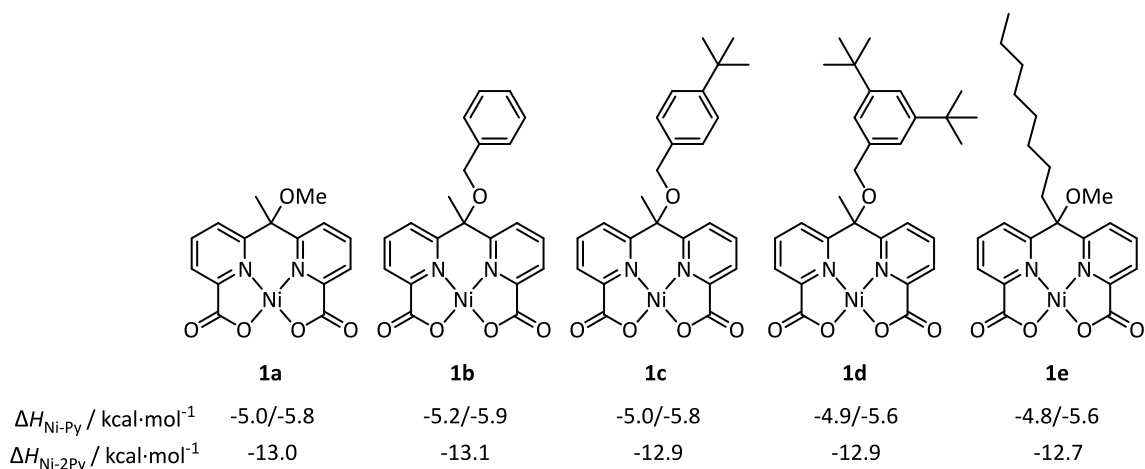


Abbildung 4.5. Nickel(II)-Dipyridylmethan-Komplexe mit verschiedenen substituierten Hydroxylgruppen **1a-d** bzw. Octylfunktionalisierung **1e** und Bindungsenthalpien von einem ($\Delta H_{\text{Ni-Py}}$) sowie zwei Pyridinliganden ($\Delta H_{\text{Ni-2Py}}$) (B3LYP/def2-TZVP//PBE/def2-SVP).

4.2 Synthese des Dipyridylmethan-basierten CISSS-Komplexes

Zur Herstellung des Liganden für den durch DFT-Rechnungen ausgewählten CISSS-Komplex **1a** bot sich grundsätzlich eine literaturbekannte Syntheseroute für ein Dipyridylmethan mit anderer Alkylkette an. Jedoch treten in dieser Sequenz Schritte mit exorbitant hohen Reaktionszeiten auf (s. u.), weshalb andere Wege zur Herstellung des Zielmoleküls erforscht wurden.^[104,106,118,119]

Schlüsselschritte in der Reaktionsfolge sind die Verknüpfung der Pyridinringe über ein zentrales Kohlenstoffatom sowie die Einführung der Carboxylgruppen (Abbildung 4.6). Letztere C₁-Spezies können bereits vor der Verknüpfung in einer anderen Oxidationsstufe als die Carboxylgruppe (Methylgruppe, geschützter Alkohol, geschützter Aldehyd) oder in geschützter Form (Ester) vorliegen und anschließend in die Carbonsäure überführt werden. Die Alternative besteht darin, die Carboxylgruppen durch Substitution eines Protons H oder Halogenids X am Pyridinring nach der Synthese des Dipyridylmethans einzuführen, was jedoch den Nachteil hat, dass die Reaktion zweimal innerhalb eines Moleküls ablaufen muss.

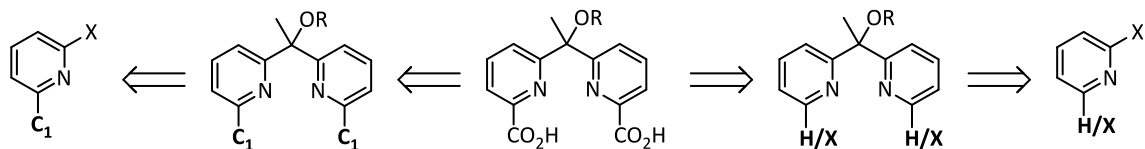


Abbildung 4.6. Retrosynthese des Dipyridylmethanliganden für CISSS-Komplexe. Als Vorstufen eignen sich ein Halopyridin, welches bereits einen beliebigen C₁-Substituenten enthält, sowie ein Mono- oder Dihalopyridin, bei welchem erst nach Verknüpfung zum Dipyridylmethan die Carboxylgruppen eingeführt werden.

Im Allgemeinen verläuft die einstufige Reaktion zu 1,1-Di(2-pyridyl)ethanolen, die Addition zweier lithierter Pyridine an Ethylacetat oder Acetylchlorid, selten problemlos (Abbildung 4.7, grauer Pfeil).^[119] Stattdessen wird üblicherweise eine zweistufige Route verwendet, bei der zunächst das entsprechende Dipyridylketon durch die Addition des lithierten Pyridins an ein Kohlendäurederivat wie Diethylcarbonat generiert wird.^[120–122] Anschließend wird das Keton durch die nucleophile Addition einer Methylgruppe mithilfe eines Metallorganyls zum Alkohol umgesetzt. Carbonsäuren, Ester und Methylgruppen sind nicht inert unter diesen Bedingungen, hingegen ist die Verwendung von Acetalen^[122], geschützten Alkoholen^[121] sowie Halogeniden^[120] grundsätzlich möglich. Im Fall der unsubstituierten Verbindung ist das Dipyridylketon bereits kommerziell erhältlich.

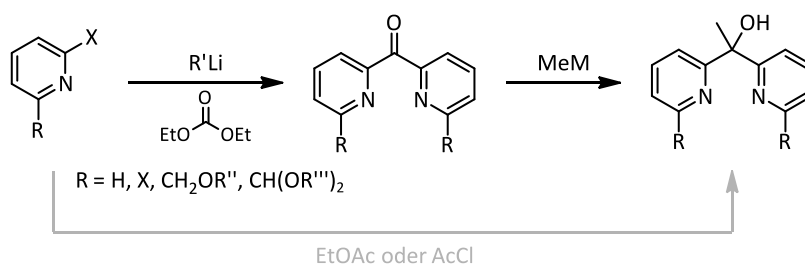


Abbildung 4.7. Allgemeiner Syntheseweg zu 1,1-Dipyridylethanolen.

Zunächst wurde die Route mit einer bromfunktionalisierten Verbindung verfolgt, da diese mit lediglich vier Stufen die kürzeste zum Zielliganden ist und die ersten drei Schritte bereits literaturbekannt sind.^[123] Das zweifach Brom-substituierte Dipyridylketon **3** wurde durch die Addition des lithierten Pyridins **2** an ein Kohlendäurederivat generiert (Abbildung 4.8). Die Verwendung von Dichlormethan anstelle der gängigeren Lösungsmittel THF oder Diethylether ermöglicht eine selektive Monolithierung des 2,6-Dibrompyridins (**2**) selbst bei versehentlicher Überdosierung von *n*-Butyllithium.^[124] Hierbei ist die Temperatur von -78 °C strikt einzuhalten, da sonst das Dichlormethan zu Dichlormethylolithium umgesetzt werden würde, welches sich oberhalb von -65 °C zum sehr reaktiven Chlormethylcarben zersetzt. Die Verwendung von Ethylchloroformiat^[120] als Elektrophil lieferte dabei höhere Ausbeuten als Diethylcarbonat^[121].

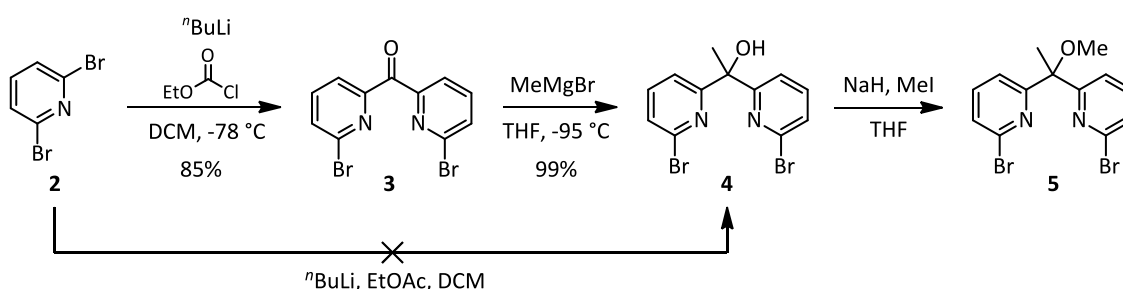


Abbildung 4.8. Generierung des Brom-substituierten Dipyridylketons **3** durch Lithierung von Dibrompyridin **2** und Reaktion mit Ethylchloroformiat, GRIGNARD-Reaktion zum Alkohol **4** und WILLIAMSON-Ethersynthese zur Herstellung des Methylethers **5**.

Anschließend wurde das Keton **3** durch die Addition von Methylmagnesiumbromid in den tertiären Alkohol **4** überführt.^[125] Die Verwendung von zwei Äquivalenten des Grignard-Reagenzes ist hierbei notwendig, da bei 1.1 Äquivalenten lediglich 85 % Umsatz beobachtet wird. Das Abkürzen der Sequenz um einen weiteren Schritt, indem durch die Addition zweier lithiiertes Pyridine **2** an Ethylacetat direkt der Alkohol **4** erzeugt wird, erwies sich aufgrund vorherrschender Nebenreaktionen – der einfachen Addition zum Acetylpyridin und möglicherweise Homokupplung zum Bipyridin – als ungeeignet. Um den Alkohol **4** für die weitere Umsetzung zu schützen, wurde er in einer WILLIAMSON-Ethersynthese in THF nach Deprotonierung mit Natriumhydrid mit Methyljodid zum Methylether **5** umgesetzt.^[123]

Die Transformation mehrerer Bromide innerhalb eines Moleküls zu Aldehyden oder Carbonsäuren wurde bereits an Tripyridylmethanen untersucht, war jedoch aufgrund von Unvollständigkeit (Monoformylierung bzw. –carboxylierung) und auftretenden Nebenreaktionen (Alkylierung der neu gebildeten Carboxylgruppen) erfolglos.^[121] Gleichermäßen unselektiv war der zweifache Halogen-Metall-Austausch an Ether **5** und die anschließende Reaktion mit Kohlenstoffdioxid in Form von Trockeneis (Abbildung 4.9).

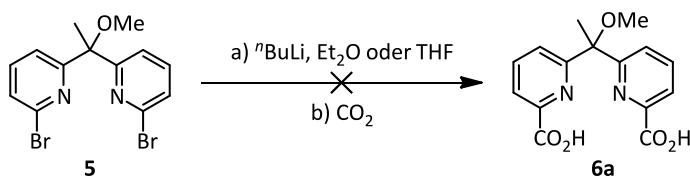


Abbildung 4.9. Versuche zur Einführung von Carboxylgruppen durch Lithiierung des doppelt bromfunktionalisierten Dipyridylmethans **5** und Addition an Kohlenstoffdioxid.

Es ist grundsätzlich möglich, die gewünschte Dipyridylmethandicarbonsäure **6a** über eine Syntheseroute, welche einen geschützten Alkohol oder geschützten Aldehyd beinhaltet, herzustellen (Abbildung 4.10). Hierbei wird zunächst aus 2,6-Dibrompyridin (**2**) durch Lithiierung und Umsetzung mit Dimethylformamid der entsprechende Aldehyd hergestellt. Dieser wird anschließend entweder als Acetal geschützt oder zum Alkohol reduziert und dann geschützt. Nach erfolgter Umsetzung zum Dipyridylmethan erfolgt nach Entschützung dieser Gruppen die Oxidation zur Dicarbonsäure **6a**. Diese Routen bestehen jedoch aus sieben Stufen für den Aldehyd bzw. acht Stufen für den Alkohol. Daher erschien es sinnvoller, die bereits bekannte Route für ähnliche Dipyridylmethandicarbonsäuren zu optimieren.

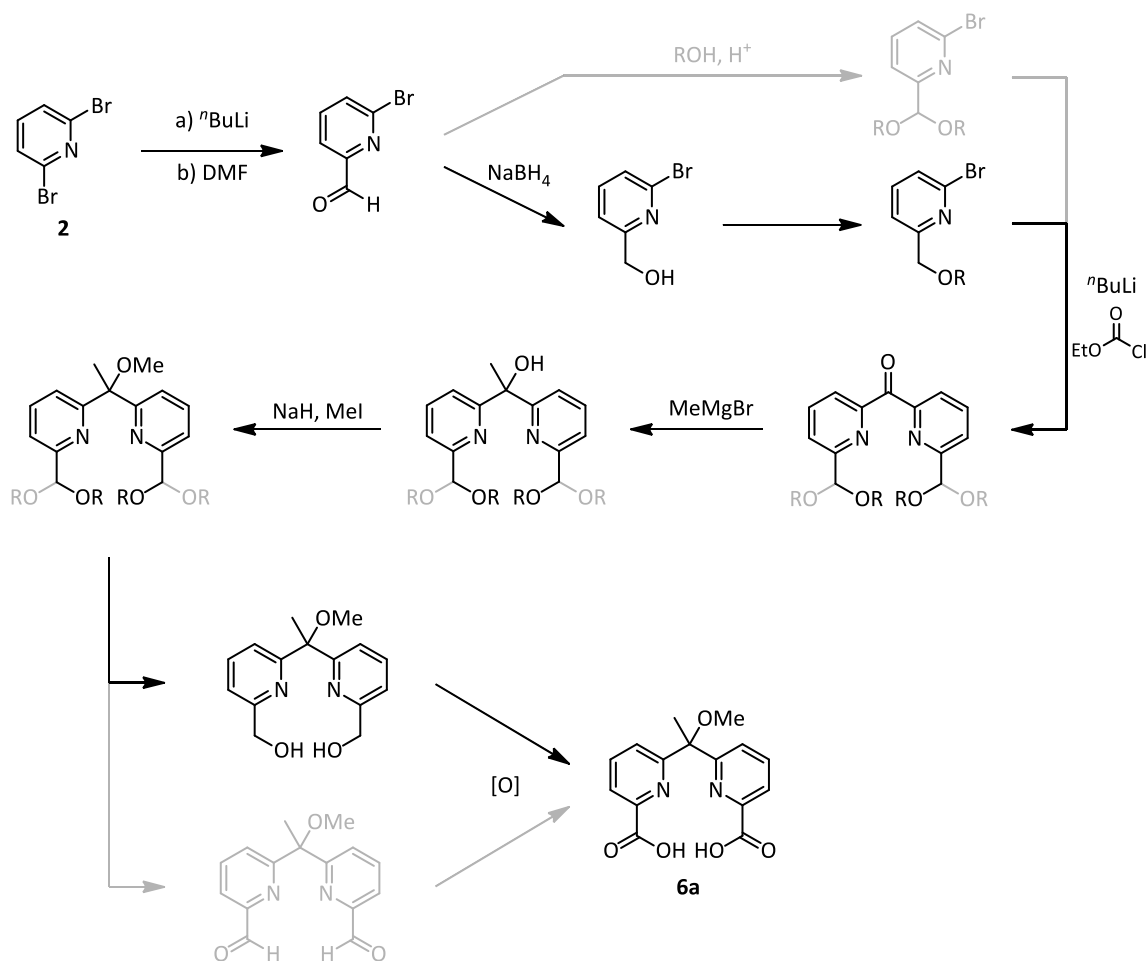


Abbildung 4.10. Hypothetische Synthesewege zur Herstellung des Dipyridylmethandicarbonsäureliganden **6a** über Acetal-substituierte Verbindungen (grau) bzw. geschützte Alkohole (schwarz).

Die Darstellung des Dipyridylalkohols **8** durch Lithiierung von 2-Bromopyridin (**7**) und anschließende zweifache Addition an Ethylacetat verlief nur sehr unselektiv, da es nicht möglich ist die Bildung von Nebenprodukten wie 2-Acetylpyridin (**9**) oder 2,2'-Bipyridin (**10**) zu unterdrücken (Abbildung 4.11). Die säulenchromatographische Trennung von den Nebenprodukten gelang nicht, da die Substanzen ein schlechtes Laufverhalten sowohl auf Kieselgel (auch bei Zugabe von Säure oder Base) als auch auf Aluminiumoxid zeigten.

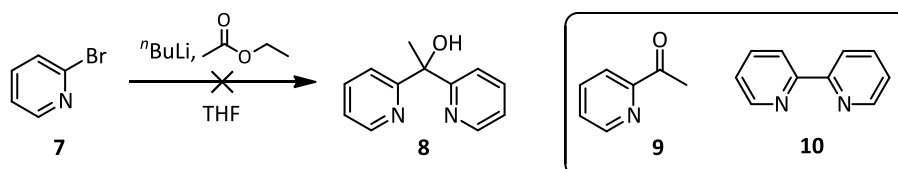


Abbildung 4.11. Versuch zur einstufigen Herstellung des Dipyridylalkohols **8**. Als Nebenprodukte entstehen dabei 2-Acetylpyridin (**9**) und 2,2'-Bipyridin (**10**).

Daher wurde das kommerziell erhältliche Dipyridylketon **11** als initiales Edukt gewählt. Die nucleophile Addition von Methylmagnesiumbromid (Zugabe des Ketons zu zwei Äquivalenten MeMgBr in Diethylether über sechs Stunden und zwei Tagen Rühren bei Raumtemperatur) verlief mit 96 % stets unvollständig und die säulenchromatographische Trennung des Produkts vom übrigen Edukt war aufgrund schlechten Laufverhaltens nicht möglich. Auch die Variation des Reagenzes (MeMg^[126], MeLi in THF), der Reagenzäquivalente (mehr als zwei), Reihenfolge (Zugabe von MeMgBr) und Geschwindigkeit der Zugabe (9 min), Reaktionszeit (bis zu 3 d), Temperatur (-78 °C oder Reflux^[104]) oder Lösungsmittel (THF, -78 °C^[125]) verbesserte die Umsetzung nicht. Daher war zur Aufreinigung die Umkristallisation des Produkts notwendig, welche jedoch zu hohem Ausbeuterverlust führte, so dass anstelle von ca. 88 % lediglich 62 % Produkt isoliert wurden.

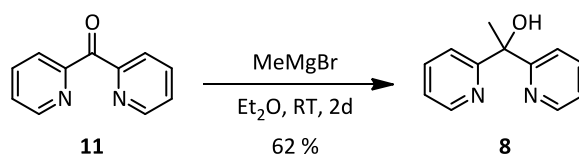


Abbildung 4.12. GRIGNARD-Reaktion von Methylmagnesiumbromid mit Keton **11** zur Herstellung des Alkohols **8**.

Normalerweise sind Pyridine elektronenarme Aromaten, die die höchste Elektronendichte in β -Position tragen. Um die Funktionalisierung in α -Position zu ermöglichen, wird durch *N*-Oxidation der Ring in α - und γ -Position sowohl für die elektrophile als auch die nucleophile Substitution aktiviert.^[127] Die Reaktion verläuft unter Verwendung von *meta*-Chlorperbenzoesäure (mCPBA) nahezu quantitativ (Abbildung 4.13).^[106] Die Aufarbeitung mit Ammoniak ist notwendig, um die entstehende *meta*-Chlorbenzoesäure zu fällen und die *N*-Oxidfunktionen zu deprotonieren. Dadurch ist es möglich durch Filtration das gewünschte Produkt von den Nebenprodukten zu trennen. Eine Flüssig-Flüssig-Extraktion ist nicht möglich, da das *N*-Oxid **12** aufgrund seiner hohen Polarität in der wässrigen Phase verbleiben würde.

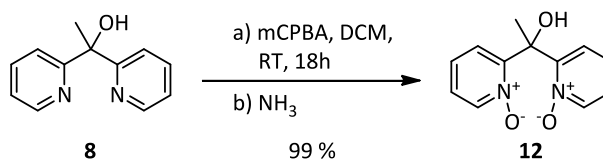


Abbildung 4.13. *N*-Oxidation von Dipyridylalkohol **8**.

In der anschließenden modifizierten REISSERT-HENZE-Reaktion wird durch *O*-Acylierung das Pyridin noch stärker für die Substitution aktiviert (Abbildung 4.14). Trimethylsilylcyanid wird als Cyanidquelle verwendet, da es gut in organischen Lösungsmitteln löslich ist und nur langsam mit Acylhalogeniden und anderen Zwischenstufen reagiert. Durch die Vorkoordination mit dem Acylsauerstoffatom wird die Nitrilgruppe selektiv in α -Position eingeführt.^[128] Genau wie für einfache Pyridine^[104,106] wurde in der Literatur eine stöchiometrische Menge Dimethylcarbamoylchlorid als

Acylierungsreagenz für Dipyridylmethane verwendet, wobei jedoch inakzeptable Reaktionszeiten von 16 bis 30 Tagen benötigt worden waren.^[104,106,118,119] Hingegen wird für die zweifache Cyanierung von Bipyridinen^[129,130] und Terpyridinen^[131–133] üblicherweise Benzoylchlorid (zwei Äquivalente mit fünf Äquivalenten Trimethylsilylcyamid) verwendet, wodurch die Reaktion etwa fünfzigmal so schnell wie mit Dimethylcarbamoylchlorid verläuft.^[128] Im Fall des *N*-Oxids **12** wurde jedoch das gewünschte Produkt bei klassischer Reaktionsführung mit Benzoylchlorid nicht detektiert. Bei der Verwendung von Dimethylcarbamoylchlorid führte ein Refluxieren bereits zu einer Beschleunigung der Reaktion, besser jedoch war der Einsatz von Mikrowellenstrahlung. Hiermit war die Reaktion in einer hochkonzentrierten Lösung bereits nach zwölf Stunden bei 70 °C vollständig abgeschlossen. Der teilweise silylierte Alkohol wurde anschließend mithilfe von methanolischem Chlorwasserstoff entschützt.^[104,118]

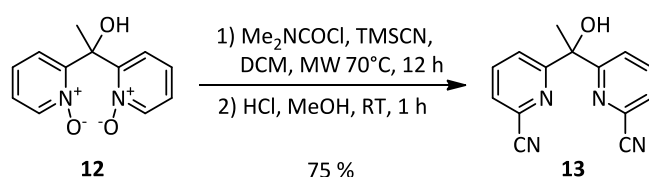


Abbildung 4.14. REISSERT-HENZE-Reaktion zur Cyanierung von *N*-Oxid **12** zum Dinitril **13**.

Die Bildung des Methylethers **14a** in einer WILLIAMSON-Ethersynthese wurde mit Natriumhydrid als Base und Methyljodid als Elektrophil durchgeführt (Abbildung 4.15). Dabei erwies sich DMSO als bestes Lösungsmittel gegenüber THF, DMF und DME. Die anschließende Nitrilhydrolyse zur Generierung der Dicarbonsäure **6a** wurde unter basischen Bedingungen unter Rückfluss durchgeführt.^[104,106]

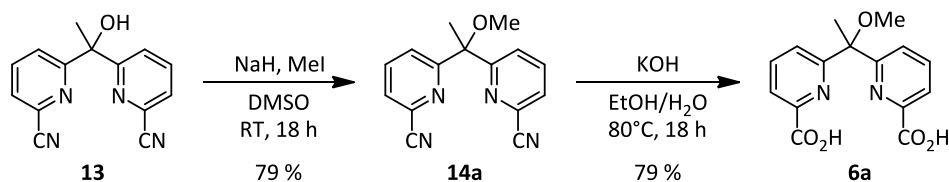


Abbildung 4.15. WILLIAMSON-Ethersynthese zur Generierung des Methylethers **14a** aus Alkohol **13** und anschließende Hydrolyse der Nitrilgruppen zur Dicarbonsäure **6a**.

Die Komplexbildung mit Nickel(II) wurde zunächst analog zur Literatur mit Nickel(II)-acetat in einem Ethanol-Wasser-Gemisch durchgeführt.^[104,105,113] Die blaue Farbe der Lösung war jedoch ein Hinweis auf die Bildung eines oktaedrischen Komplexes, und es war weder durch Fällung noch durch Extraktion möglich, den gewünschten quadratisch planaren Komplex zu isolieren. Durch den Einsatz von Nickel(II)-acetylacetonat als wasserfreiem Nickelsalz und die Vermeidung potentiell koordinierender Lösungsmittel durch die Verwendung von Dichlormethan wurde der gelbe Komplex **1a** schließlich erfolgreich erhalten (Abbildung 4.16).

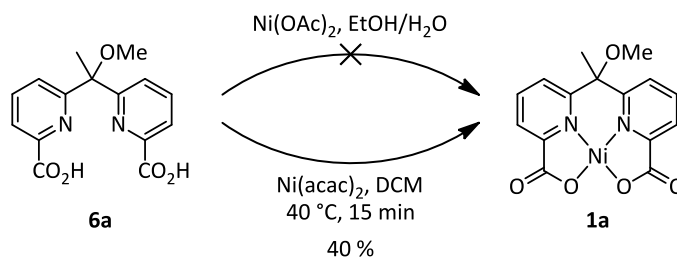


Abbildung 4.16. Versuch zur Bildung des Nickelkomplexes **1a** mit Dipyridylmethandicarbonsäure **6a** mit Nickel(II)-acetat und erfolgreiche Variante mit Nickel(II)-acetylacetonat.

Der Komplex **1a** war lediglich in koordinierenden Lösungsmitteln wie Wasser, Methanol, Ethanol, DMSO, DMF, Nitromethan und Propylencarbonat löslich und bildete dort seine oktaedrische Form, worauf die blaue Farbe der Lösung hinwies. In schwächer oder nicht-koordinierenden Lösungsmitteln wie Dichlormethan, Chloroform, Chlorbenzol und Aceton war der Komplex nicht löslich.

Um die Löslichkeit in nicht-koordinierenden Lösungsmitteln zu erhöhen, wurden große unpolare, unterschiedlich substituierte Benzylgruppen als Ether **14b-d** eingeführt und die Hydrolyse und Komplexierung analog durchgeführt (Abbildung 4.17).

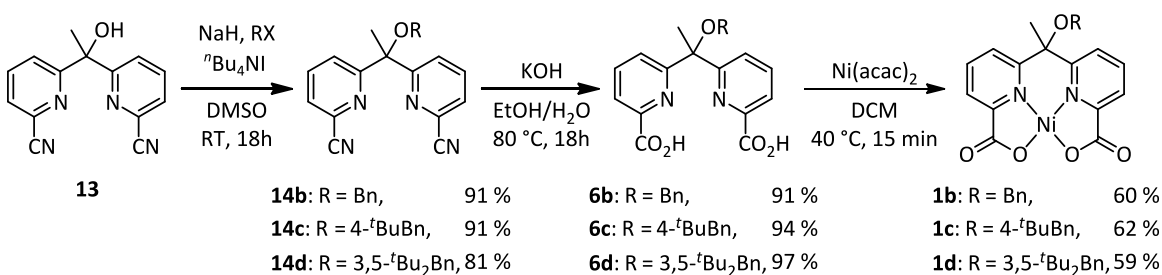


Abbildung 4.17. WILLIAMSON-Ethersynthese zur Generierung von Benzylethern **14b-d** aus Alkohol **13**, Hydrolyse zu den Dicarbonsäuren **6b-d** und Bildung der Nickelkomplexe **1b-d**.

Die Komplexe mit Benzyl- und 4-*tert*-Butylbenzylsubstituent **1b** bzw. **1c** waren in nicht-koordinierenden Lösungsmitteln unlöslich. Auch der Komplex mit Di-*tert*-butylbenzylsubstituent **1d** zeigte keine ausreichende Löslichkeit in Toluol. Obwohl der Komplex in Chloroform zunächst löslich war, fiel nach kurzer Zeit ein blauer Feststoff aus, was vermutlich auf eine Reaktion mit diesem Lösungsmittel zurückzuführen ist. In Dichlormethan hingegen war der Komplex **1d** über mehrere Wochen stabil. Wider Erwarten wies das ¹H-NMR-Spektrum durch verbreiterte Signale darauf hin, dass die Probe trotz hoher Reinheit leicht paramagnetisch war (vgl. Kapitel 4.4).

4.3 Kristallstrukturen von Nickel-Dipyridylmethandicarboxylat-Komplexen

Bei Kristallisation des Nickelkomplexes **1a** aus einem Chloroform-Ethanol-Gemisch durch Eindiffusion von Ether wurden adäquate Einkristalle für die Strukturaufklärung erhalten. Das Nickelion wird hierin quadratisch planar vom Liganden koordiniert (Abbildung 4.18). Der mittlere Abstand vom Nickelion zu den Donoratomen beträgt 1.86 \AA , was auf den $S = 0$ -Zustand hinweist (Tabelle 8.29). Die Summe dieser vier Innenwinkel beträgt 359.9° , was eine nahezu planare Grundfläche darstellt, aus der das Nickelion um lediglich 0.03 \AA versetzt ist. Der Diederwinkel zwischen den zwei Pyridinringen liegt bei 9.0° , so dass der Komplex leicht gewölbt ist. Die Carboxylgruppen sind um geringe Torsionswinkel von 5.0° und 1.4° aus der Ebene des jeweils zugehörigen Pyridinrings gedreht, was zu fast planaren fünfgliedrigen Chelatringen führt. Der sechsgliedrige Chelatring nimmt die Form eines verzerrten Sechsecks an, bei welchem sich das sp^3 -hybridisierte Kohlenstoffatom 0.26 \AA außerhalb der Ebene befindet. Die Methylgruppe besetzt die pseudo-axiale und die Methoxygruppe die pseudo-äquatoriale Position.

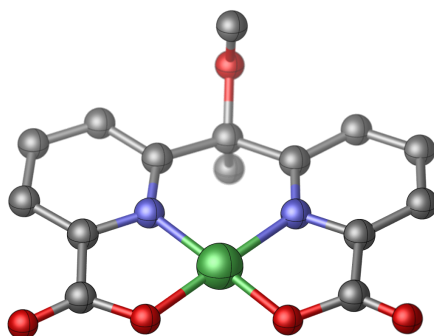


Abbildung 4.18. Molekülstruktur des Nickelkomplexes **1a** in einem Einkristall. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ein ORTEP Plot ist in Abbildung 8.1 zu finden.

Die starke Präferenz für die *anti*-Konformation zwischen der $C_{Py}-N_{Py}$ - und der $C_{sp^3}-O$ -Bindung wurde bereits für einen Nickelkomplex mit einem ähnlichen, makrocyclischen Liganden beobachtet.^[113] Diese strukturelle Besonderheit wird auch bei der berechneten Gasphasenstruktur vorgefunden (Abbildung 4.19), wo sie noch stärker ausgeprägt zu ist, was vermutlich daran liegt, dass im Kristall der Platz durch Packungseffekte eingeschränkt ist.

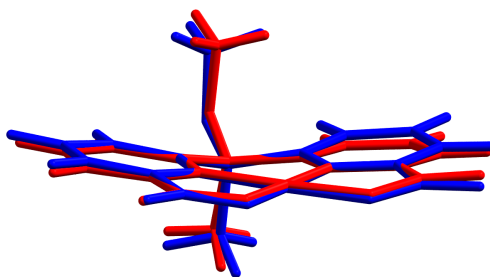


Abbildung 4.19. Überlagerung der Molekülstruktur im Festkörper (rot) mit der berechneten Struktur (blau, PBE/def2-SVP) des Komplexes **1a**. Die Wurzel aus der mittleren quadratischen Abweichung der Atomlagen beträgt 0.15 Å.

Der Grund für diese ungewöhnliche Struktur sind stereoelektronische Effekte, speziell der homoanomere Effekt. Dieser resultiert aus begünstigten Überlappungen des $\sigma(\text{C}_{\text{Py}}\text{-N}_{\text{Py}})$ -Orbitals sowie des freien Elektronenpaares des Stickstoffatoms mit dem coplanaren $\sigma^*(\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-O})$ -Orbital und der Minimierung der elektrostatischen Abstoßung zwischen den freien Elektronenpaaren der Sauerstoff- und Stickstoffatome (Abbildung 4.20).^[106,134–136]

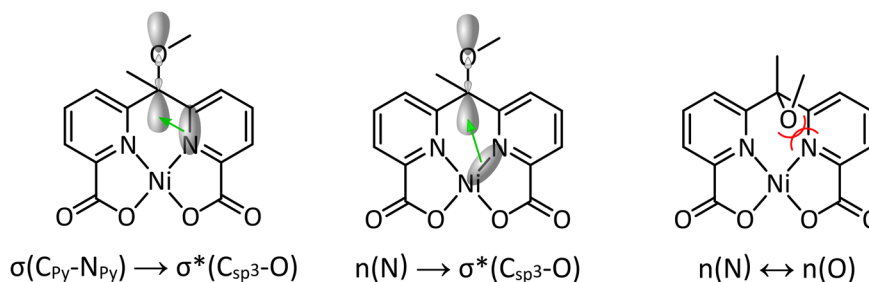


Abbildung 4.20. Wechselwirkungen, die zum homoanomeren Effekt beitragen: Die Coplanarität der $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-O}$ - und der C-N -Bindung wird hervorgerufen durch Überlagerung des $\sigma(\text{C}_{\text{Py}}\text{-N}_{\text{Py}})$ -Orbitals und des freien Elektronenpaares des Stickstoffatoms mit dem $\sigma^*(\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-O})$ -Orbital und der Minimierung der Abstoßung zwischen den freien Elektronenpaaren des Ether-Sauerstoffatoms und der Pyridin-Stickstoffatome.

Der Komplex **1a** kristallisierte außerdem aus Pyridin zusammen mit zwei koordinierenden Pyridinliganden **1a(py)**₂ (Abbildung 4.21). Die Abstände zwischen dem Nickelion und den äquatorialen Donoratomen sind dabei um 0.17 Å zu durchschnittlich 2.03 Å angestiegen, was für den $S = 1$ -Zustand charakteristisch ist (Tabelle 8.30). Dies deutet darauf hin, dass durch die Koordination ein Spinwechsel stattgefunden hat. Die Bindungen zu den axialen Stickstoffatomen sind mit 2.14 Å und 2.21 Å etwas länger, was zu einer quadratisch bipyramidalen Koordinationsumgebung führt. Die Pyridinringe sind um 78.0° (oben) und 82.4° (unten) zur Grundfläche geneigt und um 30° bzw. 88° aus der Spiegelebene gedreht.

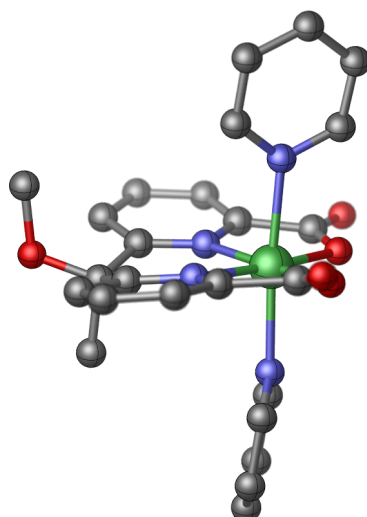


Abbildung 4.21. Molekülstruktur des Nickelkomplexes **1a**(py)₂ in einem Einkristall. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ein ORTEP Plot ist in Abbildung 8.2 zu finden.

Im Gegensatz zu **1a** ist das sp³-hybridisierte Kohlenstoffatom des sechsgliedrigen Chelatrings weiter aus der Ebene dieses Rings entfernt (0.44 Å). Die Methylgruppe steht nun mit einer geringen Abweichung von 6.2° senkrecht zur quadratisch planaren Grundfläche (**1a**: 16.9°). Die Methoxygruppe nimmt die pseudo-äquatoriale Position mit einem mittleren N_{py}-C_{py}-C_{sp³}-O-Torsionswinkel von nun 159.0° ein, was einer Vergrößerung um 13.5° entspricht. Dass diese *anti*-Konformation zwischen der C_{py}-N_{py}- und der C_{sp³}-O-Bindung hier stärker ausgeprägt ist als in dem quadratisch planaren Komplex **1a**, ist vermutlich dadurch zu erklären, dass in letzterem System die Kristallpackung dem homoanomeren Effekt entgegenwirkt. In **1a**(py)₂ ist aufgrund der zwei axialen Pyridinliganden der Festkörpereinfluss verringert. Wie bei **1a** besteht auch hier bei **1a**(py)₂ eine gute Übereinstimmung mit der berechneten Gasphasenstruktur (Abbildung 4.22). Dies ist ein Indiz dafür, dass die für die Geometrieoptimierung gewählten Parameter für diese Art von Komplexen realitätsnahe Resultate liefern (vgl. Kapitel 4.1).

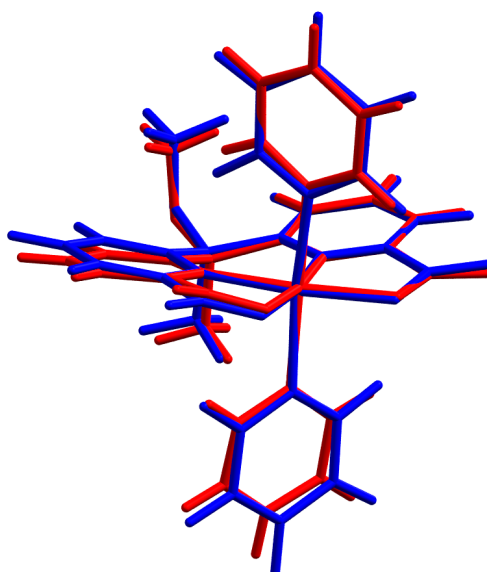


Abbildung 4.22. Überlagerung der Molekülstruktur im Festkörper (rot) mit der berechneten Struktur (blau, PBE/def2-SVP) des Komplexes $1a(py)_2$. Die Wurzel aus der mittleren quadratischen Abweichung der Atomlagen beträgt 0.21 Å.

Ein weiterer Einkristall wurde aus Ethanol erhalten, welcher ein unsymmetrisches Dimer $1a_2(EtOH)_3$ enthält (Abbildung 4.23). Ein Nickelion ist durch zwei Ethanolmoleküle koordiniert. Mit einem seiner Carbonylsauerstoffatome koordiniert dieser Komplex an das andere Nickelion, dessen verbleibende Koordinationsstelle durch das dritte Ethanolmolekül besetzt wird. Die monomeren Untereinheiten stehen senkrecht zueinander, wobei die Grundfläche des ersteren in der Spiegelebene des letzteren liegt. Die Abstände zwischen Nickel und den äquatorialen Donoratomen liegen im Schnitt bei 2.03 Å bzw. 2.05 Å und sind somit vergleichbar zu der Festkörperstruktur von $1a(py)_2$, was ebenfalls auf einen $S = 1$ -Zustand für beide Nickelionen hindeutet (Tabelle 8.31). Die Bindungslängen zu den axialen Ethanol-Sauerstoffatomen liegen zwischen 2.09 Å und 2.13 Å und der Abstand zum koordinierenden Carbonyl-Sauerstoffatom beträgt 2.05 Å. Wieder besetzen die Methylgruppen die pseudo-axiale Position im sechsgliedrigen Chelatring mit einer Abweichung von lediglich 4.4° bzw. 7.3° von der Senkrechten relativ zur quadratisch planaren Grundfläche.

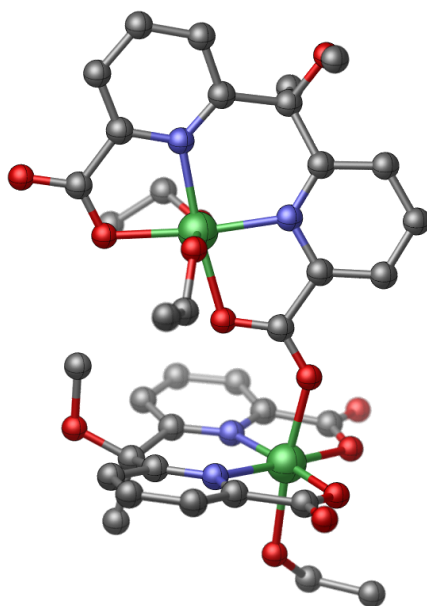


Abbildung 4.23. Molekülstruktur des Nickelkomplexes $1a_2(EtOH)_3$ in einem Einkristall. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ein ORTEP Plot ist in Abbildung 8.3 zu finden.

4.4 CISSS an einem Nickel-Dipyridylmethandicarboxylat-Komplex

4.4.1 Experimentelle Studien

Um den CISSS-Effekt, d. h. die Spinschaltung bei Koordination eines weiteren Liganden an den Nickel-Dipyridylmethandicarboxylat-Komplex, nachzuweisen, wurde eine Pyridintitration durchgeführt. Dafür wurde der Di-*tert*-butylbenzyl-substituierte Komplex **1d** verwendet, da dieser im Gegensatz zu den Derivaten **1a-c** eine ausreichende Löslichkeit in Dichlormethan zeigte. In unpolaren Lösungsmitteln ist der Komplex nicht ausreichend oder gar nicht löslich; polare Lösungsmittel als Dichlormethan koordinieren bereits an den Komplex (vgl. Kapitel 4.2). Die Verwendung von Pyridin als axialem Liganden dient dem Vergleich mit den Ergebnissen der DFT-Rechnungen (Kapitel 4.1) und dem literaturbekannten CISSS-Komplex Nickel(II)-Tetrakis(pentafluorphenyl)porphyrin^[70] sowie einer adäquaten Imitation des späteren Photoschalters.

NMR-Suszeptibilitätsmessungen nach EVANS^[137,138] sind eine sensitive Methode, um den Anteil paramagnetischer Moleküle in Lösung zu bestimmen, die Gleichgewichtsreaktionen zu analysieren und Assoziationskonstanten zu ermitteln. Durch die Untersuchung der Proben bei verschiedenen Temperaturen wird die Ermittlung thermodynamischer Parameter ermöglicht.

Für jeden Schritt der Pyridintitration wurde eine individuelle Probe vorbereitet. Ein gewöhnliches NMR-Röhrchen beinhaltete den Komplex bei einer bestimmten Konzentration ($2.92 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) in

Dichlormethan-d₂ mit 1 % Tetramethylsilan als Sonde und Pyridin in einer variierenden Konzentration als axialem Liganden (Abbildung 4.24). Ein eingesetztes koaxiales Röhrchen von geringem Durchmesser enthielt alle diese Komponenten mit Ausnahme des Komplexes und diente als Referenz.

Paramagnetische Substanzen induzieren aufgrund der höheren Volumenssuszeptibilität eine Tiefeldverschiebung des Tetramethylsilansignals. So werden zwei TMS-Resonanzlinien von Probe und Insert erhalten, wobei die Differenz der Resonanzfrequenzen Δf bei verschiedenen Temperaturen bestimmt wurde (250-300 K in 10 K-Schritten).

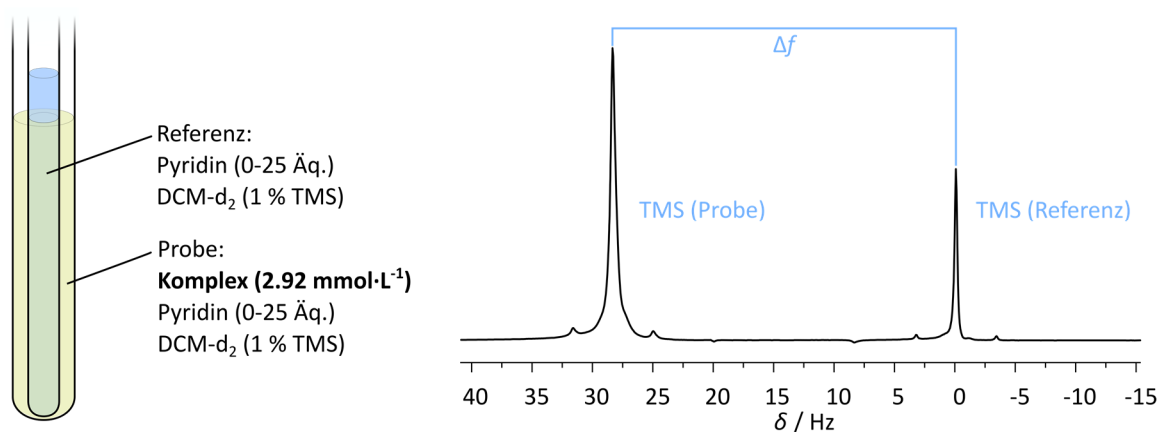


Abbildung 4.24. Versuchsaufbau für eine NMR-Suszeptibilitätsmessung nach Evans (links). Das innere Röhrchen enthält als Referenz Pyridin, TMS und Dichlormethan-d₂. Im äußeren Röhrchen befindet sich zusätzlich der Komplex **1d**. Dies führt zu zwei TMS-Signalen im ¹H-NMR-Spektrum, deren Resonanzfrequenzunterschied Δf bestimmt wird (rechts).

Aus diesen Werten wird die magnetische Massenssuszeptibilität $\chi_{\text{para}}^{\text{e}}$ in cm³·g⁻¹ des Komplexes berechnet.

$$\chi_{\text{para}}^{\text{e}} = \frac{3 \cdot \Delta f}{4\pi \cdot f \cdot \rho_{\text{Ni}}} - \chi_{\text{dia}}^{\text{e}} \quad (3)$$

wobei $3/4\pi$ der Demagnetisierungsfaktor für eine zylindrische Probe parallel zum starken Feld eines Kryomagneten^[139] ist. Δf ist die Differenz der Resonanzfrequenzen in Hz, f die Spektrometerefrequenz ($4 \cdot 10^8$ Hz), ρ_{Ni} die Massenkonzentration des Komplexes ($1.60 \cdot 10^{-3}$ g·cm⁻³) und $\chi_{\text{dia}}^{\text{e}}$ die diamagnetische Korrektur der Komplexsuszeptibilität, welche mit PASCALS Konstanten berechnet wird^[140] ($-6.02 \cdot 10^{-7}$ cm³·g⁻¹). Der zweite Term tritt in der Originalpublikation von EVANS nicht auf, da dort nur vollständig paramagnetische Proben untersucht wurden, deren paramagnetische Suszeptibilität die diamagnetische um Größenordnungen übersteigt, so dass letztere nur einen vernachlässigbaren Einfluss auf die Gesamtsuszeptibilität hat.^[137] Wenn hingegen partiell paramagnetische Proben untersucht werden, ist es notwendig die diamagnetische Korrektur zu berücksichtigen.

In der Originalpublikation von EVANS sind in der Gleichung außerdem zwei Terme für eine Lösungsmittelkorrektur enthalten.^[137] GRANT zeigte jedoch, dass die Vernachlässigung dieser zusammenhängenden Terme für verdünnte Lösungen angemessen ist, da diese sich gewöhnlich gegenseitig aufheben und so der Fehler für verdünnte Lösungen nur sehr gering ist. Die Ergebnisse sind stärker fehlerbehaftet, wenn nur ein Term vernachlässigt wird, wie es ursprünglich vorgeschlagen worden war.^[138]

Aus der magnetischen Massenssuszeptibilität wird durch Multiplikation mit der molaren Masse M die molare magnetische Suszeptibilität $\chi^m / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ erhalten.

$$\chi^m = \chi_{\text{para}}^g \cdot M \quad (4)$$

Hier ist die Berechnung des effektiven magnetischen Moments μ_{eff} / μ_B möglich.

$$\mu_{\text{eff}} = 2.828 \sqrt{\chi^m \cdot T} \Leftrightarrow \chi^m = \frac{\mu_{\text{eff}}^2}{2.828^2} \cdot \frac{1}{T} \quad (5)$$

Für eine Lösung von **1d** in Pyridin- d_5 wurde angenommen, dass der Komplex vollständig als paramagnetisches, oktaedrisches Bispyridinaddukt **1d**(py- d_5)₂ (Ni(py)₂) vorliegt. Somit wurde aus den gemessenen Resonanzfrequenzunterschieden Δf die Massenssuszeptibilität χ_{para}^g mit $\rho_{\text{Ni}} = 2.09 \cdot 10^{-3} \text{ g}^3 \cdot \text{cm}^{-1}$ und $\chi_{\text{dia}}^g = -6.00 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ sowie die molare Massenssuszeptibilität χ^m mit $M = 715.53 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ berechnet. Damit wurde das effektive magnetische Moment für jede Temperatur bestimmt (Tabelle 4.1).

Tabelle 4.1. Ergebnisse der EVANS NMR-Suszeptibilitätsmessungen für eine Lösung des Komplexes **1d** in Pyridin- d_5 ($2.92 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) bei verschiedenen Temperaturen sowie die Umrechnung in die Massen- bzw. die molare Suszeptibilität und das effektive magnetische Moment.

T / K	T^{-1} / K^{-1}	$\Delta f / \text{Hz}$	$\chi_{\text{para}}^g / 10^{-6} \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	$\chi^m / 10^{-3} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	μ_{eff} / μ_B
300	$3.33 \cdot 10^{-3}$	17.68	5.64	4.04	3.11
290	$3.45 \cdot 10^{-3}$	18.51	5.88	4.21	3.12
280	$3.57 \cdot 10^{-3}$	19.25	6.09	4.36	3.12
270	$3.70 \cdot 10^{-3}$	20.35	6.40	4.58	3.15
260	$3.85 \cdot 10^{-3}$	21.43	6.71	4.80	3.16
250	$4.00 \cdot 10^{-3}$	22.54	7.03	5.03	3.17

Bei Raumtemperatur beträgt das effektive magnetische Moment $3.11 \mu_B$, was im typischen Wertebereich für Nickel(II)-Komplexe liegt ($\mu_{\text{eff}} = 2.9\text{-}3.9 \mu_B$).^[141] Jedoch sind die Werte temperaturabhängig. Diese geringe Abweichung vom idealen CURIE-Verhalten ist in der Auftragung der Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität nach Gleichung (5) nochmals veranschaulicht (Abbildung 4.25).

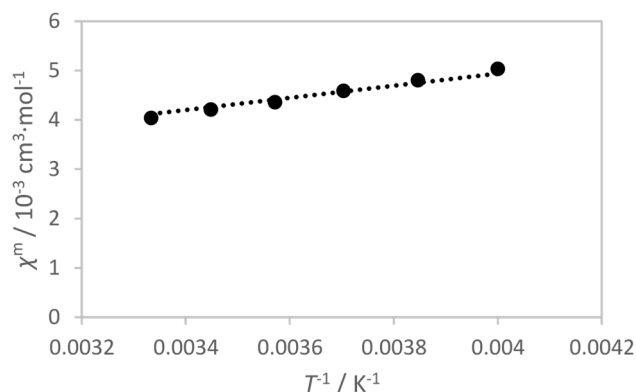


Abbildung 4.25. Auftragung der molaren magnetischen Suszeptibilität des Komplexes **1d** in Pyridin- d_5 ($2.92 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) als Funktion der reziproken Temperatur.

Die Formel der Ausgleichsgerade lautet

$$\chi^m = 1234.4 \cdot \frac{1}{T} \quad (6)$$

Das aus der Steigung berechnete magnetische Moment beträgt $3.14 \mu_{\text{B}}$. Die Abweichung vom idealen CURIE-Verhalten ist möglicherweise ein Hinweis auf die Anwesenheit noch anderer als nur monomerer Spezies in der Lösung (s. u.).

Bei der Pyridintitration einer Lösung des Komplexes **1d** in Dichlormethan steigt die Differenz der Verschiebung der TMS-Signale mit steigender Pyridinkonzentration bis eine Sättigung erreicht ist (Abbildung 4.26).

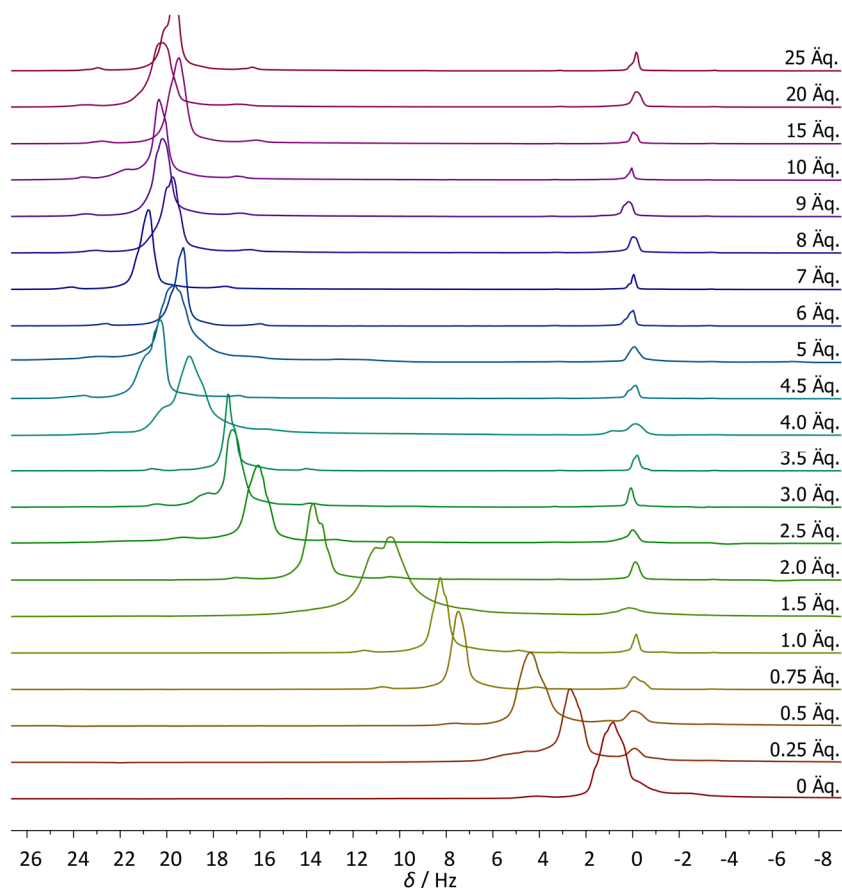


Abbildung 4.26. Ausschnitte der ^1H -NMR-Spektren von Komplex **1d** in DCM-d_2 mit verschiedenen Äquivalenten Pyridin bei 300 K.

Mit der Differenz der Resonanzfrequenzen steigt folglich auch die Suszeptibilität und damit der Molenbruch paramagnetischer Spezies x_{para} (berechnet als Quotient der Suszeptibilität des Titrationsschritts und der maximalen Suszeptibilität, Tabelle 8.14). Der Anstieg erfolgt zunächst monoton mit steigender Pyridinkonzentration bis eine Sättigung ($x_{\text{para}} = 1$) bei hohen Pyridinkonzentrationen erreicht wird. Je tiefer die Temperatur ist, desto steiler ist die Steigung bei kleinen Pyridinkonzentrationen (Abbildung 4.27).

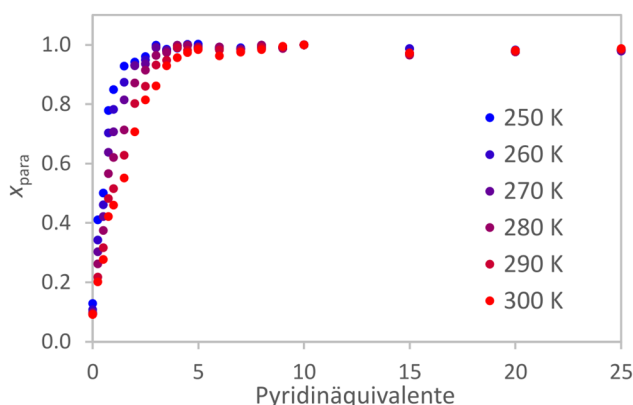


Abbildung 4.27. Temperaturabhängige Titrationskurven für Komplex **1d** in DCM-d_2 mit Pyridin. Der paramagnetische Anteil ist in Abhängigkeit von den Pyridinäquivalenten aufgetragen.

Für die Interpretation dieser Ergebnisse wurde eine quantitative Datenauswertung mithilfe des Equilibria Speciation Tools (EST), einer Excel Anwendung für die Analyse chemischer Gleichgewichte, durchgeführt.^[142] Die magnetischen Eigenschaften der auftretenden Spezies und die verwendeten Konzentrationen des vierfach koordinierten Nickelkomplexes sowie des Pyridins werden definiert. Auf dieser Basis variiert das Programm iterativ die Konzentrationen der verschiedenen Spezies in der Lösung nichtlinear nach der NEWTON-RAPHSON-Methode unter Fehlerminimierung zur Anpassung an die experimentell bestimmte Suszeptibilität. Aus den ermittelten Konzentrationen der verschiedenen Komplexspezies bei jedem Titrationsschritt werden die Gleichgewichtskonstanten erhalten. Bei diesen Gleichgewichtskonstanten handelt es sich um dimensionslose Größen, da sie formal über Aktivitäten, welche ebenfalls dimensionslos sind, definiert sind. Um anstelle von Aktivitäten Konzentrationen zu verwenden zu können, werden die Werte formal durch die Standardkonzentration von $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ dividiert.^[143]

Aus den temperaturabhängigen Gleichgewichtskonstanten werden mithilfe der VAN'T HOFF-Beziehung Bindungsenthalpien und -entropien bestimmt. Die Gleichung ist aus zwei Definitionen der Änderung der freien Enthalpie hergeleitet.

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S = -RT \ln K \quad \Leftrightarrow \quad \ln K = -\frac{\Delta H}{R} \cdot \frac{1}{T} + \frac{\Delta S}{R} \quad (7)$$

Für die Auswertung der Pyridintitration wurde zunächst das Auftreten von zwei Gleichgewichtsreaktionen angenommen. Die Koordination des ersten Pyridins an den diamagnetischen monomeren Komplex (Ni) führt zu dem fünffach koordinierten Komplex Ni(py) , was mit einem Spinübergang von $S = 0$ zu $S = 1$ einhergeht (Kennzeichnung der ersten Gleichgewichtskonstante mit S für Spinübergang, K_{1S}). Anschließend findet die Koordination eines zweiten Pyridins statt (K_2), wodurch der sechsfach koordinierte Komplex Ni(py)_2 generiert wird (Standardmodell, Abbildung 4.28).

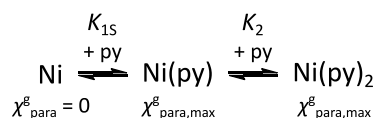


Abbildung 4.28. Standardmodell zur Auswertung der Assoziationsgleichgewichte von Pyridin an Komplex **1d** mit den zugehörigen Suszeptibilitäten der jeweiligen Spezies.

Somit setzt sich bei diesem Modell die Suszeptibilität folgendermaßen zusammen:

$$\chi_{\text{para}}^g = \frac{([\text{Ni(py)}] + [\text{Ni(py)}_2]) \cdot \chi_{\text{para,max}}^g}{[\text{Ni}]_0} \quad (8)$$

Dabei tragen die Pyridinaddukte in gleichem Maße zur Suszeptibilität der Lösung mit dem Wert der höchsten gemessenen Suszeptibilität $\chi_{\text{para,max}}^g$ bei. Die Anwendung dieses Modells führt jedoch nicht zu einer guten Beschreibung der experimentellen Daten. Insbesondere die Tatsache, dass die Lösung des Komplexes bereits ohne Zugabe von Pyridin leicht paramagnetisch ist, wird durch Gleichgewichte, die auf einem diamagnetischen Komplex beruhen, nicht wiedergegeben.

Um den anfänglichen Paramagnetismus zu erklären, wurde die Koordination des Lösungsmittels an den vierfach koordinierten Komplex **1d** in Betracht gezogen. Hierbei wird angenommen, dass die zwei leicht paramagnetischen Spezies Ni(dcm) und Ni(dcm)₂ (zusammengefasst als Ni) gebildet werden, welche wiederum durch Pyridinliganden in zwei aufeinanderfolgenden Assoziations- bzw. Austauschreaktionen koordiniert werden (Solvatationsmodell, Abbildung 4.29).

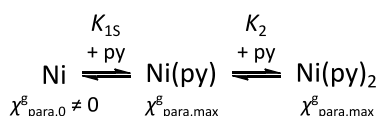


Abbildung 4.29. Solvatationsmodell zur Auswertung der Assoziationsgleichgewichte von Pyridin an Komplex **1d** mit den zugehörigen Suszeptibilitäten der jeweiligen Spezies.

Die Datenauswertung basiert daher auf der Formel:

$$\chi_{\text{para}}^g = \frac{[\text{Ni}] \cdot \chi_{\text{para,0}}^g + ([\text{Ni(py)}] + [\text{Ni(py)}_2]) \cdot \chi_{\text{para,max}}^g}{[\text{Ni}]_0} \quad (9)$$

Hierbei ist $\chi_{\text{para,0}}^g$ die Suszeptibilität in Abwesenheit von Pyridin und $\chi_{\text{para,max}}^g$ die höchste gemessene Suszeptibilität. Durch die Anwendung dieses Modells wurde eine gute Übereinstimmung der gemessenen mit den berechneten Titrationskurven erzielt (Abbildung 4.30, Tabelle 8.15-Tabelle 8.20).

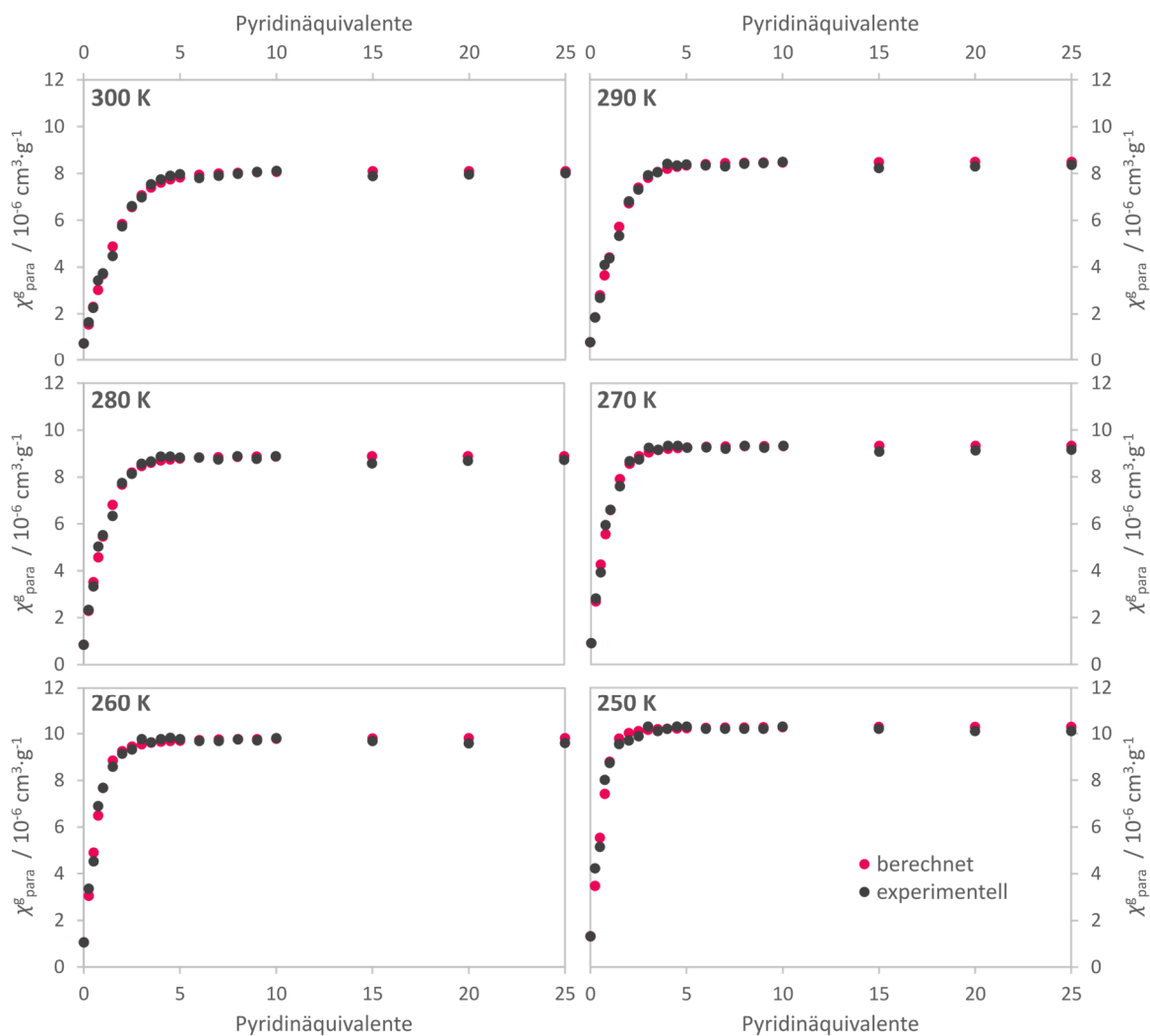


Abbildung 4.30. Experimentelle (schwarz) und berechnete Pyridintitrationskurven (rot) für **1d** in DCM-d_2 bei verschiedenen Temperaturen für die Auswertung nach dem Solvatationsmodell.

Während die Assoziationskonstanten für die Koordination des ersten Pyridins mit sinkender Temperatur steigen, ist beim zweiten Assoziationsschritt der umgekehrte Trend zu beobachten (Tabelle 4.2).

Tabelle 4.2. Assoziationskonstanten K_{1S} und K_2 für die Koordination des ersten und zweiten Pyridins an Komplex **1d** in DCM- d_2 bei verschiedenen Temperaturen für die Evaluation nach dem Solvatationsmodell. Die zugehörigen Bindungsenthalpien und -entropien wurden mithilfe der VAN'T HOFF-Beziehung für die Werte von 300-270 K berechnet.

T / K	K_{1S}	K_2
300	275	1000
290	522	1008
280	1279	617
270	2785	339
260	4672	53
250	10057	$4 \cdot 10^{-5}$
$\Delta H / \text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$	-13	+6
$\Delta S / \text{cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	-31	+34

Dies wird durch die thermodynamischen Parameter, welche durch die Auftragung nach VAN'T HOFF erhalten wurden, widergespiegelt (Abbildung 4.31).

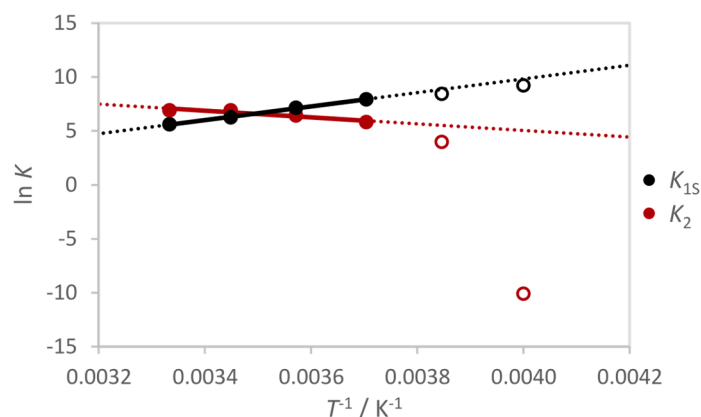


Abbildung 4.31. VAN'T HOFF-Auftragung der logarithmierten Assoziationskonstanten K_{1S} und K_2 , welche mithilfe des Solvatationsmodells ermittelt wurden, gegen die reziproke Temperatur. Die Werte für 250 K und 260 K (offene Kreise) wurden für die Bestimmung der Ausgleichsgeraden nicht berücksichtigt.

Bindungsenthalpien und -entropien wurden nach Gleichung (7) aus den Formeln der Ausgleichsgeraden ermittelt.

$$\ln K_{1S} = -3058.86 \cdot \frac{1}{T} + 17.27 \quad (10)$$

$$\ln K_2 = 6351.28 \cdot \frac{1}{T} - 15.58 \quad (11)$$

Im Gegensatz zu den Bindungsenthalpien und -entropien der Nickelporphyrin-Systeme (vgl. Tabelle 4.4, Seite 62),^[70] nehmen ΔH_2 und ΔS_2 stark positive Werte an (Tabelle 4.2). Für Ligandbindungsprozesse sind stark positive Entropien jedoch physikalisch nicht sinnvoll. Zusätzlich wiesen

DFT-Rechnungen darauf hin, dass eine reine Lösungsmittelkoordination an den Komplex energetisch ungünstig ist (Abbildung 4.32, Tabelle 8.6). Aufgrund dessen wurde das Solvationsmodell verworfen.

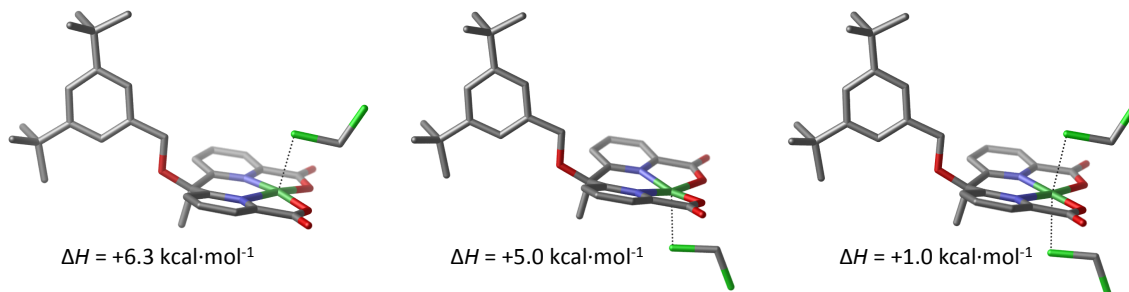


Abbildung 4.32. Optimierte Strukturen der Dichlormethanaddukte von Komplex **1d** im Triplettzustand und zugehörige Bindungsenthalpien für die gestrichelten Bindungen (B3LYP/def2-TZVP//PBE/def2-SVP). Die Geometrieoptimierung der Strukturen im Singulettzustand führte stets zur Dekoordination der Dichlormethanliganden.

Als eine weitere mögliche Erklärung für den intrinsischen Paramagnetismus wurde die Bildung von Dimeren (Ni_2) in Betracht gezogen. Um die entsprechenden Monomer-Dimer-Gleichgewichte nachzuweisen, wurde eine Verdünnungsreihe des Komplexes **1d** in Dichlormethan- d_2 bei verschiedenen Temperaturen vermessen (Abbildung 4.33, Tabelle 8.21).

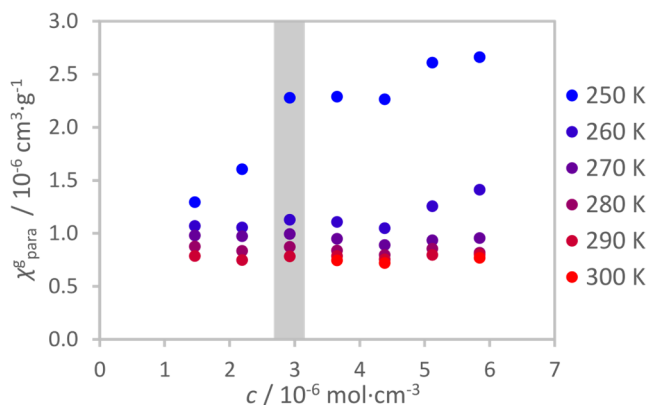


Abbildung 4.33. Magnetische Massenssuszeptibilität des Komplexes **1d** in DCM-d_2 als Funktion der molaren Konzentration bei verschiedenen Temperaturen. Grau hinterlegt ist die Konzentration, bei der die Pyridintitration durchgeführt wurde.

Die Suszeptibilität ist grundsätzlich unabhängig von der Konzentration, was darauf hindeutet, dass der Komplex in diesem Lösungsmittel vollständig als Dimer mit einer geringen, leicht temperaturabhängigen Suszeptibilität $\chi_{\text{para},0}^{\text{g}}(T)$ vorliegt. Lediglich bei 260 K oberhalb einer Konzentration von $4.4 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ und bei 250 K über den gesamten Konzentrationsbereich nimmt die Suszeptibilität bei steigender Komplexkonzentration weiter zu. Der Grund hierfür ist möglicherweise die Bildung

von Oligomeren mit einem noch höheren magnetischen Moment als das der Dimere. Daher wurden die ermittelten Assoziationskonstanten für diese Temperaturen nicht für die Berechnung der Bindungsenthalpien und -entropien berücksichtigt (s. o. und u.).

DFT-Rechnungen (s. u.) und die Kristallstruktur $\mathbf{1a}_2(\text{EtOH})_3$ (Abbildung 4.23, Seite 49) unterstützen die Dimerhypothese. Es ist zu erwarten, dass die Koordination von Pyridin an das Komplexdimer (Ni_2) bei einem hohen Überschuss an Pyridin zur Dissoziation in monomere, sechsfach koordinierte $\text{Ni}(\text{py})_2$ -Komplexe führt (s. o. und u.). Im Bereich geringer und mittlerer Pyridinkonzentrationen war es hingegen notwendig, Annahmen bezüglich der schrittweisen Koordination von Pyridin an das Dimer Ni_2 und der und der intermediären Suszeptibilität $\chi_{\text{para,int}}^g$ der zugehörigen Komplexe zu machen. Da es nicht möglich ist, mehr als drei paramagnetische Spezies simultan mit dem EST-Programm zu behandeln, wurde das erste auftretende Pyridinaddukt $\text{Ni}_2(\text{py})$ ausgewählt. Weitere Ligandbindungsprozesse, die zu einer Dissoziation des Dimers und der Ausbildung von $\text{Ni}(\text{py})_2$ führen, wurden in einem gemeinsamen Schritt zusammengefasst (Dimermodell, Abbildung 4.34).

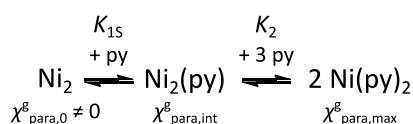


Abbildung 4.34. Dimermodell zur Auswertung der Assoziationsgleichgewichte von Pyridin an Komplex **1d** mit den zugehörigen Suszeptibilitäten der jeweiligen Spezies.

Somit setzt sich für das Dimermodell die Suszeptibilität folgendermaßen zusammen:

$$\chi_{\text{para}}^g = \frac{[\text{Ni}_2] \cdot \chi_{\text{para},0}^g + [\text{Ni}_2(\text{py})] \cdot \chi_{\text{para,int}}^g + \frac{1}{2} \cdot [\text{Ni}(\text{py})_2] \cdot \chi_{\text{para,max}}^g}{[\text{Ni}_2]_0} \quad (12)$$

Hierbei ist $\chi_{\text{para},0}^g$ die Suszeptibilität in Abwesenheit von Pyridin und $\chi_{\text{para,max}}^g$ die höchste gemessene Suszeptibilität. Die Definition der intermediären Suszeptibilität $\chi_{\text{para,int}}^g$ des Komplexes $\text{Ni}_2(\text{py})$ ist notwendig. DFT-Rechnungen (s. u.) weisen darauf hin, dass diese Spezies bereits vollständig paramagnetisch ist ($\chi_{\text{para,int}}^g = \chi_{\text{para,max}}^g$), so dass sich die Berechnung der Suszeptibilität vereinfacht.

$$\chi_{\text{para}}^g = \frac{[\text{Ni}_2] \cdot \chi_{\text{para},0}^g + \left([\text{Ni}_2(\text{py})] + \frac{1}{2} \cdot [\text{Ni}(\text{py})_2] \right) \cdot \chi_{\text{para,max}}^g}{[\text{Ni}_2]_0} \quad (13)$$

Mit dieser Annahme wurde bei der Anpassung der Daten nach dem Dimermodell eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Werten erzielt (Abbildung 4.35, Tabelle 8.22-Tabelle 8.27).

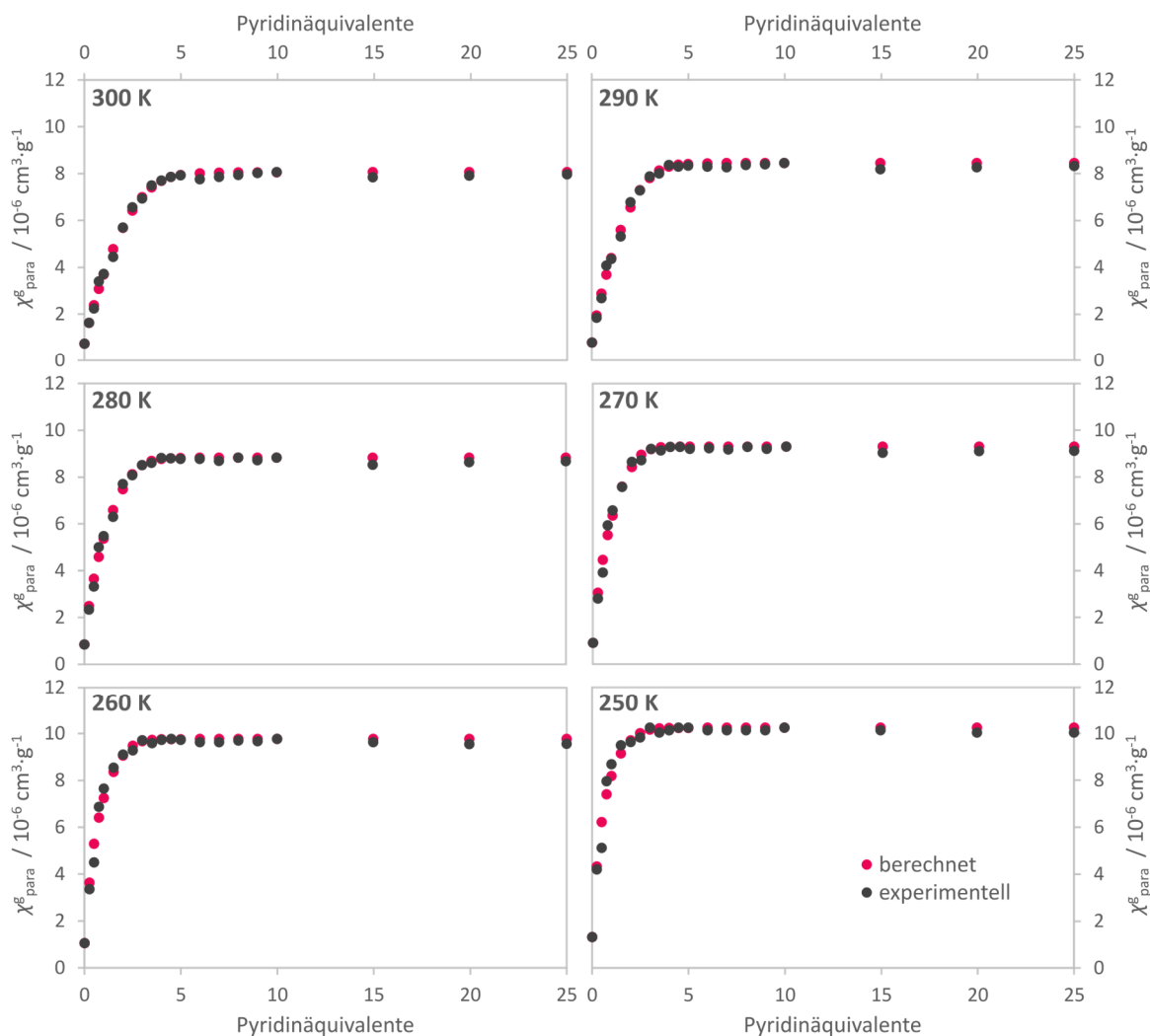


Abbildung 4.35. Experimentelle (schwarz) und berechnete Pyridintitrationskurven (rot) für **1d** in DCM-d_2 bei verschiedenen Temperaturen für die Auswertung nach dem Dimermodell.

Bei dieser Art der Auswertung steigen sowohl K_{1S} als auch K_2 bei sinkender Temperatur (Tabelle 4.3). Die hohen Werte für K_{1S} spiegeln wider, dass der Komplex eine vergleichsweise hohe Affinität für das erste Pyridin aufweist.

Tabelle 4.3. Assoziationskonstanten K_{1S} und K_2 für die Koordination des ersten und zweiten Pyridins an Komplex **1d** in DCM- d_2 bei verschiedenen Temperaturen für die Evaluation nach dem Dimermodell.

T / K	K_{1S}	K_2
300	244	29
290	374	36
280	719	34
270	1378	43
260	2029	29
250	3006	21

In der Auftragung gemäß der VAN'T HOFF-Beziehung stehen die Werte von 300 K bis 270 K gut in einem linearen Zusammenhang (Abbildung 4.36).

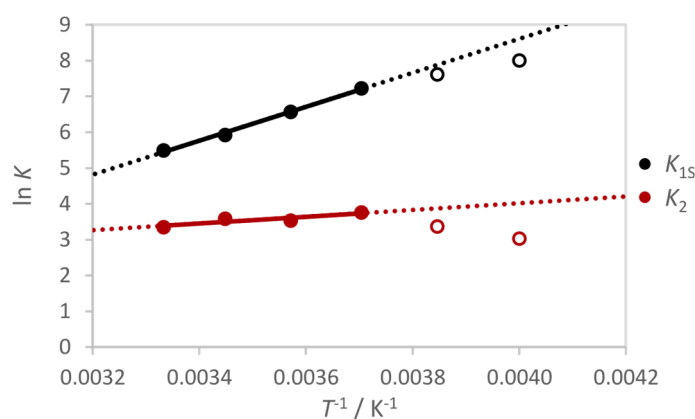


Abbildung 4.36. VAN'T HOFF-Auftragung der logarithmierten Assoziationskonstanten K_{1S} und K_2 , welche mithilfe des Dimermodells ermittelt wurden, gegen die reziproke Temperatur. Die Werte für 250 K und 260 K (offene Kreise) wurden für die Bestimmung der Ausgleichsgeraden nicht berücksichtigt.

Bindungsenthalpien und -entropien wurden nach Gleichung (7) aus den Formeln für der Ausgleichsgeraden ermittelt.

$$\ln K_{1S} = 940.20 \cdot \frac{1}{T} + 0.26 \quad (14)$$

$$\ln K_2 = 4743.62 \cdot \frac{1}{T} - 10.36 \quad (15)$$

Im Gegensatz zur Auswertung nach dem Solvatationsmodell ist beim Dimermodell die Bindungsenthalpie des zweiten Schritts ΔH_2 negativ, was qualitativ mit der des Nickel(II)-Tetrakis(pentafluorphenyl)porphyrins^[70] übereinstimmt, dem CISSS-Komplex, auf welchem der Plattenspieler basiert (Tabelle 4.4). Für **1d** wird lediglich für den zweiten Schritt eine geringfügig positive Reaktionsentropie ΔS_2 erhalten. Für [Ni(TPPF₂₀)] wurden sowohl für ΔH_2 als auch für ΔS_2 negative Werte ermittelt. Da die Koordination von Pyridin an Ni₂(py) mit der Dissoziation des Dimers in Monomere

einhergeht, ist der geringe (negative) Wert für ΔH_2 und eine Entropieänderung von $\Delta S_2 \approx 0$ für den Komplex **1d** nicht ungerechtfertigt. Die Interpretation dieser Tatsache wird jedoch dadurch kompliziert, dass keine weiteren experimentellen Informationen über die auftretenden Komplexspezies vorliegen.

Tabelle 4.4. Assoziationskonstanten bei 300 K sowie die Enthalpie- und Entropieänderungen bei der Koordination von einem und nachfolgenden Pyridinliganden an **1d** und Nickel(II)-Tetrakis(pentafluorphenyl)porphyrin^[70].

	1d in DCM-d ₂	[Ni(TPPF ₂₀)] in Toluol-d ₈
K_{1S} (300 K)	244	8
ΔH_{1S} / kcal·mol ⁻¹	-9.4	-5.3
ΔS_{1S} / cal·mol ⁻¹ ·K ⁻¹	-20.6	-13.6
K_2 (300 K)	29	22
ΔH_2 / kcal·mol ⁻¹	-1.9	-6.0
ΔS_2 / cal·mol ⁻¹ ·K ⁻¹	+0.5	-13.9

4.4.2 Theoretische Studien

Um ein höheres Verständnis für die elektronischen und geometrischen Strukturen der Intermediate der verschiedenen Auswertungsmodelle zu bekommen, wurden weitere DFT-Rechnungen durchgeführt. Neben den konventionellen vier-, fünf- und sechsfach koordinierten monomeren Komplexen wurde eine Reihe an Lösungsmitteladdukten und Dimeren behandelt (Abbildung 4.37).

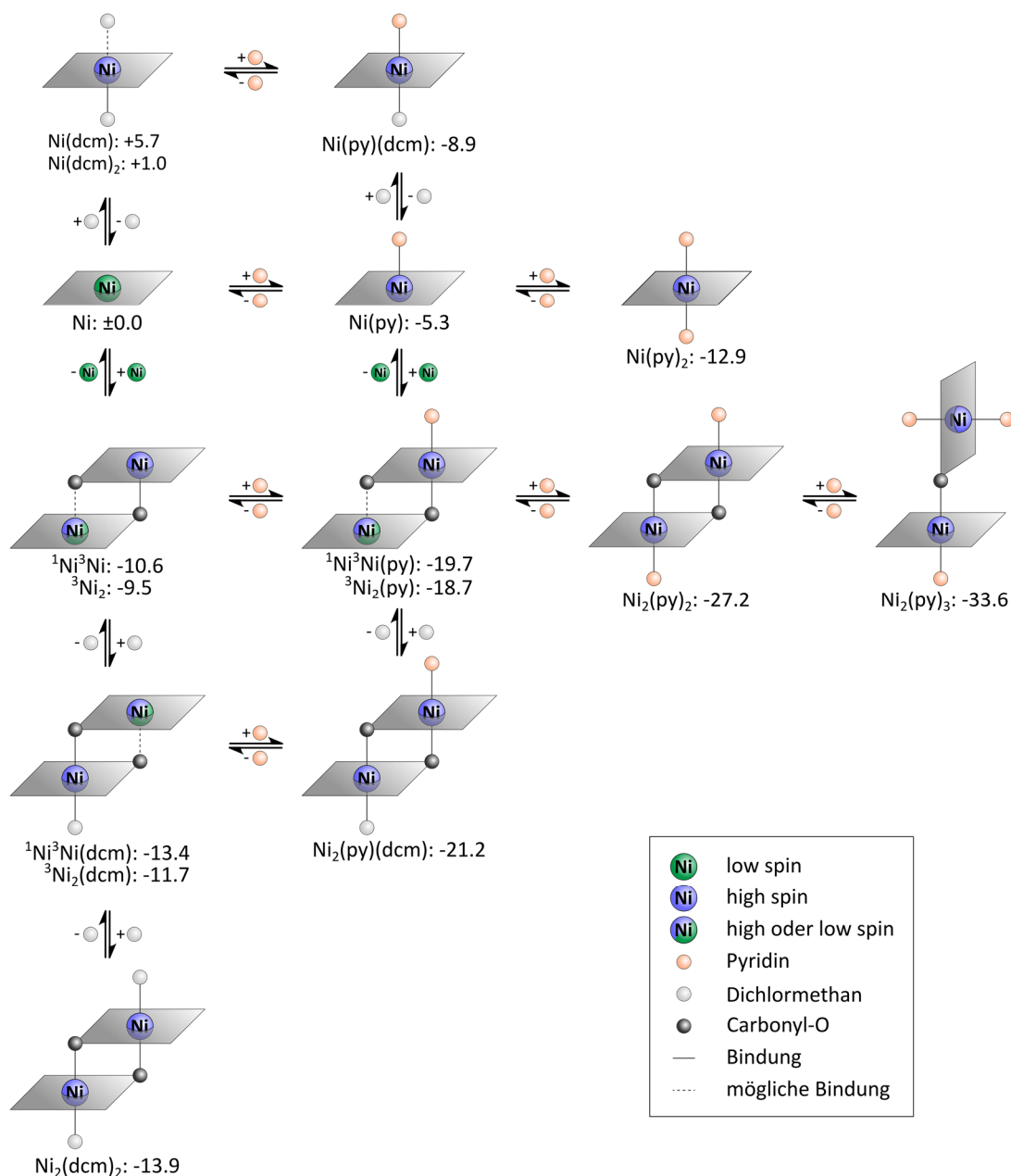


Abbildung 4.37. Vorgeschlagene Gleichgewichtsreaktionen bei der Pyridintitration. Nickel im low spin-Zustand ist grün und im high spin-Zustand blau dargestellt. Berechnete Enthalpien sind in $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ relativ zu dem quadratisch planaren Komplex Ni und den nicht-koordinierenden Liganden angegeben (B3LYP/def2-TZVP//PBE/def2-SVP).

Die Koordination an den monomeren, quadratisch planaren Komplex Ni mit $S = 0$, welche zu der Bildung von Ni(py) und Ni(py)₂ führt, wird durch einen Enthalpiegewinn von jeweils $-5 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ bzw. $-8 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ begleitet (vgl. Abbildung 4.5, Tabelle 8.5). Im Vergleich dazu ist die Koordination des Lösungsmittels Dichlormethan in Abwesenheit von Pyridin unter Bildung von Ni(dcm) bzw.

Ni(dcm)₂ endotherm (vgl. Abbildung 4.32, Tabelle 8.6). Hingegen ist die Vervollständigung der Koordinationssphäre von Ni(py) durch Lösungsmittelkoordination unter Bildung von Ni(py)(dcm) begünstigt (Abbildung 4.38, Tabelle 8.6). Dies gilt nicht nur für das Monomer sondern auch für Dimere (s. u.). Demzufolge ist der Energiegewinn durch die Lösungsmittelsubstitution mit Pyridin beispielsweise an Ni(py)(dcm) geringer als die bloße Koordination eines weiteren Pyridinliganden an Ni(py).

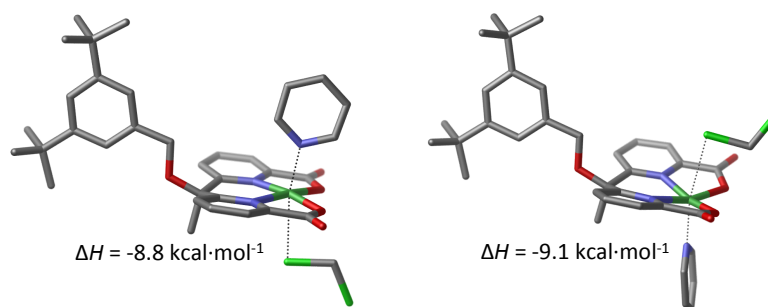


Abbildung 4.38. Optimierte Strukturen der Pyridin-Dichlormethan-Addukte von Komplex **1d** im Triplettzustand und zugehörige Bindungsenthalpien für die gestrichelten Bindungen (B3LYP/def2-TZVP//PBE/def2-SVP).

Hinsichtlich der Geometrie der Komplexdimere in Lösung wurde für das Dimer Ni₂ eine Startstruktur basierend auf der Kristallstruktur von **1d**₂(EtOH)₃ gewählt, bei der die Untereinheiten senkrecht zueinander stehen und durch ein Carbonylsauerstoffatom verbrückt werden (vgl. Abbildung 4.23, Seite 49). Bei der Geometrieoptimierung fand eine Umordnung zu einer parallelen Anordnung statt (Abbildung 4.39). Für das Dimer mit je einem Nickelion im *S* = 0- und *S* = 1-Zustand ohne zusätzliche Liganden **1d**₂ (= ¹Ni³Ni) sind vier Isomere möglich, die sich in der relativen Orientierung der monomeren Untereinheiten zueinander unterscheiden. Von diesen ist die Variante, bei der die Methylgruppen zueinander zeigen, energetisch am günstigsten (Abbildung 4.39, oben links) und wurde daher auch als Ausgangspunkt für die Geometrieoptimierungen der anderen Strukturen verwendet.

Grundsätzlich wird die Bildung der Dimere als stark exotherm vorhergesagt (Abbildung 4.37, Abbildung 4.39, Tabelle 8.7). Darüber hinaus wird dieser Prozess durch einen Spinübergang von einem Nickelzentrum zu *S* = 1 begleitet. Unter Berücksichtigung der Lösungsmittelkoordination wird sogar die Bildung von zwei *S* = 1-Zentren vorhergesagt. Der experimentell bestimmte Wert für den inhärenten Paramagnetismus ist deutlich geringer als durch diese Rechnungen ermittelt (s. o.), was möglicherweise auf die Überschätzung des Einflusses der Dimerbildung auf die magnetischen Eigenschaften des Komplexes **1d** in Lösung zurückzuführen ist.

Nichtsdestotrotz wird eine weitere Stabilisierung des Dimers mit zwei Nickelzentren im *S* = 1-Zustand durch die Besetzung der freien axialen Bindungsstellen durch einen oder zwei Pyridinliganden erreicht. Diese Tatsache unterstützt die Zuordnung von $\chi_{\text{para,max}}^{\text{e}}$ für Ni₂(py) (s. o.).

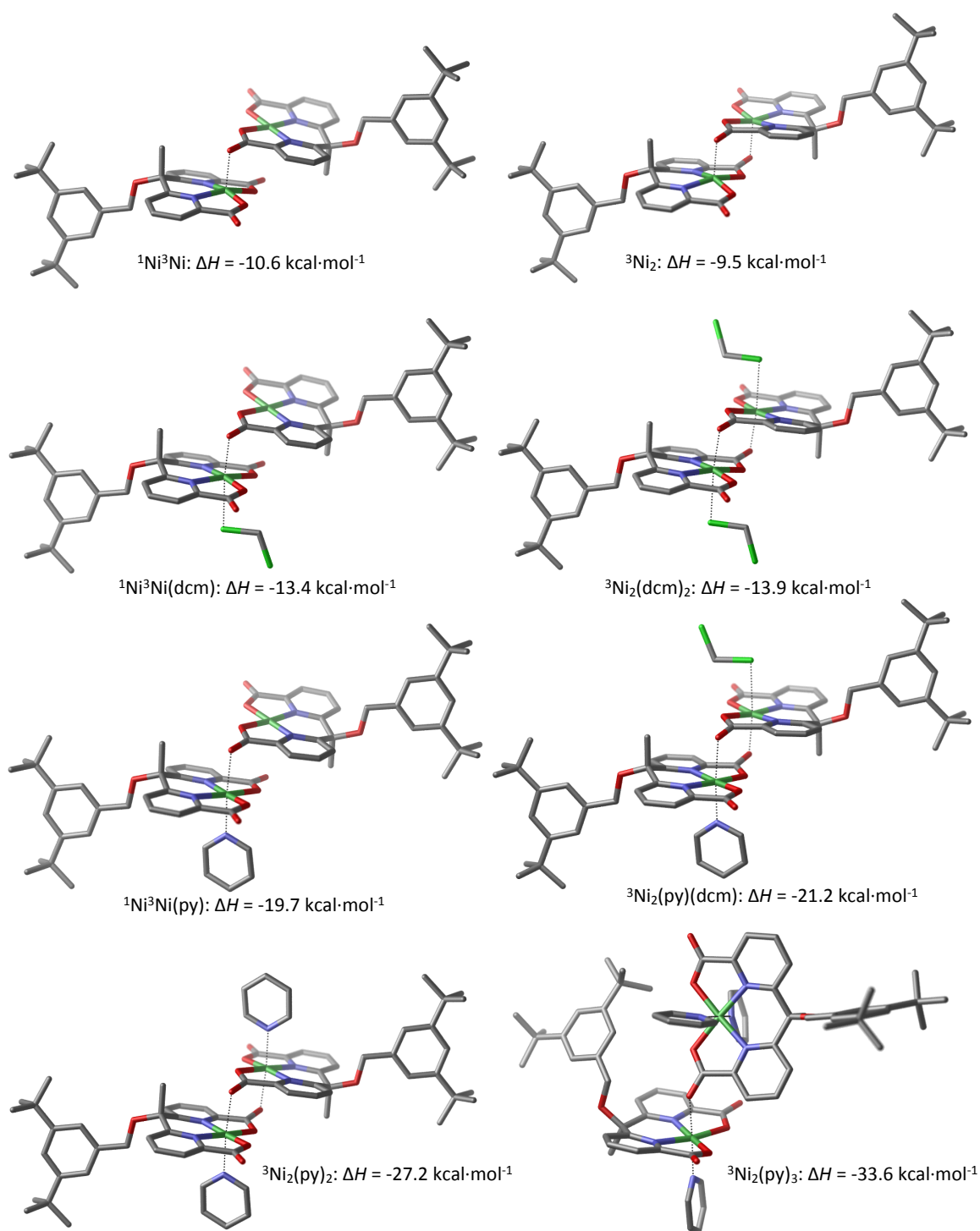


Abbildung 4.39. Optimierte Strukturen von Dimeren des Komplexes **1d** mit den zugehörigen Bindungsenthalpien für alle gestrichelten Bindungen (B3LYP/def2-TZVP//PBE/def2-SVP). Die zwei Komplexe links oben können auch im Quintettzustand vorliegen (nicht gezeigt), welche eine geringfügig höhere Energie aufweisen.

Des Weiteren wird die experimentell bestimmte erste Bindungsenthalpie ΔH_{1S} von $-9.4 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ für die Bindung von Pyridin an das Dimer Ni_2 unter Bildung von $\text{Ni}_2(\text{py})$ gut durch die Rechnungen reproduziert (zwischen -7.3 und $-9.5 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ für die verschieden stark solvatisierten Dimere, Abbildung 4.37, Tabelle 8.8).

Hinsichtlich der weiteren Schritte der Ligandkoordination führt die Koordination von Pyridin an $\text{Ni}_2(\text{py})$ bzw. $\text{Ni}_2(\text{py})(\text{dcm})$ zunächst zu $\text{Ni}_2(\text{py})_2$, der eine berechnete Reaktionsenthalpie zwischen -6.1 und $-8.5 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ zugeordnet wird. Durch weitere Pyridinkoordination wird $\text{Ni}_2(\text{py})_3$ erzeugt, bei dem eine parallele Anordnung der Komplexe zueinander nicht mehr möglich ist. Eine dritte Koordinationsstelle wird durch die Öffnung in eine asymmetrische, einfach verbrückte Geometrie in Analogie zur Kristallstruktur von $\mathbf{1d}_2(\text{EtOH})_3$ (vgl. Abbildung 4.23, Seite 49) verfügbar und somit die Spaltung in Monomere initiiert. Diese Spezies ist um $6.4 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ günstiger als $\text{Ni}_2(\text{py})_2$ und um $7.8 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ günstiger als $\text{Ni}(\text{py})_2$. Letzteres bedeutet, dass der Übergang von $\text{Ni}_2(\text{py})_3$ zu $\text{Ni}(\text{py})_2$ endotherm ist. Aufgrund mangelnder experimenteller Daten ist es nicht möglich die Bedeutsamkeit dieses Ergebnisses zu beurteilen. Sie sind jedoch ein Hinweis darauf, dass die Dimerisierung von $\mathbf{1d}$ in Lösung auch bei hohen Pyridinkonzentrationen noch eine Rolle spielt.

Insgesamt zeigen die Ergebnisse der Pyridintitration, dass der Komplex $\mathbf{1}$ für die Basis eines LD-CISSS-Komplexes geeignet ist. Aufgrund der Dimerbildung und dem damit einhergehenden schwachen Paramagnetismus verringert sich vermutlich die magnetische Schalteffizienz dieses Komplexes. Die hohe Affinität des Komplexes für axiale Liganden begünstigt währenddessen nicht nur die intramolekulare sondern auch die intermolekulare Koordination des Photoschalters, wobei letztere möglicherweise ebenfalls eine verminderte Schalteffizienz zur Folge hat.

4.5 DFT-gestütztes Design geeigneter Photoschalter für Dipyridylmethanbasierte LD-CISSS-Komplexe

Der nächste Schritt auf dem Weg zu einem funktionierenden LD-CISSS-Komplex ist die Ermittlung eines geeigneten Photoschalters für den CISSS-Komplex. Dafür bietet sich der Einsatz eines Phenylazopyridins oder -imidazols an, da diese auf simple Weise die Photoschaltbarkeit von Azobenzolen mit den koordinierenden Eigenschaften des Pyridins bzw. Imidazols vereinen.

Azobenzole sind gegenüber den ebenfalls weitverbreiteten Diarylethenen oder Spiropyranen zu bevorzugen, da hier durch die *cis/trans*-Isomerisierung eine große räumliche Änderung hervorgerufen wird, die nützlich für die Koordinationschaltung ist. Außerdem sind Azoverbindungen geeigneter als die isostrukturellen Stilbene, da bei diesen häufig die Elektrocyklisierung des *cis*-Isomers als Nebenreaktion auftritt (vgl. Kapitel 2.1.2).

Um die Konzentrationsabhängigkeit der magnetischen Schaltbarkeit, wie sie bei der intermolekularen Koordination photodissozierbarer Liganden auftritt, zu umgehen, wird der Schalter kovalent an den CISSS-Komplex gebunden. Neben dem möglichst elektronenarmen CISSS-Liganden muss der photoschaltbare Ligand ein guter Donor sein. Seine Elektronendichte kann bei Bedarf durch Substituenten mit elektronenschiebenden Gruppen erhöht werden. Vor allem jedoch muss die Geometrie des Schalters so optimiert werden, dass die Koordination an das Zentralion zu einem Energiegewinn führt und so überhaupt stattfinden kann. Ansonsten wäre die Schaltung eines Liganden in seine potentiell bindende Konfiguration vielleicht möglich, würde aber keine magnetische Schaltung hervorrufen.

Die Eignung verschiedener Azoschalter, bei welchen diverse Aspekte variiert wurden, wurde in DFT-Rechnungen überprüft (Abbildung 4.40). Als Heteroaromaten wurden Pyridin und das elektronenreichere Imidazol evaluiert. Dabei kam bei Pyridin vor allem die 3-Position als Verknüpfung zur Azofunktion in Frage, da 2-Phenylazopyridine in beiden Konfigurationen schlecht oder gar nicht an ein Metallion koordinieren und 4-Phenylazopyridine schlechte Schalteigenschaften und eine schnelle thermische Relaxation zeigen.^[72,144,145] Bei Imidazol wurden 5-Azoderivate in Betracht gezogen, da bei 2- und 4-Substitution die Bindung an ein Metallzentrum sterisch gehindert ist.^[73,77,78,146] Darüber hinaus ist für das bindende Konfigurationsisomer sowohl die *cis*- als auch die *trans*-Form des Schalters möglich. Die Kette, die den Azoschalter mit dem Grundgerüst verbindet, kann in *ortho*-, *meta*- oder *para*-Position zur Azofunktion an den Phenylring geknüpft sein. Auch für die Art und Länge dieses Verbindungsglieds gibt es eine Reihe von Möglichkeiten. Letztlich kann der Photoschalter entweder als Ether oder Ester über die Hydroxyfunktion oder direkt an das verbrückende Alkylkohlenstoffatom des CISSS-Liganden geknüpft werden, wodurch bestimmt wird auf welcher Seite des Komplexes der Photoschalter an das Nickelion bindet.

