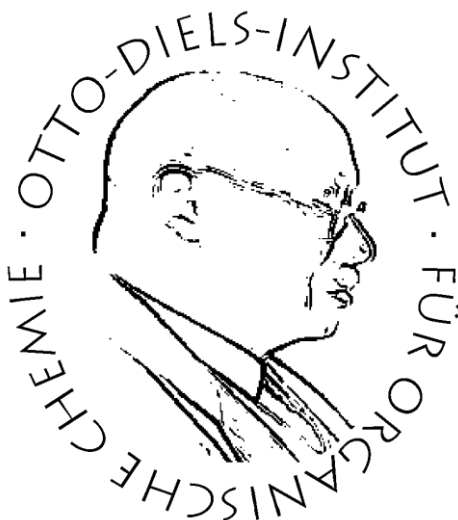

Reversible Spinschaltung von Eisen(III)-Porphyrinen

Dissertation

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



vorgelegt von
Bahne Krahwinkel

Otto Diels-Institut für Organische Chemie
Kiel 2019

Referent: Prof. Dr. Rainer Herges

Korreferent: Prof. Dr. Felix Tuczek

Tag der mündlichen Prüfung: 27.11.2019

Zum Druck genehmigt: 27.11.2019

Die vorliegende Arbeit wurde unter Anleitung von
Prof. Dr. Rainer Herges
in der Zeit von Februar 2014 bis September 2019
am Otto Diels-Institut für Organische Chemie
der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel angefertigt.

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich, Bahne Krahwinkel, an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe. Inhalt und Form dieser Arbeit sind, abgesehen von der Beratung durch meinen Betreuer Prof. Dr. Rainer Herges, durch mich eigenständig erarbeitet und nach den Regeln guter wissenschaftlicher Praxis der Deutschen Forschungsgemeinschaft verfasst worden. Weder die gesamte Arbeit noch Teile davon habe ich an anderer Stelle im Rahmen eines Prüfungsverfahrens eingereicht. Dies ist mein erster Promotionsversuch und mir wurde auch kein akademischer Grad entzogen.

Kiel, den 10.09.2019

Bahne Krahwinkel

Danksagung

Mein erster Dank gilt Herrn Prof. Dr. Rainer Herges für die Aufnahme in seinen Arbeitskreis, die Bereitstellung dieses interessanten Themas und der guten Betreuung während meiner Arbeit.

Weiterhin bedanke ich mich bei dem gesamten Arbeitskreis für die Hilfsbereitschaft und das produktive Arbeitsklima. Meinem Bachelor Leon Friedrich danke ich für die hervorragende Zusammenarbeit.

Herrn Prof. Dr. Frank Sönnichsen möchte ich für die Hilfe bei der Durchführung von zahlreichen NMR-Experimenten danken. Den Mitarbeitern der NMR-Abteilung danke ich für die geduldige Aufnahme von NMR-Spektren und den freundschaftlichen Umgang.

Außerdem bedanke ich mich bei den Mitarbeitern der massenspektrometrischen Abteilung für die Massenspektren und den Beschäftigten des Instituts für Anorganische Chemie für die Anfertigung der Elementaranalysen.

Dr. Thomas Lohmiller vom Max-Planck-Institut Mülheim und Dr. Dirk Grote von der Ruhr-Universität Bochum gilt besonderer Dank für die Durchführung der ESR-Messungen.

Meinen Kommilitonen und Freunden möchte ich Dank aussprechen für fröhliche gemeinsame Stunden und ihre Kameradschaft auf und abseits des Campus.

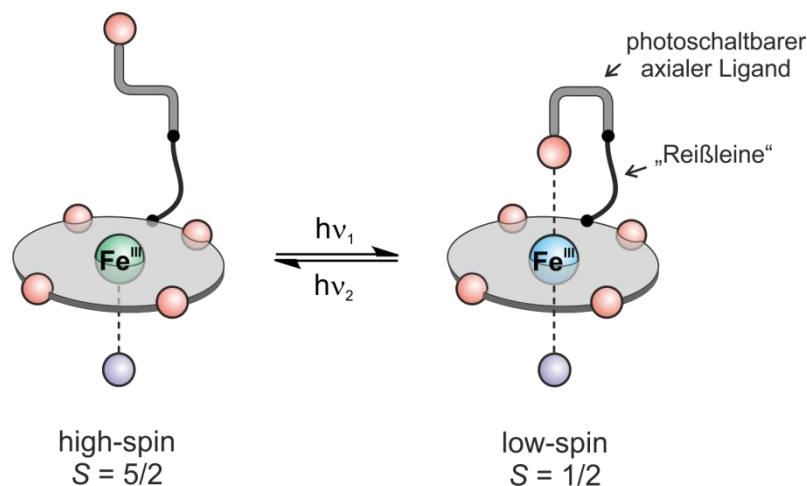
Sehr dankbar bin ich meiner Freundin Karoline Jerje, die mir im Laufe meiner Doktorarbeit nicht nur mit Verständnis begegnete, sondern mir auch Kraft und Selbstvertrauen schenkte.

Zu guter Letzt möchte ich meinen Eltern für die jahrelange bedingungslose Unterstützung in allen Lebenslagen danken.

Kurzzusammenfassung

Bei Übergangsmetallkomplexen mit einer Elektronenkonfiguration von d^4 bis d^8 kann die Änderung der Koordinationszahl einen Wechsel des Spinzustands hervorrufen. Beim sogenannten Light-Driven Coordination-Induced Spin State Switch (LD-CISSS) erfolgt dieser Spinwechsel durch die Assoziation und Dissoziation von Liganden am Metallzentrum des Komplexes. Hierbei kommen photodissoziierbare Liganden (PDL) zum Einsatz, die den Vorgang reversibel werden lassen. Phenylazoimidazole und -pyridine isomerisieren durch Belichtung mit bestimmten Wellenlängen von der thermodynamisch stabileren *trans*-Konfiguration in die metastabile *cis*-Konfiguration und umgekehrt. Im Rahmen dieser Arbeit wurde an der Entwicklung der ersten reversiblen lichtgesteuerten molekularen Spinschaltung auf Eisen(III)-Basis mitgewirkt. Diese beruht auf einer Änderung der axialen Koordination zwischen zwei starken Sauerstoff- (high-spin, $S = 5/2$) und Stickstoffliganden (low-spin, $S = 1/2$) durch Bestrahlung mit zwei verschiedenen Wellenlängen. Dabei wird ein Phenylazopyridin eingesetzt, welches aus sterischen Gründen nur in einer der beiden Konfigurationen an ein Eisen(III)-Porphyrin bindet und den Spinzustand ändert. Aceton, DMSO und der PDL agieren als konkurrierende Liganden und liegen in einem fein abgestimmten Gleichgewicht vor.

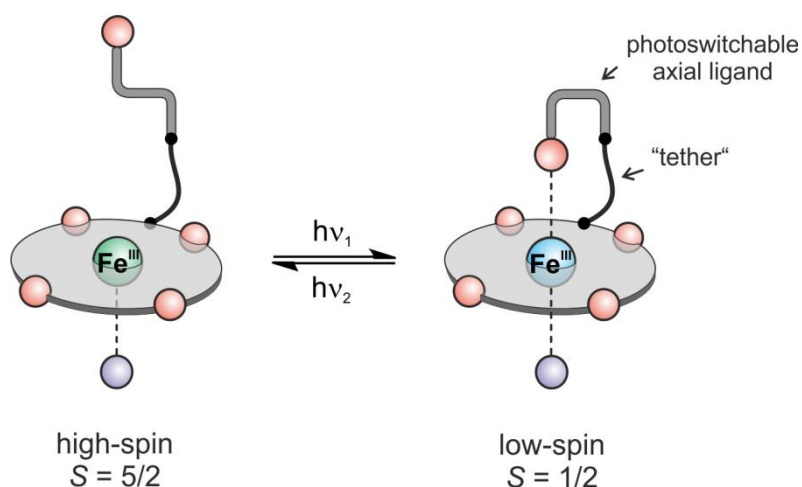
Ferner wurden grundlegende Erkenntnisse zur Synthese eines intramolekularen Eisen(III)-Schalters im Plattenspieler-Design gewonnen. Nachdem die mit Nickel(II) etablierte Biphenyl-Struktur im Fall von Eisen(III) keine Isomerisierung zeigte, wurde eine Propylkette zwischen schaltbarer Azoeinheit und Porphyringerüst eingeführt, um die Konjugation zu unterbrechen. Sowohl mit Nickel(II) als auch mit Eisen(III) wurde dieser Propyl-Plattenspieler erfolgreich dargestellt und untersucht.



Abstract

Transition metal complexes with an electron configuration of d^4 to d^8 are able to change their spin state when the coordination number is altered. This so-called Light-Driven Coordination-Induced Spin State Switch (LD-CISSS) occurs by association and dissociation of ligands to the metal center of the complex. The development of photodissociable ligands (PDL) made the process reversible. Phenylazoimidazoles and -pyridines isomerise by illumination with defined wavelengths from the thermodynamically stable *trans* configuration to the metastable *cis* configuration and vice versa. This thesis contributed to the development of the first reversible light-driven molecular spin state switching based on iron(III). It is caused by a change in the axial coordination between two strong oxygen (high-spin, $S = 5/2$) and nitrogen ligands (low-spin, $S = 1/2$) upon irradiation with two different wavelengths. A phenylazopyridine was used as PDL which can only bind in one of its two configurations to the iron(III) porphyrin for sterical reasons and changes the spin state in the process. Here, acetone, DMSO and the PDL act as competing ligands which are in a carefully tuned equilibrium with each other.

Furthermore, fundamental knowledge regarding the synthesis of an intramolecular iron(III) switch with a record player design was gained. After it became clear that the biphenyl structure of nickel(II) showed no significant isomerisation with iron(III), a propyl chain between the photoswitchable azo unit and the porphyrin scaffold was introduced to disrupt the conjugation. This propyl recordplayer could be successfully synthesized and studied with nickel(II) as well as iron(III).



Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Spinzustandswechsel in natürlichen Systemen	1
1.2	Innovative MRT-Kontrastmittel	5
1.3	Spin-Crossover	7
1.3.1	Lichtgetriebener Spin-Crossover	8
1.3.2	Prinzip des LD-CISSS	9
1.3.3	Azoheterozyklen als photodissoziierbare Liganden	12
1.3.3.1	Pyridin-Derivate	12
1.3.3.2	Imidazol-Derivate	14
1.3.4	Plattenspieler-Konzept	17
1.4	Eisen(III)-Porphyrine	19
2	Aufgabenstellung	24
3	Hauptteil	26
3.1	Phenylazoimidazole als PDL	26
3.1.1	Synthese des 1-Isopropyl-5-(3',5'-di- <i>tert</i> -butylphenylazo)imidazols (11)	30
3.1.2	Untersuchung des Isopropyl-Phenylazoimidazols 11	41
3.1.3	Synthese des 1-Methyl-5-(3',5'-mesitylphenylazo)imidazols (29)	53
3.1.4	Untersuchung des 1-Methyl-5-(3',5'-mesitylphenylazo)imidazols (29) ..	59
3.2	Phenylazopyridine als PDL	63
3.2.1	Synthese des 4-Methoxy-3-(3',5'-di- <i>tert</i> -butylphenylazo)pyridins (36) ..	67
3.2.2	Schalteigenschaften des Methoxy-Phenylazopyridins 36	70
3.2.3	¹ H-NMR-Analytik des PDL-Systems	79
3.2.4	Magnetische Messungen am PDL-System	83
3.2.5	Relaxivität und Relaxationszeiten des PDL-Systems	85

3.2.6	UV/Vis-Spektroskopie am PDL-System	87
3.2.7	ESR-Spektroskopie am PDL-System.....	91
3.2.8	Cyclovoltammetrie am PDL-System	98
3.2.9	Modellrechnungen am PDL-System	101
3.3	Eisen(III)-Plattenspieler	112
3.3.1	Biphenyl-Design.....	112
3.3.1.1	Synthese der Biphenyl-Plattenspieler	114
3.3.1.2	Untersuchung der Biphenyl-Plattenspieler.....	119
3.3.2	Propyl-Design	130
3.3.2.1	Synthese des Propyl-Plattenspielers	130
3.3.2.2	Untersuchung des Propyl-Plattenspielers.....	143
4	Zusammenfassung.....	158
5	Ausblick.....	162
6	Experimenteller Teil	166
6.1	Analytik.....	166
6.1.1	Elementaranalyse	166
6.1.2	Schmelzpunktbestimmung.....	166
6.1.3	IR-Spektroskopie	166
6.1.4	UV/Vis-Spektroskopie	166
6.1.5	Massenspektrometrie.....	167
6.1.6	NMR-Spektroskopie.....	167
6.1.7	Evans-Messungen	168
6.1.8	ESR-Spektroskopie.....	168
6.1.9	Cyclovoltammetrie	169
6.1.10	Belichtung	170
6.2	Chromatographieadsorbentien	171
6.3	Verwendete Chemikalien.....	171

6.4	Synthesen	175
6.4.1	5,10,15,20-Tetraphenylporphyrin (17).....	175
6.4.2	Eisen(III)-5,10,15,20-tetraphenylporphyrinchlorid (3).....	175
6.4.3	Eisen(III)-5,10,15,20-tetraphenylporphyrincyanat (20).....	176
6.4.4	Eisen(III)-5,10,15,20-tetraphenylporphyrinisothiocyanat (21)	177
6.4.5	Eisen(III)-5,10,15,20-tetraphenylporphyrin- μ -oxo-Dimer (18)	178
6.4.6	Eisen(III)-5,10,15,20-tetraphenylporphyrinazid (19).....	178
6.4.7	Eisen(III)-5,10,15,20-tetraphenylporphyrinperchlorat (37)	179
6.4.8	3,5-Di- <i>tert</i> -butyldiazoniumbenzoltetrafluoroborat (7).....	180
6.4.9	1-Dimethylsulfamoyl-5-(3',5'-di- <i>tert</i> -butylphenylazo)imidazol (8)	180
6.4.10	5-(3',5'-Di- <i>tert</i> -butylphenylazo)imidazol (9)	181
6.4.11	1-Trityl-4-(3',5'-di- <i>tert</i> -butylphenylazo)imidazol (10).....	182
6.4.12	1-(<i>p</i> -Toluolsulfonyl)-4-methylimidazol (15).....	183
6.4.13	1-(<i>p</i> -Toluolsulfonyl)-4-(3',5'-di- <i>tert</i> -butylphenylazo)imidazol (16)	184
6.4.14	Isopropyltrifluormethansulfonat (13).....	185
6.4.15	1-Isopropyl-5-(3',5'-di- <i>tert</i> -butylphenylazo)imidazol (11)	185
6.4.16	3,5-Dibromdiazoniumbenzoltetrafluoroborat (23).....	187
6.4.17	1-Dimethylsulfamoyl-5-(3',5'-dibromphenylazo)imidazol (24)	187
6.4.18	5-(3',5'-Dibromphenylazo)imidazol (24a)	189
6.4.19	1-Trityl-4-(3',5'-dibromphenylazo)imidazol (25).....	190
6.4.20	2,4,6-Trimethylphenylboronsäure (27)	191
6.4.21	1-Trityl-4-(3',5'-mesitylphenylazo)imidazol (28).....	192
6.4.22	1-Methyl-5-(3',5'-mesitylphenylazo)imidazol (29).....	193
6.4.23	3,5-Di- <i>tert</i> -butylnitrosobenzol (33).....	194
6.4.24	4-Chlor-3-(3',5'-di- <i>tert</i> -butylphenylazo)pyridin (35).....	195
6.4.25	4-Methoxy-3-(3',5'-di- <i>tert</i> -butylphenylazo)pyridin (36).....	197
6.4.26	4-(2-Nitrophenyl)butansäure (50).....	198

6.4.27	4-(2-Nitrophenyl)butansäuremethylester (51)	199
6.4.28	4-(2-Aminophenyl)butansäuremethylester (52).....	200
6.4.29	4-(2-Nitrosophenyl)butansäuremethylester (53).....	201
6.4.30	3-(2'-Butansäurephenyl)azopyridin (55).....	202
6.4.31	3-(2'-Butansäuremethylesterphenyl)azopyridin (56)	204
6.4.32	3-(2'-Butanalphenyl)azopyridin (57)	205
6.4.33	3-(2'-Butanolphenyl)azopyridin (55a)	206
6.4.34	3-(2'-Butanalphenyl)azopyridin (57)	208
6.4.35	5-Phenyldipyrromethan (58).....	208
6.4.36	5,10,20-Triphenyl-15-(3-(2-(pyridin-3-yl diazenyl)phenyl)propyl)- porphyrin (60).....	209
6.4.37	5-(Propyl-2'-phenylazopyridin)-10,15,20-trisphenyl-eisen(III)- porphyrinchlorid (48)	211
6.4.38	4-Methyl-3-(2'-butansäuremethylesterphenyl)azopyridin (62)	212
6.4.39	4-Methyl-3-(2'-butanalphenyl)azopyridin (63).....	213
6.4.40	5,10,20-Triphenyl-15-(3-(2-(4-methylpyridin-3-yl diazenyl)phenyl)- propyl)-porphyrin (64)	215
6.4.41	5-(Propyl-2'-phenylazo-methylpyridin)-10,15,20-trisphenyl-eisen(III)- porphyrinchlorid (65)	216
6.4.42	5-(Propyl-2'-phenylazo-methylpyridin)-10,15,20-trisphenyl-nickel(II)- porphyrin (66).....	217
6.4.43	5-(Biphenylazopyridin)-10,15,20-trisphenyl-eisen(III)-porphyrin- chlorid (39b).....	218
6.4.44	5-(Biphenylazopyridin)-10,15,20-tris(pentafluorophenyl)-eisen(III)- porphyrinchlorid (39a)	219
6.4.45	5-(Phenyl-2'-(boronsäurepinakolester))-10,15,20-tris(pentafluoro- phenyl)-porphyrin (44).....	220
6.4.46	5-(Biphenylazo-methoxypyridin)-10,15,20-tris(pentafluorophenyl)- porphyrin (46).....	221

6.4.47	5-(Biphenylazo-methoxypyridin)-10,15,20-tris(pentafluorophenyl)-eisen(III)-porphyrinchlorid (47)	222
6.5	Belichtungsexperimente der Propyl-Plattenspieler	224
6.5.1	5-(Propyl-2'-phenylazo-methylpyridin)-10,15,20-trisphenyl-eisen(III)-porphyrinchlorid (65)	224
6.5.2	5-(Propyl-2'-phenylazo-methylpyridin)-10,15,20-trisphenyl-nickel(II)-porphyrin (66).....	226
7	Anhang.....	228
7.1	Abkürzungsverzeichnis.....	228
7.2	Emissionsspektren	230
7.3	NMR-Spektren.....	237
7.3.1	1-Isopropyl-5-(3',5'-di- <i>tert</i> -butylphenylazo)imidazol (11)	237
7.3.2	1-(<i>p</i> -Toluolsulfonyl)-4-methylimidazol (15)	238
7.3.3	1-(<i>p</i> -Toluolsulfonyl)-4-(3',5'-di- <i>tert</i> -butylphenylazo)imidazol (16)	239
7.3.4	Eisen(III)-5,10,15,20-tetraphenylporphyrincyanat (20).....	240
7.3.5	1-Dimethylsulfamoyl-5-(3',5'-dibromphenylazo)imidazol (24)	241
7.3.6	5-(3',5'-Dibromphenylazo)imidazol (24a)	242
7.3.7	1-Trityl-4-(3',5'-dibromphenylazo)imidazol (25).....	243
7.3.8	1-Trityl-4-(3',5'-mesitylphenylazo)imidazol (28).....	244
7.3.9	1-Methyl-5-(3',5'-mesitylphenylazo)imidazol (29).....	245
7.3.10	4-Chlor-3-(3',5'-di- <i>tert</i> -butylphenylazo)pyridin (35).....	246
7.3.11	4-Methoxy-3-(3',5'-di- <i>tert</i> -butylphenylazo)pyridin (36).....	247
7.3.12	5-(Biphenyl-azopyridin)-10,15,20-tris(pentafluorophenyl)-eisen(III)-porphyrinchlorid (39a)	248
7.3.13	5-(Biphenyl-azopyridin)-10,15,20-trisphenyl-eisen(III)-porphyrinchlorid (39b).....	249
7.3.14	5-(Biphenylazo-methoxypyridin)-10,15,20-tris(pentafluorophenyl)-porphyrin (46).....	250

7.3.15	5-(Biphenyl-azomethoxypyridin)-10,15,20-tris(pentafluorophenyl)-eisen(III)-porphyrinchlorid (47)	251
7.3.16	5-(Propyl-2'-phenylazopyridin)-10,15,20-trisphenyl-eisen(III)-porphyrinchlorid (48)	252
7.3.17	4-(2-Nitrophenyl)butansäuremethylester (51)	253
7.3.18	4-(2-Aminophenyl)butansäuremethylester (52).....	254
7.3.19	4-(2-Nitrosophenyl)butansäuremethylester (53).....	255
7.3.20	3-(2'-Butansäurephenyl)azopyridin (55).....	256
7.3.21	3-(2'-Butanolphenyl)azopyridin (55a)	257
7.3.22	3-(2'-Butansäuremethylesterphenyl)azopyridin (56)	258
7.3.23	3-(2'-Butanalphenyl)azopyridin (57)	259
7.3.24	5,10,20-Triphenyl-15-(3-(2-(pyridin-3-yl diazenyl)phenyl)propyl)-porphyrin (60).....	260
7.3.25	4-Methyl-3-(2'-butansäuremethylphenyl)azopyridin (62).....	261
7.3.26	4-Methyl-3-(2'-butanalphenyl)azopyridin (63).....	262
7.3.27	5,10,20-Triphenyl-15-(3-(2-(4-methylpyridin-3-yl diazenyl)phenyl)propyl)-porphyrin (64)	263
7.3.28	5-(Propyl-2'-phenylazo-methylpyridin)-10,15,20-trisphenyl-eisen(III)-porphyrinchlorid (65)	264
7.3.29	5-(Propyl-2'-phenylazo-methylpyridin)-10,15,20-trisphenyl-nickel(II)-porphyrin (66).....	265
8	Literaturverzeichnis	266

1 Einleitung

Bereits seit über 50 Jahren ist der Spin-Crossover (SCO) in Eisen(II)- und Eisen(III)-Komplexen bekannt.^[1,2] Ein Großteil der Arbeiten zu SCO-Systemen beschränkt sich allerdings auf Festkörper, da die kooperativen Effekten in der festen Phase nützliche Eigenschaften nach sich ziehen. Dennoch sind Untersuchungen in verdünnten Lösungen von großer Bedeutung, um grundlegende intermolekularer Effekte aufzuklären. Die Erforschung des Spin-Crossovers in Lösung liefert wichtige Kenntnisse bezüglich der Wirkung von SCOs in natürlichen Systemen. Insbesondere in einer Reihe von Häm-Derivaten spielen Spinübergänge eine entscheidenden Rolle bei der Kontrolle von biologischen Funktionen.^[3,4] Des Weiteren wird das Phänomen des SCOs in Lösung für die Anwendung in responsiven MRT-Kontrastmitteln genutzt. Hierbei ermöglicht die stattfindende Änderung des magnetischen Moments eine innovative Bildgebung.^[5]

1.1 Spinzustandswechsel in natürlichen Systemen

In der Natur spielt die Kontrolle des Spinzustands von Übergangsmetallionen, insbesondere von Eisen(II) und Eisen(III), eine grundlegende Rolle für die Selektivität, Effizienz und Katalyse in zahlreichen Metalloenzymen. In vielen enzymatischen Reaktionen bildet die Spinzustandsänderung den Schlüsselschritt, wobei vor allem C-H-Aktivierungsprozesse eine wichtige Rolle einnehmen. Durch gerichtete Spinwechsel werden Reaktanden und Zwischenprodukte in energiearme Reaktionspfade gelenkt. Außerdem erfolgt die Einleitung von katalytischen Zyklen, die Produkte liefern, welche im Normalfall nur unter drastischen Bedingungen entstehen würden.^[6] Das zur Familie der Hämoproteine gehörende Cytochrom P450 gilt als besonders intensiv erforscht.^[7,8] Bei diesem Beispiel kommt die Spinzustandsänderung eines Häm-Eisen(III) zustande, indem Substrate an das Cytochrom P450 koordinieren (s. Abb. 1).

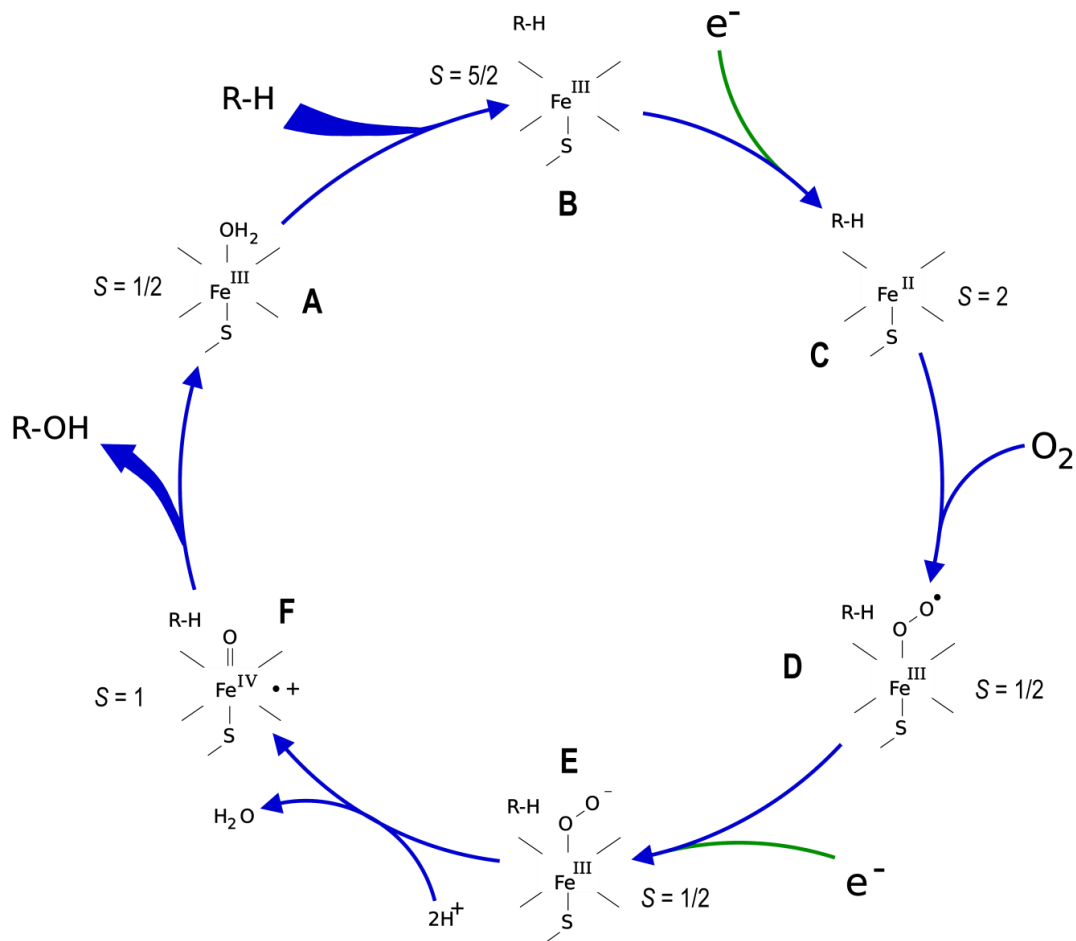


Abb. 1: Katalytischer Zyklus des Cytochroms P450.^[9]

Im Grundzustand (A) des Cytochroms P450 liegt ein sechsfach-koordinierter low-spin-Komplex ($S = 1/2$) mit Cysteinat und Wasser als axiale Liganden vor. Sobald organische Substrate in die Bindungstasche vordringen, werden die Wassermoleküle verdrängt und es bildet sich ein fünffach-koordinierter high-spin-Zustand (B) ($S = 5/2$) mit Cysteinat als alleinigem Liganden aus. Das Redoxpotential nimmt beim Spinwechsel zu, was die Reduktion des Eisens vereinfacht und die Bildung eines fünffach-koordinierten high-spin Eisen(II)-Komplexes (C) ($S = 2$) mit Cysteinat als axialem Liganden nach sich zieht. Anschließend erfolgt die Bindung des Sauerstoffs, wie es beim Hämoglobin und Myoglobin der Fall ist. Die Addition von Sauerstoff lässt eine diamagnetische Spezies entstehen, die entweder als sechsfach-koordinierter low-spin Eisen(II)- ($S = 0$) oder Eisen(III)-Komplex ($S = 1/2$) vorliegt (D). Eine sehr instabile low-spin Eisen(III)-Peroxo-Spezies (E) entsteht durch eine zweite Einelektronenreduktion. Dieser Komplex nimmt zwei Protonen auf und setzt ein Wassermolekül frei, wobei ein reaktives Intermediat gebildet wird, das als kationisches Radikalporphyrin im low-spin-Zustand angesehen werden kann (F).^[10,11]

Nachdem das Produkt (R-OH) vom aktiven Zentrum freigegeben wird, kehrt das Enzym in den ursprünglichen Zustand (A) zurück, indem ein Wassermolekül erneut die Koordinationsstelle besetzt. Der Spinwechsel geht mit einer Änderung des Redoxpotentials einher, die wiederum eine Reaktionskaskade auslöst, an deren Ende die selektive Oxidation von aromatischen und alkylierten C-H-Bindungen ermöglicht wird.^[7,8,12] Aus diesem Grund wird Cytochrom P450 zu den Oxidoreduktasen gezählt. Analog dazu konnten WALKER *et al.* auch bei einigen Eisenporphyrinen (als Modelle für Cytochrome) eine Änderung des Redoxpotentials beobachten, einschließlich FeTPP⁺ in DMF in der Gegenwart und Abwesenheit von Pyridinliganden.^[13]

Ein weiteres Beispiel aus der Natur ist die Umwandlung von Methan in Methanol durch methanotrophische Bakterien unter milden Bedingungen. Ein wichtiger Schritt dabei ist der Spinzustandswechsel in Enzymen, die Eisen(III) beinhalten (Methanmonooxygenase, MMO).^[14,15] Die Hydroxylase MMOH nimmt die entscheidende Funktion bei der Reaktion von Methan zu Methanol ein. Im Ruhezustand (MMOH_{ox}) liegt das Eisenzentrum mit gemischten Oxidationsstufen (Fe^{II}-Fe^{III}) vor (s. Abb. 2). Durch die Aufnahme von einem oder zwei Elektronen erfolgt die Umwandlung zum (Fe^{III}-Fe^{II})- oder (Fe^{II}-Fe^{II})-Zustand. Allein der (Fe^{II}-Fe^{II})-Zustand der Hydroxylase (MMOH_{red}) ist in der Lage mit Sauerstoff zu reagieren und dabei den katalytischen Zyklus zu starten. In der MMOH_{ox} ist jedes Eisenzentrum oktaedrisch umgeben.^[16,17] Die Eisenkationen sind über ein Hydroxidion, ein bidentates Glutamat-Carboxylat und ein Wassermolekül miteinander verbunden. Außerdem ist jedes Eisenkationen mit einem Histidin-Stickstoffliganden und einem monodentaten Glutamat-Carboxylat koordiniert. Die beiden Zentren unterscheiden sich dadurch, dass ein Eisenkation ein weiteres monodentates Glutamat-Carboxylat trägt, während das andere mit einem zusätzlichen Wassermolekül ausgestattet ist. Durch Reduktion erfährt einer der Carboxylatliganden eine Umwandlung von einem ehemals terminalen monodentaten Liganden zu einem verbrückenden Liganden zwischen den beiden Eisenkationen (s. Abb. 2). Überdies geht die Hydroxybrücke verloren und die andere Hydroxy/Wasserbrücke bindet nun terminal an das Eisenzentrum. Das in MMOH_{ox} terminal gebundene Wasser bewegt sich während der Reduktion aus dem Komplex. Folglich bildet sich in der reduzierten Form MMOH_{red} ein fünffach-koordinierter Komplex, wodurch die Aktivierung von Sauerstoff erst ermöglicht wird. MMOH_{red} reagiert sehr schnell mit Sauerstoff und bildet dabei eine metastabile Verbindung, die rasch in die Verbindung P umgewandelt wird.^[18,19]

Spektroskopische Untersuchungen lassen darauf schließen, dass es sich bei P um eine Peroxidspezies handelt, bei der beide Sauerstoffatome symmetrisch an die Eisenkationen gebunden sind.^[20–22] Anschließend erfolgt eine Umwandlung zum Intermediat Q, das zwei antiferromagnetisch-gekoppelte Eisen(IV)-Zentren im high-spin-Zustand beinhalten soll. An dieser Stelle tritt durch die Oxidation der Eisenzentren ein Spinwechsel von low-spin ferromagnetisch zu high-spin antiferromagnetisch auf.^[23] Das Intermediat Q ist angeblich die entscheidende oxidierende Spezies in der MMO. Für die Reaktion zwischen Q und dem Alkan wurden sowohl radikalische als auch nichtradikalische Mechanismen postuliert.^[19,24] Der radikalische Ansatz geht von der Abstraktion des Wasserstoffatoms vom Substrat aus, wobei QH (Hydroxyverbrücktes Q) und ein freies Alkylradikal gebildet werden. Der nichtradikalische Mechanismus verfolgt hingegen einen konzertierten Reaktionsweg basierend auf einem Vier-Zentren-Übergangszustand, der zu einem "Hydrido-Alkyl-Q" führt.^[23] Im letzten Schritt der Reaktion wird das Methanol elimiiert und die Hydroxylase MMOH_{ox} regeneriert.

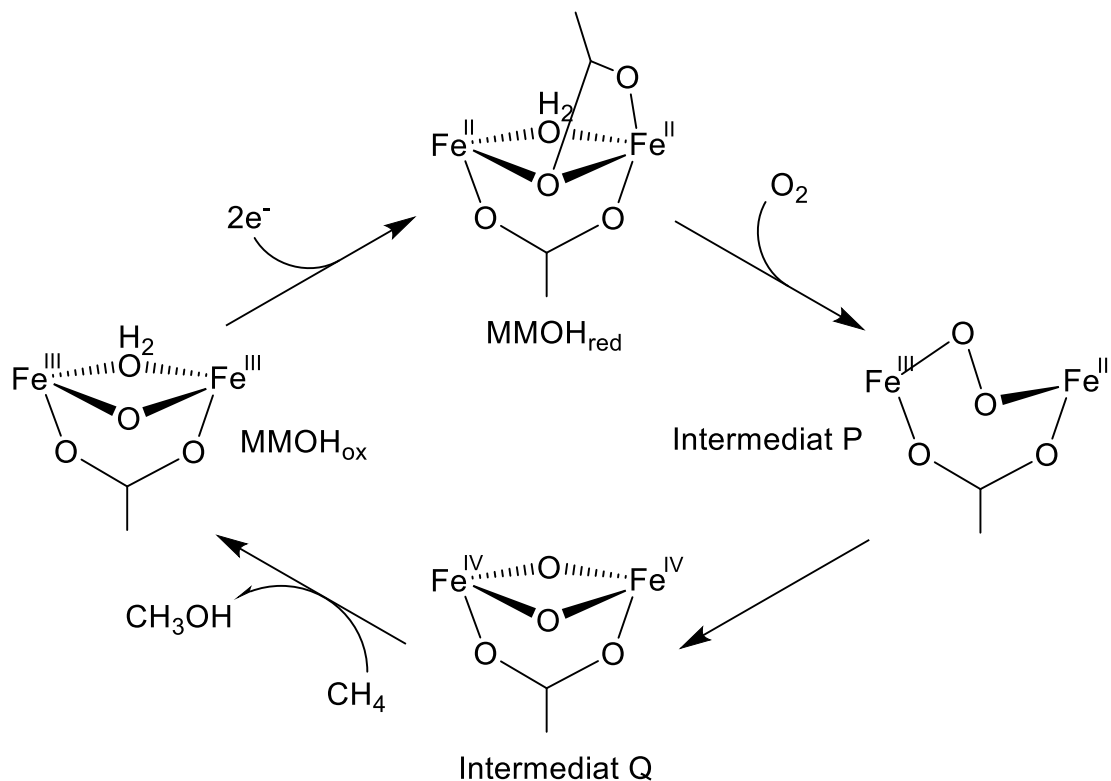


Abb. 2: Vorgeschlagener katalytischer Zyklus von MMO.^[23]

Diese beschriebenen Beispiele aus der Natur können als Vorbilder dienen, um sich den Spinwechsel auch in technologischen oder medizinischen Anwendungen zu Nutze zu machen. Insbesondere die Entwicklung von intelligenten MRT-Kontrastmittel auf der Basis von Eisen könnte interessante Möglichkeiten eröffnen.

1.2 Innovative MRT-Kontrastmittel

Die Magnetresonanztomographie (MRT) ist eine der wichtigsten Methoden der Bildgebung in der medizinischen Diagnostik. Die grundlegende Wirkungsweise beruht auf der Relaxation des Kernspins von Wassermolekülen, bei der es sich um eine Rückkehr in den Gleichgewichtszustand nach einer magnetischen Auslenkung handelt.^[25] Es wird zwischen zwei verschiedenen Relaxationsprozessen unterschieden. Die longitudinale Relaxation geschieht entlang des äußeren Feldes und geht mit der Abgabe von Energie an die Umgebung einher. Die transversale Relaxation findet orthogonal zur Richtung des äußeren Feldes statt, wobei ein angeregter Spinzustand seine Energie an einen anderen Spin im Grundzustand abgibt.^[26] Dementsprechend existieren zwei Relaxationszeiten T_1 (longitudinale Relaxationszeit) bzw. T_2 (transversale Relaxationszeit).^[25,26] Die Relaxationszeiten des Kernspins machen es möglich zwischen verschiedenen Gewebearten und Körperstrukturen zu unterscheiden.^[27] Aufgrund der natürlichen Häufigkeit und der günstigen Eigenschaften kommt größtenteils der ^1H -Kern in der Magnetresonanztomographie zum Einsatz. Die Kernspin-Relaxationszeiten werden stark durch paramagnetische Substanzen beschleunigt, wodurch der Informationsgehalt einer MRT-Aufnahme steigt.^[28,26,29] Die sogenannte Relaxivität (R) verhält sich reziprok zur Relaxationszeit (T):

$$R = 1/T \quad (1)$$

Sie gibt die Effektivität an, mit der ein Kontrastmittel die Relaxationszeiten herabsetzt.^[30]

Die meisten MRT-Kontrastmittel verwenden Gadolinium(III) als paramagnetische Spezies.^[31] Mit einem Gesamtspin von $S = 7/2$ hat Gadolinium(III) ein großes magnetisches Moment, was in hohen Relaxivitäten resultiert. Ein wesentlicher Nachteil besteht aber in der hohen Toxizität von nicht-komplexiertem Gadolinium(III), weshalb stabile Chelatliganden verwendet werden müssen.^[32,33] Außerdem sind diese herkömmlichen Kontrastmittel permanent aktiv.

Intelligente Kontrastmittel ändern ihre Relaxivität durch die Einwirkung von äußeren Stimuli und können dadurch eine Responsivität auf physiologische Parameter aufweisen.^[34–39] Eine Möglichkeit stellt die Änderung des magnetischen Moments des paramagnetischen Metallzentrums mittels eines Spinübergangs dar. Einige Metallionen können in verschiedenen Spinzuständen vorliegen, wobei sich der jeweilige Gesamtspin und somit auch das magnetische Moment unterscheiden. Der Zustand mit dem kleineren magnetischen Moment kennzeichnet den inaktiven Zustand des Kontrastmittels mit der geringeren Relaxivität.

Ein responsives Kontrastmittel natürlichen Ursprungs ist das Protein Hämoglobin, welches das Eisen(II)-Porphyrin-Derivat Häm b beinhaltet. Durch die Aufnahme und Freisetzung von Sauerstoff ändert sich der Spinzustand des Eisenzentrums. Als Folge dessen bestimmt der Oxygenierungsgrad des Hämoglobins die Relaxationszeiten des im Blut vorhandenen Kernspins.^[40] Dieses sogenannte BOLD (blood oxygenation level dependent) hilft bei der Lokalisierung von neuronal aktiven Hirnarealen mit einem erhöhten Sauerstoffverbrauch.^[41–43]

Ferner kann ein äußerer Stimulus zur kontrollierten Aktivierung eines Kontrastmittels dienen. Die Verwendung von Licht bietet einige Vorteile. Einerseits wird eine hervorragende zeitliche und räumliche Auflösung erreicht. Andererseits kann die Wellenlänge und die Intensität den Anforderungen des zu schaltenden Systems angepasst werden. Außerdem ist der Vorgang als nicht-invasiv einzuschätzen, da keine Nebenprodukte oder Rückstände auftreten.^[44] Es existieren bereits zahlreiche Veröffentlichungen zur Kontrolle bestimmter Funktionen in biologischen Systemen und *in vivo* mit Hilfe von Licht.^[45–49] Bekannte photoresponsive MRT-Kontrastmittel basieren auf der inner sphere Relaxation von Gadolinium(III)-Komplexen.^[50,51] Die Entwicklung neuer photoresponsiver Kontrastmittel lässt sich durch Metallkomplexe realisieren, deren magnetische Spezies sich lichtinduziert ineinander überführen lassen und dabei eine möglichst hohe Spindifferenz aufweisen.

1.3 Spin-Crossover

Übergangsmetallionen mit einer $3d^4$ - bis $3d^8$ -Konfiguration können in oktaedrischen Komplexgeometrien verschiedene Spinzustände ausbilden. Die dabei primär auftretenden Spezies werden als high-spin- und low-spin-Zustand bezeichnet. Hintergrund ist die energetische Aufspaltung der d-Orbitale des Metallions in die t_{2g} -Orbitale (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}) und die e_g -Orbitale (d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$) (s. Abb. 3). Die dabei auftretende Energiedifferenz zwischen t_{2g} - und e_g -Orbitalen wird Ligandenfeldaufspaltungsenergie (Δ) genannt. Wenn die Spinpaarungsenergie (P) unterhalb der Ligandenfeldaufspaltungsenergie (Δ) des Komplexes liegt, werden die t_{2g} -Orbitale entgegen der 2. Hund'schen Regel^[52] doppelt besetzt, wodurch der low-spin-Zustand erreicht wird. Sobald die Spinpaarungsenergie die Ligandenfeldaufspaltungsenergie übersteigt und die Elektronen maximal ungepaart vorliegen, bildet sich der high-spin-Zustand aus. Komplexe, in denen die Energiedifferenz der Größenordnung der thermischen Energie ($k_B T$, k_B = Boltzmann-Konstante) entspricht, können einen entropiegetriebenen Spin-Crossover (SCO) von low-spin zu high-spin erfahren. Diese Spinzustandsänderung kommt durch die Variation der Ligandenfeldstärke zustande, die wiederum durch verschiedene äußere Stimuli wie Temperatur,^[53–58] Druck,^[59] elektrochemische Reaktionen^[60–63] und Licht^[54,64] ausgelöst werden kann.

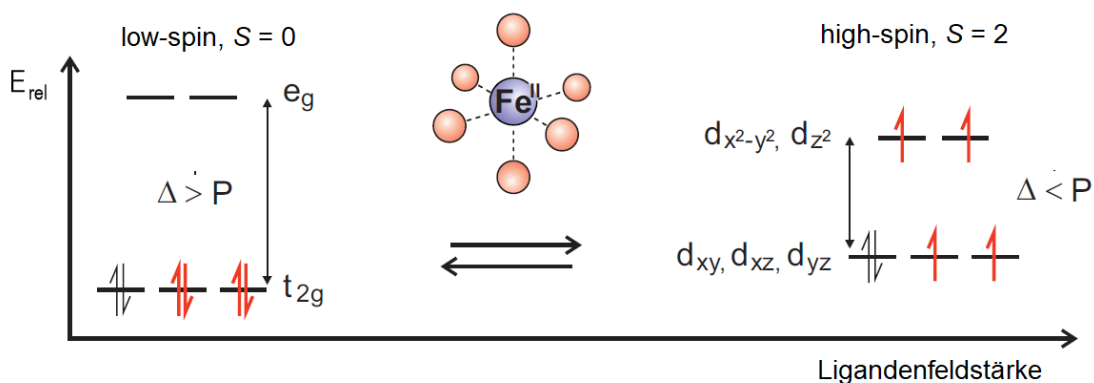


Abb. 3: Schematische Darstellung des Spin-Crossovers eines oktaedrisch koordinierten Eisen(II)-Komplexes.

Das Phänomen des SCOs wurde erstmals von CAMBI *et al.* für einen Fe(III)-Komplex beschrieben.^[1,65] 1964 gelang BAKER *et al.* ein weiterer wichtiger Schritt mit der Charakterisierung des ersten Eisen(II)-Spin-Crossover-Komplexes.^[66] Seitdem gewann das Forschungsgebiet erheblich an Interesse und eine große Zahl von Veröffentlichungen und Reviewartikeln über SCO-Systeme erschien.^[67–72]

Die am besten untersuchten SCO-Komplexe sind oktaedrische Eisen(II)-Komplexe, da diese die größte Spindifferenz zwischen high-spin- und low-spin-Zustand aufweisen.^[2,54,57–59,64,73–79]

Im Allgemeinen werden Spin-Crossover nur in der festen Phase und bei niedrigen Temperaturen beobachtet. In Festkörpern sorgen intermolekulare Wechselwirkungen für kooperative Effekte, die sich mit der Ausbildung einer Hysterese bemerkbar machen. Als Folge dessen besitzt ein System unterschiedliche Übergangstemperaturen abhängig davon, ob es erhitzt oder abgekühlt wird. Erst im Jahre 1998 konnten KAHN *et al.* eine Polymer-Kette aus Eisen(II)-Triazol-Einheiten entwickeln, die bei Raumtemperatur einen SCO durchläuft.^[80]

1.3.1 Lichtgetriebener Spin-Crossover

Bei dem Einsatz von Licht als Stimulus kann der Vorgang auf zwei verschiedene Arten ablaufen. Die d-Elektronen des Übergangsmetallzentrums können direkt angeregt werden. Dabei erfolgt der Spin-Crossover über angeregte Zustände vom Minimum des low-spin-Zustands zum Minimum des metastabilen high-spin-Zustands unter Berücksichtigung des Franck-Condon-Prinzips und durch Intersystem Crossing.^[81,82] Die Lebensdauer des angeregten Zustands wird durch kooperative Effekte im festen Zustand festgelegt. Dieses sogenannte LIESST (Light Induced Excited Spin State Trapping) wurde erstmals im Jahr 1984 von DECURTINS *et al.* beschrieben.^[12] Allerdings ist der Effekt auf Festkörper-Systeme und Temperaturen unterhalb von 200 K limitiert.^[83] Bei der zweiten Variante zur Realisierung eines lichtgetriebenen Spin-Crossovers handelt es sich um die Änderung der Ligandenfeldstärke durch den Einsatz von photoschaltbaren Liganden. ROUX *et al.* lieferten das wohl erste Konzept zur Schaltung des Spinzustands, welches nicht auf kooperativen Effekten der benachbarten Spinzentren basiert.^[78] Dabei wurde Eisen(III) als Übergangsmetallion und photochrome Liganden verwendet, die durch die Bestrahlung mit bestimmten Wellenlängen isomerisieren und zeitgleich ihre Ligandenfeldstärke ändern. Durch diesen LD-LISC (Light-Driven Ligand-Induced Spin Change) ergibt sich außerdem eine Änderung der magnetischen Eigenschaften. Im Gegensatz zum LIESST-Effekt besteht keine Limitierung auf Festkörper.^[78,84] Zudem führt die bessere thermische Bistabilität der Liganden zu einer längeren Lebenszeit des high-spin-Zustands.^[82]

Eine weitere Methode zur Auslösung einer Spinzustandsänderung liegt in der Variation der Oxidationsstufe des Übergangsmetallions.^[85,86] Dabei wird das schaltbare Redoxverhalten photochromer Liganden genutzt, um die Oxidationsstufe und somit den Spinzustand des Übergangsmetallions zu ändern.

Beide ligandbasierte Systeme zeigen allerdings nur geringfügige Effekte und die Reversibilität beschränkt sich auf nur wenige Zyklen. Eine Schaltwirkung zwischen zwei stabilen oder metastabilen Spinzuständen in isolierten Molekülen bei Raumtemperatur wäre ein wichtiger Schritt zur Entwicklung neuer Anwendungen wie etwa schaltbare Kontrastmittel für die Magnetresonanztomographie (MRT).

1.3.2 Prinzip des LD-CISSS

Ebenso wie die Änderung der Ligandenfeldstärke kann sich auch eine Änderung der Koordinationszahl (KZ) auf den Spinzustand auswirken.^[87] HERGES *et al.* entwickelten diesbezüglich das LD-CISSS-Prinzip (Light-Driven Coordination-Induced Spin State Switching).^[88] Einer der Vorteile von LD-CISSS-Systemen liegt darin, dass sie im Gegensatz zu herkömmlichen Spin-Crossover-Komplexen über einen weiten Temperaturbereich (vom Schmelzpunkt des Lösungsmittels bis signifikant über Raumtemperatur) bistabil sind. Das Prinzip macht sich zu Nutze, dass einige Übergangsmetalle in unterschiedlichen Oxidationsstufen (z.B. Mn(III), Fe(II), Fe(III), Co(II), Co(III) und Ni(II)) in mehreren verschiedenen Spinzuständen, abhängig von der Koordinationszahl, vorliegen können.^[89,90] Als zentrales Metallion in Spin-Crossover-Komplexen kommt vor allem Eisen(II) häufig zum Einsatz. Im Arbeitskreis HERGES fanden hingegen diverse Nickel(II)-Porphyrine als molekulare Spinschalter Verwendung.^[91–93] Nickel(II) bietet gegenüber Eisen(II) einige Vorteile.

Zum einen ist die Stabilität in der Oxidationsstufe II an der Luft größer, woraus eine weniger aufwendige Synthese und Handhabung resultiert. Zum anderen kann die Spinänderung im Nickel(II) mit der qualitativen MO-Theorie besser beschrieben werden als es bei Eisen(II) der Fall ist.^[94] Außerdem werden die elektronischen Zustände präziser und zuverlässiger mit ab-initio- und Dichtefunktionaltheorie-methoden berechnet, da die Potentialhyperflächen beim Eisen(II) dicht beieinander liegen.^[94] Allerdings ist die erreichbare Spinänderung und damit auch die Änderung des magnetischen Moments bei Nickel(II) ($\Delta S = 1$) kleiner als bei den anderen aufgezählten Metallionen.

Nickel(II)-Komplexe mit quadratisch-planarer Geometrie (KZ = 4) zeichnen sich durch ihren reinen Diamagnetismus ($S = 0$) aus. Quadratisch-pyramidale (KZ = 5) und oktaedrische (KZ = 6) Komplexe liegen hingegen paramagnetisch ($S = 1$) vor.^[95–98] Bei quadratisch-pyramidalen Komplexgeometrien kann es zur Ausbildung von beiden Spinzuständen (high- und low-spin) kommen. In fünffach-kordinierten Komplexen wird der high-spin-Zustand favorisiert, wenn elektronenziehende Liganden in der quadratisch-planaren Umgebung vorhanden sind und sich ein elektronenreicher Ligand (starker σ -Donor) in der axialen Koordinationsebene befindet.^[88,94] Wenn der axiale Ligand in solch einem Komplex koordiniert (KZ = 5, $S = 1$) oder dissoziiert (KZ = 4, $S = 0$) erfolgt ein Wechsel zwischen dem high- und low-spin-Zustand. Die Grundlage für diese Spinzustandsänderung von Nickel(II) ist die unterschiedliche Belegung der $d_{x^2-y^2}$ - und d_{z^2} -Orbitale. Quadratisch-planare Nickel(II)-Komplexe besitzen ein doppelt besetztes d_{z^2} -Orbital und ein unbesetztes $d_{x^2-y^2}$ -Orbital (s. Abb. 4).

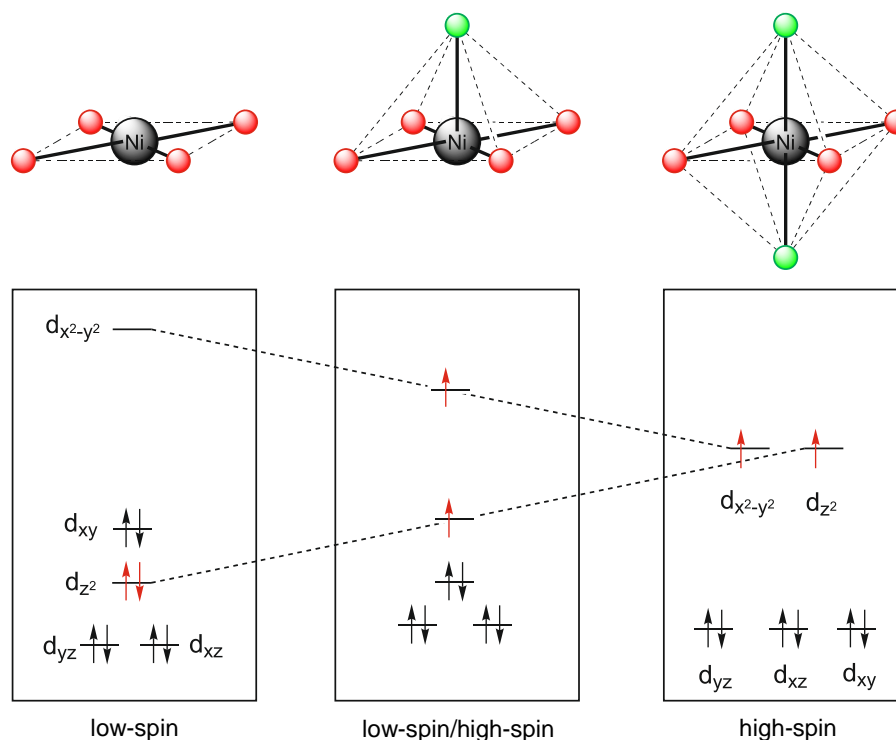


Abb. 4: Elektronenkonfigurationen während des Spin-Crossovers von Nickel(II) beim Übergang vom quadratisch-planaren low-spin-Komplex (links) zum quadratisch-pyramidalen (Mitte) und oktaedrischen high-spin-Komplex (rechts).^[82]

Durch axiale Donorliganden erfolgt eine Energieerhöhung des d_{z^2} -Orbitals annähernd auf das Niveau des leeren $d_{x^2-y^2}$ -Orbitals. Bei elektronenarmen quadratisch-planaren Komplexen reicht die Annäherung eines starken axialen Donorliganden aus, um einen Spinwechsel hervorzurufen. Dabei entsteht ein Triplett-high-spin-Komplex mit einem Elektron im d_{z^2} - und einem im $d_{x^2-y^2}$ -Orbital.^[99] Die Koordination eines zweiten axialen Liganden stabilisiert diesen Triplett-high-spin-Zustand zusätzlich (s. Abb. 4). Somit kommt es im Zuge der Änderung der Koordinationszahl von KZ = 4 auf KZ = 5 oder 6 zu einer Änderung des Spinzustands von $S = 0$ auf $S = 1$.

Beim bisherigen LD-CISSS-Konzept kommen Nickel(II)-Porphyrine als Plattformen (KZ = 4) und photochrome Moleküle als axiale Liganden zum Einsatz.^[88,94,100] Wenn die Änderung der Koordinationszahl für die Ausprägung der magnetischen Eigenschaften verantwortlich ist, spielen Umgebungsbedingungen wie Temperatur oder Lösungsmittel eine eher untergeordnete Rolle. Bei dem Porphyringrundgerüst handelt es sich um ein planares und chemisch stabiles aromatisches π -System. Im Gegensatz zu anderen quadratisch-planaren Komplexen haben Porphyrine den Vorteil, dass sie strukturell starr sind und daher eine axiale Assoziation oder Dissoziation keine oder nur geringfügige Verformungen verursachen. Bei den eingesetzten photochromen Molekülen handelt es sich um sogenannte „photodissoziierbare Liganden“ (PDL), deren Wirkungsprinzip auf schaltbarer sterischer Hinderung basiert (s. Abb. 5). Um einen lichtgesteuerten Spinwechsel zu gewährleisten, müssen die Liganden in einer bestimmten Konfiguration (z.B. *trans*-Isomer) an den Metallkomplex binden können und in einer anderen Konfiguration (z.B. *cis*-Isomer) aus sterischen Gründen dekoordinieren.

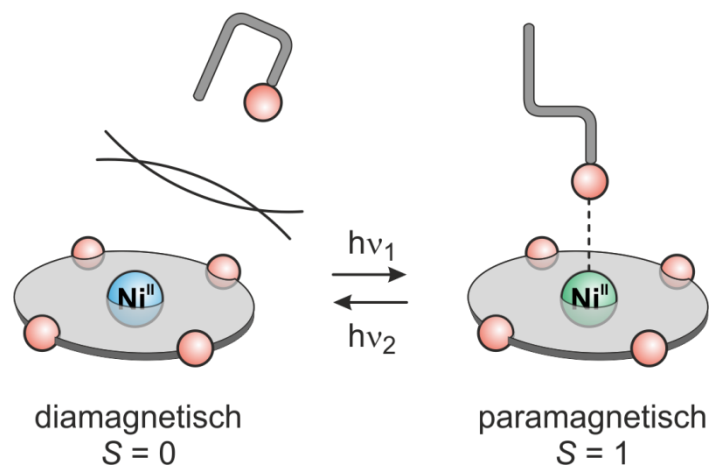


Abb. 5: Schematische Darstellung des LD-CISSS-Prinzips mit Nickel(II)-Porphyrinen und photodissoziierbaren Liganden.^[88]

1.3.3 Azoheterozyklen als photodissoziierbare Liganden

Stickstoffheterozyklen werden im großen Maße und äußerst facettenreich als Liganden in Übergangsmetallkomplexen eingesetzt. Dabei fungieren die freien Elektronenpaare der Stickstoffatome als Koordinationspartner für die Metallzentren. Insbesondere bei Spin-Crossover-Komplexen haben sich Stickstoffdonor-Liganden bewährt.^[101]

1.3.3.1 Pyridin-Derivate

OTSUKI *et al.* beschäftigten sich mit der Synthese von 2- und 3-(Phenylazo)pyridin-Derivaten.^[102] Eine Vielzahl dieser Verbindungen weist in der *trans*-Konfiguration eine ausgeprägte Absorptionsbande bei ca. 320 nm (π - π^* -Bande) und eine weniger intensive bei ca. 450 nm (n - π^* -Bande) auf. Durch die Belichtung mit kürzeren (*trans*→*cis*) bzw. längeren (*cis*→*trans*) Wellenlängen kann eine Isomerisierung hervorgerufen werden. Die beiden Isomere der Phenylazopyridine unterschieden sich bezüglich ihrer axialen Koordination an Zink-Porphyrinen (s. Abb. 6). Das *trans*-Isomer der 3-(Phenylazo)pyridine koordiniert axial stärker als das *cis*-Isomer, während bei den 2-(Phenylazo)pyridinen aus sterischen Gründen der gegenteilige Effekt auftritt.

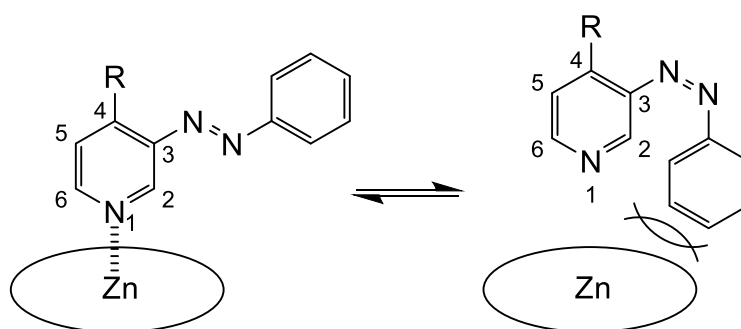


Abb. 6: Schematische Darstellung von 3-(Phenylazo)pyridin als PDL an Zink-Porphyrinen.

THIES *et al.* untersuchten den LD-CISSS-Effekt mit Hilfe von Azopyridin-Derivaten. Zunächst kamen dabei Bis(pyridin-3-yl)diazene als photodissoziierbare Liganden zum Einsatz.^[94,103] Als Porphyrin wurde Nickel(II)-5,10,15,20-tetrakis-(pentafluorphenyl)porphyrin (NiTPPF₂₀) gewählt.

Durch die Pentafluorphenylsubstituenten in den *meso*-Positionen wird das Porphyrin elektronenärmer, wodurch der Spin-Crossover bereits beim Übergang zum quadratisch-pyramidalen Komplex ($KZ = 4 \rightarrow 5$) vonstattengeht.^[99] Die *trans*-Konfiguration der Bis(pyridin-3-yl)diazene koordiniert an das Nickel-Porphyrin (NiTPPF₂₀), was zur Bildung von paramagnetischen Komplexen oder auch Koordinationspolymeren führt.^[94] Nach der Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 365 nm findet die Dissoziation des entstandenen *cis*-Isomers statt. Überdies wurde festgestellt, dass sich die Azofunktion an der 3-Position des Pyridinrings befinden muss, damit das *trans*-Isomer zur Koordination befähigt ist und die sterisch bedingte Dissoziation des *cis*-Isomers erfolgt. Sterisch anspruchsvolle Reste an der 4-Position des Pyridinrings sorgen für eine Bevorzugung des *cis*-Isomers gegenüber dem bindenden *trans*-Isomer. Mit Hilfe dieser Erkenntnisse war es möglich, den paramagnetischen Anteil des Nickelmetallzentrums im Porphyrin reversibel mit Licht zu regulieren. Es konnten 20 % für das *cis*-Isomer und 68 % für das *trans*-Isomer erreicht werden. Des Weiteren wurden von THIES *et al.* auch 3-(Phenylazo)pyridine als PDLs in Kombination mit dem bereits beschriebenen NiTPPF₂₀ untersucht.^[88] Die Bildung von Koordinationspolymeren konnte bei diesen Verbindungen nicht mehr beobachtet werden. Durch die Einführung von *tert*-Butylgruppen in den beiden *meta*-Positionen des Phenylrings gelang es, den paramagnetischen Anteil zwischen 72 % im *trans*-Isomer und 32 % im *cis*-Isomer zu schalten. Im Zuge der Arbeiten von THIES *et al.* konnte bewiesen werden, dass die maximale Schalteffizienz allein von den Assoziationskonstanten der beiden Konfigurationen beeinflusst wird.^[94,103]

Daraus ergeben sich gewisse Voraussetzungen an die Eigenschaften eines PDL. Demzufolge sollte die nicht-koordinierende Spezies des PDL eine deutliche kleinere Assoziationskonstante besitzen. Außerdem ist eine effektive *trans-cis*-Isomerisierung unerlässlich, um den Anteil der koordinierenden Konfiguration und somit auch des paramagnetischen Komplexes gering zu halten. Solange das *trans*-Isomer in der Lösung präsent ist, kann auch der paramagnetische Komplex entstehen. Beim Design von PDLs sollte deshalb eine Erhöhung der Assoziationskonstanten angestrebt werden, um das Verhältnis von Ligand zu Metallkomplex möglichst gering zu halten. Aus diesem Grund wurden Substituenten mit +M-Effekt an der 4-Position des Pyridinrings eingeführt. Eine Methoxy-Gruppe verdreifacht die Assoziationskonstante im Vergleich zum unsubstituierten Stammsystem.^[94]

Dabei reduziert sich der üblicherweise benötigte Ligandenüberschuss auf ein Fünftel der ursprünglichen Menge. Jedoch sorgt der geringe sterische Anspruch der Methoxy-Gruppe dafür, dass ebenfalls das *cis*-Isomer koordinieren kann, was mit einer Verschlechterung der Schalteffizienz einhergeht.

1.3.3.2 Imidazol-Derivate

Imidazolverbindungen nehmen als Liganden in Metalloproteinen einen besonders hohen Stellenwert ein, da mindestens ein Histidylimidazol als axialer Ligand in jeder der unterschiedlichen Klassen von bekannten Hämoproteinen auftritt.^[104,105] Obwohl die Eisen-Imidazol-Bindung häufig auftaucht, ergibt sich eine große Vielfalt für den Liganden, der dem Imidazol gegenüberliegt. Die Optionen reichen von keinem Liganden in Desoxyhämoglobin (Hb) und -myoglobin (Mb), über Thioethern in Cytochrom *c*, einem zweiten Imidazol in Cytochrom *b*₂, Wasser in Methämoglobin, bis hin zu koordinierten Substraten in Peroxidasen.^[104,106] Somit ist die Eisen-Imidazol-Bindung fast so charakteristisch für Hämoproteine wie die dominante Hämeinheit. Das häufige Auftreten des Imidazol-Liganden kann auf seine charakteristischen Eigenschaften^[107] als Starkfeldligand (σ -Bindung) oder auf seine Funktion als π -Donor oder -Akzeptor zurückgeführt werden. Im sauerstoffbindenden Hämoprotein^[104] wurde die π -Bindung zwischen Imidazol und Eisen oftmals beschrieben, während bei Elektronentransport-Hämoproteinen^[105] das Imidazol- π -System wahrscheinlich einen der Wege für die Elektronen im Redoxprozess bereitstellt.^[108]

SINHA *et al.* beschrieben die Koordination von 1-Alkyl-2-(arylazo)imidazolen an Cadmium(II)-Halogenid-Komplexen in Methanol und Acetonitril.^[109] Die koordinierten Azoimidazole erfuhren in Acetonitril eine *trans-cis*-Isomerisierung nach Bestrahlung mit Licht aus dem UV-Bereich. Weiterhin konnte mit quantenmechanischen Rechnungen gezeigt werden, dass freie Liganden eine höhere Quantenausbeute der *cis-trans*-Isomerisierung besitzen als koordinierte Liganden. Ferner untersuchten SINHA *et al.* die lichtinduzierte und thermische Isomerisierung von zahlreichen weiteren Arylazoimidazolen.^[110] Wie bei den Azobenzolen hängen die Quantenausbeuten von der Anregungswellenlänge ab. Allerdings fallen die Werte für die Azoimidazole im Allgemeinen höher aus. Die thermische *cis-trans*-Isomerisierung geschieht schneller als bei den Azobenzolen.

Wenn das Imidazol-Stickstoffatom unsubstituiert ist, weisen die entsprechenden Aryl-azoimidazole eine große Quantenausbeute für die *trans-cis*-Isomerisierung und eine besonders schnelle thermische *cis-trans*-Isomerisierung auf. Der Grund hierfür ist womöglich eine selbstkatalysierte und durch protische Moleküle unterstützte Tautomerisierung zu einem Hydrazon-Derivat.

OTSUKI *et al.* widmeten sich dem Isomerisierungsverhalten von 2-(Phenylazo)-imidazol (Pai-H) und 1-*N*-Methyl-2-(phenylazo)imidazol (Pai-Me) (s. Abb. 7).^[111] Aus der Kristallstruktur von *trans*-Pai-Me geht hervor, dass im Bereich der Azo-Funktion eine hohe strukturelle Ähnlichkeit zu den Azobenzolen vorliegt. Pai-Me durchläuft eine reversible lichtinduzierte *cis-trans*-Isomerisierung, wohingegen Pai-H kaum durch Belichtung beeinflusst wird.

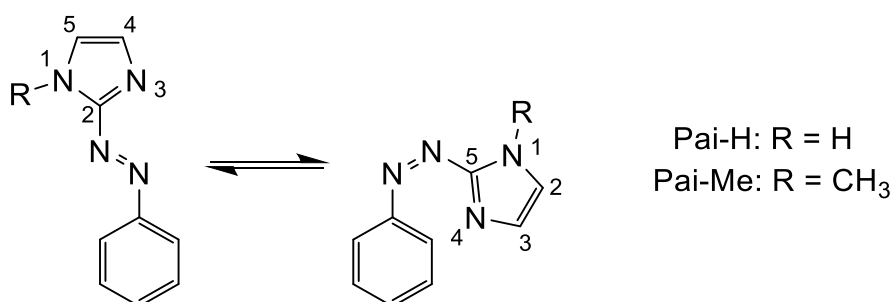


Abb. 7: *N*-substituierte 2-(Phenylazo)imidazole in *cis*- (rechts) und *trans*-Konfiguration (links).

Die Quantenausbeuten der *trans-cis*-Isomerisierung von Pai-Me nehmen größere Werte als bei den Azobenzolen an. Wird Toluol als Lösungsmittel verwendet, liegt die Aktivierungsenergie der thermischen *cis-trans*-Isomerisierung von Pai-Me niedriger als bei den Azobenzolen. Im Falle von Pai-H fällt die Aktivierungsenergie noch geringer aus, wodurch die thermische *cis-trans*-Isomerisierung beschleunigt wird. Aus quantenmechanischen Rechnungen auf DFT-Niveau wurde deutlich, dass die Energiedifferenz zwischen dem *n*- und dem höchsten π -Orbital bei Azoimidazolen wesentlich kleiner ist als bei Azobenzolen. Überdies zeigten OTSUKI *et al.*, dass das photochrome Verhalten von Pai-Me in Gegenwart von Metallionen verlustfrei fortbesteht, was für den Einsatz der Azoimidazol-Derivate als photodissoziierbare Liganden in der Koordinationschemie spricht.^[111]

Bei Imidazolen sind Substitutionen an fünf verschiedenen Positionen denkbar. Durch eine Substitution in der 2-Position wird die axiale Koordination an Metallporphyrinen erheblich eingeschränkt.^[112]

Beispielsweise koordiniert unsubstituiertes Imidazol um fast drei Größenordnungen besser an Eisen(III)-tetraphenylporphyrin-Chlorid (FeTPPCI) als 2-Methylimidazol, wohingegen die Substitution an der 5-Position nahezu keine Auswirkung in dieser Hinsicht zeigt.^[113] Eine Substitution in der 4-Position führt zu einem ähnlichen sterischen Effekt wie bei den in 2-Position substituierten Imidazolen. Demnach ist die Synthese von 5-(Phenylazo)imidazolen für die Entwicklung von stark axial-bindenden PDLs am erfolgversprechendsten.^[114]

Die Verwendung von 5-(Phenylazo)imidazolen als PDLs für LD-CISSS-Systeme wurde von WENDLER *et al.* untersucht.^[82,114,115] Als heterocyclische bindende Einheit wurde Pyridin durch Imidazol ersetzt, da die Assoziationskonstanten der Imidazole an Übergangsmetallen um eine Größenordnung höher sind als die der Pyridine.^[100] WENDLER konnte zahlreiche 5-(Phenylazo)imidazole mit einer neu entwickelten Syntheseroute erfolgreich darstellen.^[82,114,115] Durch Belichtung können *N*-substituierte Phenylazoimidazole in das korrespondierende *cis*-Isomer überführt werden (s. Abb. 8). Wenn die Stickstoffatome der 5-(Phenylazo)imidazole keine Substituenten tragen, bildet sich bei Raumtemperatur kein *cis*-Isomer, da die thermische *cis-trans*-Isomerisierung durch eine selbstkatalysierte Tautomerisierung beschleunigt wird. Somit konnten die zuvor beschriebenen Erkenntnisse von SINHA *et al.* bestätigt werden.^[110] Folglich müssen bei der Synthese von Phenylazoimidazolen zwei Anforderungen erfüllt werden, um den Einsatz als PDL realisieren zu können. Es muss sowohl die Substitution der Phenylkomponente an der 5-Position des Imidazolrings erfolgen als auch eine *N*-substituierte Verbindung dargestellt werden.^[82]

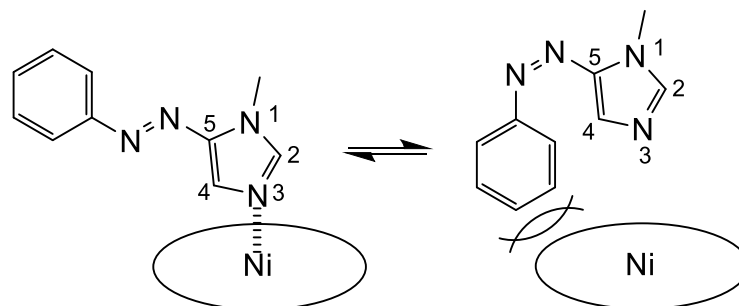


Abb. 8: Prinzip des LD-CISSS mit 1-Methyl-5-phenylazoimidazol als PDL an Nickel-Porphyrinen.

Außerdem spielt der sterische Anspruch des *cis*-Isomers bei der Steigerung der Effektivität von PDLs eine wichtige Rolle.

Anhand von strukturellen Analysen des *cis*-Isomers konnte festgestellt werden, dass die Substitution in der *para*- und *meta*-Position des Phenylrings den größten sterischen Anspruch bewirkt. Die effektivste Rückisomerisierung bei der Belichtung mit 525 nm konnte mit einer Methoxy-Gruppe (85 % *trans*-Anteil) erzielt werden. Des Weiteren gelang die Bestimmung der Assoziationskonstanten der *trans*- und *cis*-Isomere in Toluol. Daraus konnte abgeleitet werden, dass die Substitution beider *meta*-Positionen des Phenylrings mit *tert*-Butyl-Gruppen die Assoziationskonstante des *cis*-Isomers am meisten senkt. Demzufolge sollte eine Kombination aus *tert*-Butyl-Substituenten in den *meta*-Positionen und einer Methoxygruppe in der *para*-Position des Phenylrings die besten Eigenschaften aufweisen. Tatsächlich besitzt dieser PDL eine hohe Assoziationskonstante als *trans*-Isomer und eine um den Faktor 37 geringere Assoziationskonstante als *cis*-Isomer.^[82] Überdies verläuft die *trans-cis*-Isomerisierung durch Belichtung mit 365 nm mit über 98 % höchst effektiv. Der Anteil an paramagnetischem Nickel(II) im Porphyrin-PDL-System beläuft sich auf lediglich 19.3 %, wenn das *cis*-Isomer vorliegt. Die *cis-trans*-Isomerisierung durch Belichtung mit 525 nm liefert zu 52 % das *trans*-Isomer und einen paramagnetischen Anteil von 89.3 %. Demnach konnte eine maximale Schalteffizienz von 70 % erreicht werden, womit alle bisher literaturbekannten Azopyridin-Systeme übertroffen wurden.^[88,94,103]

1.3.4 Plattenspieler-Konzept

Unglücklicherweise benötigen PDL-Systeme bei geringen Konzentrationen des Porphyrins einen großen Überschuss des photoschaltbaren Liganden, da es sich um einen intermolekularen Prozess handelt, der einer Konzentrationsabhängigkeit unterliegt. Dadurch kann es zu Löslichkeitsproblemen und Schwierigkeiten bei der Belichtung kommen. Aus diesem Grund konzipierten VENKATARAMANI *et al.* ein Molekül, das zu einem intramolekularen LD-CISSS befähigt ist und die erste magnetisch bistabile Verbindung in Lösung darstellt.^[116–118] Die zugrundeliegende Struktur ist mit dem Aussehen eines Plattenspielers vergleichbar (s. Abb. 9). Dieser weist aufgrund seiner kovalent gebundenen photochromen Einheit erst bei hohen Konzentrationen eine intermolekulare Koordination auf. Fortan war dieses Thema Gegenstand der Forschung in vielen Arbeitsgruppen.^[119–122]

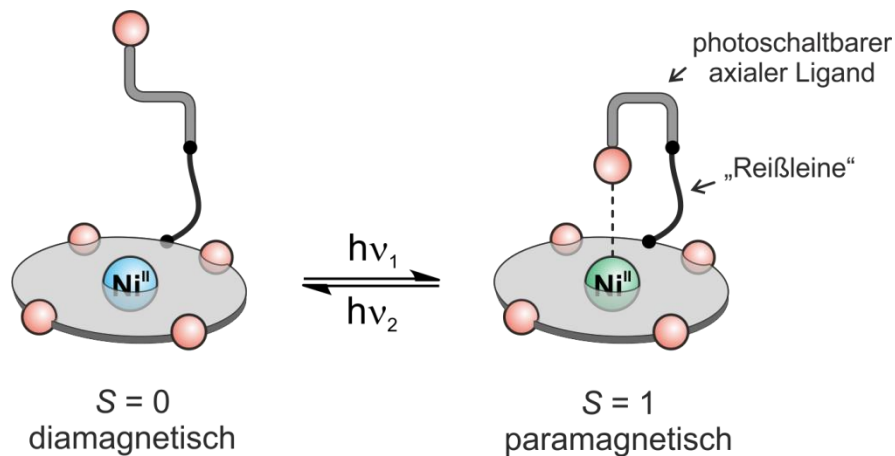


Abb. 9: Schematische Darstellung des Plattenspieler-Designs auf der Basis von Nickel(II).

Durch die Weiterentwicklung und die Ausdehnung des LD-CISSS-Konzepts auf weitere Metallionen wie beispielsweise Eisen(II), Eisen(III) oder Mangan(II) eröffnen sich neue mögliche Anwendungen als MRT-Kontrastmittel.

Eisen(II) besitzt analog zu Nickel(II) einen diamagnetischen low-spin-Zustand, also einen vollständig MR-inaktiven Zustand. Der oktaedrische Eisen(II)-Komplex (high-spin, $S = 2$) geht durch die Dissoziation eines Liganden in einen quadratisch-pyramidalen Komplex (low-spin, $S = 0$) über. Aufgrund der geringen Stabilität von fünffach-koordinierten Eisen(II)-Spezies wird ein schwacher Ligand aus der Umgebung, beispielsweise ein Lösungsmittelmolekül, gebunden, wodurch ein (verzerrt) oktaedrischer high-spin-Komplex entsteht. Die hohe Oxidationsempfindlichkeit spricht gegen den Einsatz von Eisen(II)-Porphyrinen für *in vivo* Anwendungen.^[123,124] Entsprechende Eisen(III)-Analoge würden diesen Nachteil nicht aufweisen. Ein lichtresponsives System auf der Basis von Eisen(II) oder Eisen(III) ist bisher nicht bekannt, da die erhöhte Flexibilität dieser Systeme eine Realisierung stabiler Schaltzustände erschwert.

1.4 Eisen(III)-Porphyrine

Eisen(III)-Porphyrine weisen eine deutlich höhere Komplexität in Hinblick auf ihre elektronischen Zustände und Spinübergänge auf als die gut etablierten Nickel(II)-Analoge. Mit der Koordinationszahl $KZ = 5$ liegen Eisen(III)-Porphyrinkomplexe in einer quadratisch-pyramidalen Geometrie vor (s. Abb. 10). Der Spinzustand dieser Porphyrine richtet sich nach dem axialen Gegenion, wobei oftmals der high-spin-Zustand ($S = 5/2$) dominiert.^[125] Starkbindende Anionen, wie beispielsweise Chlorid, erzeugen in Abwesenheit von axialen Liganden high-spin-Komplexe. Allerdings führt bereits die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zum Chlorid (z. B. mit Phenolen und Anilinen) zu einer Schwächung der Koordination, wodurch der intermediate-spin-Zustand erzeugt wird.^[126] High-spin-Komplexe ($S = 5/2$) mit unterschiedlich stark bindenden Gegenionen sind in großer Zahl bekannt und vielfach beschrieben worden. Dazu zählen Verbindungen, wie Fe(III)TPPCI,^[127] Fe(III)TPP-Thiol^[128] oder Fe(III)TPPN₃.^[129] Die am besten erforschten Eisen(III)-Porphyrine sind in ihren *meso*-Positionen mit Phenylringen substituiert.

Bei der Koordination von zwei Stickstoffliganden wird eine oktaedrische Geometrie erreicht, in der das sechsfach-koordinierte Eisen(III)-Zentrum im low-spin-Zustand ($S = 1/2$) vorliegen kann (s. Abb. 10).^[130] Im Vergleich zu den Nickel(II)-Porphyrinen ist die Spinzustandsänderung invertiert. Bislang konnte nicht zweifelsfrei bewiesen werden, ob durch die Koordination eines Liganden an das FeTPPCI bereits der low-spin-Zustand erzeugt wird^[131,132], wohingegen ein Komplex mit zwei Liganden definitiv im low-spin-Zustand vorliegt.^[131] WALKER *et al.* konnten NMR-Signalverbreiterungen beobachten, die Hinweis auf ein kurzlebiges Intermediat liefern.^[132] Im Fall von Fe(III)TPPN₃ ist bekannt, dass der low-spin-Zustand bereits durch die Koordination eines Liganden erreicht wird.^[129] Im Zuge der sekundären Koordination kommt es zum Austausch des Gegenions, der mit einer deutlich größeren Assoziationskonstante verläuft als die Koordination des ersten Liganden.^[133]

Eisen(III)-Porphyrine ohne axiale Liganden sind vierfach-koordiniert und weisen einen intermediate-spin ($S = 3/2$) auf (s. Abb. 10).^[134] Erst im Jahr 2008 gelang es FANG *et al.*, das erste vierfach-koordinierte Eisen(III)-Porphyrin zu isolieren und sowohl in Lösung als auch im festen Zustand vollständig zu charakterisieren. Es zeigte einen reinen intermediate-Spinzustand mit $S = 3/2$.^[135]

Dabei handelte es sich um ein sterisch äußerst gehindertes Siloxyl-Porphyrin, das in Konjugation mit einem großen und sehr schwach gebundenen Gegenion steht.

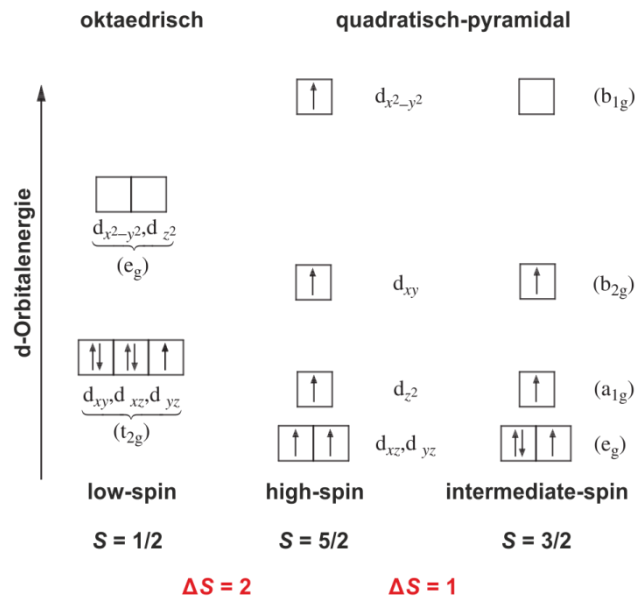


Abb. 10: Elektronenkonfigurationen von Eisen(III)-Komplexen in oktaedrischer und quadratisch-pyramidaler Geometrie mit den entsprechenden Spinzuständen.

Das Lösungsmittel spielt eine zentrale Rolle bei der Stabilisierung des vierfach-koodinierten Eisen(III)-Kations, welches nur in halogenierten Lösungsmitteln (z. B. CH_2Cl_2 und CHCl_3) Bestand hat. In aromatischen Lösungsmitteln wie Toluol entsteht ein admixed-Spinzustand, der wahrscheinlich durch Aren-Koordination zum Eisenzentrum auftritt.^[136]

Grundsätzlich weisen Eisen(III)-Porphyrine vier verschiedene Spinzustände auf: low-spin ($S = 1/2$) mit einer $(d_{xz}, d_{yz})^4(d_{xy})^1$ -Konfiguration, low-spin ($S = 1/2$) mit einer $(d_{xy})^2(d_{xz}, d_{yz})^3$ -Konfiguration (s. Abb. 11),^[137] intermediate-spin ($S = 3/2$) mit $(d_{xy})^2(d_{xz}, d_{yz})^2(d_{z^2})^1$ -Konfiguration^[4] und high-spin ($S = 5/2$) mit $(d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}, d_{z^2}, d_{x^2-y^2})$ -Konfiguration.^[138] Oftmals induzieren axiale Liganden mit ausgeprägter σ -Donor-Eigenschaft, wie Imidazol und Cyanid, den $(d_{xy})^2(d_{xz}, d_{yz})^3$ -Grundzustand. In diesen Komplexen delokalisiert das ungepaarte Elektron aus einem der d_{π} -Orbitale in den Porphyrinring, insbesondere im β -Kohlenstoffatom des Pyrrols durch Wechselwirkung mit dem $3e_g$ -Molekülorbitals des Porphyrins. Das $3e_g$ -Orbital weist eine relativ hohe Spindichte am Stickstoff- und Pyrrol- β -Kohlenstoffatom und keine Spindichte an den meso-Kohlenstoffatomen auf.^[137]

Im Gegensatz dazu führen schwache σ -Donatoren und starke π -Akzeptoren wie *tert*-Butyl-Isocyanid (*t*BuNC) und 4-Cyanpyridin (4-CNPy) zu dem selteneren $(d_{xz}, d_{yz})^4(d_{xy})^1$ -Grundzustand. Hierbei spielt vor allem die Wechselwirkung zwischen dem d_{π} -Orbital des Eisens und dem p_{π}^* -Orbital des Liganden eine Rolle.^[139–141] Wegen dieser Wechselwirkung wird das Eisen- d_{π} -Orbital bis zu einem Punkt stabilisiert, wo es energetisch niedriger als das d_{xy} -Orbital liegt. Darum besetzt das ungepaarte Elektron das d_{xy} -Orbital und der $(d_{xz}, d_{yz})^4(d_{xy})^1$ -Grundzustand entsteht.

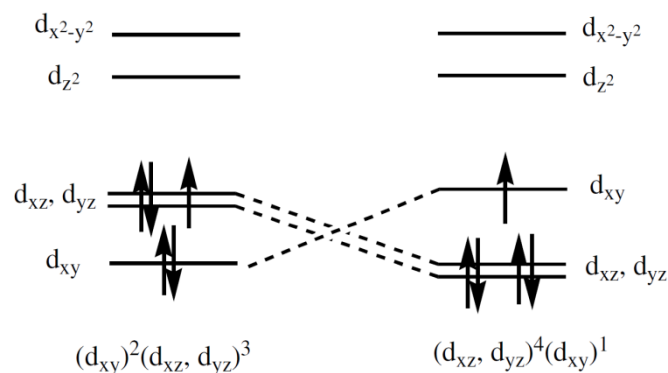


Abb. 11: Darstellung der beiden möglichen Elektronenkonfigurationen des Grundzustands eines sechsfach-koordinierten low-spin Eisen(III)-Porphyrins.^[137]

Abgesehen davon kann es zur Ausbildung eines weiteren Spinzustands kommen, sobald der energetische Unterschied zwischen intermediate-spin ($S = 3/2$) und high-spin ($S = 5/2$) mit der Spin-Bahn-Kopplungskonstante vergleichbar ist. Daraus resultieren lineare Kombinationen von high- und intermediate-Spinzuständen, die mit der Formel $S = a \cdot 3/2 + (1-a) \cdot 5/2$ ($a = 0-1$) beschrieben und admixed-spin-Zustand genannt werden.^[142]

Ein Eisen(III)-Porphyrin mit dem schwachbindenden ClO_4^- als Gegenion zeigt in nicht- und schwachkoordinierenden Lösungsmitteln den admixed-spin-Zustand ($S = 3/2, 5/2$)^[143–145,142] und ist sehr empfindlich gegenüber Wasser und Luft.^[146] Schwache axiale Liganden in Verbindung mit schwachbindenden Gegenionen (z. B. ClO_4^-) begünstigen bei elektronenreichen Porphyrinen den admixed-spin-Zustand und bei elektronenarmen Porphyrinen den low-spin-Zustand.

Einen weiteren Einfluss auf den Spinzustand hat der sterische Anspruch der verwendeten axialen Liganden. Wenn sich in unmittelbarer Nähe des koordinierenden Stickstoffatoms ein sperriger Substituent befindet, sinkt die Bindungskonstante und der high-spin-Zustand wird begünstigt.^[113]

Neben der Ligandenfeldstärke der axialen Liganden beeinflusst auch die Deformation des Porphyrinrings die elektronischen Strukturen von Eisen(III)-Porphyrinkomplexen.^[147] Grund dafür ist, dass bestimmte Wechselwirkungen zwischen dem Metallzentrum und dem Porphyrin, die in planaren Komplexen verboten sind, bei einer Deformation des Porphyrinrings möglich werden.^[148–151] So neigen stark deformierte Porphyrinsysteme dazu, den intermediate-spin-Zustand ($S = 3/2$) zu stabilisieren, wenn sie schwache axiale Liganden besitzen.^[152] Das sogenannte “ruffling” des Porphyrinkerns bedeutet, dass die *meso*-Kohlenstoffatome von der mittleren Porphyrinebene alternierend nach oben und unten abweichen,^[153–155] während beim “saddling” die β -Kohlenstoffatome in ähnlicher Art und Weise abweichen (s. Abb. 12).^[156–158]

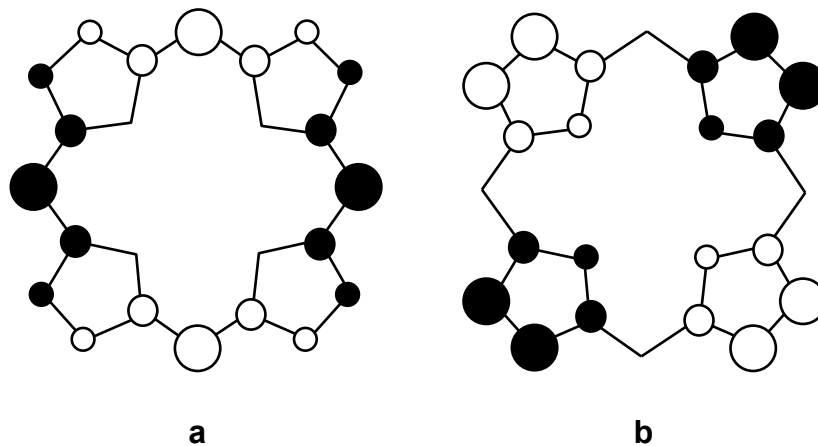


Abb. 12: Wesentliche Deformationstypen: (a) “ruffle” und (b) “saddle”. Weiße Kreise stehen für Atome oberhalb der MKQ (Methode der kleinsten Quadrate); gefüllte Kreise stehen für Atome unterhalb dieser Ebene.^[152]

Wie aus den bisherigen Schilderungen ersichtlich wird, zeichnen sich die Spinzustandschemie und die axialen Austauschprozesse von Eisen(III)-Porphyrinen vor allem durch ihre Komplexität aus. In Anbetracht des anspruchsvollen Redoxverhaltens und der speziellen Spinzustände gehört Eisen zu den komplexesten und damit auch schwer verständlichsten Elementen überhaupt. Mit einer Änderung der Oxidationsstufe ergeben sich neue mögliche Spinzustände, die energetisch teilweise schwer zu differenzieren sind.^[6]

Die bedachte Wahl der elektronischen und sterischen Eigenschaften des Porphyrins und der axialen Liganden ermöglicht es, die Komplexe so zu modulieren, dass sie dicht beim $S = 1/2 \leftrightarrow S = 5/2$ Spin-Crossover liegen.^[159,160]

Dort könnten bereits kleine Änderungen der Ligandenfeldstärke oder des sterischen Anspruchs eine gezielte Änderung des Spinzustands von Eisen(III) einleiten. Eine Schaltung zwischen high-spin ($S = 5/2$) und low-spin ($S = 1/2$) führt zu einer Spindifferenz von $\Delta S = 2$, was einem doppelt so großen Wert wie bei Nickel(II) entspricht. Dieser Spinwechsel wäre für einen LD-CISSS besonders attraktiv, da somit für MRT-Anwendungen ein höherer Kontrast erreicht werden kann. Admixed- ($S = 5/2, 3/2$) und intermediate-spin ($S = 3/2$) sollten weitestgehend vermieden werden, da sie die Änderung des magnetischen Moments ($\Delta\mu$) senken. Außerdem reagieren diese Spezies empfindlich gegenüber Wasser und Luft. Ein weiterer Nachteil besteht darin, dass diese Spinspezies nur schwer zu charakterisieren sind. Beispielsweise variieren die $^1\text{H-NMR}$ -Pyrrolshifts von +80 bis -63 ppm.^[142]

2 Aufgabenstellung

Basierend auf den im Arbeitskreis HERGES gewonnenen Erkenntnissen über die photoinduzierte reversible Spinschaltung von Nickel(II)-Porphyrinen sollten weitere Übergangsmetalle untersucht werden. Hierbei rückte Eisen(III) aufgrund der großen Spindifferenz zwischen dem high- und low-spin-Zustand von $\Delta S = 2$ in den Fokus. Zusammen mit dem größeren magnetischen Moment gegenüber Nickel(II) ergeben sich klare Vorteile in Hinblick auf die magnetischen Eigenschaften. Daher ist die Entwicklung eines auf Eisen(III) basierenden LD-CISSS-Systems von großem Interesse.^[116,5]

Folglich ist das Ziel dieser Doktorarbeit eine reversible Spinzustandsänderung von Eisen(III) als Metallzentrum in Porphyringerüsten zu verwirklichen. Bei Eisen(III) kann ein Spinwechsel durch die Koordination von gewissen Liganden induziert werden.^[161,162] In Anlehnung an Vorarbeiten mit Nickel(II)-Porphyrinen wird das LD-CISSS-Konzept als Grundlage für dieses Vorhaben herangezogen (s. Abb. 13).^[118]

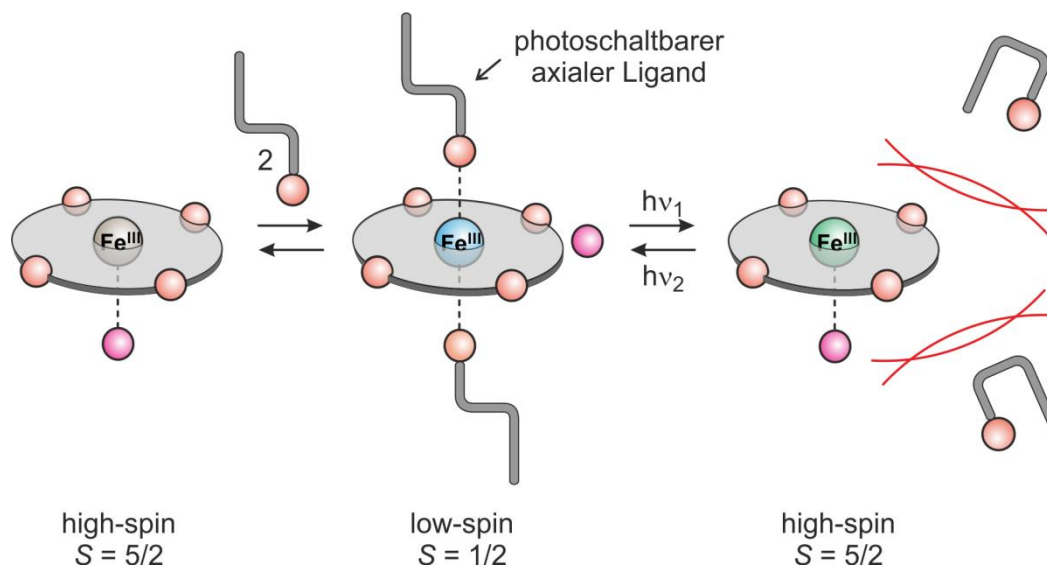


Abb. 13: Schematische Darstellung des LD-CISSS mit Fe(III) als Metallzentrum eines Porphyrins.

Dabei haben sich vor allem 5-Phenylazoimidazole sowie 3-Phenylazopyridine etabliert, die ein effektives Schalten von der *trans*- in die *cis*-Konfiguration aufweisen.^[82,88,94,100,103,114] Das Assoziationsverhalten und die Assoziationsstärke der Liganden zu dem Metallzentrum sowie die Wechselwirkungen mit den umgebenden Parametern müssen von Grund auf untersucht und verstanden werden. Um den Spinwechsel in Lösung durchführen zu können, sind zahlreiche Komponenten zu berücksichtigen.

So muss das Design des Liganden angepasst werden, um eine Assoziation und Dissoziation vom Metallzentrum zu ermöglichen. Ferner spielt das Lösungsmittel eine wichtige Rolle, da auch dieses zur Koordination befähigt ist. Hinzu kommt, dass bei Eisen(III)-Porphyrinen im Gegensatz zu ihrem Nickel(II)-Gegenpart eine sechste Koordinationsstelle vorliegt, die durch die Wahl des richtigen Gegenions abgesättigt werden muss. Je nach Gegenion ergeben sich neue Eigenschaften des Porphyrins in Hinblick auf Löslichkeit oder Assoziationsverhalten. Somit sind eine komplexe Planung und langwierige Untersuchungen von Nöten, um das optimale Zusammenspiel der einzelnen Faktoren zu gewährleisten.

Sobald die Möglichkeit des Spinwechsels durch freie Liganden in Lösung bewerkstelligt wird, kann der nächste Schritt erfolgen, bei dem der Spinwechsel durch einen kovalent gebundenen Koordinationsarm intramolekular stattfindet und dadurch nicht mehr konzentrationsabhängig sein würde. Dieses Plattenspieler-Konzept wurde ebenfalls im Arbeitskreis HERGES entwickelt und bisher mit Nickel(II)-Porphyrinen ausgiebig erforscht.^[116,117,5] Im Rahmen dieser Arbeit sollte festgestellt werden, ob das Plattenspieler-Design auch für Eisen(III) zur Anwendung kommen kann oder ob eine andere Synthesepaltung notwendig ist (s. Abb. 14).

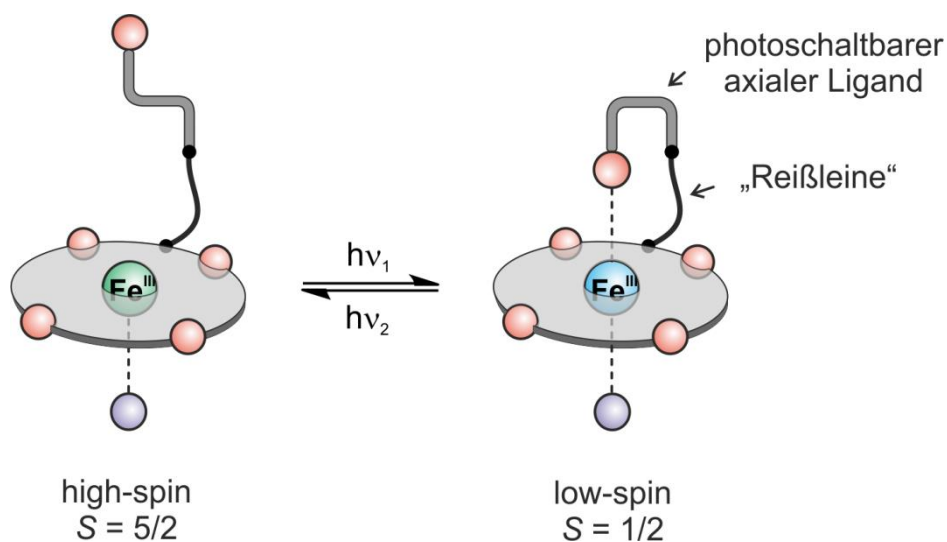


Abb. 14: Schematische Darstellung des Plattenspieler-Designs mit Eisen(III) als Metallzentrum.

3 Hauptteil

3.1 Phenylazoimidazole als PDL

Für die Realisierung eines LD-CISSS mit Eisen(III)-Porphyrinen wurde zunächst das PDL-Konzept verfolgt, wobei Phenylazoimidazole als photochrome Liganden eingesetzt werden sollten. Im Allgemeinen existieren für alkylierte *cis*- und *trans*-5-Phenylazoimidazole zwei Konformationen (α und β) (s. Abb. 15). Beide *trans*-Isomere sind in der Lage, an Nickel(II)-Porphyrine zu koordinieren. Ebenso ist das *cis*- β -Konformer zur Koordination befähigt, wohingegen das *cis*- α -Konformer aufgrund repulsiver Wechselwirkungen mit dem Porphyringerüst nicht an Nickel(II) binden kann.^[82] DFT-Rechnungen zeigten, dass die Alkylierung der *N*-1-Position der Imidazolkomponente die Bildung des *cis*- β -Isomers aufgrund intramolekularer sterischer Hinderung erschwert (s. Abb. 15).^[100] Durch die photochemische *trans*-*cis*-Isomerisierung wird das *cis*- α -Konformer bevorzugt gebildet, welches aufgrund der Abstoßung mit dem Porphyrin nicht mehr koordiniert. Außerdem wird durch die Alkylierung die Halbwertszeit der metastabilen *cis*-Konfiguration verlängert, da die oben erwähnte Tautomerisierung unterbunden wird.^[100]

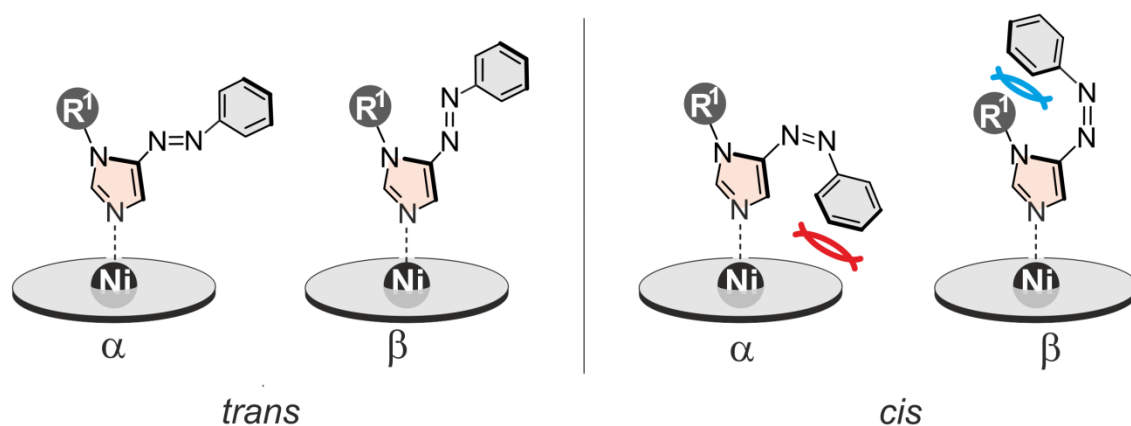


Abb. 15: Schematische Darstellung der Koordination verschiedener Konformere an Nickel(II)-Porphyrine. Das *trans*- und das *cis*-Isomer besitzen jeweils zwei Konformationen (α und β). Sterische Abstoßung wird durch rote und blaue Bögen angedeutet.^[100]

In den Vorarbeiten mit Nickel(II)-Porphyrinen hat sich die größte Assoziationskonstante und die beste Schalteffizienz des paramagnetischen Anteils mit 1-Methyl-5-(3',5'-di-*tert*-butyl-4'-methoxyphenyl)azoimidazol (**1**) erzielen lassen (s. Abb. 16). Dabei konnte eine Schalteffizienz von 70 % erreicht werden, die weitaus höher ausfällt, als bei dem Pyridin-Vergleichssystem (48 %). Daher wurden die Phenylazoimidazole als vielversprechende Kandidaten angesehen, um den LD-CISSS-Effekt auf andere Metallkomplexe wie Eisen(III) oder Mangan(III)-Koordinationsverbindungen zu erweitern. Ferner bestehen schon Syntheserouten, um diese Liganden in das Plattenspieler-Design einzubinden.^[91,118,163]

Um die Tauglichkeit von 5-Phenylazoimidazolen als PDL in Eisen(III)-Porphyrinen zu überprüfen, wurde nicht das zuvor beschriebene Methoxy-Derivat **1** verwendet, sondern 1-Methyl-5-(3',5'-di-*tert*-butylphenyl)azoimidazol (**2**) (s. Abb. 16). Dieser Ligand besitzt im photostationären Gleichgewicht (PSS, photostationary state) einen *cis*-Anteil von 99 %, also eine hohe *trans-cis*-Konversion, die bei großen Überschüssen essentiell ist.

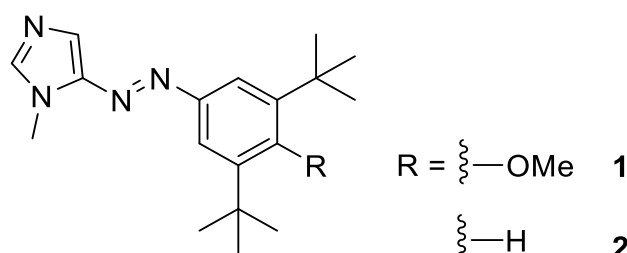


Abb. 16: Strukturformeln der unterschiedlich substituierten Phenylazoimidazole **1** und **2**.

Als Porphyrinkomponente wurde Fe(III)TPPCI **3** eingesetzt (s. Abb. 17). DOEFF *et al.* zeigten, dass dieses Porphyrin mit dem strukturverwandten *N*-Methylimidazol (*N*-Melm) schrittweise zum bis-Addukt, Fe(III)TPP(*N*-Melm)₂⁺Cl⁻, reagiert, welches am besten als Ionpaar zu beschreiben ist.^[164] Das mono-Addukt tritt während der Reaktion als Intermediat auf und kann nur bei tiefen Temperaturen für längere Zeit detektiert werden. Diese Spezies liegt als high-spin-Komplex ($S = 5/2$) vor. Erst durch die Addition eines zweiten *N*-Methylimidazols findet der Spinwechsel statt.^[6] Das Intermediat ist mit einer kovalenten Fe-Cl-Bindung sechsfach-koordiniert. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist die Abspaltung des Chlorids.^[164]

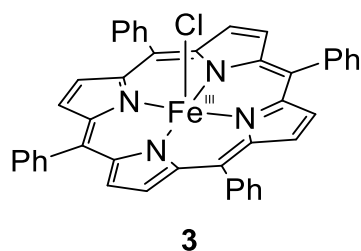


Abb. 17: Strukturformel des verwendeten Eisen(III)-tetrakisphenylporphyrins (**3**).

Für die Analyse der elektronischen Strukturen hat sich die $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie als besonders nützlich erwiesen, weil sie detaillierte Informationen zu den elektronischen Strukturen der Komplexe in Lösung bei verschiedenen Temperaturen liefert.^[147,165–169] Die Anwendbarkeit dieser Analytikmethode beruht auf den Wechselwirkungen zwischen ungepaarten Elektronen des d-Orbitals des Eisens mit den spezifischen π -Molekülorbitalen des Porphyrins, in deren Zuge die π -Spindichte an den entsprechenden Kohlenstoff- und Stickstoffatomen des Komplexes erhöht wird. Folglich zeigen die NMR-Signale der Protonen, die direkt oder über zwei Bindungen an ein Kohlenstoffatom gebunden sind (z.B. Pyrrolprotonen), eine Verschiebung ins Hochfeld oder Tieffeld. Außerdem können die ungepaarten Elektronen in den $d_{x^2-y^2}$ - und d_z^2 -Orbitalen durch σ -Bindungen zu den Protonen delocalisiert werden und Tieffeldshifts der Protonensignale hervorrufen. Daher kann mit Hilfe der beobachteten $^1\text{H-NMR}$ -Verschiebung bestimmt werden, welches d-Orbital ungepaarte Elektronen besitzt. Die chemische Verschiebung ist also ein geeigneter Indikator, um die elektronische Struktur von Eisen(III)-Porphyrinen aufzuklären.^[152]

Abbildung 18 zeigt das $^1\text{H-NMR}$ -Belichtungsexperiment von 1-Methyl-5-(3',5'-di-*tert*-butylphenyl)azoimidazol (**2**) und Fe(III)TPPCI in Toluol- d_8 . Zunächst wurde eine 2 mM Lösung aus FeTPPCI **3** in Toluol- d_8 als Referenz vermessen. Anschließend wurde eine Probe mit einer 2 mM Lösung aus FeTPPCI **3** und 10 Äq des *trans*-Phenylazoimidazols **2** in Toluol- d_8 angesetzt und ebenfalls vermessen. Der dynamische Ligandenaustausch am Metallkation des Porphyrins **3** ist im Gegensatz zu Nickel(II)-Porphyrinen langsam, weshalb kein gemittelttes Signal erhalten wird. Es handelt sich um zwei Signalsätze, jeweils eines für high- und eines für low-spin-Komplexe. Das Signal der Pyrrolprotonen des high-spin-Zustands liegt bei 80.4 ppm. Nach Zugabe des *trans*-Phenylazoimidazols **2** entsteht der low-spin-Komplex, welcher ein zusätzliches Signal bei -17.0 ppm hervorruft.

Nach Belichtung der Probe mit Licht der Wellenlänge 365 nm wurde ersichtlich, dass sowohl das *trans*- als auch das *cis*- β -Konformer an FeTPPCI **3** koordinieren. Die Intensität des low-spin-Signals verringert sich und es kommt zur Bildung eines zweiten Signals bei -18.4 ppm. Die Lage des Signals deutet ebenfalls auf einen low-spin-Komplex hin. Ferner steigt die Intensität mit zunehmendem *cis*-Anteil an, was ein Indiz dafür ist, dass es sich hierbei um das bindende *cis*- β -Konformer handelt. Folglich scheint das *cis*-Isomer in Verbindung mit einem Eisen(III)-Metallzentrum wesentlich stärker zu koordinieren, als es bei einem Nickel(II)-Porphyrin der Fall ist.

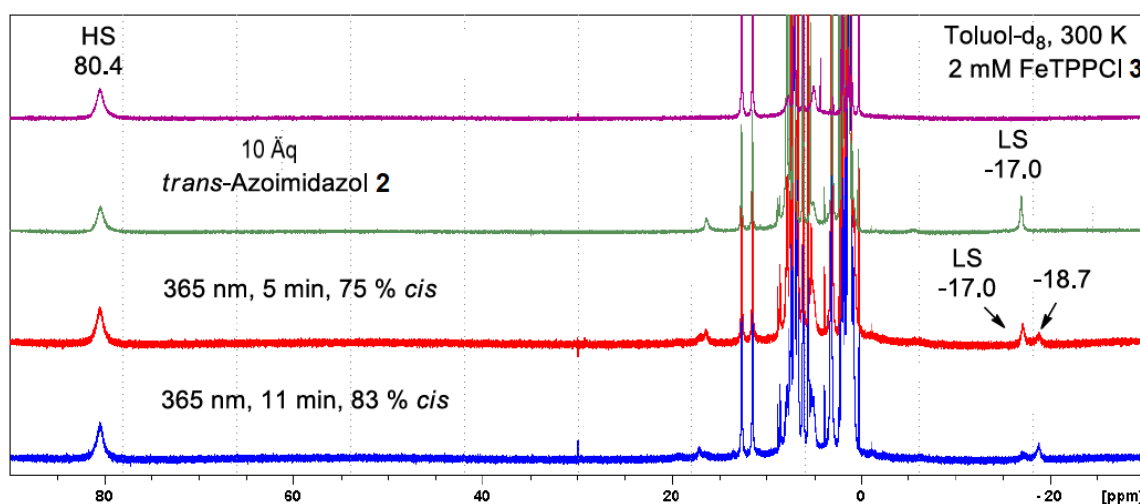


Abb. 18: ^1H -NMR-Spektren von FeTPPCI **3** in Toluol- d_8 (2 mM): ohne Ligand (lila), mit 10 \AA q 5-Phenylazoimidazol **2** (grün), mit 10 \AA q 5-Phenylazoimidazol **2** nach Belichtung mit 365 nm für 5 min (rot), mit 10 \AA q 5-Phenylazoimidazol **2** nach Belichtung mit 365 nm für 11 min (blau).

Wie bereits erwähnt, zeigten quantenmechanische Rechnungen, dass die Bildung von *cis*- β -Konformeren durch die Einführung von sterisch anspruchsvolleren Gruppen an der *N*-1-Position erschwert werden kann (s. Abb. 19).^[100] Dabei wird die Bildung des *cis*- β -Konformers umso unwahrscheinlicher, je größer der sterische Anspruch der eingeführten Gruppe ist. Somit sollten Isopropyl- und *tert*-Butyl-Substituenten gegenüber Methyl also einen signifikanten Vorteil mit sich bringen. Zusätzlich sorgt der höhere sterische Anspruch dafür, dass auch das *trans*- β -Konformer energetisch ungünstiger wird, jedoch in einem weitaus geringeren Ausmaß.

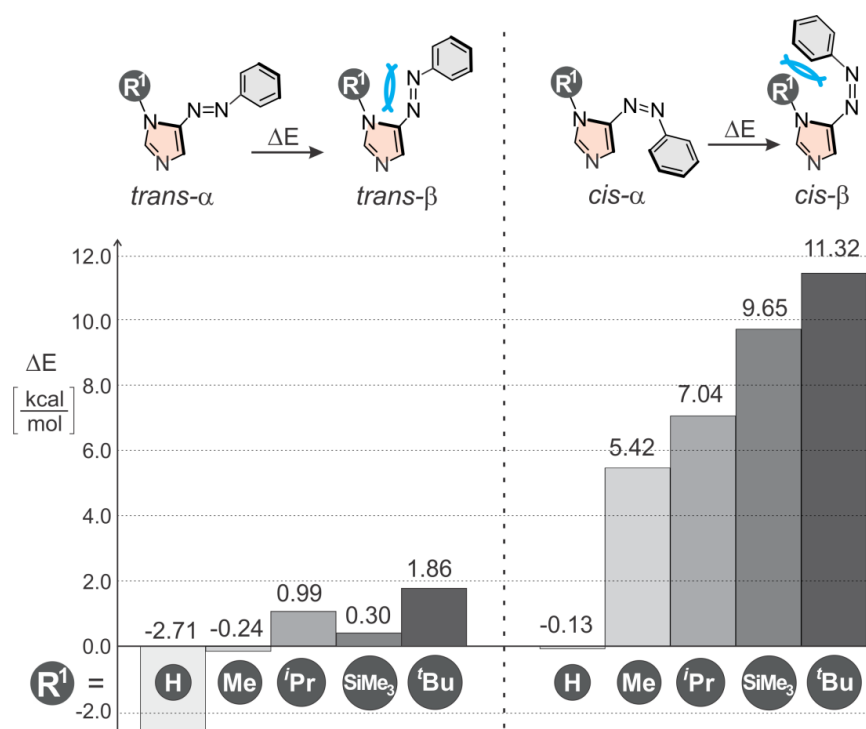


Abb. 19: Balkendiagramm der Energiedifferenz ($E_{\beta} - E_{\alpha}$) der α - und β -Konformation von einigen N -1-substituierten Phenylazoimidazolen auf PBE/SVP-Niveau. Die Energien werden in kcal/mol^{-1} angegeben. Intramolekulare sterische Abstoßung ist durch blaue Bögen angedeutet.^[100]

Im Folgenden soll die N -Methylgruppe des 1-Methyl-5-(3',5'-di-*tert*-butylphenyl)azoimidazols (**2**) durch eine N -Isopropylgruppe ersetzt werden. Dadurch soll die Bildung des *cis*- β -Isomers soweit verringert werden, dass lediglich eine Koordination des *trans*- α -Liganden an FeTPPCI **3** möglich ist.

3.1.1 Synthese des 1-Isopropyl-5-(3',5'-di-*tert*-butylphenylazo)imidazols (**11**)

Die Syntheseroute von WENDLER *et al.* für 1-Methyl-5-(phenylazo)imidazole bildete die Grundlage für die erfolgreiche Darstellung des 1-Isopropyl-5-(3',5'-di-*tert*-butylphenylazo)imidazols (**11**).^[114] Zuerst wird dabei die 2-Position von Dimethylsulfamoylimidazol (DMS-Imidazol, **4**) in einer *ortho*-Lithiierung mit *n*-Butyllithium umgesetzt (s. Abb. 20). Diese Reaktion verläuft selektiv, da das Lithiumatom aufgrund der beiden Stickstoffatome in Nachbarschaft und des Sauerstoffatoms der Dimethylsulfamoylgruppe eine Stabilisierung erfährt. Folglich sollten die 4- und 5-Position des Imidazolringes nicht angegriffen werden. Die 2-Position des Imidazols **4** wird anschließend mit Dimethylhexylchlorsilan silyliert, sodass das 1- und 2-geschützte Imidazol-Derivat **5** erhalten wird.^[170–172]

Als nächstes wird eine weitere *ortho*-Lithiierung durchgeführt, die das aromatische System aktiviert und die Selektivität der folgenden Azokupplung festlegt. Eine erneute Stabilisierung des Lithiumatoms sorgt dafür, dass die Reaktion nun selektiv an der 5-Position stattfindet. Das Diazoniumsalz **7** wird durch die Umsetzung des entsprechenden Amins **6** mit Natriumnitrit in saurer Lösung dargestellt. Als Gegenion dient Tetrafluoroborat, welches das gebildete Produkt ausfallen lässt und die explosive Verbindung stabilisiert. Nach der Zugabe des Diazoniumsalzes **7** und anschließender Entschützung mit TBAF wird das einfach geschützte Azoimidazol **8** gebildet. Durch eine weitere Entschützung mit Salzsäure wird die Dimethylsulfamoylgruppe entfernt, wodurch die *NH*-Form des Azoimidazols **9** erhalten wird. Das acide Proton am Stickstoffatom ist einer Tautomerie ausgesetzt, so dass eine Alkylierung nicht selektiv verlaufen würde. Um dieses Problem zu umgehen, wird eine Tritylgruppe eingeführt, welche aufgrund ihres sterischen Anspruches lediglich das Stickstoffatom in 3-Position belegen kann. Als Folge dessen bleibt für die Alkylierung das Stickstoffatom in 1-Position als alleiniges reagierendes Zentrum übrig. Die Ausgangsverbindung für Alkylierungsversuche ist also das tritylierte Azoimidazol **10**.

Für die Alkylierung wurden Alkyltriflate verwendet, welche eine weitverbreitete Methode zur Alkylierung von organischen Verbindungen darstellen. Die Trifluormethansulfonsäure besitzt einen pKs-Wert von -20, womit das Triflat zu den besten Abgangsgruppen zählt und in Form eines Alkyltriflats ein besonders reaktives Alkylierungsmittel ist.^[173] Bei der Reaktion zwischen dem Phenylazoimidazol **10** und Isopropyltriflat bildet sich eine Imidazolium-Zwischenstufe, die durch Hydrolyse der Tritylgruppe letztlich das 1-Isopropyl-5-(3',5'-di-*tert*-butylphenyl)azoimidazol (**11**) liefert.^[114]

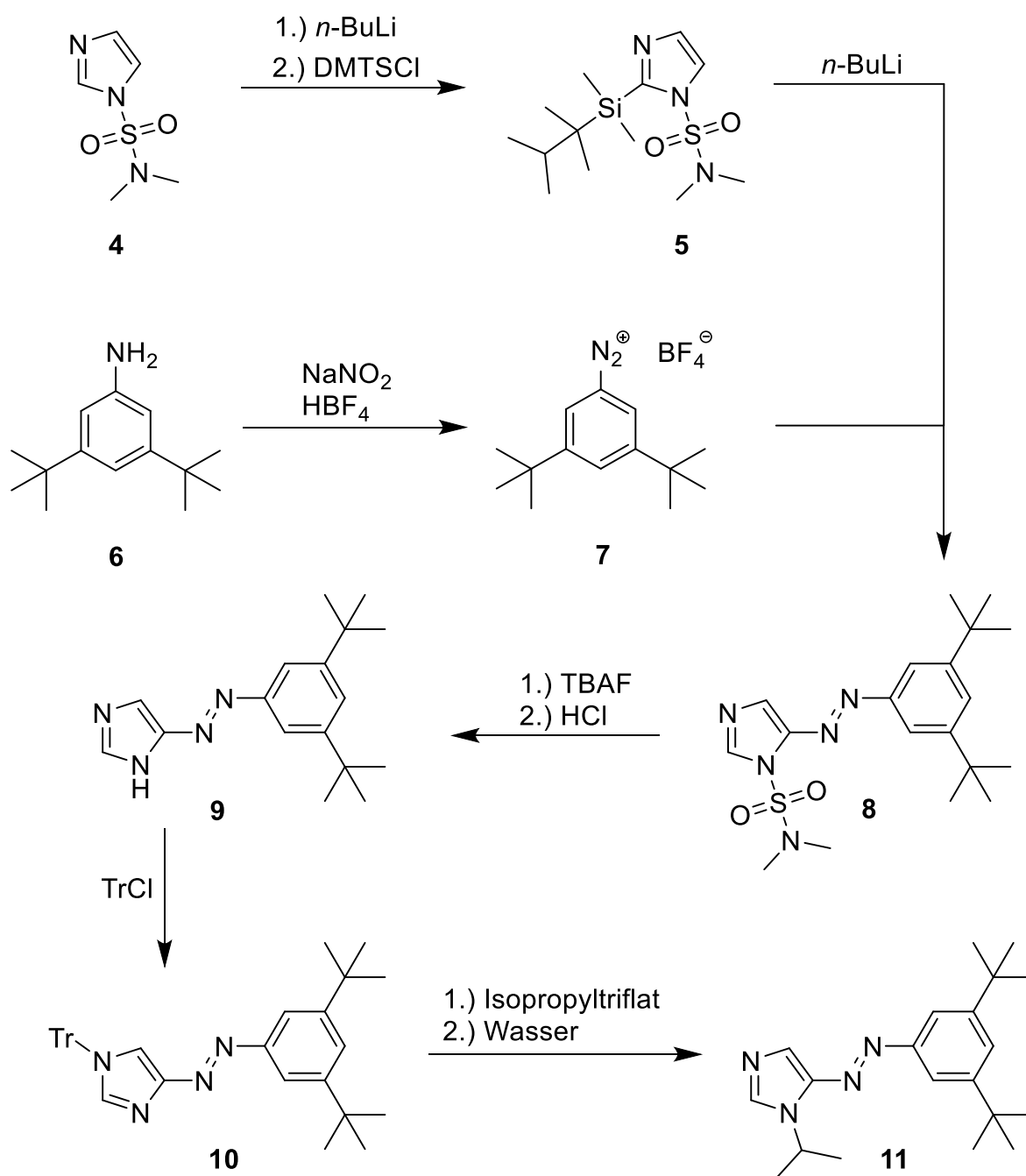


Abb. 20: Syntheseroute zur Darstellung von 1-Isopropyl-5-(3',5'-di-*tert*-butylphenylazo)imidazol (**11**).