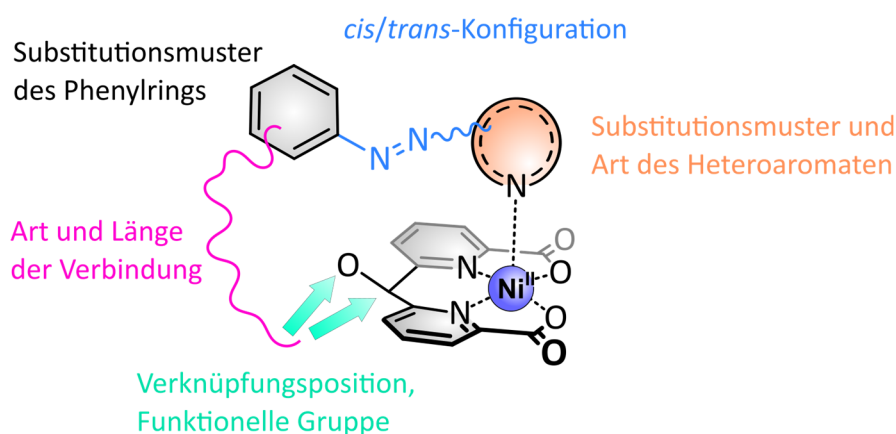


Abbildung 4.40. Designansatz für einen geeigneten photoschaltbaren Liganden für einen Dipyridylmethan-basierten LD-CISSS-Komplex.

Bei Porphyrin-basierten LD-CISSS-Komplexen wurden geeignete photoschaltbare Liganden dadurch ermittelt, dass der Winkel des Liganden zum und die Länge der Bindung des Stickstoffatoms an das Nickelporphyrin möglichst ähnlich zu den Werten eines unverknüpften Azopyridins bzw. -imidazols sind.^[77,78,81] Da ein Nickelkomplex mit Dipyridylmethandicarbonsäureliganden aufgrund höherer Flexibilität gegenüber dem Porphyrin hinsichtlich der erwähnten Parameter nicht so stark eingeschränkt ist, wurde die Bindungsenthalpie als aussagekräftigerer Parameter zur Bewertung herangezogen.

Um die Bindungsenthalpie $\Delta H_{\text{Ni-Azo}}$ der kovalent verknüpften photoschaltbaren Liganden zu ermitteln, wurde nach einer Geometrieoptimierung die Enthalpien der diamagnetischen vier- und der paramagnetischen fünffach koordinierten Komplexe $H_{\text{Azo}^{\text{dekoord}}}$ und $H_{\text{Azo}^{\text{koord}}}$ für jeweils beide Konfigurationsisomere bestimmt und die Energie des vier- vom fünffach koordinierten Komplex mit gleicher Konfiguration des Photoschalters subtrahiert (Abbildung 4.41). Eine Bindung kann nur stattfinden, wenn bei einer Konfiguration die fünffach koordinierte Form energetisch günstiger als die vierfachkoordinierte Form ist ($\Delta H_{\text{Ni-Azo}} < 0$). Das andere Konfigurationsisomer soll hingegen eine positive Bindungsenthalpie aufweisen, also die vierfach koordinierte Form energetisch günstiger sein, damit auch die Dekoordination bei Isomerisierung des Liganden sichergestellt ist. Wenn die Bindung aufgrund der Geometrie nicht stattfinden kann, ist es häufig nicht möglich für das nicht-koordinierende Isomer eine Bindungsenthalpie zu bestimmen, da die Geometrieoptimierung nicht konvergiert oder das Pyridin währenddessen dekoordiniert.

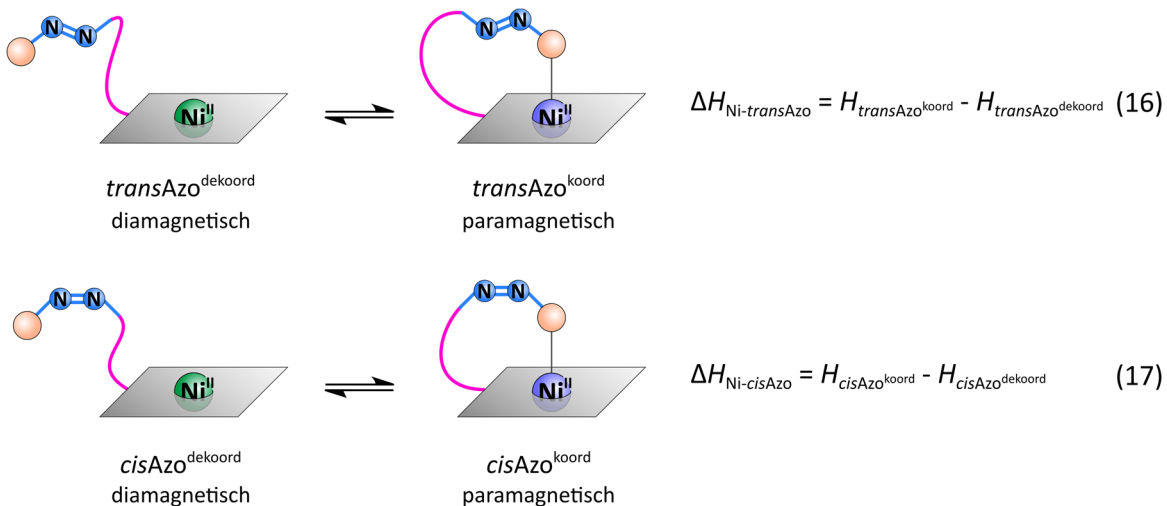


Abbildung 4.41. Die Bestimmung der Bindungsenthalpien für die beiden Konfigurationen des Schalters erfolgt durch Subtraktion der Enthalpie des vierfach koordinierten low spin Komplexes (grün) von der Enthalpie des fünffach koordinierten high spin Komplexes (blau).

Es wurden mehr als 60 Designs evaluiert, die aufgrund ihrer Geometrie und vermeintlichen Synthetisierbarkeit vielversprechend erschienen. Dabei wurden zwei Strukturen mit negativer Bindungsenthalpie ermittelt. Diese stimmen strukturell in vielen der oben genannten Aspekte überein (Abbildung 4.42). Es handelt sich jeweils um Azopyridine, die in ihrer *trans*-Konfiguration binden. Sie sind als Ether über die Hydroxylfunktion des Dipyridylmethans an das Grundgerüst gebunden. Bei einem dient eine Ethylgruppe als Linker, welche in *ortho*-Position zur Azofunktion am Phenylring lokalisiert ist (Struktur **15**). Am anderen ist das Rückgrat des Linkers durch einen annerierten Benzolring versteift (Struktur **16**).

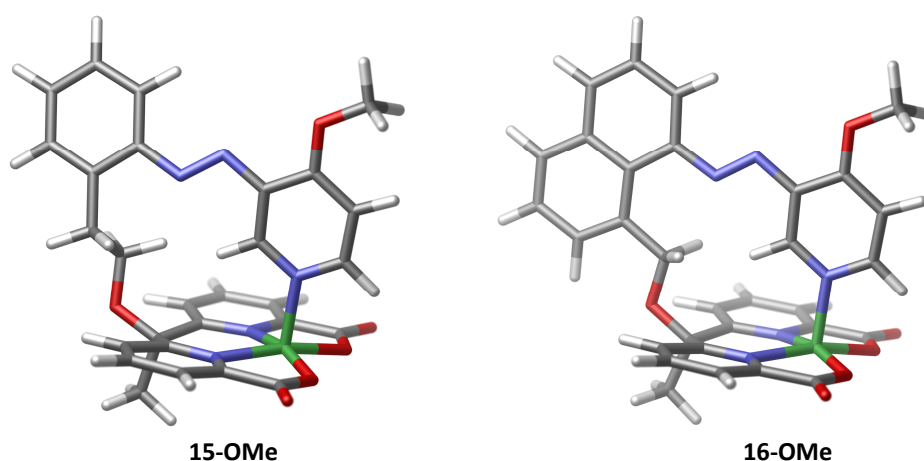


Abbildung 4.42. Optimierte Strukturen der LD-CISSS-Komplexe **15-OMe** und **16-OMe** (PBE/def2-SVP).

Elektronendonierende Substituenten am Pyridin verbessern im Allgemeinen die Bindungsenthalpien zum Nickel. Beim Plattenspielmolekül führte dabei die Methoxygruppe zur besten intramolekularen Koordinationsverstärkung und hatte gleichzeitig auch eine positive Einwirkung auf das photostationäre Gleichgewicht.^[74] Daher wurde auch hier in beiden Fällen ein 4-Methoxy-substituiertes Pyridin verwendet, welches die Bindungsenthalpie $\Delta H_{\text{Ni-transAzo}}$ im Fall des Phenylazopyridins **15-H** von $-0.9 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ auf $-2.8 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ für **15-OMe** und beim Naphthylazopyridin **16-H** von $-5.1 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ auf $-6.1 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ für **16-OMe** herabsetzt (Abbildung 4.43, Tabelle 8.9).

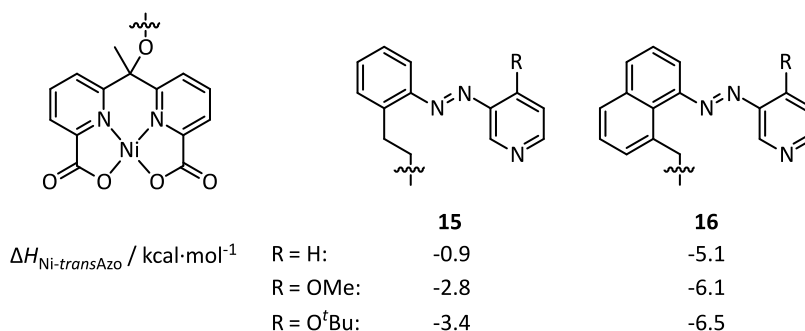


Abbildung 4.43. Durch DFT-Rechnungen ermittelte LD-CISSS-Komplexe mit Phenyl- und Naphthylazopyridinschaltern **15** bzw. **16** sowie Bindungsenthalpien der *trans*-konfigurierten Azopyridine ($\Delta H_{\text{Ni-transAzo}}$) (B3LYP/def2-TZVP//PBE/def2-SVP).

Die jeweiligen *cis*-Isomere des Phenylazopyridins **15-OMe** und des Naphthylazopyridins **16-OMe** sind laut Rechnung nicht zur Koordination fähig, was sich durch Dekoordination bei der Geometrieoptimierung äußert, so dass kein Wert für $H_{cisAzo}^{koordin}$ vorliegt. Für den vierfach koordinierten low spin-Komplex ist – wie für Azoverbindungen üblich – das *trans*-Isomer energetisch günstiger als das *cis*-Isomer. Für das *trans*-Isomer ist die Koordination an das Nickelion im high spin-Zustand die energetisch günstigste Form (Abbildung 4.44, Tabelle 8.10). Somit sind bei diesen Komplexen die Anforderungen für einen LD-CISSS erfüllt. Mit *cis*-konfiguriertem Azoschalter liegt der Komplex im low spin-Zustand vor, die Isomerisierung zum *trans*-Isomer, welche auch thermisch erfolgen kann, führt zum high spin-Zustand.

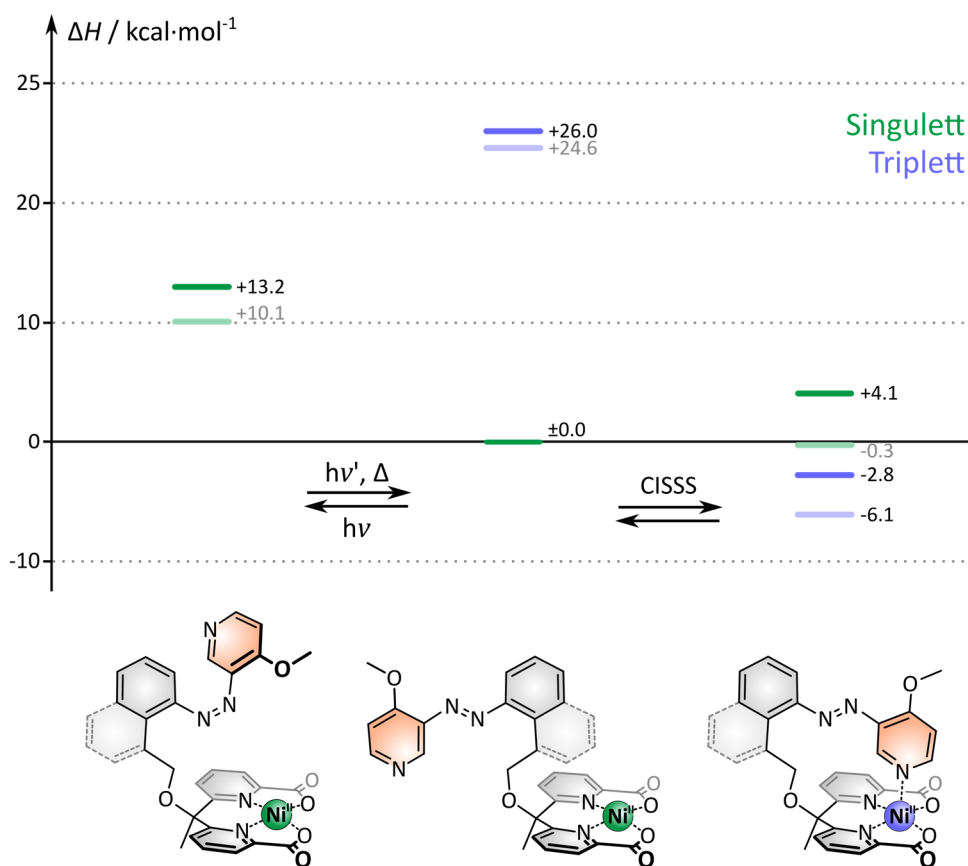


Abbildung 4.44. Berechnete Enthalpien verschiedener Isomere und Spinzustände der Komplexe **15-OMe** (deckend) und **16-OMe** (transparent) relativ zu ihrem jeweiligen Singulettzustand mit *trans*-konfiguriertem Azopyridin (B3LYP/def2-TZVP//PBE/def2-SVP). Für den vierfach koordinierten Komplex im Singulettzustand ist das *trans*-Isomer energetisch günstiger als das *cis*-Isomer. Für das *trans*-konfigurierte Azopyridin ist der fünffach koordinierte Komplex im Triplettzustand die stabilste Form.

Im Experiment würde vermutlich ein Lösungsmittelmolekül – sofern es koordinierende Eigenschaften besitzt – die Koordinationssphäre vervollständigen und durch Stabilisierung des Triplettzustands die Koordination des Photoschalters weiter begünstigen (vgl. CISSS-Komplex, Kapitel 4.4), wie es auch bei den Plattenspielerkomplexen beobachtet worden ist.^[75,81]

Da sich bei den CISSS-Komplexen gezeigt hatte, dass der Komplex nur schlecht in nicht-koordinierenden Lösungsmitteln löslich war, war die Di-*tert*-butylbenzylgruppe als großer organischer Rest eingeführt worden (vgl. Kapitel 4.2). Da in den LD-CISSS-Komplexen die Hydroxygruppe aufgrund der Verknüpfung mit dem Schalter für die Substitution mit einer solchen Gruppe nicht mehr zur Verfügung steht, muss die Löslichkeit auf anderen Wegen erhöht werden. Eine Möglichkeit ist die Funktionalisierung des zentralen Alkylkohlenstoffatoms mit einer Octyl- anstelle der Methylgruppe.^[104] Der Einfluss auf die Bindungsenthalpie ist dabei vernachlässigbar ($\Delta\Delta H_{\text{Ni-Py}} = 0.2 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ für die Koordination von Pyridin an den CISSS-Komplex, vgl. Kapitel 4.1). Eine weitere Option ist der Austausch des Methoxysubstituenten des Azopyridins durch einen *tert*-Butoxysubstituenten. Hierdurch würde sich nicht nur die Löslichkeit erhöhen, laut Rechnung verbessert sich auch die Bindungsenthalpie $\Delta H_{\text{Ni-transAzo}}$ um $0.6 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ auf $-3.4 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ für das Phenylazopyridin **15-O^tBu** und um $0.4 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ auf $-6.5 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ für das Naphthylazopyridin **16-O^tBu** (Abbildung 4.43).

Im Gegensatz zum Plattenspieler handelt es sich hier beim *trans*-Isomer des Azopyridins um die bindende Konfiguration. Im Bezug auf eine Anwendung ist ein solcher Komplex eine interessante Alternative zu Plattenspielmolekülen. Da das thermodynamisch weniger stabile *cis*-Isomer nicht durch Koordination stabilisiert wäre, wäre die thermische Relaxation nicht inhibiert und der Komplex würde dadurch magnetisch angeschaltet werden (Abbildung 4.45). Aufgrund der Temperaturabhängigkeit dieser Relaxation würde ein Komplex dieser Art interessante Anwendungsmöglichkeiten als funktionelles MRT-Kontrastmittel wie beispielsweise als Temperatursonde bieten (vgl. Kapitel 3).

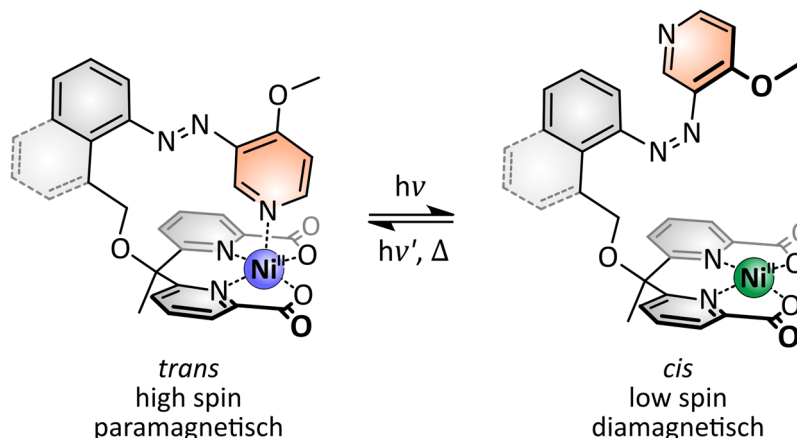


Abbildung 4.45. Zielstrukturen der LD-CISSS-Komplexe **15-OMe** und **16-OMe** sowie deren Schaltung. Da es sich bei dem thermodynamisch stabileren *trans*-Isomer um die bindende Konformation handelt, würde neben der photochemischen Rückreaktion auch die thermische Relaxation des Azopyridins zur Wiederkehr des Paramagnetismus führen.

Es wurde mit der Synthese des Phenylazopyridins **15** begonnen, da das Naphthylazopyridin **16** als zusätzliche Zielstruktur erst später ermittelt wurde. Zudem erschien das Phenylazopyridin **15** zunächst synthetisch leichter zugänglich und das Schaltverhalten von Phenylazopyridinen ist besser untersucht als das von Naphtylazoverbindungen, welche bisher nicht literaturbekannt sind.

4.6 Synthese der Photoschalter für Dipyridylmethan-basierte LD-CISSS-Komplexe

Für die Herstellung von Azoverbindungen sind mehrere gängige Methoden bekannt. Jedoch sind nicht alle uneingeschränkt auf unsymmetrische Verbindungen, von welchen außerdem einer der Aromaten ein Pyridin ist, übertragbar. Die wohl bekannteste Reaktion zur Erzeugung von Azobenzolen ist die Azokupplung, die elektrophile Substitution durch ein Diazoniumsalz an einem elektronenreichen Aromaten (Abbildung 4.46).^[147] Die Substitution findet hier bevorzugt in der *para*-Position zu einer elektronendonierenden Gruppe statt, wie einem Amin oder einer deprotonierten Hydroxylgruppe, da nur so eine ausreichende Aktivierung gewährleistet ist. Im Fall des gewünschten Azopyridins sind jedoch beide Fragmente nicht als Nucleophil geeignet. Das Pyridin an sich ist schon deutlich elektronenärmer als ein Benzol und bis dato ist lediglich ein Beispiel für die Azokupplung eines Pyridins bekannt, welches sogar zweifach aminofunktionalisiert ist.^[148] Auch die Phenylkomponente trägt lediglich einen Alkylsubstituenten in *ortho*-Position, was weder für eine ausreichende Aktivierung noch die erwünschte Regioselektivität sorgt. Bei Azoimidazolen ist die Azokupplung allerdings die Methode der Wahl. Im Gegensatz zum Pyridin ist das Imidazol bereits ein elektronenreicher Aromat, welcher zusätzlich durch Deprotonierung aktiviert wird.^[146]

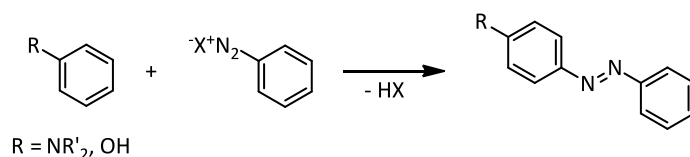


Abbildung 4.46. Azokupplung eines Diazoniumsalzes mit einem aktivierten Aromaten zur Darstellung eines Azobenzols.

Zur Synthese von Azopyridinen hat sich hingegen eine Variante der MILLS-Reaktion etabliert. Hierbei kondensiert ein Nitrosobenzol mit einem Aminopyridin. Azobenzole werden üblicherweise in Essigsäure hergestellt,^[147] im Fall der Azopyridine hat sich jedoch ein basisches Medium als effizienter erwiesen (Abbildung 4.47).^[149]

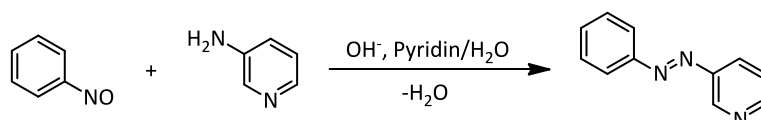


Abbildung 4.47. Basische Variante der MILLS-Reaktion zur Synthese eines Azopyridins aus einem Nitrosobenzol und einem Aminopyridin.

Das unsubstituierte 3-Aminopyridin sowie die 4-Chlor-substituierte Variante sind kommerziell erhältlich. Da die Ausbeuten bei der Synthese von Azopyridinen üblicherweise mit abnehmender Elektronendichte am Pyridin steigen, wird Letzteres aufgrund seiner höheren Reaktivität anstelle des 3-Amino-4-methoxypyridins verwendet. Nach der Herstellung der Azofunktion kann das Chlorid leicht durch eine Methoxygruppe substituiert werden.^[75]

Die Nitrosokomponente kann entweder aus einem Anilin oder einem Nitrobenzol generiert werden (Abbildung 4.48). Für die Oxidation von Anilinen hat sich der Einsatz von Oxone® (2 KHSO₅ · KHSO₄ · K₂SO₄) bewährt. Ein zweiphasiges System aus Dichlormethan und Wasser gewährleistet hierbei die Trennung der weniger wasserlöslichen Nitrosoverbindung vom Amin und dem intermediär entstehenden Hydroxylamin, wodurch unerwünschte Kondensationsreaktionen zu Azo- und Azoxyverbindungen sowie die Überoxidation zur Nitroverbindung unterbunden werden.^[150] Die direkte Reduktion von Nitro- zu Nitrosoverbindungen mit unedlen Metallen in saurer Lösung ist nicht möglich, da diese aufgrund ihrer höheren Reaktivität schneller als die Nitroverbindungen hydriert und vollständig zum Amin reduziert werden.^[151] Bei der Umsetzung mit Zinkstaub in neutraler oder schwach saurer Lösung aus Calcium- bzw. Ammoniumchlorid ist die Reduktion des Hydroxylamins so weit verlangsamt, dass die anschließende Oxidation mit Eisen(III)-chlorid möglich ist.^[152–154]

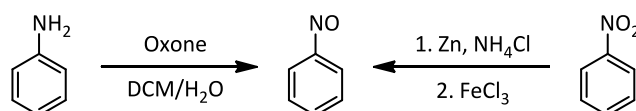


Abbildung 4.48. Möglichkeiten der Darstellung eines Nitrosoaromaten aus einem Anilin oder Nitrobenzol.

Neben der MILLS-Reaktion sind oxidative und reduktive Kupplungen von Aminen bzw. Nitroverbindungen gängige Methoden zur Herstellung von Azoaromaten. Üblicherweise werden diese Reaktionen lediglich für die Synthese von symmetrischen Verbindungen eingesetzt. Bei der Generierung eines asymmetrischen Moleküls entsteht ein statistisches Gemisch mit den zwei symmetrischen Produkten (Abbildung 4.49).^[147]

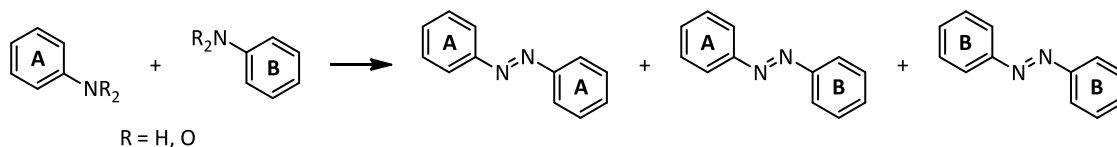


Abbildung 4.49. Prinzip der oxidativen Kupplung zweier Amine bzw. reduktive Kupplung zweier Nitroaromaten A und B. Es entsteht ein Gemisch aus den zwei symmetrischen und dem unsymmetrischen Kupplungsprodukt.

Für die Synthese der durch die DFT-Rechnungen ermittelten fünfzähligen schaltbaren Liganden für die LD-CISSS-Komplexe **15** und **16** bietet es sich an, das Azopyridin möglichst spät in einer konvergenten Syntheseroute mit dem Dipyridylmethangrundgerüst zu vereinen (Abbildung 4.50). Da die Verknüpfung über eine Etherfunktion erfolgt, soll eine Komponente der Reaktion als Alkohol eingesetzt werden und die andere mit einer Abgangsgruppe funktionalisiert sein. Da bei tertiären Halogenalkanen mit β -Wasserstoffatomen in der WILLIAMSON-Ethersynthese als Nebenreaktion eine Eliminierung auftreten kann, soll das Dipyridylmethan wie auch schon bei der Synthese des CISSS-Liganden als Alkohol **13** eingesetzt werden (vgl. Kap. 4.2). Folglich sollen die Azopyridine **17** und **18** an der Alkylgruppe über eine Abgangsgruppe verfügen bzw. zunächst mit einer funktionellen Gruppe hergestellt werden, die leicht in eine Abgangsgruppe überführt werden kann.

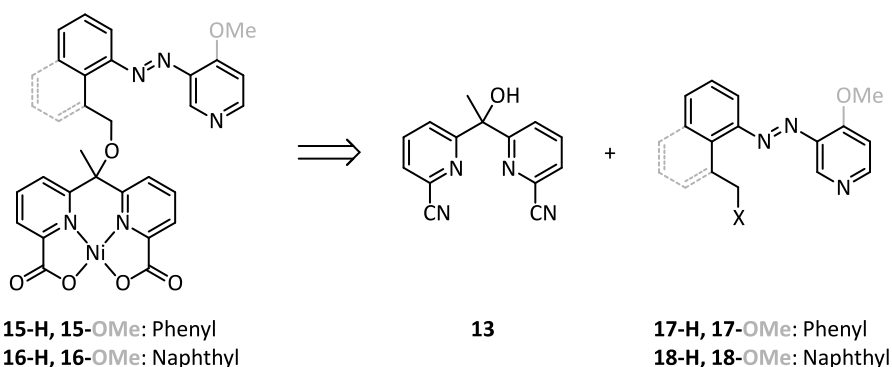


Abbildung 4.50. Retrosynthese der Dipyridylmethan-basierten LD-CISSS-Komplexe **15** und **16**. Durch den Schnitt an der Etherfunktion ergeben sich als Bausteine Dipyridylalkohol **13** und die optional Methoxy-substituierten Phenyl- oder Naphthylazopyridine **17** bzw. **18**, welche eine Abgangsgruppe X tragen.

4.6.1 Synthese des Phenylazopyridins

Bei der Synthese des Schalters **17** sind zwei grundsätzliche Herangehensweisen möglich (Abbildung 4.51). Zum einen kann bei der Generierung der Azofunktionalität eine C₂-Einheit bereits vorhanden sein. Dabei gibt es verschiedene Möglichkeiten für die Oxidationsstufe bzw. die Substituenten des terminalen Kohlenstoffatoms oder auch den Sättigungsgrad dieser Einheit. Zum anderen kann die C₂-Einheit bei bereits vorhandener Azofunktion eingeführt werden.

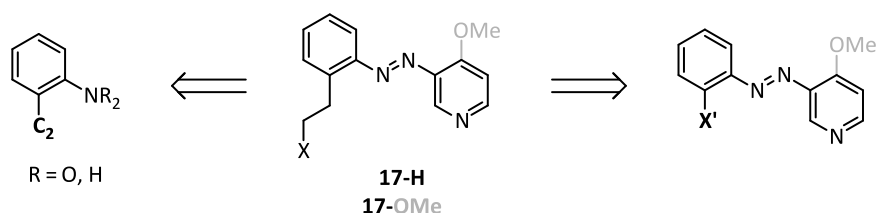


Abbildung 4.51. Retrosynthese des Phenylazopyridins **17**. Als Vorstufen eignen sich ein Amino- oder Nitrobenzol mit beliebigem C₂-Substituenten und ein Halogenid-funktionalisiertes Azopyridin.

Zunächst wurde die Synthesestrategie verfolgt, bei der die Phenylkomponente zum Zeitpunkt der Herstellung der Azofunktion bereits den C₂-Substituenten enthält. Dabei wurde mit der Herstellung einer Nitrosokomponente begonnen, bei der dieser Linker schon mit Brom als Abgangsgruppe für die spätere Etherbildung funktionalisiert ist (Abbildung 4.52). Bei der zweistufigen Umsetzung der kommerziell erhältlichen Nitroverbindung **19** mit Zink und Ammoniumchlorid und anschließend Eisen(III)-chlorid wurde die gewünschte Nitrosokomponente **20** weder mit Methylglycol^[153] (Variante I) noch einem Ethanol-Wasser-Gemisch^[154] (Variante II) als Lösungsmittel erhalten.

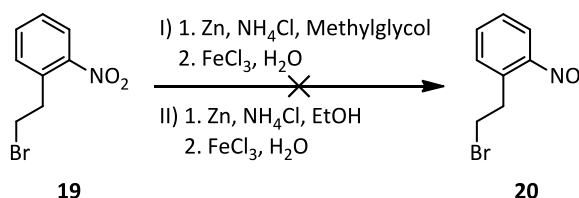


Abbildung 4.52. Versuch zur Synthese eines Bromomethyl-substituierten Nitrosobenzols **20** aus dem Nitrobenzol **19**.

Daher wurde die Nitroverbindung **19** zunächst in einer Palladium-katalysierten Hydrierung reduziert (Abbildung 4.53, Variante I). Das Produkt war stets unterschiedlich stark verunreinigt und die Reproduzierbarkeit nicht gewährleistet. Daher wurde außerdem eine Reduktion mit Zinn(II)-chlorid durchgeführt,^[75] welche jedoch lediglich zur Zersetzung des Edukts führte (Variante II). Das erhaltene Amin **21** wurde mit Oxone umgesetzt, die gewünschte Nitrosoverbindung **20** jedoch nicht erhalten. Daher wurde diese Route verworfen, zumal der Bromidsubstituent unter den basischen Bedingungen der MILLS-Reaktion substituiert werden würde.

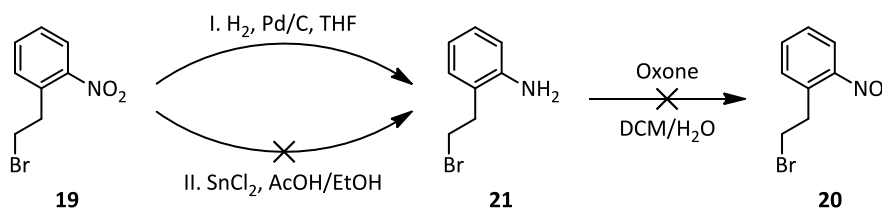


Abbildung 4.53. Katalytische Hydrierung eines Brommethyl-substituierten Nitrobenzols **19** und Versuch der Oxidation zum Nitrosobenzol **20**.

Im Gegensatz dazu ist eine Hydroxyethylgruppe auch noch bei 80 °C unter den Bedingungen der MILLS-Reaktion stabil. Eine mögliche Dehydratisierung zum Styrolderivat wurde nicht beobachtet. Die Hydroxylfunktion könnte nach Bildung der Azogruppe leicht in eine Abgangsgruppe überführt werden.

Die Nitrosoverbindung **24** wurde durch die Reduktion des entsprechenden Nitroaromaten **22** mit Zinkstaub und Ammoniumchlorid und anschließender Oxidation durch Eisen(III)-chlorid nicht erhalten (Abbildung 4.54). Die Reaktion des Amins **23** mit Oxone lieferte hingegen das gewünschte Produkt. Da die Hydroxylgruppe die Wasserlöslichkeit erhöht und somit die Nitrosoverbindung in der wässrigen Phase zurückhalten könnte, wodurch Überoxidation begünstigt wäre, wurde anstelle von Dichlormethan und Wasser hier ein Lösungsmittelgemisch aus Chloroform, Ethanol und Wasser verwendet – das Ethanol begünstigt in dieser Mischung die Extraktion hydrophiler Verbindungen aus der wässrigen Phase – und die Reaktion bei 0 °C durchgeführt.^[30] Obwohl lediglich eine Ausbeute von 45 % erzielt wurde, wurde die Reaktion zugunsten höherer Reinheit nach drei Stunden beendet.

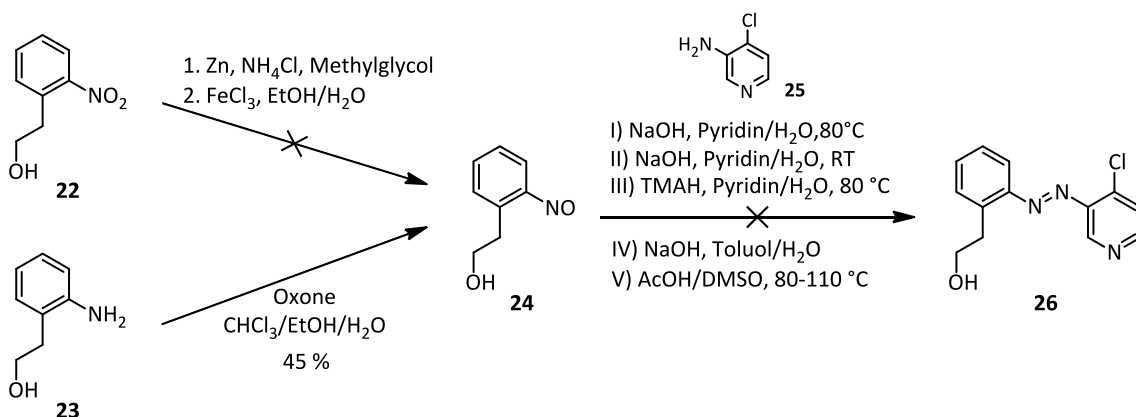


Abbildung 4.54. Versuch der Darstellung der Nitrosoverbindung **24** aus dem Nitrobenzol **22** sowie erfolgreiche Generierung aus dem Hydroxyethyl-substituierten Anilin **23** und Versuche zur Synthese eines Azopyridins **26**.

Die Nitrosoverbindung **24** wurde zunächst nach der Vorschrift von THIES *et al.* mit dem Chlor-substituierten Aminopyridin **25** bei 80 °C in Pyridin und Natronlauge umgesetzt. Hierbei zersetzte sich die Nitrosokomponente und es wurde lediglich verunreinigtes Aminopyridin reisoliert. Auch die

Reaktionsführung bei Raumtemperatur oder der Ersatz von Natriumhydroxid durch Tetramethylammoniumhydroxid führten zum gleichen Ergebnis. Eine schnelle Zersetzung der Nitrosokomponente wurde von BORNHOLD durch den Ersatz von Pyridin durch Toluol erfolgreich verhindert.^[155] Hierbei wurde jedoch das gewünschte Produkt **26** ebenfalls nicht gebildet. Bei der Reaktion unter den klassischen Bedingungen für die Synthese von Azobenzolen in Essigsäure unter Zuhilfenahme von DMSO zur Verbesserung der Löslichkeit trat keine Reaktion ein.

Mögliche Gründe für das Misslingen der Reaktion waren eine zu geringe Elektrophilie der Nitrosokomponente oder eine Wechselwirkung zwischen der Hydroxyl- und der Nitrosogruppe. Um die Elektrophilie des Substrats zu erhöhen, sollte in *para*-Position zur Nitrosfunktion eine Nitrogruppe eingeführt werden. Da durch die stark sauren Bedingungen bei einer üblichen Nitrierung die Aminofunktion protoniert werden und nicht mehr *ortho*-/*para*-dirigierend wirken würde, wurde zunächst eine Methode unter nicht-sauren Bedingungen angewendet (Abbildung 4.55).^[156] Triphenylphosphin und Brom reagieren zunächst zu Bromtriphenylphosphoniumbromid. Dieses wird anschließend mit Silbernitrat unter Bildung von Silberbromid zu einem Nitrooxy-Triphenylphosphonium-Addukt umgesetzt, welches als Nitrogruppenüberträger agiert. Die Bildung von Triphenylphosphinoxid ist dabei die treibende Kraft der Reaktion. Bei der Umsetzung des Hydroxyl-substituierten Anilins **23** wurde jedoch nur die Zersetzung des Edukts beobachtet.

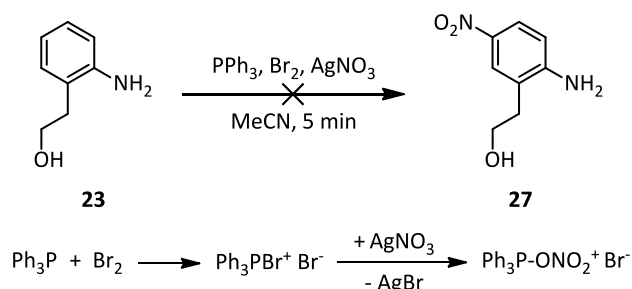


Abbildung 4.55. Versuch der direkten Nitrierung eines Anilins **23** (oben) sowie Bildung des Nitrogruppenüberträgers (unten).

Um die Nitrierung nun doch klassisch im sauren Milieu durchzuführen, sollte anstelle des Amins **23** ein Amid **28** eingesetzt werden, um die Regioselektivität für die *ortho*- und *para*-Position zu gewährleisten. Dazu wurde sowohl die Amino- als auch die Hydroxylfunktion mit Essigsäureanhydrid in Pyridin acetyliert (Abbildung 4.56).^[157] Bei der Umsetzung in Essigsäure mit Nitriersäure aus Schwefelsäure und Salpetersäure^[158] bzw. Natriumnitrat^[159] wurde auch nach Erhitzen keine Reaktion beobachtet. Hingegen wurde bei der Reaktion mit 1.2 Äquivalenten Salpetersäure in Schwefelsäure^[160] ein Produktgemisch aus den *ortho*-, *meta*- und *para*-Nitro-substituierten Acetaniliden **29**, **30** und **31** im Verhältnis von 4:31:65 erhalten. Da die säulenchromatographische Tren-

nung der Isomere nicht möglich war, wurde diese Syntheseroute nicht weiterverfolgt. Das potentielle Nitro-substituierte Azopyridin ist möglicherweise ein ungeeigneter Azoschalter, da der Nitroaromat zusammen mit dem elektronenreichen Pyridin zu einem Push-Pull-System führen würde, welches durch eine schnelle thermische *cis-trans*-Relaxation charakterisiert ist und demnach keinen bistabilen LD-CISSS-Komplex zugänglich machen würde.^[31,161]

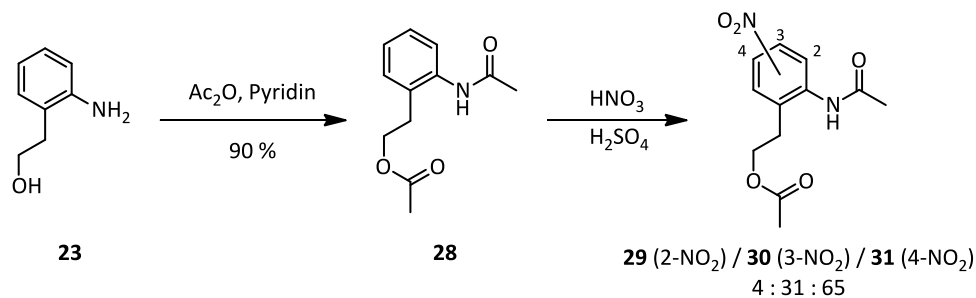


Abbildung 4.56. Doppelte Acetylierung des Hydroxyethyl-substituierten Anilins **23** und anschließende Nitrierung am Aromaten.

Um bei der Synthese des Azopyridins eine mögliche Wechselwirkung der Hydroxyl- mit der Nitrosfunktion zu verhindern, wurde die Hydroxylgruppe geschützt. Bei der Wahl der Schutzgruppe müssen die Reaktionsbedingungen bei der Generierung der Nitrosfunktion sowie der Azogruppe berücksichtigt werden. Eine Benzylgruppe erschien hier geeignet zu sein, da sie sowohl den reduzierenden und LEWIS-sauren Bedingungen bei der Erzeugung der Nitrosokomponente als auch dem stark basischen Milieu der MILLS-Reaktion gegenüber inert ist.^[162]

Die Einführung der Benzylgruppe an den Alkohol **22** wurde zunächst mit Natriumhydrid als Base durchgeführt. Diese Reaktion verlief jedoch unvollständig und unter der Bildung von Nebenprodukten. Mit Caesiumcarbonat war die Reaktion selektiver und das gewünschte Produkt **32** wurde erhalten (Abbildung 4.57). Bei der darauffolgenden Reduktion mit Zink und anschließender Reoxidation mit Eisen(III)-chlorid wurde das Nitrosobenzol **33** in einer Ausbeute von etwa 40 % als ein Gemisch zusammen mit dem Edukt und einer weiteren Benzylkomponente im Verhältnis 45:32:23 erhalten. Von einer säulenchromatographischen Aufarbeitung der Nitrosoverbindungen wird in der Regel abgesehen, da sie zu hohem Ausbeuteverlust führt und die Nitroverbindung in der folgenden Reaktion nicht stört. Die anschließende MILLS-Reaktion führte nicht zum gewünschten Azopyridin **34**. Neben dem eingesetzten Aminopyridin und den Verunreinigungen der Nitrosoverbindung wurden im ¹H-NMR-Spektrum die Signale für eine Vinylgruppe detektiert. Dies deutet darauf hin, dass eine Eliminierung von Benzylalkohol stattfindet, weshalb die Benzylgruppe in dieser Reaktion als Schutzgruppe nicht geeignet ist.

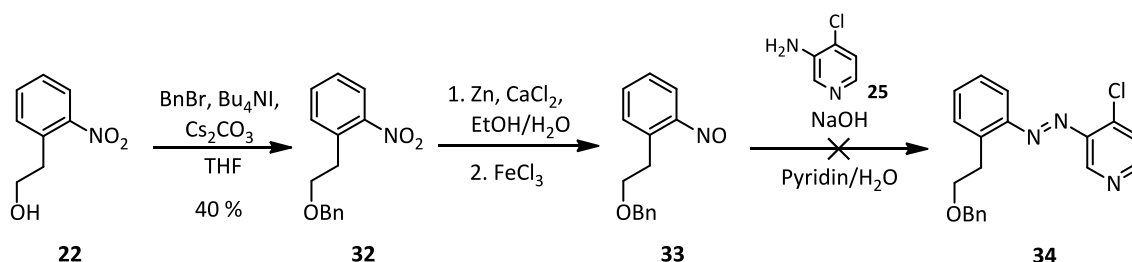


Abbildung 4.57. Benzilyerung des Alkohols **22**, Synthese der Nitrosoverbindung **33** sowie Versuch zur Darstellung des Azopyridins **34** in einer MILLS-Reaktion.

Eine Schutzgruppe, die unter den basischen Bedingungen der MILLS-Reaktion stabil ist, ist die Tetrahydropyranylgruppe (THP).^[162] Da die entsprechenden Tetrahydropyranylether jedoch weder gegenüber Säuren noch reduzierenden und LEWIS-sauren Bedingungen stabil sind, wurde die Hydroxylgruppe erst nach der Generierung der Nitrosfunktion mit Dihydropyran unter Säurekatalyse geschützt (Abbildung 4.58). Bei der darauffolgenden Reaktion mit dem 4-Chlor- oder dem unsubstituierten Aminopyridin **25** bzw. **36** wurde trotz Verbrauch des Nitrosobenzols kein Azopyridin **37** detektiert.

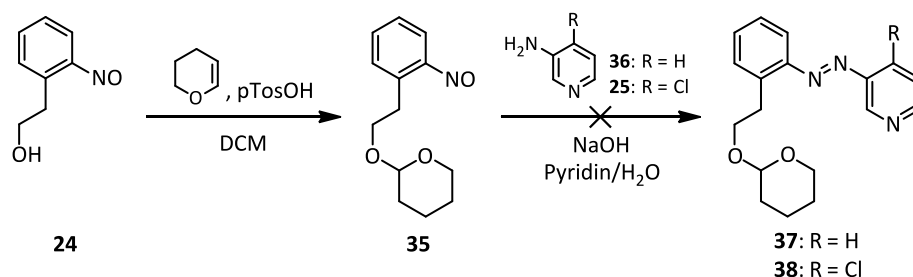


Abbildung 4.58. THP-Schutzung des Alkohols **24** sowie Versuche zur Synthese der Azopyridine **37** und **38** durch MILLS-Reaktion.

Da die Synthese der Azoverbindung mit bereits vorhandener C₂-Einheit sowohl mit einem Halogenid als auch mit einem Alkohol sowie dessen geschützten Varianten nicht zum Erfolg führte, wurden Substrate verwendet, bei denen das terminale Kohlenstoffatom in einer anderen Oxidationsstufe vorliegt.

Dazu wurde Nitrophenyllessigsäure **39** mit Zink und Ammoniumchlorid sowie anschließend Eisen(III)-chlorid umgesetzt, um die entsprechende Nitrosoverbindung **40** zu erzeugen, welche jedoch nicht erhalten wurde (Abbildung 4.59). Auch der analoge Methylester **41**, welcher durch Veresterung mit Methanol unter Säurekatalyse erhalten wurde, lieferte nicht das gewünschte Nitrosobenzol **42**.

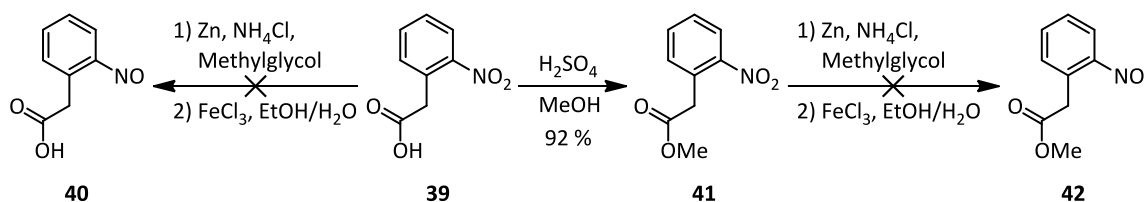


Abbildung 4.59. Versuche zur Generierung der Nitrosoverbindungen **40** und **42** aus einer Nitrophenyllessigsäure **39** bzw. deren Methylester **41**.

Um die Nitrosfunktion mithilfe von Oxone zu generieren, musste die Nitrophenyllessigsäure **39** bzw. der Methylester **41** zunächst zum Amin reduziert werden. Bei der Palladium-katalysierten Hydrierung in Methanol wurde Oxindol (**44**) als Produkt nachgewiesen, welches durch Lactamisierung des gewünschten Produktes **43** entsteht (Abbildung 4.60, Variante I).^[163] Bei der Reduktion mit Eisen wurde nur ein geringer Teil des Edukts umgesetzt und als Produkt lediglich ebenfalls Oxindol nachgewiesen (Variante II).^[164] Bei der Reduktion mit Zinn(II)-chlorid und Essigsäure entstand ebenfalls Oxindol (Variante III).^[75]

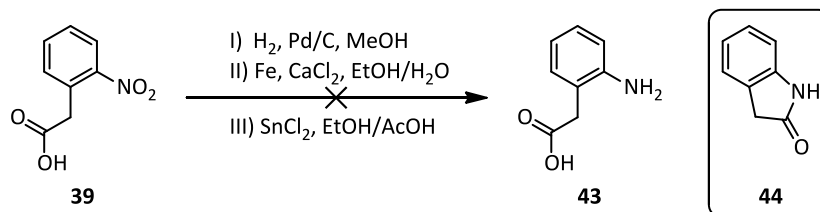


Abbildung 4.60. Versuche zur Reduktion der 2-Nitrophenyllessigsäure (**39**) zum Anilin **43**. Dabei entstand jeweils Oxindol (**44**) als unerwünschtes Hauptprodukt (Kasten).

Bei der Reduktion des Esters **41** mit Zinn(II)-chlorid und Essigsäure entstand ebenfalls lediglich das Lactam **44**. Die Palladium-katalysierte Reduktion des Esters **41** in Methanol lieferte zunächst ein Gemisch aus dem gewünschten Produkt **45** und Oxindol (**44**) in einem Verhältnis von 4:1. Bei der säulenchromatographischen Aufreinigung fand jedoch eine vollständige Lactamisierung statt, so dass lediglich Oxindol isoliert wurde. Da die Lactamisierung vermutlich durch ein polares Lösungsmittel begünstigt wird, wurde Methanol durch das unpolare THF ersetzt. So wurde quantitativ das gewünschte Amin **45** erhalten (Abbildung 4.61). Dieses musste schnellstmöglich weiter umgesetzt werden, da innerhalb einer Woche ca. 30 % des Amins **45** in Oxindol (**44**) umgewandelt wird. Bei der Oxidation zur Nitrosoverbindung **42** wurde auch hier lediglich Lactamisierung und Zersetzung beobachtet.

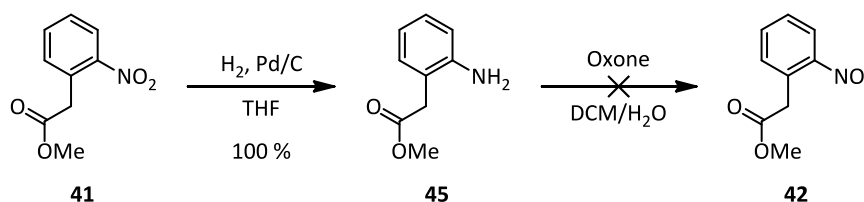


Abbildung 4.61. Reduktion des Nitrophenylacessigsäureesters **41** zum Amin **45** und Versuch der anschließenden Herstellung der entsprechenden Nitrosoverbindung **42**.

Da die Generierung der Nitroso- bzw. Azoverbindungen mit Alkylseitenketten fehlgeschlagen war, wurde nun ein Substrat mit ungesättigtem C₂-Substituenten verwendet. Als einziges geeignetes Edukt ist 2-Ethynylanilin (**46**) kommerziell verfügbar. Die Umsetzung mit Oxone zur Nitrosoverbindung **47** verlief jedoch sehr unselektiv und das gewünschte Produkt wurde nicht erhalten (Abbildung 4.62).

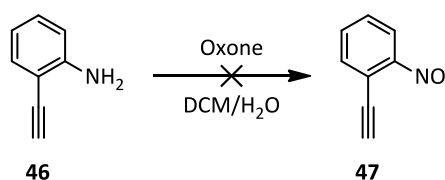


Abbildung 4.62. Versuch zur Herstellung der Nitrosoverbindung **47** aus Ethynylanilin **46**.

Wegen des Misserfolgs der Azopyridinsynthese über ein Nitrosobenzol mit C₂-Substituent aufgrund nicht generierbarer Nitrosokomponenten oder fehlgeschlagener MILLS-Reaktionen wurden nun die Funktionalitäten an Phenyl- und Pyridylkomponente vertauscht. Zunächst sollte ein Nitrosopyridin erzeugt werden und anschließend mit einem Anilin zum Azopyridin umgesetzt werden. Die Herstellung von 3-Nitrosopyridinen aus Aminen ist bisher nicht literaturbekannt. Durch die Reaktion des Chlor- und Methoxy-substituierten 3-Aminopyridins **25** bzw. **48** mit Oxone wurde die Nitrosoverbindung **49** bzw. **50** nicht erhalten (Abbildung 4.63).

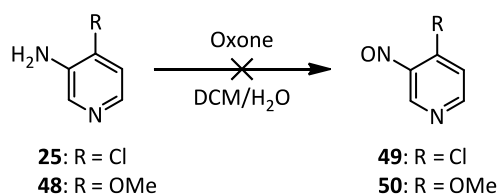


Abbildung 4.63. Versuche zur Synthese der Nitrosopyridine **49** und **50** aus den Aminopyridinen **25** bzw. **48**.

Im Gegensatz dazu gibt es einige Beispiele für die zweistufige Generierung von Nitrosopyridinen aus den Nitroverbindungen. Hier wird analog zu der Synthese von Nitrosobenzolen aus Nitrobenzolen zunächst ein Hydroxylamin durch Reduktion mit Zink in Anwesenheit von Ammoniumchlorid hergestellt, dieses jedoch vor der partiellen Reoxidation isoliert (Abbildung 4.64). Selbst bei 80 °C wurde hier noch keine Umsetzung des Edukts **51** beobachtet. Daher wurde wie von RUSINOV beschrieben die Reaktionsmischung mit Ultraschall behandelt.^[165] Hierdurch wird vermutlich zum

einen das Zink aktiviert und zum anderen eine Überoxidation des Hydroxylamins vermieden, da die Adsorption an das Metall verhindert wird. Aufgrund der daraus resultierenden hohen Wärmeentwicklung wird das Reaktionsgemisch zugunsten der Selektivität gekühlt. Die Reaktion wurde durchgeführt, bis die dünnschichtchromatographische Kontrolle den vollständigen Verbrauch des Edukts **51** belegte, und das Hydroxylamin **52** leicht verunreinigt isoliert. Die anschließende Oxidation mit Diisopropylazodicarboxylat (DIAD) zum Nitrosopyridin **50** war jedoch nicht erfolgreich.^[166]

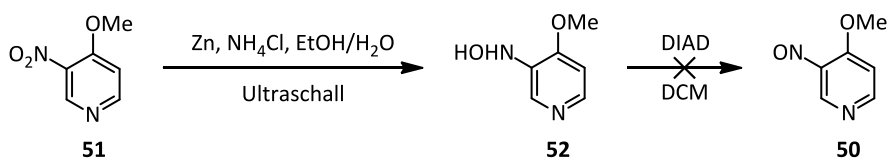


Abbildung 4.64. Umsetzung eines Nitropyridins **51** zum Hydroxylamin **52** und Versuch zur Generierung der Nitrosfunktion.

Aufgrund der nicht erfolgreichen Synthese verschiedener Nitrosoverbindungen bzw. der anschließenden MILLS-Reaktionen, wurden, obwohl die Bildung der symmetrischen Azoverbindungen nicht vermieden werden kann, dennoch oxidative und reduktive Kupplungsreaktionen in Betracht gezogen.

Die oxidative Kupplung von Aminen liefert in der Regel nur geringe bis mittlere Ausbeuten.^[147] Bei der Umsetzung eines Gemisches aus dem Hydroxyethyl-substituierten Anilin **23** und dem Chlor- oder Methoxy-substituierten Aminopyridin **25** bzw. **48** mit Natriumhypochlorit^[71] fand kaum eine Umsetzung der Edukte statt (Abbildung 4.65, Variante I). Eine vielversprechende Methode für die oxidative Dimerisierung war die Umsetzung mit *tert*-Butylhypoiodit, welches *in situ* aus Natriumiodid und *tert*-Butylhypochlorit generiert wird (Variante II).^[167] Diese Reaktion ist aufgrund ihres Mechanismus vermeintlich selektiv für die Kreuzkupplung. Das elektronenreichere Amin wird bevorzugt in das entsprechende *N,N*-Diiodamin überführt, welches anschließend als Elektrophil mit dem elektronenärmeren Amin reagiert. Bei Anwesenheit eines *ortho*-Substituenten ist die Reaktion möglich, benötigt lediglich längere Reaktionszeiten. Auch heteroaromatische Amine sind geeignete Edukte, wenngleich mit elektronenarmen Verbindungen geringere Ausbeuten erzielt werden. Im Fall der Umsetzung des Amins **23** mit dem Methoxy-substituierten Aminopyridin **48** wurde jedoch lediglich das verunreinigte Aminopyridin reisoliert.

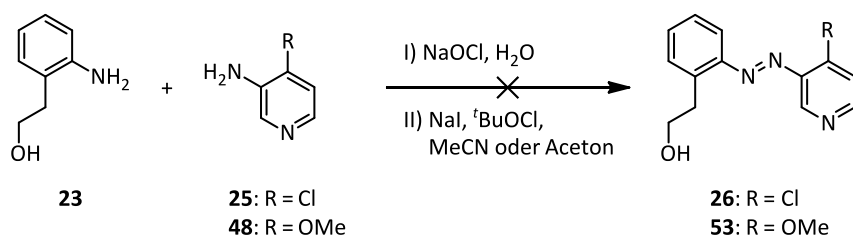


Abbildung 4.65. Versuche zur Synthese der Azopyridine **26** bzw. **53** durch oxidative Kupplung.

Eine einfache Methode zur reduktiven Kupplung von zwei Nitroaromaten, die viele funktionelle Gruppen toleriert, ist die Umsetzung mit Magnesium unter Anwesenheit von Triethylammoniumformiat (Abbildung 4.66, Variante I).^[168] Mit einem Gemisch der Nitroverbindungen **22** und **51** fand jedoch kaum Umsetzung statt. Die Reaktion mit Blei in schwach alkalischem Medium sollte zunächst eine Azoxyverbindung generieren, welche im Anschluss in einer Molybdän-katalysierten Deoxygenierung mit Triphenylphosphin zur Azoverbindung **53** umgesetzt werden sollte (Variante II).^[169] Hier war jedoch bereits der erste Reaktionsschritt sehr unselektiv und eine mögliche Azoxyverbindung wurde nicht nachgewiesen. Die Reduktion mit Zink zum Hydrazinderivat und anschließende partielle Reoxidation zur Azoverbindung wird üblicherweise für die Herstellung von Diazocinen oder symmetrischen Azopyridinen verwendet (Variante III).^[71,170] Im Fall des Azopyridins **53** fand bereits im ersten Schritt kaum eine Umsetzung statt und das gewünschte Produkt wurde nicht erhalten.

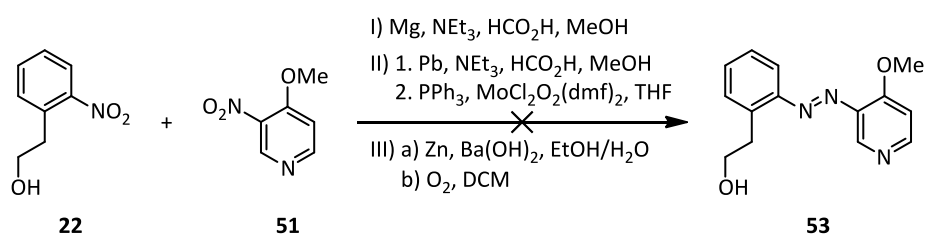


Abbildung 4.66. Versuche zur Synthese des Azopyridins **53** durch reduktive Kupplung.

In einer Direktsynthese können Nitroaromaten und Amine mit Kaliumhydroxid bei 150 °C direkt zu einer Azoverbindung gekuppelt werden.^[171] Vorteilhaft bei dieser Reaktion ist, dass die elektronischen Eigenschaften der Aminokomponente die Effizienz nicht beeinflussen. Hingegen ist anzumerken, dass elektronenarme Nitroverbindungen eine höhere Reaktivität zeigen. Auch bei Anwesenheit von *ortho*-Substituenten findet die Reaktion statt. Vermutlich wird *in situ* aus dem Nitro- ein Nitrosoaromat erzeugt. Es wurden sowohl das Phenyl- als auch das Pyridylfragment einmal als Amin und einmal als Nitrokomponente eingesetzt (Abbildung 4.67). In beiden Fällen (Reaktion von **22** mit **25** sowie **23** mit **51**) wurde das gewünschte Produkt **26** bzw. **53** nicht erhalten. Vermutlich zersetzte sich die Nitrokomponente nach Erzeugung der Nitrosfunktion bevor die Reaktion mit dem Amin stattfinden konnte.

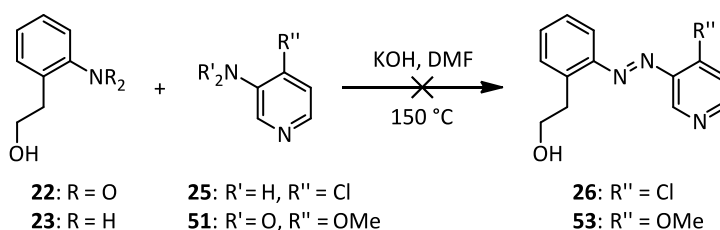


Abbildung 4.67. Versuche zur direkten Kupplung eines Amins **23** bzw. **25** mit einer Nitrokomponente **51** bzw. **22** zum Azopyridin **53** bzw. **26**.

Da die Synthesen der Azoverbindung mit einem bereits vorhandenen C₂-Segment nicht erfolgreich waren, wurde nun die Strategie verfolgt, zunächst die Azogruppe zu erzeugen und anschließend einen Alkylsubstituenten einzuführen. Das Phenylfragment sollte dafür mit einem Bromsubstituenten ausgestattet sein, da dieser die Möglichkeit für diverse Funktionalisierungsmethoden bietet.

Die Generierung der Nitrosoverbindung **56** aus dem Amin **54** mit Oxone führte lediglich zur Zersetzung des Edukts (Abbildung 4.68). Durch die Reduktion mit Zink unter Anwesenheit von Calciumchlorid und anschließende partielle Reoxidation mit Eisen(III)-chlorid, wie bereits von LUTZ beschrieben,^[172] wurde ein Gemisch der Nitrosoverbindung **56** mit dem Edukt **55** in einem Verhältnis von 58:42 erhalten, was einer Ausbeute von etwa 44 % entspricht. Auf eine Aufreinigung wurde verzichtet, da diese üblicherweise zu einem hohen Ausbeuteverlust führt und die Nitroverbindung im nächsten Reaktionsschritt nicht stört.

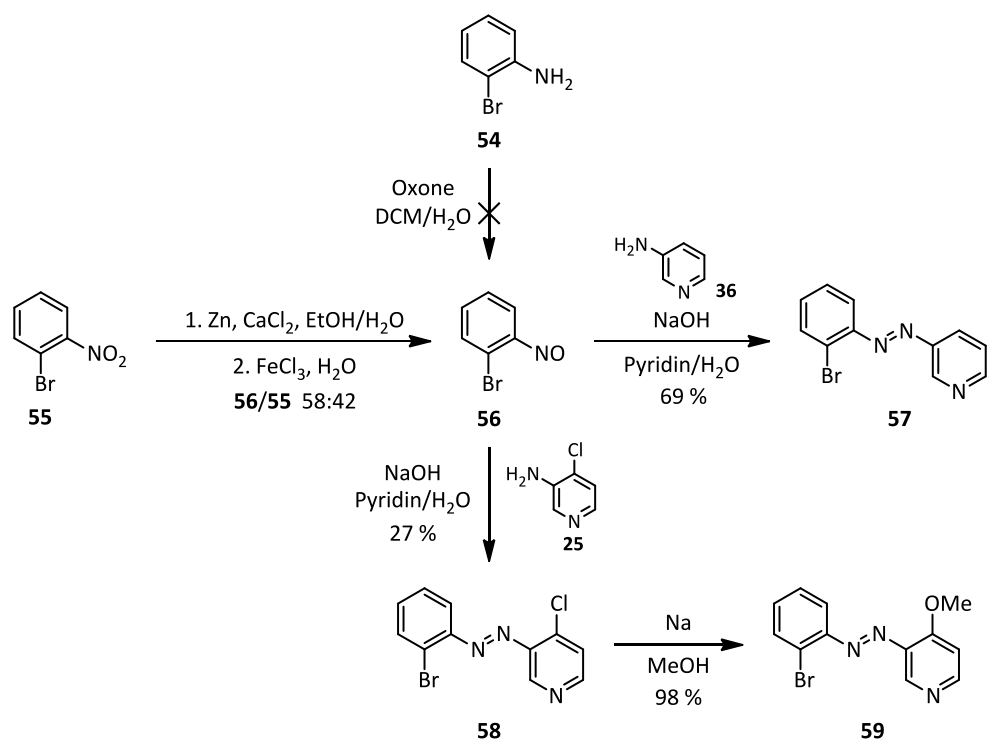


Abbildung 4.68. Synthese der Brom-substituierten Azopyridine **57** und **58** durch basische MILLS-Reaktion aus dem Nitrosobenzol **56**, welches aus der Nitroverbindung **55**, jedoch nicht aus dem Amin **54**, hergestellt werden konnte. Durch nucleophile aromatische Substitution des Chlorids von Azopyridin **58** wurde das Methoxy-substituierte Azopyridin **59** erhalten.

Das unsubstituierte Azopyridin **57** wurde durch die basische Variante der MILLS-Reaktion, wie von BORNHOLD bereits beschrieben,^[155] hergestellt. Da von DOMMASCHK gezeigt wurde, dass die Ausbeute dieser Reaktion mit der Elektronenarmut des Aminopyridins steigt,^[74] wurde für die Syn-

these eines Methoxy-substituierten Azopyridins **59** anstelle des 4-Methoxy- das elektronenärmeren 4-Chlor-3-aminopyridin (**25**) verwendet. Diese Beobachtung wurde auf die leichtere Deprotonierbarkeit des Amins zurückgeführt, bestätigte sich jedoch hier nicht, da die Ausbeute mit dem unsubstituierten Aminopyridin mehr als doppelt so hoch war. Abschließend wurde durch nucleophile aromatische Substitution mit Natriummethanolat die Methoxygruppe eingeführt.

Der Bromsubstituent bietet diverse Möglichkeiten für – meist metallkatalysierte – Funktionalisierungsreaktionen. Für die Einführung einer Hydroxyethylgruppe bietet sich die ringöffnende Addition des metallierten Aromaten als Nucleophil an Ethylenoxid an.

Die Generierung eines Grignard-Reagenzes durch die Umsetzung des Bromids **57** mit Magnesium und die anschließende Addition an Ethylenoxid^[173] führte nicht zum gewünschten Produkt **60** (Abbildung 4.69). Zum einen war die Initiierung der Reaktion mit Magnesium schwierig, zum anderen schienen Zersetzungsprozesse einzutreten. Die Reduktion der Azogruppe ist beispielsweise mit elementarem Magnesium unter Anwesenheit von Ammoniumchlorid bekannt.^[174]

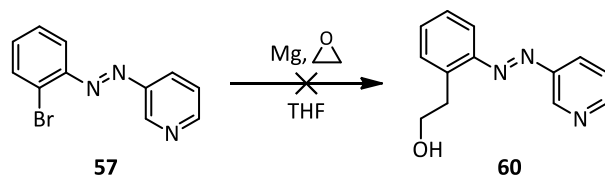


Abbildung 4.69. Versuch zur Herstellung eines GRIGNARD-Reagenzes aus Bromid **57** und anschließende Reaktion mit Ethylenoxid.

Übergangsmetall-katalysierte Kreuzkupplungsreaktionen sind in der Regel milder gegenüber funktionellen Gruppen als Hauptgruppenmetallorganyle und sind daher möglicherweise besser geeignet, wenn sich wie hier eine potentiell reaktive Gruppe im Molekül befindet. In einer Elektrophil-Kreuzkupplung von Arylhalogeniden mit Ethylenoxid wurden bereits Hydroxyethyl-substituierte Aromaten synthetisiert (Abbildung 4.70).^[175] Bei dieser Reaktion findet eine Nickel-katalysierte Ringöffnung des Epoxids und eine anschließende Addition an den Aromaten statt. Bipyridin wird hier als Ligand verwendet; Iodid-Cokatalyse und protische Säuren wie Triethylaminhydrochlorid erhöhen die Ausbeute. Zink wird im letzten Schritt des Katalysezyklus zur Reduktion des Katalysators benötigt. Dabei wurden elektrophile Funktionalitäten wie Aldehyde, Ketone, Nitrile und Vinylgruppen toleriert. Bei der Umsetzung des Brom-funktionalisierten Azopyridins **57** wurde das Bromid jedoch nicht substituiert, die reduzierenden Bedingungen führten lediglich durch Hydrierung der Azogruppe zum Hydrazinderivat **61**.

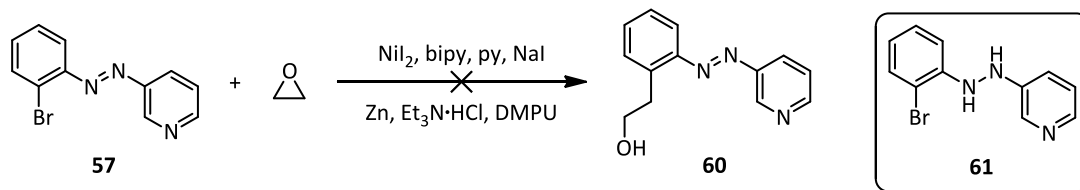


Abbildung 4.70. Versuch zur Nickel-katalysierten Addition des Bromids **57** an Ethylenoxid.

Aufgrund der hohen Tendenz der Azoverbindung zur Reduktion bei einem Halogen-Metall-Austausch wurden daraufhin mildere Bedingungen verwendet, um das Azopyridin **57** in ein Nucleophil zu überführen. Eine Palladium-katalysierte Kreuzkupplung von Azobenzolen mit Distannanen zur Einführung einer Trialkylzinngruppe wurde von STRUEBEN entwickelt.^[176] Diese sehr zeiteffiziente Reaktion ist bei 150 °C in der Mikrowelle (MW) bereits nach zehn Minuten abgeschlossen und wurde problemlos auf das Azopyridin **57** übertragen (Abbildung 4.71).

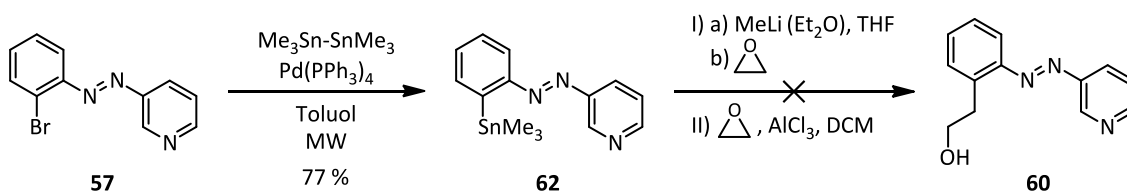


Abbildung 4.71. Mikrowellen-(MW)-unterstützte Stannylierung des Brom-substituierten Azopyridins **57** und Versuche zur Einführung einer Hydroxymethylgruppe.

Die anschließende ebenfalls durch STRUEBEN publizierte Funktionalisierung durch Transmetallierung und Umsetzung mit einem Elektrophil verläuft bei Azobenzolen ohne den üblicherweise konkurrierenden nucleophilen Angriff an der Azofunktion (Variante I).^[177] Der Grund dafür ist vermutlich, dass das schnell gebildete Lithiumstannat eine deutlich verminderte Reaktivität gegenüber Elektrophilen als das Lithiumorganyl aufweist und so die Umlagerung zur Aryllithiumspezies stattfinden kann. Hierfür wird Methyllithium, welches sich durch seine hohe Nucleophilie und hohe Stabilität in THF auszeichnet, als Lithierungsreagenz bei tiefen Temperaturen eingesetzt. Die *ortho*-Substitution wirkt sich positiv auf die Ausbeute der Reaktion aus, was wahrscheinlich auf die Stabilisierung der Aryllithiumspezies durch Koordination des Lithiumions durch das freie Elektronenpaar des benachbarten Stickstoffatoms zurückzuführen ist. Obwohl die sofortige Schwarzfärbung bei Zugabe von Methyllithium auf die Bildung einer Aryllithiumspezies hinwies, verlief die Transmetallierung des stannylierten Azopyridin **62** unvollständig und noch dazu unselektiv. Selbst bei Erhöhung der Reaktionszeit von den üblichen zwei auf 30 Minuten war noch Edukt vorhanden, der Anteil an Verunreinigungen hatte außerdem zugenommen. Das gewünschte Produkt **60** der Addition an Ethylenoxid wurde nicht nachgewiesen.

Die Funktionalisierung von Arylstannanen durch LEWIS-Säure-vermittelte Formylierung ist literaturbekannt.^[178] Die Bedingungen wurden für die Reaktion mit Ethylenoxid angewendet (Variante

II). Dazu wurde das Azopyridin **62** in Dichlormethan mit Ethylenoxid unter Anwesenheit von Aluminiumtrichlorid zunächst bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ und später bei Raumtemperatur umgesetzt. Es fand jedoch keine Reaktion statt.

Da die Einführung der Hydroxyethylgruppe durch Ringöffnung von Ethylenoxid nicht möglich war, wurde stattdessen ein Substrat mit Abgangsgruppe verwendet. Eine Alkyl-Aryl-Kreuzkupplung ist durch die SUZUKI-Reaktion möglich, bei der ein Halogenid mit einer Organoborspezies reagiert. In diesem Fall sind grundsätzlich beide Reagenzkombinationen einsetzbar. Es kann ein Arylborreagenz mit einem Alkylhalogenid^[179,180] oder ein Alkylborreagenz mit einem Arylhalogenid^[181] umgesetzt werden.

Die Palladium-katalysierte MIYAJIMA-Borylierung des Brom-substituierten Azopyridins **59** zur Synthese eines Boronats **63** wurde nach klassischen Bedingungen mit Bis(pinacolato)diboron unter Anwesenheit von Kaliumacetat als Base in DMSO bei $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ durchgeführt (Abbildung 4.72).^[182] Das Substrat reagierte jedoch nur in geringem Maße und das gewünschte Produkt wurde nicht detektiert. Da bei *ortho*-substituierten und elektronenreichen aromatischen Halogeniden lange Reaktionszeiten und schlechte Ausbeuten nicht unüblich sind,^[183] wurde die Reaktion für eine Stunde bei $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ in der Mikrowelle durchgeführt.^[184] Das Edukt wurde zwar vollständig umgesetzt, jedoch nur Zeretzungsprodukt anstelle des gewünschten Boronats **63** erhalten.

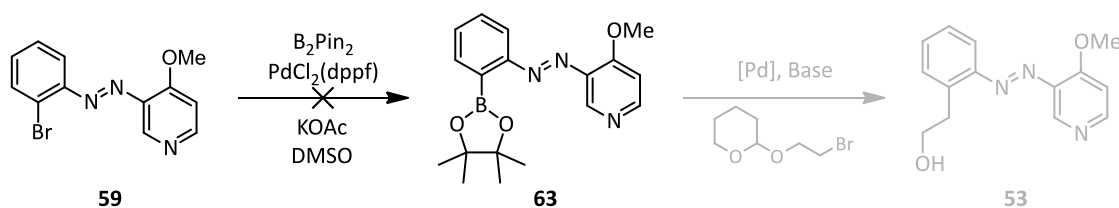


Abbildung 4.72. Versuch zur MIYAJIMA-Borylierung des Brom-substituierten Azopyridins **59** und anschließend beabsichtigte SUZUKI-Kupplung (grau).

Ein geeignetes Syntheton für die Hydroxyethylgruppe in der SUZUKI-Kupplung ist Tetrahydropyran-(THP-)geschütztes Hydroxyethyltrifluorborat **65**.^[181] Dieses wird aus dem Bromid **64** durch Kupfer(I)-Katalyse in Gegenwart von Polystyrol-gebundenem Triphenylphosphin (PS-PPh₃) und Lithiummethanolat über den Boronsäurepinacolester und anschließende Fluorierung mit Kaliumbifluorid hergestellt (Abbildung 4.73). Die SUZUKI-Kupplung mit dem Bromid **65** wurde unter den für Alkoxyethyltrifluorborate optimierten Bedingungen in Gegenwart von Caesiumcarbonat in einem Toluol-Wasser-Gemisch bei $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ durchgeführt. Es wurde sowohl der als optimal ermittelte Katalysator $\text{PdCl}_2\text{A}^{\text{t}}\text{Phos}_2$ ($\text{A}^{\text{t}}\text{Phos}$ = Di-*tert*-butyl(4-dimethylamino)phenylphosphin) als auch Tetrakis(triphenylphosphin)palladium erprobt. Obwohl diese Reaktion auch für Substrate mit elektronendonierendem Substituenten in *ortho*-Position als effizient bekannt ist, fand kaum eine Umsetzung des Boronats **65** statt und das gewünschte Produkt **66** wurde nicht detektiert.

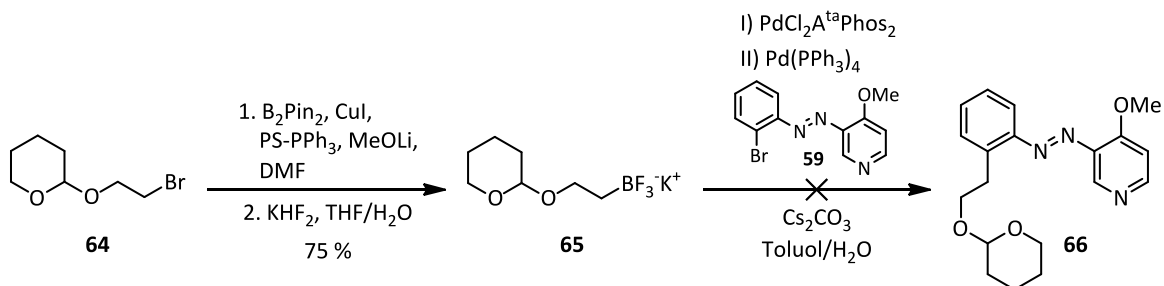


Abbildung 4.73. Synthese des Alkoxyethyltrifluorborats **65** und Versuche zur Suzuki-Kupplung mit Arylbromid **59**.

Neben der SUZUKI-Kupplung bieten sich weitere Kreuzkupplungsreaktionen an, um ein C_2 -Segment an den Aromaten zu knüpfen. In einer STILLE-Kupplung sollte eine Vinylgruppe eingeführt werden und das Styrol **67**^[185] anschließend *via* Hydroborierung und Oxidation in einer anti-MARKOWNIKOFF-Hydratisierung^[186] in den terminalen Alkohol **60** überführt werden (Abbildung 4.74). Die Reaktion wurde nach Standardbedingungen mit Tetrakis(triphenylphosphin)palladium und Tributylvinylzinn in Toluol und Rückfluss durchgeführt, war jedoch sehr unselektiv und das gewünschte Produkt wurde nicht detektiert.

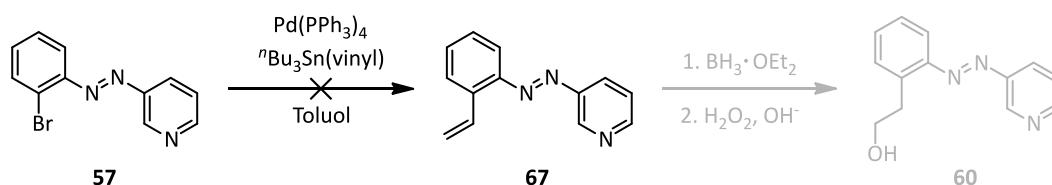


Abbildung 4.74. Versuch zur Vinylierung des Bromids **57** durch STILLE-Kupplung und anschließend beabsichtigte Hydroborierungs-Oxidations-Sequenz (grau).

In einer SONOGASHIRA-Kupplung wurde das Azopyridin **57** erfolgreich mit TMS-geschütztem Acetylen unter Palladium- und Kupferkatalyse in Triethylamin funktionalisiert (Abbildung 4.75).^[187] Bei der Entschützung dieses Alkins **68** mit Kaliumfluorid oder Kaliumcarbonat wurde das gewünschte Produkt **69** nicht erhalten.^[162]

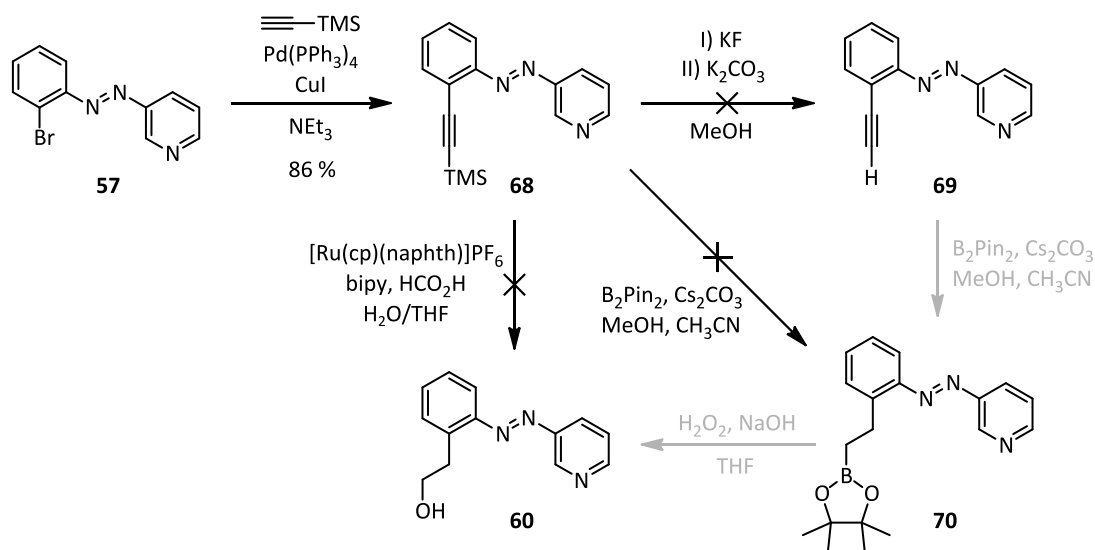


Abbildung 4.75. SONOGASHIRA-Kupplung von Bromid **57** mit Trimethylsilylacetylen und Versuche zur Desilylierung, Ruthenium-katalysierten reduktiven Hydratisierung, Tandem-Borylierung-Protodeboronierung sowie anschließend beabsichtigte Reaktionen (grau).

Für andere *ortho*-Ethinyl-substituierte Diazene ist solch eine Instabilität bei der Desilylierung ebenfalls beobachtet worden. Neben unklaren Zersetzungsprozessen wurde eine coarctierte Cyclisierung nachgewiesen, bei der ein Isoindazolcarben entsteht, welches beispielsweise durch Insertion in einen Silylalkohol abgefangen werden kann.^[188,189] Eine coarctierte Reaktion ist dadurch klassifiziert, dass an einem Atom gleichzeitig zwei Bindungen gebrochen und neu gebildet werden.^[190] In diesem Fall wurde NMR-spektroskopisch und massenspektrometrisch die Bildung eines Methylethers **72** nachgewiesen, welcher aus Insertion eines solchen Isoindazolcarbena **71** in Methanol entsteht (Abbildung 4.76).

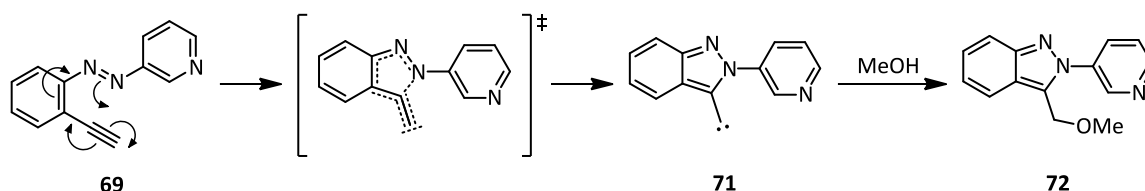


Abbildung 4.76. Postulierte Cyclisierung des freien Alkins **69** über einen coarctierten Übergangszustand zu einem Isoindazolcarben **71**, welches durch Insertion in Methanol abgefangen wird.

Im Anschluss an die Entschützung des Alkins **68** sollte eine Tandem-Borylierung-Protodeboronierung zur Erzeugung eines Alkylboronats **70** angewendet werden, welches im Anschluss zum Alkohol **60** oxidiert werden sollte (Abbildung 4.75, graue Pfeile).^[191] Da unter den basischen Bedingungen das terminale Alkin **69** *in situ* aus der Silyl-geschützten Verbindung **68** erhalten worden war, wurde die Reaktion direkt mit dem Silan **68** durchgeführt in der Hoffnung, dass die Umsetzung

des Alkyls schneller stattfände als die oben genannte Cyclisierung. Es wurde jedoch lediglich die Zersetzung des Edukts beobachtet.

Eine weitere Möglichkeit ein Arylacetylen direkt zu einem terminalen Alkohol umzusetzen, ist eine Ruthenium-katalysierte reduktive Hydratisierung.^[192] Hier findet zunächst eine *anti*-MARKOWNIKOFF-Hydratisierung und daraufhin eine Transfer-Hydrierung statt. Trimethylsilyl-geschützte Alkine reagieren dabei ebenso gut wie freie Alkine. Im Fall des Azopyridins **68** wurde die gewünschte Reaktion jedoch nicht beobachtet.

Letztendlich wurde die Synthese des Phenylazopyridins nicht weiterverfolgt, da sie sowohl über die MILLS-Reaktionen verschieden C₂-substituierter Nitrosobenzole oder Nitrosopyridine, sowie durch Kupplungsreaktionen Hydroxyethyl-substituierter Aniline oder Nitrobenzole, aber auch durch Funktionalisierung Brom-substituierter Azopyridine nicht möglich war.

4.6.2 Synthese des Naphthylazopyridins

In Analogie zur Synthesestrategie für das Phenylazopyridin besteht bei der Darstellung des Naphthylazoschalters die Möglichkeit, bei der Generierung der Azofunktion ein Substrat einzusetzen, welches bereits die Methyleneinheit des Linkers in einer beliebigen Oxidationsstufe bzw. mit beliebigem Substituenten enthält (Abbildung 4.77). Alternativ wird dieser C₁-Baustein erst nach der Herstellung eines funktionalisierten Naphthylazopyridins eingeführt.

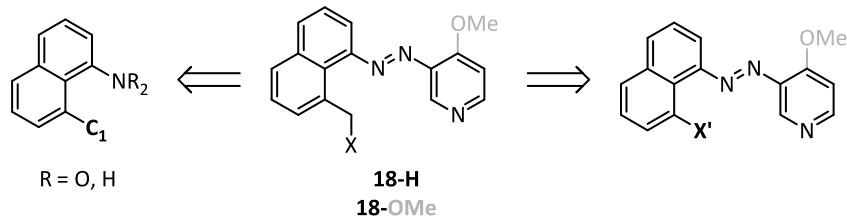


Abbildung 4.77. Retrosynthese des Naphthylazopyridins **18**. Als Vorstufen eignen sich ein Amino- oder Nitronaphthalin mit C₁-Substituent und ein funktionalisiertes Naphthylazopyridin.

Da im Fall des Phenylazopyridins keine der reduktiven, oxidativen und direkten Kupplungsversuche eine Azoverbindung zugänglich machte (Kapitel 4.6.1), wurden bei der Synthese des Naphthylazopyridins lediglich MILLS-Reaktionen in Betracht gezogen. Die Herausforderung lag hier zunächst in der Herstellung eines geeigneten Amino- oder Nitronaphthalins für die Umsetzung zu einer Nitrosokomponente.

Zu Beginn wurde die Route über ein C₁-substituiertes Nitrosonaphthalin verfolgt. Durch HOFMANN-Umlagerung von Naphthalimid (**73**) mit Hypochlorit unter basischen Bedingungen ist laut der Literatur die Generierung der Aminosäure **74** möglich.^[193] Neben nicht umgesetztem Edukt (28 %)

wurde jedoch lediglich das Lactam **75** isoliert, welches durch Cyclisierung der gewünschten Aminosäure **74** entsteht (Abbildung 4.78).

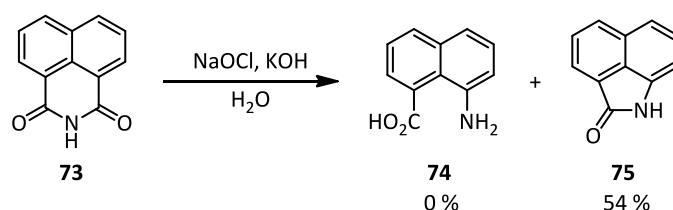


Abbildung 4.78. HOFMANN-Umlagerung von Naphthalimid (**73**), bei der anstelle der gewünschten Aminosäure **74** das Lactam **75** erhalten wurde.

Um dennoch ein C₁-substituiertes Aminonaphthalin zu erzeugen, wurde die Reduktion des erhaltenen Lactams **75** zum Aminoalkohol **76** erprobt (Abbildung 4.79). Im Gegensatz zu Estern führt eine Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid bei Amiden üblicherweise nicht zum C-N- sondern zum C=O-Bindungsbruch und somit zu sekundären Aminen, was auch hier beobachtet wurde (Variante I). Katalytische Hydrierungen sind bei sekundären Amiden wegen der freien N-H-Bindung oft schwierig und benötigen hoch spezialisierte, harsche Bedingungen.^[194–196] Im Gegensatz dazu ist die Reaktion mit dem Ein-Elektron-Reduktionsmittel Samarium(II)-iodid ein mildes, hoch chemoselektives Verfahren zur direkten Reduktion eines breiten Substratspektrums an Amiden zu Alkoholen (Variante II).^[197] Neben zurückgewonnenem Edukt wurden bei der Reduktion des Lactams **75** jedoch lediglich Nebenprodukte nachgewiesen und der gewünschte Aminoalkohol **76** wurde nicht erhalten.

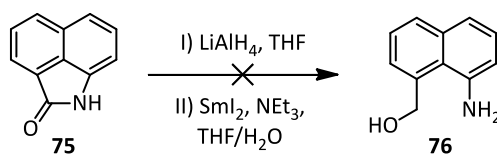


Abbildung 4.79. Versuche zur Reduktion des Lactams **75** zum Aminoalkohol **76**.

Um anstelle eines Amins **74** bzw. **76** das analoge C₁-substituierte Nitronaphthalin zu synthetisieren, wurde Naphthoesäure **77** nitriert (Abbildung 4.80).^[198,199] Dabei wurde bei der Reaktion in konzentrierter Salpetersäure jedoch anstelle des erwarteten Isomerenmischs aus 5-Nitro- (**78**) und 8-Nitro-1-naphthoesäure (**79**) lediglich das unerwünschte 5-Nitro-Isomer erhalten.

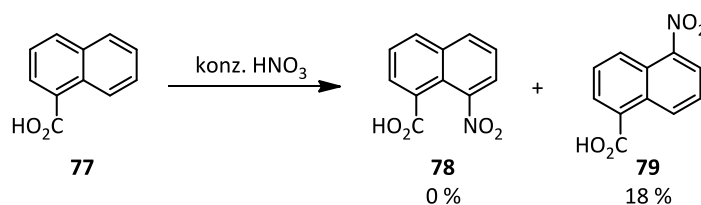


Abbildung 4.80. Nitrierung von 1-Naphthoesäure (**77**). Anstelle des gewünschten 8-Nitro- **78** wurde lediglich das 5-Nitronaphthalin **79** erhalten.

Daher wurde die alternative Route beschrrieben, bei der die Funktionalisierung eines Brom-substituierten Naphthalins nach der Herstellung der Azogruppe stattfindet. Dazu wurde Diaminonaphthalin **80** durch Diazotierung mit Natriumnitrit in Essigsäure und Wasser zum Triazin **81** umgesetzt und anschließend in einer SANDMEYER-Reaktion mit aktiviertem Kupfer^[200] und Bromwasserstoffsäure in das Amin **82** überführt (Abbildung 4.81).^[201] Die Generierung des Nitrosonaphthalins **83** durch Reaktion mit Oxone war jedoch nicht erfolgreich.^[150]

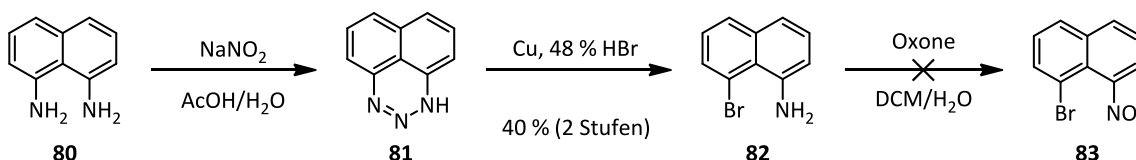


Abbildung 4.81. Diazotierung des Diamins **80** und anschließende SANDMEYER-Reaktion des Triazins **81** sowie Versuch zur Umsetzung des Amins **82** zum Nitrosonaphthalin **83**.

Um das Nitrosonaphthalin **83** aus der entsprechenden Nitroverbindung **85** herzustellen, ist zunächst die Synthese des Letzteren notwendig. Die Oxidation aromatischer Amine ist zwar generell möglich, Nebenreaktion wie die Bildung von Nitroso-, Azo- oder Azoxyverbindungen sind jedoch oft vorherrschend. Häufiger werden SANDMEYER-Reaktionen mit Nitrit als Nucleophil durchgeführt.^[202] Vielversprechender als die Oxidation bzw. Umsetzung des Amins **82** ist jedoch die Nitrierung von Bromnaphthalin **84** (Abbildung 4.82). Mit konzentrierter Salpetersäure in Essigsäure fand keine Reaktion statt (Variante I).^[203,204] Die Umsetzung mit rauchender Salpetersäure in Schwefelsäure ergab ein Gemisch aus vielen Produkten, von denen ein Großteil mehrfachnitrierte Spezies waren (Variante II).^[151] Die Verwendung von konzentrierter Salpetersäure in Schwefelsäure führte zu weniger Mehrfachnitrierung (Variante III). Die säulenchromatische Abtrennung der 4- und 5-Nitro-substituierten Isomere war erfolgreich, so dass das gewünschte 8-Nitronaphthalin **85** in einer Ausbeute von etwa 16 % als 6:1-Gemisch mit einem zweifach nitrierten Naphthalin erhalten wurde. Möglicherweise ist die Darstellung ausgehend von Aminonaphthalin **82** doch die bessere Variante, die Umsetzung zum Nitrosonaphthalin **83** wurde dennoch zunächst mit dem Produktgemisch evaluiert. Bei der Reaktion mit Zink in Anwesenheit von Calciumchlorid und nachfolgend Eisen(III)-chlorid wurde das Nitronaphthalin **85** nicht umgesetzt.

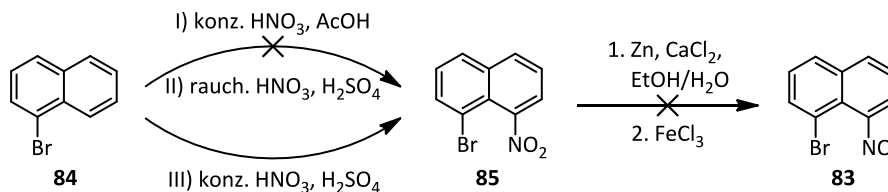


Abbildung 4.82. Nitrierung von 1-Bromnaphthalin (**84**) und Versuch zur Generierung des Nitrosoderivats **83**.

Schließlich wurden die Syntheseversuche für den Naphthylazoschalter beendet, da weder die Route über ein C₁-funktionalisiertes Amino- bzw. Nitronaphthalin noch der Weg über ein Bromsubstituiertes Amino- bzw. Nitronaphthalin zum Erfolg geführt hatte.

4.7 DFT-Studien zum LD-CISSS an Nickel-Dipyridylmethan-Komplexen mit photodissoziierbaren Liganden

Da es nicht gelungen war, einen photoschaltbaren Liganden für die kovalente Verknüpfung an den CISSS-Komplex zu synthetisieren, wurde die Anwendung eines photodissoziierbaren Liganden (PDL) für den LD-CISSS-Effekt ins Auge gefasst.^[71-73]

Ein Komplex, bei dem der LD-CISSS-Effekt mithilfe eines PDLs ausgeführt wird, ist für den Einsatz als Kontrastmittel nicht geeignet, da aufgrund von Diffusion die notwendige räumliche Nähe des PDLs zum Komplex nicht gewährleistet werden kann. Wenn jedoch für eine Anwendung hohe Konzentrationen notwendig sind, sind PDLs den kovalent gebundenen Schaltern insofern überlegen, dass die vollständige Umwandlung in den low spin-Zustand möglich ist. Beim Plattenspieler verbleibt ein Restanteil an Paramagnetismus aufgrund von intermolekularer Koordination.^[205]

Ein bereits optimierter PDL kann grundsätzlich auch für andere quadratisch planare CISSS-Komplexe angewendet werden. Daher wurde ein für ein Nickelporphyrin optimierter PDL für die Schaltung des Dipyridylmethan-basierten, löslichen Nickel-Komplexes **1d** ins Auge gefasst. Bei dem PDL handelt es sich um ein Phenylazoimidazol (Azoim).^[73,146] *N*-Methylimidazol hat aufgrund seines stärkeren Donorcharakters eine höhere Affinität zu Nickel(II) als Pyridin und soll zu einer effizienten Bindung des *trans*-Isomers führen. Die *N*-Methylierung ist hierbei notwendig, um die thermische Rückisomerisierung des *cis*-Isomers zu verhindern und die gewünschte Konformation zu stabilisieren. Der Phenylring trägt in *para*-Position eine Methoxygruppe, um eine effiziente Rückschaltung zum *trans*-Isomer zu gewährleisten und in den *meta*-Positionen *tert*-Butylgruppen zur Erzeugung des notwendigen sterischen Anspruchs des *cis*-Isomers (vgl. Kapitel 2.3.3).

Ob die Spinschaltung durch Koordination des *trans*-Isomers sowie die Dekoordination des *cis*-Isomers gegeben ist, wurde zunächst in DFT-Rechnungen mit Komplex **1a** überprüft. Da der Komplex zwei diastereotopie Seiten besitzt, wurden vier fünffach-koordinierte Komplexe (**1a**(*trans*Azoim^{oben}), **1a**(*cis*Azoim^{oben}), **1a**(*trans*Azoim^{unten}), **1a**(*cis*Azoim^{unten})) berechnet und die Bindungsenthalpie $\Delta H_{\text{Ni-Azoim}}$ relativ zu dem vierfach-koordinierten Komplex inklusive des freien PDLs in der jeweils gleichen Konfiguration ermittelt (Abbildung 4.83 für die Koordination an der Oberseite, Tabelle 8.11).

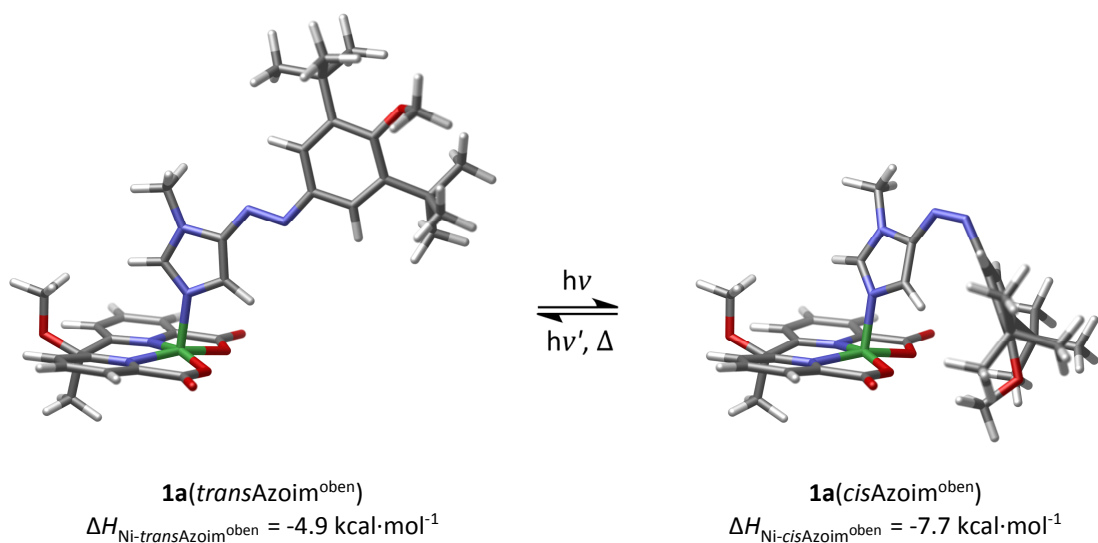


Abbildung 4.83. Optimierte Strukturen der Addukte des *trans*- (links) und *cis*-Isomers (rechts) des Azoimidazol-basierten PDLs an die Oberseite von Komplex **1a** (B3LYP/def2-TZVP//PBE/def2-SVP). Da in beiden Fällen die Bindungsenthalpie negativ ist, würde die Photoisomerisierung nicht zur Dekoordination des PDLs und daher auch nicht zu einer Spinschaltung führen.

Die Rechnungen zeigten, dass die Bindung sowohl des *trans*- als auch des *cis*-Isomers des Azoimidazols an beiden axialen Koordinationsstellen des Komplexes **1a** gegenüber der dekoordinierten Form stark begünstigt ist. Der Grund dafür ist, dass der Nickel-Dipyridylmethandicarboxylat-Komplex in der äquatorialen Ebene keinen genügend großen Raumanspruch hat, um die sterische Abstoßung zu den *tert*-Butylgruppen zu gewährleisten. Bemerkenswert ist, dass das *cis*-Isomer sogar eine bessere Bindungsenthalpie als das *trans*-Isomer aufweist.

Auch der Ersatz der Carboxylgruppen durch die größeren Trifluormethyltriazole führt nicht zu einem ausreichenden Affinitätsunterschied der Isomere ($\Delta H_{\text{Ni-cisAzoim}^{\text{oben}}} = -5.6 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta H_{\text{Ni-transAzoim}^{\text{oben}}} = -5.7 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$). Die Verwendung eines makrocyclischen Liganden, bei dem die zuvor offene Seite durch ein 1,8-Diaminonaphthalin überbrückt wird, wodurch die Bindung des *cis*-Isomers durch seinen großen räumlichen Anspruch verhindert werden sollte, ist nicht zweckmäßig, da hier nicht nur die Bindung des *cis*-Isomers sondern auch die des *trans*-Isomers energetisch ungünstig ist ($\Delta H_{\text{Ni-transAzoim}^{\text{oben}}} = +1.3 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) (vgl. Kap. 4.1, Tabelle 8.11).

Insgesamt sind die Dipyridylmethan-basierten Nickelkomplexe also nicht für den LD-CISSS mit PDLs geeignet, da durch Variation der anionischen Substituenten kein ausreichend großer Affinitätsunterschied der Isomere des Azoschalters erreicht wird.

4.8 DFT-gestütztes Design von Dipyridylamin-basierten CISS- und LD-CISS-Komplexen

Da für die Dipyridylmethan-basierten LD-CISS-Komplexe die Synthese der passenden schaltbaren Azopyridinliganden nicht gelungen war und auch das Schalten durch PDLs nicht möglich ist, wurden andere tetradentate Liganden als Grundgerüst evaluiert. Strukturell eng verwandt mit den Dipyridylmethanen sind die Dipyridylamine, welche anstelle des verbrückenden Kohlenstoffatoms ein Stickstoffatom enthalten. Dieses Stickstoffatom bietet die Möglichkeit zur Anknüpfung verschiedener Substituenten für einen CISS-Komplex und zur Funktionalisierung mit einem photo-schaltbaren Liganden für einen LD-CISS-Komplex. Um eine Vergleichbarkeit mit den Dipyridylmethan-komplexen zu gewährleisten, wurden ebenfalls Carboxylsubstituenten an den Pyridinringen verwendet. Im Gegensatz zu den Dipyridylmethanen sind die Dipyridylamine bezüglich der Ligand-koordination homotop, da sie anstelle von zwei unterschiedlichen Substituenten am verknüpfenden Atom nur einen tragen.

Im Gegensatz zu den Dipyridylmethan-basierten Komplexen beeinflusst der Substituent am verbrückenden Stickstoffatom die Bindungsenthalpie von Pyridin deutlich (Abbildung 4.84). Während bei einem Methylsubstituenten die Bindungsenthalpie $\Delta H_{\text{Ni-Py}} -7.8 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ und bei einem Phenylsubstituenten $-5.2 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ beträgt, liegt sie bei einem Acetylsubstituenten bei $-12.5 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ (Vorgehensweise s. Kapitel 4.1, Tabelle 8.12).

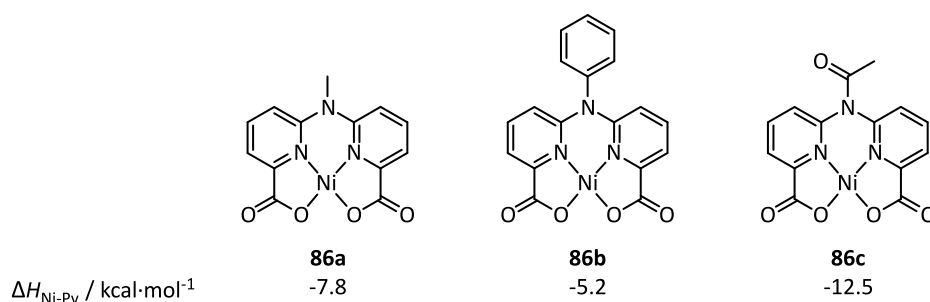


Abbildung 4.84. Nickel(II)-Dipyridylamin-Komplexe **86** mit verschiedenen N-Substituenten und deren Enthalpien für die Bindung eines Pyridinliganden (B3LYP/def2-TZVP//PBE/def2-SVP).

Die Eignung verschiedener Azoschalter wurde in DFT-Rechnungen überprüft (Vorgehensweise s. Kapitel 4.5, Tabelle 8.13). Im Vergleich mit den Dipyridylmethan-basierten LD-CISS-Komplexen, bei denen zwei Schaltergeometrien ermittelt worden waren, bei denen die intramolekulare Koordination in einer Konfiguration möglich ist, wurden für das Dipyridylamingrundgerüst fünf geeignete Schalter identifiziert (Abbildung 4.85). Hierbei handelt es sich um Methoxy-substituierte Azopyridine, deren *cis*-Isomer zu der intramolekularen Koordination befähigt ist. Zur Verknüpfung mit

dem Amin sind die Phenylgruppen *meta*-funktionalisiert. Die mit $-9.1 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ günstigste Bindungsenthalpie wird dabei durch Verwendung einer Carboxymethylengruppe erzielt, was neben einer passenden Geometrie vermutlich auf die Verringerung der Elektronendichte der quadratischen Ebene zurückzuführen ist.

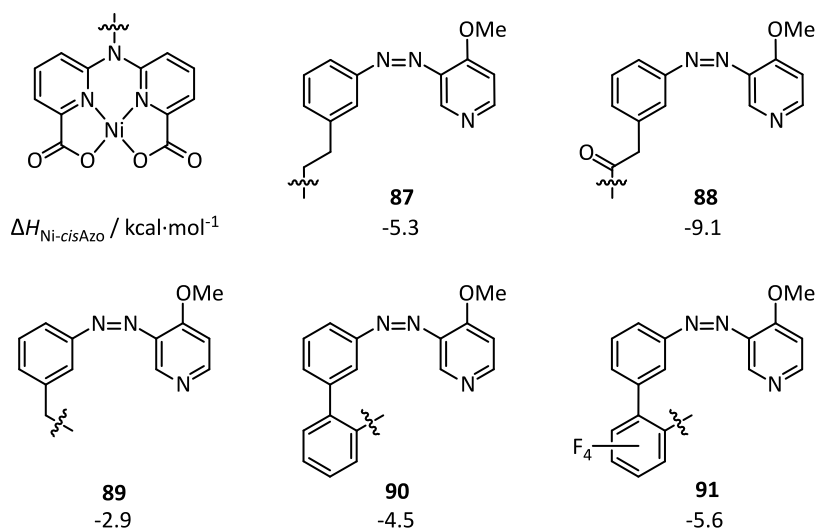


Abbildung 4.85. Zielstrukturen der durch DFT-Rechnungen ermittelten Dipyridylamin-basierten LD-CISSS-Komplexe **87-91** und deren Bindungsenthalpien ($\Delta H_{\text{Ni-cisAzo}}$) (B3LYP/def2-TZVP//PBE/def2-SVP).

Der Acetyl-funktionalisierte Nickel(II)-Dipyridylamin-Komplex **86c** wurde als CISSS-Komplex ausgewählt, da er einerseits von den evaluierten Komplexen die beste Bindungsenthalpie zu Pyridin zeigte und andererseits dieser Komplex strukturell dem LD-CISSS-Komplex **88** mit der günstigsten berechneten Bindungsenthalpie am ähnlichsten ist. Des Weiteren werden Acetylgruppen im Unterschied zu Methyl- und Phenylgruppen häufig als Schutzgruppen für Amine verwendet, so dass die Acetyl-substituierte Verbindung nicht nur als CISSS-Komplex geeignet ist, sondern der Ligand gleichzeitig als Vorstufe für den LD-CISSS-Liganden dienen könnte.

4.9 Synthese des Dipyridylaminliganden für CISSS-Komplexe

Um das Dipyridylamin für den durch DFT-Rechnungen ausgewählten CISSS-Komplex **86c** herzustellen, bot es sich an, zunächst in einer zweistufigen Synthese ein *N*-acetyliertes Dipyridylamin mit Methylsubstituenten zu erzeugen, bei dem im Anschluss lediglich noch die Oxidation der Methyl- zu Carbonsäuregruppen notwendig wäre.

Das sekundäre Amin **94** wurde durch Palladium-katalysierte BUCHWALD-HARTWIG-Kupplung^[206,207] des Chlorpyridins **93** mit Aminopyridin **92** unter Anwesenheit von Natrium-*tert*-butanolat in Toluol

hergestellt (Abbildung 4.86).^[208] Die Zugabe des Chelatliganden 1,3-Bis(diphenylphosphino)propan (dppp) verhindert dabei die Bildung von Katalysator-deaktivierenden Palladium-Pyridin-Komplexen. Die anschließende Umsetzung in Essigsäureanhydrid lieferte das Amid **95**.

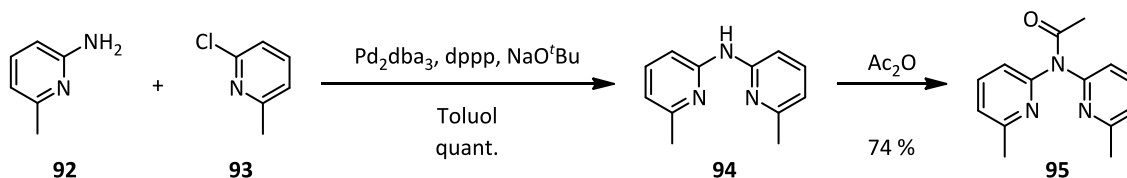


Abbildung 4.86. BUCHWALD-HARTWIG-Kupplung von Aminopyridin **92** und Chlorpyridin **93** zum sekundären Amin **94** und anschließende Acetylierung zum Amid **95**.

Die Oxidation der Methylgruppen wurde mit Kaliumpermanganat in Wasser bei 100 °C über Nacht durchgeführt (Abbildung 4.87). Das gewünschte Produkt **99** wurde jedoch nicht erhalten. Da für die Redox-Reaktion pro Manganation acht Protonen verbraucht werden, wurde die Lösung stark basisch. Unter diesen Bedingungen ist die Acetylgruppe jedoch nicht stabil und wird abgespalten. Geringe Mengen sekundärer Amine **96** und **97**, bei denen eine bzw. beide Methylgruppen oxidiert sind, wurden nachgewiesen. Um den pH-Wert neutral zu halten und so die Acetylgruppe zu bewahren, wurde der Reaktion die notwendige Menge Kaliumdihydrogenphosphat als Puffer hinzugefügt.^[209] Wie gewünscht blieb der pH-Wert neutral und die Acetylgruppe wurde nicht abgespalten, jedoch verlief die Oxidation der Methylgruppen unvollständig und es wurde lediglich Edukt **95** reisoliert und die Monocarbonsäure **98** erhalten. Bei Verringerung der Temperatur auf 70 °C^[210] blieb ohne den Zusatz eines Puffers ebenfalls die Acetylgruppe erhalten, das gewünschte Produkt **99** war jedoch nur in Spuren in den geringen Mengen isolierter Substanz zusammen mit dem Edukt **95** und der einfach oxidierten Spezies **98** enthalten. Auch die Verlängerung der Reaktionszeit auf drei Tage änderte die Zusammensetzung des Rohprodukts nicht nachweislich.

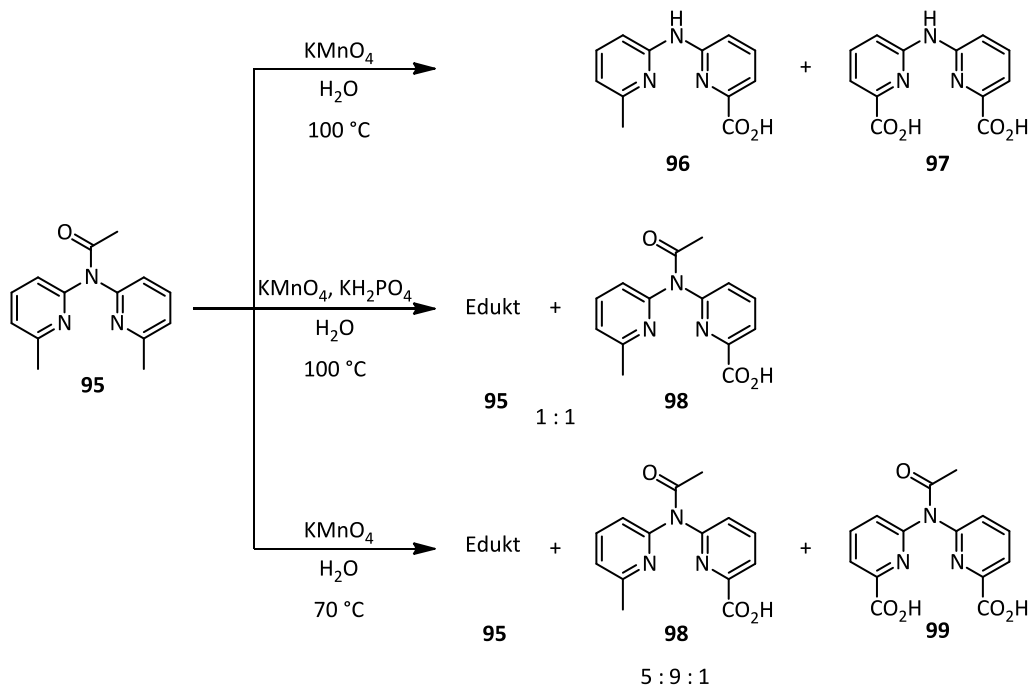


Abbildung 4.87. Versuche zur Oxidation der Methylgruppen des Dipyridylamins **95** mit Kaliumpermanganat.

Um eine vollständige Oxidation zu erreichen und gleichzeitig die mit der Acetylgruppe zusammenhängende Problematik zu umgehen, wurde das sekundäre Amin **94** mit Kaliumpermanganat bei $100\text{ }^\circ\text{C}$ in Wasser umgesetzt (Abbildung 4.88). Das Edukt zeigte unter den Reaktionsbedingungen keine gute Löslichkeit und wurde größtenteils durch Filtration reisoliert. Die anschließende Extraktion des angesäuerten Filtrats lieferte lediglich geringe Mengen des Hydrochlorids des Edukts (s. u.). Die alternative Oxidation mit Kaliumdichromat in Schwefelsäure war sehr unselektiv und führte ebenfalls nicht zum gewünschten Produkt.^[211]

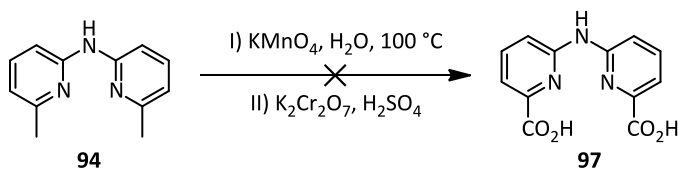


Abbildung 4.88. Versuche zur Permanganat- bzw. Chromat-vermittelten Oxidation der Methylgruppen des sekundären Amins **94**.

Das Hydrochlorid des sekundären Amins präzipitierte aus Chloroform in Form von Kristallen mit ausreichender Qualität für eine Strukturanalyse (Abbildung 4.89).^[212] Ein Pyridinring liegt dabei protoniert vor mit einer Wasserstoffbrückenbindung zum Stickstoffatom des andere Pyridins. Die aromatischen Ringe stehen mit einem Torsionswinkel von 6.3° etwa coplanar zueinander. Das Chloridion bildet Wasserstoffbrücken mit dem Amin-Wasserstoffatom und einem Chloroformmolekül aus.

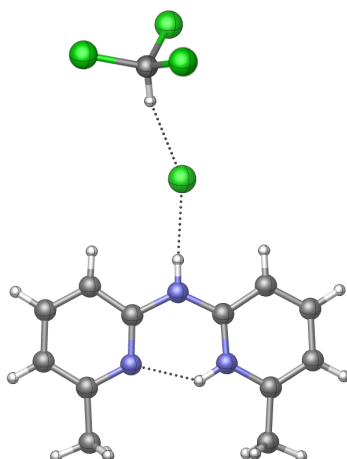


Abbildung 4.89. Festkörper-Molekülstruktur des sekundären Dipyridylamins **94** als Hydrochlorid im Addukt mit Chloroform. Ein ORTEP Plot ist in Abbildung 8.4 zu finden.

Die einzige Aminschutzgruppe, die gegenüber stark basischen sowie den oxidativen Bedingungen der Kaliumpermanganatoxidation stabil ist, ist die Benzolsulfonsäuregruppe.^[162] Daher sollte das sekundäre Dipyridylamin **94** für die Oxidation der Methylgruppen hiermit geschützt werden. Die ähnliche Toluolsulfonsäure bietet sich aufgrund seiner bei der Oxidation konkurrierenden Methylgruppe nicht an.

Bei der Umsetzung des Amins **94** mit Benzolsulfonylchlorid und Triethylamin in Dichlormethan wurde lediglich das Edukt zurückgewonnen (Abbildung 4.90, Variante I).^[213] Bei der SCHOTTEN-BAUMANN-Reaktion in der EINHORN-Variante, der Reaktionsführung in Pyridin, fand weder bei Raumtemperatur noch unter Rückfluss eine Reaktion statt (Variante II). Durch die Verwendung von Kaliumhydroxid in DMSO wurde das Edukt ebenfalls nicht umgesetzt (Variante III).^[214]

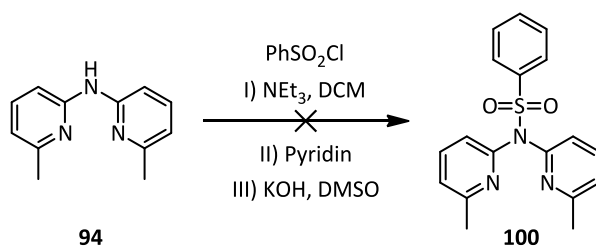


Abbildung 4.90. Versuche zur Benzolsulfonierung des sekundären Amins **94**.

Da ein *tert*-Butylcarbamate unter basischen Bedingung nicht problemlos spaltbar und auch gegenüber Kaliumpermanganat inert ist, sollte das Amin Boc-geschützt werden.^[162] Die Umsetzung des Dipyridylamins **94** mit Di-*tert*-butyldicarbonat (Boc_2O) wurde zunächst in Dichlormethan unter Anwesenheit von Triethylamin durchgeführt (Abbildung 4.91, Variante I). Da keine Reaktion stattfand, wurde sukzessive 4-(Dimethylamino)pyridin (DMAP) als Katalysator und Lithium-bis(trimethylsilyl)amid (LiHMDS) als weitere, starke Base hinzugefügt. Es wurde jedoch weiterhin lediglich

Edukt nachgewiesen. Der Einsatz von DMAP in THF führte ebenfalls zu keiner Umsetzung des Edukts (Variante II).^[215]

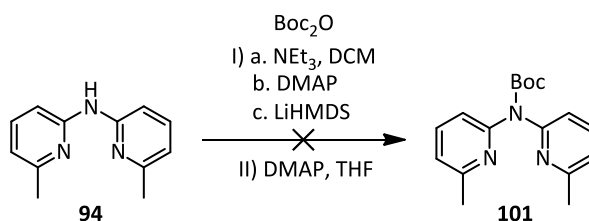


Abbildung 4.91. Versuche zur Boc-Schützung des sekundären Amins **94**.

Schlussendlich scheint die Synthese des gewünschten CISSS-Liganden über Methyl-substituierte Dipyridylamine nicht möglich zu sein. Grundsätzlich kommen genau wie bei der Synthese des Dipyridylmethans auch andere Reaktionswege zur Einführung der Carboxylgruppen in Frage (vgl. Kapitel 4.2). In einer Publikation von LIAO wurde jedoch auf die außerordentlich schlechte Löslichkeit von Komplexen mit Trifluormethylpyrazolyl-substituierten Dipyridylaminliganden hingewiesen und daher stattdessen Dipyridylmethanliganden verwendet.^[115,216] Jedoch mussten bereits der Nickel-Dipyridylmethan-Komplex mit einem großen, organischen Rest ausgestattet werden, um eine ausreichende Löslichkeit zu erzielen (vgl. Kapitel 4.2). Da in einem späteren Dipyridylamin-basierten LD-CISSS-Komplex im Gegensatz zu einem Dipyridylmethan-System keine Position für die Verknüpfung eines löslichkeitsfördernden Substituenten vorhanden ist, sind Dipyridylamine ungeeignete Liganden für LD-CISSS-Komplexe, weshalb keine weiteren Syntheseveruche unternommen wurden.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Bei der lichtgetriebenen koordinationsinduzierten Spinschaltung (LD-CISSS) findet durch die reversible Bindung eines photoisomerisierbaren Liganden an einen Übergangsmetallkomplex ein Spinübergang statt. Im Fall von Nickel(II) führt die Bindung eines axialen Liganden an einen quadratisch planaren Komplex zu einem Wechsel von $S = 0$ zu $S = 1$. Das Plattenspielermolekül, ein Azopyridin-funktionalisiertes Nickel(II)-Porphyrin, war das erste und ist bisher auch einzige Beispiel für einen solchen, magnetisch bistabilen Komplex bei Raumtemperatur und in Lösung. Interessante Anwendungsmöglichkeiten, vor allem der Einsatz als photoresponsives, funktionelles Kontrastmittel für die Magnetresonanztomographie, sind für solche Systeme vorstellbar. Somit war das Ziel dieser Arbeit die Entwicklung von neuen Nickel(II)-LD-CISSS-Komplexen mit nicht-Porphyrin-basierten Liganden.

Bei der Entwicklung solcher Komplexe ist eine systematische Vorgehensweise von höchster Bedeutung, um ihre Funktionsfähigkeit zu gewährleisten. Hierbei liegt zunächst ein Hauptaugenmerk darauf, die elektronischen Eigenschaften von Komplex und Ligand mithilfe theoretischer Berechnungen aufeinander abzustimmen und die Geometrie des kovalent verknüpften, photoschaltbaren Liganden für eine intramolekulare Bindung zu optimieren.

Dipyridylmethan wurde als grundlegendes Strukturmotiv für den Liganden ausgewählt. Für die Bildung eines ungeladenen, quadratisch planaren Komplexes sind die Pyridinringe mit geeigneten anionischen Donorgruppen funktionalisiert. Anhand dieser ist die präzise Einstellung der elektronischen Eigenschaften eines CISSS-Komplexes möglich. Mithilfe von DFT-Rechnungen wurden Nickel(II)-Dipyridylmethankomplexe mit verschiedenen Substituenten untersucht, wobei die Bindungsenthalpie eines axialen Pyridinliganden als Merkmal zur Charakterisierung herangezogen wurde. Die Rechnungen wiesen darauf hin, dass die stärkste Bindung von Pyridin erfolgt, wenn Carbonsäurefunktionalitäten am Dipyridylmethangrundgerüst verwendet werden (Kapitel 4.1).

Der entsprechende Ligand wurde erfolgreich synthetisiert. Dabei war der Schlüsselschritt die Funktionalisierung der Pyridine mit Nitrilgruppen in einer REISSERT-HENZE-Reaktion, welche zunächst durch die Notwendigkeit einer mehrwöchigen Reaktionszeit geprägt war. Durch Optimierung der Reaktionsbedingungen war diese jedoch innerhalb weniger Stunden abgeschlossen. Die für folgende Experimente notwendige Löslichkeit des resultierenden Nickel(II)-Komplexes **1** in nicht-koordinierenden Lösungsmitteln wurde durch die Einführung unpolarer Gruppen am Rückgrat gesteigert (Kapitel 4.2).

Von drei verschiedenen Verbindungen dieses Komplexes wurden Kristallstrukturen erhalten. Der Vergleich der Metall-Ligand-Bindungslängen im quadratisch planaren Komplex **1a** und im Bispyridin-Addukt **1a(py)₂** belegt, dass der quadratisch planare Komplex im diamagnetischen low spin-Zustand und der oktaedrische Komplex im paramagnetischen high spin-Zustand vorliegt. Ein asymmetrisches Dimer des Komplexes mit drei zusätzlichen Ethanolliganden **1a₂(EtOH)₃** zeigt, dass die Koordination eines Nickelions durch die Carbonylgruppe eines zweiten Komplexes möglich ist (Kapitel 0).

In temperaturabhängigen EVANS NMR-Suszeptibilitätsmessungen wurde bei Zugabe von Pyridin zu einer Lösung des Komplexes **1d** ein kontinuierlicher Übergang von überwiegend diamagnetischem zu paramagnetischem Verhalten nachgewiesen. Im Vergleich zu $[\text{Ni}(\text{TPPF}_{20})]$, dem CISSS-Komplex, der dem Plattenspieler zugrunde liegt, weist der Komplex **1d** hohe Assoziationskonstanten und eine hohe negative Bindungsenthalpie für die Bindung des ersten Pyridins auf, wovon letztere mit dem Wert aus theoretischen Berechnungen übereinstimmt. Somit stellt der Komplex eine geeignete Basis für einen LD-CISSS-Komplex dar. Auf der anderen Seite jedoch besteht eine hohe Tendenz des Komplexes zur Dimerisierung in Lösung, was zu einem geringen intrinsischen Paramagnetismus führt. Hierdurch wird möglicherweise die Schalteffizienz eines entsprechenden LD-CISSS-Komplexes verringert. Dazu könnte ebenfalls eine intermolekulare Koordination des als nicht-bindend beabsichtigten Isomers des photoschaltbaren Liganden beitragen, welche unter Umständen aufgrund der hohen Affinität des Komplexes zu axialen Liganden stark ausgeprägt ist (Kapitel 4.4). Um die intermolekulare Koordination des Nickels durch die Carbonylfunktion zu verhindern, bietet sich der Austausch der Carbonsäurefunktionen durch andere Donorgruppen wie Azole oder die Verwendung von Chinolinolen als bidentate Einheit anstelle der Pyridincarbonsäuren an. Aufgrund der geringeren Affinität zu axialen Liganden würde so vermutlich auch die intermolekulare Koordination eines photoschaltbaren Liganden vermindert werden (vgl. Kapitel 4.1). Für die Realisierung des intramolekularen LD-CISSS wurden für den Nickel(II)-Dipyridylmethandicarboxylat-Komplex in DFT-Rechnungen kovalent an das Ligandrückgrat gebundene photoschaltbare Liganden evaluiert. Dabei wurden ein Phenyl- **15-OMe** und ein Naphthylazopyridin **16-OMe** als geeignete Strukturen ermittelt (Abbildung 5.1, Kapitel 4.5).

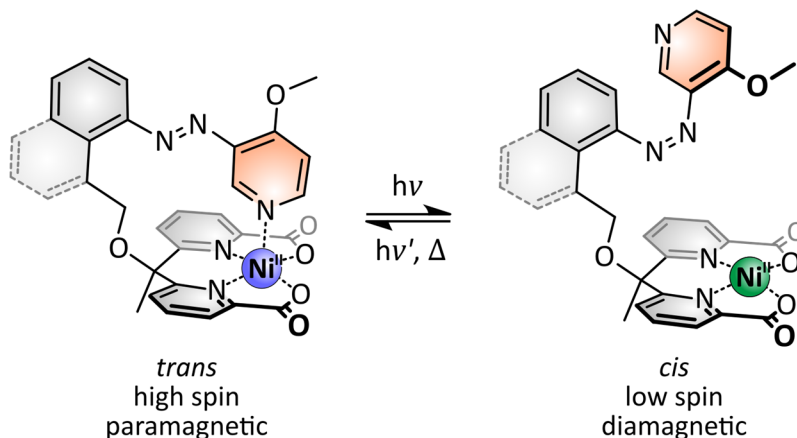


Abbildung 5.1. Zielstrukturen der LD-CISSS-Komplexe **15-OMe** und **16-OMe** sowie deren Schaltung. Da es sich bei dem thermodynamisch stabileren *trans*-Isomer um die bindende Konformation handelt, würde neben der photochemischen Rückreaktion auch die thermische Relaxation des Azopyridins zur Wiederkehr des Paramagnetismus führen. Dies steht im Kontrast zum Plattenspielmolekül, so dass dieser Komplex das mögliche Anwendungsspektrum von LD-CISSS-Komplexen erweitern würde.

Für den Phenylazo-funktionalisierten Komplex wurden Versuche unternommen, das notwendige Phenylazopyridin **17** mit einer Abgangsgruppe, welche zur Anknüpfung an das Dipyridylmethanrückgrat notwendig ist, zu synthetisieren (vgl. Abbildung 5.1). Dabei besteht grundsätzlich die Möglichkeit, die Azofunktion vor oder nach Einführung des C₂-Verbindungsglieds zum Komplex zu erzeugen. Die Generierung der Azofunktion bzw. benötigter Vorstufen schlug jedoch bei Anwesenheit unterschiedlicher C₂-Gruppen unter Anwendung verschiedenster Synthesemethoden fehl. Um alternativ die notwendige Alkylgruppe nach der Herstellung der Azofunktion einzuführen, wurde ein Brom-substituiertes Azopyridin erfolgreich synthetisiert. Diverse Funktionalisierungsversuche führten jedoch ebenfalls nicht zu der gewünschten Verbindung (Kapitel 4.6.1).

Für ein Abgangsgruppen-funktionalisiertes Naphthylazopyridin **18** war die Synthese einer Vorstufe für die Darstellung der Azogruppe, bei der bereits ein C₁-Segment am Naphthalin vorhanden war, nicht erfolgreich. Eine Bromid-funktionalisierte Vorstufe wurde zwar erhalten, die weiteren Umsetzungen zur Erzeugung der Azofunktion schlugen jedoch fehl (Kapitel 4.6.2).

Die Synthese der photoisomerisierbaren Liganden für die kovalente Verknüpfung mit der Dipyridylmethandicarbonsäure gelang somit nicht. Um anstelle des intra- einen intermolekularen LD-CISSS an Dipyridylmethan-basierten Nickelkomplexen zu verwirklichen, wurde ein literaturbekannter, optimierter photodissoziierbarer Ligand^[73] in DFT-Rechnungen auf seine Bindungsfähigkeit an verschiedene Nickel(II)-Dipyridylmethan-Komplexe untersucht. Jedoch zeigte sich, dass entweder der sterische Anspruch des quadratisch planaren Komplexes nicht genügt, um die Koordination des *cis*-Isomers des PDLs zu unterbinden, oder aber die Affinität des Komplexes nicht

ausreicht, so dass weder das *trans*- noch das *cis*-Isomer gebunden wird. Somit sind Dipyridylmethan-basierte Nickelkomplexe nicht für die Spinschaltung durch PDLs geeignet, da kein ausreichend hoher Affinitätsunterschied zu den Isomeren besteht (Kapitel 4.7).

Als alternative Systeme für LD-CISSS-Komplexe wurden Dipyridylamindicarbonsäure-basierte Nickel(II)-Komplexe ins Auge gefasst. In DFT-Rechnungen wurde eine hohe Affinität von Pyridin zu entsprechenden CISSS-Komplexen ermittelt, die stark von der Funktionalisierung des zentralen Stickstoffatoms beeinflusst wird. Für korrespondierende LD-CISSS-Komplexe wurden fünf geeignete Azopyridine als schaltbare Einheiten bestimmt (Kapitel 4.8).

Eine erste Route zur Herstellung eines Dipyridylamindicarbonsäureliganden für einen CISSS-Komplex war nicht erfolgreich. Andere Synthesewege sind zwar vielversprechend, jedoch wurde in einer aktuellen Publikation auf die sehr schlechte Löslichkeit von Dipyridylamin-Komplexen hingewiesen.^[115,216] Da die Einführung löslichkeitsfördernder Gruppen im Gegensatz zu den Dipyridylmethanen bei dem entsprechenden LD-CISSS-Komplex deutlich schwieriger zu realisieren ist, wurden diese Ligandensysteme nicht weiter verfolgt (Kapitel 4.9).

Eine weitere Möglichkeit, um zukünftig zwei bidentate Pyridin-2-carbonsäuren (Picolinsäuren) in einem tetradentaten CISSS- bzw. pentadentaten LD-CISSS-Komplex zu vereinen, bieten Bis(picolinamide). In diesen Liganden erfolgt die Verbrückung der Untereinheiten nicht an den Pyridinringen, sondern an den Carboxylgruppen über ein Diamin durch Bildung zweier Amidfunktionen (Abbildung 5.2). Vorteilhaft dabei ist, dass ein entsprechender Nickel(II)-Komplex in einer nur zweistufigen Syntheseroute erzeugt werden kann und der Einsatz verschieden funktionalisierter Picolinsäuren möglich ist, mithilfe derer die elektronischen Eigenschaften des Komplexes gezielt beeinflusst werden können. Der Ligand *N,N'*-(Propan-1,3-diyl)dipicolinamid bildet mit Nickel(II) einen diamagnetischen, tetraedrisch verzerrt quadratisch planaren Komplex aus.^[217] Das Diaminopropan bietet sich zur Funktionalisierung des Liganden mit einem photoschaltbaren Einheit an.^[218] Um möglicherweise benötigte Substituenten zur Adaption der elektronischen Eigenschaften des CISSS-Komplexes zu bestimmen sowie einen geeigneten photoschaltbaren Liganden für ein entsprechendes LD-CISSS-System zu ermitteln, ist die Durchführung von DFT-Studien notwendig.

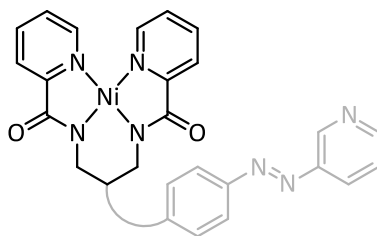


Abbildung 5.2. Strukturvorschlag für einen schaltbaren Nickel(II)-Komplex mit einem Bis(picolinamid)-Liganden als alternatives (LD-)CISSS-System.

Die Entwicklung neuartiger LD-CISS-Komplexe ist ein faszinierendes Forschungsthema, bei dem die Anwendung solcher Systeme als funktionelle Kontrastmittel für die Magnetresonanztomographie ein attraktives Ziel darstellt. Aufgrund eines mithilfe dieser Verbindungen erhöhten diagnostischen Potentials könnte dieses bildgebende Verfahren beispielsweise durch Visualisierung physiologischer Parameter zur Diagnose von Krankheiten beitragen und die Kontrolle von minimalinvasiven chirurgischen Eingriffen entscheidend verbessern.

6 Experimenteller Teil

6.1 Allgemeine Arbeitsvorschriften

Sauerstoff- und wasserempfindliche Reaktionen wurden in einer Inertgasatmosphäre (Stickstoff, getrocknet über Sicapent) durchgeführt. Soweit nicht anders vermerkt, wurden die Reaktionen bei Raumtemperatur (RT) durchgeführt. Die Entfernung von Lösungsmitteln erfolgte durch Destillation am Rotationsverdampfer bei 50 °C und angemessenem Druck oder durch Abkondensation in eine Kühlfalle an der Schlenklinie bei Hochvakuum. Lösungsmittelreste wurden bei Raumtemperatur im Hochvakuum entfernt. Die Lagerung und Handhabung von sauerstoff- bzw. wasserempfindliche Substanzen erfolgten in Gloveboxen Labmaster 130 der Firma MBraun in einer Stickstoff- oder Argonatmosphäre.

6.1.1 Lösungsmittel und Reagenzien

Alle Chemikalien und Lösungsmittel wurden in handelsüblicher Qualität kommerziell erworben und ohne Aufreinigung eingesetzt. Lösungsmittel wurden bei Bedarf durch Destillation über folgenden Trocknungsmitteln in einer Inertgasatmosphäre absolutiert:

Acetonitril:	CaH ₂
Dichlormethan(-d ₂):	CaH ₂
DMSO:	CaH ₂
Diethylether:	LiAlH ₄
<i>n</i> -Hexan:	CaH ₂
Pyridin-d ₅ :	4 Å Molsieb
THF:	LiAlH ₄
Toluol:	CaH ₂

6.1.2 Mikrowellensynthese

Mikrowellenreaktionen wurden in einem Biotage Initiator 8 Mikrowellensynthese-System durchgeführt. Durch die Mikrowellenstrahlung wurden Lösungsmittelmoleküle sowie Reaktanden gleichmäßig erfasst. Da die Reaktionen in abgeschlossenen, druckstabilen Gefäßen stattfanden, bestand die Möglichkeit der Überhitzung. Um eine gleichmäßige Wärmeverteilung zu gewährleisten, wurde das Gemisch während der Durchführung gerührt.

6.1.3 Ultraschallsynthese

Ultraschallreaktionen wurden mithilfe eines Branson Sonifiers 450 mit einer Maximalleistung von 400 W durchgeführt. Die Sonotrodenspitze wurde dafür in die Reaktionslösung getaucht und das Gerät im Dauermodus betrieben. Durch die Vibration der Spitze werden mikroskopische Blasen oder Hohlräume in der Lösung gebildet, die bei Implosion zu einer starken Anregung der Moleküle führen. Die Leistung wurde stufenweise erhöht bis eine Reaktion der Substrate nachgewiesen wurde und das Gerät bei dieser Leistung bis zum Ende der Reaktion betrieben.

6.1.4 Säulenchromatographie

Zur säulenchromatographischen Reinigung von Rohprodukten wurde Kieselgel 60 (Korngröße 0.04-0.063 mm) der Firma Merck als stationäre Phase verwendet. Die Elution erfolgte unter leicht erhöhtem Druck (Flash-Chromatographie).

Bei Angabe einer Gradientenelution wurde die Aufreinigung automatisiert an einem Isolera One Spektra System der Firma Biotage mit UV-Detektion im Bereich von 200-400 nm zur beschleunigten chromatographischen Isolierung eines Produkts durchgeführt. Dafür wurden vorgepackte Biotage SNAP Ultra Kartuschen mit sphärischem Kieselgel HP-Sphere verwendet.

6.2 Analytik

6.2.1 Dünnschichtchromatographie

Als stationäre Phase für die Dünnschichtchromatographie wurden POLYGRAM SIL G/UV₂₅₄ Kieselgel-Polyester-Fertigfolien der Firma Macherey-Nagel verwendet. Auf dem Chromatogramm wurden die Substanzen durch ihre UV-Absorption bei $\lambda = 254$ nm (Camag) oder Färbung mit einem geeigneten Reagenz und anschließendem Erhitzen sichtbar gemacht.

- Kaliumpermanganatlösung: 5 g KMnO_4 , 33 g K_2CO_3 , 500 mg NaOH, 500 mL H_2O
- 0.1 %-ige Ninhydrinlösung in *iso*-Propanol

6.2.2 Schmelzpunktbestimmung

Die Schmelzpunkte kristalliner Feststoffe wurden mit einem Schmelzpunktbestimmungsgerät B-540 der Firma Büchi bestimmt und sind unkorrigiert angegeben.

6.2.3 NMR-Spektroskopie

NMR-Spektren wurden mit einem Bruker Avance 400 Puls Fourier Transform Spektrometer (^1H -NMR: 400 MHz, ^{13}C -NMR: 126 MHz, ^{119}Sn -NMR: 126 MHz) oder einem Bruker Avance 600 (^1H -NMR: 600 MHz, ^{13}C -NMR: 151 MHz, ^{19}F -NMR: 471 MHz, ^{11}B -NMR: 160 MHz) bei 298 K aufgenommen. Die ^{13}C -Spektren wurden auf das Signal des Lösungsmittels, die ^1H -Spektren auf das Restprotonensignal des Lösungsmittels referenziert (Chloroform-d: $\delta(^1\text{H}) = 7.26$ ppm, $\delta(^{13}\text{C}) = 77.16$ ppm; DMSO- d_6 : $\delta(^1\text{H}) = 2.50$ ppm, $\delta(^{13}\text{C}) = 39.52$ ppm). Die Zuordnung der Signale erfolgte mithilfe von DEPT-135- sowie zweidimensionalen Korrelationsspektren ($^1\text{H}, ^1\text{H}$ -COSY, $^1\text{H}, ^{13}\text{C}$ -HSQC, $^1\text{H}, ^{13}\text{C}$ -HMBC). Multiplizitäten sind abgekürzt als s (Singulett), d (Dublett), t (Triplett), m (Multipllett) und br (breites Signal).

6.2.4 Infrarot-Schwingungsspektroskopie

IR-Spektren wurden auf einem FT-IR Spektrometer ALPHA der Firma Bruker mit einem Platinium Diamant-ATR-Modul in einem Messbereich von 4 bis 400 cm^{-1} mit einer Auflösung von 1.5 cm^{-1} aufgenommen. Signalintensitäten sind als ss (sehr stark), s (stark), m (mittel), w (schwach) und b (breit) angegeben.

6.2.5 Elementaranalyse

Gehaltsbestimmungen der Elemente Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff wurden mit einem EuroVector Euro EA 3 durchgeführt. Dabei wurden die Proben in verschlossenen Zinntöpfchen in einem Sauerstoffstrom verbrannt.

Halogenidanalysen erfolgten nach dem Veraschen der Substanz nach der Methode von SCHÖNINGER durch Titration gegen Silbernitrat mit potentiometrischer Endpunktbestimmung mit einem E536 Potentiographen von Metrohm, Herisau unter Verwendung von ionenselektiven Elektroden.

6.2.6 Massenspektrometrie

Niedrig- und hochaufgelöste Elektronenstoß-Ionisations-Massenspektren wurden auf einem JEOL AccuTOF GCv 4G Spektrometer aufgenommen. Elektrospray-Ionisations-Massenspektren wurden auf einem Thermo Finnigan LCQ Classic Spektrometer gemessen.

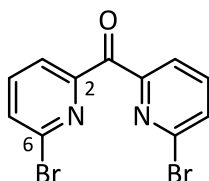
6.3 Einkristallstrukturanalyse

Die Datenerfassung wurde mit einem Imaging Plate Diffraction System (IPDS-2) der Firma STOE & CIE unter Verwendung von Mo-K α -Strahlung durchgeführt. Strukturösungen wurden mit SHELXT durchgeführt und für die Strukturverfeinerung gegen F^2 diente SHELXL-2014.^[219,220] Eine numerische Absorptionskorrektur wurde mithilfe der Programme X-RED und X-SHAPE des Programmpakets X-Area angewendet.^[221] Alle Nichtwasserstoffatome mit Ausnahme mancher fehlgeordneter Kohlenstoff- und Sauerstoffatome in **1a**₂(EtOH)₃ wurden anisotrop verfeinert. Die C-H- und einige der O-H- und N-H-Wasserstoffatome wurden mit idealer Geometrie positioniert, wobei für Methyl- und Hydroxylwasserstoffatome der Torsionswinkel optimiert wurde, und isotrop mit $U_{\text{iso}}(\text{H}) = -1.2 U_{\text{eq}}(\text{C}, \text{N})$ (1.5 für Methyl- und Hydroxylwasserstoffatome) mithilfe eines Reitermodells verfeinert. Für **1a**(EtOH)₃ wurden die O-H-Wasserstoffatome der koordinierenden Hydroxylgruppen in Differenzelektronendichtekarten lokalisiert, ihre Bindungslängen auf Idealwerte festgelegt und schließlich isotrop mit $U_{\text{iso}}(\text{H}) = -1.5 U_{\text{eq}}(\text{O})$ unter Verwendung eines Reitermodells verfeinert. Für **94**·HCl·CHCl₃ wurde das Amin-Wasserstoffatom einer Differenzelektronendichtekarte lokalisiert, die Bindungslänge auf den Idealwert festgelegt und isotrop mit $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.5 U_{\text{eq}}(\text{N})$ unter Verwendung eines Reitermodells verfeinert. Die asymmetrische Einheit von **1a**(py)₂ enthält zwei zusätzliche nicht-koordinierende Pyridinmoleküle, von denen sich eins in einer allgemeinen Lage befindet, wohingegen das zweite um ein Inversionszentrum fehlgeordnet ist. Die asymmetrische Einheit von **1a**(EtOH)₃ enthält drei zusätzliche Ethanolmoleküle, von denen zwei fehlgeordnet sind und mit einem Fehlordnungsmodell verfeinert wurden. Ausgewählte Kristalldaten und Details der Strukturverfeinerung befindet sich in Tabelle 8.28.

CCDC-1571580 (**1a**), CCDC-1571582 (**1a**(py)₂), CCDC-1571581 (**1a**(EtOH)₃) and CCDC-1443905 (**94**·HCl·CHCl₃)^[212] enthalten zusätzliche kristallographische Daten dieser Strukturen und können unentgeltlich vom Cambridge Crystallographic Data Centre bezogen werden über http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

6.4 Synthesen

6.4.1 Bis(2-(6-brompyridyl))keton (**3**)



Die Reaktion wurde analog zu einer Literaturvorschrift für das gleiche Produkt mit einem anderen Elektrophil durchgeführt.^[124] Zu einer Lösung aus 2,6-Dibrompyridin (0.30 g, 1.3 mmol) in abs. DCM (22 mL) wurde bei -78 °C *n*-BuLi (1.6 M in *n*-Hexan, 0.87 mL, 1.4 mmol, 1.1 Äq.) hinzugeetropt. Nach 30 min wurde Ethylchloroformiat (0.06 mL, 0.6 mmol, 0.5 Äq.) hinzugegeben und weitere 45 min bei -78 °C gerührt. Es wurde ges. wässr. NH₄Cl-Lösung (30 mL) hinzugegeben und mit DCM (3 x 40 mL) extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden mit ges. wässr. NaCl-Lösung gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Es wurde ein bräunlicher Feststoff (0.15 g, 85 %) erhalten und ohne weitere Aufreinigung umgesetzt.

Summenformel: C₁₁H₆Br₂N₂O

Molmasse: 341.99 g/mol

R_f (Cyclohexan/EE 5:2) = 0.29

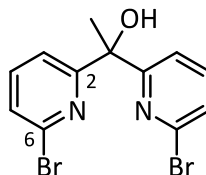
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ / ppm = 8.08 (dd, ³J = 7.5 Hz, ⁴J = 1.1 Hz, 2H, py H³), 7.75 (dd, ³J = 8.0 Hz, ³J = 7.5 Hz, 2H, py H⁴), 7.69 (dd, ³J = 8.0 Hz, ⁴J = 1.1 Hz, 2H, py H⁵).

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ / ppm = 189.3 (CO), 154.2 (py C²), 141.7 (py C⁶), 139.1 (py C⁴), 131.6 (py C⁵), 124.5 (py C³).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹ = 3078 (w), 1686 (s), 1572 (w), 1548 (s), 1435 (w), 1420 (m), 1394 (m), 1320 (s), 1260 (w), 1235 (w), 1188 (w), 1154 (s), 1114 (ss), 1076 (w), 984 (m), 961 (s), 913 (w), 822 (w), 805 (s), 753 (ss), 726 (s), 693 (s), 649 (w), 629 (s), 503 (w), 422 (w).

EI-MS (70 eV): *m/z* (%) = 155.94 [BrPy]⁺ (100), 183.94 [M-PyBr]⁺ (7), 232.97 [BrPy+Py]⁺ (75), 311.88 [2BrPy]⁺ (26), 339.87 [M]⁺.

HREI-MS: *m/z* berechnet für C₁₁H₆Br₂N₂O [M]⁺: 339.885, gefunden: 339.885.

6.4.2 1,1-Bis(2-(6-brompyridyl))ethanol (**4**)

Eine ähnliche Vorschrift für dieses Produkt ist literaturbekannt.^[125] Zu einer Lösung des Ketons **3** (183 mg, 0.535 mmol) in abs. THF (5 mL) wurde bei -95 °C Methylmagnesiumbromid (3 M in Et₂O, 0.36 mL, 1.1 mmol, 2 Äq.) hinzugefügt. Nach 1 h wurde Ethanol (3 mL) hinzugegeben, sowie nach Aufwärmen auf RT eine ges. wässr. NH₄Cl-Lösung und Wasser. Das org. Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und der Rückstand mit Diethylether (3 x 25 mL) extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden mit ges. wässr. NaCl-Lösung gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Es wurde ein gelbes Öl erhalten (190 mg, 99 %).

Summenformel: C₁₂H₁₀Br₂N₂O

Molmasse: 358.03 g/mol

R_f (Cyclohexan/EE 5:2) = 0.47

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ / ppm = 7.77 (dd, ³J = 7.8 Hz, ⁴J = 0.8 Hz, 2H, py H³), 7.54 (dd, ³J = 7.8 Hz, ³J = 7.8 Hz, 2H, py H⁴), 7.35 (dd, ³J = 7.8 Hz, ⁴J = 0.8 Hz, 2H, py H⁵), 5.78 (br s, 1H, OH), 1.92 (s, 3H, CH₃).

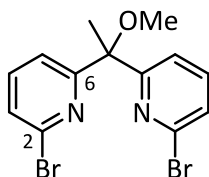
¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ / ppm = 165.4 (py C²), 140.3 (py C⁶), 139.4 (py C⁴), 126.4 (py C⁵), 119.7 (py C³), 75.9 (COH), 29.3 (CH₃).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹ = 3397 (m), 3076 (w), 2930 (w), 1724 (w), 1684 (m), 1575 (m), 1552 (s), 1420 (s), 1399 (m), 1368 (m), 1349 (m), 1323 (m), 1259 (w), 1229 (w), 1157 (s), 1144 (m), 1119 (ss), 1092 (m), 1065 (s), 984 (s), 960 (m), 938 (m), 905 (w), 856 (m), 807 (s), 791 (s), 771 (w), 749 (s), 733 (m), 692 (s), 649 (w), 632 (m), 554 (w), 515 (m), 489 (m), 427 (w), 410 (w), 384 (w).

EI-MS (70 eV): *m/z* (%) = 155.94 [BrPy]⁺ (18), 199.97 [M-PyBr]⁺ (100), 276.99 [M-Br]⁺ (4), 340.89 [M-CH₃]⁺ (15), 350.90 [M]⁺ (7).

HREI-MS: *m/z* berechnet für C₁₂H₁₀Br₂N₂O [M]⁺: 355.916, gefunden: 355.915.

6.4.3 6,6'-(1-Methoxy-1,1-ethandiyl)bis(2-brompyridin) (5)



Die Reaktion wurde in Analogie zu einer Literaturvorschrift durchgeführt.^[123] Eine Lösung von Alkohol **4** (182 mg, 0.508 mmol) in abs. THF (7 mL) wurde zu einer Lösung aus Natriumhydrid (60 % Suspension in Paraffinöl, 209 mg, 5.23 mmol, 10 Äq.) in abs. THF (3 mL) gegeben. Nach 1 h wurde Methyljodid (0.32 mL, 5.1 mmol, 10 Äq.) hinzugefügt und die Reaktionsmischung über Nacht gerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von 2 M HCl gestoppt und die Lösung mit 10%iger K₂CO₃-Lösung neutralisiert. Es wurde mit Diethylether (3 x 20 mL) extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden mit ges. wässr. NaCl-Lösung (10 mL) gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Ein gelber Feststoff (214 mg) wurde erhalten und ohne Aufreinigung weiter umgesetzt.

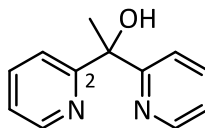
Summenformel: C₁₃H₁₂Br₂N₂O

Molmasse: 372.06 g/mol

R_f (Cyclohexan/EE 5:2) = 0.44

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ / ppm = 7.51-7.47 (m, 4H, py H⁵, py H⁴), 7.33 (m, 2H, py H³), 3.23 (s, 3H, OCH₃), 1.99 (s, 3H, CCH₃).

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ / ppm = 164.7 (py C²), 141.1 (py C⁶), 138.8 (py C⁴), 126.8 (py C³), 120.4 (py C⁵), 83.0 (CCH₃), 51.4 (OCH₃), 22.0 (CCH₃).

6.4.4 1,1-Di(2-pyridyl)ethanol (**8**)

Diese Verbindung wurde bereits durch eine ähnliche Vorschrift synthetisiert.^[126] Zu einer Lösung aus Methylmagnesiumbromid (3 M in Et₂O, 18 mL, 54 mmol, 2 Äq.) in abs. Et₂O (150 mL) wurde unter Stickstoffatmosphäre eine Lösung aus Di(2-pyridyl)keton (5.11 g, 27.7 mmol) in abs. Et₂O (100 mL) langsam hinzugegeben. Die rote Suspension wurde 2 d bei RT gerührt. Es wurde ges. wässr. NH₄Cl-Lösung (25 mL) und Wasser (25 mL) hinzugefügt. Die org. Phase wurde abgetrennt und die wässr. Phase mit Et₂O (2 x 60 mL) extrahiert. Die vereinigten org. Extrakte wurden mit ges. wässr. NaCl-Lösung (50 mL) gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde der Alkohol **8** als orange-brauner Feststoff erhalten (5.19 g), der 3 mol% des Ketons **11** enthielt. Der Feststoff wurde in einer geringen Menge Et₂O gelöst und durch Zugabe von *n*-Hexan bei -18 °C gefällt, wodurch ein beiger Feststoff erhalten wurde (3.42 g, 62 %).

Summenformel: C₁₂H₁₂N₂O

Molmasse: 200.24 g/mol

Schmelzpunkt: 47 °C

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ / ppm = 8.51 (ddd, ³J = 4.9 Hz, ⁴J = 1.8 Hz, ⁵J = 1.0 Hz, 2H, py H⁶), 7.75 (ddd, ³J = 8.0 Hz, ⁴J = 1.4 Hz, ⁵J = 1.0 Hz, 2H, py H³), 7.64 (ddd, ³J = 8.0 Hz, ³J = 7.3 Hz, ⁴J = 1.8 Hz, 2H, py H⁴), 7.14 (ddd, ³J = 7.3 Hz, ³J = 4.9 Hz, ⁴J = 1.4 Hz, 2H, py H⁵), 6.43 (br s, 1H, OH), 1.98 (s, 3H, CH₃).

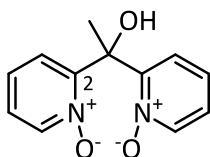
¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ / ppm = 164.6 (py C²), 147.7 (py C⁶), 136.9 (py C⁴), 122.1 (py C⁵), 120.7 (py C³), 76.2 (CCH₃), 29.3 (CH₃).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹ = 3335 (mb), 3085 (w), 3052 (w), 3001 (w), 2979 (w), 2933 (w), 1585 (s), 1569 (s), 1460 (m), 1430 (s), 1391 (m), 1364 (m), 1297 (w), 1283 (w), 1250 (w), 1226 (w), 1157 (m), 1140 (s), 1093 (m), 1072 (m), 1045 (m), 992 (m), 940 (m), 801 (m), 774 (m), 754 (s), 729 (w), 653 (m), 618 (m), 590 (m), 520 (m), 482 (m), 469 (m), 403 (m).

CHN-Analyse: Berechnet:	C 71.98 %	H 6.04 %	N 13.99 %
Gemessen:	C 71.83 %	H 6.32 %	N 14.17 %

EI-MS (70 eV): *m/z* (%) = 122.06 [M-Py]⁺ (100), 183.09 [M-OH]⁺ (28), 185.07 [M-CH₃]⁺ (33), 200.09 [M]⁺ (3).

HREI-MS: *m/z* berechnet für C₁₂H₁₂N₂O [M]⁺: 200.095, gefunden: 200.095.

6.4.5 2,2'-(1-Hydroxy-1,1-ethandiyl)bis(pyridin-1-oxid) (**12**)

Diese Substanz wurde bereits analog hergestellt.^[106] Zu einer Lösung aus Alkohol **8** (5.19 g, 25.9 mmol) in DCM (80 mL) wurde portionsweise *meta*-Chlorperbenzoesäure (70-75 %, 18.1 g, 73.4 mmol, 2.8 Äq.) gegeben und über Nacht kräftig bei RT gerührt. Es wurde DCM (150 mL) hinzugegeben und für einige Minuten Ammoniak durch die Suspension geleitet. Die Lösung wurde vom entstandenen Feststoff abfiltriert und über MgSO₄ getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde ein beiger Feststoff erhalten (5.93 g, 99 %, Lit.^[106]: 86 %).

Summenformel: C₁₂H₁₂N₂O₃

Molmasse: 232.24 g/mol

R_f (DCM/MeOH 5:1) = 0.35

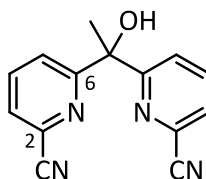
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ / ppm = 8.35 (br s, 1H, OH), 8.02-7.95 (m, 4H, py H³, py H⁶), 7.43 (ddd, ³J = 8.1 Hz, ³J = 7.6 Hz, ⁴J = 1.3 Hz, 2H, py H⁴), 7.20 (ddd, ³J = 7.6 Hz, ³J = 6.5 Hz, ⁴J = 2.0 Hz, 2H, py H⁵), 2.11 (s, 3H, CH₃).

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ / ppm = 153.1 (py C⁶), 139.7 (py C²), 127.0 (py C⁴), 126.3 (py C⁵), 124.7 (py C³), 73.8 (CCH₃), 22.1 (CH₃).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹ = 3115 (w), 3049 (w), 2983 (w), 2940 (w), 1485 (w), 1429 (m), 1365 (m), 1349 (w), 1296 (w), 1248 (m), 1210 (m), 1170 (w), 1154 (m), 1142 (w), 1116 (w), 1100 (w), 1074 (w), 1043 (m), 932 (w), 856 (m), 839 (w), 788 (w), 762 (s), 725 (m), 697 (w), 635 (w), 694 (w), 544 (m), 508 (m), 486 (m), 458 (w), 405 (m).

EI-MS (70 eV): *m/z* (%) = 122.06 [M-PyO-OH]⁺ (100), 138.05 [M-PyO]⁺ (7), 232.08 [M]⁺ (4).

HREI-MS: *m/z* berechnet für C₁₂H₁₂N₂O₃ [M]⁺: 232.085, gefunden 232.084.

6.4.6 6,6'-(1-Hydroxy-1,1-ethandiyl)dipyridin-2-carbonitril (**13**)

Diese Verbindung wurde bereits durch eine langwierige, nicht-mikrowellenunterstützte Vorschrift hergestellt.^[106] Die Entschützung wurde durchgeführt wie für ähnliche Verbindungen bekannt.^[104,118] Dimethylcarbonylchlorid (5.6 mL, 61 mmol, 4 Äq.) und Trimethylsilylcyanid (7.7 mL, 62 mmol, 4 Äq.) wurden zu einer Lösung des *N*-Oxids **12** (3.55 g, 15.3 mmol) in DCM (55 mL) gegeben. Die Mischung wurde in vier Portionen in verschlossenen Reaktionsgefäßen in der Mikrowelle für 12 h auf 70 °C erhitzt. Zu den vereinigten Lösungen wurde ges. wässr. NH₄Cl-Lösung (80 mL) gegeben und die wässr. Phase mit DCM extrahiert (2 x 80 mL). Die vereinigten org. Phasen wurden mit ges. wässr. NaCl-Lösung (50 mL) gewaschen, über MgSO₄ getrocknet, über Kieselgel filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Es wurde ein roter Feststoff (5.63 g) erhalten, der den gewünschten Alkohol sowie den silylierten Alkohol (14:86) enthielt.

Der Feststoff wurde in methanolischer HCl (100 mL) gelöst und 1 h gerührt. Ges. wässr. NaHCO₃-Lösung (100 mL) wurde hinzugefügt und das Methanol i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde mit DCM (3 x 60 mL) extrahiert, die vereinigten org. Phasen mit ges. wässr. NaCl-Lösung (50 mL) gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde ein roter Feststoff erhalten (3.83 g).

Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Cyclohexan/EE 1:1 + 1 % TEA). Es wurde ein lachsfarbener Feststoff erhalten (2.86 g, 75 %, Lit.^[106]: 75 %).

Summenformel: C₁₄H₁₀N₄O

Molmasse: 250.26 g/mol

R_f (Cyclohexan/EE 1:1 + 1 % TEA) = 0.31

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ / ppm = 8.12 (dd, ³J = 8.2 Hz, ⁴J = 1.0 Hz, 2H, py H⁵), 7.87 (dd, ³J = 8.2 Hz, ³J = 7.6 Hz, 2H, py H⁴), 7.61 (dd, ³J = 7.6 Hz, ⁴J = 1.0 Hz, 2H, py H³), 5.83 (s, 1H, OH), 1.96 (s, 3H, CH₃).

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ / ppm = 165.5 (py C⁶), 138.3 (py C⁴), 131.9 (py C²), 127.3 (py C³), 124.7 (py C⁵), 117.1 (CN), 76.5 (CCH₃), 29.7 (CH₃).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹ = 3423 (mb), 3078 (w), 3001 (w), 2242 (w), 1694 (w), 1580 (s), 1440 (s), 1415 (w), 1371 (w), 1334 (m), 1276 (w), 1248 (w), 1206 (w), 1145 (s), 1097 (w), 1075 (s), 991 (m), 951 (w),

920 (w), 822 (s), 811 (s), 744 (s), 732 (m), 655 (w), 590 (m), 567 (w), 525 (m), 483 (w), 456 (w), 442 (w), 379 (s).

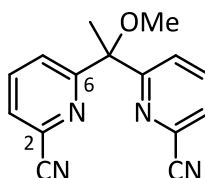
EI-MS (70 eV): m/z (%) = 103.03 [PyCN]⁺ (24), 147.05 [M-PyCN]⁺ (100), 233.07 [M-OH]⁺ (4), 235.05 [M-Me]⁺ (35), 250.08 [M]⁺ (7).

HREI-MS: m/z berechnet für C₁₄H₁₀N₄O [M]⁺: 250.085, gefunden: 250.085.

6.4.7 Allgemeine Vorschrift für die Ethersynthese **14**

Eine Literaturvorschrift für ähnliche Verbindungen wurde adaptiert.^[106] Eine Lösung des Alkohols **13** in abs. DMSO wurde tropfenweise zu einer Suspension aus Natriumhydrid (1.2-2.2 Äq.) in abs. DMSO hinzugefügt. Nachdem die Gasentwicklung beendet war, wurde das Alkylhalogenid (1.6-4.1 Äq.) und im Fall der Benzylbromide auch Tetrabutylammoniumiodid (5 mol%) hinzugegeben und die Reaktionsmischung über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktion wurde durch die Zugabe von ges. wässr. NH₄Cl-Lösung abgebrochen und mit Et₂O oder DCM extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurde mit ges. wässr. NaCl-Lösung gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch aufgereinigt.

6.4.7.1 6,6'-(1-Methoxy-1,1-ethandiyl)dipyridin-2-carbonitril (**14a**)



Die Reaktion wurde nach der allgemeinen Vorschrift 6.4.7 mit Alkohol **13** (265 mg, 1.06 mmol), Natriumhydrid (30 mg, 1.25 mmol, 1.2 Äq.), abs. DMSO (8 mL) und Methyljodid (0.10 mL, 1.6 mmol, 1.6 Äq.) durchgeführt. Es wurde mit Et₂O (3 x 50 mL) extrahiert. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch gereinigt (Cyclohexan/EE 1:1 + 1 % TEA). Das gewünschte Produkt **14a** wurde als beiger Feststoff (222 mg, 79 %) erhalten.

Summenformel: C₁₅H₁₂N₄O

Molmasse: 264.29 g/mol

R_f (Cyclohexan/EE 1:1 + 1 % TEA) = 0.28

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ / ppm = 7.84-7.78 (m, 4H, py H⁴, py H⁵), 7.58 (dd, ³J = 6.8 Hz, ⁴J = 1.9 Hz, 2H, py H³), 3.24 (s, 3H, OCH₃), 2.01 (s, 3H, CCH₃).

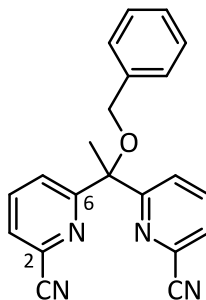
¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ / ppm = 165.1 (py C⁶), 137.6 (py C⁴), 132.8 (py C²), 127.3 (py C³), 125.0 (py C⁵), 117.4 (CN), 83.4 (CCH₃), 51.5 (OCH₃), 22.0 (CCH₃).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹ = 2960, (w), 2930 (w), 2830 (w), 2241 (w), 2234 (w), 1722 (w), 1578, (s), 1562 (m), 1435 (s), 1412 (w), 1367 (w), 1274 (w), 1250 (w), 1209 (w), 1188 (w), 1147 (w), 1107 (w), 1075 (s), 1050 (s), 990 (m), 909 (w), 839 (w), 812 (ss), 761 (m), 753 (s), 669 (w), 605 (w), 570 (w), 544 (m), 502 (w).

CHN-Analyse: Berechnet: C 68.17 % H 4.58 % N 21.20 %
Gemessen: C 67.84 % H 4.87 % N 21.04 %

EI-MS (70 eV): m/z (%) = 161.08 [M-PyCN]⁺ (100), 233 [M-OCH₃]⁺ (80), 249.09 [M-CH₃]⁺ (7), 265.13 [M]⁺ (<1).

ESI-MS (+): m/z = 233.2 [M-OMe]⁺, 265.0 [M+H]⁺, 287.2 [M+Na]⁺, 551.5 [2M+Na]⁺.

6.4.7.2 6,6'-[1-(Benzyloxy)-1,1-ethandiyl]dipyridin-2-carbonitril (**14b**)

Die Reaktion wurde nach der allgemeinen Vorschrift 6.4.7 mit Alkohol **13** (0.43 g, 1.7 mmol), Natriumhydrid (84 mg, 3.5 mmol, 2.1 Äq.), abs. DMSO (26 mL), Benzylbromid (0.82 mL, 6.9 mmol, 4.1 Äq.) und Tetrabutylammoniumiodid (34 mg, 92 μmol , 5 mol%) durchgeführt. Es wurde mit DCM (3 x 50 mL) extrahiert. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch gereinigt (Cyclohexan/EE 3:2 + 1 % TEA). Das gewünschte Produkt **14b** wurde als hellgelber Feststoff (222 mg, 79 %) erhalten.

Summenformel: $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}$

Molmasse: 340.39 g/mol

R_f (Cyclohexan/EE + 1 % TEA) = 0.41

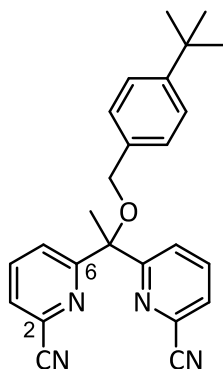
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ / ppm = 7.87 (dd, $^3J = 8.2$ Hz, $^4J = 1.3$ Hz, 2H, py H^5), 7.82 (dd, $^3J = 8.2$ Hz, $^3J = 7.4$ Hz, 2H, py H^4), 7.59 (dd, $^3J = 7.4$ Hz, $^4J = 1.3$ Hz, 2H, py H^3), 7.38-7.33 (m, 5H, ph H^{ortho} , ph H^{meta} , ph H^{para}), 4.41 (s, 2H, CH_2), 2.14 (s, 3H, CH_3).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): δ / ppm = 165.1 (py C^6), 138.1 (ph C^{ipso}), 137.7 (py C^4), 132.7 (py C^2), 128.6 (ph C^{meta}), 127.8 (ph C^{para}), 127.5 (ph C^{ortho}), 127.4 (py C^3), 125.1 (py C^5), 117.3 (CN), 83.6 (CCH_3), 65.9 (CH_2), 22.8 (CH_3).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 3066 (w), 3031 (w), 2991 (w), 2927 (w), 2851 (w), 2236 (w), 1579 (s), 1497 (w), 1446 (s), 1411 (w), 1384 (w), 1365 (w), 1262 (w), 1205 (w), 1158 (s), 1134 (w), 1111 (w), 1097 (s), 1075 (s), 1026 (s), 990 (s), 907 (w), 853 (w), 814 (s), 734 (s), 697 (s), 669 (w), 611 (w), 567 (w), 537 (m), 512 (w), 462 (w).

EI-MS (70 eV): m/z (%) = 218.08 $[\text{M-OBn-CH}_3]^+$ (6), 233.10 $[\text{M-OBn}]^+$ (56).

ESI-MS (+): m/z = 363.3 $[\text{M+Na}]^+$.

6.4.7.3 6,6'-{1-[(4-tert-Butylbenzyl)oxy]-1,1-ethandiyl}dipyridin-2-carbonitril (**14c**)

Die Reaktion wurde nach der allgemeinen Vorschrift 6.4.7 mit Alkohol **13** (150 mg, 0.599 mmol), Natriumhydrid (30 mg, 1.3 mmol, 2.2 Äq.), abs. DMSO (10 mL), 4-*tert*-Butylbenzylbromid (0.33 mL, 1.8 mmol, 3.0 Äq.) und Tetrabutylammoniumiodid (11 mg, 0.030 mmol, 5 mol%) durchgeführt. Es wurde mit Et₂O (3 x 50 mL) extrahiert. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch gereinigt (Cyclohexan/EE 2:1 + 1 % TEA). Das gewünschte Produkt **14c** wurde als farbloser Feststoff (216 mg, 91 %) erhalten.

Summenformel: C₂₅H₂₄N₄O

Molmasse: 396.49 g/mol

R_f (Cyclohexan/EE 2:1 + 1 % TEA) = 0.28

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ / ppm = 7.86 (dd, ³J = 8.2 Hz, ⁴J = 1.2 Hz, 2H, py H⁵), 7.80 (dd, ³J = 8.2 Hz, ³J = 7.5 Hz, 2H, py H⁴), 7.58 (dd, ³J = 7.5 Hz, ⁴J = 1.2 Hz, 2H, py H³), 7.38 (dm, ³J = 8.4 Hz, 2H, ph H^{ortho}), 7.27 (dm, ³J = 8.4 Hz, 2H, ph H^{meta}), 4.38 (s, 2H, CH₂), 2.14 (s, 3H, CCH₃), 1.33 (s, 9H, C(CH₃)₃).

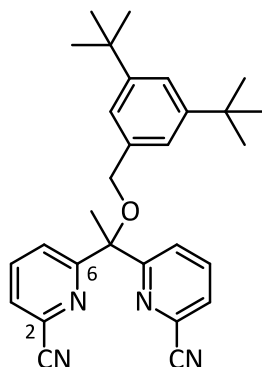
¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ / ppm = 165.2 (py C⁶), 150.9 (ph C^{para}), 137.6 (py C⁴), 135.1 (ph C^{ipso}), 132.8 (py C²), 127.3 (py C³, ph C^{ortho}), 125.5 (ph C^{meta}), 125.1 (py C⁵), 117.4 (CN), 83.5 (CCH₃), 65.7 (CH₂), 34.7 (C(CH₃)₃), 31.5 (C(CH₃)₃), 22.8 (CCH₃).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹ = 2959 (w), 2908 (w), 2872 (w), 22387 (w), 1735 (w), 1578 (m), 1567 (w), 1443 (m), 1409 (w), 1389 (w), 1365 (w), 1267 (w), 1157 (w), 1131 (m), 1109 (w), 1072 (w), 1033 (m), 1018 (w), 990 (m), 912 (w), 868 (w), 832 (w), 814 (s), 751 (m), 733 (w), 669 (w), 588 (w), 566 (w), 547 (w), 526 (w), 508 (w), 384 (s).

CHN-Analyse:	Berechnet:	C 75.73 %	H 6.10 %	N 14.13 %
	Gemessen:	C 75.32 %	H 6.52 %	N 13.77 %

EI-MS (70 eV): m/z (%) = 147.12 [Bn^tBu]⁺ (4), 218.07 [M-OBn^tBu-CH₃]⁺ (3), 233.09 [M-OBn^tBu]⁺ (29).

ESI-MS (+): m/z = 419.3 [M+Na]⁺.

6.4.7.4 6,6'-{1-[(3,5-Di-*tert*-butylbenzyl)oxy]-1,1-ethandiyl}dipyridin-2-carbonitril (**14d**)

Die Reaktion wurde nach der allgemeinen Vorschrift 6.4.7 mit Alkohol **13** (151 mg, 0.603 mmol), Natriumhydrid (31 mg, 1.3 mmol, 2.2 Äq.), abs. DMSO (10 mL), 3,5-Di-*tert*-butylbenzylbromid (0.33 mL, 1.8 mmol, 3.0 Äq.) und Tetrabutylammoniumiodid (11 mg, 0.030 mmol, 5 mol%) durchgeführt. Es wurde mit Et₂O (3 x 50 mL) extrahiert. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch gereinigt (Cyclohexan/EE 3:1 + 1 % TEA). Das gewünschte Produkt **14d** wurde als farbloser Feststoff (220 mg, 81 %) erhalten.

Summenformel: C₂₉H₃₂N₄O

Molmasse: 452.60 g/mol

R_f (Cyclohexan/EE 3:1 + 1 % TEA) = 0.30

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ / ppm = 7.87 (dd, ³J = 8.2 Hz, ⁴J = 1.2 Hz, 2H, ph H⁵), 7.80 (dd, ³J = 8.2 Hz, ³J = 7.5 Hz, 2H, py H⁴), 7.58 (dd, ³J = 7.5 Hz, ⁴J = 1.2 Hz, 2H, py H³), 7.37 (dd, ⁴J = 1.9 Hz, 1H, ph H^{para}), 7.17 (d, ⁴J = 1.9 Hz, 2H, ph H^{ortho}), 4.41 (s, 2H, CH₂), 2.14 (s, 3H, CCH₃), 1.33 (s, 18H, C(CH₃)₃).

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ / ppm = 165.3 (py C⁶), 151.0 (ph C^{meta}), 137.8 (py C⁴), 137.3 (ph C^{ipso}), 132.8 (py C²), 127.4 (py C³), 125.2 (py C⁵), 122.0 (ph C^{para}), 121.8 (ph C^{ortho}), 117.4 (CN), 83.6 (CCH₃), 66.6 (CH₂), 35.0 (C(CH₃)₃), 31.6 (C(CH₃)₃), 22.8 (CCH₃).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹ = 2957 (m), 2960 (w), 2869 (w), 2237 (w), 1748 (w), 1601 (w), 1581 (w), 1567 (w), 1476 (w), 1445 (s), 1394 (w), 1394 (w), 1249 (w), 1202 (w), 1164 (w), 1134 (s), 1104 (w), 1073 (w), 1042 (s), 1014 (w), 991 (w), 929 (w), 895 (w), 869 (m), 828 (m), 812 (m), 767 (w), 757 (w), 747 (m), 715 (m), 573 (w) 536 (w), 381 (m).

CHN-Analyse:	Berechnet:	C 76.96 %	H 7.13 %	N 12.38 %
	Gemessen:	C 76.88 %	H 7.38 %	N 12.04 %

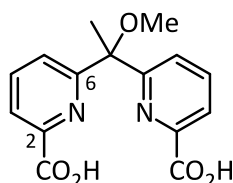
EI-MS (70 eV): m/z (%) = 147.12 [Bn^tBu]⁺ (3), 203.20 [Bn^tBu₂]⁺ (15), 218.08 [M-OBn^tBu₂-CH₃]⁺ (8), 233.10 [M-OBn^tBu₂]⁺ (81).

ESI-MS (+): m/z = 470.2 [M+NH₄]⁺, 475.4 [M+Na]⁺.

6.4.8 Allgemeine Vorschrift für die Nitrilhydrolyse zu Carbonsäuren **6**

Eine Literaturvorschrift für ähnliche Verbindungen wurde adaptiert.^[104,106] Eine Lösung des Dinitrils **14** und Kaliumhydroxid (10 Äq.) in einer Ethanol-Wasser-Mischung (6:1) wurde 3 d bei 80 °C gerührt. Das EtOH wurde i. Vak. entfernt und der Rückstand mit 2 M HCl auf pH 4 eingestellt. Es wurde mit DCM extrahiert und die vereinigten org. Phasen mit ges. wässr. NaCl-Lösung gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt.

6.4.8.1 6,6'-(1-Methoxy-1,1-ethandiyl)dipyridin-2-carbonsäure (**6a**)



Die Reaktion wurde nach der allgemeinen Vorschrift 6.4.8 mit Dinitril **14a** (1.20 g, 4.54 mmol), KOH (2.57 g, 45.8 mmol, 10 Äq.) und einer Ethanol-Wasser-Mischung (6:1, 30 mL) durchgeführt. Es wurde ein beige-bräunlicher Feststoff erhalten (1.08 g, 79 %).

Summenformel: C₁₅H₁₄N₂O₅

Molmasse: 302.29 g/mol

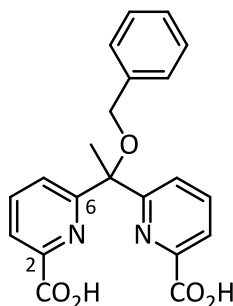
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ / ppm = 8.15 (dd, ³J = 7.6 Hz, ⁴J = 1.1 Hz, 2H, py H³), 7.99 (dd, ³J = 8.0 Hz, ³J = 7.6 Hz, 2H, py H⁴), 7.90 (dd, ³J = 8.0 Hz, ⁴J = 1.1 Hz, 2H, py H⁵) 3.28 (s, 3H, OCH₃), 2.10 (s, 3H, CCH₃).

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ / ppm = 163.7 (CO₂H), 162.3 (py C⁶), 145.2 (py C²), 139.5 (py C⁴), 125.7 (py C⁵), 122.8 (py C³), 82.8 (CCH₃), 51.5 (OCH₃), 22.0 (CCH₃).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹ = 2934 (w), 2832 (w), 1720 (s), 1649 (s), 1586 (s), 1456 (m), 1344 (ss), 1226 (w), 1144 (m), 1070 (m), 1045 (m), 994 (m), 899 (w), 836 (w), 751 (m), 712 (m), 669 (w), 637 (w), 605 (w), 409 (w).

EI-MS (70 eV): *m/z* = 134.06 [M-PyCO₂H-OMe-Me]⁺ (55), 180.07 [M-PyCO₂H]⁺ (40), 226.07 [M-CO₂H-OMe]⁺ (8), 271.07 [M-OMe]⁺ (19), 272.08 [M-2CH₃]⁺ (100), 287.07 [M-CH₃]⁺ (4), 302.09 [M]⁺ (<1).

ESI-MS (+): *m/z* = 303.1 [M+H]⁺, 325.2 [M+Na]⁺.

6.4.8.2 6,6'-[1-(Benzyloxy)-1,1-ethandiyl]dipyridin-2-carbonsäure (**6b**)

Die Reaktion wurde nach der allgemeinen Vorschrift 6.4.8 mit Dinitril **14b** (0.47 g, 1.4 mmol), KOH (787 mg, 14 mmol, 10 Äq.) und einer Ethanol-Wasser-Mischung (6:1, 28 mL) durchgeführt. Es wurde ein beiger, kristalliner Schaum (474 mg, 91 %) erhalten.

Summenformel: C₂₁H₁₈N₂O₅

Molmasse: 378.38 g/mol

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ / ppm = 8.17-8.13 (m, 2H, py H⁴), 8.00-7.97 (m, 4H, py H³, py H⁵), 7.41-7.28 (m, 5H, ph H^{ortho}, ph H^{meta}, ph H^{para}), 4.46 (s, 2H, CH₂), 2.24 (s, 3H, CH₃).

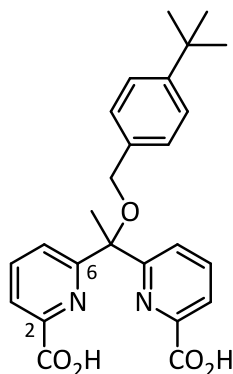
¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ / ppm = 163.8 (CO₂H), 162.4 (py C⁶), 145.3 (py C²), 139.6 (py C³ oder C⁵), 137.8 (ph C^{ipso}), 128.7 (ph C^{meta}), 128.0 (ph C^{para}), 127.4 (ph C^{ortho}), 125.8 (py C³ oder C⁵), 122.9 (py C⁴), 83.0 (CCH₃), 66.1 (CH₂), 22.9 (CH₃).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹ = 3232 (w), 3031 (w), 2933 (w), 2868 (w), 1731 (m), 1586 (w), 1497 (w), 1455 (m), 1345 (s), 1276 (w), 1226 (w), 1143 (m), 1070 (w), 1025 (w), 995 (w), 907 (w), 838 (w), 734 (m), 696 (m), 666 (w), 639 (w), 505 (w), 422 (w).

CHN-Analyse: Berechnet:	C 66.66 %	H 4.79 %	N 7.40 %
Gemessen:	C 66.71%	H 5.14 %	N 7.21 %

EI-MS (70 eV): m/z (%) = 179.08 [M-PyCO₂H-Ph]⁺ (25), 226.10 [M-CO₂H-OBn]⁺ (24), 271.10 [M-OBn]⁺ (9), 272.11 [M-OBn-CH₃]⁺ (100), 286.13 [M-Ph-CH₃]⁺ (6).

ESI-MS (+): m/z = 379.1 [M+H]⁺, 401.2 [M+Na]⁺.

6.4.8.3 6,6'-{1-[(4-tert-Butylbenzyl)oxy]-1,1-ethandiyl}dipyridin-2-carbonsäure (**6c**)

Die Reaktion wurde nach der allgemeinen Vorschrift 6.4.8 mit Dinitril **14c** (199 mg, 0.501 mmol), KOH (293 mg, 5.22, 10 Äq.) und einer Ethanol-Wasser-Mischung (6:1, 10 mL) durchgeführt. Es wurde ein farbloser Feststoff (204 mg, 94 %) erhalten.

Summenformel: C₂₅H₂₆N₂O₅

Molmasse: 434.49 g/mol

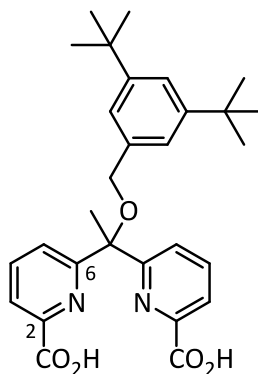
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ / ppm = 8.17-8.13 (m, 2H, py H⁴), 8.00-7.97 (m, 4H, py H³, py H⁵), 7.42-7.38 (m, 2H, ph H^{meta}), 7.29-7.25 (m, 2H, ph H^{ortho}) 4.42 (s, 3H, CH₂), 2.23 (s, 3H, CH₃), 1.33 (s, 9H, C(CH₃)₃).

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ / ppm = 163.7 (CO₂H), 162.4 (py C⁶), 151.1 (ph C^{para}), 145.2 (py C²), 139.6 (py C³ oder C⁵), 134.8 (ph C^{ipso}), 127.2 (ph C^{ortho}), 125.9 (py C³ oder C⁵), 125.6 (ph C^{meta}), 122.8 (py C⁴), 82.9 (CCH₃), 65.9 (CH₂), 34.7 (C(CH₃)₃), 31.5 (C(CH₃)₃), 22.9 (CCH₃).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹ = 3232 (w), 2954 (w), 2871 (w), 1759 (s), 1748 (s), 1462 (m), 1453 (m), 1371 (s), 1345 (s), 1290 (w), 1248 (w), 1191 (w), 1155 (w), 1145 (w), 1123 (w), 1104 (w), 1066 (w), 1026 (m), 1002 (w), 831 (m), 819 (m), 730 (s), 710 (m), 685 (w), 665 (w), 642 (w), 634 (w), 614 (w), 594 (w), 560 (w), 537 (w), 527 (w), 424 (w).

EI-MS (70 eV): *m/z* = 179.08 [M-PyCO₂H-Ph^tBu]⁺ (11), 226.11 [M-OBn^tBu-CO₂]⁺ (11), 228.11 [M-Bn^tBu-CH₃-CO₂]⁺ (20), 272.11 [M-Bn^tBu-CH₃]⁺ (100).

ESI-MS (+): *m/z* = 457.3 [M+Na]⁺.

6.4.8.4 6,6'-{1-[(3,5-Di-tert-butylbenzyl)oxy]-1,1-ethandiyl}dipyridin-2-carbonsäure (**6d**)

Die Reaktion wurde nach der allgemeinen Vorschrift 6.4.8 mit Dinitril **14d** (207 mg, 0.457 mmol), KOH (294 mg, 5.24, 11 Äq.) und einer Ethanol-Wasser-Mischung (6:1, 17 mL) durchgeführt. Es wurde ein farbloser, kristalliner Schaum (219 mg, 97 %) erhalten.

Summenformel: C₂₅H₃₄N₂O₅

Molmasse: 490.60 g/mol

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ / ppm = 8.17-8.13 (m, 2H, py H⁴), 8.00-7.97 (m, 4H, py H³, py H⁵), 7.42-7.38 (m, 1H, ph H^{para}), 7.29-7.25 (m, 2H, ph H^{ortho}) 4.42 (s, 3H, CH₂), 2.23 (s, 3H, CCH₃), 1.33 (s, 9H, C(CH₃)₃).

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ / ppm = 163.7 (CO₂H), 162.4 (py C⁶), 151.1 (ph C^{para}), 145.2 (py C²), 139.6 (py C³ oder C⁵), 134.8 (ph C^{ipso}), 127.2 (ph C^{ortho}), 125.9 (py C³ oder C⁵), 125.6 (ph C^{meta}), 122.8 (py C⁴), 82.9 (CCH₃), 65.9 (CH₂), 34.7 (C(CH₃)₃), 31.5 (C(CH₃)₃), 22.9 (CCH₃).

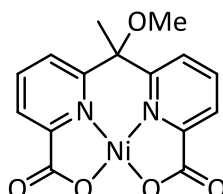
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹ = 3276 (wb), 2954 (m), 2905 (w), 2867 (w), 1754 (m), 1591 (w), 1572 (w), 1459 (m), 1348 (s), 1248 (w), 1201 (w), 1143 (m), 1072 (w), 1031 (w), 998 (w), 895 (w), 873 (w), 866 (w), 836 (w), 751 (w), 710 (w), 665 (w), 642 (w), 603 (w), 418 (w), 401 (w).

ESI-MS (+): m/z = 513.4 [M+Na]⁺, 529.3 [M+K]⁺.

6.4.9 Allgemeine Vorschrift für die Synthese von Nickel(II)-Komplexen 1

Bei 40 °C wurde eine gelbliche Lösung des Liganden **6** in abs. DCM zu einer türkisfarbenen Lösung aus Nickelacetylacetonat (1 Äq.) in abs. DCM getropft. Nach 15 min. wurde auf RT abgekühlt, der Feststoff abfiltriert, mit etwas *n*-Hexan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

6.4.9.1 [6,6'-(1-Methoxy-1,1-ethandiyl)bis(pyridin-2-carboxylato-N,O)]nickel(II) (**1a**)



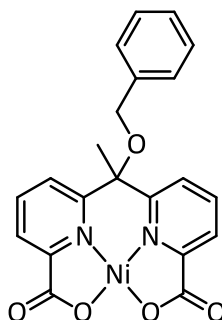
Die Reaktion wurde nach der allgemeinen Vorschrift 6.4.9 mit Ligand **6a** (199 mg, 0.658 mmol), Nickelacetylacetonat (169 mg, 0.658 mmol, 1 Äq.) und abs. DCM (5 mL) durchgeführt. Ein gelber Feststoff (95 mg, 40 %) wurde isoliert.

Summenformel: C₁₅H₁₂N₂NiO₅

Molmasse: 358.96 g/mol

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹ = 3075 (w), 2980 (w), 1677 (ss), 1608 (m), 1585 (m), 1515 (w), 1469 (w), 1442 (w), 1382 (w), 1340 (s), 1273 (m), 1172 (m), 1155 (m), 1133 (w), 1079 (s), 1032 (m), 919 (w), 839 (w), 771 (ss), 719 (w), 702 (w), 678 (w), 608 (m), 566 (w), 546 (w), 489 (m), 468 (w), 452 (w), 442 (w).

CHN-Analyse:	Berechnet:	C 50.19 %	H 3.37 %	N 7.80 %
	Gemessen:	C 50.27 %	H 3.45 %	N 7.84 %

6.4.9.2 {6,6'-[1-(Benzyloxy)-1,1-ethandiyl]bis(pyridin-2-carboxylato-N,O)}nickel(II) (**1b**)

Die Reaktion wurde nach der allgemeinen Vorschrift 6.4.9 mit Ligand **6b** (118 mg, 0.312 mmol), Nickelacetylacetonat (80 mg, 0.31 mmol, 1 Äq.) und abs. DCM (5 mL) durchgeführt. Ein gelber Feststoff (81 mg, 60 %) wurde isoliert.

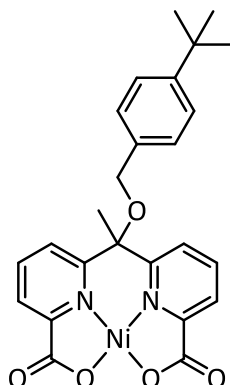
Summenformel: C₂₁H₁₈N₂NiO₅

Molmasse: 435.06 g/mol

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹ = 3082 (w), 1671 (ss), 1605 (m), 1466 (m), 1396 (w), 1338 (s), 1274 (m), 1266 (m), 1191 (w), 1172 (m), 1145 (m), 1080 (s), 1042 (w), 1021 (m), 941 (w), 836 (w), 774 (s), 744 (s), 699 (m), 679 (w), 646 (w), 603 (m), 486 (m), 468 (m), 459 (m), 442 (m).

CHN-Analyse:	Berechnet:	C 57.98 %	H 3.71 %	N 6.44 %
	Gemessen:	C 57.84 %	H 3.51 %	N 6.53 %

6.4.9.3 (6,6'-{1-[(4-tert-Butylbenzyl)oxy]-1,1-ethandiyl}bis(pyridin-2-carboxylato-N,O))nickel(II) (**1c**)



Die Reaktion wurde nach der allgemeinen Vorschrift 6.4.9 mit Ligand **6c** (100 mg, 0.230 mmol), Nickelacetylacetonat (59 mg, 0.23 mmol, 1 Äq.) und abs. DCM (5 mL) durchgeführt. Ein gelber Feststoff (70 mg, 62 %) wurde isoliert.

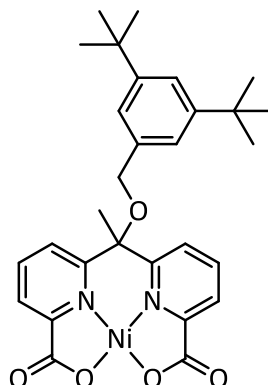
Summenformel: C₂₅H₂₄N₂NiO₅

Molmasse: 491.17 g/mol

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹ = 3068 (w), 2944 (w), 1670 (ss), 1612 (w), 1519 (w), 1469 (m), 1442 (w), 1392 (w), 1343 (s), 1267 (m), 1192 (w), 1178 (w), 1160 (m), 1144 (m), 1079 (s), 1015 (m), 971 (w), 930 (w), 895(w), 870 (w), 835 (m), 814 (m), 780 (m), 766 (s), 682 (w), 603 (m), 578 (w), 546 (w), 488 (m), 459 (w), 441 (w).

CHN-Analyse:	Berechnet:	C 61.13 %	H 4.93 %	N 5.70 %
	Gemessen:	C 60.93 %	H 4.53 %	N 5.79 %

6.4.9.4 (6,6'-{1-[(3,5-Di-tert-butylbenzyl)oxy]-1,1-ethandiyl}bis(pyridin-2-carboxylato-N,O))nickel(II) (**1d**)



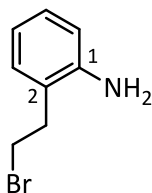
Die Reaktion wurde nach der allgemeinen Vorschrift 6.4.9 mit Ligand **6a** (98 mg, 0.20 mmol), Nickelacetylacetonat (54 mg, 0.21 mmol, 1 Äq.) und abs. DCM (3 mL) durchgeführt. Ein dunkelgelber Feststoff (68 mg, 59 %) wurde isoliert.

Summenformel: C₂₉H₃₂N₂NiO₅

Molmasse: 547.28 g/mol

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹ = 2931 (m), 2953 (m), 2865 (w), 1687 (m), 1657 (ss), 1612 (w), 1470 (w), 1396 (w), 1345 (w), 1276 (m), 1246 (w), 1211 (w), 1178 (w), 1158 (w), 1141 (w), 1076 (s), 1011 (w), 977 (w), 890 (w), 870 (w), 780 (w), 771 (s), 758 (s), 719 (m), 703 (w), 679 (w), 612 (w), 600 (w), 485 (m), 456 (w), 441 (w).

CHN-Analyse: Berechnet:	C 63.65 %	H 5.89 %	N 5.12 %
Gemessen:	C 63.63 %	H 5.31 %	N 5.98 %

6.4.10 2-(2-Bromomethyl)anilin (**21**)

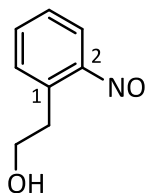
In eine Lösung von 2-(2-Bromomethyl)nitrobenzol (500 mg, 2.18 mmol) und Palladium auf Aktivkohle (10 %, 235 mg, 0.221 mmol, 10 mol%) in THF (50 mL) wurde über 3 h Wasserstoff eingeleitet. Die Reaktionsmischung wurde unter einer Wasserstoffatmosphäre über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wurde über MgSO_4 getrocknet und über Celite filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde ein brauner Feststoff (340 mg) erhalten. Das Produkt wies leichte Verunreinigungen auf und wurde ohne weitere Aufarbeitung umgesetzt.

Summenformel: $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{BrN}$

Molmasse: 200.08 g/mol

R_f (Cyclohexan/EE 1:1 + 1 % TEA) = 0.22

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ / ppm = 11.26 (br s, 2H, NH_2), 7.69 (br d, $^3J = 7.6$ Hz, 1H, ph H^3 oder ph H^6), 7.44-7.33 (m, 3H, ph H), 4.00 (br m, 2H, CH_2Br), 3.34 (t, $^3J = 7.7$ Hz, 2H, CH_2Ph).

6.4.11 2-(2-Nitrosophenyl)ethanol (**24**)

Es wurde nach einer allgemeinen Vorschrift vorgegangen.^[150] Bei 0 °C wurde zu einer Lösung von 2-(2-Hydroxyethyl)anilin (1.38 g, 10.1 mmol) in Chloroform (80 mL) und Ethanol (40 mL) eine Lösung aus Oxone (3.16 g, 10.3 mmol, 1 Äq.) in Wasser (80 mL) gegeben und 3 h kräftig gerührt. Die wässr. Phase wurde zweimal mit Chloroform extrahiert, die vereinigten org. Phasen mit ges. wässr. NaCl-Lösung gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Produkt wurde als dunkelgrünes Öl (642 mg, 42 %) erhalten.

Summenformel: C₈H₉NO₂

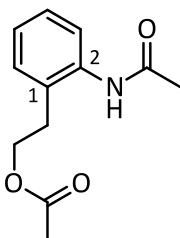
Molmasse: 151.16 g/mol

R_f (Cyclohexan/EE 2:1 + 1 % TEA) = 0.36

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ / ppm = 7.68-7.62 (m, 2H, ph H⁵, ph H⁶), 7.21 (ddd, ³J = 8.3 Hz, ³J = 6.7 Hz, ⁴J = 1.9 Hz, 1H, ph H⁴), 6.22 (dd, ³J = 8.3 Hz, ⁴J = 1.2 Hz, 1H, ph H³), 4.14 (tm, ³J = 6.5 Hz, 2H, CH₂OH), 4.07 (tm, ³J = 6.5 Hz, 2H, CH₂Ph), 1.91 (br s, 1H, OH).

¹³C{¹H}-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ / ppm = 164.8 (ph C²), 143.7 (ph C¹), 136.7 (ph C⁵), 133.0 (ph C⁶), 126.6 (ph C⁴), 106.4 (ph C³), 64.6 (CH₂OH), 34.7 (CH₂Ph).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹ = 3378 (mb), 2928 (w), 2862 (w), 1489 (m), 1404 (m), 1373 (m), 1260 (m), 1139 (s), 1039 (s), 949 (s), 745 (s), 653 (w), 628 (w).

6.4.12 Essigsäure-2-(2-acetamidophenyl)ethylester (**28**)

Zu einer Lösung von 2-(2-Hydroxyethyl)anilin (1.00 g, 7.29 mmol) in Pyridin (7 mL) wurde langsam Essigsäureanhydrid (2.70 mL, 29.2 mmol, 4 Äq.) getropft und die Mischung für 3 h bei RT gerührt. Unter Eiskühlung wurde 1 M Salzsäure (24 mL) hinzugegeben. Es wurde mit Ethylacetat (3 x 40 mL) extrahiert, die vereinigten org. Phasen mit 1 M Salzsäure (80 mL) gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde ein rosa Feststoff (1.45 g, 90 %) erhalten.

Summenformel: $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{NO}_3$

Molmasse: 221.25 g/mol

R_f (DCM/MeOH 10:1 + 1 % TEA) = 0.54

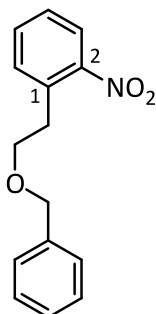
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ / ppm = 8.20 (br s, 1H, NH), 8.03 (br d, $^3J = 8.1$ Hz, 1H, ph H³), 7.26 (ddd, $^3J = 7.7$ Hz, $^3J = 7.7$ Hz, $^4J = 1.6$ Hz, 1H, ph H⁴), 7.14 (dd, $^3J = 7.5$ Hz, $^4J = 1.3$ Hz, 1H, ph H⁶), 7.06 (ddd, $^3J = 7.5$ Hz, $^3J = 7.5$ Hz, $^4J = 0.9$ Hz, 1H, ph H⁵), 4.16 (t, $^3J = 7.8$ Hz, 2H, CH_2O), 2.91 (t, $^3J = 7.8$ Hz, 2H, CH_2Ph), 2.26 (s, 3H, NHCOCH_3), 2.11 (s, 6H, OCOCH_3).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): δ / ppm = 172.1 (OCO), 169.2 (NHCO), 136.7 (ph C²), 130.3 (ph C⁶), 128.0 (ph C⁴), 127.1 (ph C¹), 124.8 (ph C⁵), 123.4 (ph C³), 64.5 (CH_2O), 31.5 (CH_2Ph), 24.5 (NHCOCH_3), 21.2 (OCOCH_3).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 3274 (w), 2960 (w), 2894 (w), 1729 (s), 1653 (s), 1522 (s), 1448 (s), 1375 (s), 1231 (s), 1046 (m), 754 (s), 695 (s), 598 (s).

CHN-Analyse:	Berechnet:	C 65.14 %	H 6.83 %	N 6.33 %
	Gemessen:	C 65.14 %	H 6.38 %	N 6.33 %

ESI-MS (+): $m/z = 244$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$, 481 $[2\text{M}+\text{K}]^+$.

6.4.13 1-(2-(Benzyloxy)ethyl)-2-nitrobenzol (**32**)

2-(2-Nitrophenyl)ethanol (1.0 mL, 7.1 mmol) wurde zu einer Suspension aus Cs_2CO_3 (2.78 g, 8.53 mmol, 1.2 Äq.) in abs. Acetonitril (40 mL) hinzugefügt und die Mischung 30 min gerührt. Benzylbromid (1.0 mL, 8.4, 1.2 Äq.) und Tetra-*n*-butylammoniumiodid (2.78 g, 8.54 mmol, 1.2 Äq.) wurden hinzugegeben und über Nacht bei RT gerührt. Wasser wurde hinzugegeben und das THF i. Vak. entfernt. Es wurde dreimal mit Et_2O extrahiert, die vereinigten org. Phasen mit ges. wässr. NaCl-Lösung gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch gereinigt (Cyclohexan/DCM 3:1) und das gewünschte Produkt als gelbe Flüssigkeit erhalten (733 mg, 40 %).

Summenformel: $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{NO}_3$

Molmasse: 257.29 g/mol

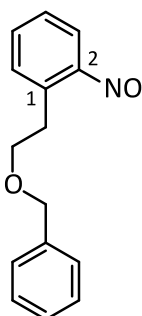
R_f (Cyclohexan/DCM 3:1) = 0.16

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ / ppm = 7.91 (dd, $^3J = 8.1$ Hz, $^4J = 1.3$ Hz, 1H, ph H^3), 7.52 (ddd, $^3J = 7.7$ Hz, $^3J = 7.4$ Hz, $^4J = 1.4$ Hz, 1H, ph H^5), 7.43 (dm, $^3J = 7.7$ Hz, 1H, ph H^6), 7.40-7.25 (m, 6H, ph H^5 , bn H), 4.51 (s, 2H, bn- CH_2), 3.77 (t, $^3J = 6.5$ Hz, 2H, ph- CH_2 - CH_2), 3.23 (t, $^3J = 6.5$ Hz, 2H, ph- CH_2).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz, CDCl_3): δ / ppm = 150.0 (ph C^2), 138.4 (bn C^{ispo}), 134.3 (ph C^1), 133.0 (ph C^6), 132.8 (ph C^5), 128.5 (bn C^{meta}), 127.7 (bn C^{para}), 127.7 (bn C^{ortho}), 127.5 (ph C^4), 124.8 (ph C^3), 73.1 (bn- CH_2), 69.9 (ph- CH_2 - CH_2), 33.5 (ph- CH_2).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 3064 (w), 3030 (w), 2858 (w), 1609 (w), 1576 (w), 1523 (ss), 1496 (w), 1481 (w), 1453 (w), 1345 (s), 1307 (w), 1262 (w), 1205 (w), 1097 (w), 1079 (s), 1028 (w), 957 (w), 907 (w), 858 (m), 815 (w), 785 (m), 737 (s), 697 (s), 665 (w), 615 (w), 583 (w).

ESI-MS (+): m/z = 280.2 $[\text{M}+\text{Na}]^+$, 296.2 $[\text{M}+\text{K}]^+$.