Zur Darstellung von 3,5-Di-*tert*-butyldiazoniumbenzoltetrafluoroborat (**7**) wurde 3,5-Di-*tert*-butylanilin (**6**) in einer Essigsäure/Wasser-Mischung gelöst und Natriumnitrit unter Eiskühlung zugegeben (s. Abb. 21). Durch die Zugabe von Tetrafluorborsäure konnte das Diazoniumsalz **7** gefällt werden. Die Ausbeuten variierten sehr stark (31 % bis 75 %) und auch der Reinheitsgrad der Produkte fiel bei jeder Synthese unterschiedlich aus. Während der Synthese des Diazoniumsalzes **7** stellte die hohe Viskosität der Reaktionsmischung oft ein Problem dar.

Außerdem trat mit der Zeit eine Verfärbung von gelb nach tief braun auf, was laut $^1\text{H-NMR}$ -Untersuchung auf eine Zersetzung des Produktes schließen lässt. Durch eine rasche Zugabe der Tetrafluorborsäure konnte das Auftreten dieses Phänomens verhindert werden.

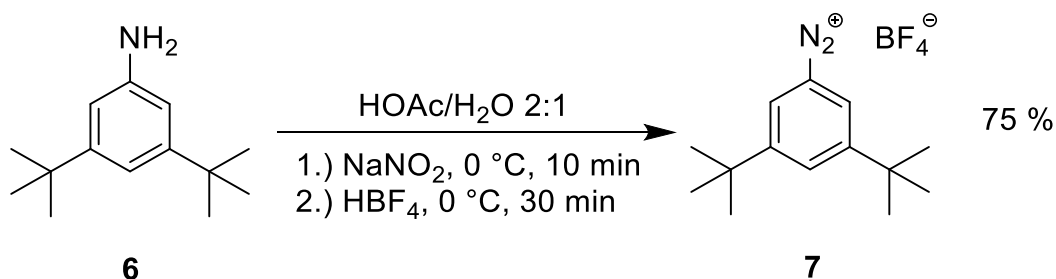


Abb. 21: Darstellung des 3,5-Di-*tert*-butyldiazoniumbenzoltetrafluoroborats (7) mit Natriumnitrit in verdünnter essigsaurer Lösung aus 3,5-Di-*tert*-butylanilin (6).

Die Darstellung des Dimethylsulfamoylazoimidazols **5** nach WENDLER verlief in einer Eintopfsynthese.^[82,114] Dabei wurde zunächst ein Äquivalent *n*-Butyllithium zu einer Lösung von Dimethylsulfamoylimidazol (**4**) in absolutem THF unter Schutzgas bei -78 °C gegeben (s. Abb. 22). Die Zugabe sollte nicht zu schnell erfolgen, da es zu Nebenreaktionen kommen kann, die sich durch Verfärbungen der Reaktionslösung von gelblich über orange bis nach schwarz bemerkbar machen. Nachdem die erste *ortho*-Lithiierung abgeschlossen war, wurde die Lösung mit einem Äquivalent Dimethylhexylsilylchlorid versetzt, was zu der an 2-Position geschützten Imidazolspezies **5** führte. Über die Reaktionszeit wirkte sich ein langsamer Temperaturgradient aus, da von -78 °C auf Raumtemperatur erwärmt wurde. Nachdem erneut auf -78 °C abgekühlt wurde, erfolgte die tropfenweise Zugabe von 1.1 Äquivalenten *n*-Butyllithium, was zu Bildung des aktivierten aromatischen Intermediats führte. Das Diazoniumsalz **7** wurde dem Reaktionsgemisch im Gegenstrom beigemischt und anschließend wieder ein langsamer Temperaturgradient genutzt. Danach wurde ein Überschuss an TBAF zur Abspaltung der Silylschutzgruppe verwendet. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung konnte das 1-Dimethylsulfamoyl-5-(3',5'-di-*tert*-butylphenylazo)imidazol (**8**) mit einer Ausbeute von 74 % über drei Stufen isoliert werden.

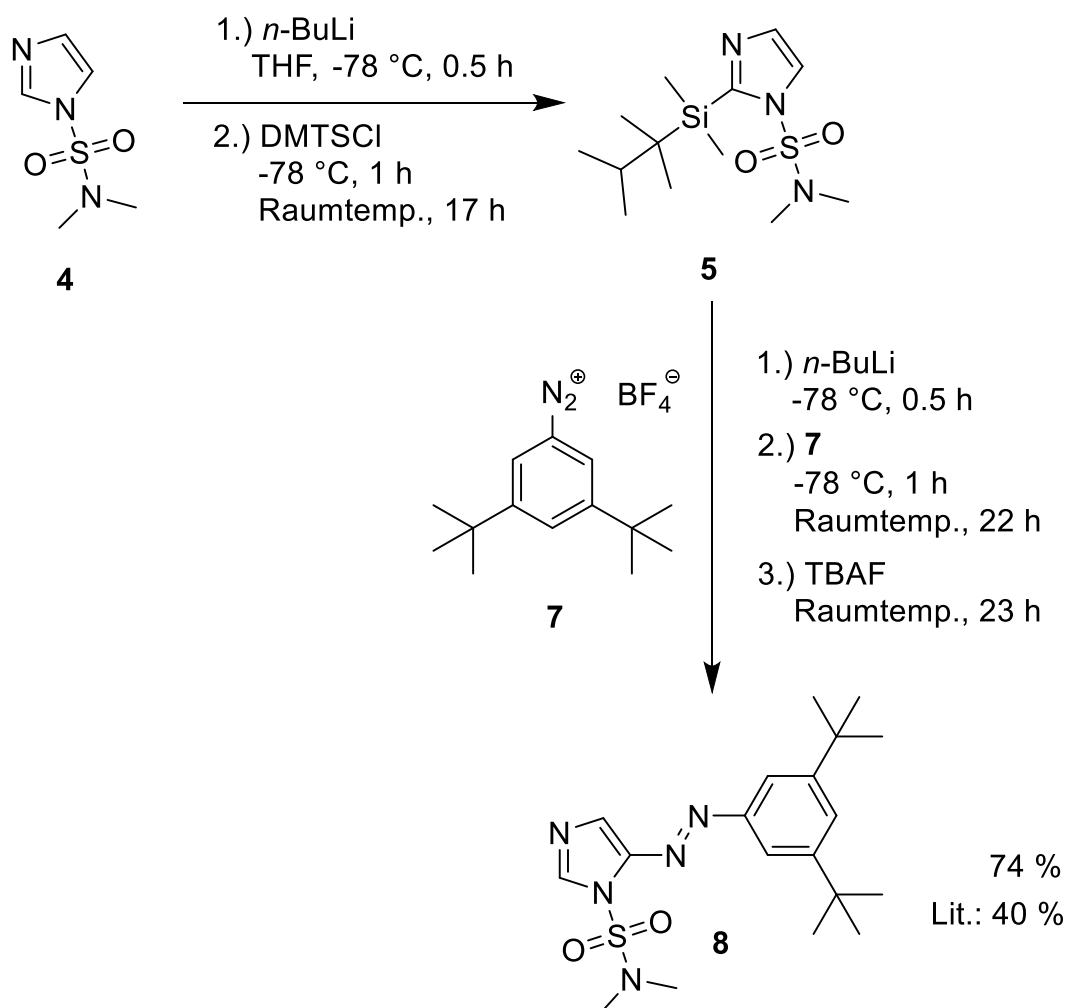


Abb. 22: Eintopfsynthese von 1-Dimethylsulfamoyl-5-(3',5'-di-*tert*-butylphenylazo)imidazol (**8**) aus Dimethylsulfamoylimidazol (**4**) durch lithiumvermittelte Azokupplung zwischen dem doppelt geschützten Imidazol **5** und 3,5-Di-*tert*-butyldiazoniumbenzoltetrafluoroborat (**7**).

Die säurelabile Dimethylsulfamoylgruppe konnte mit halbkonzentrierter Salzsäure in ethanolischer Lösung vollständig entfernt werden (s. Abb. 23). Die *NH*-Form **9** wurde nach säulenchromatographischer Aufreinigung mit einer Ausbeute von 99 % erhalten.

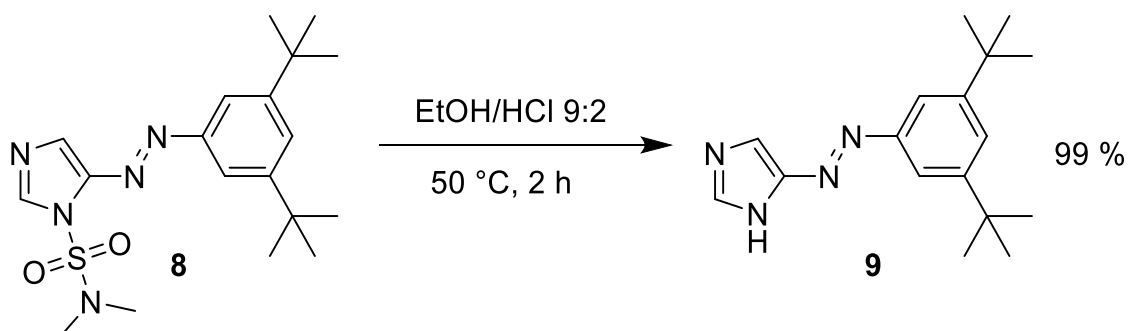


Abb. 23: Saure Entschützung von 1-Dimethylsulfamoyl-5-(3',5'-di-*tert*-butylphenylazo)imidazol (**8**) zur Bildung von 4(5)-(3',5'-Di-*tert*-butylphenylazo)imidazol (**9**).

Die Tritylierung des Stickstoffatoms in der 3-Position mit Tritylchlorid in absolutem Dichlormethan unter Schutzgas verlief mit einer Ausbeute von 90 % (s. Abb. 24). Das entstandene 1-Trityl-4-(3',5'-di-*tert*-butylphenylazo)imidazol (**10**) soll als Ausgangssubstanz für die nachfolgenden Alkylierungsreaktionen dienen.

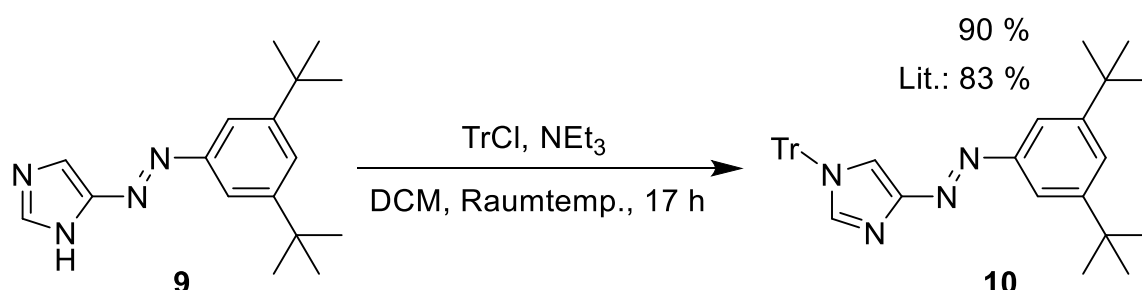


Abb. 24: Tritylierung von 4(5)-(3',5'-Di-*tert*-butylphenylazo)imidazol (**9**) zu 1-Trityl-4-(3',5'-di-*tert*-butylphenylazo)imidazol (**10**).

Die Isopropylierung eines 1-Trityl-4-phenylazoimidazols mit Isopropyltriflat (**13**) wurde bereits zuvor von WENDLER mit einer Ausbeute von 35 % durchgeführt. Analoge Methylierungen verlaufen hingegen mit Ausbeuten von bis zu 90 %.^[82] Das benötigte Isopropyltriflat (**13**) wurde *in situ* dargestellt, indem Silbertriflat unter Stickstoffatmosphäre mit Isopropyljodid (**12**) versetzt wurde (s. Abb. 25). Das ausgefallene Silberjodid wurde zweimal über einen Spritzenfilter abfiltriert. Die Umsetzung ergab nach Destillation eine quantitative Ausbeute.

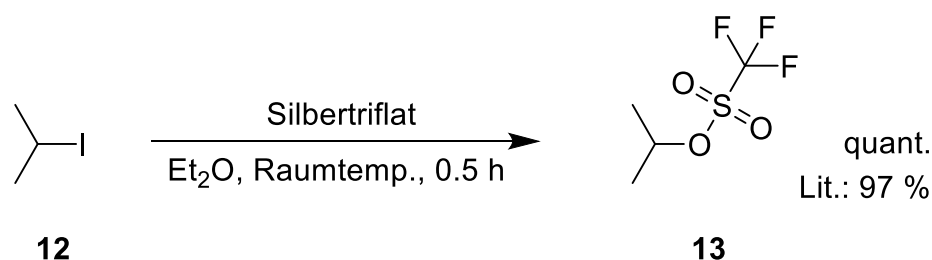


Abb. 25: Darstellung von Isopropyltriflat (**13**) aus Isopropyljodid (**12**).

Abbildung 26 zeigt in Verbindung mit Tabelle 1 die einzelnen Versuche zur Darstellung des isopropylierten Phenylazoimidazols **11** aus der Trityl-Stufe **10**. Bei der ersten Synthese wurden 1.1 Äquivalente Isopropyltriflat unter Schutzgas in absolutem Dichlormethan bei Raumtemperatur benutzt. Nach 5 h wurde die Reaktion durch Zugabe eines 1:1-Gemisches aus Aceton/Wasser beendet und es konnten 23 % des Isopropyl-Derivats **11** erhalten werden. Zusätzlich wurde unverbrauchtes Edukt **10** sowie die *NH*-Form **9** isoliert.

Verantwortlich für das Auftreten der *NH*-Form **9** ist die Reaktion mit Wasser, wodurch eine partielle Abspaltung der Tritylgruppe eintritt. Im zweiten Ansatz wurde das höher siedende THF als Lösungsmittel verwendet, um den Einfluss der Temperatur auf die Reaktion zu untersuchen. Es konnte jedoch nach 4 h unter Rückfluss und herkömmlicher Aufarbeitung kein Produkt erhalten werden. Nur das Edukt **10** und die *NH*-Form **9** konnten identifiziert werden. Dementsprechend sorgt die Erhöhung der Temperatur offenbar für eine deutliche Verschlechterung des Reaktionsverlaufs, weshalb im dritten Ansatz in Dichlormethan bei 0 °C gearbeitet wurde. Erneut konnte keine Umsetzung beobachtet werden. Um auszuschließen, dass das Isopropyltriflat (**13**) möglicherweise nicht langzeitstabil ist, wurde es *in situ* hergestellt und anschließend das Tritylphenylazoimidazol **10** hinzugegeben. Nach der Aufarbeitung konnten allerdings weder Produkt **11** noch Edukt **10** identifiziert werden. Zuletzt wurde untersucht, inwieweit die Faktoren Zeit und Konzentration die Reaktion beeinflussen. Bei dem fünften Darstellungsversuch wurden die Bedingungen des ersten Ansatzes übernommen, aber die Reaktionszeit auf 17 h und die eingesetzte Menge an Isopropyltriflat auf zwei Äquivalente erhöht. Dabei konnte das gewünschte Zielmolekül **11** mit einer Ausbeute von 48 % gewonnen werden, was nicht reproduziert werden konnte.

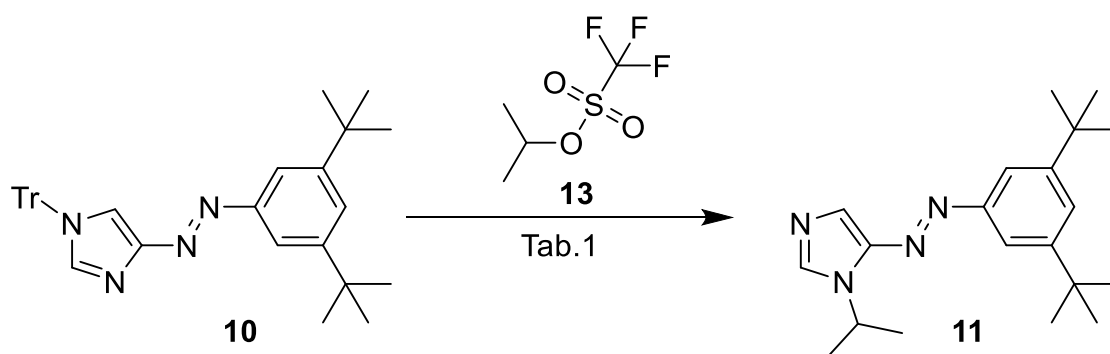


Abb. 26: Isopropylierung von 1-Trityl-4-(3',5'-di-*tert*-butylphenylazo)imidazol (**10**) zu 1-Isopropyl-5-(3',5'-di-*tert*-butylphenylazo)imidazole (**11**).

Tab. 1: Verschiedene Reaktionsbedingungen der Isopropylierungen von 1-Trityl-4-(3',5'-di-*tert*-butylphenylazo)imidazols (**10**).

	Reagenzien	Reaktionsbedingungen	Ausbeute
1.	Isopropyltriflat (1.1 Äq)	N ₂ , DCM, Raumtemp., 5 h	23 %
2.	Isopropyltriflat (1.1 Äq)	N ₂ , THF, Rückfl., 5 h	—
3.	Isopropyltriflat (1.1 Äq)	N ₂ , DCM, 0 °C, 5 h	—
4.	<i>in situ</i> Isopropyliodid + Silbertriflat (je 1.1 Äq)	N ₂ , DCM, Raumtemp., 5 h	Zersetzung
5.	Isopropyltriflat (2 Äq)	N ₂ , DCM, Raumtemp., 17 h	48 %

Der Mechanismus der *N*-Alkylierung der Azoimidazole verläuft über ein Imidazolinium-Intermediat **10a** (s. Abb. 27). Diese Imidazoliniumsalze sind relativ stabile Verbindungen, bei denen jedoch das Quenchen mit Wasser zur Abspaltung des stabileren Kations führt. Eigentlich sollte die Tritylgruppe das stabilere Kation darstellen, aber diese ist sterisch so anspruchsvoll, dass eine Konkurrenzabspaltung mit der Isopropylgruppe unter dem Wassereinfluss möglich ist. Gegenüber dem Methylkation besitzt das Isopropylkation eine erhöhte Stabilität, was die schlechte Reproduzierbarkeit und die schlechteren Ausbeuten gegenüber der Methylierungsreaktion erklärt.

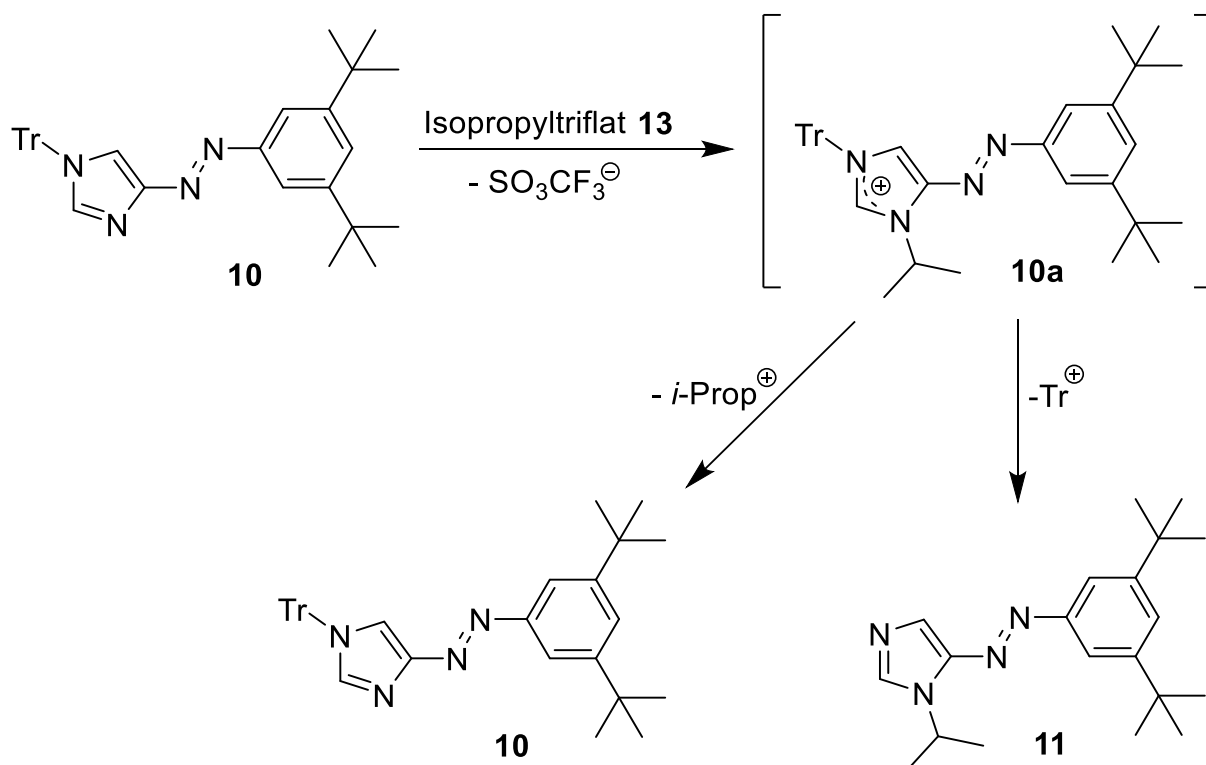


Abb. 27: Isopropylierung von 1-Trityl-4-(3',5'-di-*tert*-butylphenylazo)imidazol (**10**). Die Abspaltung der Trityl- oder Isopropylgruppe führt zu zwei Reaktionsprodukten.

Es musste ein neuer Ansatz verfolgt werden, um eine effiziente Isopropylierung gewährleisten zu können. Zu diesem Zweck wurde der Einsatz einer Tosylgruppe anstatt der Tritylgruppe als zielführend erachtet, um die Kokurrenzabspaltung zu verringern. Unter Zuhilfenahme eines Testsystems sollte die Regioselektivität der Tosylierung untersucht werden. 4-Methylimidazol (**14**) wurde in Dichlormethan mit Tosylchlorid und Triethylamin als Base zum Abfangen des Chlorwasserstoffes versetzt (s. Abb. 28). Die säulenchromatographische Aufreinigung lieferte ein Produktgemisch (8:2) aus 1-Tosyl-4-methylimidazol (**15**) und 1-Tosyl-5-methylimidazol. Durch eine Umkristallisation wurde eine Ausbeute von 73 % des Imidazols **15** erreicht.

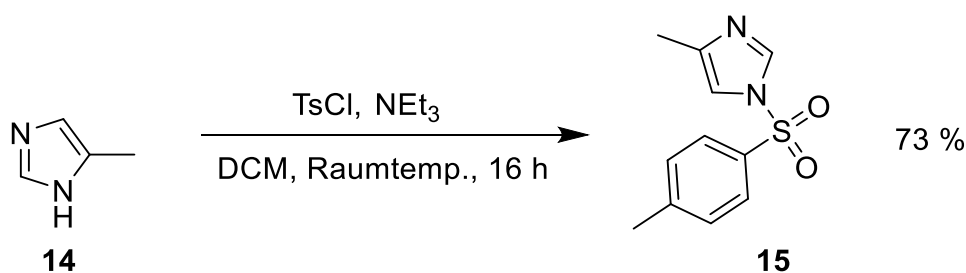


Abb. 28: Tosylierung von 4-Methylimidazol (**14**) als Testsystem für die Regioselektivität zum 1-Tosyl-4-methylimidazol (**15**).

Das Produktverhältnis von 8:2 zeigt eine ausreichende Selektivität der Tosylierung für die Übertragung dieser Methode auf das 4(5)-(3',5'-Di-*tert*-butylphenylazo)-imidazol (**9**).

Unter gleichen Tosylierungsbedingungen erfolgte die Synthese des tosylierten Phenylazoimidazol-Derivats **16** mit einer Ausbeute von 91 % (s. Abb. 29). Hierbei kam es nicht zur Bildung von Nebenprodukten, was wahrscheinlich auf die größere sterische Hinderung des Phenylazo-Substituenten zurückzuführen ist.

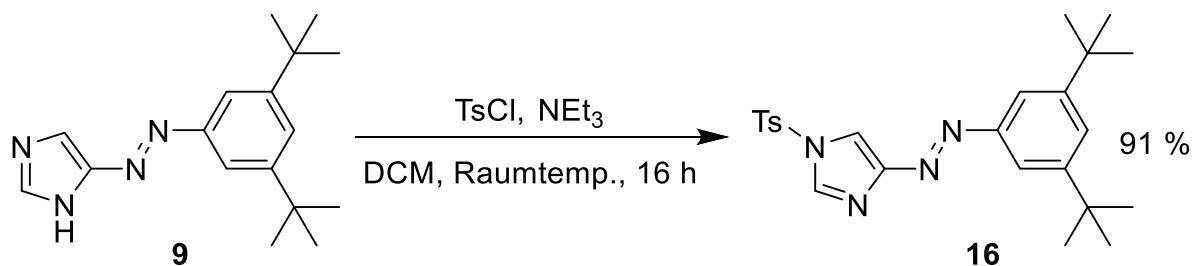


Abb. 29: Syntheseübersicht der Tosylierung von 4(5)-(3',5'-Di-*tert*-butylphenylazo)imidazol (**9**).

Die Alkylierung des tosylierten Phenylazoimidazols **16** nach der vierten Methode (Tab. 1) lieferte eine Ausbeute von 20 %. Alle bisherigen Versuche der Variation der Reaktionsbedingungen und Einführung anderer Schutzgruppen führten zu keiner reproduzierbaren und zuverlässigen Strategie zur Darstellung von 1-isopropylierten 5-Phenylazoimidazolen.

In weiteren Verlauf wurde die Sterik der einzelnen Isomere genauer betrachtet, um Rückschlüsse auf eine eventuelle Abschirmung der Reaktionsstelle zu erhalten. Bei 1-Trityl-4-(3',5'-Di-*tert*-butylphenylazo)imidazol (**10**) sind jeweils zwei Isomere für die *cis*- und *trans*-Konfigurationen (α und β) denkbar (s. Abb. 30).

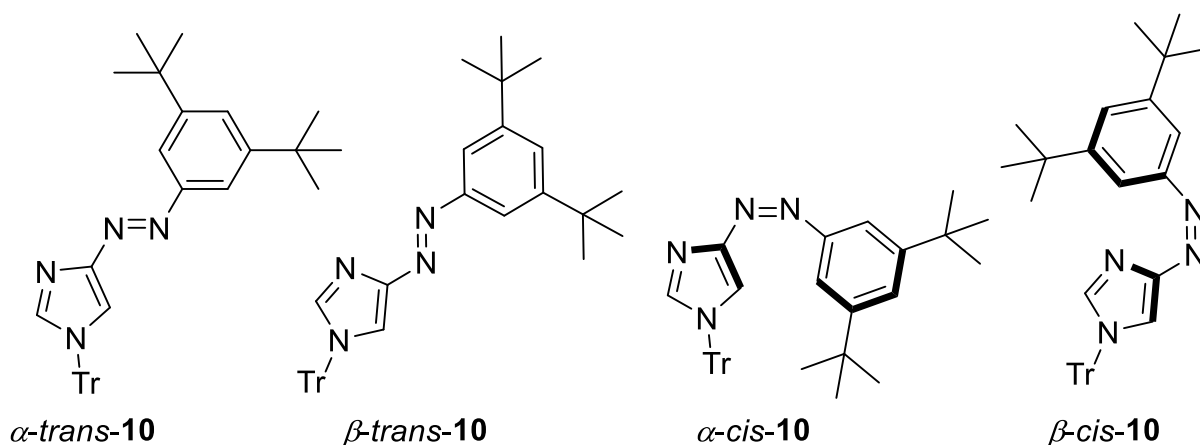


Abb. 30: α - und β -Konformere der *cis*- und *trans*-Konfigurationen von 1-Trityl-4-(3',5'-di-*tert*-butylphenylazo)imidazol (**10**).

Bei dem α -*cis*-Konformer ragt das H-5-Proton des Imidazolringes in den Anisotropiekegel des Phenylringes, womit eine charakteristische Hochfeldverschiebung des entsprechenden $^1\text{H-NMR}$ -Signals einhergeht.^[114] Anhand von $^1\text{H-NMR}$ -Belichtungsexperimenten in Aceton- d_6 konnte eine Signalverschiebung von 2 ppm beobachtet werden, was für eine favorisierte Bildung des α -*cis*-Isomers spricht. Vergleicht man diese Struktur mit dem β -*cis*- und β -*trans*-Konformer, wird deutlich, dass der nucleophile Angriff des Imidazol-Stickstoffatoms an dem positiv polarisierten Isopropylrest des Triflats aus sterischen Gründen ermöglicht werden könnte. Es liegt also der Verdacht nahe, dass die Isopropylierung mit dem *cis*-Isomer effizienter zu bewerkstelligen wäre als in der *trans*-Form. Allerdings nehmen die Tritylsubstituenten aufgrund ihrer Größe eine Vorzugsorientierung an, wodurch eine abschließende Aussage ohne quantenmechanische Rechnungen oder Kristallstrukturen nicht getroffen werden kann. Ferner könnte das *cis*- α -Isomer durch π - π -Wechselwirkungen zwischen dem Phenylring und der Tritylgruppe energetisch begünstigt sein.

Die oben angeführte Hypothese sollte durch eine Reaktion mit vorangegangener Belichtung verifiziert werden. Das tritylierte Phenylazoimidazol **10** wurde in absolutem Dichlormethan unter Stickstoffatmosphäre für 3 min mit 365 nm belichtet, um das *cis*-Isomer anzureichern. Im Anschluss wurden 1.2 Äquivalente frisch dargestelltes und destilliertes Isopropyltriflat (**13**) hinzugegeben. Eine DC-Kontrolle zeigte nach 5 min noch Spuren des Eduktes **10**, die jedoch mit längerer Reaktionszeit nicht weiter abreagierten. Es konnte ein instantaner Farbumschlag des gelben *cis*-Edukts **10** zum roten *trans*-Produkt **11** festgestellt werden, der ein Indiz für die kationische Zwischenstufe darstellt, da elektronenarme *cis*-Azoverbindungen eine sehr kurze Halbwertszeit aufweisen. Je elektronenärmer ein System ist, desto schneller erfolgt die Rückisomerisierung über den Rotationsmechanismus.^[174]

Unter Verwendung dieser Methode konnte das 1-Isopropyl-5-(3',5'-di-*tert*-butylphenylazo)imidazol (**11**) mit einer Ausbeute von 63 % isoliert werden, was gleichzeitig den bisher besten Syntheseweg für die Isopropylierung darstellt (s. Abb. 31).

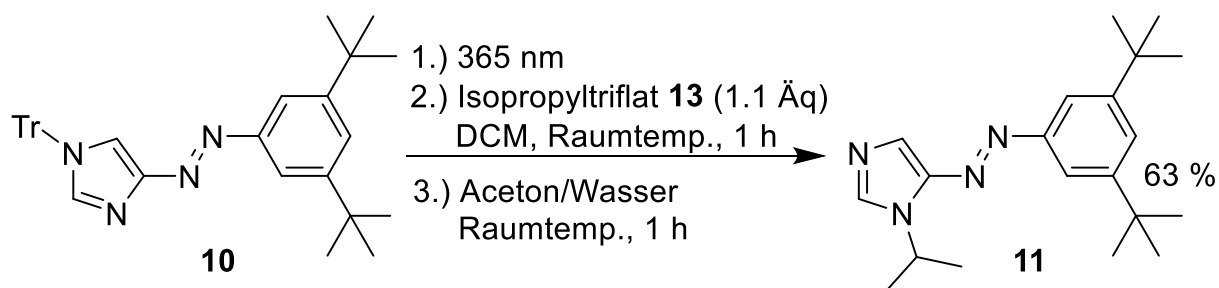


Abb. 31: Synthese von 1-Isopropyl-5-(3',5'-di-*tert*-butylphenylazo)imidazol (**11**) aus 1-Trityl-4-(3',5'-di-*tert*-butylphenylazo)imidazol (**10**) durch Belichtung mit 365 nm.

Nun kann geklärt werden, warum der zweite Ansatz (Tab. 1) keinerlei Umsetzung mit sich brachte. Der Rückfluss in Tetrahydrofuran sorgte dafür, dass vorhandene reaktive *cis*-Spezies eine thermische Rückisomerisierung erfuhren. Bei dem ersten und dem fünften Ansatz (Tab. 1) wurde noch ein Isomerengemisch (durch Tageslicht) verwendet. Bei allen weiteren Ansätzen wurde hingegen nahezu isomerenreines *trans*-Phenylazoimidazol **10** eingesetzt. Bei der Isopropylierung des tosylierten Azoimidazols **16** fand bei Raumtemperatur eine geringe und bei erhöhter Temperatur keine Produktbildung statt. Die beschriebenen Ergebnisse zeigen eindeutig, dass das *trans*-1-Trityl-4-(3',5'-di-*tert*-butylphenylazo)imidazol (**10**) zu keiner Reaktion mit Isopropyltriflat befähigt ist, obgleich Methylierungen durchaus erfolgreich verlaufen.^[82]

3.1.2 Untersuchung des Isopropyl-Phenylazoimidazols **11**

Im Folgenden werden die Schalteigenschaften des im vorherigen Kapitel erfolgreich synthetisierten 1-Trityl-4-(3',5'-di-*tert*-butylphenylazo)imidazols (**11**) untersucht, um Aussagen über die Tauglichkeit als PDL machen zu können.

Das Absorptionsmaximum des *trans*-Isopropylazoimidazols **11** liegt bei 366 nm, dabei wird der π - π^* -Übergang der *trans-cis*-Isomerisierung angeregt. Belichtung mit einer Wellenlänge von 365 nm erzeugt das entsprechende *cis*-Isomer. UV/Vis-Messungen zeigten, dass eine Wellenlänge von ungefähr 525 nm zur Rückisomerisierung am besten geeignet ist. In diesem Wellenlängenbereich wird die Absorptionsbande des *trans*-Isomers von der des *cis*-Isomers geringfügig überstiegen (s. Abb. 32), wo der n - π^* -Übergang der Elektronen stattfindet. Der Extinktionskoeffizient wurde auf $9881 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ beziffert und weist damit eine gute Übereinstimmung mit bisher untersuchten 5-Phenylazoimidazolen auf.^[82]

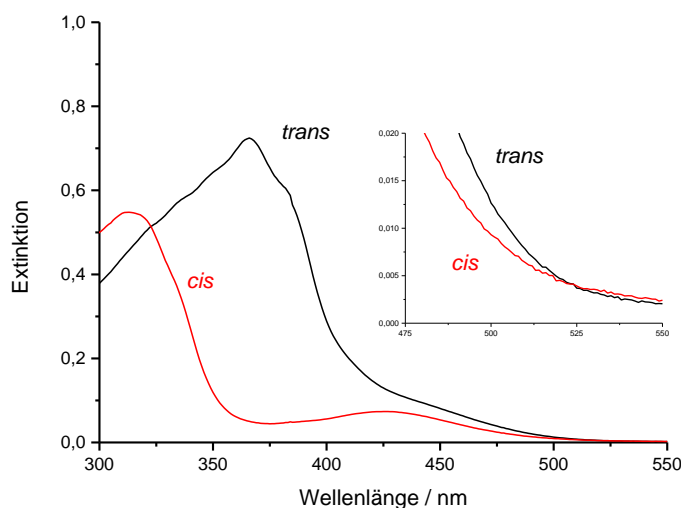


Abb. 32: UV/Vis-Spektren des *trans*- (schwarz) und des *cis*-Phenylazoimidazols **11** (rot) in Toluol bei 25 °C.

Mit Hilfe von $^1\text{H-NMR}$ -Belichtungsexperimenten in Toluol- d_8 sollten die Wellenlängen zur effizientesten Isomerisierung ermittelt werden. Dabei diene das Proton des tertiären Kohlenstoffatoms der Isopropylgruppe des Phenylazoimidazols **11** zur Quantifizierung des photostationären Gleichgewichts. Die Verschiebung dieses Septetts beträgt beim *trans*-Isomer 4.59 ppm und beim *cis*-Isomer 5.00 ppm (s. Abb. 33). Da es hier zur keiner Überlappung kommt, sind diese Signale besonders gut für die Integration geeignet.

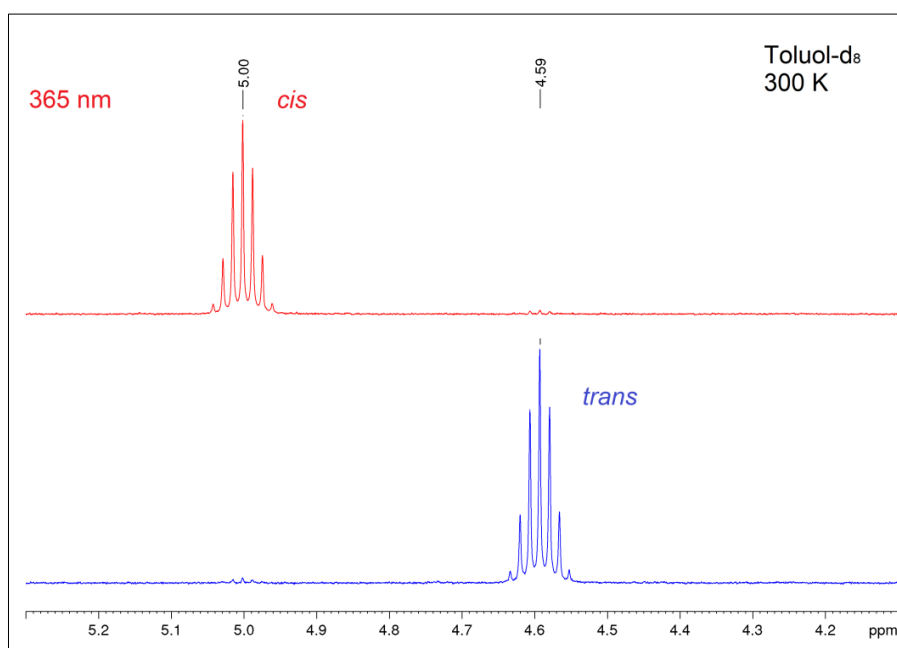


Abb. 33: $^1\text{H-NMR}$ -Verschiebungen des Septetts der Isopropylgruppe von 1-Isopropyl-5-(3',5'-di-*tert*-butylphenylazo)imidazol (**11**).

Die Ergebnisse der $^1\text{H-NMR}$ -Belichtungen sind in Tabelle 2 aufgelistet. Die am besten geeignete Wellenlänge zur photochemischen *trans-cis*-Isomerisierung ist 365 nm. Der Unterschied zu 385 nm fällt mit einem um 1 % erhöhten *cis*-Anteil jedoch nur gering aus.

Tab. 2: Photostationäre Gleichgewichte des Isopropyl-Phenylazoimidazols **11** nach Belichtung mit verschiedenen Wellenlängen bei 300 K in Toluol- d_8 .

Wellenlänge	<i>cis</i> -Anteil	<i>trans</i> -Anteil
365 nm	98 %	2 %
385 nm	97 %	3 %
505 nm	64 %	36 %
525 nm	59 %	41 %
530 nm	58 %	42 %

Die photochemische *cis-trans*-Isomerisierung erfolgt nicht mit großen Ausbeuten, weil sich die beiden $n-\pi^*$ -Banden der Isomere signifikant überlagern. Im photostationären Gleichgewicht bei 300 K in Toluol- d_8 wird durch Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 530 nm ein maximaler *trans*-Anteil von 42 % erreicht. Werden 525 nm verwendet, liegen 41 % des *trans*-Isomers vor. Das Gleichgewicht wird hier nach wenigen Minuten erreicht und nicht nach mehreren Stunden Belichtung, wie es bei 530 nm der Fall ist.

Mit den gewonnen Erkenntnissen über die photochemischen Eigenschaften des Liganden **11** können anschließende $^1\text{H-NMR}$ -Experimente mit Porphyrinen durchgeführt werden. Sollten die Signale der Pyrrolprotonen im negativen ppm-Bereich auftauchen, würde dies für die Bildung des low-spin-Zustands des Komplexes sprechen. Dazu wurde eine 2 mM Lösung von FeTPPCI **3** in Toluol- d_8 bei 300 K mit 25 Äquivalenten *trans*-1-Isopropyl-5-(3',5'-di-*tert*-butylphenylazo)imidazol (**11**) versetzt. Die $^1\text{H-NMR}$ -Messungen zeigten jedoch deutlich, dass kein low-spin-Zustand ausgebildet wird (s. Abb. 34). Auch eine Erhöhung der Äquivalente auf 200 zeigte keinen Effekt. Damit ausgeschlossen werden konnte, dass die Koordination langsam erfolgt, wurde die Probe nach sechs Tagen erneut vermessen. Es konnte wiederum keine Spinänderung beobachtet werden.

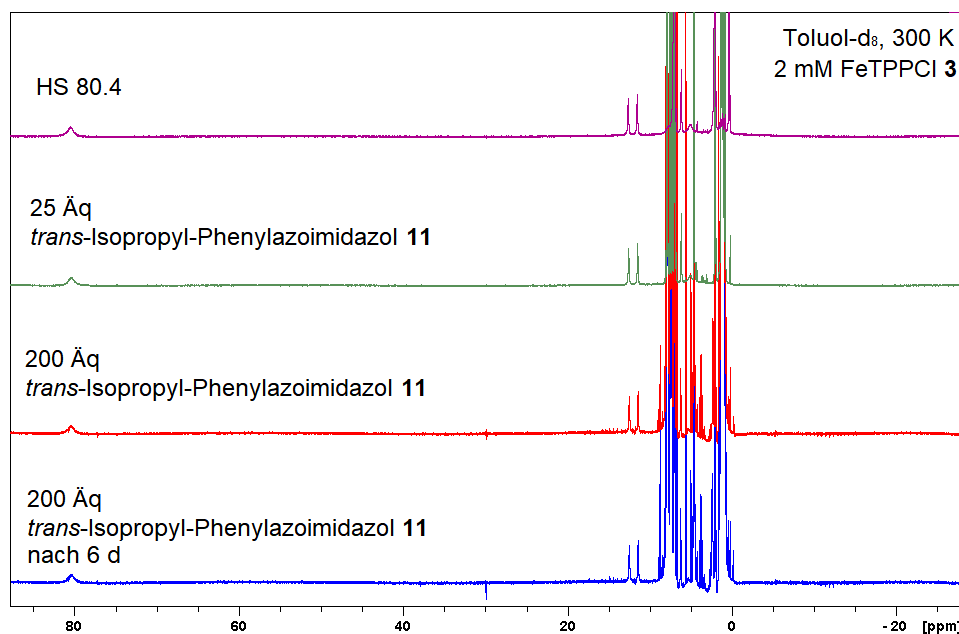


Abb. 34: ^1H -NMR-Experimente von FeTPPCI **3** mit Phenylazoimidazol **11**: 2 mM FeTPPCI **3** in Toluol- d_8 ohne Ligand (lila), mit 25 Äquivalenten des *trans*-Liganden **11** (grün), mit 200 Äquivalenten Ligand **11** (rot), nach sechs Tagen mit 200 Äquivalenten Ligand **11** (blau).

Nachdem der Ligand **11** dem Porphyrin Fe(III)TPPCI **3** in seiner Rolle als PDL nicht gerecht werden konnte, mussten weitere Optimierungen des Systems in Betracht gezogen werden. Dabei können verschiedene Herangehensweisen verfolgt werden. Die Ligandenstärke, die elektronischen Eigenschaften des Porphyrins und die Wahl des Gegenions sind nur einige der Parameter, die variiert werden können.

Im Zuge dessen sollten weitere ^1H -NMR-Experimente Aufschluss darüber geben, ob durch die Variation des Porphyrinsystems ein Spinwechsel möglich ist. So könnte beispielsweise die Verwendung von elektronenziehenden *meso*-Substituenten im Porphyringerüst die Addition von Liganden erleichtern. In Anlehnung an die Erkenntnisse mit Nickel(II)-Porphyrinen wurden halogenierte und insbesondere fluorierte Phenylringe in den *meso*-Positionen in Erwägung gezogen. Dabei wurden Porphyrine mit 2,6-Dichlorphenyl-,^[175,176] 2,6-Difluorphenyl-^[177,178] sowie Pentafluorphenylsubstituenten^[176,179] nach gängigen Synthesemethoden dargestellt und Eisen eingelagert. Die Komplexierungsversuche mit Liganden verliefen erfolglos, weshalb im Rahmen dieser Arbeit auch nicht genauer auf die angesprochenen Synthesen und Experimente eingegangen wird. Letztlich konnte der literarische Beleg dafür gefunden werden, warum die Einführung dieser *meso*-Substituenten kein geeignetes Mittel zur Änderung des Porphyrinsystems darstellt. Halogenierte Metalloporphyrine sind sehr aktive Katalysatoren für Oxidationen.^[180,181]

GROVES *et al.* veröffentlichten bereits 1979, dass die Reaktion von halogenierten Eisen(III)-Porphyrinen mit Iodosylbenzol ein Modellsystem für die Oxidation von Kohlenwasserstoffen im Cytochrom P450 darstellt.^[182] Die Stabilität dieser Katalysatoren wird verstärkt, wenn Pentafluorphenylsubstituenten in den *meso*-Positionen vorhanden sind.^[183] Die Eisen(III)-Derivate von *meso*-Tetrakis(2,6-dichlorphenyl)porphyrinen sind sogar noch robustere Katalysatoren.^[181] Im Allgemeinen steigt die katalytische Aktivität des Metalkomplexes mit zunehmendem Halogenierungsgrad an. Die Aktivität der Eisenkomplexe korreliert direkt mit dem Fe(III)/Fe(II)-Redoxpotential des Porphyrins.^[180] Die katalytische Oxidationswirkung wurde in den durchgeführten ¹H-NMR-Experimenten deutlich, indem die Pyrrolprotonensignale mit der Zeit verschwanden und sich generell erhebliche Änderungen in Spektrum bemerkbar machten, die auf eine Zersetzung der eingesetzten Komponenten hinwiesen.

Eine weitere Möglichkeit die Komplexbildung des Porphyrins zu beeinflussen, besteht in der Wahl des Gegenions. Die Bindungsstärke der Gegenionen zum Fe(III)TPP nimmt in der Reihenfolge $\text{ClO}_4^- < \text{Br}^- < \text{Cl}^- < \text{N}_3^- < \text{F}^-$ zu.^[184] Die Verwendung von Phenylazoimidazolen in Verbindung mit FeTPPClO₄ wurde als äußerst problematisch eingeschätzt und daher nicht näher verfolgt. IKEZAKI *et al.* untersuchten die Komplexbildung von FeTPPClO₄ mit Imidazolen in CD₂Cl₂ mittels ¹H-NMR-Spektroskopie.^[185] Während der Reaktion entsteht üblicherweise das μ -oxo-Dimer, sobald die Reaktionslösung auch nur Spuren von Wasser enthält. Die Reaktion verläuft über eine Protonenabstraktion vom koordinierten Wasser durch das Imidazol, wobei der FeTPPOH-Komplex gebildet wird. Im Fall von sterisch ungehinderten Imidazolen, wie HIm oder 1-Melm, entstehen die mono- und bis-Imidazoladdukte. Ein Überschuss an diesen Imidazolen führt jedoch zur alleinigen Bildung des bis-Imidazolkomplexes. Es liegt also die Vermutung nahe, dass das μ -oxo-Dimer in der Gegenwart von Imidazol zum bis-Addukt umgesetzt wird. Verantwortlich dafür ist das Imidazoliniumion, da Imidazol allein nicht in der Lage ist, das μ -oxo-Dimer zu spalten. Wenn ein sterisch sehr anspruchsvolles Imidazol mit FeTPPClO₄ reagiert, wird nur das Dimer und das mono-Addukt gebildet. Bei weiterer Zugabe des entsprechenden Liganden stellt das μ -oxo-Dimer das alleinige Produkt dar. Folglich verhalten sich sterisch anspruchsvolle Imidazole eher als Base und bilden das μ -oxo-Dimer, als dass sie als Ligand fungieren und das bis-Addukts entstehen lassen.^[185]

Als erste ernsthafte Alternative zum Chlorid wurde das Azid-Anion in Erwägung gezogen. ZHANG *et al.* konnten nachweisen, dass der Azidligand gewinkelt und nicht linear an das Metallzentrum in FeTPP bindet.^[186] FeTPPN₃ ist ein fünffach-kordiniertes high-spin Eisen(III)-Porphyrin. Es ist bekannt, dass FeTPPX (X = F⁻, Cl⁻, N₃⁻) mit Imidazolen (RIm = Imidazol (HIm), *N*-Methylimidazol (Melm)) nach den beiden folgenden Gleichungen reagieren kann:^[113,129,133]



Einkristallstrukturanalysen zeigten, dass die FeTPP(RIm)X-Spezies für X = Cl⁻ und F⁻ im high-spin-Zustand vorliegt, wohingegen sich bei X = N₃⁻ ein low-spin-Komplex ausbildet.^[186] Normalerweise kann das Intermediat FeTPP(RIm)X nicht beobachtet werden, weil die Bildungskonstante für die zweite Koordination von RIm (K_2) größer ist als für die erste Koordination (K_1).^[133] Im Fall von Pyridin und *N*-Methylimidazol ist es wahrscheinlich, dass eine einzelne Base an FeTPPN₃ addiert bis ein großer Überschuss dafür sorgt, dass die Koordination der zweiten Base erfolgt.

Bei Imidazolen verschieben sich die Gleichgewichtsreaktionen graduell von der ersten bis zur zweiten Koordination der Base.^[129] Im sechsfach-kordinierten bis-Addukt ist das Eisenzentralatom coplanar zu den Stickstoffatomen des Porphyringerüsts ausgerichtet.^[129] FeTPPN₃ bildet mit RIm sogar bei -78 °C äußerst schnell ein low-spin-Intermediat, das nur langsam zum zweifach-kordinierten FeTPP(RIm)₂N₃ weiterreagiert.^[133] Die Spezies aus Gleichung 1 ist wesentlich stabiler mit X = N₃⁻ und kann auch bei Umgebungstemperatur beobachtet werden, wenn das Imidazol sterisch gehindert ist (2-Position) oder durch einen schwachen Donorliganden (z.B. Pyridin) ersetzt wird.^[129] Pyridin ist also ebenfalls als Ligand im Zusammenspiel mit FeTPPN₃ denkbar. ADAMS *et al.* konnten über eine Einkristallstrukturanalyse feststellen, dass FeTPP(py)N₃ (py = Pyridin) als sechsfach-kordinierter Komplex vorliegt.^[129] Das Metallzentrum wird aus dem Porphyrinkern und aus der Ebene der vier Pyrrolstickstoffatome gezogen, wodurch sich eine kuppelförmige Struktur ergibt.^[186] Diese out-of-plane-Bewegung des Metalls wird auch in anderen Strukturen von fünffach-kordinierten high-spin Eisen(III)-Porphyrinen beobachtet.^[4,187,130,188] Lösungen von FeTPPN₃ sind sehr empfindlich gegenüber Hydrolyse zum μ -oxo-Dimer, [Fe(TPP)]₂O, weshalb die sorgfältige Trocknung der verwendeten Lösungsmittel eine wichtige Rolle spielt.^[133]

Um einen Vergleich der Ergebnisse von FeTPPCI **3** und FeTPPN₃ **19** machen zu können, ist es notwendig zu wissen, welche Spinänderungen während der Reaktionen mit RIm auftreten (s. Abb. 35). Bei den vier auftretenden Spezies von FeTPPCI **3** findet nur eine Spinänderung statt.^[164,189–194] Demgegenüber durchläuft FeTPPN₃ **19** drei Spinänderungen während der Reaktionen.^[129,193,194] Ein Beleg dafür sind die relativ großen Werte von K_1 für FeTPP(RIm)N₃ im Vergleich zu FeTPP(RIm)Cl.^[133]

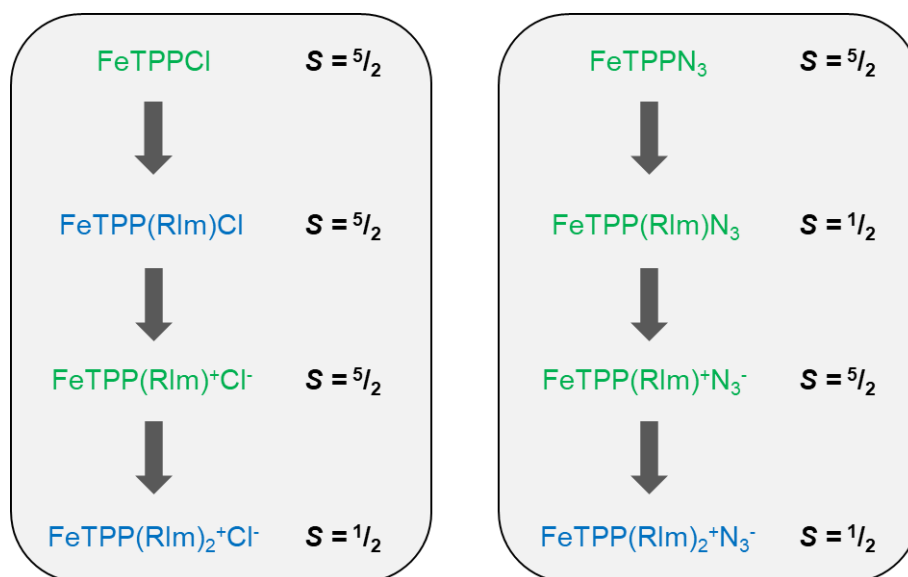


Abb. 35: Spinübergänge bei der Koordination von Imidazolen (RIm = Imidazol (HIm), *N*-Methylimidazol (Melm)) an FeTPPCI **3** und FeTPPN₃ **19**.

Die angeführten Eigenschaften des Azids **19** machen es zu einem weiteren vielversprechenden Kandidaten für Koordinationsexperimente mit PDLs, weshalb die Synthese eben dieses Porphyrins angestrebt wurde. Die Darstellung des literaturbekannten FeTPPN₃ **19** erfolgte über vier Stufen (s. Abb. 36). Ausgehend von H₂TPP^[177] **17** wurde FeTPPCI^[195] **3** durch die Einlagerung von Eisen(III) erhalten, das wiederum basisch zum μ -oxo-Dimer^[196] **18** umgesetzt wurde. Die Reaktion mit Natriumazid nach BYERS *et al.* lieferte das Azid-Derivat **19** mit einer Ausbeute von 81 % über alle drei Stufen.^[133]

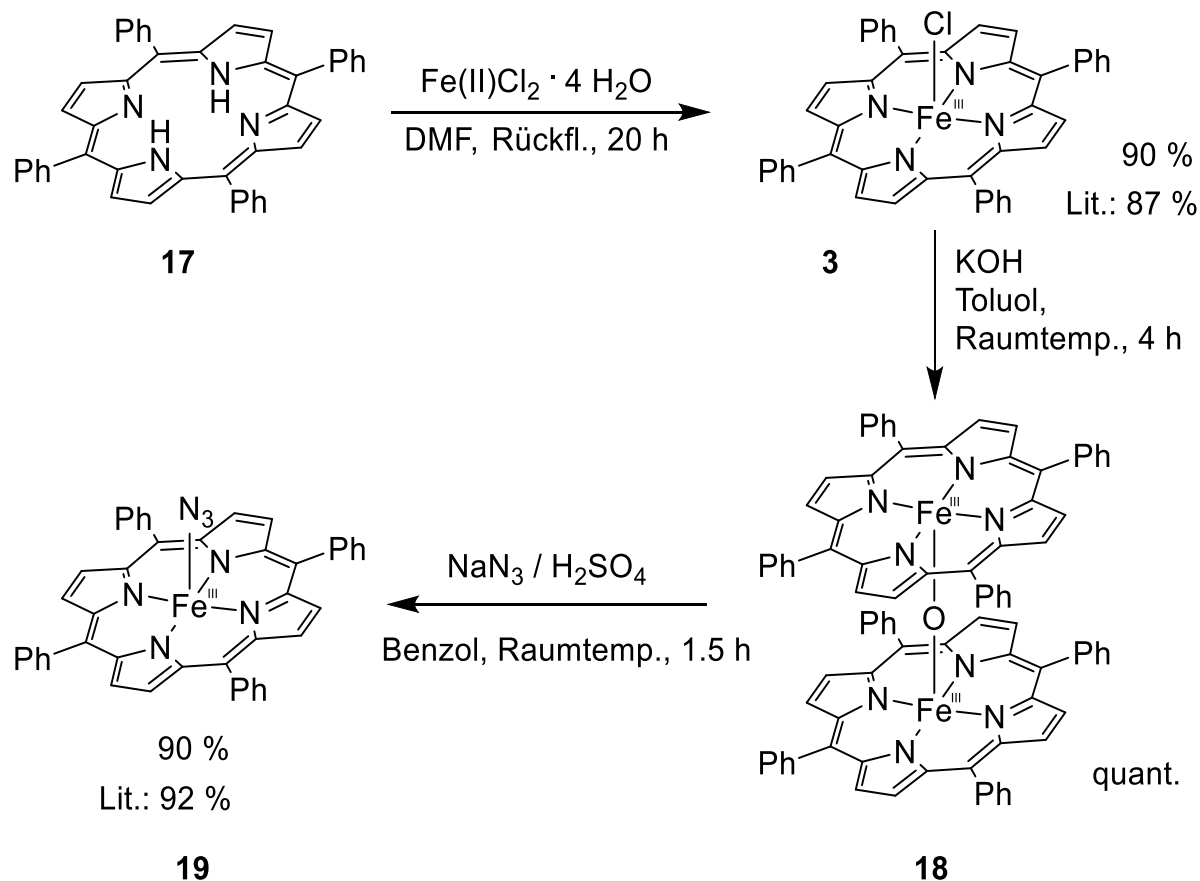


Abb. 36: Synthese von FeTPPN_3 **19**, ausgehend von H_2TPP **17** über die Zwischenstufen FeTPPCI **3** und $[\text{FeTPP}]_2\text{O}$ **18**.

Bei den anschließenden $^1\text{H-NMR}$ -Experimenten wurde eine 2 mM Lösung von FeTPPN_3 **19** mit 25 Äquivalenten des Isopropyl-Liganden **11** versetzt. Die starke Signalverschiebung der Pyrrolprotonen ins Hochfeld lässt vermuten, dass die Formation eines low-spin-Komplexes eintrat (s. Abb. 37). Im Gegensatz zu FeTPPCI **3** liegen bei FeTPPN_3 **19** nicht zwei getrennte Signalsätze für den high- und low-spin-Zustand vor, sondern ein gemitteltetes Signal, da ein schneller dynamischer Ligandenaustausch stattfindet.^[129] Wird die Probe mit 365 nm belichtet, kommt es zu einer Signalverschiebung der Pyrrolprotonen in den Tieffeldbereich. Grund dafür ist die Dissoziation des Liganden und die damit verbundene Rückbildung des high-spin-Komplexes. Bei einer Verlängerung der Belichtungszeit verschwindet das Pyrrolprotonensignal des FeTPPN_3 **19** nahezu vollständig. Bereits nach der erstmaligen Belichtung trat ein neues Signal bei 13.4 ppm in Erscheinung, das durch die zweite Belichtung an Intensität zunahm. Dieses Signal kann dem μ -oxo-verbrückten Dimer des Porphyrins **18** zugeordnet werden.^[197,198]

Die Photoanregung von $[\text{Fe(III)TPP}]_2\text{O}$ **18** mit Licht der Wellenlänge 532 oder 355 nm resultiert in einem Intermediat mit einer Lebensdauer von <100 ps. Dies könnte ein angeregter Zustand einer Monomereinheit sein, welcher das photo-dissoziierte Paar $\text{TPPFe(II)}^+ + \text{TPPFe(III)-O}^-$ bildet und letztlich Fe(II)TPP sowie TPPFe(IV)=O entstehen lässt. In der Abwesenheit von leicht zu oxidierenden Substraten rekombinieren die Photoprodukte zu $[\text{Fe(III)TPP}]_2\text{O}$ **18** innerhalb von 4.3 ns.^[199]

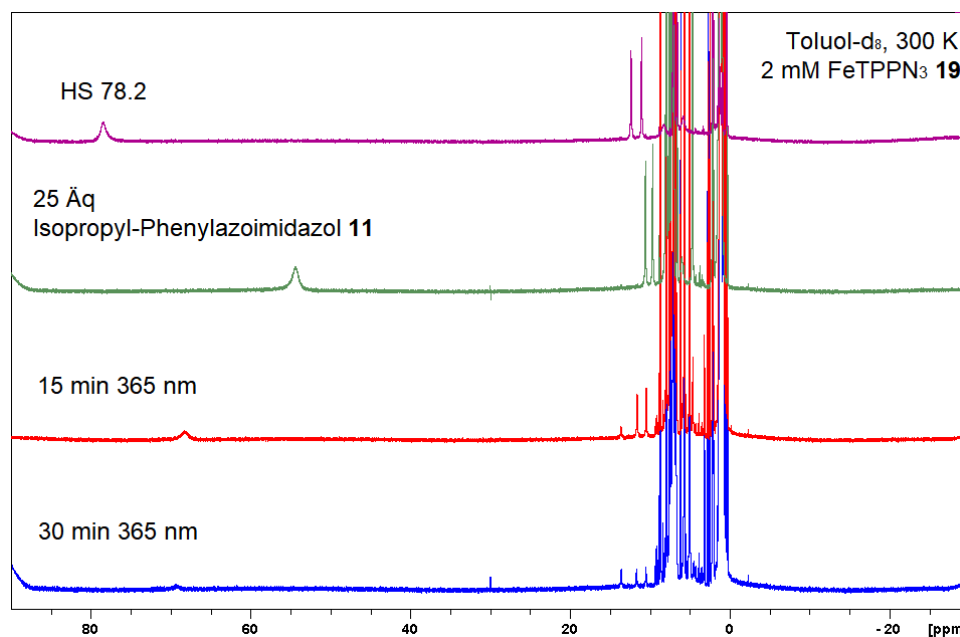


Abb. 37: $^1\text{H-NMR}$ -Experimente von FeTPPN_3 **19** mit Phenylazoimidazol **11**: 2 mM FeTPPN_3 **19** ohne Ligand (lila), mit 25 Äquivalenten *trans*-Ligand (grün), nach Belichtung mit 365 nm für 15 min (rot), nach Belichtung mit 365 nm für weitere 15 min (blau).

Somit kann festgehalten werden, dass die Verwendung von Azid als Gegenion des Porphyrins die Stabilität gegenüber Belichtungen einschränkt und die Bildung von dem μ -oxo-Dimer **18** eine unmittelbare Folge dieser Instabilität ist. FeTPPN_3 **19** eignet sich daher nicht als Porphyrinsystem für den LD-CISSS von Eisen(III)-Systemen.

Abschließend bleibt zu klären, wie das unterschiedliche Koordinationsverhalten an FeTPPCI **3** und FeTPPN_3 **19** zustande kommt. Dabei könnten die strukturellen Gegebenheiten der beiden Porphyrine eine wichtige Rolle spielen. Die Phenylringe der Tetraphenylporphyrine sind um 80° aus der Ebene herausgedreht.^[131] Überdies befindet sich das Eisen(III)-Kation nicht komplett zentriert im Porphyrin, sondern liegt aufgrund der Größe über oder unter der Ebene.

Das Eisen(III)-Kation wird durch das Chlorid-Anion weiter aus der Ebene gezogen, sodass der Abstand zum Zentrum stärker zunimmt, wohingegen der Effekt durch Azid als Gegenion weniger stark ausgeprägt ist.^[129] Bei der Koordination an FeTPPCl **3** erfährt der vorwiegend vorliegende *trans*- α -Ligand **11** durch die verdrillten Phenylringe des Porphyringerüsts möglicherweise eine sterische Abstoßung. Allem Anschein nach wird diese sterische Hinderung durch die Isopropylgruppe verursacht, weil das methylierte System keine Problematik bei der Koordination aufweist. Demgegenüber liegt das Eisen(III)-Kation von FeTPPN₃ **19** zentrierter in der Ebene, demnach kann von einer Verkürzung der Eisen-Stickstoff-Bindungslänge ausgegangen werden, was die Koordination ermöglichen könnte.^[129]

Für einen weiteren Vergleich mit dem methylierten PDL **1** wurde das *trans*-1-Isopropyl-5-(3',5'-di-*tert*-butylphenylazo)imidazol (**11**) in einem ¹H-NMR-Experiment mit NiTPPF₂₀ (2 mM) untersucht. Die chemische Verschiebung der Pyrrolprotonen in Toluol-d₈ bei 300 K belief sich auf 50.3 ppm (s. Abb. 38). Einen ähnlichen Wert von 48.6 ppm konnte mit dem methylierten Phenylazoimidazol **1** erreicht werden.^[82] Folglich ist der dargestellte Isopropyl-PDL **11** in der Lage an NiTPPF₂₀ zu koordinieren.

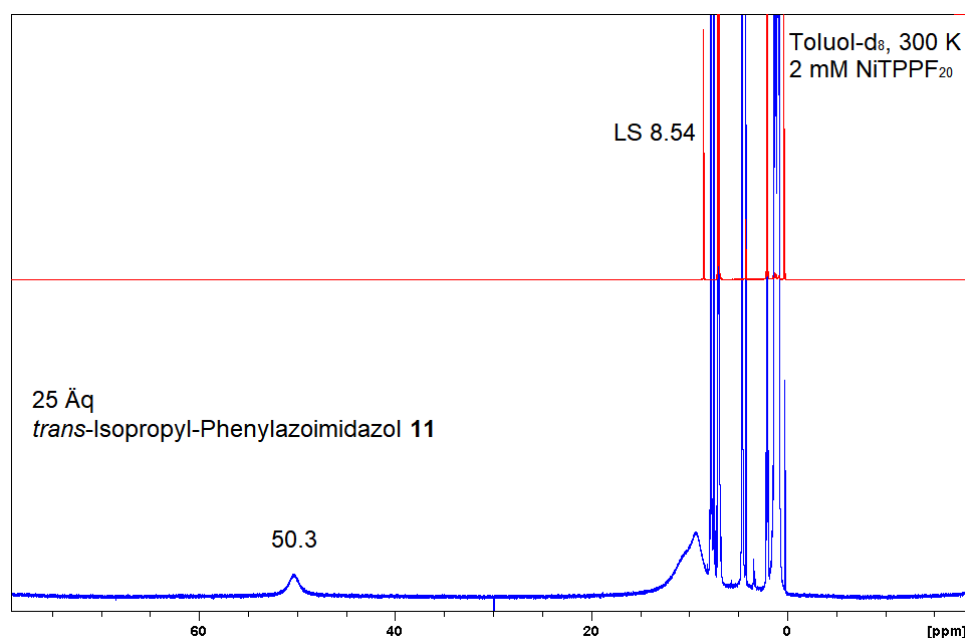


Abb. 38: ¹H-NMR-Experimente von NiTPPF₂₀ mit Phenylazoimidazol **11**: 2 mM NiTPPF₂₀ ohne Ligand (rot), mit 25 Äquivalenten des *trans*-Liganden (blau).

Nachdem die Verwendung von Chlorid und Azid als Gegenion keinen Erfolg versprach, wurden Thiolate und Pseudohalogenide als Gegenionen in Erwägung gezogen. BYRN *et al.* untersuchten Benzolthiolat als Liganden eines Eisen(III)-tetraphenylporphyrins in verschiedenen Solvatisierungen.^[128] In Benzolthiol solvatisiertes FeTPP(Benzolthiolat) zeigt ein Gleichgewicht zwischen fünffach-koordinierter high-spin- und sechsfach-koordinierter low-spin-Spezies. Schwache axiale Liganden verursachen geringe out-of-plane-Bewegungen, kleinere Fe-N-Abstände und einen höheren Anteil von $S = 3/2$ im Grundzustand.^[128] Jedoch wurde der Einsatz von Thiolat nach kurzer Zeit nicht weiterverfolgt, weil nur ein Spinzustandswechsel von admixed- zu low-spin möglich gewesen wäre und die Analytik von admixed-spin-Spezies ungemein komplex ist. Daher wurde der Fokus auf Verbindungen gelegt, die eine Schaltung zwischen high- und low-spin ermöglichen und somit die maximale Spindifferenz von $\Delta S = 2$ erreichen können.

Isocyanate oder Isothiocyanate sollten weitaus weniger sensitiv auf die Bestrahlung mit Licht der angegebenen Wellenlängen reagieren, als es beim Azid der Fall ist. Ein Eisen(III)-tetraphenylporphyrin mit Isocyanat als axialem Liganden ist in der Literatur nicht bekannt. Jedoch existieren Studien von BELKHIRIA *et al.* mit dem $\alpha,\alpha,\alpha,\alpha$ -Tetrakis-(*o*-pivalamidophenyl)-Derivat.^[200] Sie konnten als Erste strukturelle Daten zu dem entsprechenden Cyanat-Komplex liefern. Die UV/Vis- und ¹H-NMR-Spektren zeigen große Ähnlichkeiten zu anderen fünffach-koordinierten Eisen(III)-*meso*-Porphyrinen im high-spin-Zustand ($S = 5/2$). Das Eisen(III)-Ion ist über das Stickstoffatom des NCO-Liganden koordiniert. Der durchschnittliche Fe-N-Abstand liegt mit 2.070(5) Å im Bereich von fünffach-koordinierten high-spin Eisen(III)-Porphyrinen (2.060-2.087 Å).^[4] NCO⁻ und NCS⁻ gelten beide als schwache Kristallfeldliganden. Der Fe-N(NCO)-Abstand des Cyanat-Komplexes ist ein wenig größer als beim Isothiocyanat-Derivat. Das bedeutet, dass der NCO-Ligand an das Eisen(III)-Zentrum schwächer *N*-gebunden ist als der NCS-Ligand.

Die synthetische Einführung des Cyanats als Gegenion erfolgte, indem FeTPPCI **3** mit Silbercyanat in Acetonitril bei Raumtemperatur reagierte (s. Abb. 39). Silberchlorid fiel als Feststoff aus und wurde über eine Fritte abgetrennt. Die Darstellung des Edukts^[177,195] **3** wurde bereits bei der Synthese von FeTPPN₃ **19** beschrieben. Das literaturunbekannte Cyanat-Derivat **20** konnte in einer quantitativen Ausbeute isoliert und teilweise charakterisiert werden.

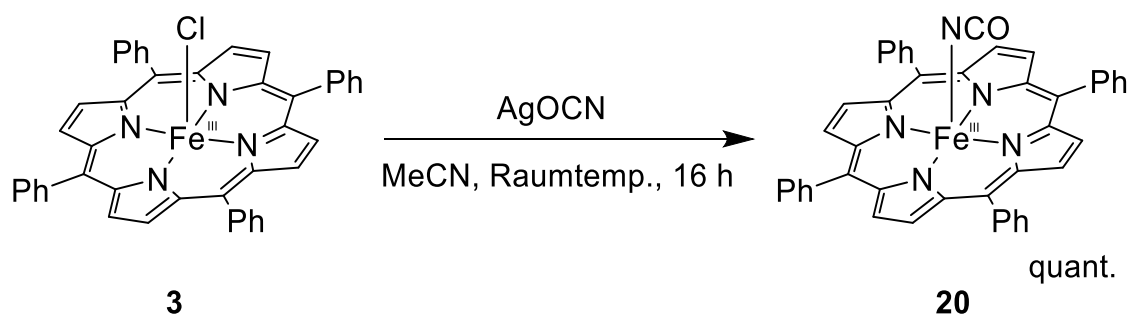


Abb. 39: Darstellung von FeTPPNCO **20** aus FeTPPCI **3** und Silbercyanat.

Thiocyanat (NCS^-) ist ein linearer ambidenter Ligand, der entweder über das Stickstoff- oder das Schwefelatom eine Koordination zum Metallzentrum eingehen kann. Wenn die Bindung über das Stickstoffatom erfolgt, ist die M-NCS-Gruppe im Normalfall linear. Demgegenüber weist die M-SCN-Gruppe einen Winkel von 110° auf.^[201] Der fünffach-koordinierte Isothiocyanat-Komplex FeTPP(NCS) besitzt eine über Stickstoff gebundene lineare Fe-NCS-Gruppe.^[202] MARICONDI *et al.* stellten mittels ESR-Messungen fest, dass FeTPPNCS im high-spin-Zustand vorliegt.^[203] Die magnetischen Momente von FeTPP(py)(NCS) sind bei Raumtemperatur größer, als es für einen reinen low-spin-Komplex zu erwarten wäre. Diese Beobachtung lässt vermuten, dass die axialen Liganden Isothiocyanat und Pyridin dafür sorgen, dass das Eisen(III)-Porphyrin dicht an den Spin-Crossover-Punkt zwischen low-spin- und high-spin-Zustand gebracht wird.^[202] Die Bindungsabstände der Koordinationsgruppen zeigen eine gute Übereinstimmung mit denen von low-spin-Eisen(III)-Porphyrinen.^[4] Trotz der zum Teil widersprüchlichen Ergebnisse wird davon ausgegangen, dass die Koordination eines Pyridinliganden ausreicht, um den low-spin-Zustand hervorzurufen.^[202]

Analog zu der zuvor beschriebenen Darstellung von FeTPPNCO **20** konnte das Isothiocyanat-Derivat **21** ebenfalls durch den Einsatz des entsprechenden Silbersalzes mit einer quantitativen Ausbeute gewonnen werden (s. Abb. 40).



Abb. 40: Darstellung von FeTPPNCS **21** aus FeTPPCI **3** und Silberthiocyanat.

Aus den anschließenden $^1\text{H-NMR}$ -Untersuchungen der beiden neuen Porphyrine **20** und **21** wurde schnell deutlich, dass die Pseudohalogenide als Gegenionen keine wirkliche Alternative darstellen. In beiden Fällen wurde ein ähnliches Verhalten wie bei FeTPPN_3 **19** beobachtet. Auch hier kam es zu Empfindlichkeiten gegenüber Belichtungen, die in der Bildung des μ -oxo-Dimers **18** resultierten. Auf die genauen experimentellen Daten wird aus mangelnder Relevanz nicht weiter eingegangen.

Nachdem die Änderung des Gegenions vorerst nicht den gewünschten Erfolg gebracht hatte, wurde der Fokus erneut auf die Anpassung der strukturellen Gegebenheiten des Liganden gelegt.

3.1.3 Synthese des 1-Methyl-5-(3',5'-mesitylphenylazo)imidazols (29)

Aus dem vorhergehenden Kapitel wird klar, dass durch die Alkylierung der *N*-1-Position der 5-Phenylazoimidazole mit sterisch anspruchsvolleren Gruppen das ursprüngliche Ziel, nämlich die Verringerung der Koordination des *cis*-Isomers zwar realisiert werden konnte, jedoch im Zuge dessen sogar die Koordination des *trans*-Isomers komplett gehemmt wurde. Aus diesem Grund wurde ein neues Design verfolgt, bei dem wieder auf die bewährte Methylgruppe in *N*-1-Position zurückgegriffen wurde. Die Einführung von sterisch anspruchsvollen Substituenten sollte nun am Phenylring in 3'- und 5'-Stellung erfolgen. DFT-Rechnungen ergaben, dass durch Mesitylsubstituenten das β -*cis*-Konformer im Gleichgewicht kaum noch eine Rolle spielt (s. Abb. 41). Außerdem wird die höchste Energiedifferenz ($\Delta\Delta E_f = 5.88 \text{ kcal mol}^{-1}$) zwischen dem β -*trans*- und dem α -*cis*-Konformer erreicht, die mit synthetisch leicht zugänglichen PDL-Systemen zu bewerkstelligen ist.^[100]

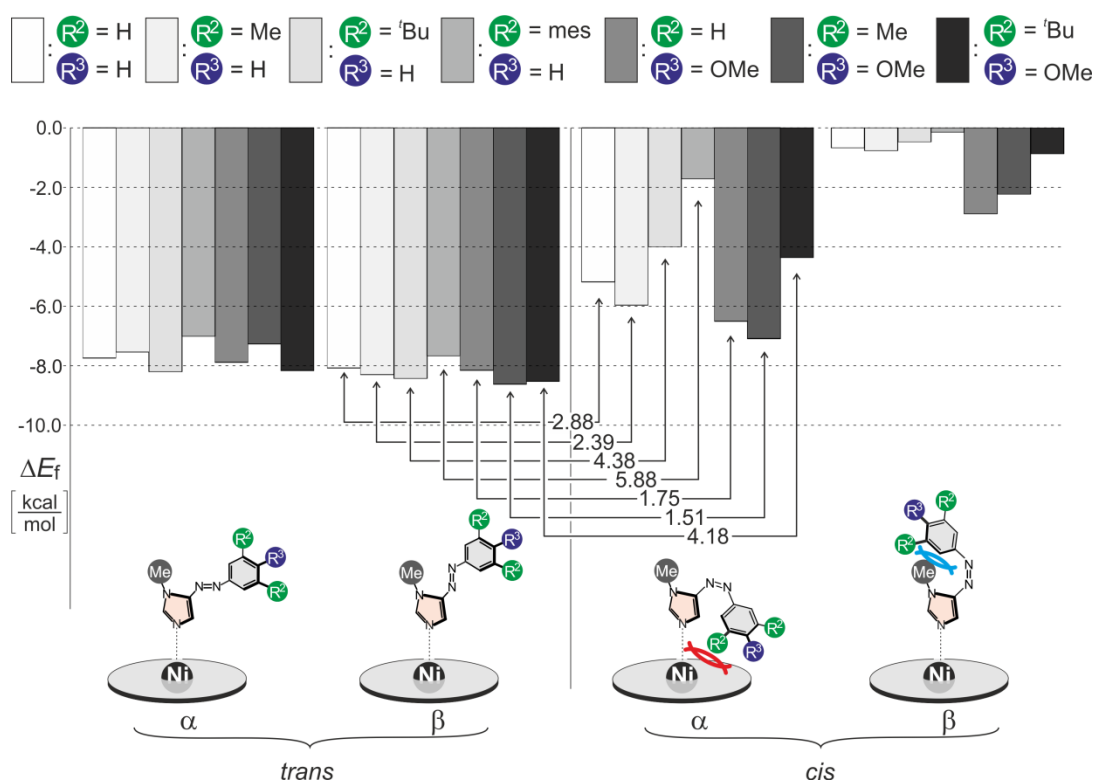


Abb. 41: Berechnete (B3LYP/def2TZVP//PBE/SVP) Komplexbildungsenergien. Die Energiedifferenz zwischen dem *trans*- β -Konformer und der am stärksten bindenden *cis*-Konfiguration der betrachteten Liganden ist mit Pfeilen gekennzeichnet. Die Energien sind in kcal mol^{-1} angegeben. Intramolekulare sterische Abstoßung ist durch blaue und intermolekulare sterische Abstoßung durch rote Striche angedeutet.^[100]

Die Ergebnisse der DFT-Rechnungen legten deshalb die Darstellung des 1-Methyl-5-(3',5'-mesitylphenylazo)imidazols (**29**) nahe. Die Syntheseroute beinhaltet zunächst wieder die zuvor beschriebene lithiumvermittelte Azokupplung nach WENDLER.^[82,114] Hierbei wird ausgehend von DMS-Imidazol **4** das doppelt geschützte Imidazol **5** gewonnen, welches in der anschließenden Azokupplung 1-Dimethylsulfamoyl-5-(3',5'-dibromphenylazo)imidazol (**24**) liefert (s. Abb. 42). Aus 3,5-Dibromanilin (**22**) wird die für die Azokupplung benötigte Diazoniumkomponente **23** dargestellt. Das *N*-1-geschützte Phenylazoimidazol **24** wird anschließend entschützt und trityliert. Die tritylierte Spezies **25** kann in einer klassischen Suzuki-Kreuzkupplung zum Mesityl-Derivat **28** umgesetzt werden.^[204,205] Zuvor muss jedoch aus Brommesitylen (**26**) die Borsäure **27** für die Suzuki-Reaktion bereitgestellt werden. Im letzten Schritt erfolgt die bereits bekannte Methylierung am *N*-1-Stickstoffatom, sodass das Zielmolekül **29** erhalten werden kann.

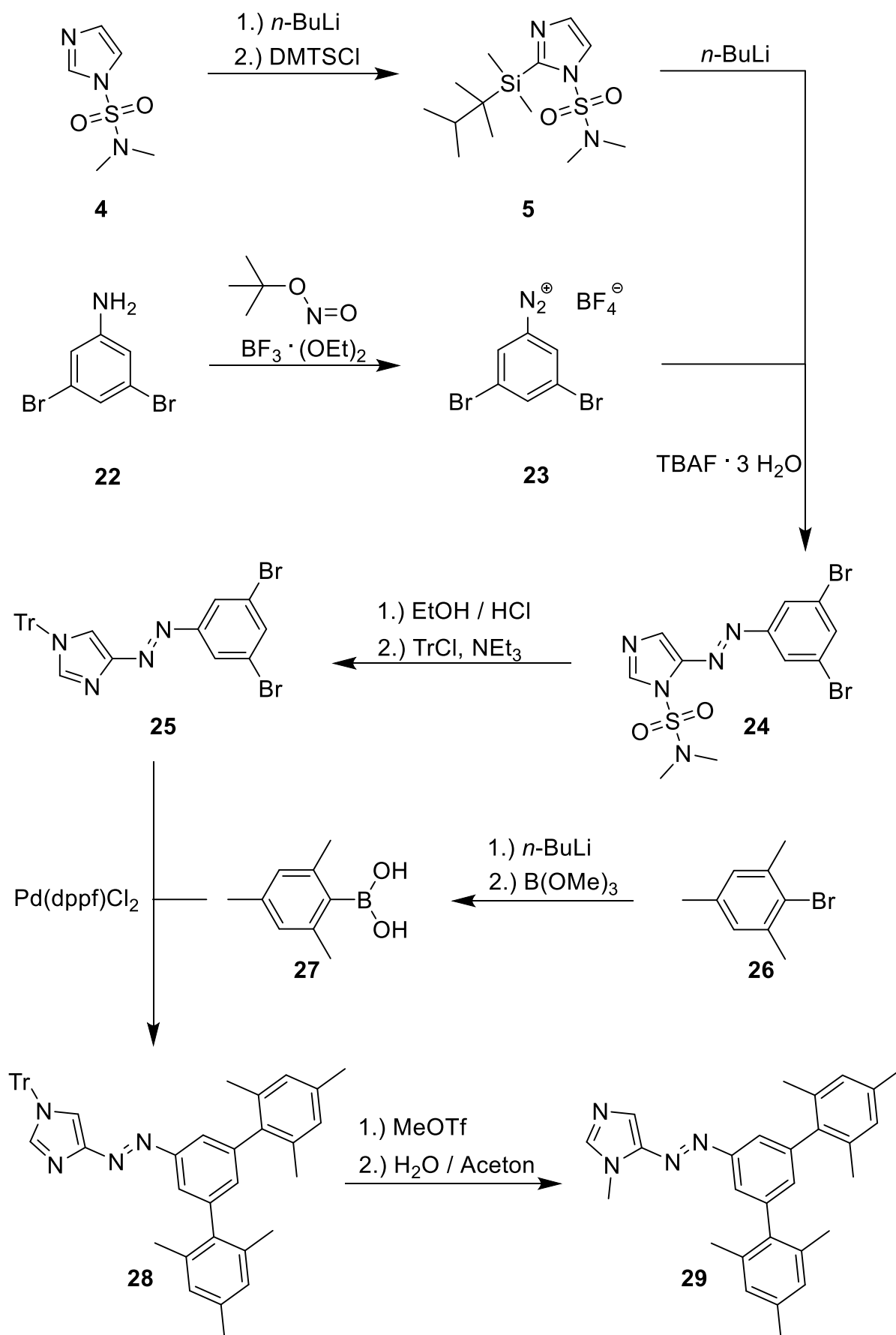


Abb. 42: Syntheseroute zur Darstellung von 1-Methyl-5-(3',5'-mesitylphenylazo)imidazol (**29**).

Das Diazoniumsalz **23** konnte nach LAHIRI *et al.* aus dem entsprechenden Anilin **22** durch Diazotierung mittels *tert*-Butylnitrit und Bortrifluorid-Diethyletherat in einer Ausbeute von 97 % isoliert werden (s. Abb. 43).^[206] Dabei wurde Tetrafluorborsäure zur Fällung aus Tetrahydrofuran verwendet, um Tetrafluoroborat als Gegenion des Diazoniumsalzes **23** einzuführen.

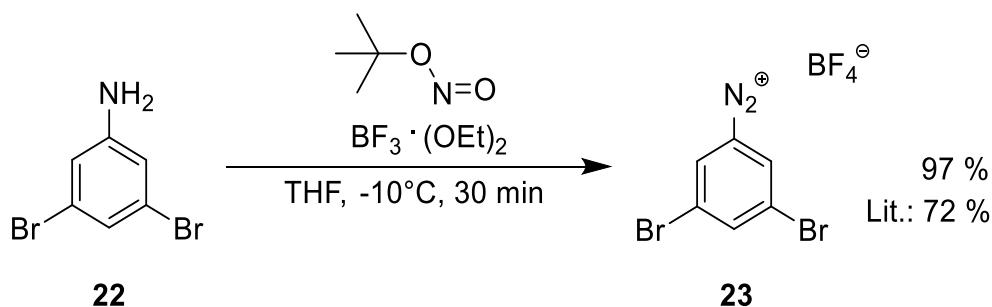


Abb. 43: Darstellung des 3,5-Dibromdiazoniumbenzotetrafluoroborats (**23**) mit *tert*-Butylnitrit aus 3,5-Dibromanilin (**22**).

Die Darstellung des literaturunbekannten Dimethylsulfamoylazoimidazols **24** fand nach WENDLER *et al.* in einer Eintopfsynthese statt (s. Abb. 44).^[82,114] Die Synthese der Azokomponente **24** verlief analog zu der von **8** in Abschnitt 3.1.1, lediglich die eingesetzten Diazoniumsalze stellten einen Unterschied dar. Allerdings wurde bei der Entschützung der fluoridlabilen Dimethylthexylsilylgruppe kein wasserfreies Tetrabutylammoniumfluorid verwendet, sondern das Trihydrat. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung wurde das 1-Dimethylsulfamoyl-5-(3',5'-dibromphenylazo)imidazol (**24**) mit einer Ausbeute von 26 % über drei Stufen erhalten.

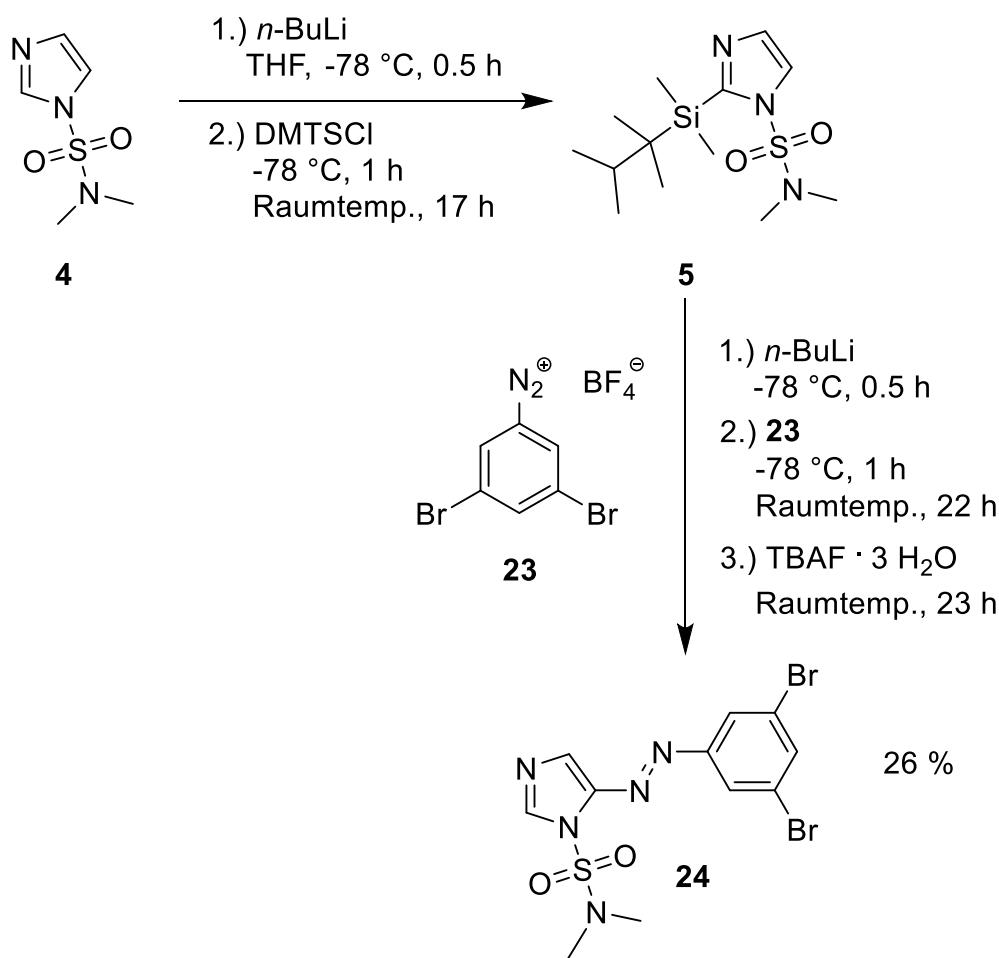


Abb. 44: Eintopfsynthese von 1-Dimethylsulfamoyl-5-(3',5'-dibromphenylazo)imidazol (**24**) aus Dimethylsulfamoylimidazol (**4**) durch lithiumvermittelte Azokupplung zwischen dem doppeltgeschützten Imidazol **5** und 3,5-Dibromdiazoniumbenzotetrafluoroborat (**23**).

Die Entfernung der säurelabilen Dimethylsulfamoylschutzgruppe erfolgte mit halbkonzentrierter Salzsäure in ethanolischer Lösung. Die anschließende Tritylierung durch Umsetzung mit Tritylchlorid und Triethylamin als Base wurde *in situ* durchgeführt. Über zwei Stufen konnte somit 1-Trityl-4-(3',5'-dibromphenylazo)-imidazol (**25**) in einer Ausbeute von 79 % gewonnen werden (s. Abb. 45).

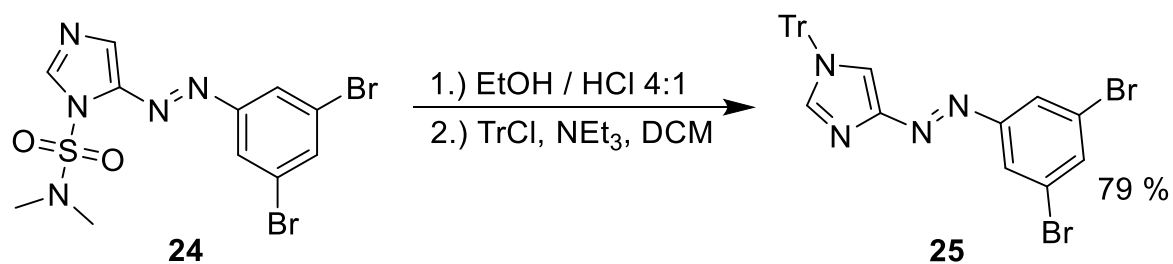


Abb. 45: Tritylierung des DMS-Phenylazoimidazols **24** zu 1-Trityl-4-(3',5'-dibromphenylazo)imidazol (**25**).

Die Isolation der *NH*-Form **24a** nach der Entschützung des DMS-Phenylazoimidazols **24** wurde nur für die spätere Charakterisierung vorgenommen, da sich die *in situ* Umsetzung zur Tritylstufe **25** als wesentlich effizienter erwies (s. Abb. 46).

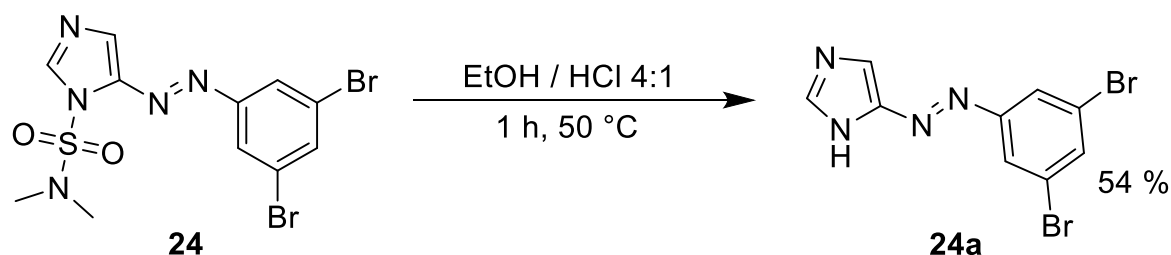


Abb. 46: Entschützung des DMS-Phenylazoimidazols **24** zum 5-(3',5'-Dibromphenylazo)imidazol (**24a**).

Für die Durchführung der Suzuki-Kupplung wird eine Organoboran-Verbindung benötigt, die in einer palladiumkatalysierten Kreuzkupplung mit dem Brom-Derivat **25** umgesetzt wird.^[204,205] In einem ersten Schritt wurde Brommesitylen (**26**) mit *n*-Butyllithium lithiiert und durch Quenchen mit Trimethylborat und Hydrolyse die 2,4,6-Trimethylphenylboronsäure (**27**) erhalten.^[207] Nach Umkristallisation aus *n*-Hexan/EE konnte eine Ausbeute von 53 % erreicht werden (s. Abb. 47).

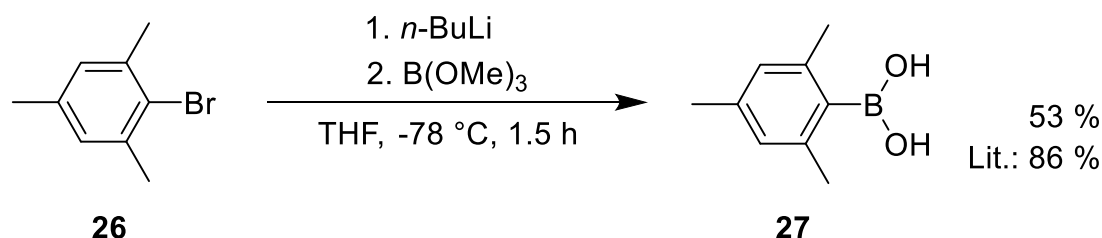


Abb. 47: Darstellung der Boronsäure **27** aus Brommesitylen (**26**).

In den Arbeiten von HEITMANN *et al.* konnte gezeigt werden, dass die Tritylstufe von 5-Phenylazoimidazolen in Verbindung mit Pd(dppf)Cl₂ für Suzuki-Kreuzkupplungen am geeignetsten ist.^[163] In einem Lösungsmittelgemisch aus Toluol, Ethanol und Wasser konnte das tritylierte Phenylazoimidazol **25** mit der Boronsäure **27** zum Suzuki-Produkt **28** in einer Ausbeute von 96 % umgesetzt werden (s. Abb. 48). Dabei kam Pd(dppf)Cl₂ als Pd(0)-Katalysator zum Einsatz.

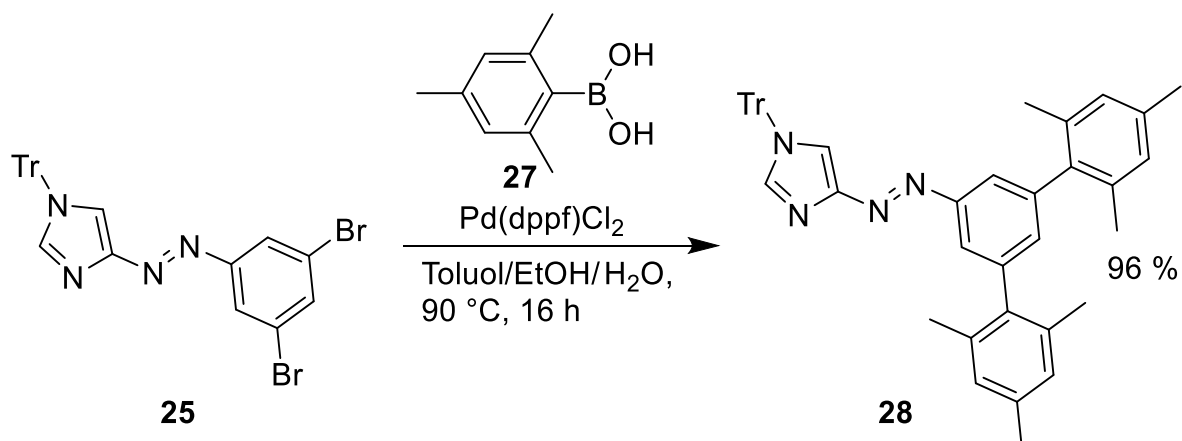


Abb. 48: Suzuki-Kreuzkupplung zwischen dem trityliertem Phenylazoimidazol **25** und der 2,4,6-Trimethylphenylboronsäure (**27**) zur Bildung von 1-Trityl-4-(3',5'-mesitylphenylazo)imidazol (**28**).

Danach folgte die übliche Methylierung der Trityl-Spezies **28** mit Methyltriflat, bei der das zwischenzeitlich gebildete Imidazolium-Salz durch die Behandlung mit einem Aceton/Wasser-Gemisch (1:1) in das gewünschte Zielmolekül **29** überführt wurde.^[114] Die Ausbeute dieser Reaktion betrug 74 % (s. Abb. 49).

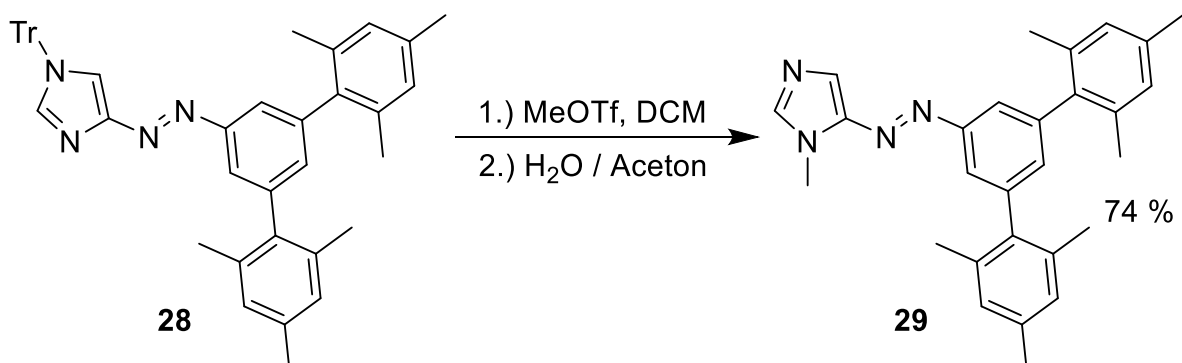


Abb. 49: Methylierungsreaktion der Trityl-Stufe **28** zum 1-Methyl-5-(3',5'-mesitylphenylazo)imidazol (**29**) mittels Methyltriflat und anschließender Behandlung mit einem Aceton/Wasser-Gemisch.

3.1.4 Untersuchung des 1-Methyl-5-(3',5'-mesitylphenylazo)imidazols (**29**)

Das *trans*-Mesitylazoimidazol **29** besitzt sein Absorptionsmaximum bei 367 nm (s. Abb. 50). Das *cis*-Isomer kann also durch Belichtung mit einer Wellenlänge von 365 nm generiert werden. Analog zu anderen Phenylazoimidazolen erfolgt die effizienteste Rückisomerisierung mit Licht der Wellenlänge 525 nm, wobei dieser Absorptionsbereich dem $n\pi^*$ -Übergang der Elektronen zugeordnet werden kann.

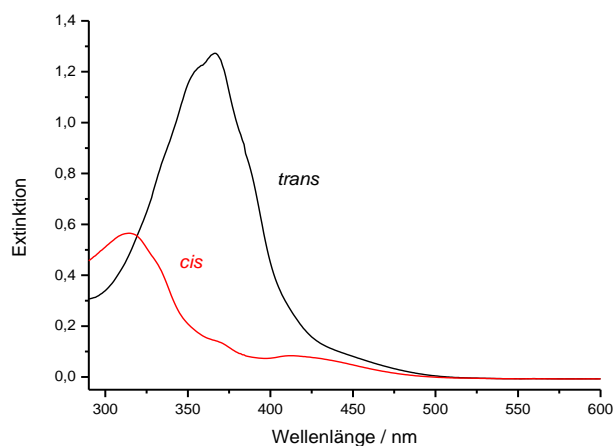


Abb. 50: UV/Vis-Spektren des *trans*- (schwarz) und des *cis*-Phenylazoimidazols **29** (rot) in Toluol bei 25 °C.

Durch $^1\text{H-NMR}$ -Belichtungsexperimente in Toluol- d_8 mit verschiedenen Wellenlängen sollte das photostationäre Gleichgewicht bestimmt werden. Die Quantifizierung erfolgte dabei durch Integration des Protonensignals der Methylgruppe am *N*-1-Stickstoffatom. Die beiden Singuletts der *cis*- und *trans*-Konfiguration liegen ausreichend weit voneinander getrennt, um eine verlässliche Integration zu ermöglichen (s. Abb. 51).

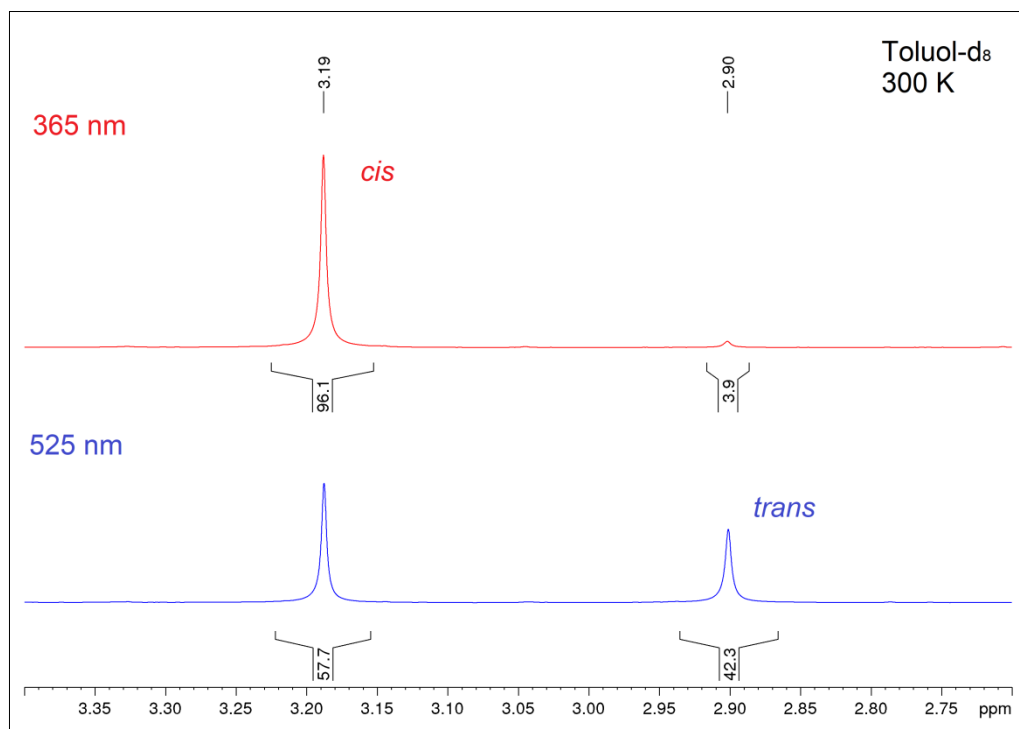


Abb. 51: $^1\text{H-NMR}$ -Verschiebungen des Singuletts der *N*-1-Methylgruppe von 1-Methyl-5-(3',5'-dibromphenylazo)imidazol (**29**) nach Belichtung mit 365 nm (rot) und 525 nm (blau).

Aus den $^1\text{H-NMR}$ -Messungen ging hervor, dass bei einer Belichtung mit 365 nm in Toluol- d_8 das *cis*-Isomer zu 96 % vorliegt. Die Rückisomerisierung durch Belichten mit 525 nm erzeugt 42 % *trans*-Isomer. Diese Schalteigenschaften sind mit denen des Isopropyl-Derivats **29** (Abschnitt 3.1.2) nahezu identisch.

Nachdem die passenden Wellenlängen gefunden wurden, sollte das Koordinationsvermögen des neuen Liganden an Eisen(III)-Metallzentren untersucht werden. Es wurde eine 2 mM Lösung von FeTPPCI **3** in Toluol- d_8 bei 300 K mit 10 Äquivalenten *trans*-1-Methyl-5-(3',5'-dibromphenylazo)imidazol (**29**) versetzt. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum konnte keine low-spin-Spezies nachgewiesen werden (s. Abb. 52). Daraufhin wurde die Anzahl der Äquivalente des Liganden **29** sukzessive angehoben. Mit 50, 100 und 250 Äquivalenten blieb das Ergebnis jedoch unverändert. Auch das Stehenlassen der Probe für sechs Tage, um eine eventuell sehr langsame Koordination zu verfolgen, mit anschließender Messung war nicht erfolgreich.

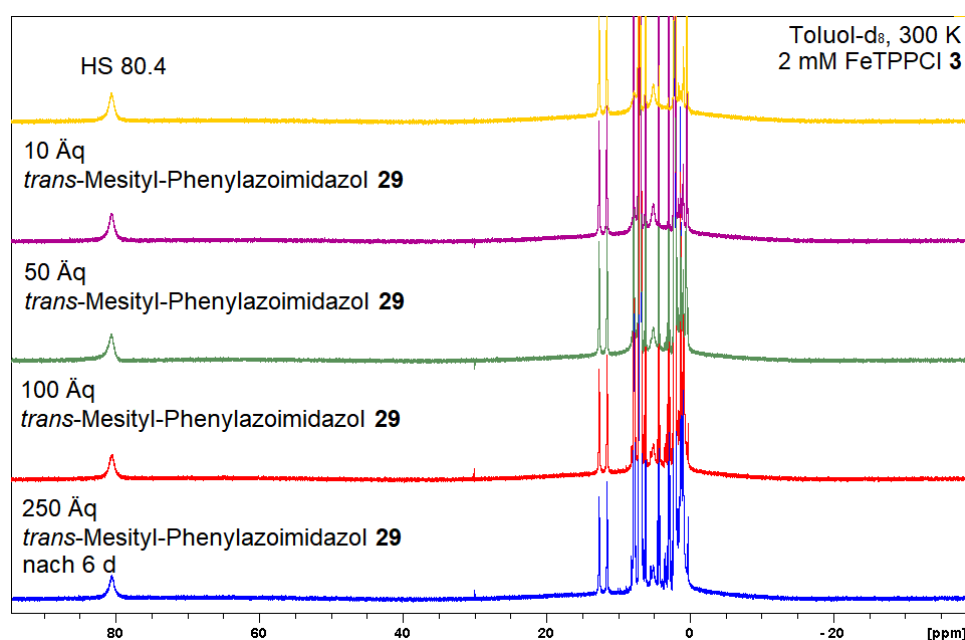


Abb. 52: $^1\text{H-NMR}$ -Experimente von FeTPPCI **3** mit Phenylazoimidazol **29**: 2 mM FeTPPCI **3** in Toluol- d_8 ohne Ligand (gelb), mit 10 Äquivalenten des *trans*-Liganden **29** (lila), mit 50 Äquivalenten Ligand **29** (grün), mit 100 Äquivalenten Ligand **29** (rot), nach sechs Tagen mit 250 Äquivalenten Ligand **29** (blau).

Somit verhält sich der Mesityl-Ligand **29** in Bezug auf seine Koordinations-eigenschaften mit FeTPPCI **3** exakt wie der Isopropyl-Ligand **11**. Beide Phenylazoimidazole sind bei dem verwendeten Porphyrinsystem nicht in der Lage, einen Spinwechsel zu induzieren.

Dabei scheinen die Mesityl-Substituenten in 3'- und 5'-Position des Phenylrings sterisch so anspruchsvoll zu sein, dass eine Koordination nicht mehr zustande kommt.

Um einen weiteren Vergleich zum bereits diskutierten Isopropyl-Liganden **11** heranziehen zu können, wurde in einem $^1\text{H-NMR}$ -Experiment untersucht, ob zumindest mit Nickel(II)-Porphyrinen eine Komplexbildung möglich ist. Dazu wurde eine 2 mM Lösung von NiTPPF₂₀ in Toluol-d₈ mit 15 Äquivalenten des *trans*-1-Mesityl-5-(3',5'-dibromphenylazo)imidazols (**29**) versetzt (s. Abb. 53). Die Pyrrolprotonen erzeugen ein Signal bei 39.4 ppm, was im Vergleich mit anderen Imidazol-PDLs einen eher schlechten Wert darstellt.^[82] Nichtsdestotrotz wurde demonstriert, dass es zur Assoziation des Mesityl-Liganden **29** an Nickel(II)-Porphyrinen kommt und im Zuge dessen der Spinzustand beeinflusst wird.

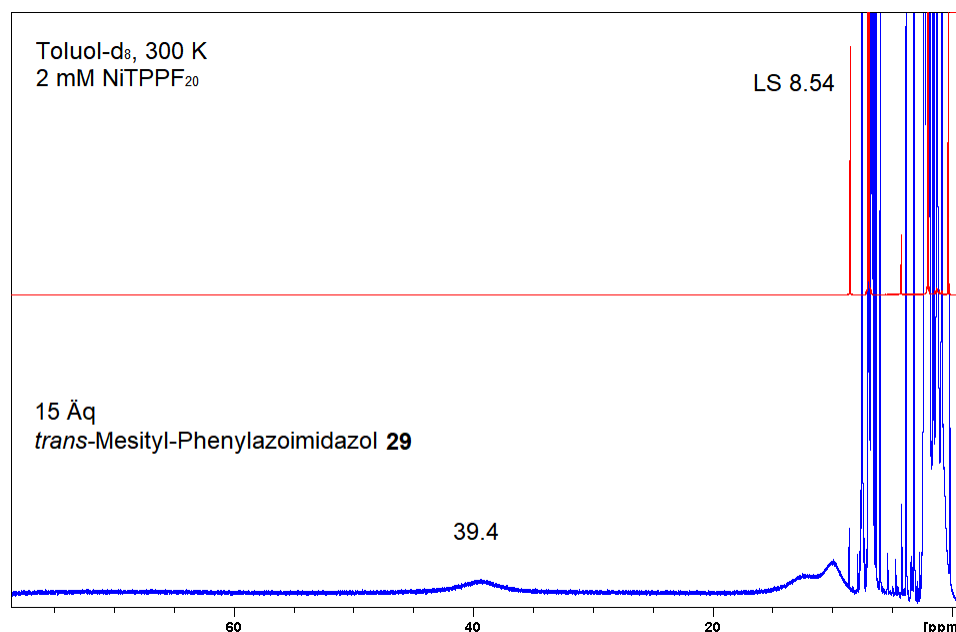


Abb. 53: $^1\text{H-NMR}$ -Experimente von NiTPPF₂₀ mit Phenylazoimidazol **29**: 2 mM NiTPPF₂₀ ohne Ligand (rot), mit 15 Äquivalenten des *trans*-Liganden (blau).

Die Einführung von sterisch anspruchsvolleren Gruppen an der N-1-Position des Imidazolstickstoffatoms oder an der 3'- und 5'-Position des Phenylrings schränkte die beiden PDLs **11** und **29** koordinativ soweit ein, dass eine Komplexbildung mit dem FeTPPCI **3** unmöglich wurde. Das ursprüngliche Ziel, nämlich die Koordination des bindenden *cis*-Isomers möglichst vollständig zu verhindern, konnte nur erreicht werden, indem im gleichen Zuge auch die *trans*-Form nicht mehr zur Komplexbildung befähigt ist.

Eine Feinabstimmung und Anpassung der Imidazol-PDLs für den Spinwechsel an Eisen(III) scheint sehr komplex, obwohl sie bei Nickel(II)-Porphyrinen so erfolgreich eingesetzt werden konnten. Es wurde ein neuer Ansatz entwickelt, bei dem Phenylazopyridine als PDLs zum Einsatz kommen sollten. Dies scheint auf den ersten Blick kontraproduktiv, da diese bei Nickel(II) wesentlich geringere Assoziationskonstanten aufweisen als Phenylazoimidazole und dadurch weitaus mehr Äquivalente benötigt werden. Außerdem sind Eisen(III)-Imidazol-Komplexe sehr viel stabiler sowie eindeutiger in ihren magnetischen und physikalischen Eigenschaften als die entsprechenden Pyridin-Komplexe.^[113,208,209] Um das LD-CISSS-Konzept mit Eisen(III) zu verstehen und zu realisieren, scheint dieser Schritt zurück jedoch ein probates Mittel zu sein, da die Erkenntnisse aus den Vorarbeiten mit Nickel(II) anscheinend nicht ohne Weiteres auf andere Metallzentren zu übertragen sind.

3.2 Phenylazopyridine als PDL

In Arbeiten von THIES *et al.* konnte gezeigt werden, dass 3-Phenylazopyridine als PDL-Systeme einen LD-CISSS an Nickel(II)-Porphyrinen hervorrufen.^[88,103]

Wie bei den Phenylazoimidazolen besitzen auch die Phenylazopyridine in jeder Konfiguration jeweils zwei verschiedene Konformere (s. Abb. 54). Generell sollten beide *trans*-Konformere und das *cis-β*-Konformer des 3-Phenylazopyridins (**30**) zur Koordination befähigt sein, wohingegen es in der *cis-α*-Konformation zu einer sterischen Abstoßung mit dem Porphyrinring kommt.

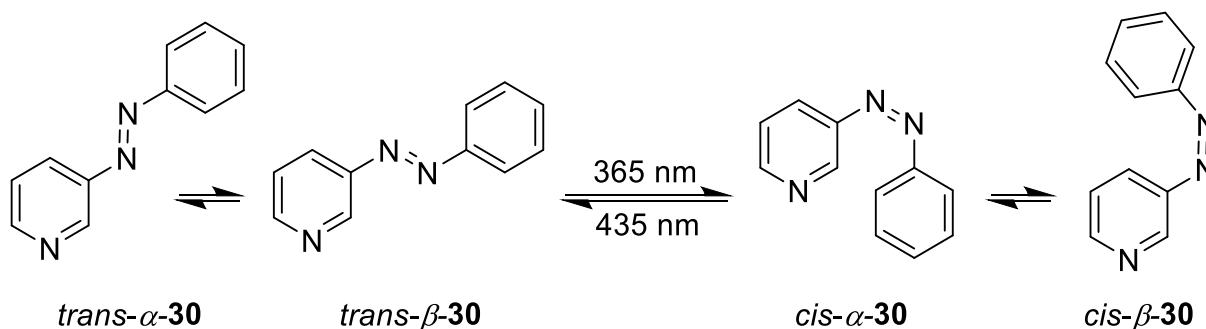


Abb. 54: Darstellung der verschiedenen Konformere von *trans*- und *cis*-3-Phenylazopyridin (**30**).

Es wurde versucht, die *cis-β*-Konformation möglichst komplett aus dem Gleichgewicht zu entfernen, so dass nur nichtbindendes *cis-α*-Isomer übrig bleibt. Dazu wurde der sterische Anspruch durch große Substituenten in der 4-Position des Pyridinrings und/oder der 3'- und 5'-Position des Phenylrings erhöht.

Außerdem sorgt eine Substitution in 4-Position des Pyridinrings dafür, dass sowohl die lichtinduzierte *trans-cis*- als auch die *cis-trans*-Isomerisierung effizienter vonstattengeht als beim unsubstituierten 3-Phenylazopyridin (**30**).^[88,210] Die Substitution des Pyridinrings mit einer Methylgruppe erwies sich als besonders vorteilhaft, da sich ein guter Kompromiss aus effizientem Schaltverhalten und synthetischer Realisierbarkeit ergab. DFT-Rechnungen bestätigten, dass große Substituenten in der 4-Position des Pyridinrings die Bildung der *trans-α*- und *cis-β*-Konformere benachteiligen. Folglich sind das bindende *trans-β*- und das nichtbindende *cis-α*-Isomer die in Lösung vorherrschenden Spezies (s. Abb. 55).^[88]

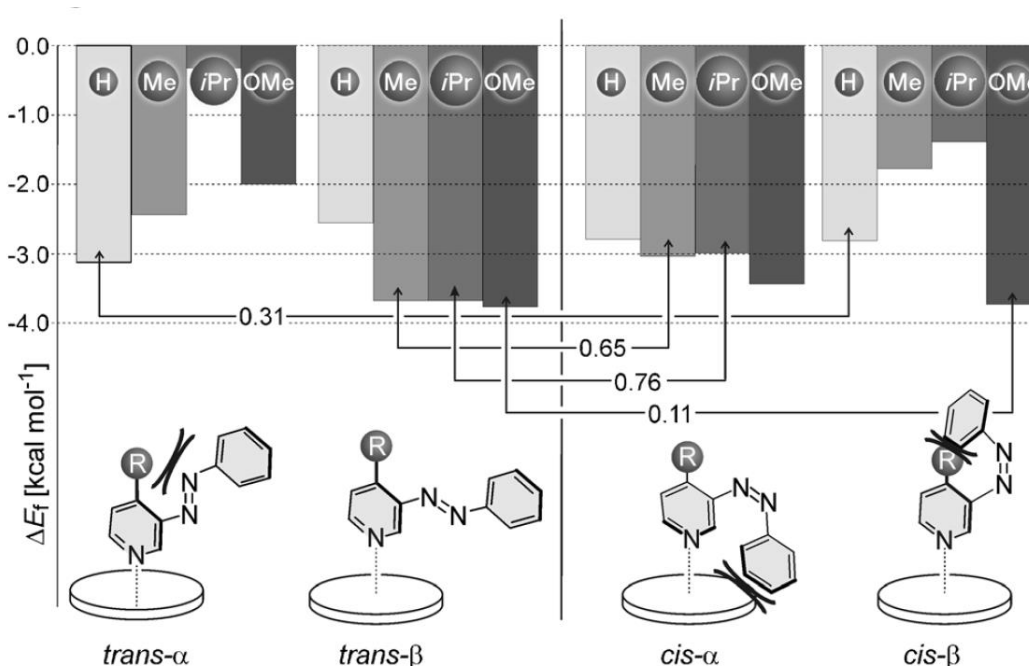


Abb. 55: Komplexbildungsenergien (ΔE_f) auf PBE/SVP-Level verschiedener Phenylazopyridine mit Nickel(II)-Porphyrinen. ΔE_f ist definiert als die Energie, die bei der Bildung der Komplexe frei wird, angefangen bei der stabilsten Konformation einer jeden Konfiguration. Die Energiedifferenzen zwischen der am stärksten bindenden *trans*- und *cis*-Konformation sind mit Pfeilen angedeutet.^[88]

In weiteren Untersuchungen stellte sich heraus, dass das *cis-α*-Isomer immernoch zur Koordination neigte. DFT-Rechnungen legten nahe, dass eine zusätzliche Substitution des Phenylrings notwendig ist, um die Assoziation des *cis-α*-Konformers einzuschränken.^[88] Da eine *ortho*-Substitution synthetisch schwer zu bewerkstelligen ist, wurden ^tBu-Gruppen in *meta*- und *para*-Position für vorläufige Modellrechnungen benutzt (s. Abb. 56). Es konnte gezeigt werden, dass eine ^tBu-Gruppe in *para*-Position sowie zwei ^tBu-Gruppen in *meta*-Position die Komplexbildung der *trans-β*-Konformation nicht behindern.

Im Unterschied dazu wird die Koordination des *cis- α* -Konformers an das Nickel(II)-Metallzentrum durch zwei *t*Bu-Substituenten jedoch stark benachteiligt. Außerdem senken die *t*Bu-Gruppen die Bindungsstärke des *cis- β* -Konformers durch sterische Wechselwirkungen mit der Methylgruppe des Pyridinrings herab.

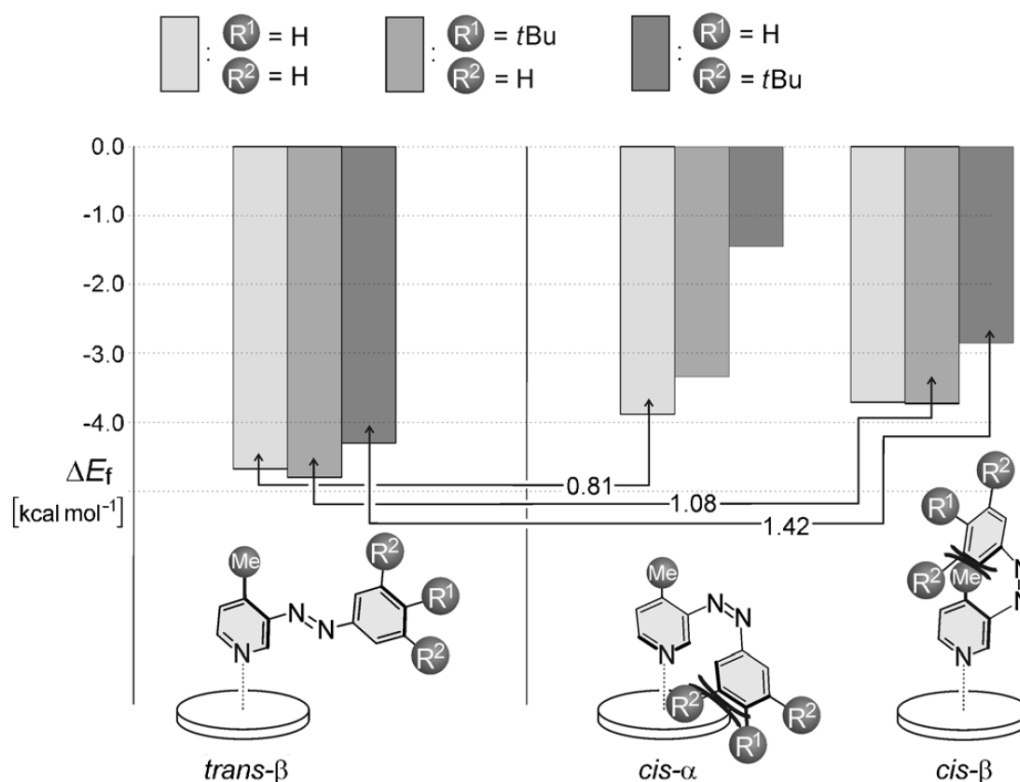


Abb. 56: Komplexbildungsenergien ΔE_f (PBE/TZVP// B3LYP/TZVP) unterschiedlich substituierter 4-Methyl-3-phenylazopyridine mit Nickel(II)-Porphyrinen. Die Energiedifferenzen zwischen der am stärksten bindenden *trans*- und *cis*-Konformation sind mit Pfeilen angedeutet.^[88]

Die angeführten Erkenntnisse ließen darauf schließen, dass 4-Methyl-3-(3',5'-di-*tert*-butylphenylazo)pyridin (**31**) (s. Tab. 3) ein vielversprechender PDL im Zusammenspiel mit Nickel(II)-Porphyrinen sein könnte, was in zahlreichen Untersuchungen bestätigt werden konnte.^[88,103] Im Folgenden sollte getestet werden, ob ähnliche Ergebnisse auch mit Eisen(III)-Systemen erzielt werden können.

Die Verwendung des Methylphenylazopyridins **31** als PDL bei Eisen(III)-Porphyrinen wurde anhand von ¹H-NMR-Titrationsexperimenten mit FeTPPCI **3** untersucht. Eine 2 mM Lösung von FeTPPCI **3** in Toluol-*d*₈ wurde mit 1000 Äquivalenten des PDLs **31** versetzt (s. Abb. 57). Es konnte nur das high-spin-Signal, also keine Koordination des Pyridin-Liganden **31**, beobachtet werden.

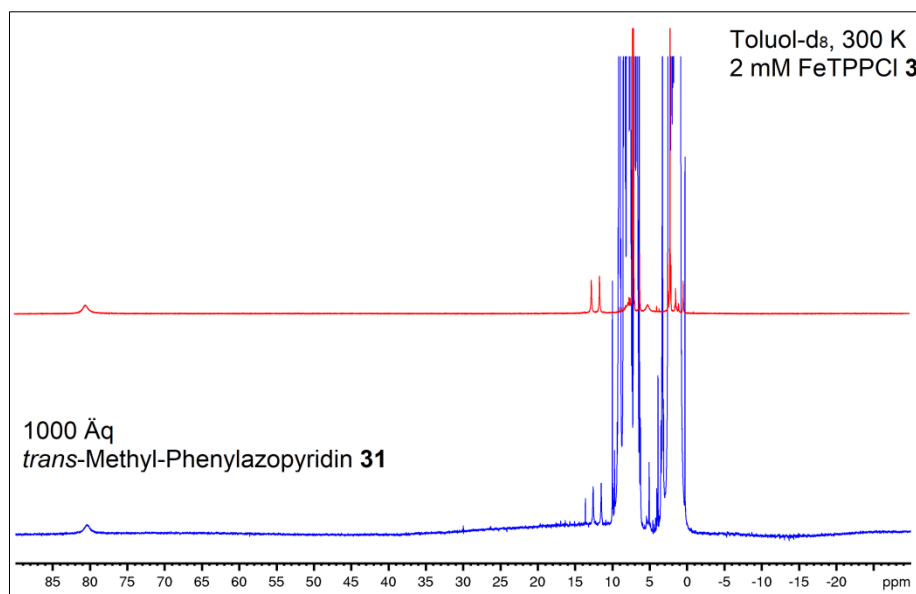
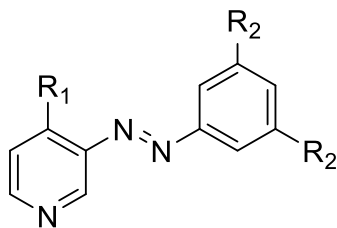


Abb. 57: ^1H -NMR-Experimente von FeTPPCI **3** mit Phenylazopyridin **31**: 2 mM FeTPPCI ohne Ligand (rot), mit 1000 Äquivalenten des *trans*-Liganden (blau).

Nachdem 4-Methyl-3-(3',5'-di-*tert*-butylphenylazo)pyridin (**31**) keine Koordination mit Fe(III)TPPCI **3** einging, wurde eine Änderung des Substituenten am Pyridinring angestrebt, um die Bindungsstärke entscheidend zu erhöhen. Daraufhin wurden unterschiedlich monosubstituierte 3-Phenylazoimidazole bezüglich ihres Schaltverhaltens in Toluol- d_8 bei 300 K untersucht. Es konnte festgestellt werden, dass mit einer Methoxygruppe in 4-Position des Pyridins die beste *trans-cis*-Isomerisierung erreicht wurde (s. Tab. 3). Weiterhin geht mit der Einführung der Methoxygruppe ein signifikanter Anstieg der Halbwertszeit einher, was aber bei einer vollständigen Dissoziation in der *cis*-Form nicht von Relevanz sein sollte. Eine Methoxygruppe erhöht die Elektronendichte im Pyridinring und sollte deshalb eine gesteigerte Assoziationskraft im Vergleich zur bisher verwendeten Methylgruppe zur Folge haben. Dies konnte bereits bei Nickel(II)-Porphyrinen rechnerisch gezeigt werden (s. Abb. 55). Ferner wird die Bildung des bindenden *cis- β* -Konformers durch sterische Abstoßung unterbunden. Um das PDL-Konzept mit Phenylazopyridinen auf Eisen(III)-Systeme anzupassen, wurde deshalb ein Design mit einer Methoxygruppe und den bewährten $t\text{Bu}$ -Substituenten in *meta*-Stellung des Phenylrings gewählt. Die Darstellung dieses literaturunbekannten 4-Methoxy-3-(3',5'-di-*tert*-butylphenylazo)pyridins (**36**) soll im Folgenden erläutert werden.

Tab. 3: Photostationäre Gleichgewichte von Phenylazopyridinen nach Belichtung mit verschiedenen Wellenlängen bei 300 K in Toluol- d_8 und deren Halbwertszeiten.^[88]



R_1, R_2	<i>cis</i> -Anteil (365 nm)	<i>trans</i> -Anteil (440 nm)	Halbwertszeit
H, H	63 %	20 %	228 h
Me, H	72 %	17 %	100 h
<i>i</i> Pr, H	75 %	13 %	316 h
I, H	86 %	10 %	115 h
Ph, H	84 %	13 %	206 h
NMe ₂ , H	66 %	62 %	31 h
OMe, H	90 %	13%	915 h
Me, <i>t</i> Bu (31)	91 %	15 %	370 h

3.2.1 Synthese des 4-Methoxy-3-(3',5'-di-*tert*-butylphenylazo)pyridins (**36**)

Das Phenylazopyridin **36** wurde in Anlehnung an die Arbeiten von THIES in drei Stufen aus dem kommerziell erhältlichen 3,5-Di-*tert*-butylanilin (**32**) und 3-Amino-4-chlorpyridin (**34**) dargestellt (s. Abb. 58).^[88,103] Das Anilin **32** wurde zum entsprechenden Nitroso-Derivat **33** oxidiert.^[211] Anschließend fand eine Azokondensation nach MILLS *et al.* statt, bei der das Nitroso-Derivat **33** mit dem Aminopyridin **34** das Chlor-Phenylazopyridin **35** lieferte.^[212] In einem letzten Schritt wurde durch eine nucleophile Substitution das gewünschte 4-Methoxy-3-(3',5'-di-*tert*-butylphenylazo)pyridin (**36**) erhalten.

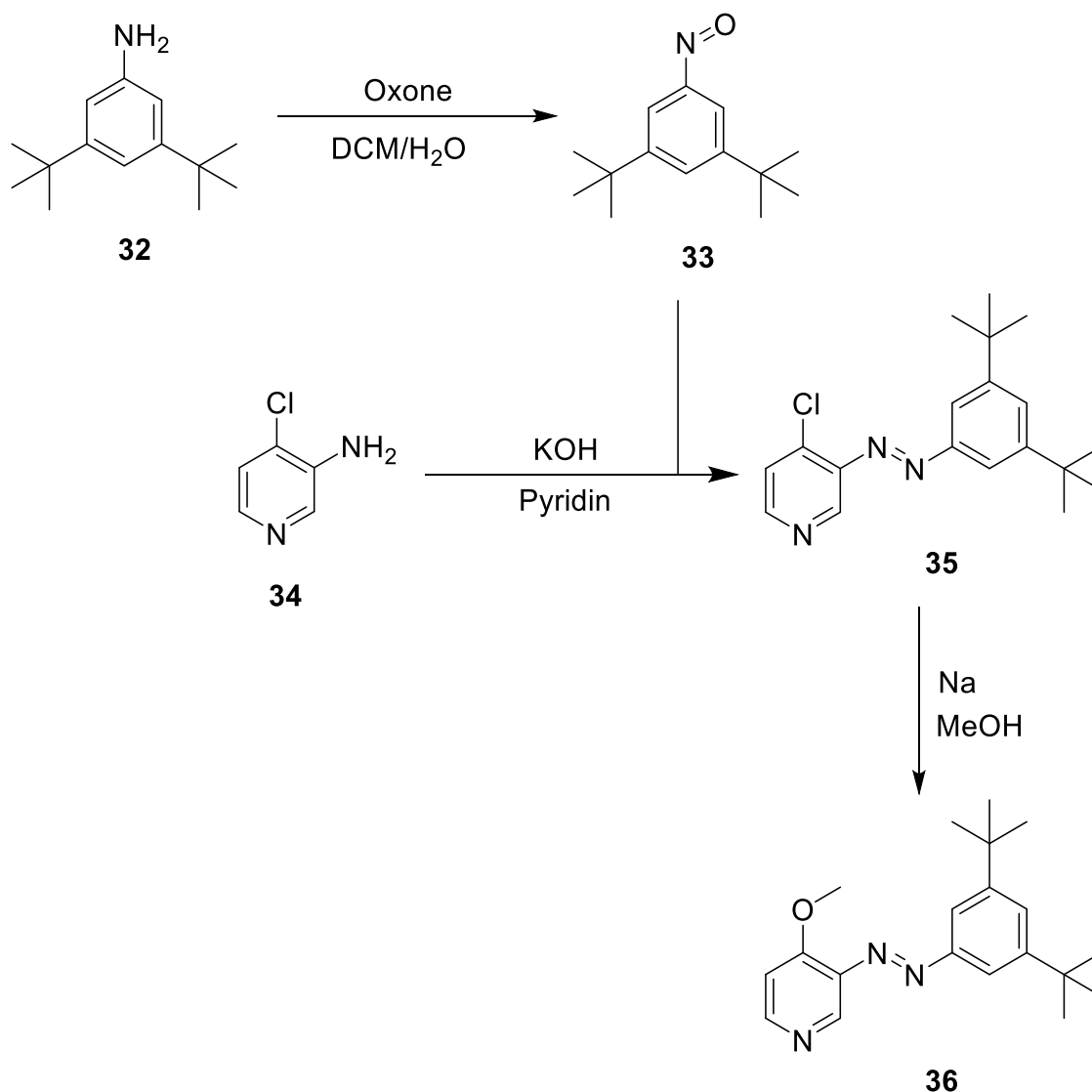


Abb. 58: Syntheseroute zur Darstellung von 4-Methoxy-3-(3',5'-di-*tert*-butylphenylazo)pyridin (**36**).

Zunächst wurde das 3,5-Di-*tert*-butylanilin (**32**) in einem Gemisch aus Dichlormethan und Wasser mittels Oxone[®] zur Nitroso-Verbindung **33** oxidiert (s. Abb. 59).^[211] Nach der säulenchromatographischen Aufreinigung konnte eine Ausbeute von 84 % erreicht werden. Als Nebenprodukt konnte das entsprechende Nitro-Derivat während der Säulenchromatographie abgetrennt und mittels ¹H-NMR-Spektroskopie identifiziert werden. Heterogene Zwei-Phasen-Systeme wie Oxone[®] in einer Dichlormethan/Wasser-Mischung fördern die Trennung der normalerweise schlecht wasserlöslichen Nitroso-Komponente **33** von *N*-Arylhydroxylamin-Intermediaten und den Anilin-Vorstufen **32**. Dadurch werden ungewünschte Kondensationsreaktionen verhindert.^[213]

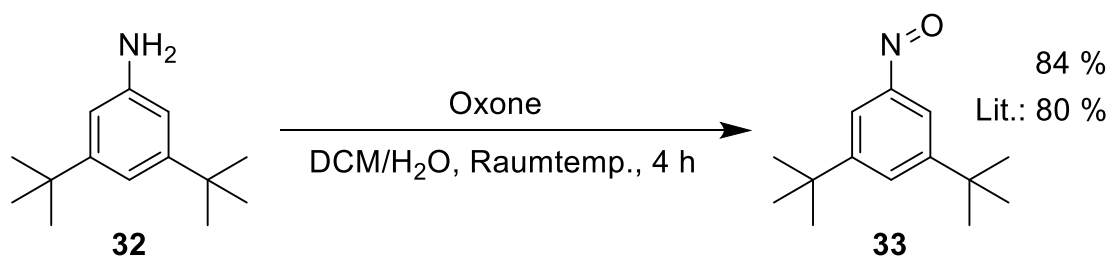


Abb. 59: Oxidation des Anilin-Derivats **32** zum 3,5-Di-*tert*-butylnitrosobenzol (**33**).

Das käuflich erworbene 3-Amino-4-chlorpyridin (**34**) wurde in einer basenvermittelten Kondensationsreaktion mit der Nitroso-Komponente **33** zum literaturunbekannten 4-Chlor-3-(3',5'-di-*tert*-butylphenylazo)pyridin (**35**) umgesetzt (s. Abb. 60).^[88,103] Bei dieser abgewandelten Mills-Reaktion wird Kaliumhydroxid anstelle von der sonst üblichen Essigsäure verwendet.^[212] Es wurde eine Ausbeute von 54 % erzielt.

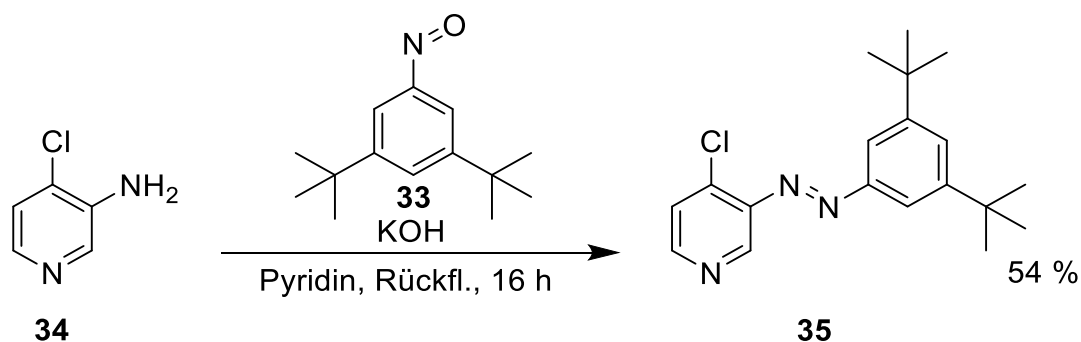


Abb. 60: Mills-Reaktion zwischen 3-Amino-4-chlorpyridin (**34**) und der Nitroso-Komponente **33** zum Phenylazopyridin **35**.

Letztlich fand die Einführung der Methoxygruppe statt. Dabei wurde unter Einsatz von elementarem Natrium und Methanol Natriummethanolat hergestellt, welches in einer nucleophilen Substitutionsreaktion mit dem Chlor-Derivat **35** das 4-Methoxy-3-(3',5'-di-*tert*-butylphenylazo)pyridin (**36**) liefert (s. Abb. 61).^[214] Das literaturunbekannte Methoxy-Phenylazopyridin **36** wurde in einer Ausbeute von 91 % isoliert.

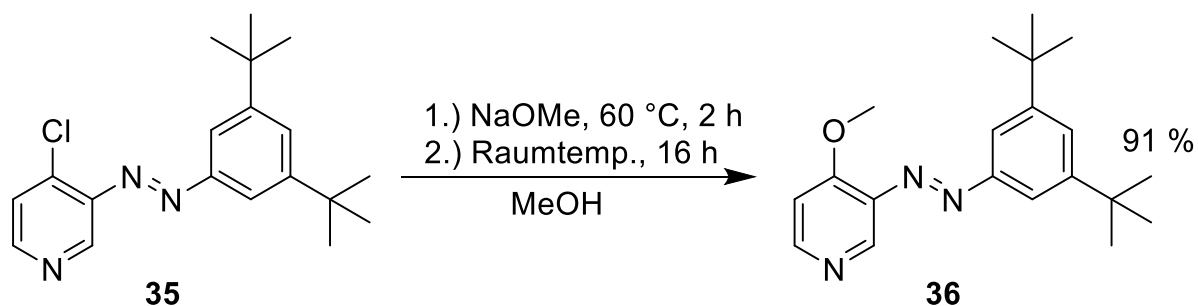


Abb. 61: Methoxylierung von 4-Chlor-3-(3',5'-di-*tert*-butylphenylazo)pyridin (**35**) zum Methoxy-Derivat **36**.

3.2.2 Schalteigenschaften des Methoxy-Phenylazopyridins **36**

Aus UV/Vis-Untersuchungen ging hervor, dass das Absorptionsmaximum von Methoxy-Phenylazopyridin **36** in Toluol bei 344 nm liegt (s. Abb. 62). Somit sollte die *trans-cis*-Isomerisierung wie erwartet durch Belichtung mit Licht der Wellenlänge 365 nm realisiert werden können. Der Extinktionskoeffizient des *trans*-Isomers beträgt $19412 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ und nimmt damit einen signifikant höheren Wert ein als bei den bisher untersuchten 3-Phenylazopyridinen. Beispielsweise besitzt der Methyl-PDL **31** einen Extinktionskoeffizienten von lediglich $11987 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$.^[103]

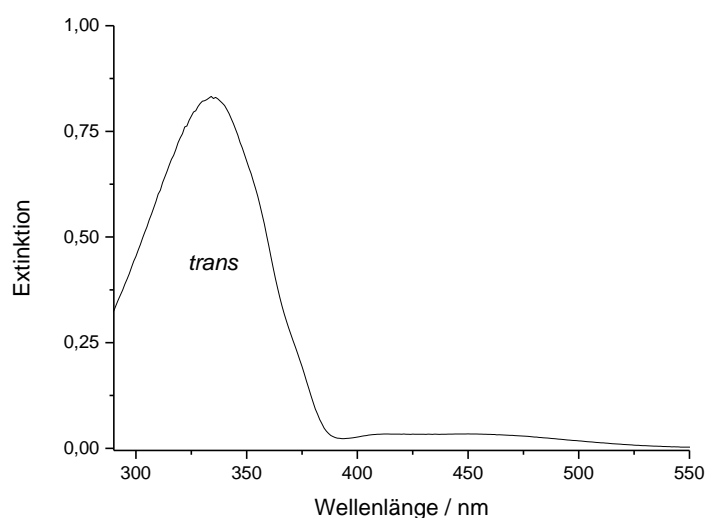


Abb. 62: UV/Vis-Spektrum einer $60 \mu\text{M}$ Lösung von 4-Methoxy-3-(3',5'-di-*tert*-butylphenylazo)pyridin (**36**) in Toluol bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Mit Hilfe von $^1\text{H-NMR}$ -Messungen wurden die Schalteigenschaften des Methoxy-Phenylazopyridins **36** in Toluol genauer untersucht. Dabei konnten das Protonensignal der Methoxygruppe oder der *tert*-Butylgruppen für die Quantifizierung des photostationären Gleichgewichts genutzt werden, da sie für das *cis*- und das *trans*-Isomer gut separierte Singulets liefern (s. Abb. 63). Durch Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 365 nm konnte nach 10 min ein *cis*-Anteil von 94 % generiert werden. Für die *cis-trans*-Isomerisierung konnten 435 nm als effektivste Wellenlänge ausgemacht werden. Nachdem 15 min mit 435 nm belichtet wurde, betrug der Anteil des *trans*-Isomers in Lösung 81 %.

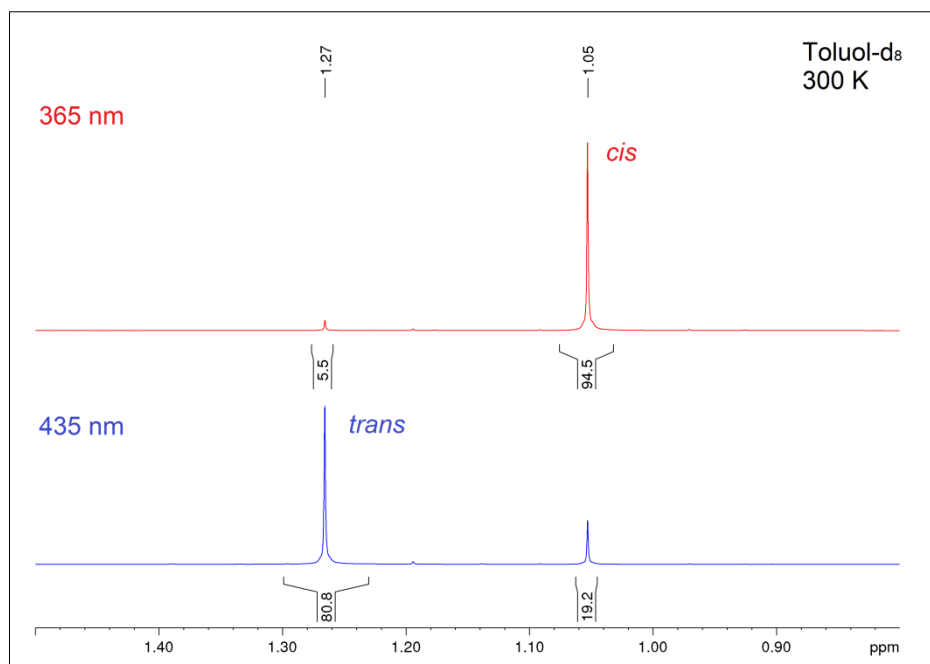


Abb. 63: Protonensignal der *tert*-Butylgruppen des Phenylazopyridins **36** in Toluol- d_8 bei 300 K nach 10 min Belichtung mit 365 nm (rot) und nach 15 min Belichtung mit 435 nm (blau).

Aus dem neuen PDL-Design resultierte also ein Phenylazopyridin, das nicht nur die bislang beste *trans-cis*-Isomerisierung zeigte, sondern zugleich die beste Rückisomerisierung aufwies. Das zuvor verwendete Methyl-Derivat **31** erzeugte nach Belichtung mit 435 nm beachtliche 66 % weniger *trans*-Anteil als das neue Methoxy-Analogon **36**. Auch die verbesserte *trans-cis*-Isomerisierung um 3 % sollte sich bemerkbar machen, da es wichtig ist, das stärker bindende *trans*-Isomer nahezu komplett aus dem Gleichgewicht zu entfernen.

In einem ^1H -NMR-Titrationsexperiment wurde getestet, ob der *trans*-Methoxy-Ligand **36** einen low-spin-Komplex mit FeTPPCI **3** eingeht (s. Abb. 64). Dabei wurde eine 2 mM Lösung von FeTPPCI **3** in CDCl_3 mit 100 Äquivalenten des Liganden **36** versetzt. Die Lage des Signals der Pyrrolprotonen veränderte sich nach der Ligandenzugabe nicht, was für keine Komplexbildung spricht. Somit kann davon ausgegangen werden, dass selbst das Methoxy-Derivat **36** in seiner *trans*-Konfiguration nicht an das Metallzentrum des FeTPPCI **3** koordiniert.

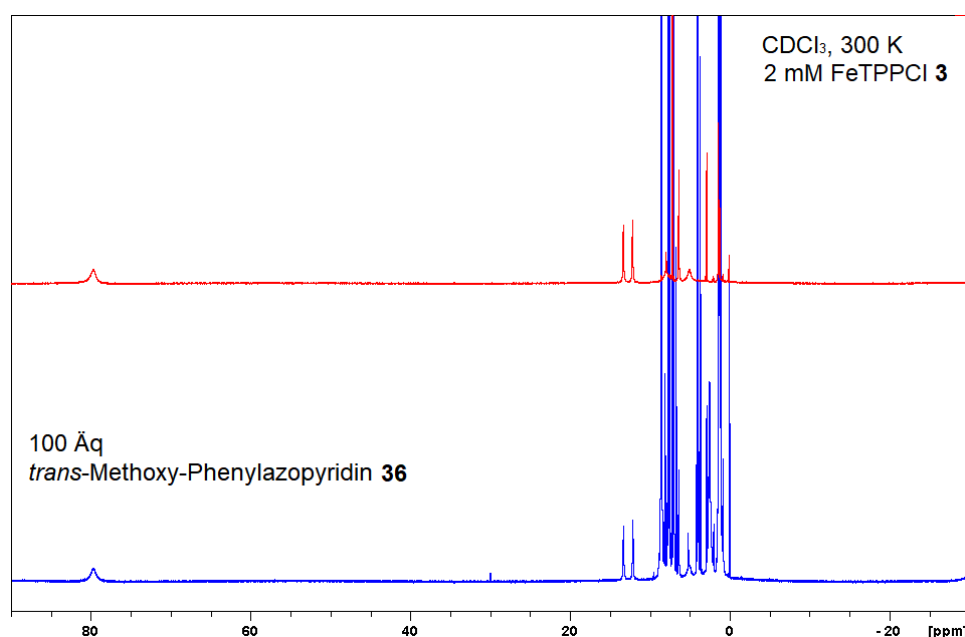


Abb. 64: ^1H -NMR-Experimente von FeTPPCI **3** mit Phenylazopyridin **36**: 2 mM FeTPPCI ohne Ligand (rot), mit 100 Äquivalenten des *trans*-Liganden (blau).

Nachdem das vielversprechende 4-Methoxy-3-(3',5'-di-*tert*-butylphenylazo)pyridin (**36**) in Kombination mit FeTPPCI **3** nicht zur Assoziation neigt, sollte nun versucht werden, das Porphyrin-System dem vorliegenden Liganden anzupassen. Bereits bei den Phenylazoimidazolen (Abschnitt 3.1.2) wurde versucht durch die Einführung von schwächer gebundenen Gegenionen am Eisen(III)-Zentrum die Koordination von Liganden zu erleichtern.^[215] Dieses Vorhaben wurde nun mit Phenylazopyridinen als PDLs erneut verfolgt. An dem restlichen Porphyrin sollte zunächst keine Änderung vorgenommen werden.

Für die weiteren Experimente wurde Perchlorat als Gegenion gewählt. In nicht- oder nur schwachkoordinierenden Lösungsmitteln liegt das FeTPPClO₄ **37** in einem admixed-spin-Zustand vor ($S = 3/2, 5/2$), wie es auch für das Cytochrom *c* erwartet wird.^[143–145,215] Ferner reagiert es sehr empfindlich auf Wasser und Luft aus der Umgebung.^[146] Dies sind bereits zwei wesentliche Unterschiede zum Chlorid-Derivat **3**, welches relativ stabil unter Normalbedingungen ist und in Lösung stets als high-spin-Komplex vorkommt. Porphyrine der Form FeTPPX ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{F}, \text{N}_3$) bilden in Pyridin ein Gleichgewicht zwischen mono-, bis-Addukt und Edukt. Demgegenüber entsteht bei der Reaktion von FeTPPClO₄ **37** mit Pyridin lediglich das bis-Addukt.^[216,217] Es werden große Bildungskonstanten für die Addition von Pyridin an FeTPPClO₄ **37** erhalten.

KADISH *et al.* ermittelten Gleichgewichtskonstanten (β_2^{III}), die für FeTPPClO₄ **37** um etwa 10 Größenordnungen höher sind als beim FeTPPCI **3**.^[113,218] Folglich könnten 3-Phenylazopyridine als photodissoziierbare Liganden in Verbindung mit diesem Porphyrinsystem erfolgversprechend sein.

Das ¹H-NMR-Spektrum von FeTPPClO₄ **37** in CDCl₃ weist signifikante Unterschiede zu anderen bekannten high-spin fünffach-koodinierten,^[219] high-spin sechsfach-koodinierten^[220] oder low-spin^[221] Eisen(III)-Komplexen auf. Bei Raumtemperatur befinden sich die Phenyl- und Pyrrolprotonensignale im Bereich von 6 bis 13 ppm. Bei den entsprechenden high-spin^[219,220] und low-spin^[221] Spezies liegen die Pyrrolsignale üblicherweise in einer Region von 70 bis 80 oder -15 ppm. Die Pyrrolprotonen von FeTPPClO₄ **37** tauchen im Tieffeld bei Umgebungstemperaturen und im Hochfeld bei tiefen Temperaturen auf.^[222] Die Verschiebungen der Pyrrolsignale fallen sehr unterschiedlich aus, wenn chlorierte oder aromatische Lösungsmittel verwendet werden. Der zuvor beschriebene anomale Temperatureffekt tritt bei beiden Lösungsmitteltypen auf, aber die Pyrrolsignale liegen bei aromatischen Lösungsmitteln immer weiter im Tieffeld.^[222] Durch die Zugabe eines Überschusses (10 %, v/v) DMSO-d₆ zu FeTPPClO₄ **37** erscheinen die Pyrrolprotonensignale bei 63 ppm, was übereinstimmend mit einer zweifachen Koordination von DMSO an das FeTPPI-Derivat ist.^[220]

Die Synthese von FeTPPClO₄ **37** gelang durch die Umsetzung des Chlorid-Derivats **3** mit Silberperchlorat-Monohydrat in THF (s. Abb. 65).^[215,223] Wie bei den vorherigen Ionenaustauschen wird während der Reaktion Silberchlorid gebildet, das ausfällt und abfiltriert werden kann. Die Entfernung jeglicher Lösungsmittelrückstände hatte einen besonders hohen Stellenwert. Nach zwei Umkristallisationen aus *n*-Hexan und Toluol wurden letzte Reste an Lösungsmittel durch Kodestillation mit DCM entfernt. Dabei musste das DCM zuvor über basisches Aluminiumoxid filtriert werden, um die Entstehung von FeTPPCI **3** zu verhindern. Es konnte eine Ausbeute von 57 % erzielt werden.

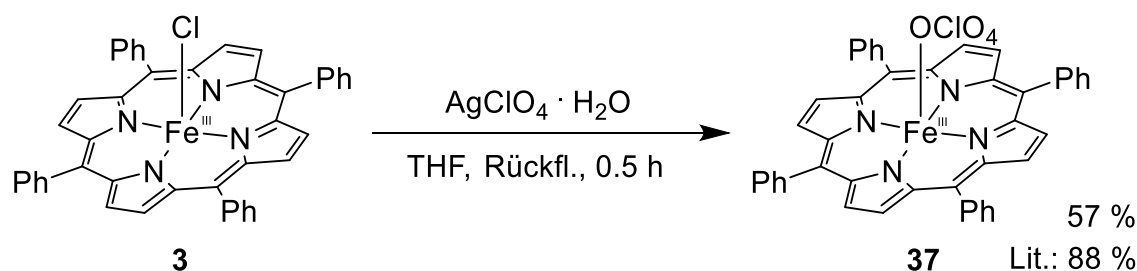


Abb. 65: Darstellung von $\text{FeTPP(ClO}_4\text{)}$ **37** durch die Umsetzung von FeTPP(Cl) **3** mit Silberperchlorat-Monohydrat.

Mit der Verwendung von $\text{FeTPP(ClO}_4\text{)}$ **37** kann durch die richtige Wahl des Lösungsmittels der Spinzustand der Lösung festgelegt werden. Da eine möglichst hohe Spindifferenz (ΔS) durch Schaltung angestrebt wurde, wäre es also günstig, wenn der admixed-spin- in einen high-spin-Zustand überführt werden kann. Wird Aceton als Lösungsmittel benutzt, kommt es zur Bildung eines sechsfach-kooordinierten Komplexes mit zwei Aceton-Molekülen als axiale Liganden. Dieser $\text{FeTPP}(\text{Aceton})_2^+$ -Komplex besitzt noch admixed-spin-Charakter und wird im späteren Verlauf näher beschrieben. Um einen reinen high-spin-Komplex ($S = 5/2$) zu erhalten, wurde DMSO-d_6 hinzugegeben, welches durch Ligandenaustausch einen 2:1-Komplex bildet.^[224] Es ist bekannt, dass Liganden wie Piperidin oder Pyridin eine Autoreduktion von Eisen(III)-tetraphenylporphyrinen zu den entsprechenden Eisen(II)-Komplexen begünstigen. Eine Verdünnung mit DMSO bzw. DMSO-d_6 kann die Reduktionsrate jedoch stark herabsetzen.^[225,226] Somit liefert das DMSO-d_6 einen wichtigen Beitrag für die Stabilität des Systems. Die Zugabe von DMSO-d_6 lässt einen definierten high-spin-Komplex entstehen, der eine hohe Stabilität gegenüber Oxidation aufweist und die Bildung des μ -oxo-Dimers verhindert.

Das Methoxy-Phenylazopyridin **36** soll in seiner *trans*-Konfiguration an das Eisen(III)-Zentrum des Porphyrins binden und einen low-spin-Komplex ($S = 1/2$) entstehen lassen. Das entsprechende *cis*-Isomer kann dagegen aufgrund von sterischer Abstoßung zwischen den ^tBu-Gruppen und dem Porphyringerüst nicht mehr binden, so dass die DMSO -Liganden wieder koordinieren und einen high-spin-Komplex bilden (s. Abb. 66).^[94,88] Dieses neue dynamische System wurde mit voneinander unabhängigen Methoden untersucht, deren Ergebnisse im Folgenden dargelegt werden.^[6]

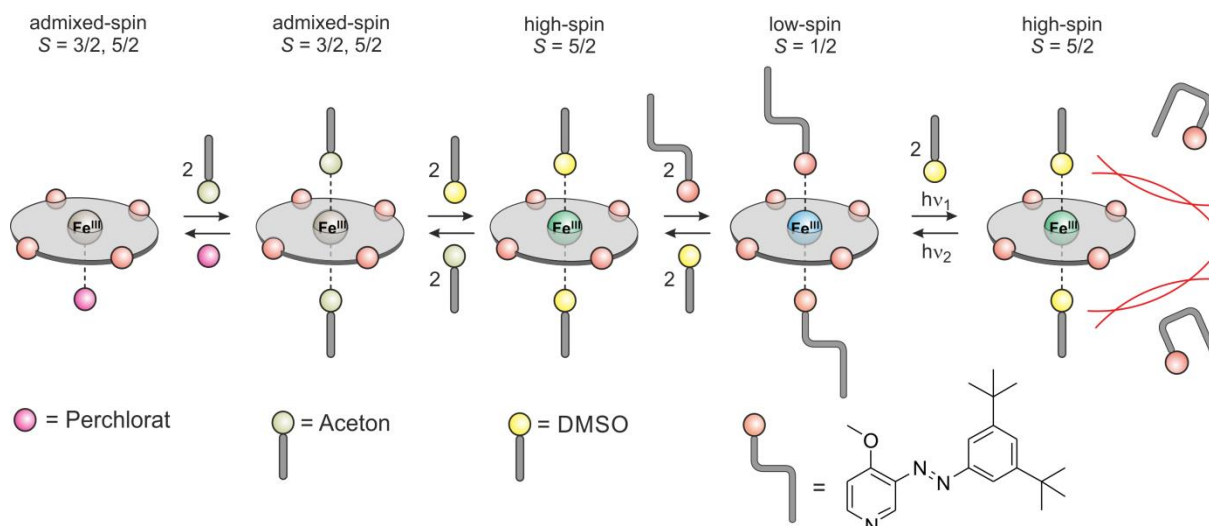


Abb. 66: Schematische Darstellung der Komplexbildung von FeTPPClO_4 **37** mit Aceton, DMSO und Phenylazopyridin **36** unter Anwendung des LD-CISSS-Konzeptes. Experimente erfolgten durch SHANKAR und nachfolgende Berechnungen wurden von STEINBORN durchgeführt.

Die Verwendung von Aceton/DMSO als Lösungsmittel machte es notwendig, die Schalteigenschaften des PDL **36** in eben diesem Medium zu bestimmen. Eine $50 \mu\text{M}$ und eine 1.0 mM Lösung des PDL **36** in Aceton/DMSO (2 mL , 25.87 mM) wurden in versiegelten Quartzküvetten für jeweils 2 min mit Licht der Wellenlänge 365 nm bestrahlt und UV/Vis-Spektren aufgenommen (s. Abb. 67). Eine Verlängerung der Belichtungsdauer zeigte nur vernachlässigbare Änderungen im Spektrum des *cis*-Isomers. Somit sollte das photostationäre Gleichgewicht innerhalb von 2 min zu erreichen sein. Bei dem Einsatz von Licht mit der Wellenlänge 435 nm reichen 3 min aus, um keine signifikanten Änderungen mehr zu beobachten.

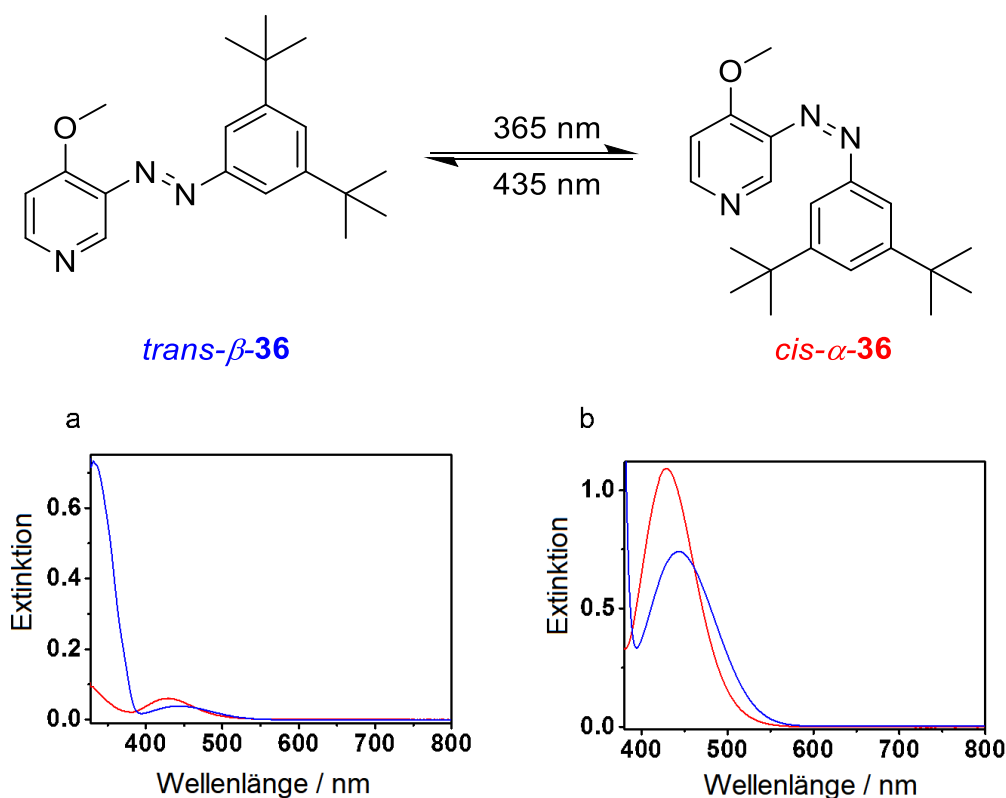


Abb. 67: UV/Vis-Spektrum einer (a) 50 μ M und (b) 1 mM Lösung des Phenylazopyridins **36** in Aceton/DMSO im photostationären Gleichgewicht nach Belichtung mit der Wellenlänge 365 nm für 2 min (rot) und 435 nm für 3 min (blau).^[6]

Mit Hilfe von $^1\text{H-NMR}$ -Messungen wurden die *cis/trans*-Anteile im photostationären Gleichgewicht ermittelt (s. Tab. 4). Dabei wurde eine 15 mM Lösung des Phenylazopyridins **36** in Aceton- d_6 (598 μL) mit DMSO- d_6 (2 μL) in einem versiegelten NMR-Röhrchen bei 60 $^\circ\text{C}$ für 24 Stunden gelagert, um eine vollständige thermische Rückisomerisierung zu bewirken. Danach wurde die Probe für 2, 7 und 12 min mit Licht der Wellenlänge 365 nm bestrahlt. Während der Belichtung wurde das Röhrchen in einen schräggeneigten KPG-Rührer eingespannt und mit einem Ventilator gekühlt, um für eine kontinuierliche Durchmischung der Probe ohne Erhitzen zu sorgen. Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren nach 2, 7 und 12 min Belichtung unterscheideten sich kaum voneinander, demzufolge wurde das photostationäre Gleichgewicht (94.4 % *cis*, 5.6 % *trans*) bereits nach 2 min erreicht. Die *cis-trans*-Isomerisierung mit Licht der Wellenlänge 435 nm konnte ein PSS mit 24.5 % *cis*- und 75.5 % *trans*-Isomer erzeugen. Die angegebenen Verhältnisse wurden wie schon zuvor durch die Integration des Singulettsignals der Methoxygruppe bestimmt (s. Abb. 68).

Tab. 4: Mittels $^1\text{H-NMR}$ -Analytik bestimmte photostationäre Gleichgewichte des Phenylazopyridins **36** nach Belichtung mit verschiedenen Wellenlängen bei 300 K in Aceton- d_6 /DMSO- d_6 (598:2).

Wellenlänge, Belichtungsdauer	<i>cis</i> -Anteil	<i>trans</i> -Anteil
365 nm, 2 min	94.2 %	5.8 %
365 nm, 7 min	94.4 %	5.6 %
365 nm, 12 min	94.4 %	5.6 %
435 nm, 2 min	31.3 %	68.7 %
435 nm, 7 min	24.9 %	75.1 %
435 nm, 12 min	24.5 %	75.5 %

Im Vergleich zu Toluol ist die *trans-cis*-Isomerisierung in Aceton/DMSO mit unveränderten 94 % *cis*-Anteil nach wie vor sehr effektiv. Die Rückisomerisierung mit 435 nm gelingt mit einem *trans*-Anteil von 75 % aber schlechter als in Toluol (81 % *trans*-Anteil). Diese unvollständige Umsetzung zum bindenden *trans*-Isomer beeinträchtigt jedoch nicht die Schalteffizienz, da der Ligand im Überschuss eingesetzt wird. Die Anwesenheit des Porphyrins beeinflusst die photostationären Gleichgewichte nicht signifikant (s. Abb. 68).

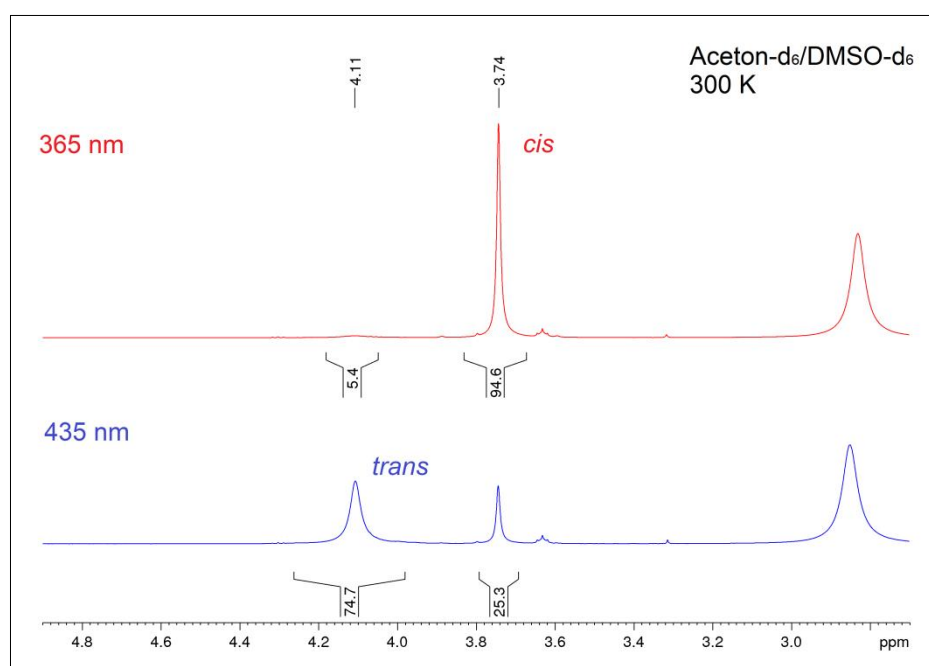


Abb. 68: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von FeTPPClO_4 **37** in Aceton- d_6 (598 μL) mit DMSO- d_6 (2 μL) und dem PDL **36** (15 mM) nach Belichtung mit 365 nm (rot) und 435 nm (blau). Der Ausschnitt zeigt die Protonensignale der Methoxygruppe.^[6]

Im Allgemeinen besitzen *cis*-Phenylazopyridine ähnliche Halbwertszeiten wie die entsprechenden Azobenzole. Die Halbwertszeit ($t_{1/2}$) einer 15 mM Lösung des *cis*-Phenylazopyridins **36** in Aceton- d_6 und Aceton- d_6 /DMSO- d_6 (598:2) wurde durch ^1H -NMR-Messungen bei 300 K verfolgt. Die Halbwertszeit fiel im Vergleich zu den bisher bekannten Phenylazopyridinen mit 164 Tagen äußerst hoch aus (s. Abb. 69a). Die Gegenwart von DMSO- d_6 führte zu keinem nennenswerten Unterschied (s. Abb. 69b). Durch die Anwesenheit von paramagnetischem FeTPPClO_4 **37** (0.2 mM) konnte dagegen eine sehr viel geringere Halbwertszeit von 18 Tagen bestimmt werden (s. Abb. 70).

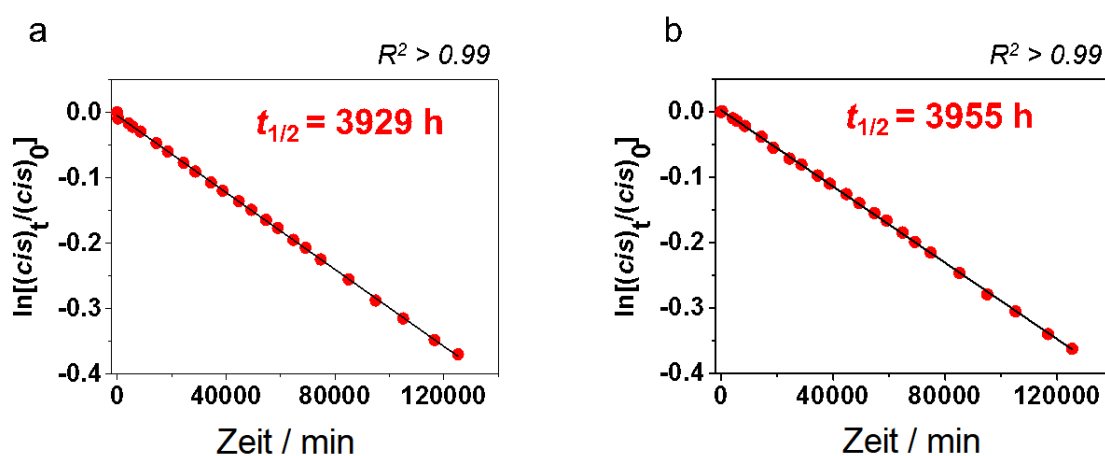


Abb. 69: Halbwertszeit ($t_{1/2}$) einer 15 mM Lösung von *cis*-**36** ermittelt durch ^1H -NMR-Messungen bei 300 K in (a) Aceton- d_6 und in (b) Aceton- d_6 /DMSO- d_6 (598:2).^[6]

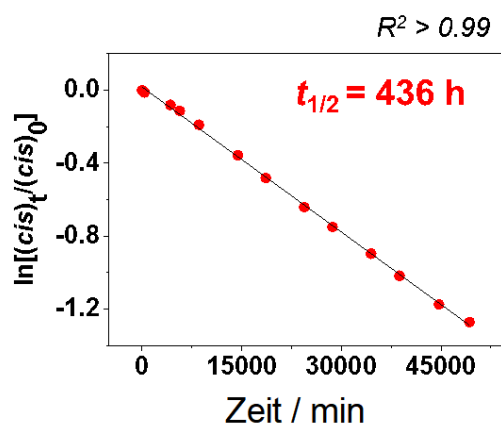


Abb. 70: Halbwertszeit ($t_{1/2}$) von *cis*-**36** (15 mM) in der Gegenwart von 0.2 mM FeTPPClO_4 **37** ermittelt durch ^1H -NMR-Messungen bei 300 K in Aceton- d_6 /DMSO- d_6 (598:2).^[6]

3.2.3 $^1\text{H-NMR}$ -Analytik des PDL-Systems

In $^1\text{H-NMR}$ -Messungen in Aceton- d_6 konnten die verschiedenen Spezies durch den Pyrrolshift des Porphyrins **37** untersucht werden. Um die high-spin-Komplexe zu analysieren, wurden bei einer 0.2 mM Lösung von FeTPPClO_4 **37** verschiedene Volumenverhältnisse von Aceton- d_6 zu DMSO-d_6 eingestellt, so dass immer ein Absolutvolumen von 600 μL im NMR-Röhrchen vorlag (s. Abb. 71). Je höher der Anteil des DMSO-d_6 im Lösungsmittelgemisch ausfällt, desto größer fällt der Shift der Pyrrolprotonen in den Tieffeldbereich aus, was mit einer Verstärkung des high-spin-Charakters des Komplexes einhergeht. So findet in reinem DMSO-d_6 (vi) mit 71.49 ppm die größte Tieffeldverschiebung der Pyrrolprotonen statt. In dem für das PDL-Konzept optimierten Mischungsverhältnis von 598:2 (ii) beträgt der Pyrrolshift 68.63 ppm. Weitere Werte für 599:1 (i), 595:5 (iii), 590:10 (iv) und 500:100 (v) können der Abbildung 71 entnommen werden.

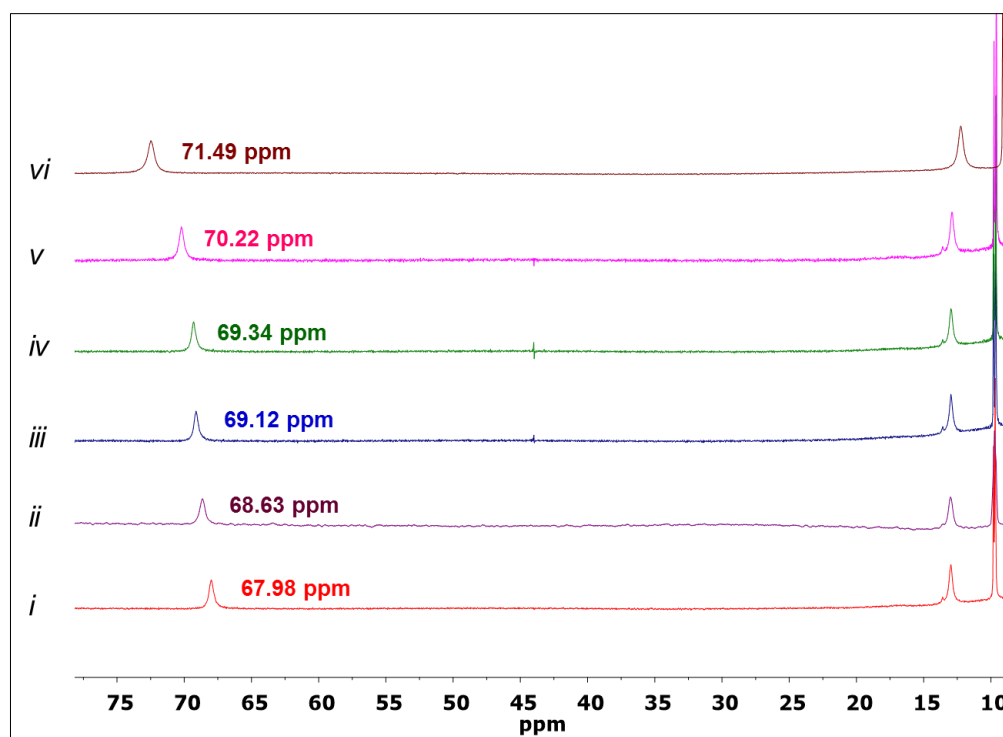


Abb. 71: $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der high-spin-Komplexe mit verschiedenen Aceton- d_6 / DMSO-d_6 -Verhältnissen. Zu einer 0.2 mM Lösung von FeTPPClO_4 **37** in Aceton- d_6 wurde DMSO-d_6 hinzugegeben (600 μL Absolutvolumen), so dass sich Verhältnisse von (i) 599:1, (ii) 598:2, (iii) 595:5, (iv) 590:10, (v) 500:100 und (vi) 0:600 (nur DMSO-d_6) ergaben.^[6]

Die relevanten low-spin-Komplexe des FeTPPClO_4 **37** konnten ebenfalls mittels $^1\text{H-NMR}$ -Analytik charakterisiert werden (s. Abb. 72).

Es wurde eine 0.2 mM Lösung des Porphyrins **37** in Aceton- d_6 vorgelegt und mit 4-Methoxypyridin bzw. dem PDL **36** versetzt. Ein Überschuss (500 Äq) von 4-Methoxypyridin (*i*) führte zu einem typischen low-spin-Signal der Pyrrolprotonen bei -14.89 ppm. Die Zugabe von 75 Äquivalenten 4-Methoxypyridin zu einer 0.2 mM Lösung des Porphyrins **37** in Aceton- d_6 und DMSO- d_6 (598:2) resultiert in einem kaum veränderten low-spin-Signal bei -14.88 ppm (*ii*). Bei der Wiederholung dieser beiden Versuche mit dem PDL **36** anstelle des 4-Methoxypyridins, ergibt sich bei einem Überschuss (500 Äq) (*iii*) ein Wert von -14.73 ppm und bei 75 Äquivalenten in Gegenwart von DMSO- d_6 (*iv*) -14.72 ppm.

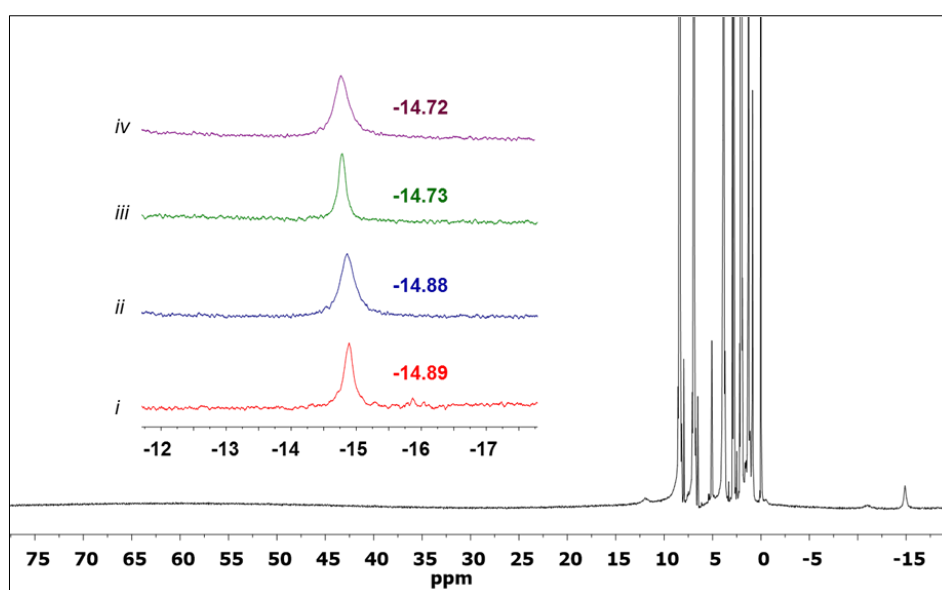


Abb. 72: ^1H -NMR-Spektren der low-spin-Komplexe (*i*) nach der Zugabe eines Überschusses (500 Äq) von 4-Methoxypyridin zu einer Lösung von FeTPPClO_4 **37** in Aceton- d_6 , (*ii*) nach Zugabe von 75 Äquivalenten 4-Methoxypyridin zu einer 0.2 mM Lösung von FeTPPClO_4 **37** in Aceton- d_6 und DMSO- d_6 (598:2), (*iii*) nach Zugabe eines Überschusses (500 Äq) des *trans*-PDL **36** zu einer 0.2 mM Lösung von FeTPPClO_4 **37** in Aceton- d_6 , (*iv*) nach Zugabe von 75 Äquivalenten *trans*-PDL **36** zu einer 0.2 mM Lösung von FeTPPClO_4 **37** in Aceton- d_6 und DMSO- d_6 (598:2).^[6]

Das zugrundegelegte Konzept umfasst drei Komplexe mit unterschiedlichen Spinzuständen, die allesamt in ^1H -NMR-Messungen charakterisiert werden konnten (s. Abb. 73). Durch das Lösen von FeTPPClO_4 **37** in Aceton- d_6 (0.2 mM) kommt es zur Bildung des admixed-spin-Komplex $\text{FeTPP}(\text{Aceton})_2^+$, der ein Pyrrolprotonensignal bei 40.3 ppm mit geringer Intensität zeigt (s. Abb. 73a). In der Gegenwart von DMSO- d_6 (598:2) verschiebt sich das Signal der Pyrrolprotonen auf 68.63 ppm in den Tieffeldbereich. Der high-spin-Komplex $\text{FeTPP}(\text{DMSO})_2^+$ liegt nun in der Lösung vor (s. Abb. 73b).

Sobald das *trans*-Phenylazopyridin **36** (75 Äq, 15 mM endgültige Konzentration) hinzugegeben wird, entsteht der low-spin-Komplex $\text{FeTPP}(\text{Azopy})_2^+$ mit einem Pyrrolprotonensignal bei -14.72 ppm (s. Abb. 73c).

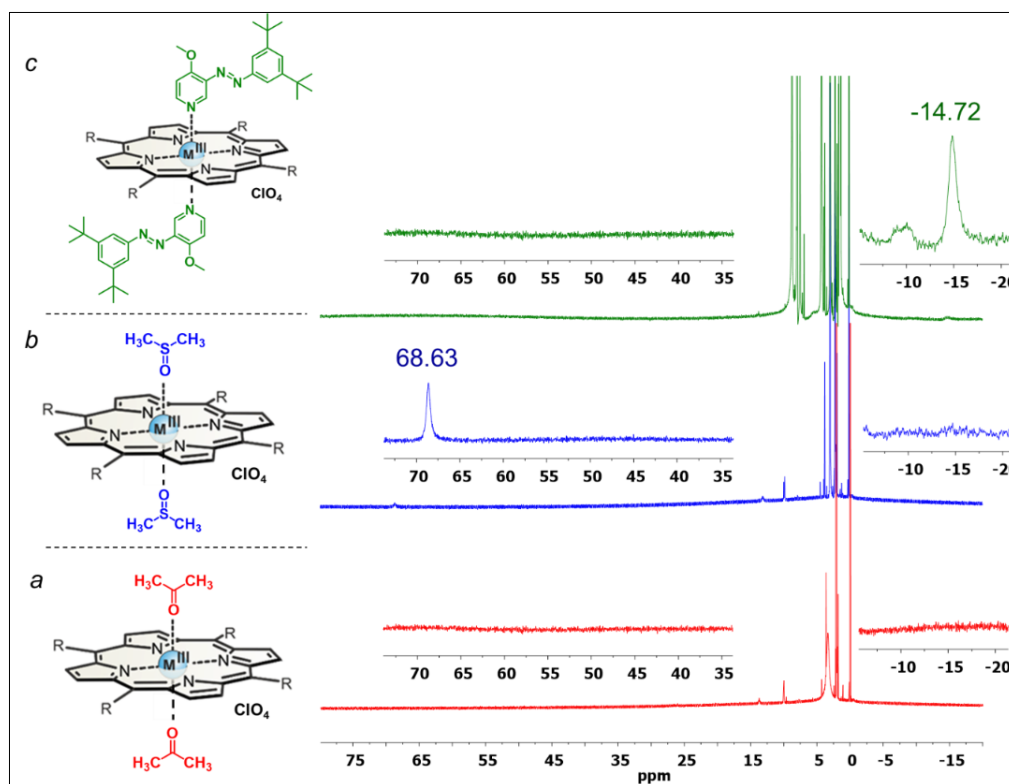


Abb. 73: $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Spinzustandsänderung. (a) admixed-spin-Komplex $\text{FeTPP}(\text{Aceton})_2^+$, (b) high-spin-Komplex $\text{FeTPP}(\text{DMSO})_2^+$ und (c) low-spin-Komplex $\text{FeTPP}(\text{Azopy})_2^+$. Zusätzlich ist jeweils die entsprechende high-spin- und low-spin-Region dargestellt.^[6]

Die reversible photoinduzierte Schaltbarkeit zwischen high-spin- und low-spin-Zustand, also zwischen $\text{FeTPP}(\text{DMSO})_2^+$ und $\text{FeTPP}(\text{Azopy})_2^+$ konnte zuerst in $^1\text{H-NMR}$ -Messungen erprobt und bestätigt werden. Die zuvor angegebenen Konzentrationen (0.2 mM FeTPPClO_4 **37** in Aceton- d_6 /DMSO- d_6 (598:2) mit 75 Äq PDL **36**) wurden auch hier verwendet. Um Konzentrationsänderungen vorzubeugen wurde das NMR-Röhrchen versiegelt. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigte das low-spin-Signal bei -14.72 ppm. Im Anschluss wurde das Röhrchen für 5 min mit Licht der Wellenlänge 365 nm bestrahlt. Das aufgenommene Spektrum zeigte ein high-spin-Signal bei 66.8 ppm. Der erste Schaltzyklus wurde komplettiert, indem mit Licht der Wellenlänge 435 nm für 5 min bestrahlt wurde. Diese partiellen Schaltexperimente wurden über 1000 Zyklen wiederholt.

Jeder Zyklus bestand aus der Isomerisierung des Phenylazopyridins **36** durch alternierende Belichtung mit zwei unterschiedlichen Wellenlängen (365, 435 nm) und ^1H -NMR-Messungen in regelmäßigen Zeitintervallen. Die verwendete Belichtungseinheit wurde an einen automatisierten Timer angeschlossen, der zwischen den entsprechenden LEDs alle 5 min wechselte. Die Probelösung war auch nach über 1000 Zyklen dieser Art stabil (s. Abb. 74).

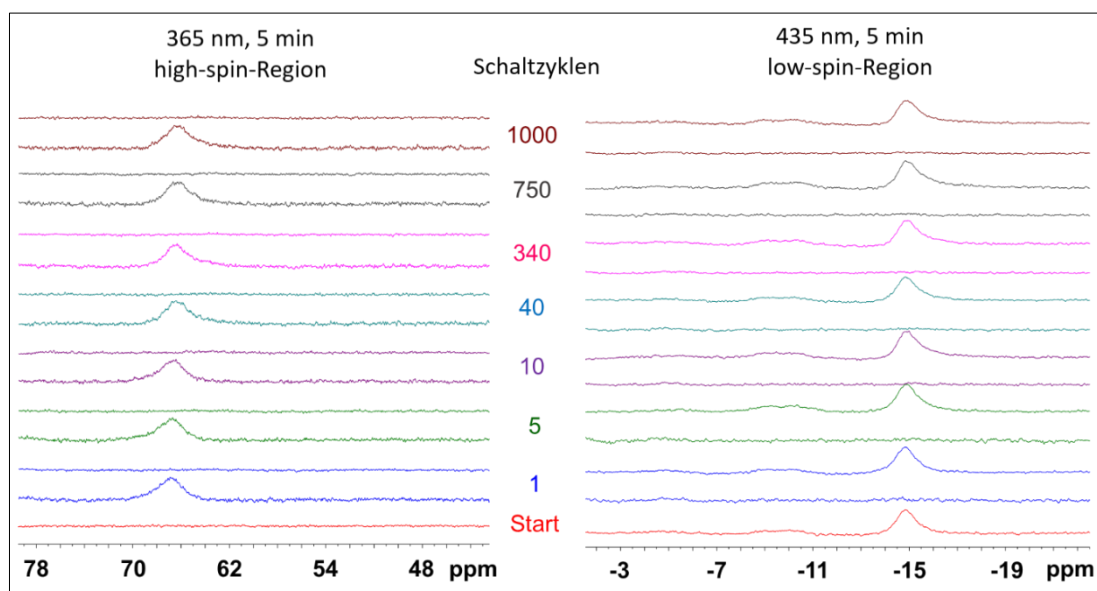


Abb. 74: Reversible Spinschaltung von $\text{FeTPP}(\text{Azopy})_2^+$. Es sind nur die Regionen des ^1H -NMR-Spektrums gezeigt, die für den high- und low-spin-Zustand durch die breiten Signale der Pyrrolprotonen bei 66.8 und -14.72 ppm charakteristisch sind.

Um gänzlich auszuschließen, dass das *cis*-Isomer zur Koordination befähigt ist, wurde ein weiteres ^1H -NMR-Experiment durchgeführt. Dabei wurden zwei Probelösungen mit jeweils einer 0.2 mM Lösung von FeTPPClO_4 **37** in Aceton- d_6 angesetzt. Die eine Probe sollte eine 0.9 mM Lösung des reinen *trans*-PDL **36** enthalten, was 6 % *trans*-Isomer von der sonst verwendeten 15 mM Lösung entspricht. Die andere Probe bestand aus einer 14.1 mM Lösung des PDL **36** (94 % *cis*-Isomer). Die Anwesenheit der *cis*-Konfiguration führt zu keiner Änderung des Spektrums (s. Abb. 75). Allem Anschein nach ist das *cis*-Isomer nicht in der Lage, mit dem sehr schwachen Aceton- d_6 zu konkurrieren und kann daher auf keinen Fall das $\text{DMSO-}d_6$ ersetzen, da dieses ein um vier Größenordnungen stärkerer axialer Ligand als Aceton- d_6 ist.

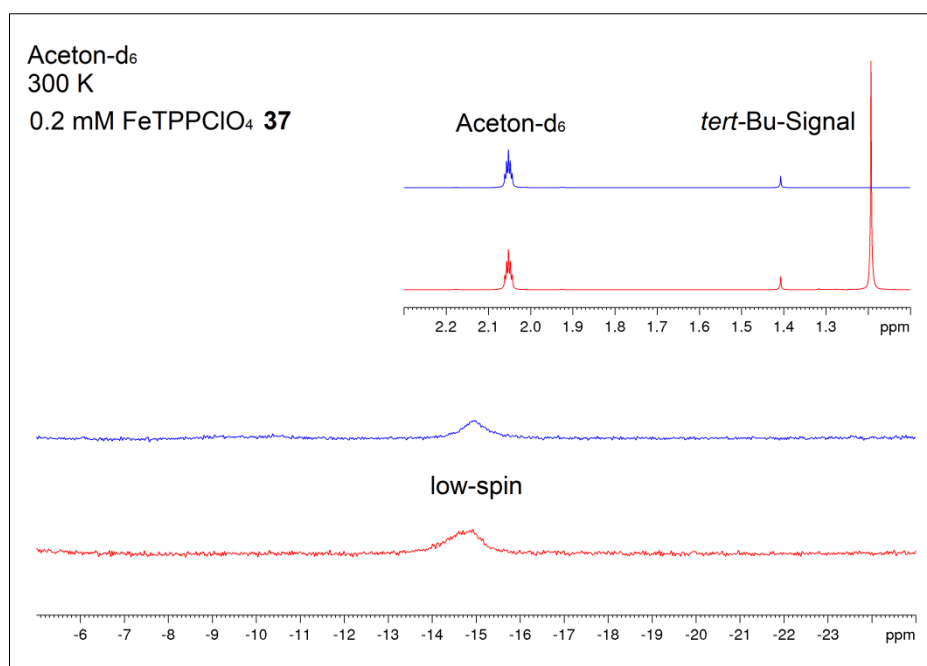


Abb. 75: ^1H -NMR-Spektrum von FeTPPClO_4 **37** (0.2 mM) in Aceton-d_6 . Blau: mit 0.9 mM *trans*-Phenylazopyridin **36**; rot: mit 14.1 mM *cis*-Phenylazopyridin und 0.9 mM *trans*-Phenylazopyridin **36**.

3.2.4 Magnetische Messungen am PDL-System

Nachdem die lichtinduzierte Spinzustandsänderung durch ^1H -NMR-Spektroskopie demonstriert werden konnte, sollten diese Ergebnisse nun durch die Bestimmung der magnetischen Suszeptibilität (Evans-Methode) der einzelnen Komplexe untermauert werden.^[227] Die genaue Vorgehensweise ist in Abschnitt 6.1.7 dargelegt. Der admixed-spin-Komplex $\text{FeTPP}(\text{Aceton})_2^+$, der high-spin-Komplex $\text{FeTPP}(\text{DMSO})_2^+$ und der low-spin-Komplex $\text{FeTPP}(\text{Azopy})_2^+$ wurden generiert und zusammen mit ZnTPP gegen TMS (Tetramethylsilan) als internen Standard vermessen. ZnTPP ist völlig diamagnetisch und kompensiert den diamagnetischen Beitrag des Porphyrin-Makrozyklus zu der beobachteten magnetischen Suszeptibilität.

Die folgende Gleichung (4) wurde benutzt, um die paramagnetische Suszeptibilität aus dem experimentell bestimmten Shift der TMS-Signale zwischen dem inneren und äußeren Röhrchen zu berechnen:

$$\chi_M = \frac{3\delta f M}{4\pi f m} + \chi_M^o + \frac{\chi_M^o(d_o - d_x)}{m} - \chi_{dia}^M \quad (4)$$

χ_M = Molare paramagnetische Suszeptibilität ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$)

δf = Frequenzdifferenz zwischen dem inneren und äußeren Röhrchen (Hz)

M = Molmasse der Substanz (g mol^{-1})

f = Frequenz des NMR-Spektrometers (Hz)

m = Masse der Substanz in 1 mL der Lösung (g)

χ^o_M = Massensuszeptibilität des Lösungsmittels ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$)

d_o = Dichte des Lösungsmittels (g cm^{-3})

d_x = Dichte der Lösung (g cm^{-3})

$\chi^{M_{dia}}$ = Diamagnetische Korrektur der magnetischen Suszeptibilität ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$)

Da alle Lösungen verdünnt vorliegen, kann die Dichte des Lösungsmittels und die Dichte der Lösung als identisch angesehen werden, so dass der Faktor ($d_o - d_x$) wegfällt. Die diamagnetische Korrektur ($\chi^{M_{dia}}$) wurde bewerkstelligt, indem im inneren Röhrchen eine diamagnetische Verbindung (ZnTPP) verwendet wurde. Da in beiden Röhrchen die gleichen Lösungsmittel benutzt wurden, kann der Lösungsmittelkorrekturfaktor (χ^o) ebenso vernachlässigt werden. Demzufolge reduziert sich die Gleichung zur Bestimmung der molaren paramagnetischen Suszeptibilität auf:

$$\chi_M = \frac{3\delta f M}{4\pi f m} \quad (5)$$

Mit den bekannten Werten für die molare paramagnetische Suszeptibilität, wird das entsprechende magnetische Moment (μ_{eff}) berechnet mit:

$$\mu_{\text{eff}} = 2.828 \sqrt{\chi_M T} \quad (6)$$

T = Temperatur (K)

Für den high-spin-Komplex $\text{FeTPP}(\text{DMSO})_2^+$ ergab sich:

$$\delta f = 5.78 \text{ Hz}$$

$$\chi_M = 0.0138 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

$$\mu_{\text{eff}} = 5.76 \text{ B.M.}$$

Für den low-spin-Komplex $\text{FeTPP}(\text{Azopy})_2^+$ ergab sich:

$$\delta f = 0.78 \text{ Hz}$$

$$\chi_M = 0.00186 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

$$\mu_{\text{eff}} = 2.11 \text{ B.M.}$$

Für den admixed-spin-Komplex $\text{FeTPP}(\text{Aceton})_2^+$ ergab sich:

$$\delta f = 3.53 \text{ Hz}$$

$$\chi_M = 0.00843 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

$$\mu_{\text{eff}} = 4.50 \text{ B.M.}$$

Dem admixed-spin-Zustand werden häufig magnetische Momente zwischen 3.90 - 5.90 B.M. zugeordnet.^[142] Im Falle von FeTPPClO₄ **37** wurden unter anderem die Werte $\mu_{eff} = 5.00$ B.M. und $\mu_{eff} = 5.20$ B.M. veröffentlicht.^[146,215] Das experimentell bestimmte magnetische Moment von FeTPP(Aceton)₂⁺ nähert sich dem Bereich eines reinen intermediate-spin-Komplexes an ($\mu_{eff} = 4.10$ B.M.).^[135] FLEISCHER *et al.* erhielten für den high-spin-Komplex FeTPPCl **3** einen Wert von $\mu_{eff} = 5.87$ B.M.^[187] Im Gegensatz dazu zeichnen sich low-spin-Komplexe durch niedrigere magnetische Momente aus. Beispielsweise konnten beim FeTPP(Im)₂Cl Werte von 1.80 bis 2.36 B.M. ermittelt werden.^[131,228] Das Pyridin-Analogon FeTPP(Py)₂Cl verhält sich mit $\mu_{eff} = 1.77$ B.M. ähnlich.^[229] Somit zeigen die erhaltenen magnetischen Momente für FeTPP(DMSO)₂⁺ und FeTPP(Azopy)₂⁺ eine gute Übereinstimmung mit literaturbekannten Eisen(III)-Porphyrinen.

3.2.5 Relaxivität und Relaxationszeiten des PDL-Systems

Die potentielle Anwendung als intelligentes Kontrastmittel macht es notwendig, das dargelegte Porphyrinsystem in Bezug auf die Verkürzung der longitudinalen (T_1) und transversalen Relaxationszeit (T_2) zu untersuchen. Es ist bekannt, dass diese durch die Anwesenheit von paramagnetischen Metallionen, wie Mn²⁺ ($S = 5/2$) und Gd³⁺ ($S = 7/2$), auftritt.^[30] Grund dafür sind größtenteils magnetische Dipol-Wechselwirkungen während der Koordination des Lösungsmittels zum paramagnetischen Ion (inner sphere relaxation).^[230,231] Durch schnelle Koordination und Dekoordination kann ein einzelnes paramagnetisches Metallion mehr als 10⁶ Lösungsmittelprotonen innerhalb eines Experiments relaxieren lassen, was letztlich zu einer Reduktion von T_1 und T_2 des Lösungsmittels führt.^[6]

Die Schaltung des Spinzustands von FeTPP⁺ zwischen $S = 5/2$ und $S = 1/2$ ermöglicht es die nukleare Spinrelaxation R_1 zu reduzieren:

$$R_1 = \Delta T_1^{-1} \cdot c^{-1} \quad (7)$$

ΔT_1 : Differenz von T_1 mit und ohne Relaxationsagens

c : Konzentration des Relaxationsagens

FeTPP(DMSO)₂⁺ hat als high-spin-Komplex ein größeres magnetisches Moment als sein low-spin-Analogon, was sich durch eine größere Relaxivität bemerkbar macht. Der FeTPP(Azopy)₂⁺-Komplex ist nicht komplett diamagnetisch.

Durch die axiale Koordination von zwei starken Stickstoffliganden wird ein schneller Austausch auf der NMR-Zeitskala mit dem Lösungsmittel verhindert (inner sphere relaxation), woraus eine geringere Relaxivität R_1 resultiert.

Die Werte für die Relaxivität R_1 und die Relaxationszeit T_1 wurden mittels NMR-Spektroskopie bestimmt (s. Tab. 5). Die longitudinale Relaxationszeit (T_1) von Aceton und Wasser konnte mit Hilfe einer „inversion recovery“-Pulssequenz erhalten werden (s. Abb. 76). Dabei invertiert ein 180° -Puls die longitudinale Magnetisierung M_0 zu $-M_0$ auf der z-Achse. Die für die Rückkehr ins thermische Gleichgewicht benötigte Zeit wird als Inversionszeit (TI) bezeichnet. Anschließend wird ein 90° -Puls appliziert, der die longitudinale Magnetisierung M_z in die x,y-Ebene verlagert, wodurch ein FID (free induction decay) detektiert werden kann. Im Normalfall ist eine Messung nicht ausreichend, um ein gutes Signal-Rausch-Verhältnis zu erzielen, weshalb das Experiment mit verschiedenen Inversionszeiten wiederholt und das Ergebnis (FID) akkumuliert wird. Alle Kerne sollten vor dem 180° -Puls vollständig relaxiert sein, da ansonsten das folgende Experiment die Magnetisierung nur geringfügig erfassen würde. Deswegen wird häufig eine variable Verzögerung (vd, variable delay) eingelegt, die einen Wert von mindestens $5 \cdot T_1$ annimmt. Letztlich liefert die Messung eine Spektrenserie, die sich durch unterschiedliche Intensitäten vergleichbarer Signale auszeichnet. Die erhaltenen Signalintensitäten reichen von $-I_0$ bis $+I_0$ in Abhängigkeit von der Zeit zwischen den Pulsen. In allen Spektren der Messreihe werden die integralen Intensitäten der entsprechenden Signale ermittelt. Der Zusammenhang zwischen den Signalintensitäten und der Relaxationszeit T_1 ergibt sich durch die folgende Gleichung:

$$\ln(I_0 - I_z) = \ln(2 I_0) - \frac{t}{T_1} \quad (8)$$

I_0 = maximal messbare Intensität

I_z = Intensität zur Zeit t

t = Zeit zwischen den Pulssequenzen

Durch eine Auftragung von I_z gegen t kann T_1 am Nulldurchgang der e-Funktion bei $t = T_1 \cdot \ln 2$ abgeschätzt werden oder durch Fitting dieser Kurve direkt bestimmt werden.

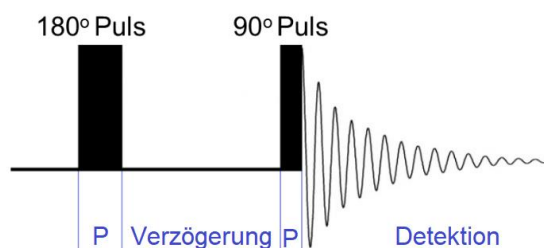


Abb. 76: „Inversion recovery“-Pulssequenz für die Bestimmung der longitudinalen Relaxationszeit (T_1) von Aceton und Wasser.^[6]

Für den high-spin-Komplex wurde eine Lösung aus 2.0 mM FeTPP⁺ und 47.12 mM DMSO-d₆ in Aceton-d₆ verwendet. Die Lösung des low-spin-Komplexes beinhaltete zusätzlich 15 mM des *trans*-Azopyridins **36**. Beide Probelösungen wurden jeweils mit 1% Aceton bzw. 1% Wasser versetzt.

Tab. 5: Relaxivität (R_1) und Relaxationszeit (T_1) der 2.0 mM Lösung des high-spin-Komplexes FeTPP(DMSO)₂⁺ und des low-spin-Komplexes FeTPP(Azopy)₂⁺ mit 1% Wasser bzw. Aceton.^[6]

	Relaxivität R_1 (mM ⁻¹ s ⁻¹)		Relaxationszeit T_1 (s)	
	Aceton	Wasser	Aceton	Wasser
FeTPP(DMSO) ₂ ⁺	0.219	10.6	1.68	0.037
FeTPP(Azopy) ₂ ⁺	0.017	0.6	5.05	0.564

Die Relaxivität R_1 von Aceton und Wasser in Gegenwart des high-spin-Komplexes ist fast 13- bzw. 18-mal höher als im low-spin-Zustand. Die Relaxationszeit T_1 nimmt von 5.05 auf 1.68 s bei Aceton und von 0.56 auf 0.04 s bei Wasser ab, wenn der Spinwechsel stattfindet (s. Tab. 5). Somit ist die Schalteffizienz der Relaxivität wesentlich höher als in vorherigen auf Ni(II)-Porphyrinen basierenden Systemen.^[5] Aufgrund der Fähigkeit des high-spin-Komplexes FeTPP(DMSO)₂⁺, die Relaxivität R_1 um einen Faktor >10 zu erhöhen, könnten passend konzipierte Eisen(III)-Porphyrine als funktionelle MRT-Kontrastmittel zum Einsatz kommen.^[6]

3.2.6 UV/Vis-Spektroskopie am PDL-System

In UV/Vis-Messungen sollte untersucht werden, ob die lichtinduzierte Spinzustandsänderung auch dort nachzuvollziehen ist. Im Allgemeinen zeigen high-spin FeTPP⁺-Komplexe ($S = 5/2$) charakteristische Q-Banden bei ~690 nm,^[184,232] wohingegen low-spin FeTPP⁺-Komplexe ($S = 1/2$) nicht oberhalb von 650 nm absorbieren.^[113]

In Abbildung 77 sind alle drei vorkommenden Spinzustände des FeTPP^+ mit ihren UV/Vis-Spektren zu sehen. Es wurden jeweils zwei Konzentrationen vermessen ($10 \mu\text{M}$ und $100 \mu\text{M}$), um die Änderungen der Soretbande und der Q-Banden besser illustrieren zu können. Ausgehend vom $\text{FeTPP}(\text{Aceton})_2^+$ -Komplex im admixed-spin-Zustand (schwarz) kommt es nach der Zugabe von DMSO-d_6 (25.87 mM) zu einer Rotverschiebung der Soretbande und zur Ausprägung einer Q-Bande bei $\sim 690 \text{ nm}$. Der high-spin-Komplex $\text{FeTPP}(\text{DMSO})_2^+$ liegt nun in der Lösung vor (rot). Diese Beobachtung steht in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen von BALDWIN *et al.*, die dem DMSO-Komplex charakteristische Banden bei 530 nm und 683 nm zuwiesen.^[233] Wenn ~ 70 Äquivalente 4-Methoxypyridin hinzugegeben werden (blau), verringert sich die Intensität der Soretbande und der zuvor entstandenen Q-Bande, die zusätzlich einen Blaushift erfährt. Außerdem taucht eine neue Bande bei $\sim 560 \text{ nm}$ auf. Der $\text{FeTPP}(\text{4-MeO-Py})_2^+$ -Komplex kann also deutlich als low-spin-Zustand von den anderen Zuständen unterschieden werden.

Wird das DMSO-d_6 bei der Bildung des low-spin-Komplexes von vornherein weggelassen (grün) zeigen sich nur noch minimale spektrale Veränderungen, die darauf schließen lassen, dass in Lösung der gleiche Komplex, nämlich $\text{FeTPP}(\text{4-OMePy})_2^+$, vorliegt. Wenn ein Überschuss DMSO-d_6 zu der low-spin-Lösung gegeben wird, kann im UV/Vis-Spektrum kein high-spin-Komplex nachgewiesen werden. Demzufolge ist das DMSO-d_6 anscheinend nicht in der Lage, das 4-Methoxypyridin zu verdrängen.

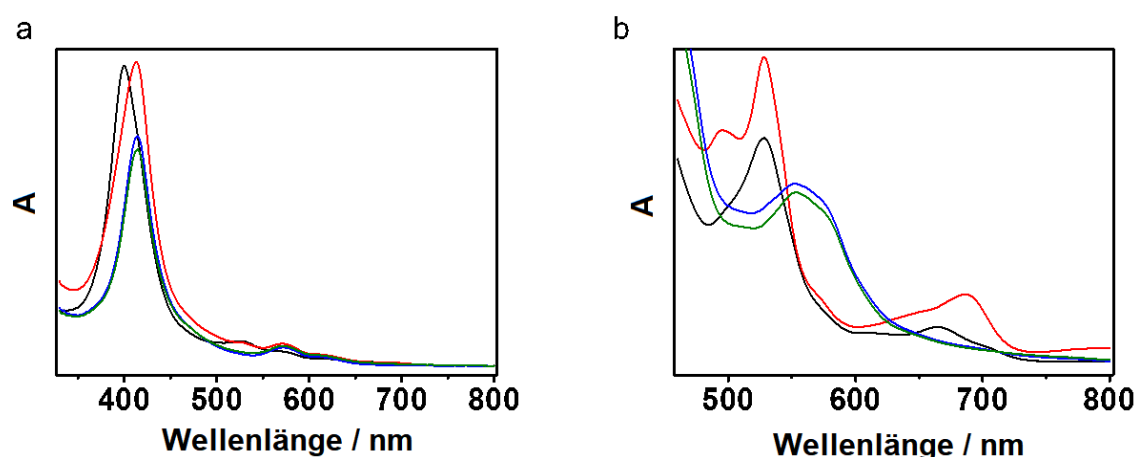


Abb. 77: UV/Vis-Spektren des admixed-, high- und low-spin-Komplex bei Konzentrationen von (a) $10 \mu\text{M}$ und (b) $100 \mu\text{M}$. Schwarz: $\text{FeTPP}(\text{Aceton})_2^+$, rot: $\text{FeTPP}(\text{DMSO})_2^+$ durch Zugabe von DMSO-d_6 , blau: $\text{FeTPP}(\text{4-MeO-Py})_2^+$ nach Zugabe von DMSO-d_6 und ~ 70 Äquivalenten 4-Methoxypyridin, grün: $\text{FeTPP}(\text{4-MeO-Py})_2^+$ nach Zugabe von ~ 70 Äquivalenten 4-Methoxypyridin.^[6]

Es folgte eine UV/Vis-Titration von DMSO-d₆ zu dem admixed-spin-Komplex FeTPP(Aceton)₂⁺, um detaillierte Informationen bezüglich des Spinübergangs zu erlangen. Zu einer Lösung von FeTPP(Aceton)₂⁺ wurden bei 25 °C sukzessiv größere Mengen an DMSO-d₆ hinzugegeben und Spektren aufgenommen. Ein isosbestischer Punkt wurde bei 626 nm gefunden, der wohl die Umwandlung von FeTPP(Aceton)₂⁺ zu FeTPP(DMSO)₂⁺ beschreibt (s. Abb. 78a).

Zwischenstufen konnten nicht nachgewiesen werden, weil sie entweder nicht existieren, zu kurzlebig sind oder die gleichen optischen Eigenschaften wie die anderen Spezies in Lösung besitzen. Dieser Prozess wurde verfolgt, indem die entsprechende Änderung der Absorption bei 686 nm gegen die Konzentration von DMSO-d₆ aufgetragen wurde (s. Abb. 78b). Die Intensität der Bande nahm zunächst mit steigender DMSO-d₆-Konzentration zu und lief ab einer Konzentration von 10 mM in die Sättigung.

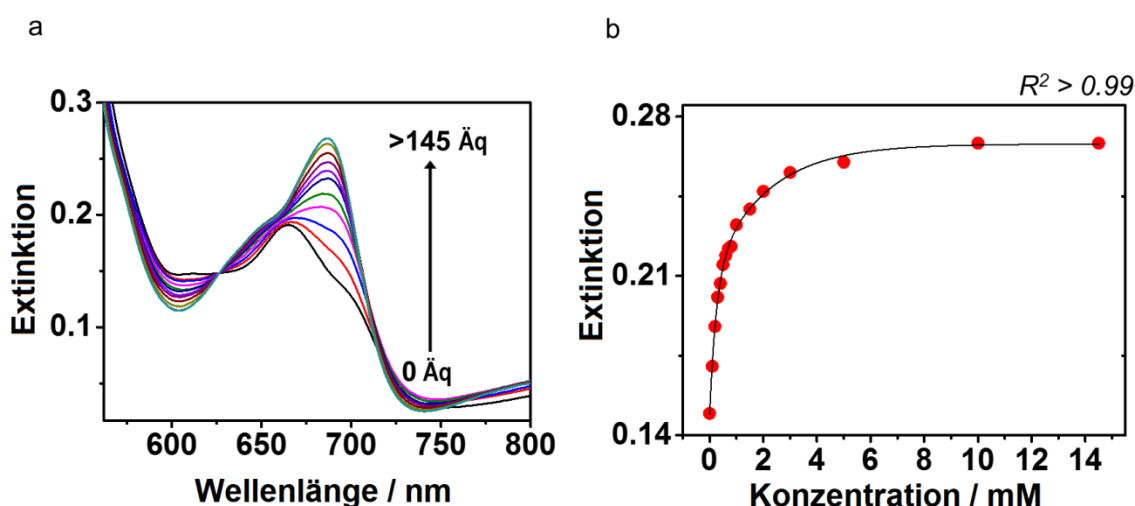


Abb. 78: (a) DMSO-d₆-Titration zu einer 0.1 mM Lösung von FeTPPClO₄ **37** in Aceton. (b) Auftragung der Änderung der Absorption bei 686 nm gegen die DMSO-d₆-Konzentration.^[6]

Analog dazu wurde auch der *trans*-PDL **36** zu der high-spin-Lösung titriert. Eine Lösung von FeTPP(Aceton)₂⁺ mit DMSO-d₆ (25.87 mM) wurde bei 25 °C mit steigenden Mengen an *trans*-Phenylazopyridin **36** versetzt. Die endgültige Konzentration des Porphyrins lag erneut bei 0.1 mM in einem Absolutvolumen von 2 mL in der Küvette. Hierbei zeigte sich ein isosbestischer Punkt bei 621 nm, der dem Übergang von FeTPP(DMSO)₂⁺ zu FeTPP(Azopy)₂⁺ entspricht (s. Abb. 79a). Es konnten erneut keine Intermediate ausgemacht werden.

Die Änderung der Intensität der Absorptionsbande bei 686 nm wurde in Korrelation zu der Konzentration des *trans*-Phenylazopyridins **36** gesetzt (s. Abb. 79b). Mit zunehmender Konzentration des PDL **36** verringert sich die Intensität der Bande, bis sie ab einer Konzentration von 7 mM gegen Null konvergiert.

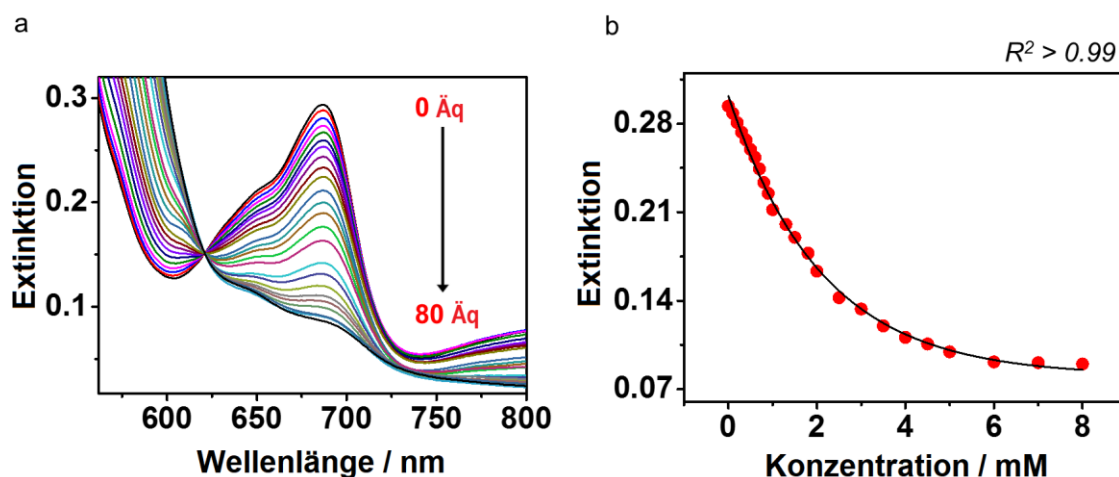


Abb. 79: (a) PDL-Titration zu einer 0.1 mM Lösung von FeTPPClO₄ **37** in Aceton/DMSO-d₆. (b) Auftragung der Änderung der Absorption bei 686 nm gegen die Konzentration des *trans*-PDL **36**.^[6]

Die Reversibilität und Erschöpfungsresistenz des LD-CISSS an Eisen(III)-Porphyrinen wurde bisher in ¹H-NMR-Experimenten gezeigt und konnte auch durch UV/Vis-Messungen verifiziert werden. Die Belichtung wurde für 2 min mit Licht der Wellenlänge 365 nm durchgeführt, wobei die Lösung mit einem Magnetrührer durchmischt wurde. Nachdem das Spektrum vorlag, wurde die Küvette für 3 min mit Licht der Wellenlänge 435 nm bestrahlt und währenddessen wieder durchmischt. Das Schaltexperiment bestand aus insgesamt 10 Zyklen. Jeder Zyklus setzte sich aus der *cis-trans*- bzw. *trans-cis*-Isomerisierung des PDL **36** durch die abwechselnde Belichtung mit zwei unterschiedlichen Wellenlängen (365, 435 nm) und die Aufnahme des entsprechenden Spektrums zusammen (s. Abb. 80). Die reversiblen Änderungen der Absorptionsbande bei 686 nm konnten folglich auch durch optische Messungen erfolgreich nachvollzogen werden.

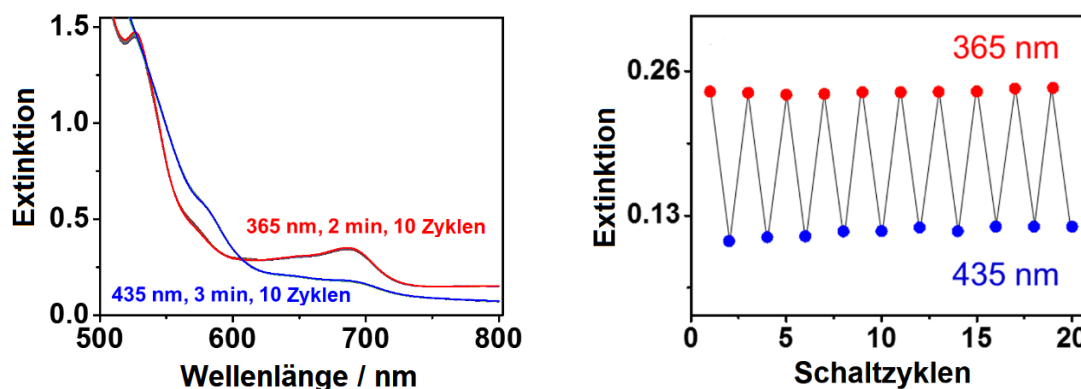


Abb. 80: UV/Vis-Schaltexperiment zur Untersuchung der Reversibilität der Absorptionsänderung einer 0.1 mM Lösung des FeTPPClO₄ **37** in Aceton/DMSO-d₆ unter Zugabe von *trans*-Phenylazopyridin **36** (75 Äquivalente). Links: Änderung im UV/Vis-Spektrum nach 10 Schaltzyklen. Rechts: Auftragung der Absorption bei 686 nm gegen die Anzahl der durchgeführten Zyklen.

3.2.7 ESR-Spektroskopie am PDL-System

In Kooperation mit dem Max-Planck-Institut für Chemische Energiekonversion in Mülheim an der Ruhr (MPI) wurden die verschiedenen Eisen(III)-Porphyrinspezies bezüglich ihrer Spinzustände mittels ESR-Spektroskopie untersucht.

Mit Hilfe der ESR-Spektroskopie kann die Resonanzfrequenz ungepaarter Elektronen in einem äußeren Magnetfeld gemessen werden. Folglich können nur paramagnetische Substanzen untersucht werden. Es wurden zwei verschiedene Methoden verwendet. Bei der CW-Methode (continuous wave) wird das Magnetfeld bei konstanter Mikrowellenstrahlung kontinuierlich variiert. Nur ein kleiner Anteil der Magnetisierung befindet sich in der x,y-Ebene, wodurch eine hohe Empfindlichkeit erreicht wird. Im Gegensatz dazu wird bei der Pulse-Methode das ganze Spektrum bei einem konstanten Magnetfeld angeregt. Diese Methode weist eine schlechtere Empfindlichkeit auf, da alle Spins in der x,y-Ebene liegen. Die Experimente liefern sogenannte g-Werte, die eine charakterische Größe für gewisse Spinzustände sind, analog zur chemischen Verschiebung δ in der NMR-Spektroskopie. Zur Bestimmung des g-Faktors einer Probe, wird eine bekannte Frequenz eingestrahlt und das Magnetfeld variiert oder umgekehrt. Der Wert des Magnetfeldes, bei dem Resonanz in Form von Absorption der Strahlung eintritt, ermöglicht die Berechnung des g-Faktors nach der folgenden Gleichung:^[234,235]

$$h\nu = g \mu_B B \quad (9)$$

h = Plancksches Wirkungsquantum

ν = Frequenz

μ_B = Bohrsches Magneton

B = Magnetfeld

In den ESR-Experimenten wurden diejenigen Konzentrationen verwendet, die sich bei den NMR-Untersuchungen (s. Abschnitt 3.2.3) etabliert hatten und Spektren in Aceton, Dichlormethan sowie Toluol aufgenommen. X-Band-ESR-Spektren von Proben, die in Aceton gelöst waren, konnten sowohl im CW- als auch im pulse-Modus bei Flüssigheliumtemperaturen aufgenommen werden. Es wurden insgesamt vier Probelösungen angesetzt mit den folgenden Komplexen: FeTPP(Aceton)₂⁺ (**1**), FeTPP(DMSO)₂⁺ (**2**), FeTPP(Azopy)₂⁺ (**3**), FeTPP(4-MeO-Py)₂⁺ (**4**).

Im CW-Modus in Aceton zeigen **1**, **2** und **3** jeweils ein Signal bei $g \approx 6$ mit unterschiedlicher Intensität und ein kleineres schärferes Signal bei $g \approx 2$ (s. Abb. 81). Dies spricht für einen high-spin-Zustand ($S = 5/2$) ($g_{\perp} \approx 6$, $g_{\parallel} \approx 2$) oder auch einen admixed-spin-Zustand ($S = 3/2, 5/2$). Probe **2** weist das intensivste high-spin-Signal auf, wohingegen **3** nur ~3 % der Intensität von **2** erreicht. Das Signal von **1** bei $g \approx 6$ ist breiter als das von **2** und von mittlerer Intensität. Außerdem ist noch ein angedeutetes kleines Signal bei $g = 4.7-4.8$ ^[113] zu erkennen, was für den Einfluss des intermediate-spin-Zustands ($S = 3/2$) sprechen könnte und somit insgesamt einen admixed-spin ($S = 3/2, 5/2$) für **1** demonstriert. Probe **4** enthält laut ESR-Spektrum keinerlei high-spin-Spezies, aber auch keine anderen starken Signale. Bei genauerer Betrachtung könnten in den Spektren von **3** und **4** jedoch äußerst schwache Signale bei $g = 3.3$ und $g = 3.1$ vorliegen. Diese g -Werte sind charakteristisch für sogenannte „große g_{\max} “-Signale, die von low-spin-Komplexen ($S = 1/2$) mit einer Elektronenkonfiguration von $(d_{xy})^2(d_{xz}, d_{yz})^3$ herrühren.^[137] Komplexe mit dem häufigen $(d_{xy})^2(d_{xz}, d_{yz})^3$ -Grundzustand erzeugen entweder rhombische oder „große g_{\max} “-Signale, abhängig von der Orientierung der axialen Liganden.^[147,166,167,236,237] Wenn planare axiale Liganden wie Imidazol und Pyridin über und unter dem Porphyrinring wechselseitig parallel ausgerichtet sind, hat das Spektrum rhombischen Charakter. Im Gegensatz dazu sorgt eine wechselseitige senkrechte Anordnung der Liganden für Spektren mit „großem g_{\max} “-Typ, die sich durch ein intensives Signal oberhalb von $g = 3.2$ auszeichnen, was in diesem Spektrum allem Anschein nach der Fall ist.^[167]

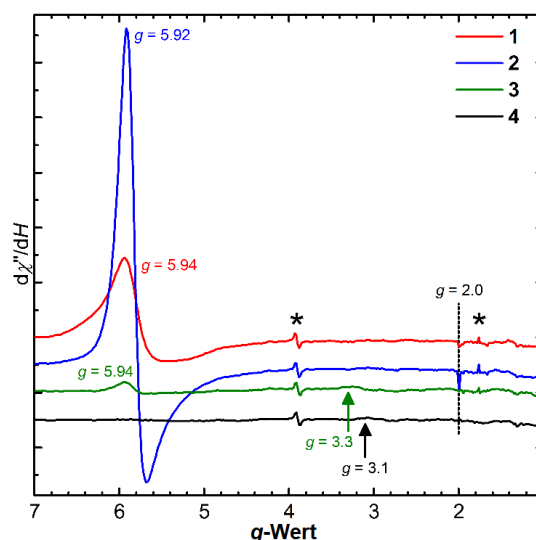


Abb. 81: X-Band-ESR-Spektren (CW) einer 0.2 mM Lösung von FeTPPClO₄ **37** in Aceton (1), Aceton und DMSO-d₆ (600 μL, 598:2) (2), Aceton/DMSO-d₆ (598:2) und Phenylazopyridin **36** (15 mM) (3), und Aceton/DMSO-d₆ (600 μL, 598:2) und 4-Methoxypyridin (15 mM) (4). Die Sternchen markieren die Resonanzsignale. Experimentelle Parameter: Mikrowellenfrequenz: 9.73 GHz; Mikrowellenleistung: 0.2 mW; Modulationsamplitude: 9.8 G; Zeitkonstante: 82 ms; Temperatur: 8 K.^[6]

Im „pulse“-Modus konnten hingegen keine Signale für die Proben der Eisen(III)-Komplexe in Aceton beobachtet werden. Ein Grund dafür mögen die schlechten Glasbildungseigenschaften von Aceton sein, wodurch es zur Agglomeration des Komplexes kommen könnte. Magnetische Wechselwirkungen zwischen den Metallzentren und damit einhergehende vergrößerte Relaxationsraten verhindern, dass Elektronenspinchos detektiert werden können, obgleich ihre CW-Signale immer noch messbar sind.

Aufgrund dieser Erkenntnisse wurde für weitere Experimente Dichlormethan als Lösungsmittel gewählt, welches sich durch bessere Glasbildungseigenschaften auszeichnet. Die Präparation der Probelösungen wurde nun direkt vor Ort und unmittelbar vor der Messung vorgenommen, um eine mögliche Instabilität der Proben gänzlich ausschließen zu können. Da das FeTPPClO₄ **37** sehr empfindlich auf Chlorid reagiert, musste das verwendete Dichlormethan zuvor über basischem Aluminiumoxid filtriert werden. Die Konzentration der Probelösungen wurde beibehalten (s. Abb. 81). Die X-Band-ESR-Spektren (CW) der Komplexe **3** und **4** zeigten analog zu den Messungen in Aceton ein high-spin-Signal bei $g = 5.99$ für **3** und keines für **4** (s. Abb. 82). Beide Proben wiesen „große g_{\max} “-Signale für den low-spin-Zustand ($S = 1/2$) bei ungefähr $g = 3.4$ auf.

Probelösung **3** wurde für 2 min einer Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 365 nm ausgesetzt, was in einem ~20-fachen Anstieg des Signals bei $g = 5.99$ resultierte. Dieser eindeutige Anstieg des high-spin-Anteils ($S = 5/2$) ist ein Zeichen dafür, dass eine Umwandlung vom low-spin- zum high-spin-Zustand stattfindet. Jedoch kommt es entgegen der Erwartung nicht zu einer simultanen Abnahme der Intensität des „großen g_{\max} “-Signals (low-spin, $S = 1/2$). Generell macht sich eine Erhöhung der Signalintensität im ESR-Spektrum bemerkbar. Die *cis-trans*-Isomerisierung mit Licht der Wellenlänge 435 nm für 5 min führte nicht zu einem Abklingen des Signals bei $g = 5.99$. Folglich konnte die photoinduzierte Umwandlung vom high-spin- zum low-spin-Zustand mittels ESR-Spektroskope nicht beobachtet werden, obwohl sie durch UV/Vis- und $^1\text{H-NMR}$ -Untersuchungen zweifelsfrei zu belegen ist.

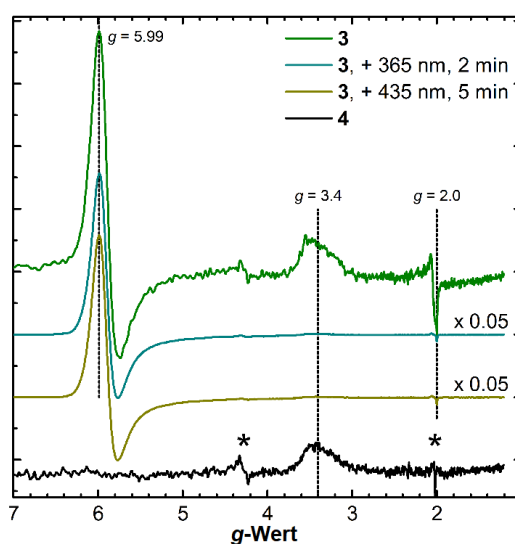


Abb. 82: X-Band-ESR-Spektren (CW) einer 0.2 mM Lösung von FeTPPClO_4 **37** in $\text{DCM}/\text{DMSO-d}_6$ (600 μL , 598:2) und Phenylazopyridin **36** (15 mM) (**3**), und $\text{DCM}/\text{DMSO-d}_6$ (600 μL , 598:2) und 4-Methoxypyridin (15 mM) (**4**). Die Spektren von **3** nach Belichtung mit 365 nm für 2 min und nach Belichtung mit 435 nm für 5 min sind 20-fach verkleinert dargestellt. Die Sternchen markieren die Resonatorsignale. Experimentelle Parameter: Mikrowellenfrequenz: 9.64 GHz; Mikrowellenleistung: 5 mW; Modulationsamplitude: 7.5 G; Zeitkonstante: 164 ms; Temperatur: 4.8 K.^[6]

In Abbildung 83 sind die ESR-Spektren von **3** und **4** in Aceton und Dichlormethan im Vergleich illustriert.

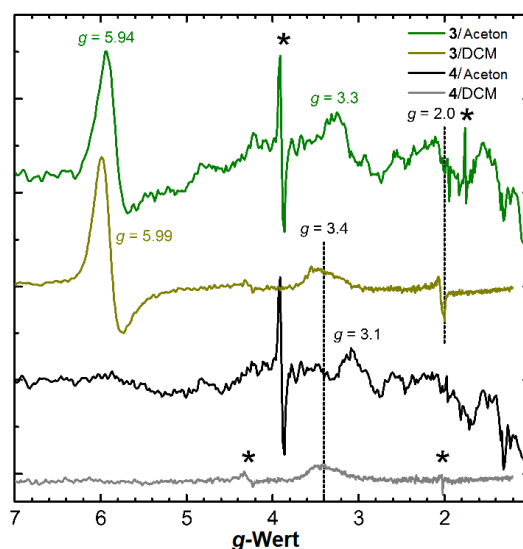


Abb. 83: Vergleich der X-Band-ESR-Spektren (CW) von **3** und **4** mit Aceton (s. Abb. 81) und DCM (s. Abb. 82) als Lösungsmittel. Die Sternchen markieren die Resonanzsignale. Experimentelle Parameter: s. Abb. 80/81.^[6]

Sobald Toluol als Lösungsmittel verwendet wurde, zeigten die X-Band-ESR-Spektren (CW) der Probelösungen **3** und **4** keine low-spin-Signale, aber high-spin-Signale bei $g \approx 6$ von geringer Intensität.

Proben, die in Dichlormethan gelöst wurden, erzeugten sogar im „pulse“-Modus ESR-Signale. ESE-detektierte field-swept-Spektren der Proben **1**, **2** und **3** in DCM wurden sowohl bei X- und Q-Band-Frequenzen aufgenommen (s. Abb. 84/85). In den „pulse“-Experimenten fällt ein sehr starker ESEEM-Effekt (Electron spin echo envelope modulation) auf, der wahrscheinlich auf die Stickstoffliganden zurückzuführen ist.^[238] Dies macht sich sogar bei Q-Band-Frequenzen bemerkbar. Der ESEEM-Effekt entsteht durch Kerne, die eine Hyperfeinkopplung zu dem ungepaarten Elektronenspin besitzen. Diese Kopplungen bewirken eine periodische Intensitätsänderung des Elektronenspinechos als Funktion der Zeit zwischen den Pulsen.^[239] Dadurch wird die tatsächliche Linienform der ESE-detektierten ESEEM-Spektren beeinflusst. Nichtsdestotrotz liefern **1**, **2** und **3** ESR-Spektren im Bereich von $g \approx 6$ bis $g < 2$, mit sehr ausgeprägten Signalen bei $g = 6$, was deckungsgleich mit den „continuous wave“-Experimenten ist (Vergleich s. Abb. 84 und 85 in den unteren Feldern).

Überdies finden sich in allen Proben spektrale Besonderheiten von nicht unerheblicher ESE-Signalintensität in dem Bereich zwischen $g = 4$ und 5 , sowohl im X- als auch im Q-Band.

Diese Erscheinungen sind entweder ein Indiz für high-spin-Zustände ($g_{\perp} \approx 6$, $g_{\parallel} \approx 2$) und/oder admixed-spin-Zustände, was auch mit den durchgeführten feldabhängigen Elektronenspinrotationsexperimenten in Einklang steht. Weder beim X- noch beim Q-Band liegen Signale bei $g = 3.3$ oder jegliche andere low-spin-Signale vor.

Alle Spezies in den "pulse"-ESR-Spektren befinden sich in einem high- oder admixed-spin-Zustand. Das Auftreten von Schultern in der Region $g_{\perp} \approx 6$, vor allem in den Spektren von **1** und **2**, könnte in einem gewissen Maße durch Rhombizität, beispielsweise durch eine Abweichung von der axialen Symmetrie, hervorgerufen werden, was eine Aufspaltung der g_{\perp} -Line nach sich zieht. Eine weitere Ursache für das Phänomen wäre die Coexistenz von mehreren Komponenten mit unterschiedlichen g -Tensoren in der Probelösung.

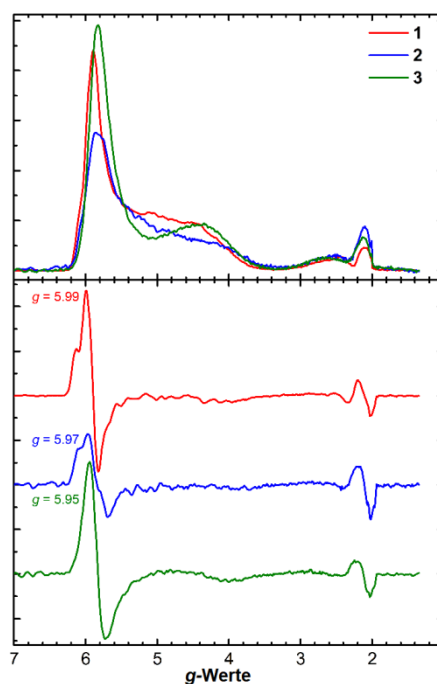


Abb. 84: X-Band ESE-detektierte ESR-Spektren einer 0.2 mM Lösung von FeTPPClO₄ **37** in DCM (**1**), in DCM/DMSO-d₆ (600 μ L, 598:2) (**2**), in DCM/DMSO-d₆ (600 μ L, 598:2) und Phenylazopyridin **36** (15 mM) (**3**). Oberes Feld: Absorptionslinienform, unteres Feld: erste Ableitung (CW-ESR-ähnlich) der Spektren des oberen Feldes. Experimentelle Parameter: Mikrowellenfrequenzen: 9.72-9.79 GHz; Aufnahmewiederholungszeit: 60 μ s; Mikrowellenpulslänge (π): 24 ns; τ : 156 ns; Temperatur: 4.2 K.^[6]

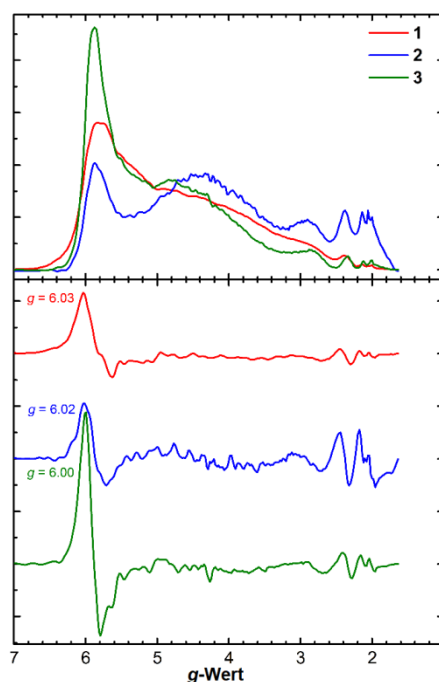


Abb. 85: Q-Band ESE-detektierte ESR-Spektren einer 0.2 mM Lösung von FeTPPClO₄ **37** in DCM (1), in DCM/DMSO-d₆ (600 μL, 598:2) (2), in DCM/DMSO-d₆ (600 μL, 598:2) und Phenylazopyridin **36** (15 mM) (3). Oberes Feld: Absorptionslinienform, unteres Feld: erste Ableitung (CW-ESR-ähnlich) der Spektren des oberen Feldes. Experimentelle Parameter: Mikrowellenfrequenzen: 34.02-34.14 GHz; Aufnahmewiederholungszeit: 60 μs (1), 240 μs (2, 3); Mikrowellenpulslänge (τ): 24 ns; τ : 500 ns; Temperatur: 3.0 K.^[6]

Während wie erwartet die ESR-Spektren von den Komplexen **1** und **2** keinen low-spin-Zustand aufweisen, zeigen die Komplexe **3** und **4** nicht die gewünschten ESR-Signale und nicht das bekannte photochemische Verhalten. Insbesondere Letzteres zusammen mit einer allgemein eher geringen Signalintensität spricht dafür, dass nicht alle Eisen(III)-Ionen in der Probelösung einen Beitrag zum gemessenen ESR-Spektrum liefern. Ein möglicher Grund ist die nichtideale Solvatisierung der Komplexe in einer gefrorenen Probe, was vielleicht zu einer Clusterbildung führt, selbst wenn DCM als Lösungsmittel eingesetzt wird.

3.2.8 Cyclovoltammetrie am PDL-System

Beim Cytochrom P450 führt der Spinwechsel nach der Substratbindung zu einer Änderung des Redoxpotentials, die wiederum eine Reaktionskaskade auslöst an deren Ende die selektive C-H-Oxidation stattfindet. In der Natur werden augenscheinlich Spinwechsel genutzt, um auf diese Weise komplexe katalytische Vorgänge ablaufen zu lassen. Das entwickelte Eisen(III)-Porphyrin-System wurde bezüglich des Einflusses des Spinwechsel auf das Redoxpotential der Lösung untersucht. Dazu wurden elektrochemische Messungen (Cyclovoltammetrie) durchgeführt und die Spektren mit der üblichen Konzentration (0.2 mM) von FeTPPClO_4 **37** in Aceton aufgenommen. Tetrabutylammoniumperchlorat (TBAP, 40 mM) diente als zusätzlicher Elektrolyt. Die Experimente wurden in einer Glovebox bei Raumtemperatur durchgeführt. Alle Messungen wurden mindestens dreimal wiederholt, um verlässliche Potentialwerte zu erhalten (detaillierte Informationen in Abschnitt 6.1.9).

Die Cyclovoltammogramme (CVs) von drei Probelösungen wurden miteinander verglichen (s. Abb. 86a). Zunächst wurde der low-spin-Komplex $\text{FeTPP}(\text{Azopy})_2^+$ generiert (blaue Kurve) und für 20 min mit 365 nm belichtet (rote Kurve). Außerdem wurde eine Lösung des high-spin-Komplexes $\text{FeTPP}(\text{DMSO})_2^+$ vermessen (grüne Kurve). Abbildung 86b zeigt den Vergleich der Cyclovoltammogramme von FeTPPClO_4 **37** in Aceton (orangener Kurve), in Aceton mit DMSO (grüne Kurve) und nach der Zugabe eines Überschusses von 4-Methoxypyridin (500 Äq.) (violette Kurve). Die gestrichelte violette Linie illustriert das CV der zuletzt genannten Lösung nach der Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 365 nm für 20 min. Außerdem wurden zwei Lösungen durch Langzeitmessungen auf die Stabilität und Reproduzierbarkeit der Ergebnisse untersucht. Dabei wurden 50 aufeinanderfolgende Cyclovoltammogramme von der in (a) blau dargestellten Lösung aufgenommen (s. Abb. 86c). Das Gleiche wurde mit der rot dargestellten Lösung aus (a) wiederholt.

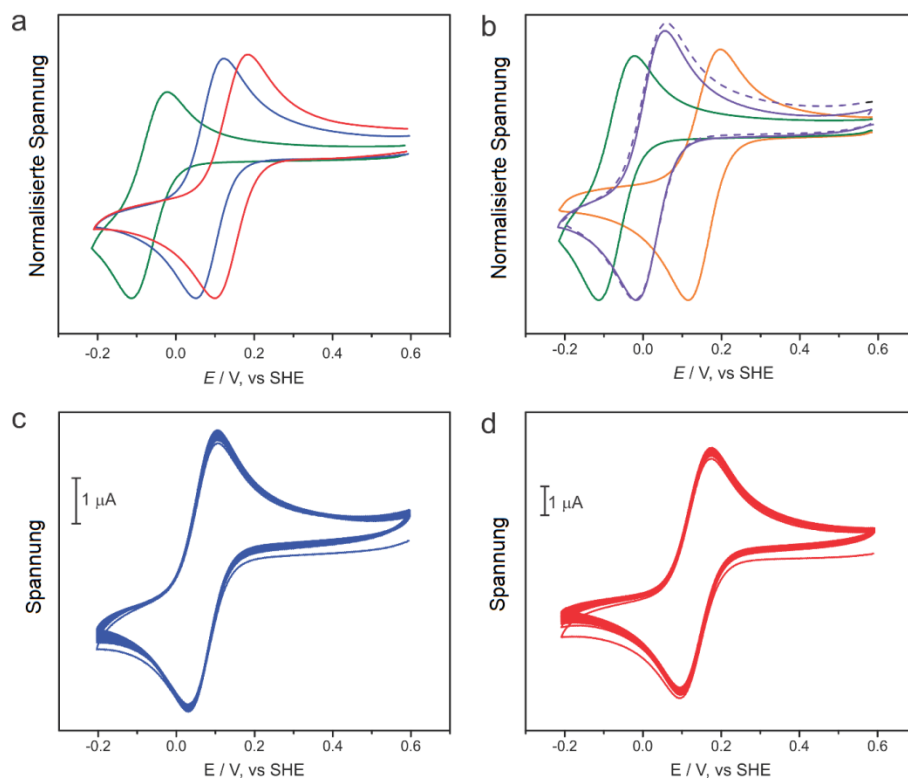


Abb. 86: Cyclovoltammetrie bei 50 mV/s von verschiedenen Eisen(III)-Komplexen. (a) Vergleich der CVs drei verschiedener 0.2 mM Lösungen von FeTPPClO₄ **37**: Zugabe von 15 mM Azopyridin in Aceton mit DMSO (blau), Belichtung mit 365 nm für 20 min (rot) und in Aceton mit DMSO (grün). (b) Vergleich der CVs von FeTPPClO₄ **37** in Aceton (orange), von FeTPPClO₄ **37** in Aceton mit DMSO (grün) und nach der Zugabe eines Überschusses von 4-Methoxypyridin (500 Äq.) zu FeTPPClO₄ **37** in Aceton mit DMSO (violett). Die gestrichelte violette Linie steht für das CV der gleichen Lösung nach Belichtung mit 365 nm für 20 min. (c) 50 aufeinanderfolgende CVs der Lösung mit blauem CV aus (a). (d) 50 aufeinanderfolgende CVs der Lösung mit rotem CV aus (a).^[6]

Für das Fe^{III}/Fe^{II}-Redoxpaar des low-spin-Komplexes konnten vor und nach der Belichtung mit 365 nm typische zyklische Voltammogramme erhalten werden. Der low-spin-Komplex zeigt eine gut definierte 1 e⁻-Oxidation-Reduktion-Kurve mit einem Halbstufenpotential von 82 ± 4 mV (gegenüber der SHE). Nach der Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 435 nm für 30 min nimmt das Redoxpotential von Fe^{III}/Fe^{II} fast wieder den Wert vor der Belichtung mit 365 nm an (s. Abb. 87). Wenn die elektrochemischen Experimente ausschließlich unter Stickstoff durchgeführt werden, ist die Schaltung reversibel. An der Luft reagiert offenbar die reduzierte Fe(II)-Spezies mit Sauerstoff, sodass die Reaktion irreversibel wird.