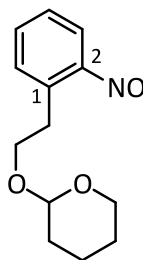
6.4.14 1-(2-(Benzyloxy)ethyl)-2-nitrosobenzol (**33**)

Es wurde nach einer allgemeinen Vorschrift vorgegangen.^[150] Zu einer Lösung aus Nitrobenzol **32** (625 mg, 2.43 mmol) und CaCl_2 (27 mg, 0.24 mmol, 0.1 Äq.) in einem Ethanol-Wasser-Gemisch (5:1, 6 mL) wurde Zinkstaub (324 mg, 4.96 mmol, 2 Äq.) hinzugefügt und die Mischung 2 h refluxiert. Die Lösung wurde filtriert und bei 0 °C zu einer Lösung aus $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1.35 g, 4.99 mmol, 2 Äq.) in Wasser (5 mL) getropft und 2 h refluxiert. Das EtOH wurde i. Vak. entfernt und der Rückstand dreimal mit Et_2O extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurde mit ges. wässr. NaCl-Lösung gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Es wurde ein braunes Öl (500 mg) erhalten, welches ein Gemisch aus gewünschtem Produkt, Edukt und einer weiteren Benzylverbindung darstellte (45:32:23). Das Produkt wurde ohne Aufreinigung weiter umgesetzt.

Summenformel: $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{NO}_2$

Molmasse: 241.29 g/mol

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ / ppm = 7.69-7.62 (m, 2H, ph H^5 , ph H^6), 7.48-7.24 (m, 5H, bn H), 7.23-7.15 (m, 1H, ph H^4), 6.20 (br d, $^3J = 7.9$ Hz, 1H, ph H^3), 4.54 (s, 2H, bn- CH_2), 4.19 (t, $^3J = 6.5$ Hz, 2H, ph- CH_2 - CH_2), 3.99 (t, $^3J = 6.5$ Hz, 2H, ph- CH_2).

6.4.15 2-(2-Nitrosophenylethoxy)tetrahydro-2H-pyran (**35**)

Zu einer Lösung aus Alkohol **24** (0.64 g, 4.2 mmol) wurde Dihydropyran (0.39 mL, 4.3 mmol, 1 Äq.) und *para*-Toluolsulfonsäure (92 mg, 0.48 mmol, 12 mol%) gegeben und die Mischung 2 d bei RT gerührt. Es wurde ges. wässr. NaHCO₃-Lösung hinzugefügt und die wässr. Phase mit DCM extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden mit ges. wässr. NaCl-Lösung gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Produkt wurde als Gemisch mit dem Edukt (84:16) und leichten Verunreinigungen als braunes Öl (908 mg) erhalten und ohne Aufreinigung weiter umgesetzt. Eine geringe Menge wurde für analytische Zwecke säulenchromatographisch (Cyclohexan/EE 97:3→70:30) gereinigt und das gewünschte Produkt als grünes Öl erhalten.

Summenformel: C₁₃H₁₇NO₃

Molmasse: 235.28 g/mol

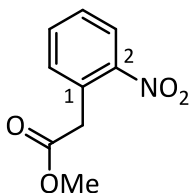
R_f (Cyclohexan/EE 6:1) = 0.31

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ / ppm = 7.67 (ddd, ³J = 7.7 Hz, ⁴J = 1.8 Hz, ⁵J = 0.4 Hz, 1H, ph H⁶), 7.63 (ddd, ³J = 7.7 Hz, ³J = 6.9 Hz, ⁴J = 1.4 Hz, 1H, ph H⁵), 7.18 (ddd, ³J = 8.2 Hz, ³J = 6.8 Hz, ⁴J = 1.8 Hz, 1H, ph H⁴), 6.20 (ddd, ³J = 8.2 Hz, ⁴J = 1.4 Hz, ⁵J = 0.4 Hz, 1H, ph H³), 4.61 (dd, ³J = 4.0 Hz, ³J = 2.8 Hz, 1H, thp H²), 4.25-4.13 (m, 3H, ph-CH₂, thp H), 3.95-3.89 (m, 1H, thp H), 3.71-3.63 (m, 1H, thp H), 3.45-3.38 (m, 1H, thp H), 1.77-1.61 (m, 2H, thp H), 1.58-1.43 (m, 4H, ph-CH₂-CH₂, thp H).

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ / ppm = 164.7 (ph C²), 144.1 (ph C¹), 136.4 (ph C⁵), 133.0 (ph C⁶), 126.4 (ph C⁴), 106.2 (ph C³), 98.7 (thp C²), 68.7 (thp C), 62.2 (thp C), 31.6 (ph-CH₂), 30.7 (thp C), 25.6 (ph-CH₂-CH₂), 19.5 (thp C).

EI-MS (70 eV): *m/z* (%) = 134.03 [M-O-THP]⁺ (100), 150.05 [M-THP]⁺ (11), 235.04 [M]⁺ (1).

HREI-MS: *m/z* berechnet für C₁₃H₁₇NO₃ [M]⁺: 235.121, gefunden: 235.119.

6.4.16 2-(2-Nitrophenyl)essigsäuremethylester (**41**)

Eine Lösung aus 2-(2-Nitrophenyl)essigsäure (2.11 g, 11.6 mmol) und konz. H_2SO_4 (1 mL) in Methanol (50 mL) wurde über Nacht refluxiert. Ges. wässr. NaHCO_3 -Lösung wurde hinzugefügt und das Methanol i. Vak. entfernt. Es wurde mit DCM (3 x 80 mL) extrahiert, die vereinigten org. Phasen mit ges. wässr. NaCl-Lösung gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Produkt wurde als gelbes Öl erhalten (2.08 g, 92 %).

Summenformel: $\text{C}_9\text{H}_9\text{NO}_4$

Molmasse: 195.17 g/mol

R_f (Cyclohexan/EE + 1 % AcOH) = 0.44.

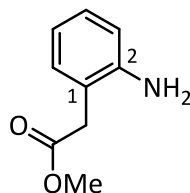
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ / ppm = 8.12 (ddd, $^3J = 8.2$ Hz, $^4J = 1.4$ Hz, $^5J = 0.2$ Hz, 1H, ph H^3), 7.60 (ddd, $^3J = 7.5$ Hz, $^3J = 7.5$ Hz, $^4J = 1.4$ Hz, 1H, ph H^5), 7.48 (ddm, $^3J = 7.8$ Hz, $^4J = 1.5$ Hz, 1H, ph H^4), 7.60 (dm, $^3J = 7.6$ Hz, 1H, ph H^6), 4.03 (s, 2H, CH_2), 3.71 (s, 3H, CH_3).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, CDCl_3): δ / ppm = 170.5 (CO), 148.9 (ph C^2), 133.7 (ph C^5), 133.5 (ph C^6), 129.8 (ph C^1), 128.8 (ph C^4), 125.4 (ph C^3), 52.4 (CH_2), 39.7 (CH_3).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 2953 (w), 1735 (ss), 1613 (w), 1579 (w), 1523 (ss), 1434 (w), 1412 (w), 1344 (ss), 1249 (w), 1216 (m), 1168 (m), 1077 (w), 999 (m), 863 (w), 818 (w), 788 (w), 751 (w), 712 (m), 668 (w).

CHN-Analyse:	Berechnet:	C 55.39 %	H 4.65 %	N 7.18 %
	Gemessen:	C 55.23 %	H 4.77 %	N 6.94 %

EI-MS (70 eV): m/z (%) = 136.04 [$\text{M-CO}_2\text{Me}$] $^+$ (40), 149.07 [M-NO_2] $^+$ (100), 164.04 [M-OMe] $^+$ (42), 179.06 [M-O] $^+$ (5).

6.4.17 2-(2-Aminophenyl)essigsäuremethylester (**45**)

Durch eine Lösung aus Nitrobenzol **41** (1.00 g, 5.12 mmol) und Palladium auf Kohle (10 %, 547 mg, 0.51 mmol, 10 mol%) in THF (20 mL) wurde 1 h Wasserstoff geleitet. Es wurde über Celite filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das gewünschte Produkt wurde als rote Flüssigkeit erhalten (844 mg, 100 %).

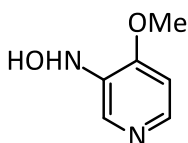
Summenformel: C₉H₁₁NO₂

Molmasse: 165.19 g/mol

R_f (Cyclohexan/EE 1:1) = 0.44

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ / ppm = 7.10 (ddd, ³J = 7.6 Hz, ³J = 7.6 Hz, ⁴J = 1.6 Hz 1H, ph H⁴), 7.09 (dm, ³J = 7.6 Hz, 1H, ph H⁶), 6.75 (ddd, ³J = 7.4 Hz, ³J = 7.4 Hz, ⁴J = 1.2 Hz, 1H, ph H⁵), 6.72 (dd, ³J = 7.8 Hz, ⁴J = 0.8 Hz, 1H, ph H³), 3.69 (s, 3H, CH₃), 3.57 (s, 2H, CH₂).

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ / ppm = 172.4 (CO), 145.6 (ph C²), 131.3 (ph C⁶), 128.7 (ph C⁴), 119.6 (ph C¹), 119.1 (ph C⁵), 116.7 (ph C³), 52.3 (CH₃), 38.4 (CH₂).

6.4.18 3-Hydroxylamino-4-methoxypyridin (**52**)

Das Hydroxylamin **52** wurde nach einer Literaturvorschrift synthetisiert.^[165] Zu einer Suspension aus 4-Methoxy-3-nitropyridin (1.50 g, 9.73 mmol) und Ammoniumchlorid (3.18 g, 59.5 mmol, 6 Äq.) in einem Ethanol-Wasser-Gemisch (95:5, 50 mL) wurde Zinkpulver (1.65 g, 25.2 mmol, 2.6 Äq.) hinzugefügt und unter Eiskühlung mit Ultraschall behandelt bis die dünnschichtchromatographische Kontrolle den vollständigen Verbrauch des Edukts belegte. Die Lösung wurde filtriert und der Rückstand mit Ethanol gewaschen. Dem Filtrat wurde etwas DCM hinzugefügt und nochmals filtriert. Das Lösungsmittel wurde bei RT i. Vak. entfernt. Acetonitril wurde hinzugegeben, der beige Feststoff vom dunklen Feststoff abdekantiert, filtriert und der Rückstand i. Vak. getrocknet (1.16 g, 85 %, Lit.^[165]: 82 %). Das leicht verunreinigte Produkt wurde ohne weitere Aufreinigung weiter umgesetzt.

Summenformel: C₆H₈N₂O₂

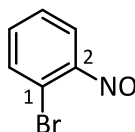
Molmasse: 140.14 g/mol

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃), Hauptsignalsatz: δ / ppm = 8.38 (br s, 1H, NH oder OH), 7.51 (dd, ³J = 7.1 Hz, ⁴J = 2.4 Hz, 1H, H⁶), 7.24 (d, ⁴J = 2.4 Hz, 1H, H²), 6.02 (d, ³J = 7.1 Hz, 1H, H⁵), 3.70 (s, 3H, CH₃).

Nebensignalsatz: δ / ppm = 8.58 (br s, 1H, NH oder OH), 8.12 (br s, 1H, NH oder OH), 8.15 (s, 1H, H²), 8.02 (d, ³J = 5.6 Hz, H⁵ oder H⁶), 6.98 (d, ³J = 5.6 Hz, H⁵ oder H⁶), 3.85 (s, 3H, CH₃).*

* Das Auftreten von zwei Signalsätzen wird ebenfalls sowohl beim Edukt **51** als auch bei 3-Amino-4-methoxypyridin beobachtet. Hierbei handelt es sich möglicherweise um Rotamere. Ein Signal eines Protons der Hydroxylaminogruppe des Hauptisomers konnte dem Spektrum nicht eindeutig entnommen werden.

6.4.19 1-Brom-2-nitrosobenzol (56)



Diese Verbindung wurde analog zur Literaturvorschrift synthetisiert.^[172] Zu einer Lösung aus 1-Brom-2-nitrosobenzol (10.0 g, 49.6 mmol) und CaCl_2 (549 mg, 4.95 mmol, 0.1 Äq.) in Ethanol (100 mL) und Wasser (15 mL) wurde Zinkstaub (8.43 g, 128 mmol, 2.6 Äq.) hinzugegeben und die Suspension 2.5 h refluxiert. Die Lösung wurde über Celite filtriert und das Filtrat bei 0 °C langsam zu einer Lösung aus $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (26.9 g, 99.6 mmol, 2 Äq.) in Wasser (200 mL) getropft. Der Feststoff wurde abfiltriert und i. Vak. getrocknet. Es wurde ein grünlich-grauer Feststoff erhalten (7.28 g), welcher ein Gemisch aus gewünschtem Produkt und Edukt (58:42) war (Lit.^[155]: 68 %). Die Substanz wurde ohne Aufreinigung weiter umgesetzt. Zu analytischen Zwecken wurde eine geringe Menge säulenchromatographisch gereinigt (Cyclohexan/EE 2:1).

Summenformel: $\text{C}_6\text{H}_4\text{BrNO}$

Molmasse: 186.01 g/mol

R_f (Cyclohexan/EE 2:1) = 0.41

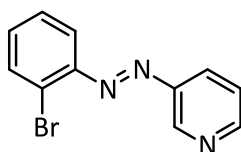
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ / ppm = 7.92 (ddd, $^3J = 8.0$ Hz, $^4J = 1.2$ Hz, $^5J = 0.3$ Hz, 1H, H^6), 7.47 (ddd, $^3J = 8.0$ Hz, $^3J = 7.2$ Hz, $^4J = 1.7$ Hz, H^5), 7.21 (ddd, $^3J = 8.1$ Hz, $^3J = 7.2$ Hz, $^4J = 1.2$ Hz, 1H, H^4), 6.15 (ddd, $^3J = 8.1$ Hz, $^4J = 1.7$ Hz, $^5J = 0.3$ Hz, 1H, H^3).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, CDCl_3): δ / ppm = 161.3 (C^2), 136.8 (C^5), 135.4 (C^6), 133.3 (C^1), 127.5 (C^4), 109.2 (C^3).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 1581 (w), 1466 (m), 1435 (w), 1273 (ss), 1255 (ss), 1195 (m), 1121 (w), 1048 (m), 1024 (m), 846 (m), 754 (ss), 713 (s), 663 (s), 618 (s), 819 (m), 451 (m), 386 (s).

EI-MS (70 eV): m/z (%) = 154.95 [M-NO]⁺ (57), 168.95 [M-O]⁺ (34), 184.95 [M]⁺ (42).

HREI-MS: m/z berechnet für $\text{C}_6\text{H}_4\text{BrNO}$ [M]⁺: 184.948, gefunden: 184.948.

6.4.20 3-(2-Bromphenyl)azopyridinb (**57**)

Diese Verbindung wurde analog zur Literaturvorschrift synthetisiert.^[155] Eine Lösung aus 3-Aminopyridin (824 mg, 8.76 mmol), Nitrosobenzol **56** (46 %, 3.54 g, 8.74 mmol, 1 Äq.), NaOH (3.51 g, 87.7 mmol, 10 Äq.) in Pyridin (90 mL) und Wasser (30 mL) wurde über Nacht bei RT gerührt. Die wässr. Phase wurde mit Toluol extrahiert und die vereinigten org. Phasen mit ges. wässr. NaCl-Lösung gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurden säulenchromatographisch gereinigt (Cyclohexan/EE 2:1). Das Produkt wurde als roter Feststoff erhalten (1.57 g, 69 %, Lit.^[155]: 35 %).

Summenformel: C₁₁H₈BrN₃

Molmasse: 262.11 g/mol

R_f (Cyclohexan/EE 2:1) = 0.31

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ / ppm = 9.26 (br d, ⁴J = 1.5 Hz, 1H, py H²), 8.74 (br dd, ³J = 4.8 Hz, ⁴J = 1.0 Hz, 1H, py H⁶), 8.22 (ddd, ³J = 8.2 Hz, ⁴J = 2.4 Hz, ⁴J = 1.6 Hz, 1H, py H⁴), 7.78 (ddd, ³J = 7.9 Hz, ⁴J = 1.6 Hz, ⁵J = 0.3 Hz, 1H, ph H³), 7.72 (ddd, ³J = 7.9 Hz, ⁴J = 1.9 Hz, ⁵J = 0.3 Hz, 1H, ph H⁶), 7.48 (ddd, ³J = 8.2 Hz, ³J = 4.8 Hz, ⁵J = 0.7 Hz, 1H, py H⁵), 7.42 (ddd, ³J = 8.0 Hz, ³J = 7.3 Hz, ⁴J = 1.5 Hz, 1H, ph H⁵), 7.36 (ddd, ³J = 7.8 Hz, ³J = 7.3 Hz, ⁴J = 1.8 Hz, 1H, ph H⁴).

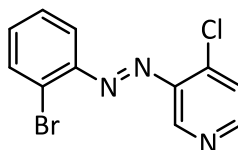
¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ / ppm = 152.4 (py C⁶), 149.6 (ph C¹), 148.3 (py C²), 148.1 (py C³), 134.1 (ph C³), 132.8 (ph C⁴), 128.2 (ph C⁵), 127.2 (py C⁴), 126.5 (ph C²), 124.2 (py C⁵), 117.8 (ph C⁶).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹ = 3061 (w), 1579 (m), 1565 (m), 1455 (m), 1422 (m), 1321 (w), 1299 (w), 1248 (w), 1225 (w), 1129 (m), 1175 (w), 1153 (w), 1110 (w), 1087 (w), 1041 (w), 1019 (m), 951 (m), 869 (w), 814 (s), 763 (ss), 713 (s), 696 (ss), 644 (m), 615 (m), 544 (s), 491 (w), 444 (m).

CHN-Analyse: Berechnet: C 50.41 % H 3.08 % N 16.03 % Br 30.49 %
Gemessen: C 50.22 % H 3.09 % N 15.97 % Br 30.72 %

EI-MS (70 eV): *m/z* (%) = 154.95 [M-N₂Py]⁺ (100), 182.95 [M-Py]⁺ (59), 260.98 [M]⁺ (46).

HREI-MS: *m/z* berechnet für C₁₁H₈BrN₃ [M]⁺: 260.990, gefunden: 260.989

6.4.21 3-(2-Bromphenyl)azo-4-chlorpyridin (**58**)

Die Verbindung wurde analog zu ähnlichen Chlor-substituierten Azopyridinen synthetisiert.^[75] Bei 80 °C wurde 3-Amino-4-chlorpyridin (1.16 g, 9.02 mmol) in Pyridin (50 mL) und Natronlauge (40 %, 15 mL) gelöst und eine Lösung des Nitrosobenzols **56** (56 %, 3.00 g, 9.03 mmol, 1 Äq.) in Pyridin (30 mL) hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht bei RT gerührt. Die wässr. Phase wurde zweimal mit Toluol extrahiert, die vereinigten org. Phasen mit ges. wässr. NaCl-Lösung gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch gereinigt (Cyclohexan/DCM 1:2 → DCM). Das Produkt wurde als roter Feststoff erhalten (731 mg, 27 %).

Summenformel: C₁₁H₇BrClN₃

Molmasse: 296.55 g/mol

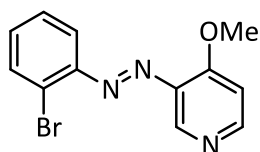
R_f (DCM) = 0.19

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ / ppm = 8.88 (br s, 1H, py H²), 8.57 (br d, ³J = 5.3 Hz, 1H, py H⁶), 7.79 (dm, ³J = 7.7 Hz, 1H, ph H³), 7.73 (dm, ³J = 7.7 Hz, ph H⁶), 7.52 (dd, ³J = 5.4 Hz, ⁵J = 0.5 Hz, 1H, py H⁵), 7.43 (ddd, ³J = 7.3 Hz, ³J = 7.3 Hz, ⁴J = 1.6 Hz, 1H, ph H⁴), 7.38 (ddd, ³J = 7.3 Hz, ³J = 7.3 Hz, ⁴J = 1.9 Hz, ph H⁵).

¹³C{¹H}-NMR (121 MHz, CDCl₃): δ / ppm = 152.0 (py C⁶), 149.8 (ph C¹), 144.4 (py C³), 144.0 (py C⁴), 140.3 (py C²), 134.2 (ph C³), 133.3 (ph C⁵), 128.2 (ph C⁴), 127.1 (ph C²), 125.6 (py C⁵), 118.2 (ph C⁶).

EI-MS (70 eV): *m/z* (%) = 111.99 [ClPy]⁺ (59), 140.00 [M-BrPh]⁺ (7), 154.94 [BrPh]⁺ (100), 182.95 [M-ClPy]⁺ (61), 294.94 [M]⁺ (36).

HREI-MS: *m/z* berechnet für C₁₁H₇BrClN₃ [M]⁺: 294.951, gefunden: 294.951.

6.4.22 3-(2-Bromphenyl)azo-4-methoxypyridin (**59**)

Die Verbindung wurde analog zu ähnlichen Methoxy-substituierten Azopyridinen synthetisiert.^[75] Natrium (1.26 g, 54.7 mmol, 23 Äq.) wurde unter Eiskühlung in Methanol (70 mL) gelöst und eine Lösung des Chlorids **58** (712 mg, 2.40 mmol) in Methanol (20 mL) hinzugefügt und die Mischung über Nacht bei RT gerührt. Wasser (45 mL) wurde hinzugegeben und das Methanol i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde mit EE (3 x 60 mL) extrahiert, die vereinigten org. Phasen mit ges. wässr. NaCl-Lösung gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Produkt wurde als roter Feststoff erhalten (685 mg, 98 %).

Summenformel: C₁₂H₁₀BrN₃O

Molmasse: 292.13 g/mol

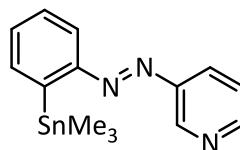
R_f (Cyclohexan/EE 2:1) = 0.19

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ / ppm = 8.75 (br s, 1H, py H²), 8.56 (br d, ³J = 5.7 Hz, 1H, py H⁶), 7.76 (ddd, ³J = 7.8 Hz, ⁴J = 1.5 Hz, ⁵J = 0.3 Hz, 1H, ph H³), 7.62 (ddd, ³J = 8.0 Hz, ⁴J = 1.7 Hz, ⁵J = 0.3 Hz, 1H, ph H⁶), 7.38 (ddd, ³J = 8.0 Hz, ³J = 7.3 Hz, ⁴J = 1.5 Hz, 1H, ph H⁵), 7.32 (ddd, ³J = 7.8 Hz, ³J = 7.3 Hz, ⁴J = 1.8 Hz, 1H, ph H⁴), 7.03 (d, ³J = 5.8 Hz, 1H, py H⁵), 4.07 (s, 3H, CH₃).

¹³C{¹H}-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ / ppm = 162.2 (py C⁴), 153.7 (py C⁶), 150.3 (ph C¹), 139.9 (py C²), 138.1 (py C²), 133.9 (ph C³), 132.4 (ph C⁴), 128.2 (ph C⁵), 125.9 (ph C²), 118.2 (ph C⁶), 108.1 (py C⁵).

EI-MS (70 eV): *m/z* (%) = 108.04 [MeOPy]⁺ (95), 136.05 [M-BrPh]⁺ (69), 154.94 [BrPh]⁺ (100), 182.95 [M-MeOPy]⁺ (29), 291.00 [M]⁺ (47).

HREI-MS: *m/z* berechnet für C₁₂H₁₀BrN₃O [M]⁺: 291.001, gefunden: 291.001.

6.4.23 3-[2-(Trimethylstannyl)phenyl]azopyridin (**62**)

Die Verbindung wurde nach einer Vorschrift für Azobenzole hergestellt.^[176,177] In einer Mikrowelle wurde eine Lösung aus Bromid **57** (817 mg, 3.12 mmol), Hexamethyldistannan (1.11 g, 3.39 mmol, 1.1 Äq.) und Pd(PPh₃)₄ (74 mg, 0.064 mmol, 2 mol%) in Toluol (12 mL) für 10 min auf 150 °C erhitzt. Das Produkt wurde säulenchromatographisch gereinigt (Cyclohexan/EE 2:1). Es wurde ein rotes Öl erhalten (831 mg, 77 %).

Summenformel: C₁₄H₁₇N₃Sn

Molmasse: 346.01 g/mol

R_f (Cyclohexan/EE 2:1) = 0.35

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ / ppm = 9.18 (d, ⁴J = 2.2 Hz, 1H, py H²), 8.71 (dd, ³J = 4.7 Hz, ⁴J = 1.5 Hz, 1H, py H⁴), 8.12 (ddd, ³J = 8.2 Hz, ⁴J = 2.3 Hz, ⁵J = 1.7 Hz 1H, py H⁶), 7.95 (dd, ³J = 7.4 Hz, ⁴J = 1.7 Hz, 1H, ph H⁶), 7.74 (dd, ³J = 6.6 Hz, ⁴J = 2.0 Hz 1H, ph H³), 7.53-7.45 (m, 3H, py H⁵, ph H⁴, ph H⁵), 0.31 (s, 9H, CH₃).

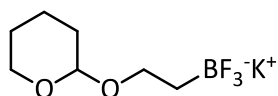
¹³C{¹H}-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ / ppm = 157.4 (ph C¹), 151.5 (py C⁴), 147.6 (py C³), 146.9 (py C²), 144.1 (ph C²), 136.8 (ph C³), 131.2 (ph C⁴), 129.6 (ph C⁵), 127.5 (py C⁶), 124.3 (py C⁵), 120.8 (ph C⁶), -7.2 (CH₃).

¹¹⁹Sn{¹H}-NMR (187 MHz, CDCl₃): δ / ppm = -33.8.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹ = 3044 (w), 2976 (w), 2910 (w), 2358 (w), 1735 (w), 1572 (w), 1459 (w), 1418 (m), 1296 (w), 1252 (w), 1221 (w), 1189 (m), 1106 (m), 1049 (w), 1019 (w), 956 (w), 924 (w), 875 (w), 808 (m), 766 (ss), 699 (ss), 642 (w), 617 (m), 526 (s), 509 (s), 435 (m), 400 (w).

EI-MS (70 eV): *m/z* (%) = 301.97 [M-3Me]⁺ (18), 332.02 [M-Me]⁺ (100).

HREI-MS: *m/z* berechnet für C₁₃H₁₄N₃Sn [M-CH₃]⁺: 332.021, gefunden: 332.019.

6.4.24 Kalium[2-(2-tetrahydro-2*H*-pyran-2-yloxy)ethyl]trifluoroborat (**65**)

Die Verbindung wurde nach einer Literaturvorschrift synthetisiert.^[181] Eine Lösung aus 2-(2-Bromethoxy)tetrahydro-2*H*-pyran (0.72 mL, 4.8 mmol), Bis(pinacolato)diboron (1.82 g, 7.17 mmol, 1.5 Äq.), Kuper(I)-iodid (94 mg, 0.49 mmol, 10 mol%), Triphenylphosphin (polymer-bound, 3 mmol·g⁻¹, 206 mg, 0.618 mmol, 13 mol%) und Lithiummethanolat (363 mg, 9.56 mmol, 2 Äq.) in abs. DMF (25 mL) wurde 1 d bei RT gerührt. Die Lösung wurde über Celite filtriert und der Rückstand mit DCM gewaschen. Das Lösungsmittel wurde weitestgehend i. Vak. entfernt, ges. wässr. NH₄Cl-Lösung hinzugefügt und zweimal mit Et₂O extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden mit ges. wässr. NaCl-Lösung gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Die gelbliche Flüssigkeit (1.86 g) wurde in THF (25 mL) gelöst und zu einer Lösung aus KHF₂ (1.49 g, 19.1 mmol, 4 Äq.) in Wasser (6 mL) in einem PTFE-Kolben gegeben und die Mischung 2 h bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wurde weitestgehend i. Vak. entfernt und der Feststoff mehrfach mit heißem Aceton (150 mL) extrahiert. Das Lösungsmittel wurde fast vollständig i. Vak. entfernt und Et₂O (50 mL) hinzugefügt und bei -18 °C ein Feststoff ausgefällt. Durch Filtration und Waschen mit kaltem Et₂O wurde ein farbloser, kristalliner Feststoff erhalten (845 mg, 75 %, Lit.^[181]: 63 %).

Summenformel: C₇H₁₃BF₃KO₂

Molmasse: 236.08 g/mol

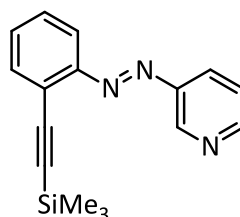
¹H-NMR (500 MHz, DMSO-d₆): δ / ppm = 4.44 (dd, ³J = 4.8 Hz, ³J = 2.8 Hz, 1H, thp H²), 3.77-3.68 (m, 1H), 3.63-3.52 (m, 1H), 3.39-3.29 (m, 1H), 3.27-3.19 (m, 1H), 1.75-1.65 (m, 1H), 1.59-1.50 (m, 1H), 1.49-1.32 (m, 4H), 0.42-0.43 (m, 1H), 0.32-0.21 (m, 1H).

¹³C{¹H}-NMR (126 MHz, DMSO-d₆): δ / ppm = 97.5 (thp C²), 67.8, 61.3, 30.8, 25.3, 25.9, 19.7.

¹¹B (160 MHz, DMSO-d₆): δ / ppm = -3.99.

¹⁹F{¹H} (471 MHz, DMSO-d₆): δ / ppm = -135.9.

ESI-MS (+): *m/z* = 275.2 [M+K]⁺.

6.4.25 3-{2-[(Trimethylsilyl)ethynyl]phenyl}azopyridin (**68**)

Eine Lösung aus Bromid **57** (0.82 g, 3.1 mmol), Trimethylsilylacetylen (0.60 mL, 4.3 mmol, 1.4 Äq.), Pd(PPh₃)₄ (0.15 g, 0.13 mmol, 4 mol%), Kupfer(I)-iodid (52 mg, 0.27 mmol, 9 mol%) in Triethylamin (35 mL) wurde 3 d bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt (Cyclohexan/EE 3:1). Das Produkt wurde als rotes Öl erhalten (748 mg, 86 %).

Summenformel: C₁₆H₁₇N₃Si

Molmasse: 279.41 g/mol

R_f (Cyclohexan/EE 3:1) = 0.36

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ / ppm = 9.25 (br s, 1H, py H²), 8.72 (br d, ³J = 3.8 Hz, 1H, py H⁶), 8.20 (ddd, ³J = 8.2 Hz, ⁴J = 2.3 Hz, ⁴J = 1.6 Hz, 1H, py H⁴), 7.75-7.70 (m, 1H, ph H³), 7.69-7.64 (m, 1H, ph H⁶), 7.47-7.39 (m, 3H, ph H⁴, ph H⁵, py H⁵), 0.29 (s, 9H, SiMe₃).

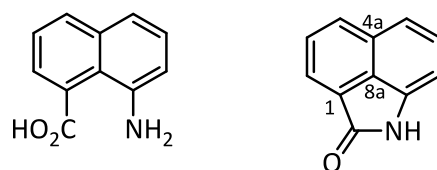
¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ / ppm = 153.3 (ph C¹), 152.1 (py C⁶), 148.2 (py C³), 147.9 (py C²), 133.9 (ph C⁶), 131.3 (ph C⁵), 129.3 (ph C⁴), 127.4 (py C⁴), 124.2 (py C⁵), 124.1 (ph C²), 115.9 (ph C³), 101.8 (C≡C), 101.8 (C≡C), 0.1 (SiMe₃).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹ = 3064 (w), 2957 (w), 2898 (w), 2158 (w), 1585 (w), 1571 (w), 1473 (w), 1419 (w), 1249 (m), 1214 (w), 1189 (w), 1154 (w), 1099 (w), 1019 (w), 957 (w), 863 (s), 836 (ss), 808 (s), 757 (ss), 741 (s), 699 (s), 641 (m), 617 (w), 534 (m), 498 (w), 462 (w), 397 (w).

CHN-Analyse:	Berechnet:	C 68.78 %	H 6.13 %	N 15.04 %
	Gemessen:	C 68.76 %	H 6.05 %	N 15.08 %

EI-MS (70 eV): m/z (%) = 187.07 [M-NPy]⁺ (6), 207.08 [M-TMS+H]⁺ (39), 264.09 [M-Me]⁺ (13), 279.11 [M]⁺ (100).

HREI-MS: m/z berechnet für C₁₆H₁₇N₃Si [M]⁺: 279.119, gefunden: 279.119.

6.4.26 8-Amino-1-naphthoesäure (**74**) und Benzo[*cd*]indol-2(1*H*)-on (**75**)

Das Lactam **75** wurde durch Verwendung einer Literaturvorschrift zur Synthese der gewünschten Aminosäure **74** erhalten.^[193] Zu einer Lösung aus 1,8-Naphthalimid (1.04 g, 5.27 mmol) und KOH (1.43 g, 25.5 mmol, 4.8 Äq.) in Wasser (90 mL) wurde unter Eiskühlung wässr. NaOCl (4.2-5.2 %, 8.0 mL, 5.0-6.2 mmol, 0.9-1.2 Äq.) hinzugefügt und über Nacht bei RT gerührt. Die Lösung wurde filtriert, mit drei Spatelspitzen Na₂SO₃ versetzt und mit konz. HCl auf pH 1.5 angesäuert. Der Feststoff wurde abfiltriert und säulenchromatographisch gereinigt (DCM/EE 6:1). Das Lactam **75** wurde als gelber Feststoff erhalten (244 mg, 54 %).

Summenformel: C₁₁H₇NO

Molmasse: 169.18 g/mol

R_f (DCM/EE 6:1) = 0.34

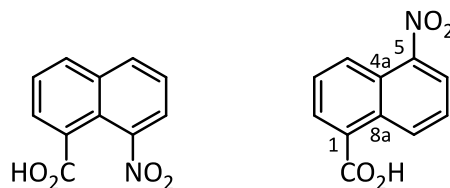
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ / ppm = 8.26 (br s, 1H, NH), 8.10 (d, ³J = 7.0 Hz, 1H, H²), 8.07 (d, ³J = 8.0 Hz, 1H, H⁴), 7.75 (dd, ³J = 8.1 Hz, ³J = 7.0 Hz, 1H, H³), 7.57 (d, ³J = 8.4 Hz, 1H, H⁵), 7.47 (dd, ³J = 8.5 Hz, ³J = 7.0 Hz, 1H, H⁶), 7.00 (d, ³J = 7.0 Hz, 1H, H⁷).

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ / ppm = 169.9 (CO), 137.1 (C⁸), 131.4 (C⁴), 129.6 (C^{4a}), 128.9 (C³), 128.7 (C⁶), 126.7 (C¹), 126.5 (C^{8a}), 124.6 (C²), 120.5 (C⁵), 106.5 (C⁷).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹ = 3168 (mb), 1698 (m), 1664 (m), 1643 (m), 1493 (m), 1469 (w), 1455 (w), 1422 (w), 1398 (w), 1378 (w), 1378 (m), 1318 (w), 1257 (m), 1245 (w), 1218 (w), 1198 (w), 1179 (w), 1141 (w), 1089 (m), 1048 (w), 1014 (w), 975 (w), 960 (w), 921 (w), 879 (w), 839 (w), 825 (m), 763 (s), 727 (m), 707 (m), 676 (s), 639 (m), 618 (m), 593 (m), 542 (m), 499 (m), 442 (w), 410 (w).

CHN-Analyse: Berechnet:	C 78.09 %	H 4.17 %	N 8.28 %
Gemessen:	C 78.04 %	H 4.20 %	N 8.29 %

ESI-MS (+): *m/z* = 170.1 [M+H]⁺, 192.1 [M+Na]⁺.

6.4.27 8-Nitro-1-naphthoesäure (**78**) und 5-Nitro-1-naphthoesäure (**79**)

Die Synthese wurde nach einer Literaturvorschrift durchgeführt.^[199] Eine Suspension aus 1-Naphthoesäure (2.00 g, 11.6 mmol) in konz. Salpetersäure (10 mL) wurde für 4 h auf 100 °C erhitzt. Wasser wurde zugegeben und mit Et₂O extrahiert. Die org. Phase wurde filtriert und über MgSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt, der gelbliche Feststoff (526 mg) in Na₂CO₃-Lösung gelöst und filtriert. Das Filtrat wurde mit konz. HCl angesäuert, der Feststoff abfiltriert und aus Ethanol umkristallisiert. 5-Nitro-1-naphthoesäure (**79**) wurde anstelle der gewünschten 8-Nitro-1-naphthoesäure (**78**) als beiger Feststoff (454 mg, 18 %, Lit.^[199]: 37 % **79**, 44 % **78**) erhalten.

Summenformel: C₁₁H₇NO₄

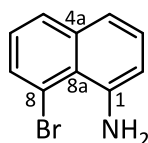
Molmasse: 217.18 g/mol

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ / ppm = 13.57 (br s, 1H, CO₂H), 9.19 (ddd, ³J = 8.8 Hz, ⁴J = 1.0 Hz, ⁵J = 1 Hz, 1H, H⁸), 8.47 (ddd, ³J = 8.8 Hz, ⁴J = 1.0 Hz, ⁵J = 1 Hz, 1H, H⁴), 8.33 (dd, ³J = 7.6 Hz, ⁴J = 1.0 Hz, 1H, H⁶), 8.29 (dd, ³J = 7.3 Hz, ⁴J = 1.1 Hz, 1H, H²), 7.86 (dd, ³J = 8.7 Hz, ³J = 7.3 Hz, 1H, H³), 7.83 (dd, ³J = 8.7 Hz, ³J = 7.7 Hz, 1H, H⁷).

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ / ppm = 168.1 (CO₂H), 147.1 (C⁵), 131.5 (C⁸), 131.1 (C^{8a}), 130.8 (C²), 129.0 (C¹), 128.4 (C³), 126.4 (C⁴), 126.4 (C⁷), 124.4 (C^{4a}), 123.6 (C⁶).

EI-MS (70 eV): *m/z* (%) = 126.04 [M-NO₂-CO₂H]⁺ (28), 171.04 [M-NO₂]⁺ (13), 217.03 [M]⁺ (57).

HREI-MS: *m/z* berechnet für C₁₁H₇NO₄ [M]⁺: 217.038, gefunden: 217.037.

6.4.28 1-Amino-8-Bromnaphthalin (**82**)

Kupfer wurde nach einer Literaturvorschrift aktiviert.^[200] Kupferpulver (1.01 g) wurde in einer Lösung aus Iod in Aceton (2 %, 20 mL) 5 min gerührt. Der rote Feststoff wurde abfiltriert und in Aceton (10 mL) suspendiert und konz. HCl (10 mL) wurde hinzugegeben. Das rote aktivierte Kupfer wurde abfiltriert, mit Aceton gewaschen und getrocknet.

Die Zielverbindung **82** wurde nach einer Literaturvorschrift synthetisiert.^[201] Zu einer Lösung aus 1,8-Diaminonaphthalin (2.08 g, 13.1 mmol) in Wasser (25 mL) und Essigsäure (30 mL) wurde bei 0 °C langsam eine Lösung aus NaNO₂ (908 mg, 13.2 mmol, 1 Äq.) in Wasser (5 mL) hinzuge tropft und 45 min gerührt. Der dunkelbraune Feststoff wurde abfiltriert und i. Vak. getrocknet. Der dunkelbraune Feststoff wurde in HBr (48 %, 30 mL) suspendiert und bei 50 °C das aktivierte Kupfer (850 mg, 13.4 mmol, 1 Äq.) hinzugefügt. Nach beendeter Gasentwicklung wurde für 2 h auf 110 °C erhitzt. Wasser (30 mL) wurde hinzugegeben und nochmals 1 h bei 110 °C gerührt. Der schwarze Feststoff wurde in der Hitze abfiltriert und mit heißem Wasser gewaschen. Das Filtrat wurde mit NaHCO₃ neutralisiert, dreimal mit Et₂O extrahiert, die vereinigten org. Phasen mit ges. wässr. NaCl-Lösung gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt (Cyclohexan/EE 98:2 → 80:20). Das Produkt wurde als farbloser Feststoff erhalten (1.15 g, 40 %, Lit.^[201]: 64 %).

Summenformel: C₁₀H₈BrN

Molmasse: 220.08 g/mol

R_f (Cyclohexan/EE 9:1) = 0.19

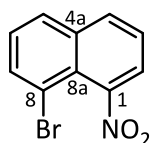
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ / ppm = 7.61 (dd, ³J = 8.2 Hz, ⁴J = 1.3 Hz, 1H, H⁵), 7.55 (dd, ³J = 7.4 Hz, ⁴J = 1.3 Hz, 1H, H⁷), 7.19-7.16 (m, 2H, H³, H⁴), 7.07 (dd, ³J = 8.2 Hz, ³J = 7.4 Hz, 1H, H⁶), 6.67 (dd, ³J = 6.0 Hz, ⁴J = 2.9 Hz, 1H, H²), 5.11 (br s, 2H, NH₂).

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ / ppm = 143.7 (C¹), 137.6 (C^{4a}), 131.8 (C⁷), 129.3 (C⁵), 127.2 (C³), 125.9 (C⁶), 121.0 (C^{8a}), 119.4 (C⁴), 117.6 (C⁸), 112.6 (C²).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹ = 3441 (w), 3299 (w), 3197 (w), 3052 (w), 1627 (w), 1606 (w), 1558 (s), 1453 (w), 1433 (w), 1375 (w), 1337 (m), 1287 (m), 1221 (w), 1188 (w), 1171 (w), 1141 (w), 1012 (w), 961 (w), 909 (w), 865 (w), 804 (ss), 747 (ss), 683 (mb), 585 (w), 495 (w), 442 (w), 397 (w).

EI-MS (70 eV): *m/z* (%) = 220.95 [M]⁺ (100).

HREI-MS: m/z berechnet für $C_{10}H_8BrN$ $[M]^+$: 220.984, gefunden: 220.984.

6.4.29 8-Brom-1-nitronaphthalin (**85**)

Die Reaktion wurde nach einer allgemeinen Vorschrift durchgeführt.^[151] Konz. Salpetersäure (68 %, 0.54 mL, 8.1 mmol, 1.5 Äq.) wurde unter Eiskühlung zu konz. Schwefelsäure (0.65 mL) gegeben. Diese Mischung wurde zu 1-Bromnaphthalin (1.13 g, 5.43 mmol) gegeben und 3 h bei RT gerührt. Wasser wurde hinzugegeben und mit Et₂O extrahiert. Die org. Phase wurde mit ges. wässr. NaHCO₃-Lösung und Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über MgSO₄ wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch gereinigt (Cyclohexan/EE 9:1). Das gewünschte Produkt wurde in Form eines gelben Öls als 6:1-Gemisch mit einem zweifach nitrierten Nebenprodukt gewonnen (264 mg, ca. 16 %).

Summenformel: C₁₀H₆BrNO₂

Molmasse: 252.07 g/mol

R_f (Cyclohexan/EE 9:1) = 0.17

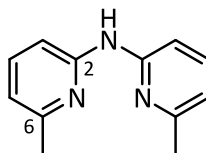
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ / ppm = 8.02 (ddd, ³J = 8.3 Hz, ⁴J = 1.2 Hz, ⁴J = 0.4 Hz, 1H, H⁴), 7.93 (dd, ³J = 7.5 Hz, ⁴J = 1.2 Hz, 1H, H⁷), 7.91 (ddd, ³J = 8.2 Hz, ⁴J = 1.2 Hz, ⁴J = 0.3 Hz, 1H, H⁵), 7.73 (dd, ³J = 7.4 Hz, ⁴J = 1.2 Hz, 1H, H²), 7.53 (dd, ³J = 8.2 Hz, ³J = 7.5 Hz, 1H, H³), 7.43 (dd, ³J = 8.2 Hz, ³J = 7.6 Hz, H⁶).

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ / ppm = 148.5 (C¹), 136.2 (C^{4a}), 135.4 (C⁷), 132.8 (C⁴), 128.7 (C⁵), 127.9 (C⁶), 125.2 (C³), 123.7 (C²), 122.7 (C^{8a}), 116.6 (C⁸).

EI-MS (70 eV): *m/z* (%) = 126.04 [M-NO₂-Br]⁺ (81), 172.04 [M-Br]⁺ (100), 204.96 [M-NO₂]⁺ (8), 250.96 [M]⁺ (12).

HREI-MS: *m/z* berechnet für C₁₀H₆BrNO₂ [M]⁺: 250.958, gefunden: 250.958.

6.4.30 Bis[2-(6-methylpyridyl)]amin (94)



Die Verbindung wurde analog zu einer bekannten Vorschrift hergestellt.^[208] Eine Lösung aus 2-Amino-6-methylpyridin (5.00 g, 46.2 mmol), 2-Chlor-6-methylpyridin (5.05 mL, 46.2 mmol, 1 Äq.), Pd₂dba₃ (214 mg, 0.234 mmol, 0.5 mol%), 1,3-Bis(diphenylphosphino)propan (dppp) (193 mg, 0.467 mmol, 1 mol%) und Natrium-*tert*-butanolat (5.56 g, 57.8 mmol, 1.3 Äq.) in abs. Toluol (170 mL) wurde 15 h bei 80 °C gerührt. Wasser (100 mL) wurde hinzugefügt und mit DCM (2 x 50 mL) extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden mit ges. wässr. NaCl-Lösung gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch gereinigt (Cyclohexan/EE 2:1 + 1 % TEA). Das Produkt wurde als gelber Feststoff (8.28 g, 90 %, Lit.^[208]: quant.) erhalten.

Summenformel: C₁₂H₁₃N₃

Molmasse: 199.26 g/mol

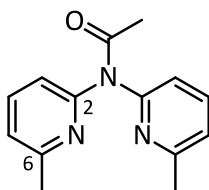
R_f (Cyclohexan/EE 2:1 + 1 % TEA) = 0.35

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ / ppm = 7.48 (dd, ³J = 8.2 Hz, ³J = 7.4 Hz, 2H, py H⁴), 7.36 (d, ³J = 8.2 Hz, 2H, py H³), 7.23 (br s, 1H, NH), 6.69 (d, ³J = 7.3 Hz, 2H, py H⁵), 2.46 (s, 6H, CH₃).

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ / ppm = 156.8 (py C⁶), 153.5 (py C²), 138.1 (py C⁴), 115.7 (py C⁵), 108.4 (py C³), 24.4 (CH₃).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹ = 3251 (w), 3195 (w), 3113 (w), 3052 (w), 2437 (w), 1591 (m), 1568 (m), 1534 (m), 1435 (ss), 1403 (m), 1427 (s), 1306 (m), 1253 (w), 1238 (m), 1216 (w), 1154 (s), 1089 (w), 1053 (m), 991 (m), 951 (w), 876 (w), 780 (ss), 746 (s), 730 (s), 654 (w), 631 (w), 607 (w), 546 (w), 417 (w), 379 (w).

EI-MS (70 eV): *m/z* (%) = 199.13 [M]⁺ (60).

6.4.31 Acetylbis[2-(6-methylpyridyl)]amin (**95**)

Die Verbindung wurde analog zu einer bekannten Vorschrift hergestellt.^[208] Eine Lösung des sekundären Amins **94** (2.05 g, 10.3 mmol) in Ac₂O (10 mL) wurde 3.5 h auf 110 °C erhitzt. Ges. wässr. NaHCO₃-Lösung (100 mL) wurde hinzugegeben und mit Et₂O (3 x 100 mL) extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden mit ges. wässr. NaCl-Lsg. gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch gereinigt (EE + 1 % TEA). Es wurde ein beiger Feststoff erhalten (1.84 g, 74 %, Lit.^[208]: 90 %).

Summenformel: C₁₄H₁₅N₃O

Molmasse: 241.29 g/mol

R_f (EE + 1 % TEA) = 0.22

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ / ppm = 7.60 (dd, ³J = 7.8 Hz, ³J = 7.8 Hz, 2H, py H⁴), 7.20 (d, ³J = 7.9 Hz, 2H, py H³), 7.03 (d, ³J = 7.9 Hz, 2H, py H⁵), 2.48 (s, 6H, py-CH₃), 2.16 (s, 3H, CO-CH₃).

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ / ppm = 171.2 (CO), 158.2 (py C²), 154.1 (py C⁶), 138.3 (py C⁴), 121.6 (py C⁵), 119.0 (py C³), 24.7 (CO-CH₃), 24.4 (py-CH₃).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹ = 3075 (w), 1679 (ss), 1608 (w), 1585 (w), 1514 (w), 1469 (w), 1440 (w), 1384 (w), 1340 (s), 1273 (w), 1172 (w), 1155 (w), 1133 (w), 1079 (m), 1032 (w), 919 (w), 838 (w), 771 (s), 719 (w), 702 (w), 678 (w), 656 (w), 608 (m), 566 (w), 544 (w), 489 (m), 452 (w).

ESI-MS (+): *m/z* = 263.9 [M+Na]⁺.

7 Literatur

- [1] J. L. Zhang, J. Q. Zhong, J. D. Lin, W. P. Hu, K. Wu, G. Q. Xu, A. T. S. Wee, W. Chen, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 2998–3022.
- [2] M.-M. Russew, S. Hecht, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 3348–3360.
- [3] R. E. Blankenship, *Molecular Mechanisms of Photosynthesis*, 2. Aufl., John Wiley & Sons, New York, **2014**.
- [4] R. J. Snowden, P. Thompson, T. Troscianko, *Basic Vision. An introduction to visual perception*, Oxford University Press, Oxford, **2012**.
- [5] A. Kramer, M. Merrow (Hrsg.) *Handbook of Experimental Pharmacology*, Vol. 217, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, **2013**.
- [6] B. Schierling, A.-J. Noël, W. Wende, T. Le Hien, E. Volkov, E. Kubareva, T. Oretskaya, M. Kokkinidis, A. Römpf, B. Spengler, A. Pingoud, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2010**, *107*, 1361–1366.
- [7] D. Vomasta, C. Högner, N. R. Branda, B. König, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 7756–7759, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, *47*, 7644–7647.
- [8] M. Stein, S. J. Middendorp, V. Carta, E. Pejo, D. E. Raines, S. A. Forman, E. Sigel, D. Trauner, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 10652–10656, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, *51*, 10500–10504.
- [9] Y. Yu, T. Maeda, J.-i. Mamiya, T. Ikeda, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 899–901.
- [10] N. Hosono, T. Kajitani, T. Fukushima, K. Ito, S. Sasaki, M. Takata, T. Aida, *Science* **2010**, *330*, 808–811.
- [11] E. Orgiu, N. Crivillers, M. Herder, L. Grubert, M. Pätzl, J. Frisch, E. Pavlica, D. T. Duong, G. Bratina, A. Salleo, N. Koch, S. Hecht, P. Samorì, *Nat. Chem.* **2012**, *4*, 675–679.
- [12] T. Leydecker, M. Herder, E. Pavlica, G. Bratina, S. Hecht, E. Orgiu, P. Samorì, *Nat. Nanotechnol.* **2016**, *11*, 769–775.
- [13] *The 2016 Nobel Prize in Chemistry - Press Release*, https://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2016/press.html, 23.08.2017.
- [14] N. Koumura, R. W. Zijlstra, R. A. van Delden, N. Harada, B. L. Feringa, *Nature* **1999**, *401*, 152–155.
- [15] T. Kudernac, N. Ruangsupapichat, M. Parschau, B. Maciá, N. Katsonis, S. R. Harutyunyan, K.-H. Ernst, B. L. Feringa, *Nature* **2011**, *479*, 208–211.
- [16] *Jahr des Lichts 2015*, <http://unesco.de/wissenschaft/ingenieur-natur-wissenschaften/mathematik-physik-chemie/jahr-des-lichts.html>, 23.08.2017.
- [17] H. Dürr, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 3404–3418.
- [18] A. A. Beharry, G. A. Woolley in *Photosensitive Molecules for Controlling Biological Function* (Hrsg.: J. J. Chambers, R. H. Kramer), Humana Press, Totowa, NJ, **2011**.
- [19] G. Wald, *Science* **1968**, *162*, 230–239.
- [20] D. Oesterhelt, M. Meentzen, L. Schuhmann, *Eur. J. Biochem.* **1973**, *40*, 453–463.
- [21] N. Hampp, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1755–1776.
- [22] Y. Hirshberg, *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.* **1950**, *231*, 903–904.
- [23] J. Fritzsche, *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.* **1867**, *69*, 1035–1037.
- [24] W. Adam, M. Prein, *Acc. Chem. Res.* **1996**, *29*, 275–283.
- [25] R. C. Bertelson, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1994**, *246*, 1–8.
- [26] K. B. Jørgensen, *Molecules* **2010**, *15*, 4334–4358.
- [27] S. Wiedbrauk, H. Dube, *Tetrahedron Lett.* **2015**, *56*, 4266–4274.

- [28] V. I. Minkin, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 2751–2776.
- [29] Y. Yokoyama, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1717–1740.
- [30] M. Irie, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1685–1716.
- [31] H. M. D. Bandara, S. C. Burdette, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 1809–1825.
- [32] E. Mitscherlich, *Ann. Phys. Chem.* **1834**, *108*, 225–227.
- [33] G. S. Hartley, *Nature* **1937**, *140*, 281.
- [34] R. Turanský, M. Konôpka, N. L. Doltsinis, I. Stich, D. Marx, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 13922–13932.
- [35] J. Henzl, M. Mehlhorn, H. Gawronski, K.-H. Rieder, K. Morgenstern, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 617–621, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, *45*, 603–606.
- [36] J. A. Bouwstra, A. Schouten, J. Kroon, *Acta Crystallogr. C* **1983**, *39*, 1121–1123.
- [37] G. Füchsel, T. Klamroth, J. Dokić, P. Saalfrank, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 16337–16345.
- [38] A. Mostad, C. Rømming, S. Hammarström, R. J. J. C. Lousberg, U. Weiss, *Acta Chem. Scand.* **1971**, *25*, 3561–3568.
- [39] J. L. Magee, W. Shand, H. Eyring, *J. Am. Chem. Soc.* **1941**, *63*, 677–688.
- [40] S. Monti, G. Orlandi, P. Palmieri, *Chem. Phys.* **1982**, *71*, 87–99.
- [41] E. W.-G. Diau, *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 950–956.
- [42] Y. Ootani, K. Satoh, A. Nakayama, T. Noro, T. Taketsugu, *J. Chem. Phys.* **2009**, *131*, 194306.
- [43] J. Dokić, M. Gothe, J. Wirth, M. V. Peters, J. Schwarz, S. Hecht, P. Saalfrank, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 6763–6773.
- [44] H. Rau in *Photochromism. Molecules and systems* (Hrsg.: H. Dürr, H. Bouas-Laurent), Gulf Professional Publishing, **2003**.
- [45] P. Gütllich, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, *2013*, 581–591.
- [46] P. Gütllich, Y. Garcia, H. A. Goodwin, *Chem. Soc. Rev.* **2000**, *29*, 419–427.
- [47] M. A. Halcrow, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 10890–10892.
- [48] O. Kahn, C. J. Martinez, *Science* **1998**, *279*, 44–48.
- [49] J. Kröber, E. Cudjovi, O. Kahn, F. Groliere, C. Jay, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9810–9811.
- [50] S. Bonhommeau, G. Molnár, A. Galet, A. Zwick, J.-A. Real, J. J. McGarvey, A. Bousseksou, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 4137–4141, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, *26*, 4069–4073.
- [51] B. Weber, W. Bauer, J. Obel, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 10252–10255, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, *47*, 10098–10101.
- [52] S. Decurtins, P. Gütllich, C. P. Köhler, H. Spiering, A. Hauser, *Chem. Phys. Lett.* **1984**, *105*, 1–4.
- [53] S. Decurtins, P. Gütllich, K. M. Hasselbach, A. Hauser, H. Spiering, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 2174–2178.
- [54] A. Hauser, *Chem. Phys. Lett.* **1986**, *124*, 543–548.
- [55] P. Gütllich, A. Hauser, H. Spiering, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2109–2141, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1994**, *33*, 2024–2054.
- [56] S. Hayami, Z.-z. Gu, Y. Einaga, Y. Kobayasi, Y. Ishikawa, Y. Yamada, A. Fujishima, O. Sato, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 3240–3242.
- [57] J. S. Costa, P. Guionneau, J.-F. Létard, *J. Phys. Conf. Ser.* **2005**, *21*, 67–72.
- [58] T. G. Gopakumar, F. Matino, H. Naggert, A. Bannwarth, F. Tuczek, R. Berndt, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 6367–6371, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, *51*, 6262–6266.
- [59] J. Zarembowitch, C. Roux, M.-L. Boillot, R. Claude, J.-P. Itie, A. Polian, M. Bolte, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1993**, *234*, 247–254.

-
- [60] C. Roux, J. Zarembowitch, B. Gallois, T. Granier, R. Claude, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 2273–2279.
- [61] M.-L. Boillot, C. Roux, J.-P. Audière, A. Dausse, J. Zarembowitch, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 3975–3980.
- [62] M.-L. Boillot, S. Chantraine, J. Zarembowitch, J.-Y. Lallemand, J. Prunet, *New J. Chem.* **1999**, *23*, 179–184.
- [63] A. Sour, M.-L. Boillot, E. Rivière, P. Lesot, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, *1999*, 2117–2119.
- [64] Y. Hasegawa, S. Kume, H. Nishihara, *Dalton Trans.* **2009**, 280–284.
- [65] M. Nihei, Y. Suzuki, N. Kimura, Y. Kera, H. Oshio, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 6946–6949.
- [66] M. Milek, F. W. Heinemann, M. M. Khusniyarov, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 11585–11592.
- [67] B. Rösner, M. Milek, A. Witt, B. Gobaut, P. Torelli, R. H. Fink, M. M. Khusniyarov, *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 13168–13172, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**, *54*, 12976–12980.
- [68] J. M. Berg, J. L. Tymoczko, L. Stryer, *Biochemie*, 6. Aufl., Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, **2010**, 204 ff.
- [69] K. P. Kepp, *Coord. Chem. Rev.* **2017**, *344*, 363–374.
- [70] S. Thies, C. Bornholdt, F. Köhler, F. D. Sönnichsen, C. Näther, F. Tuczek, R. Herges, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 10074–10083.
- [71] S. Thies, H. Sell, C. Schütt, C. Bornholdt, C. Näther, F. Tuczek, R. Herges, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 16243–16250.
- [72] S. Thies, H. Sell, C. Bornholdt, C. Schütt, F. Köhler, F. Tuczek, R. Herges, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 16358–16368.
- [73] C. Schütt, G. Heitmann, T. Wendler, B. Krahwinkel, R. Herges, *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 1206–1215.
- [74] S. Venkataramani, U. Jana, M. Dommaschk, F. D. Sönnichsen, F. Tuczek, R. Herges, *Science* **2011**, *331*, 445–448.
- [75] M. Dommaschk, M. Peters, F. Gutzeit, C. Schütt, C. Näther, F. D. Sönnichsen, S. Tiwari, C. Riedel, S. Boretius, R. Herges, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 7552–7555.
- [76] M. Dommaschk, C. Näther, R. Herges, *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 8496–8500.
- [77] G. Heitmann, C. Schütt, J. Gröbner, L. Huber, R. Herges, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 11407–11412.
- [78] G. Heitmann, C. Schütt, R. Herges, *Eur. J. Org. Chem.* **2016**, *2016*, 3817–3823.
- [79] M. Dommaschk, F. Gutzeit, S. Boretius, R. Haag, R. Herges, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 12476–12478.
- [80] M. Dommaschk, V. Thoms, C. Schütt, C. Näther, R. Puttreddy, K. Rissanen, R. Herges, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 9390–9392.
- [81] M. Dommaschk, C. Schütt, S. Venkataramani, U. Jana, C. Näther, F. D. Sönnichsen, R. Herges, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 17395–17405.
- [82] D. N. Hendrickson, C. G. Pierpont in *Topics in Current Chemistry* (Hrsg.: P. Gülich, H. A. Goodwin), Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, **2004**.
- [83] R. M. Buchanan, C. G. Pierpont, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 4951–4957.
- [84] M. M. Paquette, R. A. Kopelman, E. Beitler, N. L. Frank, *Chem. Commun.* **2009**, 5424–5426.
- [85] N. L. Frank, D. Plaul, M. M. Paquette, A. Kurimoto, WO 2017/015765 A1, **2016**.
- [86] A. Witt, F. W. Heinemann, S. Sproules, M. M. Khusniyarov, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 11149–11162.
- [87] A. Witt, F. W. Heinemann, M. M. Khusniyarov, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 4599–4609.

- [88] O. Dössel, *Bildgebende Verfahren in der Medizin. Von der Technik zur medizinischen Anwendung*, 2. Aufl., Springer Vieweg, Berlin, Heidelberg, **2016**.
- [89] D. Weishaupt, V. D. Köchli, B. Marincek, *Wie funktioniert MRI? Eine Einführung in Physik und Funktionsweise der Magnetresonanzbildgebung*, 7. Aufl., Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, **2014**.
- [90] J. Z. Bojorquez, S. Bricq, C. Acquitter, F. Brunotte, P. M. Walker, A. Lalande, *Magn. Reson. Imaging* **2017**, *35*, 69–80.
- [91] L. M. de León-Rodríguez, A. F. Martins, M. C. Pinho, N. M. Rofsky, A. D. Sherry, *J. Magn. Reson. Imaging* **2015**, *42*, 545–565.
- [92] M. P. Hartung, T. M. Grist, C. J. François, *J. Cardiovasc. Magn. Reson.* **2011**, *13*, 19.
- [93] P. Caravan, J. J. Ellison, T. J. McMurry, R. B. Lauffer, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 2293–2352.
- [94] G.-L. Davies, I. Kramberger, J. J. Davis, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 9704–9721.
- [95] S. Ogawa, T. M. Lee, A. R. Kay, D. W. Tank, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **1990**, *87*, 9868–9872.
- [96] T. J. Vogl, W. Reith, E. J. Rummeny, *Diagnostische und Interventionelle Radiologie*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, **2011**.
- [97] R. Herges, *Nachr. Chem.* **2011**, *59*, 817–821.
- [98] R. N. Muller, L. Vander Elst, S. Laurent, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 8405–8407.
- [99] R. Herges, O. Jansen, F. Tuzcek, S. Venkatamarani, WO2012022299 A1, **2012**.
- [100] G. M. Clore, J. Iwahara, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 4108–4139.
- [101] G. E. Fanucci, D. S. Cafiso, *Curr. Opin. Struct. Biol.* **2006**, *16*, 644–653.
- [102] K. A. Mirica, S. S. Shevkoplyas, S. T. Phillips, M. Gupta, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 10049–10058.
- [103] K. A. Mirica, F. Ilievski, A. K. Ellerbee, S. S. Shevkoplyas, G. M. Whitesides, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 4134–4140.
- [104] I. Csöreg, B. Elman, K. Högberg, C. Moberg, M. Nygren, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 235–240.
- [105] C. Moberg, K. Wärnmark, I. Csöreg, A. Ertan, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 3339–3344.
- [106] H. Adolfsson, K. Wärnmark, C. Moberg, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 2004–2009.
- [107] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, *Gaussian 09. Revision D.01*, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2013**.
- [108] Perdew, Burke, Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865–3868.
- [109] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *78*, 1396.
- [110] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297–3305.
- [111] F. Weigend, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 1057–1065.
- [112] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648–5652.
- [113] A. Ertan, I. Csöreg, K. Wärnmark, L. Mäler, C. Moberg, *Inorg. Chim. Acta* **1993**, *203*, 21–27.

-
- [114] M. Kügler, J. Gałęzowska, F. Schendzielorz, S. Dechert, S. Demeshko, I. Siewert, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, 2015, 2695–2706.
- [115] K.-Y. Liao, C.-W. Hsu, Y. Chi, M.-K. Hsu, S.-W. Wu, C.-H. Chang, S.-H. Liu, G.-H. Lee, P.-T. Chou, Y. Hu, N. Robertson, *Inorg. Chem.* **2015**, 54, 4029–4038.
- [116] Y. Yamamoto, A. Miura, A. Kawamata, M. Miura, S. Takei, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1978**, 51, 3489–3495.
- [117] C. Deraeve, C. Boldron, A. Maraval, H. Mazarguil, H. Gornitzka, L. Vendier, M. Pitié, B. Meunier, *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 682–696.
- [118] B. Elman, C. Moberg, L. Rakos, *React. Polym.* **1988**, 8, 41–49.
- [119] V. Levacher, C. Moberg, *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 1755–1762.
- [120] J. E. Parks, B. E. Wagner, R. H. Holm, *J. Organomet. Chem.* **1973**, 56, 53–66.
- [121] X. Li, C. L. D.: Gibb, M. E. Kuebel, B. C. Gibb, *Tetrahedron* **2001**, 57, 1175–1182.
- [122] P. Barbaro, C. Bianchini, G. Giambastiani, I. G. Rios, A. Meli, W. Oberhauser, A. M. Segarra, L. Sorace, A. Toti, *Organometallics* **2007**, 26, 4639–4651.
- [123] K. Feng, C. Zuniga, Y.-D. Zhang, D. Kim, S. Barlow, S. R. Marder, J. L. Brédas, M. Weck, *Macromolecules* **2009**, 42, 6855–6864.
- [124] M. A. Peterson, J. R. Mitchell, *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 8237–8239.
- [125] P. Stössel, A. Gerhard, WO 2005/042550 A1, **2005**.
- [126] S. Bhaduri, N. Y. Sapre, P. G. Jones, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1991**, 2539–2543.
- [127] J. A. Bull, J. J. Mousseau, G. Pelletier, A. B. Charette, *Chem. Rev.* **2012**, 112, 2642–2713.
- [128] W. K. Fife, *J. Org. Chem.* **1983**, 48, 1375–1377.
- [129] C. J. Baylies, T. Riis-Johannessen, L. P. Harding, J. C. Jeffery, R. Moon, C. R. Rice, M. Whitehead, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 6909–6912.
- [130] F. W. Lewis, L. M. Harwood, M. J. Hudson, P. Distler, J. John, K. Stamberg, A. Núñez, H. Galán, A. G. Espartero, *Eur. J. Org. Chem.* **2012**, 2012, 1509–1519.
- [131] V.-M. Mukkala, M. Helenius, I. Hemmilä, J. Kankare, H. Takalo, *Helv. Chim. Acta* **1993**, 76, 1361–1378.
- [132] J. Hovinen, H. Hakala, *Org. Lett.* **2001**, 3, 2473–2476.
- [133] G. Bokolinis, T. Riis-Johannessen, J. C. Jeffery, C. R. Rice, *New J. Chem.* **2008**, 32, 115–119.
- [134] P.-O. Norrby, K. Wärnmark, B. Åkermark, C. Moberg, *J. Comput. Chem.* **1995**, 16, 620–627.
- [135] C. Moberg, H. Adolfsson, K. Wärnmark, *Acta Chem. Scand.* **1996**, 50, 195–202.
- [136] C. Moberg, H. Adolfsson, K. Wärnmark, P.-O. Norrby, K.-M. Marstokk, H. Møllendal, *Chem. Eur. J.* **1996**, 2, 516–522.
- [137] D. F. Evans, *J. Chem. Soc.* **1959**, 2003–2005.
- [138] D. H. Grant, *J. Chem. Educ.* **1995**, 72, 39–40.
- [139] D. H. Live, S. I. Chan, *Anal. Chem.* **1970**, 42, 791–792.
- [140] G. A. Bain, J. F. Berry, *J. Chem. Educ.* **2008**, 85, 532.
- [141] E. Riedel (Hrsg.), *Moderne Anorganische Chemie*, De Gruyter, Berlin, **2007**, 417.
- [142] S. del Piero, A. Melchior, P. Polese, R. Portanova, M. Tolazzi, *Ann. Chim.* **2006**, 96, 29–49.
- [143] P. W. Atkins, J. de Paula, *Physikalische Chemie*, 4. Aufl., VCH, Weinheim, **2006**.
- [144] J. Otsuki, K. Narutaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2004**, 77, 1537–1544.
- [145] J. Otsuki, K. Narutaki, J. M. Bakke, *Chem. Lett.* **2004**, 33, 356–357.
- [146] T. Wendler, C. Schütt, C. Näther, R. Herges, *J. Org. Chem.* **2012**, 77, 3284–3287.
- [147] E. Merino, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40, 3835–3853.
- [148] D. G. Markees, G. W. Kidder, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, 78, 4130–4135.

- [149] N. Campbell, A. W. Henderson, D. Taylor, *J. Chem. Soc.* **1953**, 1281–1285.
- [150] B. Priewisch, K. Rück-Braun, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 2350–2352.
- [151] H. G. O. Becker, R. Beckert, G. Domschke, E. Fanghänel, W. D. Habicher, P. Metz, D. Pavel, K. Schwetlick, *Organikum. Organisch-chemisches Grundpraktikum*, 21. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2001**, 358 ff., 626.
- [152] I. D. Entwistle, T. Gilkerson, R. A.W. Johnstone, R. P. Telford, *Tetrahedron* **1978**, *34*, 213–215.
- [153] S. B. Park, R. F. Standaert, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 6557–6560.
- [154] A. M. Lobo, P. F. Santos, P. S. Almeida, S. Prabhakar, *Heterocycles* **2001**, *55*, 1029.
- [155] C. Bornholdt, *Dissertation*, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, Kiel, **2008**.
- [156] N. Iranpoor, H. Firouzabadi, N. Nowrouzi, D. Firouzabadi, *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 6879–6881.
- [157] J. J. Neumann, S. Rakshit, T. Dröge, F. Glorius, *Angew. Chem.* **2009**, *48*, 6892–6895.
- [158] E. Nölting, A. Collin, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1884**, *17*, 261–268.
- [159] H. Sell, *Dissertation*, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, Kiel, **2013**.
- [160] J. J. Mousseau, L. Xing, N. Tang, L. A. Cuccia, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 10030–10038.
- [161] K. G. Yager, C. J. Barrett.
- [162] T. W. Greene, P. G. M. Wuts, *Greene's Protective Groups in Organic Synthesis*, 4. Aufl., John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, **2007**, 59 ff., 102 ff., 725 ff., 855 ff., 928 ff., 992 ff., 1021 ff., 1029 ff.
- [163] Y. Motoyama, K. Kamo, H. Nagashima, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 1345–1348.
- [164] S. Chandrappa, K. Vinaya, T. Ramakrishnappa, K. Rangappa, *Synlett* **2010**, *2010*, 3019–3022.
- [165] G. L. Rusinov, I. E. Filatov, K. I. Pashkevich, *Russ. Chem. Bull.* **1993**, *42*, 325–327.
- [166] V. A. Tartakovsky, I. E. Filatov, A. M. Churakov, S. L. Ioffe, Y. A. Strelenko, V. S. Kuz'min, G. L. Rusinov, K. I. Pashkevich, *Russ. Chem. Bull.* **2004**, *53*, 2577–2583.
- [167] S. Okumura, C.-H. Lin, Y. Takeda, S. Minakata, *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 12090–12105.
- [168] G. R. Srinivasa, K. Abiraj, D. C. Gowda, *Aust. J. Chem.* **2004**, *57*, 609.
- [169] D. K. Joshi, M. J. Mitchell, D. Bruce, A. J. Lough, H. Yan, *Tetrahedron* **2012**, *68*, 8670–8676.
- [170] W. W. Paudler, A. G. Zeiler, *J. Org. Chem.* **1969**, *34*, 3237–3239.
- [171] R. Zhao, C. Tan, Y. Xie, C. Gao, H. Liu, Y. Jiang, *Tetrahedron Lett.* **2011**, *52*, 3805–3809.
- [172] R. E. Lutz, M. R. Lytton, *J. Org. Chem.* **1937**, *2*, 68–75.
- [173] M. Attya, M. Nardi, A. Tagarelli, G. Sindona, *Molecules* **2012**, *17*, 5795–5802.
- [174] M. B. Sridhara, G. R. Srinivasa, D. C. Gowda, *J. Chem. Res.* **2004**, *2004*, 74–75.
- [175] D. Zhao, M. Johansson, J.-E. Bäckvall, *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, *2007*, 4431–4436.
- [176] J. Strueben, P. J. Gates, A. Staubitz, *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 1719–1728.
- [177] J. Strueben, M. Lipfert, J.-O. Springer, C. A. Gould, P. J. Gates, F. D. Sönnichsen, A. Staubitz, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 11165–11173.
- [178] M. Niestroj, W. P. Neumann, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 45–51.
- [179] J. H. Kirchhoff, M. R. Netherton, I. D. Hills, G. C. Fu, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 13662–13663.
- [180] T. Itahashi, T. Kamikawa, EP 1 439 157 A2, **2004**.
- [181] N. Fleury-Brégeot, M. Presset, F. Beaumard, V. Colombel, D. Oehlrich, F. Rombouts, G. A. Molander, *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 10399–10408.
- [182] T. Ishiyama, M. Murata, N. Miyaura, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 7508–7510.
- [183] T. Ishiyama, K. Ishida, N. Miyaura, *Tetrahedron* **2001**, *57*, 9813–9816.

-
- [184] P. Appukkuttan, E. van der Eycken, W. Dehaen, *Synlett* **2003**, 1204–1206.
- [185] D. R. McKean, G. Parrinello, A. F. Renaldo, J. K. Stille, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 422–424.
- [186] H. C. Brown, B. C. S. Rao, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 5694–5695.
- [187] K. Sonogashira, Y. Tohda, N. Hagihara, *Tetrahedron Lett.* **1975**, *16*, 4467–4470.
- [188] L. D. Shirtcliff, T. J. R. Weakley, M. M. Haley, F. Kohler, R. Herges, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 6979–6985.
- [189] L. D. Shirtcliff, A. G. Hayes, M. M. Haley, F. Köhler, K. Hess, R. Herges, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9711–9721.
- [190] R. Herges, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 261–283, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1994**, *33*, 255–276.
- [191] K. Yang, Q. Song, *Green Chem.* **2016**, *18*, 932–936.
- [192] L. Li, S. B. Herzon, *Nat. Chem.* **2014**, *6*, 22–27.
- [193] A. P. Karishin, D. M. Kustol, *Russ. J. Gen. Chem.* **1959**, 1898–1899.
- [194] M. Ito, L. W. Koo, A. Himizu, C. Kobayashi, A. Sakaguchi, T. Ikariya, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 1350–1353.
- [195] E. Balaraman, B. Gnanaprakasam, L. J. W. Shimon, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 16756–16758.
- [196] J. M. John, S. H. Bergens, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 10561–10564.
- [197] M. Szostak, M. Spain, A. J. Eberhart, D. J. Procter, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 2268–2271.
- [198] Å. G. Eckstrand, *J. Prakt. Chem.* **1888**, *38*, 139–185.
- [199] T. Nakayama, T. Okutome, R. Matsui, M. Kurumi, Y. Sakurai, T. Aoyama, S. Fujii, *Chem. Pharm. Bull.* **1984**, *32*, 3968–3980.
- [200] R. C. Fuson, E. A. Cleveland, *Org. Synth.* **1940**, *20*, 45.
- [201] R. Jurok, R. Cibulka, H. Dvořáková, F. Hampl, J. Hodačová, *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, *2010*, 5217–5224.
- [202] H. H. Hodgson, A. P. Mahadevan, E. R. Ward, *Org. Synth.* **1948**, *28*, 52.
- [203] K. Tsubaki, D. T. T. Hai, V. K. Reddy, H. Ohnishi, K. Fuji, T. Kawabata, *Tetrahedron: Asymmetry* **2007**, *18*, 1017–1021.
- [204] L. Liu, C. Zhang, J. Zhao, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 13434–13444.
- [205] R. Herges, *Collaborative Research Center 677 Function by Switching. Proposal for the Third Funding Period*, **2014**.
- [206] S. Wagaw, S. L. Buchwald, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 7240–7241.
- [207] J. Hartwig, *Synlett* **1997**, *1997*, 329–340.
- [208] J. Silberg, T. Schareina, R. Kempe, K. Wurst, M. R. Buchmeiser, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *622*, 6–18.
- [209] A. Abiko, J. C. Roberts, T. Takemasa, S. Masamune, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 4537–4540.
- [210] G. Black, E. Depp, B. B. Corson, *J. Org. Chem.* **1949**, *14*, 14–21.
- [211] K. C. Szeto, K. O. Kongshaug, S. Jakobsen, M. Tilset, K. P. Lillerud, *Dalton Trans.* **2008**, 2054–2060.
- [212] M. Klass, C. Näther, F. Tuczek, *IUCrData* **2016**, *1*, x152467.
- [213] C. M. So, S. Kume, T. Hayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 10990–10993.
- [214] A. J. Swarts, F. Zheng, V. J. Smith, E. Nordlander, S. F. Mapolie, *Organometallics* **2014**, *33*, 2247–2256.
- [215] B. Yao, D.-X. Wang, H.-Y. Gong, Z.-T. Huang, M.-X. Wang, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 5361–5368.

- [216] S.-H. Chang, C.-F. Chang, J.-L. Liao, Y. Chi, D.-Y. Zhou, L.-S. Liao, T.-Y. Jiang, T.-P. Chou, E. Y. Li, G.-H. Lee, T.-Y. Kuo, P.-T. Chou, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 5867–5875.
- [217] F. S. Stephens, R. S. Vagg, *Inorg. Chim. Acta* **1984**, *90*, 17–24.
- [218] B. Schwager, *Dissertation*, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, Kiel, **2014**.
- [219] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. A* **2015**, *71*, 3–8.
- [220] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. C* **2015**, *71*, 3–8.
- [221] *X-Area, Version 1.44. Program Package for Single Crystal Measurements*, STOE & CIE GmbH, Darmstadt, Germany, **2008**.

8 Anhang

8.1 DFT-Studien

8.1.1 Enthalpieberechnungen

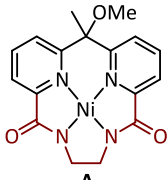
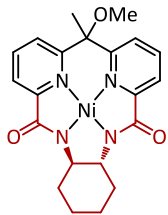
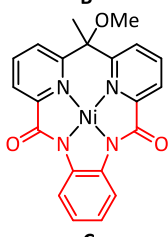
1 Hartree \triangleq 627.509 kcal·mol⁻¹

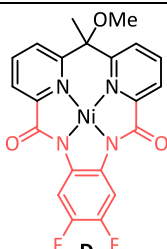
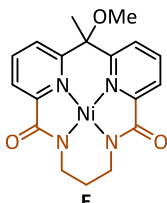
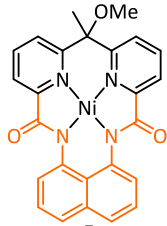
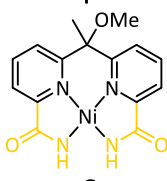
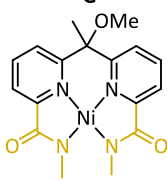
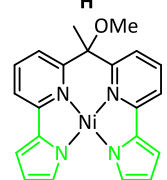
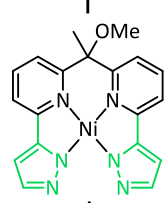
$E_{\text{elec,Py}} = -248.37686420$ Hartree

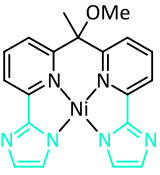
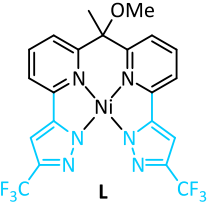
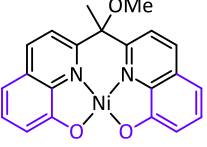
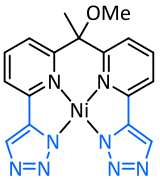
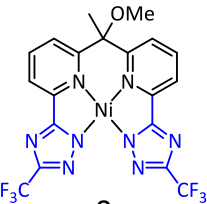
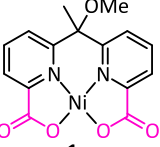
$H_{\text{corr,Py}} = 0.091702$ Hartree

8.1.1.1 Dipyridylmethan-basierte CISSS-Komplexe

Tabelle 8.1. Elektronische Energien (E_{elec}) und Korrekturen der Enthalpie (H_{corr}) der vierfach koordinierten Nickel(II)-Dipyridylmethan-Komplexe **A-O** und **1a** und der fünffach koordinierten Pyridinaddukte sowie die hieraus berechneten Bindungsenthalpien von Pyridin an die Komplexe ($\Delta H_{\text{Ni-Py}}$).

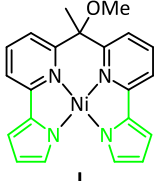
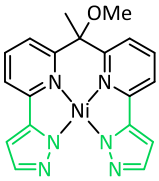

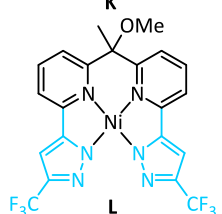
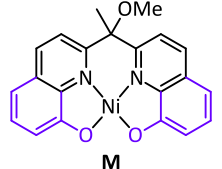
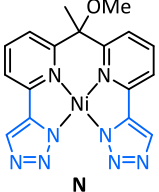
	$E_{\text{elec,Ni}} / \text{Hartree}$	$H_{\text{corr,Ni}} / \text{Hartree}$	$E_{\text{elec,NiPy}} / \text{Hartree}$	$H_{\text{corr,NiPy}} / \text{Hartree}$	$\Delta H_{\text{Ni-Py}} / \text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$
 A	-2611.01474264	0.328866	-2859.35871418	0.420712	+20.7
 B	-2767.10938902	0.423455	-3015.45533049	0.515356	+19.5
 C	-2763.51015677	0.354444	-3011.85696642	0.446492	+19.1

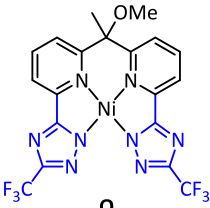
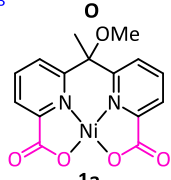
	$E_{\text{elec,Ni}} / \text{Hartree}$	$H_{\text{corr,Ni}} / \text{Hartree}$	$E_{\text{elec,NiPy}} / \text{Hartree}$	$H_{\text{corr,NiPy}} / \text{Hartree}$	$\Delta H_{\text{Ni-Py}} / \text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$
	-2962.06697249	0.340117	-3210.41465826	0.432313	+18.6
	-2650.27579139	0.358619	-2898.71369402	0.450925	+9.8
	-2917.18983459	0.403142	-3165.55500907	0.495775	+8.2
	-2533.58622008	0.293594	-2781.95339133	0.386453	+6.8
	-2612.21506135	0.350541	-2860.58829618	0.443274	+2.9
	-2614.15809462	0.365778	-2862.53389931	0.458787	+1.5
	-2646.21739490	0.342405	-2894.59592763	0.435374	-0.3

	$E_{\text{elec,Ni}} / \text{Hartree}$	$H_{\text{corr,Ni}} / \text{Hartree}$	$E_{\text{elec,NiPy}} / \text{Hartree}$	$H_{\text{corr,NiPy}} / \text{Hartree}$	$\Delta H_{\text{Ni-Py}} / \text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$
 K	-2646.27339024	0.343411	-2894.65245306	0.436495	-0.5
 L	-3320.60913089	0.359231	-3568.99137492	0.452311	-2.5
 M	-2653.95410417	0.342153	-2902.33676685	0.435173	-2.8
 N	-2678.28234085	0.318432	-2926.66655702	0.411826	-3.6
 O	-3352.72392728	0.336675	-3601.11023590	0.430032	-4.9
 1a	-2573.34788283	0.268795	-2821.73421271	0.361986	-5.0

8.1.1.2 Bindungsenthalpien von Pyridin an die Methyl-Seite Dipyridylmethan-basierter CISSS-Komplexe

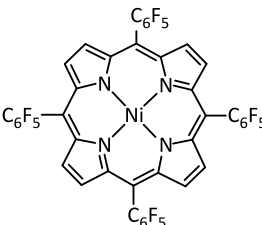
Tabelle 8.2. Elektronische Energien (E_{elec}) und Korrekturen der Enthalpie (H_{corr}) der vierfach koordinierten Nickel(II)-Dipyridylmethan-Komplexe **I-O** und der von der Methyl-Seite koordinierten Pyridinaddukte sowie die hieraus berechneten Bindungsenthalpien von Pyridin an die Komplexe (ΔH_{Ni-Py}).

	$E_{elec,Ni}$ / Hartree	$H_{corr,Ni}$ / Hartree	$E_{elec,NiPy}$ / Hartree	$H_{corr,NiPy}$ / Hartree	ΔH_{Ni-Py} / kcal·mol ⁻¹
	-2614.15809462	0.365778	-2862.53764487	0.458688	-0.9
	-2646.21739490	0.342405	-2894.59668219	0.435268	-0.8
	-2646.27339024	0.343411	-2894.65643809	0.436411	-3.1
	-3320.60913089	0.359231	-3568.99199978	0.452213	-3.0
	-2653.95410417	0.342153	-2902.33870294	0.435231	-4.0
	-2678.28234085	0.318432	-2926.66674060	0.411689	-3.8

	$E_{\text{elec,Ni}} / \text{Hartree}$	$H_{\text{corr,Ni}} / \text{Hartree}$	$E_{\text{elec,NiPy}} / \text{Hartree}$	$H_{\text{corr,NiPy}} / \text{Hartree}$	$\Delta H_{\text{Ni-Py}} / \text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$
	-3352.72392728	0.336675	-3601.11125349	0.429881	-5.6
	-2573.34788283	0.268795	-2821.73555303	0.362080	-5.8

8.1.1.3 Nickel(II)-Tetrakis(pentafluorophenyl)porphyrin

Tabelle 8.3. Elektronische Energien (E_{elec}) und Korrekturen der Enthalpie (H_{corr}) des vierfach koordinierten Nickel(II)-Tetrakis(pentafluorophenyl)porphyrins und des f5nfach koordinierten Pyridinaddukts sowie die hieraus berechnete Bindungsenthalpie von Pyridin an den Komplex ($\Delta H_{\text{Ni-Py}}$).

	$E_{\text{elec,Ni}} / \text{Hartree}$	$H_{\text{corr,Ni}} / \text{Hartree}$	$E_{\text{elec,NiPy}} / \text{Hartree}$	$H_{\text{corr,NiPy}} / \text{Hartree}$	$\Delta H_{\text{Ni-Py}} / \text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$
	-5407.18394410	0.481490	-5655.57162780	0.574313	-6.1

8.1.1.4 Pyridinaddukte von Komplex **1a** in verschiedenen Spinzuständen

Tabelle 8.4. Elektronische Energien (E_{elec}) und Korrekturen der Enthalpie (H_{corr}) der Singulett- und Triplettzustände des vierfach koordinierten Nickel(II)-Dipyridylmethan-Komplexes **1a** und der fünffach bzw. sechsfach koordinierten Pyridinaddukte sowie die hieraus berechneten Enthalpien relativ zu dem quadratisch planaren Komplex im Singulettzustand und den nicht koordinierenden Pyridinliganden (ΔH).

	E_{elec} / Hartree	H_{corr} / Hartree	ΔH / kcal·mol ⁻¹
1a , $S = 0$	-2573.34788283	0.268795	
1a , $S = 1$	-2573.32463078	0.270667	+15.8
1a(py) , $S = 1$ Koordination von der MeO-Seite	-2821.73421271	0.361986	-5.0
1a(py) , $S = 0$ Koordination von der MeO-Seite	-2821.72676541	0.362535	±0.0
1a(py) , $S = 1$ Koordination von der Me-Seite	-2821.73072161	0.362156	-5.8
1a(py) , $S = 0$ Koordination von der Me-Seite	-2821.72429288	0.362467	+1.5
1a(py)₂ , $S = 1$	-3070.12608411	0.455952	-13.0

8.1.1.5 Funktionalisierte Carboxyl-substituierte Nickel(II)-Dipyridylmethan CISSS-Komplexe

Tabelle 8.5. Elektronische Energien (E_{elec}) und Korrekturen der Enthalpie (H_{corr}) verschieden funktionalisierter, vierfach koordinierter Nickel(II)-Dipyridylmethan-Komplexe **1b-e** und ihrer fünffach koordinierten Pyridinaddukte hieraus berechneten Bindungsenthalpien von Pyridin an die Komplexe (ΔH).

	E_{elec} / Hartree	H_{corr} / Hartree	ΔH / kcal·mol ⁻¹
1b	-2804.48028703	0.352709	
1b(py) Koordination von der BnO-Seite	-3052.86673350	0.445748	-5.2
1b(py) Koordination von der Me-Seite	-3052.86799159	0.445883	-5.9
1b(py)₂	-3301.25856285	0.539772	-13.1
1c	-2961.78933607	0.466937	
1c(py) Koordination von der ^t BuBnO-Seite	-3210.17574499	0.560155	-5.0
1c(py) Koordination von der Me-Seite	-3210.17703795	0.560165	-5.8
1c(py)₂	-3458.56749057	0.654133	-12.9
1d	-3119.09777153	0.581297	
1d(py) Koordination von der ^t Bu ₂ BnO-Seite	-3367.48391289	0.674432	-4.9
1d(py) Koordination von der Me-Seite	-3367.48515437	0.674549	-5.6
1d(py)₂	-3615.87567993	0.768362	-12.9
1e	-2848.63908457	0.472018	
1e(py) Koordination von der MeO-Seite	-3097.02488662	0.565084	-4.8
1e(py) Koordination von der Oct-Seite	-3097.02655033	0.565328	-5.6
1e(py)₂	-3345.41679195	0.659148	-12.7

8.1.1.6 Lösungsmitteladdukte des Nickel(II)-Dipyridylmethandicarboxylat-Komplexes **1d****Tabelle 8.6.** Elektronische Energien (E_{elec}) und Korrekturen der Enthalpie (H_{corr}) von Dichlormethan- und Pyridinaddukten im Triplettzustand des Nickel(II)-Dipyridylmethan-Komplexes **1d** sowie die hieraus berechneten Bindungsenthalpien von Dichlormethan (und Pyridin) an den Komplex (ΔH).

	E_{elec} / Hartree	H_{corr} / Hartree	ΔH / kcal·mol ⁻¹
DCM	-959.77647823	0.032880	
1d(dcm)			
^t Bu ₂ BnO-side coordination	-4078.86538323	0.615357	+6.3
1d(dcm)			
Me-side coordination	-4078.86745288	0.615357	+5.0
1d(dcm)₂	-5038.65240375	0.650401	+1.0
1d(py)(dcm)			
^t Bu ₂ BnO-side coordination of py	-4327.26865255	0.709400	-8.8
1d(py)(dcm)			
Me-side coordination of py	-4327.26920133	0.709464	-9.1

8.1.1.7 Dimere des Nickel(II)-Dipyridylmethandicarboxylat-Komplexes **1d****Tabelle 8.7.** Elektronische Energien (E_{elec}) und Korrekturen der Enthalpie (H_{corr}) von Dimeren des Nickel(II)-Dipyridylmethan-Komplexes **1d** sowie die hieraus berechneten Bindungsenthalpien relativ zu dem quadratisch planaren Komplex im Singulettzustand und den nicht-koordinierenden Liganden (ΔH). Der Komplex wird mit Ni, Pyridin mit py und Dichlormethan mit dcm abgekürzt. Die Multiplizität der Nickel(II)-ionen ist als oberer Index dem Elementsymbol vorangestellt.

	E_{elec} / Hartree	H_{corr} / Hartree	ΔH / kcal·mol ⁻¹
Ni	-3119.09777	0.58130	±0.0
py	-248.37686	0.09170	
dcm	-959.77648	0.03288	
¹ Ni ³ Ni	-6238.21371	1.16387	-10.6
¹ Ni ³ Ni(dcm)	-7197.99693	1.19901	-13.4
¹ Ni ³ Ni(py)	-6486.60745	1.25794	-19.7
³ Ni ₂	-6238.21152	1.16339	-9.5
³ Ni ₂ (dcm)	-7197.99343	1.19831	-11.7
³ Ni ₂ (dcm) ₂	-8157.77550	1.23322	-13.9
³ Ni ₂ (py)	-6486.60529	1.25733	-18.7
³ Ni ₂ (py)(dcm)	-7446.38767	1.29224	-21.2
³ Ni ₂ (py) ₂	-6734.99774	1.35104	-27.2

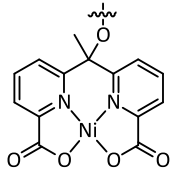
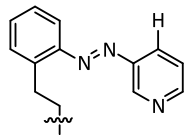
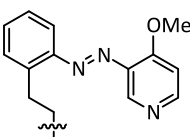
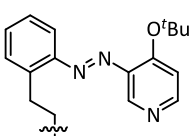
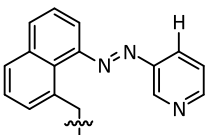
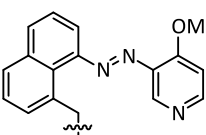
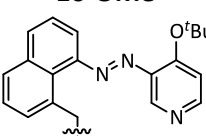
8.1.1.8 Reaktionsenthalpien für die Pyridinkoordination an Nickel(II)-Komplex **1d**

Tabelle 8.8. Berechnete Bindungsenthalpien für ausgewählte Assoziationsschritte, welche möglicherweise in der Pyridintitration des Nickel(II)-Dipyridylmethandicarboxylat-Komplexes **1d** auftreten. Der Komplex wird mit Ni abgekürzt, die Multiplizität der Nickel(II)-Ionen ist als oberer Index dem Elementsymbol vorangestellt.

Reaction	$\Delta H / \text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$
$\text{Ni} + \text{py} \rightarrow \text{Ni}(\text{py})$	-5.3
$\text{Ni} + \text{py} + \text{dcm} \rightarrow \text{Ni}(\text{py})(\text{dcm})$	-8.9
$\text{Ni}(\text{py}) + \text{py} \rightarrow \text{Ni}(\text{py})_2$	-7.6
$\text{Ni}(\text{py})(\text{dcm}) + \text{py} \rightarrow \text{Ni}(\text{py})_2 + \text{dcm}$	-3.9
$2 \text{Ni} \rightarrow {}^1\text{Ni}^3\text{Ni}$	-10.6
$2 \text{Ni} \rightarrow {}^3\text{Ni}_2$	-9.5
$2 \text{Ni} + \text{dcm} \rightarrow {}^1\text{Ni}^3\text{Ni}(\text{dcm})$	-13.4
$2 \text{Ni} + \text{dcm} \rightarrow {}^3\text{Ni}_2(\text{dcm})$	-11.7
$2 \text{Ni} + 2 \text{dcm} \rightarrow \text{Ni}_2(\text{dcm})_2$	-13.9
${}^1\text{Ni}^3\text{Ni} + \text{py} \rightarrow {}^1\text{Ni}^3\text{Ni}(\text{py})$	-9.1
${}^3\text{Ni}_2 + \text{py} \rightarrow {}^3\text{Ni}_2(\text{py})$	-9.2
${}^1\text{Ni}^3\text{Ni}(\text{dcm}) + \text{py} \rightarrow \text{Ni}_2(\text{py})(\text{dcm})$	-7.8
${}^3\text{Ni}_2(\text{dcm}) + \text{py} \rightarrow \text{Ni}_2(\text{py})(\text{dcm})$	-9.5
$\text{Ni}_2(\text{dcm})_2 + \text{py} \rightarrow \text{Ni}_2(\text{py})(\text{dcm}) + \text{dcm}$	-7.3
${}^1\text{Ni}^3\text{Ni}(\text{py}) + \text{py} \rightarrow \text{Ni}_2(\text{py})_2$	-7.5
${}^3\text{Ni}_2(\text{py}) + \text{py} \rightarrow \text{Ni}_2(\text{py})_2$	-8.5
$\text{Ni}_2(\text{py})(\text{dcm}) + \text{py} \rightarrow \text{Ni}_2(\text{py})_2 + \text{dcm}$	-6.1
$\text{Ni}_2(\text{py})_2 + \text{py} \rightarrow \text{Ni}_2(\text{py})_3$	-6.4
$\text{Ni}_2(\text{py})_3 + \text{py} \rightarrow 2 \text{Ni}(\text{py})_2$	+7.9
${}^3\text{Ni}_2(\text{py}) + 3 \text{py} \rightarrow 2 \text{Ni}(\text{py})_2$	-7.0
$\text{Ni}_2(\text{py})(\text{dcm}) + 3 \text{py} \rightarrow 2 \text{Ni}(\text{py})_2 + \text{dcm}$	-4.6

8.1.1.9 Azopyridin-funktionalisierte Dipyridylmethan-basierte LD-CISSS-Komplexe

Tabelle 8.9. Elektronische Energien (E_{elec}) und Korrekturen der Enthalpie (H_{corr}) der vierfach koordinierten LD-CISSS-Komplexe **15** und **16** im Singulettzustand sowie der fünffach koordinierten Komplexe im Triplettzustand sowie die hieraus berechneten Bindungsenthalpien ($\Delta H_{Ni-transAzo}$) der stets trans-konfigurierten Azopyridine an das Nickelzentrum.

	<i>transAzo</i> ^{dekoord}		<i>transAzo</i> ^{koord}		$\Delta H_{Ni-transAzo} / \text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$
	$E_{elec} / \text{Hartree}$	$H_{corr} / \text{Hartree}$	$E_{elec} / \text{Hartree}$	$H_{corr} / \text{Hartree}$	
 15-H	-3200.47943287	0.464524	-3200.48007195	0.463717	-0.9
 15-OMe	-3315.04787338	0.498792	-3315.05168749	0.498136	-2.8
 15-O^tBu	-3433.034659	0.583874	-3433.03941436	0.583169	-3.4
 16-H	-3314.83411046	0.484007	-3314.84143201	0.483251	-5.1
 16-OMe	-3429.40377301	0.518364	-3429.41276209	0.517704	-6.1
 16-O^tBu	-3547.39061661	0.603450	-3547.40032509	0.602796	-6.5

8.1.1.10 Methoxy-substituierte Azopyridin-funktionalisierte LD-CISSS-Komplexe im Singulett- oder Triplettzustand in verschiedenen Konfigurationen

Tabelle 8.10. Elektronische Energien (E_{elec}) und thermische Korrekturen zur Enthalpie (H_{corr}) der vierfach koordinierten Nickel(II)-Dipyridylmethan-Komplexe **15-OMe** und **16-OMe** und der fünffach koordinierten Pyridinaddukte sowie die hieraus berechneten Enthalpien relativ zu dem vierfach koordinierten Komplex im Singulettzustand mit trans-konfiguriertem Azopyridin (ΔH).

	E_{elec} / Hartree	H_{corr} / Hartree	ΔH / kcal·mol ⁻¹
15-OMe <i>trans</i> -dekoord, $S = 0$	-3315.04787338	0.498792	±0.0
15-OMe <i>trans</i> -dekoord, $S = 1$	-3315.00518352	0.497474	+26.0
15-OMe <i>trans</i> -koord, $S = 0$	-3315.04120161	0.498598	+4.1
15-OMe <i>trans</i> -koord, $S = 1$	-3315.05168749	0.498136	-2.8
15-OMe <i>cis</i> -dekoord, $S = 0$	-3315.0264980	0.498483	+13.2
16-OMe <i>trans</i> -dekoord, $S = 0$	-3429.40377301	0.518364	±0.0
16-OMe <i>trans</i> -dekoord, $S = 1$	-3429.36340528	0.517210	+24.6
16-OMe <i>trans</i> -koord, $S = 0$	-3429.40400449	0.518085	-0.3
16-OMe <i>trans</i> -koord, $S = 1$	-3429.41276209	0.517704	-6.1
16-OMe <i>cis</i> -dekoord, $S = 0$	-3429.38720369	0.517812	+10.1

8.1.1.11 Dipyridylmethan-basierte CISSS-Komplexe mit PDL

Tabelle 8.11. Elektronische Energien (E_{elec}) und thermische Korrekturen zur Enthalpie (H_{corr}) des verschiedenen konfigurierten PDLs Azoim, der vierfach koordinierten Nickel(II)-Dipyridylmethan-Komplexe **1a**, **O** und **F** und der fünffach koordinierten PDL-Addukte sowie die hieraus berechneten Bindungsenthalpien des PDLs an die Komplexe ($\Delta H_{\text{Ni-Azoim}}$).

	$E_{\text{elec}} / \text{Hartree}$	$H_{\text{corr}} / \text{Hartree}$	$\Delta H_{\text{Ni-Azoim}} / \text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$
<i>trans</i> Azoim	-1035.42683476	0.460274	
<i>cis</i> Azoim	-1035.40509638	0.466	
1a	-2573.34788283	0.268795	
1a (<i>trans</i> Azoim ^{oben})	-3608.78383004	0.730402	-4.9
1a (<i>trans</i> Azoim ^{unten})	-3608.79296352	0.730486	-10.6
1a (<i>cis</i> Azoim ^{oben})	-3608.76705707	0.730571	-7.7
1a (<i>cis</i> Azoim ^{unten})	-3608.76754547	0.729919	-8.4
O	-3352.72392728	0.336675	
O (<i>trans</i> Azoim ^{oben})	-4388.16134084	0.798435	-5.7
O (<i>trans</i> Azoim ^{unten})	-4388.16962155	0.798522	-10.8
O (<i>cis</i> Azoim ^{oben})	-4388.13971818	0.798407	-5.6
O (<i>cis</i> Azoim ^{unten})	-4388.14248932	0.798233	-7.5
F	-2917.18983459	0.403142	
F (<i>trans</i> Azoim ^{unten})	-3952.61555546	0.864302	+1.3

8.1.1.12 Dipyridylamin-basierte CISSS- und LD-CISSS-Komplexe

Tabelle 8.12. Elektronische Energien (E_{elec}) und Korrekturen der Enthalpie (H_{corr}) der vierfach koordinierten Nickel(II)-Dipyridylamin-Komplexe **86a-c** und der f5nfach koordinierten Pyridinaddukte sowie die hieraus berechneten Bindungsenthalpien von Pyridin an die Komplexe ($\Delta H_{\text{Ni-Py}}$).