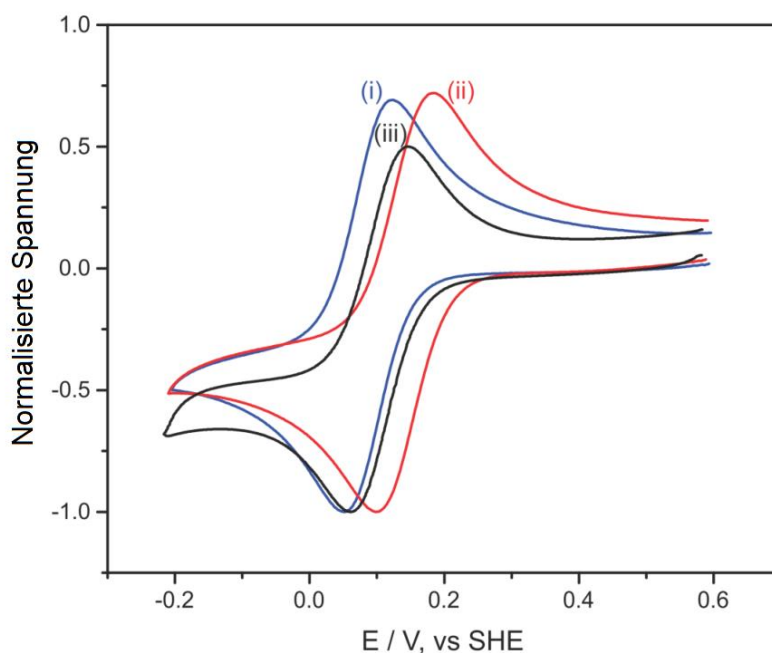


Abb. 87: Lichtinduzierte Schaltung des Redoxpotentials einer 0.2 mM Lösung von FeTPPClO₄ **37** mit Tetrabutylammoniumperchlorat (40 mM) als Zusatzelektrolyt und DMSO (47.2 mM) in Aceton. Blau (i): CV vor der Belichtung; rot (ii): nach der Belichtung mit 365 nm für 20 min; schwarz (iii): nach der Belichtung von (ii) mit 435 nm für 30 min.

Durch die Belichtung einer Lösung aus Porphyrin **37**, DMSO, *trans*-Azopyridin und TBAP verschiebt sich das Reduktionssignal zu positiveren Werten, wohingegen eigentlich ein negativeres Potential zu erwarten wäre, wenn das *cis*-Azopyridin den elektrochemischen Prozess nicht beeinflusst. Dieses Verhalten könnte durch die Komplexierung der reduzierten Eisen(II)-Spezies mit *cis*-Azopyridin erklärt werden. Für diese Theorie spricht ebenfalls der Bedarf von hohen Konzentrationen des Zusatzelektrolyten (TBAP) für die elektrochemischen Experimente. Der Elektrolyt könnte das Gleichgewicht zwischen den verschiedenen Spinzuständen stören, da es den admixed-spin-Zustand des Porphyrins begünstigt.^[144] In Zukunft sollten unabhängige Experimente mit Hilfe von NMR-, ESR- und UV/Vis-Spektroskopie sowie magnetische Messungen für die Aufklärung der Chemie der Eisen(II)-Spezies in Betracht gezogen werden.

3.2.9 Modellrechnungen am PDL-System

In dieser Arbeit wurden mit Hilfe von $^1\text{H-NMR}$ - und UV/Vis-Titrationsen die optischen Änderungen während des Spinwechsels beobachtet. Basierend auf diesen Daten konnte STEINBORN die entsprechenden Gleichgewichtskonstanten der beschriebenen Komplexe ableiten.^[6] Dabei wurden feste Modellreaktionen angenommen, die mit einem *Excel*-Tool (EST, Equilibrium Speciation Tool)^[240] in Kombination mit dem *Solver* von *Excel* durch nichtlineare Optimierung validiert wurden (s. Abb. 88).

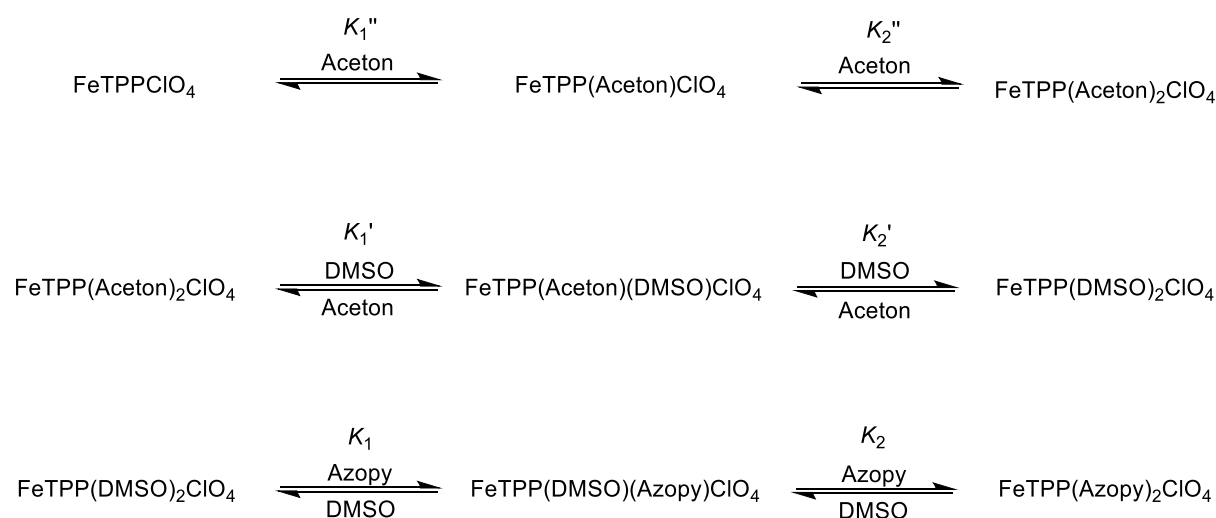


Abb. 88: Schema für die Bildung der high- und low-spin-Komplexe.

Um zu analysieren, welche Komplex-Spezies in Aceton vorliegt, wurden zwei Bindungsmodelle aufgestellt, die von einem 1:1- bzw. 2:1-Komplex ausgehen. Experimentell wurde die chemische Verschiebung der Phenylprotonen durch die Titration von Aceton- d_6 zu einer 0.2 mM Lösung von FeTPPClO_4 **37** in CD_2Cl_2 bei 298 K untersucht. Erst bei ≥ 500 Äquivalenten von Aceton- d_6 konnten signifikante Phenylshifts beobachtet werden, die klaren Trends folgten (s. Abb. 89). Die *ortho*-Protonen verschoben sich immer mehr Richtung Tieffeld. Da die *meta*-Protonen einen Hochfeldshift und die *para*-Protonen einen Tieffeldshift erfuhren, bewegten sich diese Signale aufeinander zu und gingen letztlich ineinander über. Die Pyrrolprotonen eigneten sich nicht als Indikator, da sie nicht über die komplette Titrationsreihe hinweg sichtbar waren (s. Abb. 90). Erst ab 7500 Äquivalenten tauchte das Signal der Pyrrolprotonen auf (~ 12 ppm) und wanderte im Verlauf der Titration immer weiter in den Tieffeldbereich. Die genauen chemischen Verschiebungen der Phenyl- und Pyrrolprotonen lassen sich der Tabelle 8 entnehmen.

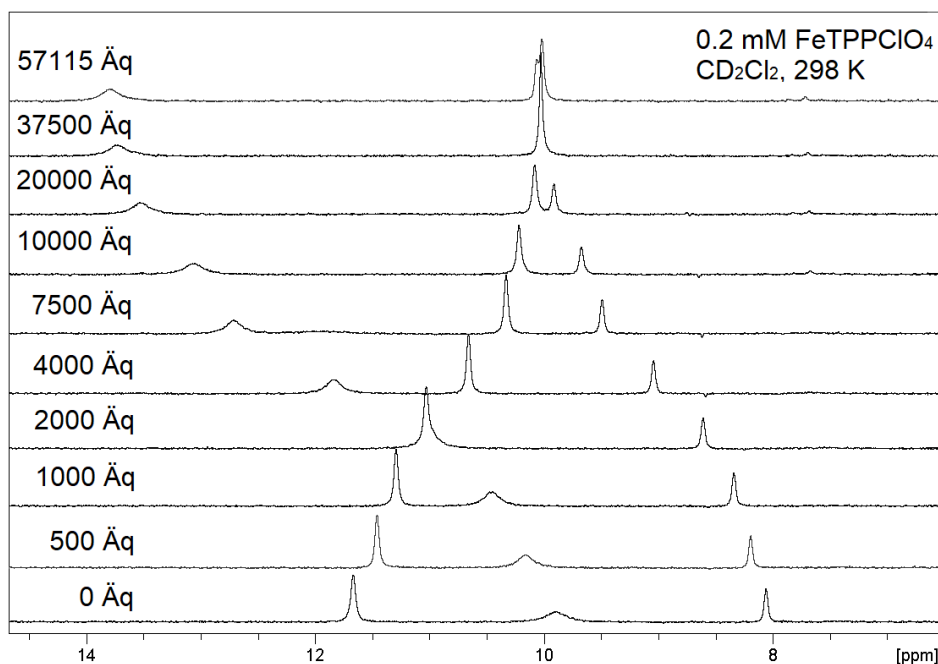


Abb. 89: Änderung der Phenylprotonensignale durch die Zugabe von Aceton-d₆ zu einer 0.2 mM Lösung von FeTPPClO₄ **37** in CD₂Cl₂.

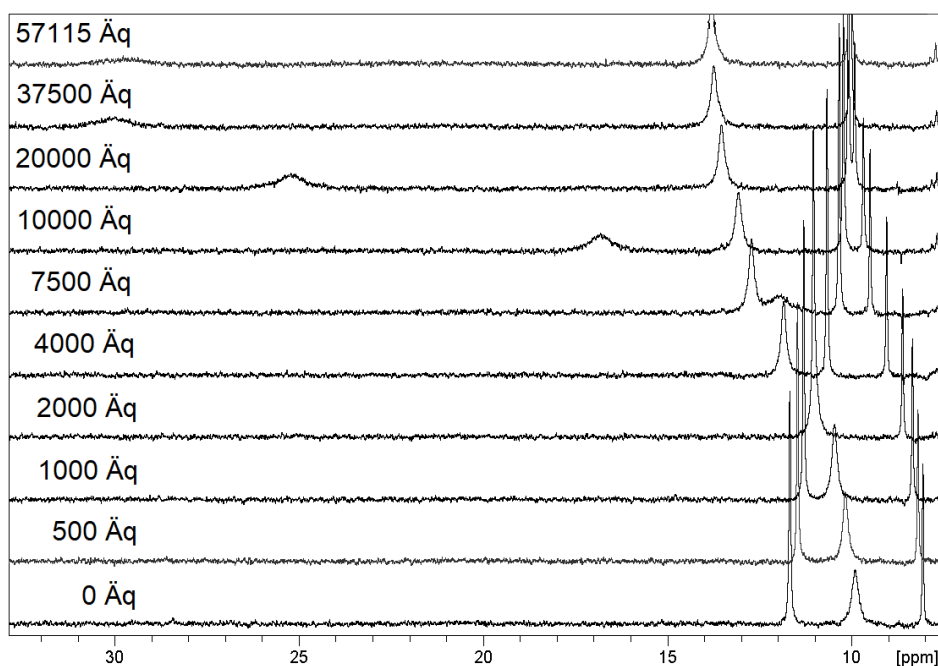


Abb. 90: Änderung der Pyrrolprotonensignale durch die Zugabe von Aceton-d₆ zu einer 0.2 mM Lösung von FeTPPClO₄ **37** in CD₂Cl₂.

Die Bildung von FeTPP(Aceton)₂⁺ über FeTPP(Aceton)ClO₄ als Zwischenstufe ist das wahrscheinlichste Modell. Dabei konnten die Bildungskonstanten $K_1'' = 0.865 \text{ L mol}^{-1}$ und $K_2'' = 1.077 \text{ L mol}^{-1}$ ermittelt werden. Die experimentell bestimmten Werte und die berechneten chemischen Verschiebungen sind in Tabelle 8 dargestellt.

Die sich daraus ergebende theoretische Zusammensetzung der Lösung zeigt, dass die Hauptkomponente in reinem Aceton-d₆ (13.6 M) der FeTPP(Aceton)₂⁺-Komplex mit einer Häufigkeit von ~93 % ist (s. Tab. 9).

Tab. 8: Beobachtete und berechnete Phenyl- und Pyrrolshifts einer 0.2 mM Lösung von FeTPPClO₄ **37** in CD₂Cl₂, die mit Aceton-d₆ titriert wurde.

Aceton _{tot} (mM)	δ_{Phenyl}						δ_{Pyrrol}	
	Para		meta		ortho		obs.	ber.
	obs.	ber.	obs.	ber.	obs.	ber.		
	(ppm)		(ppm)		(ppm)		(ppm)	
0	8.07	8.07	11.67	11.67	9.91	9.91	-	-
100	8.20	8.20	11.46	11.50	10.17	10.19	-	-
200	8.34	8.34	11.30	11.34	10.47	10.47	-	-
400	8.61	8.62	11.04	11.05	11.04	11.02	-	-
800	9.04	9.05	10.66	10.65	11.84	11.88	-	-
1500	9.49	9.49	10.33	10.31	12.71	12.72	11.96	-
2000	9.68	9.65	10.22	10.21	13.07	13.03	16.79	-
4000	9.92	9.92	10.08	10.07	13.53	13.53	25.24	-
7500	10.03	10.03	10.03	10.04	13.73	13.73	30.02	-
11423	10.06	10.07	10.02	10.04	13.79	13.80	29.83	-
13600	10.14	-	10.05	-	13.91	-	40.16	-

Tab. 9: Berechnete Zusammensetzung einer 0.2 mM Lösung von FeTPPClO₄ **37** in CD₂Cl₂, die mit Aceton-d₆ titriert wurde.

Aceton _{tot} (mM)	FeTPPClO ₄	FeTPP(Aceton) ClO ₄	FeTPP(Aceton) ₂ ⁺
		(mM)	
0	0.2	0	0
100	0.1825	0.0158	0.0017
200	0.1653	0.0286	0.0062
400	0.1338	0.0463	0.0199
800	0.0874	0.0605	0.0521
1500	0.0455	0.0591	0.0954
2000	0.0310	0.0536	0.1154
4000	0.0103	0.0357	0.1539
7500	0.0033	0.0217	0.1750
11423	0.0015	0.0149	0.1836
13600	0.0011	0.0127	0.1862

Durch eine UV/Vis-Titration mit DMSO und der Untersuchung der Absorptionszunahme bei 686 nm sollten die Komplexbildungskonstanten bestimmt werden. Die Absorptionsänderung für die Titration einer 0.1 mM Lösung von FeTPPClO₄ **37** in Aceton-d₆ mit DMSO-d₆ wurde unter Verwendung von 1:1- und 2:1-Bindungsmodellen analysiert.

Weiterhin wurden verschiedene Annahmen bezüglich der Absorption der Zwischenstufe $\text{FeTPP}(\text{Aceton})(\text{DMSO})^+$ im 2:1-Bindungsmodell getätigt. Mehrere Bindungsmodelle wurden evaluiert und miteinander verglichen:

- Es bildet sich keine Zwischenstufe während des Ligandenaustausches.
- Es bildet sich nur ein einziger gemischter Komplex.
- Die Absorption von $\text{FeTPP}(\text{Aceton})(\text{DMSO})^+$ ist identisch mit der Absorption von $\text{FeTPP}(\text{Aceton})_2^+$.
- Die Absorption des gemischten Komplexes $\text{FeTPP}(\text{Aceton})(\text{DMSO})^+$ ist identisch mit der Absorption von $\text{FeTPP}(\text{DMSO})_2^+$.
- Die Absorption des gemischten Komplexes liegt zwischen $\text{FeTPP}(\text{Aceton})_2^+$ und $\text{FeTPP}(\text{DMSO})_2^+$.

Aus den Rechnungen geht hervor, dass die Bildung von $\text{FeTPP}(\text{Aceton})(\text{DMSO})^+$ laut Modell d) und e) wahrscheinlich ist. Tabelle 10 zeigt die Zusammensetzung der Spezies in Lösung sowie die beobachteten und berechneten Absorptionen bei 686 nm.

Tab. 10: Berechnete Zusammensetzung einer 0.1 mM Lösung von FeTPPClO_4 **37** in Aceton, die mit DMSO-d_6 titriert wurde, zusammen mit der beobachteten und berechneten Absorption bei 686 nm.

DMSO_{tot}	Absorption		$\text{FeTPP}(\text{L1})(\text{L2})^+$			
			L1	Aceton	Aceton	DMSO
			L2	Aceton	DMSO	DMSO
(mM)	obs.	ber.	(mM)			
0	0.1496	0.1496	0.1000	0	0	0
0.1	0.1703	0.1725	0.0703	0.0285	0.0012	0.0012
0.2	0.1878	0.1880	0.0515	0.0446	0.0039	0.0039
0.3	0.2007	0.1989	0.0393	0.0534	0.0074	0.0074
0.4	0.2067	0.2070	0.0309	0.0580	0.0111	0.0111
0.5	0.2150	0.2133	0.0250	0.0602	0.0147	0.0147
0.6	0.2190	0.2183	0.0207	0.0610	0.0183	0.0183
0.7	0.2220	0.2224	0.0174	0.0609	0.0216	0.0216
0.8	0.2230	0.2259	0.0149	0.0603	0.0248	0.0248
1.0	0.2325	0.2315	0.0113	0.0582	0.0306	0.0306
1.5	0.2394	0.2409	0.0064	0.0516	0.0420	0.0420
2.0	0.2472	0.2468	0.0042	0.0455	0.0503	0.0503
3.0	0.2555	0.2539	0.0022	0.0363	0.0615	0.0615
5.0	0.2600	0.2609	0.0009	0.0256	0.0735	0.0735
10.0	0.2684	0.2672	0.0003	0.0146	0.0852	0.0852
14.5	0.2684	0.2694	0.0001	0.0105	0.0894	0.0894

Es konnten die Komplexbildungskonstanten $K_1' = 5862 \text{ L mol}^{-1}$ und $K_2' = 596 \text{ L mol}^{-1}$ bestimmt werden. Diese Bildungskonstanten wurden mit Hilfe von $^1\text{H-NMR}$ -Titrationsen überprüft, bei denen die chemischen Verschiebungen der Phenyl- und Pyrrolprotonensignale verfolgt wurden (s. Abb. 91/92).^[241,242] Dies geschah durch eine sukzessive Zugabe von DMSO-d_6 zu einer 0.2 mM Lösung von FeTPPClO_4 **37** in Aceton-d_6 .

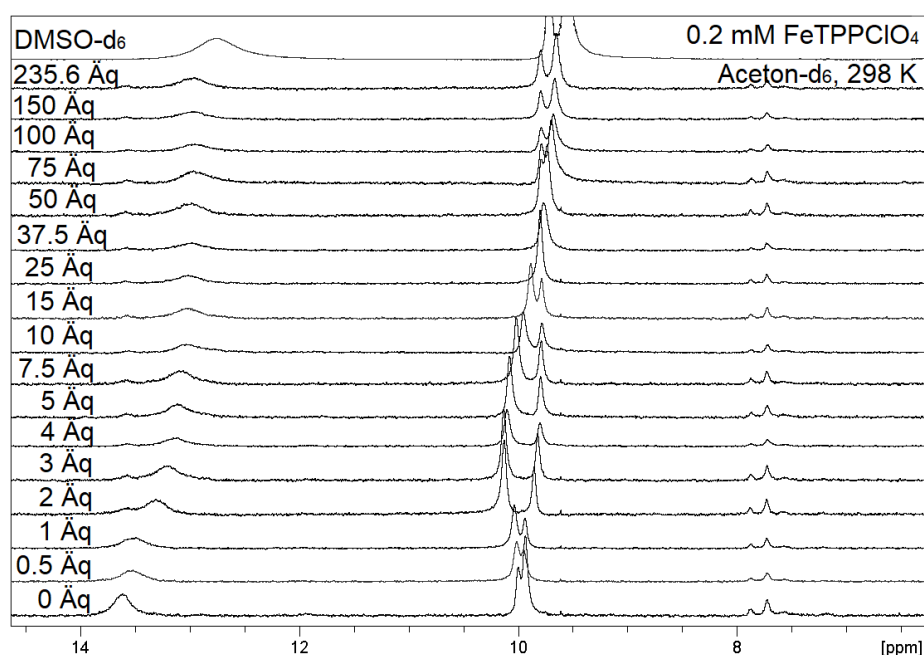


Abb. 91: Änderung der Phenylprotonensignale durch die Zugabe von DMSO-d_6 zu einer 0.2 mM Lösung von FeTPPClO_4 **37** in Aceton-d_6 .

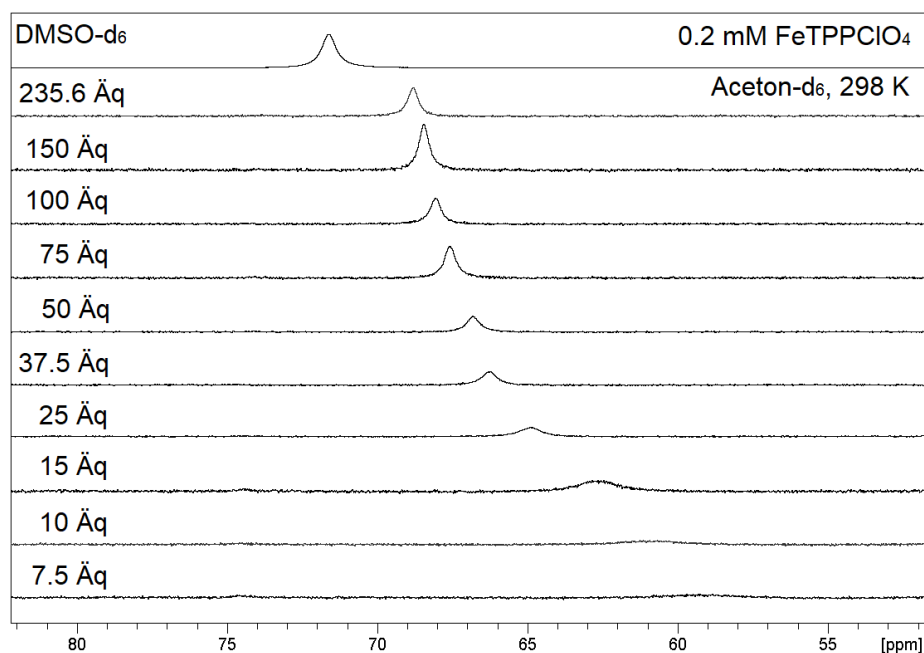


Abb. 92: Änderung der Pyrrolprotonensignale durch die Zugabe von DMSO-d_6 zu einer 0.2 mM Lösung von FeTPPClO_4 **37** in Aceton-d_6 .

Es ist zu erkennen, dass die *ortho*-Phenylprotonen einen stetigen Hochfeldshift vollziehen. Bei den *meta*- und *para*-Phenylprotonen ist der Titrationsverlauf ein wenig komplexer. Die *para*-Phenylprotonen bewegen sich zuerst in Richtung Hochfeld, um ab einer DMSO-d₆-Konzentration von 7.50 mM (37.5 Äq) wieder ins Tieffeld zu wandern. Genau der gegenteilige Trend wird bei den *meta*-Phenylprotonen beobachtet. So kommt es zuerst zu einem Tieffeldshift, der ab einer Konzentration von 0.80 mM DMSO-d₆ (4 Äq) durch einem Hochfeldshift abgelöst wird. Dadurch überkreuzen sich die beiden Signale erst und laufen auseinander, um dann ihre Richtung zu ändern und sich erneut zu überkreuzen (s. Abb. 91). Das Signal der Pyrrolprotonen ist unterhalb einer DMSO-d₆-Konzentration von 1.50 mM (7.5 Äq) zu breit, um es zu identifizieren. Mit Erhöhung der DMSO-d₆-Menge wird das Signal immer schärfer und verschiebt sich gen Tieffeld. Die experimentell ermittelten und berechneten chemischen Verschiebungen der Phenyl- und Pyrrolprotonen lassen sich der Tabelle 11 entnehmen.

Tab. 11: Beobachtete und berechnete Phenyl- und Pyrrolprotonenshifts durch die Titration einer 0.2 mM Lösung von FeTPPClO₄ **37** in Aceton-d₆ mit DMSO-d₆, wobei die Bindungskonstanten der UV/Vis-Titration verwendet wurden. Die Pyrrolprotonenshifts wurden mit 40.16 ppm für FeTPP(Aceton)₂⁺ berechnet (s. Tab. 8). Die markierten Werte konnten nicht zweifelsfrei ermittelt werden aufgrund von Signalverbreiterung.

DMSO _{tot} (mM)	δ_{Phenyl}						δ_{Pyrrol}	
	<i>Para</i>		<i>meta</i>		<i>ortho</i>		obs.	ber.
	obs.	ber.	obs.	ber.	obs.	ber.		
	(ppm)		(ppm)		(ppm)		(ppm)	
0	10.00	10.00	9.93	9.93	13.62	13.62	-	-
0.10	9.95	9.94	10.01	10.02	13.53	13.50	-	-
0.20	9.94	9.90	10.03	10.07	13.53	13.40	-	-
0.40	9.85	9.85	10.13	10.12	13.30	13.28	-	-
0.60	9.82	9.82	10.13	10.12	13.21	13.21	-	-
0.80	9.80	9.81	10.10	10.10	13.14	13.16	-	-
1.00	9.79	9.80	10.08	10.08	13.11	13.13	-	-
1.50	9.79	9.79	10.02	10.02	13.09	13.08	(59.35)	58.72
2.00	9.78	9.78	9.96	9.97	13.05	13.06	(60.88)	60.47
3.00	9.79	9.78	9.89	9.89	13.02	13.03	62.66	62.67
5.00	9.80	9.78	9.80	9.81	13.01	13.00	64.87	64.87
7.50	9.77	9.79	9.77	9.76	12.98	12.99	66.25	66.17
10.00	9.79	9.79	9.74	9.73	12.98	12.98	66.81	66.88
15.00	9.79	9.79	9.70	9.70	12.98	12.97	67.57	67.63
20.00	9.79	9.79	9.68	9.68	12.97	12.97	68.04	68.03
30.00	9.79	9.79	9.66	9.66	12.96	12.96	68.43	68.43
47.12	9.79	9.79	9.65	9.65	12.96	12.96	68.78	68.74

Aus den $^1\text{H-NMR}$ -Daten wurden $K_1' = 5372 \text{ L mol}^{-1}$ und $K_2' = 580 \text{ L mol}^{-1}$ als Bindungskonstanten berechnet. Diese zeigen eine gute Übereinstimmung mit der UV/Vis-Titration mit einer Abweichung von 8.4 % (K_1') und 2.8 % (K_2'). Die Zusammensetzung der Lösung kann aus K_1' und K_2' abgeleitet werden: 0.01 % $\text{FeTPP}(\text{Aceton})_2^+$, 3.5 % $\text{FeTPP}(\text{Aceton})(\text{DMSO})^+$ und 96.5 % $\text{FeTPP}(\text{DMSO})_2^+$. Folglich sollte in der Lösung vorwiegend der 2:1-Komplex $\text{FeTPP}(\text{DMSO})_2\text{ClO}_4$ vorliegen (s. Tab. 12).

Tab. 12: Berechnete Zusammensetzung einer 0.2 mM Lösung von FeTPPClO_4 **37** in Aceton- d_6 , die mit DMSO-d_6 titriert wurde, wobei die Bindungskonstanten der UV/Vis-Titration verwendet wurden.

DMSO_{tot} (mM)	$\text{FeTPP}(\text{L1})(\text{L2})^+$			
	L1 L2	Aceton Aceton	Aceton DMSO	DMSO DMSO
0		0.20000	0	0
0.10		0.15269	0.04591	0.00140
0.20		0.11748	0.07734	0.00518
0.40		0.07319	0.11000	0.01682
0.60		0.04914	0.12070	0.03016
0.80		0.03511	0.12187	0.04302
1.00		0.02630	0.11897	0.05473
1.50		0.01472	0.10666	0.07862
2.00		0.00939	0.09429	0.09632
3.00		0.00477	0.07507	0.12016
5.00		0.00192	0.05245	0.14563
7.50		0.00090	0.03787	0.16122
10.00		0.00052	0.02958	0.16989
15.00		0.00024	0.02056	0.17921
20.00		0.00014	0.01574	0.18412
30.00		0.00006	0.01072	0.18922
47.12		0.00003	0.00693	0.19305

Zur näheren Untersuchung der Komplexe mit PDL-Komponente wurde ebenfalls eine UV/Vis-Titration durchgeführt. Dabei wurde eine 0.1 mM Lösung von FeTPPClO_4 **37** in Aceton mit DMSO-d_6 -Anteil (25.87 mM) mit *trans*-Phenylazopyridin **36** titriert. Sowohl der 1:1- als auch der 2:1-Komplex wurden bei den Rechnungen berücksichtigt. Die Existenz eines isosbestischen Punkts bei 621 nm spricht entweder für eine direkte Umsetzung zu einem einzigen Produkt oder für die Bildung des $\text{FeTPP}(\text{DMSO})(\text{Azopy})^+$ als Intermediat mit den gleichen optischen Eigenschaften wie die anderen Spezies in der Lösung.

Am wahrscheinlichsten erschien die schrittweise Koordination von zwei Phenylazopyridinliganden unter der Annahme, dass $\text{FeTPP}(\text{DMSO})(\text{Azopy})^+$ die gleiche Absorption wie der 2:1-Komplex $\text{FeTPP}(\text{Azopy})_2$ besitzt. Der Spinwechsel von high-spin nach low-spin kommt laut diesem Modell somit bereits durch die erste Koordination zustande. Leider lieferte die $^1\text{H-NMR}$ -Titration mit *trans*-Phenylazopyridin keine verwertbaren Daten, da weder der Pyrrolshift noch die Phenylshifts analysiert werden konnten. Die Pyrrolprotonensignale waren schlichtweg zu breit und die Phenylprotonensignale wurden von den Signalen des Liganden (Überschuss) überlagert. Durch die Verwendung eines kombinierten Modells, das die Bindungskonstanten für DMSO-d_6 einsetzt, konnten die erhaltenen Daten aus den UV/Vis-Titrations des PDL **36** gefittet werden. Daraus folgte die Berechnung der Konzentration aller relevanten Spezies in der Lösung für die einzelnen Titrationspunkte (s. Tab. 13).

Tab. 13: Änderung der Absorption (beobachtet und berechnet) einer 0.1 mM Lösung von FeTPPClO_4 **37** in Aceton mit DMSO-d_6 -Anteil (25.87 mM) durch die Titration mit *trans*-Phenylazopyridin **36**. Die Zusammensetzungen der Lösungen wurden mit einem Bindungsmodell berechnet, das die Bindungskonstanten von DMSO-d_6 und *trans*-Phenylazopyridin **36** verwendet (s. Tab. 14).

<i>trans</i> -PDL _{tot}	Absorption		FeTPP(L1)(L2) ⁺					
			L1	Aceton	Aceton	DMSO	DMSO	Azopy
			L2	Aceton	DMSO	DMSO	Azopy	Azopy
(mM)	obs.	ber.	(mM)					
0	0.2939	0.2948	$4.07 \cdot 10^{-5}$	$6.13 \cdot 10^{-3}$	0.0938	0.0000	0.0000	
0.1	0.2882	0.2882	$3.95 \cdot 10^{-5}$	$5.94 \cdot 10^{-3}$	0.0910	0.0028	0.0002	
0.2	0.2808	0.2810	$3.81 \cdot 10^{-5}$	$5.74 \cdot 10^{-3}$	0.0879	0.0054	0.0009	
0.3	0.2733	0.2735	$3.67 \cdot 10^{-5}$	$5.53 \cdot 10^{-3}$	0.0848	0.0077	0.0019	
0.4	0.2671	0.2658	$3.53 \cdot 10^{-5}$	$5.32 \cdot 10^{-3}$	0.0815	0.0099	0.0033	
0.5	0.2597	0.2580	$3.38 \cdot 10^{-5}$	$5.10 \cdot 10^{-3}$	0.0781	0.0118	0.0049	
0.6	0.2534	0.2502	$3.24 \cdot 10^{-5}$	$4.88 \cdot 10^{-3}$	0.0748	0.0135	0.0068	
0.7	0.2443	0.2425	$3.09 \cdot 10^{-5}$	$4.66 \cdot 10^{-3}$	0.0715	0.0151	0.0088	
0.8	0.2335	0.2348	$2.95 \cdot 10^{-5}$	$4.45 \cdot 10^{-3}$	0.0682	0.0164	0.0109	
0.9	0.2249	0.2274	$2.81 \cdot 10^{-5}$	$4.24 \cdot 10^{-3}$	0.0650	0.0176	0.0131	
1.0	0.2120	0.2202	$2.68 \cdot 10^{-5}$	$4.04 \cdot 10^{-3}$	0.0619	0.0186	0.0154	
1.3	0.2004	0.2001	$2.30 \cdot 10^{-5}$	$3.47 \cdot 10^{-3}$	0.0533	0.0208	0.0224	
1.5	0.1901	0.1882	$2.08 \cdot 10^{-5}$	$3.14 \cdot 10^{-3}$	0.0482	0.0217	0.0269	
1.8	0.1776	0.1724	$1.79 \cdot 10^{-5}$	$2.70 \cdot 10^{-3}$	0.0415	0.0224	0.0334	
2.0	0.1634	0.1633	$1.62 \cdot 10^{-5}$	$2.45 \cdot 10^{-3}$	0.0376	0.0226	0.0374	
2.5	0.1424	0.1446	$1.27 \cdot 10^{-5}$	$1.93 \cdot 10^{-3}$	0.0296	0.0223	0.0462	
3.0	0.1335	0.1307	$1.02 \cdot 10^{-5}$	$1.54 \cdot 10^{-3}$	0.0236	0.0214	0.0534	
3.5	0.1201	0.1202	$8.23 \cdot 10^{-6}$	$1.25 \cdot 10^{-3}$	0.0192	0.0203	0.0593	
4.0	0.1110	0.1123	$6.77 \cdot 10^{-6}$	$1.02 \cdot 10^{-3}$	0.0158	0.0191	0.0641	
4.5	0.1058	0.1062	$5.64 \cdot 10^{-6}$	$8.54 \cdot 10^{-4}$	0.0132	0.0180	0.0680	
5.0	0.0996	0.1014	$4.77 \cdot 10^{-6}$	$7.22 \cdot 10^{-4}$	0.0111	0.0169	0.0712	
6.0	0.0916	0.0946	$3.51 \cdot 10^{-6}$	$5.32 \cdot 10^{-4}$	0.0082	0.0150	0.0762	
7.0	0.0910	0.0901	$2.69 \cdot 10^{-6}$	$4.07 \cdot 10^{-4}$	0.0063	0.0135	0.0799	
8.0	0.0900	0.0870	$2.12 \cdot 10^{-6}$	$3.21 \cdot 10^{-4}$	0.0049	0.0122	0.0826	

Zu jedem postulierten Komplex (s. Abb. 88) konnten durch die beschriebenen Modellrechnungen die entsprechenden Bindungskonstanten ermittelt werden. In Tabelle 14 ist eine Übersicht aller erhaltenen Bindungskonstanten unter Angabe der verwendeten Spektroskopie-Methode dargestellt. Die Rechnungen besagen, dass der erste DMSO-Ligand durch das Phenylazopyridin mit $K_1 = 314 \text{ L mol}^{-1}$ und der zweite mit $K_2 = 868 \text{ L mol}^{-1}$ ersetzt wird (s. Tab. 14).

Demzufolge ist der PDL ein bedeutend stärkerer Ligand als das DMSO, weshalb der Austausch des zweiten DMSO-Liganden auch viel günstiger ist als der des ersten. Dementsprechend muss die Konzentration des 1:1-Komplexes immer gering sein, was sich positiv auf die Spinschalteffizienz auswirkt, weil die Isomerisierung von einem PDL-Molekül den Austausch des zweiten mit dem DMSO-Liganden erleichtern sollte.

Tab. 14: Bindungskonstanten für die Komplexe aus Abbildung 88 und die jeweilige Methode.

Modell	Ligand	Methode	K_1''	K_2''	K_1'	K_2'	K_1	K_2
			(L mol ⁻¹)					
-	Aceton-d ₆	NMR	0.865	1.077	-	-	-	-
einzelna	DMSO-d ₆	UV/Vis	-	-	5862	596	-	-
kombinierta,b	<i>trans</i> -PDL	UV/Vis	-	-	5862	596	314	868

a) Unter Annahme, dass die Acetonkonzentration konstant ist, weil $\text{FeTPP}(\text{Aceton})_2^+$ die vorwiegend vorliegende Spezies in Aceton ist und ein großer Überschuss vorherrscht. b) Unter Annahme, dass die Acetonkonzentration konstant, aber die DMSO-d₆-Konzentration variabel ist.

Mit dem kombinierten Modell konnte die Zusammensetzung einer Lösung aus FeTPPClO_4 **37** (0.2 mM), DMSO-d₆ (47.12 mM) und *trans*-Phenylazopyridin **36** (15 mM) in Aceton-d₆ bestimmt werden: 0.0006 % $\text{FeTPP}(\text{Aceton})_2^+$, 0.17 % $\text{FeTPP}(\text{Aceton})(\text{DMSO})^+$, 4.7 % $\text{FeTPP}(\text{DMSO})_2^+$, 11.9 % $\text{FeTPP}(\text{DMSO})(\text{Azopy})^+$ und 83.2 % $\text{FeTPP}(\text{Azopy})_2^+$ (s. Tab. 16). Insgesamt besteht die Lösung vor der Belichtung zu 95.1 % aus low-spin- und zu 4.7 % aus high-spin-Spezies, was in guter Übereinstimmung mit den ESR-Beobachtungen steht.

Die Zusammensetzungen der Lösungen im photostationären Gleichgewicht nach den Belichtungen mit 365 und 435 nm konnten ebenfalls ermittelt werden. Es wurde dabei vorausgesetzt, dass die Bindungskonstante des *cis*-Isomers wesentlich kleiner ist als die von DMSO-d₆ und dass das *cis*-Isomer nicht bindet.

Im photostationären Gleichgewicht (365 nm) enthält die Lösung 81.4 % high-spin $\text{FeTPP}(\text{DMSO})_2^+$, 11.3 % low-spin $\text{FeTPP}(\text{Azopy})(\text{DMSO})^+$ und 4.3 % low-spin $\text{FeTPP}(\text{Azopy})_2^+$ (s. Tab. 16). Nach Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 435 nm kehrt das *cis*-Isomer in die stark bindende *trans*-Konfiguration zurück (24.5 % *cis*, 75.5 % *trans*) und ersetzt die DMSO-Liganden. Im photostationären Gleichgewicht (435 nm) enthält die Lösung 77.2 % low-spin $\text{FeTPP}(\text{Azopy})_2^+$, 14.7 % low-spin $\text{FeTPP}(\text{DMSO})(\text{Azopy})^+$ und 7.8 % high-spin $\text{FeTPP}(\text{DMSO})_2^+$ (s. Tab. 16). Aus dem prozentualen Anteil der low-spin-Komponenten nach Belichtung mit 365 nm (Experiment 3, 15.7 % low-spin) und 435 nm (Experiment 4, 91.9 % low-spin) resultiert eine Schalteffizienz von 76.3 %.

Tab. 15: ^1H -NMR-Schaltexperimente. Konzentration von *trans*-PDL **36** in unterschiedlichen Experimenten vor (1) und nach (2) der Zugabe des *trans*-PDL und nach Belichtung mit 365 nm (3) und 435 nm (4). Die entsprechende Zusammensetzung der resultierenden Lösung ist in Tabelle 16 dargestellt.

Exp.	$\text{FeTPPClO}_{4,\text{tot}}$	DMSO_{tot} (mM)	<i>trans</i> - PDL _{tot}	<i>cis</i> - PDL	<i>trans</i> - PDL (%)	low-spin
1	0.20	47.12	0	0	0	0
2	0.20	47.12	15.00	0	100	95.1
3	0.20	47.12	0.84	94.4	5.6	15.7
4	0.20	47.12	11.33	24.5	75.5	92.0

Tab. 16: ^1H -NMR-Schaltexperimente. Berechnete Zusammensetzung der Lösungen in unterschiedlichen Experimenten vor (1) und nach (2) der Zugabe von *trans*-PDL **36** und nach Belichtung mit 365 nm (3) und 435 nm (4).

Exp.	$\text{FeTPP}(\text{L1})(\text{L2})^+$									
	Aceton		Aceton		DMSO		DMSO		Azopy	
	(mM)	(%)	(mM)	(%)	(mM)	(%)	(mM)	(%)	(mM)	(%)
1	2.53E-05	0.01265	0.0069	3.464	0.1930	96.5	0	0	0	0
2	1.22E-06	0.00061	0.0003	0.168	0.0094	4.7	0.0238	11.9	0.1664	83.2
3	2.13E-05	0.01065	0.0058	2.919	0.1628	81.4	0.0226	11.3	0.0087	4.3
4	2.01E-06	0.00100	0.0006	0.277	0.0155	7.8	0.0295	14.7	0.1544	77.2

Bei dem gemischten Komplex $\text{FeTPP}(\text{DMSO})(\text{Azopy})^+$ handelt es sich um eine instabile Spezies, deren Spinzustand durch spektroskopische Untersuchungen nicht definiert werden konnte. Es wurde nur spekuliert, dass die Koordination eines Stickstoffliganden bereits den low-spin-Zustand hervorruft.

In einem weiteren Eisen(III)-Projekt aus dem Arbeitskreis HERGES konnten starke Hinweise dafür gefunden werden, dass es sich bei $\text{FeTPP}(\text{DMSO})(\text{Azopy})^+$ um einen low-spin-Komplex handelt. Bereits MELIN *et al.* zeigten, dass die Selektivität bei der Koordination von Imidazolen in phenanthrolinverbrückten Zink(II)-Porphyrinen auch auf entsprechende Eisen(III)-Komplexe mit eingebauten Basen übertragen werden kann.^[243] Aus diesem Grund synthetisierte PETERS ein „verbrücktes“ Porphyrin, bei dem die sechste Koordinationsstelle für einen Ligandenaustausch nicht zugänglich ist (s. Abb. 93). Mit einem Chlorid als Gegenion liegt das Eisenporphyrin im high-spin-Zustand ($S = 5/2$) vor, was durch die Signallage der Pyrrolprotonen (81.6, 78.0 ppm) und durch das magnetische Moment (5.87 B.M.) untermauert wird. Wird eine Probelösung des Porphyrins mit *N*-Methylimidazol als starkem Stickstoffliganden versetzt, kommt es zur einfachen Koordination und damit zum Austausch des Chlorids. Der entstandene Komplex demonstriert nun klare low-spin-Eigenschaften ($S = 1/2$). Das magnetische Moment verringert sich auf 2.49 B.M. und die Pyrrolprotonen erfahren einen Hochfeldshift (-7.92, -10.05, -22.15, -23.28 ppm). Basierend auf diesen Erkenntnissen kann davon ausgegangen werden, dass die Koordination eines Stickstoffliganden ausreicht, um einen Spinwechsel auszulösen.

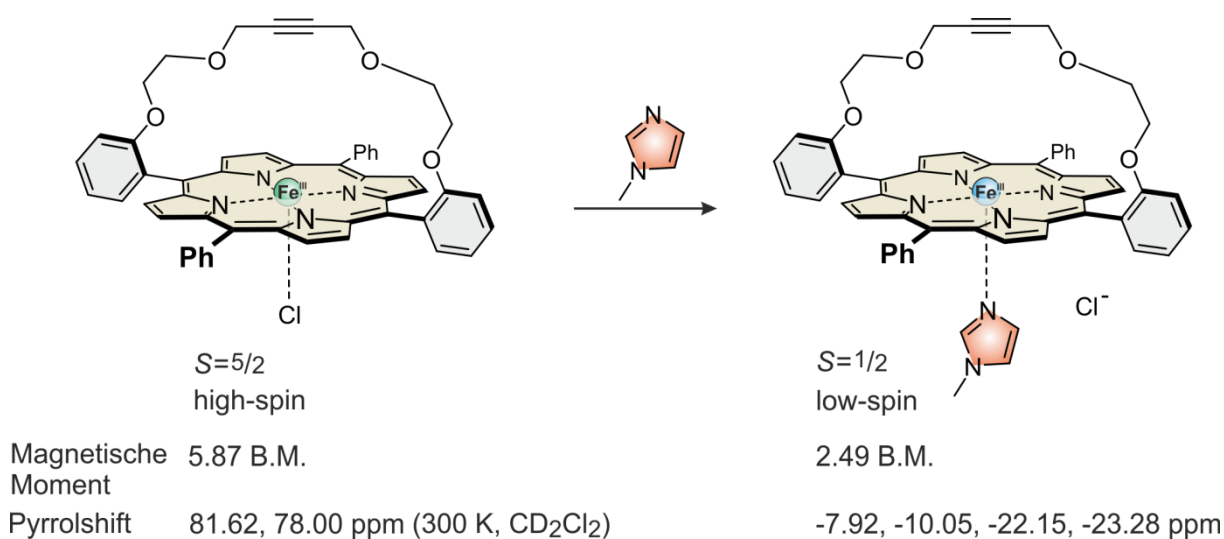


Abb. 93: Verbrücktes Porphyrin zur Ermittlung der Eigenschaften eines fünffach-koordinierten Eisen(III)-Porphyrins mit einem starken axialen Stickstoffliganden.^[6]

3.3 Eisen(III)-Plattenspieler

3.3.1 Biphenyl-Design

Als Vorbild für die Darstellung eines Eisen(III)-Plattenspielers diene zunächst das von VENKATARAMANI *et al.* vorgestellte und durch DFT-Rechnungen konzipierte Design des Nickel(II)-Plattenspielers.^[116] Dabei wird das Nickel(II)-Ion quadratisch-planar von einem Porphyringerüst umgeben, welches in den *meso*-Positionen mit drei elektronenziehenden Pentafluorphenyl-Resten und dem Phenylazopyridinliganden substituiert ist. Diese photochrome Einheit ist durch eine Biphenylfunktion mit dem Porphyrin verbunden, weshalb im Folgenden vom Biphenyl-Design die Rede ist (s. Abb. 94). Aus den DFT-Rechnungen (PBE/TZVP//B3LYP/6-311+G**) ging hervor, dass das Stickstoffatom des Pyridinliganden im *trans*-Zustand einen Abstand von $\sim 6 \text{ \AA}$ zum Metallzentrum einnimmt. Beim *cis*-Isomer beträgt dieser Abstand nur noch 2.2 \AA , wodurch die freien Elektronen des Pyridin-Stickstoffatoms an das Zentralatom koordinieren können und der Übergang vom low-spin- zum high-spin-Zustand stattfindet.^[116] Neben dem Stammsystem konnten noch weitere Varianten des Nickel(II)-Plattenspielers im Biphenyl-Design dargestellt werden, bei denen der Pyridinring in 4-Position mit Methoxy-, Methyl- oder Chlorsubstituenten ausgestattet wurde (s. Abb. 94).^[5] Durch die Einführung von elektronenschiebenden Substituenten (OMe, Me) in der 4-Position des Pyridinrings konnte die intramolekulare Koordination und damit auch die Schalteffizienz zum paramagnetischen Zustand erhöht werden. Elektronenziehende Substituenten (Cl) zeigten einen gegenteiligen Effekt.^[5]

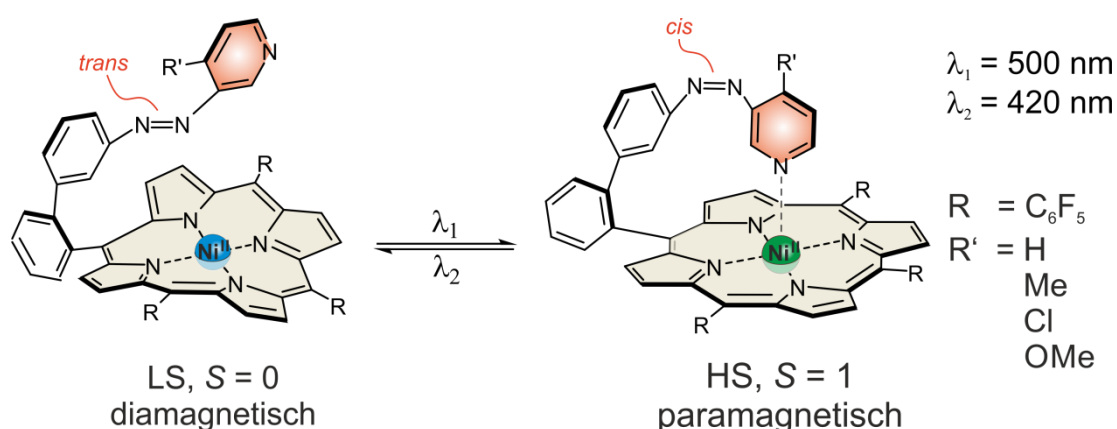


Abb. 94: Nickel(II)-Plattenspieler als Vorbild für den Eisen(III)-Plattenspieler.^[244]

Bei den bekannten Nickel(II)-Plattenspielern kommt es zur *trans-cis*-Isomerisierung, sobald Licht der Wellenlängen 495-530 nm in die Q-Bande des Porphyrins eingestrahlt wird.

Die Rückisomerisierung erfolgt durch Bestrahlung mit 420-435 nm in die Soretbande.^[116,117,5] Der Mechanismus der Isomerisierung konnte bisher nicht komplett aufgeklärt werden. Durch den Energieeintrag aus der Belichtung wird der elektronische Grundzustand S_0 des Moleküls in einen angeregten Zustand S_1 versetzt, der wiederum durch Intersystem Crossing (ISC) in den ersten angeregten Triplett-Zustand (T_1) überführt wird (s. Abb. 95). Es wird angenommen, dass der „Tonarm“ den T_1 -Zustand durch Koordination zum Metallzentrum stabilisiert, während die Phenylazopyridineinheit immer noch in der *trans*-Konfiguration vorliegt. Das Auftreten dieser ausgesprochen gespannten Struktur ist entscheidend für den vorgeschlagenen Mechanismus, der auch von CABALLOL *et al.* vorgestellt wurde.^[245] Als Triebkraft für die anschließende thermische *trans-cis*-Isomerisierung wird die umgekehrte thermodynamische Stabilität angesehen, da der Plattenspieler für eine spannungsfreie intramolekulare Koordination in der *cis*-Konfiguration konzipiert wurde.^[246]

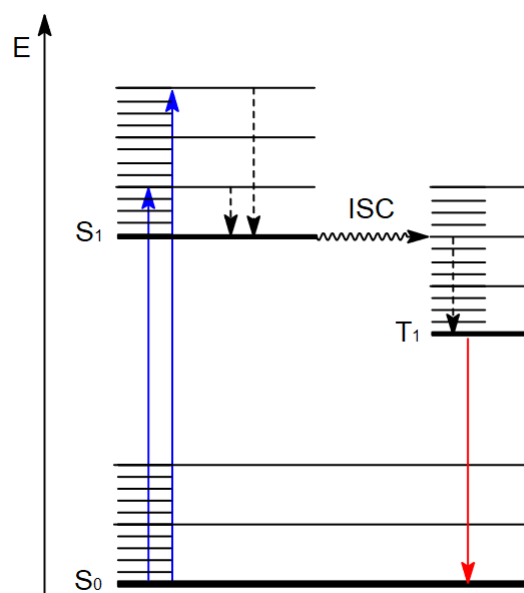


Abb. 95: Jablonski-Diagramm der Phosphoreszenz zur Veranschaulichung der elektronischen Zustände nach Photonenabsorption.

3.3.1.1 Synthese der Biphenyl-Plattenspieler

Zunächst wurden die *meso*-Positionen des Porphyringrundgerüsts wie beim Nickel(II)-Vorbild mit drei Pentafluorphenylsubstituenten versehen. Aus vorherigen Synthesen zur Darstellung von Nickel(II)-Plattenspielern konnte 5-(Biphenylazopyridin)-10,15,20-tris(pentafluorphenyl)porphyrin (**38a**) als Edukt für die Synthese des Eisen(III)-Analogons **39a** benutzt werden. Dazu wurde die Eiseneinlagerung nach EVANS *et al.* durch die Verwendung von Eisen(II)chlorid-Tetrahydrat in Acetonitril unter Rückfluss bewerkstelligt (s. Abb. 96).^[247] Es konnte eine quantitative Ausbeute erreicht werden.

Des Weiteren sollte ein Plattenspieler mit drei unsubstituierten Phenylringen in den *meso*-Positionen synthetisiert werden, da vermutet wurde, dass keine elektronenziehenden Reste notwendig sind, um eine Koordination des Tonarmes hervorzurufen. Hierbei wurde als Edukt 5-(Biphenylazopyridin)-10,15,20-trisphenylporphyrin (**38b**) eingesetzt. Die Eiseneinlagerung wurde analog zum Pentafluorphenyl-Derivat **38a** durchgeführt, jedoch wurde erst nach 17 h Rückfluss durch MALDI-MS kein Edukt mehr detektiert (s. Abb. 96). Nach säulenchromatographischer Aufreinigung belief sich die Ausbeute des Chlorid-Derivats **39b** auf nur 60 %, weil es eventuell durch die lange Reaktionszeit zur Bildung von Zersetzungssprodukten kam, was sich massenspektrometrisch aber nicht beweisen ließ.

Bei den beiden Biphenyl-Plattenspielern **39a** und **39b** wurde zudem das Chlorid-Gegenion durch Thiocyanat ausgetauscht (s. Abb. 96). Die Verwendung von Silberthiocyanat in Acetonitril führte nach Rühren bei Raumtemperatur für 16 h in beiden Fällen zu quantitativen Ausbeuten für **40a** und **40b**. Die vollständige Charakterisierung wurde für die Chlorid-Derivate **39a** und **39b** vorgenommen.

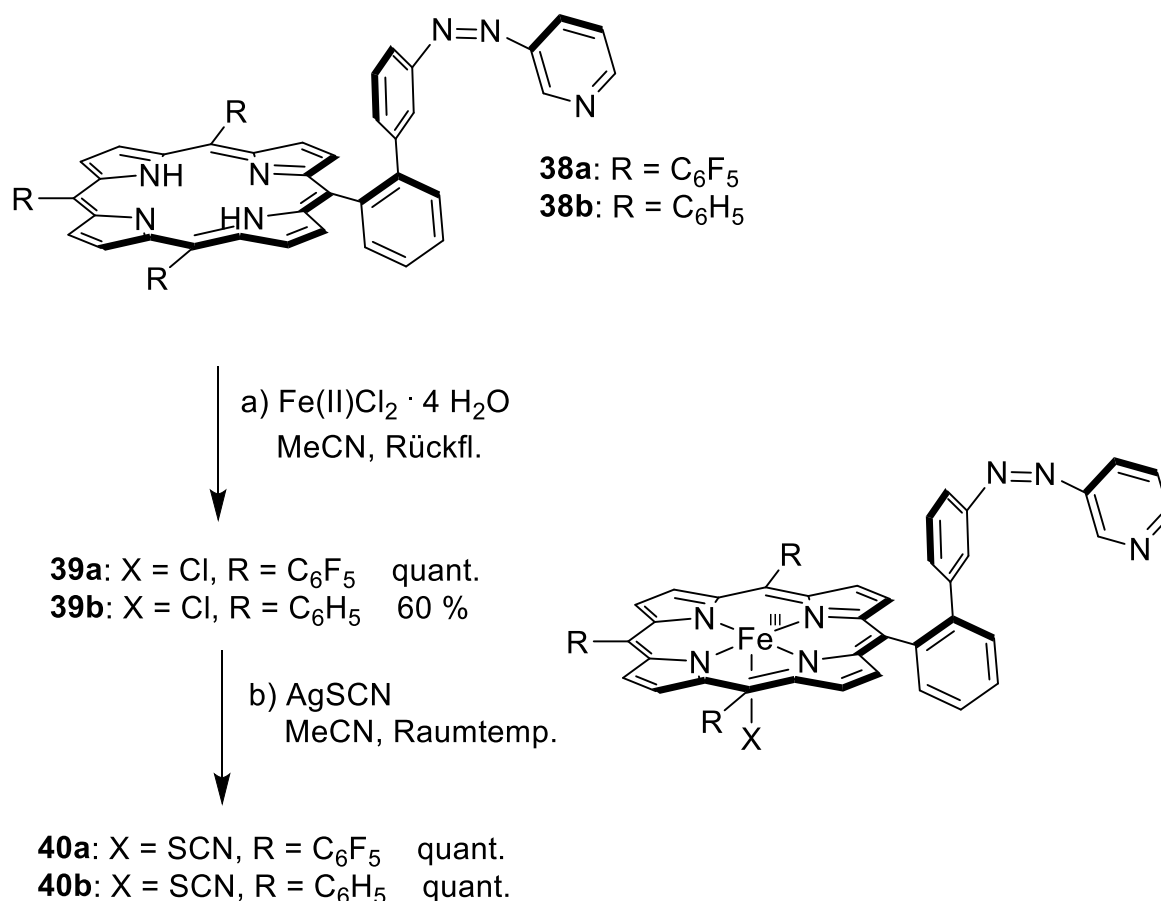


Abb. 96: Eiseneinlagerung von 5-(Biphenylazopyridin)-10,15,20-tris(pentafluorphenyl)porphyrin (**38a**) und 5-(Biphenylazopyridin)-10,15,20-trisphenylporphyrin (**38b**) zu den Eisen-Plattenspielen **39a** und **39b**, sowie Umsetzung zum jeweiligen Isothiocyanat-Derivat **40a** und **40b**.

Abgesehen von diesen beiden Eisen(III)-Plattenspielen wurde ein drittes Konzept verfolgt. Basierend auf den Erkenntnissen mit Nickel(II)-Plattenspielen sollte durch die Einführung von elektronenziehenden Substituenten in den *meso*-Positionen und einem elektronenschiebendem Rest in der 4-Position des Pyridinrings die Koordinationsfähigkeit des Tonarmes maximiert werden.^[5] In den *meso*-Positionen wurden wie zuvor Pentafluorphenylreste verwendet, am Pyridinring sollte der *+M*-Effekt einer Methoxygruppe das Koordinationspotential erhöhen. Die Grundlage für die Synthese bildet eine Mixed-Aldehyde-Route, bei der Pyrrol (**41**) mit den zwei Aldehydkomponenten **42** und **43** in einem statistischen Ansatz das 5-(Phenyl-2'-(boronsäurepinakolester))-10,15,20-tris(pentafluorphenyl)-porphyrin (**44**) liefert (s. Abb. 97).^[118] Im Anschluss wird durch eine klassische palladiumkatalysierte Suzuki-Kreuzkupplung der Tonarm in Form des Azobromderivats **45** eingeführt. Im letzten Schritt erfolgt die Eiseneinlagerung beim Porphyrin **46** zum Eisen(III)-Plattenspieler **47**.

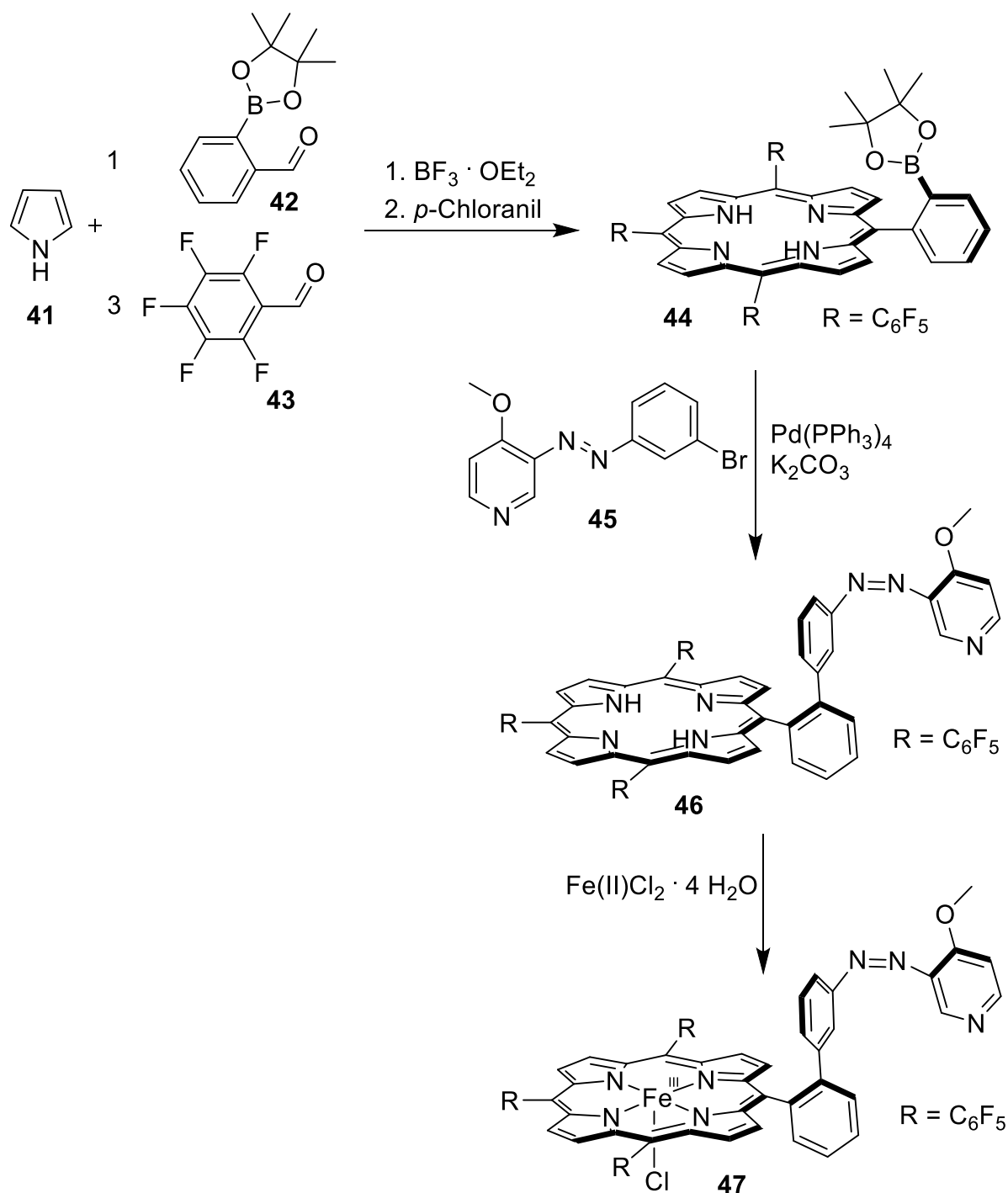


Abb. 97: Syntheseübersicht zur Darstellung des Plattenspielers **47** durch einen Mixed-Aldehyde-Ansatz mit anschließender Suzuki-Kreuzkupplung und Eiseneinlagerung.

Im ersten Teilschritt der Synthese wurde nach HEITMANN *et al.* frisch destilliertes Pyrrol (**41**) mit dem Boronsäurepinakolester **42** und Pentafluorbenzaldehyd (**43**) in einer Mixed-Aldehyde-Synthese zum 5-(Phenyl-2'-(boronsäurepinakolester))-10,15,20-tris(pentafluorophenyl)-porphyrin (**44**) umgesetzt.^[118,248,249]

Dabei wird zunächst das Chlorin-Analogon gebildet, welches durch Zugabe von *p*-Chloranil zum Porphyrin **44** dehydriert wird. Die Reaktion lieferte eine Ausbeute von 26 % (s. Abb. 98).

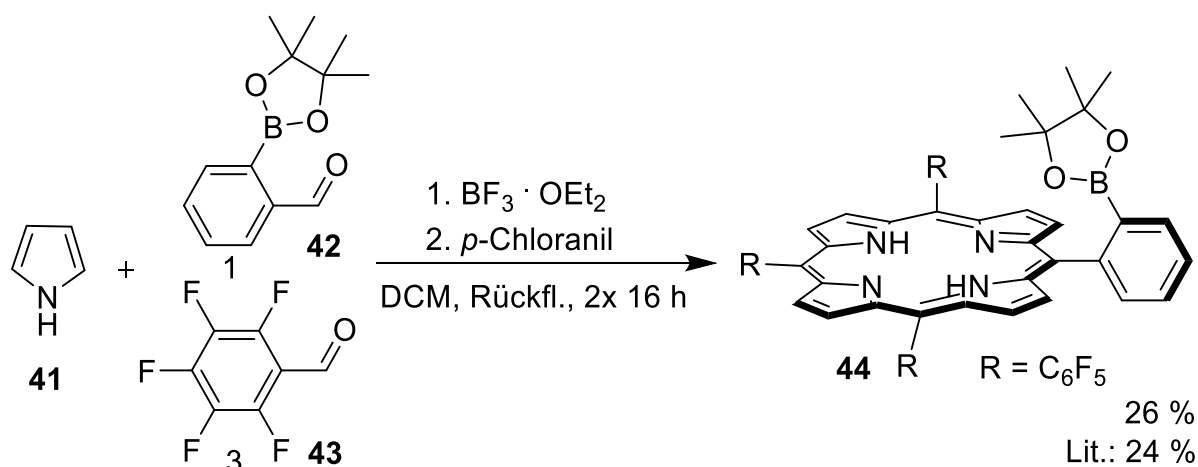


Abb. 98: Mixed-Aldehyde-Synthese, bei der aus Pyrrol (**41**), 2-Formylphenylborsäurepinakolester (**42**) und Pentafluorbenzaldehyd (**43**) das Porphyrin **44** gebildet wird.

5-(Phenyl-2'-(boronsäurepinakolester))-10,15,20-tris(pentafluorphenyl)-porphyrin (**44**) wurde zusammen mit 3-(3'-Bromphenylazo)-4-methoxypyridin (**45**) in einer Suzuki-Kreuzkupplung eingesetzt. In einem Lösungsmittelgemisch aus Wasser, Ethanol und Toluol fungierte Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) ($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$) als Katalysator und Kaliumcarbonat als Base (s. Abb. 99). Die Reaktion wurde nach 16 h beendet. 5-(Biphenylazomethoxypyridin)-10,15,20-tris(pentafluorphenyl)porphyrin (**46**) konnte mit einer Ausbeute von 79 % isoliert werden. Diese Synthese wurde bereits von HEITMANN *et al.* vorgestellt, wobei jedoch die Inkorporation des Metalls vor der Suzuki-Kreuzkupplung stattfand.^[118] Somit wurde das beschriebene Molekül zuvor nicht charakterisiert.

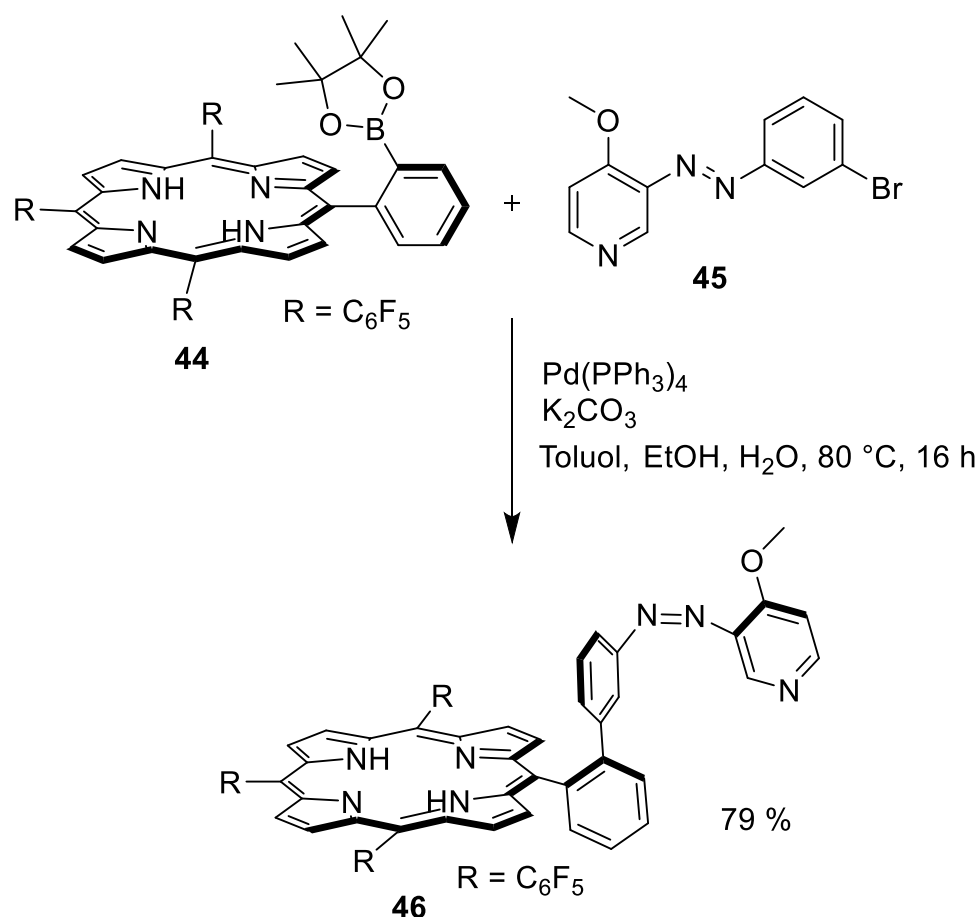


Abb. 99: Suzuki-Kreuzkupplung zwischen dem funktionalisierten Porphyrin **44** und Azobromderivat **45** zum 5-(Biphenylazo-methoxypyridin)-10,15,20-tris(pentafluorophenyl)porphyrin (**46**).

Zuletzt wurde nach der herkömmlichen Methode die Eiseneinlagerung vorgenommen.^[247] 5-(Biphenylazo-methoxypyridin)-10,15,20-tris(pentafluorophenyl)porphyrin (**46**) wurde mit Eisen(II)-Tetrahydrat in Acetonitril zum Rückfluss erhitzt (s. Abb. 100). Bereits nach einer halben Stunde konnte die Reaktion beendet werden, was vermutlich auf die strukturell bedingte erhöhte Reaktivität zurückzuführen ist. Anscheinend kam es auch nach dieser kurzen Reaktionszeit zur Bildung von Nebenprodukten. Nichtsdestotrotz konnte nach säulenchromatographischer Aufreinigung für den Plattenspieler **47** eine Ausbeute von 60 % erreicht werden.

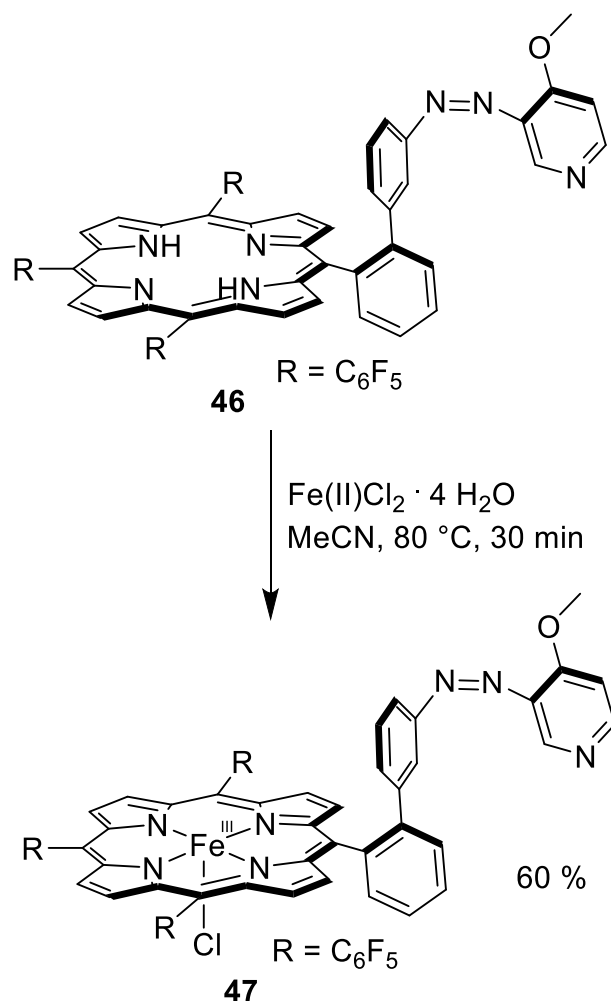


Abb. 100: Eiseneinlagerung von 5-(Biphenylazo-methoxypyridin)-10,15,20-tris(pentafluorphenyl)-porphyrin (**46**) zum Eisen(III)-Plattenspieler **47**.

3.3.1.2 Untersuchung der Biphenyl-Plattenspieler

Die dargestellten Eisen(III)-Plattenspieler im Biphenyl-Design wurden bezüglich ihrer Fähigkeit zur Isomerisierung untersucht. Vor allem die 1H -NMR-Spektroskopie sollte Aufschluss darüber geben, ob die Azopyridineinheit auch mit Eisen(III) als Zentralatom eine Photoisomerisierung erfährt. Ein Spinwechsel wurde wissentlich zunächst nicht angestrebt, da Chlorid als Gegenion vorliegt und somit ein starker Stickstoffligand nicht ausreichen sollte, um den Spinzustand zu ändern. Die Belichtungsexperimente wurden stets mit den gleichen Aufnahme- und Belichtungsparametern durchgeführt. Allerdings wurde das verwendete Lösungsmittel oftmals variiert, um auszuschließen, dass die Isomerisierung aufgrund von Lösungsmittelleffekten beeinträchtigt wird.

Im Folgenden werden die Untersuchungsergebnisse der im vorherigen Kapitel beschriebenen Biphenyl-Plattenspieler nacheinander vorgestellt.

Das Spektrum von 5-(Biphenylazopyridin)-10,15,20-tris(pentafluorphenyl)-eisen(III)-porphyrinchlorid (**39a**) in Toluol- d_8 zeigt ein sehr breites Signal bei 81 ppm, welches eine Schulter trägt und daher von mehreren überlappenden Signalen ausgegangen werden kann (s. Abb. 101a und 101b). Bei diesem breiten Signal handelt es sich um die Pyrrolprotonen, deren Lage im Tieffeld typisch für high-spin-Komplexe ist. Im aromatischen Bereich werden Signale bei 11.0, 11.3, 12.0, 13.0 und 13.9 ppm beobachtet, die höchstwahrscheinlich dem Tonarm zugehörig sind. Eine zweifelsfreie Zuordnung ist leider nicht möglich, da aufgrund des Paramagnetismus der Probe keine aufschlussreichen ^{13}C -NMR-Spektren aufgenommen werden können. Dennoch wurde der Fokus nach den Belichtungen auf diese Signale gelegt, da etwaige Signalverschiebungen durch eine photoinduzierte *trans/cis*-Isomerisierung hier festzustellen sein sollten. Die Probe wurde für 30 min mit Licht der Wellenlänge 365 nm bestrahlt. Nach der Messung konnten keine signifikanten Unterschiede zum unbelichteten Probenspektrum erkannt werden. Wenn 435 nm als Lichtquelle genutzt werden, machen sich nach 30 min Belichtungszeit ebenfalls keine Intensitätsänderungen oder Signalverschiebungen bemerkbar. Folglich kann der Plattenspieler **39a** mit den genannten Wellenlängen in Toluol- d_8 nicht isomerisiert werden.

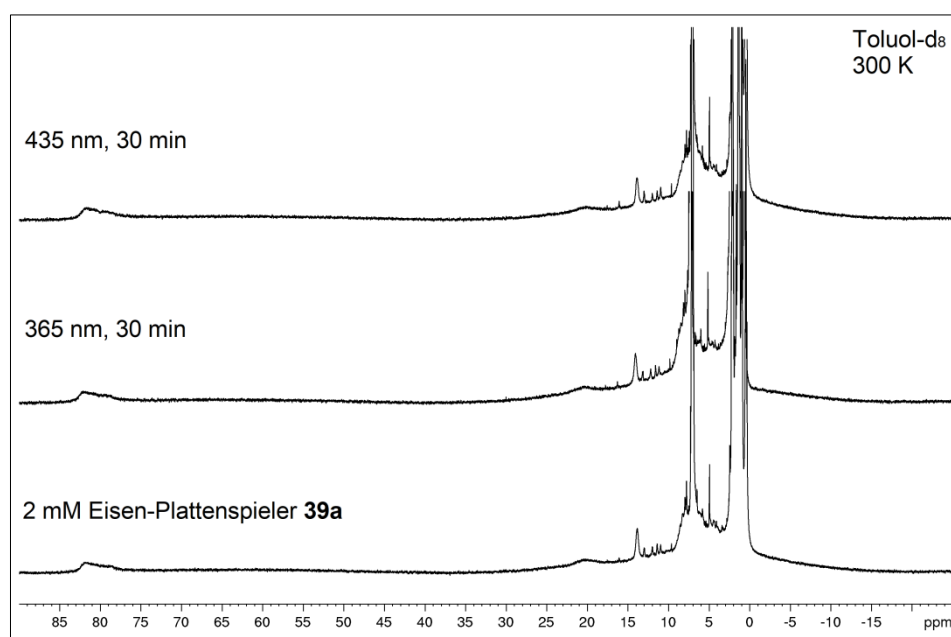


Abb. 101a: ^1H -NMR-Belichtungsexperimente von 5-(Biphenylazopyridin)-10,15,20-tris(pentafluorphenyl)-eisen(III)-porphyrinchlorid (**39a**) (2 mM) in Toluol- d_8 .

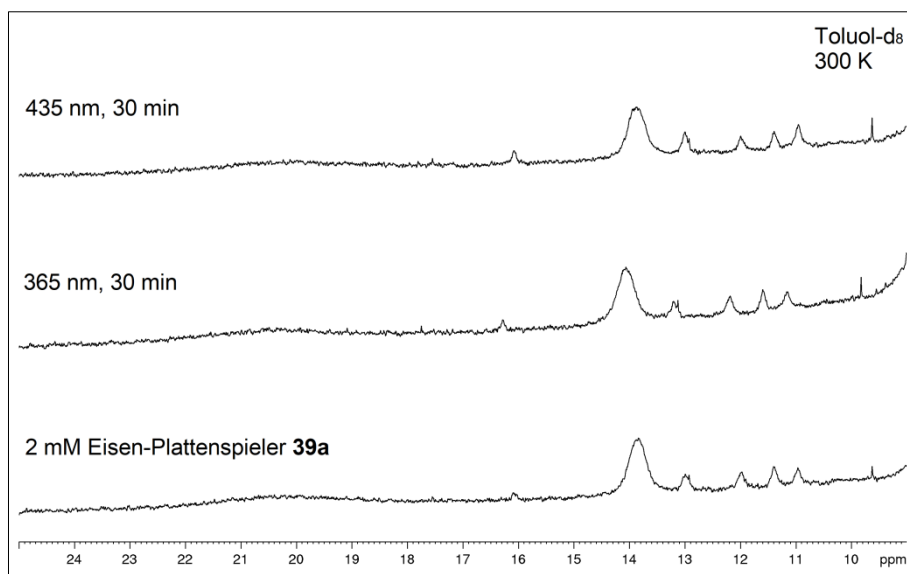


Abb. 101b: Ausschnitt der ¹H-NMR-Spektren zu den Belichtungsexperimenten von 5-(Biphenylazopyridin)-10,15,20-tris(pentafluorphenyl)-eisen(III)-porphyrinchlorid (**39a**) (2 mM) in Toluol-d₈.

Das Experiment wurde mit Aceton-d₆ als Lösungsmittel mit den gleichen Aufnahmeparametern wiederholt. Aceton-d₆ sollte als schwacher Ligand am Eisenzentrum koordinieren, wohingegen Toluol-d₈ keine Koordination eingeht. Der aromatische Bereich blieb hier nach Belichtungen mit 365, 435 und 630 nm ebenfalls unverändert (s. Abb. 102). 630 nm wurde als dritte LED-Lichtquelle eingeführt, um auszuschließen, dass im Falle von Eisen(III) eventuell weniger energiereiches Licht die Isomerisierung induziert.

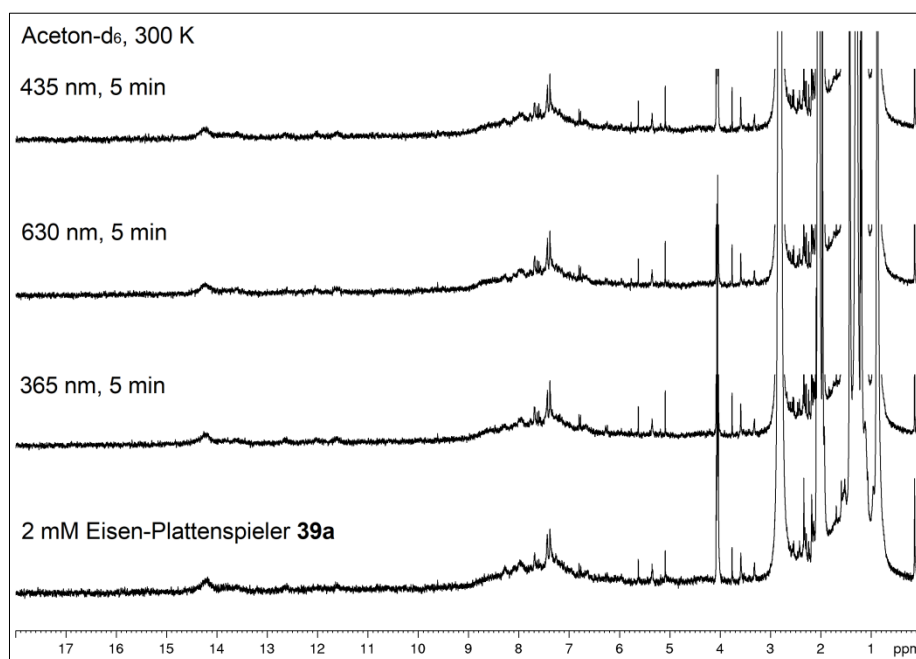


Abb. 102: ¹H-NMR-Belichtungsexperimente von 5-(Biphenylazopyridin)-10,15,20-tris(pentafluorphenyl)-eisen(III)-porphyrinchlorid (**39a**) (2 mM) in Aceton-d₆.

Als nächstes wurde 5-(Biphenylazopyridin)-10,15,20-tris(pentafluorphenyl)-eisen(III)-porphyrinisothiocyanat (**40a**) ^1H -NMR-spektroskopisch in Toluol- d_8 vermessen (s. Abb. 103a und 103b). Im Tieffeldbereich tauchte wieder das high-spin-Signal bei ~ 82.0 ppm auf, das sich womöglich aus mehreren Signalen zusammensetzt. Im aromatischen Bereich sind sieben Signale zwischen 10.0 und 14.0 ppm auszumachen, deren Verhalten verfolgt werden sollten. Nach 30 min Belichtung mit 365 nm zeigten sich in diesem Bereich einige Veränderungen. Von den ursprünglich sieben Signalen sind nur noch fünf Signale vorhanden. Die beiden Signale bei 10.8 und 12.6 ppm sind nach der Belichtung verschwunden. Im Tieffeldbereich änderte sich die Signalform der Pyrrolprotonen. Von vormals drei mehr oder weniger separierten Signalen kann jetzt nur noch ein Signal mit einer breiten Schulter beobachtet werden. Ein Spinwechsel zum low-spin-Komplex tritt auch mit Isothiocyanat als Gegenion nach der Belichtung nicht auf.

Die Unterschiede zwischen dem belichteten und dem unbelichteten Spektrum von Plattenspieler **40a** könnten im Wesentlichen zwei Ursachen haben. Zum einen kann es tatsächlich zu einer Photoisomerisierung des Azopyridinarmes gekommen sein, wodurch ein vorheriges Gemisch aus *trans*- und *cis*-Isomer gänzlich in das *cis*-Isomer überführt wurde und damit weniger Signale vorliegen. Zum anderen wäre eine langsame Zersetzung der Probe durch die intensive Belichtung eine Erklärung für das Verschwinden von Signalen, wenn dabei eine strukturell einfachere Verbindung entsteht.

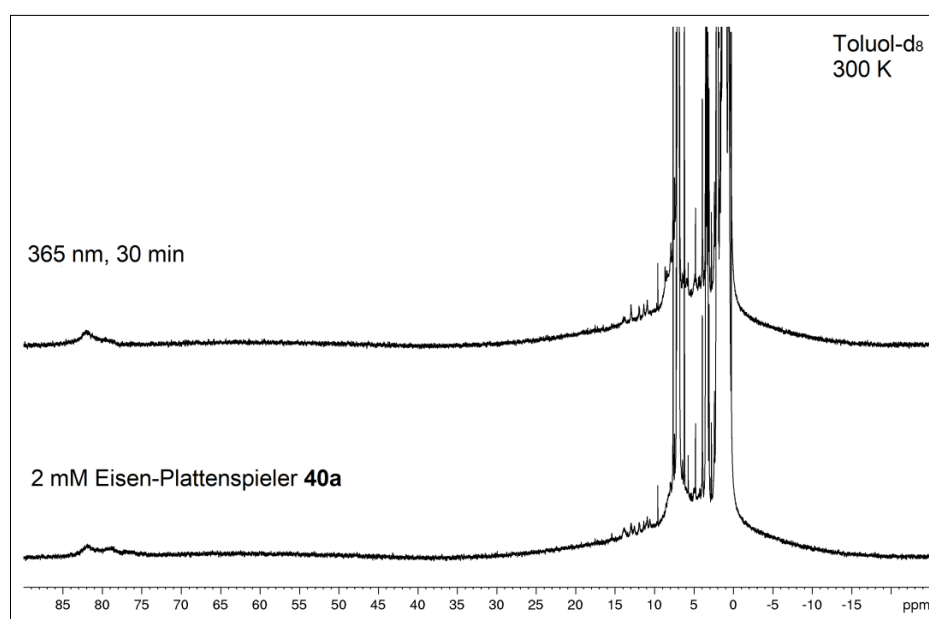


Abb. 103a: ^1H -NMR-Belichtungsexperimente von 5-(Biphenylazopyridin)-10,15,20-tris(pentafluorphenyl)-eisen(III)-porphyrinisothiocyanat (**40a**) (2 mM) in Toluol- d_8 .

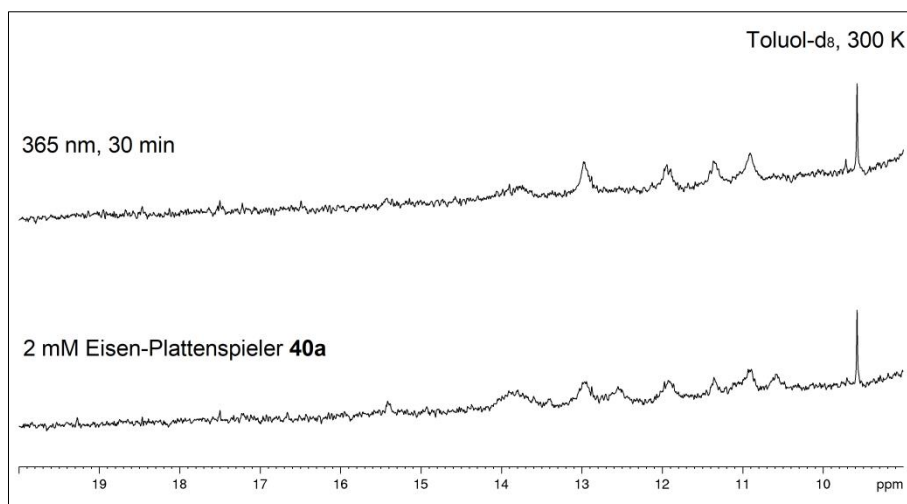


Abb. 103b: Ausschnitt der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren zu den Belichtungsexperimenten von 5-(Biphenylazopyridin)-10,15,20-tris(pentafluorphenyl)-eisen(III)-porphyrinisothiocyanat (**40a**) (2 mM) in Toluol- d_8 .

Zusätzlich zu den $^1\text{H-NMR}$ -Belichtungsexperimenten von 5-(Biphenylazopyridin)-10,15,20-tris(pentafluorphenyl)-eisen(III)-porphyrinisothiocyanat (**40a**) in Toluol- d_8 wurde das Schaltverhalten auch über UV/Vis-Spektroskopie untersucht (s. Abb. 104). Dabei wurde eine $20\ \mu\text{M}$ Lösung des Plattenspielers **40a** in Toluol vermessen und mit Licht der Wellenlängen 365, 470, 495 und 525 nm für jeweils eine Minute bestrahlt.

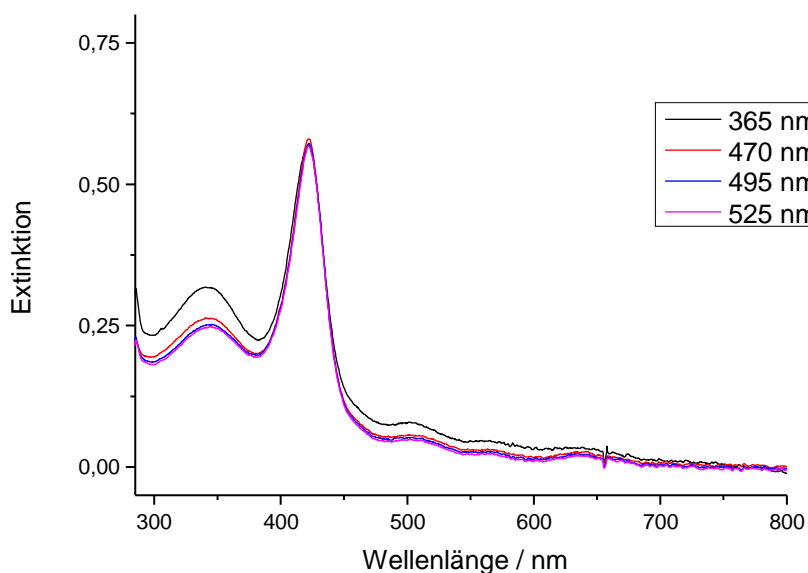


Abb. 104: UV/Vis-Belichtungsexperimente von 5-(Biphenylazopyridin)-10,15,20-tris(pentafluorphenyl)-eisen(III)-porphyrinisothiocyanat (**40a**) ($20\ \mu\text{M}$) in Toluol.

Im Gegensatz zu den Ergebnissen aus der $^1\text{H-NMR}$ -Analytik zeigte sich im UV/Vis-Experiment nur eine Veränderung, wenn 365 nm als Lichtquelle genutzt wurden.

Die Soretbande bei 420 nm bleibt auch nach der Belichtung nahezu unverändert. Abgesehen von dieser Bande kommt es zu einer allgemeinen Intensitätszunahme. Dies gilt für die Q-Banden bei 510, 570 und 640 nm, sowie für die Bande bei 340 nm. Dabei geht die Intensitätsänderung nicht mit einer Verschiebung von Banden einher. Ein Grund für diese Zunahme der Intensität könnte Hitzeentwicklung während der Belichtung sein, was jedoch aufgrund der kurzen Belichtungsdauern zu bezweifeln ist. Ferner könnte durch die Anregung mit 365 nm eine neue Spezies entstanden sein, die eben dieses Absorptionsspektrum mit höherer Intensität aufweist.

Als nächste Verbindung im Biphenyl-Design soll 5-(Biphenylazo-methoxypyridin)-10,15,20-tris(pentafluorphenyl)-eisen(III)-porphyrinchlorid (**47**) vorgestellt werden. Das unbelichtete $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum wurde zunächst in CDCl_3 aufgenommen, da hier besser aufgelöste Signale als beispielsweise in Aceton- d_6 zu erwarten sind. Es zeigt zwei breite Signale im Tieffeldbereich zwischen 78.0 und 82.0 ppm, was erneut für den high-spin-Charakter der Verbindung spricht (s. Abb. 105). Im aromatischen Bereich sind zwischen 11.0 und 14.0 ppm vier gut separierte Signale zu erkennen, die wohl dem Tonarm zugeordnet werden können. Eine definitive Aussage kann hier leider nicht getroffen werden, da sich die Aufnahme von 2D-Spektren zur genauen Strukturaufklärung nicht realisieren ließ.

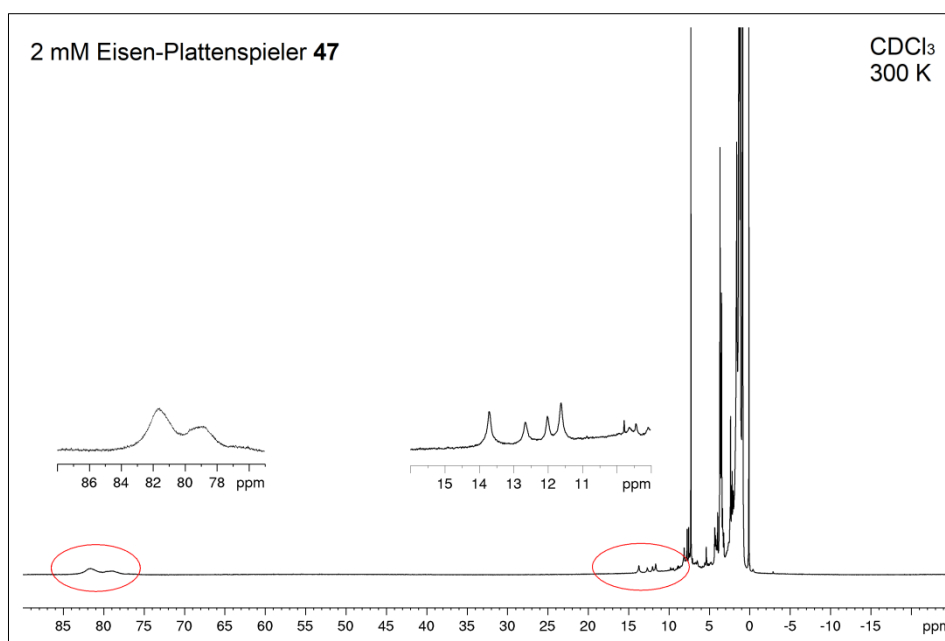


Abb. 105: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 5-(Biphenylazo-methoxypyridin)-10,15,20-tris(pentafluorphenyl)-eisen(III)-porphyrinchlorid (**47**) (2 mM) in CDCl_3 .

Die Belichtungsexperimente des 5-(Biphenylazo-methoxypyridin)-10,15,20-tris(pentafluorphenyl)-eisen(III)-porphyrinchlorids (**47**) zeigten, dass auch bei dieser Verbindung wahrscheinlich eine Zersetzung bei intensiver Belichtung eintritt. Folglich sind die Pentafluorphenyl-substituierten Porphyrine augenscheinlich nicht für reversible Photoisomerisierungen geeignet. Dies ist mit hoher Wahrscheinlichkeit auf den bereits beschriebenen katalytischen Charakter der halogenierten Eisen(III)-Porphyrine zurückzuführen.^[180,181,183]

Im weiteren Verlauf werden die dargestellten Plattenspieler mit Phenylsubstituenten in den *meso*-Positionen präsentiert, bei denen die katalytische Oxidation keine Rolle spielen sollte und somit von einer deutlich höheren Stabilität ausgegangen werden kann. Das unbelichtete ¹H-NMR-Spektrum von 5-(Biphenylazopyridin)-10,15,20-trisphenyl-eisen(III)-porphyrinchlorid (**39b**) weist im Tieffeldbereich ein breites Pyrrolprotonensignal auf. Der aromatische Bereich zeigt eine Vielzahl von Signalen, die teilweise nicht gut separiert sind (s. Abb. 106).

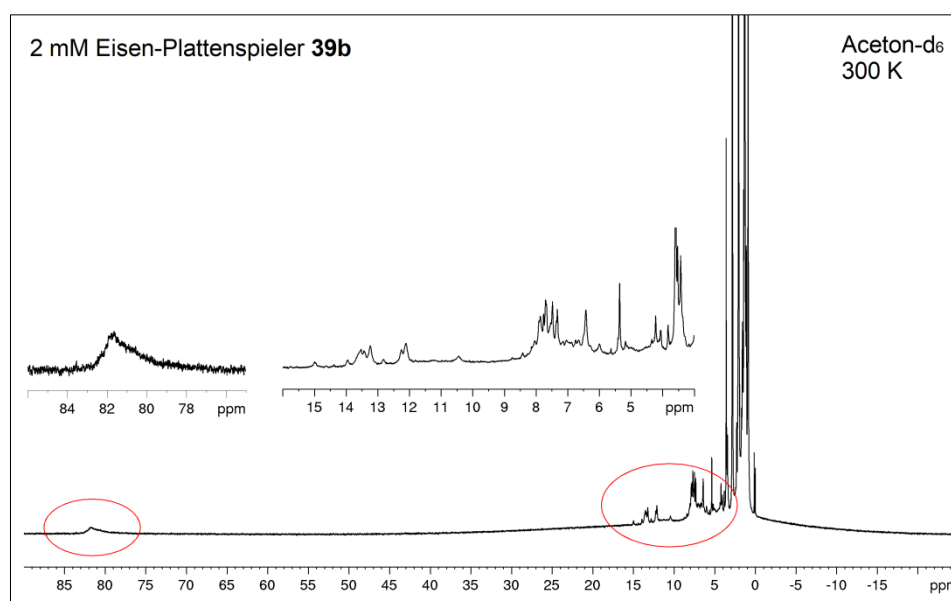


Abb. 106: ¹H-NMR-Spektrum von 5-(Biphenylazopyridin)-10,15,20-trisphenyl-eisen(III)-porphyrinchlorid (**39b**) (2 mM) in Aceton-d₆.

Bei den Belichtungsexperimenten wurde sich auf den Bereich zwischen 3.50 und 11.5 ppm fokussiert. Die Lösung des Plattenspielers **39b** wurde jeweils für 5 min mit Licht der Wellenlängen 365, 420, 435, 505, 565, 590 und 630 nm bestrahlt. Alle aufgenommenen Spektren zeigen in dem beobachteten Bereich keine signifikanten Unterschiede zueinander (s. Abb. 107).

5-(Biphenylazopyridin)-10,15,20-trisphenyl-eisen(III)-porphyrinchlorid (**39b**) lässt sich mit den angegebenen Wellenlängen in Aceton- d_6 nicht isomerisieren.

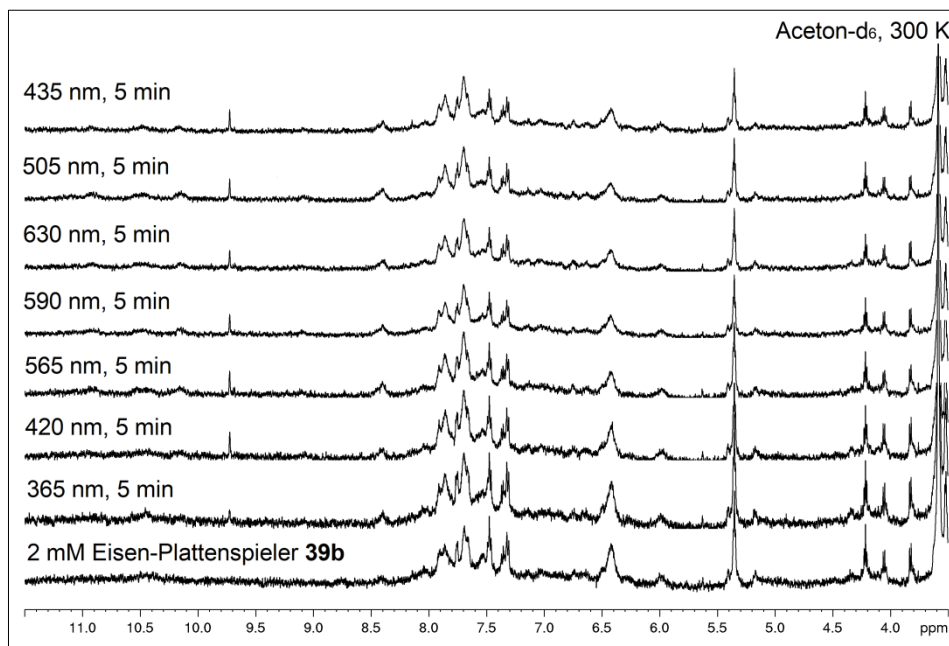


Abb. 107: Aromatischer Bereich der ^1H -NMR-Belichtungsexperimente von 5-(Biphenylazopyridin)-10,15,20-trisphenyl-eisen(III)-porphyrinchlorid (**39b**) (2 mM) in Aceton- d_6 .

Die Schalteigenschaften des Isothiocyanat-Plattenspielers **40b** wurden in Toluol untersucht, das als nicht koordinierendes Lösungsmittel gilt und sich bei Belichtungsexperimenten besonders bewährt hat. Die Probe des 5-(Biphenylazopyridin)-10,15,20-trisphenyl-eisen(III)-porphyrinisothiocyanats (**40b**) wurde für 30 min mit Licht der Wellenlänge 365 und 435 nm bestrahlt. Die drei Spektren weisen alle das erwartete Pyrrolprotonensignal im Tieffeld auf (s. Abb. 108a). Allerdings ist hier erstmalig ein einzelnes Signal ohne Schulter oder Andeutung mehrerer Signale zusehen, wie es bisher bei allen Eisen-Plattenspielern der Fall war. Der Bereich, der vermutlich die Signale der Azopyridineinheit beinhaltet, wurde zwischen 9.50 und 17.5 ppm genauer betrachtet (s. Abb. 108b). Die Spektren bleiben nach der Belichtung unverändert. Beide Wellenlängen scheinen beim 5-(Biphenylazopyridin)-10,15,20-trisphenyl-eisen(III)-porphyrinisothiocyanat (**40b**) keinen Effekt zu haben.

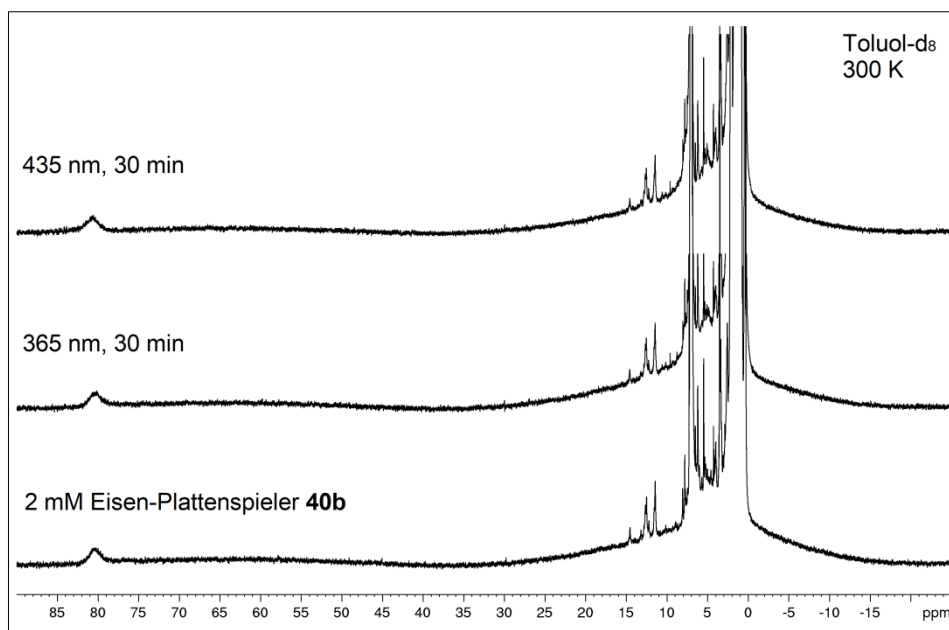


Abb. 108a: $^1\text{H-NMR}$ -Belichtungsexperimente von 5-(Biphenylazopyridin)-10,15,20-trisphenyl-eisen(III)-porphyrinisothiocyanat (**40b**) (2 mM) in Toluol-d_8 .

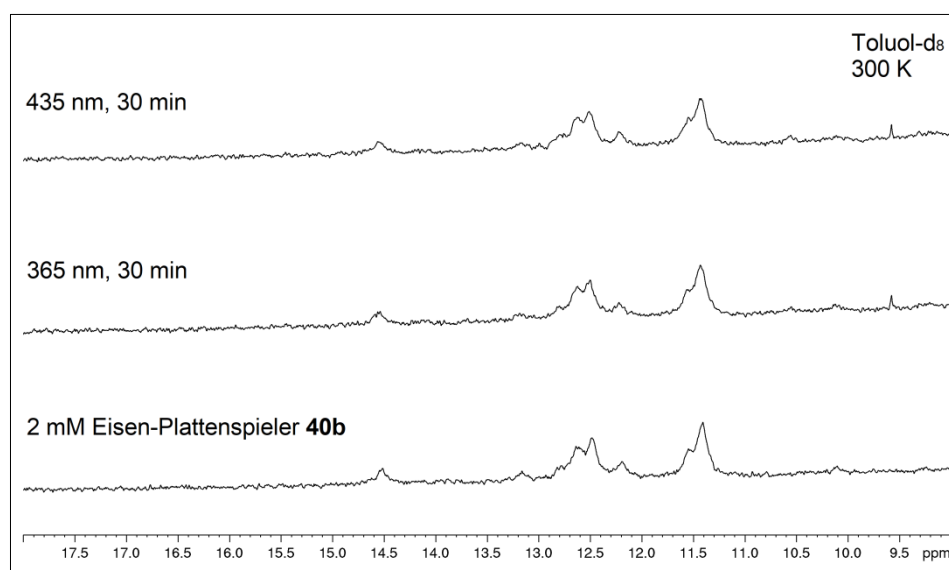


Abb. 108b: Ausschnitt der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren zu den Belichtungsexperimenten von 5-(Biphenylazopyridin)-10,15,20-trisphenyl-eisen(III)-porphyrinisothiocyanat (**40b**) (2 mM) in Toluol-d_8 .

Um die Isomerisierung von 5-(Biphenylazopyridin)-10,15,20-trisphenyl-eisen(III)-porphyrinchlorid (**39b**) leichter sichtbar zu machen, wurde versucht, den Paramagnetismus der Probe und dadurch auch die Signalbreite zu verringern. Dazu sollte ein Cyanid-Komplex gebildet werden, der bekanntermaßen im low-spin-Zustand vorliegt. Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von low-spin-Komplexen sind im Allgemeinen leichter zu interpretieren, da schärfere Signale auftreten. DMSO-d_6 wurde als Lösungsmittel verwendet, um Kaliumcyanid in Lösung bringen zu können.

Nach der Zugabe eines Überschusses Kaliumcyanid verschwand das Pyrrolprotonensignal bei ~ 72.5 ppm und ein neues Signal bei ~ -14.9 ppm tauchte auf (s. Abb. 109). Dies kann als gelungene Darstellung des Cyanid-Komplexes gewertet werden, da die Pyrrolprotonen im low-spin-Zustand typischerweise in den Hochfeldbereich verschoben sind. Bei Eisen(III)-tetraphenylporphyrinen ist bekannt, dass der starke Cyanid-Ligand zweimal an das Eisenzentrum koordiniert. Beim Eisen-Plattenspieler **39b** müsste auch eine zweifache Koordination stattfinden, da zwei Cyanid-Moleküle ausreichend Platz vorfinden sollten. Die Probe wurde jeweils für 5 min mit 365, 435 und 505 nm belichtet. Es konnte festgestellt werden, dass das Pyrrolprotonensignal nach der Belichtung mit 435 nm an Intensität verlor und breiter wurde.

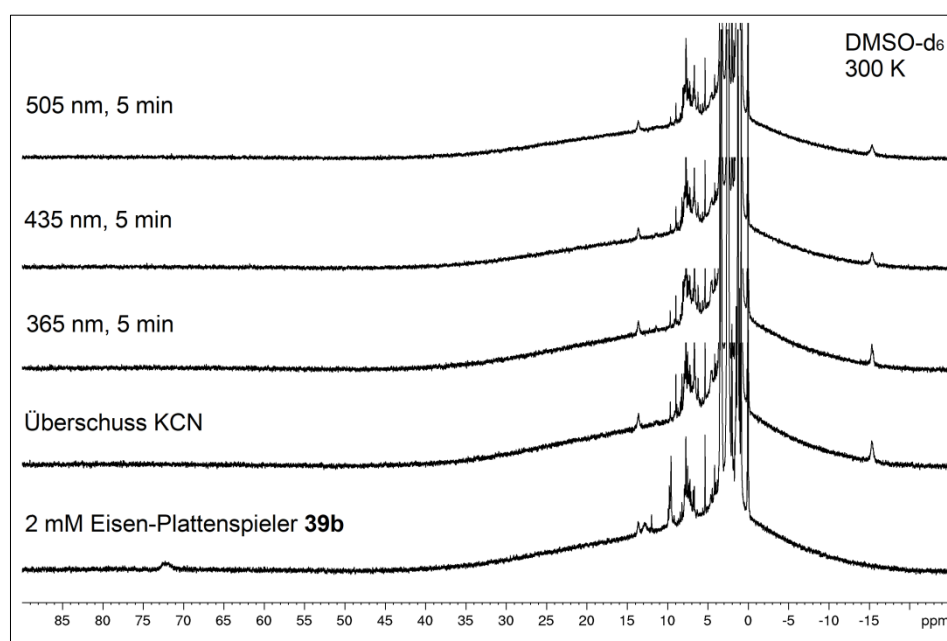


Abb. 109: ^1H -NMR-Belichtungsexperimente von 5-(Biphenylazopyridin)-10,15,20-trisphenyl-eisen(III)-porphyrinchlorid (**39b**) (2 mM) in DMSO-d_6 nach Zugabe von KCN.

Zwischen 3.00 und 14.0 ppm wurde der Bereich des „Tonarmes“ in Hinblick auf die Isomerisierung verfolgt (s. Abb. 110). Nach der Zugabe von Kaliumcyanid fiel auf, dass das Signal bei ~ 9.60 ppm fast gänzlich verschwand. Dagegen legte ein Signal bei ~ 6.70 ppm an Intensität zu. Die anschließenden Belichtungen für jeweils 5 min hatten keine signifikanten Änderungen des Spektrums zur Folge.

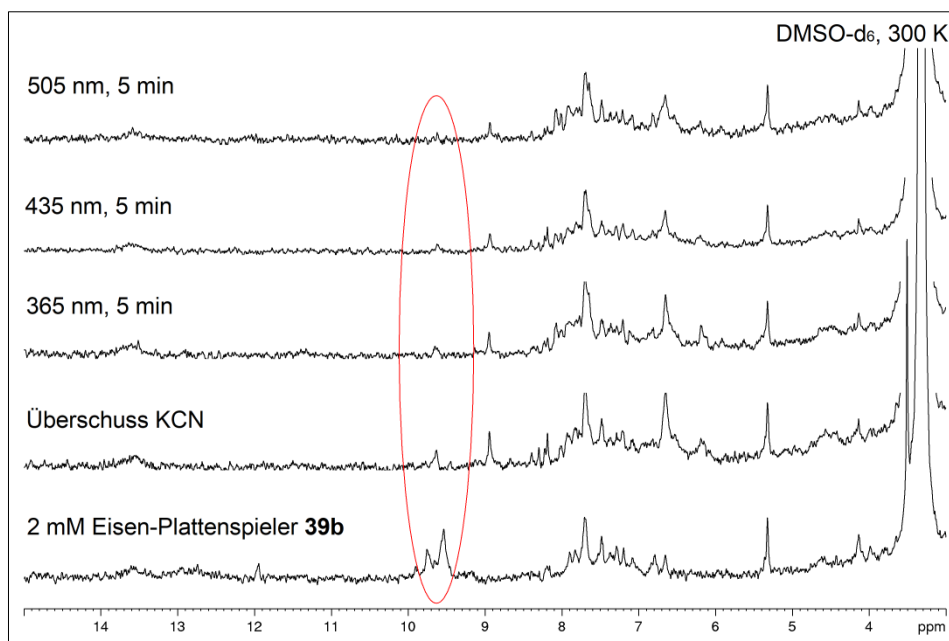


Abb. 110: Aromatischer Bereich der ^1H -NMR-Belichtungsexperimente von 5-(Biphenylazopyridin)-10,15,20-trisphenyl-eisen(III)-porphyrinchlorid (**39b**) (2 mM) in DMSO-d_6 nach Zugabe von KCN.

Alle untersuchten Plattenspieler konnten mit den angegebenen Wellenlängen keine signifikante Photoisomerisierung erzielen. Allerdings ergaben sich im Falle der Pentafluorphenyl-substituierten Plattenspielern einige Veränderung in den ^1H -NMR-Spektren, die jedoch nicht zwangsläufig eine Schaltbarkeit der Verbindungen bedingen, sondern auch auf eine teilweise Zersetzung der Probe deuten könnten. Das beim Nickel(II)-Plattenspieler erfolgreich eingesetzte Biphenyl-Design konnte auf Eisen(III)-Porphyrine also nicht übertragen werden, sodass die zugrundeliegende Struktur keine geeignete Möglichkeit zur Spinschaltung von Eisen(III)-Porphyrinen darstellt.

3.3.2 Propyl-Design

3.3.2.1 Synthese des Propyl-Plattenspielers

Die Biphenyl-Plattenspieler **39a**, **40a** und **47** mit Pentafluorphenylresten in *meso*-Position (s. Abb. 111) sind nach der Einlagerung des Eisen(III)-Ions nicht mehr stabil gegenüber Bestrahlungen mit Licht der Wellenlänge 365 oder 525 nm. Werden die *meso*-Positionen mit Phenylresten ausgestattet, ist das Molekül zwar stabil gegenüber Belichtungen, aber es kann keine Photoisomerisierung beobachtet werden (**39b** und **40b**). Als Grund für die ausbleibende Isomerisierung wird angenommen, dass die Verbrückung (Tether) zwischen der Phenylazopyridin-Einheit und dem Porphyringerüst durch einen Phenylring in Verbindung mit dem Eisen(III)-Zentralatom ein zu stark konjugiertes System ausbildet.

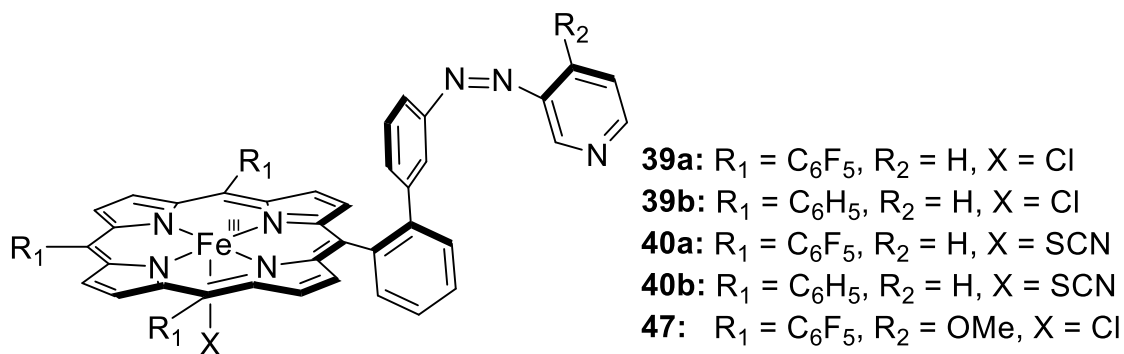


Abb. 111: Darstellung der bisher synthetisierten Eisen-Plattenspieler. Isothiocyanat und Chlorid wurden als Gegenionen (X) verwendet.

Um die Konjugation einzuschränken, wurde ein neues „Tether“-Design entwickelt, das den Ersatz der Phenyleinheit durch eine Alkylkette vorsieht. Dieser „Alkyl-Spacer“ sollte das konjugierte System aufbrechen und dadurch die Isomerisierung des Plattenspielers ermöglichen. Dabei ist nicht klar, ob der Mechanismus der Isomerisierung analog zu dem der Nickel(II)-Plattenspielern abläuft, also ob eine Koordination vor der *trans-cis*-Umwandlung durch Einstrahlung in die Q-Bande des Porphyrins erfolgt. Das neue Design sah die Synthese eines photochromen Eisen(III)-Plattenspielers mit einer Propylkette als „Spacer“ vor, welcher durch die Aufbrechung der Konjugation in der Lage sein sollte zu isomerisieren (s. Abb. 112).

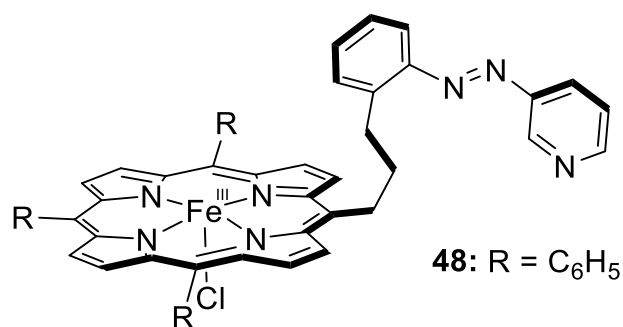


Abb. 112: Strukturformel des Propyl-Plattenspielers **48**.

Quantenmechanische Berechnungen der möglichen Konfigurationen des Propyl-Plattenspielers **48** wurden von RÖHRICHT durchgeführt. Dabei wurde jedoch Nickel(II) als Zentralatom verwendet, da sich Berechnungen mit Eisen(III) wegen sehr dicht beieinanderliegenden Potentialhyperflächen als sehr schwierig erwiesen. Der Größenunterschied zwischen Nickel(II)- und Eisen(III)-Ionen beträgt ungefähr 0.155 Å, sodass die Geometrie und die Energien miteinander zu vergleichen sind. Nichtsdestotrotz können die erhaltenen Ergebnisse nur hypothetisch auf den Eisen-Plattenspieler **48** übertragen werden. RÖHRICHT versuchte, den thermodynamisch stabilsten Komplex zu finden, indem er das *cis*- und *trans*-Isomer im koordinierten und unkoordinierten Zustand untersuchte (s. Abb. 113).

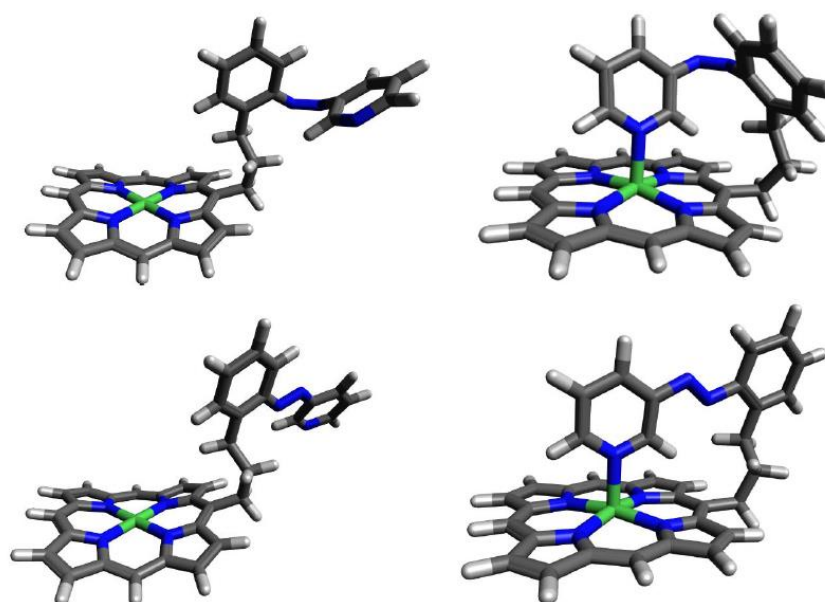


Abb. 113: Strukturen des unkoordinierten (oben links) und koordinierten (oben rechts) *cis*-Nickel-Plattenspielers sowie des unkoordinierten (unten links) und koordinierten (unten rechts) *trans*-Nickel-Plattenspielers.

Mit dem Programm *Turbomole 7.0* wurde zunächst eine Geometrieoptimierung durchgeführt mit anschließender Berechnung der Single-Point-Energie auf Dichtefunktionalniveau (TPSSh/def2TZVP//TPSSh/SVP).^[250] Im Gegensatz zu den bisher im Arbeitskreis HERGES dargestellten Plattenspieler-Molekülen konnte der thermodynamisch stabilste Zustand des Propyl-Plattenspielers dem koordinierten *trans*-Isomer zugeordnet werden (s. Tab. 17).

Tab. 17: Darstellung der Ergebnisse auf dichtfunktionalem Niveau (TPSSh/def2TZVP//TPSSh/SVP) mit der absoluten Energie E_{abs} in Hartree und der relativen Energie E_{rel} in kcal/mol.

Verbindung	E_{abs} [Hartree]	E_{rel} [kcal/mol]
<i>cis</i>	-3203.059188	14.1
<i>cis</i> -koord.	-3203.049812	20.0
<i>trans</i>	-3203.08017	0.9
<i>trans</i> -koord.	-3203.081639	0.0

Die beiden *trans*-Konfigurationen besitzen einen geringen Energieunterschied von 0.9 kcal/mol. Das Gleichgewicht sollte daher nur leicht auf die Seite des koordinierten Triplett-Zustandes verschoben sein. Das Propyldesign führt dazu, dass ein nahezu optimaler Abstand zwischen dem Nickel(II)-Zentralatom und dem Pyridin-Stickstoffatom vorliegt (s. Abb. 113). Allerdings sind die vorgestellten Daten wie bereits erwähnt nicht vollständig auf das mit Eisen(III) versehene System zu übertragen.

Die Darstellung des Moleküls konnte am effizientesten mit einer Mixed-Aldehyde-Synthese bewerkstelligt werden.^[248,249,251] Den Anfang macht eine Nitrierung der käuflich erwerblichen 4-Phenylbutansäure **49**, wobei ein Isomerengemisch aus dem *ortho*-, *meta*- und *para*-Nitro-Derivat **50** entsteht (s. Abb. 114). Im Anschluss wird die Carbonsäure in einen Methylester **51** überführt, um das *ortho*-Produkt leichter isolieren zu können. Nun kann die Nitro-Gruppe zum Amin **52** reduziert und anschließend mit Oxone[®] zum Nitroso-Derivat **53** oxidiert werden. Dieses wird zusammen mit der Pyridinkomponente **54** in einer Mills-Reaktion zu den entsprechenden Azoverbindungen **55** umgesetzt. Daraufhin werden die Carbonsäuren methyliert. Die erhaltenen Methylester **56** werden schließlich mit DIBAL-H zu den Aldehyden **57** reduziert.

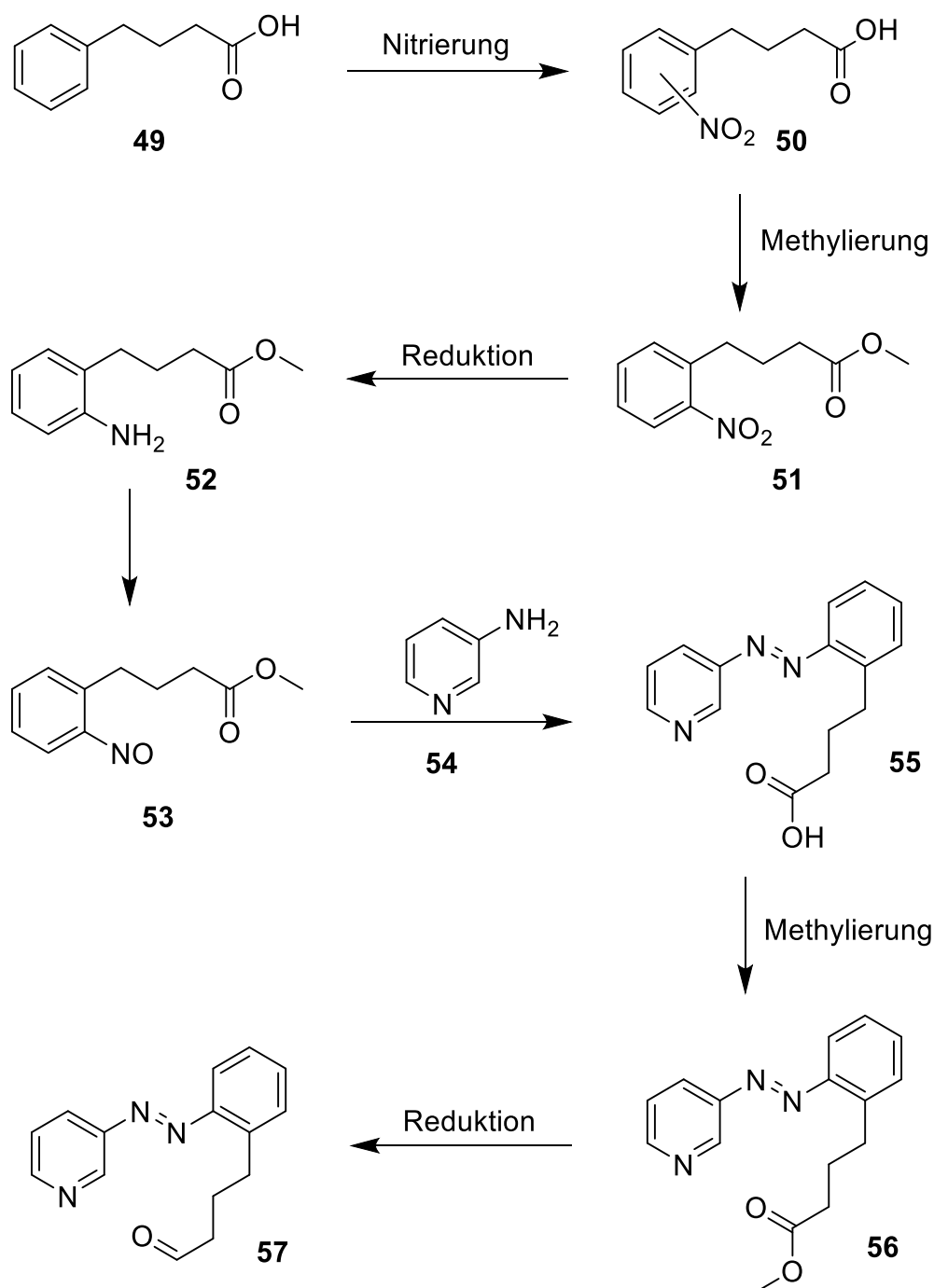


Abb. 114: Syntheseübersicht für die Darstellung des Aldehyds **57**, das für die anschließende Mixed-Aldehyde-Synthese benötigt wird.

Danach folgt die Mixed-Aldehyde-Synthese zwischen dem Aldehyden **57**, 5-Phenyldipyrromethan (**58**) und Benzaldehyd (**59**) zum Porphyrin **60** (s. Abb. 115). Im letzten Schritt führt die Einlagerung von Eisen zum Zielmolekül **48**.

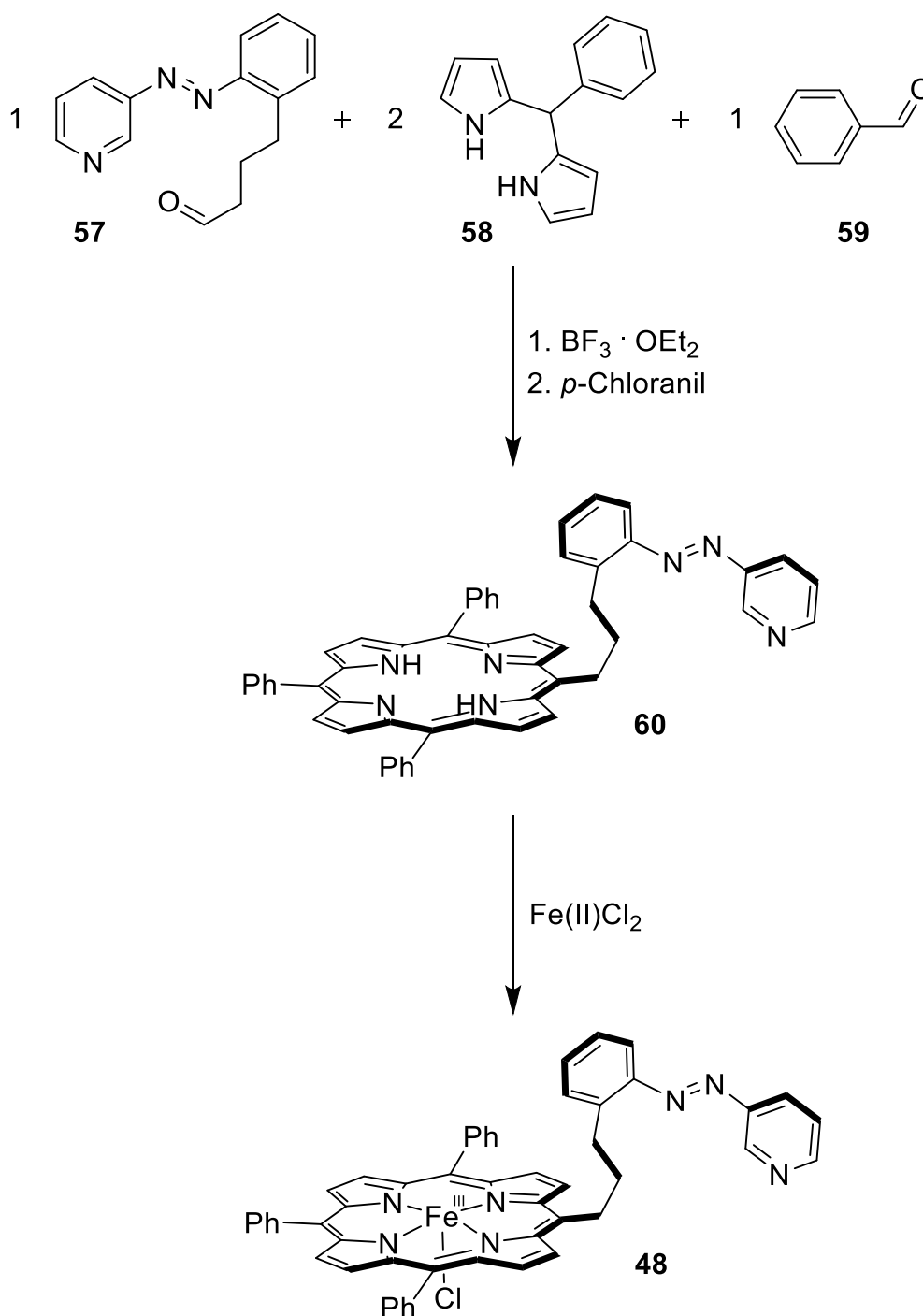


Abb. 115: Syntheseübersicht für die Darstellung des Propyl-Plattenspieler **48** über eine Mixed-Aldehyde-Synthese mit darauffolgender Eiseneinlagerung.

Zuerst wurde eine Nitrierung der 4-Phenylbutansäure (**49**) vorgenommen, um 4-(2-Nitrophenyl)butansäure (**50**) zu erhalten. Dabei wurde das Edukt bei 0 °C in DCM mit 90 %-iger Salpetersäure versetzt. Es konnte eine Ausbeute von 93 % des *ortho/meta/para*-Isomereengemisches erhalten werden. Das Verhältnis setzte sich nach STRAZZOLINI *et al.* aus 36/5/59 (*ortho/meta/para*) zusammen, wobei eine Auftrennung der Isomere nicht beschrieben wurde.^[252]

Die Isolation des gewünschten *ortho*-Produktes durch manuelle sowie maschinelle säulenchromatographische Aufreinigung an Kieselgel blieb erfolglos, was mit der hohen Polarität der Carbonsäuregruppe zusammenhängt. Des Weiteren wurde ein Ansatz nach GAUDREAU *et al.* ausprobiert, bei dem die Synthese in rauchender Salpetersäure ohne zusätzliches Lösungsmittel stattfindet (s. Abb. 116).^[253] Es konnte eine Ausbeute von 79 % des *ortho/meta/para*-Isomerenmisches erhalten werden. Hier wurde im Anschluss an die Reaktion aus Diisopropylether umkristallisiert. Laut Literatur sollte bei 4 °C das *para*-Produkt und bei -20 °C das *ortho*-Produkt ausfallen. Leider konnte nie komplett reines *ortho*-Produkt durch diesen Kristallisationsprozess erhalten werden. Dennoch war es ein entscheidender Vorteil, dass bei 4 °C ausschließlich das nicht gewünschte *para*-Produkt ausfiel und somit in großen Mengen abgetrennt werden konnte. Eine Dinitrierung fand bei beiden Methoden nicht statt.

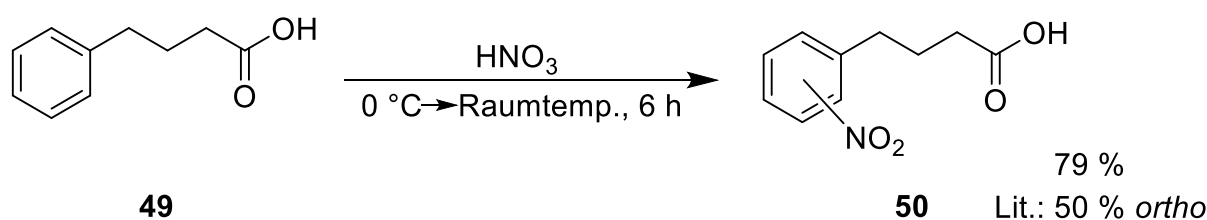


Abb. 116: Nitrierung der 4-Phenylbutansäure (**49**) zum Nitro-Derivat **50** in einem Isomerenmisch.

Um die Trennung von *ortho*- und *para*-Nitroderivat zu erleichtern, sollte die Carbonsäure in einen Ester überführt werden, da dieser ein wesentlich besseres Eluationsverhalten während der Säulenchromatographie aufweist. Durch die säurekatalysierte Reaktion des *ortho/para*-Gemisches mit Methanol wurde das *ortho*-Methylesterderivat **51** nach säulenchromatographischer Aufreinigung mit einer Ausbeute von 27 % gewonnen (s. Abb. 117). Durch diese beiden synthetisch leicht durchführbaren Reaktionen konnte das reine *ortho*-Nitroprodukt im großen Maßstab dargestellt werden.

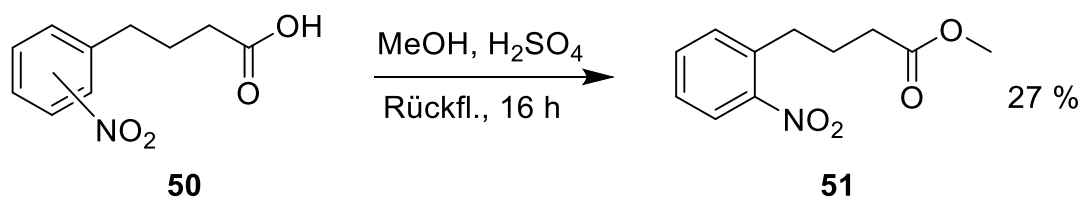


Abb. 117: Methylierung der Carbonsäure **50** zum 4-(2-Nitrophenyl)butansäuremethylester (**51**).

Als nächstes wurde die Nitroverbindung **51** mit Wasserstoff und Palladium-Katalysator auf Aktivkohle klassisch reduziert (s. Abb. 118). Nach 16 h Reaktionszeit konnte eine Ausbeute von 94 % des entsprechenden Amins **52** erreicht werden.

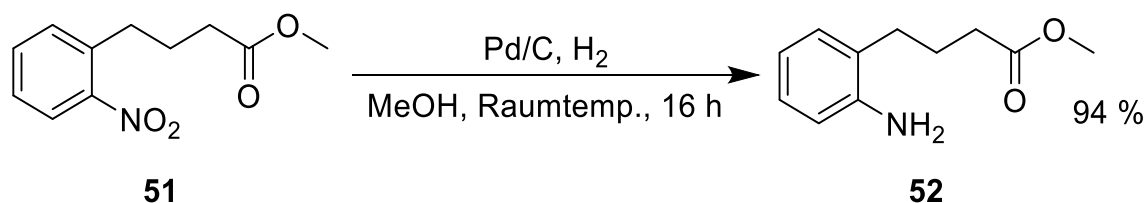


Abb. 118: Reduktion des 4-(2-Nitrophenyl)butansäuremethylester (**51**) zum Amin **52**.

Daraufhin erfolgte die oxidative Darstellung der Nitroso-Komponente **53** mit Oxone[®] in einem DCM/H₂O-Gemisch (s. Abb. 119).^[254] Das Produkt **53** wurde nach säulenchromatographischer Aufreinigung mit einer Ausbeute von 66 % isoliert.

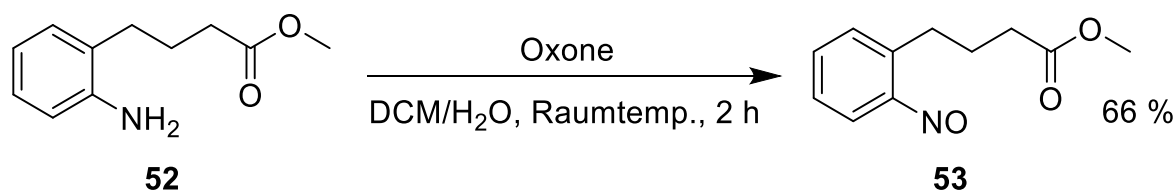


Abb. 119: Oxidation des Amins **52** zum 4-(2-Nitrosophenyl)butansäuremethylester (**53**).

Nach der Darstellung der Nitroso-Komponente **53** stellte die Azokupplung den nächsten entscheidenden Schritt dar. In einer basenkatalysierten Mills-Reaktion wurde das Nitrosoderivat **53** mit 3-Aminopyridin (**54**) zum 3-(2'-(Butansäurephenyl)-azopyridin (**55**) umgesetzt (s. Abb. 120).^[88,103,212] Die Ausbeute konnte auf 35 % beziffert werden. Während der Azokupplung wurde in Kauf genommen, dass der Methylester hydrolysiert wird und das Carbonsäurederivat entsteht.

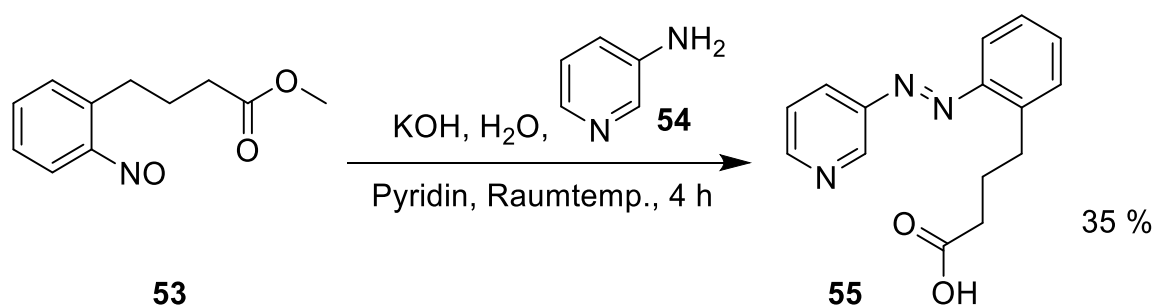


Abb. 120: Mills-Reaktion zwischen dem Nitrosoderivat **53** und 3-Aminopyridin (**54**) zum Azopyridin **55**.

Die Reduktion der Carbonsäure **55** zum Alkohol **55a** mit anschließender Oxidation zum Aldehyd **57** blieb erfolglos (s. Abb. 121).

Bei der Verwendung von Lithiumaluminiumhydrid (LiAlH_4) als Reduktionsmittel konnten in mehreren Ansätzen keine signifikanten Mengen des Alkohols **55a** erhalten werden. Eventuell greift das LiAlH_4 die Azogruppe an und zersetzt dadurch das Edukt teilweise bereits nach kurzen Reaktionszeiten. Der Aldehyd **57** musste also über eine andere Syntheseroute dargestellt werden.

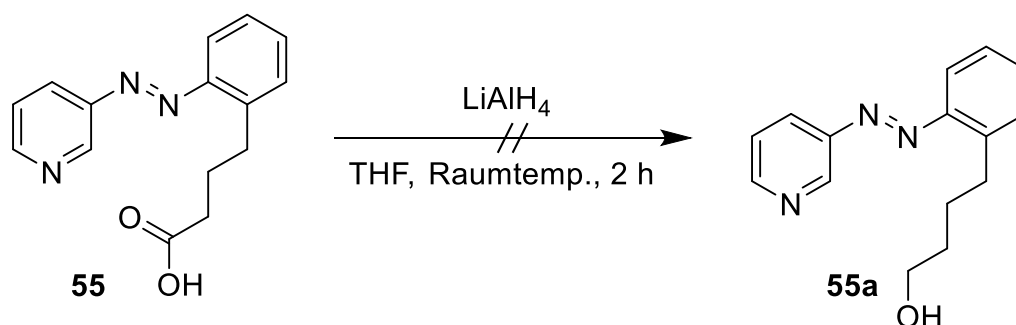


Abb. 121: Fehlgeschlagene Reduktion des 3-(2'-Butansäurephenyl)azopyridins (**55**) zum Alkoholderivat **55a** mittels LiAlH_4 .

Es wurde beschlossen, eine selektive Reduktion auf der Stufe eines Esters vorzunehmen. Die Veresterung der Carbonsäure **55** mit Methanol und Thionylchlorid zum Methyl ester **56** verlief mit einer guten Ausbeute von 91 % (s. Abb. 122).^[255]

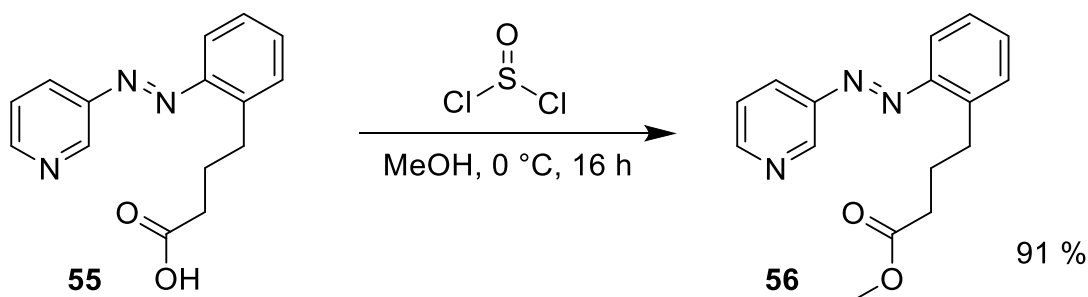


Abb. 122: Veresterung des 3-(2'-Butansäurephenyl)azopyridin (**55**) zum Methyl ester **56**.

Die darauffolgende Reduktion zum 3-(2'-Butansäuremethyl esterphenyl)azopyridin (**56**) mit DIBAL-H bei -78 °C verlief entgegen den Erwartungen nicht selektiv. Vielmehr konnte nach der säulenchromatographischen Aufreinigung ein 1:1-Gemisch aus Aldehyd **57** und Alkohol **55a** isoliert werden. Die Bedingungen waren nicht mild genug, um die Bildung des Alkohols zu unterbinden. Auch deutlich verkürzte Reaktionszeiten führten nicht zu einem besseren Verhältnis der beiden Produkte. Somit gelang die Darstellung des 3-(2'-Butanalphenyl)azopyridin (**57**) mit einer eher moderaten Ausbeute von 30 % (s. Abb. 123).^[255]

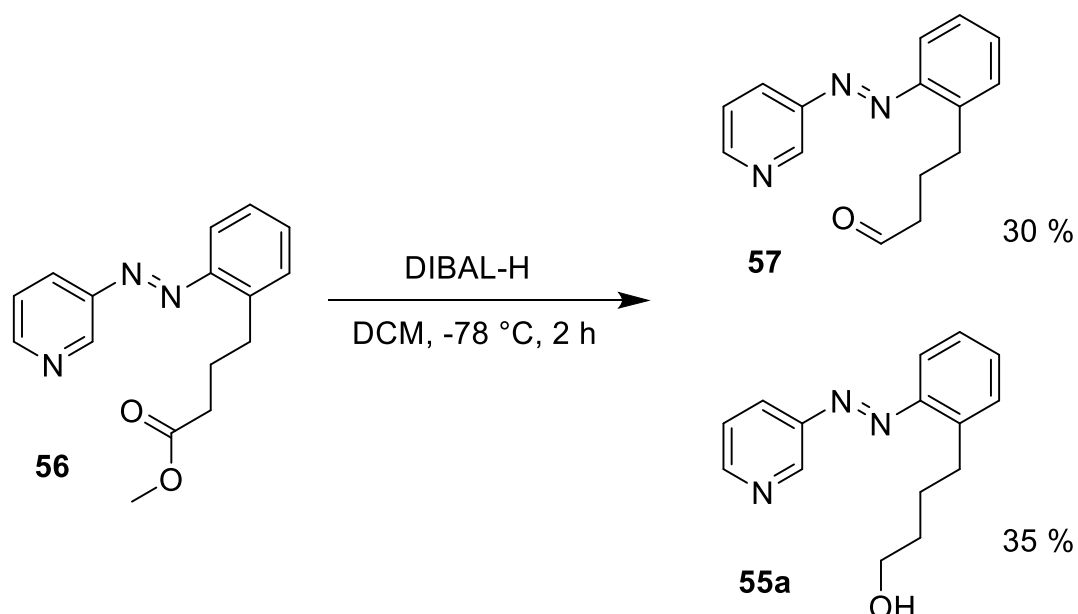


Abb. 123: Reduktion des Methylesters **56** zum 3-(2'-Butanolphenyl)azopyridin (**55a**) bzw. 3-(2'-Butanalphenyl)azopyridin (**57**) mittels DIBAL-H.

Da ein doch nicht unerheblicher Anteil des Alkoholderivats **55a** während der Reduktion anfällt, wurde versucht, den Aldehyd **57** auch aus dieser Verbindung zu generieren. Durch den Einsatz des Dess-Martin-Reagenz sollte eine selektive Oxidation ohne Bildung der Carbonsäure **55** möglich sein.^[256] Der Aldehyd **57** konnte auf diese Weise mit einer Ausbeute von 57 % erhalten werden (s. Abb. 124).



Abb. 124: Oxidation des Alkoholderivats **55a** zum 3-(2'-Butanalphenyl)azopyridin (**57**).

Nachdem die Aldehydkomponente **57** nun mit zwei verschiedenen Varianten dargestellt werden kann und dabei relativ verlässliche Ausbeuten liefert, konnte mit der Porphyrinsynthese begonnen werden. Dabei wird für den Mixed-Aldehyde-Ansatz neben dem Aldehyd **57**, 5-Phenyldipyrromethan (**58**) und Benzaldehyd (**59**) benötigt (s. Abb. 125). Das 5-Phenyldipyrromethan (**58**) wurde mit einer Ausbeute von 37 % frisch hergestellt und alsbald in der Mixed-Aldehyde-Synthese verbraucht.^[257]

Benzaldehyd (**59**) musste vor der eigentlichen Porphyrinsynthese frisch destilliert werden, um etwaige vorhandene Benzoesäure nicht mit in die Reaktion zu schleppen. Bei der Mixed-Aldehyde-Synthese reagiert ein Äquivalent des Aldehyds **57** mit einem Äquivalent Benzaldehyd (**59**) und zwei Äquivalenten 5-Phenyl-dipyrromethan (**58**) (s. Abb. 123). Bortrifluorid-diethyletherat dient als Initiator der Reaktion und liefert nach 5 h Reaktionszeit das Chlorinderivat. Erst danach erfolgt durch die Zugabe von *p*-Chloranil die Dehydrierung zum gewünschten Porphyrin **60**.^[248,249] Die Ausbeute lag bei 3 % und bewegt sich damit im Normbereich für Reaktionen dieser Art.

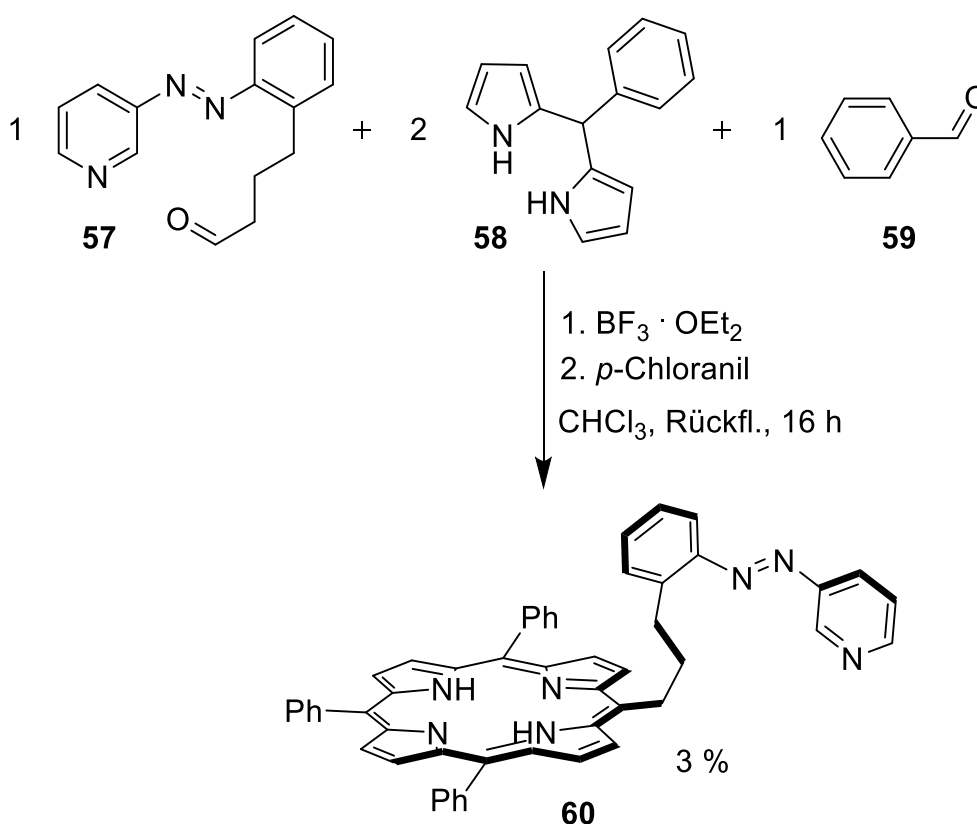


Abb. 125: Mixed-Aldehyde-Synthese zwischen 3-(2'-Butanalphenyl)azopyridin (**57**), 5-Phenyldipyrromethan (**58**) und Benzaldehyd (**59**) zum 5,10,20-Triphenyl-15-(3-(2-(pyridin-3-yl-diazenyl)phenyl)-propyl)-porphyrin (**60**).

Im letzten Schritt erfolgte die Einlagerung von Eisen in Form von Eisen(II)chlorid-Tetrahydrat in Acetonitril unter Rückfluss (s. Abb. 126).^[247] Nach der säulenchromatographischen Aufreinigung konnte der Eisen-Plattenspieler **48** mit einer Ausbeute von 72 % isoliert werden.

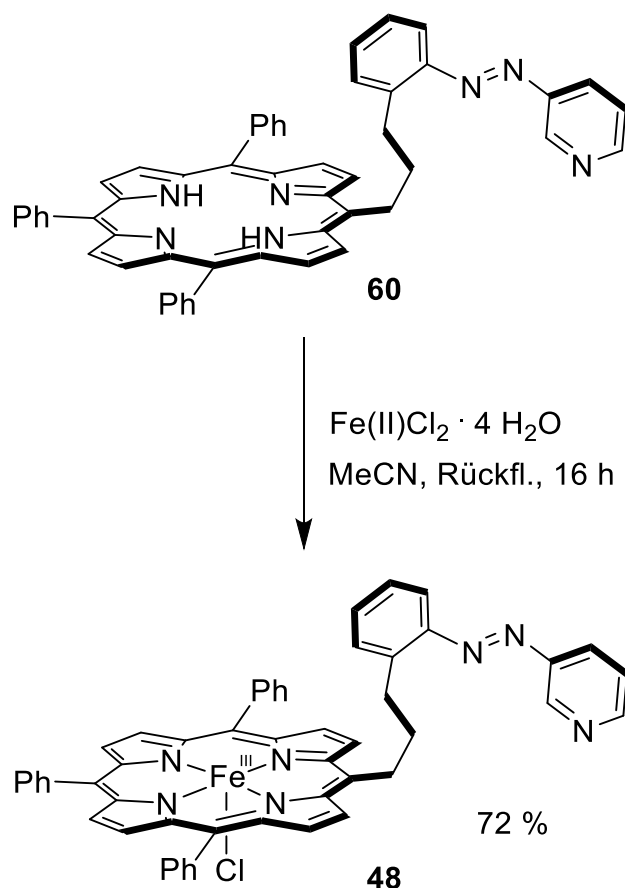


Abb. 126: Eiseneinlagerung beim Porphyrin **60** führt zum 5-(Propyl-2'-Phenylazo-methoxypyridin)-10,15,20-trisphenyl-eisen(III)-porphyrinchlorid (**48**).

Der Plattenspieler **48** konnte nur in sehr geringen Mengen synthetisiert werden, so dass die Synthese im größeren Stil anvisiert wurde. Dabei wurde das Edukt 3-Aminopyridin (**54**) durch 4-Methyl-3-aminopyridin (**61**) ersetzt, da dieses durch den Einfluss der Methylgruppe sogar noch bessere Schalteigenschaften besitzen sollte als das Stammsystem ohne Substitution am Pyridinring. Folglich wurden die bereits gezeigten Synthesen nochmals durchgeführt mit dem Unterschied, dass nun eine Methylgruppe in der 4-Position des Pyridinrings vorliegt.

Bei der MILLS-Reaktion zwischen der unveränderten Nitrosokomponente **53** und 4-Methyl-3-aminopyridin (**61**) wurde dieses Mal auf die Isolierung der Carbonsäure verzichtet, da sich diese ohnehin nur mäßig aufarbeiten lässt.^[88,103,212] Nach einer Filtersäule wurde direkt weiter zum Methylester **62** umgesetzt, der mit einer Ausbeute von 28 % über zwei Stufen erhalten wurde (s. Abb. 127). Im Vergleich zum Stammsystem reichten hier wesentlich geringe Reaktionszeiten aus, um ähnliche Ausbeuten zu erzielen.

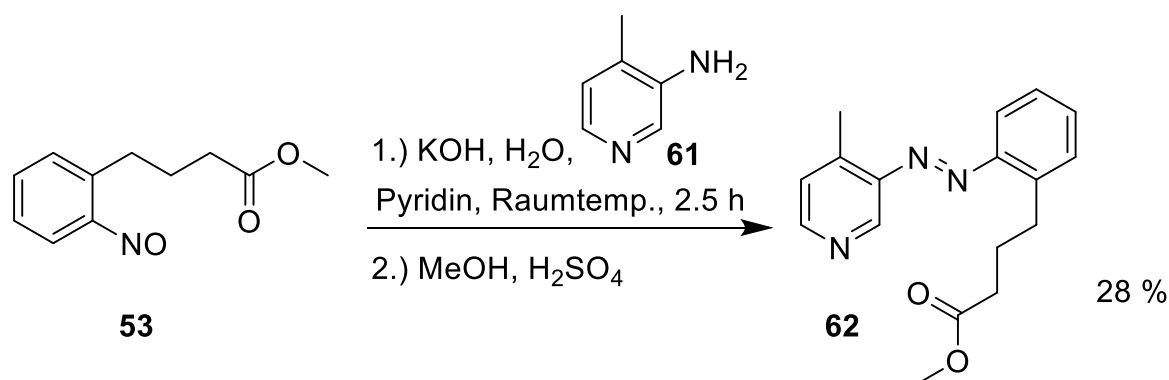


Abb. 127: MILLS-Reaktion zwischen der Nitrosokomponente **53** und 4-Methyl-3-Aminopyridin (**61**) mit anschließender Veresterung zum 4-Methyl-3-(2'-butansäuremethylesterphenyl)azopyridin (**62**).

Die Reduktion des Methylesters **62** mit DIBAL-H lieferte das 4-Methyl-3-(2'-butanalphenyl)azopyridin (**63**) in einer Ausbeute von 29 % nach säulenchromatographischer Aufreinigung (s. Abb. 128).^[255] Es kam erneut zur Bildung des Alkoholderivats, jedoch in deutlich geringerem Ausmaß, sodass sich eine Isolierung aus synthetisch-ökonomischer Sicht nicht lohnte.

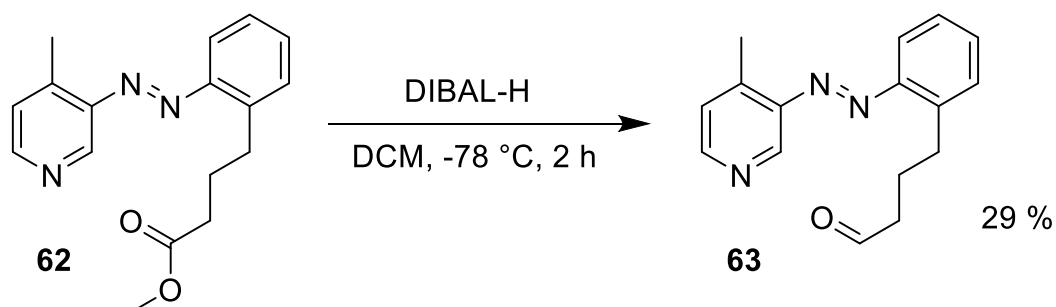


Abb. 128: Reduktion von 4-Methyl-3-(2'-butansäuremethylesterphenyl)azopyridin (**62**) zum Aldehyd **63**.

Im Anschluss folgte die Mixed-Aldehyde-Synthese, bei der der Aldehyd **63** (1 Äquivalent), 5-Phenyldipyrromethan (**58**, 2 Äquivalente) und Benzaldehyd (**59**, 1 Äquivalent) unter Einsatz von Bortrifluoriddiethyletherat und Dehydrierung durch *p*-Chloranil zum Porphyrin **64** umgesetzt wurden (s. Abb. 129).^[248,249] Die Ausbeute fiel dabei mit 17 % mehr als fünfmal so hoch aus wie bei dem unsubstituierten Stammsystem **48**.

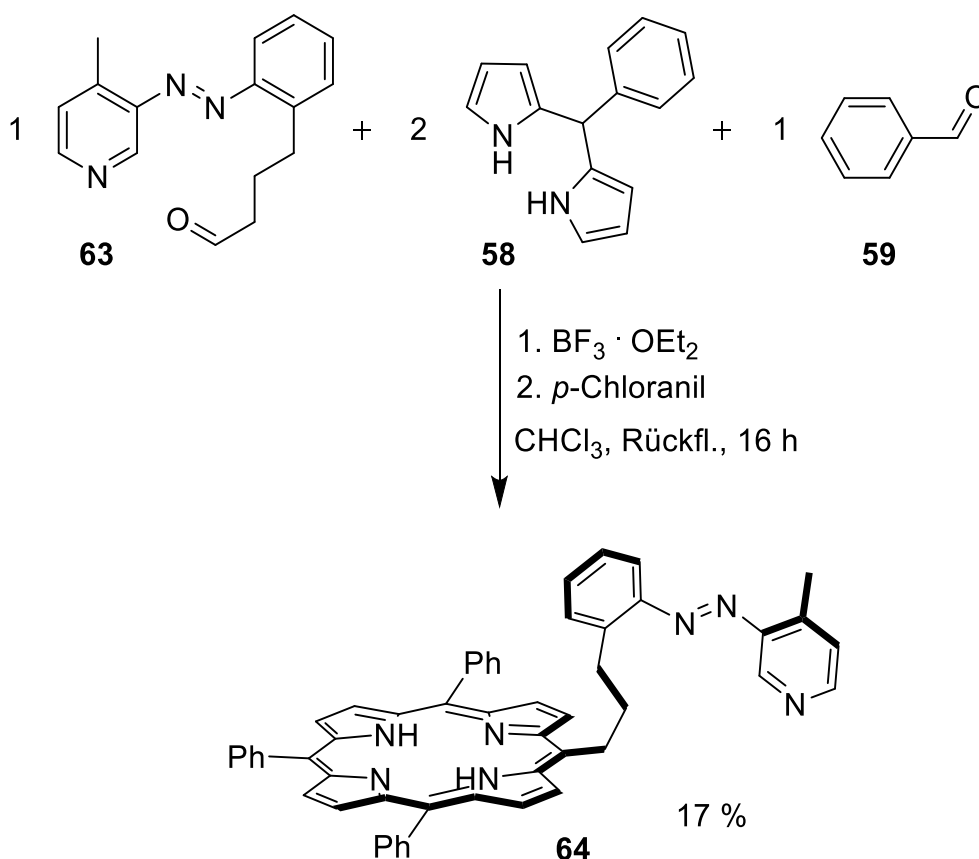


Abb. 129: Mixed-Aldehyde-Synthese zwischen 4-Methyl-3-(2'-butanalphenyl)azopyridin (**63**), 5-Phenyldipyrromethan (**58**) und Benzaldehyd (**59**) zum 5,10,20-Triphenyl-15-(3-(2-(4-methylpyridin-3-yl)diazenyl)phenyl)-propyl-porphyrin (**64**).

Die Einlagerung des Eisenzentralatoms fand durch Zugabe von Eisen(II)chlorid-Tetrahydrat und Refluxieren in Acetonitril statt.^[247] Der Eisen-Plattenspieler **65** konnte nach einer Säulenchromatographie mit 45 % Ausbeute erhalten werden (s. Abb. 130). Von diesem Plattenspieler konnten größere Mengen dargestellt werden, womit es sich anbot, ebenfalls die Einlagerung von Nickel zu vollziehen. Auf diese Weise besteht die Möglichkeit, einen direkten Vergleich bezüglich des Schaltverhaltens des Propyl-Designs anzustellen, wenn sich nur das Metallzentrum unterscheidet.

Dazu wurde das 5,10,20-Triphenyl-15-(3-(2-(4-methylpyridin-3-yl)diazenyl)phenyl)-propyl-porphyrin (**64**) mit einem Überschuss an Nickel(II)acetylacetonat versetzt und in Toluol zum Rückfluss erhitzt (s. Abb. 130). Nach der Säulenchromatographie konnte der Nickel-Plattenspieler **66** mit einer Ausbeute von 30 % erhalten werden.

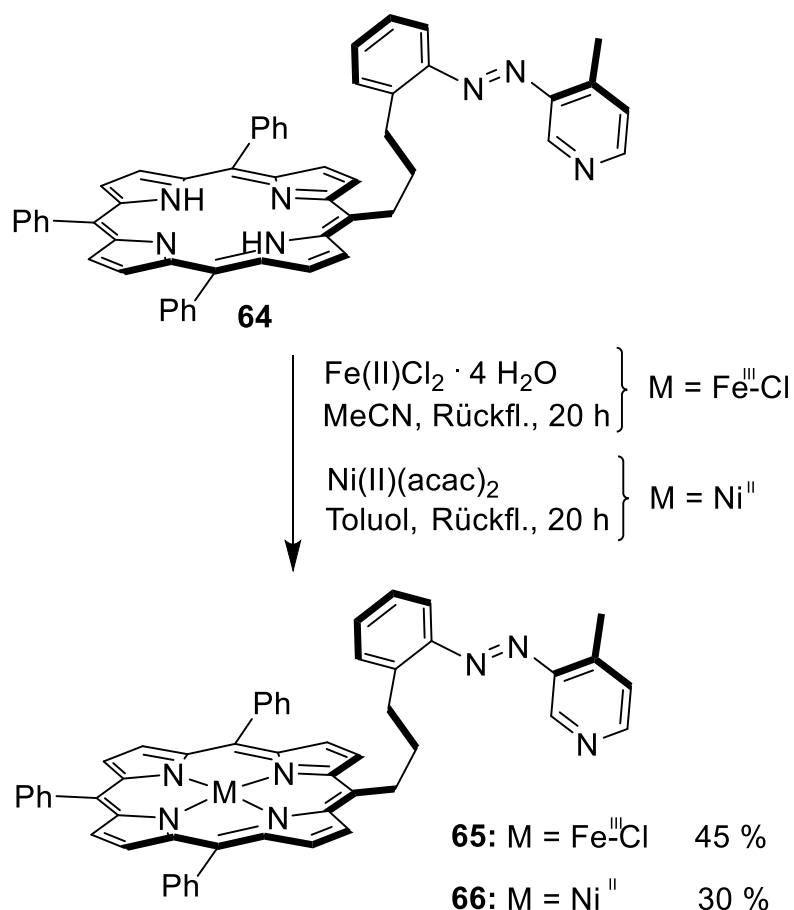


Abb. 130: Eisen- und Nickeleinlagerung bei Porphyrin **64** führt zum 5-(Propyl-2'-Phenylazomethoxy)pyridin)-10,15,20-trisphenyl-eisen(III)-porphyrinchlorid (**65**) bzw. 5-(Propyl-2'-Phenylazomethoxy)pyridin)-10,15,20-trisphenyl-nickel(II)-porphyrin (**66**).

3.3.2.2 Untersuchung des Propyl-Plattenspielers

Zunächst wurde überprüft, ob der „Tonarm“ für sich genommen eine *trans-cis*-Isomerisierung erfährt. Dazu wurde 4-Methyl-3-(2'-butansäuremethylesterphenyl)-azopyridin (**62**) in Aceton- d_6 mit Licht der Wellenlänge 365 nm bestrahlt. Der Methylester wurde an dieser Stelle verwendet, da insbesondere die Protonensignale der Methylgruppe leicht zu verfolgen sind. Im aliphatischen Bereich des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums ist eindeutig zu erkennen, dass ein zweiter Signalsatz für die Protonen der Propylkette und der beiden Methylgruppen entsteht (s. Abb. 131). Wie erwartet lässt sich das *cis*-Isomer mit der herkömmlichen Wellenlänge anreichern.

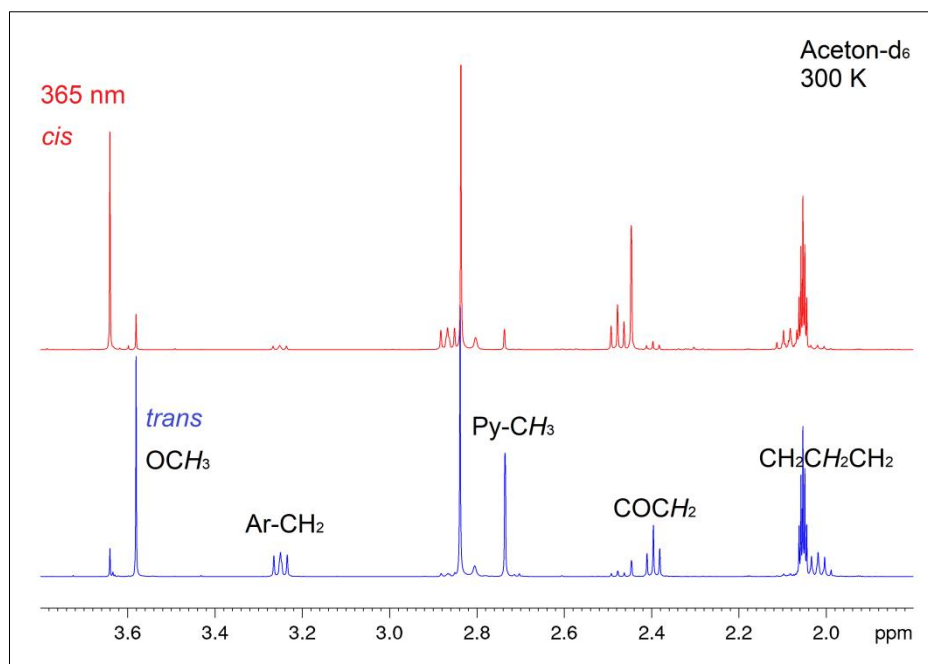


Abb. 131: ¹H-NMR-Spektrum des aliphatischen Bereichs des 4-Methyl-3-(2'-butansäuremethylesterphenyl)azopyridins (**62**) in der *trans*- (blau) und *cis*-Konformation (rot).

Die dargestellten Propyl-Plattenspieler wurden wie zuvor die Biphenyl-Varianten mittels ¹H-NMR-Spektroskopie auf ihre Photoisomerisierbarkeit geprüft. Die Aufnahmeparameter und die Belichtungsbedingungen blieben dabei nach Möglichkeit unverändert. Das Lösungsmittel wurde jedoch zum Teil ausgetauscht, um Lösungsmittelleffekte auszuschließen. Die Resultate der Belichtungen der Propyl-Plattenspieler sollen nacheinander vorgestellt werden.

Das zuerst dargestellte 5-(Propyl-2'-phenylazopyridin)-10,15,20-trisphenyl-eisen(III)-porphyrinchlorid (**48**) wurde in CDCl₃ spektroskopisch untersucht. Das ¹H-NMR-Spektrum weist im Tieffeldbereich zwischen 75.0 und 85.0 ppm drei breite Signale auf, wobei das intensivste Signal bei ~79.9 ppm eine Schulter besitzt, die auf mindestens ein weiteres Signal hindeutet (s. Abb. 132). Diese Signale sollten von den Pyrrolprotonen des Porphyringrundgerüsts herrühren und liegen im typischen Bereich für Eisen(III)-Porphyrine im high-spin-Zustand. Bei ~52.2 ppm liegt ein breites Signal, das eigentlich auch zu den Pyrrolprotonen gehören sollte, dessen Lage jedoch eher ungewöhnlich ist. In Anbetracht der AB₃-Struktur des Plattenspielers **48** sollten die Pyrrolprotonen maximal vier unterschiedliche Signale mit einer ähnlichen chemischen Verschiebung liefern. Der relativ große Hochfeldshift im Vergleich zu den restlichen Signalen ist daher unerwartet und bisher nicht zu erklären.

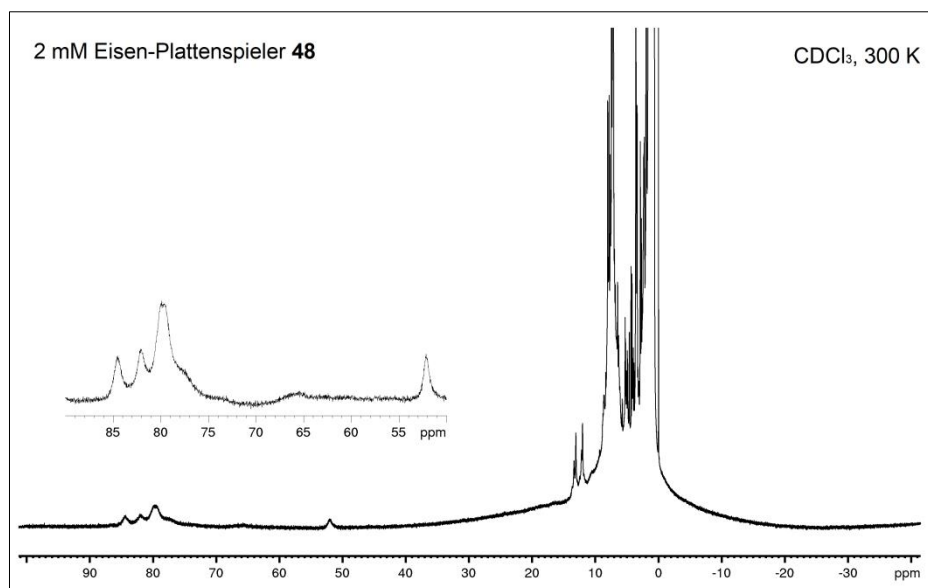


Abb. 132: ^1H -NMR-Spektrum von 5-(Propyl-2'-phenylazopyridin)-10,15,20-trisphenyl-eisen(III)-porphyrinchlorid (**48**) (2 mM) in CDCl_3 bei 300 K.

Für die Belichtungsexperimente wurde ein Bereich von 0.00 bis 15.0 ppm genauer untersucht. Die Probe wurde für jeweils 5 min mit Licht der Wellenlängen 365, 435, 470, 505, 565, 590 und 630 nm bestrahlt (s. Abb. 133). Mit keiner der verwendeten Wellenlängen konnte eine Änderung im ^1H -NMR-Spektrum beobachtet werden. Folglich scheint der Plattenspieler **48** nicht zu isomerisieren oder die Halbwertszeit des *cis*-Isomers ist sehr kurz.

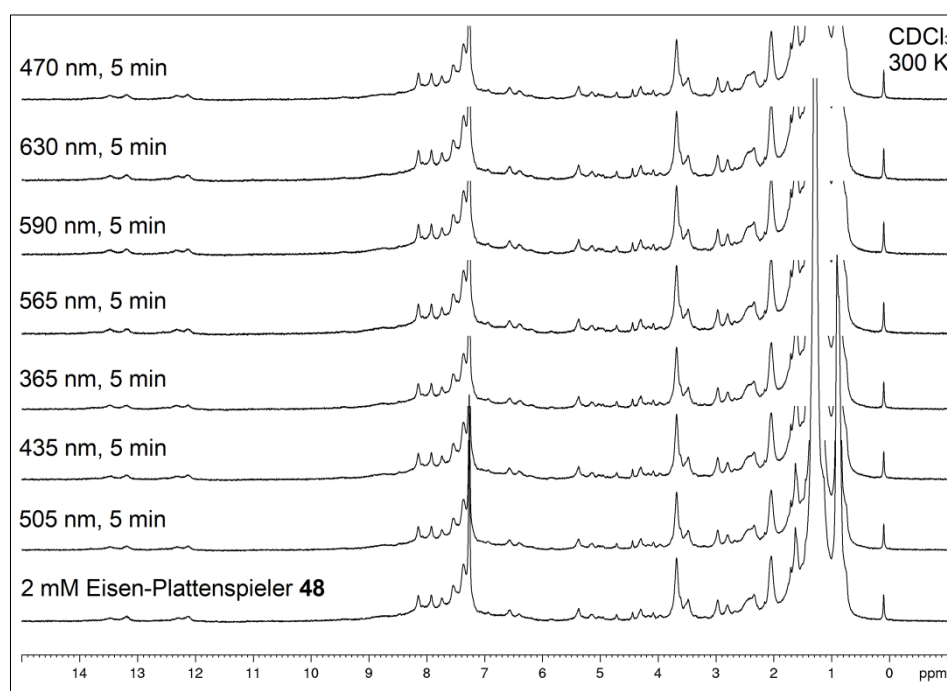


Abb. 133: ^1H -NMR-Schaltexperimente von 5-(Propyl-2'-phenylazopyridin)-10,15,20-trisphenyl-eisen(III)-porphyrinchlorid (**48**) (2 mM) in CDCl_3 bei 300 K.

Wie schon bei 5-(Biphenylazopyridin)-10,15,20-trisphenyl-eisen(III)-porphyrinchlorid (**39b**) sollte durch die absichtliche Darstellung eines low-spin-Komplexes mit Hilfe von Cyanidliganden die Komplexität des Spektrums verringert werden, um Änderungen leichter ausmachen zu können. Dazu wurde der Propyl-Plattenspieler **48** in DMSO- d_6 als Probe vermessen und anschließend mit einem Überschuss von Kaliumcyanid versetzt. Danach erfolgten Belichtungen dieser Probe mit den Wellenlängen 365, 435 und 505 nm für jeweils 5 min.

Es wurde ein Übersichtsbereich von -25 bis +90 ppm (s. Abb. 134) und ein engerer Bereich von 0.00 bis 10.0 ppm (s. Abb. 135) aufgenommen. Das Spektrum der unbelichteten Probe zeichnet sich durch breite high-spin-Signale der Pyrrolprotonen aus. Nach der Zugabe von Kaliumcyanid verschieben sich diese in den Hochfeldbereich, so dass vier scharfe Signale zwischen -10.0 und -15.0 ppm zu finden sind. Eine Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 365 nm für 5 min lässt die zuvor gut separierten Pyrrolprotonensignale zu einem sehr breiten Signal geringer Intensität koaleszieren. Zusätzliche Belichtungen mit anderen Wellenlängen wirken sich auf dieses Signal nicht weiter aus.

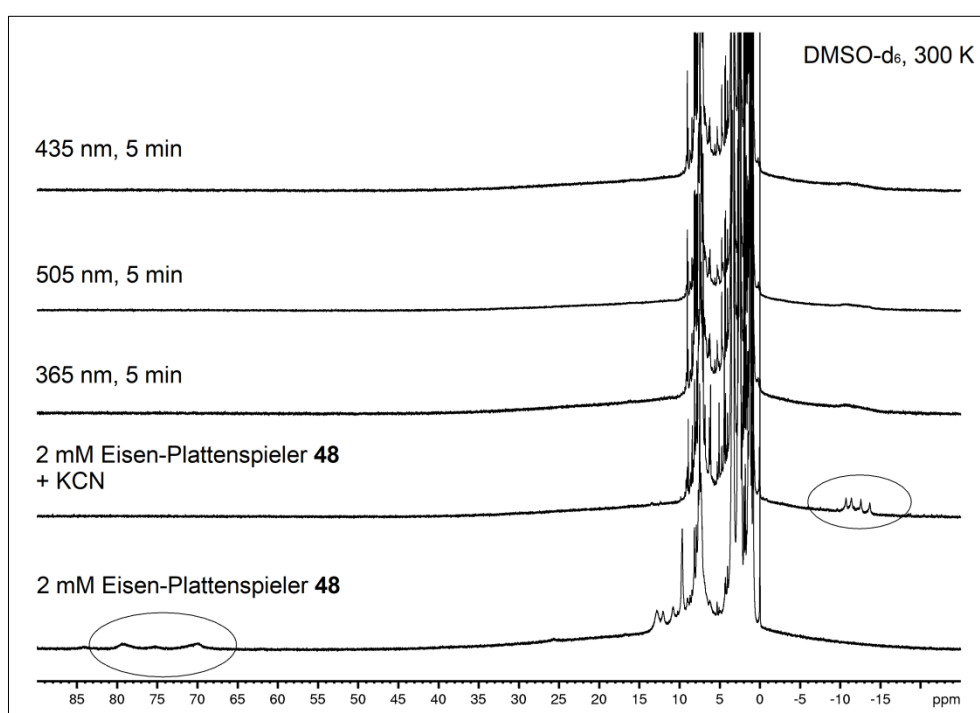


Abb. 134: ^1H -NMR-Belichtungsexperimente von 5-(Propyl-2'-phenylazopyridin)-10,15,20-trisphenyl-eisen(III)-porphyrinchlorid (**48**) (2 mM) in DMSO- d_6 nach Zugabe von KCN.

Im enger gewählten Bereich fällt auf, dass durch die Erzeugung des Cyanid-komplexes die Signale wesentlich schärfer werden (s. Abb. 135).

Nach der Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 365 nm kommt es zu einigen Veränderungen im Spektrum (siehe rote Markierungen). Die Signale bei 5.10 und 5.20 ppm sowie 6.20 und 6.30 ppm verlieren maßgeblich an Intensität. Durch Belichtungen mit 435 nm und 505 nm verstärkt sich dieser Effekt. Die beiden Signale bei ~9.00 ppm zeigen nach der Belichtung mit 435 nm ein signifikant anderes Verhältnis zueinander im unbelichteten Zustand, was als Indiz für eine geglückte Isomerisierung angesehen werden kann. Diese Integraländerung wird auch bei der Verwendung von Licht der Wellenlängen 365 und 505 nm beobachtet, jedoch mit geringerer Ausprägung. Die geschilderten Veränderungen sind nicht eindeutig genug, um zweifelsfrei von einer Isomerisierung ausgehen zu können. Insbesondere der starke Intensitätsverlust der Signale bei 5.10 und 5.20 ppm sowie 6.20 und 6.30 ppm nach Belichtung deutet eher auf eine Zersetzung der Probe hin.

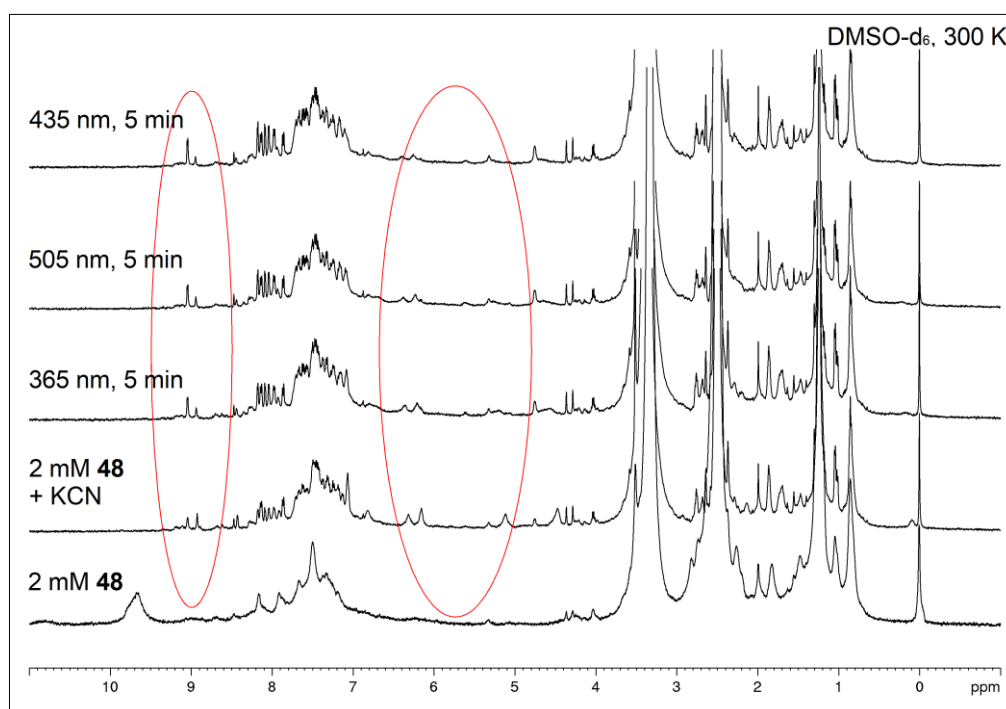


Abb. 135: ^1H -NMR-Belichtungsexperimente von 5-(Propyl-2'-phenylazopyridin)-10,15,20-trisphenyl-eisen(III)-porphyrinchlorid (**48**) (2 mM) in DMSO-d_6 nach Zugabe von KCN.

Der methylsubstituierte Plattenspieler **65** wurde in Aceton- d_6 auf sein Schaltverhalten untersucht. Das Übersichtsspektrum zeigt ein low-spin-Signal bei -4.95 ppm (s. Abb. 136). Belichtungen mit 365, 435 und 505 nm für jeweils 5 min führen bei diesem Signal zu keiner Veränderung. Im Bereich zwischen 75.0 und 85.0 ppm sind im unbelichteten Zustand drei Pyrrolsignale zu erkennen.

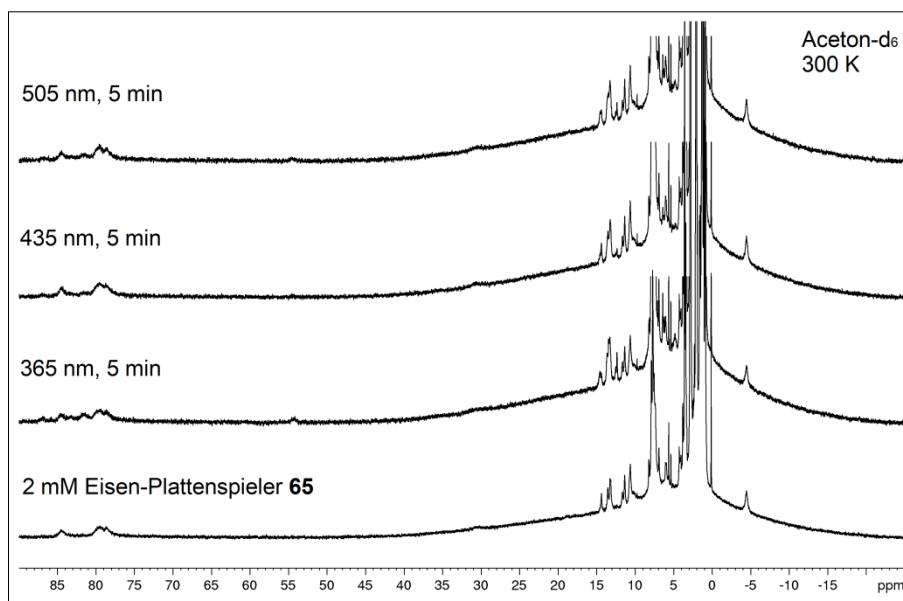


Abb. 136: ^1H -NMR-Belichtungsexperimente von 5-(Propyl-2'-phenylazo-methylpyridin)-10,15,20-trisphenyl-eisen(III)-porphyrinchlorid (**65**) (2 mM) in Aceton- d_6 .

Die Auswirkungen der Belichtungsexperimente auf diese high-spin-Region werden in Abbildung 137 detailliert dargestellt. Das unbelichtete Spektrum des Plattenspielers **65** zeigt die zuvor beschriebenen drei breiten Pyrrolprotonensignale bei 84.6, 79.6 und 78.8 ppm. Eine fünfminütige Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 365 nm sorgt dafür, dass mindestens fünf neue Signale entstehen. Diese liegen bei 87.0, 86.0, 83.4 und 81.7 ppm. Die anschließende Belichtung mit 435 nm hat zur Folge, dass sich das Spektrum wieder dem unbelichteten Spektrum annähert. Dieser Vorgang kann über mehrere alternierende Belichtungszyklen beobachtet werden. Werden 505 nm als Lichtquelle verwendet, ändert sich das Spektrum, nachdem die Probe mit 435 nm belichtet wurde, nicht mehr signifikant. In diesem Bereich kommt es also unter Einsatz von 365 nm bzw. 435 nm zu einer Isomerisierung des Plattenspielers **65**, die sich hier durch das Auftreten neuer Signale und die Integralintensität bestehender Signale der Pyrrolprotonen bemerkbar macht. Die Schaltung der Phenylazopyridin-Einheit wirkt sich direkt auf die Symmetrie des Porphyringerüsts aus, so dass die Pyrrolprotonen des *cis*-Isomers einen zweiten Signalsatz liefern.

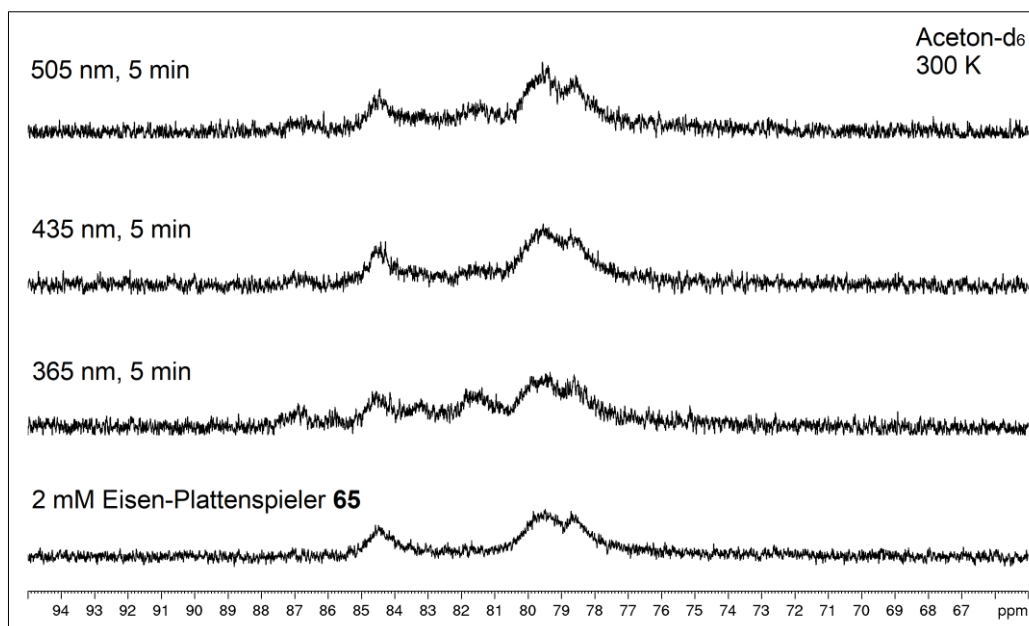


Abb. 137: Tieffeldbereich der ¹H-NMR-Belichtungsexperimente von 5-(Propyl-2'-phenylazomethylpyridin)-10,15,20-trisphenyl-eisen(III)-porphyrinchlorid (**65**) (2 mM) in Aceton-d₆.

In der Region zwischen 5.00 und 15.0 ppm sollten die aromatischen Signale des Phenylazopyridinarms zweifelsfrei beweisen, dass dieses Molekül mit den angegebenen Wellenlängen schaltfähig ist (s. Abb. 138). Die unbelichtete Probe zeichnet sich durch Signale bei 10.6, 11.3, 11.6, 13.2, 13.5 und 14.4 ppm aus. Nach der Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 365 nm tauchen neue Signale auf und die Integralintensitäten verändern sich. Insbesondere die beiden neuen Signale bei 12.4 und 12.6 ppm sind sehr ausgeprägt. Die Signale bei 13.2 und 13.5 ppm überlagern sich und weisen in ihrer Mitte ein neues Signal auf. Wird die Probe mit 435 nm bestrahlt, kommt es zur rückläufigen Entwicklung, sodass das Spektrum weitestgehend mit dem Ursprungsspektrum vergleichbar ist. Sobald Licht der Wellenlänge 505 nm zum Einsatz kommt, ähnelt das Spektrum stark dem Spektrum nach der Belichtung mit 365 nm. Analog zum high-spin-Bereich (s. Abb. 137) ist auch im aromatischen Bereich klar ersichtlich, dass die verwendeten Wellenlängen bei dem Plattenspieler **65** eine Isomerisierung hervorrufen.

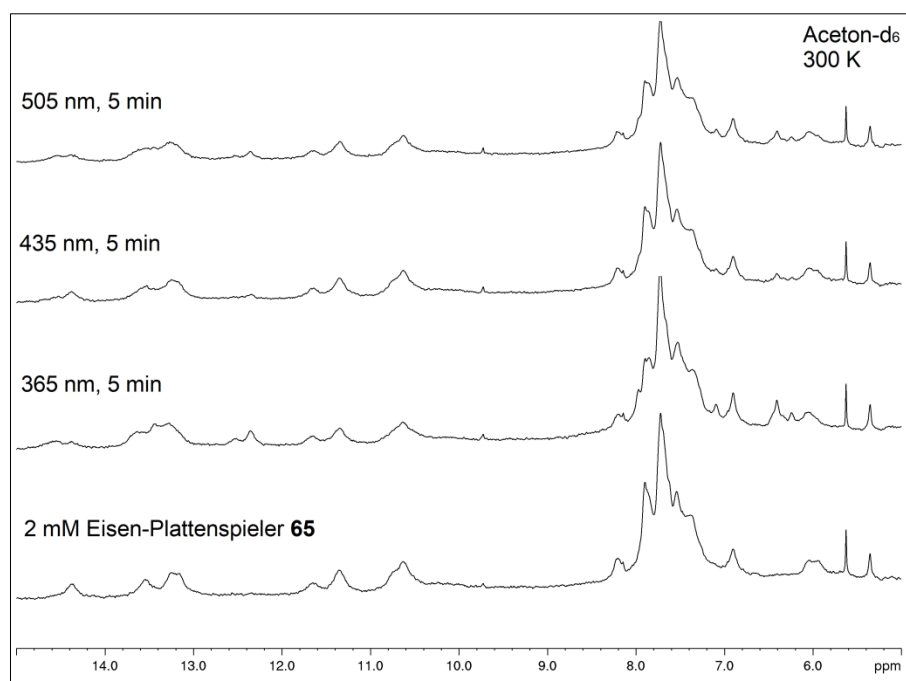


Abb. 138: Aromatischer Bereich der ^1H -NMR-Belichtungsexperimente von 5-(Propyl-2'-phenylazomethylpyridin)-10,15,20-trisphenyl-eisen(III)-porphyrinchlorid (**65**) (2 mM) in Aceton- d_6 .

Zusätzlich wurden UV/Vis-spektroskopische Untersuchungen des Eisen-Plattenspieler **65** in Aceton durchgeführt (s. Abb. 139). Das unbelichtete Spektrum weist eine Soretbande bei 420 nm auf. Des Weiteren sind Q-Banden bei 505, 535 und 705 nm auszumachen. Nach der Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 365 nm verringert sich die Intensität der Soretbande und der Q-Bande bei 535 nm. Demgegenüber bildet sich eine neue Bande bei 370 nm. Bei der Belichtung mit 435 und 505 nm nimmt die Intensität der Soretbande jeweils im gleichen Maße noch weiter ab. Hinzu kommt eine Intensitätsverringering der Q-Bande bei 505 nm. Es treten jedoch keine neuen Banden in Erscheinung. Die Bande bei 705 nm wird von keiner der verwendeten Wellenlänge beeinflusst. Die Veränderungen im UV/Vis-Spektrum können als Bestätigung der Ergebnisse aus den ^1H -NMR-Messungen angesehen werden. Die Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 365 nm scheint den Eisen-Plattenspieler **65** in ein anderes Isomer zu überführen. Die Wirkungen der beiden anderen Wellenlängen deuten jedoch nicht zweifelsfrei auf eine Rückisomerisierung hin. Hierbei stünden noch weitere Untersuchungen aus, die die Effekte der verschiedenen Wellenlängen genauer erklären könnten.

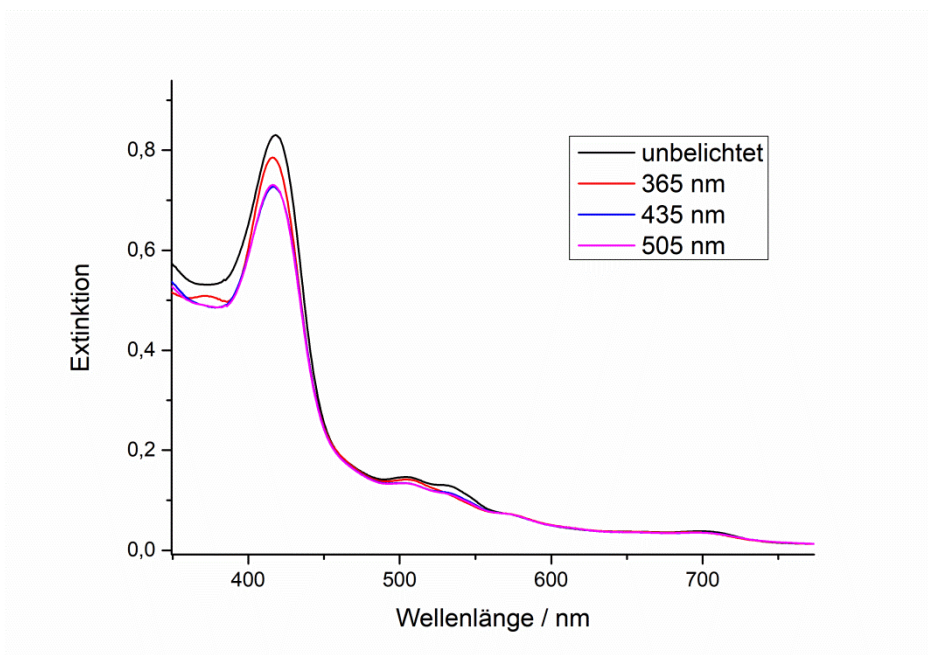


Abb. 139: UV/Vis-Spektrum von Eisen-Plattenspieler **65** in Aceton bei 25 °C.

In allen dargelegten Belichtungsexperimenten wurde das Gegenion des 5-(Propyl-2'-phenylazo-methylpyridin)-10,15,20-trisphenyl-eisen(III)-porphyrinchlorids (**65**) nicht ausgetauscht. Bei der zuvor beschriebenen ersten erfolgreichen Spinschaltung bei Eisen(III)-Porphyrinen mit Hilfe des PDL-Konzeptes wurde Perchlorat als Gegenion verwendet, das durch DMSO verdrängt wurde, um einen high-spin-Zustand zu erreichen. Dies sollte ebenfalls mit dem intramolekularen Propyl-Plattenspielerdesign erprobt werden.

Dazu wurde eine Lösung des Chlorid-Derivats **65** in Aceton- d_6 in einem NMR-Röhrchen mit einem Überschuss von Silberperchlorat-Monohydrat versetzt, um Perchlorat als Gegenion zu erhalten. Das anfallende Silberchlorid sollte sich am Boden des Röhrchens absetzen und bei der weiteren Versuchsdurchführung keine Rolle spielen. Im Übersichtsspektrum (s. Abb. 140) wird deutlich, dass sich sowohl im high-spin- als auch im low-spin-Bereich gravierende Änderungen einstellen, die im Folgenden genauer diskutiert werden.

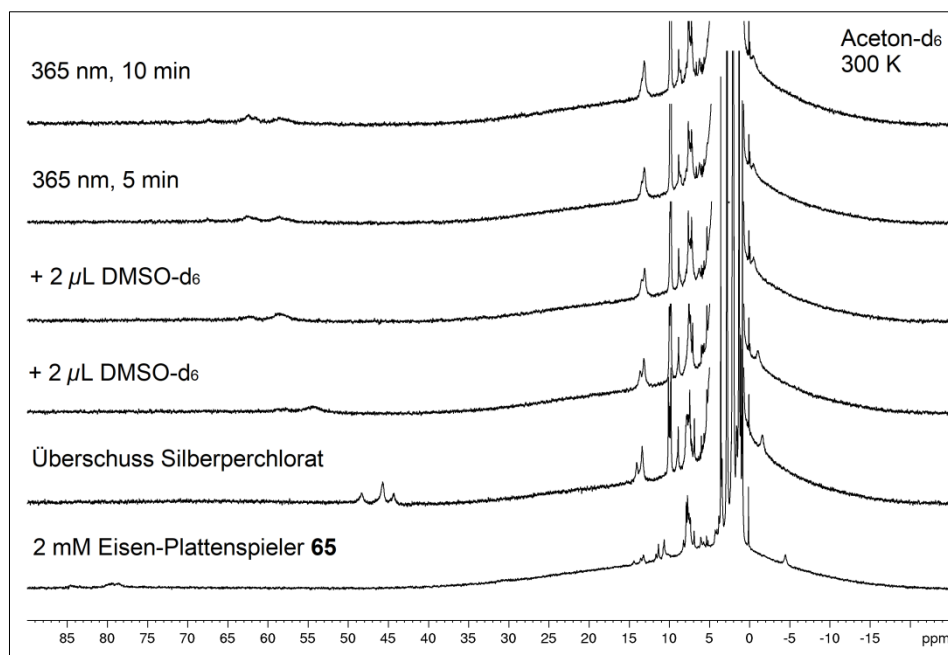


Abb. 140: ^1H -NMR-Belichtungsexperimente von 5-(Propyl-2'-phenylazo-methylpyridin)-10,15,20-trisphenyl-eisen(III)-porphyrinchlorid (**65**) (2 mM) in Aceton- d_6 nach Austausch des Gegenions mit Perchlorat.

Abbildung 141 stellt den high-spin-Bereich zwischen 35.0 und 90.0 ppm im Detail dar. Die drei Pyrrolprotonensignale erfahren nach der Zugabe des Silberperchlorats einen Hochfeldshift auf 48.2, 45.9 und 44.1 ppm und werden dabei deutlich schärfer. Enthält die Probe 235.6 \AA DMSO-d_6 , werden die Signale breiter und undefinierter. Außerdem ergibt sich ein Tieffeldshift, der durch den Zusatz von mehr DMSO-d_6 (erneut 235.6 \AA) intensiviert wird. Die Pyrrolprotonen des Plattenspieler **65a** liegen nun als zwei breite Signale bei 58.6 und 62.2 ppm vor. Die Bestrahlung des NMR-Röhrchens mit Licht der Wellenlänge 365 nm lässt ein neues Signal bei 67.3 ppm entstehen. Ferner ändern sich die Intensitäten der beiden anderen Signale und eine Schulter kann an dem Signal bei 62.2 ppm ausgemacht werden.

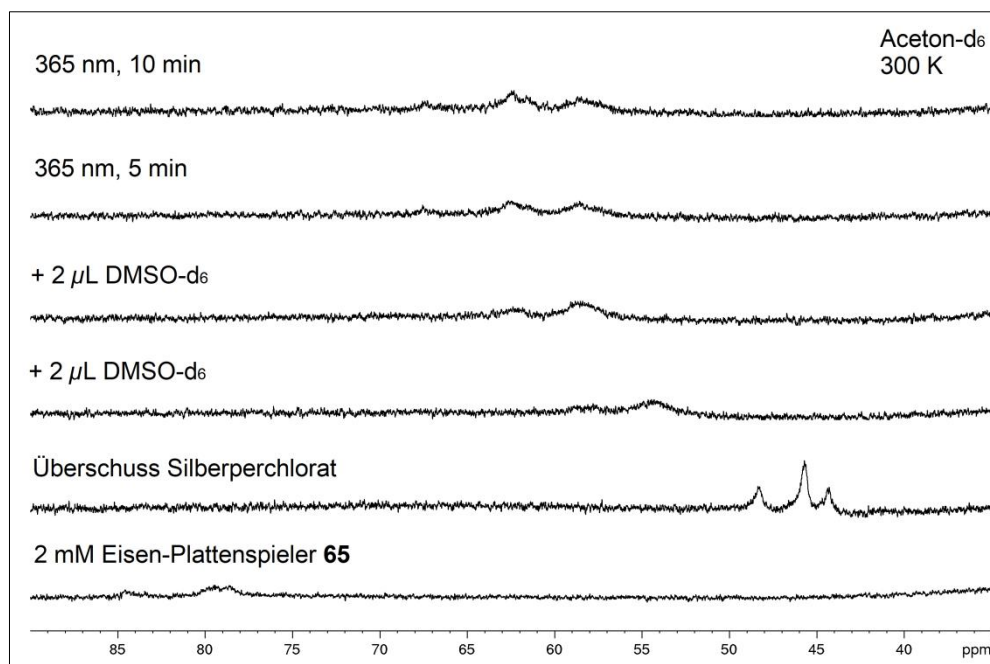


Abb. 141: Tieffeldbereich der ¹H-NMR-Belichtungsexperimente von 5-(Propyl-2'-phenylazo-methylpyridin)-10,15,20-trisphenyl-eisen(III)-porphyrinchlorid (**65**) (2 mM) in Aceton-d₆ nach Austausch des Gegenions mit Perchlorat.

Zwischen 4.00 und 16.0 ppm können die Signale der Azopyridineinheit während dieses Experiments beobachtet werden (s. Abb. 142). Unter besonderer Beobachtung sollen dabei die drei Signale bei ~10.0 ppm stehen, die erst nach der Zugabe eines Überschusses an Silberperchlorat auftauchen. Das Intensitätsverhältnis dieser Signale liegt grob bei ungefähr 2:1:2. Wenn 235.6 Äq DMSO-d₆ der Probe zugeführt werden, steigt die Intensität der beiden rechten Signale signifikant an. Weitere Zugabe von DMSO-d₆ unterstützt diesen Effekt. Durch die Belichtung mit 365 nm gleichen sich alle drei Signale mit ihren Intensitäten aneinander an. Dabei macht es keinen Unterschied, ob die Belichtung für 5 oder 10 min erfolgt. Außerdem existieren, nachdem der Perchlorat-Komplex gebildet wurde, oberhalb von 10.5 ppm nur noch zwei breite Signale. Der Chlorid-Komplex **65** hat dort mindestens sieben Signale vorzuweisen.

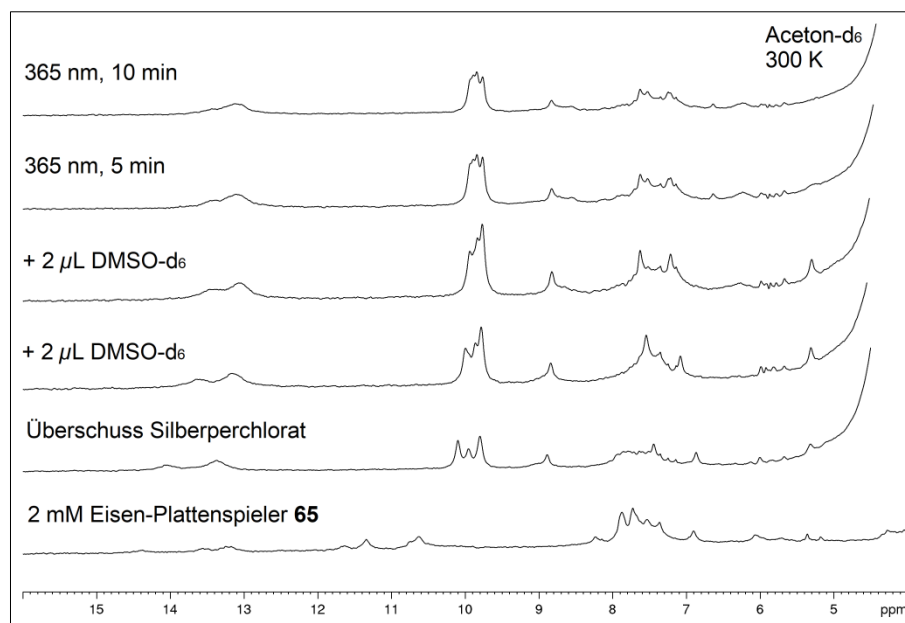


Abb. 142: Aromatischer Bereich der ¹H-NMR-Belichtungsexperimente von 5-(Propyl-2'-phenylazomethylpyridin)-10,15,20-trisphenyl-eisen(III)-porphyrinchlorid (**65**) (2 mM) in Aceton-d₆ nach Austausch des Gegenions mit Perchlorat.

Das Spektrum des Perchlorat-Komplexes zeigt eine Tieffeldverschiebung des vermeintlichen low-spin-Signals von -4.95 ppm auf -1.62 ppm (s. Abb. 143). Die Zugabe von 235.6 Åq DMSO-d₆ führt zu einem Tieffeldshift des breiten Signals, der sich durch die Beimengung von weiterem DMSO-d₆ noch verstärkt. Außerdem verringert sich die Intensität des Signals mit steigendem DMSO-d₆-Anteil zusehens. Eine Belichtung der Probe mit 365 nm für 5 bzw. 10 min hat nahezu keine Auswirkungen. Überdies verschiebt sich das scharfe Signal bei 0.12 auf 0.10 ppm und verliert dabei an Intensität, wenn der Perchlorat-Komplex entsteht. In Gegenwart von DMSO-d₆ bildet sich ein zweites Signal bei -0.05 ppm aus, dessen Intensität unter Zusatz von weiterem DMSO-d₆ zunimmt. Die Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 365 nm ändert das Erscheinungsbild der beiden scharfen Signale bei 0.10 und -0.05 ppm nicht wesentlich.

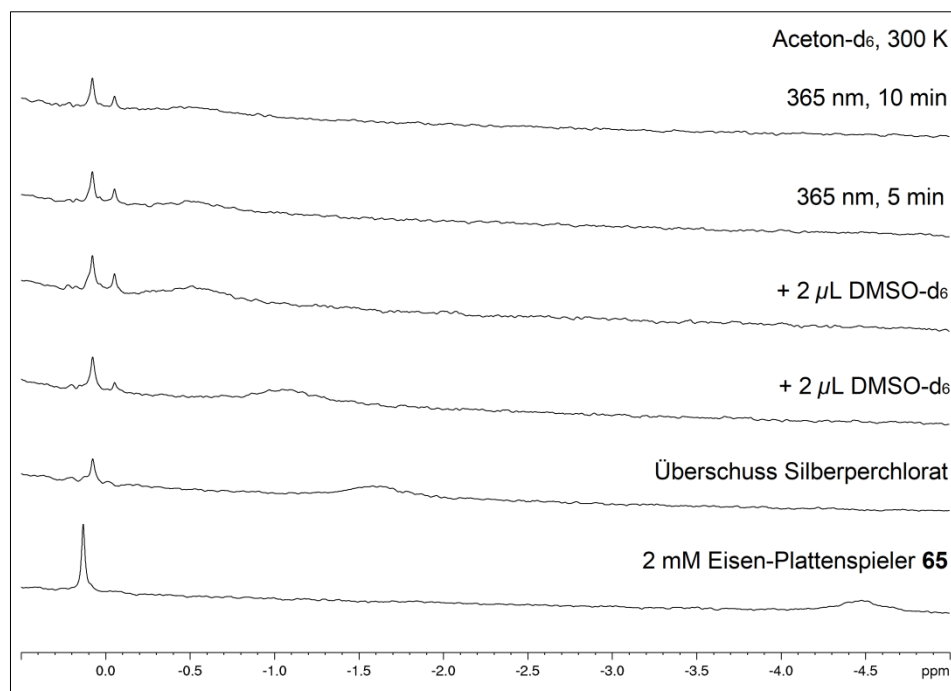


Abb. 143: Hochfeldbereich der ^1H -NMR-Belichtungsexperimente von 5-(Propyl-2'-phenylazo-methylpyridin)-10,15,20-trisphenyl-eisen(III)-porphyrinchlorid (**65**) (2 mM) in Aceton- d_6 nach Austausch des Gegenions mit Perchlorat.

Um festzustellen, inwieweit eine Photoisomerisierung vom Metallzentrum abhängig ist, wurde auch der Nickel-Plattenspieler **66** in Aceton- d_6 bezüglich seiner Schalteigenschaften untersucht. Das erhaltene Spektrum zeichnet sich durch wesentlich schärfere und gut separierte Signale aus, da im Gegensatz zu den Eisen-Plattenspielern kein ausgeprägter Paramagnetismus der Probe vorliegt (s. Abb. 144). Im aromatischen Bereich kommt es nach der Belichtung mit 365 nm für 5 min zur Bildung von drei intensiven Signalen bei 9.50, 8.80 und 8.70 ppm. Außerdem erfahren die drei Pyrrolprotonensignale bei 11.2, 10.4 und 10.3 ppm einen Hochfeldshift um jeweils 0.30 ppm. Die Phenylprotonen zwischen 6.70 und 7.70 ppm werden durch die Belichtung ebenfalls beeinflusst. Das Hauptaugenmerk soll jedoch auf der Region zwischen 3.00 und 6.50 ppm (siehe roter Kasten) liegen. Dort befinden sich zwei der drei CH_2 -Signale der Propylgruppe, die Aufschluss über die Isomerisierbarkeit liefern sollen und zudem leicht integriert werden können.

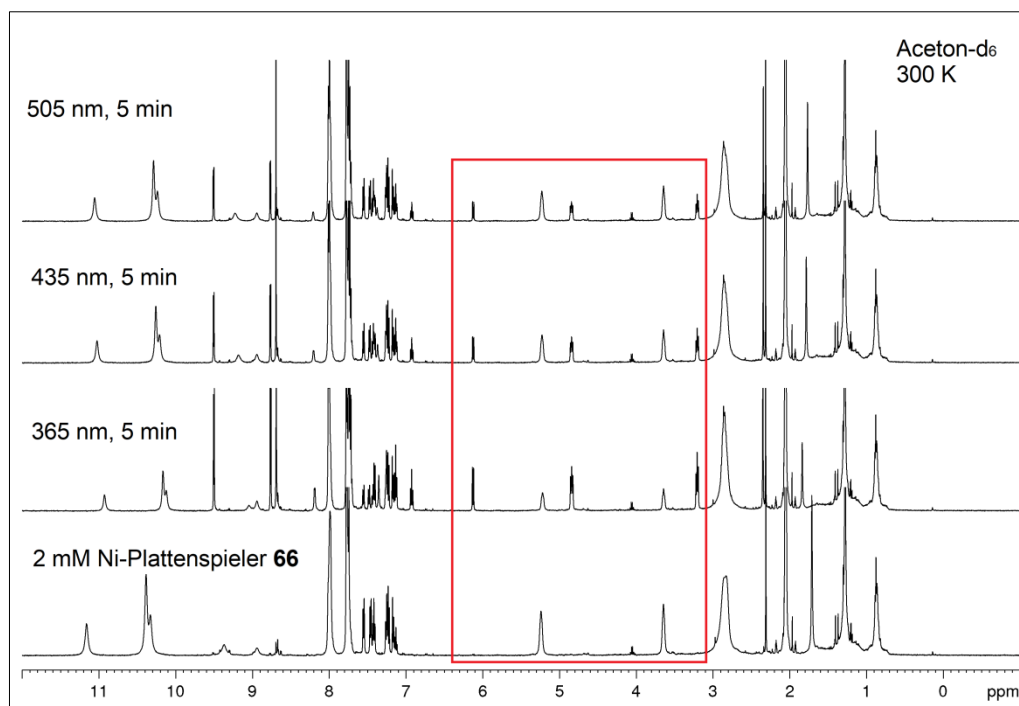


Abb. 144: ^1H -NMR-Belichtungsexperimente von 5-(Propyl-2'-phenylazo-methylpyridin)-10,15,20-trisphenyl-nickel(II)-porphyrin (**66**) (2 mM) in Aceton- d_6 .

Unter genauerer Betrachtung fällt auf, dass die beiden Signale der Propylgruppe im Spektrum der unbelichteten Probe nur andeutungsweise einem Tripletts ähneln (s. Abb. 145). Vielmehr treten bei 5.22 und 3.63 ppm Pseudosingulets auf. Nach Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 365 nm kann ein Intensitätsverlust eben dieser Signale verzeichnet werden. Zeitgleich tauchen zwei neue Signale mit chemischen Verschiebungen von 4.82 bzw. 3.19 ppm auf, die eine klar definierte Multiplizität aufweisen. Nach der Belichtung der Probe mit 435 nm verändert sich das Integralverhältnis der beiden Signalpaarungen in Richtung des Pseudosingulets. Wird die Probe im Anschluss mit 505 nm belichtet, wächst der Anteil des Signals bei 5.22 ppm weiterhin. Basierend auf diesen Untersuchungsergebnissen kann davon ausgegangen werden, dass die beiden Pseudosingulets bei 5.22 und 3.63 ppm für die *trans*-Spezies des Nickel-Plattenspieler **66** stehen. Die besser definierten Signale bei 4.82 und 3.19 ppm stellen hingegen die CH_2 -Gruppen des *cis*-Isomers dar. Die unterschiedliche Auflösung der Signale ist dadurch zu erklären, dass die *cis*-Spezies einen geringeren paramagnetischen Charakter aufweist als die *trans*-Spezies und somit eine bessere Auflösung für das *cis*-Isomer erreicht wird. Da die Integrale gut separiert vorliegen, konnte eine Quantifizierung der Schalteffizienz an diesen Signalen vorgenommen werden. Im photostationären Gleichgewicht nach Belichtung mit 365 nm beträgt der *cis*-Anteil 63.6 %.

Die Rückisomerisierung mit 435 nm liefert 60.5 % *trans*-Isomer. Die Verwendung von 505 nm zur *cis/trans*-Isomerisierung scheint mit 68.5 % *trans*-Spezies am effektivsten zu sein.

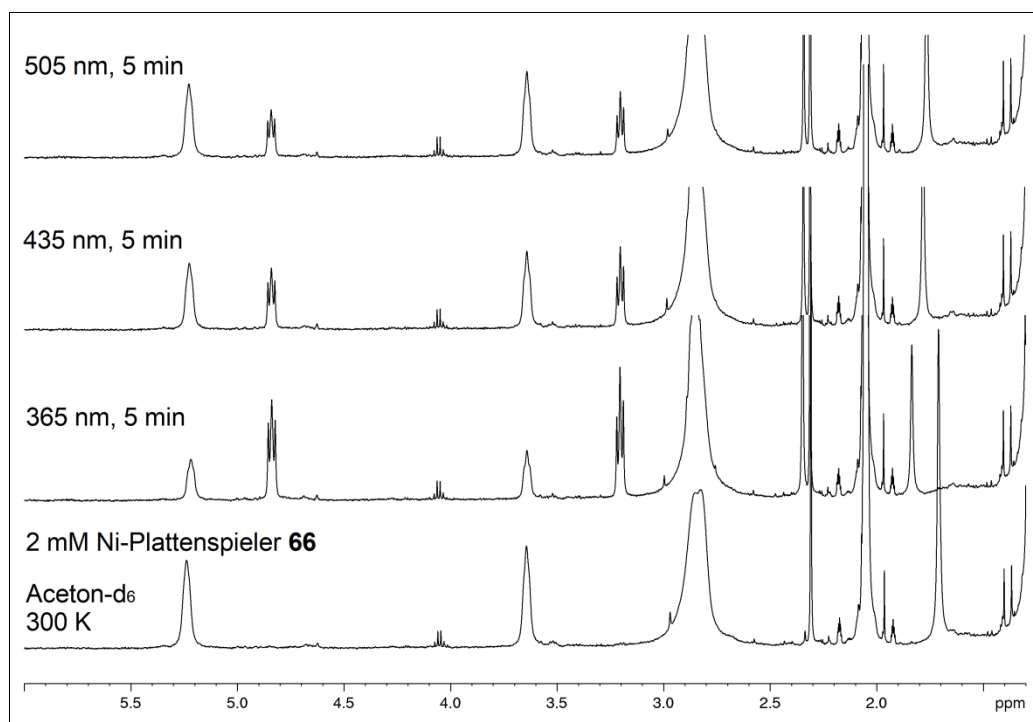


Abb. 145: ¹H-NMR-Belichtungsexperimente von Nickel-Plattenspieler **66** (2 mM) in Aceton-d₆.

Ein Spinwechsel konnte bei dem Nickel-Plattenspieler **66** nicht beobachtet werden. Dies wurde jedoch auch nicht erwartet bzw. nicht beabsichtigt, da aus vorherigen Arbeiten bekannt ist, dass die *meso*-Positionen mit elektronenziehenden Aromaten, wie z. B. Pentafluorophenylgruppen, substituiert sein müssen, damit ein Spinwechsel erleichtert wird.^[99,116] Die Belichtungsexperimente sollten hier lediglich einen Vergleich zum Eisen-Plattenspieler **65** in Hinblick auf die Isomerisierung des Propylarmes bieten.

4 Zusammenfassung

In dieser Doktorarbeit konnten einige neue photodissoziierbare Liganden (PDL) sowie ihre Vorstufen auf Pyridin- und Imidazolbasis dargestellt und bezüglich ihrer Koordinations- und Schalteigenschaften untersucht werden. Der Einfluss des Substituenten an der *N*-1-Position von 5-Phenylazoimidazolen wurde anhand von 1-Isopropyl-5-(3',5'-di-*tert*-butylphenylazo)imidazol (**11**) untersucht (s. Abb. 146). Die Auswirkungen von sterisch anspruchsvollen Substituenten in *meta*-Stellung des Phenylrings wurden durch die Synthese von 1-Methyl-5-(3',5'-mesitylphenylazo)imidazol (**29**) erforscht, welches zudem das bisher größte PDL-Molekül darstellt (s. Abb. 146). Ferner wurde festgestellt, dass die untersuchten 5-Phenylazoimidazole in Verbindung mit Eisen(III)-Porphyrinen nicht für einen LD-CISSS geeignet sind, da aufgrund einer zu hohen Assoziationskonstante keine Dekoordination des Liganden stattfindet. Folglich wurden sie als PDL in diesem Projekt nicht weiter berücksichtigt. Stattdessen wurde die Synthese und Untersuchung von Phenylazopyridinen forciert. 4-Methoxy-3-(3',5'-di-*tert*-butylphenylazo)pyridin (**36**) zeigte von allen bis dato bekannten 3-Phenylazopyridinen die besten Isomerisierungen mit 94.4 % (365 nm) und 75.5 % (435 nm) und eignete sich für den Einsatz als PDL in Eisen(III)-Systemen (s. Abb. 146).

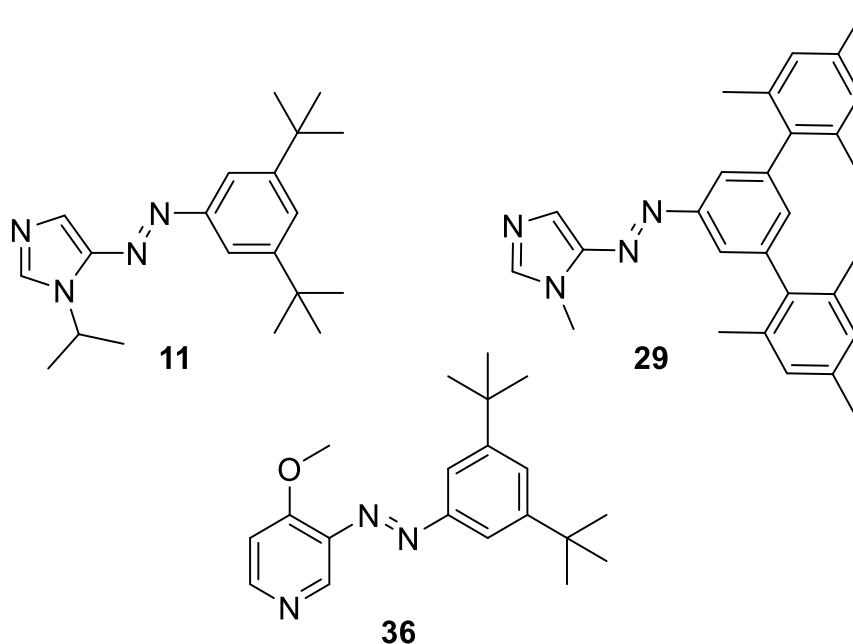


Abb. 146: Dargestellte Phenylazoimidazole **11** und **29** sowie Phenylazopyridin **36**.

Zudem wurden die Einflüsse des Gegenions auf die Koordination in Eisen(III)-tetraphenylporphyrinen erforscht. Dabei wurde deutlich, dass weiche Gegenionen wie Perchlorat wesentlich leichter zu ersetzen sind als harte Gegenionen wie Chlorid. Es konnte festgestellt werden, dass sich das Perchloratgegenion am ehesten als Ausgangskomplex für PDL-Systeme basierend auf Eisen(III) eignet. Dieses Wissen wurde teilweise auch auf die dargestellten Eisen(III)-Plattenspieler übertragen.

Für die Entwicklung der photoinduzierten reversiblen Spinschaltung von Eisen(III) konnten im Rahmen dieser Arbeit wertvolle Beiträge geleistet werden. Neben der Synthese des verwendeten Liganden **36** (s. Abb. 146) wurde auch das literaturbekannte Porphyrin **37** mehrmals dargestellt. Zudem wurden zahlreiche UV/Vis- und $^1\text{H-NMR}$ -Titrationsexperimente durchgeführt, die beispielsweise für die Berechnung von Assoziationskonstanten genutzt wurden. Evans-Messungen lieferten Werte zur magnetischen Suszeptibilität. Ferner konnten in mehreren Belichtungsexperimenten wichtige Information über den PDL **36** gewonnen werden, wie z. B. die Halbwertszeit oder das Komplexierungsverhalten des *cis*-Isomers. Eine weitere Beteiligung erfolgte durch das Ansetzen der Komplexlösungen für die ESR-Experimente bei den Kooperationspartnern.

Das bewährte LD-CISSS-Konzept konnte für die Anwendung bei Eisen(III)-Porphyrinen erfolgreich optimiert und angepasst werden (s. Abb. 147). Das leicht zugängliche FeTPPClO_4 **37** (admixed-spin, $S = 3/2, 5/2$) bildet in einer Aceton/DMSO-Lösung einen high-spin-Komplex ($S = 5/2$) mit zwei axialen DMSO-Liganden. Die Spinschaltung wird durch ein Phenylazopyridin hervorgerufen, das als photoschaltbarer Ligand dient. In der *trans*-Konfiguration koordiniert dieser Ligand an das Eisenzentrum mit einer 180-fach höheren Assoziationskonstante als das DMSO und erzeugt dabei einen low-spin-Komplex ($S = 1/2$) mit zwei axialen *trans*-Phenylazopyridinliganden. Durch die Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 365 nm liegt überwiegend das *cis*-Isomer vor, das aufgrund seines sterischen Anspruchs nicht in der Lage ist an das Eisenporphyrin zu binden. Daher ersetzt DMSO das Phenylazopyridin als Liganden und generiert dabei den ursprünglichen high-spin-Komplex. Licht der Wellenlänge 435 nm erzeugt erneut das *trans*-Isomer, das wiederum die DMSO-Liganden ersetzt.

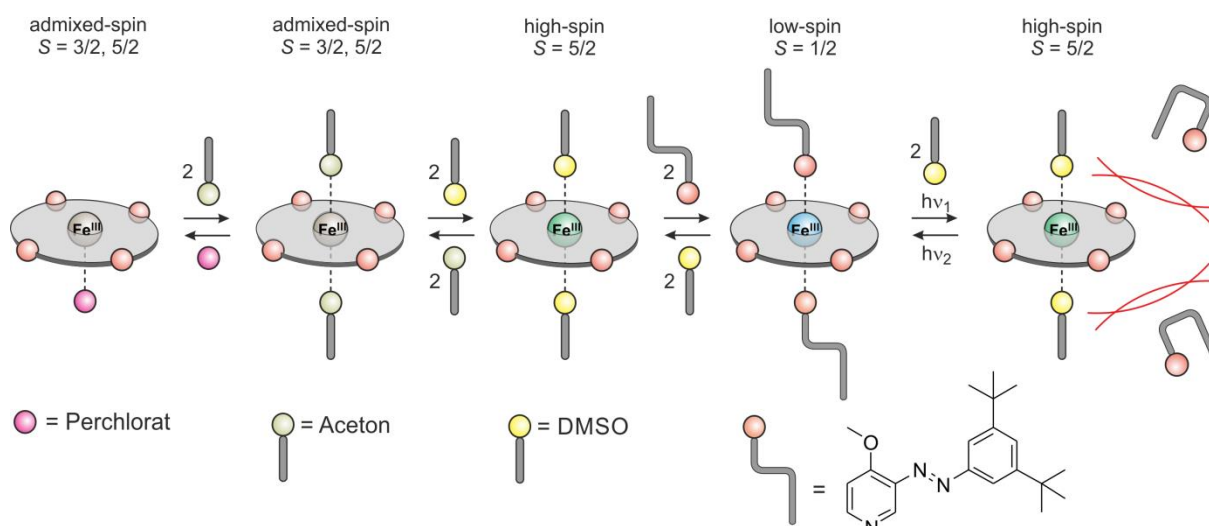


Abb. 147: Schematische Darstellung der Komplexbildung von FeTPPClO_4 **37** mit Aceton, DMSO und Phenylazopyridin **36** unter Anwendung des LD-CISSS-Konzeptes. Experimente erfolgten durch SHANKAR und nachfolgende Berechnungen wurden von STEINBORN durchgeführt.

Somit ist der beschriebene Prozess reversibel und weist nach mehr als 1000 Schaltzyklen dieser Art keine Ermüdung oder Nebenreaktionen auf. Des Weiteren konnte bei der Schaltung zwischen high- und low-spin-Zustand eine hervorragende Schalteffizienz von über 76 % erreicht werden. Mit voneinander unabhängigen Methoden konnte belegt werden, dass in dem beschriebenen System ein Spinwechsel zwischen high- und low-spin-Zustand stattfindet. NMR-, UV/Vis- und ESR-Spektroskopie sowie Evans-Messungen und Cyclovoltammetrie verifizieren die Strukturen und magnetischen Eigenschaften der am Spinwechsel beteiligten Spezies. Außerdem verschiebt sich durch die Schaltung des Spinzustands von $S = 1/2$ zu $S = 5/2$ das Redoxpotential der Lösung zu positiveren Werten, was als artifizielles Model für den ersten Schritt im katalytischen Zyklus des Cytochrom P450 angesehen werden kann. Weiterhin kann der Spinwechsel genutzt werden, um die Relaxationszeit T_1 von Wasserprotonen mit einem Faktor von über 10 zu ändern. Dabei ist die Schalteffizienz der Relaxivität wesentlich höher als in vorherigen auf Ni(II)-Porphyrinen basierenden Systemen.^[5] Somit könnten passend konzipierte Eisen(III)-Porphyrine als funktionelle MRT-Kontrastmittel zum Einsatz kommen.^[6]

Ferner konnten grundlegende Kenntnisse zu dem notwendigen Design eines schaltbaren Plattenspieler mit Eisen(III) als Metallzentrum gewonnen werden. Das für Nickel(II)-Plattenspieler entwickelte Biphenyldesign ließ sich nicht auf das Eisen(III)-System übertragen, da wahrscheinlich eine zu starke Konjugation zwischen der Azopyridineinheit und dem Porphyrinring vorliegt.

Mit Hilfe von quantenmechanischen Rechnungen wurde eine propyl-verknüpfte Struktur konzipiert, die über eine eingeschränkte Konjugation verfügt. Es wurde erfolgreich eine Syntheseroute zur Darstellung des Propyl-Plattenspieler entwickelt. Ein entsprechend dargestellter Eisen-Propyl-Plattenspieler **65** erfuhr durch die Bestrahlung mit Licht der Wellenlängen 365 und 435 nm eine reversible Isomerisierung, aber keine Schaltung zwischen high- und low-spin-Zustand. Analog dazu gelang die Synthese des Nickel(II)-Propyl-Plattenspieler **66**, welcher mit den angegebenen Wellenlängen ebenfalls eine Schaltbarkeit aufweist (s. Abb. 148). Mehrere Eisen-Plattenspieler, sowohl biphenyl- als auch alkylverbrückt, konnten dargestellt und untersucht werden.

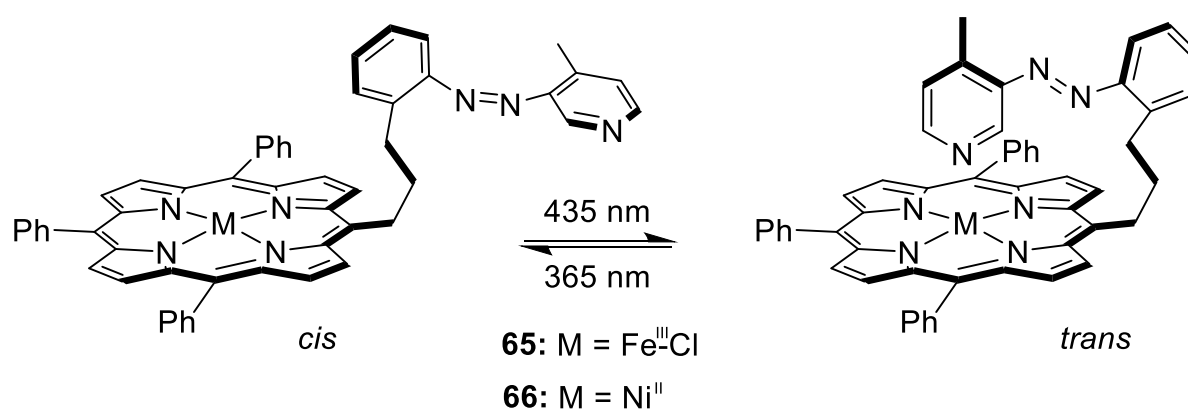


Abb. 148: Isomere des 5-(Propyl-2'-phenylazo-methylpyridin)-10,15,20-trisphenyl-eisen(III)-porphyrin-chlorids (**65**) und des 5-(Propyl-2'-phenylazo-methylpyridin)-10,15,20-trisphenyl-nickel(II)-porphyrins (**66**) nach Belichtung mit 365 und 435 nm.

Des Weiteren konnte während dieser Doktorarbeit an einer Veröffentlichung mitgewirkt werden, die das erfolgreich etablierte PDL-Konzept an Nickel(II)-Porphyrinen mit 5-Phenylazoimidazolen thematisiert.^[100]

5 Ausblick

Die Ergebnisse dieser Arbeit lassen mutmaßen, dass mit Bedacht konzipierte Eisen(III)-Porphyrine als funktionelle MRT-Kontrastmittel verwendet werden könnten. Dabei ist es zwingend erforderlich, dass das Plattenspieler-Design weiterentwickelt wird, indem eine Koordinationstelle nicht mehr für Liganden zugänglich ist. Das Design des Porphyrins müsste so gewählt werden, dass ein Gegenion zur stetigen Koordination geneigt ist und die Koordination eines Liganden ausreicht, um einen Spinwechsel zu induzieren. Dadurch würde das bisherige System aus sechs Komponenten auf ein Zwei-Komponenten-System reduziert werden.

PETERS *et al.* entwickelten ein verbrücktes Porphyrin, dessen Kernstück eine Triazoleinheit bildet (s. Abb. 149).^[244] Die beiden übrigen *meso*-Substituenten in 5- und 15-Stellung sind 2,6-Dichlorbenzol, die einen elektronenziehenden Effekt auf das Porphyrin ausüben und dadurch die Koordination der Brücke begünstigen. Die Triazoleinheit koordiniert im Normalfall nicht an das Eisen(III)-Zentrum, sodass der Chlorid-Komplex im high-spin Zustand vorliegt. Durch die Zugabe einer Base wird das Triazol deprotoniert und es entsteht abermals ein fünffach-koordinierter high-spin-Komplex. Das Triazol fungiert als starker axialer Ligand und gleichzeitig als Gegenion. Wird als Base ein Überschuss an 4-Methoxypyridin hinzugegeben, deprotoniert dieses die Triazoleinheit und fungiert zusätzlich als Ligand, sodass ein sechsfach-koordinierter low-spin-Komplex entsteht. Durch die Verwendung von Phenylazopyridin **35** als PDL konnte der Spinzustand des Komplexes reversibel geschaltet werden.^[244] Die Spinzustände der einzelnen Komplexspezies wurden mittels UV/Vis- und NMR-Spektroskopie untersucht und durch Messungen des magnetischen Moments nach der Evans-Methode bestätigt.

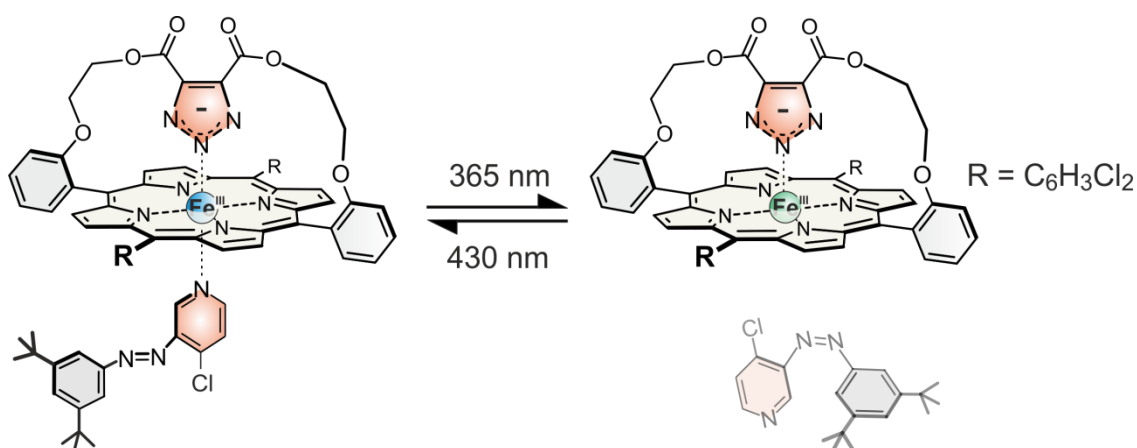


Abb. 149: Verbrücktes Porphyrin und dessen Reaktion mit Phenylazopyridin **35**.^[244]

Die Kombination aus verbrücktem Gegenion und einer kovalent gebundenen Azopyridin-Einheit könnte einen wichtigen Schritt in Richtung eines intramolekularen Eisen(III)-Schalters bedeuten. Die theoretisch einfachste Struktur würde eine Einführung des Armes in eine der *meso*-Positionen vorsehen, die orthogonal zur Brücke liegen (s. Abb. 150). Die Synthese dieses Moleküls sollte allerdings äußerst komplex sein. Ferner wurden noch keine quantenmechanischen Rechnungen bezüglich der optimalen Komplexgeometrie durchgeführt. Folglich ist nicht geklärt, ob es bei der vorgeschlagenen Struktur überhaupt zu einer Koordination kommt.

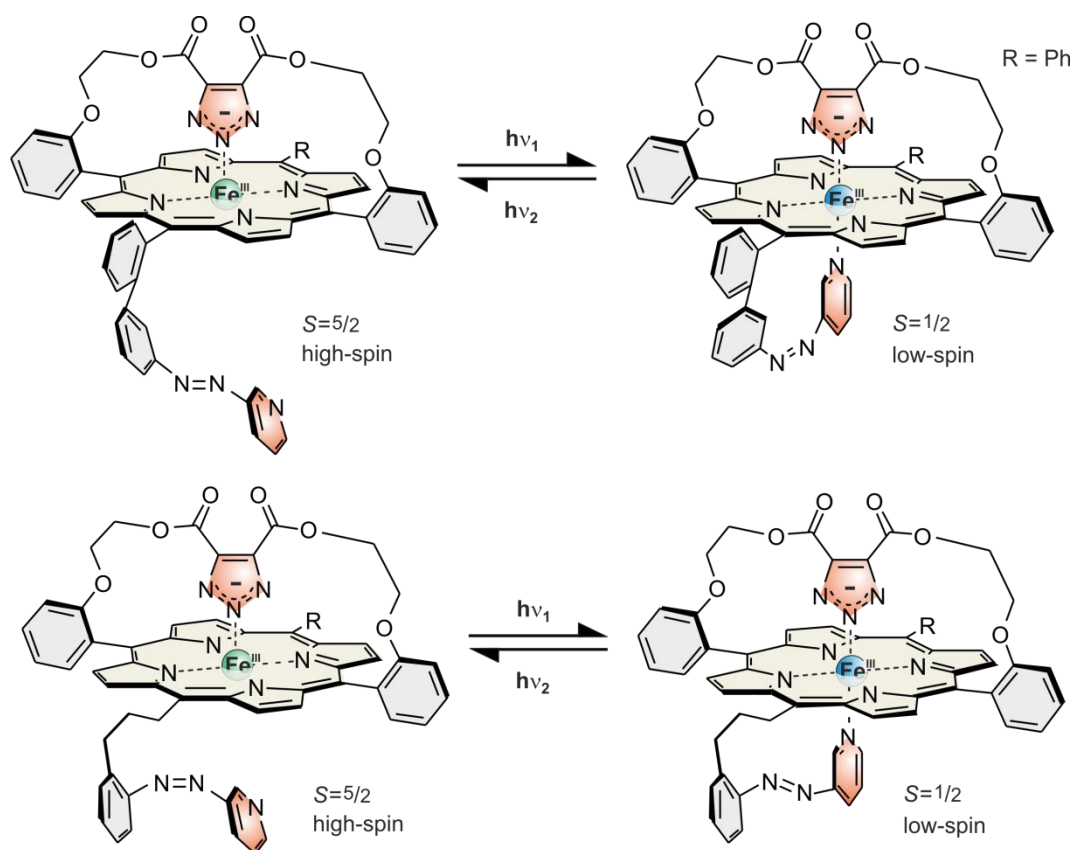
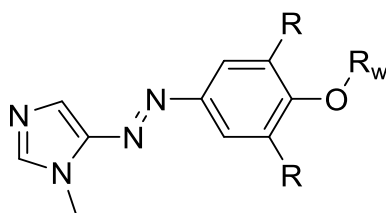


Abb. 150: Mögliches kombiniertes Design eines Eisen(III)-Plattenspieters mit verbrücktem Gegenion.^[244]

Basierend auf den Erkenntnissen des PDL-Konzepts von Nickel(II)-Porphyrinen mit 5-Phenylazoimidazolen könnte ein Schritt in Richtung einer *in vivo*-Anwendung gemacht werden.^[100] Dabei müsste ein wasserlösliches PDL-System etabliert werden, um eine Spinschaltung im physiologischen Medium zu ermöglichen. Es wäre sinnvoll, zunächst die Synthese eines wasserlöslichen photodissoziierbaren Liganden voranzutreiben. Aus vorangegangenen Arbeiten von WENDLER *et al.* ergeben sich diverse strukturelle Voraussetzungen an das Zielmolekül, die berücksichtigt werden müssen.^[114]

Einerseits sollte der Phenylring in den beiden *meta*-Positionen mit sterisch anspruchsvollen Resten (R) substituiert sein, damit das *cis*-Isomer nicht mehr an das Nickel(II)-Zentrum koordinieren kann. Andererseits sollte ein Sauerstoffatom in *para*-Stellung des Phenylrings als primärer Substitutionsort für einen wasserlöslichen Rest (R_w) gewählt werden, da eine Methoxy-Gruppe an dieser Position die effektivste Rückschaltbarkeit aufweist. Der Imidazolring muss in der 5-Position mit der Azofunktion substituiert sein, um die Koordination am Porphyrin zu ermöglichen. Weiterhin ist es erforderlich, dass das Imidazolstickstoffatom in 1-Position mit einer Alkylgruppe substituiert wird (z.B. $-CH_3$), da es ansonsten durch die schnelle thermische Rückisomerisierung zu keiner effizienten *trans-cis*-Isomerisierung kommen kann.

Als mögliche Substituenten zur Erhöhung der Löslichkeit in Wasser kommen Glycerol-Dendrimere (erster oder zweiter Generation),^[258,259] Phosphonat- sowie Sulfonatgruppen in Frage (s. Abb. 151). Die Einführung des wasserlöslichen Restes sollte im Idealfall am Ende der Syntheseroute erfolgen, nachdem der Imidazolring in 1-Position methyliert wurde.^[114] Eine eventuell vorhandene OH-Gruppe in *para*-Stellung des Phenylrings müsste vor der Tritylierung und Methylierung geschützt und anschließend wieder entschützt werden. Beispielsweise könnte die Methyl-Stufe eines Phenylazoimidazols mit Phosphoroxychlorid umgesetzt werden, um das entsprechende Phosphonat-Derivat zu erhalten.^[260,261]



$R = {}^t\text{Bu}, \text{Mesityl}, \dots$

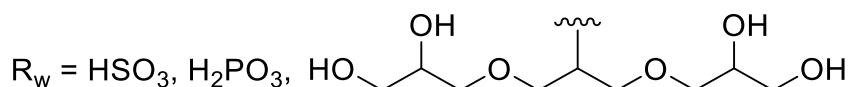


Abb. 151: Substitutionsmuster eines wasserlöslichen 1-Methyl-5-(phenylazo)imidazols.

Für zukünftige Anwendungen im lebenden Organismus ist es zwingend notwendig, dass auch die Löslichkeit von Porphyrinen in protischen Lösungsmitteln und besonders in Wasser untersucht wird. Die Lösungsmittelmoleküle fungieren zum Teil als konkurrierender Ligand.

Deswegen müssen die elektronischen Eigenschaften des Porphyrins durch die geschickte Wahl von Substituenten so abgestimmt sein, dass die Koordination von Lösungsmittelmolekülen keinen Spinwechsel induzieren kann.

In Zukunft könnte die kontrollierte Schaltung des Spinzustands bei äußerst komplexen Katalysen in künstlichen Systemen oder sogar bei industriellen Prozessen eine wichtige Rolle spielen.