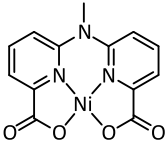
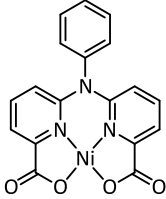
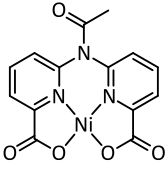
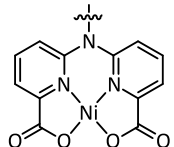
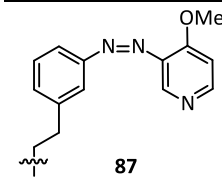
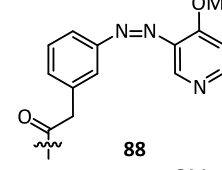
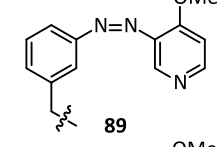
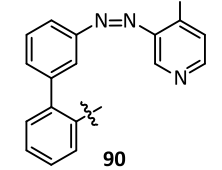
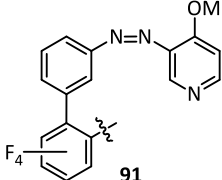
	$E_{\text{elec,Ni}} / \text{Hartree}$	$H_{\text{corr,Ni}} / \text{Hartree}$	$E_{\text{elec,NiPy}} / \text{Hartree}$	$H_{\text{corr,NiPy}} / \text{Hartree}$	$\Delta H_{\text{Ni-Py}} / \text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$
 86a	-2474.83336018	0.224208	-2723.22409072	0.317290	-7.8
 86b	-2666.63927832	0.278756	-2915.02578557	0.371810	-5.2
 86c	-2588.21224820	0.234608	-2836.61067876	0.327944	-12.5

Tabelle 8.13. Elektronische Energien (E_{elec}) und Korrekturen der Enthalpie (H_{corr}) der vierfach koordinierten LD-CISSS-Komplexe **87-91** im Singulettzustand sowie der fünffach koordinierten Komplexe im Triplettzustand sowie die hieraus berechneten Bindungsenthalpien ($\Delta H_{Ni-transAzo}$) der stets cis-konfigurierten Azopyridine an das Nickelzentrum.

	<i>cisAzo</i> ^{dekoord}		<i>cisAzo</i> ^{koord}		$\Delta H_{Ni-cisAzo} / \text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$
	$E_{elec} / \text{Hartree}$	$H_{corr} / \text{Hartree}$	$E_{elec} / \text{Hartree}$	$H_{corr} / \text{Hartree}$	
 87	-3216.50734893	0.453581	-3216.51513397	0.452964	-5.3
 88	-3290.55858841	0.435292	-3290.57284004	0.435107	-9.1
 89	-3177.17875989	0.424231	-3177.18305992	0.423868	-2.9
 90	-3368.98893394	0.478825	-3368.99547655	0.478189	-4.5
 91	-3766.07994869	0.450507	-3766.08835356	0.449943	-5.6

8.1.2 Atomkoordination PBE/def2-SVP-optimierter Strukturen

8.1.2.1 *Pyridin*

C	-1.205650	0.676271	0.000000
C	-1.147329	-0.728028	0.000000
C	0.000002	1.393404	0.000000
C	1.205652	0.676268	0.000000
C	1.147327	-0.728031	0.000000
N	-0.000002	-1.425803	0.000000
H	-2.080780	-1.320515	0.000000
H	0.000003	2.494678	0.000000
H	-2.177144	1.193838	0.000000
H	2.080777	-1.320519	0.000000
H	2.177148	1.193832	0.000000

8.1.2.2 *Komplex A***A, S = 0**

C	1.175875	1.723351	0.082018
C	1.590070	-3.060103	-0.085210
C	0.636111	-4.071931	-0.266105
C	-0.728558	-3.739561	-0.262885
C	-1.086347	-2.403902	-0.094392
C	2.232193	-0.651646	0.447136
C	1.914384	0.833562	0.143049
N	-0.142113	-1.425215	0.069341
N	0.640482	1.281532	0.095646
C	2.980262	1.751620	0.054637
C	2.715885	3.121060	-0.090608
C	1.383596	3.563092	-0.136588
C	0.366107	2.616772	-0.036662
C	2.454287	-0.754775	1.974698
O	3.488028	-0.999060	-0.140245
C	-2.527727	-1.919336	-0.054467
C	-1.111559	2.962179	-0.129526
N	-2.522220	-0.568230	0.065723
O	-3.495091	-2.686783	-0.120256
N	-1.835903	1.823502	0.018825
O	-1.518005	4.111068	-0.339336
H	2.756213	-1.786153	2.240600
H	1.518596	-0.502239	2.509883
Ni	-0.906919	0.261645	0.124498
C	3.542038	-0.973436	-1.562712
H	3.251130	-0.052637	2.287237
H	2.665188	-3.284816	-0.054569
H	4.008818	1.368864	0.109199
H	4.577619	-1.248222	-1.840131
H	3.316649	0.035122	-1.975713
H	2.841993	-1.704258	-2.026088
C	-3.690976	0.292094	0.213141
C	-3.267502	1.701437	-0.248936
H	-4.005590	0.316316	1.282590
H	-4.553074	-0.104306	-0.365399
H	-3.843499	2.503985	0.260943
H	-3.453006	1.822563	-1.341795
H	0.959453	-5.115511	-0.398645
H	-1.537560	-4.475223	-0.383254
H	3.548079	3.837442	-0.164296
H	1.092701	4.617468	-0.254061

A(py), S = 1

C	-1.392540	1.795424	-0.442010
C	-2.580847	2.529651	-0.244609
C	-3.818271	1.868877	-0.325554
C	-3.862058	0.493244	-0.616682
C	-2.651835	-0.196644	-0.739059
C	-0.052167	2.566038	-0.642877
C	1.318578	1.827505	-0.547539
N	-1.465231	0.464542	-0.633869
N	1.414108	0.493404	-0.694427
C	2.499522	2.599342	-0.472398
C	3.743593	1.968287	-0.626766
C	3.803894	0.582267	-0.861187
C	2.607014	-0.141125	-0.864365
C	-0.117395	3.134784	-2.081567
O	-0.032748	3.715212	0.209876
C	-2.555285	-1.695931	-1.083796
C	2.555661	-1.670796	-1.066910
N	-1.300664	-2.144854	-0.850346
O	-3.537118	-2.294769	-1.550314
N	1.291025	-2.105757	-0.882009
O	3.583050	-2.299394	-1.365226
H	4.742551	0.035297	-1.033087
H	-1.028936	3.751516	-2.201238
H	-0.144010	2.308711	-2.817808
Ni	-0.008903	-0.820087	-0.337777
N	0.046780	-0.731244	1.687687
C	-1.093562	-0.899808	2.394665
C	-1.100356	-1.044689	3.786929
C	0.119474	-1.020471	4.479907
C	1.302228	-0.849953	3.744542
C	1.222861	-0.710061	2.354063
H	2.285406	-0.829645	4.237031
C	0.040297	3.436883	1.599439
H	0.771226	3.764417	-2.280996
H	0.007740	4.412892	2.121000
H	0.986274	2.916753	1.876093
H	-0.815365	2.815385	1.950574
H	-2.027049	-0.929980	1.811029
H	-2.056134	-1.180789	4.313732
H	0.148363	-1.137161	5.573826
C	-0.744007	-3.392833	-1.351419
C	0.776752	-3.456480	-0.983380
H	-0.871108	-3.431744	-2.459090
H	-1.275409	-4.287720	-0.953585
H	1.344248	-4.062713	-1.724178
H	0.895743	-3.976046	-0.001719
H	-4.799710	-0.065322	-0.752922
H	-2.522867	3.612869	-0.064744
H	-4.750508	2.436898	-0.182260
H	2.424853	3.685360	-0.317169
H	4.667944	2.564693	-0.578385
H	2.129143	-0.583323	1.741153

8.1.2.3 Komplex B

B, S = 0

C	1.177445	-1.721459	0.128694
C	1.594351	-3.064200	0.029372
C	0.645840	-4.083442	-0.134447
C	-0.716707	-3.749029	-0.188685
C	-1.076796	-2.408379	-0.070651
C	2.234960	-0.637381	0.443818
C	1.911902	0.832745	0.085444
N	-0.139747	-1.422229	0.081369
N	0.636760	1.281128	0.061210
C	2.976740	1.745061	-0.057330
C	2.712531	3.113231	-0.213168
C	1.381356	3.559742	-0.204254
C	0.365248	2.616137	-0.070516
C	2.469697	-0.676595	1.972542
O	3.486755	-1.007555	-0.138941
C	-2.510729	-1.919082	-0.173269
C	-1.108896	2.982068	-0.008919
N	-2.539910	-0.579656	0.053615
O	-3.446365	-2.680799	-0.450551
N	-1.841581	1.839670	-0.010226
O	-1.488846	4.159359	0.039644
H	2.770067	-1.696612	2.280725
H	1.539665	-0.397128	2.504218
Ni	-0.916619	0.265156	0.101268
C	3.526181	-1.049899	-1.561409
H	3.271655	0.035504	2.247010
H	2.669112	-3.284666	0.090166
H	4.005232	1.359689	-0.025001
H	4.563110	-1.322059	-1.836423
H	3.280554	-0.066167	-2.020349
H	2.833196	-1.813094	-1.981144
C	-3.677207	0.292610	-0.242911
C	-3.282563	1.714649	0.208302
H	0.971636	-5.131351	-0.217562
H	-1.523122	-4.484310	-0.326969
H	3.543958	3.825455	-0.325733
H	1.088854	4.616626	-0.290851
C	-5.033741	-0.095857	0.379282
H	-3.792655	0.321133	-1.354349
C	-5.965145	1.142420	0.466813
H	-4.856838	-0.515810	1.391659
H	-5.484675	-0.911040	-0.218853
C	-4.196390	2.749275	-0.478448
C	-5.639831	2.192058	-0.610846
H	-3.784286	2.987970	-1.480747
H	-4.170494	3.695996	0.094576
H	-5.773661	1.725789	-1.610976
H	-6.371148	3.025172	-0.567328
H	-5.869293	1.617870	1.466985
H	-7.025110	0.825148	0.385091
H	-3.45645	1.766039	1.311364

B(py), S = 1

C	1.320944	-1.803028	0.362115
C	1.724976	-3.157467	0.355381
C	0.749596	-4.163839	0.286895
C	-0.614197	-3.819802	0.230356
C	-0.951870	-2.463426	0.187077
C	2.376351	-0.704236	0.690540
C	2.083187	0.798710	0.394834
N	0.014402	-1.507196	0.240705
N	0.821371	1.258369	0.288731
C	3.152345	1.717487	0.423477
C	2.876057	3.095485	0.413264
C	1.543976	3.542258	0.394183
C	0.525532	2.587937	0.301000
C	2.602263	-0.791558	2.219731
O	3.633427	-1.066826	0.108778
C	-2.408630	-1.971746	0.041972
C	-0.973860	2.939147	0.325751
N	-2.432018	-0.619599	-0.007085
O	-3.334435	-2.796732	-0.013963
N	-1.711128	1.901863	-0.133797
O	-1.340957	4.035687	0.781382
H	2.889345	-1.823446	2.500644
H	1.675213	-0.517677	2.758966
Ni	-0.747575	0.226766	-0.298691
C	3.671144	-1.058347	-1.309857
H	3.411323	-0.098723	2.521457
H	4.183905	1.342388	0.487177
H	4.705972	-1.322485	-1.601434
H	3.424845	-0.057174	-1.731699
H	2.974296	-1.805238	-1.755511
C	-3.554408	0.268916	-0.261831
C	-3.134722	1.724842	0.131878
H	-1.427575	-4.559541	0.203139
C	-4.893387	-0.075955	0.425513
H	-3.724747	0.276404	-1.368846
C	-5.818105	1.167054	0.504754
H	-4.681521	-0.459560	1.445455
H	-5.374560	-0.912324	-0.118621
C	-4.086187	2.729014	-0.553063
C	-5.533859	2.177279	-0.620529
H	-3.705508	2.934746	-1.576726
H	-4.034632	3.689892	-0.003104
H	-5.703394	1.675488	-1.598233
H	-6.264239	3.011972	-0.581106
H	-5.680885	1.678798	1.481712
H	-6.881393	0.850408	0.477885
H	-3.279632	1.815617	1.236670
N	-0.259092	0.134756	-2.274433
C	-0.103256	-1.029548	-2.942786
C	0.095299	-1.084176	-4.327592
C	0.137713	0.114136	-5.055929
C	-0.026052	1.322420	-4.361870
C	-0.226005	1.291029	-2.976826

8 ANHANG

H	-0.007407	2.290027	-4.884395
H	-0.391532	2.208886	-2.392163
H	-0.147879	-1.950255	-2.340430
H	0.290229	0.105873	-6.145810
H	0.209444	-2.060139	-4.821698
H	1.055948	-5.221521	0.288368
H	2.795094	-3.400451	0.423324
H	3.705716	3.818689	0.443765
H	1.263185	4.604096	0.451265

8.1.2.4 Komplex C

C, S = 0

C	-2.217922	1.329398	0.103174	C	-0.216507	-2.637297	-0.669021
C	-2.990032	2.504957	-0.018356	C	-2.923511	0.000099	-1.069856
C	-2.356857	3.745440	-0.163095	C	-2.213420	1.356412	-0.772357
C	-0.953075	3.805221	-0.169583	N	-0.872683	-1.441820	-0.691478
C	-0.237414	2.615703	-0.046131	N	-0.872727	1.441998	-0.691232
C	-2.940980	0.000057	0.424396	C	-2.984007	2.539388	-0.759024
C	-2.217940	-1.329357	0.103378	C	-2.334358	3.783657	-0.719375
N	-0.870491	1.408165	0.078937	C	-0.928782	3.840873	-0.703178
N	-0.870517	-1.408137	0.078908	C	-0.216571	2.637475	-0.668603
C	-2.990084	-2.504932	-0.017842	C	-3.199416	0.000185	-2.593190
C	-2.356947	-3.745450	-0.162427	O	-4.216675	0.000038	-0.456509
C	-0.953165	-3.805218	-0.169377	C	1.320302	-2.580083	-0.641865
C	-0.237473	-2.615695	-0.046186	C	1.320230	2.580259	-0.641511
C	-3.211976	0.000202	1.948269	N	1.731876	-1.289589	-0.471184
O	-4.232625	-0.000003	-0.186498	O	1.988955	-3.612973	-0.786175
C	1.278190	2.560611	-0.049926	N	1.731778	1.289694	-0.471329
C	1.278128	-2.560616	-0.050250	O	1.988884	3.613190	-0.785464
N	1.669895	1.255138	0.036232	H	-0.362976	4.783911	-0.714124
O	1.974059	3.578823	-0.132092	H	-3.779344	-0.900729	-2.872437
N	1.669865	-1.255164	0.036080	H	-2.244133	0.000220	-3.152420
O	1.973975	-3.578828	-0.132624	Ni	0.333937	0.000040	-0.167188
H	-3.791395	0.901558	2.226524	N	-0.059241	-0.000291	1.841774
H	-2.254430	0.000236	2.503863	C	-0.087894	-1.161030	2.534573
N	0.335225	-0.000002	0.108199	C	-0.148567	-1.205318	3.932238
C	-4.249703	-0.000103	-1.610394	C	-0.178429	-0.000559	4.650425
H	-3.791416	-0.901093	2.226682	C	-0.148884	1.204340	3.932457
H	-4.084857	2.418811	0.014324	C	-0.088212	1.160315	2.534783
H	-4.084900	-2.418753	0.014958	H	-0.166037	2.177420	4.444704
H	-5.315213	-0.000878	-1.909367	C	-4.215627	-0.000163	0.963443
H	-3.757244	-0.901868	-2.038514	H	-3.779349	0.901123	-2.872355
H	-3.758524	0.902305	-2.038631	H	-5.276057	-0.000009	1.281229
C	2.965408	0.716127	0.005324	H	-3.716141	0.902105	1.385101
C	2.965391	-0.716178	0.005214	H	-3.716468	-0.902735	1.384834
H	-2.957420	4.662405	-0.261507	H	-0.054812	-2.087027	1.938944
H	-0.381047	4.739425	-0.268030	H	-0.165470	-2.178497	4.444305
H	-2.957537	-4.662359	-0.261195	H	-0.219720	-0.000663	5.750126
H	-0.381162	-4.739424	-0.267960	C	3.000841	-0.727555	-0.506095
C	4.179791	1.425763	-0.033276	C	3.000802	0.727745	-0.506111
C	4.179756	-1.425840	-0.033491	H	-0.362884	-4.783714	-0.714988
C	5.385407	-0.703131	-0.068073	H	-4.080099	-2.467618	-0.805591
C	5.385424	0.703030	-0.067967	H	-2.928167	-4.710445	-0.717319
H	4.155435	2.523069	-0.039134	H	-4.080151	2.467776	-0.805343
H	6.339989	1.250722	-0.096774	H	-2.928240	4.710610	-0.716565
H	6.339958	-1.250843	-0.096965	H	-0.055389	2.086436	1.939328
H	4.155370	-2.523144	-0.039519	C	4.227895	-1.423785	-0.571604

C(py), S = 1

C	-2.213383	-1.356231	-0.772545	C	4.227817	1.424037	-0.571605
C	-2.983947	-2.539215	-0.759346	H	4.204862	-2.522012	-0.587198
C	-2.334289	-3.783489	-0.719936	H	6.385000	1.251433	-0.681879
C	-0.928712	-3.840689	-0.703818	H	6.385071	-1.251062	-0.681885
				H	4.204748	2.522263	-0.587191

8.1.2.5 Komplex D

D, S = 0

C	2.653119	-1.330053	0.099821	C	-6.533149	-6.925160	-0.654474
C	3.424956	-2.505624	-0.024593	C	-9.222752	-4.290702	-1.102531
C	2.791353	-3.746442	-0.164333	C	-8.535777	-2.930178	-0.763850
C	1.387620	-3.807270	-0.163704	N	-7.190322	-5.731487	-0.683878
C	0.672047	-2.617889	-0.038018	N	-7.193736	-2.837723	-0.711812
C	3.378120	-0.000048	0.415406	C	-9.310463	-1.750342	-0.726467
C	2.653136	1.329996	0.099939	C	-8.662118	-0.505626	-0.678221
N	1.305956	-1.409884	0.082559	C	-7.256601	-0.442395	-0.698158
N	1.305975	1.409842	0.082615	C	-6.539320	-1.642199	-0.705327
C	3.424995	2.505565	-0.024366	C	-9.363862	-4.304971	-2.644473
C	2.791414	3.746396	-0.164076	O	-10.567329	-4.287661	-0.612449
C	1.387681	3.807241	-0.163510	C	-4.996366	-6.870547	-0.726283
C	0.672087	2.617863	-0.037933	C	-5.002465	-1.694684	-0.777203
C	3.660334	-0.000121	1.937360	N	-4.576557	-5.572956	-0.664565
O	4.664683	-0.000001	-0.204976	O	-4.332607	-7.907390	-0.856884
C	-0.843034	-2.561902	-0.035148	N	-4.579640	-2.989870	-0.690497
C	-0.842995	2.561874	-0.035379	O	-4.341124	-0.659060	-0.928160
N	-1.231482	-1.255642	0.052147	H	-6.697140	0.504224	-0.715903
O	-1.545947	-3.575311	-0.114745	H	-9.916068	-5.210341	-2.962891
N	-1.231463	1.255628	0.052035	H	-8.362862	-4.307498	-3.116607
O	-1.545896	3.575329	-0.114495	Ni	-5.953879	-4.279139	-0.282800
H	4.242027	-0.901344	2.211191	N	-6.070022	-4.259287	1.748738
H	2.707310	-0.000126	2.500658	C	-4.890208	-4.247992	2.411422
Ni	0.102571	-0.000014	0.117812	C	-4.815593	-4.233529	3.808640
C	4.671340	0.000143	-1.629172	C	-6.002786	-4.230624	4.556491
H	4.242065	0.901053	2.211271	C	-7.224980	-4.242497	3.868203
H	4.519920	-2.419264	0.001873	C	-7.212119	-4.256741	2.468401
H	4.519956	2.419187	0.002135	H	-8.184884	-4.240925	4.405296
H	5.734615	0.000644	-1.935793	C	-10.720983	-4.275367	0.796100
H	4.176089	0.902129	-2.053543	H	-9.919065	-3.407269	-2.978973
H	4.176886	-0.902194	-2.053725	H	-11.809782	-4.273059	0.996712
C	-2.523578	-0.715859	0.024413	H	-10.275819	-3.366475	1.262922
C	-2.523568	0.715864	0.024362	H	-10.276814	-5.176544	1.278583
H	3.391735	-4.663245	-0.265002	C	-3.318505	-5.010328	-0.795331
H	0.816589	-4.742464	-0.258378	C	-3.320259	-3.552030	-0.810199
H	3.391812	4.663198	-0.264664	H	-6.685890	-9.071729	-0.624713
H	0.816666	4.742440	-0.258221	H	-10.400785	-6.756461	-0.726599
C	-3.736839	-1.428105	-0.013180	H	-9.247360	-8.991791	-0.563687
C	-3.736817	1.428126	-0.013309	H	-10.406610	-1.821266	-0.770434
C	-4.934033	0.705021	-0.046404	H	-9.258305	0.419406	-0.650292
C	-4.934044	-0.704984	-0.046335	H	-8.150494	-4.266644	1.893268
H	-3.739843	-2.525216	-0.021072	C	-2.096960	-5.708427	-0.931934
F	-6.112144	-1.352397	-0.080618	C	-0.911457	-4.987950	-1.079195
F	-6.112123	1.352449	-0.080750	C	-0.913167	-3.574397	-1.093801
H	-3.739804	2.525236	-0.021322	C	-2.100412	-2.853922	-0.961297

D(py), S = 1

C	-8.532559	-5.643166	-0.738748
C	-9.304509	-6.823967	-0.680443
C	-8.653324	-8.066030	-0.608288
C	-7.247636	-8.126298	-0.625445

C	-6.533149	-6.925160	-0.654474
C	-9.222752	-4.290702	-1.102531
C	-8.535777	-2.930178	-0.763850
N	-7.190322	-5.731487	-0.683878
N	-7.193736	-2.837723	-0.711812
C	-9.310463	-1.750342	-0.726467
C	-8.662118	-0.505626	-0.678221
C	-7.256601	-0.442395	-0.698158
C	-6.539320	-1.642199	-0.705327
C	-9.363862	-4.304971	-2.644473
O	-10.567329	-4.287661	-0.612449
C	-4.996366	-6.870547	-0.726283
C	-5.002465	-1.694684	-0.777203
N	-4.576557	-5.572956	-0.664565
O	-4.332607	-7.907390	-0.856884
N	-4.579640	-2.989870	-0.690497
O	-4.341124	-0.659060	-0.928160
H	-6.697140	0.504224	-0.715903
H	-9.916068	-5.210341	-2.962891
H	-8.362862	-4.307498	-3.116607
Ni	-5.953879	-4.279139	-0.282800
N	-6.070022	-4.259287	1.748738
C	-4.890208	-4.247992	2.411422
C	-4.815593	-4.233529	3.808640
C	-6.002786	-4.230624	4.556491
C	-7.224980	-4.242497	3.868203
C	-7.212119	-4.256741	2.468401
H	-8.184884	-4.240925	4.405296
C	-10.720983	-4.275367	0.796100
H	-9.919065	-3.407269	-2.978973
H	-11.809782	-4.273059	0.996712
H	-10.275819	-3.366475	1.262922
H	-10.276814	-5.176544	1.278583
C	-3.318505	-5.010328	-0.795331
C	-3.320259	-3.552030	-0.810199
H	-6.685890	-9.071729	-0.624713
H	-10.400785	-6.756461	-0.726599
H	-9.247360	-8.991791	-0.563687
H	-10.406610	-1.821266	-0.770434
H	-9.258305	0.419406	-0.650292
H	-8.150494	-4.266644	1.893268
C	-2.096960	-5.708427	-0.931934
C	-0.911457	-4.987950	-1.079195
C	-0.913167	-3.574397	-1.093801
C	-2.100412	-2.853922	-0.961297
H	-2.091981	-6.806527	-0.934408
H	-2.098079	-1.756091	-0.986319
F	0.259888	-2.931589	-1.239486
F	0.263160	-5.630782	-1.211552
H	-3.981500	-4.250709	1.787979
H	-3.830609	-4.224655	4.297522
H	-5.975747	-4.219300	5.656549

8.1.2.6 Komplex E

E, S = 0

C	1.759376	-1.311018	0.132850
C	2.563151	-2.464108	0.025705
C	1.982170	-3.711916	-0.229029
C	0.588715	-3.787819	-0.343521
C	-0.154890	-2.616848	-0.204192
C	2.444326	0.000131	0.549271
C	1.759297	1.311163	0.132568
N	0.412520	-1.394895	0.014227
N	0.412385	1.394998	0.014367
C	2.562995	2.464258	0.025020
C	1.981882	3.712052	-0.229505
C	0.588379	3.787939	-0.343371
C	-0.155134	2.616929	-0.203833
C	2.527973	0.000348	2.093649
O	3.803349	0.000105	0.099631
C	-1.651897	-2.625820	-0.242033
C	-1.652149	2.625795	-0.241673
N	-2.144921	-1.376098	-0.031530
O	-2.296527	-3.671461	-0.411137
N	-2.145051	1.375952	-0.031578
O	-2.296822	3.671426	-0.410658
H	0.029672	4.718256	-0.522548
H	3.068563	-0.901640	2.439789
H	1.508428	0.000506	2.525144
Ni	-0.878955	-0.000015	0.041820
C	4.008968	-0.000161	-1.309742
H	3.068736	0.902329	2.439534
H	5.105295	0.000026	-1.462030
H	3.580277	0.901043	-1.801718
H	3.580647	-0.901753	-1.801326
C	-3.592936	-1.260999	0.016783
C	-3.593039	1.260344	0.015799
H	0.030103	-4.718147	-0.522947
H	3.647176	-2.353621	0.162892
H	2.610935	-4.610265	-0.321688
H	3.647075	2.353811	0.161780
H	2.610602	4.610401	-0.322481
C	-4.045540	-0.000071	0.739672
H	-3.996236	-2.172616	0.508758
H	-4.015772	-1.267372	-1.017484
H	-3.653591	0.000415	1.780405
H	-5.153427	-0.000145	0.807574
H	-4.015143	1.265458	-1.018783
H	-3.997006	2.172296	0.506577

E(py), S = 1

C	1.980500	1.346081	-0.485212
C	2.771545	2.505706	-0.326092
C	2.167961	3.769206	-0.378125
C	0.785584	3.858506	-0.594648
C	0.051126	2.671820	-0.699128

C	2.725210	-0.000944	-0.668503
C	1.979325	-1.347393	-0.485767
N	0.645413	1.450318	-0.634327
N	0.644154	-1.450470	-0.635078
C	2.769388	-2.507725	-0.326964
C	2.164753	-3.770709	-0.379368
C	0.782295	-3.858785	-0.595860
C	0.048845	-2.671450	-0.700054
C	3.245654	-0.000877	-2.126940
O	3.904270	-0.001619	0.146836
C	-1.461612	2.704071	-0.882973
C	-1.463960	-2.702410	-0.883699
N	-1.995966	1.463802	-0.807184
O	-2.035649	3.793069	-1.067354
N	-1.997282	-1.461759	-0.807273
O	-2.038887	-3.790883	-1.068454
H	0.231376	-4.806540	-0.682960
H	3.863123	0.900132	-2.307337
H	2.394943	-0.000371	-2.835099
Ni	-0.762158	0.000512	-0.404985
N	-0.759882	-0.000346	1.637439
C	-0.839346	1.160725	2.324922
C	-0.993248	1.204019	3.715847
C	-1.072176	-0.000720	4.429940
C	-0.994055	-1.205264	3.715449
C	-0.840123	-1.161573	2.324531
H	-1.056461	-2.178745	4.223370
C	3.675782	-0.001771	1.548396
H	3.862319	-0.902371	-2.307660
H	4.671994	-0.002190	2.031247
H	3.115860	-0.904288	1.884831
H	3.116486	0.901031	1.885100
H	-0.786157	2.085479	1.730547
H	-1.055001	2.177347	4.224147
H	-1.197341	-0.000845	5.523358
C	-3.429949	1.302605	-0.945417
C	-3.431105	-1.299221	-0.945320
H	0.235501	4.806763	-0.681557
H	3.856295	2.394673	-0.189049
H	2.779622	4.677525	-0.263417
H	3.854228	-2.397652	-0.189868
H	2.775671	-4.679568	-0.264972
H	-0.787650	-2.086144	1.729806
C	-3.812191	0.001837	-1.668229
H	-3.846539	2.184174	-1.482202
H	-3.913605	1.308488	0.063846
H	-3.351537	0.001587	-2.680363
H	-4.913608	0.002336	-1.818232
H	-3.914610	-1.304474	0.064019
H	-3.848628	-2.180446	-1.481945

8.1.2.7 Komplex F

F, S = 0

C	1.699675	-1.316146	0.032042
C	2.496249	-2.443571	-0.247428
C	1.906545	-3.626202	-0.714529
C	0.514407	-3.676452	-0.844370
C	-0.225232	-2.541381	-0.506495
C	2.359325	-0.073132	0.645162
C	1.704983	1.267453	0.281280
N	0.354401	-1.376672	-0.103668
N	0.379395	1.351518	0.016929
C	2.501294	2.427674	0.322068
C	1.939638	3.678789	0.032466
C	0.578605	3.745570	-0.279120
C	-0.169533	2.564416	-0.256403
C	2.306027	-0.229109	2.181663
O	3.750803	-0.044086	0.317650
C	-1.718810	-2.572730	-0.432377
C	-1.643110	2.587398	-0.495450
N	-2.201949	-1.369593	0.038611
O	-2.338784	-3.606523	-0.704584
N	-2.233071	1.371890	-0.200809
O	-2.162304	3.653300	-0.859827
H	0.044132	4.673786	-0.526438
H	2.820594	-1.163121	2.479317
H	1.252674	-0.269864	2.519729
Ni	-0.935864	-0.003087	0.014534
C	4.094780	0.126723	-1.055169
H	2.809720	0.631695	2.662205
H	5.197013	0.040553	-1.107993
H	3.796639	1.123383	-1.448564
H	3.644159	-0.652478	-1.708616
C	-3.525988	-1.246081	0.482329
C	-3.633772	1.243409	-0.092455
H	-0.045789	-4.566790	-1.164904
H	3.577794	-2.373597	-0.072449
H	2.530087	-4.501838	-0.949883
H	3.562275	2.321173	0.584953
H	2.561737	4.586194	0.054336
C	-4.234842	0.002143	0.360899
C	-4.492616	2.336117	-0.351031
C	-5.874070	2.288732	-0.075494
C	-6.443163	1.158688	0.479565
C	-5.645242	0.001174	0.702490
C	-6.256815	-1.161763	1.250692
C	-5.520688	-2.318568	1.441800
C	-4.172677	-2.365091	1.041771
H	-3.620085	-3.307176	1.124927
H	-5.986078	-3.216809	1.875790
H	-7.325626	-1.118110	1.510528
H	-7.512286	1.121582	0.739286
H	-6.486396	3.178719	-0.288703
H	-4.053172	3.253279	-0.750323

F(py), S = 1

C	1.859447	-1.355269	0.098480
C	2.641626	-2.493746	-0.188140
C	2.010092	-3.731229	-0.381684
C	0.618691	-3.819713	-0.252979
C	-0.100663	-2.648451	0.023881
C	2.572208	-0.057253	0.538188
C	1.865836	1.302989	0.316362
N	0.517381	-1.452036	0.172562
N	0.523112	1.403492	0.234212
C	2.667871	2.463428	0.348909
C	2.059578	3.725812	0.312285
C	0.664137	3.809597	0.260833
C	-0.077395	2.619568	0.222574
C	2.801137	-0.191813	2.062551
O	3.888379	-0.010408	-0.028651
C	-1.602941	-2.704039	0.232568
C	-1.593264	2.686360	0.176707
N	-2.167075	-1.463239	0.399205
O	-2.129411	-3.830913	0.244471
N	-2.191122	1.451830	0.176390
O	-2.101476	3.822522	0.168097
H	0.104666	4.755490	0.250902
H	3.374700	-1.115461	2.272186
H	1.829135	-0.243300	2.589260
Ni	-0.896653	-0.017443	-0.024839
C	3.962035	0.145648	-1.437209
H	3.370157	0.680851	2.437397
H	5.037365	0.131353	-1.700159
H	3.529369	1.113799	-1.779317
H	3.454426	-0.681779	-1.983783
C	-3.531819	-1.286080	0.681821
C	-3.582329	1.277388	0.110626
H	0.052776	-4.757388	-0.345009
H	3.735383	-2.397853	-0.221871
H	2.610126	-4.625850	-0.609257
H	3.758934	2.354239	0.419697
H	2.676855	4.637120	0.337063
C	-4.205244	-0.007201	0.448153
C	-4.411299	2.363551	-0.250342
C	-5.815703	2.290838	-0.220424
C	-6.431834	1.135878	0.220481
C	-5.658164	-0.009364	0.569060
C	-6.360471	-1.153631	1.045350
C	-5.673518	-2.301622	1.390426
C	-4.283956	-2.370176	1.186904
H	-3.758906	-3.311490	1.373784
H	-6.205090	-3.180877	1.786593
H	-7.456130	-1.093292	1.134816
H	-7.527051	1.072220	0.314442
H	-6.408590	3.172623	-0.509790
H	-3.923429	3.309559	-0.503779
N	-0.924112	-0.079049	-2.061422
C	0.157743	0.140760	-2.837193

C	0.096523	0.136651	-4.235575
C	-1.137444	-0.104524	-4.857469
C	-2.261084	-0.330998	-4.049643
C	-2.115602	-0.310678	-2.657394
H	-2.972493	-0.480542	-1.987461
H	-3.252155	-0.522993	-4.485372
H	-1.221735	-0.114364	-5.954739
H	1.007945	0.322402	-4.822455
H	1.105345	0.329151	-2.309622

8.1.2.8 Komplex **G****G, S = 0**

C	-0.683501	1.033195	0.560844
C	0.475393	1.825051	0.429866
C	1.726863	1.224248	0.246844
C	1.802320	-0.175216	0.221855
C	0.626417	-0.906600	0.366868
C	-2.002816	1.744398	0.915655
C	-3.322145	1.032959	0.561388
N	-0.597165	-0.317645	0.520272
N	-3.408308	-0.317915	0.521336
C	-4.481206	1.824598	0.430647
C	-5.732689	1.223541	0.248508
C	-5.807970	-0.175940	0.224151
C	-4.631881	-0.907102	0.368804
C	-2.002564	1.950699	2.449214
O	-2.003032	3.062509	0.358827
C	0.610039	-2.416541	0.383558
C	-4.615188	-2.417040	0.385389
N	-0.664336	-2.844008	0.540046
O	1.641313	-3.089531	0.273702
N	-3.340637	-2.844264	0.541104
O	-5.646509	-3.090219	0.277116
H	2.737457	-0.741971	0.100751
H	-6.743080	-0.742874	0.103686
H	-1.100733	2.517177	2.751654
H	-2.002395	0.969372	2.961708
Ni	-2.002589	-1.578439	0.579821
C	-2.003309	3.145885	-1.062832
H	-2.904381	2.517034	2.751962
H	0.367178	2.916552	0.489948
H	2.629791	1.843852	0.138427
H	-4.373133	2.916137	0.490291
H	-6.635746	1.842980	0.140220
H	-2.002746	4.224541	-1.310759
H	-2.905309	2.675820	-1.514320
H	-1.102064	2.674786	-1.514741
H	-0.770721	-3.864829	0.547428
H	-3.234088	-3.865069	0.548442

G(py), S = 1

C	-1.211560	1.786368	0.146497
C	-2.305203	2.525768	0.649352
C	-3.612954	2.094808	0.393436
C	-3.808569	0.937312	-0.370401
C	-2.682962	0.227585	-0.802422
C	0.184160	2.448208	0.246324
C	1.473731	1.604112	0.100107
N	-1.415875	0.640918	-0.535041
N	1.496423	0.424057	-0.552002
C	2.675060	2.202624	0.541683
C	3.902464	1.589660	0.261601
C	3.911738	0.392306	-0.465083
C	2.686188	-0.166831	-0.842536
C	0.232861	3.499171	-0.890023
O	0.257605	3.208860	1.460334
C	-2.844759	-1.068380	-1.592404
C	2.645992	-1.490455	-1.601384
N	-1.656927	-1.672180	-1.785906
O	-3.981728	-1.426933	-1.946639
N	1.380449	-1.916044	-1.773311
O	3.713608	-2.019471	-1.957773
H	4.824076	-0.147040	-0.759068
H	-0.621148	4.197285	-0.795257
H	0.177820	2.996771	-1.874792
Ni	-0.066849	-0.869821	-0.953659
N	-0.129972	-1.720810	0.904356
C	-1.312376	-2.035280	1.478169
C	-1.400222	-2.750183	2.678883
C	-0.219757	-3.163568	3.313437
C	1.006739	-2.840758	2.714652
C	1.007700	-2.122701	1.512712
H	1.963050	-3.144826	3.164670
C	0.236179	2.447027	2.659044
H	1.176833	4.074791	-0.832900
H	0.287942	3.171121	3.494832
H	1.104557	1.753249	2.733710
H	-0.697727	1.848523	2.762145
H	-2.217372	-1.709468	0.944389
H	-2.389451	-2.981118	3.100309
H	-0.2551660	-3.731636	4.255438
H	-4.794644	0.539172	-0.650983
H	-2.106624	3.447019	1.214304
H	-4.469471	2.670564	0.777261
H	2.622040	3.157514	1.082752
H	4.842184	2.054420	0.598256
H	1.950242	-1.864872	1.007494
H	1.347008	-2.820295	-2.260406
H	-1.760592	-2.561393	-2.290489

8.1.2.9 Komplex H

H, S = 0			N	-1.403741	0.590913	-0.421358	
C	-0.709658	0.995739	0.720061	N	1.491237	0.364263	-0.500927
C	0.453459	1.787890	0.805609	C	2.695794	2.270551	0.325507
C	1.720131	1.200208	0.708583	C	3.919105	1.657144	0.032040
C	1.800719	-0.185465	0.521273	C	3.911933	0.388214	-0.556184
C	0.616719	-0.917823	0.446692	C	2.678460	-0.232633	-0.792063
C	-2.059190	1.709228	0.915229	C	0.134634	3.416337	-0.992418
C	-3.317334	0.967787	0.438703	O	0.333661	3.277844	1.362469
N	-0.618049	-0.344437	0.547270	C	-2.867155	-1.102326	-1.432430
N	-3.398297	-0.378904	0.551237	C	2.654641	-1.642220	-1.345694
C	-4.449781	1.721958	0.074545	N	-1.694348	-1.701423	-1.747849
C	-5.671572	1.082926	-0.176031	O	-4.024801	-1.448591	-1.740443
C	-5.752011	-0.305773	-0.007735	N	1.405296	-2.151400	-1.428739
C	-4.600018	-0.998310	0.363062	O	3.734664	-2.201739	-1.620931
C	-2.243863	1.962069	2.430251	H	4.815166	-0.172165	-0.837558
O	-2.003844	3.010942	0.324432	H	-0.725371	4.103399	-0.873731
C	0.616263	-2.393304	0.178244	H	0.014912	2.851796	-1.936927
C	-4.609031	-2.463052	0.696817	Ni	-0.081166	-0.960170	-0.830288
N	-0.653679	-2.880116	0.166796	N	-0.217416	-1.758599	1.048882
O	1.664545	-3.010413	-0.061601	C	-1.386192	-2.260957	1.505671
N	-3.350882	-2.890273	0.983879	C	-1.490254	-2.931492	2.730998
O	-5.661848	-3.112258	0.771482	C	-0.341513	-3.094043	3.518292
H	2.742881	-0.743708	0.418844	C	0.871723	-2.576184	3.041668
H	-6.675872	-0.889757	-0.131060	C	0.891391	-1.920574	1.805026
H	-1.383909	2.536424	2.825342	H	1.804675	-2.680737	3.614563
H	-2.315097	0.998620	2.970579	C	0.434221	2.598137	2.605543
Ni	-1.997880	-1.643595	0.609058	H	1.066853	4.011095	-1.044177
C	-1.781704	3.057675	-1.081253	H	0.503793	3.378889	3.387354
H	-3.172772	2.540418	2.598433	H	1.342187	1.955274	2.663108
H	0.332880	2.871284	0.944495	H	-0.456855	1.962836	2.813506
H	2.627587	1.819074	0.775446	H	-2.262781	-2.127256	0.854352
H	-4.353760	2.814904	0.024475	H	-2.466566	-3.322910	3.051959
H	-6.554138	1.670205	-0.471372	H	-0.389322	-3.619545	4.484140
H	-1.842250	4.124435	-1.369953	H	-4.778763	0.410417	-0.299691
H	-2.549636	2.488296	-1.651230	H	-2.039420	3.392216	1.358222
H	-0.778163	2.668251	-1.363070	H	-4.406189	2.540468	1.115421
C	-0.806213	-4.242513	-0.316808	H	2.650638	3.272864	0.773243
H	-0.009228	-4.460624	-1.057655	H	4.865803	2.173304	0.255048
H	-1.797058	-4.368420	-0.790524	H	1.827837	-1.515344	1.394060
H	-0.705884	-5.000841	0.490436	C	-1.807695	-2.886422	-2.576953
C	-3.240293	-4.209795	1.580405	H	-0.976599	-2.930141	-3.307623
H	-3.349959	-5.032166	0.839635	H	-2.778815	-2.890101	-3.114950
H	-4.050784	-4.350437	2.327074	H	-1.766802	-3.824177	-1.975314
H	-2.261488	-4.315010	2.082317	C	1.334084	-3.553888	-1.789623
H(py), S = 1			H	1.170917	-3.698060	-2.882037	
C	-1.183067	1.742559	0.243037	H	0.488945	-4.043691	-1.265622
C	-2.254257	2.457515	0.822513	H	2.284049	-4.072641	-1.538078
C	-3.564916	1.988472	0.668228				
C	-3.785148	0.829076	-0.084537				
C	-2.674533	0.153176	-0.605565				
C	0.193822	2.438608	0.207047				
C	1.485035	1.606151	0.027787				

8.1.2.10 Komplex I

I, S = 0			C	0.146989	4.772040	1.381055	
C	1.309311	1.290176	0.256508	C	1.395594	3.869765	1.215952
C	2.451849	2.108277	0.302732	N	-1.593238	3.036206	0.765839
C	3.728457	1.530242	0.202154	N	1.343730	2.669150	0.602975
C	3.839529	0.15123	0.062145	C	2.623661	4.452713	1.585610
C	2.667819	-0.637298	0.029548	C	3.821460	3.785165	1.276930
C	-0.046016	1.991256	0.467451	C	3.773429	2.569087	0.605467
C	-1.317732	1.269237	-0.012172	C	2.512468	2.010476	0.276217
N	1.410049	-0.052519	0.128219	C	0.170669	5.746626	0.176819
N	-1.412929	-0.076666	0.070514	O	0.326950	5.606006	2.535008
C	-2.432695	2.059664	-0.339898	C	-3.135251	1.451904	-0.129877
C	-3.670524	1.443193	-0.592748	C	2.353131	0.741373	-0.381138
C	-3.783245	0.061952	-0.469011	N	-2.021894	0.723091	-0.508505
C	-2.644257	-0.694129	-0.114157	C	-4.316442	0.796142	-0.561121
C	-0.219263	2.211962	1.989240	N	1.064759	0.279971	-0.582845
O	0.004799	3.305619	-0.095419	C	3.290676	-0.203640	-0.871431
C	2.626606	-2.054346	-0.125805	H	4.689433	2.028261	0.330496
C	-2.613790	-2.099343	0.139204	H	-0.647170	6.485925	0.276240
N	1.354351	-2.599804	-0.107848	H	0.034124	5.184059	-0.766526
C	3.574767	-3.059859	-0.421007	Ni	-0.321034	1.468721	0.246016
N	-1.359478	-2.593166	0.454996	N	-0.366687	0.522380	2.057895
C	-3.583270	-3.112680	0.312182	C	0.772829	0.044870	2.604565
H	4.815831	-0.346202	-0.017882	C	0.785940	-0.661025	3.813782
H	-4.737012	-0.458458	-0.632239	C	-0.425159	-0.887879	4.483082
H	0.642971	2.781269	2.386259	C	-1.607069	-0.400291	3.907440
H	-0.279564	1.236062	2.507965	C	-1.536321	0.296961	2.695040
Ni	0.003532	-1.345204	0.189272	C	0.347438	4.928214	3.782663
C	0.202329	3.382806	-1.503260	H	1.140909	6.278160	0.141202
H	-1.150357	2.780360	2.177538	H	0.492906	5.703047	4.560257
H	2.315993	3.190944	0.421218	H	1.183280	4.195035	3.848945
H	4.627794	2.163645	0.237003	H	-0.607974	4.393045	3.986161
H	-2.317756	3.150517	-0.357441	H	1.699108	0.224137	2.036933
H	-4.545912	2.052474	-0.864481	H	1.741315	-1.030204	4.214248
H	0.147959	4.456940	-1.765647	H	-5.001528	3.184955	0.947283
H	-0.583172	2.835393	-2.070370	H	-1.990956	5.933664	2.467164
H	1.196652	2.989316	-1.810437	H	-4.426707	5.277825	2.231303
C	1.472716	-3.919066	-0.411015	H	2.622553	5.432430	2.079919
C	2.834136	-4.245199	-0.603341	H	4.789290	4.231716	1.553052
C	-1.513928	-3.884760	0.845037	C	-3.889129	-0.370304	-1.227248
C	-2.877983	-4.246352	0.766774	H	-5.349413	1.140235	-0.426180
H	-4.664658	-3.020664	0.155470	C	-2.476464	-0.374106	-1.162618
H	-3.298124	-5.223352	1.034254	H	-1.784001	-1.120675	-1.571415
H	-0.665695	-4.485500	1.190961	H	-4.519929	-1.124946	-1.713232
H	0.596216	-4.568590	-0.504541	C	2.529335	-1.273135	-1.383318
H	4.659793	-2.931797	-0.514444	H	4.383895	-0.111857	-0.867861
H	3.224581	-5.237164	-0.860399	C	1.171772	-0.934331	-1.175087
			H	0.282319	-1.526149	-1.425598	
			H	2.905953	-2.188240	-1.856931	
			H	-0.448381	-1.441716	5.434037	
			H	-2.585508	-0.559125	4.383737	
			H	-2.443660	0.676682	2.199932	
I(py), S = 1							
C	-1.284342	4.181717	1.405744				
C	-2.283639	5.005427	1.960461				
C	-3.633203	4.642085	1.808699				
C	-3.957083	3.487958	1.104215				
C	-2.914074	2.679479	0.586149				

8.1.2.11 Komplex J

J, S = 0			N	-1.609635	3.034026	0.800318	
C	1.318715	1.282243	0.171392	N	1.335169	2.662644	0.658457
C	2.459723	2.105067	0.113159	C	2.605680	4.435680	1.670133
C	3.727336	1.529783	-0.052014	C	3.800508	3.741947	1.425723
C	3.834986	0.142938	-0.137190	C	3.756518	2.514926	0.767830
C	2.668505	-0.641778	-0.052747	C	2.503190	1.984691	0.387488
C	-0.020258	1.980357	0.471896	C	0.182687	5.699578	0.113297
C	-1.321674	1.273375	0.052070	O	0.304903	5.673313	2.477408
N	1.416991	-0.063544	0.091146	C	-3.152351	1.417041	-0.033499
N	-1.420680	-0.074246	0.082205	C	2.344364	0.721448	-0.292286
C	-2.448319	2.084092	-0.182264	N	-2.043856	0.699063	-0.409570
C	-3.699556	1.490521	-0.402950	C	-4.300968	0.685128	-0.410099
C	-3.811661	0.102299	-0.347761	N	1.062478	0.302959	-0.551013
C	-2.661868	-0.667791	-0.086041	C	3.235557	-0.268003	-0.765381
C	-0.097262	2.169312	2.005963	H	4.671328	1.951215	0.538630
O	0.001094	3.305351	-0.068769	H	-0.632370	6.446905	0.165235
C	2.629518	-2.072701	-0.095458	H	0.057453	5.092434	-0.803548
C	-2.631190	-2.091725	0.071096	Ni	-0.334394	1.463309	0.252158
N	1.372630	-2.618392	0.042296	N	-0.395686	0.380102	1.960689
C	3.543970	-3.131889	-0.261922	C	-0.576160	-0.951406	1.802549
N	-1.379503	-2.612321	0.313845	C	-0.636524	-1.817344	2.901765
C	-3.559152	-3.149697	0.147784	C	-0.506236	-1.294161	4.196473
H	4.805836	-0.356963	-0.256923	C	-0.31863	0.087868	4.348611
H	-4.773741	-0.407981	-0.492154	C	-0.269813	0.889667	3.202030
H	0.786635	2.734779	2.358452	H	-0.210794	0.546826	5.342291
H	-0.119130	1.181798	2.505669	C	0.298722	5.065082	3.759673
Ni	0.000274	-1.370380	0.194749	H	1.156258	6.224439	0.067704
C	0.095128	3.409651	-1.486087	H	0.440597	5.879351	4.496443
H	-1.015896	2.728860	2.267637	H	1.126806	4.329793	3.882140
H	2.326997	3.190162	0.210089	H	-0.666509	4.553774	3.979379
H	4.623679	2.1659930	-0.104691	H	-0.671374	-1.308615	0.762145
H	-2.324420	3.173904	-0.158984	H	-0.784529	-2.893537	2.731204
H	-4.583569	2.116184	-0.598142	H	-0.549840	-1.954013	5.076493
H	0.041531	4.489988	-1.721489	H	-5.013579	3.167360	1.013253
H	-0.739985	2.888670	-2.004837	H	-2.006864	5.988239	2.401511
H	1.055875	3.006178	-1.876203	H	-4.438589	5.315014	2.213285
N	1.413914	-3.932405	-0.032431	H	2.603994	5.425367	2.144361
C	2.716867	-4.270040	-0.213232	H	4.764023	4.174002	1.737105
N	-1.437176	-3.906324	0.546632	H	-0.125072	1.979579	3.271597
C	-2.745849	-4.258226	0.451673	C	-3.760053	-0.473324	-0.996205
H	-4.646082	-3.112671	0.016366	N	-2.399960	-0.450053	-0.973138
H	-3.040481	-5.302935	0.614892	C	2.372034	-1.251945	-1.279502
H	4.629230	-3.078597	-0.401276	N	1.068350	-0.893491	-1.128155
H	2.996358	-5.327760	-0.302624	H	-5.355466	0.954151	-0.282056
				H	4.331065	-0.268866	-0.742304
				H	-4.286900	-1.330208	-1.437405
				H	2.626535	-2.208573	-1.755456
J(py), S = 0							
C	-1.298908	4.200028	1.400295				
C	-2.299175	5.040757	1.931292				
C	-3.646071	4.667369	1.807704				
C	-3.970065	3.483072	1.149634				
C	-2.929111	2.668665	0.649680				
C	0.135983	4.785181	1.362025				
C	1.381232	3.867537	1.260833				

8.1.2.12 Komplex K

K, S = 0			C	4.202112	0.870403	-1.446692	
C	1.313409	1.283237	0.213745	N	1.226306	0.067389	-1.977752
C	2.462359	2.095815	0.201576	N	4.149243	-0.303519	-2.108489
C	3.733255	1.515144	0.060692	C	5.434301	1.416339	-1.033028
C	3.836879	0.131228	-0.053054	C	6.629093	0.745490	-1.346085
C	2.659525	-0.637909	-0.017544	C	6.578624	-0.441755	-2.071486
C	-0.030749	1.988592	0.470105	C	5.314613	-0.952807	-2.438786
C	-1.317586	1.267961	0.032342	C	3.023628	2.802525	-2.434403
N	1.409132	-0.061623	0.107858	O	3.117951	2.561639	-0.081131
N	-1.410927	-0.079441	0.090868	C	-0.303085	-1.494366	-2.929861
C	-2.447389	2.060153	-0.242413	C	5.153577	-2.190016	-3.166484
C	-3.693685	1.450832	-0.464174	N	0.791028	-2.234437	-3.305186
C	-3.800189	0.065004	-0.371386	N	-1.490409	-2.023628	-3.291656
C	-2.643743	-0.68075	-0.080128	N	3.881743	-2.634910	-3.430998
C	-0.148614	2.210304	1.997306	N	6.136353	-2.996398	-3.619164
O	0.002901	3.301585	-0.095342	H	7.471388	-1.007509	-2.372174
C	2.616942	-2.065956	-0.123508	H	2.210604	3.545726	-2.325696
C	-2.609312	-2.100390	0.122548	H	2.907024	2.281830	-3.404146
N	1.364232	-2.627406	-0.051742	Ni	2.491957	-1.492733	-2.542028
N	3.604381	-2.943155	-0.357752	N	2.441726	-2.508747	-0.764087
N	-1.369120	-2.621124	0.406283	C	1.272042	-2.721382	-0.1222129
N	-3.612662	-2.986750	0.203907	C	1.191140	-3.458007	1.065886
H	4.792983	-0.398663	-0.164864	C	2.362968	-4.000494	1.612084
H	-4.745480	-0.479848	-0.501329	C	3.574275	-3.785233	0.939679
H	0.726810	2.781667	2.361062	C	3.571406	-3.036938	-0.243781
H	-0.187800	1.235540	2.520207	C	3.097585	1.831798	1.137195
Ni	0.002983	-1.368972	0.194422	H	3.998943	3.325775	-2.422712
C	0.142310	3.378184	-1.510817	H	3.221791	2.572331	1.950810
H	-1.072378	2.778129	2.220040	H	3.928244	1.092271	1.198185
H	2.333507	3.180862	0.307192	H	2.134421	1.293133	1.288567
H	4.632654	2.149209	0.044795	H	0.370425	-2.297443	-0.589962
H	-2.332361	3.151416	-0.244470	H	0.212466	-3.603536	1.545749
H	-4.577735	2.067325	-0.687058	H	-2.176547	0.199142	-1.914860
H	0.088893	4.453061	-1.769587	H	0.791322	2.926316	-0.227566
H	-0.672117	2.840462	-2.045354	H	-1.637857	2.295299	-0.551631
H	1.118359	2.974380	-1.860343	H	5.437799	2.374755	-0.497835
C	1.567942	-3.958801	-0.275219	H	7.596164	1.167861	-1.031809
C	2.953855	-4.134382	-0.453186	C	-1.141048	-3.165956	-3.939792
C	-1.601804	-3.932483	0.704289	C	0.262470	-3.310362	-3.949372
C	-2.988557	-4.139564	0.570128	H	0.886420	-4.105312	-4.376210
H	3.488063	-5.073608	-0.651366	H	-1.892195	-3.839409	-4.376093
H	0.753092	-4.686952	-0.325467	C	5.459405	-4.015169	-4.211465
H	-0.811580	-4.619865	1.022153	C	4.068573	-3.807105	-4.096451
H	-3.544237	-5.072266	0.737744	H	3.231914	-4.421843	-4.450745
				H	5.978981	-4.853073	-4.697322
				H	2.331676	-4.586923	2.542996
				H	4.522283	-4.195006	1.317345
				H	4.500020	-2.863442	-0.808802
K(py), S = 1							
C	1.525051	1.198916	-1.308167				
C	0.509224	2.012768	-0.766746				
C	-0.837571	1.661654	-0.964490				
C	-1.148069	0.521656	-1.700973				
C	-0.088098	-0.271271	-2.192555				
C	2.960330	1.779301	-1.272360				

8.1.2.13 Komplex L

L, S = 0

C	2.234452	1.301337	0.097308
C	3.375257	2.123516	0.026005
C	4.640358	1.549880	-0.156435
C	4.747257	0.162600	-0.247693
C	3.582043	-0.619514	-0.151685
C	0.900108	2.000823	0.414209
C	-0.407215	1.291509	0.017645
N	2.333331	-0.044141	0.011605
N	-0.506823	-0.056000	0.051417
C	-1.538631	2.100406	-0.199612
C	-2.792930	1.507034	-0.397458
C	-2.904100	0.118233	-0.336996
C	-1.749704	-0.648133	-0.094761
C	0.845561	2.196968	1.948762
O	0.913161	3.321492	-0.133487
C	3.540825	-2.052885	-0.203891
C	-1.714593	-2.074561	0.064682
N	2.285024	-2.597375	-0.049154
C	4.449212	-3.107863	-0.397995
N	-0.456922	-2.593093	0.281488
C	-2.638506	-3.129709	0.159968
H	5.716458	-0.336810	-0.381740
H	-3.868442	-0.392552	-0.463119
H	1.734199	2.764630	2.285259
H	0.830655	1.212975	2.455567
Ni	0.917768	-1.348718	0.136307
C	0.987056	3.419080	-1.553259
H	-0.068575	2.758861	2.220657
H	3.243386	3.208551	0.125897
H	5.535773	2.186275	-0.218386
H	-1.414446	3.190376	-0.182068
H	-3.680172	2.132016	-0.578748
H	0.925634	4.497819	-1.793007
H	0.147111	2.891916	-2.057625
H	1.943958	3.017812	-1.954710
N	2.317272	-3.907964	-0.138548
C	3.615310	-4.242135	-0.345995
N	-0.503186	-3.884391	0.516546
C	-1.812197	-4.234307	0.447532
H	-3.727254	-3.108902	0.051930
H	5.531126	-3.069592	-0.557699
C	4.015835	-5.679621	-0.509492
C	-2.236585	-5.654209	0.686507
F	3.690728	-6.432113	0.564779
F	5.362952	-5.769843	-0.678947
F	3.434267	-6.252428	-1.588882
F	-1.963252	-6.066573	1.947213
F	-1.633514	-6.520941	-0.155305
F	-3.579808	-5.773253	0.504965

L(py), S = 1

C	-17.034387	6.821353	2.496604
C	-18.036828	7.663746	3.020817
C	-19.383513	7.296438	2.886918
C	-19.706811	6.113703	2.224050
C	-18.664466	5.298982	1.733104
C	-15.597758	7.402619	2.473637
C	-14.354708	6.482483	2.372845
N	-17.345735	5.656919	1.893084
N	-14.398336	5.282727	1.759386
C	-13.130943	7.043258	2.794031
C	-11.936264	6.350477	2.550757
C	-11.978564	5.129590	1.879647
C	-13.230171	4.608274	1.488579
C	-15.539414	8.326621	1.231931
O	-15.434728	8.279882	3.596751
C	-18.886485	4.046222	1.045330
C	-13.389338	3.350905	0.791732
N	-17.777168	3.331316	0.665147
C	-20.033108	3.314947	0.675034
N	-14.671390	2.940708	0.519423
C	-12.498959	2.368437	0.312937
H	-16.352198	9.076278	1.284178
H	-15.659443	7.728465	0.308492
Ni	-16.068335	4.094715	1.338069
N	-16.130491	2.981162	3.030496
C	-16.311153	1.651082	2.860422
C	-16.370957	0.774262	3.950973
C	-16.239897	1.285639	5.250039
C	-16.052105	2.666246	5.415263
C	-16.003731	3.479182	4.276863
H	-15.943806	3.115582	6.413210
C	-15.453722	7.661632	4.874880
H	-14.564376	8.849489	1.198070
H	-15.319298	8.470336	5.618829
H	-14.626904	6.925477	5.000068
H	-16.420959	7.148646	5.080964
H	-20.750300	5.802373	2.078108
H	-13.133585	8.028330	3.277899
H	-15.858507	4.568221	4.357689
C	-19.485442	2.159123	0.088236
N	-18.126677	2.184232	0.102297
C	-13.368139	1.398039	-0.219345
N	-14.670974	1.756759	-0.074100
H	-21.090426	3.566563	0.804053
H	-11.404884	2.350150	0.337726
C	-20.224611	0.993561	-0.496574
C	-13.002933	0.095926	-0.865715
F	-19.893686	-0.176740	0.102901
F	-19.989153	0.837406	-1.820226
F	-21.566436	1.160842	-0.342454
F	-13.478264	-0.008788	-2.127439
F	-11.650222	-0.039430	-0.927824
F	-13.480098	-0.970762	-0.175555

8 ANHANG

H	-11.063406	4.566930	1.649435
H	-10.974012	6.777484	2.872171
H	-20.176620	7.946295	3.287235
H	-17.744561	8.608639	3.496390
H	-16.408652	1.299614	1.818686
H	-16.519201	-0.299887	3.768834
H	-16.283123	0.617503	6.123691

8.1.2.14 Komplex M

M, S = 0

C	-0.974104	1.415281	0.308790
C	-1.454174	0.106148	0.014054
C	0.389151	1.644722	0.422042
C	1.328831	0.585473	0.260619
N	0.898588	-0.655887	-0.004098
C	-0.453486	-0.902890	-0.133320
C	-2.812792	-0.278704	-0.144414
C	-3.113345	-1.612554	-0.438672
C	-2.120645	-2.608509	-0.584092
C	-0.759407	-2.270727	-0.432323
H	0.783183	2.648386	0.633875
H	-1.689362	2.242540	0.439494
H	-4.167982	-1.905648	-0.562812
H	-3.608453	0.472465	-0.034887
H	-2.388692	-3.649551	-0.814575
C	2.823364	0.943242	0.241736
C	3.135366	1.513636	-1.163185
H	2.477638	2.379589	-1.371280
H	4.191050	1.844218	-1.208077
H	2.965747	0.736453	-1.932638
O	3.075206	2.021865	1.146483
C	3.822965	-0.195602	0.497780
C	5.152533	0.153647	0.873674
C	6.140852	-0.812793	0.988291
N	3.512641	-1.475028	0.247773
C	4.484833	-2.450483	0.343443
C	5.837251	-2.178139	0.715068
C	6.741489	-3.272378	0.777276
C	4.008515	-3.765872	0.032197
C	4.940246	-4.822628	0.104553
C	6.279090	-4.556647	0.472440
H	5.366208	1.214405	1.065139
H	7.163314	-0.529397	1.283765
H	4.606550	-5.843943	-0.128467
H	6.984281	-5.401625	0.520254
H	7.789117	-3.098297	1.062660
O	0.255054	-3.095587	-0.543061
O	2.743159	-3.876771	-0.297137
Ni	1.869388	-2.231825	-0.181657
C	2.856011	1.734249	2.522678
H	1.802350	1.438961	2.727955
H	3.079448	2.665920	3.076756
H	3.525315	0.926396	2.895562

M(py), S = 1

C	12.020048	6.334468	-2.290369
C	11.464714	5.021228	-2.287214
C	13.393150	6.519442	-2.329974
C	14.270060	5.392108	-2.348911
N	13.765839	4.156157	-2.312599
C	12.413602	3.943870	-2.289651

C	10.078261	4.716910	-2.287371
C	9.680335	3.376395	-2.300505
C	10.603380	2.310122	-2.305143
C	12.000999	2.547203	-2.293873
H	13.831247	7.526651	-2.360172
H	11.344480	7.204986	-2.275628
H	8.604248	3.138588	-2.306851
H	9.339586	5.531996	-2.282721
H	10.258463	1.265608	-2.319580
C	15.772703	5.662532	-2.598954
C	15.923780	5.916583	-4.118629
H	15.251411	6.738103	-4.433781
H	16.969077	6.197187	-4.352820
H	15.661913	5.000305	-4.681178
O	16.136272	6.908906	-1.982749
C	16.823736	4.588944	-2.229977
C	18.182263	5.013665	-2.110437
C	19.194605	4.078885	-1.960668
N	16.526066	3.288042	-2.181364
C	17.507284	2.342449	-2.050037
C	18.897218	2.684666	-1.942197
C	19.856258	1.644020	-1.833826
C	17.047874	0.960346	-2.054724
C	18.055210	-0.031990	-1.953961
C	19.417611	0.316272	-1.846023
H	18.401574	6.089472	-2.153696
H	20.242446	4.407571	-1.869028
H	17.741821	-1.086459	-1.965570
H	20.161402	-0.493201	-1.768252
H	20.924496	1.891941	-1.747789
O	12.907088	1.615934	-2.297004
O	15.776429	0.712737	-2.158984
Ni	14.721772	2.404222	-2.020588
C	14.278173	1.825744	2.730203
C	14.017407	0.799581	1.810284
C	14.177593	1.052517	0.442599
C	14.693243	3.075325	2.245594
C	14.829987	3.249630	0.863318
N	14.576679	2.260138	-0.015992
H	14.910537	3.911139	2.926533
H	15.153204	4.211832	0.435506
H	13.690427	-0.196398	2.142599
H	14.159998	1.654666	3.811085
H	13.990086	0.291037	-0.328900
C	16.078104	6.930789	-0.566722
H	16.372886	7.950505	-0.251657
H	16.782234	6.201114	-0.103345
H	15.051360	6.726306	-0.183705

8.1.2.15 Komplex N

N, S = 0

C	1.317394	1.285676	0.178838
C	2.460400	2.106062	0.134290
C	3.728066	1.532240	-0.030988
C	3.834979	0.145912	-0.133905
C	2.667400	-0.635844	-0.065147
C	-0.022006	1.984814	0.473818
C	-1.321339	1.275829	0.051968
N	1.416907	-0.059439	0.083423
N	-1.421757	-0.071874	0.086995
C	-2.449044	2.082665	-0.188296
C	-3.699505	1.487617	-0.406645
C	-3.811866	0.099186	-0.341687
C	-2.661887	-0.666186	-0.075334
C	-0.105168	2.176613	2.007578
O	0.000998	3.306900	-0.069808
C	2.620212	-2.066426	-0.134208
C	-2.624709	-2.089110	0.099675
N	1.364196	-2.612124	-0.006404
C	3.470995	-3.159037	-0.337947
N	-1.372309	-2.606670	0.336103
C	-3.495881	-3.176471	0.235825
H	4.805532	-0.354047	-0.256248
H	-4.773819	-0.412652	-0.481671
H	0.776929	2.743635	2.361863
H	-0.129251	1.191363	2.511563
Ni	0.000564	-1.359840	0.185931
C	0.103903	3.408707	-1.487486
H	-1.024424	2.737598	2.263673
H	2.328314	3.190568	0.240104
H	4.625067	2.168178	-0.071185
H	-2.326130	3.172823	-0.171735
H	-4.583400	2.111732	-0.606484
H	0.045147	4.488019	-1.725300
H	-0.724269	2.881252	-2.010708
H	1.069738	3.010584	-1.870201
N	1.429026	-3.930922	-0.131822
N	2.703541	-4.276699	-0.330490
N	-1.458784	-3.901660	0.605115
N	-2.744192	-4.260651	0.549479
H	-4.586623	-3.235672	0.140699
H	4.555938	-3.201977	-0.490925

N(py), S = 1

C	-1.298100	4.211180	1.398859
C	-2.299346	5.051645	1.927580
C	-3.646068	4.678437	1.806942
C	-3.970844	3.492321	1.151434
C	-2.929753	2.679775	0.652943
C	0.136673	4.796166	1.363222
C	1.381058	3.877964	1.261269
N	-1.610256	3.043493	0.801334
N	1.336280	2.672254	0.658859
C	2.605861	4.443768	1.671598
C	3.800695	3.749615	1.430976
C	3.757401	2.521878	0.773255
C	2.504769	1.995160	0.391211
C	0.185067	5.712720	0.115725
O	0.304625	5.680597	2.480039
C	-3.148859	1.428501	-0.031225
C	2.341957	0.734249	-0.290950
N	-2.048350	0.713113	-0.425110
C	-4.253373	0.650156	-0.418961
N	1.066736	0.317836	-0.570622
C	3.177996	-0.289543	-0.769719
H	4.671968	1.957125	0.545106
H	-0.629288	6.460640	0.168598
H	0.060813	5.108750	-0.803360
Ni	-0.333790	1.481205	0.238013
N	-0.395291	0.369792	1.932979
C	-0.577763	-0.960339	1.765236
C	-0.637257	-1.834446	2.858043
C	-0.503839	-1.320487	4.155742
C	-0.313972	0.060206	4.318078
C	-0.266174	0.870552	3.177828
H	-0.203594	0.511495	5.314908
C	0.296254	5.070171	3.762082
H	1.158624	6.237689	0.072804
H	0.437286	5.883496	4.499766
H	1.123788	4.334450	3.884844
H	-0.669334	4.558837	3.979589
H	-0.675968	-1.313766	0.724316
H	-0.787054	-2.908732	2.678210
H	-0.546735	-1.986741	5.030879
H	-5.014319	3.175922	1.015415
H	-2.006904	5.999708	2.396703
H	-4.437934	5.326988	2.211902
H	2.604150	5.433313	2.146266
H	4.763562	4.181279	1.744321
H	-0.119470	1.959618	3.255891
N	-3.780506	-0.475135	-1.002434
N	-2.441227	-0.423863	-0.986992
N	2.388530	-1.256941	-1.290478
N	1.111179	-0.875500	-1.150774
H	-5.329291	0.837172	-0.313477
H	4.271717	-0.375864	-0.768043

8.1.2.16 Komplex O

O, S = 0

C	2.235910	1.254699	0.012156
C	3.374568	2.062711	-0.180027
C	4.625853	1.474590	-0.405710
C	4.729636	0.082051	-0.410088
C	3.568036	-0.672377	-0.196821
C	0.931003	1.967230	0.410875
C	-0.403533	1.261158	0.111222
N	2.331118	-0.093134	-0.005079
N	-0.505340	-0.085958	0.088593
C	-1.549794	2.075120	0.011725
C	-2.816664	1.493929	-0.128834
C	-2.926015	0.101916	-0.142273
C	-1.755250	-0.658709	-0.020916
C	0.989997	2.179041	1.943697
O	0.912628	3.280673	-0.150422
C	3.521989	-2.110527	-0.126832
C	-1.710636	-2.097713	0.026388
N	2.286487	-2.646978	0.105331
N	4.470951	-3.048269	-0.204672
N	-0.465000	-2.641730	0.169898
N	-2.666297	-3.031270	-0.008601
H	5.678145	-0.451475	-0.561468
H	-3.884991	-0.426777	-0.232263
H	1.905025	2.743050	2.207911
H	1.004462	1.201305	2.462508
Ni	0.913566	-1.399268	0.153189
C	0.855993	3.363384	-1.572570
H	0.103137	2.752034	2.275758
H	3.253480	3.152384	-0.128265
H	5.514475	2.104244	-0.562208
H	-1.419822	3.163817	0.063614
H	-3.711638	2.128291	-0.213817
H	0.855714	4.441993	-1.819684
H	-0.067718	2.901416	-1.986189
H	1.734946	2.885308	-2.058919
N	2.407994	-3.966131	0.183576
C	3.729945	-4.167176	-0.005520
N	-0.586440	-3.961881	0.229824
C	-1.918593	-4.155700	0.122582
C	4.347628	-5.543374	0.005624
C	-2.537258	-5.531513	0.127869
F	5.307954	-5.634124	0.958031
F	4.940319	-5.818563	-1.181993
F	3.430751	-6.495264	0.245176
F	-1.623618	-6.483818	0.378537
F	-3.115138	-5.808781	-1.067345
F	-3.509036	-5.619884	1.067623

O(py), S = 1

C	-17.038664	6.784959	2.465848
C	-18.047910	7.617393	2.995798
C	-19.392911	7.238023	2.880594
C	-19.714198	6.048212	2.225486
C	-18.662927	5.254955	1.732814
C	-15.607398	7.376689	2.427455
C	-14.363747	6.460045	2.311919
N	-17.347553	5.615397	1.871083
N	-14.412465	5.251965	1.715306
C	-13.131168	7.024238	2.705702
C	-11.937896	6.331715	2.455766
C	-11.986591	5.099793	1.801697
C	-13.245471	4.585501	1.444272
C	-15.568211	8.302027	1.185751
O	-15.435828	8.253080	3.548596
C	-18.882184	3.994738	1.048189
C	-13.411449	3.312310	0.768619
N	-17.796664	3.280374	0.638802
N	-20.041738	3.376926	0.767791
N	-14.674222	2.886525	0.486232
N	-12.472114	2.434079	0.379820
H	-11.091443	4.513254	1.552300
H	-16.383678	9.047922	1.248479
H	-15.695791	7.705568	0.262213
Ni	-16.078190	4.043575	1.296743
N	-16.132971	2.944452	2.999551
C	-16.314375	1.612847	2.843607
C	-16.368622	0.746162	3.942164
C	-16.230923	1.270352	5.235375
C	-16.042359	2.652329	5.386409
C	-15.999793	3.454716	4.240414
H	-15.928820	3.110980	6.379424
C	-15.434221	7.633972	4.826829
H	-14.596594	8.830399	1.141533
H	-15.291006	8.442627	5.568952
H	-14.603590	6.900096	4.939496
H	-16.396963	7.118397	5.047167
H	-16.416341	1.250244	1.806773
H	-16.517469	-0.329716	3.771427
H	-16.269520	0.610663	6.115523
H	-20.746185	5.700849	2.077667
H	-17.759514	8.566474	3.466110
H	-20.185542	7.883488	3.288878
H	-13.128459	8.014319	3.180006
H	-10.973241	6.766788	2.758598
H	-15.854199	4.544294	4.310388
C	-19.584597	2.246825	0.180900
N	-18.238153	2.145382	0.089324
C	-13.248227	1.455720	-0.140866
N	-14.581139	1.682536	-0.085533
C	-20.511565	1.196391	-0.373346
C	-12.667824	0.184015	-0.702773
F	-19.849372	0.064866	-0.681526

8 ANHANG

F	-21.134115	1.629430	-1.498607
F	-21.482534	0.883325	0.519092
F	-11.720831	0.443392	-1.635486
F	-12.070342	-0.551995	0.271600
F	-13.614974	-0.584299	-1.271574

8.1.2.17 Komplex **1a****1a, S = 0**

C	1.314427	1.302314	0.111937
C	2.483185	2.078083	-0.013632
C	3.726614	1.461588	-0.205199
C	3.785074	0.061509	-0.244992
C	2.599953	-0.656766	-0.106683
C	-0.000285	2.017333	0.472369
C	-1.314841	1.301839	0.112491
N	1.388234	-0.048913	0.056220
N	-1.388138	-0.049375	0.055930
C	-2.483960	2.077246	-0.011980
C	-3.727245	1.460413	-0.203384
C	-3.785153	0.060337	-0.244187
C	-2.599697	-0.657574	-0.106862
C	0.000057	2.212920	2.007380
O	-0.000530	3.336021	-0.077030
C	2.534152	-2.171653	-0.094056
C	-2.533323	-2.172440	-0.095282
O	1.306036	-2.607385	0.044915
O	3.544784	-2.856307	-0.194055
O	-1.305033	-2.607803	0.043303
O	-3.543692	-2.857415	-0.195755
H	4.714251	-0.513456	-0.372867
H	-4.714155	-0.514907	-0.372086
H	0.901556	2.778372	2.312584
H	0.000488	1.229070	2.514906
Ni	0.000252	-1.287531	0.097237
C	-0.001346	3.427716	-1.498897
H	-0.901604	2.777839	2.313089
H	2.389807	3.170655	0.055478
H	4.637096	2.070825	-0.308936
H	-2.390960	3.169812	0.057896
H	-4.638019	2.069359	-0.306255
H	0.004106	4.507664	-1.740137
H	-0.905803	2.964537	-1.952432
H	0.897325	2.955027	-1.954091

1a, S = 1

C	1.335334	1.291516	0.115697
C	2.482727	2.097500	-0.033541
C	3.736166	1.498137	-0.220638
C	3.830691	0.101083	-0.245160
C	2.658359	-0.643084	-0.088356
C	-0.000283	1.987368	0.472653
C	-1.335808	1.291114	0.116158
N	1.447663	-0.053458	0.086482
N	-1.447707	-0.053881	0.086576
C	-2.483520	2.096776	-0.032401
C	-3.736830	1.497078	-0.219265
C	-3.830899	0.100002	-0.244221
C	-2.658273	-0.643833	-0.088023
C	-0.000022	2.174827	2.008589
O	-0.000526	3.311039	-0.069786
C	2.670415	-2.177286	-0.077671
C	-2.669855	-2.178042	-0.077574
O	1.478090	-2.698764	-0.034243
O	3.747111	-2.765353	-0.113717
O	-1.477374	-2.699180	-0.034352
O	-3.746355	-2.766443	-0.114082
H	4.774257	-0.449688	-0.369815
H	-4.774325	-0.451040	-0.368735
H	0.901323	2.738488	2.317685
H	0.000264	1.188486	2.511121
Ni	0.000182	-1.469005	0.102447
C	-0.000876	3.411577	-1.490714
H	-0.901457	2.738145	2.318042
H	2.374317	3.189314	0.017150
H	4.633724	2.125448	-0.334996
H	-2.375437	3.188611	0.018602
H	-4.634632	2.124133	-0.333109
H	0.000487	4.493035	-1.725688
H	-0.903069	2.948374	-1.948782
H	0.899755	2.945959	-1.949400

1a(py), Koordination von der MeO-Seite, $S = 1$

C	-1.286171	4.244835	1.366083
C	-2.325388	5.034867	1.901094
C	-3.655298	4.607579	1.781918
C	-3.930791	3.408806	1.111184
C	-2.856877	2.664897	0.612117
C	0.140906	4.848217	1.341517
C	1.373400	3.915611	1.232498
N	-1.572028	3.076534	0.754593
N	1.304086	2.716988	0.616471
C	2.621667	4.423580	1.649998
C	3.788330	3.683399	1.412576
C	3.695315	2.456952	0.741749
C	2.428855	2.003328	0.359575
C	0.192949	5.779557	0.107028
O	0.305436	5.716895	2.470030
C	-3.074160	1.349703	-0.156607
C	2.241864	0.681242	-0.405647
O	-1.975751	0.768801	-0.527487
O	-4.231502	0.979092	-0.358169
O	1.004733	0.394627	-0.667456
O	3.247755	0.036751	-0.706004
H	4.559675	1.825561	0.489743
H	-0.621006	6.527702	0.167209
H	0.071239	5.187606	-0.820266
Ni	-0.320896	1.591059	0.200679
N	-0.382912	0.448690	1.862641
C	-0.578871	-0.868138	1.626577
C	-0.646905	-1.799067	2.670291
C	-0.507602	-1.354985	3.993153
C	-0.303225	0.013311	4.227968
C	-0.247539	0.881614	3.131686
H	-0.187821	0.409505	5.247363
C	0.293303	5.091774	3.745055
H	1.166471	6.305793	0.073528
H	0.429097	5.897099	4.492290
H	1.121537	4.356230	3.864432
H	-0.670954	4.574402	3.954084
H	-0.681799	-1.152696	0.568643
H	-0.808167	-2.861365	2.437074
H	-0.557278	-2.065831	4.831990
H	-4.943683	3.013418	0.947039
H	-2.072555	5.987608	2.386383
H	-4.469421	5.220237	2.199419
H	2.658775	5.406638	2.139285
H	4.764291	4.075208	1.738841
H	-0.088653	1.963738	3.266751

1a(py), Koordination von der MeO-Seite, $S = 0$

C	-1.241314	4.327024	1.305059
C	-2.297695	5.082899	1.849460
C	-3.614873	4.609013	1.786571
C	-3.858918	3.385078	1.147790
C	-2.778985	2.684236	0.616168
C	0.160428	4.962318	1.257988
C	1.370045	4.016117	1.145233
N	-1.494357	3.138794	0.706765
N	1.264687	2.810089	0.538595
C	2.631531	4.496118	1.547665
C	3.783976	3.728645	1.333090
C	3.656532	2.490726	0.687323
C	2.386607	2.069194	0.300564
C	0.192571	5.878608	0.012204
O	0.333773	5.836421	2.376599
C	-2.920771	1.374849	-0.135184
C	2.127210	0.772599	-0.441381
O	-1.765009	0.917549	-0.546164
O	-4.018220	0.858198	-0.316705
O	0.855284	0.603247	-0.704180
O	3.042853	0.014755	-0.743358
H	4.502235	1.826046	0.456524
H	-0.625563	6.622030	0.072735
H	0.063777	5.270298	-0.903835
Ni	-0.279080	1.892667	0.050178
N	-0.338556	0.377555	2.178212
C	-0.461273	-0.901988	1.777775
C	-0.616993	-1.965889	2.680923
C	-0.648917	-1.686944	4.054938
C	-0.523327	-0.353759	4.474828
C	-0.370454	0.638919	3.494792
H	-0.543395	-0.085187	5.541957
C	0.337890	5.220926	3.659687
H	1.162559	6.409803	-0.038415
H	0.501906	6.032441	4.394159
H	1.154361	4.471792	3.767282
H	-0.629071	4.720081	3.891740
H	-0.432359	-1.066036	0.687342
H	-0.712892	-2.995488	2.305257
H	-0.771006	-2.497435	4.790306
H	-4.857872	2.939407	1.030315
H	-2.058465	6.052112	2.308717
H	-4.437517	5.198009	2.219342
H	2.682867	5.487653	2.018444
H	4.767489	4.102900	1.654913
H	-0.269270	1.700986	3.786700

1a(py), Koordination von der Me-Seite, $S = 1$

C	-1.853114	1.340487	0.047259
C	-2.638032	2.479207	-0.228777
C	-2.016002	3.709572	-0.483746
C	-0.618550	3.785024	-0.457450
C	0.102944	2.626979	-0.147771
C	-2.578303	0.018062	0.399464
C	-1.866440	-1.317528	0.070967
N	-0.508715	1.443560	0.109345
N	-0.523029	-1.432948	0.133398
C	-2.663634	-2.452670	-0.183231
C	-2.054909	-3.693524	-0.418482
C	-0.658352	-3.782248	-0.394473
C	0.075345	-2.626816	-0.104471
C	-2.850625	0.032133	1.920096
O	-3.875993	0.020078	-0.209288
C	1.638808	2.636789	-0.070676
C	1.610396	-2.652334	-0.030551
O	2.155240	1.495095	0.256102
O	2.226197	3.693274	-0.311187
O	2.139376	-1.515002	0.294877
O	2.187693	-3.715147	-0.266847
H	-0.095050	-4.708422	-0.579174
H	-3.422890	0.940984	2.189864
H	-1.893656	0.026072	2.475224
Ni	0.875664	0.002074	0.532162
C	-3.920574	0.006160	-1.633415
H	-3.440032	-0.861766	2.202481
H	-4.992788	0.021550	-1.908128
H	-3.455056	-0.906929	-2.065877
H	-3.424390	0.893646	-2.084669
H	-0.045378	4.702492	-0.654989
H	-3.732087	2.383177	-0.229404
H	-2.626093	4.600282	-0.700314
H	-3.756639	-2.345308	-0.183250
H	-2.674450	-4.581534	-0.618592
N	0.989075	0.045606	2.544068
C	1.002917	1.226083	3.200928
C	1.253303	1.315351	4.574657
C	1.505264	0.139695	5.296959
C	1.498998	-1.083088	4.610236
C	1.240580	-1.088264	3.234688
H	0.817325	2.125654	2.595983
H	1.711501	0.176980	6.377369
H	1.257941	2.300820	5.062411
H	1.255552	-2.019673	2.650851
H	1.702004	-2.032456	5.126553

1a(py), Koordination von der Me-Seite, $S = 0$

C	-1.937449	1.324901	-0.082935
C	-2.696613	2.479472	-0.352959
C	-2.066095	3.718780	-0.529727
C	-0.671316	3.785243	-0.411468
C	0.029972	2.614840	-0.128957
C	-2.677370	0.014770	0.242538
C	-1.925429	-1.297205	-0.046395
N	-0.589528	1.407182	0.024443
N	-0.576741	-1.364446	0.061860
C	-2.674314	-2.465623	-0.283811
C	-2.032800	-3.703612	-0.427175
C	-0.637360	-3.754177	-0.308813
C	0.053516	-2.570208	-0.059166
C	-2.985921	0.034810	1.757208
O	-3.948224	-0.000429	-0.411333
C	1.532432	2.569414	0.065306
C	1.555735	-2.505795	0.131588
O	1.953811	1.362157	0.341762
O	2.218380	3.584086	-0.015913
O	1.966314	-1.287654	0.374340
O	2.250856	-3.515986	0.076693
H	-0.043762	-4.676730	-0.392082
H	-3.576958	0.937742	2.005278
H	-2.036413	0.047229	2.327640
Ni	0.626213	0.031059	0.359923
C	-3.933618	-0.020405	-1.836153
H	-3.568817	-0.865933	2.031107
H	-4.993180	-0.029738	-2.155843
H	-3.429272	-0.924582	-2.243447
H	-3.437513	0.876508	-2.268831
H	-0.086051	4.710586	-0.519185
H	-3.789788	2.382023	-0.402065
H	-2.662004	4.618499	-0.744980
H	-3.768333	-2.379388	-0.334712
H	-2.620723	-4.614223	-0.617057
N	0.676222	0.060966	2.849427
C	1.023966	1.220662	3.435209
C	1.713140	1.287881	4.654561
C	2.063257	0.089215	5.293230
C	1.707698	-1.123898	4.685583
C	1.018833	-1.084797	3.464839
H	0.745762	2.145267	2.901013
H	2.612175	0.100270	6.247474
H	1.976089	2.264978	5.086208
H	0.736321	-2.021709	2.954765
H	1.966243	-2.090769	5.142193

$1a(py)_2, S = 1$			H	-2.444951	3.718826	-4.393744
C	-1.284220	4.248219	H	1.757431	2.212435	-2.271544
C	-2.304854	5.015146	H	1.839731	2.981832	-4.659895
C	-3.625683	4.546105				
C	-3.908706	3.323912				
C	-2.856839	2.619211				
C	0.138880	4.862685				
C	1.373001	3.924993				
N	-1.580999	3.081115				
N	1.317619	2.718048				
C	2.604603	4.427506				
C	3.767718	3.656522				
C	3.684193	2.398916				
C	2.437578	1.963639				
C	0.184414	5.767440				
O	0.305117	5.761293				
C	-3.116605	1.292531				
C	2.294233	0.607840				
O	-2.068965	0.783056				
O	-4.274511	0.862883				
O	1.106239	0.368036				
O	3.305479	-0.093497				
H	4.540702	1.725204				
H	-0.632441	6.513579				
H	0.063886	5.155603				
Ni	-0.314072	1.705540				
N	-0.400619	0.496039				
C	-0.609107	-0.818304				
C	-0.671595	-1.748774				
C	-0.512178	-1.302472				
C	-0.295234	0.064763				
C	-0.247459	0.925702				
H	-0.164173	0.464473				
C	0.305573	5.179057				
H	1.155422	6.298003				
H	0.441843	6.012288				
H	1.137957	4.452980				
H	-0.652572	4.663210				
H	-0.731126	-1.110099				
H	-0.843973	-2.810673				
H	-0.556195	-2.010449				
H	-4.912576	2.879043				
H	-2.045428	5.979031				
H	-4.424715	5.139814				
H	2.631296	5.426607				
H	4.730313	4.044096				
H	-0.078786	2.007510				
N	-0.283427	2.564454				
C	-1.428023	2.966982				
C	-1.482694	3.405407				
C	-0.302163	3.422598				
C	0.887125	2.998003				
C	0.850321	2.575364				
H	-2.336767	2.921451				
H	-0.310359	3.755327				

8.1.2.18 Komplex **1b****1b**, $S = 0$

C	1.338827	1.280341	0.090173	C	0.501856	4.673407	1.350393
C	2.515539	2.038683	-0.064549	C	1.606324	3.617993	1.090176
C	3.751222	1.400781	-0.237171	N	-1.449506	3.134400	0.883261
C	3.793733	-0.000457	-0.226993	N	1.341164	2.477285	0.420253
C	2.600993	-0.699986	-0.061226	C	2.937656	3.955259	1.413584
C	0.031021	2.015455	0.434908	C	3.982725	3.104395	1.025857
C	-1.290063	1.311965	0.075142	C	3.686294	1.942950	0.300912
N	1.396853	-0.072629	0.081451	C	2.346129	1.659579	0.018936
N	-1.379925	-0.039333	0.066033	C	0.524353	5.628688	0.133165
C	-2.446748	2.097822	-0.092696	O	0.878856	5.485089	2.467385
C	-3.695109	1.489189	-0.279176	C	-3.220522	1.635409	0.058154
C	-3.770851	0.089399	-0.269381	C	1.936151	0.418047	-0.792110
C	-2.596911	-0.638081	-0.090123	O	-2.237964	0.966856	-0.460588
C	0.024685	2.226695	1.968039	O	-4.426482	1.402417	-0.034521
O	0.050248	3.326260	-0.127778	O	0.654864	0.287056	-0.943092
C	2.516920	-2.212496	0.007709	O	2.827647	-0.313609	-1.224800
C	-2.549568	-2.152187	-0.020181	H	4.444209	1.236046	-0.066619
O	1.283589	-2.627874	0.162765	H	-0.192262	6.457535	0.292722
O	3.519072	-2.912603	-0.066437	H	0.239729	5.077580	-0.783462
O	-1.328285	-2.596785	0.148471	Ni	-0.435178	1.562252	0.120911
O	-3.567206	-2.828279	-0.105382	N	-0.457167	0.335697	1.723745
H	4.716295	-0.589828	-0.335629	C	-0.796738	-0.942206	1.441210
H	-4.705804	-0.478068	-0.388226	C	-0.863853	-1.921964	2.439251
H	0.932141	2.782367	2.273659	C	-0.571366	-1.569528	3.764606
H	0.009665	1.247118	2.483427	C	-0.220200	-0.240805	4.048073
Ni	-0.006733	-1.291793	0.162887	C	-0.175710	0.680812	2.995644
C	0.058880	3.417243	-1.551177	H	0.017445	0.083872	5.071571
H	-0.872393	2.804512	2.263079	C	0.939261	4.843968	3.734586
H	2.437536	3.134343	-0.032888	H	1.541313	6.046316	0.001632
H	4.668061	1.995659	-0.365014	H	-1.013350	-1.155504	0.383733
H	-2.343623	3.191358	-0.060205	H	-1.143995	-2.950217	2.168882
H	-4.596135	2.105541	-0.417293	H	-0.616421	-2.320383	4.568089
C	0.065517	4.868984	-1.977186	H	-4.767324	3.412592	1.451849
H	-0.832001	2.902086	-1.982632	H	-1.450842	5.977091	2.705970
H	0.951616	2.896700	-1.972270	H	-3.919657	5.473171	2.754529
C	0.075283	5.177964	-3.353488	H	3.137304	4.893844	1.948900
C	0.081143	6.511487	-3.784133	H	5.022990	3.361621	1.278890
C	0.077467	7.556837	-2.844583	H	0.094003	1.735244	3.169198
C	0.067956	7.255924	-1.474897	C	1.384146	5.829314	4.793957
C	0.061984	5.919439	-1.041023	H	1.648503	3.981349	3.706096
H	0.054636	5.681208	0.031792	H	-0.058006	4.422738	4.010684
H	0.065161	8.068516	-0.732008	C	1.531204	5.389133	6.125643
H	0.082084	8.604241	-3.182755	C	1.940593	6.277490	7.129392
H	0.088666	6.737250	-4.861525	C	2.209364	7.621021	6.815770
H	0.078253	4.364083	-4.097148	C	2.064791	8.064831	5.493364
				C	1.654092	7.175386	4.486095
				H	1.323021	4.336662	6.380064
				H	2.531337	8.318994	7.603572
				H	2.051389	5.919273	8.164431
				H	1.539430	7.518552	3.448444
				H	2.273291	9.115526	5.238694

1b(py), Koordination von der BnO-Seite, $S = 1$

C	-0.972152	4.225381	1.517792
C	-1.853852	5.085605	2.205611
C	-3.228080	4.806450	2.216435
C	-3.704939	3.688021	1.520650
C	-2.779617	2.868953	0.865634

1b(py), Koordination von der Me-Seite, $S = 1$

C	-1.863465	-0.063891	1.678067
C	-2.734964	0.247651	2.741951
C	-2.211129	0.509788	4.016263
C	-0.825787	0.453528	4.208099
C	-0.018093	0.103204	3.120533
C	-2.479212	-0.414254	0.301612
C	-1.647076	-0.107732	-0.969840
N	-0.534984	-0.159846	1.894347
N	-0.304179	-0.246966	-0.971459
C	-2.329460	0.202420	-2.164533
C	-1.603797	0.404480	-3.347396
C	-0.209202	0.291125	-3.320198
C	0.406289	-0.041920	-2.108715
C	-2.782045	-1.928832	0.300824
O	-3.757153	0.221109	0.184422
C	1.508127	-0.017781	3.262074
C	1.931887	-0.198201	-2.004056
O	2.107156	-0.397312	2.178149
O	2.012931	0.237896	4.356903
O	2.347602	-0.517421	-0.819020
O	2.606581	-0.021238	-3.020068
H	0.439855	0.441062	-4.195075
H	-3.441986	-2.179662	1.153922
H	-1.839100	-2.500210	0.391067
Ni	0.951096	-0.668497	0.585707
C	-3.781167	1.646777	0.163241
H	-3.287925	-2.209626	-0.643391
H	-0.326702	0.655538	5.166955
H	-3.817356	0.268038	2.555812
H	-2.887860	0.755342	4.849384
H	-3.425233	0.276292	-2.154383
H	-2.133323	0.649347	-4.281168
N	0.999670	-2.681297	0.665083
C	0.979789	-3.317976	1.856705
C	1.191063	-4.696440	1.971712
C	1.438409	-5.445322	0.811918
C	1.466371	-4.779900	-0.422318
C	1.245749	-3.398283	-0.453569
H	0.803248	-2.692263	2.743593
H	1.614582	-6.530121	0.870062
H	1.169580	-5.167239	2.965166
H	1.284892	-2.833424	-1.395962
H	1.666821	-5.317760	-1.360177
C	-5.135036	2.138027	-0.301387
H	-2.986743	2.047881	-0.508461
H	-3.562741	2.058740	1.176849
C	-5.347272	3.525285	-0.443945
C	-6.590297	4.016875	-0.864622
C	-7.437459	1.747824	-1.007520
C	-7.641628	3.128139	-1.148522
H	-4.527662	4.228989	-0.223670
C	-6.191446	1.253198	-0.585792
H	-8.255765	1.044442	-1.226628
H	-6.027123	0.172563	-0.471118

H	-8.617984	3.514010	-1.479228
H	-6.740077	5.102115	-0.973022

1b(py)₂, $S = 1$

C	-0.120307	4.217480	2.683957
C	0.500964	4.959670	3.711277
C	0.480633	4.476444	5.027144
C	-0.169825	3.266921	5.298383
C	-0.782771	2.586452	4.239660
C	-0.181306	4.845307	1.266370
C	-0.246197	3.918936	0.023149
N	-0.754379	3.061196	2.968830
N	-0.860581	2.718575	0.065995
C	0.242874	4.424356	-1.200509
C	0.114513	3.660929	-2.369234
C	-0.508803	2.409590	-2.298894
C	-0.990969	1.972152	-1.059547
C	-1.434879	5.747227	1.226006
O	0.924966	5.746917	1.112082
C	-1.552115	1.272766	4.484995
C	-1.728332	0.624113	-0.931121
O	-2.112926	0.781139	3.429837
O	-1.584245	0.835158	5.639484
O	-2.191277	0.383274	0.250811
O	-1.832541	-0.070494	-1.947200
H	-0.655059	1.742514	-3.160809
H	-1.392265	6.484039	2.051685
H	-2.345575	5.129555	1.337202
Ni	-1.580876	1.705772	1.684960
N	0.180213	0.472524	1.782381
C	-0.061047	-0.839163	1.986747
C	0.971787	-1.784374	2.047966
C	2.297769	-1.356156	1.891706
C	2.543736	0.008408	1.679184
C	1.451577	0.884729	1.632216
H	3.565833	0.394114	1.550756
C	2.228576	5.178972	1.105078
H	-1.478568	6.286845	0.259928
H	-1.118536	-1.116385	2.107199
H	0.729168	-2.843480	2.216878
H	3.129566	-2.075976	1.934709
H	-0.240465	2.813929	6.297937
H	0.982713	5.915797	3.465707
H	0.967190	5.050231	5.831250
H	0.709563	5.418639	-1.220140
H	0.497431	4.050010	-3.325541
H	1.599720	1.965100	1.466441
N	-3.532134	2.585343	1.639524
C	-4.127851	2.985536	2.781514
C	-5.454698	3.432313	2.827562
C	-6.201373	3.460867	1.640905
C	-5.584976	3.039070	0.454290
C	-4.252648	2.607528	0.499759
H	-3.518586	2.930506	3.694967

H	-7.248601	3.800166	1.642311
H	-5.891240	3.743129	3.787944
H	-3.743996	2.246372	-0.405217
H	-6.126456	3.031789	-0.502909
C	3.269782	6.268928	0.971413
H	2.339992	4.453275	0.263957
H	2.414006	4.601047	2.042240
C	4.634163	5.913158	0.936039
C	5.625483	6.896266	0.815472
C	5.267224	8.252589	0.727987
C	3.912324	8.612941	0.761392
C	2.917176	7.628053	0.882023
H	1.854071	7.905806	0.906990
H	3.622238	9.672907	0.692607
H	6.045349	9.025364	0.633773
H	6.686153	6.602436	0.789606
H	4.924069	4.851527	1.004220

8.1.2.19 Komplex 1c

1c, S = 0

C	1.338534	1.276458	0.090163
C	2.514944	2.035095	-0.065540
C	3.750507	1.397455	-0.239596
C	3.793291	-0.003811	-0.230111
C	2.600856	-0.703621	-0.063526
C	0.031089	2.011647	0.436212
C	-1.290121	1.307895	0.077347
N	1.396783	-0.076465	0.080744
N	-1.380034	-0.043363	0.067851
C	-2.446874	2.093867	-0.089595
C	-3.695340	1.485300	-0.275241
C	-3.771155	0.085480	-0.265776
C	-2.597124	-0.642095	-0.087681
C	0.026011	2.221557	1.969617
O	0.049776	3.322252	-0.125534
C	2.517027	-2.216144	0.004542
C	-2.549697	-2.156194	-0.018473
O	1.283902	-2.631804	0.160375
O	3.519144	-2.916198	-0.071535
O	-1.328260	-2.600892	0.148704
O	-3.567339	-2.832379	-0.103721
H	4.715817	-0.592992	-0.340029
H	-4.706193	-0.481936	-0.384158
H	0.933647	2.777214	2.274720
H	0.011431	1.241681	2.484472
Ni	-0.006651	-1.295779	0.162716
C	0.057369	3.413048	-1.549876
H	-0.870769	2.799327	2.265649
H	2.436294	3.130717	-0.033868
H	4.667112	1.992529	-0.368255
H	-2.343181	3.187368	-0.057452
H	-4.596440	2.101702	-0.412700
C	0.064417	4.864192	-1.974627
H	-0.834007	2.897107	-1.979487
H	0.949441	2.890937	-1.970507
C	0.076226	5.185094	-3.344453
C	0.082564	6.520403	-3.772495
C	0.077513	7.590760	-2.852434
C	0.065706	7.252688	-1.481595
C	0.059290	5.920239	-1.045234
H	0.050476	5.690872	0.029677
H	0.061559	8.050087	-0.722200
H	0.091759	6.720414	-4.852707
H	0.080629	4.379227	-4.097028
C	0.084262	9.070167	-3.287153
C	0.101077	9.225464	-4.819117
H	1.003513	8.767536	-5.272652
H	0.105248	10.301088	-5.088191
H	-0.792554	8.769918	-5.292083
C	-1.184239	9.768763	-2.741234
H	-2.103553	9.294890	-3.141622
H	-1.193923	10.838911	-3.035679
H	-1.237337	9.725649	-1.634981

C	1.342548	9.765311	-2.713764
H	1.361912	10.835248	-3.008380
H	2.269069	9.288461	-3.093434
H	1.371190	9.722771	-1.606581

1c(py), Koordination von der ^tBuBnO-Seite, S = 1

C	-1.102225	4.218019	5.214170
C	-0.412229	5.074044	6.098266
C	-0.401778	4.790724	7.471603
C	-1.099863	3.672329	7.945284
C	-1.757057	2.857611	7.017702
C	-1.268364	4.671083	3.741529
C	-1.530656	3.619335	2.634073
N	-1.739247	3.127165	5.688418
N	-2.205597	2.480726	2.895583
C	-1.204256	3.958496	1.303955
C	-1.594548	3.111898	0.256407
C	-2.324892	1.952845	0.549070
C	-2.609276	1.667170	1.888213
C	-2.484819	5.627690	3.721959
O	-0.151086	5.482458	3.367564
C	-2.567230	1.624591	7.454958
C	-3.425497	0.427851	2.294479
O	-3.088293	0.960616	6.470513
O	-2.659809	1.387657	8.660208
O	-3.576549	0.293314	3.575408
O	-3.861829	-0.299078	1.400828
H	-2.694730	1.249535	-0.211055
H	-2.324211	6.454167	4.441069
H	-3.402230	5.076854	4.004575
Ni	-2.507119	1.561056	4.669090
N	-0.907711	0.330221	4.684571
C	-1.193093	-0.948221	5.019671
C	-0.197480	-1.930757	5.081877
C	1.128405	-1.580559	4.789043
C	1.414812	-0.251259	4.442518
C	0.364700	0.673246	4.402832
H	2.438789	0.071804	4.204746
C	1.116680	4.840491	3.305150
H	-2.615361	6.048723	2.706270
H	-2.250865	-1.159611	5.236729
H	-0.470120	-2.959372	5.358480
H	1.930020	-2.333635	4.830241
H	-1.168864	3.393766	9.006834
H	0.090076	5.965369	5.697309
H	0.137999	5.454109	8.165087
H	-0.664391	4.895136	1.107466
H	-1.339140	3.370534	-0.782936
H	0.540679	1.728240	4.136906
C	2.173202	5.826615	2.858058
H	1.085052	3.977470	2.596364
H	1.393275	4.418827	4.302034
C	3.509363	5.407263	2.726461