6 Experimenteller Teil

6.1 Analytik

6.1.1 Elementaranalyse

Quantitative Analysen der Elemente Wasserstoff, Kohlenstoff, Stickstoff und Schwefel wurden mit dem CHNS-Elementaranalysator Euro EA 3000 Series der Fa. Euro Vector im Institut für Anorganische Chemie der CAU Kiel durchgeführt.

6.1.2 Schmelzpunktbestimmung

Die Schmelzpunkte wurden mit dem Melting Point B-540 der Fa. Büchi bestimmt und unkorrigiert übernommen.

6.1.3 IR-Spektroskopie

Die Infrarotspektren wurden mit dem Spectrum 100 FT-IR Spektrometer der Fa. Perkin-Elmer mit A531-G Golden-Gate-Diamond-ATR-Einheit im Reflexionsverfahren aufgenommen. Die Signalintensitäten wurden mit den Abkürzungen w, m, s für schwach, mittel und stark gekennzeichnet.

6.1.4 UV/Vis-Spektroskopie

Die UV/Vis-Spektren wurden mit dem UV/Vis-Spektrometer Lambda 14 der Fa. Perkin-Elmer mit einem Thermostat der Fa. Büchi aufgenommen. Es wurden Quarzküvetten mit einer Weglänge von 1 cm verwendet. Die Spektren wurden erst aufgenommen, nachdem die Probelösung in der Quarzküvette (2 mL absolutes Volumen) für 3 min im UV/Vis-Spektrometer zum Temperatenausgleich verweilt hatte. Die Temperatur wurde mit Hilfe eines Durchlaufthermostats konstant gehalten. Bei den Experimenten wurde jeweils eine 0.1 mM bzw. 0.01 mM Lösung des FeTPPClO_4 **37** in Aceton (2 mL) verwendet. Der high-spin-Komplex wurde in Aceton/DMSO- d_6 (2 mL, 25.87 mM DMSO- d_6) angesetzt. Durch die Anwesenheit des *trans*-Phenylazopyridins **36** (75 Äquivalente, 7.5 mM) wurde der low-spin-Komplex generiert. Die Küvetten wurden vor der Messung dicht verschlossen und gut geschüttelt.

6.1.5 Massenspektrometrie

Für die Aufnahme von hochauflösenden Massenspektren wurden das Q-Exactive Plus hybrid quadrupole-Orbitrap der Fa. Thermo Scientific (ESI) und das AccuTOF 4G der Fa. Jeol (EI) verwendet. Weiterhin kamen das MALDI-TOF-Massenspektrometer Biflex III der Fa. Bruker (Beschleunigungsspannung: 19 kV, Wellenlänge des Ionisationslasers: 337 nm, Matrix: Cl-CCA) und das MAT 8230 der Fa. Finnigan (Ionisierungsenergie: 70 eV, EI) zum Einsatz.

6.1.6 NMR-Spektroskopie

Folgende Geräte wurden verwendet:

Bruker Avance 200	(¹ H-NMR: 200 MHz, ¹³ C-NMR: 50 MHz)
Bruker ARX 300	(¹ H-NMR: 300 MHz, ¹³ C-NMR: 75 MHz)
DRX 500	(¹ H-NMR: 500 MHz, ¹³ C-NMR: 125 MHz)
Bruker AvanceNeo 500	(¹ H-NMR: 500 MHz, ¹³ C-NMR: 125 MHz)
Bruker Avance 600	(¹ H-NMR: 600 MHz, ¹³ C-NMR: 150 MHz)

¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Spektren wurden in deuterierten Lösungsmitteln der Fa. Deutero aufgenommen. Die Referenzierung erfolgte auf das jeweilige Lösungsmittelsignal oder auf Tetramethylsilan (TMS), sofern vorhanden. Dabei wurden die ¹H-NMR-Spektren wie folgt referenziert:

CDCl ₃ 7.26 ppm	CD ₂ Cl ₂ 5.32 ppm	(CD) ₃ CO 2.05 ppm	
CD ₃ CN 1.94 ppm	DMSO-d ₆ 2.50 ppm	Toluol-d ₈ 2.08 ppm	TMS 0 ppm.

Für die Zuordnung der Signale wurden zweidimensionale NMR-Techniken (COSY, HSQC, HMBC) angewandt. Signalmultiplizitäten werden durch die folgenden Abkürzungen beschrieben: s (Singulett), d (Dublett), t (Triplet), qui (Quintett), sep (Septett), m (Multipllett). Zeigen symmetrische Signale eine unzureichend aufgelöste Feinaufspaltung, werden sie mit „mc“ bezeichnet. Die chemischen Verschiebungen δ sind in ppm und die Kopplungskonstanten J in Hertz (Hz) angegeben.

6.1.7 Evans-Messungen

Die Bestimmung der magnetischen Suszeptibilität der einzelnen Komplexe erfolgte durch die Evans-Methode.^[227] Dazu wurden NMR-Röhrchen der Firma Wilmad aus Borosilikatglas verwendet (Länge: 177.8 mm, Kammer: 25 μm , Konzentrizität: 25 μm , Frequenz: 400 MHz), die mit einem Coaxialeinsatz (ebenfalls Wilmad, WILMWGS-5BL) versehen waren. Beide Probenbehältnisse konnten dicht verschlossen werden. Für den admixed-spin-Komplex $\text{FeTPP}(\text{Aceton})_2^+$ wurde das äußere Röhrchen mit einer 0.2 mM Lösung von FeTPPClO_4 **37** in Aceton- d_6 (530 μL) und das innere Röhrchen mit einer 0.2 mM Lösung des diamagnetischen ZnTPP in Aceton- d_6 (60 μL) befüllt. ZnTPP ist völlig diamagnetisch und kompensiert den diamagnetischen Beitrag des Porphyrin-Makrozyklus zu der beobachteten magnetischen Suszeptibilität. Beim high-spin-Komplex $\text{FeTPP}(\text{DMSO})_2^+$ wurde in ähnliche Weise vorgegangen. Das äußere Röhrchen wurde mit einer 0.2 mM Lösung von FeTPPClO_4 **37** in Aceton- d_6 /DMSO- d_6 (530 μL , 598:2) und das innere Röhrchen mit einer 0.2 mM Lösung des diamagnetischen ZnTPP in Aceton- d_6 /DMSO- d_6 (60 μL , 598:2) befüllt. Der low-spin-Komplex $\text{FeTPP}(\text{Azopy})_2^+$ wurde präpariert, indem das äußere Röhrchen mit einer 0.2 mM Lösung des Porphyrins **37** und 75 Äquivalenten des PDLs **36** in Aceton- d_6 /DMSO- d_6 (530 μL , 598:2) befüllt wurde. Das innere Röhrchen wurde mit einer 0.2 mM Lösung des ZnTPP und 75 Äquivalenten des PDLs **36** in Aceton- d_6 /DMSO- d_6 (60 μL , 598:2) versetzt. Die Konzentration des internen Standards, TMS (Tetramethylsilan) wurde im äußeren und inneren Röhrchen stets konstant gehalten. Die ^1H -NMR-Spektren wurden an einem 500 MHz-Spektrometer bei 300 K aufgenommen. Vor jeder Messung wurde die Probe für mindestens 15 min an diese Temperatur angepasst.

6.1.8 ESR-Spektroskopie

X-Band-ESR-Experimente (≈ 9.5 GHz) im „continuous wave“-Modus (CW) und X-Band-ESR-Experimente im „pulse“-Modus wurden an einem Bruker ESP 380E Spektrometer, ausgestattet mit einem Oxford ITC Flüssighelium-Durchlaufsystem mit Temperaturregler, durchgeführt. X-Band-ESR-Spektren im CW-Modus wurden bei 4.8 K mit einem Bruker ELEXSYS E500 Spektrometer, ausgestattet mit einem Oxford Instruments Ltd. ESR 900 Flüssighelium-Kryostaten und einem ITC503 Temperaturregler, aufgenommen.

Q-Band-ESR-Experimente (≈ 34 GHz) im „pulse“-Modus wurden bei 4.8 K auf einem Bruker ELEXSYS E580 Spektrometer, versehen mit einer selbstentworfenen TE_{011} -Mikrowellenkavität und einem kryogenfreien geschlossenen Kryostaten (Cryogenic Limited) mit einem Cryomech Flüssighelium-Kompressor, aufgenommen. Elektronen-Spinecho (ESE)-detektierte field-swept ESR-Spektren wurden gemessen, indem die Pulssequenz $\pi/2$ - τ - π - τ -echo mit einer Mikrowellenpulslänge von $\pi = 24$ ns und in den Bildunterschriften angegebene Zwischenpulsdistanzen τ , benutzt wurden. Elektronenspinnutationkurven wurden erhalten, indem die Pulssequenz t_{prep} - T - $\pi/2$ - τ - π - τ -echo mit einem variablen Längenpräparationspuls (t_{prep}), inkrementiert über einen Bereich von 0-1020 ns in 4 ns-Schritten, Anwendung fand. Alle Spektren wurden basislinienkorrigiert durch die Subtraktion eines Hintergrundspektrums des Resonators mit einem leeren Proberöhrchen (CW-ESR) oder durch die Subtraktion einer geraden Linie (ESE-detektierte field-swept ESR). Das verwendete Dichlormethan wurde vor dem Einsatz über basischem Aluminiumoxid filtriert. Die Probelösungen wurden in ESR-Röhrchen überführt und vakuumversiegelt. Alle ESR-Messungen erfolgten in Kooperation mit dem Max-Planck-Institut für Chemische Energiekonversion in Mülheim an der Ruhr.

6.1.9 Cyclovoltammetrie

Die elektrochemischen Messungen wurden mit einem Autolab PGSTAT204 Potentiostat mit einem 3-Elektroden-Aufbau durchgeführt. Eine Platin-„micro-disk“ (5 mm Durchmesser) wurde als Arbeitselektrode, ein Platindraht als Gegenelektrode und ein aktivierter Silberdraht (Ag/AgNO_3 , 0.01 M in Acetonitril) als Referenzelektrode verwendet. Die Referenzelektrode wurde von der Hauptkammer durch eine Fritte auf einen Seitenarm getrennt, der mit Zusatzelektrolyt in Aceton befüllt war. Die Cyclovoltammogramme wurden in Aceton bei einer Porphyrinkonzentration von 0.2 mM aufgenommen. Um den low-spin-Komplex $\text{FeTPP}(\text{Azopy})_2^+$ zu erhalten, wurde eine 0.2 mM Lösung (5 mL) von FeTPPClO_4 **37** in Aceton, die DMSO beinhaltet (17.7 μL), mit dem *trans*-PDL **36** (15 mM) versetzt. Der high-spin-Komplex $\text{FeTPP}(\text{DMSO})_2^+$ wurde generiert, indem eine 0.2 mM Lösung (5 mL) von FeTPPClO_4 **37** in Aceton mit DMSO (17.7 μL) angesetzt wurde. Weiterhin wurden 0.2 mM Lösungen (jeweils 5 mL) von FeTPPClO_4 **37** in Aceton, in Aceton mit DMSO (17.7 μL) und mit einem Überschuss von 4-Methoxypyridin (500 Äq.) hergestellt.

Als Zusatzelektrolyt diente Tetrabutylammoniumperchlorat (TBAP, 40 mM). Die Experimente wurden in einer Glovebox bei Raumtemperatur mit einer Scanrate von 50 mV/s durchgeführt. Alle Messungen wurden mindestens dreimal wiederholt, um verlässliche Potentialwerte zu erhalten. Alle Potentiale wurden auf die Standardwasserstoffelektrode (SHE) referenziert. Die Potentiale wurden mit Ferrocenmethanol (Fc-MeOH) als interner Referenz korrigiert. Am Ende einer jeden Messungen wurden 0.2 mg Fc-MeOH zu der Lösung gegeben und das Mittenpotential bestimmt. Mit dem angegebenen Wert von 420 mV gegenüber der SHE wurde die Umrechnung durchgeführt.

6.1.10 Belichtung

Die Isomerisierungen wurden mit folgenden LEDs untersucht:

365 nm = Nichia Typ NC4U133E/NCSU276AT, Roithner UVLED-365-500-SMD

385 nm = Nichia-NC4U134A

420 nm = Roithner SMB1N-D420H

435 nm = Roithner APG2C1-435

440 nm = Roithner-VL440

470 nm = Nichia Typ NS6B083

495 nm = Nichia Typ NS6E083AT

505 nm = Luxeon Typ LXML-PWN1-0070/LXML-PE01

525 nm = Marubeni Typ-LED-525-66-60

530 nm = Luxeon Typ LXML-PM01-0080

565 nm = Luxeon Typ LXML-PX02

590 nm = Luxeon Typ LXHL-FL3C

630 nm = Luxeon Typ LXM2-PD01

NMR-Proben wurden während der Belichtung in einem schräggeneigten KPG-Rührer eingespannt und mit einem Ventilator gekühlt, um für eine kontinuierliche Durchmischung der Probe ohne Erhitzen zu sorgen.

6.2 Chromatographieadsorbentien

Für die Säulenchromatographie wurde Kieselgel der Fa. Merck und der Fa. Macherey-Nagel (Korngröße 0.04 - 0.063 mm) verwendet. Die Bestimmung der R_f -Werte erfolgte an POLYGRAM[®] oder ALUGRAM[®] SIL G/UV₂₅₄ (0.20 mm Kieselgel) der Fa. Macherey-Nagel. Eine UV-Lampe der Fa. CAMAG mit den Wellenlängen 254 und 366 nm diente dem Nachweis von UV-aktiven Substanzen.

6.3 Verwendete Chemikalien

Die verwendeten Chemikalien wurden kommerziell erworben oder dem Laborbestand entnommen und ohne weitere Vorbehandlung eingesetzt. Die Lösungsmittel wurden dem Institutsbestand entnommen und nach den üblichen Methoden gereinigt und getrocknet.^[262] Die Chemikalien wurden von folgenden Herstellern bezogen:

Substanz, Reinheit	Hersteller
Aceton, reinst	Fa. BCD
Acetonitril, ≥ 99.9 %	Fa. Aldrich
4'-Aminoacetanilid, 98 %	Fa. Merck-Schuchardt
3-Amino-4-chlorpyridin, 98 %	Fa. Matrix Scientific
3-Amino-4-methyl-pyridin, 98 %	Fa. Alfa Aesar
3-Aminopyridin, 99 %	Fa. Alfa Aesar
Ammoniumchlorid, 99 %	Fa. Grüssing
[1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen]dichlorpalladium(II)	Fa. Matrix Scientific
Benzaldehyd, 99 %	Fa. Merck
Benzol, reinst	Fa. VWR
Bortrifluorid-Diethyletherat	Fa. TCI
3-Brompropen, ≥ 99 %	Fa. ABCR
Bromtrimethylsilan, 97 %	Fa. Acros Organics
<i>n</i> -Butyllithium, 2.5 M in <i>n</i> -Hexan	Fa. Acros Organics
Dichlormethan, reinst	Fa. BCD
Dowex [®] 1x4 Chlorid-Form	Fa. Aldrich
3,5-Di- <i>tert</i> -butylanilin, >98 %	Fa. TCI

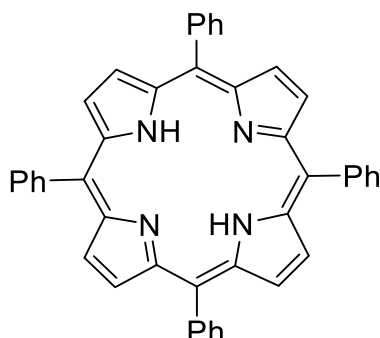
Substanz, Reinheit	Hersteller
3,5-Dibromanilin, 95 %	Fa. Chempur
Caesiumfluorid, 99 %	Fa. Fluka
Celite®	Fa. Aldrich
<i>p</i> -Chloranil, >98 %	Fa. TCI
Chlorbenzol, 99 %	Fa. ABCR
Chloroform, reinst	Fa. VWR
Dess-Martin Periodian, 97 %	Fa. Carbolution
Dichlormethan, reinst	Fa. BCD
Diethylether, reinst	Laborbestand
Diisobutylaluminiumhydrid, 1 M in <i>n</i> -Hexan	Fa. VWR
4-(Dimethylamino)-pyridin, 99 %	Fa. ABCR
Dimethylchlorophosphat, 97 %	Fa. Aldrich
<i>N,N</i> -Dimethylformamid, puriss. p.a.	Fa. Fluka
Dimethylsulfamoylchlorid, 99 %	Fa. Acros Organics
Dimethylhexylsilylchlorid, 95 %	Fa. Alfa Aesar
Eisen(III)chlorid, ≥97 %	Fa. Acros Organics
Eisen(II)chlorid-Tetrahydrat, 99.99 %	Fa. VWR
Ethanol, reinst	Fa. Walther
Ethylacetat, reinst	Fa. BCD
2-Formylphenylborsäurepinakolester, 97 %	Fa. Acros Organics
Heptan, reinst	Laborbestand
<i>n</i> -Hexan, reinst	Laborbestand
4-Hydroxypyridin, 97 %	Fa. Alfa Aesar
Imidazol, 99 %	Fa. Acros Organics
Isopentylnitrit, 97 %	Fa. Alfa Aesar
Isopropyljodid, >98 %	Fa. Fluka
Kaliumcarbonat, 99 %	Fa. Grüssing
Kaliumcyanat, ≥97 %	Fa. Merck
Kaliumhydrid (30 % in Mineralöl)	Fa. ABCR

Substanz, Reinheit	Hersteller
Kaliumhydroxid, 85 %	Fa. Grüssing
Kaliumthiocyanat, ≥98 %	Fa. Merck
Kalium- <i>tert</i> -butanolat, 98 %	Fa. Acros Organics
Lithiumaluminiumhydrid, 1 m in THF	Fa. Sigma-Aldrich
2,6-Lutidin	Laborbestand
Magnesiumsulfat, 99 %	Fa. Grüssing
Mangan(III)acetat-Dihydrat, 97 %	Fa. Sigma-Aldrich
Mangan(II)chlorid, 97 %	Fa. Alfa Aesar
Methanol, ≥ 99.9 %	Fa. Aldrich
Methansulfonsäureisopropylester, 99 %	Fa. Acros Organics
4-Methoxypyridin, >98 %	Fa. TCI
1-Methylimidazol, 99 %	Fa. ABCR
(4)5-Methylimidazol, 98 %	Fa. ABCR
Methyltriflat, ≥99 %	Fa. Aldrich
Natriumacetat-Trihydrat, ≥99 %	Fa. Merck
Natriumazid, 99 %	Fa. TCI
Natriumchlorid, p.a.	Fa. Acros Organics
Natriumhydrid (60 % in Mineralöl)	Fa. Acros Organics
Natriumhydrogencarbonat, 99 %	Fa. Grüssing
Nickel(II)acetylacetonat, 95 %	Fa. Alfa Aesar
Nitrosoniumtetrafluoroborat, 98 %	Fa. Alfa Aesar
Oxone [®]	Fa. ABCR
Palladium auf Aktivkohle, 5 %	Fa. Acros Organics
Pentafluorobenzaldehyd, 98 %	Fa. ABCR
Pentafluorophenylboronsäure, 97 %	Fa. Alfa Aesar
4-Phenylbuttersäure, 99 %	Fa. Sigma-Aldrich
Piperidin, 99 %	Fa. Alfa Aesar
2-Propin-1-ol, 99 %	Fa. ABCR
Propionsäure, 99 %	Fa. Acros Organics

Substanz, Reinheit	Hersteller
Pyridin, 99 %	Fa. Alfa Aesar
Salpetersäure, ≥ 90 %	Fa. Acros Organics
Salzsäure, 37 %	Fa. Grüssing
Schwefelsäure, konz.	Fa. Grüssing
Silbercyanat, 99 %	Fa. Alfa Aesar
Silberperchlorat-Monohydrat, 98 %	Fa. Alfa Aesar
Silberthiocyanat, 99 %	Fa. Alfa Aesar
Silbertrifluormethansulfonat, >98 %	Fa. Fluka
<i>tert</i> -Butylnitrit, 90 %	Fa. Sigma-Aldrich
Tetrabutylammoniumfluorid, 1 M in THF	Fa. ABCR
Tetrabutylammoniumfluorid-Trihydrat, 97 %	Fa. Aldrich
2,3,5,6-Tetrafluorbenzaldehyd, 98 %	Fa. ABCR
Tetrafluorborwasserstoffsäure, 50 % aq.	Fa. Alfa Aesar
Tetrahydrofuran, puriss. p.a.	Fa. Aldrich
<i>p</i> -Toluolsulfonsäurechlorid, ≥ 98 %	Fa. VWR
Thionylchlorid, 99 %	Fa. Merck
Toluol, 99 %	Fa. BCD
1 <i>H</i> -1,2,3-Triazol, 98 %	Fa. Alfa Aesar
Triethylamin, 99 %	Fa. Grüssing
Trifluoressigsäure, 99 %	Fa. Aldrich
Trifluormethansulfonsäureanhydrid, >98 %	Fa. Fluka
Trimethylborat, >99 %	Fa. Fluka
Triphenylchlormethan	Laborbestand
Tritylchlorid, >98 %	Fa. TCI

6.4 Synthesen

6.4.1 5,10,15,20-Tetraphenylporphyrin (**17**)^[177]



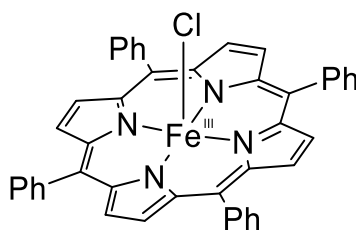
Propionsäure (375 mL, 5.01 mol) wurde unter Rühren zum Rückfluss erhitzt und rasch mit Benzaldehyd (17.2 mL, 170 mmol) versetzt. Dann wurde frisch destilliertes Pyrrol (12.0 mL, 173 mmol) langsam zu der Reaktionslösung hinzugetropft. Es wurde für 30 min zum Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde auf 0 °C abgekühlt, wobei das Produkt ausfiel. Der Feststoff wurde unter vermindertem Druck filtriert und mit heißem dest. Wasser (125 mL) sowie Methanol (25 mL) gewaschen. Das Porphyrin **17** konnte als violetter Feststoff erhalten werden, welcher im Vakuumtrockenschrank getrocknet wurde.

Ausb.: 5.06 g (8.23 mmol, 19 %, Lit.:^[177] 20 %).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 8.86 (s, 8 H, *H*- β -Pyrrol), 8.26-8.18 (m, 8 H, *H*-Phenyl_{ortho}), 7.81-7.74 (m, 12 H, *H*-Phenyl_{meta/para}), -2.78 (br s, 2 H, NH) ppm.

MS (MALDI-TOF, Cl-CCA): m/z = 615.4 [M+H]⁺.

6.4.2 Eisen(III)-5,10,15,20-tetraphenylporphyrinchlorid (**3**)^[195]



5,10,15,20-Tetraphenylporphyrin (**17**) (2.00 g, 3.25 mmol) wurde unter Stickstoffatmosphäre in DMF (60 mL) gelöst und auf 100 °C erhitzt.

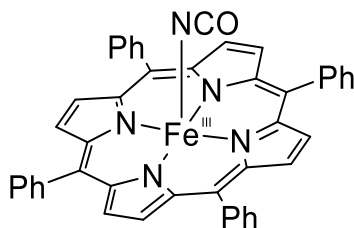
Nach der Zugabe von Eisen(II)chlorid-Tetrahydrat (11.6 g, 58.5 mmol, 18 Äq) wurde unter Rühren für 20 h zum Rückfluss erhitzt. Der Fortschritt der Reaktion wurde mittels MALDI-MS untersucht. Es wurde auf 50 °C abgekühlt und die Reaktionslösung mit Salzsäure (6 M, 10 mL) versetzt. Der entstandene Feststoff wurde unter vermindertem Druck filtriert und mit Salzsäure (3 M, 20 mL) sowie dest. Wasser (50 mL) gewaschen. Umkristallisation aus DCM/Methanol (1:5, 15 mL) lieferte einen schwarzbraunen Feststoff.

Ausb.: 2.07 g (2.94 mmol, 90 %, Lit.:^[195] 87 %).

¹H-NMR (500 MHz, Toluol-*d*₈, 300 K): δ = 80.4 (br s, 8 H, *H*- β -Pyrrol), 12.6 (s, 4 H, *H*-Phenyl_{meta}), 11.5 (s, 4 H, *H*-Phenyl_{meta}) 7.69 (s, 4 H, *H*-Phenyl_{ortho}), 6.17 (s, 4 H, *H*-Phenyl_{para}), 5.09 (s, 4 H, *H*-Phenyl_{ortho}) ppm.

MS (MALDI-TOF, CI-CCA): m/z = 703.4 [M+H]⁺, 668.5 [M-Cl]⁺.

6.4.3 Eisen(III)-5,10,15,20-tetraphenylporphyrincyanat (20)



Eisen(III)-5,10,15,20-tetraphenylporphyrinchlorid (**3**) (100 mg, 142 μ mol) und Silbercyanat (21.3 mg, 142 μ mol) wurden unter Stickstoffatmosphäre in Acetonitril (15 mL) gelöst und für 16 h bei Raumtemp. gerührt. Danach wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde mit Toluol (5.00 mL) aufgenommen und über eine Glasfritte (Porosität 4) filtriert. Das Lösungsmittel wurde erneut i. Vak. entfernt.

Ausb.: quant.

¹H-NMR (500 MHz, Toluol-*d*₈, 300 K): δ = 79.1 (br s, 8 H, *H*- β -Pyrrol), 12.1 (s, 4 H, *H*-Phenyl_{meta}), 11.1 (s, 4 H, *H*-Phenyl_{meta}) 7.50 (s, 4 H, *H*-Phenyl_{ortho}), 6.19 (s, 4 H, *H*-Phenyl_{para}), 5.26 (s, 4 H, *H*-Phenyl_{ortho}) ppm.

MS (HR-ESI): m/z = ber. 666.17046, gef. 666.16999 (Δ = 0.71 ppm)

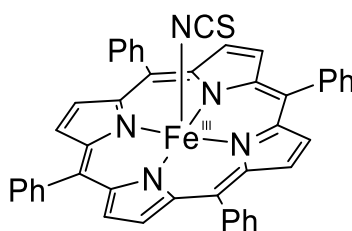
(C₄₄H₂₈N₄⁵⁴Fe = [M-NCO]⁺).

FT-IR (layer): $\tilde{\nu} = 3052$ (w), 2199 (s), 1597 (w), 1487 (w), 1440 (w), 1339 (w), 1200 (w), 1071 (w), 994 (s), 799 (s), 753 (s), 697 (s) cm^{-1} .

EA ($\text{C}_{45}\text{H}_{28}\text{FeN}_5\text{O}$):

	C	H	N	S
berechnet:	76.49	4.22	9.32	-
gefunden:	76.06	3.97	9.86	-

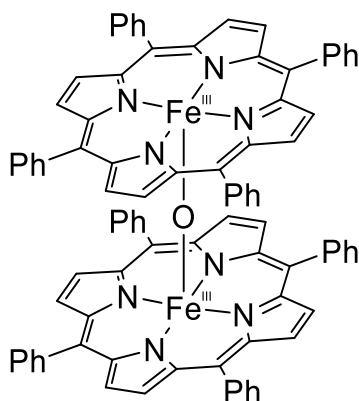
6.4.4 Eisen(III)-5,10,15,20-tetraphenylporphyrinisothiocyanat (21)



Eisen(III)-5,10,15,20-tetraphenylporphyrinchlorid (**3**) (50.0 mg, 71.0 μmol) und Silberthiocyanat (11.8 mg, 71.0 μmol) wurden unter Stickstoffatmosphäre in Acetonitril (15 mL) gelöst und für 16 h bei Raumtemp. gerührt. Danach wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde mit Toluol (5.00 mL) aufgenommen und über eine Glasfritte (Porosität 4) filtriert. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt.

Ausb.: quant.

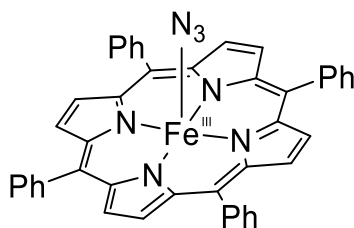
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, Toluol- d_8 , 300 K): $\delta = 76.6$ (br s, 8 H, *H*- β -Pyrrol), 12.7 (s, 4 H, *H*-Phenyl_{meta}), 11.5 (s, 4 H, *H*-Phenyl_{meta}) 8.13 (s, 4 H, *H*-Phenyl_{ortho}), 6.36 (s, 4 H, *H*-Phenyl_{para}), 5.53 (s, 4 H, *H*-Phenyl_{ortho}) ppm.

6.4.5 Eisen(III)-5,10,15,20-tetraphenylporphyrin- μ -oxo-Dimer (18)^[196]

Eisen(III)-5,10,15,20-tetraphenylporphyrinchlorid (**3**) (256 mg, 364 μ mol) wurde in Toluol (15.0 mL) gelöst und mit Kaliumhydroxid (4 M, 20 mL) versetzt. Es wurde für 4 h bei Raumtemp. gerührt. Im Anschluss wurden die Phasen separiert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch aufgereinigt (Aluminiumoxid neutral, Toluol, $R_f = 0.45$). Es wurde ein schwarzbrauner Feststoff erhalten.

Ausb.: quant. (Lit.:^[196] k. A.).

¹H-NMR (500 MHz, Toluol- d_8 , 300 K): $\delta = 13.6$ (br s, 16 H, *H*- β -Pyrrol), 7.43 (s, 40 H, *H*-Phenyl_{ortho/meta/para}) ppm.

6.4.6 Eisen(III)-5,10,15,20-tetraphenylporphyrinazid (19)^[133]

μ -Oxo-bis[tetraphenylporphyrin-Eisen(III)] (**18**) (40.0 mg, 29.6 μ mol) wurde in Benzol (10.0 mL) gelöst und mit einer Lösung aus Natriumazid (305 mg, 4.69 mmol) in dest. Wasser (5.00 mL) versetzt. Anschließend wurde konz. Schwefelsäure (900 μ L) tropfenweise hinzugegeben und für 1.5 h bei Raumtemp. gerührt. Die org. Phase wurde abgetrennt und mit dest. Wasser gewaschen (3x 10 mL).

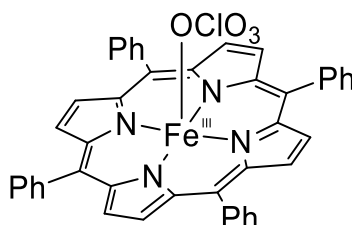
Es wurde über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Porphyrin **19** wurde als schwarzbrauner Feststoff erhalten.

Ausb.: 38.0 g (53.5 μmol , 90 %, Lit.:^[133] 92 %).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, Toluol- d_8 , 300 K): $\delta = 78.5$ (br s, 8 H, $H\text{-}\beta\text{-Pyrrol}$), 12.4 (s, 4 H, $H\text{-Phenyl}_{meta}$), 11.0 (s, 4 H, $H\text{-Phenyl}_{meta}$) 8.30 (s, 4 H, $H\text{-Phenyl}_{ortho}$), 6.58 (s, 4 H, $H\text{-Phenyl}_{para}$), 5.84 (s, 4 H, $H\text{-Phenyl}_{ortho}$) ppm.

MS (MALDI-TOF, CI-CCA): $m/z = 668.3$ $[\text{M-N}_3]^+$.

6.4.7 Eisen(III)-5,10,15,20-tetraphenylporphyrinperchlorat (**37**)^[215,223]



Eisen(III)-5,10,15,20-tetraphenylporphyrinchlorid (**3**) (100 mg, 142 μmol) und Silberperchlorat-Monohydrat (32.0 mg, 142 μmol) wurden unter Stickstoffatmosphäre in abs. THF (15 mL) gelöst und für 30 min zum Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde die Reaktionslösung mit einer groben Glasfritte (Porosität 2) filtriert. Das Filtrat wurde mit *n*-Hexan (20 mL) versetzt und für 18 h kühl gelagert. Der ausgefallene Feststoff wurde unter vermindertem Druck filtriert und aus Toluol (10 mL) umkristallisiert. Um das restliche Toluol zu entfernen, wurde mit DCM (frisch über basischem Aluminiumoxid filtriert) versetzt und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt (5x 5.00 mL).

Ausb.: 62.5 g (81.5 μmol , 57 %, Lit.:^[215] 88 %).

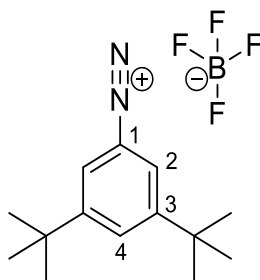
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_2Cl_2 , 300 K): $\delta = 11.4$ (s, 8 H, $H\text{-Phenyl}_{meta}$), 10.0 (s, 8 H, $H\text{-Phenyl}_{ortho}$), 8.11 (s, 8 H, $H\text{-Phenyl}_{para}$) ppm.

MS (MALDI-TOF, CI-CCA): $m/z = 668.4$ $[\text{M-ClO}_4]^+$.

EA ($\text{C}_{44}\text{H}_{28}\text{ClFeN}_4\text{O}_4$):

	C	H	N	S
berechnet:	68.81	3.67	7.30	-
gefunden:	67.94	3.73	7.20	-

6.4.8 3,5-Di-*tert*-butyldiazoniumbenzoltetrafluoroborat (7)^[263]



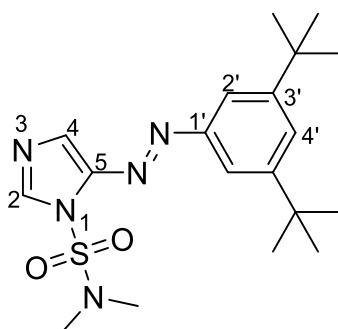
3,5-Di-*tert*-butylanilin (**6**) (1.50 g, 7.30 mmol) wurde in dest. Wasser (9.00 mL) suspendiert und mit Eisessig (18.0 mL) in Lösung gebracht. Anschließend wurde auf 0 °C gekühlt, mit Natriumnitrit (600 mg, 8.70 mmol) in dest. Wasser (6.00 mL) tropfenweise versetzt und für 10 min gerührt. Danach wurde Tetrafluorborsäure (48 %-ig, 30 mL) schnell zugegeben und weitere 30 min bei 0 °C gerührt. Der entstandene Feststoff wurde unter vermindertem Druck filtriert, mit dest. Wasser (2x 50 mL), Ethanol (2x 50 mL) und Diethylether (4x 50 mL) gewaschen und im Luftstrom getrocknet. Es wurde ein weißer Feststoff erhalten.

Ausb.: 1.67 g (5.47 mmol, 75 %, Lit.:^[263] k. A.).

¹H-NMR (200 MHz, CD₃CN, 300 K):

δ = 7.85 (t, ⁴J_{4,2} = 1.3 Hz, 1 H, *H*-4), 7.68 (d, ⁴J_{2,4} = 1.3 Hz, 2 H, *H*-2), 1.35 (s, 18 H, CH₃) ppm.

6.4.9 1-Dimethylsulfamoyl-5-(3',5'-di-*tert*-butylphenylazo)imidazol (**8**)^[82,114]



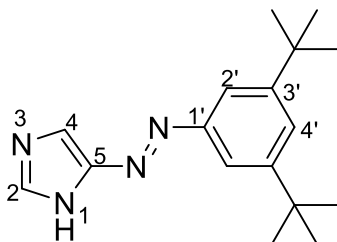
1-Dimethylsulfamoylimidazol (**4**) (960 mg, 5.47 mmol) wurde unter Stickstoffatmosphäre in abs. THF (30 mL) gelöst und auf -78 °C abgekühlt. Dann wurde die Reaktionslösung mit *n*-BuLi (2.20 mL, 5.47 mmol, 2.5 M in *n*-Hexan) tropfenweise versetzt und 0.5 h bei -78 °C gerührt.

Anschließend wurde DMTSCI (1.20 mL, 5.47 mmol) hinzugegeben und 1 h bei -78 °C und 17 h bei Raumtemp. gerührt. Es wurde erneut auf -78 °C abgekühlt, mit *n*-BuLi (2.40 mL, 5.96 mmol, 2.5 M in *n*-Hexan) tropfenweise versetzt und für 0.5 h gerührt. Danach wurde 3,5-Di-*tert*-butyldiazoniumbenzoltetrafluoroborat (**7**) (1.66 g, 5.47 mmol) zugegeben und 22 h bei Raumtemp. gerührt. Es wurde halbgas. NaHCO₃-Lösung (20 mL) zugegeben, die org. Phase abgetrennt, mit TBAF-Trihydrat (2.70 g, 8.55 mmol) versetzt und 23 h bei Raumtemp. gerührt. Danach wurde halbgas. NaHCO₃-Lösung (20 mL) zugegeben, die org. Phase abgetrennt und die wässrige Phase mit THF (20 mL) extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie (Kieselgel, DCM/EE, 19:1, $R_{f,cis}$ = 0.61, $R_{f,trans}$ = 0.42) aufgereinigt. Es konnte ein orangener Feststoff isoliert werden.

Ausb.: 1.59 g (4.06 mmol, 74 %, Lit.:^[82] 40 %).

¹H-NMR (500 MHz, Aceton-d₆, 300 K): δ = 8.20 (d, $^4J_{2,4}$ = 0.9 Hz, 1 H, *H*-2), 7.76 (d, $^4J_{2',4'}$ = 1.8 Hz, 2 H, *H*-2'), 7.72 (t, $^4J_{4',2'}$ = 1.8 Hz, 1 H, *H*-4'), 7.46 (d, $^4J_{4,2}$ = 0.9 Hz, 1 H, *H*-4), 3.10 (s, 6 H, NCH₃), 1.39 (s, 18 H, CH₃) ppm.

6.4.10 5-(3',5'-Di-*tert*-butylphenylazo)imidazol (**9**)^[82,114]

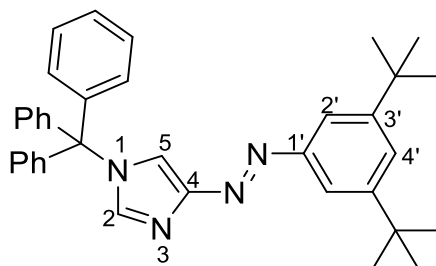


1-Dimethylsulfamoyl-5-(3',5'-di-*tert*-butylphenylazo)imidazol (**8**) (732 mg, 1.87 mmol) wurde in Ethanol (40 mL) gelöst, mit konz. Salzsäure (10 mL) versetzt und 3 h bei 50 °C gerührt. Anschließend wurde mit Kalilauge (40 %-ig) ein pH-Wert von ~10 eingestellt und mit Chloroform extrahiert (3x 50 mL). Die vereinigten org. Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Reinigung mittels Säulenchromatographie (Kieselgel, EE, R_f = 0.29) ergab einen orangenen Feststoff.

Ausb.: 519 mg (1.82 mmol, 99 %, Lit.:^[82] k. A.).

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 8.14 (d, $^4J_{2,4}$ = 0.9 Hz, 1 H, *H*-2), 7.85 (d, $^4J_{4,2}$ = 0.9 Hz, 1 H, *H*-5), 7.67 (d, $^4J_{2',4'}$ = 1.8 Hz, 2 H, *H*-2'), 7.51 (t, $^4J_{4',2'}$ = 1.8 Hz, 1 H, *H*-4'), 1.33 (s, 18 H, C(CH₃)₃) ppm.

6.4.11 1-Trityl-4-(3',5'-di-*tert*-butylphenylazo)imidazol (**10**)^[82,114]

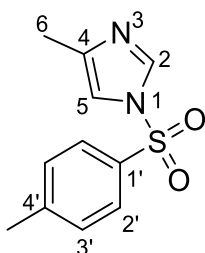


5-(3',5'-Di-*tert*-butylphenylazo)imidazol (**9**) (300 mg, 1.05 mmol) wurde unter Stickstoffatmosphäre in abs. DCM (4.00 mL) gelöst, mit Triethylamin (175 μ L, 1.27 mmol) und Tritylchlorid (324 mg, 1.16 mmol) in abs. DCM (1.00 mL) versetzt und 17 h bei Raumtemp. gerührt. Die org. Phase wurde mit halbges. NaHCO₃-Lösung (2x 5.00 mL) gewaschen und die wässrige Phase mit DCM extrahiert (2x 10 mL). Die vereinigten org. Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch aufgereinigt (Kieselgel, DCM, R_f = 0.45). 1-Trityl-4-(3',5'-di-*tert*-butylphenylazo)imidazol (**10**) wurde als orangeroter Feststoff erhalten.

Ausb.: 500 mg (949 μ mol, 90 %, Lit.^[82] 83 %).¹

¹H-NMR (500 MHz, Aceton-d₆, 300 K): δ = 7.68 (d, $^4J_{2',4'}$ = 1.8 Hz, 2 H, *H*-2'), 7.61 (t, $^4J_{4',2'}$ = 1.8 Hz, 1 H, *H*-4'), 7.56 (d, 1 H, *H*-2), 7.49-7.42 (m, 10 H, *H*-5, *H*-Phenyl_{meta/para}), 7.29-7.25 (m, 6 H, *H*-Phenyl_{ortho}), 1.37 (s, 18 H, C(CH₃)₃) ppm.

¹ Die Literatursausbeute wurde über zwei Stufen angegeben.

6.4.12 1-(*p*-Toluolsulfonyl)-4-methylimidazol (15)

4-Methylimidazol (**14**) (150 mg, 1.83 mmol) wurde unter Stickstoffatmosphäre in abs. DCM (3.50 mL) gelöst, mit Triethylamin (310 μ L, 2.19 mmol) und *p*-Toluolsulfonsäurechlorid (383 mg, 2.01 mmol) in abs. DCM (2.00 mL) versetzt und 16 h bei Raumtemp. gerührt. Die Reaktionslösung wurde mit DCM/Methanol (98:2, 30 mL) versetzt, mit K_2CO_3 -Lösung (10%-ig, 2x 15 mL) gewaschen und die wässrige Phase mit DCM/Methanol (98:2, 2x 15 mL) extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden über $MgSO_4$ getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch aufgereinigt (Kieselgel, DCM/Methanol, 98:2, $R_f = 0.30$). Eine Umkristallisation aus *n*-Hexan/DCM (5:1, 15 mL) lieferte einen weißen Feststoff.

Ausb.: 315 mg (1.34 mmol, 73 %).

Smp.: 80 °C.

1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$, 300 K): $\delta = 7.90$ (d, $^4J_{2,5} = 1.2$ Hz, 1 H, *H*-2), 7.79 (d, $^3J_{2',3'} = 8.4$ Hz, 2 H, *H*-2'), 7.33 (d, $^3J_{3',2'} = 8.4$ Hz, 2 H, *H*-3'), 6.96 (qui, $^4J_{5,2} = 1.2$ Hz, $^4J_{5,6} = 1.2$ Hz, 1 H, *H*-5), 2.42 (s, 3 H, CH_3), 2.16 (d, $^4J_{6,5} = 1.2$ Hz, 3 H, *H*-6) ppm.

^{13}C -NMR (125 MHz, $CDCl_3$, 300 K): $\delta = 146.1$ (C-4'), 141.1 (C-4), 136.1 (C-2), 135.2 (C-1'), 130.3 (C-3'), 127.3 (C-2'), 113.3 (C-5), 21.7 (CH_3), 13.6 (C-6) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 236 (72) $[M]^+$, 155 (100) $[C_7H_7O_2S]^+$.

MS (HR-EI, 70 eV): $m/z =$ ber. 236.06195, gef. 236.06138 ($\Delta = 2.41$ ppm)

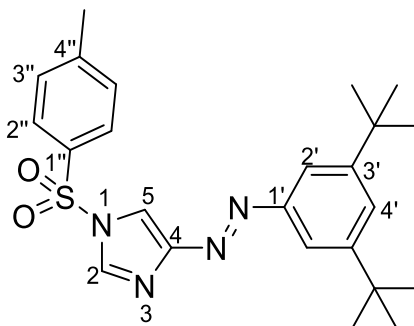
($C_{11}H_{12}N_2O_2S = [M]^+$).

FT-IR (layer): $\tilde{\nu} = 3157$ (w), 3127 (w), 3050 (w), 2925 (w), 1559 (w), 1464 (m), 1370 (s), 1327 (w), 1290 (w), 1249 (m), 1227 (m), 1116 (s), 1081 (s), 1003 (m), 959 (s), 840 (m), 816 (s), 760 (m) cm^{-1} .

EA (C₁₁H₁₂N₂O₂S):

	C	H	N	S
berechnet:	55.92	5.12	11.86	13.57
gefunden:	54.18	5.17	11.44	13.34

6.4.13 1-(*p*-Toluolsulfonyl)-4-(3',5'-di-*tert*-butylphenylazo)imidazol (16)



5-(3',5'-Di-*tert*-butylphenylazo)imidazol (**9**) (100 mg, 35.2 μ mol) wurde unter Stickstoffatmosphäre in abs. DCM (4.00 mL) gelöst, mit Triethylamin (59.0 μ L, 42.2 μ mol) und *p*-Toluolsulfonsäurechlorid (73.7 mg, 38.7 μ mol) in abs. DCM (1.00 mL) versetzt und 16 h bei Raumtemp. gerührt. Die org. Phase wurde mit halbges. NaHCO₃-Lösung (2x 5.00 mL) gewaschen und die wässrige Phase mit DCM extrahiert (2x 10 mL). Die vereinigten org. Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch aufgereinigt (Kieselgel, DCM, $R_{f,trans} = 0.67$, $R_{f,cis} = 0.27$). Es konnte ein oranger Feststoff isoliert werden.

Ausb.: 140 mg (31.9 μ mol, 91 %).

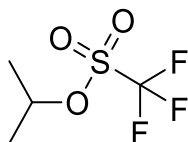
¹H-NMR (500 MHz, Aceton-d₆, 300 K): $\delta = 8.34$ (d, $^4J_{5,2} = 1.5$ Hz, 1 H, *H*-5), 8.12 (d, $^3J_{2'',3''} = 8.4$ Hz, 2 H, *H*-2''), 8.10 (d, $^4J_{2,5} = 1.5$ Hz, 1 H, *H*-2), 7.72 (d, $^4J_{2',4'} = 1.8$ Hz, 2 H, *H*-2'), 7.68 (t, $^4J_{4',2'} = 1.8$ Hz, 1 H, *H*-4'), 7.56 (d, $^3J_{3'',2''} = 8.4$ Hz, 2 H, *H*-3''), 2.46 (s, 3 H, Ar-CH₃), 1.37 (s, 18 H, C(CH₃)₃) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, Aceton-d₆, 300 K): $\delta = 156.8$ (C-4), 153.6 (C-6), 152.8 (C-3'), 148.1 (C-4''), 137.6 (C-5), 135.5 (C-1''), 131.6 (C-3''), 128.7 (C-2''), 126.6 (C-4'), 117.8 (C-2'), 113.2 (C-2), 35.7 (C(CH₃)₃), 31.6 (C(CH₃)₃), 21.6 (Ar-CH₃) ppm.

MS (MALDI-TOF, CICCA): $m/z = 439$ [M+H]⁺, 461 [M+Na]⁺, 477 [M+K]⁺.

FT-IR (layer): $\tilde{\nu}$ = 2961 (m), 2916 (m), 2849 (m), 1587 (w), 1467 (w), 1388 (m), 1363 (m), 1179 (s), 1072 (s), 923 (m), 878 (m), 816 (m) cm^{-1} .

6.4.14 Isopropyltrifluormethansulfonat (**13**)^[264]



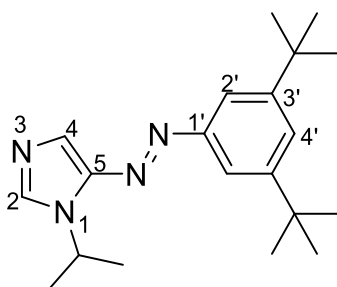
Silbertriflat (5.00 g, 19.5 mmol) wurde unter Stickstoffatmosphäre in abs. Diethylether (80 mL) gelöst, mit Isopropyljodid (**12**) (1.95 mL, 19.5 mmol) versetzt und 0.5 h bei Raumtemp. gerührt. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und der Rückstand bei vermindertem Druck destilliert. Es wurde eine farblose Flüssigkeit erhalten.

Ausb.: quant. (Lit.:^[264] 97 %).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 5.22 (sep, 3J = 6.2 Hz, 1 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.53 (d, 3J = 6.2 Hz, 6 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) ppm.

¹⁹F-NMR (470 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = -75.81 (s, CF_3) ppm.

6.4.15 1-Isopropyl-5-(3',5'-di-*tert*-butylphenylazo)imidazol (**11**)



1-Trityl-4-(3',5'-di-*tert*-butylphenylazo)imidazol (**10**) (500 mg, 949 μmol) wurde unter Stickstoffatmosphäre in abs. DCM (7.50 mL) gelöst und 3 min mit Licht der Wellenlänge 365 nm belichtet. Anschließend wurde mit Isopropyltriflat (**13**) (288 μL , 1.14 mmol) versetzt und 1 h bei Raumtemp. gerührt. Dann wurde mit 15 mL Aceton/Wasser (1:1) versetzt und 1 h bei Raumtemp. gerührt. Die Reaktionsmischung wurde mit DCM (2x 30 mL) extrahiert, die org. Phase über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt.

Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch aufgereinigt (Kieselgel, DCM/EE, 4:1, $R_{f,cis} = 0.56$, $R_{f,trans} = 0.25$). Das Produkt **11** wurde als oranger Feststoff isoliert.

Ausb.: 196 mg (601 μmol , 63 %).

Smp.: 132 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, Aceton- d_6 , 300 K): $\delta = 7.94$ (s, 1 H, $H-2$), 7.72 (d, $^4J_{2',4'} = 1.6$ Hz, 2 H, $H-2'$), 7.64 (t, $^4J_{4',2'} = 1.6$ Hz, 1 H, $H-4'$), 7.42 (s, 1 H, $H-4$), 5.13 (sep, $^3J_{\text{CH}(\text{CH}_3)_2, \text{CH}(\text{CH}_3)_2} = 6.8$ Hz, 1 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.65 (d, $^3J_{\text{CH}(\text{CH}_3)_2, \text{CH}(\text{CH}_3)_2} = 6.8$ Hz, 6 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.39 (s, 18 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$) ppm.

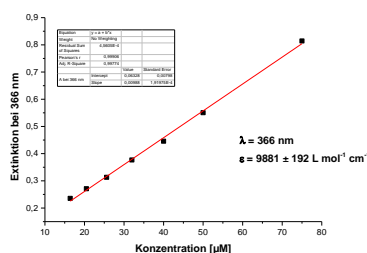
$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, Aceton- d_6 , 300 K): $\delta = 152.8$ (C-3'), 145.9 (C-5), 138.7 (C-2), 125.7 (C-4'), 120.9 (C-4), 117.4 (C-2'), 49.0 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 35.6 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 31.7 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 23.5 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) ppm.²

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 326 (42) $[\text{M}]^+$, 246 (40) $[\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{N}_4]^+$, 205 (100) $[\text{C}_{14}\text{H}_{23}\text{N}]^+$, 190 (30) $[\text{C}_{14}\text{H}_{22}]^+$, 122 (53) $[\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_3]^+$.

MS (HR-ESI): $m/z = \text{ber.}: 326.24705$, $\text{gef.}: 326.24640$ ($\Delta = \pm 1.98$ ppm)
($\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{N}_4 = [\text{M}]^+$).

FT-IR (layer): $\tilde{\nu} = 2958$ (m), 2885 (w), 2250 (m), 1598 (w), 1486 (m), 1408 (m), 1362 (w), 1336 (w), 1295 (m), 1242 (w), 1216 (s), 1133 (w), 1107 (s), 1081 (w), 978 (w), 931 (w), 881 (m) cm^{-1} .

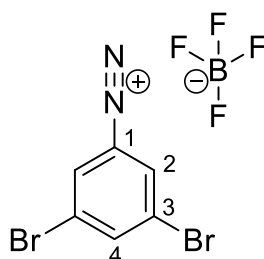
UV/Vis (Toluol): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 366 (3.995) nm.



EA ($\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{N}_4$):

	C	H	N	S
berechnet:	73.58	9.26	17.16	-
gefunden:	73.53	9.01	17.12	-

² Aufgrund der geringen Intensität des Signals konnte die chemische Verschiebung von C-6 nicht bestimmt werden.

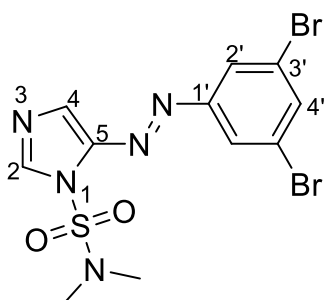
6.4.16 3,5-Dibromdiazoniumbenzoltetrafluoroborat (**23**)^[206]

3,5-Dibromanilin (**22**) (2.43 g, 9.68 mmol) wurde unter Stickstoffatmosphäre in abs. THF (20 mL) gelöst und bei -10 °C (Aceton/Eis-Bad) mit Bortrifluorid-Diethyletherat (4.66 mL, 36.8 mmol) versetzt. Anschließend wurde *tert*-Butylnitrit (3.53 mL, 29.7 mmol) hinzugegeben. Die Reaktionslösung wurde für 10 min bei -10 °C und für 20 min bei 0 °C gerührt. Danach wurde das Diazoniumsalz **23** durch die Zugabe von Diethylether (20 mL) ausgefällt. Der Feststoff wurde unter vermindertem Druck filtriert und mit kaltem Diethylether (20 mL) gewaschen. Es wurde ein beiger Feststoff erhalten.

Ausb.: 3.27 g (9.35 mmol, 97 %, Lit.:^[206] 72 %).

¹H-NMR (500 MHz, 300 K, CD₃CN): δ = 8.63 (t, ⁴J_{4,2} = 1.7 Hz, 1 H, *H*-4), 8.60 (d, ⁴J_{2,4} = 1.7 Hz, 2 H, *H*-2) ppm.

¹¹B-NMR (160 MHz, 300 K, CD₃CN): δ = -1.18 (BF₄) ppm.

6.4.17 1-Dimethylsulfamoyl-5-(3',5'-dibromphenylazo)imidazol (**24**)^[82,114]

1-Dimethylsulfamoylimidazol (**4**) (752 mg, 4.29 mmol) wurde unter Stickstoffatmosphäre in abs. THF (40 mL) gelöst und auf -78 °C abgekühlt. Im Anschluss wurde *n*-BuLi (1.81 mL, 4.52 mmol, 2.5 M in *n*-Hexan) unter Rühren tropfenweise hinzugegeben.

Die Reaktionslösung wurde für 1 h bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ und dann für 16 h bei Raumtemp. gerührt. Es wurde erneut auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt und DMTSCI ($927\text{ }\mu\text{L}$, 4.71 mmol) unter Rühren tropfenweise hinzugegeben. Nach 30 min Rühren bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurde 3,5-Dibromdiazoniumbenzoltetrafluoroborat (**23**) (1.50 g , 4.29 mmol) hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 1 h bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ und 3 h bei Raumtemp. gerührt. Danach wurde halbges. NaHCO_3 -Lösung zugegeben (10 mL) und die org. Phase abgetrennt. Es wurde mit ges. NaCl -Lösung gewaschen ($3 \times 20\text{ mL}$) und die org. Phase mit TBAF (4.78 mL , 4.75 mmol , 1 M in THF) versetzt. Die Reaktionslösung wurde für 17 h bei Raumtemp. gerührt und dann mit halbges. NaHCO_3 -Lösung ($3 \times 20\text{ mL}$) gewaschen. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und der Rückstand in Chloroform (5.00 mL) aufgenommen. Es wurde mit ges. NaCl -Lösung gewaschen ($3 \times 20\text{ mL}$). Die org. Phase wurde über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch aufgereinigt (Kieselgel, Cyclohexan/EE, 1:1, $R_f = 0.33$). Es wurde ein orangeroter Feststoff isoliert.

Ausb.: 662 mg (1.51 mmol , 35%).

Smp.: $148\text{ }^{\circ}\text{C}$.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz , 300 K , CDCl_3): $\delta = 8.17$ (s, 1 H, $H-2$), 7.90 (d, $^4J_{2',4'} = 1.7\text{ Hz}$, 2 H, $H-2'$), 7.76 (t, $^4J_{4',2'} = 1.7\text{ Hz}$, 1 H, $H-4'$), 7.55 (s, 1 H, $H-4$), 2.99 (s, 6 H, NCH_3) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz , 300 K , CDCl_3): $\delta = 154.2$ ($\text{C}-1'$), 144.7 ($\text{C}-5$), 141.9 ($\text{C}-2$), 136.3 ($\text{C}-4'$), 124.8 ($\text{C}-2'$), 123.6 ($\text{C}-3'$), 120.2 ($\text{C}-4$), 38.3 (NCH_3) ppm.

MS (HR-ESI): $m/z = \text{ber. } 435.90730$, $\text{gef. } 435.90687$ ($\Delta = 0.97\text{ ppm}$)

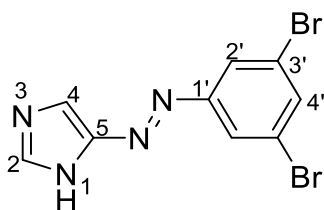
($\text{C}_{11}\text{H}_{12}^{79}\text{Br}_2\text{N}_5\text{O}_2^{32}\text{S} = [\text{M}+\text{H}]^+$).

FT-IR (layer): $\tilde{\nu} = 3150$ (w), 3131 (w), 3044 (w), 1553 (m), 1455 (m), 1396 (s), 1181 (s), 1092 (s), 971 (m), 842 (m), 738 (m), 720 (s) cm^{-1} .

EA ($\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{Br}_2\text{N}_5\text{O}_2\text{S}$):

	C	H	N	S
berechnet:	30.23	2.54	16.02	7.33
gefunden:	30.40	2.52	16.16	7.22

6.4.18 5-(3',5'-Dibromphenylazo)imidazol (**24a**)^[82,114]



1-Dimethylsulfamoyl-5-(3',5'-dibromphenylazo)imidazol (**24**) (580 mg, 1.33 mmol) wurde in Ethanol (35 mL) und konz. Salzsäure (5.00 mL) gelöst. Es wurde 1 h bei 50 °C gerührt. Im Anschluss wurde mit Kalilauge (40 %-ig) ein pH-Wert von ~10 eingestellt und mit Chloroform extrahiert (3x 15mL). Die vereinigten org. Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch aufgereinigt (Kieselgel, EE, $R_f = 0.21$). Es wurde ein gelber Feststoff erhalten.

Ausb.: 238 mg (721 μ mol, 54 %).

Smp.: 236 °C.

¹H-NMR (500 MHz, 300 K, DMSO-d₆, TMS): $\delta = 13.0$ (br s, 1 H, NH), 8.07 (s, 1 H, H-2), 7.94 (t, $^4J_{4',2'} = 1.7$ Hz, 1 H, H-4'), 7.92 (s, 1 H, H-4), 7.90 (d, $^4J_{2',4'} = 1.7$ Hz, 2 H, H-2')

¹³C-NMR (125 MHz, 300 K, DMSO-d₆, TMS): $\delta = 154.4$ (C-1'), 140.1 (C-2), 134.0 (C-4'), 123.6 (C-2'), 123.1 (C-3') ppm.³

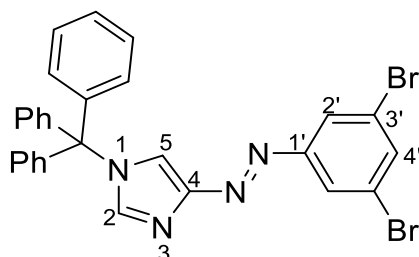
MS (HR-ESI): $m/z =$ ber. 328.90320, gef. 328.90277 ($\Delta = 1.3$ ppm)
(C₉H₇⁷⁹Br₂N₄ = [M+H]⁺).

FT-IR (layer): $\tilde{\nu} = 2799$ (br), 1831 (w), 1557 (m), 1510 (w), 1439 (m), 1400 (s), 1231 (m), 1091 (m), 1003 (s), 939 (m), 839 (s), 749 (s) cm⁻¹.

EA (C₉H₆Br₂N₄):

	C	H	N	S
berechnet:	32.76	1.83	16.98	-
gefunden:	32.99	1.95	16.95	-

³ Die anderen ¹³C-Signale konnten trotz hoher Substanzmenge nicht beobachtet werden.

6.4.19 1-Trityl-4-(3',5'-dibromphenylazo)imidazol (25)^[82,114]

5-(3',5'-Dibromphenylazo)imidazol (**24a**) (238 mg, 721 μmol) wurde in DCM (35 mL) suspendiert und unter Rühren mit Triethylamin (140 μL , 1.01 mmol) sowie Tritylchlorid (221 mg, 793 μmol) versetzt. Nach und nach bildete sich aus der Suspension eine klare Lösung, die für 16 h bei Raumtemp. gerührt wurde. Anschließend wurde mit halbges. NaHCO_3 -Lösung und ges. NaCl -Lösung gewaschen (je 3x 20 mL). Die org. Phase wurde über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch aufgereinigt (Kieselgel, EE, $R_f = 0.90$). Es konnte ein orangegelber Feststoff isoliert werden.

Ausb.: 385 mg (673 μmol , 93 %).

Smp.: 85 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, 300 K, CDCl_3): $\delta = 7.97$ (d, $^4J_{2',4'} = 1.8$ Hz, 2 H, $H-2'$), 7.67 (t, $^4J_{4',2'} = 1.8$ Hz, 1 H, $H-4'$), 7.65 (d, $^4J_{5,2} = 1.4$ Hz, 1 H, $H-5$), 7.54 (d, $^4J_{2,5} = 1.4$ Hz, 1 H, $H-2$), 7.41-7.37 (m, 9 H, H -Phenyl_{meta/para}), 7.21-7.17 (m, 6 H, H -Phenyl_{ortho}) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, 300 K, CDCl_3): $\delta = 154.6$ (C-1'), 152.7 (C-4), 141.6 (C-Phenyl_{ipso}), 139.8 (C-2), 135.0 (C-4'), 129.7 (C-Phenyl_{ortho}), 128.5 (C-Phenyl_{para}), 128.4 (C-Phenyl_{para}), 124.6 (C-2'), 124.3 (C-5), 123.2 (C-3'), 76.4 (C(Ph)₃) ppm.

MS (HR-ESI): $m/z =$ ber. 592.99469, gef. 592.99418 ($\Delta = 0.87$ ppm)

($\text{C}_{28}\text{H}_{20}^{79}\text{Br}_2\text{N}_4^{23}\text{Na} = [\text{M}+\text{Na}]^+$); ber. 243.11683, gef. 243.11645 ($\Delta = 1.54$ ppm)

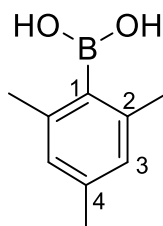
($\text{C}_{19}\text{H}_{15} = [\text{Tr}]^+$).

FT-IR (layer): $\tilde{\nu} = 3059$ (w), 1556 (w), 1491 (w), 1445 (m), 1406 (w), 1281 (w), 1120 (m), 864 (m), 743 (s), 698 (s) cm^{-1} .

EA (C₂₈H₂₀Br₂N₄ · TrCl):

	C	H	N	S
berechnet:	62.53	3.83	8.19	-
gefunden:	62.61	4.08	8.40	-

6.4.20 2,4,6-Trimethylphenylboronsäure (**27**)^[207]



Brommesitylen (**26**) (500 μ L, 3.27 mmol) wurde unter Stickstoffatmosphäre in abs. THF (15 mL) gelöst und auf -78 °C abgekühlt. Anschließend wurde *n*-BuLi (1.94 mL, 3.89 mmol, 2.5 M in *n*-Hexan) tropfenweise hinzugegeben und für 1 h bei -78 °C gerührt. Dann wurde Trimethylborat (371 μ L, 3.27 mmol) hinzugegeben und für weitere 1.5 h bei -78 °C gerührt. Die Reaktionsmischung wurde mit ges. Ammoniumchlorid-Lösung versetzt (10 mL) und auf Raumtemp. erwärmt. Danach wurde dest. Wasser (20 mL) hinzugegeben und mit Diethylether extrahiert (3x 15 mL). Die vereinigten org. Phasen wurden mit ges. NaHCO₃- und NaCl-Lösung gewaschen (je 2x 20 mL) und über Na₂SO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Es wurde aus *n*-Hexan/EE (10:1, 55 mL) umkristallisiert. Das Produkt **27** konnte als farbloser Feststoff isoliert werden.

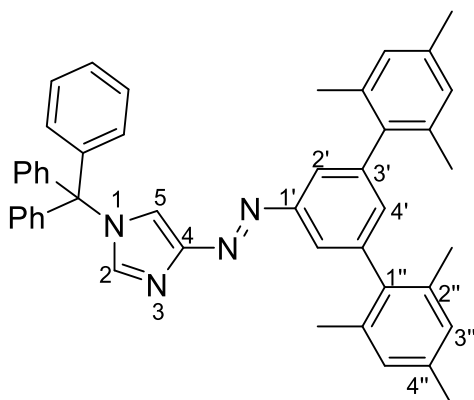
Ausb.: 284 mg (1.73 mmol, 53 %, Lit.:^[207] 86 %).

¹H-NMR (500 MHz, 300 K, DMSO-d₆): δ = 8.02 (s, 2 H, OH), 6.73 (s, 2 H, H-3), 2.22 (s, 6 H, CH₃), 2.19 (s, 3 H, CH₃) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, 300 K, DMSO-d₆): δ = 138.5 (C-2), 136.1 (C-4), 126.4 (C-3), 21.9 (CH₃), 20.8 (CH₃) ppm.⁴

¹¹B-NMR (160 MHz, 300 K, DMSO-d₆): δ = 30.3 (B(OH)₂) ppm.

⁴ Das ¹³C-Signal von C-1 ist nicht sichtbar.

6.4.21 1-Trityl-4-(3',5'-mesitylphenylazo)imidazol (**28**)^[163]

1-Trityl-4-(3',5'-dibromphenylazo)imidazol (**25**) (481 mg, 840 μmol) wurde in Toluol (35 mL) und Ethanol (8.00 mL) gelöst und das Reaktionsgemisch für 20 min mit Stickstoff durchgast. 2,4,6-Trimethylphenylboronsäure (**27**) (592 mg, 3.61 mmol) und [1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen]palladium(II)dichlorid (61.5 mg, 84.0 μmol) wurden unter Rühren hinzugegeben und die Reaktionslösung für weitere 20 min mit Stickstoff durchgast. Danach wurde eine Lösung aus K_2CO_3 in Wasser (6.00 mL) hinzugegeben und für 16 h bei 95 °C gerührt. Im Anschluss wurde die auf Raumtemp. abgekühlte Lösung mit Ethylacetat (20 mL) versetzt und über Celite[®] filtriert. Die org. Phase wurde mit dest. Wasser gewaschen (3x 20 mL), über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch aufgereinigt (Kieselgel, Cyclohexan/EE, 4:1, $R_f = 0.25$). Es wurde ein orangegelber Feststoff erhalten.

Ausb.: 524 mg (805 μmol , 96 %).

Smp.: 115 °C.

¹H-NMR (500 MHz, 300 K, CD_2Cl_2 , TMS): $\delta = 7.56$ (d, $^4J_{2',4'} = 1.6$ Hz, 2 H, *H*-2'), 7.51 (d, $^4J_{2,5} = 1.4$ Hz, 1 H, *H*-2), 7.49 (d, $^4J_{5,2} = 1.4$ Hz, 1 H, *H*-5), 7.39-7.36 (m, 9 H, *H*-Phenyl_{meta/para}), 7.23-7.19 (m, 6 H, *H*-Phenyl_{ortho}), 6.95 (t, $^4J_{4',2'} = 1.6$ Hz, 1 H, *H*-4'), 6.93 (s, 4 H, *H*-3''), 2.30 (s, 6 H, CH_3), 2.05 (s, 12 H, CH_3) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, 300 K, CD_2Cl_2 , TMS): $\delta = 154.1$ (C-4), 153.9 (C-1'), 142.6 (C-2''), 142.3 (C-Phenyl_{ipso}), 139.6 (C-2), 138.7 (C-1''), 137.1 (C-4''), 136.1 (C-3'), 133.0 (C-4'), 130.2 (C-Phenyl_{ortho}), 128.7 (C-Phenyl_{para}), 128.6 (C-Phenyl_{meta}), 128.4 (C-3''), 122.1 (C-2'), 121.3 (C-5), 76.6 (C(Ph)₃), 21.2 (CH_3), 20.9 (CH_3) ppm.

MS (MALDI-TOF, CI-CCA): $m/z = 409.0$ [M-Tr]⁺, 242.8 [Tr]⁺.

MS (HR-ESI): m/z = ber. 651.34822, gef. 651.34819 (Δ = 0.05 ppm)

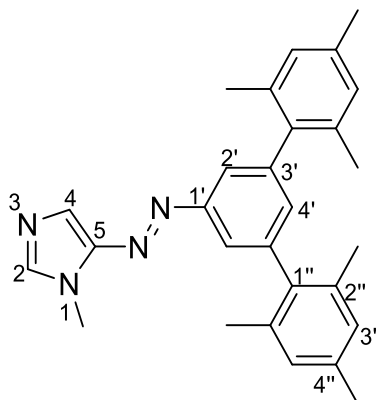
($C_{46}H_{43}N_4 = [M+H]^+$).

FT-IR (layer): $\tilde{\nu}$ = 2965 (w), 2916 (w), 2825 (w), 2252 (w), 1491 (w), 1444 (m), 1262 (w), 1121 (m), 1036 (m), 853 (m), 750 (s), 703 (s) cm^{-1} .

EA ($C_{46}H_{42}N_4 \cdot 1$ Ethylacetat):

	C	H	N	S
berechnet:	81.27	6.82	7.58	-
gefunden:	81.25	6.96	5.36	-

6.4.22 1-Methyl-5-(3',5'-mesitylphenylazo)imidazol (**29**)^[82,114]



1-Trityl-4-(3',5'-mesitylphenylazo)imidazol (**28**) (100 mg, 154 μ mol) wurde unter Stickstoffatmosphäre in abs. DCM (20 mL) gelöst und unter Rühren mit Methyltriflat (20.9 μ L, 184 μ mol) versetzt. Es wurde für 1.5 h bei Raumtemp. gerührt. Im Anschluss wurde ein Aceton-Wasser-Gemisch (1:1, 20 mL) hinzugegeben und weitere 2 h bei Raumtemp. gerührt. Danach wurde halbges. $NaHCO_3$ -Lösung (10 mL) zugegeben und für 16 h bei Raumtemp. gerührt. Die org. Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase mit DCM extrahiert (2x 10 mL). Die vereinigten org. Phasen wurden mit ges. $NaCl$ -Lösung (10 mL) gewaschen und über $MgSO_4$ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch aufgereinigt (Kieselgel, EE, R_f = 0.32). Es wurde ein gelber Feststoff erhalten.

Ausb.: 48.0 mg (113 μ mol, 74 %).

Smp.: 138 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, 300 K, CDCl_3): $\delta = 7.63$ (d, $^4J_{2',4'} = 1.5$ Hz, 2 H, $H-2'$), 7.61 (s, 1 H, $H-4$), 7.58 (d, $^4J_{2,4} = 0.8$ Hz, 1 H, $H-2$), 7.03 (t, $^4J_{4',2'} = 1.5$ Hz, 1 H, $H-4'$), 6.97 (s, 4 H, $H-3''$), 3.94 (s, 3 H, NCH_3), 2.35 (s, 6 H, CH_3), 2.10 (s, 12 H, CH_3) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, 300 K, CDCl_3): $\delta = 153.4$ (C-1'), 145.4 (C-5), 142.3 (C-2''), 140.5 (C-2), 138.1 (C-1''), 136.9 (C-4''), 135.8 (C-3'), 132.8 (C-4'), 128.2 (C-3''), 122.8 (C-4), 121.7 (C-2'), 32.4 (NCH_3), 21.0 (CH_3), 20.8 (CH_3) ppm.

MS (HR-ESI): $m/z =$ ber. 423.25432, gef. 423.25401 ($\Delta = 0.75$ ppm)

($\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{N}_4 = [\text{M}+\text{H}]^+$); ber. 845.50137, gef. 845.50077 ($\Delta = 0.71$ ppm)

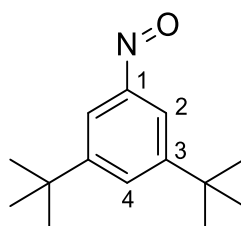
($\text{C}_{56}\text{H}_{61}\text{N}_8 = [2\text{M}+\text{H}]^+$).

FT-IR (layer): $\tilde{\nu} = 3004$ (w), 2917 (w), 2857 (w), 1612 (w), 1508 (m), 1405 (m), 1284 (m), 1226 (s), 1118 (s), 888 (m), 752 (s), 713 (m) cm^{-1} .

EA ($\text{C}_{28}\text{H}_{30}\text{N}_4$):

	C	H	N	S
berechnet:	79.59	7.16	13.26	-
gefunden:	79.83	7.49	13.40	-

6.4.23 3,5-Di-*tert*-butylnitrosobenzol (**33**)^[88,103,211]



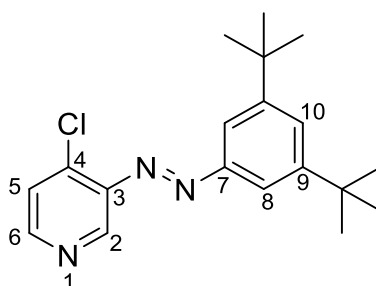
Zu einer Lösung aus Oxone[®] (12.0 g, 19.5 mmol) in Wasser (100 mL) wurde eine Lösung aus 3,5-Di-*tert*-butylanilin (**32**) (2.00 g, 9.74 mmol) in DCM (40 mL) gegeben und die Reaktionsmischung für 5 h bei Raumtemp. gerührt. Es stellte sich mit zunehmender Bildung der Nitrosoverbindung eine Grünfärbung ein. Anschließend wurden die Phasen separiert und die wässrige Phase mit DCM (3x 20 mL) extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch aufgereinigt (Kieselgel, DCM/*n*-Pentan, 2:5, $R_f = 0.23$). Es wurde die Nitroso-Komponente **33** als grüner Feststoff erhalten.

Ausb.: 1.84 g (8.34 mmol, 84 %, Lit.:^[88] 80 %).

¹H-NMR (600 MHz, 300 K, CDCl₃, TMS): δ = 7.82 (t, $^4J_{4,2}$ = 1.8 Hz, 1 H, *H*-4), 7.78 (d, $^4J_{2,4}$ = 1.8 Hz, 2 H, *H*-2), 1.40 (s, 18 H, C(CH₃)₃) ppm.

¹³C-NMR (150 MHz, 300 K, CDCl₃, TMS): δ = 167.2 (C-1), 152.4 (C-3), 129.7 (C-4), 115.9 (C-2), 35.1 (C(CH₃)₃), 31.3 (C(CH₃)₃) ppm.

6.4.24 4-Chlor-3-(3',5'-di-*tert*-butylphenylazo)pyridin (**35**)^[88,103,212]



4-Chlor-3-aminopyridin (**34**) (1.00 g, 7.78 mmol) wurde in Pyridin (25 mL) gelöst und mit einer 40%-igen KOH-Lösung (75 mL) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde unter Rühren auf 80 °C erhitzt. Eine Lösung aus 3,5-Di-*tert*-butylnitrosobenzol (**33**) (1.80 g, 8.19 mmol) in Pyridin (50 mL) wurde tropfenweise hinzugegeben. Es wurde für 16 h bei 80 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wurden die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wurde mit Toluol (3x 20 mL) extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch aufgereinigt (Kieselgel, Cyclohexan/EE, 2:1, *R*_f = 0.56). Es wurde ein orangeroter Feststoff erhalten.

Ausb.: 1.38 g (4.18 mmol, 54 %).

Smp.: 93 °C.

¹H-NMR (500 MHz, 300 K, CDCl₃):

trans-Isomer: δ = 8.77 (s, 1 H, *H*-2), 8.54 (d, $^3J_{6,5}$ = 5.3 Hz, 1 H, *H*-6), 7.84 (d, $^4J_{8,10}$ = 1.8 Hz, 2 H, *H*-8), 7.64 (t, $^4J_{10,8}$ = 1.8 Hz, 1 H, *H*-10), 7.52 (d, $^3J_{5,6}$ = 5.3 Hz, 1 H, *H*-5), 1.41 (s, 18 H, C(CH₃)₃) ppm.

cis-Isomer: δ = 8.24 (d, $^3J_{6,5}$ = 5.3 Hz, 1 H, *H*-6), 7.57 (s, 1H, *H*-2), 7.36 (d, $^3J_{5,6}$ = 5.3 Hz, 1H, *H*-5), 7.23 (t, $^4J_{10,8}$ = 1.8 Hz, 1H, *H*-10), 6.75 (d, $^4J_{8,10}$ = 1.8 Hz, 2H, *H*-8), 1.17 (s, 18H, C(CH₃)₃) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, 300 K, CDCl_3):

trans-Isomer: $\delta = 152.7$ (C-7), 152.1 (C-9), 150.7 (C-6), 144.8 (C-3), 143.3 (C-4), 139.4 (C-2), 126.7 (C-10), 125.4 (C-5), 118.0 (C-8), 35.1 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 31.2 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$) ppm.

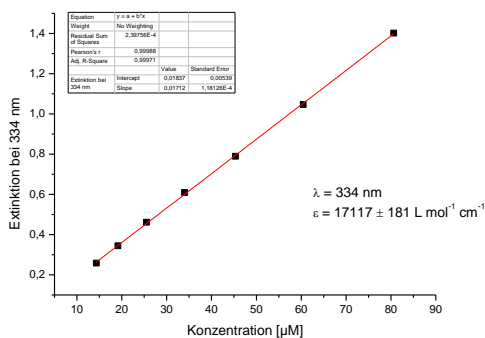
cis-Isomer: $\delta = 153.2$ (C-7), 151.9 (C-9), 147.8 (C-6), 148.8 (C-3), 135.8 (C-4), 139.4 (C-2), 122.7 (C-10), 124.5 (C-5), 115.0 (C-8), 34.9 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 31.1 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$) ppm.

MS (HR-EI, 70 eV): $m/z = \text{ber. } 329.16587, \text{gef. } 329.16492$ ($\Delta = 2.90$ ppm)

($\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{N}_3\text{Cl} = [\text{M}]^+$).

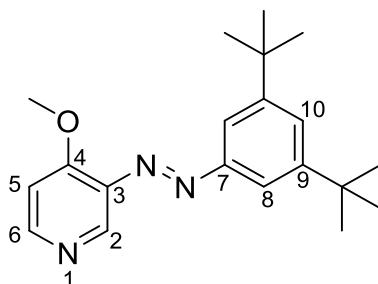
FT-IR (layer): $\tilde{\nu} = 2963$ (s), 2903 (w), 2866 (w), 1602 (m), 1562 (s), 1460 (m), 1361 (m), 1247 (m), 1187 (m), 1162 (m), 1087 (m), 882 (m), 840 (s), 746 (s), 697 (s), 680 (s) cm^{-1} .

UV/Vis (Toluol): $\lambda_{\text{max}} (\lg \epsilon) = 344$ (4.233) nm.



EA ($\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{N}_3\text{Cl}$):

	C	H	N	S
berechnet:	69.18	7.33	12.74	-
gefunden:	69.25	7.37	12.29	-

6.4.25 4-Methoxy-3-(3',5'-di-*tert*-butylphenylazo)pyridin (36)^[214]

Natrium (3.60 g) wurde unter Eiskühlung mit Methanol (100 mL) versetzt. Die entstandene Lösung wurde tropfenweise zu einer Lösung aus 4-Chlor-3-(3',5'-di-*tert*-butylphenylazo)pyridin (**35**) (1.63 g, 4.94 mmol) in Methanol (20 mL) gegeben. Die Reaktionsmischung wurde für 2 h bei 50 °C gerührt und dann auf Raumtemp. abgekühlt. Es wurde für weitere 8 h bei Raumtemp. gerührt und anschließend das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde mit zerstoßenem Eis versetzt und mit DCM extrahiert (3x 50 mL). Die vereinigten org. Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch aufgereinigt (Kieselgel, EE/Cyclohexan, 2:1, *R_f* = 0.25). Es wurde ein orangeroter Feststoff erhalten.

Ausb.: 1.46 g (4.49 mmol, 91 %).

Smp.: 100 °C.

¹H-NMR (500 MHz, 300 K, CDCl₃):

trans-Isomer: δ = 8.62 (s, 1 H, *H*-2), 8.54 (s, 1 H, *H*-6), 7.75 (d, ⁴*J*_{8,10} = 1.8 Hz, 2 H, *H*-8), 7.58 (t, ⁴*J*_{10,8} = 1.8 Hz, 1 H, *H*-10), 7.02 (d, ³*J*_{5,6} = 5.7 Hz, 1 H, *H*-5), 4.06 (s, 3 H, OCH₃), 1.39 (s, 18 H, C(CH₃)₃) ppm.

cis-Isomer: δ = 8.23 (d, ³*J*_{6,5} = 5.7 Hz, 1 H, *H*-6), 7.78 (s, 1 H, *H*-2), 7.20 (t, ⁴*J*_{10,8} = 1.8 Hz, 1 H, *H*-10), 6.74 (s, 1 H, *H*-5), 6.73 (d, ⁴*J*_{8,10} = 1.8 Hz, 2 H, *H*-8), 3.73 (s, 3 H, OCH₃), 1.17 (s, 18 H, C(CH₃)₃) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, 300 K, CDCl₃):

trans-Isomer: δ = 161.7 (C-4), 153.2 (C-7), 152.4 (C-6), 152.2 (C-9), 139.2 (C-2), 138.9 (C-3), 126.0 (C-10), 117.7 (C-8), 108.0 (C-5), 56.3 (OCH₃), 35.2 (C(CH₃)₃), 31.6 (C(CH₃)₃) ppm.

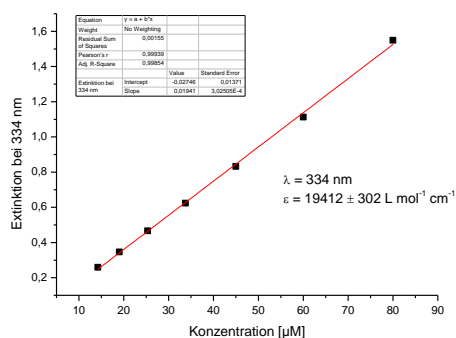
cis-Isomer: $\delta = 154.9$ (C-4), 153.9 (C-7), 151.4 (C-9), 149.6 (C-6), 140.7 (C-3), 140.5 (C-2), 121.9 (C-10), 114.4 (C-8), 106.7 (C-5), 55.4 (OCH₃), 34.8 (C(CH₃)₃), 31.2 (C(CH₃)₃) ppm.

MS (MALDI-TOF): $m/z = 326.06$ [M+H]⁺.

MS (HR-EI, 70 eV): $m/z =$ ber. 325.21541, gef. 325.21520 ($\Delta = 0.65$ ppm) (C₂₀H₂₇N₃O = [M]⁺).

FT-IR (layer): $\tilde{\nu} = 2953$ (s), 2869 (w), 1602 (m), 1581 (s), 1480 (m), 1361 (m), 1272 (s), 1193 (s), 1022 (s), 883 (s), 805 (s), 700 (s) cm⁻¹.

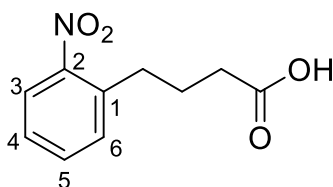
UV/Vis (Toluol): λ_{\max} (lg ϵ) = 344 (4.288) nm.



EA (C₂₀H₂₇N₃O):

	C	H	N	S
berechnet:	73.81	8.36	12.91	-
gefunden:	73.91	8.39	12.66	-

6.4.26 4-(2-Nitrophenyl)butansäure (**50**)^[253]



4-Phenylbutansäure (**49**) (20.0 g, 122 mmol) wurde unter Eiskühlung mit rauchender Salpetersäure versetzt (30 mL) und für 6 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung auf Eis (200 g) gegeben. Der entstandene gelbe Feststoff wurde in DCM gelöst und extrahiert.

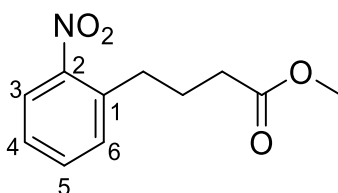
Es wurde aus Diisopropylether (20 mL) umkristallisiert, wodurch ein Großteil des ungewünschten *para*-Nitroderivats entfernt werden konnte. Durch weitere Umkristallisationen aus Diisopropylether konnten *ortho/meta/para*-Gemische in verschiedenen Verhältnissen erhalten werden.

Ausb.: n.b., da Produkt nicht sauber isoliert werden konnte (Lit.:^[253] 50 %).

¹H-NMR (500 MHz, 300 K, CDCl₃): δ = 11.4 (br s, 1 H, COOH), 7.92 (dd, ³J_{3,4} = 7.5 Hz, ⁴J_{3,5} = 1.4 Hz, 1 H, H-3), 7.55 (td, ³J_{5,6/5,4} = 7.5 Hz, ⁴J_{5,3} = 1.4 Hz, 1 H, H-5), 7.38 (dd, ³J_{6,5} = 7.5 Hz, ⁴J_{6,4} = 1.4 Hz, 1 H, H-6), 7.37 (td, ³J_{4,5/4,3} = 7.5 Hz, ⁴J_{4,6} = 1.4 Hz, 1 H, H-4), 2.96 (t, ³J = 7.8 Hz, 2 H, Ar-CH₂), 2.47 (t, ³J = 7.3 Hz, 2 H, COCH₂), 2.02 (qui, ³J = 7.3 Hz, 2 H, CH₂CH₂CH₂) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, 300 K, CDCl₃): δ = 179.2 (CO), 149.3 (C-2), 136.3 (C-1), 133.1 (C-5), 132.0 (C-6), 127.3 (C-4), 124.8 (C-3), 33.4 (COCH₂), 32.1 (Ar-CH₂), 25.5 (CH₂CH₂CH₂) ppm.

6.4.27 4-(2-Nitrophenyl)butansäuremethylester (51)



4-(2-Nitrophenyl)butansäure (**50**) (4.00 g, 19.1 mmol) wurde in Methanol (30 mL) gelöst und unter Rühren tropfenweise mit konz. Schwefelsäure (2.00 mL) versetzt. Die Reaktionslösung wurde für 18 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wurde mit ges. NaHCO₃-Lösung ein pH-Wert von 7 eingestellt und mit DCM extrahiert (3x 10 mL). Die vereinigten org. Phasen wurden mit ges. NaCl-Lösung gewaschen und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch aufgereinigt (Cyclohexan/EE, 99:1 → 80:20). 2-Nitrophenylbutansäure (**51**) wurde als farbloses Öl erhalten.

Ausb.: 1.40 g (6.27 mmol, 33 %).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, 300 K, CDCl_3 , TMS): $\delta = 7.91$ (d, $^3J_{3,4} = 7.5$ Hz, 1 H, *H*-3), 7.53 (td, $^3J_{5,6/5,4} = 7.5$ Hz, $^4J_{5,3} = 1.4$ Hz, 1 H, *H*-5), 7.37 (dd \approx d, $^3J_{6,5} = 7.5$ Hz, 1 H, *H*-6), 7.36 (td, $^3J_{4,5/4,3} = 7.5$ Hz, $^4J_{4,6} = 1.4$ Hz, 1 H, *H*-4), 3.68 (s, 3 H, OCH_3), 2.93 (t, $^3J = 7.8$ Hz, 2 H, Ar-CH_2), 2.41 (t, $^3J = 7.3$ Hz, 2 H, COCH_2), 2.00 (qui, $^3J = 7.3$ Hz, 2 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, 300 K, CDCl_3 , TMS): $\delta = 173.5$ (CO), 149.4 (C-2), 136.5 (C-1), 132.9 (C-5), 131.9 (C-6), 127.3 (C-4), 124.8 (C-3), 51.6 (OCH_3), 33.5 (COCH_2), 32.2 (Ar-CH_2), 25.8 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$) ppm.

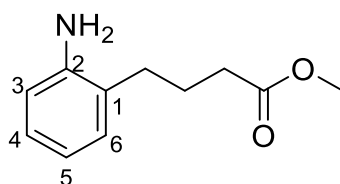
MS (HR-ESI): $m/z = \text{ber. } 224.09173, \text{gef. } 224.09153$ ($\Delta = 0.9$ ppm)
($\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N} = [\text{M}+\text{H}]^+$).

FT-IR (layer): $\tilde{\nu} = 2952$ (w), 1733 (s), 1523 (s), 1436 (m), 1346 (s), 1198 (m), 1156 (m), 855 (w), 786 (m), 740 (s) cm^{-1} .

EA ($\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}$):

	C	H	N	S
berechnet:	59.19	5.87	6.27	-
gefunden:	59.61	5.88	6.13	-

6.4.28 4-(2-Aminophenyl)butansäuremethylester (52)



Unter Stickstoffatmosphäre wurde 4-(2-Nitrophenyl)butansäuremethylester (**51**) (3.93 g, 17.6 mmol) in Methanol (50 mL) gelöst und unter Rühren mit Palladium auf Aktivkohle (393 mg, 5 %) versetzt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch unter Wasserstoffatmosphäre für 16 h bei Raumtemp. in einem Schikanekolben gerührt. Danach wurde über Celite[®] filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch aufgereinigt (Kieselgel, Cyclohexan/EE, 2:1, $R_f = 0.45$). Es wurde ein farbloses Öl erhalten.

Ausb.: 3.21 g (16.6 mmol, 94 %).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, 300 K, CDCl_3): $\delta = 7.06\text{--}7.00$ (m, 2 H, *H*-3, *H*-5), 7.61 (td, $^3J_{4,5/4,3} = 7.4$ Hz, $^4J_{4,6} = 1.2$ Hz, 1 H, *H*-4), 6.68 (dd, $^3J_{6,5} = 7.4$ Hz, $^4J_{6,4} = 1.2$ Hz, 1 H, *H*-6), 3.84 (br s, 2 H, NH_2), 3.70 (s, 3 H, OCH_3), 2.54 (m_c , 2 H, Ar-CH_2), 2.42 (t, $^3J = 6.9$ Hz, 2 H, COCH_2), 1.92 (m_c , 2 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, 300 K, CDCl_3): $\delta = 174.3$ (CO), 144.5 (C-2), 129.7 (C-1), 127.3 (C-5), 125.5 (C-6), 118.4 (C-4), 115.5 (C-3), 51.6 (OCH_3), 33.2 (COCH_2), 30.8 (Ar-CH_2), 23.8 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$) ppm.

MS (HR-ESI): $m/z = \text{ber. } 194.11756$, $\text{gef. } 194.11746$ ($\Delta = 0.51$ ppm)

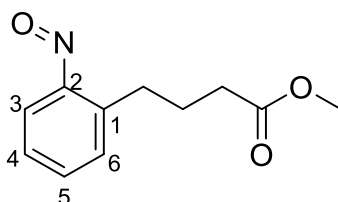
($\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N} = [\text{M}+\text{H}]^+$).

FT-IR (layer): $\tilde{\nu} = 3376$ (w), 2950 (w), 1723 (s), 1624 (m), 1497 (m), 1216 (s), 1154 (s), 855 (w), 747 (s) cm^{-1} .

EA ($\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}$):

	C	H	N	S
berechnet:	68.37	7.82	7.25	-
gefunden:	68.40	7.80	7.04	-

6.4.29 4-(2-Nitrosophenyl)butansäuremethylester (**53**)^[254]



4-(2-Aminophenyl)butansäuremethylester (**52**) (3.21 g, 16.6 mmol) wurde in DCM (20 mL) gelöst und unter Rühren mit einer Lösung aus Oxone[®] (20.4 g, 33.2 mmol) in Wasser (60 mL) versetzt. Es wurde für 2 h bei Raumtemp. gerührt. Im Anschluss wurden die Phasen separiert und die wässrige Phase mit DCM extrahiert (3x 20 mL). Die vereinigten org. Phasen wurden mit 1 M Salzsäure, ges. NaHCO_3 -Lösung, Wasser und ges. NaCl -Lösung (je 1x 20 mL) gewaschen. Danach wurde die org. Phase über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt.

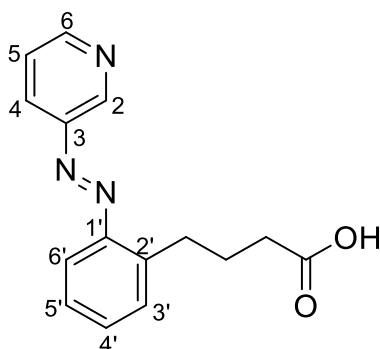
Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch aufgereinigt (Kieselgel, DCM/*n*-Pentan, 2:5, $R_f = 0.21$). Es wurde ein dunkelgrüner Feststoff isoliert.⁵

Ausb.: 2.25 g (10.9 mmol, 66 %).

¹H-NMR (500 MHz, 300 K, CDCl₃, TMS): $\delta = 7.64$ (td, $^3J_{5,4/5,6} = 7.6$ Hz, $^4J_{5,3} = 1.4$ Hz, 1 H, *H*-5), 7.59 (dd, $^3J_{3,4} = 7.6$ Hz, $^4J_{3,5} = 1.4$ Hz, 1 H, *H*-3), 7.18 (td, $^3J_{4,3/4,5} = 7.6$ Hz, $^4J_{4,6} = 1.4$ Hz, 1 H, *H*-4), 6.19 (dd, $^3J_{6,5} = 7.6$ Hz, $^4J_{6,4} = 1.4$ Hz, 1 H, *H*-6), 3.90 (m_c, 2 H, Ar-CH₂), 3.66 (s, 3 H, OCH₃), 2.48 (t, $^3J = 7.4$ Hz, 2 H, COCH₂), 2.25 (qui, $^3J = 7.4$ Hz, 2 H, CH₂CH₂CH₂) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, 300 K, CDCl₃, TMS): $\delta = 173.7$ (CO), 164.3 (C-2), 146.1 (C-1), 136.5 (C-5), 132.2 (C-6), 126.1 (C-4), 106.2 (C-3), 51.6 (OCH₃), 33.6 (COCH₂), 30.1 (Ar-CH₂), 27.8 (CH₂CH₂CH₂) ppm.

6.4.30 3-(2'-Butansäurephenyl)azopyridin (**55**)^[88,103,212]



3-Aminopyridin (**54**) (1.58 g, 16.8 mmol) wurde in Pyridin (6.00 mL) gelöst und unter Rühren mit KOH-Lösung (20 %-ig, 6.00 mL) versetzt. Eine Lösung aus 4-(2-Nitrosophenyl)butansäuremethylester (**53**) (1.74 g, 8.40 mmol) in Pyridin (12 mL) wurde tropfenweise hinzugegeben. Es wurde zunächst 2 h bei Raumtemp. und anschließend 2 h bei 80 °C gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde mit Toluol extrahiert (3x 20 mL). Es wurde mit konz. Salzsäure ein pH-Wert von 5 eingestellt und abermals mit Toluol extrahiert (3x 20 mL). Die vereinigten org. Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt.

⁵ Aufgrund der Oxidationsanfälligkeit des Produktes wurde abgesehen von den NMR-Spektren keine weitere Analytik durchgeführt.

Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch aufgereinigt (Kieselgel, Ethanol, $R_f = 0.75$) und aus Ethylacetat (15 mL) umkristallisiert. 3-(2'-Butansäurephenyl)-azopyridin (**55**) konnte als orangeroter Feststoff erhalten werden.

Ausb.: 782 mg (2.90 mmol, 35 %).

Smp.: 122 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, 300 K, CDCl_3 , TMS): $\delta = 12.1$ (br s, 1 H, COOH), 9.16 (dd, $^4J_{2,4} = 2.5$ Hz, $^4J_{2,6} = 0.6$ Hz, 1 H, H-2), 8.76 (dd, $^3J_{6,5} = 4.7$ Hz, $^4J_{6,4} = 1.6$ Hz, 1 H, H-6), 8.23 (ddd, $^3J_{4,5} = 8.2$ Hz, $^4J_{4,2} = 2.5$ Hz, $^4J_{4,6} = 1.6$ Hz, 1 H, H-4), 7.67-7.62 (m, 2 H, H-5, H-6'), 7.54 (td, $^3J_{4',3'/4',5'} = 7.5$ Hz, $^4J_{4',6'} = 1.3$ Hz, 1 H, H-4'), 7.48 (dd, $^3J_{3',4'} = 7.5$ Hz, $^4J_{3',5'} = 1.3$ Hz, 1 H, H-3'), 7.39 (m_c, 1 H, H-5'), 3.15 (m_c, 2 H, Ar-CH₂), 2.28 (t, $^3J = 7.4$ Hz, 2 H, COCH₂), 1.86 (quin., $^3J = 7.4$ Hz, 2 H, CH₂CH₂CH₂) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, 300 K, CDCl_3 , TMS): $\delta = 174.1$ (COOH), 151.9 (C-6), 149.5 (C-1'), 147.6 (C-3), 146.4 (C-2), 142.1 (C-2'), 132.2 (C-4'), 130.8 (C-3'), 127.0 (C-4), 126.9 (C-5'), 124.6 (C-5), 114.9 (C-6'), 33.1 (COCH₂), 29.9 (Ar-CH₂), 27.0 (CH₂CH₂CH₂) ppm.

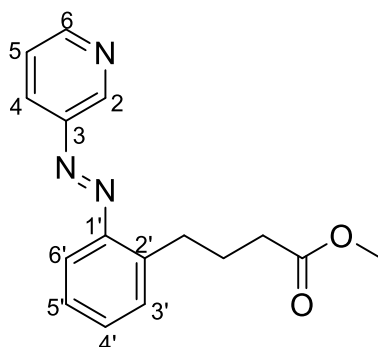
MS (HR-ESI): $m/z =$ ber. 270.12370, gef. 270.12369 ($\Delta = 0.05$ ppm)

($\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_3 = [\text{M}+\text{H}]^+$).

FT-IR (layer): $\tilde{\nu} = 2950$ (w), 2478 (br), 1915 (m), 1710 (m), 1598 (m), 1409 (m), 1260 (s), 1194 (s), 1024 (m), 809 (m), 765 (s), 695 (s), 637 (s) cm^{-1} .

EA ($\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}_3 \cdot 0.3$ Ethylacetat):

	C	H	N	S
berechnet:	65.79	5.93	14.21	-
gefunden:	65.34	5.56	14.45	-

6.4.31 3-(2'-Butansäuremethylsterphenyl)azopyridin (**56**)^[255]

3-(2'-Butansäurephenyl)azopyridin (**55**) (239 mg, 887 μmol) wurde in Methanol (5.00 mL) gelöst und auf 0 °C gekühlt. Danach wurde Thionylchlorid (129 μL , 1.77 mmol) tropfenweise hinzugegeben und die Reaktionslösung für 16 h bei Raumtemp. gerührt. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und der Rückstand in Ethylacetat aufgenommen. Es wurde mit ges. NaHCO_3 - und ges. NaCl -Lösung gewaschen (je 2x 10 mL). Die org. Phase wurde über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Es wurde ein rotes Öl erhalten.

Ausb.: 229 mg (808 μmol , 91 %).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, 300 K, CDCl_3): δ = 9.19 (dd, $^4J_{2,4}$ = 2.5 Hz, $^4J_{2,6}$ = 0.7 Hz, 1 H, *H*-2), 8.70 (dd, $^3J_{6,5}$ = 4.7 Hz, $^4J_{6,4}$ = 1.6 Hz, 1 H, *H*-6), 8.13 (ddd, $^3J_{4,5}$ = 8.2 Hz, $^4J_{4,2}$ = 2.5 Hz, $^4J_{4,6}$ = 1.6 Hz, 1 H, *H*-4), 7.71 (dd, $^3J_{6',5'}$ = 8.2 Hz, $^4J_{6',4'}$ = 1.6 Hz, 1 H, *H*-6'), 7.48-7.42 (m, 2 H, *H*-5, *H*-4'), 7.37 (dd, $^3J_{3',4'}$ = 7.5 Hz, $^4J_{3',5'}$ = 1.3 Hz, 1 H, *H*-3'), 7.31 (m_c , 1 H, *H*-5'), 3.62 (s, 3 H, OCH_3), 3.20 (m_c , 2 H, Ar-CH_2), 2.37 (t, 3J = 7.4 Hz, 2 H, COCH_2), 2.03 (quin., 3J = 7.4 Hz, 2 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, 300 K, CDCl_3): δ = 173.8 (CO), 151.9 (C-6), 150.2 (C-1'), 148.1 (C-3), 147.2 (C-2), 142.1 (C-2'), 132.0 (C-4'), 130.8 (C-3'), 127.3 (C-4), 127.0 (C-5'), 124.0 (C-5), 115.3 (C-6'), 51.5 (OCH_3), 33.5 (COCH_2), 30.6 (Ar-CH_2), 27.1 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$) ppm.

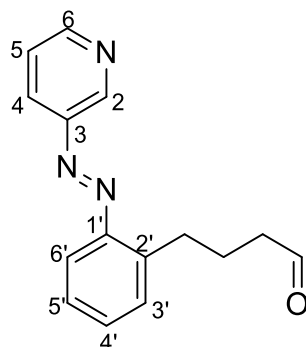
MS (HR-ESI): m/z = ber. 284.13935, gef. 284.13930 (Δ = 0.18 ppm)

($\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_3$ = $[\text{M}+\text{H}]^+$).

FT-IR (layer): $\tilde{\nu}$ = 2950 (w), 2862 (w), 1733 (s), 1581 (w), 1418 (m), 1190 (s), 1151 (s), 1020 (m), 811 (m), 764 (s), 702 (s) cm^{-1} .

EA (C₁₆H₁₇O₂N₃):

	C	H	N	S
berechnet:	67.83	6.05	14.83	-
gefunden:	68.12	6.14	13.93	-

6.4.32 3-(2'-Butanalphenyl)azopyridin (57)^[255]

3-(2'-Butansäuremethylesterphenyl)azopyridin (**56**) (45.0 mg, 159 μ mol) wurde unter Stickstoffatmosphäre in abs. DCM (3.00 mL) gelöst und bei -78 °C tropfenweise mit DIBAL-H (191 μ L, 191 μ mol, 1 M in *n*-Hexan) versetzt. Es wurde 2 h bei -78 °C gerührt und anschließend mit abs. Methanol (5.00 mL) versetzt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wurden die Phasen separiert und die wässrige Phase mit DCM extrahiert (3x 10 mL). Die vereinigten org. Phasen wurden mit ges. NaCl-Lösung gewaschen (2x 10 mL) und über MgSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde zweimal säulenchromatographisch aufgereinigt. Zunächst konnte das Alkoholderivat **55a** vom Edukt und Produkt mittels einer Filtersäule (Kieselgel, EE, R_f = 0.75) abgetrennt werden. Danach wurde das Produkt vom Edukt getrennt (Kieselgel, Cyclohexan/EE, 4:1, R_f = 0.62). Das Produkt **57** wurde als rotes Öl isoliert.

Ausb.: 12.0 mg (47.4 μ mol, 30 %).

¹H-NMR (500 MHz, 300 K, CDCl₃, TMS): δ = 9.68 (t, $^3J_{\text{CHO,CH}_2\text{CHO}}$ = 1.6 Hz, 1 H, CHO), 9.13 (dd, $^4J_{2,4}$ = 2.4 Hz, $^4J_{2,6}$ = 0.7 Hz, 1 H, H-2), 8.64 (dd, $^3J_{6,5}$ = 4.8 Hz, $^4J_{6,4}$ = 1.6 Hz, 1 H, H-6), 8.06 (ddd, $^3J_{4,5}$ = 8.2 Hz, $^4J_{4,2}$ = 2.4 Hz, $^4J_{4,6}$ = 1.6 Hz, 1 H, H-4), 7.65 (dd, $^3J_{6',5'}$ = 8.1 Hz, $^4J_{6',4'}$ = 1.2 Hz, 1 H, H-6'), 7.41-7.36 (m, 2 H, H-5, H-4'), 7.30 (dd, $^3J_{3',4'}$ = 7.9 Hz, $^4J_{3',5'}$ = 1.3 Hz, 1 H, H-3'), 7.26 (m_c, 1 H, H-5'), 3.13 (m_c, 2 H, Ar-CH₂), 2.43 (td, 3J = 7.2 Hz, $^4J_{\text{CH}_2\text{CHO,CHO}}$ = 1.6 Hz, 2 H, CH₂CHO), 1.97 (qui, 3J = 7.2 Hz, 2 H, CH₂CH₂CH₂) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, 300 K, CDCl₃, TMS): δ = 202.1 (CO), 151.7 (C-6), 150.2 (C-1'), 148.1 (C-3), 147.3 (C-2), 141.9 (C-2'), 132.0 (C-4'), 130.8 (C-3'), 127.1 (C-4), 127.1 (C-5'), 124.0 (C-5), 115.4 (C-6'), 43.2 (COCH₂), 30.5 (Ar-CH₂), 24.4 (CH₂CH₂CH₂) ppm.

MS (HR-ESI): m/z = ber. 254.12879, gef. 254.12887 (Δ = 0.3 ppm)

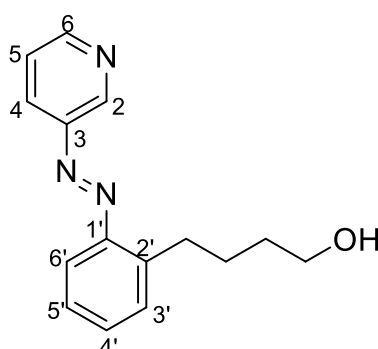
(C₁₅H₁₆ON₃ = [M+H]⁺).

FT-IR (layer): $\tilde{\nu}$ = 3054 (w), 2923 (w), 2855 (w), 1723 (w), 1685 (w), 1581 (m), 1481 (m), 1298 (w), 1188 (w), 1020 (w), 804 (m), 754 (s), 702 (s) cm⁻¹.

EA (C₁₅H₁₅ON₃):

	C	H	N	S
berechnet:	71.13	5.97	16.59	-
gefunden:	70.54	5.81	15.00	-

6.4.33 3-(2'-Butanolphenyl)azopyridin (**55a**)^[255]



3-(2'-Butansäuremethylesterphenyl)azopyridin (**56**) (100 mg, 353 μ mol) wurde unter Stickstoffatmosphäre in abs. DCM (3.00 mL) gelöst und bei -78 °C tropfenweise mit DIBAL-H (**X**) (357 μ L, 357 μ mol, 1 M in *n*-Hexan) versetzt.

Es wurde 1 h bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt und anschließend abs. Methanol (5.00 mL) hinzugegeben. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wurden die Phasen separiert und die wässrige Phase mit DCM extrahiert (3x 10 mL). Die vereinigten org. Phasen wurden mit ges. NaCl-Lösung gewaschen (2x 10 mL) und über MgSO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch aufgereinigt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Kieselgel, EE, $R_f = 0.60$) wurde das Produkt **55a** als rotes Öl erhalten.

Ausb.: 23.0 mg (90.0 μmol , 26 %).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, 300 K, CDCl_3 , TMS): $\delta = 9.10$ (dd, $^4J_{2,4} = 2.4$ Hz, $^4J_{2,6} = 0.7$ Hz, 1 H, *H*-2), 8.61 (dd, $^3J_{6,5} = 4.8$ Hz, $^4J_{6,4} = 1.6$ Hz, 1 H, *H*-6), 8.04 (ddd, $^3J_{4,5} = 8.2$ Hz, $^4J_{4,2} = 2.4$ Hz, $^4J_{4,6} = 1.6$ Hz, 1 H, *H*-4), 7.62 (dd, $^3J_{6',5'} = 8.1$ Hz, $^4J_{6',4'} = 1.2$ Hz, 1 H, *H*-6'), 7.39-7.34 (m, 2 H, *H*-5, *H*-4'), 7.30 (dd, $^3J_{3',4'} = 7.8$ Hz, $^4J_{3',5'} = 1.4$ Hz, 1 H, *H*-3'), 7.22 (m_c , 1 H, *H*-5'), 3.59 (t, $^3J = 6.5$ Hz, 2 H, CH_2OH), 3.11 (m_c , 2 H, Ar- CH_2), 1.70 (m_c , 2 H, Ar- CH_2CH_2), 1.58 (m_c , 2 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, 300 K, CDCl_3 , TMS): $\delta = 151.4$ (C-6), 150.1 (C-1'), 148.1 (C-3), 146.9 (C-2), 143.0 (C-2'), 131.9 (C-4'), 130.7 (C-3'), 127.4 (C-4), 126.7 (C-5'), 124.0 (C-5), 115.3 (C-6'), 62.6 (CH_2OH), 32.4 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 31.1 (Ar- CH_2), 28.3 (Ar- CH_2CH_2) ppm.

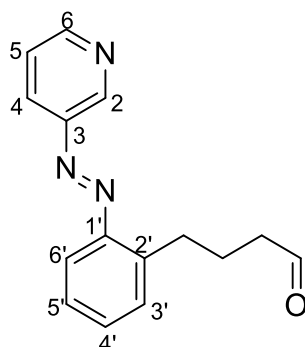
MS (HR-ESI): $m/z = \text{ber. } 255.14444$, $\text{gef. } 255.14442$ ($\Delta = 0.08$ ppm)

($\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{ON}_3 = [\text{M}+\text{H}]^+$).

FT-IR (layer): $\tilde{\nu} = 3324$ (br), 3062 (w), 2931 (m), 2859 (w), 1580 (w), 1480 (w), 1418 (m), 1190 (w), 1058 (m), 1022 (m), 810 (m), 763 (s), 701 (s) cm^{-1} .

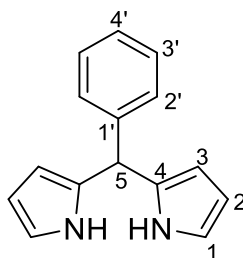
EA ($\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{ON}_3 \cdot 0.3$ DCM):

	C	H	N	S
berechnet:	65.44	6.32	14.96	-
gefunden:	65.77	6.26	14.79	-

6.4.34 3-(2'-Butanalphenyl)azopyridin (57)^[256]

3-(2'-Butanolphenyl)azopyridin (**55a**) (79.0 mg, 309 μmol) wurde unter Stickstoffatmosphäre in abs. DCM (4.00 mL) gelöst und unter Rühren mit Dess-Martin Periodian (**X**) (157 mg, 371 μmol) versetzt. Es wurde 16 h bei Raumtemp. gerührt, danach zusätzliches Dess-Martin Periodian (40.0 mg, 94.3 μmol) hinzugegeben und die Reaktionslösung für weitere 2 h bei 30 °C gerührt. Anschließend wurde mit ges. NaHCO_3 - und ges. NaCl -Lösung gewaschen (je 2x 10 mL). Die org. Phase wurde über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch aufgereinigt (Kieselgel, EE, $R_f = 0.60$). 3-(2'-Butanalphenyl)azopyridin (**57**) wurde als rotes Öl erhalten.

Ausb.: 45.0 mg (178 μmol , 57 %).⁶

6.4.35 5-Phenyldipyrromethan (58)^[257]

Frisch destilliertes Pyrrol (24.0 mL, 347 mmol) wurde unter Stickstoffatmosphäre mit Benzaldehyd (**59**) (850 mL, 8.41 mmol) versetzt und für 10 min bei Raumtemp. gerührt. Trifluoressigsäure (150 μL) wurde tropfenweise hinzugegeben.

⁶ Charakterisierung siehe Abschnitt 6.4.32

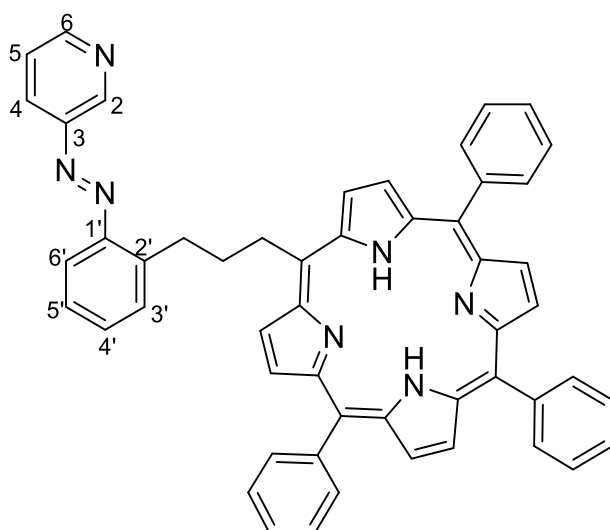
Im Anschluss wurde die Reaktionslösung mit DCM (40 mL) und Natronlauge (0.1 M, 10 mL) vermengt. Es wurde mit dest. Wasser gewaschen (3x 30 mL) und die vereinigten org. Phasen über MgSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Überschüssiges Pyrrol wurde destillativ abgetrennt. Das Rohprodukt wurde mittels Kugelrohrdestillation aufgereinigt (0.05 mbar, 200 °C). Es konnte ein weisser Feststoff erhalten werden.

Ausb.: 688 mg (3.08 mmol, 37 %, Lit.:^[257] 50 %).

¹H-NMR (200 MHz, 300 K, CDCl₃): δ = 7.91 (br s, 2 H, NH), 7.34-7.16 (m, 5 H, H-2', H-3', H-4'), 6.68 (dd, J = 4.2, 2.6 Hz, 2 H, H-1), 6.16 (dd, J = 5.9, 2.9 Hz, 2 H, H-2), 5.92 (m_c, 2 H, H-3), 5.47 (s, 1 H, H-5) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, 300 K, CDCl₃): δ = 142.1 (C-1'), 132.5 (C-4), 128.7 (C-3'), 128.4 (C-2'), 127.0 (C-4'), 117.3 (C-1), 108.4 (C-2), 107.2 (C-3), 44.0 (C-5) ppm.

6.4.36 5,10,20-Triphenyl-15-(3-(2-(pyridin-3-yl diazenyl)phenyl)propyl)-porphyrin (**60**)^[248,249]



3-(2'-Butanalphenyl)azopyridin (**57**) (52.0 mg, 205 μ mol), frisch destilliertes Benzaldehyd (**59**) (20.7 μ L, 205 μ mol) und Bortrifluorid-Diethyletherat (44.2 μ L, 349 μ mol) wurden unter Stickstoffatmosphäre in Chloroform (50.0 mL) gelöst. 5-Phenyldipyrromethan (**58**) (91.6 mg, 410 μ mol) wurde ebenfalls in Chloroform (3.00 mL) gelöst und zu der Reaktionsmischung über einen Zeitraum von 1 h hinzuge tropft. Nach 5 h Rühren bei Raumtemp. wurde die Reaktionslösung mit *p*-Chloranil (106 mg, 431 μ mol) versetzt und für 16 h zum Rückfluss erhitzt.

Anschließend wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde in Chloroform (5.00 mL) aufgenommen und über Kieselgel filtriert. Das Rohprodukt wurde zweimal säulenchromatographisch aufgereinigt ((a) Kieselgel, *n*-Pentan/Diethylether, 3:2, $R_f = 0.15$, (b) Kieselgel, DCM/EE, 9:1, $R_f = 0.56$). Das Porphyrin **60** konnte als dunkelbrauner Feststoff erhalten werden.

Ausb.: 5.00 mg (6.56 μmol , 3 %).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, 300 K, CDCl_3): $\delta = 9.26$ (d, $J = 4.8$ Hz, 2 H, *H*- β -Pyrrol), 8.97 (d, $^4J_{2,4} = 2.4$ Hz, 1 H, *H*-2), 8.73 (d, $J = 4.8$ Hz, 2 H, *H*- β -Pyrrol), 8.71 (dd, $^3J = 6.8$ Hz, $^3J = 4.8$ Hz, 4 H, *H*- β -Pyrrol), 8.16 (dd, $^3J_{6,5} = 4.8$ Hz, $^4J_{6,4} = 1.6$ Hz, 1 H, *H*-6), 8.12-8.06 (m, 6 H, *H*-Phenyl_{ortho}), 7.73-7.63 (m, 9 H, *H*-Phenyl_{meta/para}), 7.60 (dd, $^3J_{6',5'} = 8.1$ Hz, $^4J_{6',4'} = 1.2$ Hz, 1 H, *H*-6'), 7.46 (dd, $^3J_{3',4'} = 7.7$ Hz, $^4J_{3',5'} = 1.4$ Hz, 1 H, *H*-3'), 7.40 (td, $^3J_{4',5'/4',3'} = 7.7$ Hz, $^4J_{4',6'} = 1.2$ Hz, 1 H, *H*-4'), 7.25 (m_c, 1 H, *H*-5'), 7.02 (ddd, $^3J_{4,5} = 8.2$ Hz, $^4J_{4,2} = 2.4$ Hz, $^4J_{4,6} = 1.6$ Hz, 1 H, *H*-4), 6.10 (ddd, $^3J_{5,4} = 8.2$ Hz, $^3J_{5,6} = 4.8$ Hz, $^5J_{5,2} = 0.5$ Hz, 1 H, *H*-5), 5.04 (t, $^3J = 7.8$ Hz, 2 H, Por- CH_2), 3.51 (m_c, 2 H, Ar- CH_2), 2.89 (m_c, 2 H, Ar- CH_2CH_2), -2.83 (s, 2 H, *NH*) ppm.

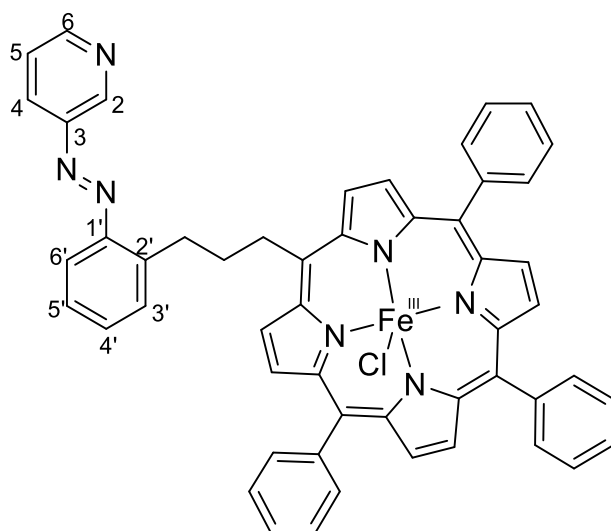
$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, 300 K, CDCl_3): $\delta = 151.0$ (C-6), 150.2 (C-1'), 147.8 (C-2) 147.8 (C-3), 142.7 (C-2'), 134.5 (C-Phenyl_{ortho}), 132.0 (C-4'), 130.8 (C-3'), 127.7 (C-Phenyl_{para}), 127.0 (C-5'), 126.7 (C-Phenyl_{meta}), 125.6 (C-4), 123.4 (C-5), 115.4 (C-6'), 40.5 (Ar- CH_2CH_2), 35.0 (Por- CH_2), 32.1 (Ar- CH_2) ppm.

MS (MALDI-TOF, CI-CCA): $m/z = 762.8$ $[\text{M}+\text{H}]^+$.

MS (HR-ESI): $m/z =$ ber. 762.33397, gef. 762.33311 ($\Delta = 1.12$ ppm)
($\text{C}_{52}\text{H}_{40}\text{N}_7 = [\text{M}+\text{H}]^+$); ber. 381.67062, gef. 381.67027 ($\Delta = 0.91$ ppm)
($\text{C}_{52}\text{H}_{41}\text{N}_7 = [\text{M}+2\text{H}]^{2+}$).

FT-IR (layer): $\tilde{\nu} = 2957$ (m), 2921 (s), 2852 (s), 1692 (w), 1462 (m), 1377 (m), 1028 (w), 799 (m), 750 (m), 701 (m) cm^{-1} .

6.4.37 5-(Propyl-2'-phenylazopyridin)-10,15,20-trisphenyl-eisen(III)-porphyrinchlorid (48)^[247]



Das funktionalisierte Porphyrin (**60**) (5.00 mg, 6.56 μmol) wurde in Acetonitril (20 mL) gelöst und die Lösung für 20 min mit Stickstoff durchgast. Danach wurde Eisen(II)chlorid-Tetrahydrat (23.5 mg, 118 μmol , 18 Äq) hinzugegeben und zum Rückfluss erhitzt. Nach 16 h Rühren unter Rückfluss konnte kein Edukt mehr beobachtet werden. Im Anschluss wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand in DCM (5.00 mL) aufgenommen. Es wurde mit ges. NaCl-Lösung und dest. Wasser gewaschen (je 1x 10 mL). Die org. Phase wurde über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Es wurde ein schwarzbrauner Feststoff erhalten. Aufgrund der geringen Substanzmenge wurde auf weitere Aufreinigungsschritte verzichtet.

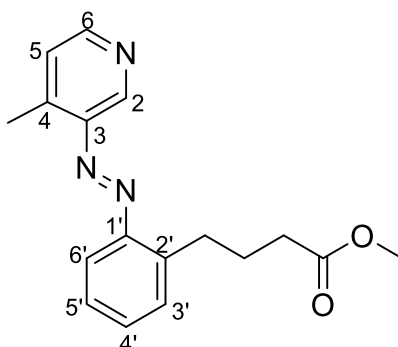
Ausb.: 4.00 mg (4.70 μmol , 72 %) ~roh.

MS (MALDI-TOF, Cl-CCA): $m/z = 815.5$ $[\text{M}-\text{Cl}]^+$, 832.5 $[\text{M}-\text{Cl}+\text{H}_2\text{O}]^+$.

MS (HR-ESI): $m/z =$ ber. 815.24544, gef. 815.24426 ($\Delta = 1.45$ ppm)

($\text{C}_{52}\text{H}_{37}\text{N}_7^{56}\text{Fe} = [\text{M}-\text{Cl}]^+$).

FT-IR (layer): $\tilde{\nu} = 2922$ (s), 2853 (s), 1732 (m), 1520 (w), 1460 (m), 1343 (m), 1072 (w), 1003 (m), 801 (m), 720 (m), 700 (s) cm^{-1} .

6.4.38 4-Methyl-3-(2'-butansäuremethylesterphenyl)azopyridin (62)^[88,103,212]

3-Amino-4-methylpyridin (**61**) (3.79 g, 35.0 mmol) wurde in Pyridin (10 mL) gelöst und unter Rühren mit Kalilauge (20 %-ig, 10.0 mL) versetzt. Eine Lösung aus 4-(2-Nitrosophenyl)butansäuremethylester (**53**) (3.63 g, 17.5 mmol) in Pyridin (20 mL) wurde tropfenweise hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 2.5 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wurde mit konz. Salzsäure ein pH-Wert von 5 eingestellt und mit Toluol extrahiert (3x 30 mL). Die vereinigten org. Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch aufgereinigt (Kieselgel, Ethanol, $R_f = 0.78$). Das so erhaltene Carbonsäurederivat wurde direkt weiter umgesetzt. 4-Methyl-3-(2'-butansäurephenyl)azopyridin (1.50 g, 5.29 mmol) wurde in Methanol (50 mL) gelöst und unter Rühren tropfenweise mit konz. Schwefelsäure (1.00 mL) versetzt. Es wurde unter Rühren für 18 h zum Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde in DCM (10 mL) aufgenommen und mit ges. NaCl- und ges. NH₄Cl-Lösung gewaschen (je 2x 20 mL). Die org. Phase wurde über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde zweimal säulenchromatographisch aufgereinigt ((a) Kieselgel, EE, $R_f = 0.70$, (b) Kieselgel, Cyclohexan/EE, 4:1, $R_f = 0.48$). Es wurde ein dunkelrotes Öl erhalten.

Ausb.: 1.46 g (4.91 mmol, 28 %).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, 300 K, CDCl_3): δ = 8.70 (s, 1 H, $H-2$), 8.50 (d, $^3J_{6,5} = 5.0$ Hz, $H-6$), 7.64 (dd, $^3J_{6',5'} = 8.1$ Hz, $^4J_{6',4'} = 1.2$ Hz, 1 H, $H-6'$), 7.43 (td, $^3J_{4',5'/4',3'} = 7.5$ Hz, $^4J_{4',6'} = 1.2$ Hz, 1 H, $H-4'$), 7.37 (dd, $^3J_{3',4'} = 7.5$ Hz, $^4J_{3',5'} = 1.3$ Hz, 1 H, $H-3'$), 7.32-7.27 (m, 2 H, $H-5$, $H-5'$), 3.64 (s, 3 H, OCH_3), 3.21 (m_c , 2 H, Ar-CH_2), 2.71 (s, 3 H, Py-CH_3), 2.38 (t, $^3J = 7.4$ Hz, 2 H, COCH_2), 2.04 (quin., $^3J = 7.4$ Hz, 2 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, 300 K, CDCl_3): δ = 173.8 (CO), 150.7 (C-6), 150.5 (C-1'), 146.7 (C-3), 145.3 (C-4), 142.2 (C-2'), 138.3 (C-2), 131.7 (C-4'), 130.8 (C-3'), 126.9 (C-5'), 126.0 (C-5), 115.4 (C-6'), 51.5 (OCH_3), 33.5 (COCH_2), 30.7 (Ar-CH_2), 27.1 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 17.2 (Py-CH_3) ppm.

MS (HR-ESI): m/z = ber. 298.15500, gef. 298.15476 ($\Delta = 0.81$ ppm)

($\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_3 = [\text{M}+\text{H}]^+$); ber. 595.30273, gef. 595.30229 ($\Delta = 0.74$ ppm)

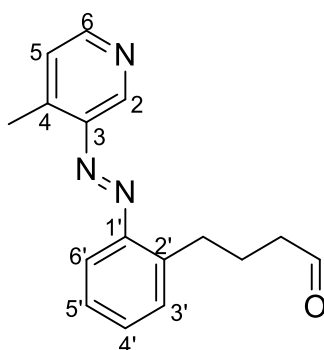
($\text{C}_{34}\text{H}_{39}\text{O}_4\text{N}_6 = [2\text{M}+\text{H}]^+$).

FT-IR (layer): $\tilde{\nu} = 3024$ (w), 2950 (w), 2864 (w), 1734 (s), 1590 (m), 1436 (m), 1196 (m), 1153 (m), 829 (m), 765 (s), 739 (m) cm^{-1} .

EA ($\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N}_3$):

	C	H	N	S
berechnet:	68.67	6.44	14.13	-
gefunden:	68.32	6.55	14.45	-

6.4.39 4-Methyl-3-(2'-butanalphenyl)azopyridin (**63**)^[255]



4-Methyl-3-(2'-butansäuremethylesterphenyl)azopyridin (**62**) (673 mg, 2.26 mmol) wurde unter Stickstoffatmosphäre in abs. DCM (30 mL) gelöst und bei -78°C tropfenweise mit DIBAL-H (2.72 mL, 2.72 mmol, 1.2 Äq) versetzt.

Es wurde 2 h bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt und anschließend abs. Methanol (2.00 mL) hinzugegeben. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und der Rückstand in Ethylacetat aufgenommen. Es wurde mit ges. NaCl-Lösung (3x 20 mL) gewaschen. Die org. Phase wurde über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch aufgereinigt (Kieselgel, Cyclohexan/EE, 4:1, $R_f = 0.21$). Es wurde ein orangerotes Öl erhalten.

Ausb.: 177 mg (662 μmol , 29 %).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, 300 K, CDCl_3): $\delta = 9.75$ (t, $^3J_{\text{CHO},\text{CH}_2\text{CHO}} = 1.6$ Hz, 1 H, CHO), 8.71 (s, 1 H, H-2), 8.50 (d, $^3J_{6,5} = 5.0$ Hz, H-6), 7.65 (dd, $^3J_{6',5'} = 8.1$ Hz, $^4J_{6',4'} = 1.2$ Hz, 1 H, H-6'), 7.43 (td, $^3J_{4',5'/4',3'} = 7.5$ Hz, $^4J_{4',6'} = 1.2$ Hz, 1 H, H-4'), 7.37 (dd, $^3J_{3',4'} = 7.5$ Hz, $^4J_{3',5'} = 1.3$ Hz, 1 H, H-3'), 7.32-7.27 (m, 2 H, H-5, H-5'), 3.21 (m_C, 2 H, Ar- CH_2), 2.72 (s, 3 H, CH_3), 2.51 (td, $^3J = 7.3$ Hz, $^4J_{\text{CH}_2\text{CHO},\text{CHO}} = 1.6$ Hz, 2 H, CH_2CHO), 2.05 (qui, $^3J = 7.3$ Hz, 2 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, 300 K, CDCl_3): $\delta = 202.2$ (CO), 150.7 (C-6), 150.4 (C-1'), 146.7 (C-3), 145.4 (C-4), 142.0 (C-2'), 138.2 (C-2) 131.8 (C-4'), 130.8 (C-3'), 127.0 (C-5'), 126.1 (C-5), 115.5 (C-6'), 43.3 (COCH_2), 30.6 (Ar- CH_2), 24.4 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 17.2 (CH_3) ppm.

MS (HR-ESI): $m/z =$ ber. 268.14444, gef. 268.14427 ($\Delta = 0.63$ ppm)

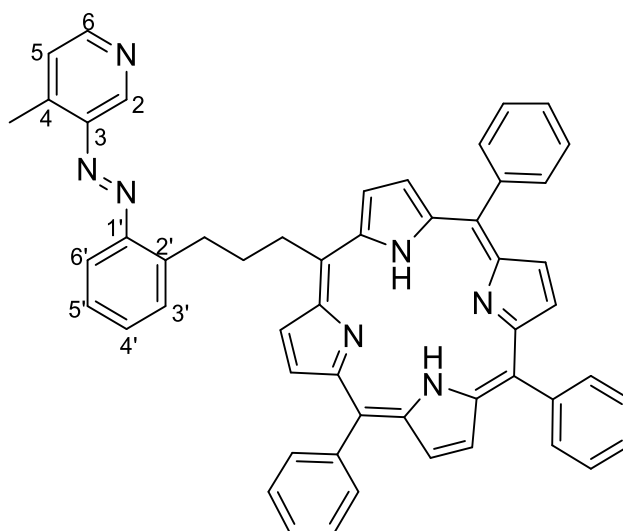
($\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ON}_3 = [\text{M}+\text{H}]^+$).

FT-IR (layer): $\tilde{\nu} = 3057$ (w), 2927 (w), 2719 (w), 1720 (s), 1590 (m), 1480 (m), 1400 (m), 1213 (m), 1063 (w), 829 (m), 765 (s) cm^{-1} .

EA ($\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{ON}_3$):

	C	H	N	S
berechnet:	71.89	6.41	15.72	-
gefunden:	71.03	6.17	15.48	-

6.4.40 5,10,20-Triphenyl-15-(3-(2-(4-methylpyridin-3-yl)diazenyl)phenyl)-propyl-porphyrin (**64**)^[248,249]



4-Methyl-3-(2'-butanalphenyl)azopyridin (**63**) (242 mg, 905 μmol), frisch destilliertes Benzaldehyd (**59**) (91.5 μL , 905 μmol) und Bortrifluorid-Diethyletherat (195 μL , 1.54 mmol) wurden unter Stickstoffatmosphäre in Chloroform (230 mL) gelöst. 5-Phenyldipyrromethan (**58**) (404 mg, 1.81 mmol) wurde ebenfalls in Chloroform (10 mL) gelöst und zu der Reaktionsmischung über einen Zeitraum von 1 h hinzugegeben. Nach 5 h Rühren bei Raumtemp. wurde die Reaktionslösung mit *p*-Chloranil (468 mg, 1.90 mmol) versetzt und für 16 h zum Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde in Chloroform (5.00 mL) aufgenommen und über Kieselgel filtriert. Das Rohprodukt wurde zweimal säulenchromatographisch aufgereinigt ((a) Kieselgel, Chloroform/Methanol, 95:5, $R_f = 0.26$, (b) Kieselgel, DCM/EE, 9:1, $R_f = 0.60$). 5,10,20-Triphenyl-15-(3-(2-(4-methylpyridin-3-yl)diazenyl)phenyl)-propyl-porphyrin (**64**) konnte als dunkelbrauner Feststoff isoliert werden.

Ausb.: 118 mg (152 μmol , 17 %).

¹H-NMR (500 MHz, 300 K, CDCl_3 , TMS): $\delta = 9.23$ (d, $J = 4.8$ Hz, 2 H, *H*- β -Pyrrol), 8.79 (s, 1 H, *H*-2), 8.70 (s, 2 H, *H*- β -Pyrrol), 8.70 (s, 4 H, *H*- β -Pyrrol), 8.37 (d, $^3J_{6,5} = 5.0$ Hz, 1 H, *H*-6), 8.11-8.08 (m, 6 H, *H*-Phenyl_{ortho}), 7.74-7.62 (m, 10 H, *H*-Phenyl_{meta/para}, *H*-6'), 7.44-7.38 (m, 2 H, *H*-3', *H*-4'), 7.28 (m_c, 1 H, *H*-5'), 7.09 (d, $^3J_{5,6} = 5.0$ Hz, 1 H, *H*-5), 5.01 (m_c, 2 H, Por- CH_2), 3.67 (t, $^3J = 7.4$ Hz, 2 H, Ar- CH_2), 2.88 (m_c, 2 H, Ar- CH_2CH_2), 2.53 (s, 3 H, CH_3), 1.18 (s, 2 H, NH) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, 300 K, CDCl_3 , TMS): $\delta = 150.7$ (C-1'), 150.3 (C-6), 146.9 (C-3), 146.4 (C-4), 142.8 (C-2'), 138.3 (C-2), 134.5 (C-Phenyl_{ortho}), 131.9 (C-4'), 130.8 (C-3'), 127.6 (C-Phenyl_{para}), 126.9 (C-5'), 126.6 (C-Phenyl_{meta}), 126.1 (C-5), 115.6 (C-6'), 41.1 (Ar-CH₂CH₂), 35.1 (Por-CH₂), 32.3 (Ar-CH₂), 17.2 (CH₃) ppm.

MS (MALDI-TOF, CI-CCA): $m/z = 776.7$ $[\text{M}+\text{H}]^{2+}$.

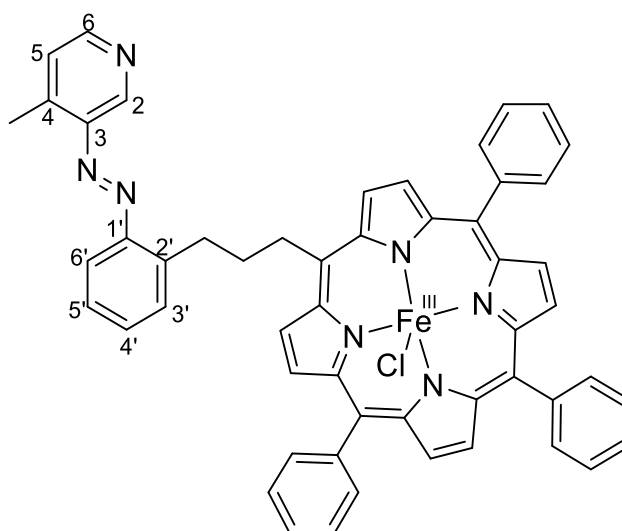
MS (HR-ESI): $m/z = \text{ber. } 776.34962, \text{gef. } 776.34874$ ($\Delta = 1.13$ ppm)

($\text{C}_{53}\text{H}_{42}\text{N}_7 = [\text{M}+\text{H}]^+$); ber. 388.67845, gef. 388.67799 ($\Delta = 1.19$ ppm)

($\text{C}_{53}\text{H}_{43}\text{N}_7 = [\text{M}+2\text{H}]^+$).

FT-IR (layer): $\tilde{\nu} = 3389$ (m), 2927 (w), 1596 (w), 1408 (s), 1307 (s), 1200 (s), 980 (w), 882 (s), 798 (m), 702 (s) cm^{-1} .

6.4.41 5-(Propyl-2'-phenylazo-methylpyridin)-10,15,20-trisphenyl-eisen(III)-porphyrinchlorid (**65**)^[247]



Das funktionalisierte Porphyrin (**64**) (40.0 mg, 51.5 μmol) wurde in Acetonitril (30 mL) gelöst und die Lösung für 20 min mit Stickstoff durchgast. Danach wurde Eisen(II)chlorid-Tetrahydrat (184 mg, 928 μmol) hinzugegeben und unter Rühren für 20 h zum Rückfluss erhitzt. Im Anschluss wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch aufgereinigt (Kieselgel, DCM/Methanol, 97:3, $R_f = 0.30$).

Ausb.: 20.0 mg (23.1 μmol , 45 %).

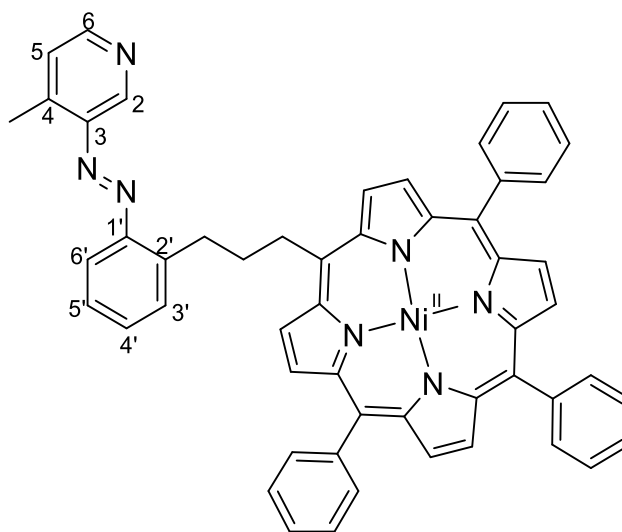
MS (MALDI-TOF, CI-CCA): $m/z = 829.5$ $[\text{M}-\text{Cl}]^+$.

MS (HR-ESI): m/z = ber. 829.26109, gef. 829.26054 ($\Delta = 0.66$ ppm)

($C_{53}H_{39}N_7^{56}Fe = [M-Cl]^+$).

FT-IR (layer): $\tilde{\nu} = 3358$ (w), 2923 (w), 2852 (w), 1690 (s), 1679 (s), 1568 (m), 1258 (w), 1109 (s), 1004 (w), 750 (s), 712 (s) cm^{-1} .

6.4.42 5-(Propyl-2'-phenylazo-methylpyridin)-10,15,20-trisphenyl-nickel(II)-porphyrin (66)



5,10,20-Triphenyl-15-(3-(2-(4-methylpyridin-3-yl)diazenyl)phenyl)-propyl)-porphyrin (**64**) (50.0 mg, 64.4 μ mol) und Nickel(II)acetylacetonat (298 mg, 1.16 mmol) wurden in Toluol (40 mL) gelöst und die Lösung unter Rühren für 20 h zum Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand in Chloroform (5.00 mL) aufgenommen. Es wurde über Kieselgel filtriert und mit Chloroform gewaschen. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch aufgereinigt (Kieselgel, DCM, $R_f = 0.58$).

Ausb.: 15.0 mg (18.0 μ mol, 30 %).

1H -NMR (500 MHz, 300 K, Aceton- d_6): $\delta = 11.2$ (s, 2 H, $H-\beta$ -Pyrrol), 10.4 (s, 4 H, $H-\beta$ -Pyrrol), 10.3 (s, 2 H, $H-\beta$ -Pyrrol), 9.37 (s, 1 H, $H-2$), 8.04-7.94 (m, 6 H, H -Phenyl_{ortho}, $H-6$), 7.79-7.72 (m, 10 H, H -Phenyl_{meta/para}, $H-5$), 7.55 (d, $^3J_{3',4'} = 7.4$ Hz, 1 H, $H-3'$), 7.42 (t, $^3J_{4',5'/4',3'} = 7.4$ Hz, 1 H, $H-4'$), 7.28-7.21 (m, 2 H, $H-5'$, $H-6'$), 5.24 (m_c, 2 H, Por- CH_2), 3.64 (m_c, 2 H, Ar- CH_2), 2.97 (m_c, 2 H, Ar- CH_2CH_2), 1.71 (s, 3 H, CH_3) ppm.

MS (MALDI-TOF, CI-CCA): $m/z = 832.6 [M+H]^+$.

MS (HR-ESI): $m/z = \text{ber. } 832.26932, \text{ gef. } 832.26772 (\Delta = 1.92 \text{ ppm})$

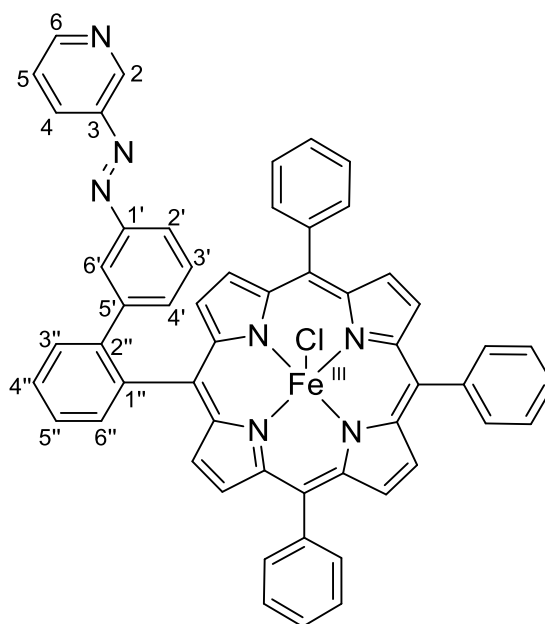
($C_{53}H_{40}N_7^{58}Ni = [M+H]^+$).

FT-IR (layer): $\tilde{\nu} = 2348 \text{ (w)}, 1963 \text{ (w)}, 1596 \text{ (w)}, 1440 \text{ (w)}, 1406 \text{ (w)}, 1180 \text{ (m)}, 1071 \text{ (m)}, 1006 \text{ (s)}, 884 \text{ (m)}, 795 \text{ (s)}, 751 \text{ (s)}, 700 \text{ (s)} \text{ cm}^{-1}$.

EA ($C_{53}H_{39}N_7Ni \cdot 3 \text{ Ethylacetat}$):

	C	H	N	S
berechnet:	71.17	5.79	8.94	-
gefunden:	71.52	5.31	8.73	0.02

6.4.43 5-(Biphenylazopyridin)-10,15,20-trisphenyl-eisen(III)-porphyrinchlorid (**39b**)^[247]



5-(Biphenylazopyridin)-10,15,20-trisphenyl-porphyrin (**38b**) (3.00 mg, 3.77 μmol) und Eisen(II)chlorid-Tetrahydrat (13.5 mg, 67.8 μmol) wurden unter Stickstoffatmosphäre in Acetonitril (10.0 mL), welches zuvor für 20 min mit Stickstoff durchgast wurde, gelöst. Es wurde für 17 h zum Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde in DCM (5.00 mL) aufgenommen und mit dest. Wasser gewaschen (3x 5.00 mL).

Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch aufgereinigt (Kieselgel, DCM/Methanol, 98:2, $R_f = 0.43$). Es wurde ein schwarzbrauner Feststoff erhalten.

Ausb.: 2.00 mg (2.26 μmol , 60 %).

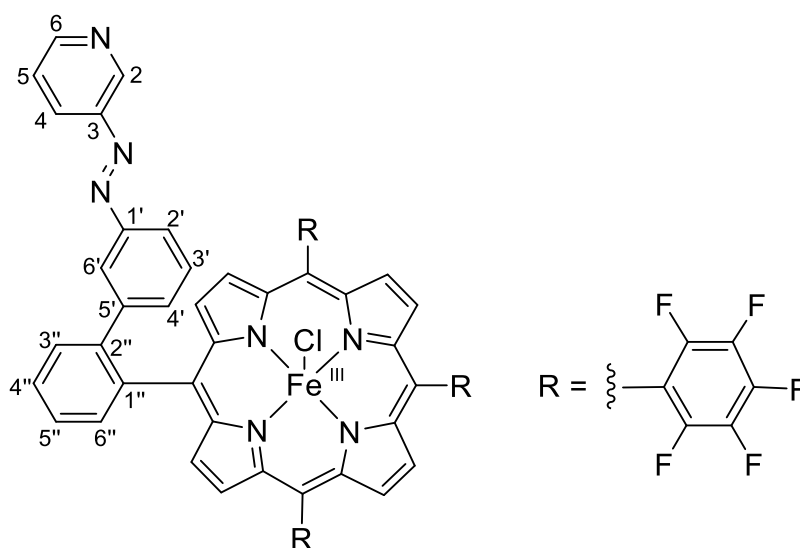
MS (MALDI-TOF, CI-CCA): $m/z = 884.8$ $[\text{M}+\text{H}]^+$, 849.9 $[\text{M}-\text{Cl}]^+$.

MS (HR-ESI): $m/z = \text{ber. } 849.22979$, gef. 849.22914 ($\Delta = 0.76$ ppm)

($\text{C}_{55}\text{H}_{35}\text{N}_7^{56}\text{Fe} = [\text{M}-\text{Cl}]^+$).

FT-IR (layer): $\tilde{\nu} = 2922$ (s), 2853 (m), 1730 (w), 1598 (w), 1460 (m), 1376 (w), 1339 (w), 1258 (w), 1112 (s), 1002 (s), 802 (m), 751 (m), 702 (s) cm^{-1} .

6.4.44 5-(Biphenylazopyridin)-10,15,20-tris(pentafluorophenyl)-eisen(III)-porphyrinchlorid (**39a**)^[247]



5-(Biphenylazopyridin)-10,15,20-tris(pentafluorophenyl)porphyrin (**38a**) (10.7 mg, 10.0 μmol) und Eisen(II)chlorid-Tetrahydrat (35.9 mg, 180 μmol) wurden unter Stickstoffatmosphäre in Acetonitril (10.0 mL) gelöst, welches zuvor 15 min mit Stickstoff durchgast wurde. Die Reaktionslösung wurde für 1 h zum Rückfluss erhitzt. Im Anschluss wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde in DCM (5.00 mL) aufgenommen und mit dest. Wasser gewaschen (3x 10 mL). Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch aufgereinigt (Kieselgel, DCM/Methanol, 97:3, $R_f = 0.38$). Das Porphyrin **39a** wurde als brauner Feststoff erhalten.

Ausb.: quant.

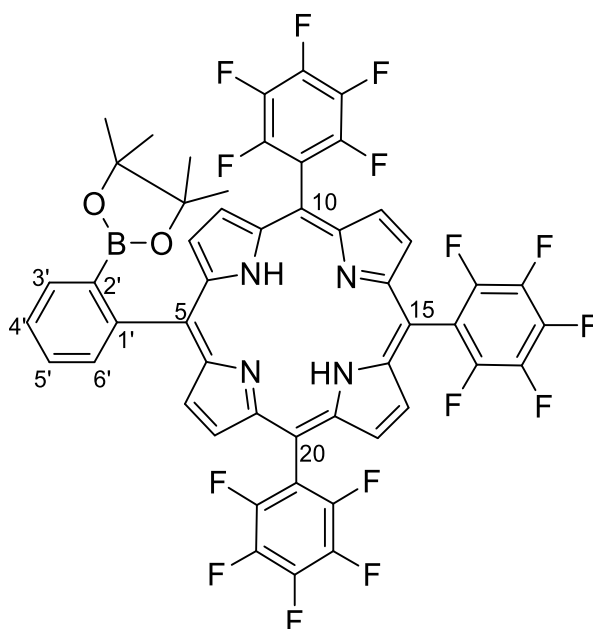
MS (MALDI-TOF, CI-CCA): $m/z = 1155.4 [M+H]^+$, $1119.0 [M-Cl]^+$.

MS (HR-ESI): $m/z = \text{ber. } 1119.08846$, $\text{gef. } 1119.08706$ ($\Delta = 1.25$ ppm)

($C_{55}H_{20}N_7F_{15}^{56}Fe = [M-Cl]^+$).

FT-IR (layer): $\tilde{\nu} = 2924$ (w), 2859 (w), 1576 (w), 1519 (s), 1491 (s), 1336 (w), 1053 (w), 987 (s), 939 (s), 805 (w), 762 (s), 749 (s) cm^{-1} .

6.4.45 5-(Phenyl-2'-(boronsäurepinakolester))-10,15,20-tris(pentafluorophenyl)-porphyrin (**44**)^[118]



Unter Stickstoffatmosphäre wurden frisch destilliertes Pyrrol (**41**) ($700 \mu\text{L}$, 10.1 mmol), Pentafluorobenzaldehyd (**43**) (1.43 g, 7.29 mmol) und 2-Formylphenylboronsäurepinakolester (**42**) ($531 \mu\text{L}$, 2.43 mmol) in entgastem DCM (400 mL) gelöst und Bortrifluorid-Diethyletherat ($150 \mu\text{L}$, 1.19 mmol) tropfenweise hinzugegeben. Es wurde für 16 h zum Rückfluss erhitzt. Im Anschluss wurde die Reaktionslösung mit *p*-Chloranil (1.90 g, 7.73 mmol) versetzt und erneut für 16 h zum Rückfluss erhitzt. Die Reaktionslösung wurde über Celite[®] filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch aufgereinigt (Kieselgel, *n*-Pentan/DCM, $9:1 \rightarrow 6:4$, $R_f = 0.20$). Das Porphyrin **44** wurde als violetter Feststoff isoliert.

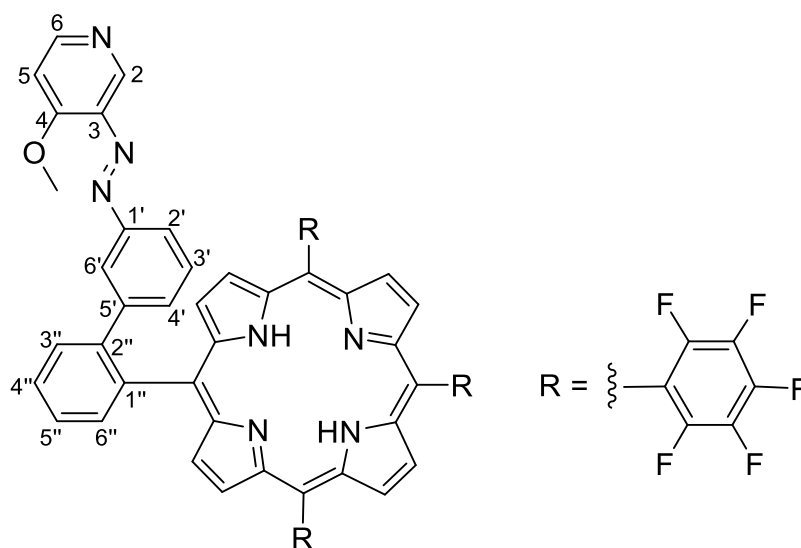
Ausb.: 628 mg (621 μmol , 26 %, Lit.:^[118] 24 %).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, 300 K, CDCl_3): δ = 8.94-8.85 (m, 6 H, *H*- β -Pyrrol), 8.77 (d, 3J = 4.3 Hz, 2 H, *H*- β -Pyrrol), 8.24 (dd, $^3J_{6',5'} = 7.3$ Hz, $^4J_{6',4'} = 1.7$ Hz, 1 H, *H*-6'), 8.14 (dd, $^3J_{3',4'} = 7.3$ Hz, $^4J_{3',5'} = 1.3$ Hz, 1 H, *H*-3'), 7.82 (m_c , 2 H, *H*-4', *H*-5'), 0.21 (s, 12 H, CH_3), -2.76 (br s, 2 H, *NH*) ppm.

$^{19}\text{F-NMR}$ (470 MHz, 300 K, CDCl_3): δ = -136.86 (dd, $^3J = 24.2$ Hz, $^4J = 7.6$ Hz, 1 F, Por-Ar-*o*-F), -137.02 (dd, $^3J = 24.2$ Hz, $^4J = 7.6$ Hz, 2 F, Por-Ar-*o*-F), -137.21 (dd, $^3J = 24.2$ Hz, $^4J = 7.6$ Hz, 1 F, Por-Ar-*o*-F), -137.66 (dd, $^3J = 24.2$ Hz, $^4J = 7.6$ Hz, 2 F, Por-Ar-*o*-F), -152.31 bis -152.54 (m, 3 F, Por-Ar-*p*-F), -162.22 bis -162.27 (m, 4 F, Por-Ar-*m*-F), -162.34 (td, $^3J = 22.6$ Hz, $^4J = 8.4$ Hz, 2 F, Por-Ar-*m*-F) ppm.

MS (MALDI-TOF, Cl-CCA): $m/z = 1011.4$ $[\text{M}+\text{H}]^+$.

6.4.46 5-(Biphenylazo-methoxypyridin)-10,15,20-tris(pentafluorophenyl)-porphyrin (**46**)^[118]



5-(Phenyl-2'-(boronsäurepinakolester))-10,15,20-tris(pentafluorophenyl)-porphyrin (**44**) (100 mg, 98.9 μmol), 3-(3'-Bromphenylazo)-4-methoxypyridin (**45**) (57.8 mg, 198 μmol), Kaliumcarbonat (45.1 mg, 326 μmol) in dest. Wasser (2.50 mL) und Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) (10.0 mg, 8.65 μmol) wurden unter Stickstoffatmosphäre in Toluol (11.0 mL) und Ethanol (4.00 mL) gelöst. Die Reaktionslösung wurde für 18 h bei 80 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wurde mit DCM extrahiert (4x 10 mL) und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt.

Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch aufgereinigt (Kieselgel, Cyclohexan/EE, 4:1 → EE, $R_f = 0.31$). Es konnte ein dunkelvioletter Feststoff erhalten werden.

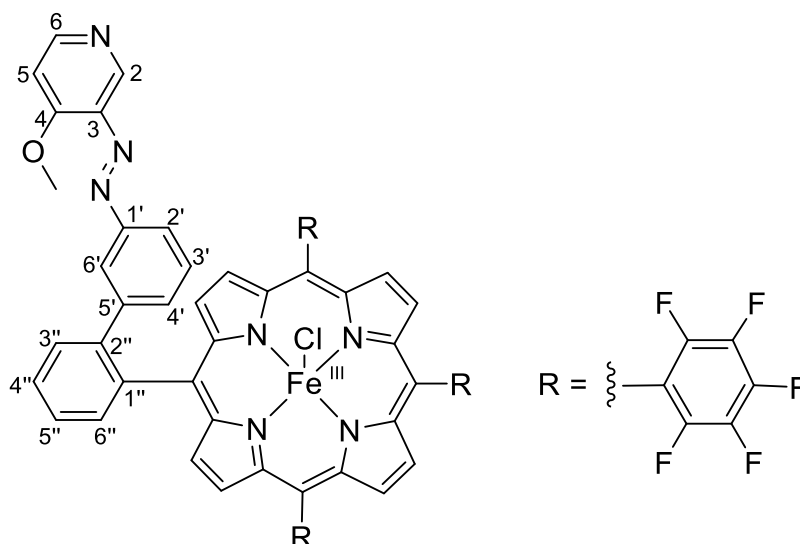
Ausb.: 86.0 mg (78.5 μmol , 79 %).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, 300 K, Toluol- d_8): $\delta = 8.90$ (d, $^3J = 4.8$ Hz, 2 H, $H-\beta$ -Pyrrol), 8.59 (d, $^3J = 4.8$ Hz, 2 H, $H-\beta$ -Pyrrol), 8.56 (d, $^3J = 4.8$ Hz, 2 H, $H-\beta$ -Pyrrol), 8.50 (s, 1 H, $H-2$), 8.48 (d, $^3J = 4.8$ Hz, 2 H, $H-\beta$ -Pyrrol), 8.26 (t, $^4J_{6',2'/6',4'} = 1.8$ Hz, 1 H, $H-6'$), 8.20 (d, $^3J_{6,5} = 5.8$ Hz, 1 H, $H-6$), 7.93 (dd, $^3J_{6'',5''} = 7.6$ Hz, $^4J_{6'',4''} = 1.1$ Hz, 1 H, $H-6''$), 7.70 (dd, $^3J_{3'',4''} = 7.6$ Hz, $^4J_{3'',5''} = 1.1$ Hz, 1 H, $H-3''$), 7.61 (td, $^3J_{4'',3''/4'',5''} = 7.6$ Hz, $^4J_{4'',6''} = 1.1$ Hz, 1 H, $H-4''$), 7.48 (td, $^3J_{5'',6''/5'',4''} = 7.6$ Hz, $^4J_{5'',3''} = 1.1$ Hz, 1 H, $H-5''$), 6.98 (m_c , 1 H, $H-2'$), 6.84 (m_c , 1 H, $H-4'$), 6.04 (d, $^3J = 5.8$ Hz, 1 H, $H-5$), 5.89 (t, $^3J_{3',4'/3',2'} = 7.9$ Hz, 1 H, $H-3'$), 3.03 (s, 3 H, OCH_3), -3.10 (br s, 2 H, NH) ppm.

$^{19}\text{F-NMR}$ (470 MHz, 300 K, Toluol- d_8): $\delta = -136.77$ (dd, $^3J = 24.8$ Hz, $^5J = 8.4$ Hz, 2 F, Por-Ar- o -F), -136.84 (dd, $^3J = 24.8$ Hz, $^5J = 8.1$ Hz, 1 F, Por-Ar- o -F), -136.92 (dd, $^3J = 24.9$ Hz, $^5J = 7.7$ Hz, 1 F, Por-Ar- o -F), -137.45 (dd, $^3J = 24.4$ Hz, $^5J = 6.9$ Hz, 2 F, Por-Ar- o -F), -151.86 (t, $^3J = 21.7$ Hz, 1 F, Por-Ar- p -F), -152.05 (t, $^3J = 20.9$ Hz, 2 F, Por-Ar- p -F), -161.65 (m_c , 2 F, Por-Ar- m -F), -162.03 (m_c , 2 F, Por-Ar- m -F), -162.23 (m_c , 2 F, Por-Ar- m -F) ppm.

MS (MALDI-TOF, CI-CCA): $m/z = 1096.6$ $[\text{M}+\text{H}]^+$.

6.4.47 5-(Biphenylazo-methoxypyridin)-10,15,20-tris(pentafluorophenyl)-eisen(III)-porphyrinchlorid (47)^[247]



Unter Stickstoffatmosphäre wurden 5-(Biphenylazo-methoxypyridin)-10,15,20-tris-(pentafluorophenyl)-porphyrin (**46**) (31.0 mg, 28.3 μmol) und Eisen(II)chlorid-Tetrahydrat (84.8 mg, 427 μmol) in Acetonitril (15.0 mL) gelöst, welches zuvor für 15 min mit Stickstoff durchgast wurde. Es wurde für 30 min bei 80 °C gerührt. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde mit DCM (5.00 mL) aufgenommen und mit dest. Wasser gewaschen (3x 10 mL). Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch aufgereinigt (Kieselgel, DCM/Methanol, 99:1, $R_f = 0.25$). Das Porphyrin **47** wurde als brauner Feststoff erhalten.

Ausb.: 20.0 mg (16.9 μmol , 60 %).

MS (MALDI-TOF, CI-CCA): $m/z = 1185.3$ $[\text{M}+\text{H}]^+$, 1149.3 $[\text{M}-\text{Cl}]^+$.

MS (HR-ESI): $m/z = \text{ber. } 1149.09902$, gef. 1149.09811 ($\Delta = 0.79$ ppm)

($\text{C}_{56}\text{H}_{22}\text{ON}_7\text{F}_{15}^{56}\text{Fe} = [\text{M}-\text{Cl}]^+$).

FT-IR (layer): $\tilde{\nu} = 2929$ (w), 1751 (w), 1598 (w), 1520 (m), 1487 (s), 1335 (w), 1077 (w), 1053 (w), 987 (s), 938 (s), 803 (w), 762 (s) cm^{-1} .

6.5 Belichtungsexperimente der Propyl-Plattenspieler

Der Eisen(III)-Propyl-Plattenspieler **65** und das Nickel(II)-Analogon **66** wurden bezüglich ihrer Photoisomerisierung mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie (500 MHz) untersucht. Dabei wurde jeweils eine 2 mM Lösung in Aceton- d_6 verwendet. Die in Abschnitt 6.1.10 beschriebenen LEDs dienen zur Belichtung mit den Wellenlängen 505, 435 und 365 nm.

6.5.1 5-(Propyl-2'-phenylazo-methylpyridin)-10,15,20-trisphenyl-eisen(III)-porphyrinchlorid (**65**)

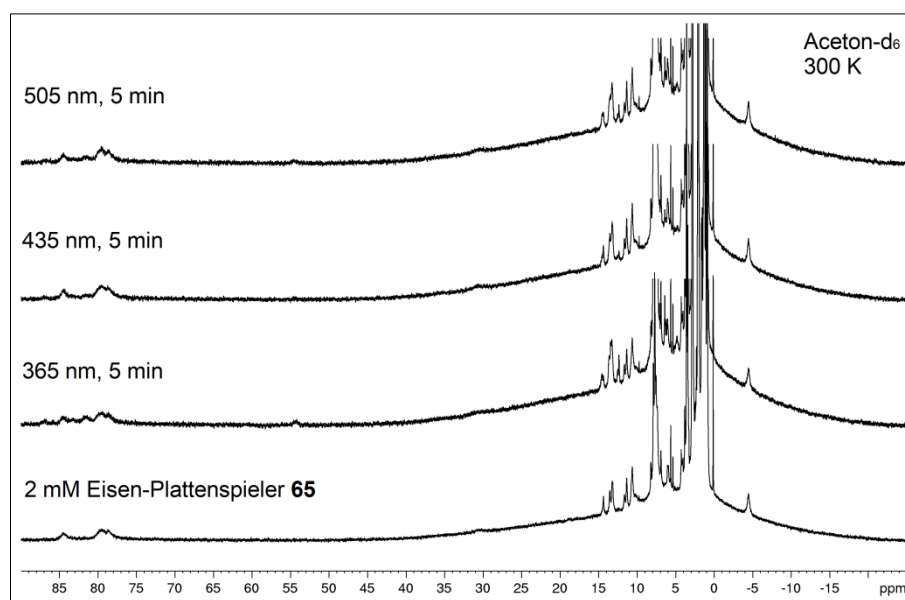
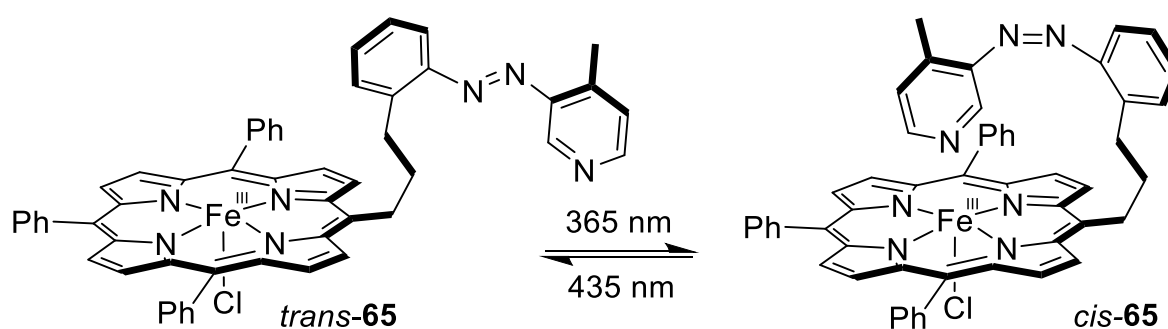


Abb. 152: $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von 5-(Propyl-2'-phenylazo-methylpyridin)-10,15,20-trisphenyl-eisen(III)-porphyrinchlorid (**65**) (2 mM) in Aceton- d_6 nach Belichtung mit 505 nm, 435 nm und 365 nm.

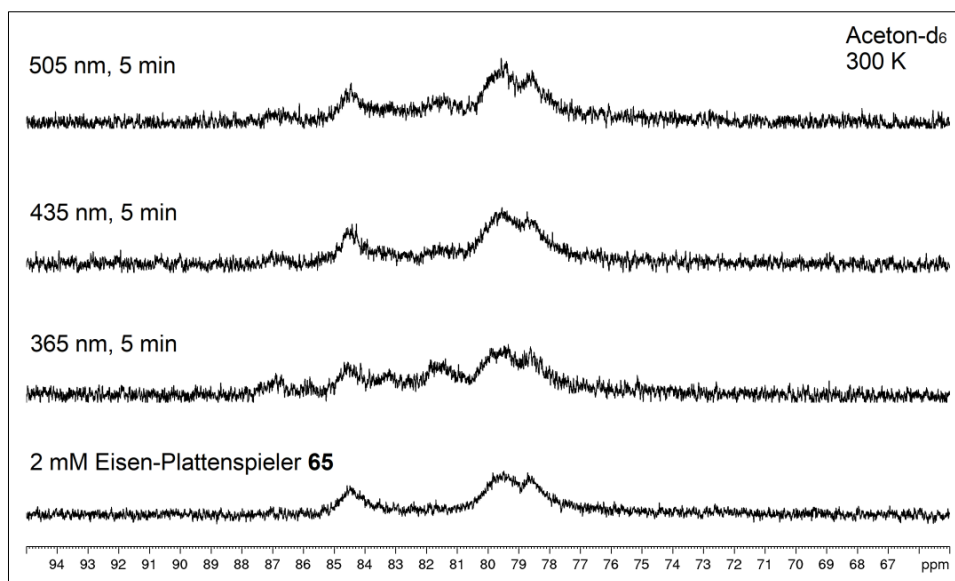


Abb. 153: Tieffeldbereich der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von Eisen-Propyl-Plattenspieler **65** (2 mM) in Aceton-d_6 nach Belichtung mit 505 nm, 435 nm und 365 nm.

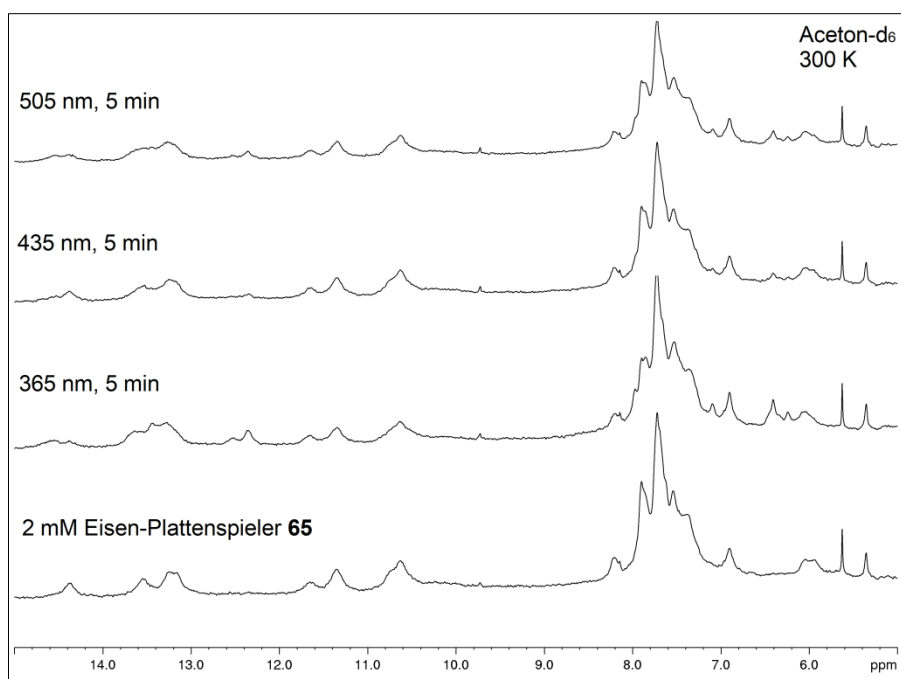


Abb. 154: Aromatischer Bereich der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von Eisen-Propyl-Plattenspieler **65** (2 mM) in Aceton-d_6 nach Belichtung mit 505 nm, 435 nm und 365 nm.

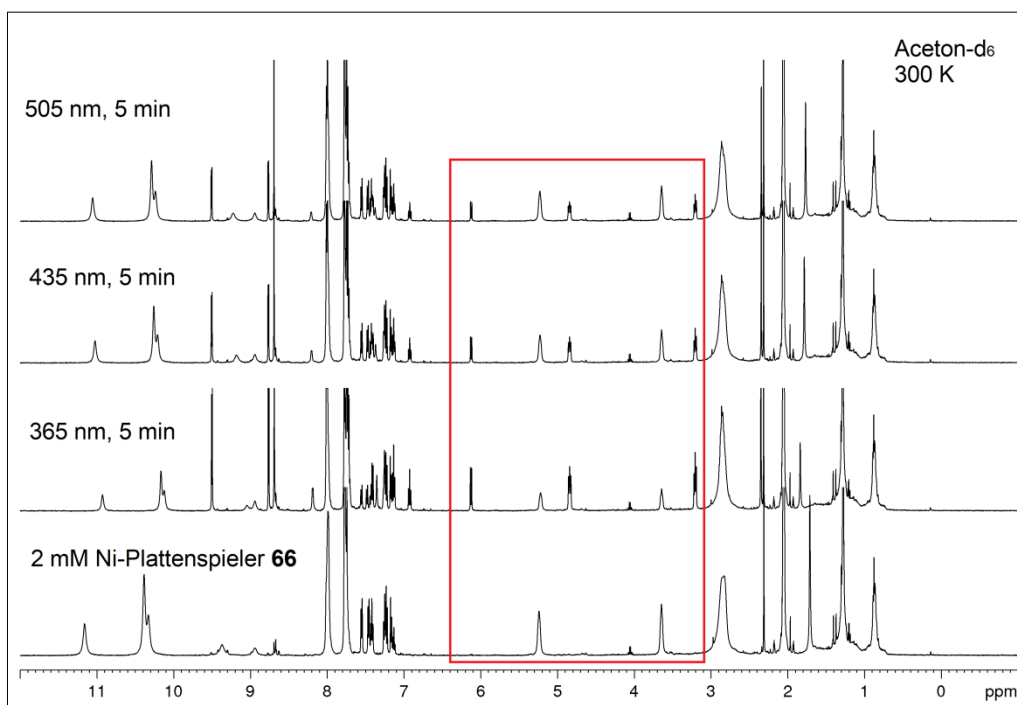
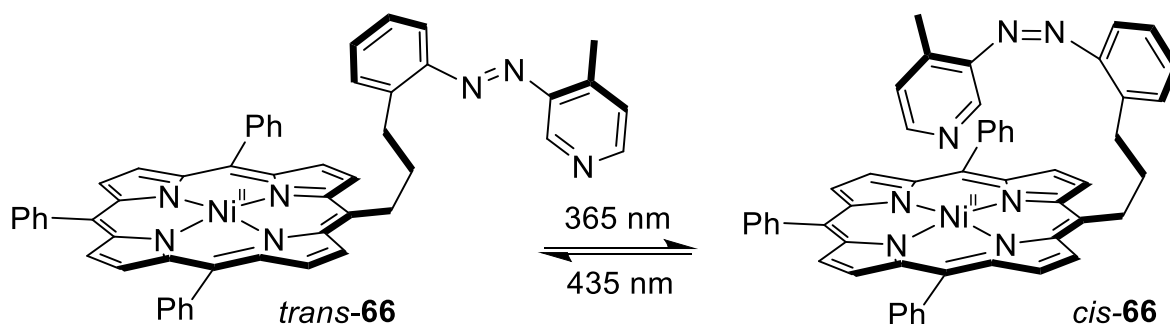
6.5.2 5-(Propyl-2'-phenylazo-methylpyridin)-10,15,20-trisphenyl-nickel(II)-porphyrin (66)

Abb. 155: ¹H-NMR-Spektren von 5-(Propyl-2'-phenylazo-methylpyridin)-10,15,20-trisphenyl-nickel(II)-porphyrin (**66**) (2 mM) in Aceton-d₆ nach Belichtung mit 505 nm, 435 nm und 365 nm.

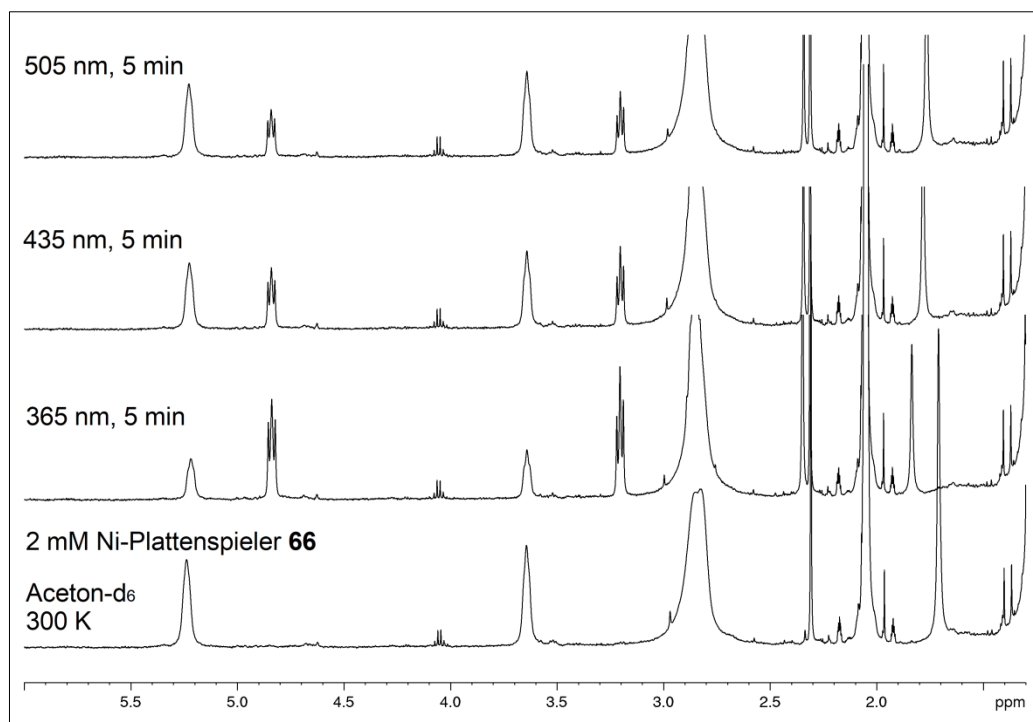


Abb. 156: ^1H -NMR-Spektren von Nickel-Plattenspieler **66** (2 mM) in Aceton-d₆ nach Belichtung mit 505 nm, 435 nm und 365 nm.

7 Anhang

7.1 Abkürzungsverzeichnis

In dieser Arbeit wurden die folgenden Abkürzungen verwendet:

Abb.	Abbildung
Ausb.	Ausbeute
<i>n</i> -BuLi	<i>n</i> -Butyllithium
D	Tage
DC	Dünnschichtchromatographie
DCM	Dichlormethan
dest.	destilliert
DIBAL-H	Diisobutylaluminiumhydrid
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DMS	Dimethylsulfamoyl
DMSO	Dimethylsulfoxid
DMTSCI	Dimethylhexylsilylchlorid
EA	Elementaranalyse
EE	Essigsäureethylester
ESI	Elektrospray-Ionisation
<i>et al.</i>	et alii
Fa.	Firma
FeTPPCI	Eisen(III)-5,10,15,20-tetraphenylporphyrinchlorid
FeTPPClO ₄	Eisen(III)-5,10,15,20-tetraphenylporphyrinperchlorat
FeTPPN ₃	Eisen(III)-5,10,15,20-tetraphenylporphyrinazid
FeTPPNCO	Eisen(III)-5,10,15,20-tetraphenylporphyrincyanat
FeTPPNCS	Eisen(III)-5,10,15,20-tetraphenylporphyrinisothiocyanat
EtOH	Ethanol
FDI	Field Desorption Ionization
ges.	gesättigt

h	Stunden
HS	high-spin
i. Vak.	im Vakuum
IR	Infrarotspektroskopie
konz.	konzentriert
Lit.	Literatur
LS	low-spin
MALDI	Matrix-assisted Laser Desorption/Ionization
MS	Massenspektrometrie
Min	Min
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
org.	organische
Raumtemp.	Raumtemperatur
R_f	Retentionsfaktor
RP-HPLC	Reversed Phase High Performance Liquid Chromatography
Smp.	Schmelzpunkt
SHE	Standardwasserstoffelektrode
Tab.	Tabelle
TBAF	Tetrabutylammoniumfluorid
THF	Tetrahydrofuran
TOF	Time of Flight
Tr	Trityl
UV/Vis	Ultraviolet/Visible
verd.	verdünnt
wässr.	wässrig
ZnTPP	Zinktetraphenylporphyrin

7.2 Emissionsspektren

Die Emissionsspektren der verwendeten Belichtungsapparaturen wurden mit dem USB4200 der Fa. Ocean Optics aufgenommen.

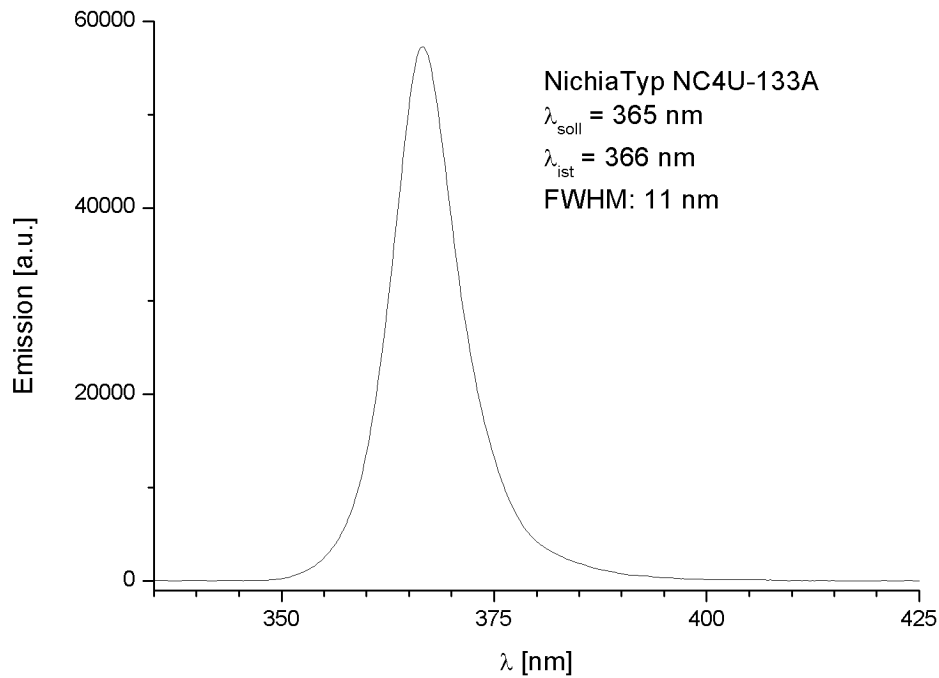


Abb. 157: Emissionsspektrum der verwendeten LED für Belichtungen mit 365 nm.

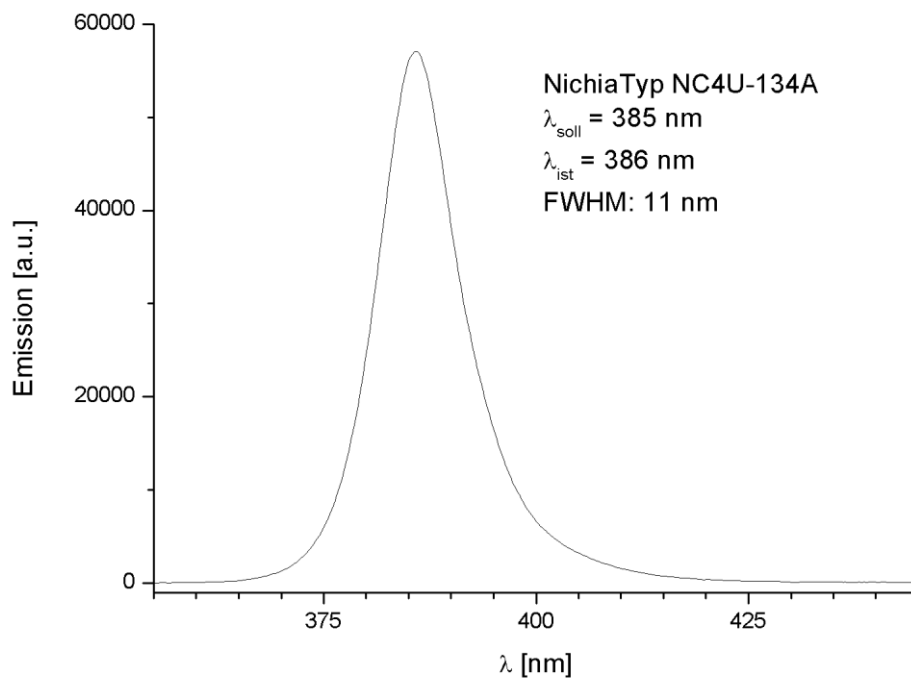


Abb. 158: Emissionsspektrum der verwendeten LED für Belichtungen mit 385 nm.

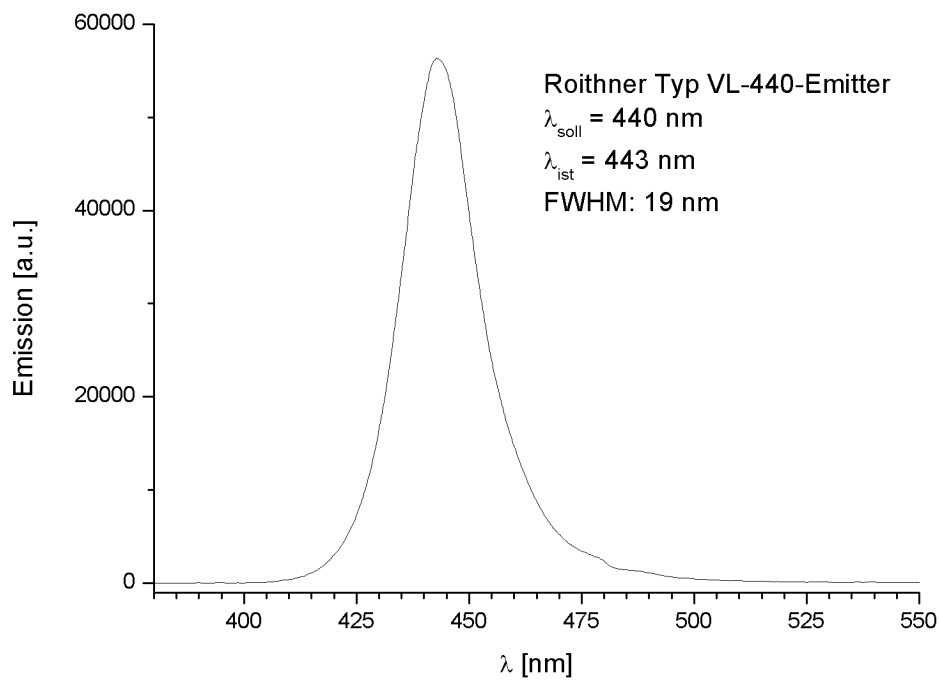


Abb. 159: Emissionsspektrum der verwendeten LED für Belichtungen mit 440 nm.

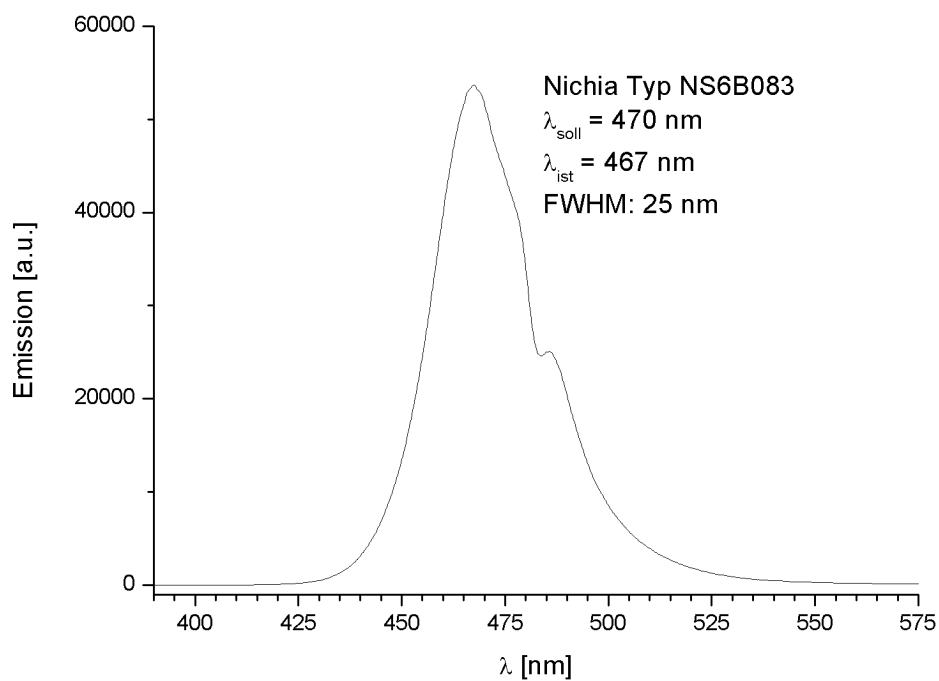


Abb. 160: Emissionsspektrum der verwendeten LED für Belichtungen mit 470 nm.

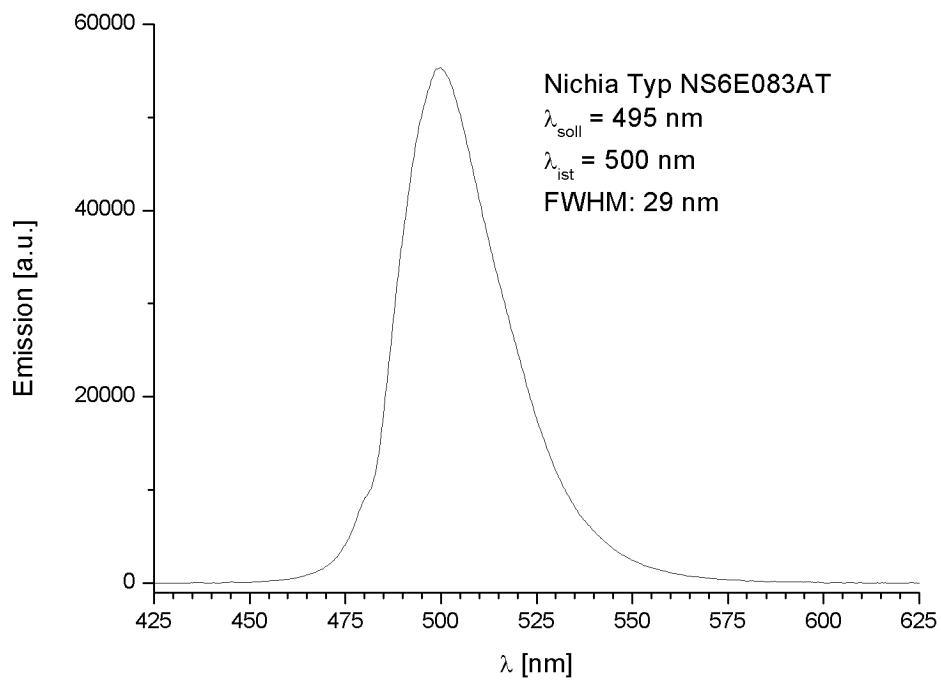


Abb. 161: Emissionsspektrum der verwendeten LED für Belichtungen mit 495 nm.

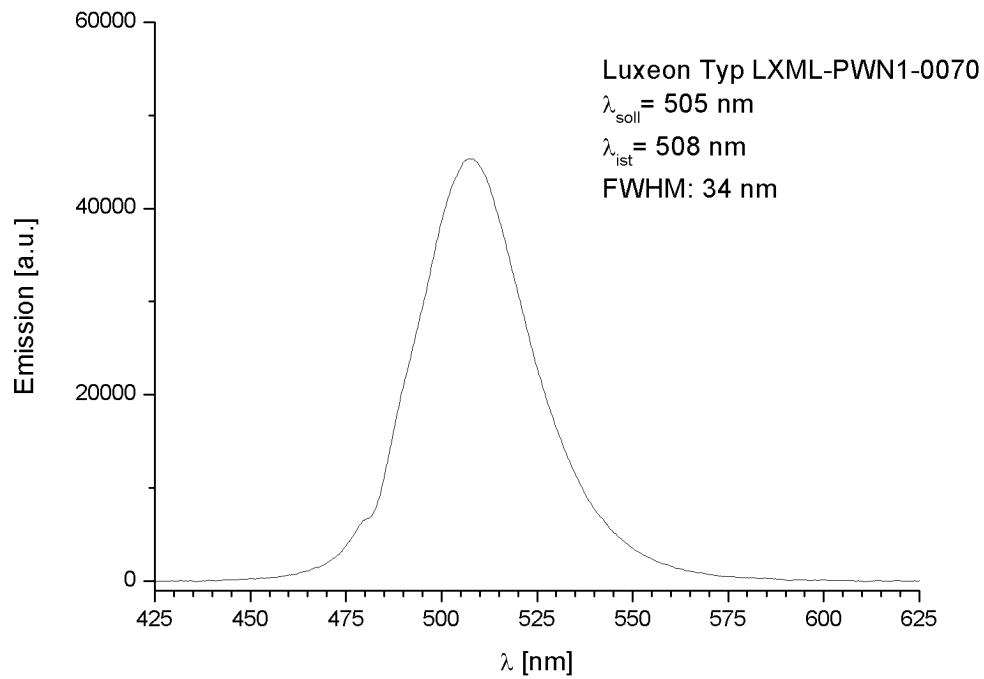


Abb. 162: Emissionsspektrum der verwendeten LED für Belichtungen mit 505 nm.

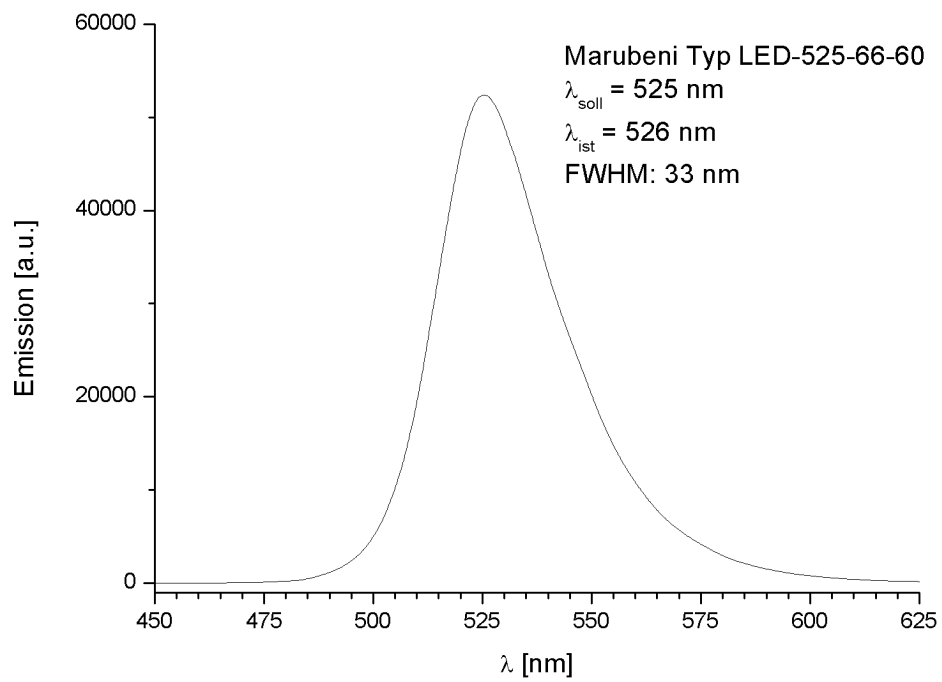


Abb. 163: Emissionsspektrum der verwendeten LED für Belichtungen mit 525 nm.

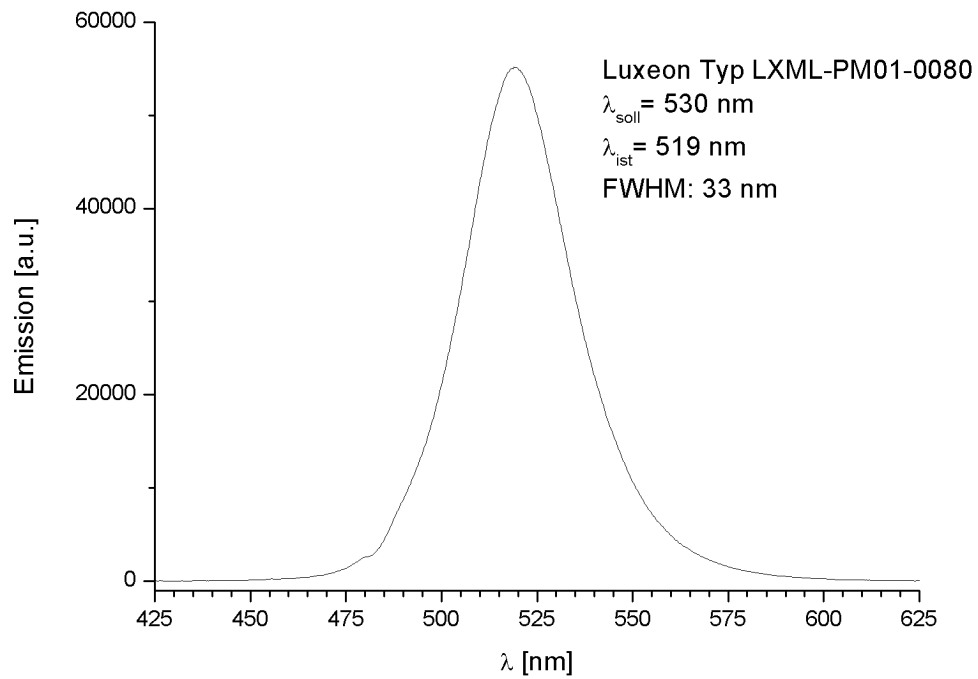


Abb. 164: Emissionsspektrum der verwendeten LED für Belichtungen mit 530 nm.

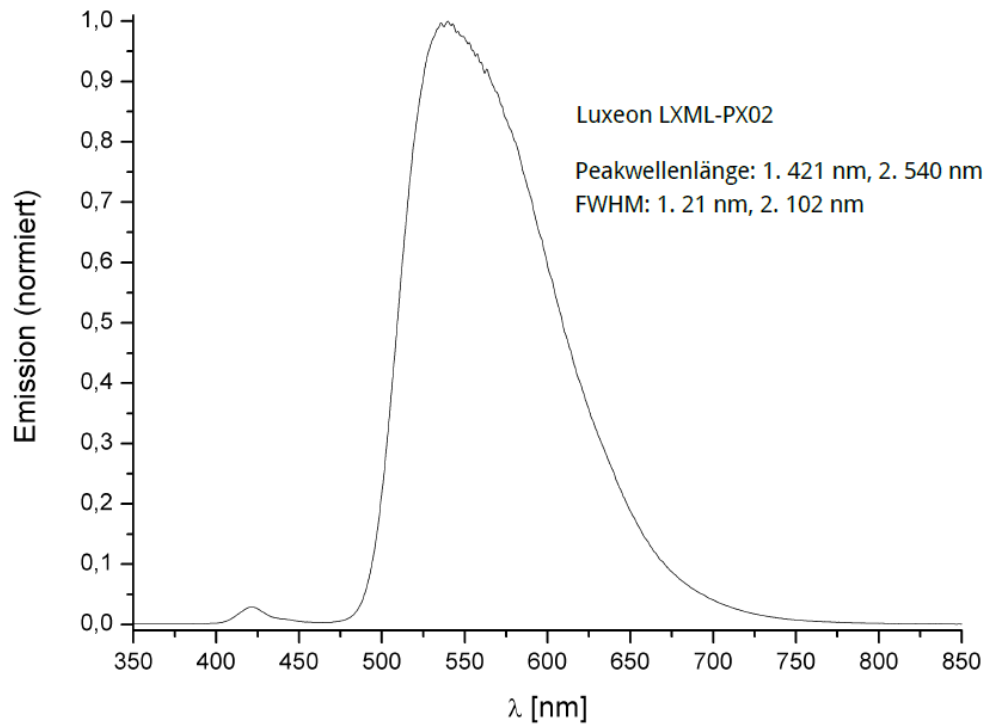


Abb. 165: Emissionsspektrum der verwendeten LED für Belichtungen mit 565 nm.

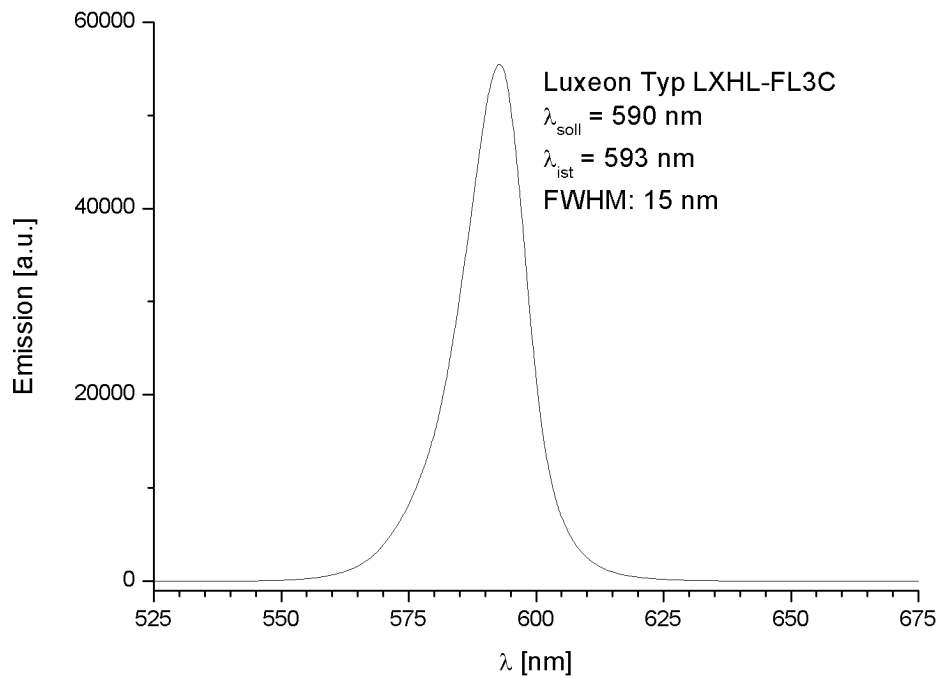


Abb. 166: Emissionsspektrum der verwendeten LED für Belichtungen mit 590 nm.

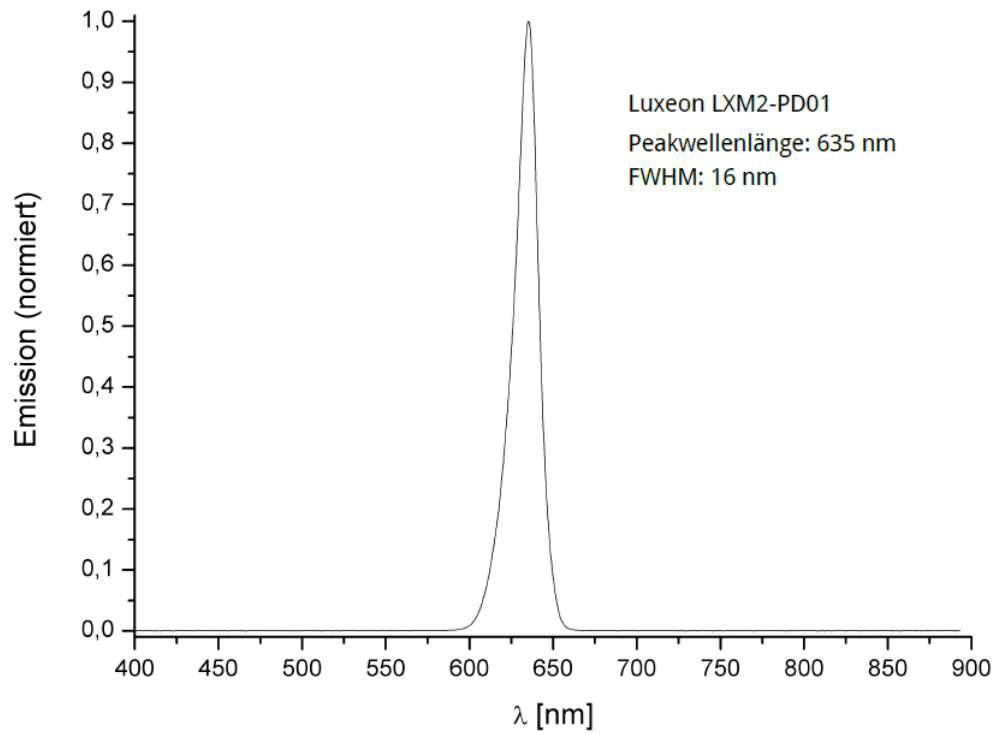


Abb. 167: Emissionsspektrum der verwendeten LED für Belichtungen mit 630 nm.

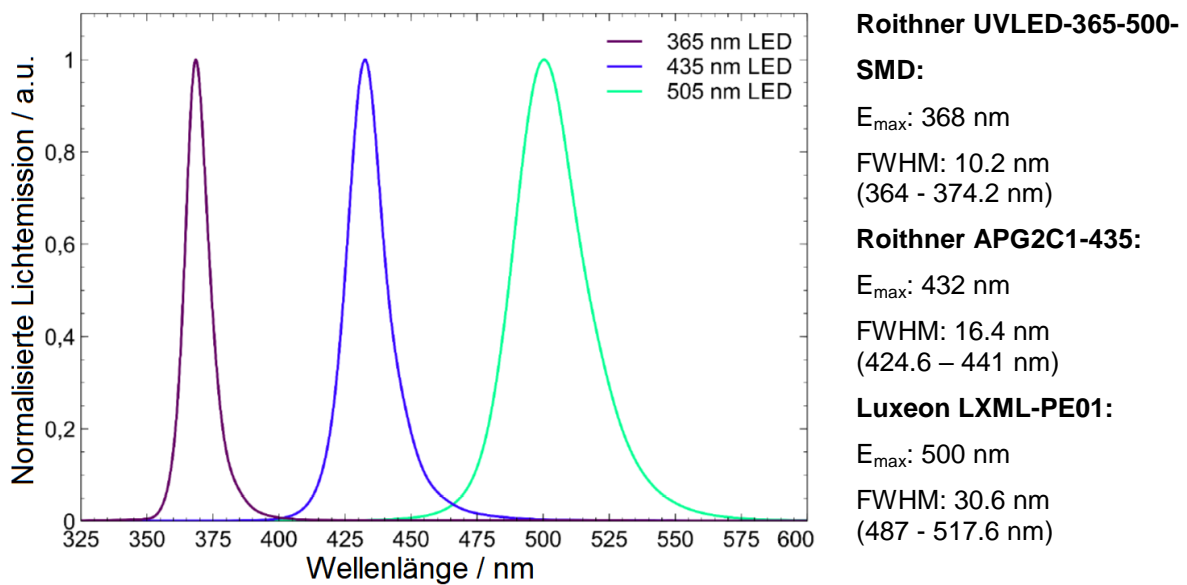
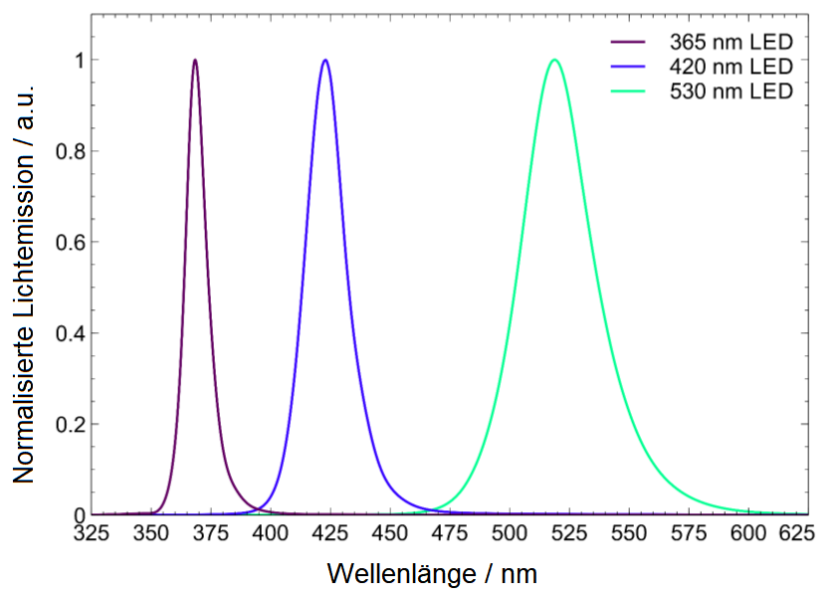
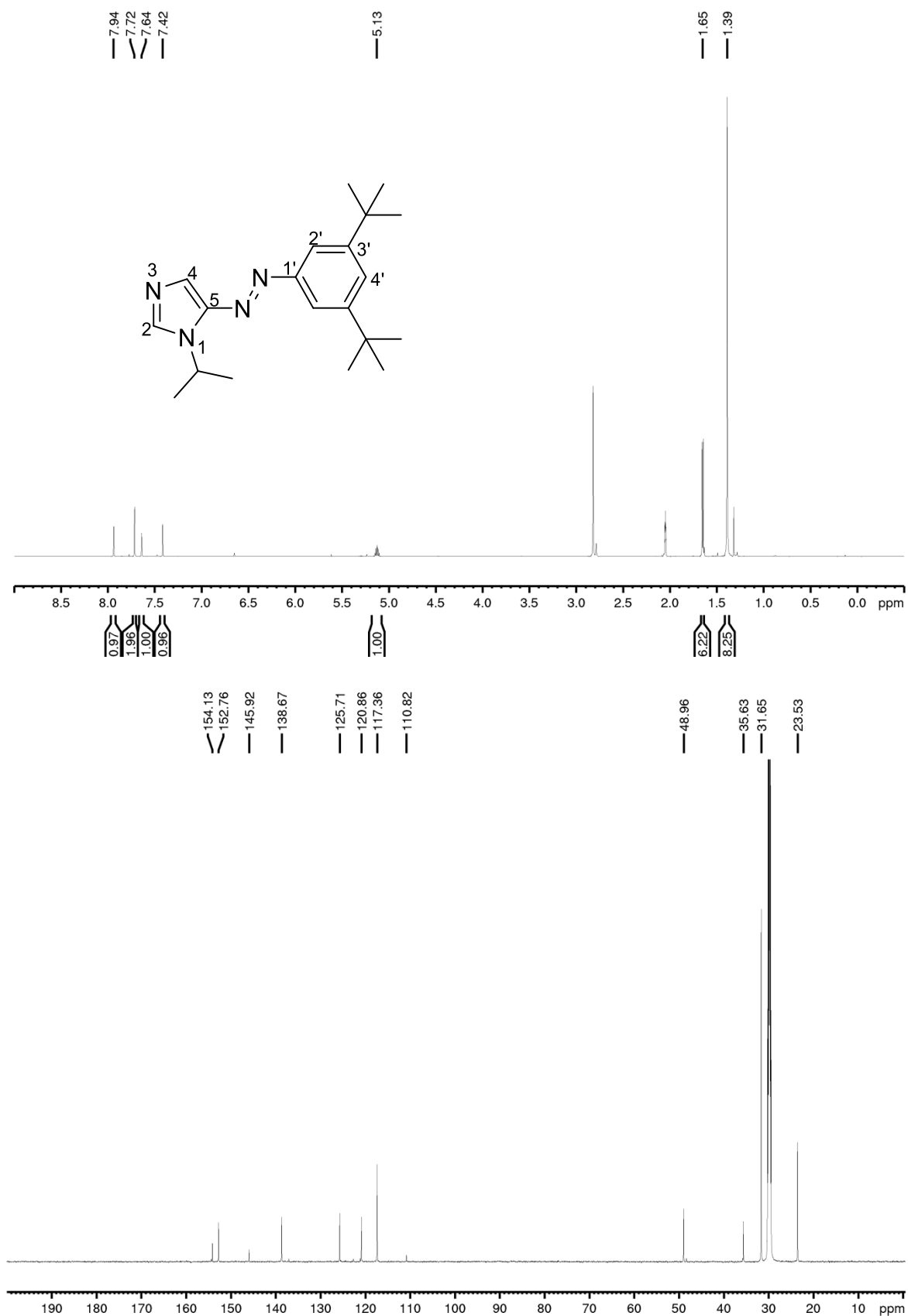
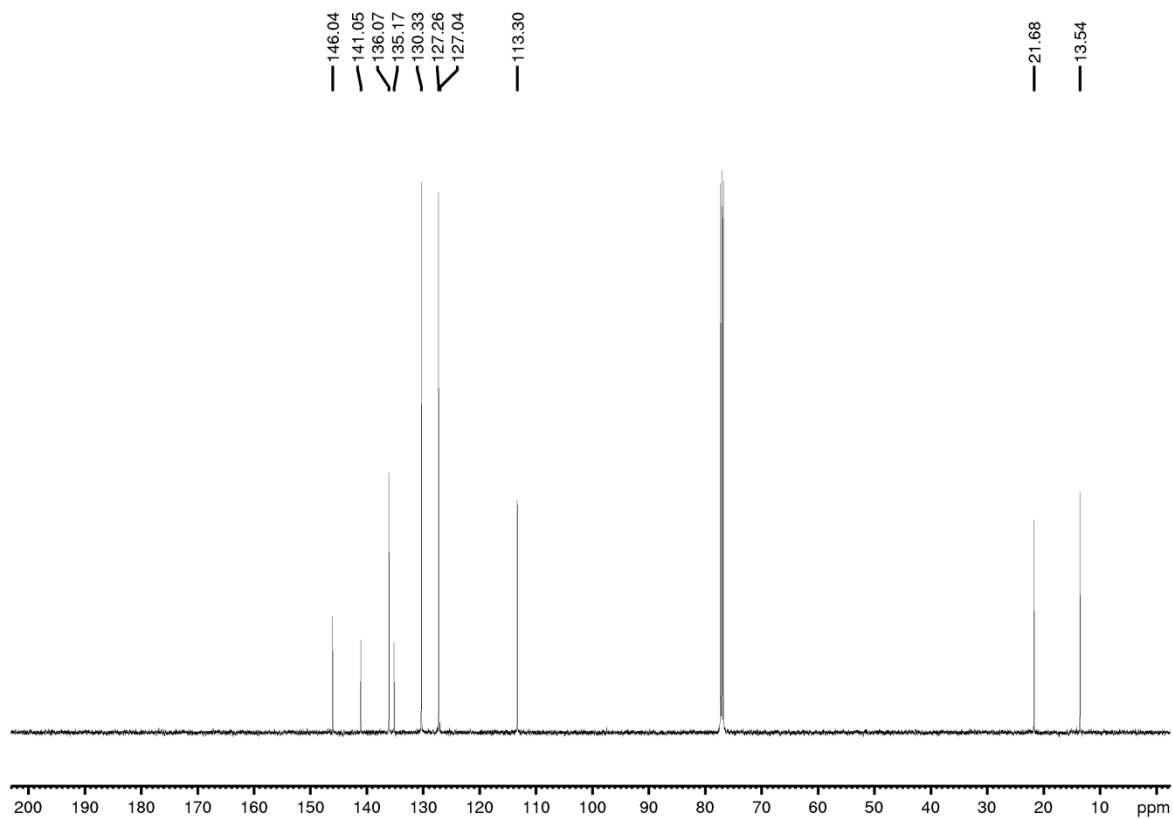
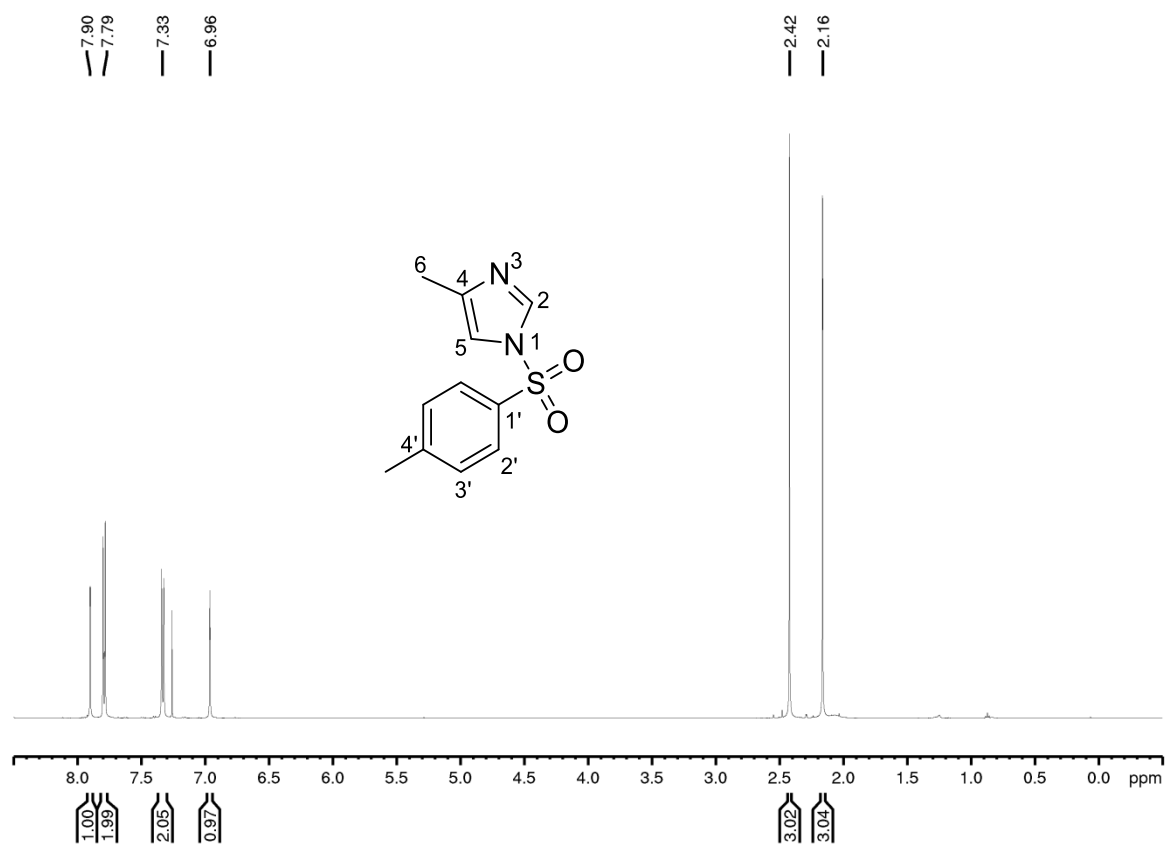


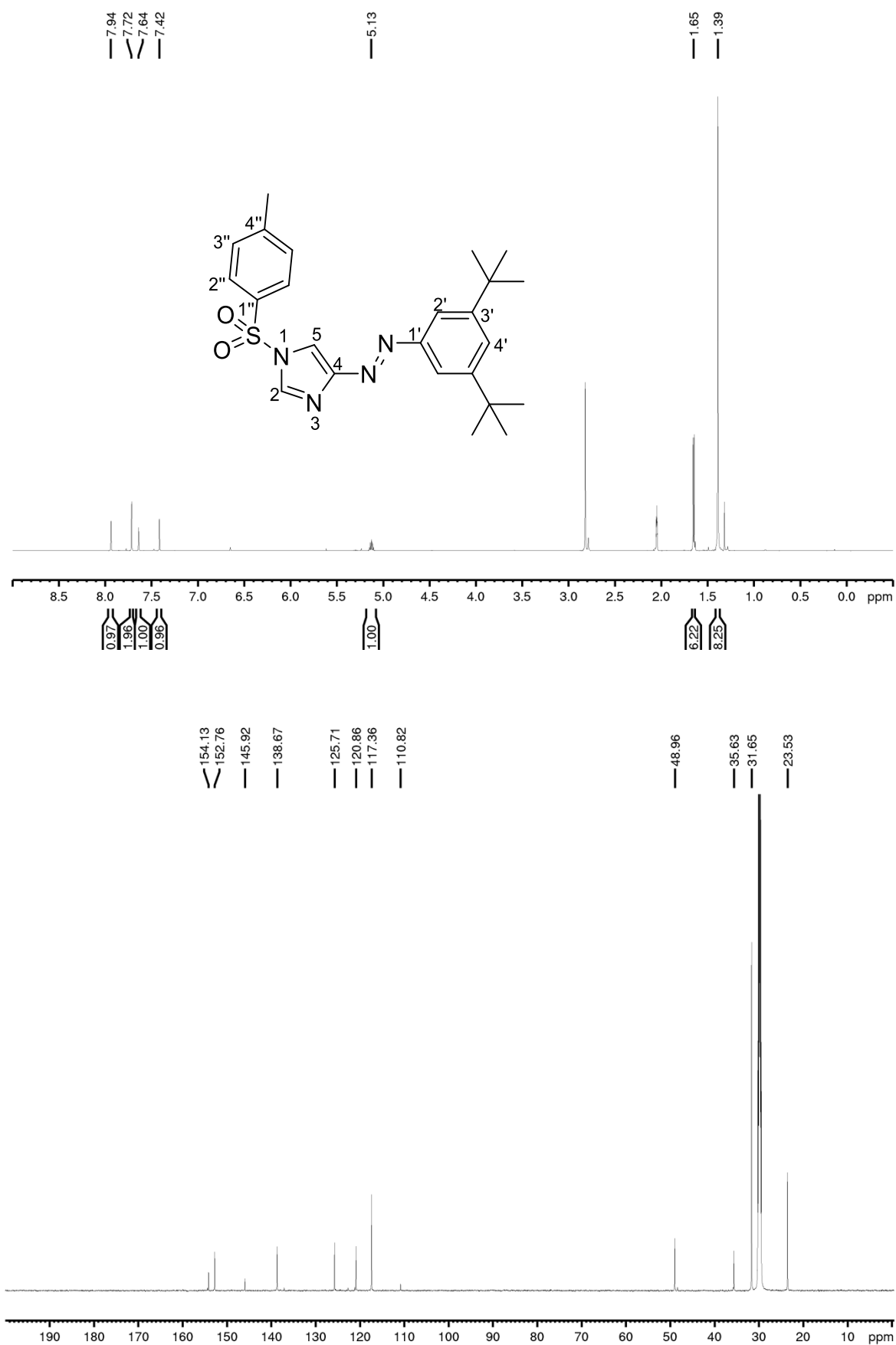
Abb. 168: Emissionsspektrum der „Höllmaschine“ für Belichtungen mit 365/435/505 nm.

**Nichia NCSU276AT:** E_{\max} : 368 nmFWHM: 10.2 nm
(364 - 374.2 nm)**Roithner SMB1N-D420H:** E_{\max} : 423 nmFWHM: 19.3 nm
(413.3 - 432.6 nm)**Nichia NCSG119BT-V1:** E_{\max} : 520 nmFWHM: 58.2 nm
(479 - 537.2 nm)**Abb. 169:** Emissionsspektrum der „Höllenmaschine“ für Belichtungen mit 365/420/530 nm.

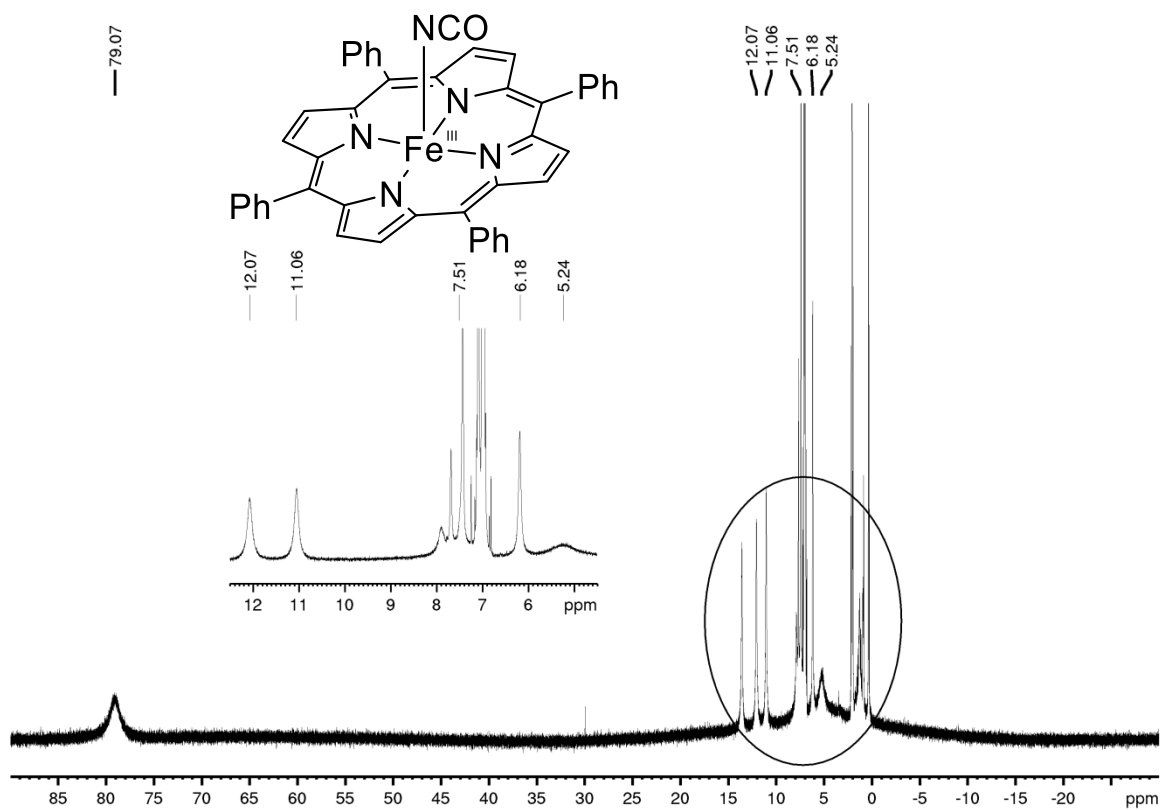
7.3 NMR-Spektren

7.3.1 1-Isopropyl-5-(3',5'-di-*tert*-butylphenylazo)imidazol (11)

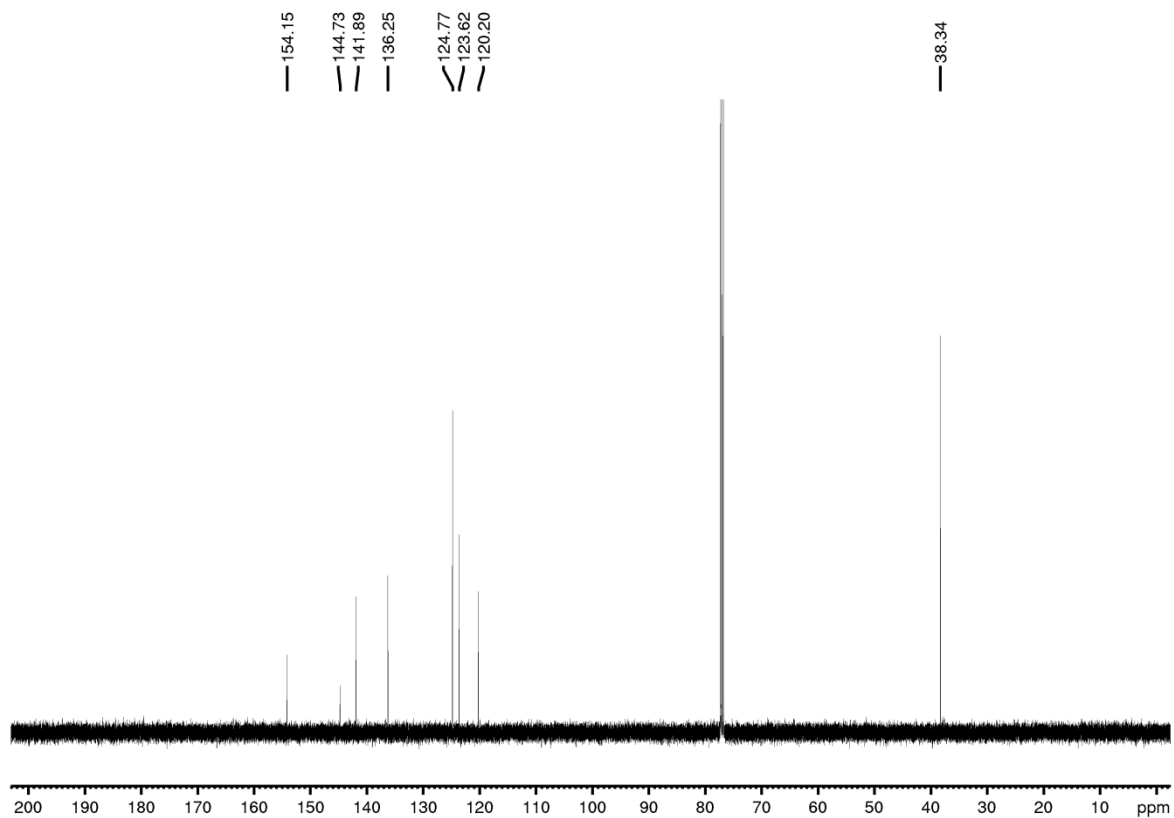
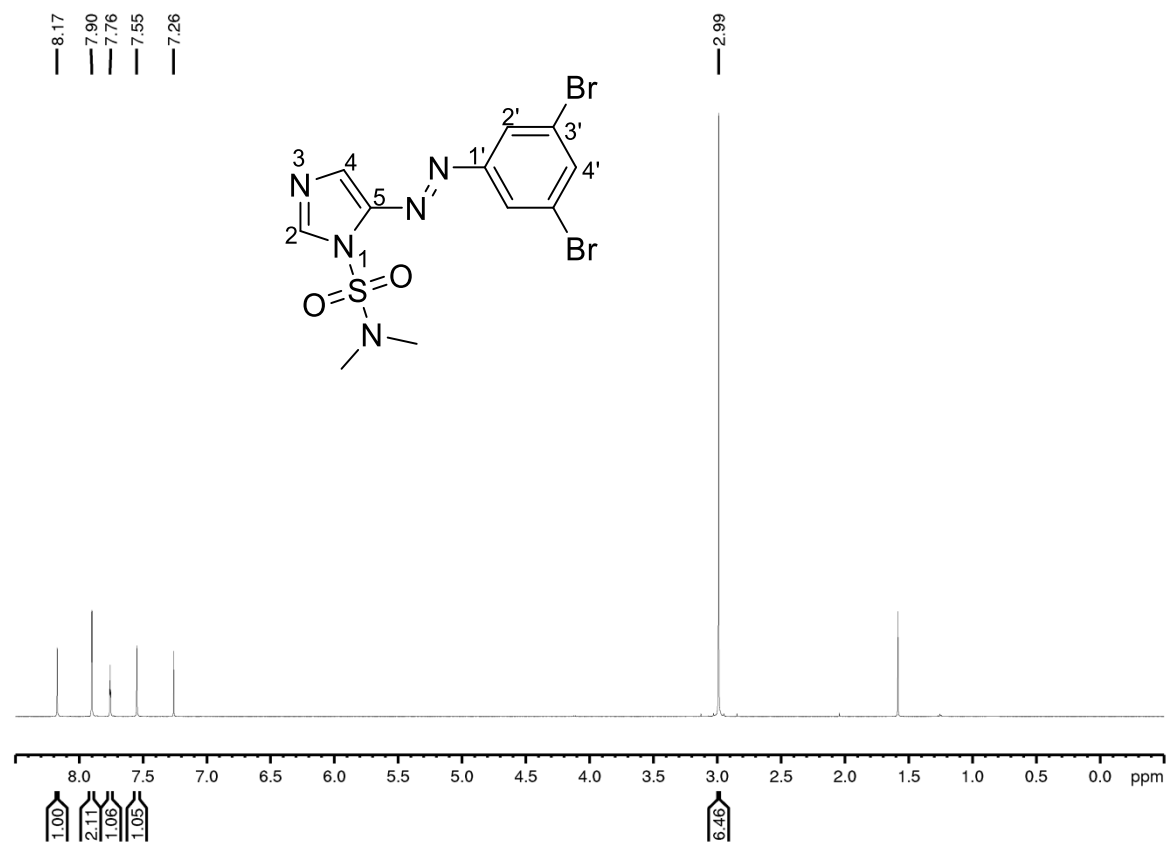
7.3.2 1-(*p*-Toluolsulfonyl)-4-methylimidazol (15)

7.3.3 1-(*p*-Toluolsulfonyl)-4-(3',5'-di-*tert*-butylphenylazo)imidazol (16)

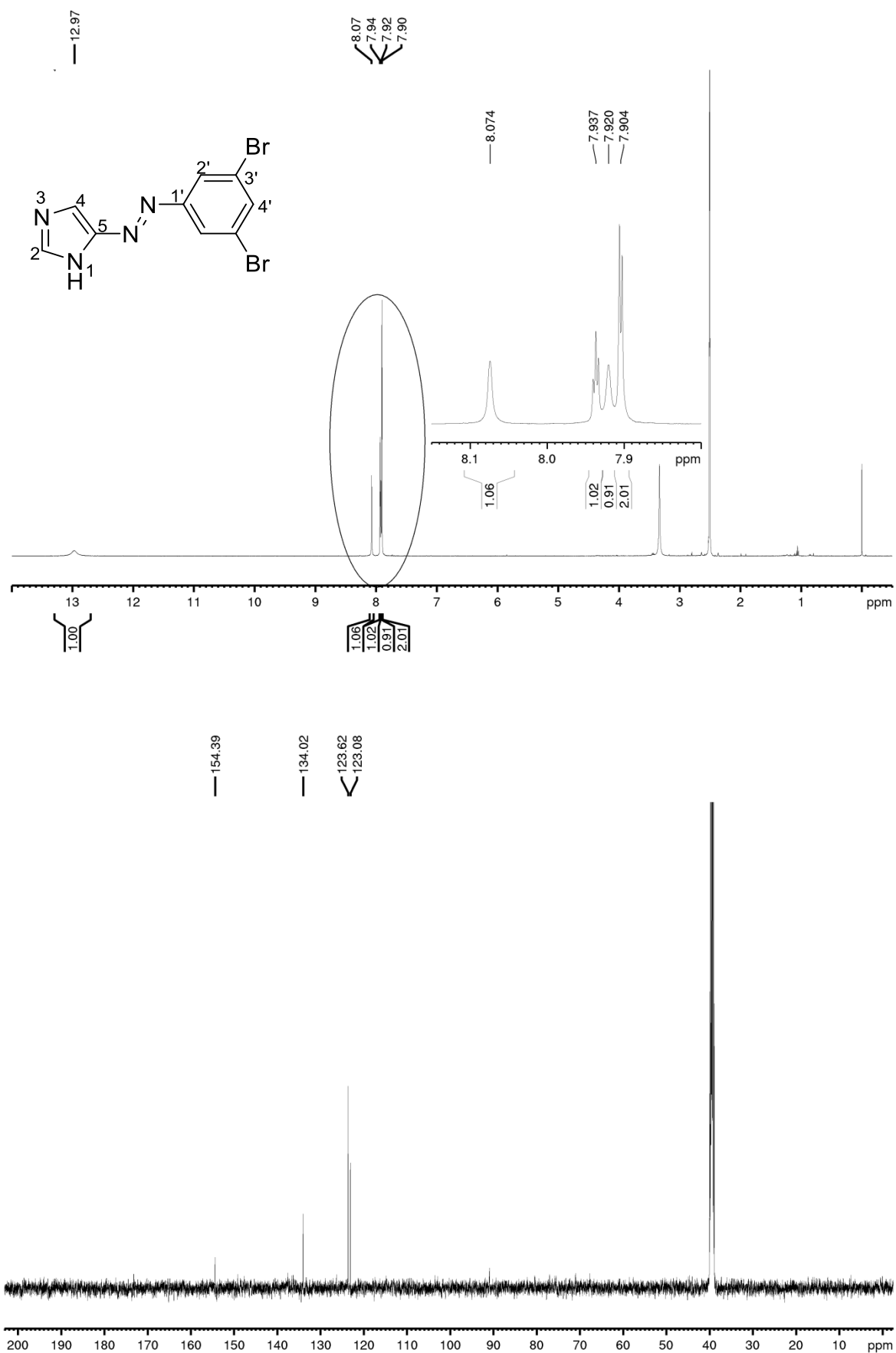
7.3.4 Eisen(III)-5,10,15,20-tetraphenylporphyrincyanat (20)



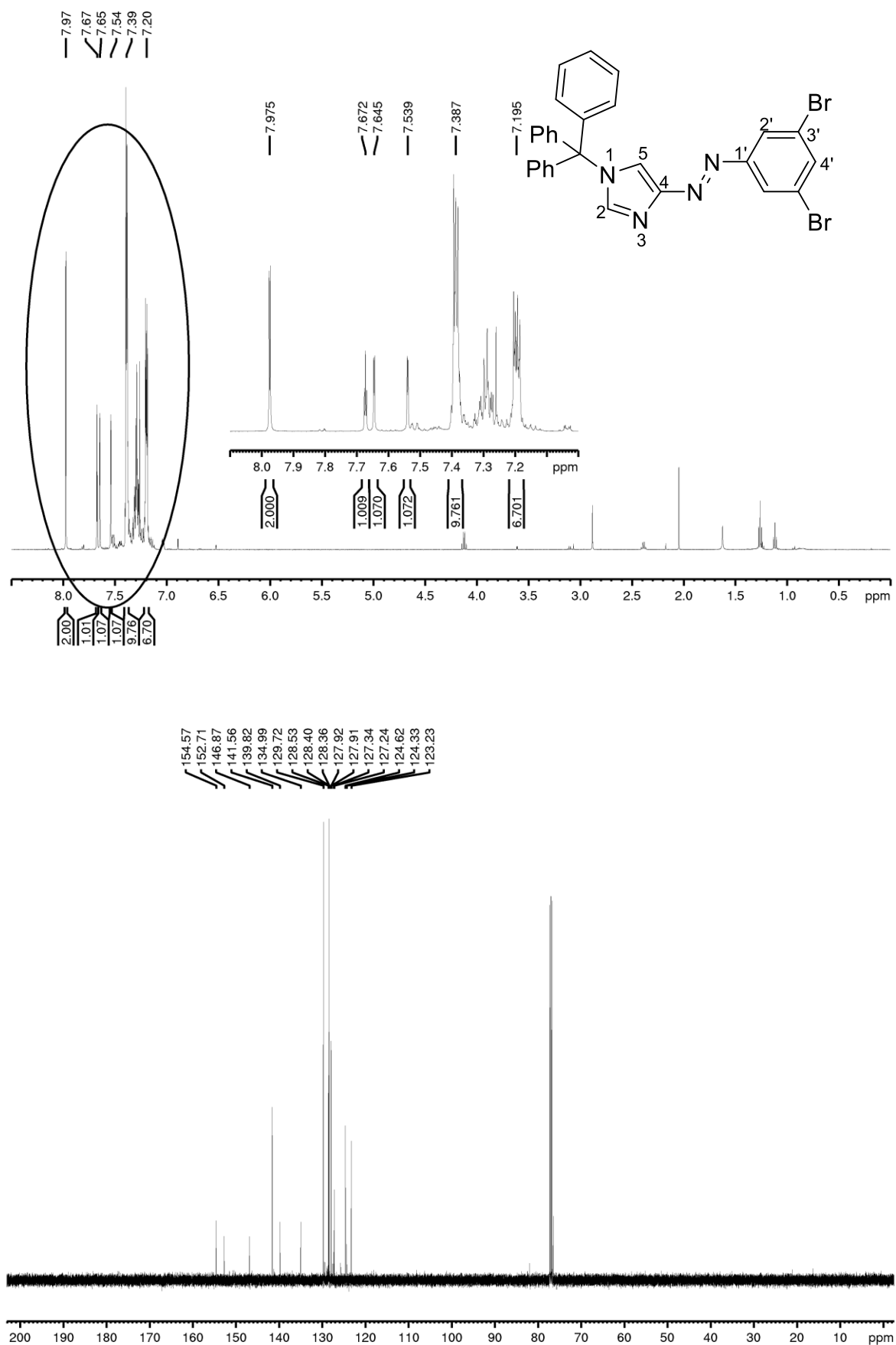
7.3.5 1-Dimethylsulfamoyl-5-(3',5'-dibromphenylazo)imidazol (24)



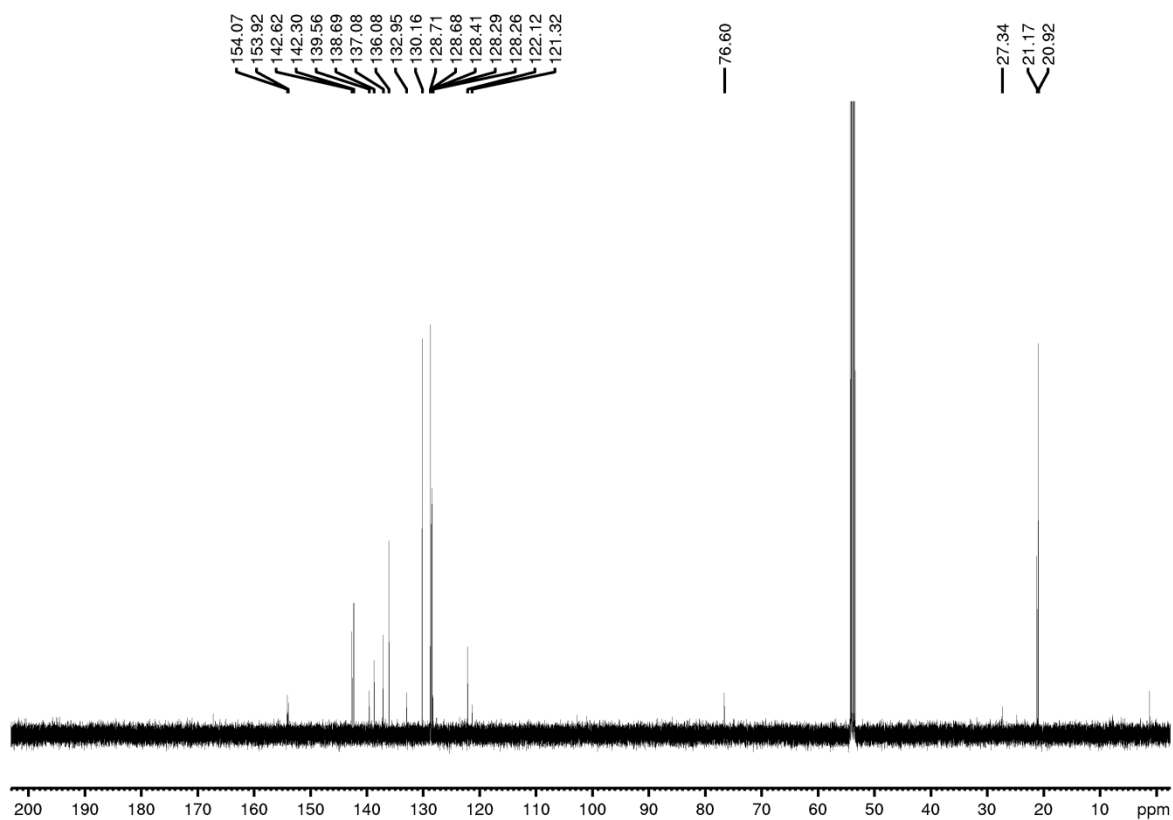
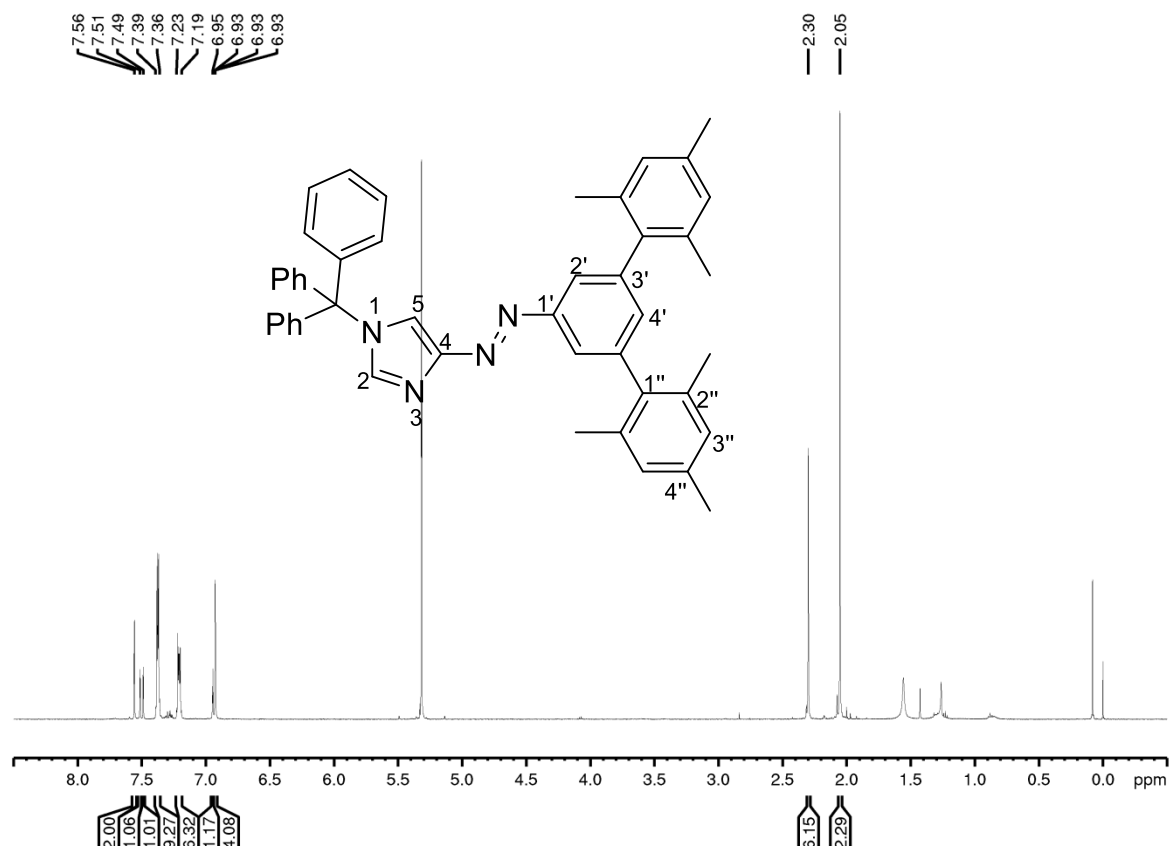
7.3.6 5-(3',5'-Dibromphenylazo)imidazol (24a)