C	4.509240	6.299598	2.312592	H	-2.157314	0.622470	-4.284481
C	4.216898	7.647524	2.013341	N	0.999649	-2.686048	0.673455
C	2.871674	8.053656	2.150640	C	0.986379	-3.309355	1.872220
C	1.866807	7.167728	2.563936	C	1.196341	-4.686773	2.001359
H	3.781290	4.362227	2.950388	C	1.435157	-5.448998	0.848508
H	5.538203	5.924878	2.224527	C	1.456220	-4.797475	-0.393256
H	0.828348	7.513784	2.662544	C	1.237466	-3.415963	-0.438636
H	2.590303	9.095022	1.929540	H	0.816295	-2.673633	2.753231
C	5.287935	8.656721	1.553330	H	1.610058	-6.533358	0.917710
C	6.690125	8.023938	1.479332	H	1.180435	-5.146330	3.000170
H	7.025910	7.643377	2.465388	H	1.271562	-2.861688	-1.387481
H	7.427693	8.782911	1.148634	H	1.649840	-5.346150	-1.326273
H	6.730044	7.186146	0.753831	C	-5.130380	2.138046	-0.297225
C	5.340163	9.838853	2.550783	H	-2.983004	2.041834	-0.511171
H	5.605396	9.490214	3.569606	H	-3.552964	2.064085	1.175751
H	4.368231	10.367332	2.618499	C	-5.370129	3.525061	-0.384198
H	6.102601	10.579958	2.232531	C	-6.610382	4.011579	-0.808462
C	4.918540	9.186123	0.146680	C	-7.416567	1.760466	-1.070147
H	3.930581	9.688410	0.139415	C	-7.669273	3.142475	-1.164254
H	5.672445	9.923292	-0.199957	H	-4.572350	4.237351	-0.115985
H	4.881754	8.359934	-0.592251	C	-6.171729	1.263317	-0.644201

1c(py), Koordination von der Me-Seite, $S = 1$

C	-1.852889	-0.057089	1.676274
C	-2.717529	0.261156	2.743809
C	-2.185346	0.532427	4.012685
C	-0.798634	0.478897	4.195527
C	0.001997	0.121353	3.105130
C	-2.478200	-0.415134	0.306079
C	-1.653056	-0.118376	-0.972218
N	-0.522989	-0.150860	1.884373
N	-0.310812	-0.264324	-0.981944
C	-2.341680	0.188945	-2.164080
C	-1.622882	0.379829	-3.352921
C	-0.228812	0.258422	-3.334621
C	0.393066	-0.070091	-2.125209
C	-2.783085	-1.929373	0.316700
O	-3.755511	0.221135	0.193601
C	1.529223	0.002599	3.237053
C	1.918501	-0.233040	-2.029688
O	2.120924	-0.386478	2.152486
O	2.041664	0.268840	4.325857
O	2.340918	-0.543539	-0.844681
O	2.587198	-0.068538	-3.051792
H	0.415085	0.399072	-4.214829
H	-3.438093	-2.173635	1.175479
H	-1.840610	-2.501964	0.404255
Ni	0.953320	-0.674310	0.571137
C	-3.777012	1.647236	0.165471
H	-3.295734	-2.215036	-0.622393
H	-0.293241	0.688450	5.149445
H	-3.801054	0.279905	2.564061
H	-2.856645	0.783272	4.848631
H	-3.436905	0.269680	-2.147160

H	-2.157314	0.622470	-4.284481
N	0.999649	-2.686048	0.673455
C	0.986379	-3.309355	1.872220
C	1.196341	-4.686773	2.001359
C	1.435157	-5.448998	0.848508
C	1.456220	-4.797475	-0.393256
C	1.237466	-3.415963	-0.438636
H	0.816295	-2.673633	2.753231
H	1.610058	-6.533358	0.917710
H	1.180435	-5.146330	3.000170
H	1.271562	-2.861688	-1.387481
H	1.649840	-5.346150	-1.326273
C	-5.130380	2.138046	-0.297225
H	-2.983004	2.041834	-0.511171
H	-3.552964	2.064085	1.175751
C	-5.370129	3.525061	-0.384198
C	-6.610382	4.011579	-0.808462
C	-7.416567	1.760466	-1.070147
C	-7.669273	3.142475	-1.164254
H	-4.572350	4.237351	-0.115985
C	-6.171729	1.263317	-0.644201
H	-8.202056	1.037590	-1.331213
H	-6.005071	0.178980	-0.574602
H	-6.755432	5.101708	-0.862549
C	-9.021869	3.722525	-1.622886
C	-9.620212	4.582041	-0.483384
H	-8.951622	5.419908	-0.201247
H	-9.796288	3.971315	0.425449
H	-10.591291	5.018874	-0.796757
C	-8.803102	4.606225	-2.874187
H	-8.109490	5.447020	-2.672891
H	-9.765898	5.041599	-3.214017
H	-8.380421	4.014041	-3.711257
C	-10.036274	2.620511	-1.980794
H	-10.991379	3.080594	-2.305763
H	-10.262440	1.966781	-1.113959
H	-9.677269	1.979771	-2.811771

1c(py)₂, $S = 1$

C	-0.124465	4.222687	2.674640
C	0.498893	4.968598	3.698073
C	0.484056	4.488503	5.015066
C	-0.162490	3.277954	5.291323
C	-0.776958	2.593322	4.236245
C	-0.190522	4.847829	1.255946
C	-0.260830	3.919195	0.014696
N	-0.754505	3.065448	2.964267
N	-0.872344	2.717558	0.062086
C	0.221438	4.423914	-1.211973
C	0.088851	3.658813	-2.379042
C	-0.531367	2.406155	-2.304050
C	-1.006204	1.969133	-1.061766
C	-1.444045	5.750067	1.218766
O	0.915587	5.748022	1.096088

C	-1.540490	1.277320	4.486938	C	-5.596465	3.019192	0.471745
C	-1.738275	0.618769	-0.927601	C	-4.262079	2.593510	0.511788
O	-2.102239	0.780788	3.434566	H	-3.513747	2.928295	3.702450
O	-1.567726	0.842274	5.642567	H	-7.257593	3.776061	1.665960
O	-2.193384	0.377510	0.257279	H	-5.889404	3.730643	3.805017
O	-1.846156	-0.077348	-1.942319	H	-3.756296	2.232260	-0.394753
H	-0.680194	1.737543	-3.164331	H	-6.142566	3.007100	-0.482780
H	-1.397889	6.488462	2.042842	C	3.261786	6.264410	0.960637
H	-2.354718	5.133143	1.334549	H	2.326967	4.456234	0.239434
Ni	-1.581122	1.704928	1.686148	H	2.400805	4.590961	2.018687
N	0.185694	0.479838	1.777210	C	4.625198	5.918939	0.936232
C	-0.048084	-0.832285	1.987321	C	5.618480	6.902402	0.823991
C	0.989596	-1.772373	2.045570	C	5.292965	8.272378	0.730591
C	2.312598	-1.338418	1.880037	C	3.920598	8.603882	0.754032
C	2.550767	0.026559	1.661446	C	2.921719	7.626099	0.866341
C	1.454193	0.897547	1.618066	H	1.861342	7.915474	0.881315
H	3.570175	0.416817	1.525598	H	3.611538	9.658631	0.682513
C	2.218653	5.176558	1.085668	H	6.669280	6.581630	0.810486
H	-1.491120	6.288021	0.251918	H	4.923805	4.859729	1.007295
H	-1.103508	-1.114030	2.115287	C	6.357316	9.380850	0.606689
H	0.753024	-2.832040	2.219501	C	7.790251	8.815975	0.619677
H	3.148054	-2.054141	1.920562	H	7.972543	8.126566	-0.229591
H	-0.228437	2.826981	6.292107	H	8.012642	8.271885	1.560100
H	0.978668	5.924526	3.447848	H	8.521462	9.645241	0.535336
H	0.972163	5.065200	5.816154	C	6.146805	10.142775	-0.723813
H	0.686708	5.418816	-1.234520	H	6.894822	10.956306	-0.827986
H	0.466412	4.047356	-3.337704	H	5.140351	10.603374	-0.781394
H	1.596400	1.977985	1.447797	H	6.256090	9.462724	-1.593072
N	-3.535925	2.577295	1.648056	C	6.213022	10.365237	1.792024
C	-4.127738	2.978011	2.791862	H	6.969173	11.174173	1.716596
C	-5.456275	3.419166	2.843301	H	6.360742	9.846624	2.761127
C	-6.208898	3.441354	1.660277	H	5.213128	10.842761	1.814851

8.1.2.20 Komplex **1d****1d**, S = 0

C	1.456459	1.225400	-2.764285
C	1.212484	1.926914	-3.961019
C	0.945070	1.230663	-5.147321
C	0.949997	-0.171106	-5.122377
C	1.206805	-0.812935	-3.913536
C	1.898806	2.022558	-1.523826
C	1.641985	1.384436	-0.146529
N	1.442854	-0.128526	-2.756048
N	1.649635	0.039118	0.008615
C	1.556174	2.224282	0.980840
C	1.470573	1.675325	2.267359
C	1.498513	0.280960	2.409256
C	1.592178	-0.501412	1.261038
C	3.428141	2.227474	-1.644146
O	1.336261	3.331724	-1.565723
C	1.281578	-2.319734	-3.761599
C	1.668437	-2.015795	1.280685
O	1.534961	-2.675334	-2.525889
O	1.127060	-3.067560	-4.719247
O	1.739667	-2.518535	0.072543
O	1.670996	-2.642205	2.333182
H	0.770034	-0.803803	-6.004181
H	1.456762	-0.241117	3.376703
H	3.663583	2.735264	-2.599290
H	3.942959	1.247831	-1.617724
Ni	1.640102	-1.278405	-1.306355
C	-0.085535	3.426370	-1.471954
H	3.789794	2.849218	-0.802524
H	1.252225	3.024876	-3.937396
H	0.748395	1.781016	-6.079688
H	1.569910	3.311769	0.823861
H	1.395611	2.333775	3.145815
C	-0.512813	4.878401	-1.465608
H	-0.446918	2.922797	-0.543408
H	-0.571924	2.892788	-2.321984
C	-1.885973	5.175368	-1.557285
C	-2.344815	6.504851	-1.529835
C	-1.378366	7.526901	-1.410265
C	0.003078	7.266701	-1.320899
C	0.421836	5.920071	-1.351731
H	1.485387	5.658552	-1.296102
H	-1.721303	8.572936	-1.388904
H	-2.601063	4.344962	-1.653046
C	-3.840981	6.871595	-1.625243
C	-4.738159	5.628308	-1.772572
H	-4.501692	5.052159	-2.690296
H	-5.800589	5.937803	-1.841477
H	-4.649528	4.944915	-0.903599
C	-4.263578	7.626324	-0.342023
H	-5.335824	7.908253	-0.394009
H	-3.678827	8.556765	-0.197295
H	-4.118723	6.994326	0.557708
C	-4.069196	7.780636	-2.856549

H	-5.140231	8.060153	-2.938269
H	-3.777534	7.263633	-3.793351
H	-3.483264	8.719350	-2.793975
C	0.998336	8.440044	-1.193636
C	0.875563	9.353295	-2.436968
H	1.112487	8.795704	-3.365924
H	1.579242	10.208257	-2.360595
H	-0.146057	9.768978	-2.545754
C	0.668078	9.255924	0.079019
H	1.368248	10.110781	0.183736
H	-0.360537	9.667607	0.052269
H	0.755386	8.627757	0.988905
C	2.457220	7.956989	-1.091328
H	3.135947	8.828824	-0.997629
H	2.770243	7.387832	-1.989978
H	2.618667	7.313896	-0.202514

1d(py), Koordination von der ^tBu₂BnO-Seite, S = 1

C	-1.347413	4.233130	5.720291
C	-0.675234	5.103060	6.604557
C	-0.684378	4.836003	7.981147
C	-1.384189	3.719838	8.457533
C	-2.023019	2.890796	7.529865
C	-1.495515	4.667912	4.240321
C	-1.733129	3.601008	3.141566
N	-1.986055	3.144656	6.197868
N	-2.404941	2.461308	3.406047
C	-1.387913	3.926517	1.812802
C	-1.756841	3.065206	0.769512
C	-2.484443	1.904986	1.064523
C	-2.787723	1.633187	2.402399
C	-2.720111	5.613217	4.192908
O	-0.380687	5.484267	3.871883
C	-2.833765	1.658980	7.969315
C	-3.602013	0.393410	2.811015
O	-3.335842	0.980402	6.984966
O	-2.944162	1.436105	9.175770
O	-3.772720	0.273712	4.090969
O	-4.018883	-0.347798	1.919787
H	-2.837885	1.190397	0.307121
H	-2.576470	6.448786	4.905055
H	-3.636512	5.057372	4.468934
Ni	-2.729128	1.562075	5.185733
N	-1.122075	0.341988	5.242158
C	-1.405207	-0.933888	5.588768
C	-0.404986	-1.909505	5.679144
C	0.923334	-1.554943	5.403017
C	1.207403	-0.228350	5.044431
C	0.152659	0.689236	4.976424
H	2.233115	0.098050	4.818987
C	0.894174	4.853687	3.835428
H	-2.839729	6.022077	3.170936
H	-2.465033	-1.148902	5.791791

H	-0.675970	-2.936217	5.964321	N	-0.489645	-0.118948	1.870270
H	1.728608	-2.302561	5.466453	N	-0.379392	-0.288822	-0.998701
H	-1.468133	3.453669	9.521180	C	-2.445972	0.175192	-2.113044
H	-0.171273	5.992238	6.200962	C	-1.767759	0.344121	-3.328745
H	-0.158453	5.510201	8.674856	C	-0.375650	0.205034	-3.359083
H	-0.850450	4.864072	1.614161	C	0.285259	-0.116325	-2.168586
H	-1.486920	3.313152	-0.268779	C	-2.801505	-1.920581	0.410503
H	0.326917	1.741844	4.700065	O	-3.780548	0.227115	0.290162
C	1.951895	5.839607	3.384642	C	1.609643	0.055904	3.145645
H	0.879595	3.978155	3.142173	C	1.811307	-0.294769	-2.125351
H	1.160445	4.451940	4.843417	O	2.161863	-0.353332	2.047806
C	3.273113	5.384453	3.214511	O	2.160991	0.341999	4.210188
C	4.295685	6.258771	2.803020	O	2.273035	-0.590130	-0.951168
C	3.946717	7.606405	2.567299	O	2.444515	-0.155106	-3.173417
C	2.636089	8.095990	2.727831	H	0.237931	0.327151	-4.263380
C	1.640464	7.186959	3.142597	H	-3.423632	-2.153344	1.296503
H	3.495968	4.324682	3.408454	H	-1.855405	-2.490672	0.470703
H	4.733512	8.304811	2.243080	Ni	0.936845	-0.675817	0.517062
H	0.601913	7.509678	3.282585	C	-3.805442	1.653333	0.241729
C	5.755428	5.798547	2.602566	H	-3.348351	-2.220004	-0.504714
C	5.942713	4.301355	2.910472	H	-0.143113	0.772832	5.111015
H	5.324415	3.661270	2.248661	H	-3.741163	0.323696	2.660006
H	7.001988	4.014646	2.751288	H	-2.715857	0.862792	4.901038
H	5.688513	4.059695	3.962600	H	-3.538826	0.270946	-2.059323
C	6.172578	6.046705	1.133140	H	-2.332307	0.583718	-4.243181
H	5.529866	5.473591	0.434242	N	0.980384	-2.684557	0.667860
H	7.224101	5.730646	0.970243	C	1.004809	-3.279249	1.880865
H	6.097931	7.117428	0.857250	C	1.212958	-4.654301	2.035778
C	6.681002	6.606353	3.543718	C	1.409427	-5.444915	0.894113
H	7.737375	6.292176	3.411648	C	1.391748	-4.823069	-0.362822
H	6.405929	6.447425	4.606268	C	1.177596	-3.441939	-0.433883
H	6.628742	7.694982	3.342239	H	0.867142	-2.622132	2.751804
C	2.333574	9.583646	2.448655	H	1.581659	-6.528248	0.983281
C	3.208688	10.467238	3.369433	H	1.228573	-5.089940	3.045256
H	4.290782	10.293943	3.204019	H	1.182844	-2.910308	-1.396159
H	3.009051	11.542266	3.178728	H	1.551578	-5.394691	-1.288431
H	2.994814	10.262971	4.438316	C	-5.150495	2.141488	-0.254582
C	2.658102	9.902237	0.969455	H	-2.998253	2.039167	-0.423825
H	2.038874	9.287698	0.284643	H	-3.601133	2.082445	1.250819
H	2.455040	10.971045	0.749390	C	-5.365015	3.529379	-0.355771
H	3.722092	9.706933	0.727431	C	-6.591707	4.043311	-0.813331
C	0.855907	9.935279	2.705436	C	-7.420561	1.723313	-1.070835
H	0.171941	9.357363	2.051491	C	-7.597953	3.117141	-1.165502
H	0.562442	9.750243	3.758697	H	-4.550627	4.211482	-0.070214
H	0.683871	11.010716	2.497236	C	-6.175118	1.248930	-0.607349
				H	-5.980110	0.174597	-0.505193
				H	-8.563439	3.503618	-1.526784
				C	-6.864434	5.556914	-0.943334
				C	-5.663858	6.407388	-0.487793
				H	-4.758075	6.207500	-1.095507
				H	-5.411041	6.230523	0.577414
				H	-5.903426	7.484441	-0.597220
				C	-7.165742	5.894688	-2.423130
				H	-6.303051	5.642450	-3.072899
				H	-7.376503	6.978303	-2.539047
1d(py), Koordination von der Me-Seite, S = 1							
C	-1.826154	-0.027332	1.708264				
C	-2.651938	0.307955	2.800946				
C	-2.074834	0.598928	4.045549				
C	-0.682446	0.548164	4.179385				
C	0.078632	0.172783	3.066851				
C	-2.499933	-0.406207	0.366999				
C	-1.719137	-0.128090	-0.943108				

H	-8.046412	5.339054	-2.802637	H	-1.093942	-1.107730	2.121676
C	-8.084346	5.935046	-0.069395	H	0.764857	-2.822962	2.231467
H	-8.999327	5.389719	-0.375633	H	3.158918	-2.042767	1.930721
H	-7.895641	5.703722	0.998727	H	-0.216975	2.841700	6.286764
H	-8.298510	7.020911	-0.152497	H	0.990463	5.930890	3.433501
C	-8.570754	0.773360	-1.467638	H	0.986894	5.076573	5.803608
C	-9.808032	1.068234	-0.586177	H	0.685075	5.419377	-1.246311
H	-10.648026	0.396016	-0.859478	H	0.463858	4.043005	-3.346485
H	-9.578668	0.911760	0.487517	H	1.602089	1.985872	1.445482
H	-10.162740	2.111534	-0.705066	N	-3.530752	2.579822	1.645361
C	-8.932741	1.000127	-2.955062	C	-4.122181	2.983525	2.788313
H	-8.064053	0.791945	-3.612473	C	-5.451139	3.423474	2.839273
H	-9.762245	0.328256	-3.259674	C	-6.204577	3.441203	1.656692
H	-9.257684	2.042011	-3.148412	C	-5.592518	3.015947	0.469072
C	-8.190873	-0.708152	-1.283729	C	-4.257669	2.591743	0.509544
H	-9.044463	-1.353854	-1.573662	H	-3.507457	2.937359	3.698592
H	-7.939073	-0.943015	-0.229738	H	-7.253603	3.774883	1.662037
H	-7.326819	-0.996966	-1.915966	H	-5.883930	3.737551	3.800297
				H	-3.752082	2.228214	-0.396195
				H	-6.139249	3.000349	-0.485042
				C	3.266221	6.276514	0.951773
				H	2.331180	4.471693	0.219736
				H	2.403638	4.596428	1.999510
				C	4.624297	5.906032	0.925471
				C	5.640145	6.873264	0.820798
				C	5.247248	8.227149	0.742446
				C	3.899075	8.633702	0.763855
				C	2.911016	7.632255	0.869975
				H	1.844686	7.887778	0.890698
				H	6.029649	8.997814	0.664100
				H	4.881540	4.838255	0.990222
				C	7.139588	6.508375	0.790429
				C	7.372752	4.989744	0.897442
				H	6.907181	4.438292	0.055354
				H	6.974006	4.575207	1.845669
				H	8.459972	4.773082	0.873205
				C	7.857733	7.193125	1.977899
				H	7.441396	6.849579	2.946728
				H	7.758023	8.296313	1.941941
				H	8.941584	6.954189	1.965552
				C	7.758542	7.001299	-0.539544
				H	8.840535	6.756529	-0.578525
				H	7.658787	8.098498	-0.660641
				H	7.266581	6.520952	-1.409760
				C	3.549841	10.134534	0.670942
				C	4.089850	10.702815	-0.663443
				H	5.189517	10.591216	-0.746157
				H	3.855222	11.784394	-0.748461
				H	3.633187	10.183526	-1.530556
				C	4.203974	10.887680	1.853833
				H	5.307174	10.781056	1.853429
				H	3.972085	11.971866	1.799971
				H	3.829838	10.504722	2.825124
				C	2.030537	10.382530	0.721810
				H	1.824184	11.469963	0.653475
1d(py)₂, S = 1							
C	-0.117632	4.229594	2.666108				
C	0.509256	4.976470	3.686680				
C	0.496119	4.499115	5.004690				
C	-0.152031	3.290314	5.284858				
C	-0.769256	2.604246	4.232354				
C	-0.187244	4.852156	1.246433				
C	-0.258232	3.920892	0.007223				
N	-0.748660	3.073784	2.959395				
N	-0.867860	2.718440	0.058015				
C	0.221397	4.423787	-1.221212				
C	0.088341	3.655948	-2.386412				
C	-0.529643	2.402382	-2.307855				
C	-1.002112	1.967328	-1.063986				
C	-1.443022	5.751439	1.210067				
O	0.916107	5.754309	1.082843				
C	-1.533436	1.289428	4.487047				
C	-1.732130	0.616276	-0.925819				
O	-2.095222	0.789784	3.436158				
O	-1.560803	0.857781	5.643974				
O	-2.186177	0.377495	0.259978				
O	-1.839639	-0.082753	-1.938596				
H	-0.678518	1.731651	-3.166475				
H	-1.397068	6.491070	2.033048				
H	-2.352209	5.132772	1.328056				
Ni	-1.575033	1.709603	1.685072				
N	0.193228	0.486815	1.779152				
C	-0.038857	-0.824979	1.993099				
C	1.000056	-1.763510	2.054377				
C	2.322519	-1.328279	1.887825				
C	2.558906	0.036343	1.665138				
C	1.461194	0.905771	1.618942				
H	3.577797	0.427623	1.528299				
C	2.221247	5.187019	1.069810				
H	-1.492488	6.288114	0.242627				

H	1.582905	10.018398	1.668715
H	1.501853	9.890867	-0.119726

1d(dcm), Koordination von der ^tBu₂BnO-Seite,
S = 0

C	-1.257701	4.221636	5.725846
C	-0.641239	5.127966	6.614290
C	-0.643732	4.863396	7.990618
C	-1.276050	3.706608	8.463859
C	-1.861638	2.844302	7.532643
C	-1.397230	4.643721	4.242475
C	-1.569943	3.563232	3.146067
N	-1.841202	3.102341	6.201181
N	-2.193183	2.394359	3.399609
C	-1.210357	3.899200	1.823696
C	-1.513220	3.018625	0.776074
C	-2.185340	1.822801	1.059429
C	-2.503453	1.542084	2.391178
C	-2.657496	5.539466	4.166393
O	-0.307714	5.496982	3.890715
C	-2.575215	1.557399	7.966742
C	-3.232898	0.252622	2.789439
O	-3.030757	0.847246	6.974665
O	-2.657985	1.302586	9.166456
O	-3.408806	0.121950	4.073215
O	-3.578570	-0.529031	1.905849
H	-2.477721	1.086418	0.297060
H	-2.561796	6.382613	4.877477
H	-3.557386	4.949337	4.425457
Ni	-2.542992	1.510795	5.178751
C	0.990747	4.906877	3.889689
H	-2.771704	5.940691	3.140872
H	-1.341385	3.432788	9.526749
H	-0.181186	6.040522	6.210827
H	-0.161381	5.567003	8.686562
H	-0.709500	4.858624	1.634915
H	-1.231737	3.275983	-0.256699
C	2.022290	5.911841	3.423421
H	1.012918	4.008766	3.227687
H	1.253534	4.543834	4.912310
C	3.354774	5.485085	3.266594
C	4.358717	6.377016	2.847661
C	3.979470	7.712329	2.589460
C	2.656775	8.173324	2.735177
C	1.680272	7.247667	3.158997
H	3.601448	4.434029	3.477874
H	4.751779	8.424068	2.259304
H	0.633944	7.549447	3.288225
C	5.830207	5.948524	2.664409
C	6.049294	4.459410	2.990064
H	5.451433	3.797917	2.330632
H	7.116120	4.195349	2.842741
H	5.792026	4.222555	4.042420
C	6.254788	6.191165	1.196218

H	5.632425	5.595417	0.497824
H	7.314824	5.898003	1.046441
H	6.158005	7.256847	0.907820
C	6.727379	6.788281	3.605158
H	7.792379	6.500282	3.483717
H	6.448450	6.631216	4.666979
H	6.648427	7.873435	3.393669
C	2.321573	9.648963	2.430653
C	3.171057	10.566995	3.341656
H	4.257658	10.416891	3.183458
H	2.947000	11.634054	3.134132
H	2.957290	10.373474	4.412550
C	2.646647	9.951458	0.948173
H	2.045481	9.311889	0.270200
H	2.420642	11.011667	0.709517
H	3.716063	9.776570	0.714824
C	0.834799	9.970522	2.674275
H	0.167903	9.366457	2.026278
H	0.540060	9.795626	3.728975
H	0.638958	11.038197	2.447880
Cl	-0.487954	0.104887	5.255751
C	-1.414184	-1.409792	5.763567
Cl	-0.332243	-2.777240	5.986683
H	-2.139066	-1.584094	4.948015
H	-1.922930	-1.125475	6.702514

1d(dcm), Koordination von der Me-Seite, S = 1

C	-2.054461	-0.145930	1.538802
C	-2.996808	0.225734	2.520379
C	-2.572010	0.477284	3.832318
C	-1.214014	0.347596	4.148318
C	-0.331477	-0.034745	3.133713
C	-2.576576	-0.541806	0.135113
C	-1.645728	-0.358748	-1.089070
N	-0.752680	-0.277189	1.867551
N	-0.310423	-0.520241	-0.983969
C	-2.236177	-0.161590	-2.354612
C	-1.427986	-0.113872	-3.499015
C	-0.043130	-0.272332	-3.365760
C	0.480040	-0.475555	-2.085281
C	-2.940187	-2.043616	0.198712
O	-3.811846	0.133099	-0.111646
C	1.168180	-0.214372	3.401909
C	1.983540	-0.676713	-1.857698
O	1.858670	-0.520609	2.341917
O	1.587296	-0.060118	4.547191
O	2.313857	-0.797993	-0.604639
O	2.731019	-0.705850	-2.833158
H	0.661933	-0.256077	-4.209330
H	-3.659965	-2.222016	1.020871
H	-2.030242	-2.647390	0.378935
Ni	0.813036	-0.756420	0.681418
C	-3.765535	1.555562	-0.216339
H	-3.397467	-2.359319	-0.758948

H	5.402236	10.692648	-0.814282	C	0.888255	4.963024	3.840286
H	4.104313	11.924934	-0.808296	H	-2.778392	6.414709	3.425063
H	3.828131	10.330205	-1.585369	H	-2.674413	-0.945015	5.531075
C	4.447281	11.024416	1.792794	H	-0.936599	-2.786572	5.480013
H	5.546906	10.886079	1.782992	H	1.460062	-2.181350	4.913487
H	4.246312	12.114671	1.738551	H	-1.231619	3.335377	9.526234
H	4.070712	10.654312	2.768141	H	-0.007812	6.034354	6.306552
C	2.250395	10.583047	0.679494	H	0.120688	5.387808	8.741109
H	2.077381	11.676023	0.607948	H	-0.958522	5.249337	1.712833
H	1.799467	10.237433	1.631825	H	-1.756212	3.864732	-0.236382
H	1.699792	10.104656	-0.155683	H	0.147685	1.945577	4.530082
C	-4.567414	1.163431	1.893768	C	1.991275	5.897755	3.390015
Cl	-6.326684	1.208546	1.964823	H	0.776595	4.133807	3.099527
H	-4.128448	0.818329	2.847421	H	1.175692	4.484862	4.807496
H	-4.209703	0.561120	1.039394	C	3.309422	5.406998	3.332631
C	-0.081930	-1.028393	2.047109	C	4.371636	6.224045	2.904437
Cl	1.035264	-2.389482	2.149297	C	4.065960	7.552664	2.538108
H	-0.751731	-1.120254	1.173061	C	2.760172	8.078597	2.588531
H	-0.656380	-0.909174	2.983036	C	1.723456	7.225603	3.021645

1d(py)(dcm), py-Koordination auf ^tBu₂BnO-Seite,
S = 1

C	-1.297773	4.369932	5.786797	C	5.965949	4.254871	3.271828
C	-0.532973	5.145882	6.683742	H	5.373553	3.572239	2.629072
C	-0.475614	4.786537	8.037417	H	7.026125	3.937671	3.202081
C	-1.198063	3.671069	8.479705	H	5.645167	4.106192	4.323084
C	-1.930079	2.937399	7.540234	C	6.336660	5.839532	1.371921
C	-1.488650	4.908150	4.345532	H	5.721661	5.222096	0.685976
C	-1.841841	3.932022	3.193734	H	7.387867	5.490955	1.298195
N	-1.961891	3.282788	6.229146	H	6.304585	6.884224	1.003196
N	-2.560850	2.812230	3.413918	C	6.716836	6.591909	3.754273
C	-1.537106	4.329295	1.874253	H	7.771917	6.249741	3.712301
C	-1.993434	3.560286	0.794779	H	6.376585	6.526967	4.807842
C	-2.765503	2.419236	1.046739	H	6.700270	7.660628	3.461246
C	-3.026075	2.072818	2.376548	C	2.506241	9.544792	2.176670
C	-2.645409	5.933746	4.413482	C	3.343417	10.482671	3.079074
O	-0.336662	5.673622	3.976113	H	4.429616	10.280011	2.992183
C	-2.768335	1.717940	7.957989	H	3.176857	11.543092	2.796808
C	-3.889123	0.849429	2.726224	H	3.063300	10.364007	4.145566
O	-3.355968	1.113241	6.970359	C	2.926936	9.740334	0.700396
O	-2.824852	1.431730	9.154501	H	2.339352	9.082165	0.028360
O	-4.002615	0.625448	4.000569	H	2.758436	10.791111	0.384545
O	-4.397062	0.211588	1.803309	H	3.999583	9.510455	0.542834
H	-3.187744	1.776123	0.261181	C	1.024017	9.939886	2.314127
H	-2.414598	6.711119	5.167334	H	0.368025	9.322324	1.667784
H	-3.587732	5.427376	4.696196	H	0.665690	9.844800	3.359035
Ni	-2.898222	1.850787	5.155886	H	0.887953	10.997647	2.010246
N	-1.317602	0.549781	5.033666	Cl	-5.375379	3.188937	5.459796
C	-1.620023	-0.740752	5.294530	C	-6.173963	1.611856	5.898100
C	-0.648091	-1.748438	5.261033	Cl	-7.906300	1.803159	6.208721
C	0.675958	-1.409638	4.947337	H	-5.647986	1.251383	6.800070
C	0.982546	-0.067414	4.677322	H	-5.996043	0.941302	5.038145
C	-0.046920	0.879905	4.732708				
H	2.005712	0.248439	4.426599				

C	2.961521	6.632646	12.744427	H	-2.913615	-2.527409	2.054060
Ni	0.240649	3.866174	9.930189	C	-4.750224	-3.652602	3.724731
C	2.794121	11.073008	12.980278	H	-4.543110	-4.243361	2.808086
N	-1.249357	4.372345	8.662706	H	-5.788345	-3.878016	4.040524
N	-0.401118	1.975483	10.076675	H	-4.070254	-4.010916	4.524329
O	1.016792	5.619493	9.285767	C	-5.497013	-1.686805	2.324098
O	1.863678	3.170352	10.818248	H	-5.295691	-2.255329	1.392131
C	-1.052698	5.598297	8.117160	H	-5.364748	-0.608041	2.103349
C	-2.373148	3.676767	8.400962	H	-6.560634	-1.847155	2.591031
C	-1.575462	1.459484	9.664445	C	-7.918285	-0.878093	7.066925
C	0.547330	1.192775	10.645406	C	-8.950549	-0.413713	6.011744
C	0.220733	6.321739	8.551750	H	-8.792941	0.650624	5.742757
C	1.834708	1.900508	11.094818	H	-9.982812	-0.518490	6.406300
C	-1.981596	6.186059	7.254252	H	-8.886313	-1.009263	5.079199
C	-3.348043	4.212281	7.532541	C	-8.176326	-2.362380	7.421067
C	-2.719721	2.379052	9.173876	H	-8.086900	-3.021241	6.534236
C	-1.832682	0.082024	9.827940	H	-9.198932	-2.491121	7.833413
C	0.356871	-0.180472	10.825705	H	-7.452490	-2.721602	8.180767
O	0.373017	7.510976	8.219260	C	-8.118305	-0.035951	8.341068
O	2.704948	1.237003	11.659142	H	-7.971748	1.046283	8.149849
C	-3.146022	5.470195	6.950196	H	-7.424231	-0.338338	9.151074
O	-3.641540	1.602619	8.403358	H	-9.151371	-0.169252	8.721548
C	-3.496840	2.824645	10.435132	H	-6.891670	-2.072856	4.838156
C	-0.856216	-0.741639	10.406032	H	-2.892079	-0.423371	4.953312
H	2.033870	12.582167	10.695447	H	-5.732623	0.653462	8.003613
H	0.075301	14.047567	10.054441	C	4.005071	11.702683	13.635181
H	-3.909231	5.896076	6.281149	H	2.456879	10.195145	13.581640
H	-1.770245	7.194008	6.871582	H	1.943502	11.796143	12.986938
H	-2.805488	-0.321140	9.515496	C	5.236532	11.798877	12.968003
H	-1.052980	-1.817355	10.534451	C	6.357047	12.379293	13.599044
H	1.167799	-0.752636	11.298862	C	6.196524	12.854611	14.914989
H	-2.206661	12.901382	9.655461	C	4.972400	12.776354	15.614178
H	3.951333	8.546332	12.395043	C	3.878928	12.193205	14.948919
H	1.694007	4.830659	12.758282	H	2.904483	12.110341	15.452915
H	2.001321	8.926811	9.003828	H	7.062711	13.306517	15.422574
H	3.662260	9.047844	9.698397	H	5.301031	11.412317	11.943792
H	2.878688	10.519911	9.009065	C	7.728667	12.498479	12.900646
H	3.833865	6.162076	13.221335	C	7.697908	11.951232	11.461459
H	-4.269883	3.643446	7.350622	H	6.973236	12.498903	10.825542
C	-3.171766	1.080627	7.163679	H	7.434936	10.874513	11.432384
H	-4.387289	3.409878	10.133755	H	8.698301	12.060650	10.995696
H	-2.845245	3.457100	11.069432	C	8.149531	13.986696	12.844324
H	-3.823702	1.933846	11.006266	H	7.414533	14.586986	12.270321
C	-4.228711	0.195001	6.538304	H	9.138131	14.091588	12.350615
H	-2.231772	0.497365	7.308751	H	8.231922	14.433006	13.855475
H	-2.913918	1.909859	6.461877	C	8.780778	11.696228	13.703609
C	-3.906298	-0.519699	5.368780	H	8.508360	10.622374	13.754953
C	-4.854737	-1.344401	4.736756	H	8.879398	12.068026	14.743132
C	-6.138023	-1.430380	5.319358	H	9.778250	11.774180	13.222825
C	-6.494498	-0.731259	6.488881	C	4.880026	13.314949	17.057430
C	-5.515203	0.086516	7.090473	C	3.465266	13.165655	17.647713
C	-4.542614	-2.143281	3.453639	H	2.709216	13.724996	17.059980
C	-3.093963	-1.934855	2.973862	H	3.445237	13.567382	18.680921
H	-2.354362	-2.265910	3.730933	H	3.146573	12.104715	17.700235
H	-2.886376	-0.873311	2.729244	C	5.865618	12.530872	17.956905

H	6.912533	12.629073	17.606877	H	3.572278	12.160517	11.167444
H	5.616529	11.450304	17.972616	H	-3.532584	6.280439	6.985476
H	5.823091	12.908150	18.999981	H	-1.315215	7.435146	7.536733
C	5.253629	14.816686	17.070720	H	-2.511849	-0.279508	9.523511
H	4.557172	15.406056	16.440085	H	-0.766482	-1.957524	10.220341
H	6.280523	14.992627	16.692596	H	1.600441	-1.101074	10.777932
H	5.204871	15.218964	18.104025	H	4.962052	7.945028	12.859605
				H	2.375156	4.445948	13.154282
				H	3.177896	8.528579	9.340218
				H	4.810235	8.394953	10.098960
1d₂, 2 · S = 1				H	4.269244	9.973924	9.411158
Ni	0.227083	8.214980	10.742631	H	4.592614	5.600506	13.705478
N	0.968168	10.069566	10.709095	H	-3.901891	3.935896	7.831346
N	1.793784	7.498997	11.795003	C	-3.003100	1.345895	7.328779
O	-1.454717	9.080988	10.231845	H	-3.750179	3.485948	10.591948
O	-0.593272	6.413318	11.320384	H	-2.117872	3.352462	11.350788
C	0.013926	10.953382	10.330878	H	-3.209094	1.907022	11.279779
C	2.213152	10.475588	11.021433	C	-4.150560	0.539198	6.759417
C	2.975121	8.109138	12.007649	H	-2.073114	0.730402	7.324864
C	1.598190	6.219863	12.207227	H	-2.795124	2.221233	6.666898
C	-1.372406	10.363453	10.030817	C	-3.956668	-0.144860	5.544203
C	0.280477	5.610529	11.769091	C	-4.995666	-0.888420	4.955392
C	0.279201	12.322190	10.232444	C	-6.235944	-0.924455	5.628793
C	2.546210	11.843831	10.936301	C	-6.464109	-0.255403	6.847249
C	3.331696	9.448096	11.313442	C	-5.397164	0.480918	7.403213
C	3.998015	7.439107	12.714033	C	-4.823625	-1.656325	3.627689
C	2.575336	5.493673	12.892830	C	-3.408437	-1.497915	3.040498
O	-2.267263	11.119965	9.655118	H	-2.628947	-1.887969	3.726102
O	0.169235	4.341625	11.798500	H	-3.169244	-0.439380	2.812161
C	1.570813	12.770113	10.540479	H	-3.329550	-2.067096	2.092219
C	3.939374	9.061035	9.944203	C	-5.080380	-3.162944	3.870505
O	4.376906	10.095982	12.042260	H	-4.969974	-3.731998	2.923874
C	3.791625	6.131499	13.169417	H	-6.101439	-3.352415	4.257733
Ni	0.833023	3.666283	9.948507	H	-4.359773	-3.576704	4.605068
C	4.063533	10.535098	13.362160	C	-5.840898	-1.120958	2.591662
N	-0.733687	4.382143	8.896048	H	-5.734768	-1.662928	1.628809
O	0.092062	1.811650	9.982051	H	-5.679962	-0.040995	2.397532
O	1.653282	5.467969	9.370726	H	-6.887232	-1.248696	2.934188
O	2.514839	2.800414	10.459504	C	-7.847570	-0.345845	7.525907
C	-0.538164	5.661286	8.483820	C	-8.926889	0.210553	6.566725
C	-1.914976	3.771921	8.683366	H	-8.728446	1.272764	6.317125
C	-1.152869	1.405530	9.669625	H	-9.931136	0.150324	7.035776
C	1.046344	0.927909	10.360343	H	-8.967627	-0.356527	5.615341
C	0.779497	6.270704	8.921991	C	-8.161853	-1.825711	7.851650
C	2.432603	1.517945	10.660535	H	-8.181175	-2.455602	6.939759
C	-1.515337	6.387410	7.798185	H	-9.154519	-1.912687	8.340865
C	-2.937892	4.441882	7.976946	H	-7.402762	-2.251745	8.538922
C	-2.271478	2.432934	9.377553	C	-7.906019	0.459957	8.837222
C	-1.485823	0.037260	9.754727	H	-7.709971	1.538399	8.670096
C	0.781171	-0.440920	10.458755	H	-7.175370	0.090277	9.584824
O	0.890660	7.539614	8.892579	H	-8.915363	0.371795	9.288039
O	3.327487	0.761496	11.036296	H	-7.059010	-1.504484	5.183078
C	-2.731576	5.749503	7.521564	H	-2.970691	-0.090302	5.059304
O	-3.316589	1.784962	8.648669	H	-5.514016	1.019929	8.351124
C	-2.879270	2.819941	10.746757	C	5.211161	11.341574	13.931497
C	-0.510380	-0.888946	10.150616				

H	3.855407	9.659798	14.024042	C	3.191153	7.792761	12.255114
H	3.133666	11.150771	13.366100	C	2.070965	5.660568	12.424511
C	6.457724	11.399719	13.287610	O	-3.821077	10.351005	9.986901
C	7.524818	12.135846	13.843545	O	-0.416648	4.319716	11.574604
C	7.296841	12.804849	15.062064	C	-0.238044	12.724423	10.524859
C	6.056608	12.768950	15.735554	C	2.641127	9.519614	9.628418
C	5.017460	12.025575	15.146774	O	3.096790	10.539842	11.731536
H	4.031513	11.971124	15.631743	C	3.214871	6.444218	12.629900
H	8.120026	13.384729	15.507756	Ni	0.430452	3.635901	9.740152
H	6.574426	10.860754	12.339654	C	2.837107	10.871720	13.094684
C	8.908240	12.226134	13.164787	N	-1.174745	4.223884	8.667248
C	8.966451	11.420460	11.853383	N	-0.247951	1.768624	9.972341
H	8.235837	11.790371	11.105861	O	1.114709	5.487254	9.209894
H	8.770191	10.342041	12.020406	O	2.072350	2.922423	10.646178
H	9.975789	11.508465	11.402520	C	-1.020139	5.471093	8.158890
C	9.222735	13.705984	12.839173	C	-2.306167	3.528380	8.445055
H	8.463663	14.132207	12.151997	C	-1.451901	1.275839	9.626308
H	10.215380	13.792852	12.349896	C	0.708176	0.971194	10.505297
H	9.242221	14.335779	13.751126	C	0.267228	6.198181	8.538930
C	9.987546	11.669460	14.123822	C	2.029660	1.645494	10.896581
H	9.788951	10.607254	14.373326	C	-2.001374	6.081051	7.372958
H	10.028454	12.236432	15.075263	C	-3.330552	4.082989	7.647487
H	10.991765	11.729574	13.654696	C	-2.611059	2.209410	9.199978
C	5.884771	13.536803	17.063314	C	-1.728538	-0.095997	9.809201
C	4.469644	13.378450	17.650669	C	0.498177	-0.396629	10.705235
H	3.690091	13.768549	16.965161	O	0.393160	7.393760	8.224987
H	4.390895	13.947621	18.598965	O	2.920058	0.956641	11.395679
H	4.230430	12.319922	17.879020	C	-3.172189	5.362740	7.101779
C	6.902137	13.001332	18.099195	O	-3.564771	1.450359	8.450776
H	7.948438	13.129012	17.756543	C	-3.330302	2.627492	10.504385
H	6.741153	11.921373	18.293308	C	-0.742846	-0.936740	10.343866
H	6.796165	13.543276	19.062079	H	1.893671	12.426923	10.905813
C	6.141584	15.043417	16.820530	H	-0.162566	13.818045	10.428492
H	5.420923	15.457244	16.086056	H	-3.972738	5.802855	6.487947
H	7.162614	15.232845	16.433201	H	-1.820336	7.104911	7.018204
H	6.031309	15.612441	17.767193	H	-2.723757	-0.479003	9.545502
H	-0.540042	12.982410	9.913333	H	-0.953505	-2.008016	10.486301
H	1.826996	13.838670	10.470729	H	1.318263	-0.982179	11.144783
				H	-2.409730	12.578856	10.116710
				H	4.085634	8.425110	12.341453
				H	2.044903	4.575170	12.597366
				H	1.947584	8.858092	9.066357
				H	3.634646	9.033553	9.684707
				H	2.744183	10.491574	9.107725
				H	4.132502	5.998941	13.042125
				H	-4.253706	3.508868	7.490678
				C	-3.135834	0.955816	7.185512
				H	-4.230059	3.224383	10.258744
				H	-2.644737	3.241103	11.121245
				H	-3.635085	1.725212	11.069546
				C	-4.255626	0.186941	6.517333
				H	-2.243414	0.295855	7.300762
				H	-2.812486	1.797189	6.526154
				C	-3.982398	-0.496032	5.316644
				C	-4.988718	-1.211681	4.642957
1d₂(dcm), S=1 + S=0							
Ni	-0.775976	8.148631	10.971422				
N	-0.386358	9.950663	10.787487				
N	0.903782	7.612295	11.587652				
O	-2.513635	8.568913	10.473950				
O	-1.297087	6.356618	11.208111				
C	-1.499108	10.682648	10.490981				
C	0.811363	10.561594	10.930657				
C	2.020934	8.359666	11.710953				
C	0.937753	6.284404	11.907490				
C	-2.747383	9.847046	10.292464				
C	-0.338408	5.573242	11.564790				
C	-1.465729	12.067851	10.357032				
C	0.903560	11.962022	10.800945				
C	2.111627	9.752399	11.065114				

C	-6.279214	-1.221045	5.215729	H	9.785940	11.952080	13.342673
C	-6.587440	-0.551799	6.416019	C	4.744037	13.745154	16.854792
C	-5.550355	0.155043	7.059905	C	3.333702	13.591051	17.454696
C	-4.731420	-1.974574	3.326282	H	2.551647	14.010004	16.789326
C	-3.267615	-1.859571	2.860925	H	3.274356	14.136172	18.418357
H	-2.561333	-2.280345	3.605159	H	3.082323	12.530304	17.658400
H	-2.975555	-0.808068	2.663926	C	5.765622	13.171149	17.865519
H	-3.128007	-2.423929	1.916670	H	6.809803	13.294004	17.514797
C	-5.057303	-3.473549	3.530105	H	5.592633	12.088896	18.034929
H	-4.887868	-4.038335	2.589659	H	5.677351	13.690231	18.842639
H	-6.112666	-3.631636	3.829494	C	5.018278	15.253566	16.644412
H	-4.414334	-3.917517	4.317220	H	4.296433	15.693151	15.926249
C	-5.639648	-1.396479	2.214628	H	6.038061	15.438716	16.251734
H	-5.475352	-1.937170	1.259170	H	4.924081	15.802205	17.604731
H	-5.423317	-0.322456	2.042510	Cl	1.756268	2.874358	7.447652
H	-6.714367	-1.486274	2.469893	C	3.280576	3.711304	7.984153
C	-8.022735	-0.610519	6.981233	Cl	4.601900	3.504726	6.824066
C	-9.006667	-0.016794	5.944873	H	3.014593	4.777658	8.090363
H	-8.759534	1.041073	5.721698	H	3.536414	3.267838	8.963556
H	-10.046250	-0.051863	6.332591				
H	-8.987587	-0.575730	4.987956				
C	-8.402382	-2.083540	7.265505				
H	-8.362501	-2.705208	6.348788	1d₂(dcm), 2 · S = 1			
H	-9.434176	-2.146987	7.670057	Ni	-0.363912	7.906482	10.411381
H	-7.714446	-2.535736	8.008663	N	0.206009	9.822582	10.399630
C	-8.164083	0.186090	8.291995	N	1.225439	7.338273	11.524165
H	-7.928747	1.260454	8.151506	O	-2.079739	8.609563	9.769353
H	-7.503074	-0.208123	9.090127	O	-1.054156	6.064765	11.004136
H	-9.207545	0.119798	8.661693	C	-0.813986	10.614929	9.990612
H	-7.077603	-1.778039	4.701238	C	1.382978	10.345962	10.793858
H	-2.960396	-0.462163	4.910598	C	2.344008	8.047236	11.765336
H	-5.728706	0.691793	7.999412	C	1.131405	6.044974	11.926600
C	4.000781	11.647958	13.672333	C	-2.111008	9.896677	9.587550
H	2.668120	9.943318	13.692763	C	-0.129340	5.329401	11.475387
H	1.901133	11.472163	13.185100	C	-0.691146	12.006765	9.948050
C	5.241649	11.702493	13.016880	C	1.570688	11.743899	10.771764
C	6.327622	12.402681	13.581904	C	2.589481	9.427752	11.104306
C	6.124250	13.040083	14.821795	C	3.409358	7.461665	12.484079
C	4.890216	13.008528	15.506442	C	2.155994	5.398907	12.623775
C	3.831197	12.301930	14.907275	O	-3.047553	10.568575	9.156360
H	2.848803	12.253631	15.399919	O	-0.149087	4.061866	11.520824
H	6.962303	13.592464	15.274604	C	0.524377	12.576437	10.349208
H	5.337320	11.195200	12.049119	C	3.274671	9.134712	9.748831
C	7.704554	12.489820	12.889697	O	3.543000	10.157743	11.879422
C	7.735745	11.717070	11.557677	C	3.309292	6.135851	12.923641
H	7.003775	12.117846	10.827632	Ni	0.544445	3.361036	9.642795
H	7.524050	10.637948	11.699747	C	3.147117	10.530417	13.197535
H	8.741687	11.800189	11.098471	N	-1.062057	4.050387	8.636772
C	8.036988	13.972689	12.597539	N	-0.201936	1.523866	9.855404
H	7.276944	14.426503	11.929369	O	1.299853	5.219123	9.098026
H	9.025510	14.057455	12.099712	O	2.195350	2.562847	10.429531
H	8.074982	14.579138	13.524539	C	-0.897952	5.325838	8.203208
C	8.786263	11.892847	13.821375	C	-2.222146	3.403407	8.424881
H	8.575957	10.826989	14.044452	C	-1.435293	1.090050	9.536788
H	8.845676	12.432830	14.787416	C	0.737285	0.678229	10.341079
				C	0.393796	5.986530	8.644398

C	2.104864	1.287955	10.677786	H	-10.193195	0.227081	6.525053
C	-1.885030	6.009528	7.489219	H	-9.206879	-0.326936	5.138110
C	-3.250822	4.025354	7.682198	C	-8.614996	-1.892778	7.375018
C	-2.561065	2.083368	9.163835	H	-8.634927	-2.503668	6.450365
C	-1.765471	-0.271284	9.706317	H	-9.634440	-1.914311	7.813787
C	0.473549	-0.682150	10.527330	H	-7.924284	-2.385746	8.089151
O	0.462124	7.257022	8.610788	C	-8.237256	0.348417	8.420852
O	2.985386	0.553657	11.125617	H	-7.956467	1.412549	8.286152
C	-3.074567	5.327447	7.200941	H	-7.569997	-0.087694	9.191540
O	-3.576337	1.385883	8.439002	H	-9.269970	0.325947	8.824445
C	-3.207157	2.517358	10.501789	H	-7.368736	-1.609246	4.768609
C	-0.801067	-1.161525	10.198415	H	-3.188084	-0.493279	4.851824
H	2.541381	12.160738	11.072422	H	-5.790316	0.740643	8.052473
H	0.667435	13.667973	10.330239	C	4.118313	11.538466	13.775029
H	-3.879799	5.821733	6.636979	H	3.099685	9.632612	13.859508
H	-1.715305	7.058591	7.213044	H	2.118416	10.962132	13.192717
H	-2.783448	-0.607640	9.467044	C	5.258956	11.949435	13.067085
H	-1.053784	-2.224832	10.331769	C	6.156486	12.885325	13.623012
H	1.281520	-1.310525	10.928559	C	5.867962	13.390320	14.905681
H	-1.556314	12.588012	9.597924	C	4.730781	12.998826	15.645417
H	4.321732	8.049870	12.652739	C	3.861943	12.062425	15.056388
H	2.040622	4.335274	12.872853	H	2.963066	11.726063	15.594144
H	2.590228	8.542217	9.109802	H	6.559605	14.120837	15.352869
H	4.204026	8.557668	9.920468	H	5.431636	11.519358	12.073140
H	3.526516	10.088023	9.244714	C	7.425812	13.356334	12.881396
H	4.144187	5.670805	13.469408	C	7.559079	12.713096	11.488270
H	-4.195856	3.487116	7.528101	H	6.701544	12.964988	10.831964
C	-3.217047	0.894808	7.150573	H	7.634094	11.608424	11.546436
H	-4.080980	3.167319	10.301833	H	8.478576	13.082651	10.990751
H	-2.463814	3.081032	11.099844	C	7.378856	14.892702	12.703185
H	-3.539040	1.622622	11.063540	H	6.494634	15.198469	12.107540
C	-4.395178	0.191211	6.511365	H	8.287834	15.249245	12.175157
H	-2.353478	0.191764	7.221725	H	7.328746	15.422381	13.675577
H	-2.877661	1.732618	6.494512	C	8.672669	12.972721	13.714274
C	-4.196076	-0.484976	5.292561	H	8.733723	11.874359	13.855059
C	-5.257734	-1.142514	4.645004	H	8.658250	13.440235	14.719085
C	-6.526909	-1.098867	5.261992	H	9.599741	13.305455	13.202333
C	-6.761341	-0.434782	6.481826	C	4.482247	13.598446	17.045675
C	-5.670270	0.212022	7.099074	C	3.197661	13.050339	17.694805
C	-5.079809	-1.902235	3.313332	H	2.295708	13.288865	17.095223
C	-3.632769	-1.831819	2.790216	H	3.058496	13.505073	18.696514
H	-2.912104	-2.284828	3.501014	H	3.239227	11.950822	17.833267
H	-3.313030	-0.788505	2.592685	C	5.676345	13.255461	17.968307
H	-3.550743	-2.389915	1.835604	H	6.630882	13.662317	17.578901
C	-5.446604	-3.391089	3.522141	H	5.796284	12.157885	18.072680
H	-5.329181	-3.955554	2.573598	H	5.518784	13.681648	18.980988
H	-6.494999	-3.516516	3.859064	C	4.346949	15.135536	16.927504
H	-4.790257	-3.859689	4.283486	H	3.494761	15.410613	16.273189
C	-6.012290	-1.286769	2.242794	H	5.259686	15.600737	16.504544
H	-5.903086	-1.824937	1.278159	H	4.172410	15.587244	17.926335
H	-5.768906	-0.218798	2.069216	Cl	1.727719	2.587525	7.258608
H	-7.078576	-1.344671	2.539448	C	3.333908	3.303833	7.725421
C	-8.177517	-0.435012	7.096013	Cl	4.624925	2.842010	6.606527
C	-9.166961	0.218699	6.102016	H	3.193888	4.398054	7.716022
H	-8.877654	1.266826	5.883474	H	3.537515	2.932752	8.747868

$1d_2(dcm)_2, 2 \cdot S = 1$							
Ni	0.210782	8.238747	10.831656	H	2.427982	4.410272	13.091328
N	1.000546	10.062773	10.653758	H	3.209132	8.503888	9.330351
N	1.821010	7.480537	11.785313	H	4.840425	8.368874	10.096854
O	-1.428865	9.097229	10.085820	H	4.306251	9.944407	9.396772
O	-0.583065	6.398295	11.350555	H	4.637454	5.573047	13.656494
C	0.073229	10.944617	10.211570	H	-3.931362	3.950183	7.852705
C	2.244379	10.461102	10.979034	C	-3.006605	1.352856	7.347302
C	3.001133	8.091845	11.992473	H	-3.780127	3.511613	10.594202
C	1.632926	6.195779	12.180120	H	-2.148900	3.376704	11.360867
C	-1.309850	10.375118	9.867352	H	-3.245942	1.936126	11.294379
C	0.308839	5.585110	11.759610	C	-4.149400	0.547441	6.766837
C	0.361011	12.306128	10.076617	H	-2.078303	0.734366	7.359431
C	2.597558	11.822480	10.864545	H	-2.786805	2.224713	6.684623
C	3.355214	9.431270	11.297555	C	-3.955468	-0.109997	5.536943
C	4.030831	7.419744	12.688096	C	-4.989034	-0.855488	4.941129
C	2.619268	5.463587	12.846307	C	-6.224081	-0.920853	5.622136
O	-2.175291	11.140533	9.442737	C	-6.452178	-0.278270	6.854667
O	0.196646	4.322635	11.768064	C	-5.390749	0.460997	7.417355
C	1.645900	12.749000	10.416381	C	-4.816919	-1.595482	3.597716
C	3.971526	9.035679	9.933799	C	-3.408036	-1.408197	3.003868
O	4.395311	10.082079	12.029995	H	-2.618873	-1.801699	3.676304
C	3.832608	6.105753	13.127758	H	-3.183483	-0.342596	2.794290
Ni	0.849630	3.641916	9.859504	H	-3.329041	-1.957909	2.044196
C	4.067314	10.527550	13.343904	C	-5.053134	-3.109472	3.814121
N	-0.760628	4.400038	8.905911	H	-4.942763	-3.659720	2.856438
N	0.059942	1.817860	10.037552	H	-6.068825	-3.318926	4.205202
O	1.643415	5.482391	9.340678	H	-4.321958	-3.527323	4.535793
O	2.489296	2.783515	10.605467	C	-5.848119	-1.053352	2.579108
C	-0.572573	5.684792	8.511068	H	-5.742673	-1.576034	1.605573
C	-1.940718	3.788677	8.698718	H	-5.701404	0.031866	2.403832
C	-1.183891	1.419493	9.712318	H	-6.890371	-1.199857	2.926517
C	0.987246	0.936085	10.479889	C	-7.829022	-0.400167	7.541822
C	0.751478	6.295523	8.931594	C	-8.923949	0.156856	6.600897
C	2.370282	1.505654	10.824134	H	-8.743849	1.226474	6.369663
C	-1.558916	6.416930	7.844826	H	-9.923664	0.072328	7.075862
C	-2.970409	4.460718	8.003026	H	-8.963017	-0.392891	5.639337
C	-2.294757	2.449259	9.393669	C	-8.119184	-1.889782	7.844727
C	-1.537060	0.058125	9.826960	H	-8.136035	-2.504011	6.922253
C	0.699469	-0.425415	10.614999	H	-9.106600	-1.999866	8.339896
O	0.863610	7.558010	8.923120	H	-7.348343	-2.316123	8.518606
O	3.235678	0.740338	11.249023	C	-7.888654	0.382374	8.867158
C	-2.772218	5.774705	7.563339	H	-7.707638	1.465926	8.716926
O	-3.334745	1.798353	8.661163	H	-7.147971	0.009540	9.603247
C	-2.911210	2.844857	10.757361	H	-8.893530	0.273398	9.323403
C	-0.585403	-0.868337	10.275248	H	-7.042569	-1.502934	5.170759
H	3.621659	12.132584	11.112676	H	-2.973884	-0.033257	5.046130
H	-3.577063	6.307363	7.034553	H	-5.508271	0.981550	8.375386
H	-1.367661	7.470244	7.599778	C	5.210058	11.333202	13.924134
H	-2.561162	-0.252008	9.578867	H	3.847811	9.655664	14.006644
H	-0.855993	-1.931775	10.365430	H	3.138886	11.145853	13.331925
H	1.498457	-1.083832	10.984823	C	6.451370	11.419597	13.273539
H	4.991810	7.930242	12.838388	C	7.512775	12.159051	13.836023
				C	7.284699	12.801854	15.068445
				C	6.049685	12.736559	15.749517
				C	5.016138	11.990879	15.153903

C	-4.952013	-0.823447	4.998319	H	9.994285	12.309629	15.131369
C	-6.188501	-0.849870	5.679280	H	10.967570	11.845908	13.702841
C	-6.393429	-0.208500	6.916566	C	5.830840	13.499860	17.141106
C	-5.306336	0.488151	7.484655	C	4.417676	13.309979	17.723834
C	-4.805225	-1.561388	3.650671	H	3.633239	13.702876	17.045573
C	-3.394253	-1.408884	3.051776	H	4.330264	13.858549	18.683484
H	-2.613322	-1.827872	3.718499	H	4.193042	12.243821	17.930323
H	-3.142655	-0.348138	2.847719	C	6.854869	12.958265	18.167179
H	-3.334429	-1.954751	2.088494	H	7.899480	13.105714	17.827291
C	-5.080305	-3.069460	3.862169	H	6.707745	11.872837	18.340771
H	-4.986441	-3.619371	2.902470	H	6.741826	13.480405	19.140193
H	-6.100244	-3.253072	4.255045	C	6.066609	15.014401	16.928086
H	-4.359146	-3.508674	4.581229	H	5.340291	15.431905	16.201312
C	-5.825120	-0.988076	2.637890	H	7.084886	15.225484	16.544635
H	-5.736189	-1.508167	1.661298	H	5.948426	15.563704	17.885421
H	-5.651721	0.094058	2.467913	N	1.916801	3.012186	7.933780
H	-6.869672	-1.109994	2.987650	C	3.258905	3.139782	7.861702
C	-7.773455	-0.287129	7.603680	C	1.239838	2.600042	6.845257
C	-8.848558	0.314417	6.667352	C	3.969049	2.860150	6.686790
H	-8.631384	1.378734	6.443559	C	3.266801	2.432012	5.551009
H	-9.850239	0.261521	7.142672	C	1.872918	2.296657	5.633328
H	-8.907519	-0.226822	5.701937	H	1.277042	1.961780	4.771675
C	-8.115017	-1.767793	7.896480	H	0.146368	2.513383	6.952980
H	-8.152965	-2.375419	6.970208	H	3.754075	3.452037	8.794238
H	-9.105762	-1.846557	8.390915	H	3.798035	2.204331	4.614157
H	-7.359896	-2.224804	8.568060	H	5.062489	2.976336	6.672774
C	-7.805163	0.487582	8.934557	H	-0.475618	12.970661	9.754366
H	-7.587110	1.565276	8.791946	H	1.860191	13.844269	10.410526
H	-7.077442	0.084131	9.667321	Cl	-0.934431	8.998614	13.241500
H	-8.813023	0.409892	9.390589	C	-2.526434	8.269632	12.755175
H	-7.027393	-1.399315	5.224378	Cl	-3.798479	8.572723	13.950686
H	-2.909185	-0.073907	5.108980	H	-2.344082	7.186366	12.652119
H	-5.403810	1.004903	8.446986	H	-2.780386	8.723516	11.779397
C	5.191404	11.357985	13.965186				
H	3.848336	9.664487	14.026743				
H	3.121410	11.155577	13.374014				
C	6.437720	11.447949	13.324460	1d_z(py), S = 1 + S = 0			
C	7.493375	12.188489	13.895965	Ni	1.814242	2.022876	0.028183
C	7.254748	12.829652	15.127286	N	3.256551	2.700751	-0.916677
C	6.014502	12.761259	15.798429	N	2.594200	0.392841	0.499823
C	4.986965	12.014317	15.193981	O	0.965474	3.647758	-0.288701
H	4.001670	11.935273	15.676915	O	0.339668	1.475161	1.052223
H	8.068602	13.412789	15.585740	C	3.061639	4.002626	-1.276962
H	6.562543	10.929082	12.366417	C	4.411435	2.073726	-1.236188
C	8.875481	12.313318	13.219963	C	3.791141	-0.098155	0.113517
C	8.947675	11.530107	11.895596	C	1.781096	-0.356173	1.302028
H	8.212380	11.901040	11.153197	C	1.692257	4.541204	-0.914794
H	8.766878	10.446432	12.045155	C	0.433059	0.270220	1.516225
H	9.956253	11.640537	11.447773	C	4.032509	4.744798	-1.943860
C	9.164831	13.803394	12.918576	C	5.427316	2.776650	-1.914518
H	8.398686	14.227443	12.237939	C	4.579730	0.559484	-1.031299
H	10.156286	13.915800	12.431933	C	4.237494	-1.338542	0.611131
H	9.171933	14.418006	13.840917	C	2.153772	-1.602151	1.802301
C	9.964198	11.759327	14.169802	O	1.349422	5.680967	-1.207867
H	9.784519	10.689460	14.400220	O	-0.508643	-0.359556	2.041552
				C	5.247915	4.121534	-2.261293

C	4.086857	-0.121408	-2.331639	H	-9.907914	-2.622507	-2.037195
O	5.967885	0.245803	-0.915560	H	-9.499090	-1.475951	-3.358418
C	3.425474	-2.088266	1.471006	H	-11.078675	-2.312025	-3.351008
Ni	-1.407105	-1.651085	0.409536	C	-12.113255	-1.271557	-1.053801
C	6.644220	0.754082	0.232337	H	-12.858108	-1.773698	-1.705931
N	-2.209412	0.028926	-0.383091	H	-12.645832	-0.486969	-0.480138
N	-2.967817	-1.984733	1.623541	H	-11.733539	-2.019138	-0.327831
O	0.146591	-1.162753	-0.848194	C	-11.531578	0.342912	-2.908190
O	-0.619309	-3.258620	1.355605	H	-12.267294	-0.142373	-3.583076
C	-1.419836	0.560868	-1.348544	H	-10.725831	0.777715	-3.534035
C	-3.380972	0.609379	-0.058267	H	-12.047587	1.179463	-2.396236
C	-4.092403	-1.255633	1.748774	C	-10.047736	2.955900	1.556117
C	-2.815438	-3.157938	2.282820	C	-10.611622	4.052720	0.621510
C	-0.055829	-0.103209	-1.552422	H	-9.823746	4.444303	-0.053653
C	-1.455007	-3.862835	2.142367	H	-11.007473	4.902552	1.215891
C	-1.793351	1.698723	-2.069793	H	-11.438892	3.673187	-0.011007
C	-3.824875	1.748534	-0.764459	C	-11.175451	2.438956	2.481293
C	-4.174607	0.193980	1.208150	H	-12.019229	2.009317	1.905029
C	-5.155996	-1.734182	2.544526	H	-11.578781	3.267001	3.100934
C	-3.830738	-3.683716	3.088789	H	-10.799417	1.651045	3.165255
O	0.756217	0.448480	-2.318980	C	-8.952690	3.587978	2.435865
O	-1.269169	-4.902794	2.779379	H	-8.120418	3.999566	1.829880
C	-3.030597	2.288305	-1.783839	H	-8.525646	2.859565	3.154447
O	-5.553338	0.545342	1.033370	H	-9.380093	4.424435	3.025380
C	-3.645137	1.099660	2.345015	H	-11.426158	1.413999	-0.225994
C	-5.026636	-2.963284	3.205998	H	-8.222858	-1.207825	-1.487735
H	6.346701	2.233779	-2.174291	H	-7.442912	1.860768	1.428621
H	6.045291	4.668469	-2.786762	C	8.084953	0.290697	0.235601
H	-3.366480	3.183826	-2.328590	H	6.135388	0.409687	1.165340
H	-1.088155	2.093913	-2.813653	H	6.606873	1.869030	0.253573
H	-6.061718	-1.121617	2.651611	C	8.524366	-0.738619	-0.612793
H	-5.854148	-3.342500	3.825706	C	9.862050	-1.183700	-0.577558
H	-3.634336	-4.636913	3.600326	C	10.737025	-0.562804	0.335578
H	3.790584	5.787828	-2.195980	C	10.330399	0.476210	1.200355
H	5.215102	-1.713211	0.277550	C	8.988219	0.892774	1.131948
H	1.418722	-2.177008	2.384040	H	8.625793	1.702677	1.782290
H	2.992458	0.031914	-2.450870	H	11.785220	-0.898075	0.373988
H	4.292207	-1.207929	-2.269808	H	7.799353	-1.177329	-1.309178
H	4.627729	0.300231	-3.201353	C	10.383055	-2.308949	-1.496749
H	3.768279	-3.063625	1.847331	C	9.275859	-2.877647	-2.404130
H	-4.777818	2.214833	-0.479358	H	8.856022	-2.106140	-3.080797
C	-6.262021	-0.154505	0.019782	H	8.440858	-3.310103	-1.816564
H	-3.762543	2.163432	2.060769	H	9.689283	-3.687033	-3.039618
H	-2.570854	0.883899	2.509749	C	11.510603	-1.751709	-2.398425
H	-4.213938	0.905031	3.275160	H	11.138699	-0.921466	-3.032796
C	-7.706860	0.296660	-0.021108	H	11.901024	-2.546649	-3.067738
H	-6.219660	-1.256413	0.196774	H	12.362248	-1.364892	-1.803842
H	-5.789993	0.019837	-0.978485	C	10.939496	-3.464101	-0.630506
C	-8.599445	-0.369724	-0.882300	H	10.150159	-3.887496	0.023491
C	-9.948275	0.018942	-0.973179	H	11.771956	-3.130566	0.020725
C	-10.372790	1.098344	-0.168143	H	11.325580	-4.281158	-1.275117
C	-9.508362	1.786074	0.705732	C	11.354202	1.113812	2.163267
C	-8.163098	1.366115	0.765868	C	10.728657	2.222420	3.030668
C	-10.959888	-0.684807	-1.902353	H	10.326338	3.052926	2.415667
C	-10.317472	-1.834399	-2.701308	H	11.498212	2.652043	3.703455

H	9.908308	1.836911	3.669604	C	0.381882	6.016749	8.613236
C	11.919839	0.023549	3.104554	C	2.035802	1.344198	10.826548
H	12.426214	-0.786732	2.542904	C	-1.920017	6.051755	7.500558
H	11.112380	-0.439067	3.707796	C	-3.289779	4.071367	7.704220
H	12.662597	0.461930	3.803280	C	-2.585130	2.126055	9.172361
C	12.508780	1.735640	1.341640	C	-1.818288	-0.221491	9.779732
H	12.131943	2.525812	0.660684	C	0.393124	-0.620503	10.677655
H	13.030683	0.979170	0.722085	O	0.438997	7.290015	8.583310
H	13.261974	2.194141	2.015917	O	2.866051	0.621921	11.383564
N	-2.083463	-2.931202	-1.093589	C	-3.117013	5.376290	7.228464
C	-1.225146	-3.903931	-1.467004	O	-3.607591	1.423446	8.457487
C	-3.256426	-2.808818	-1.743262	C	-3.224822	2.580622	10.506444
C	-1.516977	-4.789910	-2.512164	C	-0.874942	-1.102185	10.327217
C	-2.737359	-4.664908	-3.191535	H	2.532794	12.161526	11.098574
C	-3.626436	-3.654046	-2.797026	H	0.673786	13.691322	10.365771
H	-4.596482	-3.515791	-3.296571	H	-3.931990	5.879449	6.686617
H	-3.922196	-1.998954	-1.403147	H	-1.755686	7.105540	7.239445
H	-0.296184	-3.964868	-0.880157	H	-2.836596	-0.555102	9.537324
H	-2.993889	-5.346808	-4.016750	H	-1.142656	-2.157024	10.495269
H	-0.789553	-5.569053	-2.782474	H	1.178370	-1.235138	11.140788
				H	-1.549475	12.634587	9.595799
				H	4.289136	8.015662	12.618736
				H	1.974274	4.318621	12.789391
				H	2.557824	8.561367	9.085453
				H	4.171956	8.558783	9.894327
				H	3.504375	10.100881	9.233649
				H	4.090051	5.626924	13.402319
				H	-4.241333	3.539321	7.568407
				C	-3.251356	0.917788	7.177793
				H	-4.095737	3.233002	10.301517
				H	-2.472927	3.148611	11.090603
				H	-3.558458	1.695099	11.081740
				C	-4.426176	0.198649	6.548991
				H	-2.383256	0.219783	7.255486
				H	-2.923228	1.750508	6.507476
				C	-4.224500	-0.500134	5.343642
				C	-5.284702	-1.168741	4.705012
				C	-6.555368	-1.112878	5.317765
				C	-6.792233	-0.427199	6.525214
				C	-5.702428	0.230140	7.133395
				C	-5.103965	-1.951874	3.387241
				C	-3.654580	-1.894940	2.868983
				H	-2.938583	-2.337991	3.590809
				H	-3.331552	-0.855795	2.655006
				H	-3.570360	-2.469517	1.924345
				C	-5.476067	-3.435985	3.619007
				H	-5.357055	-4.016363	2.680290
				H	-6.526045	-3.552212	3.954022
				H	-4.824353	-3.894134	4.390628
				C	-6.029775	-1.351779	2.302282
				H	-5.919074	-1.907107	1.347562
				H	-5.782160	-0.287742	2.111294
				H	-7.097227	-1.400666	2.596041
				C	-8.210065	-0.414834	7.135358
				C	-9.193264	0.232302	6.130828
1d₂(py), 2 · S = 1							
Ni	-0.398470	7.934779	10.374335				
N	0.187407	9.847294	10.376612				
N	1.183988	7.347264	11.487630				
O	-2.102193	8.661690	9.703206				
O	-1.111980	6.111442	10.956533				
C	-0.823158	10.652309	9.968783				
C	1.365003	10.358190	10.786375				
C	2.309745	8.042493	11.734623				
C	1.077310	6.049911	11.871905				
C	-2.120294	9.949575	9.537599				
C	-0.196853	5.350807	11.422660				
C	-0.691082	12.043974	9.946926				
C	1.561561	11.755121	10.785799				
C	2.564622	9.427567	11.087512				
C	3.370885	7.438610	12.443337				
C	2.098104	5.385235	12.557864				
O	-3.043083	10.637356	9.099023				
O	-0.239066	4.091856	11.464739				
C	0.523813	12.600478	10.367380				
C	3.246776	9.144231	9.728717				
O	3.524325	10.144262	11.869471				
C	3.258423	6.107501	12.864859				
Ni	0.586352	3.342681	9.501630				
C	3.132710	10.503078	13.191975				
N	-1.074900	4.074458	8.599774				
N	-0.230922	1.557452	9.878147				
O	1.293045	5.255079	9.055351				
O	2.156837	2.599419	10.523992				
C	-0.917455	5.356087	8.182438				
C	-2.247518	3.439436	8.419170				
C	-1.467556	1.128844	9.564767				
C	0.681323	0.726909	10.436028				

H	3.492171	12.166017	11.036328	H	3.683106	9.733879	13.970070
H	-3.541409	6.254537	7.078759	H	3.037183	11.251341	13.281294
H	-1.354423	7.451366	7.663252	C	6.355541	11.408145	13.286089
H	-2.434969	-0.293480	9.650664	C	7.431317	12.109688	13.869237
H	-0.735818	-1.936663	10.524248	C	7.202990	12.760222	15.097641
H	1.589219	-1.043381	11.198273	C	5.953940	12.737733	15.755356
H	4.911249	7.989922	12.813808	C	4.906871	12.028044	15.139861
H	2.411757	4.421169	13.023864	H	3.914077	11.985387	15.612153
H	3.104285	8.510664	9.330769	H	8.032803	13.313497	15.564559
H	4.740045	8.407667	10.093614	H	6.470393	10.884798	12.329206
H	4.185573	9.967642	9.370668	C	8.824433	12.183530	13.208581
H	4.598681	5.618067	13.608472	C	8.882597	11.397362	11.885297
H	-3.854041	3.882715	7.873464	H	8.169459	11.794176	11.134787
C	-2.884940	1.274598	7.377478	H	8.661121	10.321059	12.033071
H	-3.682785	3.464879	10.593597	H	9.899433	11.471052	11.448753
H	-2.047009	3.361820	11.356402	C	9.171374	13.661805	12.910050
H	-3.128340	1.904874	11.316483	H	8.429463	14.112891	12.220019
C	-4.042843	0.507963	6.773860	H	10.171774	13.737122	12.434753
H	-1.979688	0.621667	7.405780	H	9.190569	14.276918	13.831957
H	-2.626453	2.138732	6.716917	C	9.881381	11.590731	14.170744
C	-3.849380	-0.156023	5.547549	H	9.659609	10.528618	14.400391
C	-4.896228	-0.866255	4.932301	H	9.921866	12.141096	15.131935
C	-6.145122	-0.889345	5.590292	H	10.892096	11.639285	13.714302
C	-6.373496	-0.238908	6.818741	C	5.781954	13.485531	17.094554
C	-5.297942	0.463193	7.401628	C	4.359861	13.337668	17.667734
C	-4.724165	-1.613967	3.593067	H	3.591901	13.751560	16.983049
C	-3.302234	-1.465494	3.019643	H	4.281603	13.890678	18.625662
H	-2.533981	-1.879011	3.704228	H	4.104131	12.278483	17.874550
H	-3.047010	-0.406205	2.812736	C	6.782378	12.919306	18.130446
H	-3.223882	-2.018511	2.061726	H	7.833198	13.037126	17.798452
C	-5.003174	-3.120600	3.809720	H	6.604481	11.838778	18.305827
H	-4.892348	-3.676994	2.855549	H	6.676314	13.447409	19.101041
H	-6.029995	-3.301455	4.185628	C	6.061637	14.992041	16.877897
H	-4.295053	-3.555046	4.544481	H	5.353796	15.426767	16.143032
C	-5.725016	-1.048129	2.557371	H	7.088582	15.172436	16.502108
H	-5.618899	-1.576146	1.586735	H	5.950929	15.548513	17.832036
H	-5.547618	0.032483	2.382006	N	1.909485	3.028451	7.959452
H	-6.775723	-1.166414	2.889557	C	3.248689	3.187405	7.902095
C	-7.766416	-0.313470	7.479734	C	1.254011	2.605791	6.862252
C	-8.823933	0.278686	6.517793	C	3.977743	2.928936	6.733887
H	-8.602812	1.340914	6.288052	C	3.297655	2.489742	5.588783
H	-9.834508	0.229581	6.974484	C	1.906425	2.322419	5.655560
H	-8.864337	-0.271750	5.556640	H	1.327481	1.978118	4.786059
C	-8.112455	-1.791919	7.778432	H	0.161657	2.493739	6.958337
H	-8.131569	-2.407083	6.856556	H	3.725937	3.508326	8.840883
H	-9.112676	-1.867783	8.254020	H	3.843945	2.278460	4.656709
H	-7.370089	-2.242566	8.468262	H	5.068342	3.070272	6.731909
C	-7.824701	0.472750	8.802982	N	-0.852266	8.844060	12.727709
H	-7.603884	1.549170	8.655084	C	-0.196917	9.267278	13.824759
H	-7.111147	0.076396	9.553340	C	-0.849416	9.550844	15.031364
H	-8.841384	0.398501	9.239790	C	-2.240594	9.383109	15.098191
H	-6.974771	-1.443034	5.123574	C	-2.920552	8.943333	13.953231
H	-2.856704	-0.112901	5.075054	C	-2.191419	8.684714	12.785103
H	-5.412855	0.986524	8.358512	H	0.895405	9.379638	13.728616
C	5.100278	11.363997	13.913576	H	-0.270582	9.895610	15.900757

H	-0.532052	12.915820	9.488753	H	-2.274501	10.211643	10.791685
H	1.792985	13.809149	10.162718	H	4.125675	5.378414	10.680054
H	-4.011108	8.801662	13.955269	H	1.946674	1.599249	10.736417
H	-2.786951	9.594523	16.030199	H	1.607878	6.842622	7.969940
H	-2.668581	8.363355	11.846425	H	3.353041	6.670484	8.380261
1d_z(py)₃, 2 · S = 1				H	2.574202	8.297543	8.418604
Ni	-1.037977	5.518284	9.933738	H	4.132974	2.868969	10.954491
N	-0.440286	7.430690	10.230473	H	-4.445968	-0.558376	7.286979
N	0.839433	4.778594	10.202731	H	-3.730954	-2.944045	7.992304
O	-2.882708	6.384930	9.831063	H	-3.622733	-3.507280	9.700155
O	-1.499353	3.519732	9.833011	H	-2.121979	-3.278886	8.730831
C	-1.509269	8.254054	10.376150	N	1.024360	-2.189486	8.857432
C	0.814770	7.894617	10.394472	H	2.059406	9.622890	10.815086
C	1.983847	5.474614	10.345276	H	-1.198613	1.469143	5.190563
C	0.832133	3.423302	10.330381	H	-4.174311	-2.011591	11.749940
C	-2.901537	7.638794	10.148184	C	1.240849	-2.401584	7.543276
C	-0.524925	2.747515	10.131039	C	1.416802	-3.136803	9.733948
C	-1.360490	9.608347	10.694149	C	2.025685	-4.332503	9.331827
C	1.030123	9.254786	10.706821	C	2.244703	-4.556081	7.964923
C	2.055512	7.007934	10.104467	C	1.843410	-3.567884	7.054592
C	3.196377	4.797413	10.601277	H	0.925363	-1.599778	6.860269
C	1.993656	2.694907	10.616593	H	2.327647	-5.070205	10.089553
O	-3.889375	8.374182	10.257663	H	1.245941	-2.916927	10.797281
O	-0.619381	1.504798	10.279848	H	1.997774	-3.687697	5.972282
C	-0.065511	10.114553	10.861808	H	2.724669	-5.482915	7.615170
C	2.420974	7.218927	8.617873	N	-1.451385	5.284453	12.060064
O	3.172943	7.535563	10.833732	C	-2.694139	4.866420	12.375926
C	3.195195	3.405563	10.745280	C	-3.078270	4.589044	13.694706
Ni	0.249233	-0.360658	9.547527	C	-0.551726	5.441290	13.048572
C	3.109484	7.467598	12.253692	C	-0.849354	5.188028	14.394116
N	-1.200584	-0.195037	8.133675	C	-2.140312	4.750728	14.724255
N	-1.024188	-1.139091	10.924785	H	-2.410305	4.538370	15.770102
O	1.342362	0.658554	8.169637	H	-4.104151	4.251628	13.902308
O	1.550854	-0.392194	11.108847	H	-0.076507	5.328392	15.163926
C	-0.772078	0.545301	7.080446	H	0.452935	5.780235	12.747150
C	-2.488300	-0.573086	8.223081	H	-3.392315	4.773244	11.530689
C	-2.332183	-1.414507	10.777549	N	-0.882443	5.590616	7.802386
C	-0.455788	-1.136404	12.155875	C	-1.533622	6.536334	7.091877
C	0.680800	1.046106	7.135717	C	-1.486511	6.595234	5.693195
C	1.012562	-0.690292	12.249492	C	-0.742891	5.630411	4.995921
C	-1.617625	0.879024	6.017373	C	-0.078158	4.638185	5.729190
C	-3.395712	-0.254924	7.188028	C	-0.177606	4.659207	7.127138
C	-3.049262	-1.417545	9.401379	H	-2.127484	7.256617	7.671978
C	-3.110658	-1.780033	11.898334	H	0.340230	3.888744	7.715291
C	-1.171931	-1.488832	13.304492	H	0.507676	3.826793	5.272412
O	1.083826	1.777622	6.215864	H	-0.688994	5.650150	3.896236
O	1.542161	-0.653489	13.364135	H	-2.036369	7.388468	5.165612
C	-2.953228	0.461662	6.071035	H	-3.124907	-2.120589	14.043692
C	-3.137422	-2.882764	8.925108	H	-3.656914	0.708124	5.261112
O	-4.400214	-0.991654	9.617471	H	0.098749	11.175141	11.107879
C	-2.523109	-1.830820	13.168134	C	4.305779	8.164558	12.866178
C	-4.532341	0.364393	10.094146	H	3.080394	6.405956	12.597102
H	-0.635253	-1.467487	14.263903	H	2.170909	7.944248	12.627556
				C	4.487097	8.091773	14.263475
				C	5.568350	8.731286	14.889095

C	6.472329	9.451007	14.069950	C	-5.537819	2.478913	9.171234
C	6.324680	9.539602	12.675870	C	-6.589536	3.217770	8.582117
C	5.220514	8.880727	12.085646	C	-7.746080	2.511826	8.204254
H	5.062710	8.909857	10.998413	C	-7.889248	1.116559	8.395898
H	7.322572	9.954472	14.549539	C	-6.826572	0.422422	8.999448
H	3.761845	7.518123	14.859325	H	-6.883634	-0.660794	9.171540
C	5.802597	8.671476	16.413151	H	-8.574166	3.063369	7.737736
C	7.312027	10.315370	11.778483	H	-4.601628	2.983925	9.459901
C	4.725252	7.842448	17.137417	C	-6.430696	4.739199	8.381219
H	3.710874	8.268673	16.997957	C	-6.261938	5.414859	9.763377
H	4.931279	7.828704	18.226883	H	-5.399988	4.991556	10.313155
H	4.708787	6.789294	16.790267	H	-7.172336	5.275837	10.382598
C	7.180618	8.025491	16.693953	H	-6.057251	6.499888	9.659169
H	7.368717	7.972260	17.786577	C	-7.649613	5.366767	7.679738
H	8.009446	8.604248	16.239694	H	-7.489092	6.457663	7.564235
H	7.226761	6.994791	16.287252	H	-8.582537	5.231569	8.264595
C	5.779329	10.106719	16.991788	H	-7.811878	4.942893	6.667146
H	4.798271	10.592538	16.813662	C	-5.176986	5.013233	7.515777
H	6.560113	10.748875	16.537584	H	-5.262871	4.518927	6.525574
H	5.957785	10.085626	18.087128	H	-4.248594	4.662275	8.005552
C	8.448577	10.969623	12.585690	H	-5.060295	6.104479	7.353994
H	8.065537	11.703578	13.323559	C	-9.189428	0.416503	7.945174
H	9.130429	11.513314	11.900599	C	-9.374080	0.609946	6.420853
H	9.055782	10.218311	13.130147	H	-9.435243	1.681630	6.145251
C	6.548404	11.430037	11.023847	H	-10.308665	0.119504	6.075947
H	6.089910	12.149239	11.732961	H	-8.526688	0.166606	5.858861
H	5.737566	11.017979	10.390587	C	-10.394293	1.038969	8.690502
H	7.238805	11.993443	10.362022	H	-10.490223	2.124235	8.487328
C	7.942109	9.340792	10.754982	H	-10.292421	0.910731	9.787415
H	8.501071	8.531831	11.267873	H	-11.341092	0.552881	8.373989
H	8.650237	9.879298	10.090973	C	-9.169618	-1.094869	8.240136
H	7.175020	8.864343	10.112613	H	-8.342113	-1.609634	7.711040
C	-5.651840	1.098191	9.390022	H	-10.119563	-1.557140	7.902270
H	-3.577623	0.923530	9.976811	H	-9.064187	-1.302406	9.324192
H	-4.739088	0.327199	11.190210				

8.1.2.21 Komplex **1e****1e**, $S = 0$

C	-2.650662	1.032255	0.870604
C	-3.083055	1.584555	-0.350953
C	-3.459120	0.751571	-1.413045
C	-3.368794	-0.637318	-1.245858
C	-2.919042	-1.129811	-0.023472
C	-2.088657	1.973756	1.951428
C	-2.175266	1.482455	3.406066
N	-2.580507	-0.312541	1.016064
N	-2.053479	0.163643	3.695922
C	-2.231823	2.425506	4.450850
C	-2.164485	2.010619	5.788213
C	-2.010987	0.645515	6.064490
C	-1.955564	-0.244412	4.994461
C	-0.579398	2.165612	1.583928
O	-2.688833	3.262707	1.834056
C	-2.724068	-2.605356	0.267034
C	-1.751884	-1.738561	5.155707
O	-2.281089	-2.810588	1.483285
O	-2.956134	-3.460018	-0.579045
O	-1.757517	-2.360815	4.002440
O	-1.592215	-2.246539	6.258746
H	-3.620876	-1.370187	-2.026609
H	-1.925288	0.226710	7.078155
Ni	-2.116082	-1.285981	2.531168
C	-4.091625	3.343706	2.071998
H	-3.095619	2.678345	-0.451440
H	-3.802797	1.187335	-2.363291
H	-2.309852	3.489001	4.190372
H	-2.215308	2.751674	6.600085
H	-4.360279	4.412881	1.974626
H	-4.370918	2.995601	3.090793
H	-4.682013	2.757894	1.333262
C	0.206372	3.185066	2.411480
H	-0.555656	2.463450	0.514145
H	-0.105219	1.162226	1.642992
C	1.632915	3.383390	1.881856
H	0.256880	2.863437	3.474056
H	-0.334462	4.155125	2.401112
C	2.459022	4.379099	2.703271
H	1.589861	3.724582	0.822642
H	2.157632	2.401570	1.857784
C	3.883146	4.586604	2.176231
H	2.505560	4.032504	3.760754
H	1.930194	5.358910	2.733888
C	4.715521	5.571566	3.003880
H	4.406721	3.604332	2.137875
H	3.836583	4.939673	1.120756
C	6.140295	5.780517	2.477514
H	4.762830	5.216921	4.059009
H	4.191455	6.553978	3.044467
C	6.965130	6.762189	3.312094
H	6.489476	7.764993	3.344951
H	7.987202	6.892101	2.902355

H	7.068903	6.413907	4.361268
H	6.090635	6.135533	1.423647
H	6.660180	4.797238	2.435145

1e(py), Koordination von der MeO-Seite, $S = 1$

C	-2.598385	1.083261	0.830486
C	-2.969306	1.673842	-0.396518
C	-3.297504	0.860308	-1.490014
C	-3.226204	-0.532018	-1.352850
C	-2.854056	-1.057936	-0.111875
C	-2.044842	2.006069	1.947279
C	-2.132446	1.545982	3.422045
N	-2.564456	-0.260597	0.946720
N	-2.008754	0.241045	3.749283
C	-2.173542	2.522177	4.440012
C	-2.062679	2.134346	5.783606
C	-1.889056	0.779799	6.093533
C	-1.875177	-0.143375	5.042757
C	-0.531547	2.187753	1.591310
O	-2.632924	3.305368	1.818931
C	-2.715126	-2.573673	0.113328
C	-1.681358	-1.649325	5.293030
O	-2.374887	-2.897812	1.322181
O	-2.918531	-3.324527	-0.841765
O	-1.769975	-2.377250	4.223433
O	-1.457647	-2.022260	6.445611
H	-3.437846	-1.242835	-2.164715
H	-1.761840	0.392440	7.114783
Ni	-2.365627	-1.386218	2.609025
C	-4.033880	3.391097	2.038665
H	-2.969025	2.769013	-0.481913
H	-3.589989	1.318388	-2.447660
H	-2.264309	3.580526	4.163272
H	-2.094540	2.895285	6.578812
H	-4.306884	4.456654	1.913354
H	-4.324172	3.070313	3.064849
H	-4.616463	2.787717	1.306180
C	0.259881	3.204525	2.417685
H	-0.496568	2.482629	0.520957
H	-0.063346	1.182192	1.654867
C	1.684283	3.401979	1.882064
H	0.314412	2.882540	3.479643
H	-0.278682	4.175968	2.410352
C	2.515009	4.395779	2.701126
H	1.637244	3.744690	0.823416
H	2.208261	2.419824	1.854214
C	3.935697	4.606808	2.166345
H	2.568122	4.046224	3.757306
H	1.985484	5.375076	2.737990
C	4.771682	5.590402	2.991990
H	4.460464	3.625427	2.121705
H	3.882448	4.963111	1.112225
C	6.192357	5.805033	2.456963

H	4.826900	5.231822	4.045409	H	-0.585619	2.546060	0.488524
H	4.245611	6.571447	3.040064	H	-0.112934	1.263435	1.629533
C	7.020560	6.785246	3.289971	C	1.615120	3.462587	1.898152
H	6.542410	7.786609	3.330621	H	0.176951	3.007712	3.454174
H	8.039476	6.919797	2.873783	H	-0.362259	4.269106	2.323607
H	7.132466	6.432704	4.336900	C	2.415409	4.491514	2.704130
H	6.134768	6.164309	1.404917	H	1.617428	3.753315	0.823072
H	6.714373	4.823240	2.406891	H	2.133167	2.477130	1.940947
N	-4.316120	-1.652874	3.060181	C	3.868209	4.651279	2.243148
C	-4.650806	-2.931993	3.342784	H	2.401281	4.205526	3.780597
C	-5.961222	-3.290178	3.681746	H	1.901318	5.478137	2.652643
C	-6.950819	-2.297736	3.729214	C	4.668521	5.677179	3.052607
C	-6.593720	-0.973148	3.434208	H	4.379756	3.662907	2.294177
C	-5.262354	-0.694443	3.104154	H	3.883797	4.938025	1.166870
H	-6.193611	-4.341377	3.905075	C	6.125696	5.830623	2.601469
H	-3.830114	-3.662838	3.286691	H	4.646142	5.393821	4.129906
H	-7.334199	-0.160424	3.458306	H	4.160859	6.667317	2.996386
H	-7.988631	-2.552328	3.993010	C	6.915489	6.856991	3.416028
H	-4.933709	0.330344	2.866123	H	6.458934	7.866756	3.346823

1e(py), Koordination von der Oct-Seite, $S = 1$

C	-2.680881	1.092478	0.867336
C	-3.193224	1.652543	-0.321308
C	-3.665380	0.813686	-1.340756
C	-3.612367	-0.573382	-1.161158
C	-3.052254	-1.067675	0.021747
C	-2.100920	2.045391	1.941790
C	-2.179162	1.586024	3.417776
N	-2.591360	-0.247858	0.998843
N	-1.975706	0.291520	3.749004
C	-2.346071	2.553439	4.430294
C	-2.339354	2.164665	5.777813
C	-2.159745	0.814399	6.096545
C	-1.975347	-0.094979	5.049221
C	-0.602405	2.257333	1.561141
O	-2.717332	3.331837	1.814810
C	-2.912860	-2.577793	0.270758
C	-1.751707	-1.591135	5.323343
O	-2.306145	-2.873475	1.377055
O	-3.360337	-3.352403	-0.576892
O	-1.613668	-2.306850	4.252667
O	-1.718291	-1.969213	6.495986
H	-3.969315	-1.305948	-1.899455
H	-2.144553	0.417299	7.121840
Ni	-1.786151	-1.337945	2.528701
C	-4.121491	3.412809	2.044492
H	-3.201919	2.744763	-0.434572
H	-4.069017	1.248500	-2.268378
H	-2.462900	3.607341	4.147885
H	-2.469872	2.919810	6.568461
H	-4.375965	4.490043	2.020742
H	-4.419428	2.997457	3.031894
H	-4.712659	2.890200	1.260817
C	0.168469	3.295121	2.380426

1e(py)₂, $S = 1$

C	-2.670055	1.276726	0.748817
C	-3.064129	1.884374	-0.462890
C	-3.498561	1.089512	-1.532344
C	-3.521265	-0.301764	-1.380286
C	-3.090378	-0.846989	-0.165107
C	-2.091731	2.189425	1.863059
C	-2.226601	1.738657	3.339900
N	-2.674507	-0.067456	0.864740
N	-2.115518	0.437392	3.685318
C	-2.332484	2.727545	4.341623
C	-2.340703	2.355529	5.693443
C	-2.229907	1.001178	6.026888
C	-2.116927	0.066935	4.990448
C	-0.575062	2.343646	1.527438
O	-2.652557	3.503368	1.723654
C	-3.036384	-2.374585	0.037954
C	-1.961431	-1.435917	5.299015
O	-2.522663	-2.742203	1.165088

O	-3.448121	-3.089490	-0.881395	H	-3.810389	-3.459537	3.373864
O	-1.857748	-2.185885	4.251753	H	-7.347676	-0.002784	3.103635
O	-1.928835	-1.776451	6.485876	H	-4.926211	0.470486	2.597336
H	-3.845615	-1.004201	-2.161693	H	-6.193777	-4.124876	3.909353
H	-2.218786	0.616233	7.056882	H	-8.008349	-2.358768	3.776224
Ni	-2.208802	-1.216110	2.488570				
C	-4.055677	3.629745	1.914592				
H	-3.008763	2.977624	-0.552420				
H	-3.810059	1.560620	-2.477717				
H	-2.387115	3.783215	4.046722				
H	-2.423934	3.126155	6.475619				
H	-4.286564	4.708848	1.823490				
H	-4.384028	3.281644	2.919578				
H	-4.641948	3.076435	1.147110				
C	0.218814	3.345832	2.369253				
H	-0.517725	2.637990	0.457696				
H	-0.128002	1.330652	1.600786				
C	1.671160	3.481547	1.893957				
H	0.215182	3.040885	3.437924				
H	-0.283572	4.335568	2.325039				
C	2.495405	4.480405	2.713471				
H	1.683937	3.785590	0.822565				
H	2.163749	2.482900	1.925657				
C	3.948787	4.618527	2.247395				
H	2.480176	4.177494	3.785237				
H	2.001221	5.478049	2.680061				
C	4.772945	5.618644	3.065129				
H	4.441816	3.620162	2.282346				
H	3.964076	4.919210	1.174876				
C	6.228620	5.754390	2.603627				
H	4.754699	5.320004	4.138363				
H	4.281534	6.617892	3.027573				
C	7.042242	6.756508	3.424930				
H	6.601427	7.774345	3.373623				
H	8.088934	6.828844	3.066166				
H	7.076666	6.468101	4.496633				
H	6.244489	6.050397	1.530639				
H	6.717524	4.755058	2.642785				
N	-0.116797	-1.349754	2.082346				
C	0.783168	-1.186162	3.073514				
C	2.158821	-1.373299	2.885629				
C	2.623741	-1.753372	1.618154				
C	1.687659	-1.932542	0.589911				
C	0.330115	-1.722387	0.865794				
H	-0.436144	-1.875290	0.092671				
H	2.848040	-1.230612	3.730707				
H	0.379713	-0.908142	4.057791				
H	1.996100	-2.240167	-0.419902				
H	3.697508	-1.914815	1.437069				
N	-4.294865	-1.480438	2.967828				
C	-5.253518	-0.539905	2.895055				
C	-6.600026	-0.806282	3.176625				
C	-6.960492	-2.110020	3.548059				
C	-5.959937	-3.089386	3.622581				
C	-4.637116	-2.735734	3.324570				

8.1.2.22 Nickel(II)-Tetrakis(pentafluorophenyl)porphyrin

[Ni(TPPF ₂₀)], S = 0			F	-0.742681	4.992051	3.164707	
Ni	1.326969	1.023324	0.331093	F	-2.354615	7.090885	3.787044
N	1.477554	2.936842	0.133599	F	-4.206558	7.978794	1.976919
N	-0.599074	1.178279	0.334296	F	-4.437125	6.760000	-0.464048
N	1.176504	-0.897395	0.516207	F	-2.828686	4.663944	-1.095996
N	3.254009	0.877772	0.338242	C	4.928885	4.013232	-1.042551
C	0.504060	3.886652	0.384127	C	4.926294	4.384307	-2.402418
C	1.007860	5.215769	0.124584	C	5.907234	5.235411	-2.939229
C	2.287099	5.066368	-0.340098	C	6.919894	5.736724	-2.102936
C	2.580435	3.652163	-0.297000	C	5.951504	4.536735	-0.226668
C	3.861521	3.120183	-0.505225	C	6.944288	5.388003	-0.741225
C	4.172461	1.809946	-0.116034	F	7.903283	5.871007	0.052369
C	4.010494	-0.196579	0.767107	F	5.993804	4.231863	1.075343
C	5.518593	1.297791	0.000783	F	7.857204	6.543158	-2.600583
C	5.420926	0.070645	0.598798	F	5.886134	5.566722	-4.232156
H	0.434400	6.140621	0.248057	F	3.974204	3.921293	-3.218553
H	2.991694	5.845351	-0.650192	C	4.455511	-2.482361	1.646999
C	3.504529	-1.451202	1.137732	C	4.962210	-2.394375	2.959204
C	2.159566	-1.783005	0.923148	C	4.903287	-3.551108	0.845620
C	0.065130	-1.682607	0.259871	C	5.811974	-4.507460	1.329815
C	0.368107	-3.079854	0.472919	C	6.296041	-4.398429	2.645264
C	1.651045	-3.135767	0.944074	C	5.872537	-3.337967	3.465174
H	2.221147	-4.020102	1.246365	F	4.575780	-1.395138	3.758373
H	-0.329635	-3.908716	0.316981	F	6.333087	-3.236789	4.713946
C	-1.221433	-1.193699	-0.006811	F	7.157347	-5.300964	3.114434
C	-1.521798	0.170275	0.128731	F	6.222601	-5.510795	0.550286
C	-1.351697	2.313014	0.590516	F	4.468619	-3.672661	-0.414059
C	-2.762371	2.000201	0.585266	C	-2.332556	-2.138298	-0.320984
C	-2.869691	0.678366	0.247599	C	-2.895146	-2.164107	-1.613552
C	-0.836476	3.612423	0.693320	C	-3.955908	-3.025036	-1.942159
H	-3.568030	2.713076	0.788513	C	-4.479766	-3.883030	-0.959523
H	-3.779660	0.079647	0.134335	C	-3.943234	-3.874507	0.339901
H	6.424532	1.826412	-0.312792	C	-2.883177	-3.003802	0.645277
H	6.227222	-0.622420	0.861197	F	-2.417648	-1.356022	-2.565242
C	-1.742045	4.751887	1.020134	F	-2.403896	-3.008148	1.894770
C	-2.700379	5.235109	0.106996	F	-4.448088	-4.684026	1.274194
C	-3.537383	6.320086	0.418993	F	-5.485588	-4.704247	-1.259687
C	-3.417676	6.949133	1.670586	F	-4.466341	-3.035185	-3.175439
C	-2.465763	6.492755	2.598895				
C	-1.640456	5.405640	2.264787				

[Ni(TPPF₂₀)(py)], S = 1

Ni	1.295325	1.179441	0.667234	F	4.755407	4.692707	-2.289597
N	1.446186	3.178180	0.197055	C	4.535971	-2.578932	0.813001
N	-0.742538	1.302408	0.396002	C	5.335883	-2.727158	1.963786
N	1.144645	-0.873134	0.650929	C	4.706104	-3.522195	-0.220206
N	3.332077	1.002151	0.444630	C	5.630984	-4.575350	-0.117134
C	0.410100	4.077092	0.078595	C	6.414195	-4.697905	1.043643
C	0.926632	5.418218	-0.132610	C	6.267956	-3.770958	2.090197
C	2.292404	5.318894	-0.124241	F	5.217721	-1.861091	2.977382
C	2.603814	3.914598	0.075745	F	7.009504	-3.891267	3.195028
C	3.915275	3.392771	0.129038	F	7.295355	-5.693041	1.151795
C	4.238033	2.024817	0.273763	F	5.774529	-5.454342	-1.112480
C	4.075438	-0.153559	0.531667	F	3.979229	-3.428579	-1.339121
C	5.592245	1.501911	0.240603	C	-2.456034	-2.055224	0.849248
C	5.490616	0.145131	0.397744	C	-3.281610	-2.434535	-0.226897
H	0.322050	6.319090	-0.283033	C	-4.345035	-3.338547	-0.058530
H	3.023915	6.123815	-0.253546	C	-4.597112	-3.883047	1.212771
C	3.554991	-1.456985	0.694926	C	-3.790393	-3.520841	2.305980
C	2.179888	-1.776904	0.742067	C	-2.734146	-2.615965	2.110849
C	-0.013929	-1.613575	0.722907	F	-3.064322	-1.932464	-1.446463
C	0.295451	-3.026021	0.859124	F	-1.984306	-2.279868	3.172277
C	1.661014	-3.126704	0.878155	F	-4.036260	-4.033337	3.515011
H	2.263430	-4.036490	0.972176	F	-5.603798	-4.740723	1.382969
H	-0.437768	-3.837803	0.917952	F	-5.112211	-3.686585	-1.094453
C	-1.326186	-1.091913	0.675575	N	1.303059	1.392761	2.706010
C	-1.650818	0.273734	0.514572	C	0.423755	0.713633	3.472560
C	-1.487398	2.454748	0.277086	C	0.403169	0.828681	4.867928
C	-2.906101	2.146281	0.324585	C	1.328144	1.676628	5.493661
C	-3.008021	0.788846	0.472747	C	2.242710	2.376488	4.693609
C	-0.965461	3.759014	0.129424	C	2.198200	2.206949	3.304417
H	-3.721473	2.874665	0.259553	H	2.905071	2.733456	2.645649
H	-3.922203	0.190414	0.549426	H	2.992386	3.050910	5.132197
H	6.501314	2.094029	0.088956	H	1.338121	1.788220	6.588592
H	6.301165	-0.591604	0.399061	H	-0.332962	0.252300	5.446870
C	-1.939230	4.887085	0.010492	H	-0.281205	0.051241	2.948039
C	-2.733024	5.053904	-1.142072				
C	-3.650205	6.111922	-1.263461				
C	-3.785556	7.034769	-0.211804				
C	-3.006387	6.894579	0.949694				
C	-2.096893	5.828118	1.047543				
F	-1.370756	5.718936	2.166869				
F	-3.138649	7.770265	1.950137				
F	-4.652633	8.042679	-0.315447				
F	-4.387351	6.249761	-2.368627				
F	-2.624315	4.193839	-2.160349				
C	5.052483	4.359728	0.046245				
C	5.426120	4.969544	-1.166740				
C	6.498821	5.875490	-1.237670				
C	7.222882	6.184632	-0.072954				
C	5.794411	4.690725	1.196439				
C	6.870186	5.592661	1.152709				
F	7.554542	5.893183	2.259924				
F	5.473080	4.145071	2.379256				
F	8.242870	7.041590	-0.129812				
F	6.836933	6.439434	-2.399873				

8.1.2.23 Komplex 15-H

<i>transAzo</i> ^{dekoord} , <i>S</i> = 0				H	-0.722653	-3.298403	-1.314173
C	-0.067203	-3.700375	5.838796	H	-2.918391	-0.606554	-3.894587
C	-1.337088	-4.008073	5.312562	H	5.157141	-1.416576	3.910202
C	-2.430709	-4.203014	6.166090	H	5.695861	-1.181528	6.429012
C	-2.230166	-4.106994	7.550295	H	-3.422483	-4.437623	5.751117
C	-0.952959	-3.806832	8.016721	H	-3.020726	-4.260073	8.299910
C	1.129215	-3.645443	4.870683				
C	2.364660	-2.842462	5.316954				
N	0.104194	-3.596507	7.178093	<i>transAzo</i> ^{koord} , <i>S</i> = 1			
N	2.670144	-2.688199	6.627277	C	-3.402328	-1.575245	-2.264496
C	3.258366	-2.390274	4.326670	C	-4.764399	-1.701980	-2.609941
C	4.463698	-1.773417	4.686532	C	-5.684143	-2.172726	-1.662929
C	4.769235	-1.635803	6.047853	C	-5.228742	-2.525547	-0.386261
C	3.853284	-2.107032	6.984794	C	-3.868189	-2.374180	-0.100873
C	1.596565	-5.104396	4.650256	C	-2.404685	-1.243342	-3.406992
O	0.692317	-3.190369	3.590198	C	-0.990677	-0.705008	-3.066705
C	-0.599450	-3.707445	9.488038	N	-2.987629	-1.907899	-1.022281
C	4.081142	-2.048318	8.482851	N	-0.398215	-0.938479	-1.875040
O	0.662505	-3.404392	9.668968	C	-0.263884	-0.085837	-4.106357
O	-1.434602	-3.907466	10.361210	C	1.073415	0.278161	-3.902356
O	3.071352	-2.548715	9.151460	C	1.673634	0.005652	-2.666545
O	5.112129	-1.585790	8.955225	C	0.901265	-0.602761	-1.672125
H	2.988152	-2.547531	3.273327	C	-2.179483	-2.578220	-4.160678
H	0.753123	-5.714713	4.273854	O	-3.034171	-0.382654	-4.371118
H	1.958121	-5.535436	5.603696	C	-3.293242	-2.753401	1.275789
Ni	1.634833	-3.105723	8.115620	C	1.498448	-0.939341	-0.293361
C	-1.824560	-1.834958	-2.483603	O	-2.025103	-2.516799	1.405147
C	-1.206202	-3.090283	-2.279576	O	-4.058263	-3.242429	2.108473
C	-1.235778	-4.016505	-3.322959	O	0.656341	-1.474421	0.534168
C	-1.877116	-3.662788	-4.528409	O	2.689044	-0.687639	-0.101587
N	-1.887453	-0.784881	-1.546599	H	-0.757383	0.086846	-5.072266
N	-1.373242	-1.036457	-0.414454	H	1.642042	0.761778	-4.711766
C	-1.985962	1.284563	0.234145	H	2.720833	0.238435	-2.424860
C	-1.427199	0.017594	0.523866	H	-3.149393	-2.980618	-4.511402
C	-2.005798	2.286476	1.205522	H	-1.706728	-3.318700	-3.486996
C	-1.466127	2.028561	2.478097	Ni	-1.212139	-1.541822	-0.113633
C	-0.910756	0.772574	2.771539	C	-2.720664	2.420119	0.343947
C	-0.876417	-0.256891	1.811311	C	-2.373878	2.771874	1.663005
H	-0.768051	-5.007633	-3.217159	C	-1.696023	1.830608	2.452090
H	-2.440289	3.271686	0.977032	C	-1.365185	0.578226	1.914138
H	-1.476428	2.811502	3.251793	N	-3.371654	3.349298	-0.501945
H	-0.497179	0.604229	3.776429	N	-3.837290	2.801192	-1.548179
H	2.418169	-5.126351	3.908630	C	-4.566985	5.023132	-2.397322
C	0.202669	-1.845469	3.519656	C	-4.402763	3.623693	-2.532060
H	-1.910421	-4.381158	-5.367546	C	-5.114082	5.763751	-3.445546
C	-0.285118	-1.622261	2.095223	C	-5.495558	5.112650	-4.635444
H	-1.438503	-4.101391	4.222481	C	-5.335774	3.724555	-4.769388
H	-1.032531	-2.403784	1.844663	C	-4.800165	2.946938	-3.725688
H	0.553989	-1.812704	1.392451	H	-1.415360	2.061778	3.489719
C	-2.436733	-1.588173	-3.735248	H	-5.245263	6.852066	-3.345488
N	-2.467805	-2.474977	-4.737000	H	-5.926015	5.693822	-5.465383
H	-2.395909	1.440938	-0.773764	H	-5.646358	3.227609	-5.702053
H	-0.624351	-1.692417	4.250813	H	-1.520108	-2.412728	-5.034252
H	1.009753	-1.124184	3.784534	C	-3.173212	1.012795	-4.073467

H	-0.831037	-0.198484	2.482092
C	-4.637630	1.446966	-3.863475
H	-5.077823	-1.446169	-3.630571
H	-5.029083	0.953227	-2.953265
H	-5.234031	1.092483	-4.729416
C	-2.339147	1.144366	-0.118803
N	-1.684821	0.259473	0.637386
H	-4.248752	5.490990	-1.454502
H	-2.749980	1.574161	-4.935670
H	-2.574991	1.298549	-3.182905
H	-2.644890	3.767875	2.044286
H	-2.580603	0.858692	-1.150302
H	-6.747600	-2.272874	-1.930352
H	-5.873972	-2.921417	0.411312

8.1.2.24 Komplex 15-OMe

transAzo^{dekoord}, *S* = 0

C	-0.153640	-3.676510	5.819061
C	-1.438765	-3.925266	5.298649
C	-2.532985	-4.086766	6.158215
C	-2.318523	-4.016918	7.541974
C	-1.026814	-3.775156	8.002307
C	1.035461	-3.656231	4.841082
C	2.307160	-2.912913	5.288389
N	0.031827	-3.597235	7.158036
N	2.629719	-2.790729	6.597986
C	3.210810	-2.484201	4.296549
C	4.443877	-1.924010	4.654654
C	4.766303	-1.819348	6.015052
C	3.839187	-2.265140	6.953407
C	1.439394	-5.129928	4.593290
O	0.607506	-3.164156	3.572147
C	-0.658610	-3.709372	9.471812
C	4.081316	-2.237923	8.450028
O	0.616248	-3.462092	9.646598
O	-1.495051	-3.884932	10.349241
O	3.056781	-2.705225	9.120208
O	5.134615	-1.826102	8.920424
H	2.925099	-2.614338	3.243583
H	0.567983	-5.697579	4.213934
H	1.790660	-5.592185	5.535887
Ni	1.589131	-3.184653	8.089160
C	-1.629305	-1.580433	-2.533234
C	-0.613862	-2.567315	-2.516239
N	-0.432945	-3.486594	-3.469161
C	-1.279997	-3.453779	-4.512910
N	-1.766510	-0.584288	-1.560523
N	-1.260276	-0.861047	-0.428424
C	-1.802066	1.473756	0.238122
C	-1.306563	0.180507	0.524246
C	-1.812579	2.459450	1.226785
C	-1.326291	2.158734	2.511511
C	-0.833655	0.875675	2.800658
C	-0.811075	-0.138039	1.823566
H	-2.197300	3.466157	1.002154
H	-1.328482	2.929310	3.297640
H	-0.460686	0.672627	3.815153
H	2.252444	-5.173284	3.843295
C	0.172266	-1.799466	3.522673
H	-1.138183	-4.230905	-5.285606
C	-0.289425	-1.533289	2.097243
H	-1.550853	-3.999522	4.208093
H	-1.068935	-2.275649	1.825974
H	0.546154	-1.756140	1.399934
C	-2.501163	-1.542148	-3.666055
C	-2.305642	-2.509329	-4.672978
H	-2.172243	1.660790	-0.780294
H	-0.655658	-1.627420	4.248799
H	1.004478	-1.115666	3.809112
H	0.094017	-2.552192	-1.669788

O	-3.459025	-0.598336	-3.676132
H	5.145313	-1.585447	3.877314
H	5.714479	-1.410085	6.394188
H	-3.536513	-4.275450	5.748077
H	-3.109213	-4.147110	8.295752
H	-2.942443	-2.546269	-5.566821
C	-4.337994	-0.526526	-4.790304
H	-5.018149	0.321527	-4.591111
H	-4.938201	-1.456276	-4.899522
H	-3.787020	-0.336777	-5.737386

transAzo^{dekoord}, *S* = 1

C	-2.238674	-17.937787	5.508245
C	-3.594099	-17.990987	5.129311
C	-4.604585	-17.863120	6.091523
C	-4.239600	-17.707689	7.436056
C	-2.884823	-17.670580	7.755926
C	-1.165617	-18.241973	4.446582
C	0.244585	-17.674367	4.689819
N	-1.905078	-17.770476	6.810302
N	0.718138	-17.488833	5.945011
C	1.095649	-17.495910	3.582022
C	2.432291	-17.118862	3.767898
C	2.908331	-16.947322	5.075293
C	2.025815	-17.144642	6.134155
C	-1.024004	-19.782183	4.382645
O	-1.631678	-17.852479	3.156839
C	-2.360355	-17.543550	9.173049
C	2.425412	-17.027417	7.592349
O	-1.050414	-17.521008	9.210512
O	-3.118692	-17.484010	10.132894
O	1.415511	-17.252730	8.396209
O	3.575281	-16.761667	7.920264
H	0.684846	-17.677980	2.579395
H	-2.005458	-20.236637	4.146763
H	-0.668040	-20.170702	5.356171
Ni	-0.211795	-17.560874	7.554431
C	-3.824508	-16.275083	-3.229976
C	-4.762514	-16.452360	-4.294599
N	-4.446570	-16.827754	-5.531543
C	-3.147046	-17.063840	-5.791218
N	-4.301178	-15.886846	-2.018898
N	-3.667952	-15.855759	-0.907819
C	-3.770183	-13.425258	-0.622363
C	-3.419330	-14.732015	-0.171326
C	-3.498258	-12.312447	0.172776
C	-2.870890	-12.474381	1.421993
C	-2.521532	-13.763180	1.873438
C	-2.784256	-14.906529	1.107230
H	-3.779647	-11.307592	-0.178139
H	-2.655532	-11.598424	2.051811
H	-2.032649	-13.861729	2.854238
H	-0.298052	-20.058502	3.593883

C	-1.855361	-16.453220	2.938503
H	-2.896852	-17.380201	-6.819204
C	-2.432678	-16.310547	1.538155
H	-3.832519	-18.149740	4.068622
H	-3.338584	-16.949982	1.451965
H	-1.722841	-16.753266	0.804580
C	-2.435379	-16.520938	-3.537011
C	-2.116626	-16.929202	-4.840906
H	-4.270947	-13.326900	-1.596737
H	-2.558116	-16.044384	3.700394
H	-0.901379	-15.886215	3.038570
H	-5.825556	-16.260213	-4.062696
O	-1.547394	-16.332202	-2.538530
H	-1.078156	-17.134012	-5.135415
C	-0.170795	-16.573188	-2.792790
H	0.359851	-16.358460	-1.847350
H	0.012162	-17.630316	-3.085386
H	0.219502	-15.903362	-3.589918
H	-5.662567	-17.898130	5.790985
H	-4.958794	-17.619047	8.263783
H	3.093712	-16.974520	2.900348
H	3.943905	-16.671180	5.323527

transAzo^{koord}, *S* = 0

C	-3.341906	-1.461304	-2.129012
C	-4.738171	-1.506837	-2.306546
C	-5.582484	-1.838111	-1.238944
C	-5.006121	-2.149232	-0.000037
C	-3.619070	-2.107372	0.118004
C	-2.464530	-1.261527	-3.382370
C	-1.010392	-0.798451	-3.167201
N	-2.802849	-1.760715	-0.921268
N	-0.344490	-1.060386	-2.014784
C	-0.328011	-0.230021	-4.260882
C	1.033970	0.082905	-4.164656
C	1.706374	-0.204391	-2.968701
C	0.989253	-0.780093	-1.922703
C	-2.383742	-2.643890	-4.076744
O	-3.127218	-0.408732	-4.321081
C	-2.886095	-2.463543	1.396671
C	1.621662	-1.176555	-0.601489
O	-1.588183	-2.355600	1.268320
O	-3.493957	-2.811115	2.404755
O	0.758328	-1.718957	0.216213
O	2.817886	-0.999200	-0.391814
H	-0.889425	-0.053756	-5.188250
H	1.561131	0.533794	-5.018906
H	2.776174	-0.011009	-2.799913
H	-3.402471	-3.001947	-4.320743
H	-1.895651	-3.375165	-3.403471
Ni	-1.018136	-1.662441	-0.381657
C	-2.683658	2.577757	0.350461
C	-2.624555	2.830157	1.754776
C	-1.894143	1.919866	2.551166

C	-1.278400	0.813139	1.947392
N	-3.357140	3.449773	-0.514109
N	-3.751796	2.876813	-1.580362
C	-4.386148	5.108475	-2.486337
C	-4.282954	3.701033	-2.590213
C	-4.896531	5.853816	-3.550642
C	-5.304777	5.200359	-4.729353
C	-5.206665	3.804052	-4.833144
C	-4.706724	3.024385	-3.773203
H	-1.826630	2.041344	3.640193
H	-4.975808	6.949053	-3.471016
H	-5.704841	5.783853	-5.572766
H	-5.537497	3.301518	-5.756054
H	-1.795653	-2.562738	-5.011068
C	-3.180325	1.000867	-4.038333
H	-0.762106	0.049069	2.552110
C	-4.621120	1.515350	-3.883931
H	-5.138258	-1.290740	-3.305814
H	-5.061331	1.060176	-2.975555
H	-5.212253	1.176307	-4.759924
C	-1.956172	1.472581	-0.139713
N	-1.286213	0.605241	0.617072
H	-4.048057	5.578182	-1.551220
H	-2.688522	1.532245	-4.882862
H	-2.612839	1.246983	-3.118382
H	-6.673278	-1.865567	-1.381731
H	-5.580231	-2.437673	0.892974
H	-1.919409	1.332681	-1.231855
O	-3.301432	3.894829	2.216737
C	-3.275290	4.173587	3.611423
H	-3.877192	5.089655	3.752071
H	-2.240456	4.357640	3.973320
H	-3.726237	3.346373	4.201454

transAzo^{koord}, *S* = 1

C	-3.404046	-1.545908	-2.218648
C	-4.768930	-1.669870	-2.553604
C	-5.683854	-2.128422	-1.596009
C	-5.220926	-2.471074	-0.319243
C	-3.857863	-2.322533	-0.044492
C	-2.412567	-1.228107	-3.370479
C	-0.996988	-0.685309	-3.043623
N	-2.981780	-1.869183	-0.976623
N	-0.398579	-0.903090	-1.852043
C	-0.276771	-0.076886	-4.094173
C	1.059900	0.294624	-3.900433
C	1.665634	0.041095	-2.663210
C	0.900114	-0.558726	-1.658341
C	-2.192137	-2.571429	-4.110074
O	-3.047378	-0.377867	-4.339947
C	-3.274988	-2.688413	1.332621
C	1.504247	-0.874380	-0.277473
O	-2.005266	-2.456739	1.450312
O	-4.037381	-3.163216	2.176571

O	0.670399	-1.409517	0.557656	N	-0.660349	0.990704	-7.426884
O	2.692844	-0.606928	-0.091589	C	-2.012663	1.139733	-9.390313
H	-0.775341	0.082189	-5.059814	C	-1.041954	1.946739	-10.009189
H	1.623463	0.769881	-4.718314	C	0.147024	2.234065	-9.324574
H	2.712408	0.282276	-2.428058	C	0.294683	1.752310	-8.023493
H	-3.164293	-2.976827	-4.451046	C	-1.900250	-1.732957	-7.276062
H	-1.716492	-3.304587	-3.430436	O	-3.900060	-0.567317	-8.170365
Ni	-1.202365	-1.492975	-0.083130	C	-1.156960	0.895831	-3.022504
C	-2.733959	2.477146	0.344759	C	1.513415	1.978040	-7.147034
C	-2.375828	2.854540	1.675117	O	-0.071203	0.945512	-3.757815
C	-1.670750	1.907048	2.455304	O	-1.219667	1.031607	-1.806849
C	-1.345783	0.658608	1.917191	O	1.346247	1.493224	-5.938501
N	-3.368740	3.390525	-0.518738	O	2.516314	2.536709	-7.573669
N	-3.867780	2.825967	-1.542034	H	-2.941783	0.896640	-9.920450
C	-4.547401	5.050279	-2.426048	H	-2.541583	-2.510695	-6.817644
C	-4.402340	3.647542	-2.545478	H	-1.032391	-1.553279	-6.612191
C	-5.072431	5.789134	-3.487148	Ni	-0.359246	0.832558	-5.593060
C	-5.449435	5.133868	-4.675945	C	-1.717381	-0.756352	-13.354910
C	-5.306914	3.742590	-4.795196	C	-0.983369	-0.347150	-14.507655
C	-4.795332	2.967006	-3.737888	C	0.064311	-1.174606	-14.950204
H	-1.370704	2.129132	3.487287	C	0.338251	-2.355442	-14.238413
H	-5.190326	6.879974	-3.397289	N	-2.594617	0.170850	-12.746520
H	-5.862640	5.713462	-5.515701	N	-3.713341	-0.122983	-12.250184
H	-5.612206	3.241104	-5.727292	C	-4.504335	-1.904711	-13.792439
H	-1.537192	-2.416285	-4.988882	C	-4.421247	-1.329636	-12.502829
C	-3.182176	1.020988	-4.054338	C	-5.339613	-3.002830	-14.018831
H	-0.798653	-0.103682	2.492470	C	-6.089471	-3.545210	-12.960572
C	-4.645553	1.464606	-3.862336	C	-6.028097	-2.958540	-11.686892
H	-5.088318	-1.421381	-3.574174	C	-5.222032	-1.834021	-11.436653
H	-5.047687	0.981870	-2.950821	H	0.659311	-0.924221	-15.838656
H	-5.236197	1.107296	-4.731142	H	-5.409697	-3.437567	-15.027487
C	-2.348062	1.200189	-0.094842	H	-6.740492	-4.415273	-13.133633
N	-1.678252	0.316804	0.650875	H	-6.638250	-3.367940	-10.866032
H	-4.233801	5.520673	-1.482810	H	-1.515901	-2.092700	-8.249283
H	-2.746493	1.574990	-4.915243	C	-3.922311	-1.465183	-9.278423
H	-2.591960	1.309396	-3.159312	C	-5.188324	-1.160923	-10.085815
H	-6.749596	-2.226406	-1.855079	H	-5.216815	-0.312650	-6.300541
H	-5.862204	-2.856296	0.486666	H	-6.079318	-1.449121	-9.492168
H	-2.603631	0.915807	-1.123681	H	-5.223077	-0.061553	-10.238093
O	-2.746671	4.072141	2.092166	C	-1.323608	-1.955884	-12.716135
C	-2.403540	4.486560	3.411145	N	-0.324325	-2.737136	-13.136072
H	-2.798091	5.512652	3.520918	H	-3.931787	-1.459883	-14.618900
H	-1.302450	4.499899	3.560354	H	-3.026054	-1.325300	-9.923585
H	-2.870732	3.830968	4.177162	H	-3.920926	-2.526423	-8.939284
				H	-1.839089	-2.255402	-11.786099
				H	1.141894	-3.026702	-14.589357
				H	-5.779583	0.196580	-3.876541
				H	-3.833537	0.738235	-2.274008
				H	-1.223412	2.314218	-11.030346
				H	0.969654	2.829708	-9.746863
				O	-1.391598	0.793082	-15.099400
				C	-0.672021	1.272015	-16.228907
				H	-0.730865	0.560906	-17.081786
				H	0.396127	1.459738	-15.984674
				H	-1.151497	2.224773	-16.517947
<i>cisAzo</i> ^{dekoord} , S = 0							
C	-3.113027	0.030599	-6.020552				
C	-4.441580	-0.034516	-5.576040				
C	-4.738360	0.239760	-4.230512				
C	-3.692910	0.545558	-3.347797				
C	-2.394980	0.613916	-3.854586				
C	-2.695629	-0.412217	-7.431536				
C	-1.781279	0.634022	-8.101930				
N	-2.122134	0.387853	-5.167393				

8.1.2.25 Komplex 15-O^tBu

<i>transAzo</i> ^{dekoord} , S = 0			O	-3.433452	3.558194	2.773839	
C	-0.181237	-5.902214	-0.156547	H	5.133025	-4.008867	1.939533
C	-1.458787	-5.367675	-0.414114	H	5.668038	-6.531195	2.142980
C	-2.563130	-6.214664	-0.573049	H	-3.560690	-5.793408	-0.768783
C	-2.366435	-7.600426	-0.491535	H	-3.166045	-8.345218	-0.618912
C	-1.081587	-8.075027	-0.240981	H	-2.838012	5.503690	0.821874
C	1.020149	-4.939234	-0.140343	C	-4.451593	4.586219	3.027359
C	2.282803	-5.395859	0.612608	C	-5.234665	3.972546	4.195298
N	-0.013066	-7.242734	-0.065636	H	-4.564056	3.803734	5.060158
N	2.587566	-6.708285	0.749181	H	-5.666389	2.996926	3.898615
C	3.197437	-4.411703	1.035680	H	-6.057000	4.645047	4.508342
C	4.423061	-4.780312	1.605302	C	-3.800757	5.903499	3.470870
C	4.726962	-6.143727	1.725223	H	-3.221226	6.395708	2.668164
C	3.789753	-7.074251	1.284139	H	-3.121999	5.726238	4.328342
C	1.433337	-4.711381	-1.614734	H	-4.587873	6.611849	3.797692
O	0.606035	-3.660506	0.337352	C	-5.372950	4.746437	1.809685
C	-0.732277	-9.548443	-0.161553	H	-5.779396	3.761833	1.505046
C	4.012095	-8.573555	1.327470	H	-6.226382	5.402011	2.074359
O	0.539018	-9.737240	0.093578	H	-4.865970	5.195272	0.935593
O	-1.578905	-10.416683	-0.334189	<i>transAzo</i> ^{koord} , S = 1			
O	2.981436	-9.235002	0.861176	C	-4.026743	-1.557690	-0.054036
O	5.056877	-9.053585	1.749802	C	-4.353031	-1.663643	1.314423
H	2.926061	-3.356443	0.893814	C	-3.397724	-2.134972	2.225257
H	0.569222	-4.326256	-2.189623	C	-2.132308	-2.508053	1.754724
H	1.774075	-5.663073	-2.066152	C	-1.865619	-2.375845	0.388392
Ni	1.530007	-8.189743	0.363364	C	-5.179571	-1.224975	-1.039250
C	-1.539289	2.497746	1.877368	C	-4.852794	-0.697495	-2.460716
C	-0.474450	2.489024	0.944554	N	-2.795278	-1.910090	-0.483752
N	-0.258200	3.439642	0.031468	N	-3.669717	-0.940918	-3.065913
C	-1.123995	4.468495	0.021175	C	-5.896928	-0.073864	-3.177273
N	-1.697900	1.526762	2.871602	C	-5.705669	0.286121	-4.517460
N	-1.185742	0.393515	2.610621	C	-4.477523	0.006288	-5.130024
C	-1.714506	-0.240588	4.957745	C	-3.478603	-0.607587	-4.367885
C	-1.244456	-0.550121	3.660676	C	-5.945760	-2.555584	-1.245473
C	-1.736983	-1.219929	5.952786	O	-6.128049	-0.352422	-0.403325
C	-1.288525	-2.519407	5.657516	C	-0.501053	-2.774367	-0.202432
C	-0.820660	-2.831835	4.370620	C	-2.107891	-0.951867	-4.979544
C	-0.785598	-1.864020	3.348252	O	-0.387922	-2.552473	-1.474109
H	-2.101045	-0.976209	6.962793	O	0.338118	-3.263024	0.556782
H	-1.299953	-3.298404	6.435218	O	-1.277401	-1.498333	-4.148808
H	-0.477180	-3.857560	4.171749	O	-1.925304	-0.693420	-6.170855
H	2.256287	-3.972505	-1.662220	H	-6.855754	0.106439	-2.672826
C	0.169383	-3.591886	1.700931	H	-6.518516	0.773225	-5.078216
H	-0.957557	5.242450	-0.750001	H	-4.244984	0.237116	-6.179709
C	-0.289987	-2.162583	1.948583	H	-6.287821	-2.947820	-0.268293
H	-1.556624	-4.276404	-0.497292	H	-5.283159	-3.304638	-1.720411
H	-1.083255	-1.905581	1.215399	Ni	-1.906892	-1.559604	-2.270766
H	0.539749	-1.468036	1.697919	C	-1.388508	2.409285	-0.762250
C	-2.441294	3.614130	1.874855	C	-0.048507	2.771141	-1.122165
C	-2.199337	4.617594	0.909744	C	0.700248	1.794543	-1.829181
H	-2.055509	0.788791	5.140269	C	0.133668	0.557182	-2.144366
H	-0.659142	-4.315198	1.881689	N	-2.236589	3.340711	-0.133020
H	1.000630	-3.869737	2.389395				
H	0.243427	1.652662	1.003180				

N	-3.263023	2.798545	0.383795
C	-4.101936	5.046532	1.044166
C	-4.249921	3.645485	0.911916
C	-5.145643	5.811780	1.566718
C	-6.346249	5.184759	1.953821
C	-6.493974	3.795055	1.823694
C	-5.454427	2.993624	1.315310
H	1.734038	1.979910	-2.138751
H	-5.032706	6.901532	1.675010
H	-7.172382	5.784915	2.365120
H	-7.434880	3.314992	2.136440
H	-6.825881	-2.388585	-1.895765
C	-5.813919	1.041602	-0.280435
H	0.693869	-0.217310	-2.690044
C	-5.610048	1.492864	1.178873
H	-5.365545	-1.391301	1.639758
H	-4.707264	0.995450	1.582932
H	-6.484657	1.158183	1.774271
C	-1.858693	1.140693	-1.137589
N	-1.137139	0.237727	-1.806253
H	-3.150107	5.494173	0.723151
H	-6.664036	1.609810	-0.719111
H	-4.914189	1.306729	-0.874510
H	-3.649996	-2.219013	3.293831
H	-1.329396	-2.905238	2.392450
H	-2.892624	0.882064	-0.874825
O	0.350000	3.982354	-0.731167
C	1.651205	4.621137	-1.006262
C	1.472274	5.991689	-0.341752
H	0.615700	6.529079	-0.793023
H	2.385011	6.604845	-0.471531
H	1.275140	5.873405	0.741494
C	1.859331	4.792663	-2.516435
H	0.991076	5.311320	-2.968547
H	2.759091	5.414758	-2.692750
H	2.007427	3.835958	-3.050576
C	2.785683	3.849312	-0.319393
H	3.720514	4.441032	-0.380899
H	2.987757	2.863591	-0.777705
H	2.550752	3.691921	0.751680

8.1.2.26 Komplex 16-H

<i>transAzo</i> ^{dekoord} , S = 0			H	5.189603	-5.716914	4.942731	
C	1.925565	-3.780835	4.113476	H	-0.454034	-7.886113	8.668580
C	2.166068	-4.163253	5.445156	C	-1.571983	2.221348	5.985107
C	3.338525	-4.847929	5.792314	C	-0.531973	2.180033	5.075605
C	4.251421	-5.166697	4.777009	C	0.213179	0.986067	4.934863
C	3.958088	-4.777689	3.471635	H	1.019806	0.949680	4.185893
C	0.559267	-3.164261	3.763958	H	-0.290386	3.055262	4.454247
C	0.502320	-2.268238	2.510552	H	-2.185059	3.128460	6.101057
N	2.825301	-4.088067	3.148302	H	-1.967422	-5.879008	8.203827
N	1.311470	-2.503580	1.448409	<i>transAzo</i> ^{koord} , S = 1			
C	-0.519074	-1.303933	2.417019	C	-3.112096	-1.632706	-1.230251
C	-0.700643	-0.575955	1.233093	C	-3.450769	-1.783781	0.131723
C	0.136058	-0.843723	0.140996	C	-2.498024	-2.267511	1.037598
C	1.125107	-1.813748	0.285190	C	-1.220254	-2.600937	0.569824
C	-0.417654	-4.339326	3.520918	C	-0.935905	-2.403746	-0.784723
O	0.028599	-2.459213	4.884094	C	-4.258909	-1.242360	-2.201645
C	4.837622	-5.102896	2.280154	C	-3.923585	-0.712140	-3.621800
C	2.068849	-2.220488	-0.829911	N	-1.864476	-1.928054	-1.653456
O	4.345331	-4.626513	1.162268	N	-2.738814	-0.942988	-4.226610
O	5.870231	-5.750355	2.402934	C	-4.961091	-0.062105	-4.324365
O	2.914975	-3.142889	-0.443447	C	-4.768824	0.314649	-5.659769
O	1.993972	-1.718510	-1.945163	C	-3.544615	0.030381	-6.279076
H	-1.167783	-1.149023	3.288701	C	-2.545114	-0.589213	-5.522928
H	-0.450216	-4.987595	4.417722	C	-5.122562	-2.508610	-2.396993
H	-0.081373	-4.936396	2.651287	O	-5.116196	-0.289186	-1.544030
Ni	2.794493	-3.622446	1.347929	C	0.454495	-2.718934	-1.363805
C	-0.328758	-4.471986	8.400185	O	-1.163803	-0.901519	-6.124866
C	1.048146	-4.343857	8.719818	C	0.588496	-2.414564	-2.617130
N	1.847798	-5.391173	8.950411	O	1.295277	-3.219802	-0.615891
C	1.306847	-6.622695	8.905988	O	-0.315808	-1.396232	-5.277900
N	-1.179261	-3.384811	8.144909	O	-0.984883	-0.666344	-7.320633
N	-0.620008	-2.354573	7.658128	H	-5.909510	0.138324	-3.806748
C	-2.513155	-1.074557	8.481535	H	-5.575646	0.822588	-6.210524
C	-1.435539	-1.204879	7.591344	H	-3.312663	0.273492	-7.326168
C	-3.278007	0.103896	8.549300	H	-5.462970	-2.893193	-1.416254
C	-2.953878	1.171753	7.725240	H	-4.529888	-3.295671	-2.901877
C	-1.873610	1.089325	6.798364	Ni	-0.963793	-1.484455	-3.412939
C	-1.084498	-0.124883	6.689898	C	-0.681867	2.538666	-1.961194
H	-4.108724	0.181589	9.266878	C	0.652158	2.897721	-2.244436
H	-3.521708	2.113503	7.781298	C	1.487716	1.960884	-2.869168
H	-1.432683	-3.945228	3.320894	C	0.988384	0.692855	-3.199789
C	0.823611	-1.369142	5.400434	N	-1.533922	3.469808	-1.328038
H	1.996955	-7.467690	9.076584	N	-2.701810	3.005984	-1.113788
C	-0.036944	-0.157992	5.697893	C	-3.329468	5.154753	-0.116650
H	1.404286	-3.922435	6.198315	C	-3.640959	3.835828	-0.491873
C	-0.892413	-5.766020	8.410588	C	-4.280151	5.976815	0.508917
C	-0.059003	-6.859251	8.664519	C	-5.553380	5.477199	0.764256
H	-2.715823	-1.925618	9.147196	C	-5.920429	4.148566	0.404173
H	1.344172	-1.712041	6.317502	C	-4.960879	3.278808	-0.246548
H	1.594502	-1.074733	4.656293	H	2.533591	2.205674	-3.104081
H	1.485508	-3.333730	8.806434	H	-4.018549	7.006844	0.794997
H	-1.496741	0.180974	1.166990	H	-6.309069	6.109996	1.255681
H	0.059500	-0.339680	-0.833894				
H	3.510745	-5.133089	6.842411				

H	-6.007351	-2.274334	-3.019850
C	-4.473700	0.958605	-1.284904
H	1.596432	-0.084307	-3.686988
C	-5.390009	1.942577	-0.594858
H	-4.464827	-1.517071	0.460444
C	-1.099630	1.241033	-2.332902
N	-0.294495	0.354290	-2.927329
H	-2.311657	5.509124	-0.335062
H	-4.108042	1.408298	-2.234676
H	-3.566184	0.803024	-0.660228
H	-2.759040	-2.386057	2.100647
H	-0.416563	-3.002038	1.204170
H	-2.129291	0.929824	-2.131190
C	-7.239444	3.683661	0.689180
C	-7.618203	2.398912	0.348437
C	-6.691221	1.540091	-0.291143
H	-6.990943	0.519119	-0.565428
H	-8.634110	2.037380	0.568109
H	-7.943742	4.369500	1.184602
H	1.004944	3.902405	-1.967002

8.1.2.27 Komplex **16-OMe***transAzo*^{dekoord}, *S* = 0

C	1.900233	-3.763292	4.113963
C	2.131107	-4.120329	5.454478
C	3.292452	-4.815910	5.818603
C	4.201386	-5.172706	4.812538
C	3.916958	-4.808183	3.498175
C	0.545372	-3.133879	3.743160
C	0.515175	-2.252076	2.478613
N	2.796901	-4.106323	3.157866
N	1.322274	-2.522605	1.423363
C	-0.480923	-1.263539	2.366847
C	-0.638579	-0.548280	1.171706
C	0.194379	-0.853587	0.086667
C	1.157788	-1.846281	0.249068
C	-0.443116	-4.299968	3.501033
O	0.007123	-2.411434	4.846400
C	4.791027	-5.177097	2.315598
C	2.093790	-2.295616	-0.856178
O	4.309564	-4.716118	1.186563
O	5.810224	-5.842657	2.453945
O	2.915226	-3.232438	-0.451645
O	2.034351	-1.811243	-1.980218
H	-1.129527	-1.079239	3.233001
H	-0.501088	-4.930168	4.409362
H	-0.100119	-4.915968	2.647383
Ni	2.779648	-3.676337	1.348233
C	-0.308266	-4.485209	8.346007
C	1.043758	-4.339907	8.737050
N	1.863857	-5.359295	9.021197
C	1.342794	-6.596966	8.956529
N	-1.158455	-3.406171	8.094420
N	-0.603767	-2.365884	7.620859
C	-2.483038	-1.105187	8.505100
C	-1.421445	-1.215420	7.593527
C	-3.252297	0.068239	8.607152
C	-2.949024	1.152126	7.796563
C	-1.885415	1.090559	6.848921
C	-1.092166	-0.117493	6.705734
H	-4.070929	0.128514	9.340263
H	-3.520464	2.089760	7.878751
H	-1.448891	-3.894838	3.277731
C	0.804334	-1.325797	5.367458
H	2.032312	-7.432824	9.170605
C	-0.061700	-0.126959	5.695102
H	1.372142	-3.851365	6.201361
C	-0.854428	-5.806972	8.313639
C	0.003782	-6.876137	8.638895
H	-2.671061	-1.970583	9.156505
H	1.339793	-1.677268	6.272782
H	1.562326	-1.015636	4.616131
H	1.440382	-3.314643	8.841404
H	-1.414319	0.228228	1.091665
H	0.133984	-0.362367	-0.895846
H	3.459438	-5.080551	6.874938

H	5.129663	-5.735064	4.992615
H	-0.344754	-7.917298	8.625745
C	-1.604958	2.237030	6.048287
C	-0.582838	2.216497	5.118070
C	0.167103	1.029761	4.944749
H	0.960906	1.010318	4.181527
H	-0.358572	3.103004	4.506203
H	-2.220354	3.138849	6.190663
O	-2.140444	-5.928176	7.944011
C	-2.728122	-7.223214	7.918595
H	-2.697646	-7.706479	8.919264
H	-2.226969	-7.884901	7.178838
H	-3.781372	-7.076376	7.618296

transAzo^{dekoord}, *S* = 1

C	1.269041	-3.978710	3.779531
C	0.663607	-4.392036	4.983834
C	1.256977	-5.383298	5.774410
C	2.455219	-5.965021	5.335701
C	3.008338	-5.523053	4.137435
C	0.496507	-2.981150	2.896490
C	1.274792	-2.233140	1.798174
N	2.432190	-4.544263	3.377151
N	2.444216	-2.698708	1.300281
C	0.664711	-1.100424	1.222821
C	1.263835	-0.441456	0.144272
C	2.475221	-0.938339	-0.358421
C	3.030936	-2.064469	0.240726
C	-0.614972	-3.788929	2.179519
O	-0.196175	-2.046068	3.731658
C	4.288810	-6.085625	3.552421
C	4.321744	-2.706989	-0.225371
O	4.612814	-5.497851	2.427637
O	4.903013	-6.988222	4.108604
O	4.635675	-3.755824	0.495017
O	4.954762	-2.259717	-1.174276
H	-0.282357	-0.746842	1.651129
H	-1.266346	-4.296046	2.917663
H	-0.157773	-4.549212	1.516779
Ni	3.476133	-4.128040	1.895471
C	-3.896727	-1.192623	5.097468
C	-3.450798	-2.295066	4.304767
N	-4.172848	-3.391812	4.080360
C	-5.402916	-3.454778	4.620444
N	-3.118423	-0.105859	5.349359
N	-1.921338	0.027454	4.918975
C	-2.308992	2.194399	3.947022
C	-1.438209	1.112415	4.259323
C	-1.828619	3.365536	3.347641
C	-0.475131	3.490921	3.044700
C	0.440835	2.428684	3.320139
C	-0.017774	1.192094	3.916936
H	-2.523998	4.191774	3.133679

H	-0.085414	4.415346	2.592243	H	-5.298074	-2.886753	-1.162171
H	-1.238667	-3.111212	1.565502	H	-4.475571	-3.347479	-2.698058
C	0.583229	-1.235842	4.646338	Ni	-1.263477	-1.723565	-3.629862
H	-5.994724	-4.361268	4.403923	C	-0.703415	2.667757	-2.054205
C	0.941722	0.141823	4.123168	C	0.710817	2.855953	-1.951288
H	-0.283248	-3.918129	5.276893	C	1.545844	1.911589	-2.590071
C	-5.208693	-1.281160	5.680722	C	0.968144	0.831949	-3.272444
C	-5.958437	-2.440195	5.425903	N	-1.568866	3.557741	-1.404335
H	-3.364782	2.090553	4.236383	N	-2.746184	3.090553	-1.254971
H	1.519269	-1.769008	4.916226	C	-3.431970	5.272163	-0.365325
H	-0.040398	-1.158776	5.557129	C	-3.701410	3.924726	-0.655374
H	-2.423980	-2.239523	3.901595	C	-4.394695	6.089903	0.250864
O	-5.610264	-0.226585	6.414586	C	-5.633598	5.555766	0.587158
H	0.786406	0.446850	-0.295505	C	-5.956819	4.195380	0.311880
H	3.019496	-0.496354	-1.206189	C	-4.988782	3.334323	-0.338047
H	0.782055	-5.700150	6.715055	H	2.639720	1.985979	-2.533714
H	2.991742	-6.757161	5.878856	H	-4.166487	7.144828	0.467170
H	-6.970168	-2.567366	5.834006	H	-6.396059	6.183183	1.074962
C	-6.897091	-0.265689	7.016535	H	-6.002769	-2.392420	-2.747184
H	-6.991627	-1.117660	7.724800	C	-4.459909	0.998788	-1.328314
H	-7.006682	0.682961	7.572743	H	1.595861	0.041306	-3.716844
H	-7.703065	-0.337088	6.253638	C	-5.374663	1.966763	-0.610967
C	1.822175	2.596987	3.009150	H	-4.141708	-1.305519	0.519428
C	2.740346	1.593025	3.270467	C	-1.154190	1.583807	-2.842072
C	2.288930	0.372427	3.816879	N	-0.362937	0.678582	-3.419324
H	3.016055	-0.436075	3.994989	H	-2.435594	5.650643	-0.636484
H	3.807325	1.732980	3.041551	H	-4.197585	1.416320	-2.324959
H	2.145390	3.550165	2.562539	H	-3.492297	0.910614	-0.789539
<i>transAzo^{koord}, S = 0</i>				H	-2.222175	-1.943830	2.034096
C	-2.988109	-1.520460	-1.290420	H	0.036207	-2.542898	0.920096
C	-3.155842	-1.563902	0.108170	H	-2.239220	1.486067	-3.003455
C	-2.088767	-1.918518	0.942165	O	1.143170	3.899556	-1.224887
C	-0.858248	-2.243348	0.353952	C	2.543299	4.109964	-1.088456
C	-0.746329	-2.184493	-1.032583	H	2.657482	5.017845	-0.468772
C	-4.240271	-1.244695	-2.148039	H	3.030983	4.277099	-2.073317
C	-4.024648	-0.804585	-3.610884	H	3.037312	3.255016	-0.577699
N	-1.787622	-1.822319	-1.840983	C	-7.239402	3.688435	0.679304
N	-2.895457	-1.112799	-4.292746	C	-7.573440	2.372838	0.420251
C	-5.099875	-0.178654	-4.272611	C	-6.640305	1.524156	-0.224885
C	-5.013367	0.124422	-5.637347	H	-6.910149	0.480930	-0.438987
C	-3.845030	-0.223042	-6.330388	H	-8.560599	1.978916	0.705988
C	-2.811190	-0.836850	-5.627818	H	-7.952131	4.367416	1.172386
C	-5.059459	-2.555024	-2.191074	<i>transAzo^{koord}, S = 1</i>			
O	-5.070920	-0.288342	-1.479138	C	-3.112587	-1.633739	-1.231401
C	0.534500	-2.511788	-1.774081	C	-3.449857	-1.782736	0.131215
C	-1.505346	-1.264442	-6.271098	C	-2.495254	-2.262633	1.037064
O	0.405845	-2.365286	-3.068778	C	-1.216826	-2.592972	0.568758
O	1.547191	-2.861861	-1.176126	C	-0.934196	-2.398353	-0.786551
O	-0.680612	-1.796180	-5.407403	C	-4.260882	-1.245232	-2.201978
O	-1.310224	-1.114189	-7.473137	C	-3.927816	-0.713355	-3.622169
H	-5.998224	0.063196	-3.687558	N	-1.865177	-1.927839	-1.655714
H	-5.851787	0.620236	-6.149363	N	-2.743784	-0.942988	-4.228676
H	-3.685989	-0.038751	-7.403272	C	-4.966519	-0.061948	-4.321800

8 ANHANG

H	-5.782267	-1.038351	-4.297456
H	-4.268683	0.027906	-2.492122
H	-0.245162	1.884993	-11.094570
H	1.352719	3.019121	-9.411468
O	-4.126532	7.007185	-8.955097
C	-3.845013	8.395247	-8.822529
H	-4.101242	8.953653	-9.749412
H	-2.776619	8.572519	-8.572543
H	-4.477309	8.759565	-7.992781
C	-7.085059	-0.006014	-12.051130
C	-6.415090	-1.043494	-11.427871
C	-5.537902	-0.772244	-10.350083
H	-6.552838	-2.080968	-11.768421
H	-7.762673	-0.199065	-12.897134
H	-4.991565	-1.595533	-9.870557

8.1.2.28 Komplex 16-O^tBu*transAzo*^{dekoord}, *S* = 0

C	1.855326	-3.785745	4.210831
C	2.129554	-4.071258	5.560267
C	3.299546	-4.754384	5.921350
C	4.171172	-5.172908	4.906351
C	3.844092	-4.877874	3.584448
C	0.492635	-3.169252	3.847133
C	0.435773	-2.341846	2.547142
N	2.717466	-4.186474	3.245085
N	1.206992	-2.671124	1.481892
C	-0.547873	-1.342649	2.420876
C	-0.729411	-0.677447	1.200377
C	0.065505	-1.044116	0.105912
C	1.017587	-2.045040	0.283904
C	-0.504543	-4.341857	3.677430
O	-0.021730	-2.400926	4.928983
C	4.673497	-5.319183	2.394587
C	1.910668	-2.561281	-0.827674
O	4.156305	-4.916365	1.259096
O	5.691401	-5.986529	2.534021
O	2.728257	-3.493862	-0.405784
O	1.823514	-2.128261	-1.970711
H	-1.168293	-1.109800	3.296023
H	-0.557649	-4.920508	4.620192
H	-0.174914	-5.003379	2.853142
Ni	2.645047	-3.849131	1.417054
C	-0.185595	-4.461901	8.396818
C	1.120224	-4.264525	8.902635
N	1.962234	-5.253102	9.226129
C	1.503616	-6.508030	9.076259
N	-1.062908	-3.406392	8.133262
N	-0.527925	-2.341726	7.694621
C	-2.416143	-1.123491	8.611357
C	-1.375383	-1.212313	7.674831
C	-3.207999	0.034206	8.729903
C	-2.949320	1.121997	7.909709
C	-1.909923	1.079522	6.934099
C	-1.095051	-0.111524	6.774867
H	-4.008581	0.078962	9.483813
H	-3.538360	2.047439	8.004471
H	-1.510457	-3.942290	3.444499
C	0.780688	-1.293206	5.390975
H	2.208326	-7.321539	9.325081
C	-0.095144	-0.106552	5.734203
H	1.399063	-3.758150	6.318177
C	-0.669850	-5.804377	8.252225
C	0.215949	-6.838721	8.624999
H	-2.568073	-1.989795	9.270947
H	1.362161	-1.615259	6.279089
H	1.499037	-0.985882	4.600383
H	1.454410	-3.225267	9.070424
H	-1.494687	0.108140	1.108853
H	-0.017020	-0.595773	-0.895306
H	3.503350	-4.962540	6.983597

H	5.101471	-5.732192	5.085454
H	-0.060805	-7.895614	8.541004
C	-1.675158	2.226590	6.119661
C	-0.680115	2.221204	5.160079
C	0.088200	1.048691	4.969790
H	0.858495	1.039470	4.182581
H	-0.492506	3.108552	4.537161
H	-2.304560	3.116687	6.274179
O	-1.896917	-5.914032	7.725645
C	-2.690726	-7.146164	7.590593
C	-4.024174	-6.604320	7.060433
H	-3.872368	-6.083556	6.094931
H	-4.456705	-5.879724	7.777206
H	-4.744947	-7.430976	6.908100
C	-2.900015	-7.810926	8.957222
H	-3.624043	-8.643235	8.853838
H	-1.970457	-8.229266	9.385772
H	-3.317140	-7.081616	9.679284
C	-2.057265	-8.083727	6.553116
H	-1.867362	-7.538600	5.607195
H	-1.104396	-8.530997	6.891844
H	-2.755200	-8.915605	6.332297

transAzo^{koord}, *S* = 1

C	-3.103665	-1.626741	-1.231397
C	-3.439803	-1.775945	0.131485
C	-2.483951	-2.254647	1.036625
C	-1.205513	-2.583470	0.567273
C	-0.924119	-2.388659	-0.788286
C	-4.253185	-1.239758	-2.201127
C	-3.921825	-0.706227	-3.621104
N	-1.856349	-1.919424	-1.656827
N	-2.737751	-0.933350	-4.228392
C	-4.962095	-0.055842	-4.319361
C	-4.772715	0.326353	-5.653548
C	-3.548311	0.047983	-6.275248
C	-2.546341	-0.572958	-5.523368
C	-5.112653	-2.508745	-2.396588
O	-5.112516	-0.290133	-1.541430
C	0.468316	-2.697310	-1.367311
C	-1.164498	-0.877811	-6.129282
O	0.598278	-2.402264	-2.622413
O	1.313951	-3.184463	-0.614544
O	-0.316123	-1.380674	-5.288924
O	-0.987816	-0.628150	-7.323247
H	-5.909709	0.141224	-3.798943
H	-5.581582	0.834532	-6.201165
H	-3.317591	0.296611	-7.321294
H	-5.450206	-2.895634	-1.415726
H	-4.517740	-3.292988	-2.903252
Ni	-0.959310	-1.472048	-3.418439
C	-0.673496	2.560856	-1.955915
C	0.686107	2.939992	-2.224338

C	1.504417	1.965541	-2.853515
C	0.989464	0.710892	-3.183437
N	-1.537001	3.477012	-1.329343
N	-2.701698	3.004773	-1.115269
C	-3.333736	5.158500	-0.128274
C	-3.642957	3.838094	-0.497030
C	-4.285537	5.981263	0.496202
C	-5.557025	5.481260	0.757138
C	-5.921458	4.150242	0.402646
C	-4.961186	3.280586	-0.247305
H	2.553013	2.168982	-3.093928
H	-4.025217	7.013113	0.777546
H	-6.312931	6.114182	1.248079
H	-5.999189	-2.276863	-3.017908
C	-4.471628	0.959406	-1.283510
H	1.606388	-0.062184	-3.666315
C	-5.388247	1.941863	-0.591493
H	-4.453986	-1.510981	0.461267
C	-1.084597	1.270014	-2.337522
N	-0.295094	0.367053	-2.927662
H	-2.316006	5.511420	-0.350655
H	-4.109601	1.409672	-2.234259
H	-3.561600	0.805504	-0.662488
H	-2.742803	-2.372014	2.100379
H	-0.398591	-2.979039	1.200949
H	-2.121687	0.980707	-2.138841
O	1.032665	4.171471	-1.849340
C	2.357558	4.805368	-1.991029
C	2.106241	6.189894	-1.380760
C	2.734642	4.946256	-3.471444
C	3.406021	4.050191	-1.164004
C	-7.238449	3.682010	0.692065
C	-7.614557	2.395228	0.356400
C	-6.687202	1.536581	-0.283453
H	-6.985242	0.514266	-0.554573
H	-8.629034	2.031784	0.579897
H	-7.943631	4.367471	1.186932
H	1.313735	6.721317	-1.942716
H	3.031106	6.798015	-1.410063
H	1.778290	6.093164	-0.327509
H	1.916449	5.439556	-4.032153
H	2.957023	3.980943	-3.962347
H	3.639603	5.579552	-3.559568
H	3.641509	3.046578	-1.563961
H	3.060054	3.933429	-0.118122
H	4.349287	4.631430	-1.149248

8.1.2.29 Azoimidazol

<i>transAzolm</i>				<i>cisAzolm</i>			
N	-1.416447	3.505429	-0.517559	C	4.265791	2.453300	0.239409
C	-0.128457	2.971631	-0.445884	C	4.598625	1.057858	0.225454
C	-2.263563	2.445645	-0.663795	C	5.252365	3.459415	0.477576
N	-1.625062	1.274608	-0.692896	C	6.528205	3.014647	0.879514
C	-0.305907	1.578722	-0.559444	C	6.832549	1.654894	1.036687
C	-1.760947	4.913098	-0.444594	C	5.883051	0.688549	0.653055
H	-2.856776	5.017943	-0.550034	H	7.334660	3.729847	1.084606
H	-1.259700	5.480274	-1.252968	H	6.175582	-0.367961	0.686543
H	-1.444438	5.344883	0.525137	O	2.958379	2.784848	-0.069415
N	0.932456	3.828200	-0.297600	C	2.113454	3.180138	1.005141
N	2.078918	3.266341	-0.236161	H	2.355237	2.635275	1.942747
C	3.168683	4.142770	-0.083663	H	1.071554	2.942022	0.710204
H	-3.350958	2.582854	-0.745831	H	2.173021	4.273335	1.202067
H	0.485746	0.820292	-0.546706	C	5.046236	4.991189	0.298172
C	3.068577	5.541060	0.046282	C	6.371689	5.657036	-0.155529
C	4.199777	6.360404	0.184228	H	7.161334	5.625085	0.619740
C	5.481995	5.715345	0.122516	H	6.185036	6.727476	-0.375759
C	5.613907	4.288932	0.106249	H	6.771962	5.183796	-1.074700
C	4.436318	3.536037	-0.012844	C	4.007260	5.347228	-0.791609
H	4.452593	2.440249	-0.061032	H	2.973915	5.062673	-0.533332
H	2.055955	5.961874	0.052428	H	4.022660	6.443601	-0.960705
C	3.975102	7.882838	0.416599	H	4.255532	4.854560	-1.753148
C	2.607839	8.125454	1.105807	C	4.652130	5.630516	1.652959
H	2.516324	7.545797	2.046337	H	5.436361	5.448225	2.415553
H	1.746619	7.869914	0.458217	H	3.702064	5.226934	2.052733
H	2.512813	9.201425	1.356150	H	4.532676	6.728885	1.542277
C	5.033234	8.509610	1.355751	C	3.613115	-0.027155	-0.286141
H	4.755145	9.562239	1.569173	C	3.163324	0.317803	-1.727472
H	6.054725	8.504473	0.941009	H	2.650339	1.295939	-1.767368
H	5.069340	7.968397	2.323038	H	2.466779	-0.460347	-2.103943
C	3.934053	8.629061	-0.940640	H	4.034793	0.352309	-2.412869
H	3.739844	9.710573	-0.780408	C	2.378253	-0.157967	0.637783
H	3.122466	8.228179	-1.581310	H	1.729837	0.734259	0.602712
H	4.878662	8.537966	-1.507385	H	2.681905	-0.331681	1.690607
C	6.980658	3.570541	0.255224	H	1.761729	-1.024548	0.319367
C	6.801572	2.039367	0.346211	C	4.283096	-1.417538	-0.334692
H	6.155075	1.743292	1.196517	H	5.181983	-1.428077	-0.983556
H	7.792500	1.567097	0.502085	H	3.564929	-2.151669	-0.752203
H	6.373203	1.607316	-0.580796	H	4.575479	-1.780632	0.671613
C	7.674569	4.029229	1.561821	N	8.165542	1.305164	1.381183
H	7.049799	3.782313	2.444502	N	8.448668	0.519657	2.332824
H	7.861207	5.118489	1.561839	N	8.093624	-0.874183	4.206478
H	8.646491	3.505677	1.678678	C	7.144080	-1.070220	5.158598
C	7.900732	3.842847	-0.958872	N	6.049734	-0.332721	4.955240
H	8.822716	3.230029	-0.876804	C	6.284637	0.358247	3.809382
H	8.215029	4.898798	-1.021700	H	7.291210	-1.772762	5.990721
H	7.398691	3.568936	-1.909485	C	7.565294	0.052446	3.292557
O	6.654297	6.444529	0.156957	H	5.551895	1.060297	3.395913
C	7.073609	7.131394	-1.016963	C	9.401303	-1.500297	4.110365
H	6.643850	6.679690	-1.935701	H	10.045362	-0.844134	3.495677
H	8.179789	7.064302	-1.071124	H	9.336627	-2.492765	3.618686
H	6.799211	8.208608	-0.979784	H	9.832964	-1.623627	5.121600

8.1.2.30 Azoimidazol-Komplexe

1a(transAzoim^{oben}), S = 1				H	0.452890	-5.981504	4.758694
C	-2.040831	2.014682	0.315488	H	-0.413580	-7.656611	0.933144
C	-3.093725	2.675347	0.982925	C	0.778439	-8.315743	6.231210
C	-4.338535	2.043504	1.114217	C	1.143958	-6.950850	6.853950
C	-4.519145	0.769467	0.560702	H	1.972227	-6.451964	6.311600
C	-3.433078	0.161427	-0.077479	H	1.478370	-7.107353	7.899295
C	-0.751013	2.822571	0.024037	H	0.280572	-6.255535	6.885393
C	0.582332	2.080393	-0.243675	C	-0.372343	-8.903609	7.083070
N	-2.227800	0.774728	-0.182397	H	-0.086070	-8.901294	8.155526
N	0.608177	0.844982	-0.785409	H	-0.608379	-9.945972	6.808879
C	1.783526	2.797144	-0.059338	H	-1.295304	-8.296977	6.979199
C	3.001739	2.225438	-0.453585	C	2.034365	-9.216436	6.333695
C	3.000606	0.955281	-1.044338	H	2.345093	-9.314088	7.394855
C	1.778468	0.290211	-1.188948	H	2.882250	-8.771991	5.773259
C	-1.041654	3.661388	-1.242511	H	1.843849	-10.227713	5.931218
O	-0.551995	3.784348	1.070327	C	-0.208106	-10.341705	1.478684
C	-3.552790	-1.230667	-0.723470	C	0.260899	-9.871038	0.077755
C	1.688099	-1.099701	-1.844851	H	-0.431660	-9.143810	-0.388622
O	-2.446130	-1.673689	-1.229718	H	1.269795	-9.413028	0.114102
O	-4.656497	-1.779460	-0.713334	H	0.309197	-10.746241	-0.600860
O	0.492849	-1.596932	-1.861998	C	0.726444	-11.514247	1.861062
O	2.724184	-1.595086	-2.292890	H	0.469376	-11.996346	2.818766
H	3.903182	0.442942	-1.407940	H	0.688241	-12.286626	1.065998
H	-1.946589	4.279539	-1.084905	H	1.776470	-11.166304	1.940711
H	-1.208428	2.992797	-2.108664	C	-1.671510	-10.825643	1.318882
Ni	-0.853577	-0.550114	-0.848213	H	-2.101072	-11.227354	2.254580
N	-0.462631	-1.484886	0.888202	H	-1.725891	-11.627903	0.553565
C	-0.474488	-2.851090	0.938838	H	-2.322463	-9.993334	0.982672
C	-0.144838	-3.254521	2.238645	O	0.077869	-10.525650	4.526257
N	0.063334	-2.077429	2.962161	C	-1.149475	-11.228553	4.696657
C	-0.137461	-1.041597	2.109107	H	-1.133827	-11.697547	5.702198
C	-0.264707	3.257144	2.355695	H	-1.261226	-12.037665	3.943090
H	-0.182470	4.325041	-1.459805	H	-2.024969	-10.549351	4.633260
H	-0.154353	4.124198	3.035269	H	-0.039365	0.010052	2.403122
H	0.685442	2.674393	2.372776	1a(transAzoim^{unten}), S = 1			
H	-1.085255	2.609377	2.741779	C	-0.780877	2.766163	-0.244980
H	-0.716090	-3.464627	0.065618	C	-0.804559	4.132092	0.105295
H	-5.466405	0.211769	0.592629	C	-2.031094	4.801042	0.219714
H	-2.923680	3.688621	1.372346	C	-3.215792	4.097325	-0.026214
H	-5.163131	2.555099	1.634748	C	-3.126110	2.745313	-0.373469
H	1.740083	3.806332	0.373264	C	0.597036	2.104903	-0.501989
H	3.941775	2.781034	-0.311120	C	0.750203	0.581516	-0.265099
C	0.430481	-2.001661	4.366242	N	-1.934432	2.105733	-0.482305
H	1.401338	-2.504229	4.540090	N	-0.291488	-0.266744	-0.384273
H	-0.333941	-2.500913	4.991844	C	2.044176	0.080633	-0.009789
H	0.509269	-0.938546	4.659041	C	2.237347	-1.298996	0.147591
N	0.000691	-4.455526	2.893330	C	1.134701	-2.157431	0.056313
N	-0.190632	-5.484618	2.162594	C	-0.120216	-1.601617	-0.212842
C	-0.053977	-6.721330	2.810517	C	0.957801	2.390409	-1.977007
C	0.274036	-6.889976	4.172354	O	1.596921	2.794005	0.260946
C	-0.221948	-7.853705	1.995438	C	-4.385006	1.916515	-0.665155
C	-0.128271	-9.165866	2.493930	C	-1.383044	-2.474720	-0.306842
C	0.073639	-9.296012	3.905168				
C	0.358858	-8.161693	4.745983				

O	-4.151402	0.657722	-0.871433	H	0.523305	-4.172753	-11.987096
O	-5.474479	2.492498	-0.682687	C	-0.956679	-1.798567	-12.316902
O	-2.469154	-1.806274	-0.527976	H	0.007183	-1.793772	-12.855112
O	-1.260506	-3.691166	-0.147304	H	-1.186955	-0.763802	-11.989573
H	1.189968	-3.248770	0.179490	H	-1.738196	-2.101295	-13.044386
H	0.971072	3.484103	-2.149513	C	-2.413665	-2.895975	-10.629214
H	0.208007	1.931714	-2.648920	H	-3.042997	-3.289275	-11.452730
Ni	-2.217314	0.131250	-0.872714	H	-2.837755	-1.915931	-10.329945
N	-2.205445	-0.124128	-2.867665	H	-2.513141	-3.592688	-9.772832
C	-1.240208	-0.416612	-3.787810	O	1.913668	-2.409467	-11.404864
C	-1.855436	-0.807412	-4.985551	C	2.375884	-1.220654	-12.040068
N	-3.228565	-0.744708	-4.736847	H	1.578401	-0.447542	-12.087004
C	-3.393644	-0.336700	-3.457868	H	3.258846	-0.782495	-11.526982
C	1.510176	2.676133	1.677264	H	2.667083	-1.502427	-13.070318
H	1.958711	1.977221	-2.208772	H	-4.356233	-0.205984	-2.944885
H	2.319236	3.308409	2.090870				
H	1.661541	1.630658	2.026744				
H	0.535999	3.037342	2.075769				
H	-0.167047	-0.357967	-3.582768	1a(cisAzoim^{oben}), S = 1			
H	-4.219787	4.542256	0.029074	C	-2.100138	1.735310	-0.295124
H	0.147606	4.654884	0.266893	C	-3.345946	2.362462	-0.079692
H	-2.053419	5.867605	0.492452	C	-4.531691	1.657637	-0.328993
H	2.882660	0.787245	0.058762	C	-4.458650	0.342940	-0.808433
H	3.246063	-1.694614	0.343908	C	-3.194955	-0.226339	-0.991675
C	-4.280527	-1.085207	-5.682000	C	-0.823608	2.610457	-0.192579
H	-5.258840	-0.905290	-5.201105	C	0.554375	1.948116	0.063025
H	-4.203760	-2.149664	-5.975529	N	-2.054020	0.460052	-0.729525
H	-4.193784	-0.463646	-6.593230	N	0.821051	0.689361	-0.340493
N	-1.425074	-1.197089	-6.229310	C	1.588055	2.752874	0.588368
N	-0.155840	-1.235498	-6.372084	C	2.890124	2.240003	0.679348
C	0.293555	-1.628293	-7.643031	C	3.146294	0.935829	0.234479
C	1.687278	-1.715632	-7.798072	C	2.079201	0.184614	-0.268719
C	-0.545323	-1.977148	-8.724611	C	-0.698197	3.350419	-1.545674
C	-0.017982	-2.306567	-9.976619	O	-1.036435	3.640358	0.779923
C	1.411723	-2.246950	-10.130925	C	-3.019899	-1.655696	-1.526969
C	2.290082	-2.073758	-9.018373	C	2.266817	-1.256840	-0.774995
H	2.289532	-1.505995	-6.903036	O	-1.785222	-2.044015	-1.597855
H	-1.625548	-1.972105	-8.538671	O	-4.027810	-2.296111	-1.840454
C	3.832221	-2.282530	-9.020530	O	1.180949	-1.797275	-1.230303
C	4.372867	-3.100174	-10.216382	O	3.391900	-1.757692	-0.710532
H	5.432434	-3.360474	-10.015289	H	4.138520	0.462199	0.256660
H	4.351138	-2.552252	-11.173960	H	-1.627849	3.914353	-1.754206
H	3.812535	-4.045365	-10.352983	H	-0.528245	2.621439	-2.361160
C	4.551204	-0.912955	-8.960068	Ni	-0.472510	-0.785914	-0.784702
H	5.651056	-1.055548	-8.911878	N	-0.560397	-1.597532	1.061568
H	4.243985	-0.333790	-8.065742	C	-0.862311	-2.926824	1.154798
H	4.332120	-0.289495	-9.850433	C	-0.537037	-3.382907	2.441117
C	4.220834	-3.090479	-7.752608	N	-0.032171	-2.258150	3.111798
H	5.313861	-3.277959	-7.754169	C	-0.051241	-1.219806	2.242795
H	3.705485	-4.071902	-7.730973	C	-1.187218	3.206988	2.124570
H	3.983187	-2.561126	-6.810277	H	0.152995	4.057694	-1.510546
C	-0.954264	-2.779408	-11.119398	H	-1.366829	4.116211	2.729833
C	-0.510222	-4.185484	-11.594645	H	-0.272779	2.700826	2.510932
H	-1.183999	-4.543239	-12.400939	H	-2.050721	2.516103	2.254094
H	-0.560545	-4.916993	-10.762416	H	-1.274714	-3.463954	0.296405
				H	-5.337796	-0.271017	-1.051571

H	5.792731	-3.788550	-6.368856	H	-1.864966	4.263765	-0.998518
H	5.469390	-4.961759	-5.047443	H	-1.155456	2.981510	-2.046893
H	6.850398	-3.840527	-4.924140	Ni	-0.870363	-0.646049	-0.873747
C	4.881735	-3.145858	-3.036528	N	-0.478606	-1.591304	0.860932
H	5.911323	-3.133236	-2.621030	C	-0.454439	-2.958266	0.933010
H	4.287488	-2.369106	-2.513241	C	-0.152523	-3.329542	2.248414
H	4.421924	-4.125260	-2.812501	N	0.001836	-2.136245	2.957414
C	5.618155	-1.507406	-4.764797	C	-0.201344	-1.118996	2.083038
H	6.628145	-1.542874	-4.308833	C	-0.191529	3.152721	2.418456
H	5.063480	-0.679469	-4.278692	H	-0.101702	4.281892	-1.379889
H	5.751143	-1.253944	-5.836331	H	-0.049290	4.005354	3.110084
C	0.079751	-4.884556	-2.832247	H	0.739964	2.540670	2.418092
C	-0.183098	-5.811364	-6.045479	H	-1.031048	2.526566	2.799599
H	-0.532816	-5.227501	-6.921958	H	-0.651737	-3.597639	0.064463
H	-0.972000	-6.550459	-5.793745	H	-5.529724	0.389985	0.647922
H	0.716864	-6.373453	-6.361913	H	-2.801595	3.709037	1.424851
C	0.434470	-5.704557	-3.568019	H	-5.100834	2.693055	1.677451
H	0.682786	-5.032222	-2.721808	H	1.767395	3.748225	0.434693
H	-0.451115	-6.307441	-3.279666	H	3.979996	2.771433	-0.292861
H	1.276363	-6.402726	-3.711945	C	0.327500	-2.028899	4.370189
C	-1.256485	-4.170908	-4.493935	H	1.316296	-2.482487	4.575058
H	-1.997111	-4.934142	-4.180764	H	-0.429033	-2.559127	4.979254
H	-1.139852	-3.455630	-3.654339	H	0.346729	-0.960487	4.653202
H	-1.703102	-3.644388	-5.361309	N	0.000671	-4.516925	2.927825
O	3.109563	-5.104190	-4.404421	N	-0.133573	-5.558954	2.202908
C	3.288857	-6.199988	-5.294274	C	0.000344	-6.784991	2.868281
H	3.571320	-5.859744	-6.313850	C	0.264733	-6.933461	4.247047
H	4.108571	-6.822912	-4.883246	C	-0.102950	-7.927741	2.056469
H	2.378376	-6.833388	-5.365732	C	-0.010016	-9.232472	2.574023
H	-3.072522	1.273942	-3.784749	C	0.109805	-9.343496	3.994927
				C	0.339243	-8.197509	4.837820
				H	0.399919	-6.016427	4.831811
O(transAzoim^{oben}), S = 1				H	-0.245270	-7.746038	0.983354
C	-2.005242	1.993022	0.367392	C	0.692230	-8.333286	6.341966
C	-3.023240	2.706448	1.036363	C	1.021835	-6.958696	6.963221
C	-4.300883	2.141009	1.160667	H	1.867386	-6.459054	6.448909
C	-4.549436	0.884808	0.606598	H	1.314839	-7.100949	8.022862
C	-3.490061	0.218391	-0.035616	H	0.152319	-6.270329	6.952160
C	-0.692846	2.766498	0.083004	C	-0.488872	-8.920459	7.152043
C	0.631991	2.016162	-0.205094	H	-0.251966	-8.891136	8.236049
N	-2.237151	0.765247	-0.137230	H	-0.696912	-9.972200	6.890954
N	0.654156	0.791417	-0.766843	H	-1.414574	-8.329812	6.994177
C	1.823820	2.748298	-0.015063	C	1.948205	-9.224407	6.507440
C	3.046986	2.204657	-0.434258	H	2.215287	-9.307365	7.581716
C	3.064346	0.951757	-1.048276	H	2.816003	-8.781826	5.976853
C	1.844913	0.266100	-1.197458	H	1.779863	-10.241896	6.110551
C	-0.972594	3.631678	-1.170089	C	-0.014513	-10.416838	1.566312
O	-0.470945	3.707871	1.142841	C	0.642206	-9.972593	0.233149
C	-3.635645	-1.095126	-0.632799	H	0.051362	-9.211037	-0.311002
C	1.750024	-1.045193	-1.809785	H	1.660841	-9.566596	0.395885
N	-2.543020	-1.677685	-1.201972	H	0.727620	-10.849270	-0.439746
N	-4.727496	-1.876125	-0.693027	C	0.813739	-11.629625	2.053961
N	0.528554	-1.645869	-1.878385	H	0.389440	-12.140003	2.934606
N	2.729316	-1.806295	-2.326763	H	0.879866	-12.373959	1.234391
H	3.981693	0.474285	-1.419765	H	1.847296	-11.324201	2.314352

C	-1.469445	-10.839085	1.243426
H	-2.019437	-11.195828	2.134743
H	-1.473090	-11.657793	0.493914
H	-2.040130	-9.988593	0.818628
O	0.071279	-10.565160	4.628734
C	-1.185462	-11.228224	4.745605
H	-1.165640	-11.808103	5.690367
H	-1.357763	-11.939030	3.908954
H	-2.027386	-10.505579	4.784518
H	-0.140302	-0.060830	2.362423
C	-4.219105	-2.961824	-1.320233
N	-2.905571	-2.886694	-1.638218
C	-5.067717	-4.156862	-1.666801
N	0.694871	-2.846787	-2.438447
C	2.022115	-2.898242	-2.698423
C	2.673415	-4.088510	-3.352195
F	-4.322784	-5.180174	-2.125334
F	-5.758579	-4.595959	-0.584919
F	-5.984625	-3.853550	-2.621175
F	1.782069	-5.062435	-3.612796
F	3.269322	-3.745965	-4.521904
F	3.642050	-4.613892	-2.558378

O(transAzoim^{unten}), S = 1

C	-0.637551	2.628330	-0.066378
C	-0.506521	3.951487	0.405519
C	-1.655425	4.713925	0.661532
C	-2.913608	4.156265	0.430797
C	-2.976401	2.841862	-0.063198
C	0.657971	1.881382	-0.470944
C	0.717302	0.339193	-0.322915
N	-1.852968	2.096042	-0.303470
N	-0.384159	-0.433278	-0.394102
C	1.997101	-0.238797	-0.182545
C	2.120939	-1.630667	-0.062361
C	0.973105	-2.424228	-0.076682
C	-0.270271	-1.791669	-0.253463
C	0.920254	2.230125	-1.953302
O	1.765069	2.450101	0.240827
C	-4.229393	2.185386	-0.395689
C	-1.524430	-2.518571	-0.316375
N	-4.184877	0.905829	-0.851567
N	-5.474914	2.692932	-0.401089
N	-2.672848	-1.814391	-0.517425
N	-1.741793	-3.841179	-0.221530
H	0.994754	-3.517812	0.028371
H	1.016508	3.327796	-2.061391
H	0.078660	1.882827	-2.581790
Ni	-2.350644	0.119289	-0.881870
N	-2.360390	-0.230052	-2.868007
C	-1.385738	-0.421029	-3.805799
C	-1.973537	-0.919122	-4.976399
N	-3.337106	-1.024887	-4.693729
C	-3.527715	-0.606803	-3.422130

C	1.794055	2.252060	1.651602
H	1.857546	1.750699	-2.296324
H	2.668010	2.819964	2.024589
H	1.920787	1.181982	1.927607
H	0.878649	2.635452	2.154322
H	-0.324432	-0.220217	-3.632377
H	-3.853498	4.699913	0.599555
H	0.497555	4.372109	0.541995
H	-1.560837	5.746157	1.031913
H	2.877499	0.416859	-0.166465
H	3.115754	-2.088445	0.049149
C	-4.360996	-1.516039	-5.604195
H	-5.335034	-1.495366	-5.083276
H	-4.129773	-2.552538	-5.914770
H	-4.408702	-0.880335	-6.508744
N	-1.517448	-1.299604	-6.214539
N	-0.260100	-1.155713	-6.388920
C	0.225620	-1.559571	-7.642249
C	1.611065	-1.420970	-7.831046
C	-0.559035	-2.131232	-8.668256
C	-0.001273	-2.471604	-9.904035
C	1.395818	-2.186963	-10.103965
C	2.248049	-1.770419	-9.036129
H	2.180603	-1.037702	-6.973163
H	-1.621319	-2.294064	-8.452942
C	3.802928	-1.705446	-9.069271
C	4.458948	-2.534711	-10.197585
H	5.551643	-2.581485	-10.011825
H	4.319802	-2.103566	-11.203616
H	4.074861	-3.573184	-10.217471
C	4.266789	-0.231691	-9.164402
H	5.374830	-0.171686	-9.134235
H	3.869870	0.369440	-8.321397
H	3.929327	0.250858	-10.103726
C	4.351749	-2.297827	-7.742694
H	5.460330	-2.301025	-7.770988
H	4.010084	-3.342655	-7.598329
H	4.052238	-1.715063	-6.850717
C	-0.859575	-3.194493	-10.975382
C	-0.197568	-4.551301	-11.323817
H	-0.809954	-5.089232	-12.077250
H	-0.124247	-5.196487	-10.424628
H	0.817901	-4.411208	-11.738439
C	-1.028475	-2.349949	-12.261427
H	-0.084076	-2.252766	-12.824642
H	-1.411559	-1.334795	-12.030047
H	-1.762903	-2.839162	-12.934431
C	-2.277534	-3.492144	-10.442333
H	-2.843166	-4.057635	-11.209817
H	-2.848926	-2.566156	-10.227428
H	-2.259163	-4.110159	-9.522428
O	1.900105	-2.379897	-11.371979
C	2.143335	-1.195698	-12.127217
H	1.225065	-0.576147	-12.219449
H	2.946887	-0.569368	-11.684094

H	2.462271	-1.521532	-13.135965	H	-5.217155	2.881298	0.600461
H	-4.500786	-0.584903	-2.903596	H	1.662695	3.938035	1.779158
C	-3.083735	-3.883411	-0.390494	H	4.023029	3.050479	1.611644
N	-3.682872	-2.684692	-0.581087	C	-0.329013	-1.993500	4.292032
N	-5.427624	0.552162	-1.193992	H	0.663512	-2.407951	4.561478
C	-6.167310	1.648758	-0.908379	H	-1.111235	-2.652891	4.713456
C	-3.854860	-5.176351	-0.356476	H	-0.422359	-0.969354	4.698469
C	-7.661601	1.673046	-1.095430	N	-1.646289	-4.029990	2.826611
F	-3.383853	-6.053792	-1.279506	N	-2.106619	-5.130741	2.405476
F	-3.749459	-5.783774	0.851538	C	-1.836929	-5.696947	1.146085
F	-5.163799	-4.980480	-0.606275	C	-0.581111	-5.657415	0.502471
F	-8.061301	0.721744	-1.967077	C	-2.844339	-6.541500	0.633386
F	-8.316203	1.455817	0.072349	C	-2.711180	-7.190402	-0.603322
F	-8.076589	2.871813	-1.566338	C	-1.495890	-6.957519	-1.323255
				C	-0.360338	-6.325175	-0.710231
				H	0.247458	-5.133251	0.993063
				H	-3.744796	-6.657016	1.248706
O(cisAzoi^m_{oben}), S = 1				C	1.085622	-6.487486	-1.255948
C	-1.849532	2.301362	0.264910	C	2.112673	-5.865412	-0.285481
C	-3.045005	2.927225	0.679772	H	3.133695	-6.044995	-0.674038
C	-4.280863	2.396395	0.284644	H	2.056057	-6.309183	0.729556
C	-4.307505	1.261869	-0.527519	H	1.993820	-4.766094	-0.200964
C	-3.082368	0.674672	-0.889601	C	1.389683	-8.004622	-1.350661
C	-0.537358	3.076221	0.539810	H	2.430030	-8.156780	-1.706630
C	0.828411	2.349008	0.565287	H	0.705842	-8.506661	-2.060946
N	-1.877245	1.182875	-0.486142	H	1.292872	-8.496263	-0.360639
N	1.055675	1.225232	-0.144678	C	1.318057	-5.832596	-2.637462
C	1.884223	3.019783	1.219535	H	2.399372	-5.867270	-2.875695
C	3.193962	2.530069	1.108153	H	1.015128	-4.765894	-2.651809
C	3.434729	1.394737	0.333540	H	0.794102	-6.370524	-3.445788
C	2.337818	0.761782	-0.279374	C	-3.780295	-8.217306	-1.063238
C	-0.429726	4.135511	-0.585555	C	-4.481949	-7.821755	-2.383779
O	-0.687682	3.833313	1.747780	H	-4.860874	-6.781040	-2.353337
C	-3.001173	-0.517417	-1.713563	H	-3.809348	-7.925222	-3.253254
C	2.479629	-0.417613	-1.110154	H	-5.346918	-8.494846	-2.557539
N	-1.781019	-1.079327	-1.940915	C	-3.089471	-9.592852	-1.240675
N	-4.001279	-1.190198	-2.306533	H	-2.629622	-9.932583	-0.290144
N	1.359092	-1.016300	-1.604431	H	-3.835611	-10.354586	-1.549435
N	3.610746	-1.021359	-1.510810	H	-2.301178	-9.546524	-2.015324
H	4.437041	0.972538	0.176588	C	-4.883882	-8.382441	0.003666
H	-1.345216	4.757420	-0.602615	H	-4.477421	-8.700555	0.984775
H	-0.314660	3.637414	-1.567140	H	-5.594557	-9.165370	-0.329210
Ni	-0.318485	-0.164866	-0.928151	H	-5.466235	-7.450464	0.152668
N	-0.518523	-1.277087	0.742915	O	-1.374418	-7.431505	-2.607710
C	-1.018180	-2.552070	0.760730	C	-1.681329	-6.469487	-3.633605
C	-1.037009	-3.021258	2.085727	H	-2.774093	-6.321959	-3.730455
N	-0.509890	-1.965593	2.849558	H	-1.280894	-6.876898	-4.581454
C	-0.204321	-0.954269	2.004556	H	-1.214919	-5.485827	-3.429225
C	-0.798705	3.079159	2.945472	H	0.251913	-0.011814	2.327461
H	0.447392	4.786628	-0.406862	C	3.102340	-2.012320	-2.276671
H	-1.003397	3.803501	3.757142	N	1.750608	-2.055271	-2.347774
H	0.143530	2.535756	3.189172	C	3.982195	-3.027332	-2.957215
H	-1.633275	2.342663	2.906608	N	-1.970432	-2.168289	-2.695927
H	-1.330970	-3.056734	-0.159004	C	-3.307932	-2.186263	-2.901649
H	-5.236714	0.803602	-0.893544	C	-3.983505	-3.286485	-3.673602
H	-2.982996	3.842266	1.283098				

F	5.134498	-2.468006	-3.383210	N	0.501986	-0.925170	-6.968137
F	3.370002	-3.589661	-4.019624	C	1.309580	-1.684555	-6.080763
F	4.325494	-4.039929	-2.108528	C	2.563930	-1.186067	-5.698083
F	-4.360466	-4.309584	-2.849794	C	0.925858	-2.978270	-5.690704
F	-5.097440	-2.848298	-4.291702	C	1.769193	-3.820206	-4.942717
F	-3.164358	-3.817610	-4.609480	C	3.052086	-3.290845	-4.578702
				C	3.435688	-1.945241	-4.898654
				H	2.829646	-0.174039	-6.026711
				H	-0.059902	-3.339366	-6.007244
O(cisAzoim^{unten}), S = 1				C	4.752154	-1.299107	-4.388006
C	-0.874668	2.173277	-0.201662	C	5.994630	-1.993290	-4.996103
C	-0.932467	3.489380	0.303167	H	5.941458	-2.004830	-6.103925
C	-2.175912	4.112459	0.480508	H	6.115432	-3.031339	-4.643266
C	-3.339840	3.423501	0.138412	H	6.912750	-1.439458	-4.709175
C	-3.211820	2.129144	-0.394914	C	4.806498	-1.362745	-2.841672
C	0.529484	1.577620	-0.470093	H	5.745564	-0.897127	-2.475670
C	0.727056	0.045104	-0.356957	H	3.955618	-0.804788	-2.398931
N	-1.997370	1.518629	-0.559203	H	4.761823	-2.405068	-2.477436
N	-0.258019	-0.827887	-0.649351	C	4.840624	0.191758	-4.782357
C	2.021055	-0.408805	-0.025184	H	5.770843	0.623093	-4.361117
C	2.275186	-1.785039	0.059645	H	3.990721	0.782106	-4.383231
C	1.240000	-2.686755	-0.187182	H	4.879471	0.338757	-5.880549
C	-0.016445	-2.173236	-0.555181	C	1.234269	-5.239634	-4.590037
C	0.930555	2.000970	-1.900949	C	1.769454	-6.267130	-5.621451
O	1.479673	2.227308	0.385253	H	1.480154	-5.972962	-6.650977
C	-4.352952	1.360887	-0.860544	H	1.329550	-7.265426	-5.417587
C	-1.148914	-3.021287	-0.877617	H	2.868138	-6.376847	-5.602626
N	-4.132574	0.129787	-1.393437	C	1.575775	-5.667438	-3.142019
N	-5.644228	1.730178	-0.925442	H	1.005447	-5.058882	-2.411529
N	-2.334891	-2.437075	-1.204161	H	1.257170	-6.718701	-2.988807
N	-1.203208	-4.362838	-0.938629	H	2.647899	-5.584191	-2.896994
H	1.367344	-3.775931	-0.123171	C	-0.311260	-5.293677	-4.687099
H	0.918090	3.105418	-1.977373	H	-0.668400	-6.262960	-4.289368
H	0.216359	1.583040	-2.635040	H	-0.791432	-4.501142	-4.079733
Ni	-2.219648	-0.452103	-1.330746	H	-0.679825	-5.215342	-5.729804
N	-1.992405	-0.521357	-3.336319	O	3.952780	-4.021256	-3.827780
C	-0.890411	-0.656987	-4.133991	C	4.715187	-5.063543	-4.427207
C	-1.305714	-0.790671	-5.469036	H	4.796742	-4.937796	-5.526961
N	-2.703200	-0.743728	-5.423117	H	5.734012	-5.031527	-3.988467
C	-3.073458	-0.613490	-4.129762	H	4.279472	-6.061258	-4.204550
C	1.350808	2.002003	1.786544	H	-4.113303	-0.633226	-3.768671
H	1.950456	1.635245	-2.131651	C	-6.180828	0.651813	-1.538678
H	2.135636	2.615165	2.269673	N	-5.303810	-0.330198	-1.850084
H	1.510813	0.936597	2.063057	C	-7.629257	0.584351	-1.947256
H	0.359369	2.317921	2.179564	F	-8.427525	1.168238	-1.028627
H	0.130401	-0.640989	-3.740613	F	-8.039274	-0.687947	-2.118007
H	-4.346904	3.850472	0.242982	F	-7.834938	1.235034	-3.126521
H	0.004507	4.011329	0.534504	C	-2.485792	-4.541204	-1.333849
H	-2.228058	5.137173	0.878969	N	-3.201031	-3.406535	-1.508664
H	2.812289	0.329661	0.156696	C	-3.083451	-5.910291	-1.520573
H	3.281856	-2.145989	0.318928	F	-2.249077	-6.716762	-2.231574
C	-3.582593	-0.864104	-6.576899	F	-4.259150	-5.855966	-2.173197
H	-4.540777	-0.358405	-6.359978	F	-3.299235	-6.527111	-0.332071
H	-3.776898	-1.928923	-6.815528				
H	-3.082003	-0.390170	-7.442011				
N	-0.705834	-0.654254	-6.718529				

F(<i>trans</i> Azoim ^{unten}), S = 1							
C	2.156340	-0.358635	1.112769	C	-2.316705	-1.267748	4.797898
C	3.487588	-0.780035	0.914621	C	-1.790022	-0.475527	3.768924
C	3.737966	-1.995258	0.261498	N	-2.871558	-1.031048	6.032102
C	2.659089	-2.768659	-0.178801	N	-2.920729	0.201936	6.364284
C	1.359527	-2.309428	0.080391	C	-3.489414	0.468768	7.619349
C	1.905792	0.957753	1.886495	C	-2.647341	-3.770296	5.067118
C	0.639088	1.767584	1.516138	H	-2.035573	-3.925381	5.977117
N	1.128456	-1.139344	0.723792	H	-2.549408	-4.646159	4.400426
N	-0.475050	1.158498	1.063876	H	-3.704434	-3.655637	5.371372
C	0.650934	3.161533	1.729128	H	-1.460768	-3.435746	2.501847
C	-0.485494	3.918257	1.408240	H	-1.721589	0.616090	3.738858
C	-1.607467	3.275683	0.874760	C	-3.573918	1.830190	7.974431
C	-1.570730	1.880517	0.726113	C	-3.914819	-0.510839	8.537565
C	1.838819	0.609597	3.388321	C	-4.486334	-0.170601	9.773372
O	3.055814	1.807200	1.758821	C	-4.719889	1.224188	10.014244
C	0.169234	-3.150519	-0.341819	C	-4.171933	2.245765	9.171960
C	-2.786005	1.152808	0.180839	H	-3.161124	2.547707	7.254535
N	-1.029755	-2.583095	-0.000661	H	-3.755139	-1.559838	8.254338
O	0.403043	-4.224949	-0.923512	O	-5.453172	1.631842	11.107704
N	-2.656674	-0.212030	0.195516	C	-6.865295	1.472216	10.993619
O	-3.732548	1.868209	-0.199460	H	-7.164501	0.406509	10.896831
H	2.781137	0.115803	3.695918	H	-7.267656	2.029973	10.120236
H	0.991294	-0.074168	3.580915	H	-7.308032	1.883943	11.920887
Ni	-0.881290	-0.811421	0.846740	C	-4.175813	3.744598	9.569235
C	3.357379	2.301784	0.457972	C	-3.384364	4.591997	8.550224
H	1.705806	1.533319	3.984699	H	-2.334286	4.251428	8.448893
H	4.277800	2.907703	0.565348	H	-3.359519	5.645304	8.894963
H	2.550963	2.950348	0.049851	H	-3.849772	4.586535	7.543733
H	3.551288	1.487770	-0.275298	C	-5.608786	4.326356	9.629118
C	-2.252503	-3.262418	-0.107381	H	-5.560430	5.424800	9.779822
C	-3.720968	-1.089189	-0.074275	H	-6.193341	3.906137	10.466057
H	2.763525	-3.727212	-0.706356	H	-6.158470	4.142249	8.683308
H	4.307020	-0.149852	1.284926	C	-3.486336	3.908243	10.946765
H	4.773943	-2.331032	0.099557	H	-2.436177	3.553590	10.906161
H	1.555215	3.630135	2.140264	H	-3.471259	4.979144	11.238310
H	-0.485711	5.007458	1.569042	H	-4.017225	3.341753	11.734039
C	-3.524840	-2.542152	-0.138888	C	-4.760997	-1.331178	10.775845
C	-5.028040	-0.577135	-0.241402	C	-4.963041	-0.891359	12.244483
C	-6.158632	-1.400170	-0.389511	H	-5.926033	-0.384363	12.426389
C	-6.017083	-2.773545	-0.379249	H	-4.153902	-0.217437	12.586530
C	-4.724644	-3.361774	-0.261011	H	-4.946408	-1.795146	12.887892
C	-4.654734	-4.785662	-0.278685	C	-5.985984	-2.154199	10.308896
C	-3.435959	-5.432242	-0.205643	H	-6.154099	-3.014512	10.989681
C	-2.252542	-4.674699	-0.139361	H	-5.838515	-2.552855	9.284938
H	-1.282025	-5.182547	-0.156185	H	-6.914186	-1.547839	10.298017
H	-3.376735	-6.531904	-0.224883	C	-3.522905	-2.268597	10.788450
H	-5.595817	-5.350676	-0.365682	H	-3.684602	-3.087107	11.519197
H	-6.887599	-3.440617	-0.477390	H	-2.608565	-1.717916	11.088798
H	-7.150763	-0.935769	-0.504617	H	-3.328053	-2.741954	9.807335
H	-5.141211	0.511487	-0.247825				
H	-2.527744	3.794467	0.572214				
N	-1.375307	-1.284644	2.747688				
C	-1.637669	-2.547734	3.120108				
N	-2.207195	-2.584911	4.348401				

8.1.2.31 Komplex **86a****86a**, $S = 0$

C	1.417722	3.720757	3.035680
C	2.537210	2.882012	3.270849
C	3.798864	3.243534	2.787560
C	3.946916	4.438982	2.068815
C	2.809830	5.205415	1.839143
N	0.159160	3.400362	3.571186
C	-1.076257	3.847730	3.074136
N	1.574940	4.852124	2.299453
N	-1.141915	4.996816	2.351610
C	-2.265804	3.121082	3.335706
C	-3.499448	3.612882	2.897219
C	-3.549711	4.827417	2.197110
C	-2.349066	5.478185	1.936029
C	0.126499	2.432798	4.669224
C	2.821960	6.526791	1.089508
C	-2.250722	6.801665	1.196331
O	1.626098	7.055174	1.002860
O	3.863317	6.999379	0.650906
O	-1.009835	7.201463	1.064945
O	-3.252512	7.386275	0.802936
H	-4.476025	5.293584	1.832027
H	1.031313	2.555692	5.291195
H	-0.747020	2.640852	5.312738
Ni	0.263522	6.026496	1.737244
H	0.071965	1.378237	4.321204
H	2.415775	1.935552	3.810308
H	-4.415050	3.037383	3.100215
H	-2.222135	2.159263	3.859735
H	4.902397	4.805715	1.667241
H	4.658903	2.581962	2.970236

86a(py), $S = 1$

C	-1.338140	3.866010	1.261987
C	-2.338198	4.866131	1.354134
C	-3.642838	4.569494	0.938981
C	-3.940470	3.300950	0.424399
C	-2.899330	2.373498	0.326377
N	-0.025282	4.116656	1.731483
C	1.158168	3.613904	1.137243
N	-1.642879	2.654642	0.746862
N	1.161091	2.373055	0.602301
C	2.343322	4.391273	1.124966
C	3.513930	3.845165	0.582776
C	3.497618	2.550885	0.046787
C	2.287298	1.851951	0.059658
C	0.132977	5.221054	2.675456
C	-3.121712	0.967036	-0.260513
C	2.164040	0.436601	-0.535573
O	-2.038931	0.263614	-0.370805
O	-4.268683	0.645107	-0.574277
O	0.958537	-0.038280	-0.524088
O	3.185464	-0.100991	-0.966297
H	-0.730770	5.237148	3.365630
H	0.210039	6.218908	2.187626
Ni	-0.398001	1.108175	0.367117
N	-0.424998	0.022016	2.042894
C	-0.590102	-1.306910	1.860087
C	-0.622509	-2.197432	2.940068
C	-0.479412	-1.697801	4.242634
C	-0.308381	-0.316281	4.421366
C	-0.287444	0.509679	3.292026
H	-0.192178	0.122096	5.423294
H	1.045413	5.057053	3.278078
H	-2.099160	5.872887	1.718088
H	2.349214	5.419475	1.507126
H	-0.156968	1.600548	3.376826
H	-0.698018	-1.635419	0.815360
H	-0.758875	-3.272014	2.751219
H	-0.500698	-2.376108	5.109166
H	4.373369	2.053103	-0.392512
H	4.434996	4.448339	0.569962
H	-4.938145	2.991866	0.082568
H	-4.420503	5.345927	1.007811

8.1.2.32 Komplex **86b****86b**, $S = 0$

C	1.441627	3.794809	3.110126
C	2.599065	3.136309	3.603724
C	3.867561	3.538100	3.180707
C	3.990345	4.594404	2.264792
C	2.825197	5.200312	1.813049
N	0.163501	3.390514	3.541045
C	-1.081244	3.927954	3.160952
N	1.579475	4.813842	2.222874
N	-1.146906	4.951996	2.271242
C	-2.280483	3.398607	3.707307
C	-3.515982	3.927373	3.328581
C	-3.564148	4.983913	2.405986
C	-2.360780	5.463887	1.905686
C	0.124716	2.294647	4.488342
C	2.811682	6.348122	0.819567
C	-2.266859	6.601175	0.904509
O	1.594826	6.746102	0.543091
O	3.851587	6.807277	0.362636
O	-1.026549	6.875097	0.584841
O	-3.270942	7.160290	0.479881
H	-4.491193	5.457785	2.052970
Ni	0.249274	5.820793	1.426979
H	2.493610	2.311965	4.317565
H	-4.437666	3.507991	3.759091
H	-2.233362	2.573772	4.426773
H	4.947664	4.973751	1.879770
H	4.756238	3.020055	3.571317
C	0.173874	2.564695	5.866931
C	0.037826	0.972190	4.019985
C	0.135963	1.500990	6.781663
C	0.049316	0.176987	6.320116
C	0.000477	-0.086151	4.940982
H	-0.067119	-1.122625	4.577676
H	0.000002	0.782463	2.936919
H	0.174151	1.708945	7.861525
H	0.019838	-0.655069	7.039619
H	0.241329	3.606912	6.212872

86b(py), $S = 1$

C	-1.324446	3.808187	1.530936
C	-2.379398	4.653431	1.971451
C	-3.701467	4.313767	1.670686
C	-3.978308	3.152131	0.937023
C	-2.899896	2.354692	0.552460
N	0.021794	4.162535	1.807927
C	1.220010	3.558947	1.343568
N	-1.615359	2.674337	0.855604
N	1.190076	2.384004	0.676715
C	2.467177	4.195753	1.589213
C	3.643829	3.604917	1.120596
C	3.587942	2.397671	0.410955
C	2.334038	1.819307	0.210955
C	0.198305	5.369434	2.588737
C	-3.114740	1.057094	-0.250268
C	2.183916	0.496687	-0.564344
O	-2.022074	0.424395	-0.539668
O	-4.269415	0.746630	-0.548109
O	0.958426	0.100403	-0.706207
O	3.206991	-0.050009	-0.979578
Ni	-0.382677	1.189514	0.271108
N	-0.431781	-0.074341	1.829708
C	-0.521171	-1.380435	1.491879
C	-0.600997	-2.386353	2.462542
C	-0.589428	-2.030775	3.818930
C	-0.496454	-0.672563	4.159695
C	-0.419588	0.273833	3.131654
H	-0.483929	-0.344263	5.209270
H	-2.165914	5.567507	2.536283
H	2.513278	5.144214	2.135357
H	-0.346551	1.351739	3.348876
H	-0.519690	-1.594269	0.412462
H	-0.672165	-3.437297	2.147200
H	-0.652213	-2.801607	4.602063
H	4.465019	1.875379	0.004379
H	4.606973	4.102804	1.312180
H	-4.987159	2.824216	0.650541
H	-4.514865	4.972477	2.012387
C	0.254056	6.620714	1.948255
C	0.315187	5.282232	3.986254
C	0.488550	6.450307	4.745274
C	0.426625	7.785044	2.712022
C	0.544312	7.701484	4.109709
H	0.680090	8.616273	4.706063
H	0.580358	6.381450	5.839728
H	0.470210	8.763993	2.211201
H	0.161335	6.671632	0.853067
H	0.270982	4.295527	4.470992

8.1.2.33 Komplex **86c****86c**, $S = 0$

C	1.357437	4.218487	3.463873
C	2.426393	3.998256	4.352219
C	3.688254	4.540507	4.066755
C	3.857483	5.306441	2.902291
C	2.744133	5.545922	2.098996
N	0.092423	3.604815	3.662062
C	-1.105408	4.369443	3.528896
N	1.519258	5.026202	2.387059
N	-1.188240	5.222081	2.478724
C	-2.187236	4.215059	4.414908
C	-3.374470	4.921747	4.174023
C	-3.463587	5.764681	3.056277
C	-2.344129	5.899310	2.238294
C	-0.033951	2.180000	3.817227
C	2.753720	6.356460	0.812577
C	-2.289230	6.750962	0.981858
O	1.550840	6.483868	0.305530
O	3.796453	6.795981	0.345984
O	-1.105468	6.717771	0.413408
O	-3.269579	7.363100	0.580360
H	-4.365725	6.334071	2.788628
Ni	0.183561	5.764878	1.348403
H	2.256045	3.406402	5.261477
H	-4.224704	4.806682	4.862700
H	-2.091905	3.533453	5.266598
H	4.816442	5.748819	2.594994
H	4.527336	4.369606	4.757525
C	1.188756	1.332824	3.519297
H	1.794327	1.175549	4.434171
H	1.848295	1.752964	2.737771
H	0.808843	0.343799	3.204720
O	-1.100057	1.682975	4.131289

86c(py), $S = 1$

C	-1.263398	3.858811	1.386134
C	-2.202174	4.902837	1.442096
C	-3.482191	4.677651	0.912982
C	-3.787345	3.437539	0.332902
C	-2.792907	2.453681	0.299275
N	0.056116	4.006789	1.932274
C	1.184890	3.640565	1.132119
N	-1.570029	2.670285	0.835433
N	1.241968	2.370059	0.682831
C	2.194527	4.567503	0.820578
C	3.314273	4.128071	0.094666
C	3.382816	2.792147	-0.324947
C	2.302669	1.946292	-0.040501
C	0.172443	4.358880	3.303426
C	-3.007125	1.069797	-0.334128
C	2.237677	0.486376	-0.518080
O	-1.943101	0.326873	-0.345294
O	-4.122952	0.796245	-0.776887
O	1.073667	-0.061347	-0.350364
O	3.251501	-0.014305	-1.004411
Ni	-0.326841	1.087537	0.506663
N	-0.447528	0.030688	2.202174
C	-0.136649	-1.281394	2.095884
C	-0.295906	-2.164614	3.170476
C	-0.792423	-1.677686	4.388202
C	-1.113911	-0.315670	4.488328
C	-0.929094	0.505506	3.370189
H	-1.509714	0.114652	5.419706
H	-1.930382	5.861297	1.901326
H	2.095537	5.613503	1.142584
H	-1.182812	1.576949	3.404186
H	0.261736	-1.595511	1.117409
H	-0.032193	-3.224376	3.042061
H	-0.930434	-2.350710	5.248101
H	4.228988	2.372034	-0.887557
H	4.119705	4.836985	-0.151305
H	-4.766296	3.191435	-0.103075
H	-4.235111	5.479816	0.950121
O	-0.821354	4.625170	3.962586
C	1.566516	4.353716	3.902573
H	1.445747	4.361356	5.000252
H	2.130090	5.262503	3.611265
H	2.167350	3.476855	3.593085