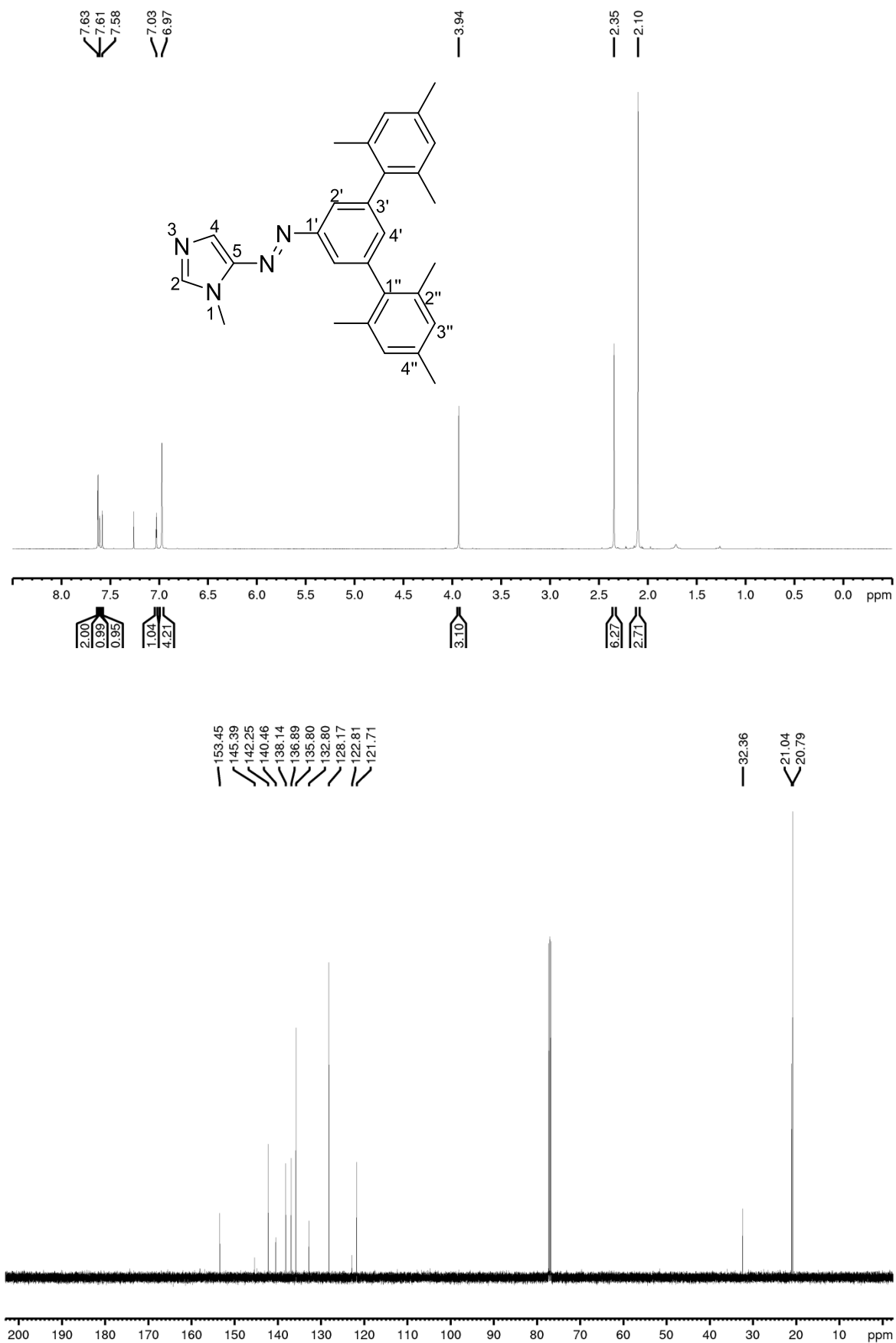
7.3.7 1-Trityl-4-(3',5'-dibromophenylazo)imidazol (25)

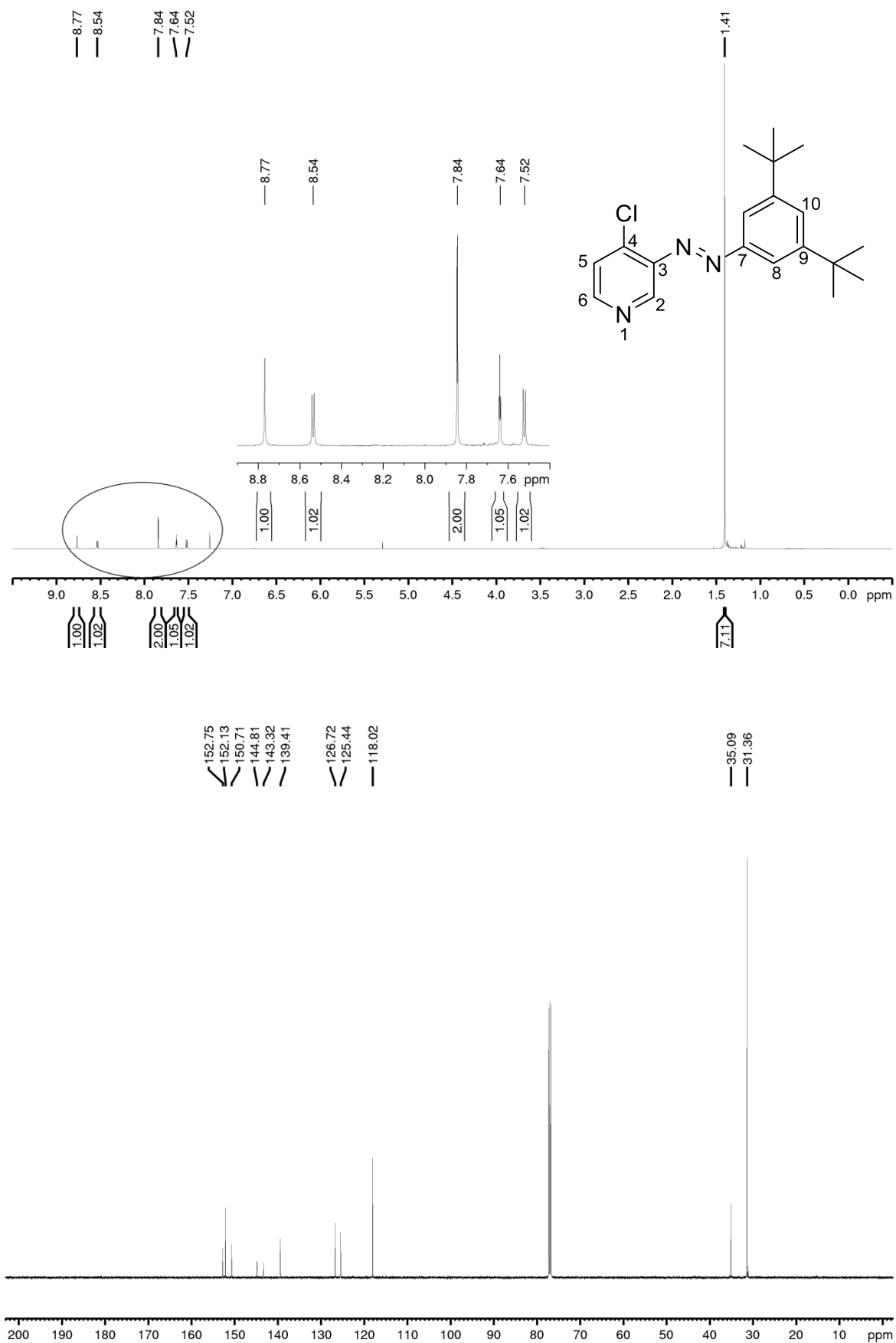


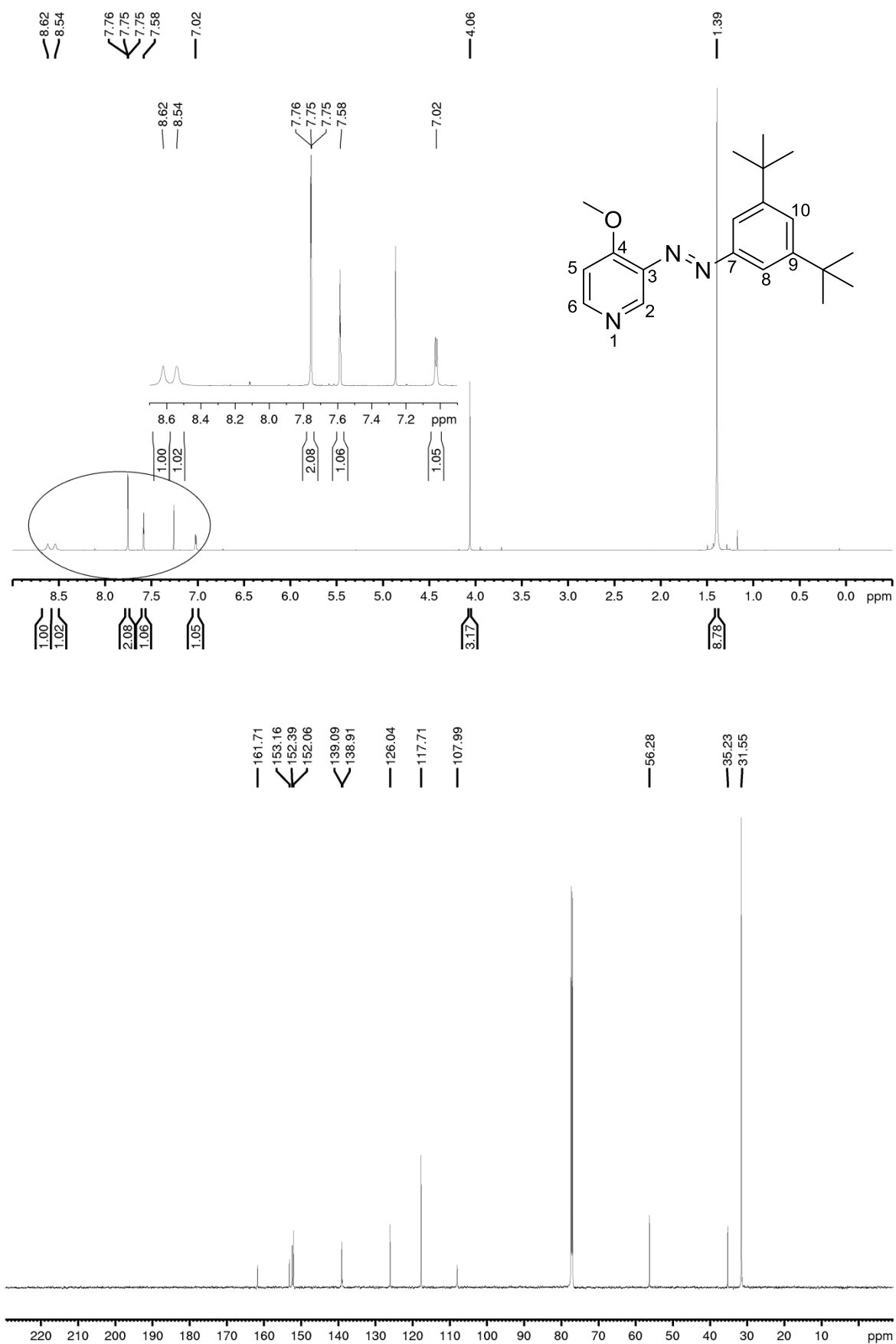
7.3.8 1-Trytyl-4-(3',5'-mesitylphenylazo)imidazol (28)

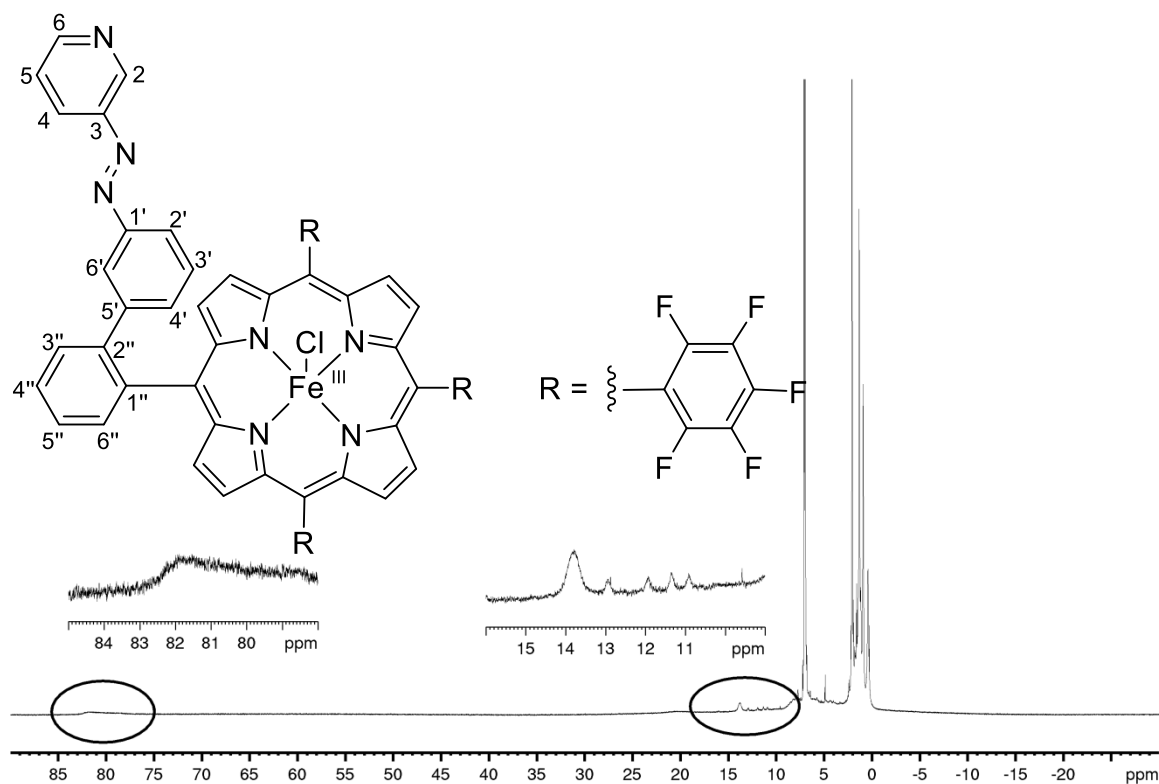


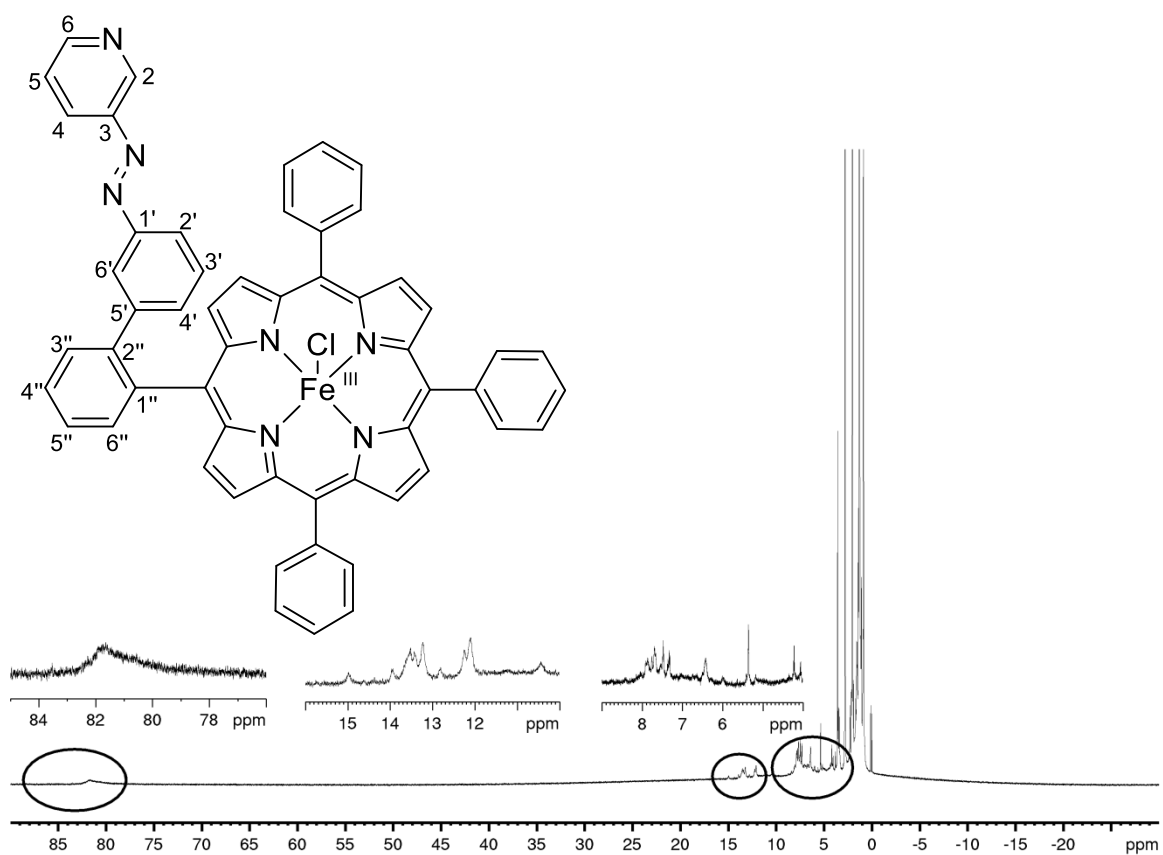
7.3.9 1-Methyl-5-(3',5'-mesitylphenylazo)imidazol (29)



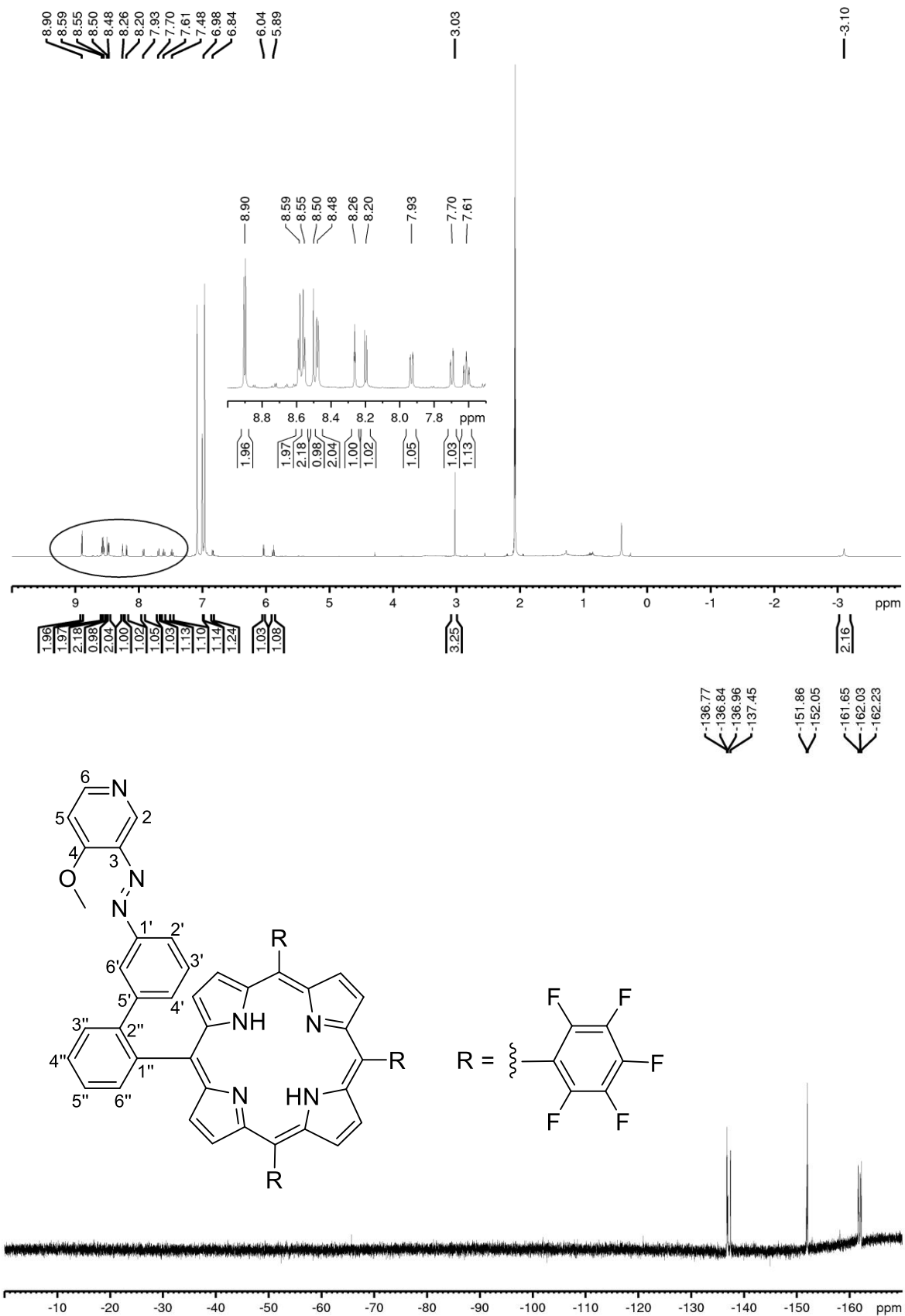
7.3.10 4-Chlor-3-(3',5'-di-*tert*-butylphenylazo)pyridin (35)

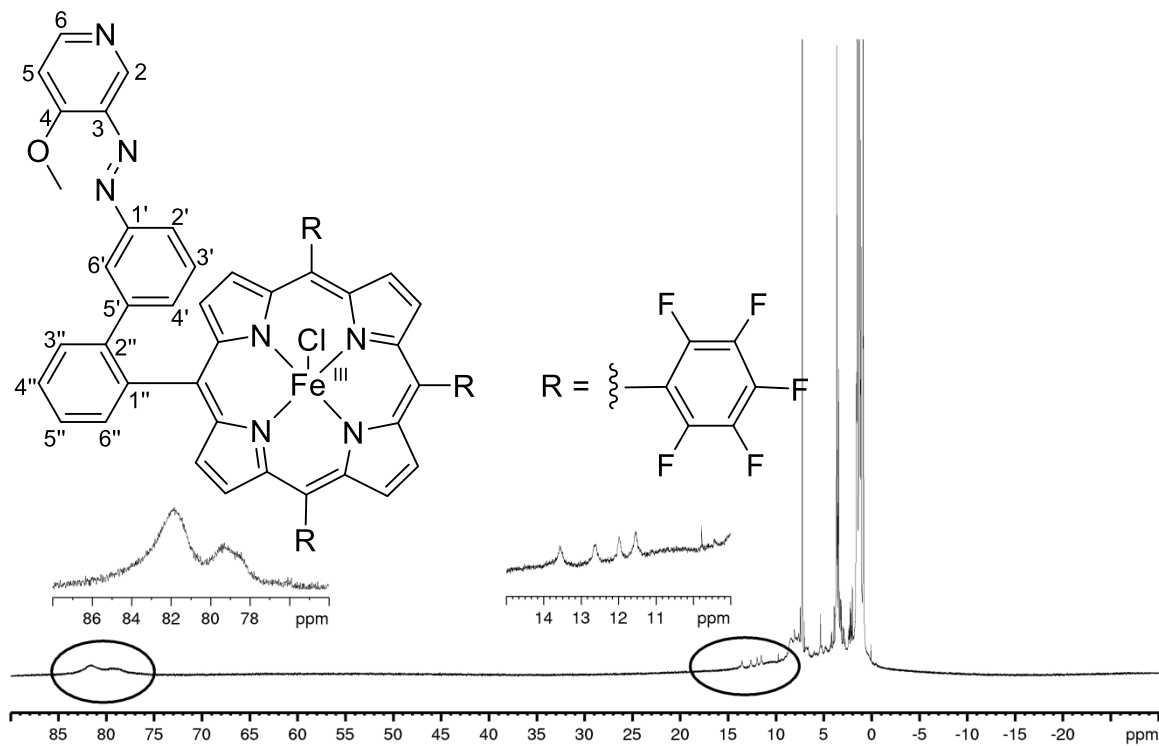
7.3.11 4-Methoxy-3-(3',5'-di-*tert*-butylphenylazo)pyridin (36)

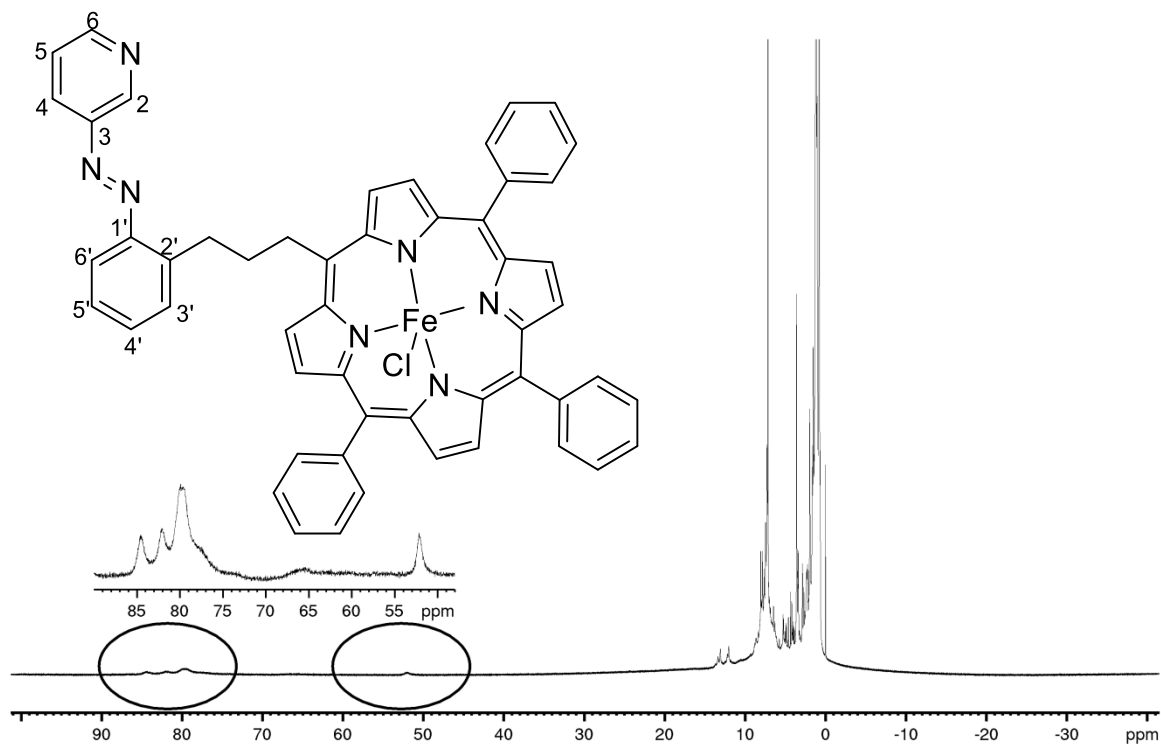
7.3.12 5-(Biphenyl-azopyridin)-10,15,20-tris(pentafluorophenyl)-eisen(III)-porphyrinchlorid (39a)

**7.3.13 5-(Biphenyl-azopyridin)-10,15,20-trisphenyl-eisen(III)-porphyrinchlorid
(39b)**

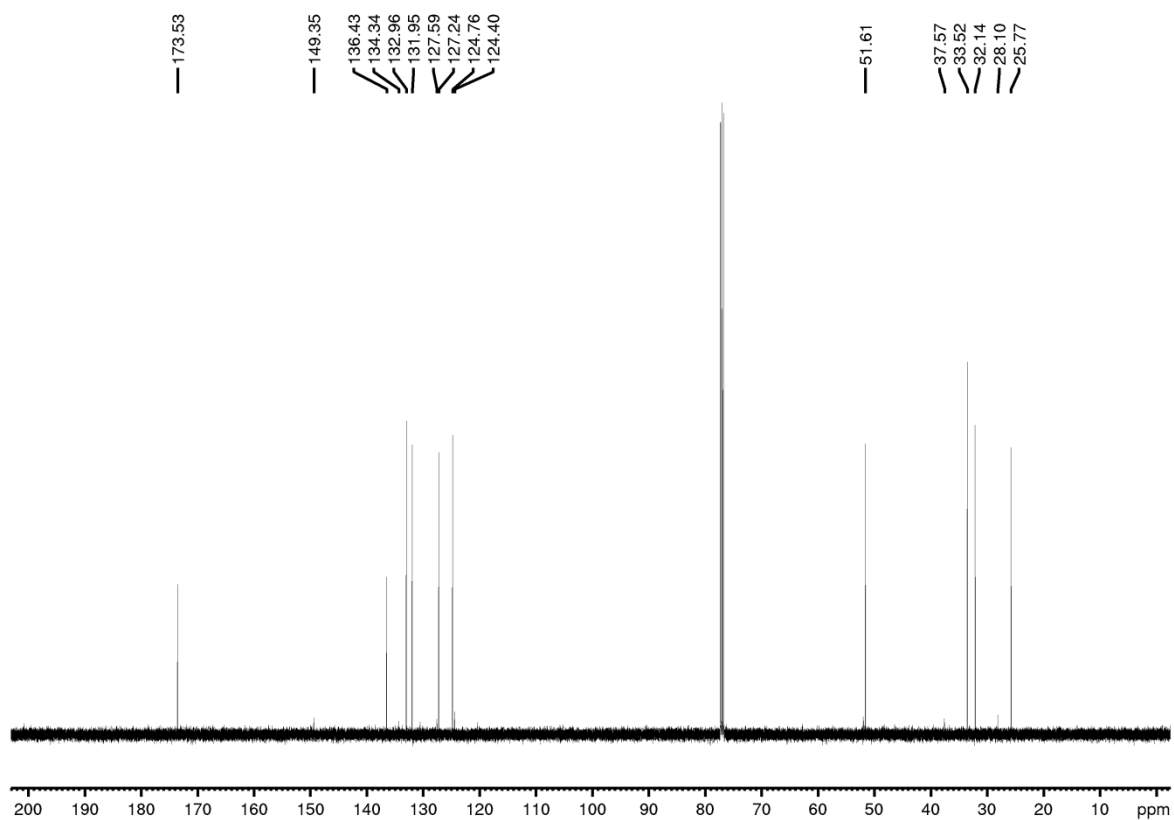
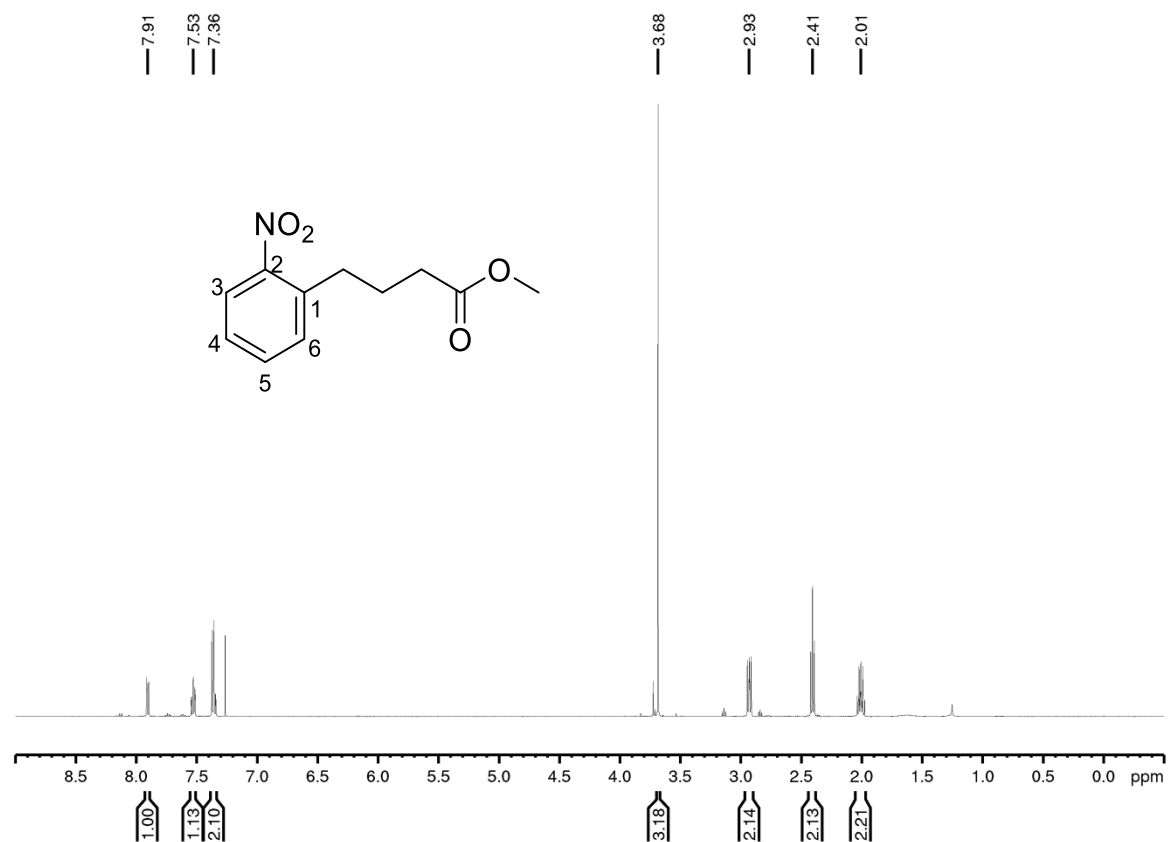
7.3.14 5-(Biphenylazo-methoxypyridin)-10,15,20-tris(pentafluorophenyl)-porphyrin (46)



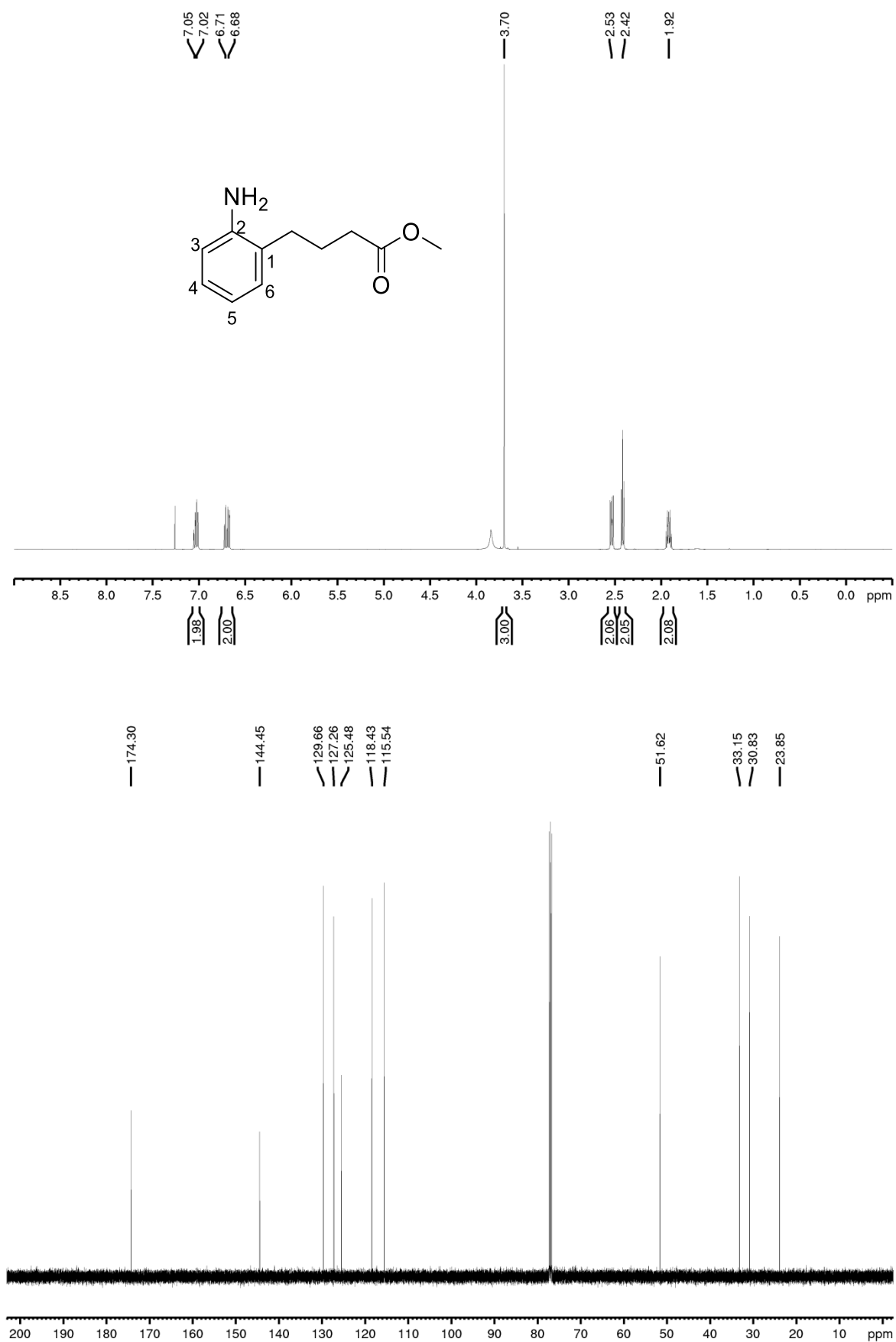
7.3.15 5-(Biphenyl-azomethoxy)pyridin)-10,15,20-tris(pentafluorophenyl)-eisen(III)-porphyrinchlorid (47)

7.3.16 5-(Propyl-2'-phenylazopyridin)-10,15,20-trisphenyl-eisen(III)-porphyrinchlorid (48)

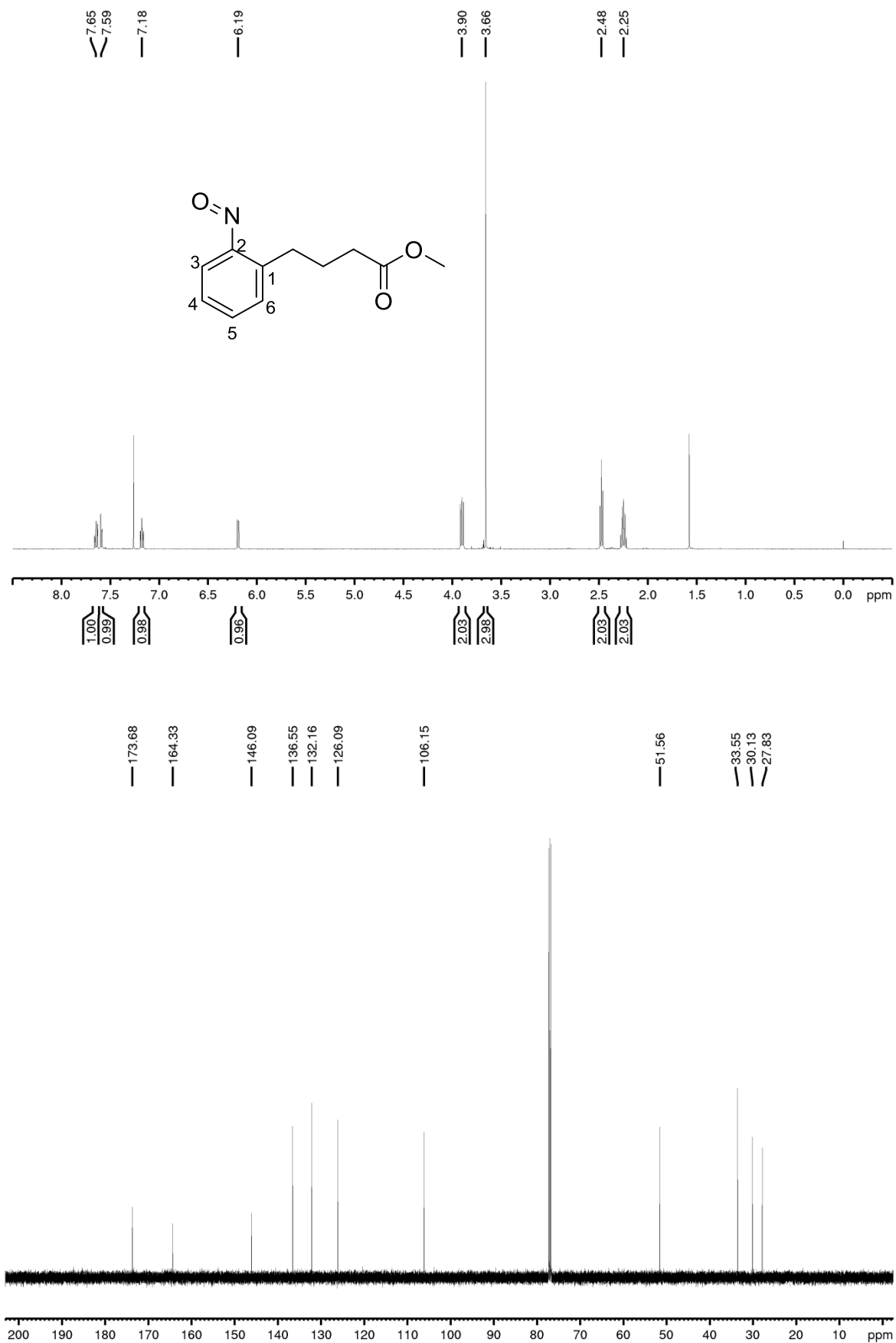
7.3.17 4-(2-Nitrophenyl)butansäuremethylester (51)



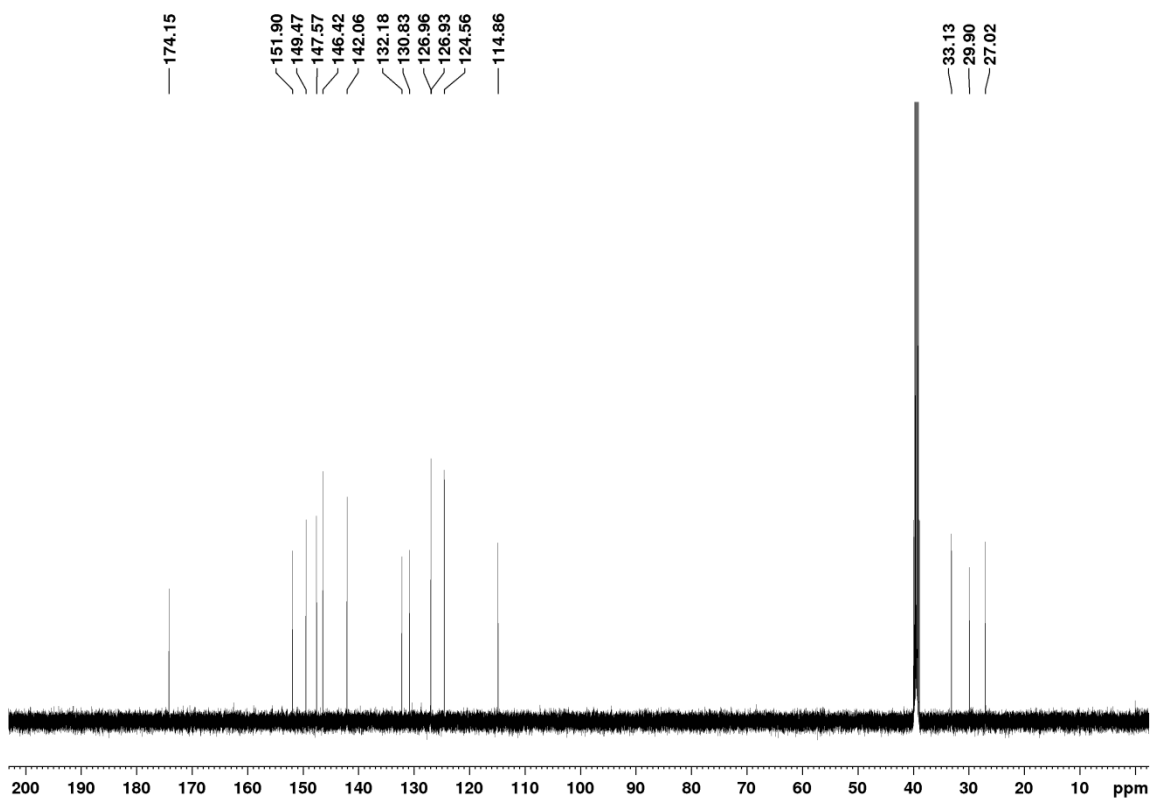
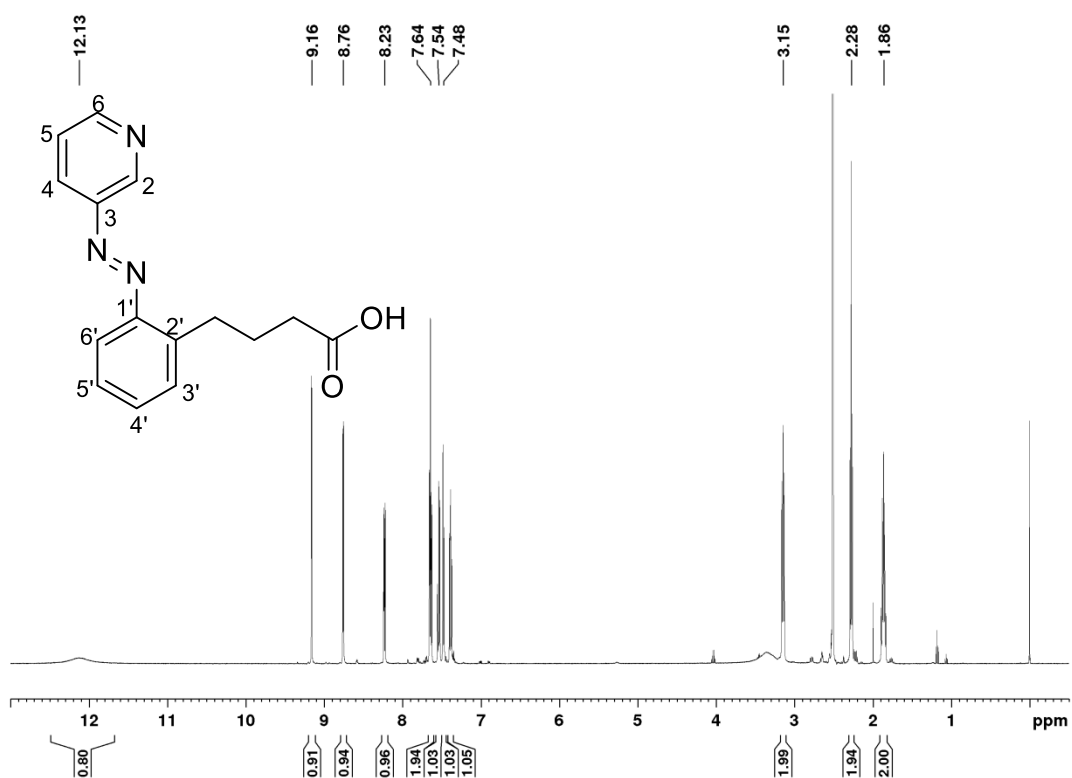
7.3.18 4-(2-Aminophenyl)butansäuremethylester (52)



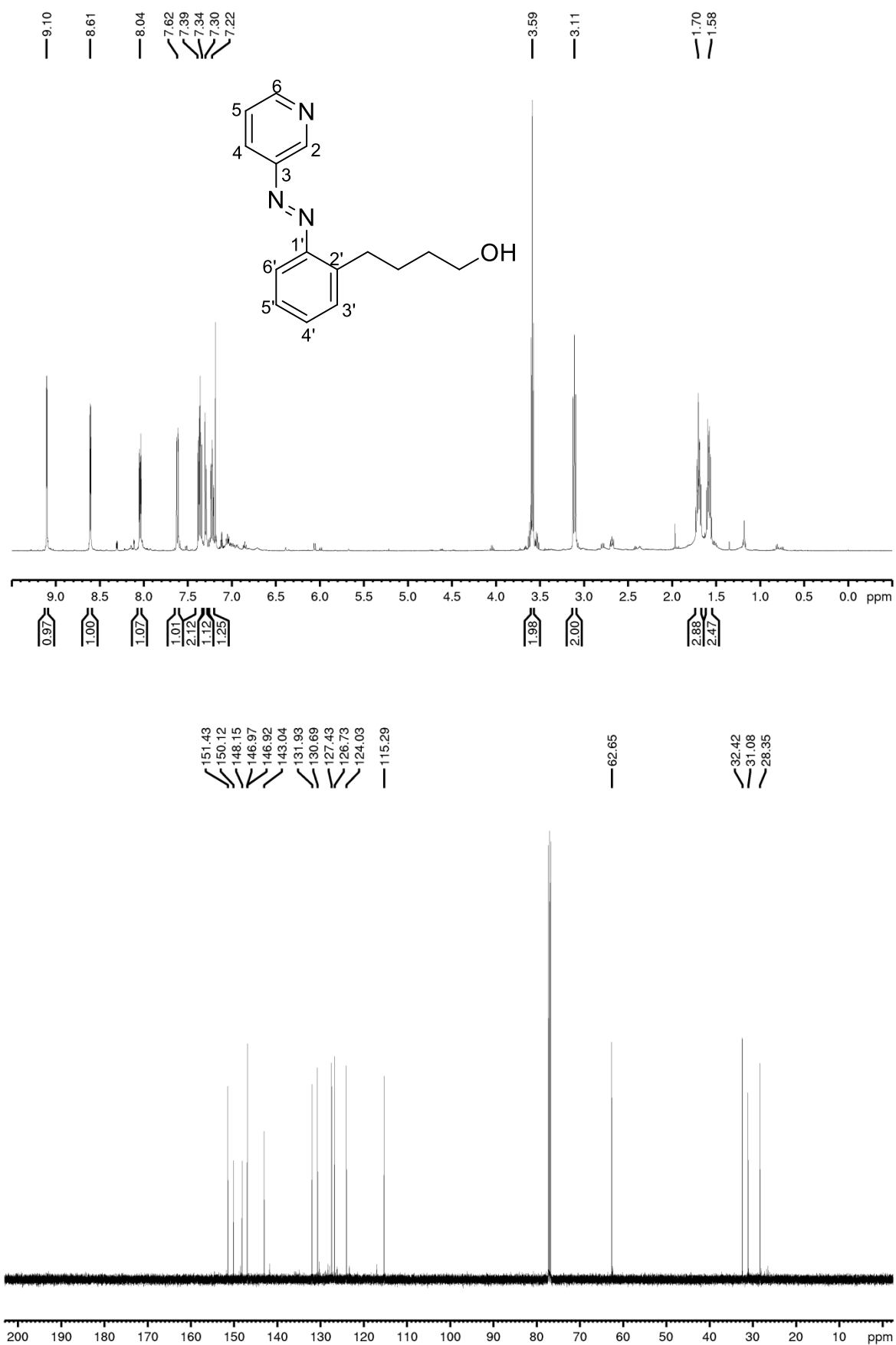
7.3.19 4-(2-Nitrosophenyl)butansäuremethylester (53)



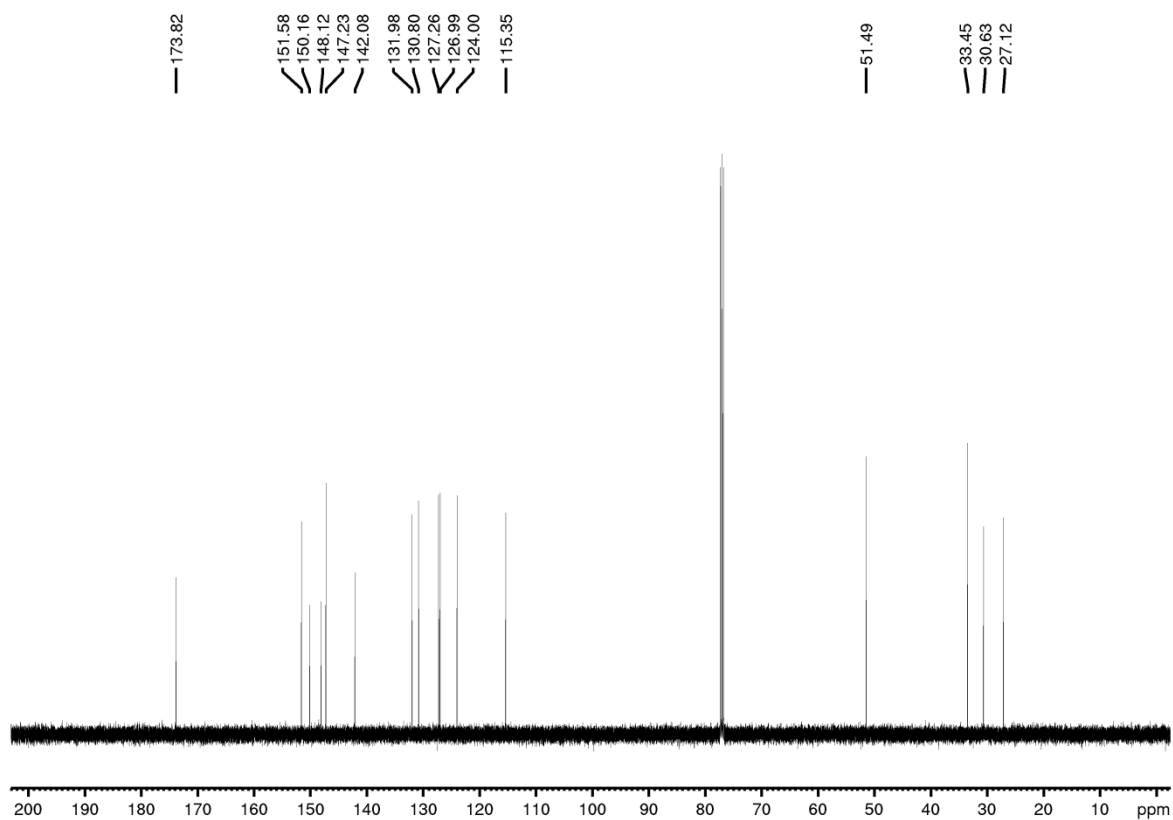
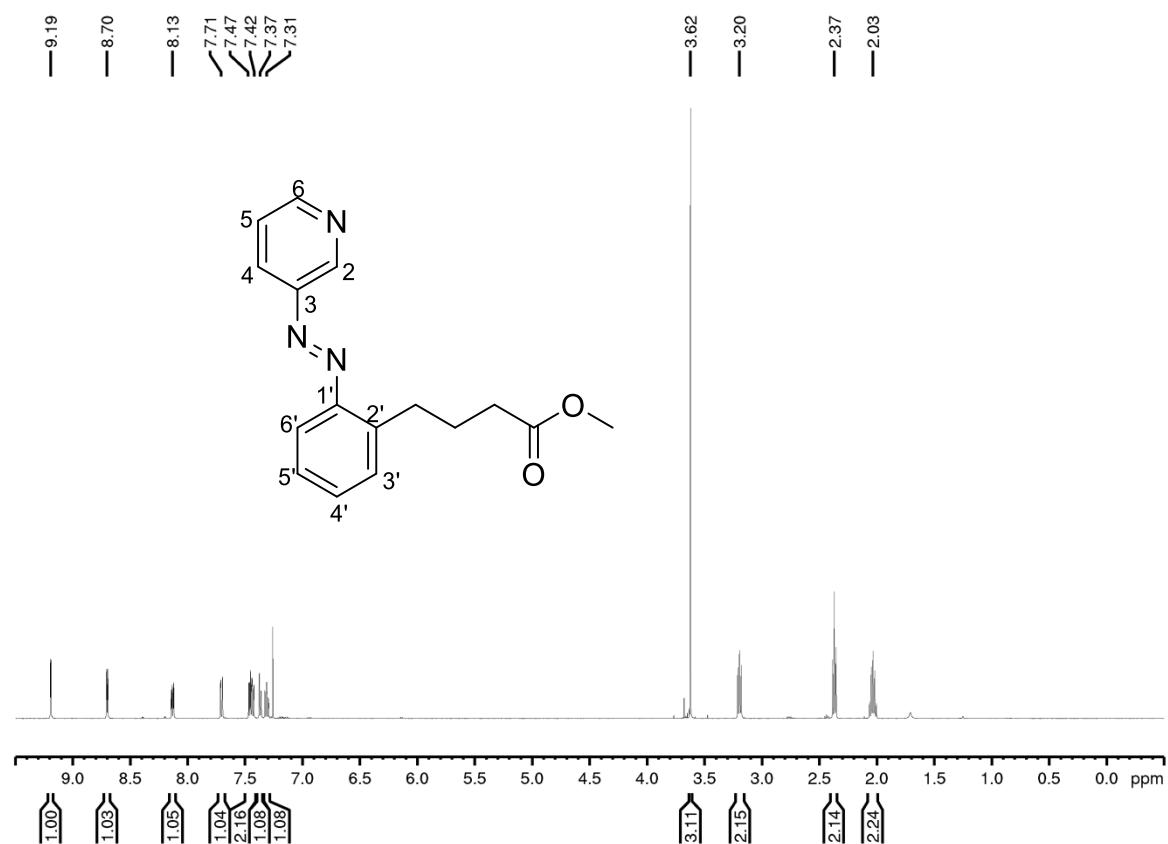
7.3.20 3-(2'-Butansäurephenyl)azopyridin (55)



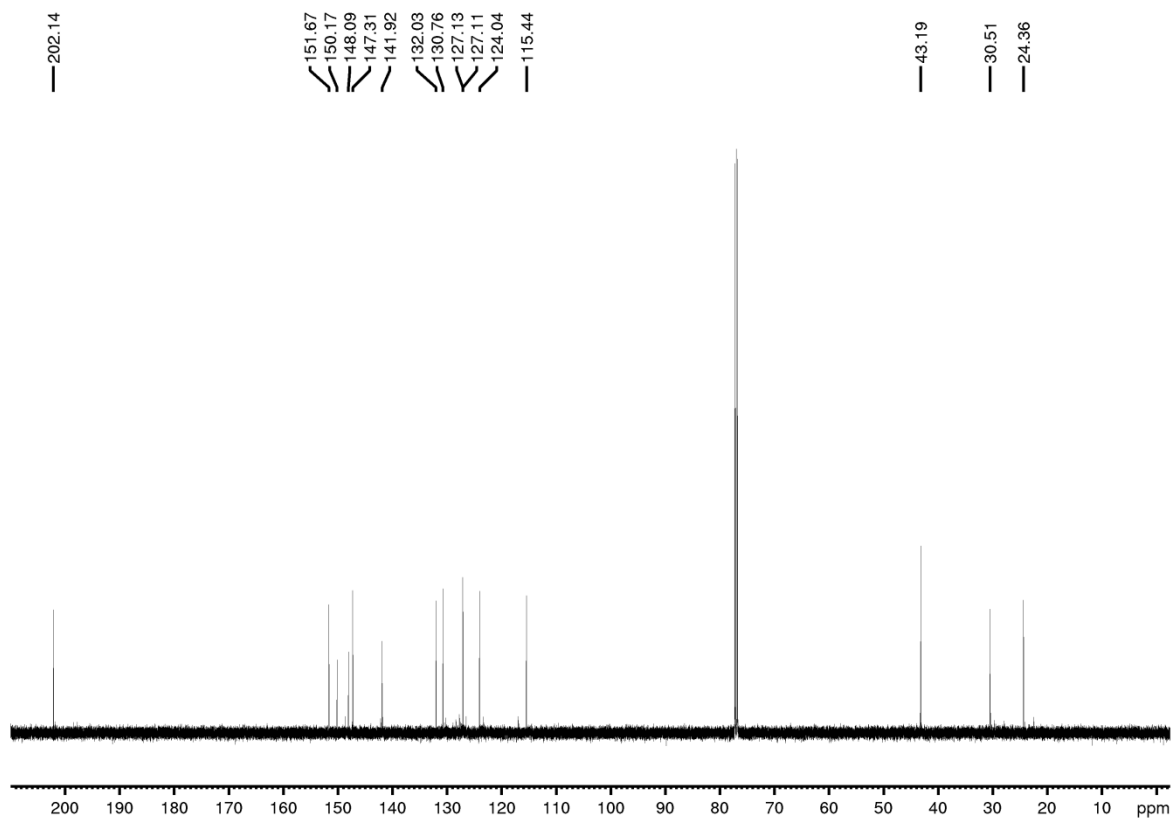
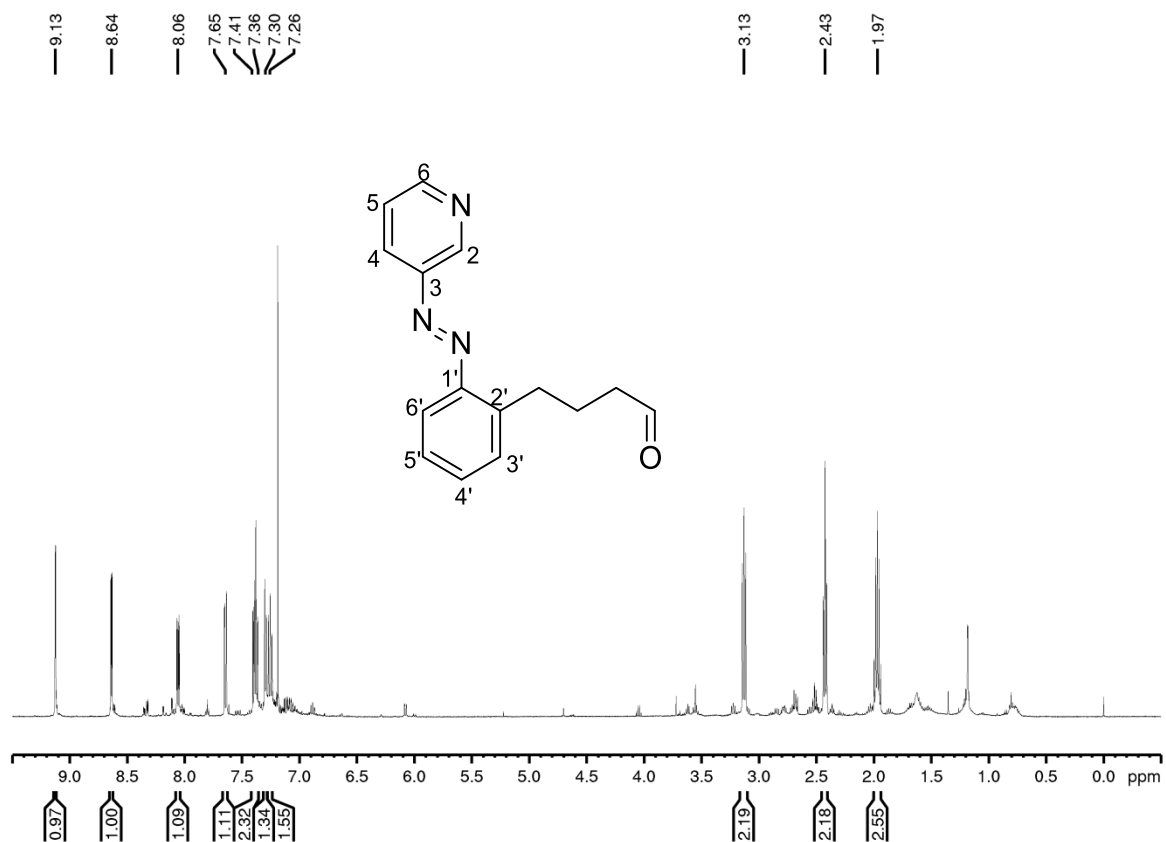
7.3.21 3-(2'-Butanolphenyl)azopyridin (55a)

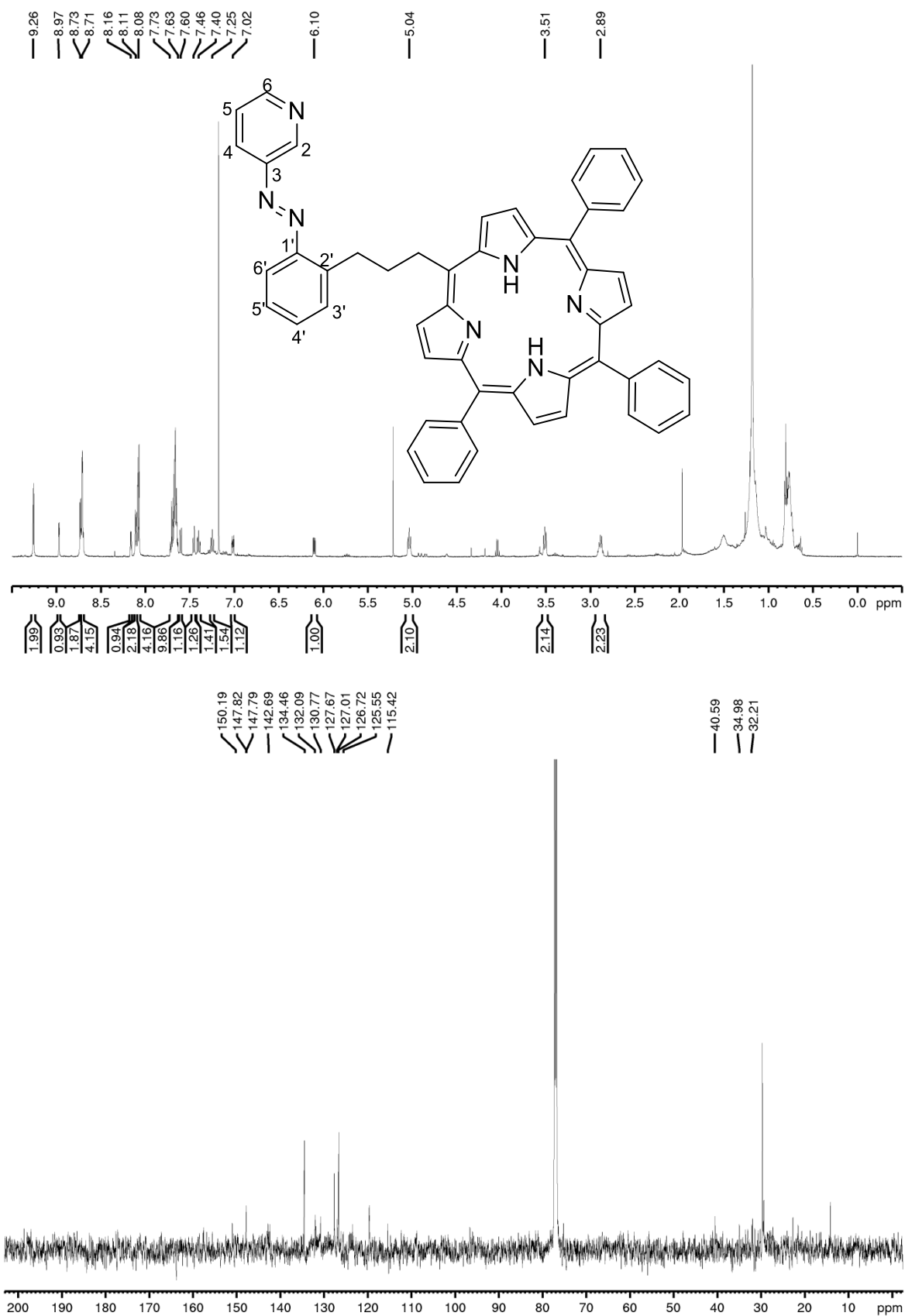


7.3.22 3-(2'-Butansäuremethylesterphenyl)azopyridin (56)

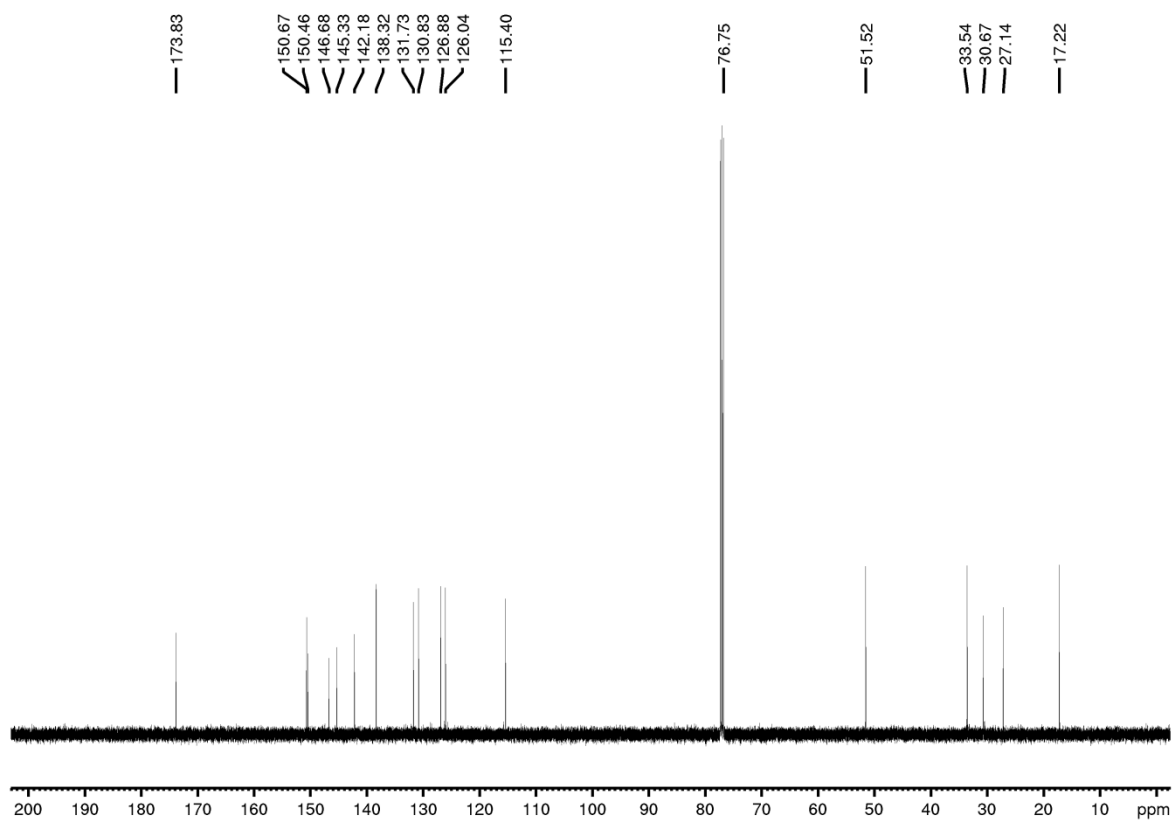
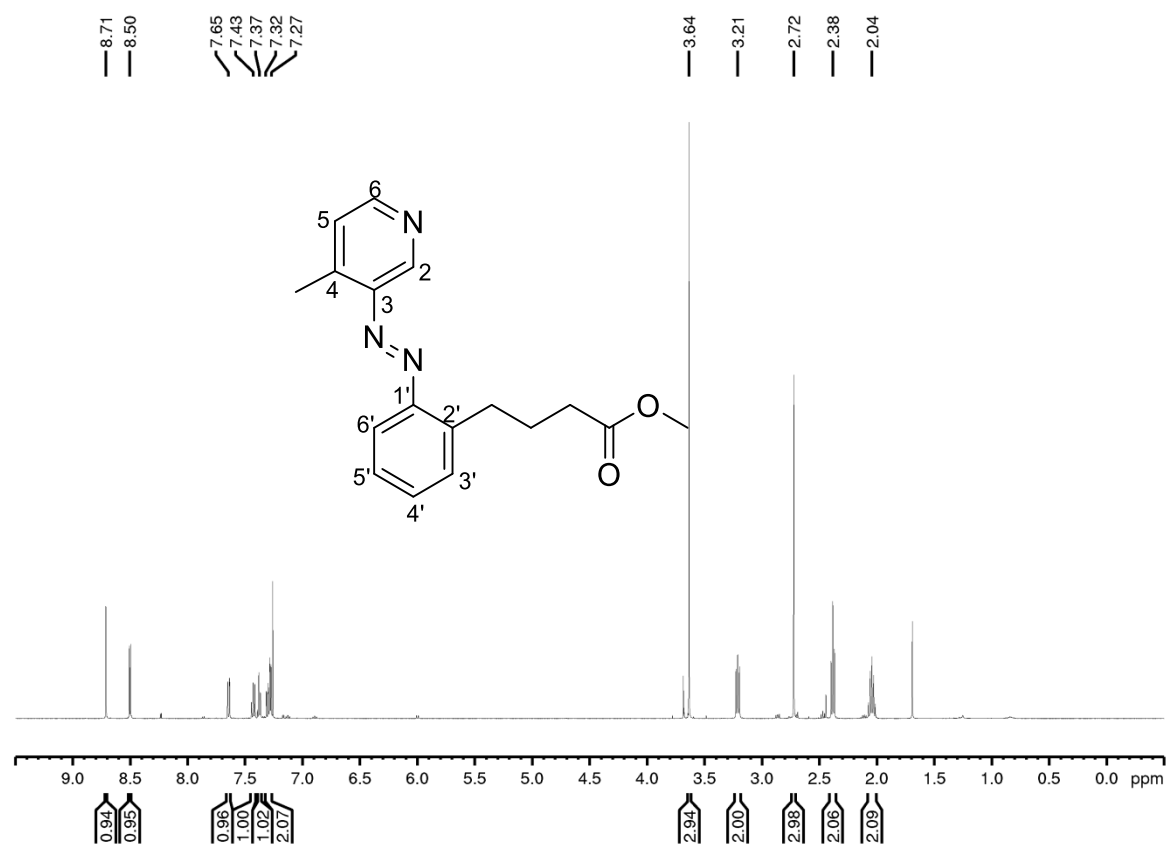


7.3.23 3-(2'-Butanalphenyl)azopyridin (57)

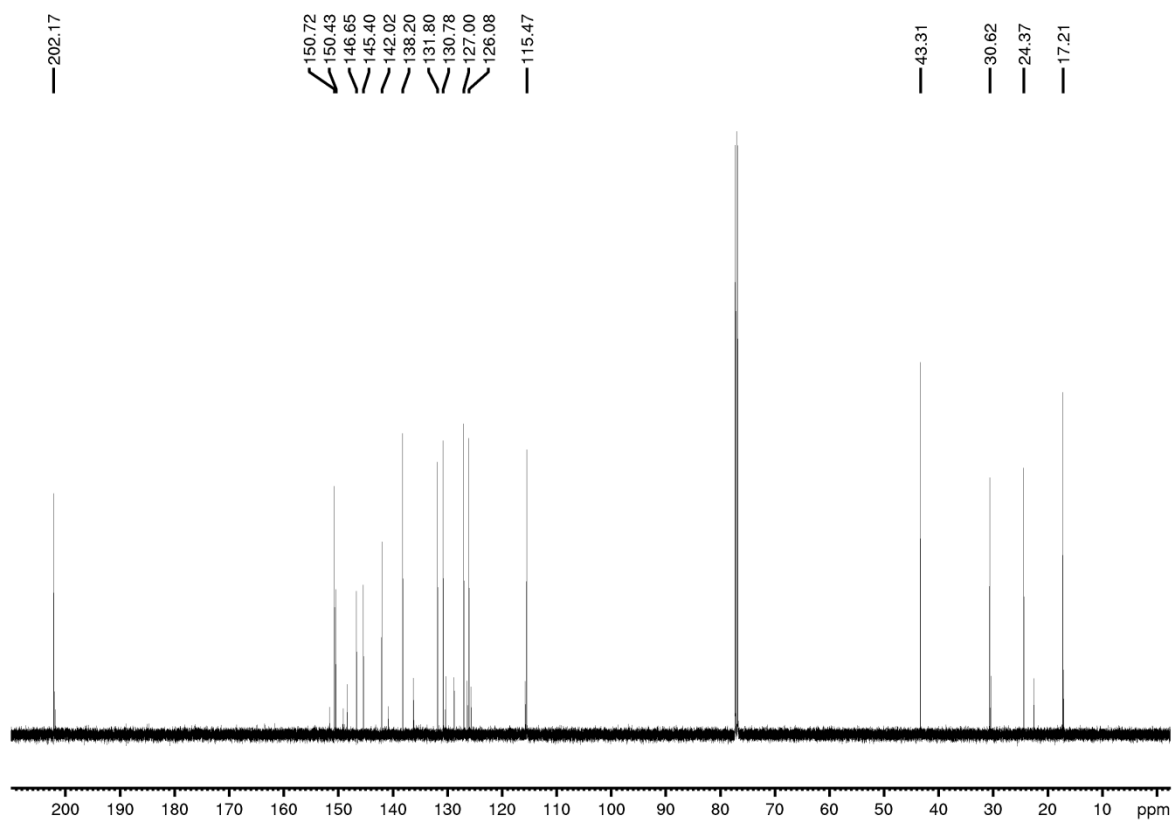
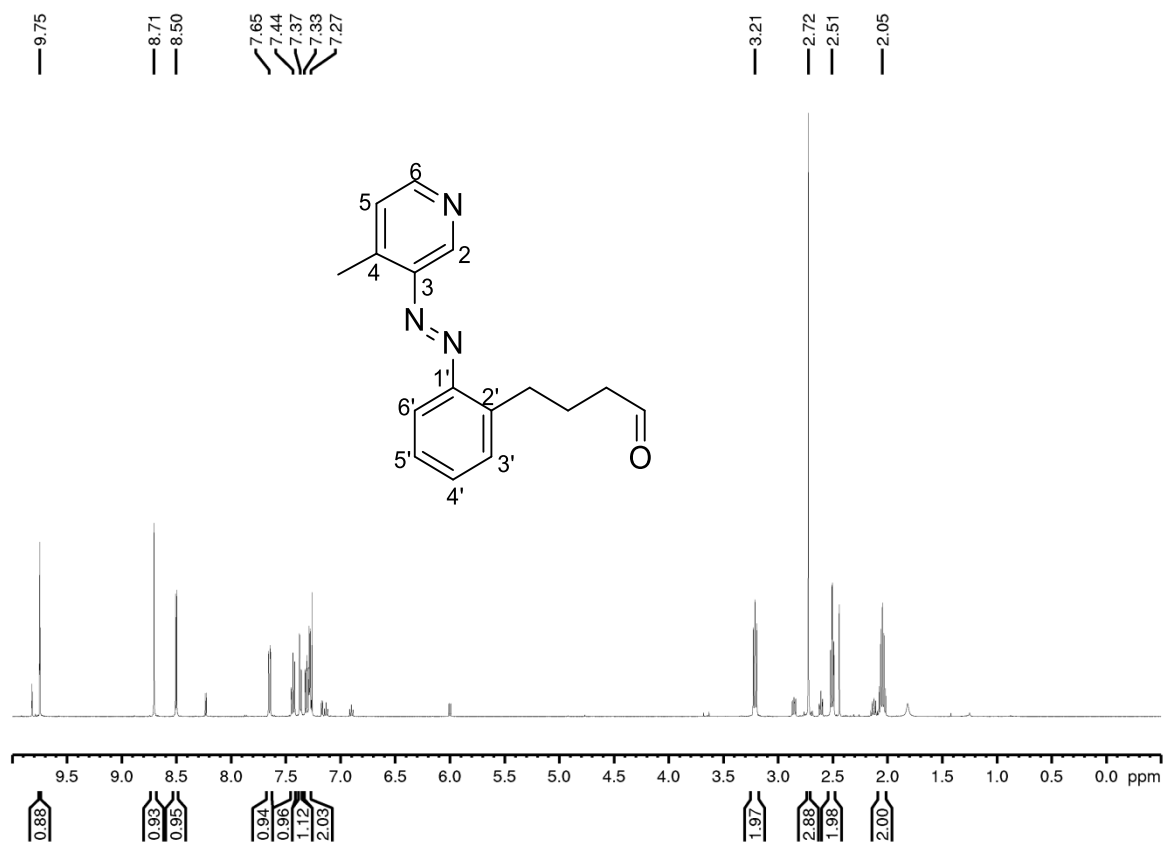


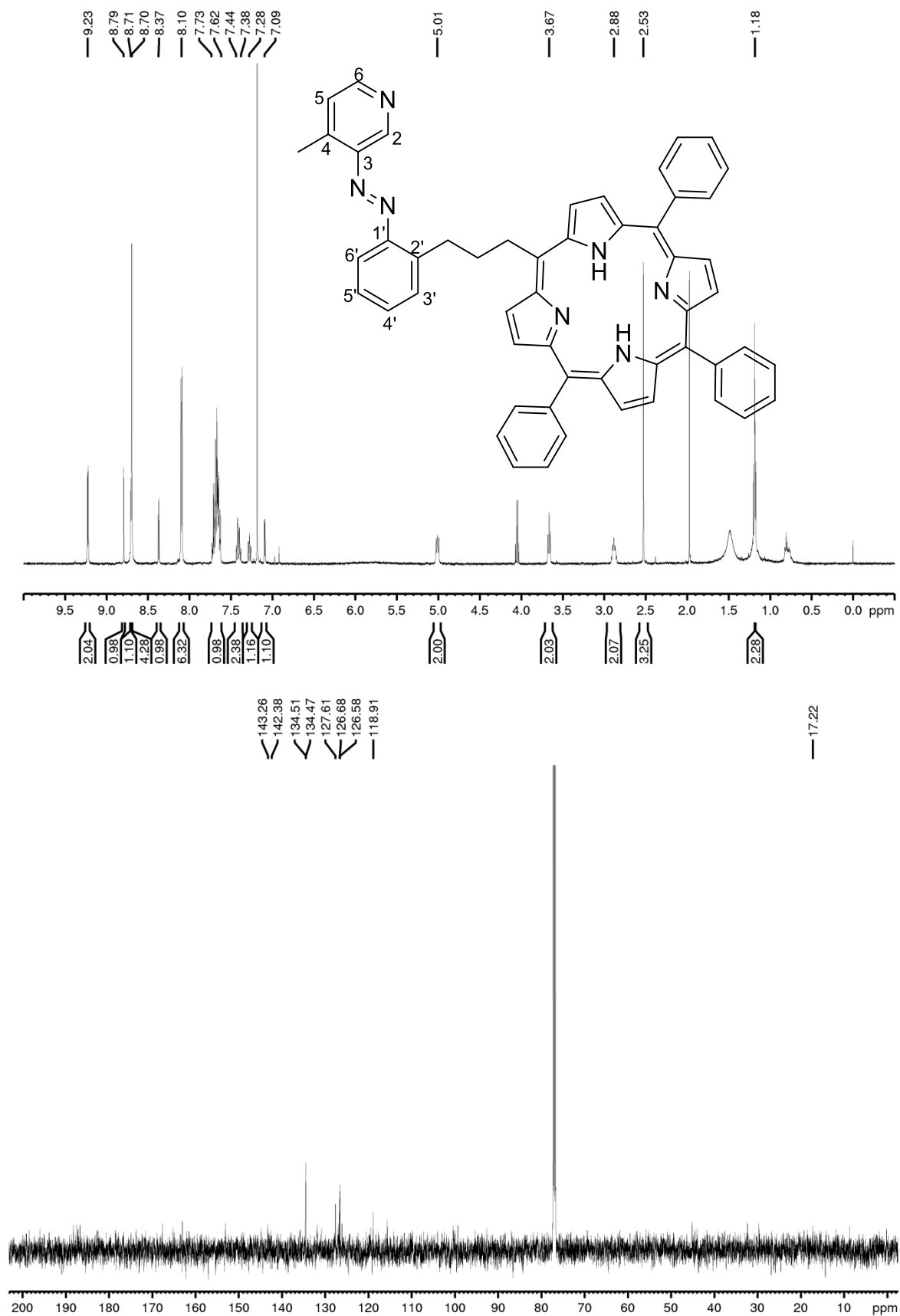
**7.3.24 5,10,20-Triphenyl-15-(3-(2-(pyridin-3-ylidiazenyl)phenyl)propyl)-
porphyrin (60)**

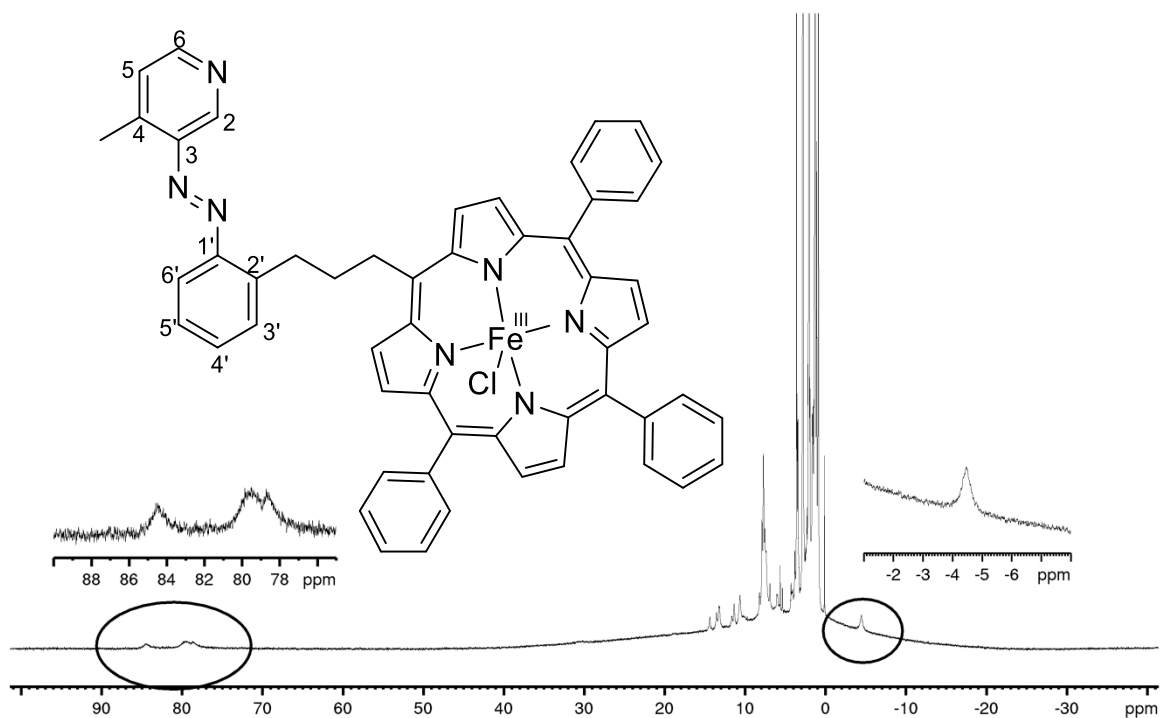
7.3.25 4-Methyl-3-(2'-butansäuremethylphenyl)azopyridin (62)

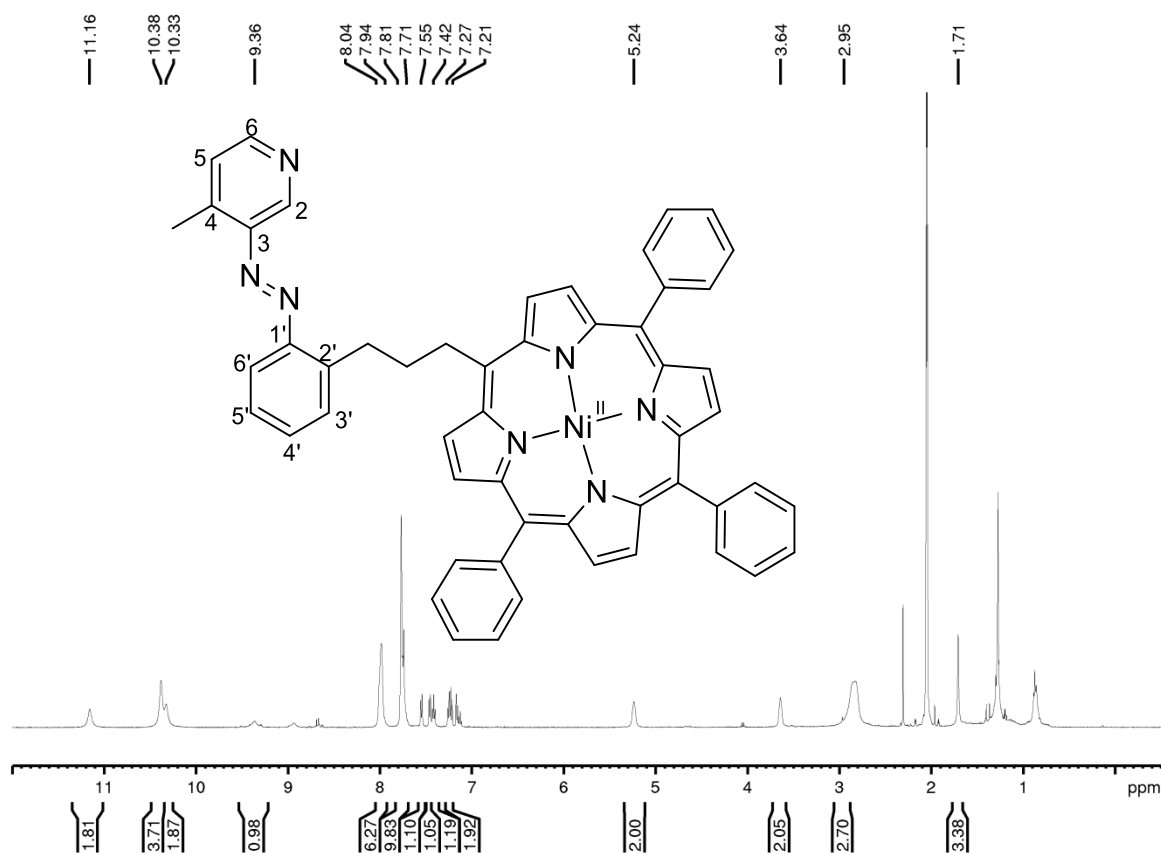


7.3.26 4-Methyl-3-(2'-butanalphenyl)azopyridin (63)



7.3.27 5,10,20-Triphenyl-15-(3-(2-(4-methylpyridin-3-yl)diazenyl)phenyl)-propyl)-porphyrin (64)

7.3.28 5-(Propyl-2'-phenylazo-methylpyridin)-10,15,20-trisphenyl-eisen(III)-porphyrinchlorid (65)

7.3.29 5-(Propyl-2'-phenylazo-methylpyridin)-10,15,20-trisphenyl-nickel(II)-porphyrin (66)

8 Literaturverzeichnis

- [1] L. Cambi, A. Cagnasso, *Atti Accad. Naz. Lincei* **1931**, *13*, 809.
- [2] E. König, K. Madeja, *Chem. Commun.* **1966**, 61–62.
- [3] H. G. Drickamer, C. W. Frank, *Electronic transitions and the high pressure chemistry and physics of solids*, Chapman & Hall, London, **1973**.
- [4] W. R. Scheidt, C. A. Reed, *Chem. Rev.* **1981**, *81*, 543–555.
- [5] 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.
- [6] S. Shankar, M. Peters, K. Steinborn, B. Krahwinkel, F. D. Sönnichsen, D. Grote, W. Sander, T. Lohmiller, O. Rüdiger, R. Herges, *Nat. Commun.* **2018**, *9*, 4750.
- [7] B. Meunier, S. P. de Visser, S. Shaik, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 3947–3980.
- [8] I. G. Denisov, T. M. Makris, S. G. Sligar, I. Schlichting, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 2253–2277.
- [9] D. Richfield, *Wiki. J. Med.* **2014**, *1*.
- [10] P. R. Ortiz de Montellano, *Cytochrome P450. Structure, Mechanism, and Biochemistry*, 2. Aufl., Plenum, New York, **1995**, 86.
- [11] K. Auclair, Z. Hu, D. M. Little, P. R. Ortiz de Montellano, J. T. Groves, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 6020–6027.
- [12] S. G. Sligar, D. L. Cinti, G. G. Gibson, J. B. Schenkman, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **1979**, *90*, 925–932.
- [13] M. J. M. Nasset, N. V. Shokhirev, P. D. Enemark, S. E. Jacobson, F. A. Walker, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 5188–5200.
- [14] M.-H. Baik, M. Newcomb, R. A. Friesner, S. J. Lippard, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 2385–2419.
- [15] S.-P. Huang, Y. Shiota, K. Yoshizawa, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 1011–1023.
- [16] A. C. Rosenzweig, C. A. Frederick, S. J. Lippard, P. Nordlung, *Nature* **1993**, *366*, 537.
- [17] A. C. Rosenzweig, P. Nordlund, P. M. Takahara, C. A. Frederick, S. J. Lippard, *Chem. Biol.* **1995**, *2*, 409–418.
- [18] L. Shu, J. C. Nesheim, K. Kauffmann, E. Münck, J. D. Lipscomb, L. Que, *Science* **1997**, *275*, 515–518.

- [19] B. J. Wallar, J. D. Lipscomb, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 2625–2658.
- [20] K. E. Liu, D. Wang, B. H. Huynh, D. E. Edmondson, A. Salifoglou, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7465–7466.
- [21] K. E. Liu, A. M. Valentine, D. Wang, B. H. Huynh, D. E. Edmondson, A. Salifoglou, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 10174–10185.
- [22] K. E. Liu, A. M. Valentine, Di Qiu, D. E. Edmondson, E. H. Appelman, T. G. Spiro, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 4997–4998.
- [23] H. Basch, K. Mogi, D. G. Musaev, K. Morokuma, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 7249–7256.
- [24] S. K. Lee, J. C. Nesheim, J. D. Lipscomb, *J. Biol. Chem.* **1993**, *268*, 21569–21577.
- [25] D. Weishaupt, V. D. Köchli, B. Marincek, *Wie funktioniert MRI?*, 7. Aufl., Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, **2014**.
- [26] N. Bloembergen, E. M. Purcell, R. V. Pound, *Phys. Rev.* **1948**, *73*, 679–712.
- [27] B. M. Dale, M. A. Brown, R. C. Semelka, *MRI basic principles and applications*, 5. Aufl., Wiley Blackwell, Chichester, **2015**.
- [28] F. Bloch, W. W. Hansen, M. Packard, *Phys. Rev.* **1946**, *70*, 474–485.
- [29] P. Reimer, R. Vosshenrich, *Der Radiologe* **2004**, *44*, 273–283.
- [30] R. B. Lauffer, *Chem. Rev.* **1987**, *87*, 901–927.
- [31] C. de Haën, *Top. Magn. Reson. Imaging* **2001**, *12*, 221–230.
- [32] P. Caravan, J. J. Ellison, T. J. McMurry, R. B. Lauffer, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 2293–2352.
- [33] J.-M. Idée, M. Port, I. Raynal, M. Schaefer, S. Le Greneur, C. Corot, *Fundam. Clin. Pharmacol.* **2006**, *20*, 563–576.
- [34] T. J. Meade, A. K. Taylor, S. R. Bull, *Curr. Opin. Neurobiol.* **2003**, *13*, 597–602.
- [35] L. M. de Leon-Rodriguez, A. J. M. Lubag, C. R. Malloy, G. V. Martinez, R. J. Gillies, A. D. Sherry, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 948–957.
- [36] E. L. Que, C. J. Chang, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 51–60.
- [37] R. N. Muller, L. Vander Elst, S. Laurent, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 8405–8407.
- [38] C. Shen, E. J. New, *Curr. Opin. Chem. Biol.* **2013**, *17*, 158–166.
- [39] S. Zhang, M. Merritt, D. E. Woessner, R. E. Lenkinski, A. D. Sherry, *Acc. Chem. Res.* **2003**, *36*, 783–790.

- [40] K. R. Thulborn, J. C. Waterton, P. M. Matthews, G. K. Radda, *BBA - Gen. Subjects* **1982**, 714, 265–270.
- [41] J. W. Belliveau, B. R. Rosen, H. L. Kantor, R. R. Rzedzian, D. N. Kennedy, R. C. McKinstry, J. M. Vevea, M. S. Cohen, I. L. Pykett, T. J. Brady, *Magn. Reson. Med.* **1990**, 14, 538–546.
- [42] S. Ogawa, T. M. Lee, A. R. Kay, D. W. Tank, *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A.* **1990**, 87, 9868–9872.
- [43] S. Ogawa, T. M. Lee, A. S. Nayak, P. Glynn, *Magn. Reson. Med.* **1990**, 14, 68–78.
- [44] D. Bléger, S. Hecht, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 11338–11349.
- [45] M. Banghart, K. Borges, E. Isacoff, D. Trauner, R. H. Kramer, *Nat. Neurosci.* **2004**, 7, 1381–1386.
- [46] A. A. Beharry, G. A. Woolley, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40, 4422–4437.
- [47] A. Polosukhina, J. Litt, I. Tochitsky, J. Nemargut, Y. Sychev, I. de Kouchkovsky, T. Huang, K. Borges, D. Trauner, R. N. van Gelder et al., *Neuron* **2012**, 75, 271–282.
- [48] W. Szymański, J. M. Beierle, H. A. V. Kistemaker, W. A. Velema, B. L. Feringa, *Chem. Rev.* **2013**, 113, 6114–6178.
- [49] L. Möckl, A. Müller, C. Bräuchle, T. K. Lindhorst, *Chem. Commun.* **2016**, 52, 1254–1257.
- [50] C. Tu, A. Y. Louie, *Chem. Commun.* **2007**, 1331–1333.
- [51] C. Tu, E. A. Osborne, A. Y. Louie, *Tetrahedron* **2009**, 65, 1241.
- [52] F. Hund, *Z. Physik* **1925**, 33, 345–371.
- [53] P. Gütllich, Y. Garcia, T. Woike, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, 219, 839–879.
- [54] P. Gütllich, A. Hauser, H. Spiering, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 2109–2141.
- [55] J. A. Real, A. B. Gaspar, M. C. Munoz, *Dalton Trans.* **2005**, 2062–2079.
- [56] O. Kahn, *Molecular Magnetism*, Wiley-VCH, Weinheim, **1993**, 380.
- [57] P. Gütllich, Y. Garcia, H. A. Goodwin, *Chem. Soc. Rev.* **2000**, 29, 419–427.
- [58] J. A. Real, A. B. Gaspar, V. Niel, M. C. Munoz, *Coord. Chem. Rev.* **2003**, 236, 121–141.
- [59] T. Granier, B. Gallois, J. Gaultier, J. A. Real, J. Zarembowitch, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 5305–5312.
- [60] D. Dolphin, T. Niem, R. H. Felton, I. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 5288–5290.

- [61] J. Seth, V. Palaniappan, D. F. Bocian, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 2201–2206.
- [62] C. P. Berlinguette, A. Dragulescu-Andrasi, A. Sieber, J. R. Galán-Mascarós, H.-U. Güdel, C. Achim, K. R. Dunbar, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 6222–6223.
- [63] C. P. Berlinguette, A. Dragulescu-Andrasi, A. Sieber, H.-U. Güdel, C. Achim, K. R. Dunbar, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 6766–6779.
- [64] S. Decurtins, P. Gütlich, C. P. Köhler, H. Spiering, A. Hauser, *Chem. Phys. Lett.* **1984**, *105*, 1–4.
- [65] L. Cambi, L. Szegö, *Ber. dtsch. Chem. Ges. A/B* **1931**, *64*, 2591–2598.
- [66] W. A. Baker, H. M. Bobonich, *Inorg. Chem.* **1964**, *3*, 1184–1188.
- [67] P. Gütlich, H. A. Goodwin, *Spin Crossover in Transition Metal Compounds I*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin Heidelberg, **2004**.
- [68] C. D. Coryell, F. Stitt, L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.* **1937**, *59*, 633–642.
- [69] R. C. Stoufer, D. H. Busch, W. B. Hadley, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 3732–3734.
- [70] A. Bousseksou, G. Molnár, L. Salmon, W. Nicolazzi, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 3313–3335.
- [71] P. Gütlich, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, *2013*, 581–591.
- [72] O. Sato, J. Tao, Y.-Z. Zhang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2152–2187.
- [73] P. Gütlich, A. B. Gaspar, Y. Garcia, *Beilstein J. Org. Chem.* **2013**, *9*, 342–391.
- [74] M. A. Halcrow, *Polyhedron* **2007**, *26*, 3523–3576.
- [75] A. Hauser, *Topics Curr. Chem.* **2004**, *233*, 49–58.
- [76] A. Bousseksou, G. Molnár, G. Matouzenko, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, *2004*, 4353–4369.
- [77] E. Coronado, J. R. Galán-Mascarós, M. Monrabal-Capilla, J. García-Martínez, P. Pardo-Ibáñez, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 1359–1361.
- [78] C. Roux, J. Zarembowitch, B. Gallois, T. Garnier, R. Claude, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 2273–2279.
- [79] J. Krober, E. Codjovi, O. Kahn, F. Groliere, C. Jay, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9810–9811.
- [80] O. Kahn, *Science* **1998**, *279*, 44–48.
- [81] G. Heitmann, *Diplomarbeit*, CAU Kiel, **2012**.
- [82] T. Wendler, *Dissertation*, CAU Kiel, **2013**.

- [83] J.-F. Letard, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 2550–2559.
- [84] M.-L. Boillot, C. Roux, J.-P. Audire, A. Dausse, J. Zarembowitch, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 3975–3980.
- [85] M. M. Paquette, R. A. Kopelman, E. Beitler, N. L. Frank, *Chem. Commun.* **2009**, 5424–5426.
- [86] M. M. Paquette, B. O. Patrick, N. L. Frank, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 10081–10093.
- [87] B. Weber, *Nachr. Chem.* **2009**, *57*, 857–861.
- [88] S. Thies, H. Sell, C. Bornholdt, C. Schütt, F. Köhler, F. Tuczek, R. Herges, *Chemistry* **2012**, *18*, 16358–16368.
- [89] P. Roquette, C. König, O. Hübner, A. Wagner, E. Kaifer, M. Enders, H.-J. Himmel, *J. Inorg. Chem.* **2010**, 4770–4782.
- [90] P. Roquette, A. Maronna, A. Peters, E. Kaifer, H. -J. Himmel, C. Hauf, V. Herz, E. -W. Scheidt, W. Scherer, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 1336–1350.
- [91] G. Heitmann, C. Schütt, R. Herges, *Eur. J. Org. Chem.* **2016**, *2016*, 3817–3823.
- [92] G. Heitmann, C. Schütt, J. Gröbner, L. Huber, R. Herges, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 11407–11412.
- [93] M. Dommaschk, V. Thoms, C. Schütt, C. Näther, R. Puttreddy, K. Rissanen, R. Herges, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 9390–9392.
- [94] S. Thies, H. Sell, C. Schütt, C. Bornholdt, C. Näther, F. Tuczek, R. Herges, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 16243–16250.
- [95] A. L. Cour, M. Findeisen, R. Hazell, L. Henning, C. E. Olsen, O. Simonsen, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 3437–3447.
- [96] B. D. McLees, W. S. Caughey, *Biochem.* **1968**, *7*, 642–652.
- [97] R. J. Abraham, P. F. Swinton, *J. Chem. Soc. B.* **1969**, 903–908.
- [98] F. A. Walker, E. Hui, J. M. Walker, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 2390–2397.
- [99] S. Thies, C. Bornholdt, F. Köhler, F. D. Sönnichsen, C. Näther, F. Tuczek, R. Herges, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 10074–10083.
- [100] C. Schütt, G. Heitmann, T. Wendler, B. Krahwinkel, R. Herges, *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 1206–1215.
- [101] K. S. Murray, C. J. Kepert, *Topics Curr. Chem.* **2004**, *233*, 195–228.
- [102] J. Otsuki, K. Narutaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2004**, *77*, 1537–1544.
- [103] S. Thies, *Dissertation*, CAU Kiel, **2012**.

- [104] E. Antonini, M. Brunori, *Hemoglobin and Myoglobin in Their Reactions with Ligands*, North-Holland, Amsterdam, **1971**.
- [105] R. Lemberg, J. Barrett, *Cytochromes*, Academic Press, New York, **1973**.
- [106] H. A. Harbury, R. H. L. Marks, *Inorganic Biochemistry*, Elsevier, Amsterdam, **1973**.
- [107] R. J. Sundberg, R. B. Martin, *Chem. Rev.* **1974**, *74*, 471–517.
- [108] D. R. Sanadi, *Current Topics in Bioenergetics*, 3. Aufl., Academic Press, New York, **1969**.
- [109] K. K. Sarker, D. Sardar, K. Suwa, J. Otsuki, C. Sinha, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 8291–8301.
- [110] J. Otsuki, K. Suwa, K. K. Sarker, C. Sinha, *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 1403–1409.
- [111] J. Otsuki, K. Suwa, K. Narutaki, C. Sinha, I. Yoshikawa, K. Araki, *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 8064–8069.
- [112] C. F. Portela, D. Magde, T. G. Traylor, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 1313–1320.
- [113] F. A. Walker, M.-W. Lo, M. T. Ree, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 5552–5560.
- [114] T. Wendler, C. Schütt, C. Näther, R. Herges, *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 3284–3287.
- [115] T. Wendler, *Diplomarbeit*, CAU Kiel, **2009**.
- [116] S. Venkataramani, U. Jana, M. Dommaschk, F. D. Sönnichsen, F. Tuczek, R. Herges, *Science* **2011**, *331*, 445–448.
- [117] M. Dommaschk, C. Schütt, S. Venkataramani, U. Jana, C. Näther, F. D. Sönnichsen, R. Herges, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 17395–17405.
- [118] G. Heitmann, M. Dommaschk, R. Löw, R. Herges, *Org. Lett.* **2016**, 5228–5231.
- [119] K. Senthil Kumar, M. Ruben, *Coord. Chem. Rev.* **2017**, *346*, 176–205.
- [120] M. A. Halcrow, *Spin-crossover materials. Properties and applications*, 1. Aufl., **2013**, Kapitel 10.
- [121] M. Nihei, Y. Suzuki, N. Kimura, Y. Kera, H. Oshio, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 6946–6949.
- [122] M. Milek, F. W. Heinemann, M. M. Khusniyarov, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 11585–11592.
- [123] K. Shikama, *Coord. Chem. Rev.* **1988**, *83*, 73–91.
- [124] R. Huszánk, O. Horváth, *Chem. Commun.* **2005**, 224–226.

- [125] A. Ikezaki, H. Tukada, M. Nakamura, *Chem. Commun.* **2008**, 2257–2259.
- [126] D. Sahoo, M. G. Quesne, S. P. de Visser, S. P. Rath, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 4796–4800.
- [127] R. J. Cheng, L. Latos-Grazynski, A. L. Balch, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 2412–2418.
- [128] M. P. Byrn, C. E. Strouse, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2501–2508.
- [129] K. M. Adams, P. G. Rasmussen, W. R. Scheidt, K. Hatano, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 1892–1899.
- [130] W. R. Scheidt, *Acc. Chem. Res.* **1977**, *10*, 339–345.
- [131] C. L. Coyle, P. A. Rafson, E. H. Abbott, *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 2007–2010.
- [132] G. N. La Mar, F. A. Walker, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 8607–8608.
- [133] W. Byers, J. A. Cossham, J. O. Edwards, A. T. Gordon, J. G. Jones, E. T. P. Kenny, A. Mahmood, J. McKnight, D. A. Sweigart, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 4767–4774.
- [134] G. E. Toney, L. W. TerHaar, J. E. Savrin, A. Gold, W. E. Hatfield, R. Sangaiah, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 2561–2563.
- [135] M. Fang, S. R. Wilson, K. S. Suslick, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 1134–1135.
- [136] Z. Xie, R. Bau, C. A. Reed, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2566–2568.
- [137] M. Nakamura, Y. Ohgo, A. Ikezaki, *J. Inorg. Biochem.* **2008**, *102*, 433–445.
- [138] F. A. Walker, U. Simonis, *Iron Porphyrin Chemistry*, John Wiley & Sons Ltd, **2006**, 6.
- [139] M. K. Safo, G. P. Gupta, C. T. Watson, U. Simonis, F. A. Walker, W. R. Scheidt, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7066–7075.
- [140] M. K. Safo, F. A. Walker, A. M. Raitsimring, W. P. Walters, D. P. Dolata, P. G. Debrunner, W. R. Scheidt, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7760–7770.
- [141] M. R. Cheesman, F. A. Walker, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7373–7380.
- [142] C. A. Reed, F. Guiset, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 3281–3282.
- [143] P. Bertrand, F. X. Theodule, J. P. Gayda, J. Mispelter, M. Momenteau, *Chem. Phys. Lett.* **1983**, *102*, 442–445.
- [144] A. D. Boersma, H. M. Goff, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 581–586.
- [145] G. E. Toney, A. Gold, J. Savrin, L. W. Ter Haar, R. Sangaiah, W. E. Hatfield, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 4350–4352.

- [146] M. E. Kastner, W. R. Scheidt, T. Mashiko, C. A. Reed, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 666–667.
- [147] K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard, *The Porphyrin Handbook*, 5. Aufl., Academic Press, San Diego, **2000**, Kapitel 36.
- [148] A. Ghosh, E. Gonzalez, T. Vangberg, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 1363–1367.
- [149] R.-J. Cheng, P.-Y. Chen, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 1708–1715.
- [150] R.-J. Cheng, P.-Y. Chen, T. Lovell, T. Liu, L. Noodleman, D. A. Case, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 6774–6783.
- [151] R.-J. Cheng, Y.-K. Wang, P.-Y. Chen, Y.-P. Han, C.-C. Chang, *Chem. Commun.* **2005**, 1312–1314.
- [152] M. Nakamura, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 2271–2294.
- [153] W. Jentzen, M. C. Simpson, J. D. Hobbs, X. Song, T. Ema, N. Y. Nelson, C. J. Medforth, K. M. Smith, M. Veyrat, M. Mazzanti et al., *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11085–11097.
- [154] M. O. Senge, T. Ema, K. M. Smith, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 733.
- [155] M. O. Senge, I. Bischoff, N. Y. Nelson, K. M. Smith, *J. Porphyrins Phthalocyanines* **1999**, *3*, 99–116.
- [156] K. M. Barkigia, L. Chantranupong, K. M. Smith, J. Fajer, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 7566–7567.
- [157] K. M. Barkigia, M. D. Berber, J. Fajer, C. J. Medforth, M. W. Renner, K. M. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8851–8857.
- [158] C. J. Medforth, M. O. Senge, K. M. Smith, L. D. Sparks, J. A. Shelnut, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9859–9869.
- [159] D. K. Geiger, W. R. Scheidt, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 1970–1972.
- [160] D. K. Geiger, V. Chunplang, W. R. Scheidt, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 4736–4741.
- [161] H. M. Goff, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 3714–3722.
- [162] J. T. Landrum, K. Hatano, W. R. Scheidt, C. A. Reed, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 6729–6735.
- [163] G. Heitmann, *Dissertation*, CAU Kiel, **2016**.
- [164] M. M. Doeff, D. A. Sweigart, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 3699–3705.

- [165] D. Dolphin, *The Porphyrins V4. Physical Chemistry, Part B*, Academic Press, New York, **1979**, Kapitel 2.
- [166] F. A. Walker, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 4526–4544.
- [167] F. A. Walker, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 589–615.
- [168] L. J. Berliner, J. Reuben, *NMR of Paramagnetic Molecules*, 12. Aufl., Springer, Boston, **1993**, 133.
- [169] I. Bertini, *Coord. Chem. Rev.* **1996**, *150*, 29–75.
- [170] Y. Lee, P. Martasek, L. J. Roman, B. S. S. Masters, R. B. Silverman, *Bioorg. Med. Chem.* **1999**, *7*, 1941–1951.
- [171] J. Winter, J. Rétey, *Synthesis* **1994**, *3*, 245–246.
- [172] L. V. Kudzma, S. P. Turnbull, *Synthesis* **1991**, *11*, 1021–1022.
- [173] T. Kato, E. Stoyanov, J. Geier, H. Grützmacher, C. A. Reed, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 12451–12457.
- [174] J. García-Amorós, D. Velasco, *Beilstein J. Org. Chem.* **2012**, *8*, 1003–1017.
- [175] H. Quast, T. Dietz, A. Witzel, *Liebigs Ann.* **1995**, *1995*, 1495–1501.
- [176] A. W. van der Made, E. J. H. Hoppenbrouwer, R. J. M. Nolte, W. Drenth, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1988**, *107*, 15–16.
- [177] A. D. Adler, F. R. Longo, J. D. Finarelli, J. Goldmacher, J. Assour, L. Korsakoff, *J. Org. Chem.* **1967**, *32*, 476.
- [178] A. D. Adler, F. R. Longo, F. Kampas, J. Kim, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1970**, *32*, 2443–2445.
- [179] H. Volz, S. Schneckenburger, *J. Prakt. Chem.* **1993**, *335*, 283–284.
- [180] J. Lyons, *J. Catal.* **1995**, *155*, 59–73.
- [181] B. Meunier, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 1411–1456.
- [182] J. T. Groves, T. E. Nemo, R. S. Myers, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 1032–1033.
- [183] C. K. Chang, F. Ebina, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981**, *0*, 778–779.
- [184] L. A. Bottomley, K. M. Kadish, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 1348–1357.
- [185] A. Ikezaki, M. Nakamura, *J. Inorg. Biochem.* **2001**, *84*, 137–144.
- [186] Y. Zhang, W. A. Hallows, W. J. Ryan, J. G. Jones, G. B. Carpenter, D. A. Sweigart, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 3306–3312.
- [187] E. B. Fleischer, T. S. Srivastava, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 2403–2405.
- [188] K. Hatano, W. R. Scheidt, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 877–879.
- [189] D. Burdige, D. A. Sweigart, *Inorg. Chim. Acta* **1978**, *28*, L131-L133.

- [190] G. A. Tondreau, D. A. Sweigart, *Inorg. Chem.* **1984**, 23, 1060–1065.
- [191] J. G. Jones, G. A. Tondreau, J. O. Edwards, D. A. Sweigart, *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 296–300.
- [192] M. Qing-jin, G. A. Tondreau, J. O. Edwards, D. A. Sweigart, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1985**, 2269.
- [193] R. Quinn, M. Nappa, J. S. Valentine, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 2588–2595.
- [194] W. R. Scheidt, D. K. Geiger, Y. J. Lee, C. A. Reed, G. Lang, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 5693–5699.
- [195] S. Osati, N. Safari, P. R. Jamaat, *Inorg. Chim. Acta* **2010**, 363, 2180–2184.
- [196] E. B. Fleischer, J. M. Palmer, T. S. Srivastava, A. Chatterjee, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 3162–3167.
- [197] M. A. Phillippi, H. M. Goff, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 6026–6034.
- [198] R. H. Felton, G. S. Owen, D. Dolphin, J. Fajer, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 6332–6334.
- [199] C. R. Guest, K. D. Straub, J. A. Hutchinson, P. M. Rentzepis, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 5276–5280.
- [200] M. S. Belkhiria, M. Dhifet, H. Nasri, *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2005**, 09, 575–580.
- [201] A. H. Norbury, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1975**, 17, 231–386.
- [202] W. R. Scheidt, Y. J. Lee, D. K. Geiger, K. Taylor, K. Hatano, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 3367–3374.
- [203] C. Maricondi, W. Swift, D. K. Straub, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, 91, 5205–5210.
- [204] N. Miyaura, A. Suzuki, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, 866.
- [205] N. Miyaura, K. Yamada, A. Suzuki, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 20, 3437–3440.
- [206] S. Lahiri, J. L. Thompsen, J. S. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, SI 1-39.
- [207] J. Morgan, J. T. Pinhey, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1990**, 38, 715–720.
- [208] J. D. Satterlee, G. N. La Mar, T. J. Bold, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 1088–1093.
- [209] H. A. O. Hill, K. G. Morallee, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 731–738.
- [210] G. Füchsel, T. Klamroth, J. Dokić, P. Saalfrank, *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 16337–16345.
- [211] B.-C. Yu, Y. Shirai, J. M. Tour, *Tetrahedron* **2006**, 62, 10303–10310.

- [212] H. D. Ansporn, *Org. Synth.* **1945**, 25, 86.
- [213] E. Merino, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40, 3835–3853.
- [214] T. Lister, R. H. Prager, M. Tsacomas, K. L. Wilkinson, *Aust. J. Chem.* **2003**, 56, 913.
- [215] C. A. Reed, T. Mashiko, S. P. Bentley, M. E. Kastner, W. R. Scheidt, K. Spartalian, G. Lang, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 2948–2958.
- [216] K. M. Kadish in *Progress in Inorganic Chemistry* (Hrsg.: S. J. Lippard), Wiley, New York, N.Y, **1986**, S. 435–605.
- [217] K. M. Kadish, A. Tabard, W. Lee, Y. H. Liu, C. Ratti, R. Guillard, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 1542–1549.
- [218] K. M. Kadish, L. A. Bottomley, *Inorg. Chem.* **1980**, 19, 832–836.
- [219] F. Walker, G. N. Mar, *Ann NY Acad Sci* **1973**, 206, 328–348.
- [220] M. Zobrist, G. N. La Mar, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 1944–1946.
- [221] G. N. La Mar, F. A. Walker, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 1782–1790.
- [222] H. Goff, E. Shimomura, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 31–37.
- [223] S. Nardis, R. Paolesse, S. Licocchia, F. R. Fronczek, M. G. H. Vicente, T. K. Shokhireva, S. Cai, F. A. Walker, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 7030–7046.
- [224] T. Mashiko, M. E. Kastner, K. Spartalian, W. R. Scheidt, C. A. Reed, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 6354–6362.
- [225] J. Del Gaudio, G. N. La Mar, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 3014–3015.
- [226] K. N. Raymond, *Bioinorganic chemistry-II*, American Chemical Society, Washington, **1977**, 215-216.
- [227] D. F. Evans, *J. Chem. Soc.* **1959**, 2003–2005.
- [228] L. M. Epstein, D. K. Straub, C. Maricondi, *Inorg. Chem.* **1967**, 6, 1720–1724.
- [229] J. D. Satterlee, G. N. La Mar, J. S. Frye, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 7275–7282.
- [230] N. Bloembergen, *J. Chem. Phys.* **1957**, 27, 572–573.
- [231] I. Solomon, *Phys. Rev.* **1955**, 99, 559–565.
- [232] T. Otsuka, T. Ohya, M. Sato, *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 776–782.
- [233] J. E. Baldwin, G. G. Haraldsson, J. G. Jones, *Inorg. Chim. Acta* **1981**, 51, 29–33.
- [234] G. R. Eaton, S. S. Eaton, D. P. Barr, R. T. Weber, *Quantitative EPR*, 1. Aufl., Springer-Verlag, Wien, **2010**.

- [235] A. Schweiger, G. Jeschke, *Principles of Pulse Electron Paramagnetic Resonance*, Oxford University Press, **2001**.
- [236] T. Ikeue, Y. Ohgo, T. Saitoh, T. Yamaguchi, M. Nakamura, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 3423–3434.
- [237] T. Ikeue, T. Yamaguchi, Y. Ohgo, M. Nakamura, *Chem. Lett.* **2000**, 342–343.
- [238] L. G. Rowan, E. L. Hahn, W. B. Mims, *Phys. Rev.* **1965**, *137*, A61-A71.
- [239] T. Prisner, M. Rohrer, F. MacMillan, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2001**, *52*, 279–313.
- [240] S. del Piero, A. Melchior, P. Polese, R. Portanova, M. Tolazzi, *Annali di Chimica* **2006**, *96*, 29–49.
- [241] A. Hoshino, M. Nakamura, *Chem. Lett.* **2004**, *33*, 1234–1235.
- [242] A. Hoshino, Y. Ohgo, M. Nakamura, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 7333–7344.
- [243] F. Melin, S. Choua, M. Bernard, P. Turek, J. Weiss, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 10750–10757.
- [244] M. K. Peters, S. Hamer, T. Jäkel, F. Röhricht, F. D. Sönnichsen, C. von Essen, M. Lahtinen, C. Naether, K. Rissanen, R. Herges, *Inorg. Chem.* **2019**.
- [245] G. Alcover-Fortuny, C. de Graaf, R. Caballol, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 217–225.
- [246] C. Schütt, *Dissertation*, CAU Kiel, **2016**.
- [247] S. Evans, J. R. Lindsay Smith, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **2000**, 1541–1552.
- [248] J. S. Lindsey, I. C. Schreiman, H. C. Hsu, P. C. Kearney, A. M. Marguerettaz, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 827–836.
- [249] T. Rohand, E. Dolusic, T. H. Ngo, W. Maes, W. Dehaen, *Arkivoc* **2007**, 307–324.
- [250] TURBOMOLE V7.0 2015, a development of University of Karlsruhe and Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, 1989-2007, TURBOMOLE GmbH, since 2007, available from <http://www.turbomole.com>.
- [251] L. Friedrich, *Bachelorarbeit*, CAU Kiel, **2017**.
- [252] P. Strazzolini, A. G. Giumanini, A. Runcio, M. Scuccato, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 952–958.
- [253] R. C. Gaudreault, J. Lacroix, M. Pagé, L. P. Joly, *J. Pharm. Sci.* **1988**, *77*, 185–187.
- [254] B. Priewisch, K. Rück-Braun, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 2350–2352.

- [255] J. E. Taylor, D. S. B. Daniels, A. D. Smith, *Org. Lett.* **2013**, *15*, 6058–6061.
- [256] A. Samanta, B. J. Ravoo, *Chemistry* **2014**, *20*, 4966–4973.
- [257] B. J. Littler, M. A. Miller, C.-H. Hung, R. W. Wagner, D. F. O'Shea, P. D. Boyle, J. S. Lindsey, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 1391–1396.
- [258] M. Wyszogrodzka, K. Möws, S. Kamlage, J. Wodzińska, B. Plietker, R. Haag, *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, *2008*, 53–63.
- [259] M. Dommaschk, F. Gutzeit, S. Boretius, R. Haag, R. Herges, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 12476–12478.
- [260] P. Talbiersky, F. Bastkowski, F. -G. Klärner, T. Schrader, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 9824–9828.
- [261] T. Schrader, M. Fokkens, F. -G. Klärner, J. Polkowska, F. Bastkowski, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 10227–10237.
- [262] J. Leonard, B. Lygo, G. Procter, *Praxis der Organischen Chemie*, Wiley-VCH, Weinheim, **1996**.
- [263] C. Combellas, F. Kanoufi, J. Pinson, F. I. Podvorica, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 8576–8577.
- [264] C. D. Beard, K. Baum, *J. Org. Chem.* **1974**, *39*, 3875–3877.