8.1.2.34 Komplex 87

cisAzo^{dekoord}, *S* = 0

C	-10.208371	-3.028802	8.501617
C	-10.215737	-2.688917	9.878245
C	-10.317419	-3.687585	10.851053
C	-10.420032	-5.029838	10.454070
C	-10.465933	-5.302789	9.092084
N	-10.031196	-2.043602	7.510944
C	-10.543407	-2.124601	6.203900
N	-10.377885	-4.328023	8.140192
N	-10.801127	-3.336241	5.644686
C	-10.783045	-0.948300	5.449170
C	-11.256847	-1.037489	4.137237
C	-11.484310	-2.300503	3.569022
C	-11.249490	-3.420393	4.358040
C	-9.211111	-0.859946	7.838247
C	-10.582158	-6.703166	8.514634
C	-11.412187	-4.848296	3.865532
O	-10.646854	-6.692465	7.205740
O	-10.595845	-7.690728	9.238949
O	-11.109736	-5.725797	4.790519
O	-11.770656	-5.088876	2.719260
Ni	-10.670744	-4.997407	6.443279
N	-1.495019	1.529817	7.116061
C	-0.775968	2.658313	7.200885
C	-0.930492	3.615656	8.219547
C	-1.914478	3.401713	9.200675
C	-2.704546	2.218949	9.108164
C	-2.432755	1.323900	8.047101
H	-10.613731	0.036580	5.900315
H	-2.990655	0.371925	8.002469
H	-10.484195	-5.878091	11.150503
N	-3.517953	1.852804	10.206288
N	-4.680528	1.393497	10.093985
C	-5.446934	1.487964	8.895697
C	-6.215744	0.366432	8.522180
C	-7.077210	0.418843	7.411992
C	-7.204732	1.638076	6.711845
C	-6.478094	2.771983	7.110873
C	-5.591783	2.705229	8.192089
H	-5.025392	3.590900	8.514709
C	-7.902038	-0.789139	7.022564
H	-7.880947	1.700218	5.844209
H	-6.598974	3.719646	6.563944
H	-8.944067	-0.916265	8.905870
H	-9.797731	0.075411	7.724282
H	-6.105871	-0.558334	9.111122
H	-8.131351	-0.754997	5.938320
H	-7.330898	-1.723508	7.201039
H	-10.328083	-3.408349	11.915296
H	-10.170961	-1.636981	10.186531
H	-11.835438	-2.462053	2.539788
H	-11.449344	-0.116858	3.566042
H	-0.297628	4.513303	8.224752
H	-0.024569	2.826381	6.408892

O	-2.218515	4.241069	10.212003
C	-1.424418	5.405832	10.393743
H	-1.815466	5.907730	11.297377
H	-1.508002	6.098531	9.527557
H	-0.353997	5.150667	10.552340

cisAzo^{koord}, *S* = 1

C	-2.817836	1.891675	2.355830
C	-3.828861	2.864581	2.559281
C	-5.156799	2.551045	2.241805
C	-5.467980	1.296573	1.701906
C	-4.419389	0.397404	1.488864
N	-1.468033	2.159811	2.697142
C	-0.382566	1.717312	1.899687
N	-3.140234	0.688519	1.827619
N	-0.357758	0.434729	1.470817
C	0.664827	2.602402	1.553683
C	1.766333	2.115110	0.837121
C	1.800992	0.768041	0.452332
C	0.694361	-0.031552	0.756455
C	-1.229916	3.237149	3.674467
C	-4.659029	-0.980126	0.842756
C	0.603340	-1.495922	0.293064
O	-3.578059	-1.662034	0.632952
O	-5.818071	-1.297892	0.570157
O	-0.570850	-2.022751	0.447015
O	1.612479	-2.020830	-0.180081
Ni	-1.914450	-0.866002	1.359880
N	-1.948310	-2.022747	2.996348
C	-1.825163	-3.356899	2.826574
C	-1.853061	-4.247103	3.904839
C	-1.985799	-3.749261	5.217334
C	-2.087671	-2.337158	5.389157
C	-2.083080	-1.531620	4.237951
H	-3.582683	3.868399	2.926967
H	0.604917	3.666130	1.819482
H	-2.218306	-0.445245	4.323531
H	2.632212	0.306762	-0.099271
H	2.584756	2.800029	0.565995
H	-6.481642	0.978829	1.420453
H	-5.941965	3.306731	2.399598
O	-1.981668	-4.489535	6.337656
N	-2.397052	-1.813506	6.676625
N	-1.860851	-0.767751	7.122820
C	-0.742663	-0.172824	6.458239
C	-0.865412	1.143289	5.976614
C	0.179488	1.728556	5.238265
C	1.388901	1.016466	5.096542
C	1.544190	-0.258098	5.664516
C	0.474750	-0.872780	6.325618
H	0.564996	-1.889640	6.735290
C	0.011589	3.082474	4.579444
H	2.218683	1.467438	4.530475

8 ANHANG

H	2.501004	-0.791987	5.560438
H	-2.124795	3.252641	4.325062
H	-1.191982	4.239252	3.184780
H	-1.822306	1.667217	6.129817
H	-0.091063	3.874107	5.354307
H	0.939071	3.325394	4.026504
C	-1.934160	-5.908477	6.224164
H	-1.754134	-5.322047	3.706263
H	-1.678046	-3.695642	1.789729
H	-1.988954	-6.299686	7.255927
H	-0.985476	-6.246708	5.754050
H	-2.793894	-6.298207	5.638056

8.1.2.35 Komplex 88

<i>cisAzo</i> ^{dekoord} , <i>S</i> = 0				<i>cisAzo</i> ^{koord} , <i>S</i> = 1			
C	-8.628602	-2.188363	10.923675	H	-5.208620	-2.181452	10.771277
C	-7.329749	-1.757265	10.598702	H	-5.633782	-4.335691	12.131199
C	-6.226571	-2.513112	11.024588	H	-13.931940	-0.695290	13.624848
C	-6.441649	-3.678657	11.777001	H	-13.137879	1.230605	12.103376
C	-7.750267	-4.014977	12.120285				
N	-9.775168	-1.504402	10.437718				
C	-10.849457	-1.188177	11.324686				
N	-8.816231	-3.271331	11.716531				
N	-11.250980	-2.162017	12.178447				
C	-11.506831	0.054927	11.292330				
C	-12.619073	0.260601	12.122179				
C	-13.056541	-0.772743	12.963528				
C	-12.337754	-1.966306	12.973736				
C	-9.936306	-1.218302	9.044277				
C	-8.157131	-5.236529	12.928872				
C	-12.694981	-3.183011	13.810193				
O	-9.446770	-5.257415	13.169101				
O	-7.334961	-6.076656	13.270166				
O	-11.831858	-4.160751	13.654787				
O	-13.693653	-3.202335	14.516826				
Ni	-10.374072	-3.751333	12.581970				
N	-5.377223	3.451062	9.040967				
C	-4.224678	4.033791	8.679164				
C	-3.864218	4.306496	7.347263				
C	-4.744974	3.926309	6.319166				
C	-5.962824	3.284452	6.687032				
C	-6.217313	3.090292	8.063896				
H	-11.152248	0.832782	10.608424				
H	-7.187969	2.656988	8.363848				
N	-6.973476	3.115540	5.709628				
N	-7.653302	2.068204	5.587780				
C	-7.283109	0.830317	6.190612				
C	-8.297965	0.073233	6.810504				
C	-8.011732	-1.195919	7.343545				
C	-6.715626	-1.730714	7.182275				
C	-5.721741	-0.999940	6.510530				
C	-5.989269	0.285593	6.026693				
H	-5.218503	0.863955	5.496565				
C	-9.087401	-2.010324	8.050330				
H	-6.488040	-2.735602	7.571047				
H	-4.722887	-1.440094	6.367649				
H	-9.310520	0.496524	6.887260				
H	-9.832548	-2.345741	7.296922				
H	-8.646166	-2.919610	8.497999				
H	-7.195795	-0.838616	10.011694				
H	-2.903888	4.793784	7.131358				
H	-3.530038	4.304373	9.494222				
O	-4.526834	4.071779	4.996315				
C	-3.356630	4.756553	4.568710				
H	-3.317523	5.791110	4.973725				
H	-3.410881	4.800328	3.465814				
H	-2.432713	4.214017	4.867020				
O	-10.774162	-0.419217	8.659903				
				C	-2.866782	2.001290	2.264364
				C	-3.812609	3.043203	2.261119
				C	-5.115611	2.763700	1.824626
				C	-5.437377	1.474895	1.378492
				C	-4.432529	0.501925	1.372655
				N	-1.519968	2.219684	2.725401
				C	-0.430513	1.762494	1.915282
				N	-3.184868	0.765084	1.831615
				N	-0.380330	0.451286	1.599168
				C	0.532597	2.666516	1.429160
				C	1.622848	2.168053	0.698543
				C	1.699356	0.793763	0.433696
				C	0.647161	-0.027374	0.858329
				C	-1.326463	2.904113	3.956987
				C	-4.674821	-0.913550	0.825018
				C	0.568276	-1.514564	0.479542
				O	-3.601911	-1.638863	0.743675
				O	-5.819193	-1.224953	0.494358
				O	-0.606740	-2.030458	0.656755
				O	1.578814	-2.058224	0.032158
				Ni	-1.962218	-0.844198	1.515517
				N	-2.043253	-2.030118	3.130594
				C	-2.087572	-3.358993	2.890949
				C	-2.029862	-4.301223	3.921455
				C	-1.893246	-3.866143	5.255505
				C	-1.832879	-2.460404	5.500909
				C	-1.932569	-1.596054	4.396193
				H	-3.530144	4.043553	2.607477
				H	0.416320	3.743244	1.616873
				H	-1.945671	-0.508434	4.542148
				H	2.520323	0.324235	-0.127096
				H	2.391716	2.859436	0.320716
				H	-6.433220	1.182682	1.015674
				H	-5.871021	3.564347	1.823507
				O	-1.779243	-4.665202	6.326452
				N	-1.889149	-2.010621	6.850810
				N	-1.241655	-1.018667	7.268661
				C	-0.248627	-0.386066	6.456890
				C	-0.467282	0.941047	6.047494
				C	0.430310	1.559490	5.157721
				C	1.609105	0.880231	4.788080
				C	1.870767	-0.407963	5.282824
				C	0.936060	-1.060648	6.096417
				H	1.106065	-2.089292	6.446929
				C	0.080874	2.916949	4.570526
				H	2.326145	1.360845	4.104763
				H	2.801397	-0.923394	5.000690

8 ANHANG

H	-1.390852	1.453877	6.359131
H	0.023241	3.684859	5.366578
H	0.861418	3.227012	3.853565
C	-1.880779	-6.075109	6.149489
H	-2.074703	-5.367723	3.666571
H	-2.159380	-3.655488	1.834430
H	-1.801313	-6.515890	7.159362
H	-1.056589	-6.464341	5.513557
H	-2.857012	-6.358842	5.701284
O	-2.272049	3.386660	4.562623

8.1.2.36 Komplex 89

cisAzo^{dekoord}, *S* = 0

C	-5.850208	-4.541445	2.567296
C	-6.652262	-4.757553	3.715582
C	-8.045072	-4.659608	3.628327
C	-8.638828	-4.337052	2.398441
C	-7.801461	-4.080104	1.318459
N	-4.455863	-4.723561	2.607876
C	-3.535867	-4.020068	1.807969
N	-6.442345	-4.165900	1.403313
N	-3.919105	-3.553479	0.592231
C	-2.204256	-3.819488	2.244934
C	-1.286916	-3.166004	1.416410
C	-1.694262	-2.721929	0.148908
C	-3.018099	-2.930518	-0.221100
C	-3.903870	-5.672254	3.591832
C	-8.296941	-3.719803	-0.072149
C	-3.591860	-2.544726	-1.573358
O	-7.309455	-3.495084	-0.903865
O	-9.493681	-3.674845	-0.328938
O	-4.859890	-2.861550	-1.679518
O	-2.897851	-2.017963	-2.434101
Ni	-5.614710	-3.585183	-0.143410
N	-2.053568	-12.156341	4.577792
C	-1.480185	-13.194160	3.951536
C	-0.234642	-13.130587	3.301319
C	0.450190	-11.903074	3.276482
C	-0.158886	-10.785085	3.917495
C	-1.404858	-10.987083	4.555319
H	-6.181881	-4.972910	4.683063
H	-1.889655	-4.172115	3.233515
H	-1.854899	-10.146519	5.112834
H	-1.032396	-2.220722	-0.571827
H	-0.256001	-3.009235	1.767335
H	-9.723593	-4.258194	2.237855
H	-8.657708	-4.824255	4.527365
N	0.608317	-9.615891	4.130199
N	0.173049	-8.451252	3.959050
C	-1.012183	-8.158639	3.224620
C	-1.840879	-7.127867	3.716534
C	-2.962140	-6.702670	2.988617
C	-3.221904	-7.274798	1.725639
C	-2.365849	-8.260337	1.209485
C	-1.269544	-8.716064	1.952127
H	-0.589106	-9.477036	1.543528
H	-1.585251	-6.674530	4.687723
H	-4.081760	-6.928426	1.131808
H	-2.559934	-8.680706	0.211003
H	-4.764398	-6.215204	4.025611
H	-3.412123	-5.144687	4.438991
H	-2.041080	-14.145642	3.956007
H	0.173191	-14.026575	2.814432
O	1.623803	-11.664034	2.656671
C	2.303431	-12.750426	2.040216
H	2.537670	-13.554092	2.771726

H	3.246975	-12.336709	1.640544
H	1.710820	-13.181307	1.203636

cisAzo^{koord}, *S* = 1

C	-2.918010	2.176431	3.449990
C	-3.835993	3.246792	3.589442
C	-5.193340	3.028624	3.327355
C	-5.622854	1.762935	2.902279
C	-4.661148	0.763255	2.737103
N	-1.547949	2.371120	3.747708
C	-0.487638	1.803752	3.000934
N	-3.350834	0.966712	3.025158
N	-0.623273	0.574270	2.453408
C	0.715537	2.528930	2.817502
C	1.758566	1.961738	2.077847
C	1.599157	0.684748	1.522519
C	0.381975	0.029776	1.724335
C	-1.195291	3.157266	4.958673
C	-5.033238	-0.636301	2.213830
C	0.127896	-1.373049	1.148603
O	-4.015740	-1.405782	1.994153
O	-6.226371	-0.888497	2.036071
O	-1.064055	-1.832292	1.375565
O	1.047197	-1.931525	0.548035
Ni	-2.247143	-0.664016	2.478943
N	-2.003009	-1.779442	4.140555
C	-1.518070	-3.035763	4.041657
C	-1.317936	-3.846627	5.164346
C	-1.596649	-3.340867	6.450087
C	-2.089415	-2.006016	6.548956
C	-2.299130	-1.292217	5.357749
H	-3.481784	4.248607	3.868307
H	0.821358	3.543960	3.220843
H	-2.767578	-0.301270	5.383647
H	2.369273	0.166287	0.934424
H	2.688591	2.531237	1.926082
H	-6.667788	1.510617	2.673096
H	-5.907096	3.860276	3.433034
N	-2.544191	-1.528800	7.811731
N	-2.232053	-0.397248	8.257580
C	-1.252730	0.415391	7.593463
C	-1.660577	1.483289	6.776794
C	-0.709520	2.234717	6.062944
C	0.661684	2.002082	6.290394
C	1.066545	0.995078	7.181327
C	0.119210	0.178795	7.814724
H	0.427569	-0.643269	8.477321
H	-2.737205	1.672551	6.639869
H	1.416700	2.600467	5.758994
H	2.138378	0.821191	7.361401
H	-2.104674	3.688724	5.288157
H	-0.442939	3.934481	4.723025
O	-1.406978	-3.994886	7.607086

8 ANHANG

C	-0.973569	-5.351537	7.568027
H	-1.687138	-5.989666	7.004121
H	-0.934198	-5.689788	8.619010
H	0.037665	-5.442021	7.115791
H	-1.279231	-3.371635	3.019538
H	-0.930618	-4.863435	5.019879

8.1.2.37 Komplex 90

cisAzo^{dekoord}, *S* = 0

C	-9.843864	-2.785467	8.498863
C	-9.571831	-2.370393	9.828728
C	-9.111356	-3.292727	10.770127
C	-8.924056	-4.631644	10.393942
C	-9.229021	-4.987092	9.086537
N	-10.272566	-1.845477	7.540761
C	-10.695826	-2.100790	6.223850
N	-9.682189	-4.090071	8.160133
N	-10.677154	-3.364557	5.725051
C	-11.128642	-1.030907	5.394794
C	-11.554681	-1.282082	4.088873
C	-11.546177	-2.597222	3.598712
C	-11.094310	-3.601754	4.444711
C	-10.306552	-0.462485	7.975305
C	-9.092827	-6.400587	8.550689
C	-10.994910	-5.058931	4.029891
O	-9.475925	-6.493108	7.301024
O	-8.666826	-7.310654	9.251596
O	-10.496779	-5.808745	4.980726
O	-11.349243	-5.428963	2.916682
Ni	-10.077809	-4.905619	6.549948
N	-2.666615	2.252766	6.297531
C	-1.544046	1.742759	5.770567
C	-0.929810	0.560255	6.220825
C	-1.532873	-0.153778	7.270780
C	-2.740546	0.363323	7.823948
C	-3.243947	1.574395	7.295702
H	-11.127809	-0.007153	5.785107
H	-4.142849	2.019593	7.758225
H	-8.558805	-5.419657	11.067788
N	-3.228857	-0.188938	9.031144
N	-4.435621	-0.453286	9.250460
C	-5.420108	-0.537761	8.222040
C	-6.711869	-0.071062	8.539040
C	-7.781190	-0.220503	7.633321
C	-7.540805	-0.884228	6.407449
C	-6.266673	-1.395167	6.114031
C	-5.202625	-1.226838	7.007696
H	-4.210967	-1.646802	6.787045
C	-9.120656	0.318203	8.005011
H	-8.348557	-0.991038	5.670017
H	-6.101996	-1.930111	5.166415
H	-6.866169	0.398497	9.522179
H	-8.901342	-2.957536	11.796787
H	-9.725135	-1.323946	10.114810
H	-11.862757	-2.884279	2.585833
H	-11.889269	-0.443865	3.459465
H	-0.007113	0.207279	5.740941
H	-1.094802	2.300347	4.929555
O	-1.100155	-1.323670	7.783363
C	0.121464	-1.869459	7.302462
H	0.297807	-2.791117	7.886083
H	0.971403	-1.169910	7.458137

H	0.056398	-2.128767	6.223025
C	-11.534836	0.063865	8.413459
C	-11.618802	1.385340	8.870631
C	-10.459741	2.177088	8.903078
C	-9.233538	1.644774	8.483398
H	-8.328873	2.270851	8.506717
H	-12.424783	-0.582964	8.392677
H	-10.509652	3.217433	9.258176
H	-12.584655	1.791634	9.205761

cisAzo^{koord}, *S* = 1

C	-3.084124	2.007927	1.340077
C	-4.108408	2.554239	2.161311
C	-5.447483	2.305931	1.843427
C	-5.770201	1.527239	0.723214
C	-4.717622	0.980044	-0.012038
N	-1.726155	2.304244	1.613810
C	-0.579838	1.952103	0.853131
N	-3.416516	1.207823	0.301852
N	-0.636942	0.974681	-0.079928
C	0.645554	2.632196	1.087913
C	1.786011	2.265402	0.368584
C	1.710676	1.238172	-0.581242
C	0.471796	0.628240	-0.783644
C	-1.478320	3.190571	2.734246
C	-4.979281	0.074421	-1.231239
C	0.304768	-0.481285	-1.837026
O	-3.910197	-0.435639	-1.753771
O	-6.146382	-0.074117	-1.598309
O	-0.920566	-0.865453	-2.015211
O	1.314120	-0.895013	-2.409903
Ni	-2.240826	-0.054503	-0.766160
N	-2.318161	-1.715684	0.373426
C	-2.077370	-2.910359	-0.210169
C	-2.134954	-4.112301	0.503686
C	-2.433615	-4.093075	1.881331
C	-2.669534	-2.826253	2.494471
C	-2.611128	-1.681101	1.683093
O	-2.485061	-5.165549	2.686022
N	-3.188529	-2.780163	3.816338
N	-2.845288	-1.907148	4.650229
C	-1.719603	-1.051121	4.436638
C	-1.918047	0.341459	4.364095
C	-0.821383	1.201953	4.173168
C	0.484761	0.663476	4.161259
C	0.680004	-0.719809	4.294295
C	-0.414909	-1.586198	4.408776
H	-0.273527	-2.674315	4.487580
C	-1.032905	2.668846	3.974763
H	1.347272	1.334033	4.033253
H	1.700832	-1.131280	4.286459
H	-2.942901	0.739687	4.412355
C	-2.315193	-6.461484	2.118699

H	-1.934028	-5.052221	-0.026313
H	-2.440782	-7.177704	2.950414
H	-1.301084	-6.582697	1.680352
H	-3.079764	-6.666688	1.339158
C	-1.647758	4.576777	2.558118
C	-1.383833	5.461681	3.611956
C	-0.759499	3.579600	5.017946
C	-0.935970	4.959918	4.844639
H	-0.722388	5.647382	5.676991
H	-0.410032	3.183956	5.983683
H	-1.520703	6.543794	3.467021
H	-1.985993	4.950667	1.580051
H	2.732465	2.797257	0.551936
H	0.698204	3.445177	1.820603
H	-3.856877	3.175104	3.028589
H	-1.809231	-2.870833	-1.277799
H	-6.795584	1.303835	0.397589
H	-6.237847	2.732585	2.480260
H	2.559450	0.887657	-1.184611
H	-2.858173	-0.699516	2.107616

8.1.2.38 Komplex 91

cisAzo^{dekoord}, *S* = 0

C	-9.830576	-2.759419	8.509913
C	-9.570827	-2.330278	9.836068
C	-9.111430	-3.241407	10.789656
C	-8.911028	-4.581300	10.425241
C	-9.203009	-4.949736	9.118330
N	-10.254104	-1.830090	7.534300
C	-10.702166	-2.105098	6.225829
N	-9.657194	-4.063792	8.181789
N	-10.668748	-3.372298	5.741803
C	-11.171503	-1.052702	5.397860
C	-11.617382	-1.323992	4.102330
C	-11.588166	-2.642724	3.623731
C	-11.101371	-3.630171	4.470537
C	-10.288191	-0.454173	7.947894
C	-9.045664	-6.365078	8.592466
C	-10.973835	-5.088172	4.065969
O	-9.416990	-6.469651	7.340236
O	-8.613330	-7.264521	9.302515
O	-10.448039	-5.818849	5.016973
O	-11.330598	-5.474329	2.959460
Ni	-10.039519	-4.896787	6.576711
N	-2.655149	2.271746	6.476963
C	-1.524068	1.803732	5.929485
C	-0.911707	0.592918	6.299894
C	-1.527245	-0.197751	7.285916
C	-2.744095	0.275720	7.858925
C	-3.244541	1.521663	7.414559
H	-11.181295	-0.023389	5.774110
H	-4.149324	1.932085	7.897419
H	-8.543790	-5.360602	11.108125
N	-3.243174	-0.366063	9.015717
N	-4.454542	-0.628968	9.209006
C	-5.435435	-0.615249	8.174141
C	-6.712957	-0.128081	8.513654
C	-7.774090	-0.188581	7.589990
C	-7.550460	-0.781179	6.326408
C	-6.290800	-1.313677	6.009779
C	-5.230502	-1.233300	6.919634
H	-4.248847	-1.665740	6.678497
C	-9.111447	0.342044	7.976778
H	-8.360772	-0.821678	5.584682
H	-6.135121	-1.795267	5.032600
H	-6.856597	0.295107	9.518430
H	-8.912009	-2.896437	11.815096
H	-9.729532	-1.282230	10.113745
H	-11.915582	-2.945040	2.618743
H	-11.983218	-0.499268	3.472669
H	0.019130	0.278402	5.809190
H	-1.065646	2.422311	5.137499
O	-1.098567	-1.400444	7.717847
C	0.133693	-1.906439	7.220014
H	0.303415	-2.867695	7.737965
H	0.977684	-1.217649	7.441544

H	0.088271	-2.086224	6.123560
C	-11.522213	0.064761	8.382430
C	-11.626118	1.391125	8.833284
C	-10.473036	2.192932	8.869188
C	-9.238331	1.664488	8.448453
F	-8.174429	2.473506	8.497569
F	-10.555577	3.451509	9.291656
F	-12.797070	1.882961	9.230698
F	-12.614776	-0.701768	8.359910

cisAzo^{koord}, *S* = 1

C	-3.097321	2.010920	1.334785
C	-4.121855	2.577165	2.137836
C	-5.460320	2.341801	1.806784
C	-5.777536	1.553855	0.691953
C	-4.722750	0.988153	-0.026181
N	-1.734273	2.286307	1.626177
C	-0.586400	1.956506	0.850200
N	-3.423124	1.206204	0.300828
N	-0.640980	0.977798	-0.079204
C	0.629907	2.652237	1.074637
C	1.769313	2.299677	0.345434
C	1.698180	1.270075	-0.601552
C	0.465313	0.644089	-0.792793
C	-1.486970	3.155961	2.743687
C	-4.979986	0.070616	-1.237310
C	0.302593	-0.471351	-1.840638
O	-3.909143	-0.447423	-1.748595
O	-6.145248	-0.079038	-1.608400
O	-0.920421	-0.865822	-2.011003
O	1.313027	-0.878512	-2.415609
Ni	-2.242658	-0.059286	-0.762448
N	-2.311825	-1.718471	0.379509
C	-2.077088	-2.912990	-0.207253
C	-2.136560	-4.116155	0.504144
C	-2.431780	-4.099012	1.882622
C	-2.660633	-2.832085	2.499197
C	-2.599413	-1.685225	1.690348
O	-2.486681	-5.172221	2.684732
N	-3.178808	-2.787794	3.820754
N	-2.835322	-1.917890	4.657166
C	-1.708294	-1.061923	4.451918
C	-1.905517	0.330534	4.377329
C	-0.804419	1.187589	4.203314
C	0.502849	0.653905	4.211028
C	0.694625	-0.729135	4.345355
C	-0.402578	-1.595104	4.442301
H	-0.261545	-2.683115	4.522890
C	-1.019517	2.648915	3.983759
H	1.366925	1.324923	4.100007
H	1.715123	-1.141008	4.353259
H	-2.930112	0.730494	4.411645
C	-2.325396	-6.468820	2.114976

8 ANHANG

H	-1.941035	-5.055641	-0.028596
H	-2.453583	-7.185203	2.946059
H	-1.312767	-6.594742	1.674807
H	-3.092861	-6.667921	1.336849
C	-1.660050	4.542447	2.565393
C	-1.386766	5.442404	3.609485
C	-0.730083	3.566086	5.009633
C	-0.912113	4.951002	4.837424
H	2.710219	2.844179	0.519209
H	0.682947	3.465093	1.807701
H	-3.875508	3.199358	3.006171
H	-1.812933	-2.872584	-1.275830
H	-6.801570	1.337171	0.357548
H	-6.253306	2.785303	2.428422
H	2.546497	0.928898	-1.210952
H	-2.842096	-0.703588	2.117265
F	-0.278550	3.134967	6.191976
F	-0.644849	5.795595	5.830917
F	-1.560527	6.751242	3.436841
F	-2.089317	5.019142	1.394839

8.2 Auswertungsdaten der NMR-Suszeptibilitätsmessungen nach EVANS

Tabelle 8.14. Gemessene Unterschiede der Resonanzfrequenzen Δf der TMS-Signale und Molenbrüche x_{para} der paramagnetischen Spezies für die Titration des Komplexes **1d** in DCM- d_2 mit Pyridin.

Äq. Py	Δf / Hz						x_{para}					
	300 K	290 K	280 K	270 K	260 K	250 K	300 K	290 K	280 K	270 K	260 K	250 K
0	0.37	0.50	0.66	0.86	1.23	1.94	0.09	0.09	0.10	0.10	0.11	0.13
0.25	2.77	3.35	4.65	5.98	7.43	9.70	0.20	0.22	0.26	0.30	0.34	0.41
0.5	4.42	5.61	7.34	8.94	10.53	12.20	0.28	0.32	0.38	0.42	0.46	0.50
0.75	7.55	9.37	11.89	14.37	16.92	19.88	0.42	0.48	0.57	0.64	0.70	0.78
1	8.38	10.14	13.18	16.10	19.00	21.80	0.46	0.52	0.62	0.71	0.78	0.85
1.5	10.36	12.71	15.40	18.79	21.42	24.00	0.55	0.63	0.71	0.81	0.87	0.93
2	13.75	16.66	19.17	21.66	22.93	24.37	0.71	0.80	0.87	0.93	0.93	0.94
2.5	16.07	18.01	20.22	21.84	23.40	24.87	0.81	0.86	0.92	0.94	0.95	0.96
3	17.10	19.64	21.37	23.18	24.58	25.94	0.86	0.93	0.96	0.99	0.99	1.00
3.5	18.58	19.99	21.63	22.97	24.24	25.56	0.93	0.95	0.97	0.98	0.98	0.99
4	19.16	20.95	22.19	23.41	24.61	25.65	0.96	0.99	1.00	1.00	1.00	0.99
4.5	19.56	20.76	22.17	23.41	24.76	26.00	0.97	0.98	1.00	1.00	1.00	1.00
5	19.75	20.89	22.06	23.18	24.61	26.05	0.98	0.99	0.99	0.99	1.00	1.00
6	19.31	20.78	22.07	23.25	24.38	25.64	0.96	0.98	0.99	0.99	0.99	0.99
7	19.57	20.69	21.84	23.09	24.37	25.71	0.98	0.98	0.98	0.99	0.99	0.99
8	19.77	20.97	22.22	23.40	24.56	25.68	0.98	0.99	1.00	1.00	0.99	0.99
9	20.01	21.02	21.93	23.19	24.46	25.74	1.00	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99
10	20.11	21.18	22.24	23.44	24.73	25.97	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
15	19.52	20.48	21.40	22.74	24.38	25.64	0.97	0.97	0.96	0.97	0.99	0.99
20	19.70	20.69	21.68	22.89	24.13	25.51	0.98	0.98	0.98	0.98	0.98	0.98
25	19.85	20.84	21.83	22.95	24.17	25.50	0.99	0.99	0.98	0.98	0.98	0.98

Tabelle 8.15. Ergebnisse der EVANS NMR-Titrationsexperimente des Komplexes **1d** in DCM- d_2 (2.92 mmol·L⁻¹) mit Pyridin bei 300 K und der Vergleich mit den Werten, die durch die Anpassung mit dem EST für das Solvationsmodell erhalten wurden. Die mittlere quadratische Abweichung beträgt 0.026·10⁻⁶ cm³·g⁻¹. Die Konzentration aller Spezies sind für jeden Titrationsschritt angegeben.

Äq. Py	Δf / Hz	$\chi^2_{\text{para,exp}} / 10^{-6} \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	$\chi^2_{\text{para,calc}} / 10^{-6} \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	[Ni] / mol·L ⁻¹	[Ni(py)] / mol·L ⁻¹	[Ni(py) ₂] / mol·L ⁻¹
0	0.37	0.740	0.740	2.92·10 ⁻³	0	0
0.25	2.77	1.634	1.541	2.61·10 ⁻³	2.39·10 ⁻⁴	7.95·10 ⁻⁵
0.5	4.42	2.250	2.300	2.30·10 ⁻³	3.86·10 ⁻⁴	2.34·10 ⁻⁴
0.75	7.55	3.417	3.015	2.02·10 ⁻³	4.83·10 ⁻⁴	4.20·10 ⁻⁴
1	8.38	3.726	3.683	1.75·10 ⁻³	5.48·10 ⁻⁴	6.21·10 ⁻⁴
1.5	10.36	4.465	4.868	1.28·10 ⁻³	6.05·10 ⁻⁴	1.03·10 ⁻³
2	13.75	5.729	5.831	9.01·10 ⁻⁴	5.95·10 ⁻⁴	1.43·10 ⁻³
2.5	16.07	6.594	6.557	6.13·10 ⁻⁴	5.46·10 ⁻⁴	1.76·10 ⁻³
3	17.10	6.978	7.062	4.12·10 ⁻⁴	4.80·10 ⁻⁴	2.03·10 ⁻³
3.5	18.58	7.528	7.393	2.81·10 ⁻⁴	4.15·10 ⁻⁴	2.23·10 ⁻³
4	19.16	7.746	7.604	1.97·10 ⁻⁴	3.59·10 ⁻⁴	2.37·10 ⁻³
4.5	19.56	7.894	7.740	1.43·10 ⁻⁴	3.12·10 ⁻⁴	2.47·10 ⁻³
5	19.75	7.966	7.830	1.08·10 ⁻⁴	2.75·10 ⁻⁴	2.54·10 ⁻³
6	19.31	7.802	7.934	6.60·10 ⁻⁵	2.19·10 ⁻⁴	2.64·10 ⁻³
7	19.57	7.899	7.989	4.42·10 ⁻⁵	1.81·10 ⁻⁴	2.70·10 ⁻³
8	19.77	7.974	8.021	3.15·10 ⁻⁵	1.54·10 ⁻⁴	2.74·10 ⁻³
9	20.01	8.063	8.041	2.36·10 ⁻⁵	1.34·10 ⁻⁴	2.77·10 ⁻³
10	20.11	8.101	8.055	1.83·10 ⁻⁵	1.18·10 ⁻⁴	2.79·10 ⁻³
15	19.52	7.881	8.083	7.11·10 ⁻⁶	7.46·10 ⁻⁵	2.84·10 ⁻³
20	19.70	7.946	8.091	3.75·10 ⁻⁶	5.44·10 ⁻⁵	2.87·10 ⁻³
25	19.85	8.004	8.095	2.31·10 ⁻⁶	4.28·10 ⁻⁵	2.88·10 ⁻³

Tabelle 8.16. Ergebnisse der EVANS NMR-Titrationsexperimente des Komplexes **1d** in DCM- d_2 ($2.92 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) mit Pyridin bei 290 K und der Vergleich mit den Werten, die durch die Anpassung mit dem EST für das Solvationsmodell erhalten wurden. Die mittlere quadratische Abweichung beträgt $0.028\cdot 10^{-6} \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$. Die Konzentration aller Spezies sind für jeden Titrationsschritt angegeben.

Äq. Py	$\Delta f / \text{Hz}$	$\chi_{\text{para,exp}}^g / 10^{-6} \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$	$\chi_{\text{para,calc}}^g / 10^{-6} \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$	$[\text{Ni}] / \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$[\text{Ni}(\text{py})] / \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$[\text{Ni}(\text{py})_2] / \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$
0	0.50	0.788	0.788	$2.92\cdot 10^{-3}$	0	0
0.25	3.35	1.851	1.854	$2.52\cdot 10^{-3}$	$3.24\cdot 10^{-4}$	$8.04\cdot 10^{-5}$
0.5	5.61	2.694	2.794	$2.16\cdot 10^{-3}$	$5.20\cdot 10^{-4}$	$2.41\cdot 10^{-4}$
0.75	9.37	4.096	3.645	$1.84\cdot 10^{-3}$	$6.46\cdot 10^{-4}$	$4.37\cdot 10^{-4}$
1	10.14	4.383	4.417	$1.55\cdot 10^{-3}$	$7.23\cdot 10^{-4}$	$6.53\cdot 10^{-4}$
1.5	12.71	5.341	5.731	$1.05\cdot 10^{-3}$	$7.73\cdot 10^{-4}$	$1.10\cdot 10^{-3}$
2	16.66	6.814	6.725	$6.73\cdot 10^{-4}$	$7.28\cdot 10^{-4}$	$1.52\cdot 10^{-3}$
2.5	18.01	7.317	7.404	$4.15\cdot 10^{-4}$	$6.35\cdot 10^{-4}$	$1.87\cdot 10^{-3}$
3	19.64	7.925	7.822	$2.57\cdot 10^{-4}$	$5.33\cdot 10^{-4}$	$2.13\cdot 10^{-3}$
3.5	19.99	8.056	8.064	$1.65\cdot 10^{-4}$	$4.45\cdot 10^{-4}$	$2.31\cdot 10^{-3}$
4	20.95	8.414	8.206	$1.11\cdot 10^{-4}$	$3.75\cdot 10^{-4}$	$2.44\cdot 10^{-3}$
4.5	20.76	8.341	8.291	$7.91\cdot 10^{-5}$	$3.21\cdot 10^{-4}$	$2.52\cdot 10^{-3}$
5	20.89	8.391	8.346	$5.85\cdot 10^{-5}$	$2.80\cdot 10^{-4}$	$2.59\cdot 10^{-3}$
6	20.78	8.350	8.407	$3.53\cdot 10^{-5}$	$2.21\cdot 10^{-4}$	$2.67\cdot 10^{-3}$
7	20.69	8.315	8.438	$2.34\cdot 10^{-5}$	$1.82\cdot 10^{-4}$	$2.72\cdot 10^{-3}$
8	20.97	8.421	8.456	$1.66\cdot 10^{-5}$	$1.54\cdot 10^{-4}$	$2.75\cdot 10^{-3}$
9	21.02	8.440	8.467	$1.24\cdot 10^{-5}$	$1.34\cdot 10^{-4}$	$2.78\cdot 10^{-3}$
10	21.18	8.500	8.475	$9.60\cdot 10^{-6}$	$1.18\cdot 10^{-4}$	$2.80\cdot 10^{-3}$
15	20.48	8.239	8.490	$3.73\cdot 10^{-6}$	$7.41\cdot 10^{-5}$	$2.85\cdot 10^{-3}$
20	20.69	8.315	8.495	$1.96\cdot 10^{-6}$	$5.40\cdot 10^{-5}$	$2.87\cdot 10^{-3}$
25	20.84	8.373	8.497	$1.21\cdot 10^{-6}$	$4.25\cdot 10^{-5}$	$2.88\cdot 10^{-3}$

Tabelle 8.17. Ergebnisse der EVANS NMR-Titrationsexperimente des Komplexes **1d** in DCM- d_2 (2.92 mmol·L⁻¹) mit Pyridin bei 280 K und der Vergleich mit den Werten, die durch die Anpassung mit dem EST für das Solvationsmodell erhalten wurden. Die mittlere quadratische Abweichung beträgt 0.034·10⁻⁶ cm³·g⁻¹. Die Konzentration aller Spezies sind für jeden Titrationsschritt angegeben.

Äq. Py	Δf / Hz	$\chi^2_{\text{para,exp}} / 10^{-6} \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	$\chi^2_{\text{para,calc}} / 10^{-6} \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	[Ni] / mol·L ⁻¹	[Ni(py)] / mol·L ⁻¹	[Ni(py) ₂] / mol·L ⁻¹
0	0.50	0.848	0.848	2.92·10 ⁻³	0	0
0.25	3.35	2.340	2.299	2.40·10 ⁻³	4.81·10 ⁻⁴	4.65·10 ⁻⁵
0.5	5.61	3.340	3.527	1.95·10 ⁻³	8.11·10 ⁻⁴	1.63·10 ⁻⁴
0.75	9.37	5.040	4.574	1.57·10 ⁻³	1.03·10 ⁻³	3.25·10 ⁻⁴
1	10.14	5.520	5.462	1.25·10 ⁻³	1.16·10 ⁻³	5.19·10 ⁻⁴
1.5	12.71	6.340	6.817	7.54·10 ⁻⁴	1.22·10 ⁻³	9.51·10 ⁻⁴
2	16.66	7.750	7.685	4.38·10 ⁻⁴	1.12·10 ⁻³	1.37·10 ⁻³
2.5	18.01	8.140	8.189	2.55·10 ⁻⁴	9.52·10 ⁻⁴	1.72·10 ⁻³
3	19.64	8.570	8.465	1.54·10 ⁻⁴	7.95·10 ⁻⁴	1.97·10 ⁻³
3.5	19.99	8.670	8.617	9.93·10 ⁻⁵	6.66·10 ⁻⁴	2.16·10 ⁻³
4	20.95	8.880	8.704	6.77·10 ⁻⁵	5.67·10 ⁻⁴	2.29·10 ⁻³
4.5	20.76	8.870	8.757	4.85·10 ⁻⁵	4.90·10 ⁻⁴	2.39·10 ⁻³
5	20.89	8.830	8.790	3.62·10 ⁻⁵	4.30·10 ⁻⁴	2.46·10 ⁻³
6	20.78	8.830	8.829	2.22·10 ⁻⁵	3.43·10 ⁻⁴	2.56·10 ⁻³
7	20.69	8.750	8.849	1.49·10 ⁻⁵	2.85·10 ⁻⁴	2.62·10 ⁻³
8	20.97	8.890	8.861	1.07·10 ⁻⁵	2.43·10 ⁻⁴	2.67·10 ⁻³
9	21.02	8.780	8.868	8.01·10 ⁻⁶	2.12·10 ⁻⁴	2.70·10 ⁻³
10	21.18	8.890	8.873	6.22·10 ⁻⁶	1.88·10 ⁻⁴	2.73·10 ⁻³
15	20.48	8.580	8.883	2.44·10 ⁻⁶	1.19·10 ⁻⁴	2.80·10 ⁻³
20	20.69	8.690	8.886	1.29·10 ⁻⁶	8.72·10 ⁻⁵	2.84·10 ⁻³
25	20.84	8.740	8.888	7.99·10 ⁻⁷	6.88·10 ⁻⁵	2.85·10 ⁻³

Tabelle 8.18. Ergebnisse der EVANS NMR-Titrationsexperimente des Komplexes **1d** in DCM- d_2 ($2.92 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) mit Pyridin bei 270 K und der Vergleich mit den Werten, die durch die Anpassung mit dem EST für das Solvationsmodell erhalten wurden. Die mittlere quadratische Abweichung beträgt $0.029\cdot 10^{-6} \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$. Die Konzentration aller Spezies sind für jeden Titrationsschritt angegeben.

Äq. Py	$\Delta f / \text{Hz}$	$\chi^2_{\text{para,exp}} / 10^{-6} \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$	$\chi^2_{\text{para,calc}} / 10^{-6} \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$	$[\text{Ni}] / \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$[\text{Ni}(\text{py})] / \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$[\text{Ni}(\text{py})_2] / \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$
0	0.50	0.922	0.922	$2.92\cdot 10^{-3}$	0	0
0.25	3.35	2.830	2.703	$2.31\cdot 10^{-3}$	$6.00\cdot 10^{-4}$	1.90E-05
0.5	5.61	3.940	4.265	$1.76\cdot 10^{-3}$	$1.08\cdot 10^{-3}$	8.06E-05
0.75	9.37	5.960	5.568	$1.31\cdot 10^{-3}$	$1.42\cdot 10^{-3}$	$1.89\cdot 10^{-4}$
1	10.14	6.610	6.595	$9.53\cdot 10^{-4}$	$1.63\cdot 10^{-3}$	$3.39\cdot 10^{-4}$
1.5	12.71	7.610	7.913	$4.95\cdot 10^{-4}$	$1.71\cdot 10^{-3}$	$7.18\cdot 10^{-4}$
2	16.66	8.680	8.571	$2.67\cdot 10^{-4}$	$1.56\cdot 10^{-3}$	$1.10\cdot 10^{-3}$
2.5	18.01	8.750	8.894	$1.55\cdot 10^{-4}$	$1.35\cdot 10^{-3}$	$1.42\cdot 10^{-3}$
3	19.64	9.250	9.061	$9.70\cdot 10^{-5}$	$1.15\cdot 10^{-3}$	$1.67\cdot 10^{-3}$
3.5	19.99	9.170	9.153	$6.49\cdot 10^{-5}$	$9.97\cdot 10^{-4}$	$1.86\cdot 10^{-3}$
4	20.95	9.330	9.208	$4.59\cdot 10^{-5}$	$8.70\cdot 10^{-4}$	$2.01\cdot 10^{-3}$
4.5	20.76	9.330	9.242	$3.39\cdot 10^{-5}$	$7.69\cdot 10^{-4}$	$2.12\cdot 10^{-3}$
5	20.89	9.250	9.265	$2.59\cdot 10^{-5}$	$6.86\cdot 10^{-4}$	$2.21\cdot 10^{-3}$
6	20.78	9.270	9.293	$1.64\cdot 10^{-5}$	$5.63\cdot 10^{-4}$	$2.34\cdot 10^{-3}$
7	20.69	9.210	9.307	$1.13\cdot 10^{-5}$	$4.76\cdot 10^{-4}$	$2.44\cdot 10^{-3}$
8	20.97	9.330	9.316	$8.22\cdot 10^{-6}$	$4.11\cdot 10^{-4}$	$2.50\cdot 10^{-3}$
9	21.02	9.250	9.322	$6.23\cdot 10^{-6}$	$3.62\cdot 10^{-4}$	$2.56\cdot 10^{-3}$
10	21.18	9.340	9.326	$4.89\cdot 10^{-6}$	$3.23\cdot 10^{-4}$	$2.60\cdot 10^{-3}$
15	20.48	9.080	9.334	$1.97\cdot 10^{-6}$	$2.09\cdot 10^{-4}$	$2.71\cdot 10^{-3}$
20	20.69	9.140	9.337	$1.05\cdot 10^{-6}$	$1.55\cdot 10^{-4}$	$2.77\cdot 10^{-3}$
25	20.84	9.160	9.338	$6.54\cdot 10^{-7}$	$1.23\cdot 10^{-4}$	$2.80\cdot 10^{-3}$

Tabelle 8.19. Ergebnisse der EVANS NMR-Titrationsexperimente des Komplexes **1d** in DCM- d_2 ($2.92 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) mit Pyridin bei 260 K und der Vergleich mit den Werten, die durch die Anpassung mit dem EST für das Solvatationsmodell erhalten wurden. Die mittlere quadratische Abweichung beträgt $0.034\cdot 10^{-6} \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$. Die Konzentration aller Spezies sind für jeden Titrationsschritt angegeben.

Äq. Py	$\Delta f / \text{Hz}$	$\chi^2_{\text{para,exp}} / 10^{-6} \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$	$\chi^2_{\text{para,calc}} / 10^{-6} \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$	$[\text{Ni}] / \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$[\text{Ni(py)}] / \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$[\text{Ni(py)}_2] / \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$
0	0.50	1.060	1.060	$2.92\cdot 10^{-3}$	0	0
0.25	3.35	3.370	3.055	$2.26\cdot 10^{-3}$	$6.64\cdot 10^{-4}$	$2.22\cdot 10^{-6}$
0.5	5.61	4.530	4.908	$1.64\cdot 10^{-3}$	$1.27\cdot 10^{-3}$	$1.13\cdot 10^{-5}$
0.75	9.37	6.910	6.500	$1.11\cdot 10^{-3}$	$1.78\cdot 10^{-3}$	$3.27\cdot 10^{-5}$
1	10.14	7.690	7.681	$7.14\cdot 10^{-4}$	$2.14\cdot 10^{-3}$	$7.30\cdot 10^{-5}$
1.5	12.71	8.590	8.849	$3.24\cdot 10^{-4}$	$2.40\cdot 10^{-3}$	$2.02\cdot 10^{-4}$
2	16.66	9.150	9.265	$1.85\cdot 10^{-4}$	$2.39\cdot 10^{-3}$	$3.51\cdot 10^{-4}$
2.5	18.01	9.330	9.451	$1.23\cdot 10^{-4}$	$2.31\cdot 10^{-3}$	$4.94\cdot 10^{-4}$
3	19.64	9.770	9.553	$8.90\cdot 10^{-5}$	$2.21\cdot 10^{-3}$	$6.25\cdot 10^{-4}$
3.5	19.99	9.640	9.616	$6.81\cdot 10^{-5}$	$2.11\cdot 10^{-3}$	$7.46\cdot 10^{-4}$
4	20.95	9.780	9.658	$5.41\cdot 10^{-5}$	$2.01\cdot 10^{-3}$	$8.56\cdot 10^{-4}$
4.5	20.76	9.830	9.688	$4.42\cdot 10^{-5}$	$1.92\cdot 10^{-3}$	$9.56\cdot 10^{-4}$
5	20.89	9.780	9.710	$3.69\cdot 10^{-5}$	$1.84\cdot 10^{-3}$	$1.05\cdot 10^{-3}$
6	20.78	9.690	9.739	$2.69\cdot 10^{-5}$	$1.69\cdot 10^{-3}$	$1.21\cdot 10^{-3}$
7	20.69	9.690	9.758	$2.06\cdot 10^{-5}$	$1.56\cdot 10^{-3}$	$1.35\cdot 10^{-3}$
8	20.97	9.760	9.771	$1.63\cdot 10^{-5}$	$1.44\cdot 10^{-3}$	$1.46\cdot 10^{-3}$
9	21.02	9.720	9.780	$1.32\cdot 10^{-5}$	$1.34\cdot 10^{-3}$	$1.57\cdot 10^{-3}$
10	21.18	9.820	9.787	$1.09\cdot 10^{-5}$	$1.26\cdot 10^{-3}$	$1.65\cdot 10^{-3}$
15	20.48	9.690	9.804	$5.21\cdot 10^{-6}$	$9.48\cdot 10^{-4}$	$1.97\cdot 10^{-3}$
20	20.69	9.600	9.811	$3.04\cdot 10^{-6}$	$7.59\cdot 10^{-4}$	$2.16\cdot 10^{-3}$
25	20.84	9.610	9.814	$2.00\cdot 10^{-6}$	$6.33\cdot 10^{-4}$	$2.29\cdot 10^{-3}$

Tabelle 8.20. Ergebnisse der EVANS NMR-Titrationsexperimente des Komplexes **1d** in DCM- d_2 ($2.92 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) mit Pyridin bei 250 K und der Vergleich mit den Werten, die durch die Anpassung mit dem EST für das Solvationsmodell erhalten wurden. Die mittlere quadratische Abweichung beträgt $0.067\cdot 10^{-6} \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$. Die Konzentration aller Spezies sind für jeden Titrationsschritt angegeben.

Äq. Py	$\Delta f / \text{Hz}$	$\chi_{\text{para,exp}}^g / 10^{-6} \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$	$\chi_{\text{para,calc}}^g / 10^{-6} \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$	$[\text{Ni}] / \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$[\text{Ni}(\text{py})] / \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$[\text{Ni}(\text{py})_2] / \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$
0	0.50	1.320	1.320	$2.92\cdot 10^{-3}$	0	0
0.25	3.35	4.220	3.469	$2.22\cdot 10^{-3}$	$7.00\cdot 10^{-4}$	$9.29\cdot 10^{-13}$
0.5	5.61	5.150	5.539	$1.55\cdot 10^{-3}$	$1.37\cdot 10^{-3}$	$5.14\cdot 10^{-12}$
0.75	9.37	8.010	7.411	$9.41\cdot 10^{-4}$	$1.98\cdot 10^{-3}$	$1.77\cdot 10^{-12}$
1	10.14	8.730	8.790	$4.92\cdot 10^{-4}$	$2.43\cdot 10^{-3}$	$5.08\cdot 10^{-11}$
1.5	12.71	9.550	9.784	$1.68\cdot 10^{-4}$	$2.76\cdot 10^{-3}$	$1.91\cdot 10^{-10}$
2	16.66	9.690	10.013	$9.33\cdot 10^{-5}$	$2.83\cdot 10^{-3}$	$3.63\cdot 10^{-10}$
2.5	18.01	9.880	10.104	$6.39\cdot 10^{-5}$	$2.86\cdot 10^{-3}$	$5.40\cdot 10^{-10}$
3	19.64	10.300	10.151	$4.85\cdot 10^{-5}$	$2.88\cdot 10^{-3}$	$7.20\cdot 10^{-10}$
3.5	19.99	10.100	10.180	$3.90\cdot 10^{-5}$	$2.88\cdot 10^{-3}$	$9.00\cdot 10^{-9}$
4	20.95	10.200	10.200	$3.27\cdot 10^{-5}$	$2.89\cdot 10^{-3}$	$1.08\cdot 10^{-9}$
4.5	20.76	10.300	10.214	$2.81\cdot 10^{-5}$	$2.90\cdot 10^{-3}$	$1.26\cdot 10^{-9}$
5	20.89	10.300	10.224	$2.46\cdot 10^{-5}$	$2.90\cdot 10^{-3}$	$1.44\cdot 10^{-9}$
6	20.78	10.200	10.239	$1.97\cdot 10^{-5}$	$2.90\cdot 10^{-3}$	$1.81\cdot 10^{-9}$
7	20.69	10.200	10.249	$1.65\cdot 10^{-5}$	$2.91\cdot 10^{-3}$	$2.17\cdot 10^{-9}$
8	20.97	10.200	10.257	$1.41\cdot 10^{-5}$	$2.91\cdot 10^{-3}$	$2.53\cdot 10^{-9}$
9	21.02	10.200	10.262	$1.24\cdot 10^{-5}$	$2.91\cdot 10^{-3}$	$2.89\cdot 10^{-9}$
10	21.18	10.300	10.266	$1.10\cdot 10^{-5}$	$2.91\cdot 10^{-3}$	$3.26\cdot 10^{-9}$
15	20.48	10.200	10.278	$7.08\cdot 10^{-6}$	$2.92\cdot 10^{-3}$	$5.07\cdot 10^{-9}$
20	20.69	10.100	10.284	$5.22\cdot 10^{-6}$	$2.92\cdot 10^{-3}$	$6.88\cdot 10^{-9}$
25	20.84	10.100	10.287	$4.14\cdot 10^{-6}$	$2.92\cdot 10^{-3}$	$8.70\cdot 10^{-9}$

Tabelle 8.21. Gemessene Resonanzfrequenzunterschiede Δf der TMS-Signale und Massenssuszeptibilitäten einer Verdünnungsreihe des Komplexes **1d** in DCM- d_2 .

$c / \text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$	$\Delta f / \text{Hz}$						$\chi_{\text{para}}^g / 10^{-6} \text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$					
	300 K	290 K	280 K	270 K	260 K	250 K	300 K	290 K	280 K	270 K	260 K	250 K
1.46	-	0.25	0.37	0.51	0.63	0.93	-	0.79	0.88	0.98	1.07	1.30
2.19	-	0.30	0.47	0.75	0.92	2.02	-	0.75	0.84	0.97	1.06	1.61
2.92	-	0.49	0.73	1.06	1.42	4.50	-	0.78	0.87	1.00	1.13	2.28
3.65	0.49	0.62	0.8	1.17	1.70	5.66	0.75	0.79	0.84	0.95	1.11	2.29
4.39	0.49	0.62	0.79	1.17	1.80	6.69	0.72	0.76	0.80	0.89	1.05	2.26
5.12	-	0.93	1.20	1.57	3.08	9.43	-	0.80	0.86	0.94	1.26	2.61
5.85	0.90	1.07	1.16	1.91	4.36	11.06	0.77	0.80	0.82	0.96	1.41	2.66

Tabelle 8.22. Ergebnisse der EVANS NMR-Titrationsexperimente des Komplexes $1d_2$ in DCM- d_2 ($1.46 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) mit Pyridin bei 300 K und der Vergleich mit den Werten, die durch die Anpassung mit dem EST für das Dimermodell erhalten wurden. Die mittlere quadratische Abweichung beträgt $0.022\cdot 10^{-6} \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$. Die Konzentration aller Spezies sind für jeden Titrations-schritt angegeben.

Äq. Py	$\Delta f / \text{Hz}$	$\chi_{\text{para,exp}}^g / 10^6 \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$	$\chi_{\text{para,calc}}^g / 10^6 \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$	$[\text{Ni}_2] / \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$[\text{Ni}_2(\text{py})] / \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$[\text{Ni}(\text{py})_2] / \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$
0	0.37	0.740	0.740	$1.46\cdot 10^{-3}$	0	0
0.25	2.77	1.634	1.625	$1.29\cdot 10^{-3}$	$1.48\cdot 10^{-4}$	$5.58\cdot 10^{-5}$
0.5	4.42	2.250	2.394	$1.13\cdot 10^{-3}$	$2.40\cdot 10^{-4}$	$1.77\cdot 10^{-4}$
0.75	7.55	3.417	3.082	$9.97\cdot 10^{-4}$	$2.99\cdot 10^{-4}$	$3.33\cdot 10^{-4}$
1	8.38	3.726	3.707	$8.73\cdot 10^{-4}$	$3.34\cdot 10^{-4}$	$5.10\cdot 10^{-4}$
1.5	10.36	4.465	4.798	$6.56\cdot 10^{-4}$	$3.58\cdot 10^{-4}$	$8.97\cdot 10^{-4}$
2	13.75	5.729	5.708	$4.75\cdot 10^{-4}$	$3.38\cdot 10^{-4}$	$1.30\cdot 10^{-3}$
2.5	16.07	6.594	6.452	$3.27\cdot 10^{-4}$	$2.91\cdot 10^{-4}$	$1.69\cdot 10^{-3}$
3	17.10	6.978	7.032	$2.12\cdot 10^{-4}$	$2.31\cdot 10^{-4}$	$2.04\cdot 10^{-3}$
3.5	18.58	7.528	7.453	$1.29\cdot 10^{-4}$	$1.70\cdot 10^{-4}$	$2.33\cdot 10^{-3}$
4	19.16	7.746	7.728	$7.39\cdot 10^{-5}$	$1.17\cdot 10^{-4}$	$2.54\cdot 10^{-3}$
4.5	19.56	7.894	7.892	$4.15\cdot 10^{-5}$	$7.81\cdot 10^{-5}$	$2.68\cdot 10^{-3}$
5	19.75	7.966	7.982	$2.36\cdot 10^{-5}$	$5.20\cdot 10^{-5}$	$2.77\cdot 10^{-3}$
6	19.31	7.802	8.057	$8.56\cdot 10^{-6}$	$2.47\cdot 10^{-5}$	$2.86\cdot 10^{-3}$
7	19.57	7.899	8.082	$3.67\cdot 10^{-6}$	$1.31\cdot 10^{-5}$	$2.89\cdot 10^{-3}$
8	19.77	7.974	8.091	$1.80\cdot 10^{-6}$	$7.72\cdot 10^{-6}$	$2.90\cdot 10^{-3}$
9	20.01	8.063	8.096	$9.80\cdot 10^{-7}$	$4.90\cdot 10^{-6}$	$2.91\cdot 10^{-3}$
10	20.11	8.101	8.098	$5.77\cdot 10^{-7}$	$3.30\cdot 10^{-6}$	$2.92\cdot 10^{-3}$
15	19.52	7.881	8.100	$8.32\cdot 10^{-8}$	$7.72\cdot 10^{-7}$	$2.92\cdot 10^{-3}$
20	19.70	7.946	8.100	$2.27\cdot 10^{-8}$	$2.91\cdot 10^{-7}$	$2.92\cdot 10^{-3}$
25	19.85	8.004	8.101	$8.50\cdot 10^{-9}$	$1.40\cdot 10^{-7}$	$2.92\cdot 10^{-3}$

Tabelle 8.23. Ergebnisse der EVANS NMR-Titrationsexperimente des Komplexes **1d₂** in DCM-d₂ (1.46 mmol·L⁻¹) mit Pyridin bei 290 K und der Vergleich mit den Werten, die durch die Anpassung mit dem EST für das Dimermodell erhalten wurden. Die mittlere quadratische Abweichung beträgt 0.026·10⁻⁶ cm³·g⁻¹. Die Konzentration aller Spezies sind für jeden Titrations-schritt angegeben.

Äq. Py	$\Delta f / \text{Hz}$	$\chi_{\text{para,exp}}^g / 10^6 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	$\chi_{\text{para,calc}}^g / 10^6 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	$[\text{Ni}_2] / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$[\text{Ni}_2(\text{py})] / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$[\text{Ni}(\text{py})_2] / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$
0	0.50	0.788	0.788	$1.46 \cdot 10^{-3}$	0	0
0.25	3.35	1.851	1.958	$1.24 \cdot 10^{-3}$	$1.84 \cdot 10^{-4}$	$7.50 \cdot 10^{-5}$
0.5	5.61	2.694	2.899	$1.06 \cdot 10^{-3}$	$2.86 \cdot 10^{-4}$	$2.28 \cdot 10^{-4}$
0.75	9.37	4.096	3.707	$9.08 \cdot 10^{-4}$	$3.44 \cdot 10^{-4}$	$4.18 \cdot 10^{-4}$
1	10.14	4.383	4.420	$7.73 \cdot 10^{-4}$	$3.74 \cdot 10^{-4}$	$6.29 \cdot 10^{-4}$
1.5	12.71	5.341	5.626	$5.45 \cdot 10^{-4}$	$3.77 \cdot 10^{-4}$	$1.08 \cdot 10^{-3}$
2	16.66	6.814	6.589	$3.62 \cdot 10^{-4}$	$3.31 \cdot 10^{-4}$	$1.54 \cdot 10^{-3}$
2.5	18.01	7.317	7.332	$2.21 \cdot 10^{-4}$	$2.59 \cdot 10^{-4}$	$1.96 \cdot 10^{-3}$
3	19.64	7.925	7.860	$1.21 \cdot 10^{-4}$	$1.79 \cdot 10^{-4}$	$2.32 \cdot 10^{-3}$
3.5	19.99	8.056	8.183	$6.00 \cdot 10^{-5}$	$1.12 \cdot 10^{-4}$	$2.58 \cdot 10^{-3}$
4	20.95	8.414	8.350	$2.84 \cdot 10^{-5}$	$6.55 \cdot 10^{-5}$	$2.74 \cdot 10^{-3}$
4.5	20.76	8.341	8.427	$1.38 \cdot 10^{-5}$	$3.88 \cdot 10^{-5}$	$2.82 \cdot 10^{-3}$
5	20.89	8.391	8.462	$7.21 \cdot 10^{-6}$	$2.40 \cdot 10^{-5}$	$2.86 \cdot 10^{-3}$
6	20.78	8.350	8.487	$2.42 \cdot 10^{-6}$	$1.06 \cdot 10^{-5}$	$2.90 \cdot 10^{-3}$
7	20.69	8.315	8.494	$1.01 \cdot 10^{-6}$	$5.52 \cdot 10^{-6}$	$2.91 \cdot 10^{-3}$
8	20.97	8.421	8.497	$4.89 \cdot 10^{-7}$	$3.21 \cdot 10^{-6}$	$2.92 \cdot 10^{-3}$
9	21.02	8.440	8.498	$2.65 \cdot 10^{-7}$	$2.03 \cdot 10^{-6}$	$2.92 \cdot 10^{-3}$
10	21.18	8.500	8.499	$1.55 \cdot 10^{-7}$	$1.36 \cdot 10^{-6}$	$2.92 \cdot 10^{-3}$
15	20.48	8.239	8.499	$2.23 \cdot 10^{-8}$	$3.18 \cdot 10^{-7}$	$2.92 \cdot 10^{-3}$
20	20.69	8.315	8.500	$6.08 \cdot 10^{-9}$	$1.20 \cdot 10^{-7}$	$2.92 \cdot 10^{-3}$
25	20.84	8.373	8.500	$2.28 \cdot 10^{-9}$	$5.74 \cdot 10^{-8}$	$2.92 \cdot 10^{-3}$

Tabelle 8.24. Ergebnisse der EVANS NMR-Titrationsexperimente des Komplexes $1d_2$ in DCM- d_2 ($1.46 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) mit Pyridin bei 280 K und der Vergleich mit den Werten, die durch die Anpassung mit dem EST für das Dimermodell erhalten wurden. Die mittlere quadratische Abweichung beträgt $0.032\cdot 10^{-6} \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$. Die Konzentration aller Spezies sind für jeden Titrations-schritt angegeben.

Äq. Py	$\Delta f / \text{Hz}$	$\chi^2_{\text{para,exp}} / 10^6 \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$	$\chi^2_{\text{para,calc}} / 10^6 \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$	$[\text{Ni}_2] / \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$[\text{Ni}_2(\text{py})] / \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$[\text{Ni}(\text{py})_2] / \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$
0	0.66	0.848	0.848	$1.46\cdot 10^{-3}$	0	0
0.25	4.65	2.336	2.495	$1.16\cdot 10^{-3}$	$2.59\cdot 10^{-4}$	$8.11\cdot 10^{-5}$
0.5	7.34	3.339	3.680	$9.47\cdot 10^{-4}$	$3.90\cdot 10^{-4}$	$2.50\cdot 10^{-4}$
0.75	11.89	5.035	4.621	$7.76\cdot 10^{-4}$	$4.56\cdot 10^{-4}$	$4.60\cdot 10^{-4}$
1	13.18	5.516	5.402	$6.34\cdot 10^{-4}$	$4.81\cdot 10^{-4}$	$6.94\cdot 10^{-4}$
1.5	15.40	6.344	6.634	$4.10\cdot 10^{-4}$	$4.55\cdot 10^{-4}$	$1.19\cdot 10^{-3}$
2	19.17	7.750	7.539	$2.46\cdot 10^{-4}$	$3.69\cdot 10^{-4}$	$1.69\cdot 10^{-3}$
2.5	20.22	8.142	8.174	$1.30\text{E}\cdot 10^{-4}$	$2.58\cdot 10^{-4}$	$2.15\cdot 10^{-3}$
3	21.37	8.570	8.565	$5.91\cdot 10^{-5}$	$1.54\cdot 10^{-4}$	$2.50\cdot 10^{-3}$
3.5	21.63	8.665	8.758	$2.40\cdot 10^{-5}$	$8.17\cdot 10^{-5}$	$2.71\cdot 10^{-3}$
4	22.19	8.876	8.836	$9.89\cdot 10^{-6}$	$4.28\cdot 10^{-5}$	$2.82\cdot 10^{-3}$
4.5	22.17	8.869	8.865	$4.47\cdot 10^{-6}$	$2.38\cdot 10^{-5}$	$2.87\cdot 10^{-3}$
5	22.06	8.828	8.878	$2.25\cdot 10^{-6}$	$1.43\cdot 10^{-5}$	$2.89\cdot 10^{-3}$
6	22.07	8.831	8.886	$7.33\cdot 10^{-7}$	$6.17\cdot 10^{-6}$	$2.91\cdot 10^{-3}$
7	21.84	8.746	8.888	$3.03\cdot 10^{-7}$	$3.19\cdot 10^{-6}$	$2.92\cdot 10^{-3}$
8	22.22	8.887	8.889	$1.47\cdot 10^{-7}$	$1.85\cdot 10^{-6}$	$2.92\cdot 10^{-3}$
9	21.93	8.779	8.890	$7.93\cdot 10^{-8}$	$1.17\cdot 10^{-6}$	$2.92\cdot 10^{-3}$
10	22.24	8.895	8.890	$4.65\cdot 10^{-8}$	$7.82\cdot 10^{-7}$	$2.92\cdot 10^{-3}$
15	21.40	8.582	8.890	$6.68\cdot 10^{-9}$	$1.82\cdot 10^{-7}$	$2.92\cdot 10^{-3}$
20	21.68	8.686	8.890	$1.82\cdot 10^{-9}$	$6.88\cdot 10^{-8}$	$2.92\cdot 10^{-3}$
25	21.83	8.742	8.890	$6.82\cdot 10^{-10}$	$3.30\cdot 10^{-8}$	$2.92\cdot 10^{-3}$

Tabelle 8.25. Ergebnisse der EVANS NMR-Titrationsexperimente des Komplexes **1d₂** in DCM-d₂ (1.46 mmol·L⁻¹) mit Pyridin bei 270 K und der Vergleich mit den Werten, die durch die Anpassung mit dem EST für das Dimermodell erhalten wurden. Die mittlere quadratische Abweichung beträgt 0.042·10⁻⁶ cm³·g⁻¹. Die Konzentration aller Spezies sind für jeden Titrations-schritt angegeben.

Äq. Py	$\Delta f / \text{Hz}$	$\chi_{\text{para,exp}}^g / 10^6 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	$\chi_{\text{para,calc}}^g / 10^6 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	$[\text{Ni}_2] / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$[\text{Ni}_2(\text{py})] / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$[\text{Ni}(\text{py})_2] / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$
0	0.86	0.922	0.922	$1.46 \cdot 10^{-3}$	0	0
0.25	5.98	2.831	3.073	$1.09 \cdot 10^{-3}$	$3.27 \cdot 10^{-4}$	$9.29 \cdot 10^{-5}$
0.5	8.94	3.935	4.490	$8.42 \cdot 10^{-4}$	$4.75 \cdot 10^{-4}$	$2.88 \cdot 10^{-4}$
0.75	14.37	5.960	5.547	$6.59 \cdot 10^{-4}$	$5.37 \cdot 10^{-4}$	$5.32 \cdot 10^{-4}$
1	16.10	6.605	6.382	$5.14 \cdot 10^{-4}$	$5.47 \cdot 10^{-4}$	$8.02 \cdot 10^{-4}$
1.5	18.79	7.608	7.624	$2.98 \cdot 10^{-4}$	$4.76 \cdot 10^{-4}$	$1.37 \cdot 10^{-3}$
2	21.66	8.679	8.466	$1.52 \cdot 10^{-4}$	$3.41 \cdot 10^{-4}$	$1.94 \cdot 10^{-3}$
2.5	21.84	8.746	8.988	$6.11 \cdot 10^{-5}$	$1.92 \cdot 10^{-4}$	$2.42 \cdot 10^{-3}$
3	23.18	9.245	9.232	$1.88 \cdot 10^{-5}$	$8.43 \cdot 10^{-5}$	$2.72 \cdot 10^{-3}$
3.5	22.97	9.167	9.308	$5.56 \cdot 10^{-6}$	$3.46 \cdot 10^{-5}$	$2.84 \cdot 10^{-3}$
4	23.41	9.331	9.329	$1.96 \cdot 10^{-6}$	$1.59 \cdot 10^{-5}$	$2.89 \cdot 10^{-3}$
4.5	23.41	9.331	9.335	$8.29 \cdot 10^{-7}$	$8.39 \cdot 10^{-6}$	$2.91 \cdot 10^{-3}$
5	23.18	9.245	9.338	$4.05 \cdot 10^{-7}$	$4.91 \cdot 10^{-6}$	$2.91 \cdot 10^{-3}$
6	23.25	9.271	9.339	$1.29 \cdot 10^{-7}$	$2.09 \cdot 10^{-6}$	$2.92 \cdot 10^{-3}$
7	23.09	9.212	9.340	$5.32 \cdot 10^{-8}$	$1.07 \cdot 10^{-6}$	$2.92 \cdot 10^{-3}$
8	23.40	9.327	9.340	$2.57 \cdot 10^{-8}$	$6.21 \cdot 10^{-7}$	$2.92 \cdot 10^{-3}$
9	23.19	9.249	9.340	$1.39 \cdot 10^{-8}$	$3.91 \cdot 10^{-7}$	$2.92 \cdot 10^{-3}$
10	23.44	9.342	9.340	$8.13 \cdot 10^{-9}$	$2.62 \cdot 10^{-7}$	$2.92 \cdot 10^{-3}$
15	22.74	9.081	9.340	$1.17 \cdot 10^{-9}$	$6.11 \cdot 10^{-8}$	$2.92 \cdot 10^{-3}$
20	22.89	9.135	9.340	$3.17 \cdot 10^{-10}$	$2.30 \cdot 10^{-8}$	$2.92 \cdot 10^{-3}$
25	22.95	9.160	9.340	$1.19 \cdot 10^{-10}$	$1.10 \cdot 10^{-8}$	$2.92 \cdot 10^{-3}$

Tabelle 8.26. Ergebnisse der EVANS NMR-Titrationsexperimente des Komplexes $1d_2$ in DCM- d_2 ($1.46 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) mit Pyridin bei 260 K und der Vergleich mit den Werten, die durch die Anpassung mit dem EST für das Dimermodell erhalten wurden. Die mittlere quadratische Abweichung beträgt $0.064\cdot 10^{-6} \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$. Die Konzentration aller Spezies sind für jeden Titrations-schritt angegeben.

Äq. Py	$\Delta f / \text{Hz}$	$\chi^2_{\text{para,exp}} / 10^6 \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$	$\chi^2_{\text{para,calc}} / 10^6 \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$	$[\text{Ni}_2] / \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$[\text{Ni}_2(\text{py})] / \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$[\text{Ni}(\text{py})_2] / \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$
0	1.23	1.060	1.060	$1.46\cdot 10^{-3}$	0	0
0.25	7.43	3.372	3.664	$1.03\cdot 10^{-3}$	$4.00\cdot 10^{-4}$	$6.98\cdot 10^{-5}$
0.5	10.53	4.528	5.320	$7.51\cdot 10^{-4}$	$5.89\cdot 10^{-4}$	$2.43\cdot 10^{-4}$
0.75	16.92	6.911	6.453	$5.62\cdot 10^{-4}$	$6.63\cdot 10^{-4}$	$4.74\cdot 10^{-4}$
1	19.00	7.687	7.281	$4.24\cdot 10^{-4}$	$6.69\cdot 10^{-4}$	$7.38\cdot 10^{-4}$
1.5	21.42	8.589	8.409	$2.35\cdot 10^{-4}$	$5.73\cdot 10^{-4}$	$1.31\cdot 10^{-3}$
2	22.93	9.152	9.110	$1.19\cdot 10^{-4}$	$4.09\cdot 10^{-4}$	$1.87\cdot 10^{-3}$
2.5	23.40	9.327	9.524	$4.95\cdot 10^{-5}$	$2.38\cdot 10^{-4}$	$2.35\cdot 10^{-3}$
3	24.58	9.767	9.721	$1.66\cdot 10^{-5}$	$1.12\cdot 10^{-4}$	$2.67\cdot 10^{-3}$
3.5	24.24	9.641	9.788	$5.26\cdot 10^{-6}$	$4.86\cdot 10^{-5}$	$2.82\cdot 10^{-3}$
4	24.61	9.779	9.809	$1.91\cdot 10^{-6}$	$2.30\cdot 10^{-5}$	$2.87\cdot 10^{-3}$
4.5	24.76	9.833	9.815	$8.21\cdot 10^{-7}$	$1.22\cdot 10^{-5}$	$2.90\cdot 10^{-3}$
5	24.61	9.779	9.818	$4.03\cdot 10^{-7}$	$7.20\cdot 10^{-6}$	$2.91\cdot 10^{-3}$
6	24.38	9.693	9.819	$1.29\cdot 10^{-7}$	$3.07\cdot 10^{-6}$	$2.92\cdot 10^{-3}$
7	24.37	9.689	9.820	$5.32\cdot 10^{-8}$	$1.58\cdot 10^{-6}$	$2.92\cdot 10^{-3}$
8	24.56	9.760	9.820	$2.57\cdot 10^{-8}$	$9.15\cdot 10^{-7}$	$2.92\cdot 10^{-3}$
9	24.46	9.723	9.820	$1.39\cdot 10^{-8}$	$5.76\cdot 10^{-7}$	$2.92\cdot 10^{-3}$
10	24.73	9.823	9.820	$8.14\cdot 10^{-9}$	$3.86\cdot 10^{-7}$	$2.92\cdot 10^{-3}$
15	24.38	9.693	9.820	$1.17\cdot 10^{-9}$	$9.01\cdot 10^{-8}$	$2.92\cdot 10^{-3}$
20	24.13	9.598	9.820	$3.18\cdot 10^{-10}$	$3.39\cdot 10^{-8}$	$2.92\cdot 10^{-3}$
25	24.17	9.615	9.820	$1.19\cdot 10^{-10}$	$1.63\cdot 10^{-8}$	$2.92\cdot 10^{-3}$

Tabelle 8.27. Ergebnisse der EVANS NMR-Titrationsexperimente des Komplexes **1d₂** in DCM-d₂ (1.46 mmol·L⁻¹) mit Pyridin bei 250 K und der Vergleich mit den Werten, die durch die Anpassung mit dem EST für das Dimermodell erhalten wurden. Die mittlere quadratische Abweichung beträgt 0.102·10⁻⁶ cm³·g⁻¹. Die Konzentration aller Spezies sind für jeden Titrations-schritt angegeben.

Äq. Py	$\Delta f / \text{Hz}$	$\chi_{\text{para,exp}}^g / 10^6 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	$\chi_{\text{para,calc}}^g / 10^6 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	$[\text{Ni}_2] / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$[\text{Ni}_2(\text{py})] / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$[\text{Ni}(\text{py})_2] / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$
0	1.94	1.325	1.320	$1.46 \cdot 10^{-3}$	0	0
0.25	9.70	4.219	4.355	$9.68 \cdot 10^{-4}$	$4.69 \cdot 10^{-4}$	$5.05 \cdot 10^{-5}$
0.5	12.20	5.151	6.257	$6.58 \cdot 10^{-4}$	$7.03 \cdot 10^{-4}$	$2.02 \cdot 10^{-4}$
0.75	19.88	8.015	7.441	$4.65 \cdot 10^{-4}$	$7.85 \cdot 10^{-4}$	$4.24 \cdot 10^{-4}$
1	21.80	8.731	8.230	$3.37 \cdot 10^{-4}$	$7.83 \cdot 10^{-4}$	$6.84 \cdot 10^{-4}$
1.5	24.00	9.551	9.203	$1.79 \cdot 10^{-4}$	$6.57 \cdot 10^{-4}$	$1.25 \cdot 10^{-3}$
2	24.37	9.689	9.756	$8.85 \cdot 10^{-5}$	$4.67 \cdot 10^{-4}$	$1.81 \cdot 10^{-3}$
2.5	24.87	9.876	10.068	$3.77 \cdot 10^{-5}$	$2.77 \cdot 10^{-4}$	$2.29 \cdot 10^{-3}$
3	25.94	10.275	10.218	$1.34 \cdot 10^{-5}$	$1.37 \cdot 10^{-4}$	$2.62 \cdot 10^{-3}$
3.5	25.56	10.133	10.272	$4.50 \cdot 10^{-6}$	$6.21 \cdot 10^{-5}$	$2.79 \cdot 10^{-3}$
4	25.65	10.166	10.290	$1.68 \cdot 10^{-6}$	$3.00 \cdot 10^{-5}$	$2.86 \cdot 10^{-3}$
4.5	26.00	10.297	10.296	$7.29 \cdot 10^{-7}$	$1.61 \cdot 10^{-5}$	$2.89 \cdot 10^{-3}$
5	26.05	10.316	10.298	$3.60 \cdot 10^{-7}$	$9.53 \cdot 10^{-6}$	$2.90 \cdot 10^{-3}$
6	25.64	10.163	10.299	$1.16 \cdot 10^{-7}$	$4.08 \cdot 10^{-6}$	$2.92 \cdot 10^{-3}$
7	25.71	10.187	10.300	$4.78 \cdot 10^{-8}$	$2.10 \cdot 10^{-6}$	$2.92 \cdot 10^{-3}$
8	25.68	10.178	10.300	$2.31 \cdot 10^{-8}$	$1.22 \cdot 10^{-6}$	$2.92 \cdot 10^{-3}$
9	25.74	10.200	10.300	$1.25 \cdot 10^{-8}$	$7.68 \cdot 10^{-7}$	$2.92 \cdot 10^{-3}$
10	25.97	10.286	10.300	$7.32 \cdot 10^{-9}$	$5.14 \cdot 10^{-7}$	$2.92 \cdot 10^{-3}$
15	25.64	10.163	10.300	$1.05 \cdot 10^{-9}$	$1.20 \cdot 10^{-7}$	$2.92 \cdot 10^{-3}$
20	25.51	10.112	10.300	$2.86 \cdot 10^{-10}$	$4.52 \cdot 10^{-8}$	$2.92 \cdot 10^{-3}$
25	25.50	10.110	10.300	$1.07 \cdot 10^{-10}$	$2.17 \cdot 10^{-8}$	$2.92 \cdot 10^{-3}$

8.3 Kristallographische Daten

Tabelle 8.28. Ausgewählte Kristalldaten und Details der Strukturverfeinerung.

	1a	1a(py)₂	1a₂(EtOH)₃	94·HCl·CHCl₃
Formel	C ₁₅ H ₁₂ N ₂ NiO ₅	C _{32.50} H _{29.50} N _{5.50} NiO ₅	C ₄₂ H ₆₀ N ₄ Ni ₂ O ₁₆	C ₁₃ H ₁₅ Cl ₄ N ₃
<i>M</i> / g·mol ⁻¹	358.98	635.82	994.36	355.08
Kristallsystem	monoklin	monoklin	triklin	triklin
Raumgruppe	<i>C2/c</i>	<i>P2₁/n</i>	<i>P-1</i>	<i>P-1</i>
<i>a</i> / Å	21.7637(9)	11.4677(2)	13.5292(9)	7.0474(3)
<i>b</i> / Å	6.8956(3)	16.1148(4)	13.8175(11)	9.7775(5)
<i>c</i> / Å	18.7940(7)	15.6428(4)	14.1756(11)	12.8695(6)
<i>α</i> / °	90	90	92.609(7)	71.744(3)
<i>β</i> / °	101.478(3)	90.183(2)	100.302(6)	89.177(4)
<i>γ</i> / °	90	90	116.725(6)	72.582(4)
<i>V</i> / Å ³	2764.1(2)	2890.77(11)	2304.7(3)	800.44(7)
<i>T</i> / K	170	170	170	170
<i>Z</i>	8	4	2	2
<i>D</i> _{calc} / mg·m ³	1.725	1.461	1.433	1.473
<i>μ</i> / mm ⁻¹	1.433	0.724	0.890	0.732
<i>θ</i> _{max} / °	26.005	27.899	26.004	27.005
min/max. trans.	0.7360/0.8440	0.8554/0.9375	0.8064/0.9093	0.8024/0.9410
gemessene Refl.	11650	35572	17517	11648
unabhängige Refl.	2717	6890	8835	3487
<i>R</i> _{int}	0.0526	0.0317	0.0347	0.029
Refl. [<i>F</i> ₀ >4σ(<i>F</i> ₀)]	2151	6048	6489	2885
Parameters	210	399	609	184
<i>R</i> ₁ [<i>F</i> ₀ >4σ(<i>F</i> ₀)]	0.0559	0.0356	0.0500	0.0366
<i>wR</i> ₂	0.1121	0.0829	0.1201	0.0955
GOF	1.073	1.041	1.039	1.068
<i>Δρ</i> _{max/min} / e·Å ⁻³	0.556/ -0.452	0.492/-0.413	0.346/ -0.501	0.373/-0.498

8.3.1 [6,6'-(1-Methoxy-1,1-ethandiyl)bis(pyridin-2-carboxylato-N,O)]nickel(II) (1a)

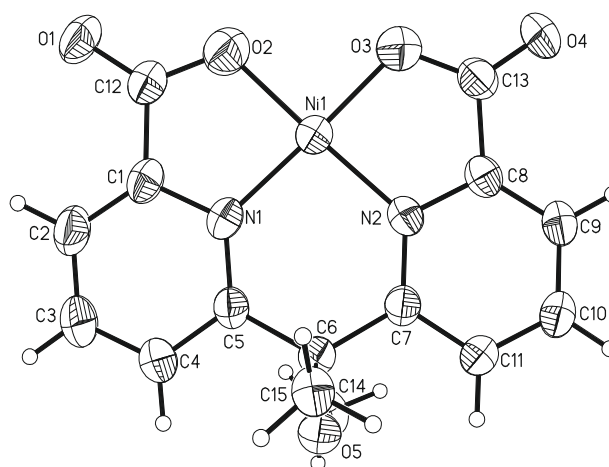


Abbildung 8.1. ORTEP Plot der Verbindung **1a** mit Ellipsoiden bei 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tabelle 8.29. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°] für **1a**.

Ni(1)-O(3)	1.850(3)	Ni(1)-N(1)	1.863(4)
Ni(1)-O(2)	1.853(3)	Ni(1)-N(2)	1.865(4)
O(3)-Ni(1)-O(2)	92.07(16)	O(3)-Ni(1)-N(2)	85.89(15)
O(3)-Ni(1)-N(1)	176.70(16)	O(2)-Ni(1)-N(2)	177.31(16)
O(2)-Ni(1)-N(1)	85.51(15)	N(1)-Ni(1)-N(2)	96.46(15)

8.3.2 [6,6'-(1-Methoxy-1,1-ethandiyl)bis(pyridin-2-carboxylato-N,O)]di(pyridin)nickel(II) (**1a**(py)₂)

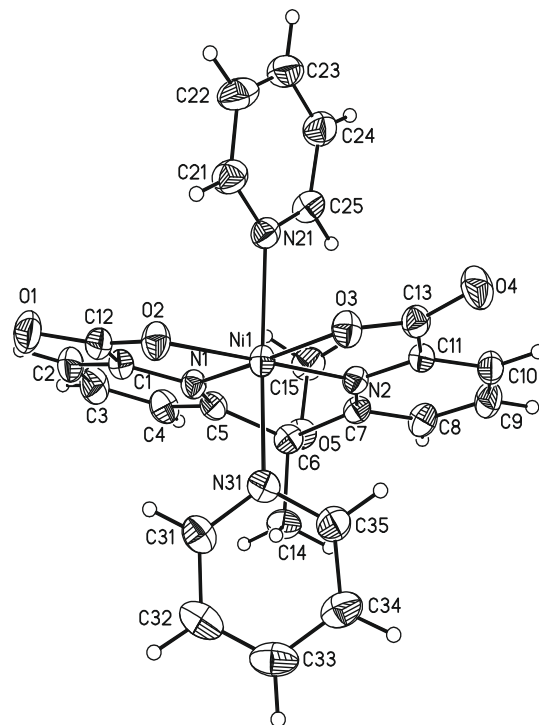


Abbildung 8.2. ORTEP Plot der Verbindung **1a**(py)₂ mit Ellipsoiden bei 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tabelle 8.30. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und Winkel [$^\circ$] für $1\mathbf{a}(\text{py})_2$.

Ni(1)-O(2)	2.0308(12)	Ni(1)-O(3)	2.0330(11)
Ni(1)-N(1)	2.0322(13)	Ni(1)-N(31)	2.1422(14)
Ni(1)-N(2)	2.0322(13)	Ni(1)-N(21)	2.2075(14)
O(2)-Ni(1)-N(1)	82.01(5)	N(2)-Ni(1)-N(31)	90.81(5)
O(2)-Ni(1)-N(2)	173.37(5)	O(3)-Ni(1)-N(31)	90.64(5)
N(1)-Ni(1)-N(2)	91.48(5)	O(2)-Ni(1)-N(21)	88.73(5)
O(2)-Ni(1)-O(3)	104.15(5)	N(1)-Ni(1)-N(21)	91.59(5)
N(1)-Ni(1)-O(3)	172.43(5)	N(2)-Ni(1)-N(21)	90.22(5)
N(2)-Ni(1)-O(3)	82.25(5)	O(3)-Ni(1)-N(21)	84.22(5)
O(2)-Ni(1)-N(31)	90.85(5)	N(31)-Ni(1)-N(21)	174.58(5)
N(1)-Ni(1)-N(31)	93.70(5)	C(25)-N(21)-Ni(1)	123.81(11)
C(5)-N(1)-Ni(1)	128.52(11)	C(21)-N(21)-Ni(1)	118.73(12)
C(1)-N(1)-Ni(1)	110.96(10)	C(35)-N(31)-Ni(1)	119.95(12)
C(7)-N(2)-Ni(1)	128.86(11)	C(31)-N(31)-Ni(1)	122.71(12)
C(11)-N(2)-Ni(1)	111.06(10)	C(13)-O(3)-Ni(1)	113.60(10)
C(12)-O(2)-Ni(1)	114.38(10)		

8.3.3 (Di{ethanol}{6-[1-methoxy-1-(2-carboxylato-6-pyridyl-N,O)-1-ethyl][μ^2 -2-pyridincarboxylato-N,O,O']}]nickel(II))(ethanol)[6,6'-(1-methoxy-1,1-ethandiyl)bis(2-pyridincarboxylato-N,O)]nickel(II) ($\mathbf{1a}_2(\text{EtOH})_3$)

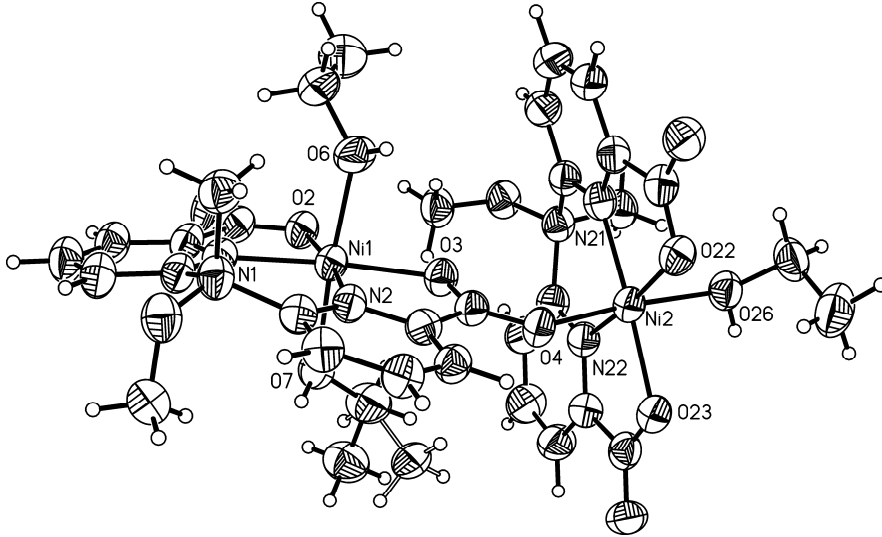


Abbildung 8.3. ORTEP Plot der Verbindung $\mathbf{1a}_2(\text{EtOH})_3$ mit Ellipsoiden bei 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tabelle 8.31. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und Winkel [$^\circ$] für $1\mathbf{a}_2(\text{EtOH})_3$.

Ni(1)-N(2)	2.015(3)	Ni(2)-N(21)	2.020(3)
Ni(1)-O(2)	2.031(3)	Ni(2)-N(22)	2.028(3)
Ni(1)-O(3)	2.035(2)	Ni(2)-O(23)	2.048(2)
Ni(1)-N(1)	2.036(3)	Ni(2)-O(22)	2.049(2)
Ni(1)-O(6)	2.091(2)	Ni(2)-O(26)	2.127(2)
Ni(1)-O(7)	2.136(2)	O(4)-Ni(2)	2.055(2)
N(2)-Ni(1)-O(2)	172.76(11)	N(21)-Ni(2)-N(22)	92.44(11)
N(2)-Ni(1)-O(3)	83.07(10)	N(21)-Ni(2)-O(23)	174.39(11)
O(2)-Ni(1)-O(3)	103.48(10)	N(22)-Ni(2)-O(23)	81.95(11)
N(2)-Ni(1)-N(1)	91.30(12)	N(21)-Ni(2)-O(22)	82.04(10)
O(2)-Ni(1)-N(1)	82.02(11)	N(22)-Ni(2)-O(22)	174.38(10)
O(3)-Ni(1)-N(1)	173.87(11)	O(23)-Ni(2)-O(22)	103.57(10)
N(2)-Ni(1)-O(6)	90.78(11)	N(21)-Ni(2)-O(4)	94.86(10)
O(2)-Ni(1)-O(6)	92.63(10)	N(22)-Ni(2)-O(4)	95.87(11)
O(3)-Ni(1)-O(6)	86.89(10)	O(23)-Ni(2)-O(4)	85.56(9)
N(1)-Ni(1)-O(6)	95.64(11)	O(22)-Ni(2)-O(4)	85.68(10)
N(2)-Ni(1)-O(7)	90.37(10)	N(21)-Ni(2)-O(26)	90.79(10)
O(2)-Ni(1)-O(7)	86.74(10)	N(22)-Ni(2)-O(26)	88.05(11)
O(3)-Ni(1)-O(7)	88.81(9)	O(23)-Ni(2)-O(26)	89.22(10)
N(1)-Ni(1)-O(7)	88.81(10)	O(22)-Ni(2)-O(26)	90.97(10)
O(6)-Ni(1)-O(7)	175.38(11)	O(4)-Ni(2)-O(26)	172.97(10)

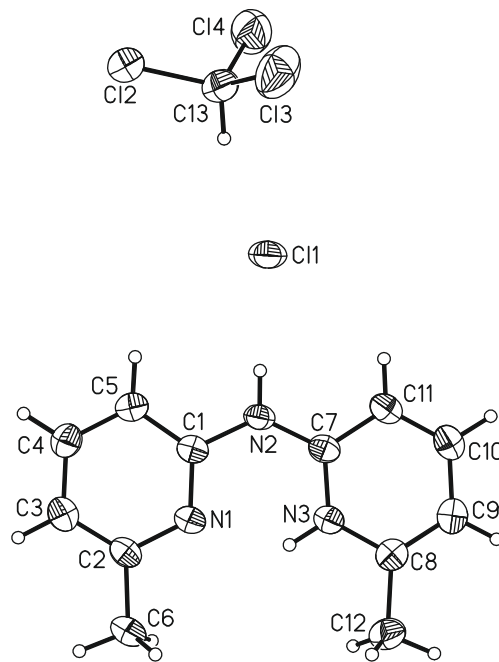
8.3.4 6-Methyl-2-[(6-methyl-2-pyridyl)amino]pyridiniumchlorid Chloroform-Monosolvat ($94 \cdot \text{HCl} \cdot \text{CHCl}_3$)

Abbildung 8.4. ORTEP Plot der Verbindung $94 \cdot \text{HCl} \cdot \text{CHCl}_3$ mit Ellipsoiden bei 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tabelle 8.32. Bindungslängen [Å] und Winkel [°] für **94·HCl·CHCl₃**.

C(1)-N(1)	1.337(2)	C(7)-C(11)	1.399(2)
C(1)-N(2)	1.388(2)	N(3)-C(8)	1.359(2)
C(1)-C(5)	1.391(2)	C(8)-C(9)	1.366(3)
N(1)-C(2)	1.355(2)	C(8)-C(12)	1.491(3)
C(2)-C(3)	1.376(3)	C(9)-C(10)	1.398(3)
C(2)-C(6)	1.496(3)	C(10)-C(11)	1.363(3)
C(3)-C(4)	1.392(3)	C(13)-Cl(3)	1.749(2)
C(4)-C(5)	1.377(3)	C(13)-Cl(2)	1.751(2)
N(2)-C(7)	1.360(2)	C(13)-Cl(4)	1.763(2)
C(7)-N(3)	1.343(2)		
N(1)-C(1)-N(2)	118.11(15)	N(3)-C(7)-C(11)	119.47(16)
N(1)-C(1)-C(5)	122.75(15)	N(2)-C(7)-C(11)	120.77(16)
N(2)-C(1)-C(5)	119.14(15)	C(7)-N(3)-C(8)	122.93(15)
C(1)-N(1)-C(2)	119.32(15)	N(3)-C(8)-C(9)	118.58(17)
N(1)-C(2)-C(3)	121.07(16)	N(3)-C(8)-C(12)	115.71(16)
N(1)-C(2)-C(6)	115.17(16)	C(9)-C(8)-C(12)	125.71(18)
C(3)-C(2)-C(6)	123.76(16)	C(8)-C(9)-C(10)	119.86(18)
C(2)-C(3)-C(4)	119.17(16)	C(11)-C(10)-C(9)	120.55(17)
C(5)-C(4)-C(3)	120.08(17)	C(10)-C(11)-C(7)	118.61(17)
C(4)-C(5)-C(1)	117.60(16)	Cl(3)-C(13)-Cl(2)	111.00(12)
C(7)-N(2)-C(1)	127.70(14)	Cl(3)-C(13)-Cl(4)	110.30(12)
N(3)-C(7)-N(2)	119.76(15)	Cl(2)-C(13)-Cl(4)	109.85(12)

Tabelle 8.33. Längen [Å] und Winkel [°] der Wasserstoffbrückenbindungen für **94·HCl·CHCl₃**.

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
C(5)-H(5)...Cl(2)	0.95	2.92	3.7969(19)	153.8
N(2)-H(2N)...Cl(1)	0.88	2.20	3.0771(15)	177.1
N(3)-H(3N)...N(1)	0.88	1.92	2.602(2)	133.2
C(11)-H(11)...Cl(1)	0.95	2.96	3.682(2)	133.7
C(13)-H(13)...Cl(1)	1.00	2.42	3.396(2)	164.2

8.4 Publikationen

- M. Klass, C. Näther, F. Tuczek, *IUCrData* **2016**, *1*, x152467. 6-Methyl-2-[(6-methylpyridin-2-yl)amino]pyridinium chloride chloroform monosolvate.
- M. Klaß, J. Krahmer, C. Näther, F. Tuczek, *Daltron Trans.*, *eingereicht*. Design, Synthesis, and Evaluation of Nickel Dipyridylmethane Complexes for Coordination-Induced Spin State Switching (CISSS).

8.5 Tagungsbeiträge

- *International Symposium on Photochromism*, Berlin, **2013**.
Posterbeitrag: Iron and Nickel Spin Crossover Compounds with Photoisomerizable Ligands.
- *Koordinationschemie-Treffen*, Paderborn, **2015**.
Posterbeitrag: Spin State Switching on Surfaces and in Solution.
- *International Symposium on Photochromism*, Shanghai, **2016**.
Posterbeitrag: Light-Driven Coordination-Induced Spin State Switching of Nickel(II) Complexes with Dipyridyl Methane Ligands.

Danksagung

Mein erster Dank gilt Prof. Dr. Felix Tucek für die Vergabe des interessanten Themas, die Möglichkeit des freien wissenschaftlichen Arbeitens aber auch seine hilfreiche Unterstützung sowie die Gelegenheit an internationalen Fachtagungen teilnehmen zu können.

Prof. Dr. Christian Näther danke ich für die Übernahme des Zweitgutachtens, das Lösen der Kristallstrukturen sowie seine Diskussionsbereitschaft.

Dr. Jan Kraemer bin ich für die Aufnahme hunderter NMR-Spektren zu großem Dank verpflichtet. Dabei ist insbesondere seine Geduld bei der Aufnahme unzähliger temperaturabhängiger Spektren bei den EVANS-Messungen hervorzuheben.

Helga Ofterdinger danke ich ebenfalls für die Messung von NMR-Spektren. Bei Stephanie Pehlke und Jacqueline Pick bedanke ich mich für das Anfertigen von Elementaranalysen und IR-Spektren. Ein Dankeschön geht außerdem an Ink Jeß für die Vermessung der Kristalle für die Strukturaufklärung. Weiterhin möchte ich mich bei den Mitarbeitern der NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie des Otto-Diels-Instituts für Organische Chemie für zahlreiche Messungen bedanken.

Allen aktuellen und ehemaligen Mitgliedern des Arbeitskreises danke ich für ihre Hilfsbereitschaft, konstruktive wissenschaftliche Diskussionen und lustige Momente während und außerhalb der Arbeitszeiten.

Für eine schöne gemeinsame Zeit im Labor und die angenehme Arbeitsatmosphäre bedanke ich mich bei Holger Naggert, Wiebke von Osten, Hannah Brandenburg, Kim Daniela Fischer und Tammy Jacobsen-Bialas.

Meinen Bachelorstudenten Daniel Langbehn und Annika Almstedt danke ich für ihre engagierte Mitarbeit an meinem Projekt während der Anfertigung ihrer Abschlussarbeiten.

Meinen fleißigen Korrekturlesern Nadja Stucke, Jessica Hamann, Mareike Pfeil, Ramona Jurgeleit und Benedikt Flöser bin ich für ihre wertvollen Verbesserungsvorschläge zu höchstem Dank verpflichtet.

Ich möchte mich außerdem bei Dr. Christian Feiler und Benedikt Flöser für ihre fachkundige Unterstützung und geduldige Beantwortung von Fragen rund um die Dichtefunktionaltheorie bedanken.

Außerdem danke ich vielen Mitarbeitern des Arbeitskreises Herges für ihre konstruktiven Vorschläge bei synthetischen Fragestellungen und das Interesse an meinem Projekt.

Ein weiterer Dank geht an Dr. Christian Gradert für die gemeinsamen ersten Erlebnisse im Tischfußball, unseren einzigartigen Fist Bump aber auch seine klugen, arbeitsbezogenen Ratschläge.
Krokette!

Alexander Schlimm danke ich für die schöne gemeinsame Tagungsreise nach China und das Tapen gegen die Schreibbeschwerden.

Bei Nadja Stucke, Mareike Pfeil und Jessica Hamann möchte ich mich für ihre Freundschaft bedanken. Danke fürs Zuhören, eure emotionale Unterstützung oder einfach mal eine gemeinsame Kaffeepause. *Der Eisbär bricht das Eis.*

Um in einer solch herausfordernden Zeit wie der Endphase einer Doktorarbeit einen kühlen Kopf zu bewahren, sind gelungene Ablenkungen vom Arbeitsalltag in der Freizeit Gold wert. Dafür danke ich Gesa, Anni, Rouven und all meinen Kickerfreunden.

Zu guter Letzt gilt ein großer Dank meinen Eltern und meiner weiteren Familie für ihren Rückhalt und die Unterstützung während meines Studiums und meiner Promotion.

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich, Michaela Klaß, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig unter der wissenschaftlichen Leitung von Prof. Dr. F. Tuzek selbstständig ohne unzulässige Hilfe Dritter und unter Einhaltung der Regeln zur guten wissenschaftlichen Praxis der Deutschen Forschungsgemeinschaft erstellt habe. Weiterhin habe ich keine anderen als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet. Ich habe keine vorherigen Promotionsversuche unternommen und diese Arbeit hat an keiner anderen Stelle im Rahmen eines Prüfungsverfahrens vorgelegen. Mir ist noch kein akademischer Grad entzogen worden. Zum Zeitpunkt der Abgabe wurden Teile dieser Dissertation in Form von Tagungsbeiträgen vorgestellt bzw. zur Veröffentlichung eingereicht.

Kiel, den 14.11.2017

Michaela Klaß